

**Die Bedeutung der Knochenfrühdiagenese für die
Erhaltungsfähigkeit in vivo erworbener Element- und
Isotopenzusammensetzungen in fossilen Knochen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Thomas Tütken
aus Göttingen

2003

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 11. 2003

Dekan: Prof. Dr. Dr.h.c. Muharrem Satir

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Hans-Ulrich Pfretzschner

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Torsten Vennemann

Kurzfassung

Knochen und Zähne spiegeln in ihrer Histologie, Isotopen- und Spurenelementzusammensetzung die Umweltbedingungen wider, denen das Tier oder der Mensch zu Lebzeiten ausgesetzt waren und ermöglichen damit Aussagen zu seiner Lebens- und Ernährungsweise. Das Verständnis der sekundären Veränderung dieser primären chemischen Zusammensetzung beim Prozess der Fossilisation (Diagenese) ist daher von grundlegender Bedeutung für die Ableitung *in vivo* erworbener Element- und Isotopenzusammensetzungen aus fossilen Knochen und Zähnen. Um die Diageneseprozesse und ihre Auswirkungen auf die chemische und strukturelle Zusammensetzung von Knochen besser zu verstehen, wurden fossile Skelettreste aus verschiedenen, z. T. extremen terrestrischen, fluviatilen und marinen Diagenesemilieus (Permafrost, Asphalt-Sande, Höhlen, Flussschotter, marine Ablagerungen, anthropogene Bestattungen) mittels mineralogischer und geochemischer Analysemethoden untersucht. Zur Erfassung der vielschichtigen diagenetischen Prozesse wurde eine kombinierte Analyse der Histologie, Apatitkristallinität, Haupt-, Spuren- und Seltenen Erdelemente (SEE) sowie der Isotopenzusammensetzung einiger Elemente (O, N, C, S, Sr, Nd) vorgenommen. Zum Verständnis der räumlichen Auswirkungen der diagenetischen Alteration wurden *in situ* Mikroanalysen der Elementverteilung durchgeführt.

Der Abbau der organischen Kollagenmatrix hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ionen- und Isotopenaustauschprozesse der phosphatischen Mineralphase des Knochens mit dem umgebenden Fluid bzw. Sediment. Je nach Temperatur, Taphonomie und physikochemischen Milieubedingungen kann der Kollagenverlust innerhalb von einigen 10^2 bis 10^5 Jahren erfolgen. Der ausschließlich an die organische Matrix gebundene Stickstoff stellt einen einfach bestimmbar Proxy für den Kollagengehalt in fossilen Knochen dar. Infolge des Kollagenabbaus kommt es zu einer diagenetischen Umkristallisation des mikrokristallinen Knochenapatits zu Karbonat-Fluorapatit und einem intensiven Stoffaustausch mit der Umgebung. Innerhalb der noch in der Fossilisation begriffenen quartären Knochen treten daher aufgrund der unterschiedlich weit fortgeschrittenen diagenetischen Alteration oft starke laterale Gradienten im Kollagengehalt und in der Elementkonzentration auf. Die Randbereiche zeigen häufig einen weitgehenden Kollagenabbau und starke Elementanreicherungen, während in der zentralen Kompakta der Kollagengehalt noch hoch und die Alteration der Spurenelementgehalte gering ist. In präquartären Knochen werden die Unterschiede in der Elementkonzentration durch die diagenetische Umkristallisation weitgehend nivelliert, können aber für die SEE erhalten bleiben. Dies ist ein Indiz für die frühdiagenetische SEE-Aufnahme und die Resistenz gegen eine spätdiagenetische Alteration.

Aufgrund der geringen SEE-Konzentration in rezenten Knochen (320 ± 180 ppb) und der starken frühdiagenetischen SEE-Anreicherung in fossilen Knochen sind biogene SEE-Konzentrationen nicht erhaltungsfähig und die SEE-Muster sowie die Nd-Isotopie entsprechen der des diagenetischen Fluides. Trotz starker Unterschiede im SEE-Gehalt von mehreren Größenordnungen sind daher innerhalb eines Knochens, wie auch in Skelettresten aus einer autochthonen Taphozönose, die SEE-Muster und die Nd-Isotopie im Messfehler gleich. Sowohl die SEE-Muster als auch die Nd-Isotopie können deshalb als taphonomische Tracer genutzt werden und ermöglichen das Erkennen von umgelagerten fossilen Skelettresten. In aquatischen Diagenesemilieus mit karbonatischer und/oder geringer klastischer Sedimentation und entsprechender Wasserexposition der Knochen und Zähne entspricht deren SEE-Zusammensetzung und Nd-Isotopie der des Fluids und kann als Paläowassermassentracer fungieren.

Die auf den verschiedenen Kristallgitterpositionen im Apatit eingebauten Elemente bzw. deren Isotopenverhältnisse reagieren in unterschiedlichem Maß auf die diagenetische Alteration. Elemente, die im Sediment in höherer Konzentration als in rezenten Knochen vorliegen, erfahren oft eine diagenetische Anreicherung in fossilen Knochen. Insbesondere F, Fe, U und SEE stellen sensitive Diagenese-Indikatoren dar und sind in fossilen Knochen um mehrere Größenordnungen angereichert. Andere Elemente können milieubedingt sowohl eine diagenetische An- als auch Abreicherungen erfahren (z. B. Na, Mg, Ba). Die An- oder Abreicherung einzelner Spurenelemente und ihrer Isotopenverhältnisse gibt Informationen über die verschiedenen Diagenesephasen und das Milieu, in dem die Fossilisation erfolgte. Die Anreicherung von SEE und die Alteration der Spurenelementzusammensetzung muss aber nicht gleichbedeutend mit einer Zerstörung der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoff sein, der auf einer anderen Kristallgitterposition im Apatit gebunden ist.

Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Phosphats ($\delta^{18}\text{O}_p$) sehr gut erhaltener, ^{14}C -datierter Großsäugerknochen der eiszeitlichen Mammustuppenfauna aus sibirischen Permafrostsedimenten reflektiert die spätpleistozäne bis holozäne Klimaentwicklung NE Sibiriens. Knochen der zeitgleichen Fauna aus dem Nordseebereich, weisen bedingt durch die holozäne Meerwasserexposition, eine starke diagenetische Veränderung der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte auf, wohingegen die Zahnschmelzproben derselben Individuen noch die primären $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte zeigen, ebenso wie die fluviatil fossilisierten Skelettreste aus den Rheinschottern. Die unterschiedlichen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des jeweiligen diagenetischen Fluids spielen dabei die entscheidende Rolle. Trotz diagenetischer Umkristallisation des Apatits und Alteration der SEE- und Spurenelementgehalte können sich primäre $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte über Millionen von Jahre erhalten. In massiven tertiären Seekuhripen finden sich noch primäre $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte erhalten. Mit der im Rahmen dieser Arbeit für rezente Seekühe bestimmten $\delta^{18}\text{O}_p$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Kalibrationsgeraden lassen sich daraus die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Paläomeerwassers berechnen. Spongiöse Walknochen aus den gleichen marinen Ablagerungen zeigen aufgrund intensiverer diagenetischer Überprägung etwa 2‰ höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte als die theoretisch zu erwartenden. Dies verdeutlicht den starken Einfluss, den die Knochenhistologie auf die diagenetische Alteration hat und entsprechend sollte nur kompakter Knochen analysiert werden. In der Kompakta jurassischer Dinosaurierknochen sind zyklische Intra-Knochenvariationen der $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ -Werte von jeweils ca. 2‰ erhalten, die mit multiplen „lines of arrested growth“ (LAGs) zu korrelieren scheinen und daher als primär interpretiert werden können. Dies deutet auf saisonale, klimatisch bedingte Änderungen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Trinkwassers bzw. Körperfluids hin, die mit Änderungen der Wachstumsrate einhergehen. Die Sauerstoffisotopie des Knochenphosphats liefert hier potentiell Informationen über die Paläobiologie, Stoffwechsel- und Wachstumsraten der Dinosaurier in Relation zu den paläoklimatischen Lebensbedingungen.

Die Nutzung der Schwefelisotopie ($\delta^{34}\text{S}$) als potentiellen Paläoernährungsindikator für fossile Skelettreste ist aufgrund der geringen Schwefelkonzentration in rezenten Knochen (700 ± 500 ppm), die v.a. in der organischen Kollagenphase gebunden ist, vermutlich nur auf quartäre Knochen mit extrahierbarem Kollagengehalt beschränkt. Aufgrund der Einlagerung frühdiagenetisch gebildeter Sulfide und/oder Substitution von Sulfat im Apatit selber ist die Ableitung nahrungsgebundener $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aus präquartären Knochen daher fraglich.

Die Diagenese von Knochen ist ein äußerst komplexer, multifaktorieller Prozess, der stark von den externen (mikro-)biologischen, physikochemischen, hydrologischen und taphonomischen Bedingungen des jeweiligen Diagenesemilieus als auch von internen strukturellen Parametern des Knochens wie seiner Größe, Histologie und seinem Kollagengehalt abhängt und weniger vom geologischen Alter. Daher unterscheiden sich fossile Knochen aus verschiedenen Fundorten und selbst innerhalb einer Taphozönose z. T. deutlich in ihrer chemischen Zusammensetzung. Generell eignen sich für die Paläoklima- und Paläoernährungsrekonstruktion anhand fossiler Skelettreste von Wirbeltieren für alle untersuchten Elemente und Isotopensysteme Zahnschmelzproben aufgrund der im Vergleich zu Knochen geringeren strukturellen und chemischen Veränderungen während der Diagenese am besten.

Abstract

The histology, isotopic- and trace element composition of bones reflect the environmental conditions to which the animal or human being has been exposed during its lifetime and allow for the reconstruction of life histories and nutritional strategies. An understanding of the changes in the primary chemical composition during processes of fossilisation (diagenesis) is fundamental for the interpretation of *in vivo* incorporated elemental and isotopic compositions from fossil bones and teeth. To decipher the diagenetic processes and their influence on structural and chemical compositions of biogenic phosphatic skeletal remains from different and partly extreme terrestrial, fluvial and marine diagenetic settings (permafrost, tar-sands, caves, river gravels, anthropogenic interment, and marine deposits) have been investigated mineralogically and geochemically. The multitude of diagenetic processes were investigated using a combined study of bone histology, apatite crystallinity, major, trace, and rare earth elements (REE) as well as the isotopic composition of C, N, O, S, Sr, and Nd. *In situ* microanalysis of the element distribution in fossil bones and teeth were undertaken to study the spatial and temporal impact of the diagenetic alteration.

Decay of the organic collagen matrix has a fundamental influence on the ion and isotope exchange processes of the phosphatic mineral phase of skeletal remains with the ambient fluid and sediment. Depending on temperature, taphonomy and physicochemical conditions of the diagenetic setting, collagen decays within a few 10^2 to 10^5 years. The N-content, which is exclusively bound to the organic phase of bone, is a simple to determine proxy for the collagen content of fossil bones. Due to the loss of collagen and the diagenetic recrystallisation of the microcrystalline bone apatite to carbonate-fluorapatite an intensive chemical exchange with the environment takes place. Owing to their different degrees of diagenetic alteration, Quaternary bones often have lateral gradients of collagen content and chemical composition. At the rims of bones, collagen is mostly degraded and trace element and REE contents are enriched while the central bone compacta still has high collagen contents and shows only little diagenetic alteration in its chemical composition. In pre-Quaternary bones, most of these intra-bone differences in chemical composition disappear due to diagenetic recrystallisation, but they can prevail for the REE. This supports early diagenetic REE-uptake and a resistance against further late diagenetic changes.

