

Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoff- Isotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung

GERD MAROWSKY

Geochemisches Institut der Universität Göttingen

Eingegangen am 6. März 1969

Sulfur, Carbon and Oxygen Isotope Studies on the Permian "Kupferschiefer"

Abstract. The isotopic composition of sulfur, carbon and oxygen was determined in 106 samples mainly from profiles of "Kupferschiefer" occurrences in N.W. Germany and N. Holland. From the bulk samples pyrite, non-pyritic sulfides and gypsum have been concentrated for isotopical analysis. C^{13}/C^{12} -ratios were measured in carbonates and in organic carbon and O^{18}/O^{16} -ratios in carbonates and in sulfates. Analytical data on CO_2 , C, S in all samples and on Fe, Cu, Zn and Pb in a part of the profile samples are presented.

Primary sulfates can be distinguished from sulfates formed from oxidized sulfides by their sulfur and oxygen isotopic composition. The abundance of light carbon and sulfur as well as the correlation between the δS - and δC -values are strong indications for bacterial sulfate reduction. Highly S^{32} -enriched metal sulfides (δS^{34} averages -30 to -35%) have fixed the H_2S from bacterial production at its starting conditions. A large variation of the sulfide- δS -values (-4 to -44%) and the occurrence of S^{34} -enriched "residue"-sulfates from closed systems ($+11$ to $+26\%$) support the above mentioned theory. A systematic fractionation of sulfur between the sulfur minerals as observed in hydrothermal deposits (increasing S^{34} in the sequence: pyrite > sphalerite > chalcopyrite > galena) has not been detected. In our case the regular difference in δS^{34} between the sulfides is consistent with the idea of a successive precipitation of the metals due to their different solubility with increasing bacterial H_2S production. In such a sequence the increase of S^{34} is due to the consumption of light sulfate by bacterial reduction after the transition from an open to a closed system.

It is alternately discussed, whether bacterial reduction and metal precipitation took place in bodies of stagnant sea water above or within the sediment. Presuming a precipitation of metals in a closed water-reservoir observations of other authors concerning the vertical sequence of metals and of the present author regarding the accumulation of S^{34} in the sequence of precipitated sulfides can be easily explained.

Evidence from isotope fractionation in sediment sequences favours the assumption of a precipitation of metals in the sediment: light carbon above the zone rich in carbonates (with a "marine" carbon composition) and metals. This characteristic change in the C^{13}/C^{12} -ratio is due to the increasing influence of light carbon dioxide of biogenic origin. Assuming the production of H_2S as restricted to the sediment, the transition from the open to the closed system as a result of growing thickness of the sediment (with lowered permeability for sulfate- and metal-bearing water) controls the sequence of carbon composition. The restriction of metal precipitation in the sediment causes difficulties in interpreting regular zoning of metals and the metal supply. Especially the numerous exchanges of pore water required for the supply of sulfate and metals in the bituminous sediment with very low permeability cannot be explained.

The assumption of a syngenetic sulfide precipitation is confirmed by the results of the carbon isotope analysis. The trend to heavy carbonates in the sequence of the profiles can be interpreted as due to rising marine influence with time in the early Zechstein basin. This trend is only interrupted several times in the "Kupferschiefer"-sediment by the occurrence of light carbonates of biogenic origin above zones of sulfide accumulation. A model of epigenetic

metal supply forming this regular pattern of correlated sulfur and carbon distribution and composition cannot be constructed. The evidence from our data favours the assumption of concurring processes of carbon fixation in carbonates and in organic substances and sulfur precipitation as sulfides during the formation of the sediment.

Inhalt

1. Einleitung	291
2. Methodischer Teil	294
2.1. Umfang der Messungen	294
2.2. Probenbeschreibung	294
2.3. Präparation	296
2.3.1. Schwefelisotope	296
2.3.2. Kohlenstoffisotope	297
2.3.3. Sulfatsauerstoffisotope	298
3. Ergebnisse	298
3.1. Schwefelisotope	298
3.1.1. Lösliche Sulfate	298
3.1.2. Sulfide	301
3.2. Kohlenstoffisotope	311
3.2.1. Experimenteller Befund	311
3.2.2. Interpretation	312
3.2.3. Karbonatfällung aus rezentem Meerwasser	318
3.2.4. Karbonatfällung aus dem Kupferschiefermeer	319
3.3. Gesamtbild	322
3.3.1. Die Fällung der Sulfide	322
3.3.2. Beziehungen zwischen S- und C-Analyse	326
3.3.3. Die Kupferschiefergenese	328
Zusammenfassung	330
Literatur	332

1. Einleitung

Der Kupferschiefer besteht aus einem dunkelbraunen oder schwarzgrauen bis schwarzen Mergelschiefer. Wegen des zuweilen hohen Gehalts an Dolomit wird er auch als Dolomitmergelschiefer bezeichnet. Petrographische Untersuchungen ergaben als Hauptbestandteile Kalzit, Dolomit, Quarz, Glimmer, Chlorit und bituminöse Substanz. Daneben können Feldspäte, Anhydrit, Gips und akzessorisch Zirkon, Turmalin und Apatit (KNITZSCHKE, 1965) auftreten. Als Erzminerale werden vor allem Bornit, Kupferglanz, Kupferkies, Pyrit, Zinkblende und Bleiglantz beobachtet. Eine Feinschichtung läßt sich deutlich erkennen. Sie wird hervorgerufen durch den Wechsel hellerer und dunklerer Lagen, deren Dicke Bruchteile von einem Millimeter bis maximal Zentimeter beträgt.

Der Kupferschiefer wurde nach der Transgression des Zechsteinmeeres im Oberen Perm abgelagert. Das von Norden kommende Meer überflutete weitgehend das fast eingeebnete Relief des Unterperms, wobei sich die alten Schwellen der Wende Rotliegend-Zechstein noch deutlich abzeichnen. Die Ausdehnung des Transgressionsgebietes ist aus Abb. 1 nach WEDEPOHL (1964) ersichtlich. Das Kupferschieferbecken wurde von größeren Schwellen durchzogen, in denen der Kupferschiefer nicht zur Ablagerung gelangte. Die Transgression erfolgte zum größten Teil über Rotliegend-Sedimente und Karbon-Ablagerungen, hauptsächlich Kulm-Grauwacken.

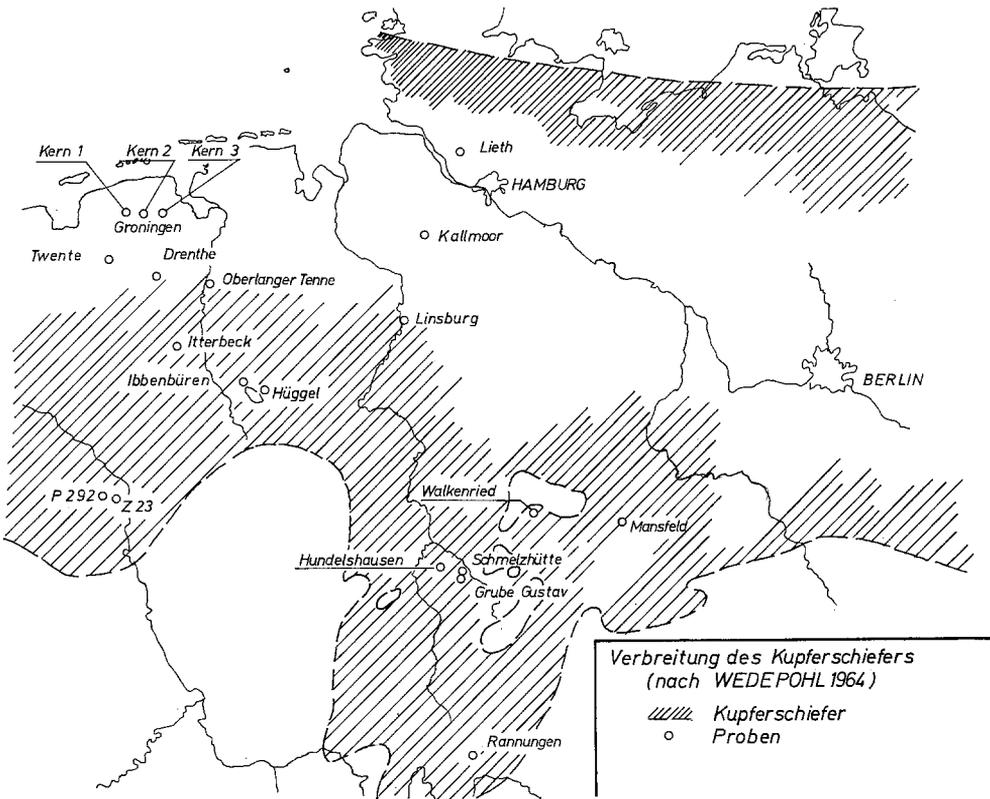


Abb. 1. Verbreitung des Kupferschiefers (nach WEDEPOHL, 1964)

Die Mächtigkeit des Sediments beträgt etwa 30—50 cm. Nach überschlägigen Berechnungen von RICHTER (1941) sind im Kupferschiefer rund $5 \cdot 10^7$ t Kupfer, $2,5 \cdot 10^8$ t Zink und $1,5 \cdot 10^8$ t Blei zur Abscheidung gelangt. Diese Zahlen beziehen sich auf das damals bekannte Verbreitungsgebiet. Der Metallgehalt ist vermutlich höher, ebenso das Verhältnis Zink zu Kupfer, das nach heutigen Schätzungen nicht 5:1, sondern mindestens 10:1 betragen dürfte.

Die Verbreitung der Erzmehalle steht in enger Beziehung zur Paläographie des Transgressionsgebietes. Hohe Kupfergehalte sind am häufigsten in küstennahen Bereichen des Beckens anzutreffen. Daran schließen sich die Pb- und Zn-reichen Vorkommen in Richtung zum Beckennern an. Die Metallabfolge Cu, (Pb ± Zn) und (Zn ± Pb) tritt auch in der vertikalen Schichtung (Vertikalzoning) auf. Wenn hohe Kupfergehalte beobachtet werden, sind sie im allgemeinen an die Kupferschieferbasis oder das Liegende gebunden. Eisen ist in Form von Pyrit häufig zu finden und zeigt keine Beziehung zur Paläogeographie. Der Buntmetallreichtum des Sediments nimmt nach Norden hin, der vermuteten Zuflußrichtung vom offenen Meer, ab. Zur Erzanreicherung ist es demnach vor allem in küstennahen Bereichen unter dem Einfluß kontinentaler Zuflüsse gekommen.

Über die Genese des Kupferschiefers ist seit der Jahrhundertwende viel diskutiert worden. Kernpunkt der Diskussion ist die Frage nach der Herkunft der Metalle dieses Sediments. Am ausführlichsten und schon zu Beginn der Diskussion wurden die Möglichkeiten einer syngenetischen Erzbildung erörtert: Danach kam es unmittelbar nach der Transgression des Zechsteinmeeres in ausgedehnteren Stillwasserbereichen zur Bildung einer Sapropelfazies. Im reduzierenden Milieu wurde bakteriell Schwefelwasserstoff erzeugt und die Metalle als Sulfide gefällt. Es erhebt sich die Frage, ob die großen Metallmengen und vor allem das Verhältnis der Metallgehalte zueinander aus „normalem“ Meerwasser abgeleitet werden können, dessen Metallionengehalt möglicherweise durch kontinentale Zuflüsse ständig ergänzt wurde, oder ob durch den Fazieswechsel als Folge der Transgression zusätzlich selektiv Stoffbestand der anstehenden Gesteine mobilisiert wurde. Der reduzierende Einfluß der Sapropelfazies ging im Liegenden sicherlich über den Bereich des eigentlichen Kupferschiefersediments hinaus. Dafür spricht die als Weiß- oder Grauliegendes bezeichnete Bleichungszone unterschiedlicher Mächtigkeit des Oberrotliegenden an der Zechsteinbasis. Als Mechanismus einer syngenetischen Metallaufnahme werden mehrere Prozesse diskutiert. Die Herkunft der Metalle wird mit untermeerischen Quellaustritten von Grundwasserströmen, Hydrothermen und mit dem Unterrotliegend-Vulkanismus in Verbindung gebracht. Besondere Beachtung wurde den Vertaubungsgebieten der „Roten Fäule“ geschenkt, die unter anderem paläogeographisch als Flußmündungen gedeutet wurden. Sauerstoffhaltige Süßwasserzufuhr verhinderte in diesen Gebieten die Ausbildung der Sapropelfazies. Die Verfechter einer epigenetischen Theorie denken an eine Metallzufuhr durch Spalten längs der sog. Rücken — im Mansfelder und Richelsdorfer Kupferschiefergebiet weitverbreiteten Verwerfungen — nach Bildung des Sediments. Der Schwefel stammt nach Ansicht der meisten Autoren aus dem Sulfat des Meerwassers.

Es ist Zweck der vorliegenden Arbeit, das Kupferschieferproblem mit dem Hilfsmittel der Isotopenanalyse zu untersuchen. Aus den vorangehenden Ausführungen ging hervor, von welcher Bedeutung die Kenntnis der Milieubedingungen für die Frage der Kupferschiefergenese ist. Die Isotopenanalyse der stabilen Isotope des Schwefels, des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs sollte zu einer Rekonstruktion dieser Bedingungen beitragen. Aus den Zahlenwerten der Isotopenhäufigkeiten und der Änderung dieser Werte innerhalb der vertikalen Sedimentmächtigkeit sollten sich Informationen über Herkunft der Elemente, Bildungsbedingungen der für den Kupferschiefer typischen Minerale und Einfluß der Diagenese ergeben. Die Auswahl der Elemente Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff hängt mit den Meßmöglichkeiten am hiesigen Labor zusammen. Die Massenspektrometer sind nur für gasförmige Proben eingerichtet. Daneben wäre auch eine Untersuchung der Schwermetallisotope, z. B. derjenigen des Bleis, interessant. Aus der Isotopenanalyse des Schwefels sollten sich vor allem Hinweise auf die Herkunft dieses Elements ergeben. Mit der Kohlenstoffisotopenanalyse sollte der Einfluß von CO_2 aus organischer Produktion auf das Milieu der Karbonatbildung ergründet werden. Die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs der Karbonate und Sulfate schließlich sollte im wesentlichen Aufschluß über den Einfluß der Diagenese geben.

2. Methodischer Teil

2.1. Umfang der Messungen

Der vorliegenden Arbeit liegen etwa 600 Isotopenmessungen an 106 Kupferschiefeproben zugrunde. Die Proben stammen von 20 verschiedenen Lokalitäten des westeuropäischen Kupferschiefervorkommens (s. Karte, Abb. 1). Gemessen wurden folgende Isotopenverhältnisse:

- δS^{34} von Gips, nichtpyritischen Sulfiden, Pyrit,
- δC^{13} von Karbonat und organischem Kohlenstoff,
- δO^{18} von Karbonat und Sulfat.

Die Isotopenverhältnisse wurden in Promilleabweichungen, bezogen auf jeweilige Standards, angegeben. $\delta S^{34} = 0$ für Troilitschwefel, δC^{13} und $\delta O^{18} = 0$ für mit Phosphorsäure freigesetztes CO_2 von „Peedee Belemnite Americana“, abgekürzt PDB, Standardanschluß im hiesigen Labor an Solnhofen-Limestone NBS mit $\delta C^{13} = -1,36\text{‰}$ und $\delta O^{18} = -5,54\text{‰}$.

Die δ -Werte sind definiert durch die allgemeine Gleichung:

$$\delta X (\text{‰}) = 1000 \cdot \frac{R_P^x - R_S^x}{R_S^x}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} R^x &= S^{34}/S^{32} \text{ für Schwefel,} \\ R^x &= C^{13}/C^{12} \text{ für Kohlenstoff,} \\ R^x &= O^{18}/O^{16} \text{ für Sauerstoff,} \\ P &\text{ für Probe, } S \text{ für Standard.} \end{aligned}$$

Als Meßgas für die Schwefelmessungen diente SO_2 , für die Kohlenstoff- und Sauerstoffmessungen CO_2 ¹. Die Messungen wurden an serienmäßigen Atlas-CH4-Massenspektrometern mit thermostatisch beheiztem, viskosem Doppelgas-einlaßteil durchgeführt. Die Ionenauffänger der beiden Geräte sind speziell für SO_2 - bzw. CO_2 -Messungen ausgelegt und besitzen zwei auf den jeweiligen Massenabstand justierte Auffangschlitze.

Bei der C-Isotopenanalyse wurde zugleich mit der Messung der Gehalt an CO_2 und organischem Kohlenstoff bestimmt. Die Schwefelgehalte wurden mit der Röntgenfluoreszenzmethode mit äußerem Standard ermittelt, ebenso die Metallgehalte der Profile Hüggen, Ibbenbüren und Z 23.

2.2. Probenbeschreibung

In der Tabelle sind alle Angaben über die untersuchten Proben zusammengestellt. Die wertvollsten Ergebnisse lieferten die durchgehenden Profile Ibbenbüren, Linsburg, Z 23 und P 292, die auch den Weißliegendkontakt enthalten. Alle Untersuchungsergebnisse an diesen Profilen beziehen sich auf durchschnittlich 2 cm mächtige Bohrkernbruchstücke. Das bedeutet bereits eine statistische Mittelung über 30—50 deutlich erkennbare Hell-Dunkel-Schichten. Die Einzelproben standen alle pulverisiert zur Verfügung. Da bei den Bohrkernproben teilweise nach dem Aufmalen eine merkliche Sulfatneubildung durch Sulfidoxidation beobachtet wurde, besteht die Gefahr, daß diese Proben durch die Lagerung verändert sind.

1. Korrekturen nach CRAIG (1957).

Tabelle

Proben-Nr.	Lokalität	Meß-tisch-blatt	Tiefen-lage (in m)	Mächtigkeit Cu-Schiefer	Proben-zahl Profil-höhe	Position in Rotliegend-Paläogeographie	Liegendes des Kupferschiefers
1307/1—9	Ibbenbüren	Tecklen-	34	35 cm	25	S	Zechsteinkongl.
1308/1—9	Westfalen	burg			180 cm	(Schwellen-	über Karbon-
1309/1—7		3712				gebiet)	konglomerat
2078/1—9	Hochbohrung	Moers	99	30 cm	15	S	Zechsteinkongl.
2079/1—6	P 292 ^a	4505			188 cm		über karbon.
	nördl. Moers						Quarzsandstein
2076/1—9	Hochbohrung	Moers	95	30 cm	13	S	Zechsteinkongl.
2077/1—4	Z 23 ^b	4505			196 cm		über karbon.
	nördl. Moers						Schieferton
1750/1	Linsburg	Husum	3389.5	15 cm	10	R. S.	—
1749/1—9	östlich	3421			15 cm	(Rand Sed.-	
	Nienburg/Weser					Becken)	
1310/1—8	Hüggel bei	Has-	Ober-	30 cm	8	S	—
	Osnabrück	bergen	fläche		13 cm		
	Tagebau III	3713					
12052/1,2	West-	—	—	—	2	B. I.	Kongl. z. T.
	Groningen					Permo-	über Permo-
	Kern Nr. 1					Karbon	Karbon vor-
						?	handen
12056/1—3	Mittel-	—	—	—	3	B. I.	—
	Groningen					Permo-	
	Kern Nr. 2					Karbon	
						?	
12051/1,2	Ost-	—	—	—	2	B. I.	—
	Groningen					Permo-	
	Kern Nr. 3					Karbon	
						?	
12062/1	Twente bei	—	—	—	1	S?	Kongl. über
	Enschede						Permo-Karbon
12061/1—3	Drenthe	—	—	—	3	—	Kongl. über
	südöstl.						Permo-Karbon
	Groningen						
	Kern Nr. 4						
1916/1	Oberlanger	Ruter-	3335	—	1	R. S.	—
	Tenge bei	brock					
	Lathen/Ems,	3108					
	mittlere						
	Schichten						
1921/1—3	Itterbeck	Neuen-	2167	60 cm	3	R. S.	Konglomerat
	Halle 3	haus					
	westl. Nordhorn						
	Grenze	3507					
	zum Kongl.						

^a P 292 (Moers I).^b Z 23 (Moers II).