Because of the extremely low REE-contents in recent bones (380 ± 180 ppb) and strong early diagenetic REE-enrichment in fossil bones, biogenic REE-contents can not be preserved and the REE-patterns and the Nd-isotopic compositions reflect those of the diagenetic fluid. Despite large differences of several orders of magnitude in the REE-contents of fossil bones, the REE-patterns and the Nd-isotopic compositions are often similar within analytical error. The same applies to skeletal remains from one diagenetic setting. Therefore, REE-patterns and the Nd-isotopic composition can be used as taphonomic tracers and allow for the identification of reworked fossil assemblages. In aquatic settings with low elastic sediment input and/or carbonate sedimentation and thus sufficient exposure of the skeletal remains to water, the REE- and Nd-isotopic composition reflect those of the water body and can be used as tracers for the palaeo-water mass.

The elemental and isotopic compositions of different crystal lattice positions in biogenic apatite are influenced to varying degrees by the diagenetic alteration. A number of elements may become enriched in the diagenetically altered biogenic phosphate through an exchange with the surrounding sediment or fluid. F, Fe, U, and REE are particularly sensitive tracers of diagenesis as they are enriched by several orders of magnitude in fossil bones. Other elements (e.g. Na, Mg, Ba) may show an increase as well as a decrease in concentration of fossilized skeletal material compared to fresh, unaltered biogenic phosphate, depending on the specific diagenetic setting. Na and Mg are examples of elements that are depleted in pre-Quaternary bones relative to modern bones. The different behaviour of elements during diagenesis and the changes in isotope ratios of some of these elements can characterize different diagenetic stages and the diagenetic setting. However, different elements react differently to changes, such that diagenetic REE enrichment and changes in trace element concentration, for example, need not necessarily imply that the primary oxygen isotope composition of the phosphate has also been altered.

The oxygen isotope composition of the phosphate ($\delta^{18}\text{O}_p$) from very well-preserved, ^{14}C -dated mammal bones from the glacial mammoth steppe fauna of Siberian permafrost sediments reflect the Late Pleistocene-Holocene climatic conditions of NE Siberia. In contrast, the oxygen isotope composition of

fossil bones from the contemporary fauna of the North Sea area is strongly altered due to exposure to Holocene sea water, while tooth enamel from the same individuals still preserves the primary $\delta^{18}\text{O}_p$ -values. The same is true for the Late Pleistocene bones and teeth fossilised in the fluvial setting of the Rhine River gravels. Thus, the different $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -values of the diagenetic fluids are a key factor for the preservation or diagenetic alteration of primary $\delta^{18}\text{O}_p$ -values. Despite diagenetic recrystallisation to carbonate-fluorapatite and alteration of the REE- and trace element contents, primary $\delta^{18}\text{O}_p$ -values can be preserved in fossil bones over millions of years. In compact Tertiary sea cow ribs primary $\delta^{18}\text{O}_p$ -values are preserved, which allow for the calculation of sea water $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -values. This can be done with the $\delta^{18}\text{O}_p$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -calibration curve for modern sea cows established, in part, during the course of this study. Spongy whale bones from the same strata as the sea cow ribs have about 2‰ higher $\delta^{18}\text{O}_p$ -values than would theoretically be expected, probably related to intense diagenetic alteration of the bone tissue. This demonstrates the importance of bone histology, besides the external physicochemical conditions, to diagenetic alteration and demonstrates that, if possible, compact bone should be used for chemical investigations of primary conditions. In compact bone of a Jurassic dinosaur from China cyclic intra-bone variations of the $\delta^{18}\text{O}_p$ - and $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ -values of about 2‰ are preserved, generally correlating with lines of arrested growth (LAGs), indicating that the variation may well be primary in nature. The variation is interpreted as a seasonal, climate-induced change in $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -values of the drinking water and hence body fluid, and it may, in turn, be used to estimate the growth rate. The oxygen isotope composition combined with bone histology may, therefore, yield potential information on palaeobiology as well as metabolism and growth rate of dinosaurs in relation to the palaeoclimatic conditions.

Given the low sulphur concentrations (700 ± 500 ppm) and its main occurrence in the organic phase of fresh bones, the use of the sulphur isotopic compositions ($\delta^{34}\text{S}$ values) of fossil bones as a potential indicator for the palaeodiet is probably limited to Quaternary bones with extractable collagen. Because of the incorporation of sulphides and/or sulphate substitution within the apatite lattice during early diagenesis, the recovery of primary, diet-related $\delta^{34}\text{S}$ -values from pre-Quaternary bones is questionable. Possibly $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ values from tooth enamel can be extracted to obtain such information.

The diagenesis of bone is a complex and multistage process, strongly dependent on external (micro)biological, physicochemical, hydrologic and taphonomic conditions of the diagenetic setting as well as the internal structural and chemical parameters including bone size, histology and collagen content. The geological age is of minor importance, as most of the changes in chemical composition take place within 10^3 to 10^5 years during early diagenesis. Fossil bones from different diagenetic settings and even those within one locality can differ in their chemical composition according to the variable conditions in that setting. In general, tooth enamel is the material of choice for palaeoclimatic and palaeoenvironmental investigations based on geochemical investigations of skeletal remains. The reason for this is related to the stability of tooth enamel to structural and chemical changes during diagenesis compared to that of bone. Even tooth enamel may suffer some diagenetic alteration as is indicated by changes in the trace element concentrations thereof. However, it is always the least altered skeletal phase.