Tabelle (Fortsetzung)

Proben-Nr.	Lokalität	Meßtischblatt	Tiefenlage (in m)	Mächtigkeit Cu-Schiefer	Probenzahl Profilhöhe	Position in Rotliegend-Paläogeographie	Liegendes des Kupferschiefers
1818/1	Kallmoor zwischen Bremen und Hamburg	Groß-Sittensen 2723	4801	20 cm	1	B. I. (Beckeninneres)	5,5 m Graulieg. mit Salz über salinar. Rotliegendem
1606/1	Lieth bei Elmshorn liegende Schichten	Elmshorn 2223	Oberfläche	30—50 cm	1	B. I.	50—100 cm Graulieg. (Kalksandstein) über Rotliegendem
1103/1—3	Walkenried, Wiedafer am Kloster, 5 cm über K.	Ellrich 4429	Oberfläche	35 cm	3 25 cm	R. S.	Kongl. > 10 cm über mächtigem Rotliegenden
51641/1/	Mansfeld, Durchschnittsprobe, Z.L. Eisleben	Mansfeld 4434	— 650 m	65 cm mit Dachklotz	1	R. S.	2—3,5 m Kongl. über > 100 m Rotliegendem
3813/1—4	Hundelshausen südl. Witzenhausen	Bad-Sooden-Allendorf 4725	Oberfläche	—	4 52 cm	S	Weißliegendes
3849/1—5	Albungen/Werra (Höllental) Grube Gustav	Bad-Sooden-Allendorf 4725	Oberfläche	—	5	S	Weißliegendes
3850/1—4	Albungen/Werra (Höllental) Schmelzhütte	Bad-Sooden-Allendorf 4725	Oberfläche	37 cm mit Dachklotz	4	S	Weißliegendes
5262/1	Rannungen I, nach Schweinfurt liegende Schichten	Maßbach 5827	879,6	50 cm	1	B. I.	11 cm grauer Sandstein über 700 m Rotliegendem

2.3. Präparation

2.3.1. Schwefelisotope

Zur Schwefelisotopenanalyse wurde sukzessiv aus durchschnittlich etwa 5 g Probematerial der Schwefel der leicht löslichen Sulfate, der nichtpyritischen Sulfide und des Pyrits extrahiert, in CdS überführt und nach Routineverfahren des Labors (RICKE, 1964) weiterverarbeitet.

Als erste Schwefelverbindung wurde das dem Gips entsprechende lösliche Sulfat durch 6stündiges Ausschütteln mit 20prozentiger NaCl-Lösung gewonnen. Das ausgeschüttelte Sulfat wurde mit BaCl₂ gefällt und anschließend mit einer stark reduzierend wirkenden Lösung aus Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und unter-

phosphoriger Säure zu H_2S zersetzt, im Stickstoffstrom in Cd-Formiatlösung überführt und dort als CdS gefällt.

Nach der Sulfatextraktion wurde die Probe 24 Std mit HCl unter Zusatz von Aluminium zersetzt und der freiwerdende Schwefelwasserstoff ebenfalls in CdS überführt. Der Pyritaufschluß mit Br und HNO_3 schloß sich an. Das dabei zu Sulfat oxidierte Sulfid wurde ebenfalls mit $BaCl_2$ gefällt und wie das ausgeschüttelte Sulfat weiterverarbeitet. Da die Trennung der übrigen Sulfide von Pyrit nicht vollständig durchgeführt werden konnte, sind die aus diesem Verfahren sich ergebenden δ -Werte Mischwerte. Die tatsächlichen Differenzen zwischen Pyrit- und Sulfid- δ -Werten sind infolgedessen größer. Bei einigen Proben des Profils Z 23 wurde ein Gesamtsulfidaufschluß gemacht. Wie zu erwarten, lagen die δ -Werte zwischen denjenigen aus der Sulfid- und Pyritextraktion.

2.3.2. Kohlenstoffisotope

Zur Isotopenanalyse der Karbonate wurden im Mittel etwa 100 mg des feingemahlten Probenpulvers mit 100% Phosphorsäure bei 60° C eine Stunde lang zersetzt. Diese Abwandlung gegenüber der üblichen Vorschrift — Zersetzung bei 25,2° C — war erforderlich, um auch als Dolomit vorliegende Karbonate innerhalb der Meßzeit der vorhergehenden Probe zum größten Teil zu zersetzen, so daß ein kontinuierlicher Probendurchsatz möglich war. Die gepulverten Proben wurden für die Karbonatzersetzung nicht vorbehandelt, wie etwa Erhitzung auf 450° C im Heliumstrom zur Entfernung des organischen Kohlenstoffs. Eine vollständige Entfernung der organischen Bestandteile war wegen des hohen Bitumengehaltes nicht möglich. Zudem erschien die Gefahr, die Karbonate durch ein Extraktionsverfahren zu verändern, größer als die Verfälschung der Meßwerte durch Freisetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen im Massenbereich 44—46 durch die Phosphorsäurereaktion. EMILIANI (1966) ermittelte zwischen vorbehandelten und nicht vorbehandelten Karbonaten mit verschiedenen Verfahren maximal Unterschiede von 0,4‰ bei der δO^{18} -Bestimmung für Paläotemperaturuntersuchungen.

Zur Umwandlung des Gesteinskohlenstoffs organischen Ursprungs in CO_2 für die massenspektrometrische Analyse wird üblicherweise die Probe im CO_2 -freien Sauerstoffstrom verbrannt, das entstehende CO- CO_2 -Gemisch zur Oxidation des CO über einen Katalysator geleitet und schließlich das entstandene CO_2 ausgefroren (HAHN-WEINHEIMER, 1966). In der am hiesigen Zentrallabor durchgeführten Arbeit von HOEFS und SCHIDLOWSKY (1967) wurde erstmals eine Oxidationsmethode mit Vanadiumpentoxid erwähnt, eine Technik analog zu der Umwandlung von CdS mit V_2O_5 zu SO_2 (RICKE, 1964).

Die Kupferschieferprobe wurde vor der Oxidation durch halbstündiges Kochen in Salzsäure von Karbonat befreit, der Rückstand anschließend gewaschen und etwa 12 Std im Trockenschrank bei 50—60° C getrocknet. Der Gewichtsverlust durch die Salzsäurebehandlung wurde notiert, um spätere Einwaagen auf die Ausgangssubstanz beziehen zu können. Eine Mischung von 20 mg des karbonatfreien Rückstands und 200 mg V_2O_5 wurde im evakuierten, abgeschmolzenen Quarzrohr während 15minütigen Glühens im Muffelofen bei 1000° C zur Reaktion gebracht. Die Reinigung des durch Oxidation gewonnenen Kohlendioxids erfolgte am Präparationsteil des Massenspektrometers durch zweimaliges Umfrieren.

Trotz der Einfachheit des Präparationsverfahrens sind die damit ermittelten Kohlenstoff- δ -Werte sehr zuverlässig, Standardabweichung $< 0,2\text{‰}$. Die Gehalte an organischem und Karbonat-Kohlenstoff wurden mit dem Massenspektrometer durch Messung des CO_2 -Partialdruckes bei bekanntem Volumen bestimmt. Infolge der unvermeidlichen Schwankungen der Betriebsbedingungen des Spektrometers während mehrerer Meßzyklen beträgt der mittlere Fehler der C- und CO_2 -Gehaltsbestimmungen aller Proben untereinander maximal 15%.

2.3.3. Sulfatsauerstoffisotope

Als Ergänzung der Schwefelisotopenuntersuchungen wurde bei einem Teil der Proben auch eine Sulfatsauerstoffisotopenanalyse durchgeführt. (Weitere Einzelheiten sowie Details der Schwefel- und Kohlenstoffpräparation s. MAROWSKY, 1969.) Als präparativ einfaches Verfahren bot sich eine Sulfatreduktion mit Kohlenstoff zu CO_2 im Quarzrohr an, analog der bei der Isotopenanalyse des organischen Kohlenstoffs angewandten Technik. Als Ausgangssubstanz wurde BaSO_4 verwendet, welches durch Fällung des ausgeschüttelten Sulfates unter stets gleichen Bedingungen gewonnen wurde.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte lag etwa innerhalb eines $0,4\text{‰}$ -Intervalls, bei einigen wichtigen Bezugsproben (z. B. Zechsteinanhydrit), die mehrfach gemessen werden konnten, bei $\pm 0,1\text{‰}$. Da innerhalb eines Profils $\delta\text{O}_{\text{Sulfat}}^{18}$ -Differenzen von bis zu 9‰ (bezogen auf PDB-Sauerstoffstandard) auftraten, erschien die große durchschnittliche Fehlerschranke angesichts der Schnelligkeit des Präparationsverfahrens noch annehmbar.

3. Ergebnisse

3.1. Schwefelisotope

3.1.1. Lösliche Sulfate

Die Sulfat-Schwefel- δ -Werte streuen sehr stark (Abb. 2). δS^{34} -Werte zwischen $+26\text{‰}$ und -33‰ wurden gemessen. Die Häufigkeitsverteilung zeigt kein ausgeprägtes Maximum bei Werten um 11‰ , der heute allgemein angenommenen Lage von δS^{34} des Zechsteinmeeres (NIELSEN, 1965, AULT und KULP, 1959). Bei den Profilen laufen Sulfid- und Sulfat- δS -Werte teilweise parallel (Abb. 5a, 6a, 8a, 9)², ebenso die Gehalte an Sulfid- und Gesamtschwefel. Sulfatschwefel trat vorzugsweise bei pyritführenden Proben auf (z. B. Linsburg 1749/7—9). Da die Sulfat- δ -Werte eng mit den Pyrit- δ -Werten korreliert sind (P 292 2078/1, 2078/2), ist oxidiertes Pyrit als wesentlicher Anteil des Sulfatgehaltes anzusehen.

Die breite Streuung der δ -Werte kann am besten durch einen „Misch- δ -Wert“ des Sulfats erklärt werden. Das heute analysierbare Isotopenverhältnis setzt sich aus zwei gänzlich verschiedenen Komponenten zusammen: primärem Sulfat und sekundär zu Sulfat oxidiertem Sulfid.

$$\delta\text{S}^{34}(\text{Sulfat}) = (c_p \cdot \delta\text{S}_p^{34} + c_s \cdot \delta\text{S}_s^{34}) / (c_p + c_s)$$

c_i : Sulfatgehalte, p : primär, s : sekundär.

2. In den Abbildungen wurde δS^{34} der nichtpyritischen Sulfide als $\delta\text{S}_{\text{Sulfid}}^{34}$ bezeichnet.

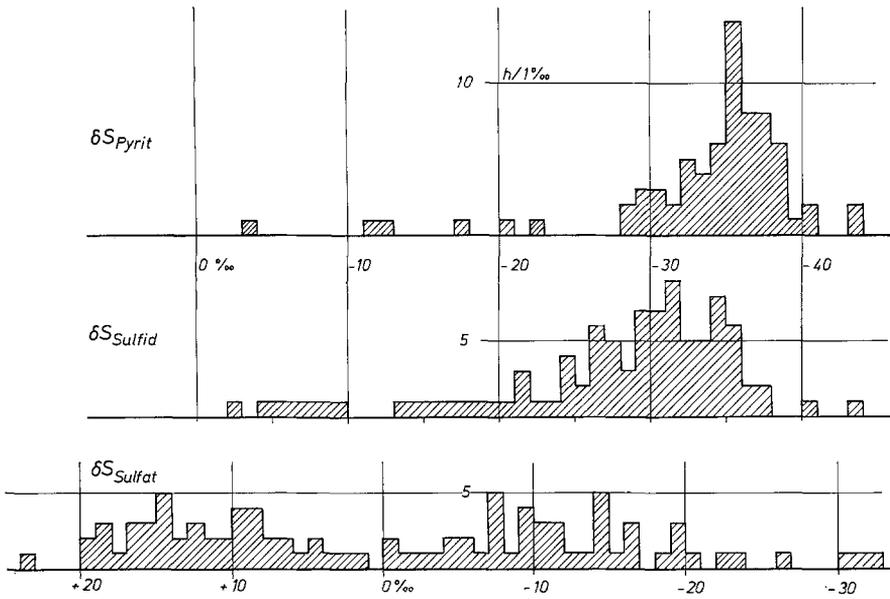


Abb. 2. Häufigkeitsverteilungen von δS_{Sulfat} , δS_{Sulfid} und δS_{Pyrit} ($h/1000$)

Der beschriebene Parallelgang der δS -Werte und der Gehalte an Sulfat und Gesamtschwefel ist damit verständlich. Nicht verständlich ist der Befund, daß sich Sprünge aufeinanderfolgender Proben eines Profils im Sulfid- δ -Wert in annähernd gleicher Größe im Sulfat- δ -Wert wiederholen. Jede Zumischung isotopisch anderen Sulfates sollte den δ -Sprung verkleinern. Überschlagsmäßig kann man annehmen, daß im Mittel etwa 5—10% des Schwefels als Sulfat vorliegen. Unter Berücksichtigung eines Ausgangswertes von 11‰ für primäres Zechsteinsulfat kommt man auf ein ungefähres Mischungsverhältnis von 1:1 von primärem zu sekundärem Sulfat. Unter dieser Annahme müßten sich jedoch die Sulfid- δ -Sprünge nur zu 50% auf die Sulfat- δ -Sprünge übertragen. Eine Lösung dieser Frage kann darin bestehen, daß das zugemischte primäre Sulfat von Zechsteinsulfat isotopisch sehr verschieden war — man denke etwa an sehr schweres „Restsulfat“ nach bakterieller Reduktion.

Neben diesen Mischsulfaten treten auch Proben mit relativ reinem Zechsteinsulfat auf (z. B. 2077/3 von Z 23). Hier handelt es sich wahrscheinlich um sulfat-reiche Zechsteinlösungen, die auf Klüften im Sediment zirkulierten.

Die Ergebnisse der Sulfatsauerstoffisotopenanalyse bestätigen die Vorstellung eines Mischsulfates aus primärem Restsulfat und sekundär aufoxidiertem Sulfid. Mit dem in 2.3.3. kurz beschriebenen Präparationsverfahren ergaben sich aus allen untersuchten Proben folgende Bezugswerte für δO_p^{18} und δO_s^{18} :

$$\begin{aligned} \delta O^{18} &= -19,4\text{‰} && \text{für Zechsteinanhydrit} \\ \delta O_s^{18} &= -27,0\text{‰} \\ -19,4\text{‰} &\leq \delta O_p^{18} \leq -18,0\text{‰} \end{aligned}$$

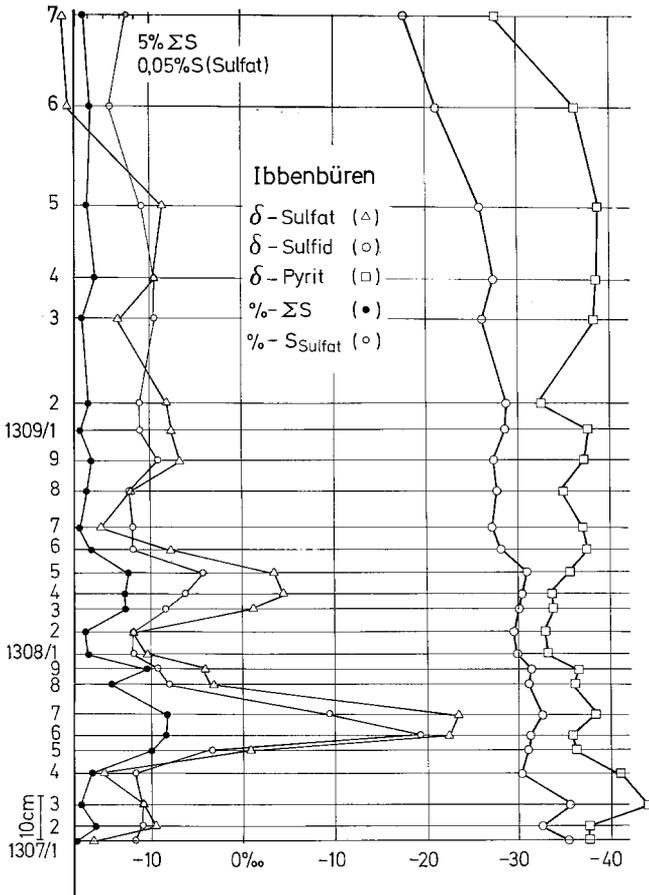


Abb. 3a—c. Profil Ibbenbüren

Zusammenstellung der in den Abb. 3—10 verwendeten Symbole:

1. Schwefelanalysen

- △ lösliche Sulfate (Gips, Anhydrit)
- nichtpyritische Sulfide
- Pyrit
- %-Gesamtschwefel (auch ●)
- %-Sulfatschwefel
- δO^{18} -Sulfat

2. Kohlenstoffanalysen

- δC_K^{12} (Karbonat-C)
 - δC_O^{13} (C_{org.})
 - δO_K^{18} (Karbonat-O)
 - △ δC_{K+O}^{13} (Gesamtkohlenstoff)
 - %-C_{org.}
 - %-Karbonat-C
- } Standard: PDB

3. Metallgehalte

- %-Fe
- %-Cu
- %-Zn
- △ %-Pb

Auch hier muß man annehmen, daß etwa 5—10% des Sulfidschwefels mit leichtem Sauerstoff ($\delta O_3^{18} = -27\text{‰}$) zu Sulfat oxidiert und zusammen mit dem primären Restsulfat ($\delta O_p^{18} = -19,4\text{‰}$ und schwerer) als Mischsulfat analysiert wurden. Unterschiedliche Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten bedingen das breite Spektrum der Sulfatsauerstoff- δ -Werte von -18 bis -27‰ .

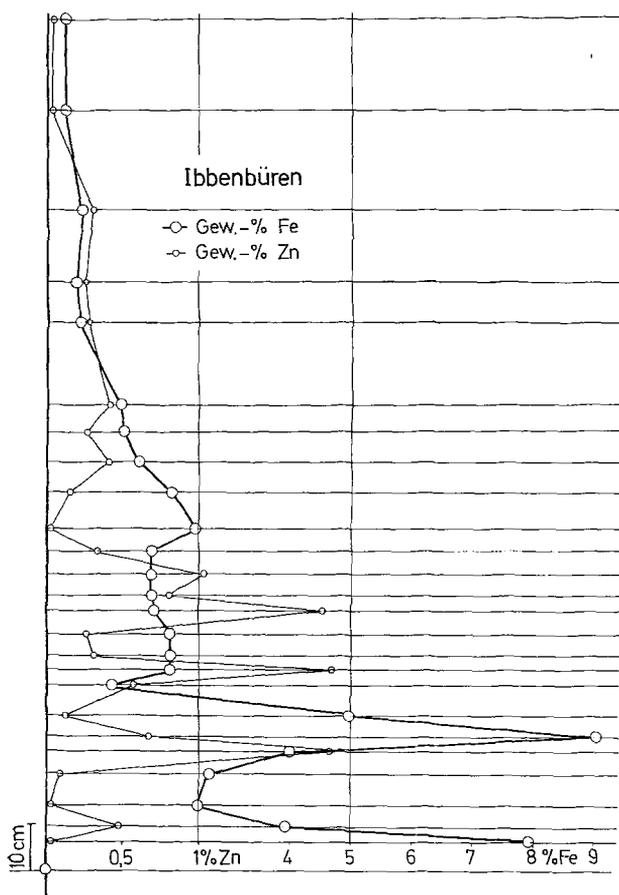
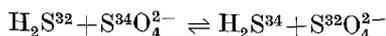


Abb. 3b

3.1.2. Sulfide

3.1.2.1. *Bakterielle Schwefelreduktion im offenen und geschlossenen System.* Die im Mittel sehr leichten Sulfide (-30 bis -35‰ , Abb.2) und die große Streuung der Sulfid- δS^{34} -Werte sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit für Sulfatreduktion durch Bakterien (z. B. *Desulphovibrio desulphuricans*).