Danksagung

Vor allem möchte ich meinen beiden wissenschaftlichen Betreuern Herrn Prof. Hans-Ulrich Pfretzschner (Institut für Geowissenschaften, Arbeitsbereich Biogeologie und angewandte Paläontologie) und Herrn Prof. Torsten W. Vennemann (Institut de Minéralogie et Géochemie, Université de Lausanne) ganz herzlich für die sehr gute Betreuung, stete Diskussionsbereitschaft sowie die ideelle und wenn notwendig auch finanzielle Unterstützung während der gesamten Zeit der Doktorarbeit danken. Sie haben mir beide ein sehr freies wissenschaftliches Arbeiten ermöglicht, mir interdisziplinäres Denken und Arbeiten vorgelebt und mich darin bestärkt sowie mich immer interessiert in meiner Arbeit unterstützt und gefördert.

Herrn Prof. Torsten Vennemann danke ich speziell für die Einführung in die Welt der stabilen Isotopenanalytik, die anschauliche Erläuterung der analytischen Methoden und Prozesse, sowie für die stete Bereitschaft sich immer Zeit für Fragen, Anregungen und Diskussionen zu nehmen. Herrn Prof. Pfretzschner danke ich für die Einführung in die Welt der Knochen und ihrer Diagenese sowie für viele anregende Gespräche und Diskussionen. Er hat mich dadurch an seinem breiten Wissen und der Gabe Paläontologie und Naturwissenschaften zu verbinden, teilhaben lassen. Beide haben mir so jeder auf seine Weise die interdisziplinäre Welt der Geochemie der Knochen erschlossen und mir ein faszinierendes Arbeitsgebiet eröffnet.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich auch bei Frau Dr. Elisabeth Stephan (Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg – Osteologie), die mir bei der Einarbeitung in die Methode der Phosphatsauerstoffpräparation sehr geholfen hat. Sie war mir auch bei methodischen Problemen und Fragen zu Knochen im Allgemeinen im Verlaufe der gesamten Arbeit immer eine zuverlässige und informative Quelle und damit eine große Hilfe.

Bei Herrn Dr. Matthias Westphal und ganz besonders bei Herrn P.D. Dr. Thomas Wenzel (Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen) möchte ich mich für die intensive und sehr konstruktive Unterstützung bei der Durchführung der Elementmessungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde, die lehrreichen Erläuterungen zur Funktion der Mikrosonde und die anregende Diskussion der Ergebnisse bedanken.

Ein großer und ganz herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Klaus Simon (Zentrum für Geowissenschaften, Universität Göttingen) für die Durchführung der 200 ICP-OES und ICP-MS Analysen meiner Knochenaufschlusslösungen und die Betreuung während der LA-ICP-MS Messungen vor Ort in Göttingen sowie auch für die Unterstützung bei der Rohdatenauswertung.

Herrn Prof. Satir (Institut für Geowissenschaften, Lehrstuhl für Geochemie, Universität Tübingen) danke ich sehr für die wohlwollende Unterstützung meiner Arbeit und die Möglichkeit der Nutzung der Laborkapazitäten des Geochemischen Zentrallabors.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei allen technischen Angestellten der Geochemie bedanken, die mir im Laufe der Arbeit immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders möchte ich mich bei Bernd Steinhilber und Elmar Reither bedanken, die mich beide bei den chemischen Laborarbeiten für die stabilen bzw. radiogenen Isotopenanalysen als auch bei den Isotopenmessungen aktiv unterstützt haben und immer für Fragen zur Verfügung standen. Gabi Stoschek danke ich für die Messungen von Silberphosphatproben mit der Silikatanlage. Frau Schumann danke ich für die Anfertigung der RFA-Schmelztabletten und Frau Gisela Bartholomä für die Durchführung der RFA-Messungen. An sie und an alle anderen Mitarbeiter der Geochemie geht auch ein großer Dank für die sehr angenehme, quasi familiäre Atmosphäre, die das Arbeiten hier immer zur Freude gemacht hat.

Ein spezieller Dank gilt auch meinen wissenschaftlichen Hilfskräften Usama Cekani, Mag. Serge Paulus, Dipl. Geol. Judith Zöldföldi, die mich fleißig und zuverlässig bei der Probenpräparation, Einwiegearbeiten und Literaturrecherche unterstützt haben.

Den Präparatoren am Institut, Herrn Jürgen Mällich und Frau Gilkop, gilt mein Dank für die akkurate und prompte Anfertigung von polierten Dünnschliffen von Knochen und Zähnen für die Mikrosondenanalytik.

Herrn Dr. Christoph Berthold danke ich für die Hilfe bei der Auswertung und Diskussion der Röntgendiffraktometeranalysen und für die Einführung in die Methode der Rietveldverfeinerung.

Für fachliche Diskussionen, Ideenaustausch und die Bereitstellung umfangreicher Literatur möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Dr. Elisabeth Stephan, Herrn Dr. Alexander Fabig und Herrn Dr. Carsten Eckart bedanken.

Herrn Dr. Markus Leosson (Institut für Umweltgeochemie, Universität Karlsruhe) danke ich für die Möglichkeit der Durchführung erster S-Isotopenanalysen im dortigen Labor. Herrn Dr. Michael Boettcher danke ich für Informationen und Ratschläge zur Schwefelisotopenanalyse mit der im Jahr 2000 neu in Tübingen installierten Technik der CF-IR-Gasmassenspektrometrie. Herrn Prof. Foss Leach (Archaeozoology Laboratory, Museum of New Zealand) danke ich für ausführliche Informationen und Diskussionen zur Schwefelisotopenanalyse von Knochen- und Kollagenproben sowie für die zur Verfügungstellung unveröffentlichter Schwefelisotopendaten.

Herzlich danken möchte ich auch Herrn Prof. James O'Neil, der mir während seiner letzten Monate als Humboldtstipendiat in Tübingen und später immer für Fragen und anregende Diskussionen zur Phosphatgeochemie zur Verfügung stand und meine Arbeit mit großem Interesse verfolgte und unterstützte.