THODE et al. (1949) bringen als erste den großen Fraktionierungsbetrag zwischen primärem Meerwassersulfat und sedimentären Sulfiden mit bakterieller Tätigkeit im reduzierenden Milieu in Verbindung. In zahlreichen Arbeiten (VINOGRADOV et al., 1962; KAPLAN et al., 1963; NAKAI und JENSEN, 1964) wird über Anreicherungen von S^{32} um 33 – 62‰ im Sulfid relativ zum Ausgangssulfat berichtet. Mit Hilfe der statistischen Mechanik errechneten TUDGE und THODE (1950) des Fraktionierungsfaktor α der Reaktion



bei $25^\circ C$ zu $1,073$ bzw. $1,088$, wenn die Reaktion nur in Richtung der Anreicherung von S^{32} in H_2S betrachtet wurde. Zu Faktoren der gleichen Größe kommt SAKAI

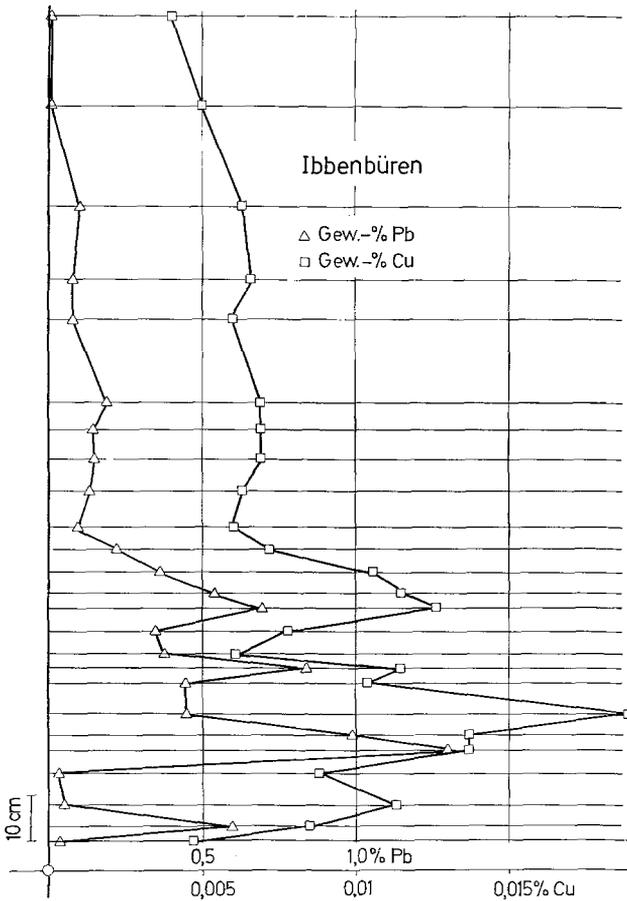


Abb. 3c

(1957) in einer Untersuchung über die Temperaturabhängigkeit der Sulfat-Sulfid-Fraktionierung. Geht man von einem Zechsteinsulfat- δS^{34} -Wert von 11‰ aus (AULT und KULP, 1959; NIELSEN, 1965), so erhält man mit dem mittleren δS^{34} - (Sulfid)-Wert des Kupferschiefers von -35‰ einen Fraktionierungsbetrag von 46‰ , der gut in den Rahmen der zitierten Ergebnisse paßt.

Laborversuche zur bakteriellen Reduktion (THODE et al., 1951; JONES und STARKEY, 1957; HARRISON und THODE, 1958; KEMP und THODE, 1968) zeigten bis jetzt noch nicht den gewünschten Erfolg: Weder ist der Reduktionsmechanismus in Einzelheiten geklärt, noch gelang es, Fraktionierungsbeträge über 27‰ im Experiment zu erzielen, sieht man von den wenigen Versuchen von KAPLAN und RITTENBERG (1964) — $17\text{-}46\text{‰}$ Fraktionierung — mit Äthanol als Bakteriennahrung ab. Die Größe des Fraktionierungsbetrages Sulfat-Sulfid wird von Temperatur, Fraktionierungsrate, Nahrungsangebot, primärem Sulfatgehalt, Art der Bakterien und deren Lebenszustand (Ruhe und Wachstum) bestimmt. Die Fraktionierungsrate — gemessen in mg reduzierten Schwefelwasserstoffs pro Zeiteinheit — scheint der entscheidende Parameter zu sein. Große Fraktionierungs-

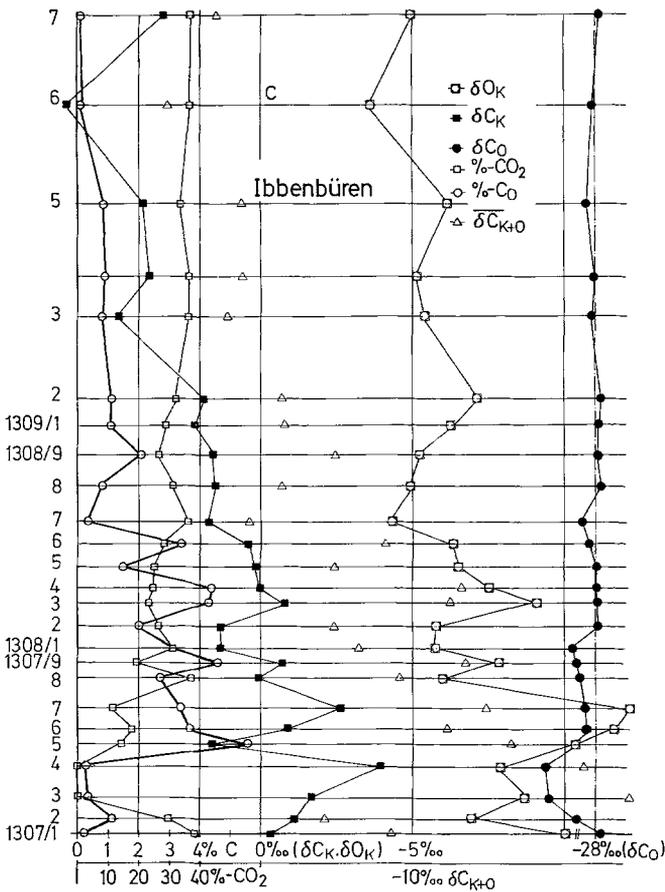
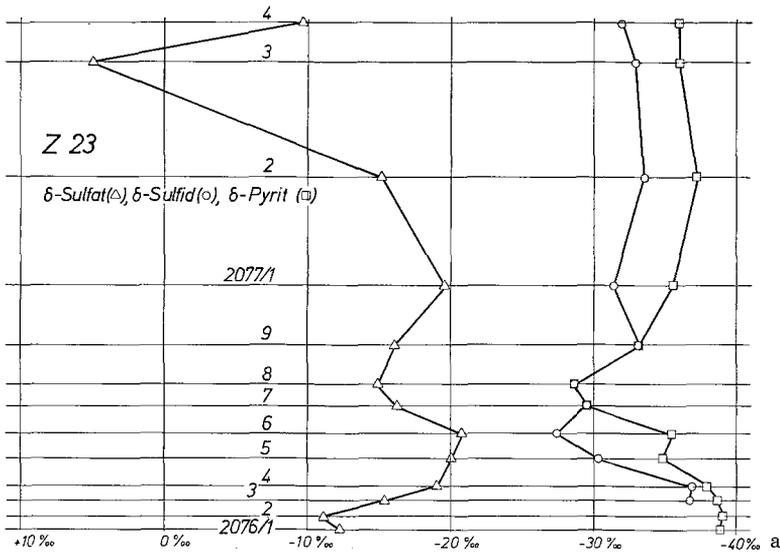


Abb. 4. Profil Ibbenbüren, C-Analyse

beträge werden im allgemeinen dann erhalten, wenn die Fraktionierungsrate gering ist oder den Bakterien wenig Nahrung (in den Experimenten in Form von Lactaten) zur Verfügung steht (FEELY und KULP, 1957). Zur Erklärung der Diskrepanzen zwischen Naturbeobachtung und Experiment hat man komplizierte Mehrstufenprozesse postuliert (KEMP und THODE, 1968). Es ist auch denkbar, daß ein einflußreicher Parameter trotz Experimentierens unter sehr naturnahen Bedingungen noch nicht gefunden ist.

Die resultierende Fraktionierung hängt sehr stark von dem betrachteten System ab. Man kann zwischen offenen und geschlossenen Systemen unterscheiden. Das ideal offene System verfügt über ein unbegrenztes Sulfatreservoir. Konzentrationsunterschiede einschließlich lokaler Isotopenanreicherungen werden beliebig schnell ausgeglichen. Im geschlossenen System dagegen ist die Sulfatmenge beschränkt, z.B. auf den mit dem Porenwasser eingeschlossenen Sulfatgehalt. Abb. 11 zeigt den Verlauf von δS_{Sulfat} und δS_{Sulfid} mit fortschreitender Reduktion (= Abnahme des primären Sulfatgehalts) bei konstantem Fraktionierungsfaktor



Z 23 S-Analyse
% - Σ S, %-S(Sulfat), δ³⁴(Sulfat)

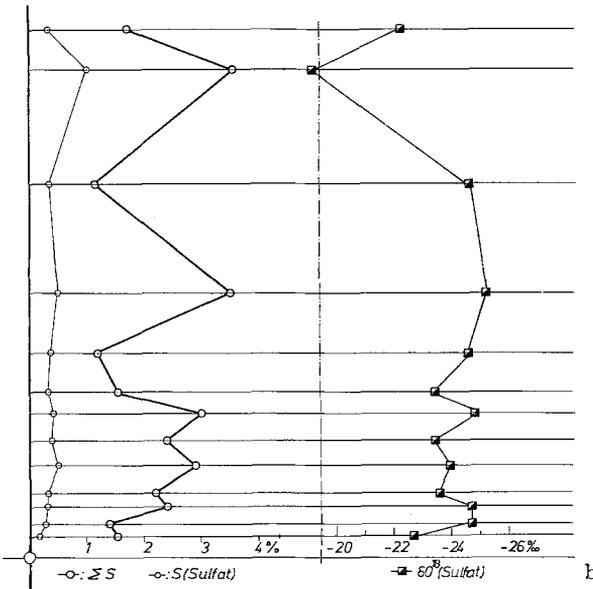
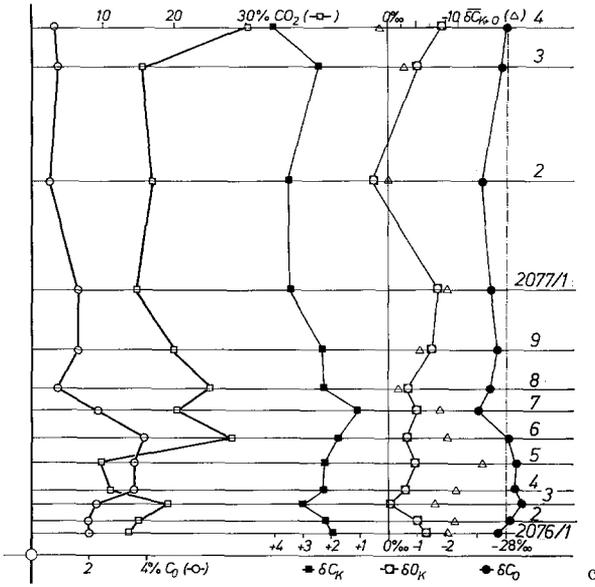


Abb. 5a—d. Profil Z 23, Moers II

($\alpha = 1,04$)³. Die leichtesten Sulfide werden zu Beginn des Prozesses gebildet. Mit Abnahme des Sulfatgehaltes wird S³⁴ im Restsulfat angereichert. Sehr kleine Restsulfatmengen können dabei beliebig schwer werden. Wenn das Sulfat vollständig

3. Diesem Fraktionierungsfaktor entspricht für $f=1$ ein Fraktionierungsbetrag (δS^{34}) von 40‰. Mit abnehmendem Sulfatgehalt ($f < 1$) ist der Fraktionierungsbetrag δ^* nicht konstant.

Z 23 C-Analyse



Z 23 Metallgehalte

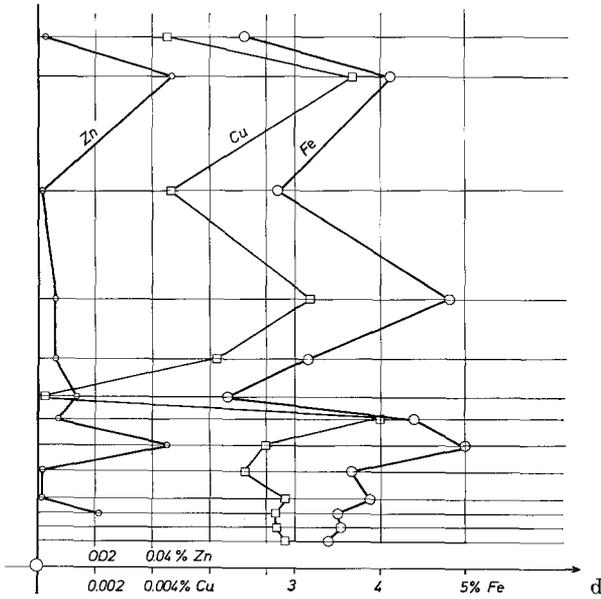


Abb. 5 c u. d

P 292 δ -Sulfat (Δ), δ -Sulfid (\circ), δ -Pyrit (\square)

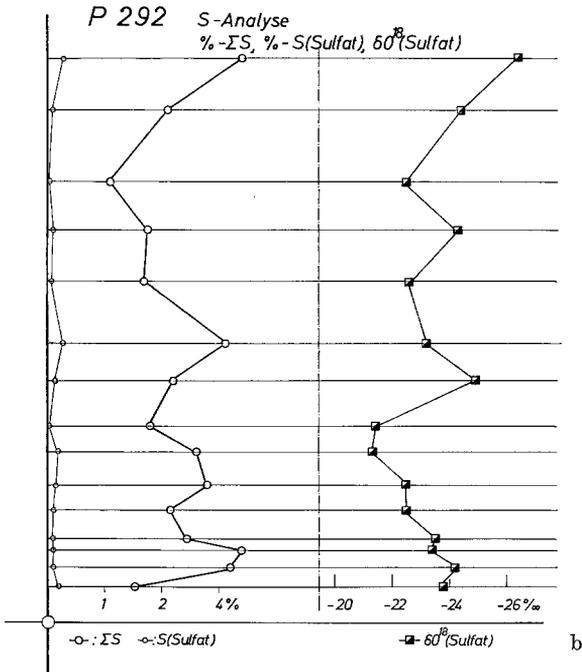
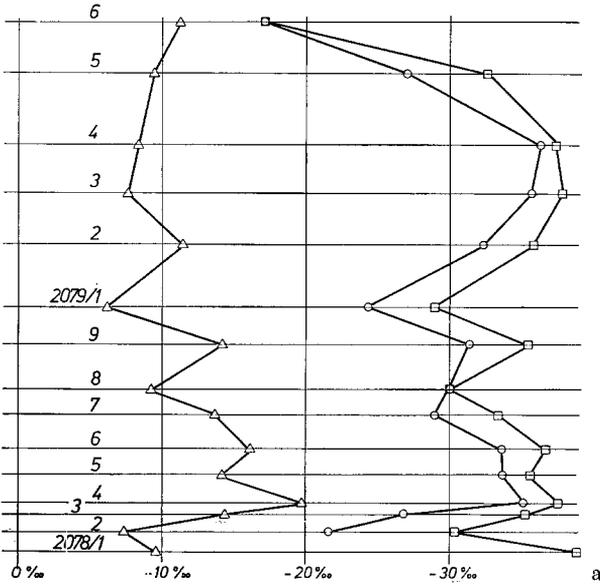
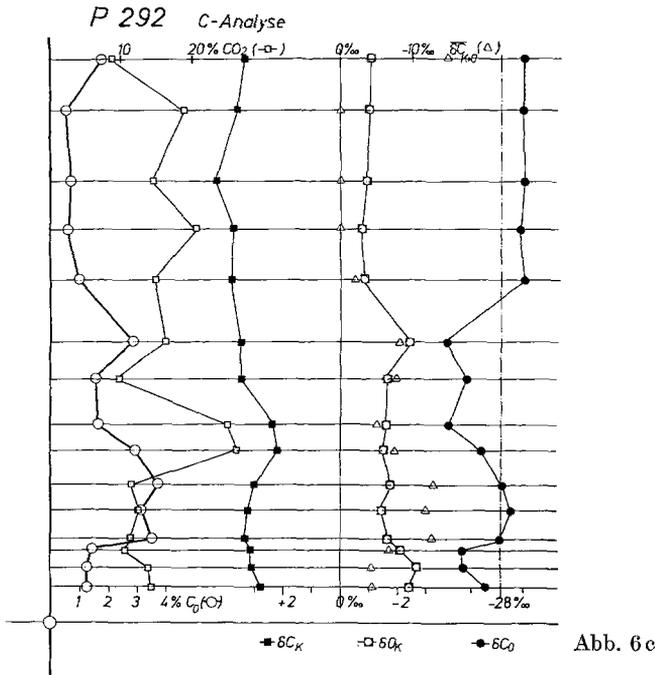


Abb. 6a—c. Profil P 292, Moers I

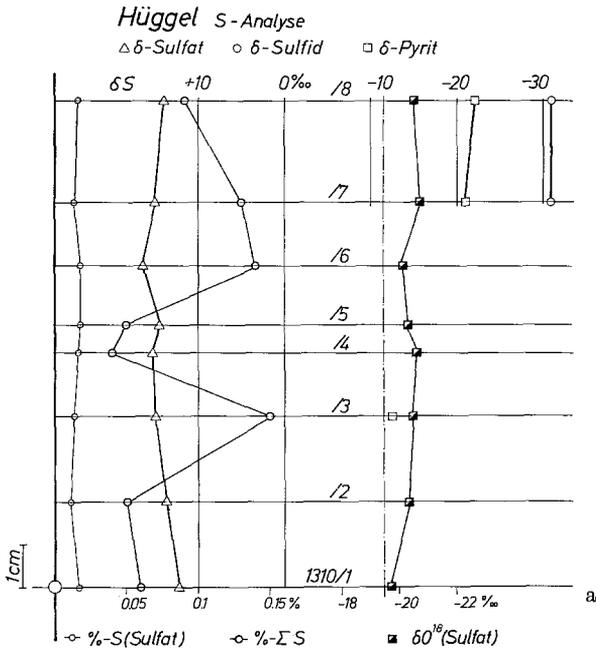


reduziert ist, hat das gebildete Sulfid den Ausgangs- δ -Wert des Sulfats. Die gestrichelt gezeichnete Gerade soll das offene System bei gleichem Fraktionierungsbetrag kennzeichnen: Im Gegensatz zum geschlossenen System sind hier die Sulfide konstant leicht. In rezenten Sedimenten wurden hohe Anreicherungen von S^{34} in Verbindung mit einer Abnahme des Sulfatgehalts beobachtet (THODE et al., 1960; KAPLAN et al., 1963). Demnach können die tieferen Schichten eines Sediments als geschlossenes System angesehen werden. Auch von der Meerwasserzufuhr abgetrennte Buchten und Stillwasserbereiche sind zu diesen Systemen zu zählen. Der Ausdruck „geschlossenes System“ bezieht sich nur auf den Sulfatschwefelgehalt des Wasserreservoirs, insbesondere auf die Zufuhrmöglichkeiten von Meerwasser mit hohem Sulfatgehalt.

3.1.2.2. δS^{34} -Unterschiede zwischen Pyrit und nichtpyritischen Sulfiden. Die Trennung der Sulfide in Pyrit und (säurelösliche) nichtpyritische Sulfide ergab alle denkbaren Kombinationen der δS -Werte dieser Mineralarten. $\delta S_{\text{Pyrit}} \cong \delta S_{\text{Sulfid}}$.