Die ganze vorliegende Arbeit wäre ohne das entsprechende fossile und rezente Skelettmaterial nicht möglich gewesen, das mir von verschiedenen Personen und Institutionen großzügig zur Verfügung gestellt wurde. Dafür bzw. für die Erlaubnis zur Probenahme vor Ort an Sammlungsmaterial möchte ich mich sehr herzlich bedanken bei:

Dr. Reinhard Ziegler (Naturkunde Museum am Löwentor, Stuttgart), Dr. Mörrike (Naturkundemuseum Rosenstein, Stuttgart), Prof. MacFadden und Dr. Richard Hulburt, Jr. (Florida Museum of Natural History, Gainesville), Dr. John de Vos (Nationaal Natuurhistorisch Museum: Naturalis, Leiden), Prof. Hans-Peter Uerpmann und Frau Dr. Birgit Cramer (Institut für Archäozoologie, Universität Tübingen), Dr. Elisabeth Stephan (Landesdenkmalamt Baden-Württemberg, Archäologische Denkmalpflege – Abt. Osteologie), Hrafn Arnósson (Reykjavik/Island), Prof. Joris Peters und Frau Britta Werner (Staatssammlung für Anthropologie und Paläoanatomie, Universität München), Dr. Luz Schirrmeister und Dr. Hanno Meyer (Alfred Wegener Institut für Polar und Meeresforschung, Potsdam), Prof. Reiner Willmann (Institut für Zoologie, Universität Göttingen), Prof. Hans-Ulrich Pfretzschner (Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen), Dipl.-Geol. Michael Maus (Institut für Geologie und Paläontologie, Universität Mainz), Dr. Alexander Fabig (MPI für Demographische Forschung), Dr. Harris (Natural History Museum of Los Angeles County, Los Angeles), Dr. Erich Weber (Institut für Zoologie, Universität Tübingen), Dr. Tatyana Kuznetsova (Institute for Paleontology Moscow, Moskau), Prof. Gernot Rabeder (Institut für Paläontologie, Wien), Klaas Post (Urk/Holland), Dipl. Geol. Thomas Schindler (Mainz), Dr. Michael Wuttke (Erdgeschichtliche Denkmalpflege Rheinland-Pfalz, Mainz), Dipl.-Geol. Michael Marks und Dipl. Geol. Ralf Halama (Institut für Geowissenschaften, Arbeitsbereich Mineralogie und Petrologie), Dr. Innocenti (Diamond and Precious Metal Geology Institute Siberian Branch, Russian Academy of Science, Yakutsk).

Ganz besonders bedanken möchte ich noch bei Herrn Prof. Bruce MacFadden (Florida Museum of Natural History, Gainesville), der mich nach Florida eingeladen und mir durch Gewährung eines Forschungsstipendiums meinen dortigen Aufenthalt finanziert hat.

Auch die Unterstützung durch Herrn Dr. John de Vos (Nationaal Natuurhistorisch Museum: Naturalis, Leiden) möchte ich besonders hervorheben. Ihm danke ich ganz herzlich für umfangreiches Skelettmaterial, Kontakte zu privaten Sammlern und vielfältige Informationen zu den Skelettresten der Mammutsteppenfauna aus der Nordsee.

Meiner Frau Ilknur möchte ich ganz herzlich für ihre Liebe, Geduld und stete Unterstützung während der gesamten Zeit meiner Doktorarbeit danken. Ganz besonders danke ich auch meinen Eltern für die ideelle und materielle Unterstützung während der Zeit der Promotion.

Last but not least möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanken, die im Rahmen des DFG Projektes 219/11-1+2 meine umfangreichen Forschungsarbeiten 2 Jahre und 10 Monate finanziert hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Phosphatische Hartgewebe: Knochen, Dentin, Zahnschmelz und Enameloid	2
2.1	Evolution phosphatischer Hartgewebe.....	3
2.2	Knochen	3
2.2.1	Ontogenetische Knochenbildung - Ossifikation	4
2.2.2	Organische Phase	6
2.2.3	Phosphatische Mineralphase	7
2.2.4	Knochenhistologie.....	9
2.2.5	Knochenfunktion	11
2.3	Zähne	11
2.3.1	Dentin	12
2.3.2	Zement.....	13
2.3.3	Zahnschmelz.....	13
2.3.4	Enameloid.....	14
2.4	Knochen als geochemisches Umweltarchiv	15
2.5	Knochendiagenese - Stand der Forschung	18
3	Material	23
3.1	Probenauswahl	23
3.2	Beschreibung der Fundorte und des Skelettmaterials.....	26
3.3	Rezentes Probenmaterial.....	27
3.4	Fossiles Skelettmaterial	28
3.4.1	Holozänes Skelettmaterial	28
3.4.1.1	Kirchheim am Nördlinger Ries (KI)	29
3.4.2	Pleistozänes Skelettmaterial	30
3.4.2.1	Lyakhovsky Insel (SI)	30
3.4.2.2	Rheinschotter (RS)	33
3.4.2.3	Nordseeboden (NS)	35
3.4.2.4	Ramesch Höhle (RA) und Ochsenhalt Höhle (OH)	39
3.4.2.5	La Brea Tar Pits (LB).....	41
3.4.2.6	Leisey Shell Pits (LE)	43
3.4.3	Tertiäres Skelettmaterial	45
3.4.3.1	Florida (FL)	45
3.4.3.2	Widden Creek (WI)	46
3.4.3.3	Agricola Road (AG)	48
3.4.3.4	Gadsen County (GA).....	48
3.4.3.5	White Springs (WH).....	49
3.4.3.6	Steendorp/Rumst (BE)	49
3.4.3.7	Mainzer Becken (MB).....	52
3.4.4	Jurassisches Skelettmaterial	55
3.4.4.1	Junggar Becken (JU)	55

4	Methoden	57
4.1	Probenaufbereitung	59
4.1.1	Entnahme der Knochen und Zahnproben	59
4.1.2	Dünnschliffpräparation	59
4.1.3	Probenvorbereitung der Knochen für die Spurenelement- und Isotopenmessungen	59
4.1.4	Probenvorbereitung der Sedimente für die Spurenelement- und Isotopenmessungen	61
4.1.5	Säureaufschluß der Knochenasche und Sedimente	61
4.2	Geochemische und mineralogische Analyseverfahren	61
4.2.1	Röntgendiffraktometrische Analyse (RDA)	61
4.2.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	63
4.2.3	Continuous-flow-isotope-ratio Massenspektrometrie (CF-IRMS)	64
4.2.3.1	C- und N-Isotopen- und Konzentrationsmessungen	64
4.2.3.2	S-Isotopen- und Konzentrationsmessung	66
4.2.4	Doppel-Einlass Gasmassenspektrometrie	67
4.2.4.1	Silberphosphatpräparation und Reaktion zu CO ₂	67
4.2.4.2	Reaktion des Silberphosphats zu CO ₂ mittels Fluorinierung	67
4.2.4.3	Messung der O-Isotopie des CO ₂	67
4.2.4.4	Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ Werte und Reproduzierbarkeit	68
4.2.5	Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)	70
4.2.5.1	Säureaufschluss für die Sr- und Nd-Messung	70
4.2.5.2	Sr- und Nd-Abtrennung mit Kationenaustauscherkolonnen	71
4.2.5.3	Sr- und Nd-Isotopenmessungen mittels TIMS	71
4.2.5.4	Reproduzierbarkeit der Sr- und Nd-Isotopie	72
4.2.6	Elektronenstrahlmikrosonden Analyse (EMPA)	73
4.2.6.1	Probenvorbereitung für die EMPA	73
4.2.6.2	Messprinzip der Elektronenstrahlmikrosonde	73
4.2.6.3	Elektronenstrahlmikrosonden-Messung (EMPA)	74
4.2.6.4	Nachweisgrenzen und analytische Fehler der EMPA	76
4.2.7	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spektrometrie (ICP-OES)	77
4.2.8	Inductively Coupled Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS)	77
4.2.9	Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time-Of-Flight Massenspektrometrie (LA-ICP-TOFMS)	78
5	Ergebnisse und Diskussion	79
5.1	Knochenhistologie	79
5.2	Apatitkristallinität	85
5.3	Kohlenstoff und Stickstoff	91
5.3.1	C- und N-Isotopie als Proxy für die Ernährungsrekonstruktion fossiler Nahrungsnetze	91
5.3.2	C- und N-Konzentration rezenter und fossiler Knochen	92
5.3.3	C- und N- Isotopie fossiler Knochen	97
5.3.3.1	Erhaltung <i>in vivo</i> erworbener N-Isotopie in eiszeitlichen Großsäugerknochen	104
5.4	Schwefel	108
5.4.1	S-Isotopie und –Konzentration in rezenten Knochen und Kollagen	108
5.4.2	S-Isotopie und –Konzentration in fossilen Knochen und Zähnen	109
5.5	Sauerstoffisotopie	117
5.5.1	Phosphatsauerstoffisotopie ($\delta^{18}\text{O}_\text{p}$) in Säugetierknochen als Klimaproxy	117

5.5.2	$\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Mammutsteppenfauna Sibiriens als kontinentales Klima-Archiv..	120
5.5.3	$\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Mammutsteppenfauna aus fluviatilen und marinen Ablagerungen	124
5.5.4	$\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte terrestrischer und mariner Wirbeltiere aus marinen Ablagerungen Floridas	127
5.5.5	Poikilotherm-homoiotherm Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten als Diagenese-Indikator	132
5.5.6	Zyklische Intra-Knochenvariation der $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte, saisonale Paläoklimainformationen in Dinosaurierknochen	136
5.6	Strontium	143
5.6.1	Sr-Isotopie ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) als Tracer des geologischen Untergrunds und des Meerwassers	143
5.6.2	Erhaltung primärer Sr-Isotopenzusammensetzung in Skelettresten terrestrischer Säugetiere	145
5.6.3	Sr-Isotopenzusammensetzung der Skelettreste mariner Wirbeltiere als Proxy der Sr-Meerwasserisotopie	148
5.6.3.1	Erhaltung der Sr-Meerwasserisotopie oder Diagenese? - Fallstudie Mainzer Becken	149
5.6.3.2	Sr-Isotopie als Indikator für eine durch Umlagerung entstandene marine Taphozönose	152
5.7	Seltene Erdelemente (SEE) und Nd-Isotopie	153
5.7.1	SEE-Gehalt und Nd-Isotopie als Diagenese-Indikatoren	153
5.7.1.1	Seltene Erdelemente	153
5.7.1.2	Nd-Isotopie	155
5.7.2	SEE-Gehalte und Nd-Isotopie in rezenten Säugetierknochen	156
5.7.3	SEE-Einbau und Nd-Isotopie in fossilen Säugetierknochen	158
5.7.4	Nd-Isotopie und SEE-Muster fossiler Skelettreste mariner Vertebraten – Paläomeerwasserzusammensetzung oder Diagenesesignal?	167
5.7.5	SEE-Gehalte und -Verteilungsmuster in Skelettresten terrestrischer Wirbeltiere	174
5.8	Haupt- und Spurenelemente	179
5.8.1	Elementkonzentrationen in rezenten und fossilen Knochen und Zähnen	180
5.8.2	Diagenetische Veränderung der Elementkonzentration in fossilen Knochen und Zähnen	185
5.8.3	Profile der Elementzusammensetzung in fossilen Knochen und Zähnen	191
5.8.4	Hauptelemente Ca und P	198
5.8.5	Die Elemente Na und Mg als Diagenese-Indikatoren	200
5.8.6	Erhaltungspotential nahrungsgebundener Ba/Sr-Verhältnisse	201
5.8.7	Die Elemente F und Cl als Diagenese-Indikatoren	206
6	Zusammenfassung	211
7	Literatur	218
8	Anhang	243