Keiner weiteren Diskussion bedürfen die Proben, die nur bei der HCl-Zersetzung oder nur beim Pyritaufschluß analysierbare Schwefelmengen ergaben. Bei denjenigen Proben mit gleichem δS -Wert in beiden Präparationsschritten lag vermutlich kein Pyrit vor. Beim Pyritaufschluß wurde die bituminöse Substanz oxidiert und die im ersten Präparationsschritt noch nicht erfaßten Sulfide freigesetzt. Die Proben mit unterschiedlichen δ -Werten für Pyrit und säurelösliche Sulfide sind am schwierigsten zu interpretieren. Das Histogramm der Differenzen

$$D_p = \delta S_{\text{Pyrit}} - \delta S_{\text{Sulfide}}$$



Hüggel Metallgehalte

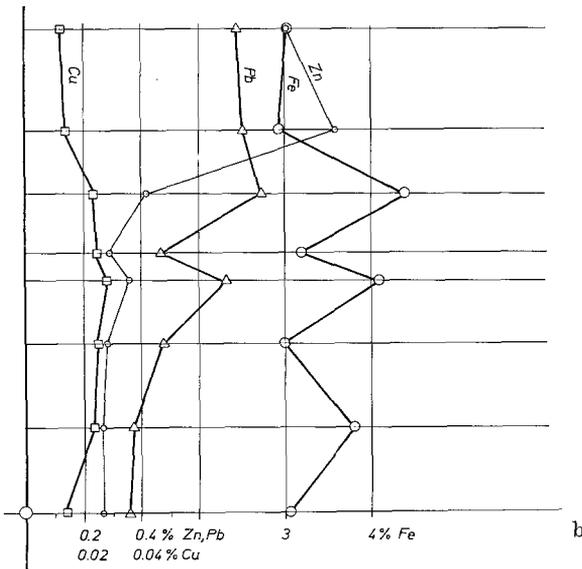


Abb. 7 a—c. Profil Hüggel

Hüggel C-Analyse

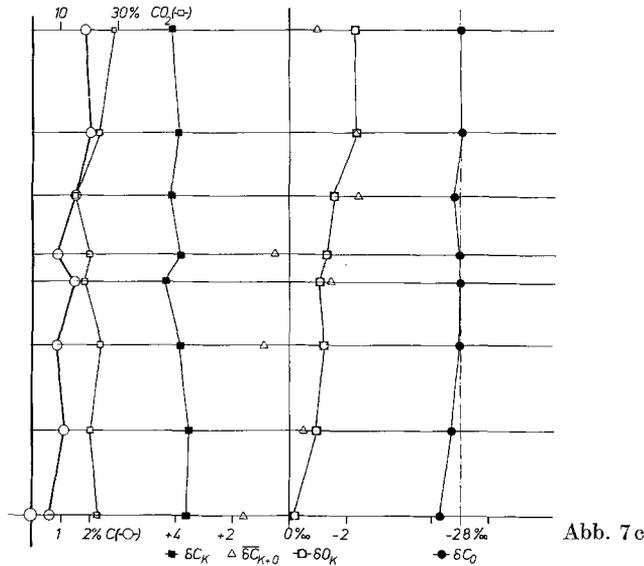
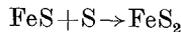


Abb. 7c

(Abb. 12) zeigt klarer als die Einzeldarstellungen der δS -Verteilungen (Abb. 2), daß die Pyrite im Mittel um 2—4‰ leichter sind als die anderen Sulfide. Da als Folge des Präparationsgangs bei der Pyritanalyse stets schwereres Restsulfid mit-erfaßt wurde, kann die mittlere Differenz bei vollständiger Trennung beider Komponenten noch größer sein. Bei gleicher Lokalität sind die Pyrite meist entweder konstant leichter oder in wenigen Fällen konstant schwerer als die nichtpyritischen Sulfide. Ein Vorzeichenwechsel von D_p konnte nur bei 3 Proben festgestellt werden, Linsburg 1749/1 und 1749/9, Groningen 12056/2.

Die Differenz D_p kann auf einen kinetischen Fraktionierungseffekt bei gleichzeitiger Fällung aller Sulfide zurückzuführen sein. Wahrscheinlicher — und durch das negative Vorzeichen von D_p nahegelegt — ist jedoch ein zeitliches Nacheinander der Pyrit- und der Buntmetallfällung. Es soll hier nicht diskutiert werden, ob Pyrit als das primäre Eisensulfid anzusehen ist oder ob sich Umwandlungen der Form



mit Hydrotroilit als Vorstufe (HARMSSEN et al., 1954) unmittelbar an die Fällung anschlossen. Viel und sehr leichter Pyrit (1307/1, 2078/1 und 2076/1) unmittelbar über dem Kontakt noch vor dem Auftreten der Buntmetallsulfide spricht für Pyritfällung im offenen System. Nach Verbrauch des im Wasser gelöschten Sauerstoffs für aerobe organische Fäulnisvorgänge konnte der nach Umschlag des Milieus entstehende Schwefelwasserstoff sofort mit dem an Glimmer und Tonminerale gebundenen, reichlich vorhandenen Eisen zu Eisensulfid reagieren. Dieser Prozeß der Eisenanreicherung ist nicht von der Metallzufuhr durch Meer- oder Flußwasser abhängig. Im übrigen sind die Pyritgehalte und deren δS -Werte mit

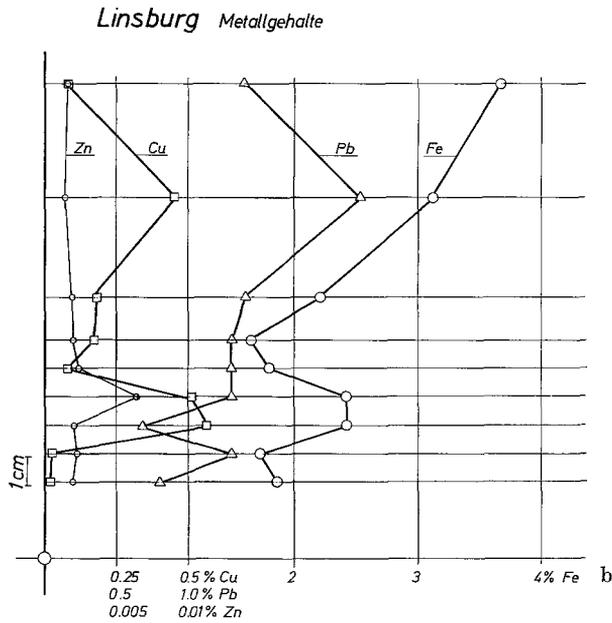
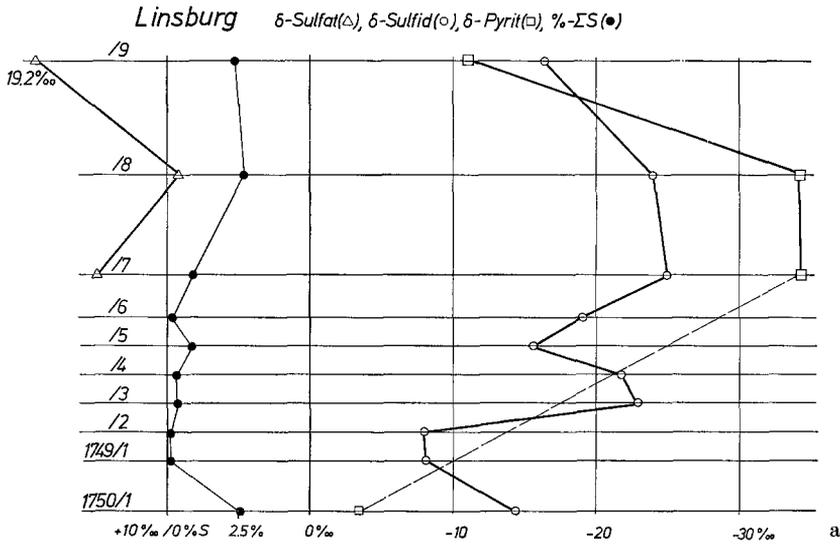


Abb. 8a—c. Profil Linsburg

den Ergebnissen an rezenten Sedimenten (VINOGRADOV et al., 1956) in guter Übereinstimmung. Da die Pyrite auch nach Einsetzen von intensiver Buntmetallfällung leichtere δS -Werte aufweisen als die anderen Sulfide, ist anzunehmen, daß die Pyritfällung wahrscheinlich in der Übergangszone vom aeroben zum anaeroben Milieu stattgefunden hat, wo am ehesten die Bedingungen des offenen Systems zu erwarten sind (vgl. Abschnitt 3.3.).

Linsburg C-Analyse

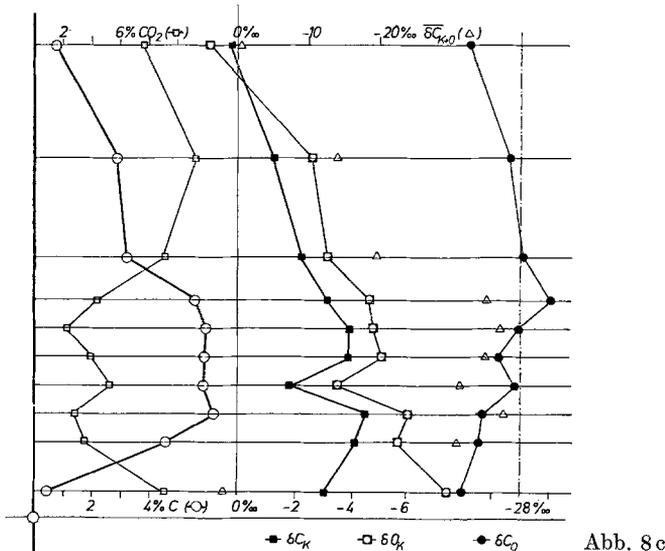


Abb. 8 c

3.2. Kohlenstoffisotope

3.2.1. Experimenteller Befund

Im Gegensatz zu den Schwefelisotopenbestimmungen konnten an allen Proben Bestimmungen der Isotopenverhältnisse von karbonatischem und organischem Kohlenstoff durchgeführt werden. Die massenspektrometrisch gemessenen Gehalte an CO₂ (Gesamtkarbonat) schwankten zwischen 0,1 und 39,0 % mit einem Mittelwert von 14,5 %. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff betrug im Mittel 3,8 % mit Schwankungen zwischen 0,2 und 18,4 %. Der Schwerpunkt der δC¹³-Werte der Karbonate (δC_K) liegt bei +2⁰/₀₀, bei dem nichtkarbonatischen Kohlenstoff (δC_O) liegen über 90 % der Werte zwischen -26 und -28,5⁰/₀₀. Die Sauerstoffisotopenwerte der Karbonate (δO_K) gruppieren sich weniger stark. Sie erstrecken sich über das Intervall von +1 bis -12⁰/₀₀, Schwerpunkt etwa bei -4,5⁰/₀₀ (Abb. 13).

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Phosphorsäurereaktion der Karbonate war bei 60° C sehr unterschiedlich, je nach Art des Karbonats und Gehalt an bituminöser Substanz. Reine Kalzite wurden vollständig innerhalb der ersten 10 min zersetzt. Bei dolomitreichen Proben war nach einstündiger Reaktionszeit im allgemeinen mehr als 90 % zersetzt. Der Wechsel zwischen diesen beiden Karbonaten wurde sehr oft innerhalb eines Profils beobachtet.

Ein Modell der Karbonatfällung im Kupferschiefermeer muß folgende Beobachtungen erklären können:

1. Die relativ geringe Streuung der δC¹³-Werte des organischen Kohlenstoffs.
2. Die starke Streuung der δC¹³- und δO¹⁸-Werte der Karbonate und die Anreicherung von C¹³ und O¹⁸ mit wachsendem Abstand vom Weißliegendkontakt.
3. Den gegensinnigen Verlauf von δC_K und δC_O bei den Proben eines Profils.

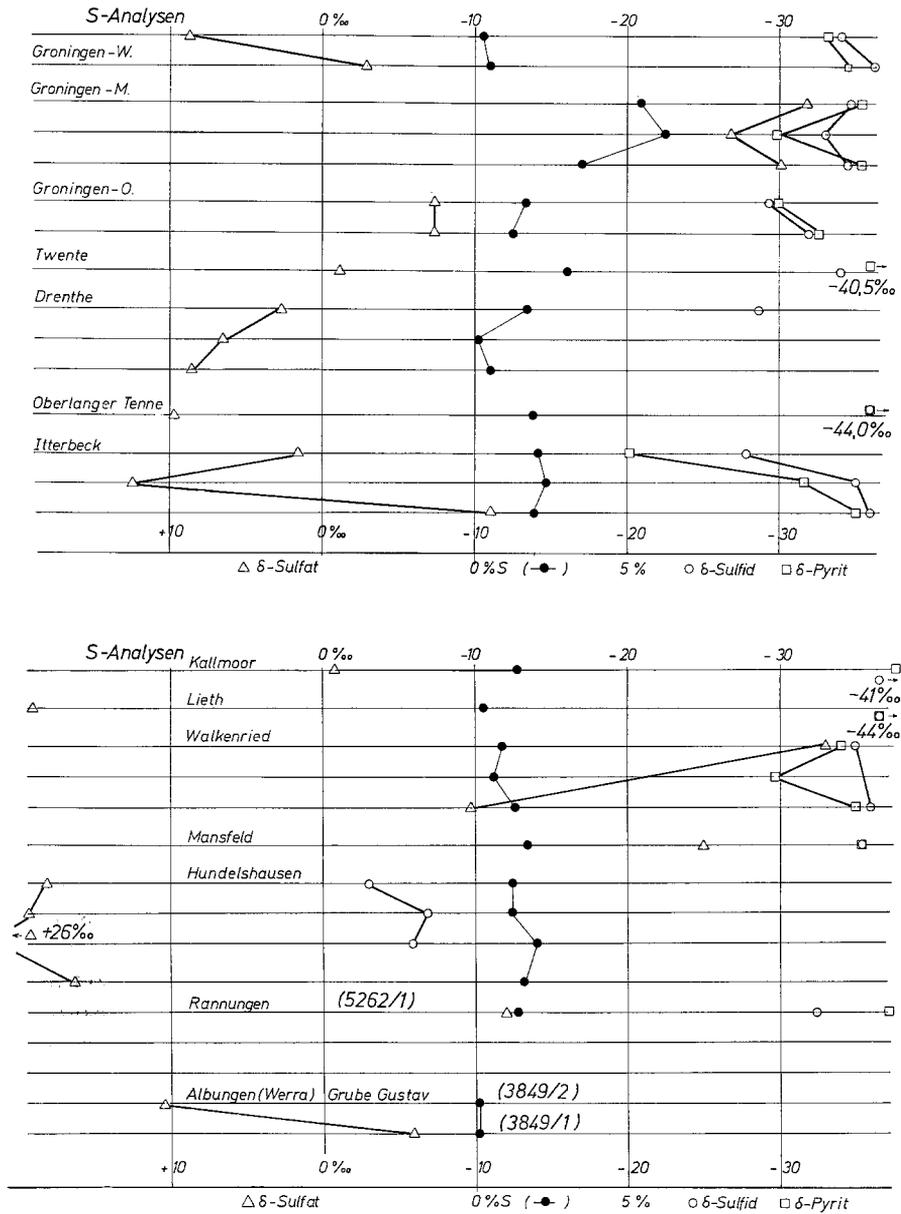


Abb. 9. Sonstige Proben

3.2.2. Interpretation

Zur Beurteilung der gemessenen Kohlenstoffisotopenverhältnisse sei zunächst eine Übersicht über in der Natur vorkommende δC^{13} -Werte — bezogen auf PDB-Standard — vorausgeschickt. (Nach HODGSON, 1966; unter Verwendung von Werten aus den Arbeiten von CRAIG, 1953; KEITH und WEBER, 1964; SACKETT, 1964; SILVERMAN, 1964; WASSERBURG et al., 1963.) Abb. 14.

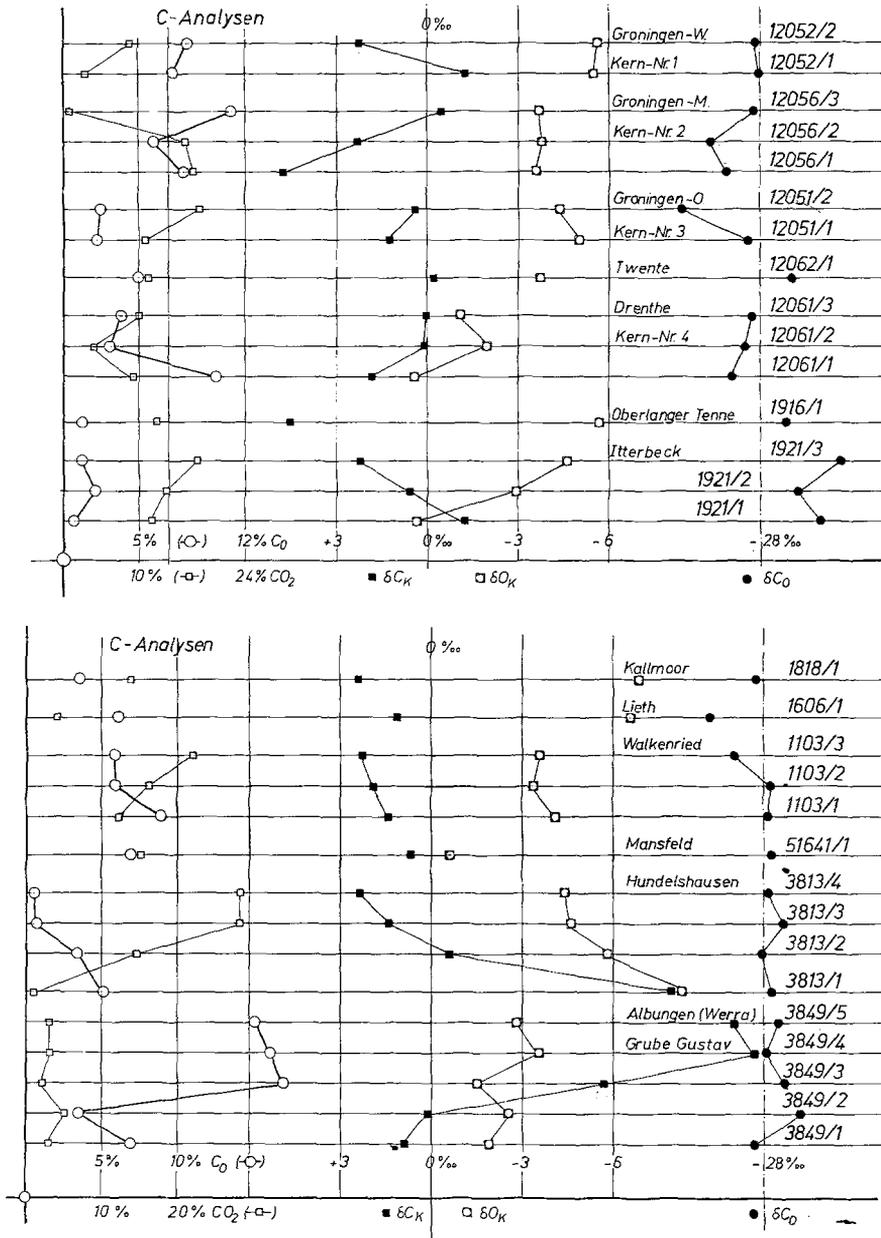


Abb. 9 (Fortsetzung)

Man erkennt, daß ein Großteil der Karbonate des Kupferschiefers in den Bereich der marinen Kalksteine fällt. Der Schwerpunkt der δC_{O} -Werte ($-27,5^{0}/_{00}$) fällt dagegen weder in den Bereich der rezenten, marinen Pflanzen noch in denjenigen der Lipide, der isotopisch leichtesten Fraktion pflanzlicher Substanz, sondern ist um $2-3^{0}/_{00}$

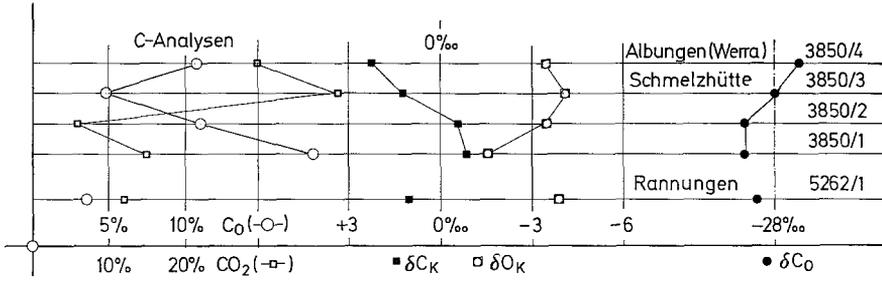


Abb. 10. Sonstige Proben, C-Analyse (Fortsetzung)