A Abkürzungen und Symbole

B Fototafeln

TAFEL I	Dünnschliffaufnahmen von Randbereichen rezenter und fossiler Wirbeltierknochen
TAFEL II	Dünnschliffaufnahmen der Histologie der Knochenkompakta rezenter und fossiler Wirbeltiere
TAFEL III	Dünnschliffaufnahmen von Osteonen rezenter und fossiler Wirbeltierknochen
TAFEL IV	Rückstreuelektronenbilder von Osteonen rezenter und fossiler Säugetierknochen
TAFEL V	Rückstreuelektronenbilder eines rezenten Pferdeknochens
TAFEL VI	Rückstreuelektronenbilder eines subrezenten Walknochens
TAFEL VII	Rückstreuelektronenbilder eines pleistozänen Mammutzahnes
TAFEL VIII	Dünnschliffaufnahme der Knochenhistologie eines jurassischen Dinosaurierknochens mit mehreren LAGs
TAFEL IX	Dünnschliff- und Rückstreuelektronenbilder eines pleistozänen Mammutzahnes
TAFEL X	Rückstreuelektronenbilder eines rezenten Haizahnes

C Tabellen

I	Katalog der Knochen, Zähne und Sedimente Tab. I. 1 bis Tab. I. 17
II	C-, N-, O- und S-Isotopendaten- und -Konzentrationen Tab. II. 1 bis Tab. II. 20
III	Haupt-, Spuren- und seltene Erdelementkonzentrationen Tab. III. 1 bis Tab. III. 7
IV	Haupt- und Spurenelementdaten der <i>in situ</i> EMPA-Messungen Tab. VI. 1 bis Tab. VI. 25
V	Sr- und Nd-Isotopendaten und -Konzentrationen Tab. V. 1 bis Tab. V. 4
VI	Nachweisgrenzen, Reproduzierbarkeit und Standards der Analysemethoden Tab. VI. 1 bis Tab. VI. 6

1 Einleitung

1.1 Einführung

Knochen bilden das Innenskelett aller Wirbeltiere und stellen als phosphatisch mineralisiertes Hartgewebe neben Zähnen, Elfenbein und Geweih oft die einzigen direkten fossilen Überreste von Tieren und Menschen in der archäologischen und paläontologischen Überlieferung dar. Neben paläontologischen, phylogenetischen, taxonomischen, genetischen und funktionsmorphologischen Informationen enthalten diese Skelettreste in ihrer chemischen Element- und Isotopenzusammensetzung ein zusätzliches Archiv über die Lebens- und Umweltbedingungen, denen das Tier oder der Mensch ausgesetzt waren.

In vivo inkorporieren Wirbeltiere im biogenen Apatit und dem organischen Anteil ihrer Knochen und Zähne ernährungs-, stoffwechsel- und klimabezogene Spurenelementverhältnisse (Sr/Ca, Ba/Ca) und Isotopenzusammensetzungen ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Wenn sich diese primären chemischen Informationen in den Skelettresten während der Fossilisation erhalten, erlauben sie potentiell Aussagen über die Art der Nahrung (herbivor vs. karnivor, C₃- vs. C₄-Pflanzen, marin vs. terrestrisch), die Position in der Nahrungskette, die Rekonstruktion fossiler Nahrungsnetze, den geologischen Untergrund der Nahrungsaufnahme, Umweltbelastungen, Migrationsbewegungen, sowie die klimatischen Bedingungen denen das Individuum ausgesetzt war. Darüber hinaus stellt die in fossilen Knochen enthaltene DNA eine wichtige molekulargenetische Informationsquelle für phylogenetische und verwandtschaftliche Untersuchungen dar.

Knochen enthalten je nach Stoffwechsel- und Knochenumbaurate integrierende Mittelwerte der Lebensbedingungen der letzten Lebensjahre des Individuums. Im Gegensatz dazu enthält Zahnschmelz aufgrund der früh in der Ontogenese stattfindenden kontinuierlichen Mineralisation über ein gewisses Zeitfenster, eine Zeitreihe der chemischen Zusammensetzung, die saisonale Änderungen in der Nahrungsaufnahme, des Klimas sowie Habitatswechsel aufzeichnen kann. Phosphatische Skelettreste von Tieren und Menschen stellen damit ein wertvolles chemisches Umweltarchiv für paläoökologische und paläoklimatische Fragestellungen in der Anthropologie, Archäologie und Paläontologie dar.

Die Paläoumweltrekonstruktion anhand der Spurenelement- und Isotopenunterzusammensetzung fossiler Knochen und Zähne beruht auf der Erhaltung der primär *in vivo* eingebauten chemischen Informationen. Diagenetische Prozesse können allerdings sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Struktur bzw. Histologie der Skelettreste verändern. Die Erhaltung fossiler Knochen erstreckt sich von der makroskopischen Erhaltung über die mikroskopische Erhaltung seiner histologischen Strukturen bis hin zur Erhaltung seiner mineralogischen und chemischen Zusammensetzung. Je nach Einwirkung diagenetischer Fluide sowie den bio- und physikochemischen Milieubedingungen (makro- und mikrobielle Aktivität, T, Eh, pH, Ionenverfügbarkeit, etc.) werden dabei die *in vivo* erworbenen Spurenelement- und Isotopenzusammensetzungen in fossilen Skelettresten und z. T. über Millionen von Jahre konserviert oder innerhalb von einigen Jahrhunderten oder Jahrtausenden diagenetisch überprägt. Das Aussagepotential und die korrekte Interpretation der chemischen Zusammensetzung fossiler Skelettreste von Menschen und Tieren bezüglich deren Lebensweise sowie den Umwelteinflüssen, denen sie ausgesetzt waren, ist entscheidend abhängig von der Kenntnis und einem besseren Verständnis dieser *postmortalen* diagenetischen Prozesse und ihrer chemischen Auswirkungen. Die vorliegende Arbeit soll durch die detaillierte geochemische Untersuchung fossiler Knochen aus unterschiedlichen, gut definierten Diagenesemilieus verschiedener Zeitscheiben hierzu einen Beitrag leisten.