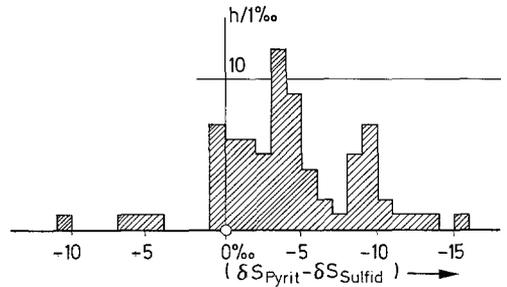
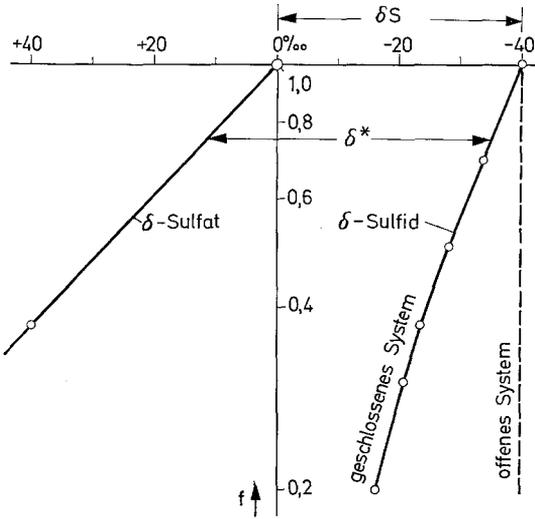


Abb. 12. Häufigkeitsverteilung von $D_p = \delta S_{\text{Pyrit}} - \delta S_{\text{Sulfid}}$ (h/1‰)

Abb. 11. Bakterielle Sulfatreduktion im offenen und geschlossenen System

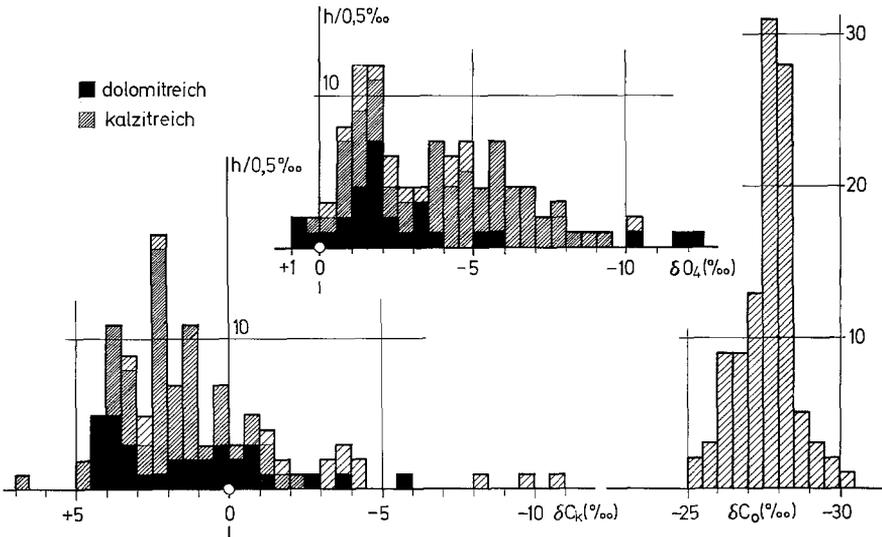


Abb. 13. Häufigkeitsverteilung von δC_K , δC_O und δO_K (h/0,5‰)

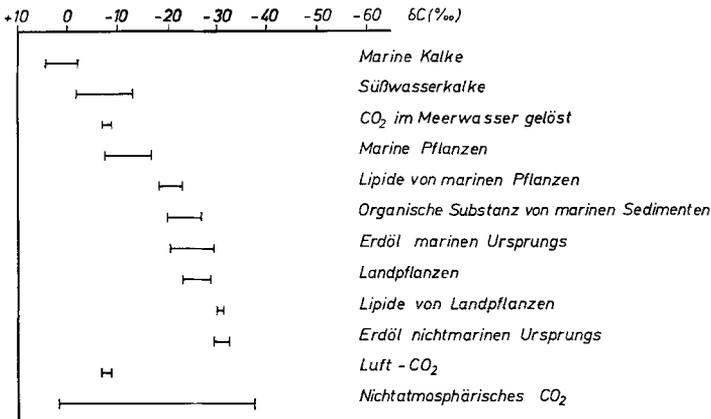


Abb. 14. δC^{13} -Werte natürlicher C-Vorkommen (vorwiegend nach HODGSON, 1966)

leichter. Dieser Befund ist vermutlich der inkohlenden Umwandlung der organischen Substanz während der Diagenese zuzuschreiben.

An den δC^{13} - und δO^{18} -Werten aufeinanderfolgender Profilproben ist kein Einfluß wechselnden Kalzit-Dolomit-Verhältnisses zu erkennen. Dieser Befund steht in Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren (DEGENS und EPSTEIN, 1964; EPSTEIN et al., 1964; FRIEDMAN und HALL, 1963), die ebenfalls keinen merklichen Unterschied im C- und O-Isotopenverhältnis von Kalzit und Dolomit fanden. Bei gleichzeitiger Bildung beider Minerale im isotopischen Gleichgewicht mit dem Meerwasser sollte Dolomit um 8–10‰ (δO_K) schwerer sein (CLAYTON und EPSTEIN, 1958; CLAYTON et al., 1968). Da dieser Unterschied nicht beobachtet wird, liegt der Schluß nahe, daß Kalzit oder Aragonit — isotopisch nicht zu unterscheiden — das Ausgangskarbonat für Dolomit war. Die Dolomitisierung erfolgte früh- oder eventuell auch spätdiagenetisch ohne Veränderung des CO_3 -Komplexes. An spätdiagenetische Dolomitisierung ist z. B. beim Profil Hüggel zu denken. Alle Proben des Profils führen als Karbonat nur Dolomit, und außerdem liegen hier die Schwermetalle nicht mehr als Sulfide, sondern als Karbonate vor.

Bei der Darstellung der Häufigkeitsverteilung der δC_K - und δO_K -Werte (Abb. 13) wurde zwischen dolomitreichen (Dolomitanteil größer 66%) und kalzitreichen Proben (Kalzitanteil am Gesamtkarbonat größer 66%) unterschieden. Die dolomitreichen Proben zeigen im Mittel isotopisch schwereren Kohlenstoff und Sauerstoff als die kalzitreichen. Dies kann mit der größeren Beständigkeit von Dolomit gegen Isotopenaustausch mit zirkulierenden Grundwässern in Zusammenhang gebracht werden.

Versucht man nur mit den δC^{13} -Werten eine Unterscheidung zwischen marinen und limnischen Kalken zu treffen, so ergeben sich 88% der Proben als marine Kalke, wenn nach KEITH und WEBER (1964) als marine Karbonate solche mit $\delta C_K \geq -2‰$ aufgefaßt werden. Die beiden Autoren konnten mit diesem Wert 80% ihrer ausgewählten Karbonate bekannter mariner Herkunft von Süßwasserkalken trennen. Die $-2‰$ -Grenze ist auch in Abb. 15 angegeben. Da in der Natur eine beträchtliche Überlappung der δC -Werte von Kalken unterschiedlicher Herkunft beobachtet wird, ist eine eindeutige Zuordnung von Karbonaten mit $0‰ \geq$

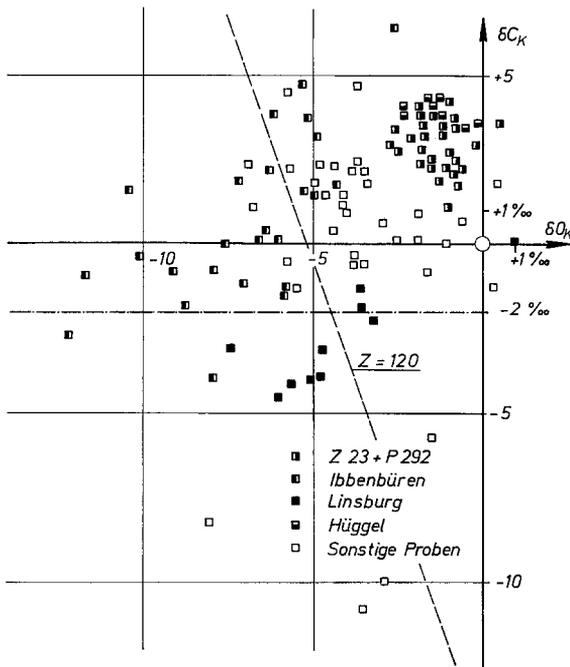


Abb. 15. $\delta^{13}\text{C}$ - und Z -Wert-Kriterium zur Unterscheidung mariner und limnischer Kalke (KEITH und WEBER, 1964)

$\delta\text{C} \geq -4\text{‰}$ folglich nicht möglich. Unter Verwendung der δO_K -Werte geben die gleichen Autoren ein weiteres Kriterium für die Unterscheidung mariner und Süßwasserkalke an. Mit der Gleichung

$$Z = a(\delta\text{C}^{13} + 50) + b(\delta\text{O}^{18} + 50),$$

$$a = 2,048, \quad b = 0,498, \quad \delta(\text{‰})$$

kann für $Z \geq 120$ der Bereich mariner Karbonate in einem δC^{13} - δO^{18} -Feld abgegrenzt werden. Dieses Kriterium soll für jurassische und jüngere Karbonate mit gut korrelierten δC - δO -Wertepaaren gelten (ALLEN und KEITH, 1965). Diese Grenzgerade ist ebenfalls in Abb. 15 eingezeichnet. Das marine Feld umfaßt dabei 72% der Proben. (Die δC - δO -Werte sind tatsächlich gut korreliert. Aus 62 Wertepaaren wurde ein Korrelationskoeffizient $r = 0,93$ bestimmt.) Berücksichtigt man noch den Trend zu kleineren δO^{18} -Werten mit wachsendem Alter der Karbonate (WEBER, 1967), so fallen auch mit diesem Kriterium über 80% der Proben in den marinen Bereich.

Eine regionale Unterteilung des untersuchten Probenmaterials ergibt sich aus der δC - δO -Darstellung nicht. Auffallend ist nur, daß die Proben des Profils Linsburg (Abb. 8c), die — wie der Gesamtbefund zeigt — als sekundär wenig verändert angesehen werden müssen, zum größten Teil nicht zu den „marinen“ Proben gerechnet werden dürfen. Sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff sind sehr leicht. Das ist um so bemerkenswerter, als im Mittel mehr als 50% der Karbonate dieses Profils als Dolomite vorliegen, von denen angenommen werden kann, daß sie — sofern frühdiagenetisch gebildet — gegenüber später zirkulierenden Lösungen beständiger sind als Kalzite. Die sich aus diesen Beobachtungen ergebenden Hin-

weise auf die paläogeographische Lage Linsburgs werden in Abschnitt 3.2.4. näher diskutiert.

Die sehr leichten δC -Werte organischen Kohlenstoffs bedürfen einer weiteren Diskussion. Vor allem interessiert im Zusammenhang mit der Aufstellung einer Gesamtkohlenstoffbilanz die Frage, ob sie primär oder sekundär sind. Die aus der Tabelle von HODGSON (Abb. 14) entnehmbare untere Grenze von δC_O mit $-16,5\text{‰}$ darf heute nicht mehr als verbindlich angesehen werden. Sie stammt noch aus den ersten systematischen Untersuchungen von CRAIG (1953) über die irdische Verteilung der C-Isotope. Mit wachsender Zahl von Untersuchungen nahm auch das Intervall möglicher δ -Werte zu. In der Arbeit DEUSER et al. (1968) werden Werte zwischen -9 und -30‰ genannt, bei SILVERMAN und EPSTEIN (1958) $-22,2$ bis $-29,4\text{‰}$, bei SACKETT et al. (1965) -18‰ bis -31‰ . Der Schwerpunkt der bis heute gemessenen δC -Werte organischen Kohlenstoffs mariner Herkunft liegt zwischen -15 und -25‰ , keinesfalls bei -27 oder -28‰ . Als eine Ursache für primär hohen C^{12} -Gehalt kann der regional verschieden starke Einfluß von im Wasser gelöstem CO_2 organischer Herkunft angesehen werden (WICKMAN, 1953).

Sehr wahrscheinlich ist jedoch auch eine Verschiebung zu leichteren δC_O -Werten hin als Folge einer früh- bis spätdiagenetischen Inkohlung der organischen Substanz zu höheren Kohlenwasserstoffverbindungen. Daß eine solche Veränderung stattgefunden hat, ersieht man aus der heute kaum mehr möglichen Lösung in organischen Lösungsmitteln und den mißlungenen Extraktionsversuchen mit Chloroform und Petroläther. LANDERGEN (1954) beschreibt eine systematische Zunahme von C^{12} mit wachsender Versenkungstiefe eines Sediments, ohne einen Grund für diese Beobachtung anzugeben. Als partielle Oxidation kann diese Kondensation sicherlich nicht angesehen werden. In diesem Fall sollten sich merkliche Unterschiede zwischen Proben verschieden starken Oxidationsgrades ergeben. Dies wird nicht beobachtet.

Leichter organischer (Rest-)Kohlenstoff kann mit der unterschiedlichen Beständigkeit der einzelnen Anteile organischer Substanz erklärt werden. Die Lipide stellen den isotopisch leichtesten Anteil organischer Primärsubstanz dar und sind zugleich relativ beständige Verbindungen im Gegensatz zu der leicht abbaubaren Zellulosefraktion.

Es erhebt sich die Frage, ob im Verlauf einer Diagenese der organischen Sedimentbestandteile frei werdendes, relativ C^{13} -reiches CO_2 den bei allen Profilen erkennbaren gegensinnigen Verlauf von δC_K und δC_O sekundär verursacht hat. Mehrere Gründe sprechen gegen eine derartige spätdiagenetische Bildung von Karbonat. Die zirkulierenden Lösungen müßten sehr viel O_2 und Ca^{2+} -Ionen transportieren, um merkliche Bilanzverschiebungen im Verhältnis von organischem zu karbonatischem Kohlenstoff zu bewirken. Dies ist angesichts der beschränkten Durchlässigkeit des Sediments nicht zu erwarten. Ein weiteres Argument gegen eine sekundäre Karbonatfällung ergibt sich aus der Isotopenbilanz: Von einem primären δC_O -Wert von -20‰ ausgehend, kommt man bei Zerlegung in organische Restsubstanz von -28‰ und CO_2 von -12‰ zu viel zu leichten Karbonaten. Beobachtet wird häufig die Kombination *viel* und — relativ zu den Nachbarproben eines Profils — *schweres* Karbonat. Zudem wäre bei einer derartigen

Karbonatfällung die überall feststellbare positive Korrelation zwischen δC_K und δO_K unverständlich, da sekundärer Karbonatsauerstoff isotopisch einheitlich sein sollte.

3.2.3. Karbonatfällung aus rezentem Meerwasser

Zum besseren Verständnis der komplizierten Fällungsbedingungen für Karbonate beim Kupferschiefer soll zunächst die marine Kalkfällung ohne Beeinflussung durch CO_2 organischen Ursprungs skizziert werden, unter Berücksichtigung der dabei auftretenden Isotopeneffekte.

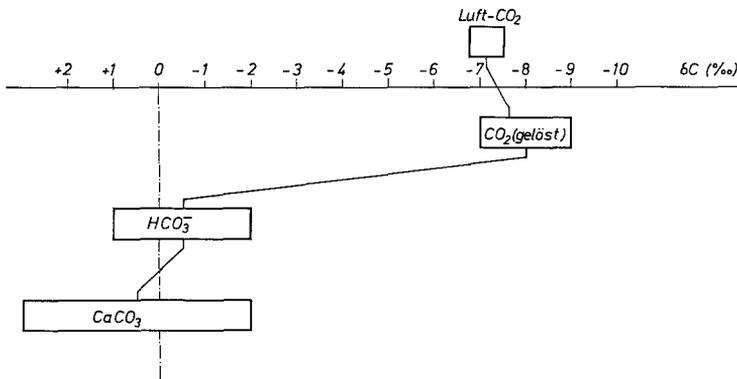
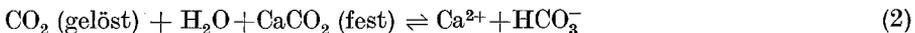
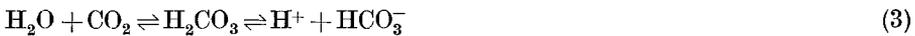


Abb. 16. Fraktionierungseffekte bei der Karbonatfällung

Schematisch sind die Isotopenbeziehungen in Abb. 16 dargestellt. Luft- CO_2 sehr einheitlicher Zusammensetzung (KEELING, 1960) — weltweite Schwankung über den Ozeanen nur zwischen $-6,8$ und $-7,4\text{‰}$ — erfährt bei der Lösung im Wasser eine geringe Anreicherung an C^{12} um etwa $0,5\text{‰}$. Der entscheidende Fraktionierungsschritt ($6-10\text{‰}$) ergibt sich bei der pH-abhängigen Dissoziation der Kohlensäure in H^+ und HCO_3^- . Im isotopischen Gleichgewicht ist das feste Karbonat um $1,2\text{‰}$ schwerer als der Kohlenstoff des Bikarbonats. Isotopisch relevant sind folglich die Reaktionen:



Aus Gl. (2) erhält man unter Abzug der Dissoziation der Kohlensäure:



In Gl. (4) ist der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (pH) explizit zum Ausdruck gebracht.

WENDT (1968) gibt für die Temperaturabhängigkeit des Fraktionierungsbeitrages zwischen im Wasser gelöstem CO_2 und Bikarbonat die Gleichung an:

$$\delta C^{13}(CO_2) - \delta C^{13}(HCO_3^-) = aT + b$$

mit $a = (-0,074 \pm 0,025)\text{‰}/^\circ C$
 $b = (+10,28 \pm 0,5)\text{‰}$

Hieraus ergibt sich, daß bei Erhöhung der Temperatur von 0° C auf 30° C der Fraktionierungsbetrag zwischen isotopisch konstantem, gelöstem CO₂ und Bikarbonat um 2,1‰ steigt. Bei der umgekehrten Fragestellung — $\delta C(\text{HCO}_3^-)$ konstant, $\delta C(\text{CO}_2 \text{ gelöst})$ variabel — ermittelte DEUSER et al. (1968) für den gleichen Temperaturbereich eine 2,4‰-Differenz der beiden Komponenten. Aus diesen annähernd gleichen Werten kann man ersehen, daß die im Wasser vorhandenen Ausgangskomponenten — HCO₃⁻ für die Karbonatfällung und CO₂ für die Kohlenstoffassimilation — bezüglich ihrer isotopischen Zusammensetzung wenig temperaturabhängig sind. Für den Temperaturbereich 15–25° C ergeben sich für δC maximal Unterschiede im Fraktionierungsbetrag von 1‰.

Eine ähnliche Abschätzung ist für Karbonatsauerstoff möglich. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der CaCO₃—H₂O-Austauschreaktion (McCREA, 1950; CLAYTON, 1961) sollten sich bei 15° C und 25° C ausgefällte Karbonate in δO^{18} maximal um 2,3‰ unterscheiden. Mit Temperatureffekten können beim Kupferschiefer kleinere Unterschiede in δC_K und δO_K (1–2‰) benachbarter Proben in Zusammenhang gebracht werden, nicht jedoch die 6–8‰-Differenzen zwischen den Endproben eines Profils.

Ein Großteil organischer Karbonatbildung (Mollusken und Foraminiferen) geschieht im isotopischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Nur das Karbonat einiger Invertebraten, z. B. der Asteroiden, ist auf Grund rezenter Beobachtungen von WEBER (1968) isotopisch etwas leichter als im Gleichgewicht gefällter anorganischer Kalk. Große Abweichungen von der Gleichgewichtszusammensetzung wurden bisher nur bei einem von Korallen gebildeten Aragonitvorkommen beschrieben (LOWENSTAM und EPSTEIN, 1957).

3.2.4. Karbonatfällung aus dem Kupferschiefermeer

Wegen des relativ geringen Wasservolumens komplizieren zwei Faktoren die Fällungsbedingungen der Karbonate im Kupferschiefermeer gegenüber dem im vorhergehenden Abschnitt skizzierten Schema:

1. Der organische CO₂-Kreislauf.
2. Die Süßwasserzufuhr im Küstenbereich.

Der organische Kohlenstoffkreislauf kommt durch pflanzliche CO₂-Assimilation in oberflächennahen Wasserschichten, Absinken der aufgebauten Gewebe und bakterielle Verwesung im Wasser und im Sediment unter Freisetzung von CO₂ zustande. Die Photosynthese des im Wasser gelösten CO₂ und nicht des Bikarbonats (DEUSER et al., 1968) bedingt die starke Anreicherung von C¹² im organischen Kohlenstoff (CRAIG, 1953; PARK und EPSTEIN, 1960; WICKMAN, 1952). Die anderen Lebensprozesse im Meerwasser, wie pflanzliche Atmung und tierischer Stoffwechsel, bringen keine weiteren Fraktionierungen mit sich. Das zeigen Untersuchungen an Zooplankton und Phytoplankton (SACKETT et al., 1965) und Analysen des Stoffwechselkohlendioxids. Tageszeitlich kann es zu Schwankungen des CO₂-Haushaltes in der Umgebung größerer Pflanzen durch Überwiegen der Atmung über die Assimilation kommen (WICKMAN, 1952). Der organische CO₂-Kreislauf beeinflußt den CO₂-Gehalt des Wassers und dessen Isotopenzusammensetzung. Intensive Assimilation führt zu CO₂-Verarmung im Oberflächenwasser

und Anreicherung von C^{13} in dem noch gelösten CO_2 . Umgekehrt ergibt starke bakterielle Tätigkeit im Sediment ein Überangebot an isotopisch leichtem CO_2 .

Die Mischung von Süßwasser mit Meerwasser im Küstenbereich ist der zweite entscheidende Prozeß für die C-Isotopenbilanz. Im Süßwasser ist im allgemeinen weniger CO_2 gelöst als im Meerwasser, isotopisch ist es sehr viel leichter als dieses. Typische δC -Werte für Süßwasserkalke liegen bei -7 bis -9‰ . Bei konstantem Zufluß von Süßwasser in ein teilweise abgeschlossenes Meeresbecken und wachsender Zufuhr von Meerwasser sollte demnach im Isotopengleichgewicht gefällter Kalk schwerer werden. Das kann an den Profilproben gut beobachtet werden. Besonders schön ist dieser Trend zu schwereren Karbonaten an den Profilen Hundelshausen, Walkenried, Itterbeck und Linsburg zu sehen. Mit der Anreicherung von C^{13} in den Karbonaten häufen sich die Fällungsmöglichkeiten für $CaCO_3$. Den gleichen Trend von leichten zu schweren Karbonaten findet man in Untersuchungen über Faziesänderungen kontinental und marin beeinflusster Gewässer, wobei das Wassermischungsverhältnis meistens durch die Wasserstoffionenkonzentration und Salinität beschrieben wird, z. B. bei LLOYD (1964); KEITH und PARKER (1965); SACKETT und THOMPSON (1963) und SACKETT und MOORE (1966).

Auffallend ist an allen Profilen, daß die δC -Werte des organischen Kohlenstoffs den Trend zum marinen Milieu nicht zeigen, obwohl Karbonatfällung und CO_2 -Assimilation doch offenbar nicht als von einander völlig unabhängige Prozesse angesehen werden können, wie der gegensinnige Verlauf von δC_K und δC_O bzw. Karbonatgehalt und Gehalt an organischem Kohlenstoff zeigt. Bei einem Modell für die Karbonatfällung wird man davon ausgehen müssen, daß beide Prozesse zeitlich und regional konkurrierend auftraten, wobei unterschiedliche Milieubedingungen innerhalb des gleichen Meeresbeckens den einen oder den anderen Prozeß forcierten. Die starken Schwankungen der Karbonatgehalte lassen kein (kontinuierliches) „steady state-Modell“ zu. Als Folge episodischer, kurzfristiger Änderung der Wasserzusammensetzung und des Fällungsmilieus könnte man mindestens zwei verschiedene Phasen unterscheiden:

1. Die „Überflutungsphase“ im engeren Sinne.
2. Die Vegetationsphase des geschlossenen Systems.

Dieser Zwei-Phasen-Zyklus wiederholt sich im Laufe der Kupferschiefertransgression unter ständiger Zunahme des zugeführten Meerwassers. Die Begriffe „Überflutung“ und „Meeresbecken“ sind dabei nicht zu eng zu fassen. Es genügen untermeerische Schwellen, die die Strömungszyklen beider Gewässer voneinander trennen. Diese Strömungshindernisse werden von größeren Fluten von Zeit zu Zeit beseitigt und führen zu einem vorübergehenden Ausgleich.

In der ersten Phase wird Kohlenstoff vorwiegend in Karbonaten gebunden, in der Vegetationsphase in organischer Substanz. Es kommt dabei zum Aufbau zweier gänzlich verschiedener Lebensbereiche: Reduzierendes H_2S -Milieu mit CO_2 -Produktion am Meeresboden, dagegen intensive CO_2 -Assimilation und damit CO_2 -Verarmung in oberflächennahen Wasserbereichen. Bei der üppigen Vegetation überwiegt die Assimilation die bakterielle Zersetzung. Infolgedessen werden erhebliche Mengen Luft- CO_2 im Wasser gelöst. Die Konstanz der isotopischen Zusammensetzung des von außen nachgelieferten Gases bringt es mit sich, daß die aufgebauten pflanzlichen Gewebe ebenfalls annähernd konstante δC_O -Werte aufweisen. Sie werden in der Vegetationsphase wenig von dem im Wasser gelösten

CO₂ beeinflusst. An der Oberfläche ausgefallenes Karbonat wird vor Erreichen des Sedimentes bereits teilweise wieder aufgelöst, da es unter den veränderten Bedingungen nicht mehr stabil ist. Diese Auflösung kann mit einem kinetischen Fraktionierungseffekt verbunden sein, so daß CaCO₃ mit leichtem C und O eher aufgelöst wird als isotopisch schweres CaCO₃. BRADLEY (1948) schreibt der CaCO₃-Auflösung eine stabilisierende Wirkung auf eine vorhandene Wasserschichtung zu. Durch Veränderung der Lebensbedingungen infolge erneuter Meerwasserzufuhr oder beginnender Eindunstung, die jedoch noch nicht zur Ausfällung von CaSO₄ führt, kommt der CO₂-Kreislauf allmählich zum Erliegen. Der Gehalt an leichtem CO₂ im Wasser nimmt ab, und es fällt schweres Karbonat aus. Durch Ausfällung von Karbonat als unmittelbare Folge einer Meerwasserzufuhr wird das jeweilige Mischungsverhältnis Süßwasser zu Meerwasser in den C-Isotopen der Karbonate fixiert.

Versuchsweise wurde ein resultierender δC -Wert des Gesamtkohlenstoffs aus den anteiligen δC_K - und δC_O -Werten mit folgender Gleichung errechnet:

$$\delta C_{K+O} = (c_K \cdot \delta C_K^{13} + c_O \cdot \delta C_O^{13}) / (c_K + c_O).$$

δC_{K+O} kann als Rekonstruktion der Isotopenzusammensetzung des im Kupferschiefermeer gelösten Kohlendioxids gedeutet werden. Man erkennt aus dem Verlauf von δC_{K+O} , wie die CO₂-Bilanz über dem Kontakt durch Einsetzen der bakteriellen Reduktionstätigkeit sprunghaft zu leichten δC -Werten verschoben wird, um sich mit zunehmender Transgression dem Wert von marinem CO₂ asymptotisch zu nähern.

Für die Kupferschiefergenese bedeutsam ist das Auftreten von sehr leichten Karbonaten über Sedimentzonen hohen Gehalts an C_{org.} und Sulfidschwefels. Da das CO₂ biogener Herkunft nur einen Bruchteil des für die Karbonatfällung zur Verfügung stehenden Kohlendioxids ausmacht, sind keine extrem leichten Karbonate — wie bei CHENEY und JENSEN (1965) in Zusammenhang mit Vorkommen gediegenen Schwefels in Gipshüten beschrieben — zu erwarten. Bei den Profilen Z 23, P 292 und Ibbenbüren tritt über dem Liegenden des Kupferschiefers ein breites Maximum an C_{org.} auf. Das als Stoffwechselprodukt der sulfatreduzierenden Bakterien frei werdende CO₂ scheint teilweise in den darüberliegenden Karbonaten fixiert worden zu sein. Bei den Proben 2078/7 und 2078/8 des Profils P 292 ist besonders gut zu erkennen, wie über der C_{org.}-reichen Zone ein Maximum leichten Karbonatkohlenstoffs auftritt, während sonst hohe Karbonatgehalte wegen des Überwiegens mariner CO₂-Zufuhr durch hohe δC^{13} -Werte gekennzeichnet sind. Beim Profil Z 23 ist der Wechsel der isotopischen Zusammensetzung der Proben hohen Karbonatgehalts deutlich zu sehen: Unterhalb der kohlenstoffreichen Zone tritt ein Maximum des Karbonatgehalts mit besonders großem δC_K^{13} -Wert auf (2076/3), über dieser Zone sind bei ebenfalls hohem Karbonatgehalt wesentlich leichtere Karbonate zu finden (z. B. 2076/6). Bei dem Profil Linsburg wird über der Zone intensiver bakterieller Aktivität kein leichtes Karbonat beobachtet. Dies kann auf ein rasches Fortschreiten der Zechsteintransgression zurückzuführen sein, wobei die vermehrte Zufuhr von schwerem CO₂ den Einfluß des Kohlendioxids biogener Herkunft überwog. Es muß auch mit der Wirkung unbekannter Strömungsverhältnisse gerechnet werden, die die Ausfällung des

biogenen Kohlendioxids am Ort seiner Entstehung verhinderten. Die Metallführung (hoher Cu-Gehalt im Liegenden) und die in Abschnitt 3.2.2. aufgeführten δC - δO -Kriterien lassen für die paläogeographische Lage Linsburgs Küstennähe vermuten. Eine halbinselartige Landverbindung vom südlich gelegenen Festland nach Linsburg könnte an der nach Norden vorgeschobenen Landspitze durchaus merkliche Strömungseffekte zur Folge gehabt haben.

In den vorangehenden Ausführungen wurde bis jetzt nicht diskutiert, inwieweit die Karbonate durch Isotopenaustausch sekundär verändert worden sind. Viele Proben zeigen gut korrelierte δC - δO -Werte, was gegen Re- oder Umkristallisation mit Isotopenaustausch spricht. Auch die Tatsache, daß bei einigen Proben der Zustand eines — bezüglich Sulfatschwefel — geschlossenen Systems bis zur Probennahme konserviert wurde, kann zusätzlich als Anzeichen dafür gedeutet werden, daß dem Sediment an dieser Stelle epigenetisch keine Lösungen mehr zugeführt wurden. Bei den Proben Lieth 1606/1, Linsburg 1749/9 und Ibbenbüren treten besonders schwere „Restsulfate“ auf. Hier wurde offenbar sekundär wenig oder kein Pyrit oder Markasit oxidiert.

Die Proben des Werra Profils Albungen, Grube Gustav, fallen mit extrem leichten δC_K -Werten völlig aus dem Rahmen. Sekundäre Umwandlung ist zu vermuten, zumal, außer in den beiden unteren Proben, kein Schwefel gefunden wurde. Bei den Profilen Itterbeck und Hundelshausen zeigen die δC_K -Werte eindeutig den Trend zu marinen Werten, beim Profil Itterbeck laufen die δO_K -Werte diesem Trend entgegen, beim Profil Hundelshausen folgen die δO_K -Werte nur zögernd dem durch δC_K angezeigten Milieuwechsel. Hier handelt es sich um ein Oberflächenprofil, und Isotopenaustausch mit Süßwasser- CO_2 ist sehr wahrscheinlich. Beim Profil Ibbenbüren fällt auf, daß alle δO_K -Werte relativ leicht sind. Mit dem zitierten Z-Wert-Kriterium fallen deshalb über die Hälfte der Proben dieses Profils nicht in den marinen Bereich des δC - δO -Feldes. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung könnte eine paläogeographisch bedingte Beckenrandlage sein, wofür der hohe Buntmetallgehalt, insbesondere an Kupfer, spricht.

3.3. Gesamtbild

3.3.1. Die Fällung der Sulfide

Die Schwierigkeiten bei der Deutung der Differenz $D_p = \delta S_{\text{Pyrit}}^{34} - \delta S_{\text{Sulfide}}^{34}$ lassen erkennen, daß die bakterielle Sulfatreduktion im Kupferschiefermeer mit den einfachen Modellen des ideal offenen oder geschlossenen Systems nicht erklärt werden kann. Vollkommen geschlossene Systeme sind durch ihren begrenzten Sulfatvorrat gekennzeichnet. Die großen Mengen Sulfidschwefels können nicht aus dem Porenwassersulfat stammen. Auch der Schwefelgehalt der organischen Substanz ist für die Schwefelbilanz unbedeutend: Nimmt man einen Gehalt von 1% Schwefel in organischen Rückständen an, so erhält man bei einem mittleren Gehalt von 8% organischer Restsubstanz 0,08% Schwefel organischer Herkunft, ein Betrag, der viel zu gering ist, um den Sulfidschwefelgehalt (1—5%) merklich zu beeinflussen. Untersuchungen von HARRISSON et al. (1958) haben ergeben, daß $\delta S(\text{Org.}) \approx \delta S(\text{Pyrit})$.

Ideal offen kann das System ebenfalls nicht gewesen sein. Der ständige Zustrom von sauerstoffreichem Wasser hätte die Ausbreitung eines weitreichenden

H₂S-Milieus verhindert. Auch die Stabilität der reduzierenden Bedingungen spricht gegen ein offenes System. Das zeigt der Verlauf von δS^{34} (Sulfid) bei dem Profil Ibbenbüren. Trotz der sehr großen Schwankungen des Gehalts an Metallen, organischen und karbonatischen Kohlenstoffs und vor allem des Dolomit-Kalzit-Verhältnisses in den unteren Profilproben bleibt die Fraktionierung zwischen Sulfat und Sulfid annähernd konstant. Aus der Konstanz des Fraktionierungsbetrages kann für die Bakterien auf gleichbleibende Lebensbedingungen geschlossen werden. Die bakterielle Tätigkeit muß sich folglich in Bereichen abgespielt haben, die von Oberflächeneinflüssen weitgehend geschützt waren. Als Ort der bakteriellen Reduktion kommen der Stillwasserbereich über dem Sediment und das Sediment selbst in Frage. Beide Vorstellungen haben eine Reihe von Vor- und Nachteilen, die nachfolgend diskutiert werden sollen.

1. Metallfällung im abgeschlossenen Stillwasserbereich. Mit der Vorstellung eines von der marinen Sulfatzufuhr abgetrennten Wasserbereichs über dem Sediment, in dem sich nach Verbrauch des im Wasser gelösten Sauerstoffs euxinische Bedingungen einstellen, können zwanglos die Ergebnisse der S-Isotopenanalyse des Sulfats und der nacheinander ausgefällten Sulfide erklärt werden. Schätzt man die Höhe der Wassersäule normalen Meerwassers (Sulfatschwefelgehalt etwa 0,1%), die zur Bildung der Sulfide des Kupferschiefers nötig wäre, so ergibt sich die Größenordnung von etwa 100 m, ein durchaus plausibler Wert. Hierbei wurden Mittelwerte der Anreicherung von S³⁴ in Sulfaten und Sulfiden, wie sie beim Profil Ibbenbüren beobachtet werden können, mitbenutzt. Bei diesem Profil steigen die Sulfid- δ -Werte systematisch von etwa -33 auf -18 ‰, desgleichen die Sulfat- δ -Werte von $+10$ auf $+19$ ‰. Dieser Verlauf der δ -Werte ist am einfachsten mit einem lokal begrenzten Becken zu erklären, das sich erst während der Ablagerung des Kupferschiefers herausbildete. Mit der bei der C-Isotopenanalyse der Karbonate beschriebenen Verschiebung des C-Isotopenverhältnisses infolge fortschreitender Transgression kann diese Anreicherung von S³⁴ und O¹⁸ nicht verglichen werden, da das mit dem Süßwasser zugeführte Sulfat bezüglich seiner isotopischen Zusammensetzung je nach Einzugsgebiet der Zuflüsse in weiten Bereichen schwanken kann. Eine Änderung der Sedimentbildungsgeschwindigkeit könnte ebenfalls eine Zunahme von S³⁴ in Sulfaten und Sulfiden bewirken. Der Wasseraustausch mit dem Sediment wird durch schnellere Sedimentation erschwert. Infolgedessen sind die Voraussetzungen für ein geschlossenes System schneller erfüllt als bei langsamer Sedimentation.

Der Metallreichtum im Kupferschiefer und das Verhältnis der Metallgehalte zueinander können mit dem sich aus der zuvor angeführten Überschlagsrechnung ergebenden Wasservolumen nicht mit dem einmaligen Zufluß von im Metallgehalt „normalen“ Meerwasser erklärt werden. Es muß folglich noch während der Sedimentation dem Becken weiterhin „metallreiches“ Wasser zugeführt worden sein.

Neben der Zufuhr durch kontinentale Gewässer ist auch an eine selektive Mobilisation des Metallgehaltes des Untergrundes während der Transgression zu denken. Eine Metallherkunft aus dem Stoffbestand des Transgressionsgebiets ist gut mit der Vorstellung der Geschlossenheit des Systems bezüglich mariner Sulfatzufuhr zu vereinen. Mobilisierungsprozesse im abgeschlossenen Becken sind darüber hinaus als spezielle Folgen der Transgression anzusehen, was die allgemeine Vorstellung bestätigt, daß die Kupferschiefervererzung ein „unmittelbares

Transgressionsphänomen“ ist. Die wechselseitigen Beziehungen zwischen δC_K , δC_O und δS konnten nur im Bereich des Kupferschiefers beobachtet werden. Im Hangenden verläuft die Anreicherung von C^{13} in den Karbonaten als Folge der Zunahme des marinen Einflusses statistisch monoton. Während in der Vererzungszone mehrere Anzeichen für eine schubweise Überflutung sprechen, kann darüber nur ein allmähliches Auffüllen des inzwischen vollständig überfluteten Beckens beobachtet werden.

Die Deutung der für den Kupferschiefer typischen Metallabfolge — Cu, (Ag), Pb, Zn — (RICHTER, 1941; MESSNER, 1955; KNITZSCHKE, 1965; WEDEPOHL, 1964), die bei den in dieser Arbeit untersuchten Profilen nicht gut erkennbar ist, ist auch angesichts der Notwendigkeit fortwährender Metallzufuhr während der Sedimentbildung möglich. Werden dem bezüglich Sulfatschwefelgehalt als geschlossen anzunehmenden System ständig metallreiche Lösungen gleicher Zusammensetzung zugeführt, was man in erster Näherung annehmen muß, so sind jedoch spezielle Annahmen über den zeitlichen Ablauf der Transgression und das Einstellen der euxinischen Bedingungen notwendig. Mit der Vorstellung eines sich landeinwärts ausdehnenden Beckens kann die beobachtete vertikale und horizontale Zonalität der Metallführung in Teilbecken (Mansfeld, Richelsdorf) und das Auftreten von Kupfer vorwiegend in den Liegendbereichen des Sediments erklärt werden. Die Erstausfällung von Cu als Folge langsam einsetzender H_2S -Produktion ist verständlich. Wenn es an der gleichen Stelle zu einem späteren Zeitpunkt zur Ausfällung von Pb und Zn kam, dann muß das dem System zugleich zugeführte Cu bereits selektiv auf dem Transportweg ausgefällt worden sein. Dies könnte etwa dadurch geschehen sein, daß das zuerst marin überflutete Becken sich landeinwärts ausdehnte und die Zone Wasser unter euxinischen Bedingungen in geschützter Tiefe dieser Überflutung folgte. Die Abtrennung von mariner Sulfatzufuhr muß dabei keineswegs vollständig gewesen sein. Es genügt, daß im Mittel mehr Sulfid gefällt wurde, als an Sulfat nachgeliefert werden konnte, d.h., die Metallzufuhr mußte die Sulfatzufuhr überwiegen.

Im Rahmen der Diskussion der Metallfällung im Wasserbereich über dem Sediment muß auch noch die Metallzufuhr aus normalem Meerwasser ohne zusätzliche kontinentale Zuflüsse erörtert werden. Die Größenordnung von 0,1% Cu-Gehalt nordwestdeutscher Kupferschiefervorkommen könnte nur bei Annahme einer 100 m hohen Wassersäule von normalem Meerwasser unter euxinischen Bedingungen annähernd erreicht werden, wenn diese Wassersäule einmal jährlich ausgewechselt wird (Modellrechnungen siehe: WEDEPOHL, 1962). Der Vorstellung eines jährlichen Wechsels der Meerwasserfüllung des Beckens widerspricht das Ergebnis der Sulfatschwefeluntersuchung, die wegen der monotonen Anreicherung von S^{34} im verbleibenden Sulfat eine einmalige oder später nur noch episodische Zufuhr marinen Wassers nahelegt. Außerdem ist das Verhältnis der Metallgehalte zueinander mit der Fällung aus normalem Meerwasser im Widerspruch. Das Verhältnis Pb-Gehalt zu Cu-Gehalt ist in normalem Meerwasser im Mittel kleiner als 0,1 (s. oben zitierte Modellrechnungen). Das Verhältnis dieser Metalle im über das Verbreitungsgebiet gemittelten Kupferschiefer ist jedoch sehr viel größer als 1. Es ist schwer verständlich, wie es zu einer selektiven Anreicherung des Bleis im Sediment gekommen sein könnte, wo doch die Fällungswahrscheinlichkeit für Kupfer wegen seiner im Vergleich zu Blei geringeren Löslichkeit im H_2S -Milieu

wesentlich größer ist. Darüber hinaus würde ein derart häufiger Wasserwechsel (1mal jährlich) die Einstellung gleichbleibender euxinischer Bedingungen sehr erschwert haben. Bei der Metallzufuhr durch nichtmarine Zuflüsse sind wesentlich weniger „effektive“ Wasserwechsel notwendig, da die Löslichkeit natürlich vorkommender Cu-Verbindungen mehr als den 10fachen Cu-Gehalt, bezogen auf den Cu-Gehalt des Meerwassers, in echter Lösung zuläßt. Darüber hinaus wäre Transport in Adsorption an Tonminerale denkbar.

2. Metallfällung im Sediment. Auch bei einer Metallfällung im Sediment muß über dem Sediment ein lokal begrenztes Wasserreservoir vorausgesetzt werden, dessen Sulfatgehalt allmählich in den Sulfiden des Sediments fixiert wird. Es ergeben sich deshalb auch die gleichen Notwendigkeiten bezüglich Nachlieferung der Metalle, wie sie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurden.

Bei einer H_2S -Produktion im Sediment ergibt sich zwanglos der Übergang vom offenen zum geschlossenen System als Folge wachsender Sedimentmächtigkeit und damit verringerter Durchlässigkeit für sulfat- und metallreiches Wasser. Nach Ablagerung einer genügend undurchlässigen Sedimentschicht kam es innerhalb des Sediments mit großer Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung eines vollkommen geschlossenen Systems. Hierfür sind die sehr schweren Restsulfate typisch (+12 bis +26‰ wurden beobachtet). Nach dem in Abschnitt 3.1.2.1. beschriebenen Modell des geschlossenen Systems sind zwar mit Abnahme des Sulfatgehalts noch wesentlich schwerere Restsulfate zu erwarten, es ist jedoch fraglich, ob diese geringen Mengen analytisch erfolgreich erfaßt werden können. Außerdem ist Zufluß von normalem Meerwasser oder besonders leichtem Sulfat nach der Sedimentation ebensowenig auszuschließen wie Sulfidoxidation während oder nach der Probennahme. THODE et al. (1960) und KAPLAN et al. (1963) deuten die Unvollständigkeit der Sulfatreduktion in großen Sedimenttiefen als Folge eintretenden Nahrungsmangels der Bakterien, können jedoch auch partielle Pyritoxidation, wofür unter anderem leichte Sulfate (relativ zu der angenommenen S^{34} -Anreicherung) sprechen, nicht ausschließen.

Ein Befund der C-Isotopenanalyse kann ohne Schwierigkeiten mit bakterieller Reduktion und Metallfällung im Sediment erklärt werden: Maxima des Karbonatgehaltes sind unterhalb der C_{org} -reichen und metallführenden Sedimentzone durch C^{13} -reichen Kohlenstoff mariner Herkunft gekennzeichnet, darüber durch besonders leichten Kohlenstoff. Dieser charakteristische Wechsel im C^{13} -Gehalt kann auf den Einfluß leichten Kohlendioxids biogenen Ursprungs zurückgeführt werden. Da das biogen beeinflusste Karbonat erst über der Reduktionszone zur Ablagerung gelangte, muß ein spezieller Mechanismus angenommen werden, um die räumliche Trennung der leichten Karbonate von dem Ort der Entstehung leichten Kohlendioxids zu erklären. Das durch Stoffwechselprozesse der Bakterien freigesetzte CO_2 konnte offenbar die Sedimentbereiche intensiver bakterieller Reduktion leicht verlassen, da zu diesem Zeitpunkt die Verbindung zwischen Sediment und freiem Wasser für gasförmige und im Wasser gelöste Stoffe (Metall- und Sulfatzufuhr) offen war, nicht jedoch für feste Stoffe. Nach Ausfällung im oberflächennahen Wasser konnte das leichte Karbonat infolgedessen erst über der Reduktionszone sedimentiert werden.

Die Deutung der Maxima leichter Karbonate als Folge der bakteriellen Tätigkeit in der horizontgleichen Sedimentzone bereitet erhebliche Schwierigkeiten.

Natürlich ist auch hier eine intensive bakterielle Tätigkeit denkbar, bei der viel leichtes CO_2 freigesetzt wurde. Da dem System keine weiteren Metalle zugeführt wurden, konnten keine Sulfide gefällt werden, die den entstandenen Schwefelwasserstoff fixieren konnten. Der Annahme intensiver H_2S -Produktion widerspricht die Beobachtung, daß in den in Frage kommenden Sedimentbereichen heute sehr wenig organischer Kohlenstoff gefunden wird und daß keineswegs eine besonders große Anreicherung von S^{34} in den Restsulfaten, wie beim Entzug von viel, leichtem Sulfidschwefel zu erwarten wäre, zu erkennen ist. Ob dieser Sulfidschwefel tatsächlich dem Gesamtsystem in Form von H_2S entzogen worden ist, kann nicht ohne weitere Annahmen bewiesen werden, da auch an einen internen Schwefelkreislauf im Wasser zu denken ist. Durch bakterielle Reduktion erzeugter Schwefelwasserstoff könnte in sauerstoffhaltigem Wasser oxidiert und so dem System wieder als Sulfat zugeführt worden sein. Gegen intensive H_2S -Produktion unter Freisetzung großer Mengen leichten, biogenen Kohlendioxids sprechen auch die δS -Werte der nichtpyritischen Sulfide: Sie sind keineswegs relativ schwer, wie bei Annahme einer großen Reduktionsrate (vgl. Abschnitt 3.1.2.1.) zu erwarten wäre. Bei den δS -Werten der Pyrite fällt auf, daß die Proben mit leichten Karbonaten stets besonders leichte Pyrit-Sulfide haben und die Differenz D_p (vgl. Abschnitt 3.1.2.2.) ebenfalls besonders groß und stets negativ ist. Aus diesem Befund kann auf — nicht näher erklärbare — Eigentümlichkeiten des H_2S -Milieus in der Spätphase der Transgression geschlossen werden, womit auch ein kausaler Zusammenhang zwischen leichten Karbonaten und leichten Pyrit-Sulfiden gegeben sein könnte.

Bei der Annahme der Metallfällung im (unverfestigten) Sediment bereitet die Metallzufuhr und die Erklärung der vertikalen Metallabfolge in Sedimentmächtigkeiten von ≤ 30 cm erhebliche Schwierigkeiten. Bei Beschränkung des reduzierenden Milieus auf das Sediment und den sich unmittelbar anschließenden Wasserbereich, womit wegen des Fehlens einer Bodenfauna im Kupferschiefermeer gerechnet werden muß, ist ein ständiger Wasserumlauf notwendig. Nur durch sehr häufigen Wasserwechsel könnte der Metallgehalt des lokal begrenzten Wasserreservoirs in das Sediment gelangen. Diese Annahme ist mit der Einstellung lange wäherender euxinischer Bedingungen unvereinbar.

Die für den Kupferschiefer typische horizontale Feinschichtung kann auch bei einer Vererzung im Sediment erhalten worden sein. Wenn der vorwiegend in den bituminös-tonigen Schichten bakteriell reduzierte Schwefelwasserstoff sofort nach seiner Entstehung an der gleichen Stelle ausgefällt wurde, blieb dadurch die Schichtstruktur unverändert. Es ist jedoch fraglich, wie genügend sulfat- und metallreiches Wasser angesichts der geringen Durchlässigkeit des bituminösen Sediments an den durch die Position der C_{org} -reichen Schichten vorgegebenen Ort der Reduktion und Metallfällung gelangen konnte. Kaum zu erklären ist bei diesem Modell die charakteristische Abfolge der Metalle. Sie kann zwanglos mit einer allmählichen Änderung der Fällungsbedingungen (z. B. Ansteigen des H_2S -Gehaltes) innerhalb eines größeren Wasservolumens verstanden werden.

3.3.2. Beziehungen zwischen S- und C-Analyse

Bei allen Profilen ergaben sich gut erkennbare Zusammenhänge zwischen Kohlenstoff- und Schwefelgehalten und den Isotopenverteilungen dieser Elemente. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, hat hoher Gehalt an organischem Kohlenstoff

einen hohen Gehalt an (Sulfid-)Schwefel zur Folge. Dieser Zusammenhang ist bei bakterieller Reduktion zu vermuten, obwohl über den für die Bakterien verwertbaren Anteil der organischen Substanz nichts gesagt werden kann. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dieser Anteil bei gleichbleibenden biologischen Verhältnissen ein konstanter Bruchteil des heutigen C-Gehaltes gewesen ist.

Extrem leichter Sulfidschwefel tritt stets zusammen mit niedrigen Gehalten an S und C_{org} auf. Als Metall findet sich in diesen Fällen oft Cu und häufig die Kombination (Cu + Fe), z. B. Linsburg 1749/3, 4. Umgekehrt sind Maxima des Metallgehalts an Zn bzw. der Kombination (Zn + Pb) durch relativ schweren Sulfidschwefel und hohe Gehalte an C_{org} gekennzeichnet. Die geochemische Verwandtschaft dieser Metalle zeigt sich auch in der Isotopenzusammensetzung ihrer Sulfide. Die für den Kupferschiefer typische Metallfolge (KNITZSCHKE, 1965) Cu-Pb-Zn konnte bei keinem Profil beobachtet werden. Das mag mit der Lage der Profile zur Paläogeographie zusammenhängen. Die Metallgehalte der untersuchten Proben können nur mit dem unregelmäßig schwankenden Kohlenstoffgehalt korreliert werden.

Angesichts unserer geringen Kenntnisse über Einzelheiten der bakteriellen Reduktion ist eine Interpretation der unterschiedlichen Fraktionierungsbeträge schwierig. Die großen Fraktionierungsbeträge bei geringem Kohlenstoffgehalt können als Folge von Nahrungsmangel der Bakterien in Übereinstimmung mit den Experimenten von FEELY und KULP (1957) gedeutet werden. Unter der Annahme konstanter Sedimentationsgeschwindigkeit ist aus den Proben mit hohem Schwefelgehalt auf eine große Reduktionsrate (gemessen in mg H_2S pro Zeiteinheit) zu schließen. Große H_2S -Produktion sollte nach HARRISON und THODE (1957) und KAPLAN und RITTENBERG (1964) zur Verringerung des Fraktionierungsbetrages Sulfat-Sulfid führen, was den hier gemachten Beobachtungen entspricht. Der entscheidende Faktor der bakteriellen Reduktion scheint der Gehalt an C_{org} des Sediments gewesen zu sein. Er bestimmt die Reduktionsrate, damit die Größe des Fraktionierungsbetrages, und den H_2S -Gehalt des Wassers. Die beschriebenen Beobachtungen sind in Einklang mit der Vorstellung, daß die Metalle in der Reihenfolge Fe, Cu, Pb und Zn gemäß der Löslichkeit ihrer Sulfide ausgefallen sind.

Nach theoretischen Untersuchungen von SAKAI (1968) über die isotopischen Eigenschaften von Schwefelverbindungen in erzbildenden Prozessen kann die Korrelation hoher Schwefelgehalt der nichtpyritischen Sulfide, geringe Fraktionierung Sulfat-Sulfid auch mit physiko-chemischen Argumenten begründet werden. SAKAI gibt für die Isotopenzusammensetzung eines Sulfides, das im Gleichgewicht mit der S^{2-} -führenden Lösung gefällt wird, folgende Gleichung an:

$$\delta S(\text{Sulfid}) = \delta \bar{S}(H_2S \text{ gelöst}) + 1000/(1 + R) \cdot \ln \alpha_{\text{Sulfid}}^{H_2S \text{ gelöst}}(T, \text{pH}) \quad (1)$$

$\delta S(\text{Sulfat})$ hängt von der Temperatur, dem pH und dem Ausgangsisotopenverhältnis $\delta \bar{S}$ des H_2S der Lösung sowie von dem Verhältnis R von gefällttem zu noch in Lösung befindlichem Schwefel ab. $\delta \bar{S}(H_2S \text{ gelöst})$ setzt sich additiv aus den anteiligen δS -Werten des gasförmigen Schwefelwasserstoffs und seiner Dissoziationsprodukte zusammen:

$$\delta \bar{S}(H_2S \text{ gelöst}) = c_1 \cdot \delta S(H_2S) + c_2 \cdot \delta S(HS^-) + c_3 \cdot \delta S(S^{2-}) \quad (2)$$

mit $c_1 = c(H_2S)$, $c_2 = c(HS^-)$, $c_3 = c(S^{2-})$

Das Verhältnis der Dissoziationsprodukte zueinander und ihr δS -Wert sind pH-abhängig, während $\delta \bar{S}(\text{H}_2\text{S} \text{ gelöst})$ konstant bleibt, solange das System bezüglich Schwefel geschlossen ist. Bei einem teilweise geschlossenen System und durch die stark schwankende H_2S -Produktion variierenden pH sind die Änderungen der sich aus den Gln. (1) und (2) ergebenden Fraktionierungsfaktoren schwer abzuschätzen. Nur der Einfluß des Faktors $1/(1+R)$ kann leicht überschlagen werden. Hält man an der Vorstellung fest, daß der Pyrit aus dem weniger geschlossenen System gefällt wurde, dann sollte sich bei einer konstanten Reduktionsrate und einem großen Eisenangebot ein großer Zahlenwert für R ergeben, d. h. $\delta S(\text{Pyrit}) \approx \delta \bar{S}(\text{H}_2\text{S} \text{ gelöst})$. Wenn das sukzessive Ausfällen der Buntmetallsulfide mit dem langsamen Anstieg des H_2S -Gehalts korreliert wird, sollten sich bei diesem Prozeß im Mittel kleinere Werte für R ergeben. Das würde unter sonst gleichen Bedingungen bedeuten, daß $\delta S(\text{nichtpyr. Sulfide})$ größer wird als $\delta S(\text{Pyrit})$.

3.3.3. Die Kupferschiefergenese

Eine Vielzahl von Meßergebnissen der vorliegenden Untersuchung spricht für syngenetische Ausfällung der Metalle des Kupferschiefers im von sulfatreduzierenden Bakterien erzeugten H_2S -Milieu. Die Beweisführung einer derartigen Deutung der Kupferschiefergenese soll in zwei Schritten erfolgen.

1. Welche Befunde sind kennzeichnend für bakterielle Sulfatreduktion?
2. Welche Befunde weisen die Kupferschiefervererzung als syngenetisch aus?

Als das entscheidende Argument für die bakterielle Sulfatreduktion dürfte zweifellos die Lage der δS -Werte der Sulfide anzusehen sein. Die Sulfide sind im Mittel sehr leicht (-30 bis -35‰) und schwanken in ihrer Isotopenzusammensetzung in weiten Grenzen (-4 bis -44‰). Schwefel magmatischen Ursprungs ist durch δS -Werte um 0‰ und sehr kleine Schwankungen um diesen Bezugswert gekennzeichnet (JENSEN, 1967).

Von ähnlicher Bedeutung sind die trotz unvollständiger Trennung erfolgreich gemessenen Fraktionierungsunterschiede Sulfat-Sulfid zwischen den verschiedenen Schwefelmineralien. Gruppiert man die untersuchten Sulfide nach dem Grad der Anreicherung von S^{34} , so ergibt sich folgende Reihenfolge: Die schwersten Sulfide wurden bei Zn und Pb beobachtet, es folgen die Cu- und Cu-Fe-Sulfide, während Pyrit fast stets am leichtesten ist. Diese Fraktionierungsunterschiede können mit der sukzessiven Fällung von Pyrit und Buntmetallsulfiden im zunehmend geschlossenen System erklärt werden. Infolge ständigen Überwiegens der Metallionenkonzentration über die H_2S -Produktion kommt es zu keiner isotopischen Selektion des Sulfidschwefels. Der von den Bakterien erzeugte Schwefelwasserstoff wird quantitativ gefällt. Die Reihenfolge steigenden S^{34} -Gehalts ist bei Sulfidmineralen gemeinsamen hydrothermalen Ursprungs gerade umgekehrt (GAVELIN et al., 1960; FRIEDRICH et al., 1964; SAKAI, 1968): Bleiglanz und Kupferkies sind am leichtesten, Zinkblende und Pyrit am schwersten. Bakterielle Tätigkeit ging bisweilen einer hydrothermalen Vererzung voraus (CHENEY und LANGE, 1967), kann jedoch im allgemeinen die energetisch bedingten Fraktionierungseffekte nicht vollständig ausgleichen oder gar umkehren. Die Fraktionierungsfolge schwerer Pyrit—leichter Bleiglanz wird sich immer

dann einstellen, wenn in einer wäßrigen Lösung einer hohen H_2S -Konzentration eine geringe Konzentration verschiedener Metalle gegenübersteht, so daß es zu einer (bezüglich der S-Isotope) selektiven Sulfidfällung kommt.

Die schweren Restsulfate ($+11\text{‰} \leq \delta S \leq +26\text{‰}$) sind ein zusätzlicher Hinweis auf bakterielle Sulfatreduktion im in der Spätphase vollkommen geschlossenen System. Weiterführende Schlüsse auf die Kupferschiefergenese sind aus der Existenz der Restsulfate und deren δS -Werte nicht zu ziehen. Sie könnten auch ein Relikt bakterieller Tätigkeit vor oder nach einer hydrothermalen Erzzufuhr sein. Darüber hinaus kann es epigenetisch leicht zur Teilmobilisation der Sulfate längs Klüften kommen, so daß deren horizontspezifische Eigenschaften verwischt werden. Zur Abschätzung des im geschlossenen System noch reduzierten Bruchteils des mit dem Porenwasser eingeschlossenen Sulfats sind die Sulfat- δS -Werte zu ungenau. An dieser Tatsache ändert auch die durch die Sulfatsauerstoffisotopenanalyse gelungene Trennung des Anteils von sekundär aufoxidierten Sulfid von dem heute vorliegenden Mischsulfat nichts.

Die Annahme einer syngenetischen Vererzung wird durch die Ergebnisse der C-Isotopenuntersuchung nahegelegt. Der Trend zu schweren Karbonaten mit wachsender Mächtigkeit des Profils bestätigt zunächst die Zunahme des marinen Einflusses im Kupferschiefermeer. Zwischenzeitliche Verlandungen und sonstige Anzeichen einer bewegten Küstenlinie, wie von EISENHUTH und KAUTZSCH (1954) beschriebene Trockenrisse, sowie wechselnde Süßwasserzufuhr lassen lokal begrenzte Unterbrechungen der sonst stetig zunehmenden Überflutung erkennen. In diesem Rahmen zeichnet sich der Einfluß intensiver bakterieller Tätigkeit auf die Isotopenzusammensetzung der Karbonate und die Gesamtkohlenstoffbilanz ab. Die Zufuhr biogenen Kohlendioxids ergibt Maxima leichten Karbonats über der C_{org} -reichen Sedimentzone, die Kohlenstoffisotopenbilanz ist im gesamten Bereich der Kupferzone der untersuchten Profile durch sehr leichten Gesamtkohlenstoff geprägt. Das durch die S-Isotopenmessungen und die Korrelationen zwischen S- und C-Isotopen fixierte Bild eines stabilen Reduktionsmilieus ist nur mit der Vorstellung einer langfristigen Erhaltung der euxinischen Bedingungen vereinbar. Die Wechsellagerung und Feinschichtung des Sediments kann durch periodische Milieuänderungen, z.B. durch jahreszeitliche Schwankungen, verursacht worden sein.

Abgesehen von der Zirkulation Zechsteinsulfat-haltiger Lösungen konnten keine Anzeichen einer epigenetischen Metallzufuhr, die das eng verknüpfte „Kausalgefüge“ völlig verändert hätte und makroskopisch auf die Erhaltung der für den Kupferschiefer typischen Wechsellagerung von bituminös-tonigen und karbonatreichen Schichten nicht ohne Einfluß gewesen wäre, beobachtet werden. Die petrographisch oft erkennbare Weiträumigkeit der Effekte, wie Horizontbeständigkeit der Schichtung und Metallführung, findet ihre Ergänzung in der stratigraphischen Konstanz der Isotopenverhältnisse von Schwefel und Kohlenstoff.

Die vorliegenden Isotopenanalysen ergeben über die Vorstellung einer syngenetischen Vererzung hinaus keine weiteren Erkenntnisse über die Herkunft der Metalle. Alle hier diskutierten Einzelheiten der Sulfatfällung gehen davon aus, daß die Buntmetalle bereits in gelöster Form vorhanden waren und gemäß der Löslichkeit ihrer Sulfide, oder allgemeiner ihrer Affinität zum Schwefel, nacheinander ausfielen. Die Bedeutung des H_2S -Gehalts im Meerwasser für die Aus-

fällung der verschiedenen Metalle wird durch Ergebnisse der Isotopenanalyse unterstrichen. Sie gestattet es, diesen wichtigen Parameter durch Rekonstruktion der Reduktionsrate abzuschätzen. So ergibt sich erneut aus dem großen Fraktionierungsbetrag und dem Schluß auf eine darauf zurückzuführende geringe Reduktionsrate ($\approx \text{H}_2\text{S}$ -Angebot), daß Cu — nach Pyrit — wegen seiner kleinen Löslichkeit zuerst ausgefallen sein muß.

Einige wichtige Fragen der Metallherkunft konnten mangels geeigneten Probenmaterials nicht bearbeitet werden. Dazu ist unter anderem eine eingehendere Untersuchung und Gegenüberstellung von zusammenhängenden Profilen aus küstennahen und küstenfernen Lokalitäten zu rechnen. Nach unserer heutigen Kenntnis der Paläogeographie des Kupferschieferbeckens ist bei allen in dieser Arbeit untersuchten Profilen (einschließlich Linsburgs) eine küstennahe Lage zu vermuten. Die wenigen Proben aus dem küstenfernen Gebiet (Lieth, Kallmoor) haben angesichts der innerhalb eines Profils zu erwartenden Schwankungen aller Isotopenverhältnisse als Einzelproben wenig Aussagewert.

Sehr interessante Ergebnisse sind aus der Untersuchung eines Profils im Gebiet der „Roten Fäule“ zu erwarten. Die Kohlenstoffisotopenanalyse sollte quantitative Aussagen über die Frage der Zufuhr sauerstoffreicher Süßwässer, die lokal die Ausbildung des H_2S -Milieus verhinderten, ergeben.

Zusammenfassung

An einer Reihe von Einzelproben und mehreren Profilen westeuropäischer Kupferschiefervorkommen wurden die Isotopenverhältnisse der stabilen Isotope von Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff bestimmt. Von den Schwefelmineralen konnten mehr oder weniger vollkommen getrennt analysiert werden: Gips, nicht-pyritische Sulfide und Pyrit. $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ -Verhältnisse wurden an Karbonaten und organischem Kohlenstoff gemessen. Die Sauerstoffisotopenanalyse beschränkte sich auf Karbonat- und Sulfatsauerstoff. Außerdem wurden die Gehalte an CO_2 , C und S in allen 106 Proben und die Metallgehalte an Fe, Cu, Zn und Pb in einem Teil der Profilproben quantitativ ermittelt.

Die Bedeutung der Sulfatsauerstoffisotopenanalyse für die genetische Deutung des Kupferschiefers ist gering. In Kombination mit der S-Isotopenanalyse der Sulfate konnten primäre Restsulfate von sekundär aufoxidierten Sulfiden unterschieden werden. Die Ergebnisse der C- und S-Isotopenanalyse für sich und die Korrelationen zwischen den Meßwerten lassen Einzelheiten der bakteriellen Sulfatreduktion erkennen. Für die Fällung der Metallsulfide im bakteriell erzeugten H_2S -Milieu sprechen die sehr leichten Sulfide (δS^{34} im Mittel -30 bis -35‰), die große Streuung der Sulfid- δ -Werte (-4 bis -44‰) und schwere „Restsulfate“ ($+11$ bis $+26\text{‰}$) des geschlossenen Systems. Die für hydrothermale Lagerstätten typischen Fraktionierungsunterschiede zwischen den verschiedenen Sulfidmineralen — Pyrit $>$ Zinkblende $>$ Kupferkies $>$ Bleiglanz ist die Reihenfolge der S^{34} -Anreicherung — konnte nicht beobachtet werden. Bei einem Großteil der Proben war Pyrit das isotopisch leichteste Sulfid und die (nicht getrennte) Kombination Zinkblende und Bleiglanz am schwersten. Diese Folge der δS^{34} -Werte ist nur mit der Vorstellung einer sukzessiven Fällung der Metalle mit steigender bakterieller H_2S -Produktion vereinbar. In einer derartigen

Reihenfolge der S^{34} -Anreicherung zeigt sich zugleich der Übergang von einem (bezüglich Sulfatzufuhr) offenen zu einem geschlossenen System.

Als Ort der bakteriellen Reduktion und Metallfällung werden alternativ Stillwasserbereiche und das unverfestigte Sediment diskutiert. Bei Annahme der Metallfällung aus einem lokal begrenzten Wasserreservoir können zwanglos die Beobachtungen anderer Autoren über die vertikale Metallabfolge (Vertikalzoning, z. B. RICHTER, 1941; MESSER, 1955; KNITZSCHKE, 1965; WEDEPOHL, 1964) und die hier gefundene Anreicherung von S^{34} in den zuletzt ausgefällten Sulfiden erklärt werden.

Für eine Metallfällung im Sediment spricht ein spezieller Befund der C-Isotopenanalyse: Maxima des Karbonatgehaltes sind unterhalb der C_{org} -reichen und metallführenden Sedimentzone durch C^{13} -reichen Kohlenstoff marinen Ursprungs gekennzeichnet, darüber durch leichten Kohlenstoff. Dieser charakteristische Wechsel im C^{13} -Gehalt ist auf den Einfluß leichten Kohlendioxids biogener Herkunft zurückzuführen. Bei einer H_2S -Produktion im Sediment ergibt sich zwanglos der Übergang vom offenen zum geschlossenen System als Folge wachsender Sedimentmächtigkeit und damit verringerter Durchlässigkeit für sulfat- und metallreiches Wasser. Es muß auch bei diesem Modell ein begrenztes Wasserreservoir vorausgesetzt werden, dessen Sulfat- und Metallgehalt allmählich im Sediment fixiert wird. Bei einer Metallfällung im Sediment bereiten die Metallzufuhr und die Erklärung der Metallabfolge erhebliche Schwierigkeiten. Vor allem der häufige Wasserwechsel zum Transport von sulfat- und metallreichem Wasser in das bituminöse Sediment ist mit der Vorstellung lange vorherrschender, euxinischer Bedingungen schwer verträglich.

Die Annahme einer syngenetischen Vererzung wird durch die Ergebnisse der C-Isotopenanalyse bestätigt. Der Trend zu schweren Karbonaten mit wachsender Mächtigkeit der Profile kann als Zunahme des marinen Einflusses im Kupferschiefermeer gedeutet werden. Dieser Trend ist nur im Bereich des Kupferschiefersedimentes durch das Auftreten leichter Karbonate mehrere Male unterbrochen. Im Hangenden verläuft die Anreicherung von C^{13} statistisch monoton. Wenn man von der im vorangehenden Absatz besprochenen lokalen Trennung von leichten Karbonaten und Zonen hohen Metallgehaltes innerhalb des Kupferschiefers absieht, so kann das Auftreten von leichten Karbonaten nur als Folge gleichzeitiger bakterieller Tätigkeit gedeutet werden. Es ist schwer vorstellbar, wie etwa epigenetisch zugeführte Metallösungen diese Eigentümlichkeiten der Karbonat-C-Isotopenverteilung — und damit der Gesamtkohlenstoffbilanz — bewirkt haben könnten. Die wechselseitige Beeinflussung von karbonatischem und organischem Kohlenstoff bezüglich Gehalt und Isotopenverhältnissen spricht für konkurrierende Prozesse der C-Fixierung in Karbonaten und organischer Substanz und S-Fixierung in Sulfiden während der Bildung des Sediments.

Herrn Prof. Dr. K. H. WEDEPOHL danke ich für die Stellung des Themas, Überlassung des Probenmaterials und für sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit. Meinen Dank möchte ich auch allen Mitarbeitern der mineralogischen Anstalten und des Zentrallabors aussprechen, die mich durch vielerlei Anregungen und Diskussionsbereitschaft unterstützt haben. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch die Einrichtung des Zentrallabors für Geochemie der Isotope an der Universität Göttingen ermöglicht.

Literatur

- ALLEN, P., and M. L. KEITH: Carbon isotope ratios and paleosalinities of Purbeck-Wealdon Carbonates. *Nature* **208**, 1278—1280 (1965).
- AULT, W. U., and J. L. KULP: Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **16**, 201—235 (1959).
- BRADLEY, W. H.: Limnology and the eocene lakes in the Rocky Mountain Region. *Bull. Geol. Soc. Am.* **59**, 635—648 (1948).
- CHENEY, E. S., and M. L. JENSEN: Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 1331—1346 (1965).
- , and J. M. LANGE: Evidence for sulfurization and the origin of some Sudbury-Type ores. *Mineralium Deposita* **2**, 80—94 (1967).
- CLAYTON, R. N.: Oxygen fractionation between calcium carbonate and water. *J. Chem. Phys.* **34**, 724—726 (1961).
- , and S. EPSTEIN: The relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits. *J. Geol.* **66**, 352—373 (1958).
- B. F. JONES, and R. A. BERNER: Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 415—432 (1968).
- CRAIG, H.: The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 53—92 (1953).
- Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis for carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 133—149 (1957).
- DEGENS, E. T., and S. EPSTEIN: Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 23—44 (1964).
- DEUSER, W. G., E. T. DEGENS, and R. R. L. GUILLARD: Carbon isotopes relationships between plankton and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 657—660 (1968).
- EISENHUTH, K. H., u. E. KAUTZSCH: *Handbuch für den Kupferschieferbergbau*. Leipzig: Fachbuchverlag 1954.
- EMILIANI, C.: 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.* **73**, 109—123 (1966).
- EPSTEIN, S., D. L. GRAF, and E. T. DEGENS: Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. In: *Isotopic and Cosmic Chemistry*. Ed. CRAIG et al., p. 169—180. Amsterdam: North Holland 1964.
- FEELEY, H. W., and J. L. KULP: The origin of the Gulf Coast salt dome sulphur deposits. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* **41**, 1802—1853 (1957).
- FRIEDMAN, I., and W. E. HALL: Fractionation of O^{18}/O^{16} between coexisting dolomite and calcite. *J. Geol.* **71**, 238—243 (1963).
- FRIEDRICH, G., D. SCHACHNER u. H. NIELSEN: Schwefelisotopen-Untersuchungen an Sulfiden aus dem Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 683—698 (1964).
- GAVELIN, S., A. PARWEL, and R. RYHAGE: Sulfur isotope fractionation in sulfide mineralization. *Econ. Geol.* **55**, 510—530 (1960).
- HAHN-WEINHELMER, P.: Die isotopische Verteilung von Kohlenstoff und Schwefel in Marmor und anderen Metamorphiten. *Geol. Rundschau* **55**, 197—209 (1966).
- HARMSSEN, G. W., A. QUIPSEL, and D. OTZEN: Observations on the formation and oxidation of pyrite in the soil. *Plant Soil* **5**, 324—348 (1954).
- HARRISON, A. G., and H. G. THODE: Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Faraday Soc. Trans.* **54**, 84—92 (1957).
- Sulphur isotope abundance in hydrocarbons and source rocks of Unita Basin, Utah. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* **42**, 2642—2649 (1958).
- HODGSON, W. A.: Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 1223—1233 (1966).
- HOEFS, J., and M. SCHIDLowsKY: Carbon isotope composition of carbonaceous matter from the precambrian of the Witwatersrand system. *Science* **155**, 1096—1097 (1967).
- JENSEN, M. L.: Sulfur isotopes and mineral genesis. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Ed. H. L. BARNES, p. 143—165. New York: Holt, Rinehart and Winston 1967.

- JONES, G. E., and R. L. STARKEY: Fractionation of stable isotopes of sulphur by microorganisms and their role in native depositions of sulphur. *J. Appl. Microbiol.* **5**, 111—115 (1957).
- KAPLAN, I. R., K. O. EMERY, and S. C. RITTENBERG: The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of Southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 297—331 (1963).
- , and S. C. RITTENBERG: Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *J. Gen. Microbiol.* **34**, 195—212 (1964).
- KEELING, C. D.: The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus* **12**, 717—723 (1960).
- KEITH, M. L., and R. PARKER: Local variation of C¹³. and O¹⁸-content of mollusk shells and the relatively minor temperature effect in marginal marine environments. *Marine Geology* **3**, 115—129 (1965).
- , and I. N. WEBER: Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1787—1816 (1964).
- KEMB, A. L. W., and H. G. THODE: The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 71—91 (1968).
- KNITZSCHE, G.: Zur Erzmineralisation, Petrographie, Hauptmetall- und Spurenelementführung des Kupferschiefers im SE-Harzvorland. (Diss. 1965.) Freiburger Forschungsh. C 207 (1966).
- LANDERGEN, S.: On the relative abundance of the stable carbon isotopes in marine sediments. *Deep-Sea Res.* **1**, 98—119 (1954).
- LLOYD, R. M.: Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay mollusks and their environmental significance. *J. Geol.* **72**, 84—111 (1964).
- LOWENSTAM, H. A., and S. EPSTEIN: On the origin of sedimentary aragonite needles of the Great Bahama Bank. *J. Geol.* **65**, 364—375 (1957).
- MAROWSKY, G.: Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung. Diss. Göttingen, 1969.
- MC CREA, J. M.: On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* **18**, 849—857 (1950).
- MESSER, E.: Kupferschiefer, Sanderz und Kobaltrücken im Richelsdorfer Gebirge. Hess. Lagerstättenarch. **3** (1955).
- NAKAI, N., and M. L. JENSEN: The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulphur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1893—1912 (1964).
- NIELSEN, H.: Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das δS^{34} der früheren Meere. *Geol. Rundschau* **55**, 160—172 (1965).
- PARK, R., and S. EPSTEIN: Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **21**, 110—126 (1960).
- RICHTER, G.: Geologische Gesetzmäßigkeiten im Metallgehalt des Kupferschiefers. *Arch. Lagerstättenforsch.* **73**, (1941).
- RICKE, W.: Präparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des Schwefel-Isotopen-Verhältnisses S³²/S³⁴ in natürlichen Schwefelverbindungen. *Z. Analyt. Chem.* **199**, 401—413 (1964).
- SACKETT, W. M.: The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments. *Marine Geol.* **2**, 173—185 (1964).
- W. R. ECKELMANN, M. L. BENDER, and A. W. H. BÉ: Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments. *Science* **148**, 235—237 (1965).
- , and R. R. THOMPSON: Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments off eastern gulf coast, Gulf of Mexico. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* **47**, 525—528 (1963).
- SACKETT, W. S., and W. S. MOORE: Isotopic variations of dissolved inorganic carbon. *Chem. Geol.* **1**, 323—328 (1966).
- SAKAI, H.: Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 150—169 (1957).
- Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.* **2**, 29—49 (1968).

- SILVERMAN, S.: Investigations of petroleum origin and evolution mechanisms by carbon isotope studies. In: Isotopic and cosmic chemistry. Ed. H. CRAIG et al., p. 92—102. Amsterdam: North Holland 1964.
- , and S. EPSTEIN: Carbon isotopic compositions of petroleums and other sedimentary organic materials. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* **42**, 998—1012 (1958).
- THODE, H. G., A. G. HARRISON, and J. MONSTER: Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of northeast Venezuela. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* **44**, 1809—1817 (1960).
- H. KLEEREKOPER, and D. E. MCELCHERAN: Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. *Research (London)* **4**, 581—582 (1951).
- J. MACNAMARA, and C. B. COLLINS: Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Canad. J. Res. B* **27**, 361—373 (1949).
- TUDGE, A. P., and H. G. THODE: Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. *Can. J. Res. B* **28**, 567—578 (1950).
- VINOGRADOV, A. P., M. S. CHUPAKHIN, V. A. GRINENKO, and A. V. TROFIMOV: The isotopic composition of sulphur in connection with the growth of pyrites of sedimentary origin. *Geochemistry (Transl.)* **1**, 97—108 (1956).
- V. A. GRINENKO, and V. I. USTINOV: Isotopic composition of sulphur compounds in the Black Sea. *Geochemistry (Transl.)* **10**, 973—997 (1962).
- WASSERBURG, G. J., E. MAZOR, and R. E. ZARTMAN: Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases. In: *Earth science and meteorites*, p. 219—240. Amsterdam: North-Holland (1963).
- WEBER, J. N.: Possible changes in the isotopic composition of the oceanic and atmospheric carbon reservoir over geologic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 2343—2351 (1967).
- Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in calcareous marine invertebrates — the Asteroidea, Ophiuroidea and Crinoidea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 33—70 (1968).
- WEDEPOHL, K. H.: Beiträge zur Geochemie des Kupfers. *Geol. Rundschau* **52**, 492—504 (1962).
- Untersuchungen am Kupferschiefer in Nordwestdeutschland, ein Beitrag zur Deutung der Genese bituminöser Sedimente. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 305—364 (1964).
- WENDT, I.: Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the system CO₂(gas)-CO₂(in solution) and HCO₃-CO₂ (in solution). *Earth and Planetary Sci. Letters* **4**, 64—68 (1968).
- WICKMAN, F.: Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 243—254 (1952).
- Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoff-Isotope bei der Inkohlung verändert? *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 244—252 (1953).

Nachtrag bei der Korrektur

Zu S. 297, Abschnitt 2.3.2., Abs. 1.

Die Fraktionierungseffekte zwischen der Karbonatzersetzung bei 25,2°C und 60°C werden in der Dissertation MAROWSKY, 1969, ausführlich behandelt.

Zu S. 298, Abschnitt 2.3.3., Abs. 2.

Bei der Umrechnung PDB-Skala → SMOW-Skala muß ein zusätzlicher Fraktionierungsfaktor $\alpha = 1,0087$ berücksichtigt werden (u.a. infolge der Fraktionierungseffekte der 60°C-Karbonatzersetzung).

Dr. GERD MAROWSKY
Geochemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Lotzestraße 16—18