1.2 Zielsetzung

Zielstellung dieser Doktorarbeit im Rahmen eines DFG geförderten Forschungsprojektes (PF 219/11-1+2) war ein besseres Verständnis der Prozesse der Knochenidiagenese und ihrer Auswirkungen auf die *in vivo* erworbene chemische Zusammensetzung der phosphatischen Mineralphase des biogenen Knochenapatits. Im Mittelpunkt standen dabei die chemischen Veränderungen während der Frühdiagenese, in welcher der Knochen durch mikrobielle und chemische Ab- und Umbauprozesse in einem intensiven Stoffaustausch mit der Umgebung steht. Diese frühe Diagenese mit dem Abbau der Kollagenmatrix beeinflusst und verändert die chemische Zusammensetzung des biogenen Apatits und ist vermutlich entscheidend für die Erhaltungsfähigkeit der Knochen und der darin enthaltenen chemischen Informationen im Verlauf der weiteren Fossilisation (Kapitel 2.4). Es sollten die Umkristallisations-, sowie Ionen- und Isotopenaustauschprozesse während der Knochenfrühdiagenese charakterisiert und deren Einflüsse auf die Erhaltungsfähigkeit bzw. Alteration der primären biogenen Element- und Isotopenzusammensetzung in Abhängigkeit vom Diagenesemilieu ermittelt werden. Dazu wurden noch in der Fossilisation begriffene quartäre und bereits komplett fossilisierte tertiäre und jurassische Knochen aus verschiedenen terrestrischen und marinen Fossilisationsmilieus geochemisch untersucht. Durch die kombinierte Anwendung von Analyseverfahren der Multi-Element- und Isotopenmessung sollten die grundlegenden Diageneseprozesse erkannt und schwerpunktmäßig folgende Fragenkomplexe untersucht werden:

- 1) **Diageneseprozesse:** qualitative und quantitative Aussagen zum Einfluss der Diagenese auf den Knochen sowie den Element- und Isotopenaustausch mit Porenfluid und Sediment in Raum und Zeit.
- 2) **physikochemische Diagenesebedingungen:** Rückschlüsse auf Chemismus, Redoxpotential, Salinität und Temperatur sowie das Diagenesefluid unter denen die Skelettreste fossilisiert wurden.
- 3) **Herkunft diagenetisch eingebauter Elemente und Mineralphasen:** Bestimmung ob die eingebauten Elemente bzw. Minerale aus dem diagenetischen Fluid, Sediment oder den körpereigenen Weichgeweben stammen.
- 4) **Diageneseindikatoren:** Ermittlung von chemischen Parametern (Elementkonzentrationen, Element- und Isotopenverhältnisse), die als Indikatoren analysiert werden können, um alterierte Knochen zu erkennen und den Grad der diagenetischen Veränderung abzuschätzen. Diese ermöglicht die Vermeidung stark diagenetisch überprägter fossiler Skelettreste, welche nicht für die Ernährungs- und Klimarekonstruktion oder Kollagen- und DNA-Separation geeignet sind.

2 Phosphatische Hartgewebe: Knochen, Dentin, Zahnschmelz und Enameloid

Im Rahmen dieser Arbeit werden Proben der vier phosphatischen Hartgewebe des Endoskeletts: Knochen, Dentin, Zahnschmelz und Enameloid von rezenten und fossilen Vertebraten auf ihre Element- und Isotopenzusammensetzung untersucht. Knochen stehen dabei im Vordergrund. Die Zahnhartgewebe Schmelz und Enameloid mit ihrem besseren Erhaltungspotential als Knochen dienen dabei als Vergleichsproben zur relativen Abschätzung der diagenetischen Veränderungen. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick der ontogenetischen Bildung, Mineralisation, Funktion, des strukturellen Aufbaus und der chemischen Zusammensetzung dieser phosphatischen Hartgewebe gegeben. Zusammenfassende Übersichten über Zusammensetzung, Struktur und Genese der Skelettgewebe finden sich in Francillon-Vieillot et al. (1990) und Lowenstam & Weiner (1989).

2.1 Evolution phosphatischer Hartgewebe

Phosphat ist von essentieller Bedeutung für alles pflanzliche und tierische Leben auf der Erde. Pflanzen und die meisten Invertebraten besitzen kein Reservoir an Phosphor (P) und Calcium (Ca) im Körper und sind somit auf die ständige externe Zufuhr dieser lebenswichtigen Elemente angewiesen. Alle Vertebraten besitzen hingegen physiologische Adaptationen, welche ihnen die Akkumulation von Ca und P zur Bildung endogener phosphatischer Skelettgewebe wie Knochen und Zähne ermöglichen. Die Biomineralisation phosphatischer Skelette beginnt zunächst als extra-zelluläre Phosphatsegregation an der Wende Präkambrium/Kambrium, im späten Vendium ~580 bis 570 Millionen Jahren (Ma) (Lowenstam, 1980; Lowenstam & Weiner, 1989). Damit begann das erdgeschichtliche Eon des Phanerozoikums, die Zeit des sichtbaren Lebens (*phaneros*, griech. = sichtbar), da die phosphatischen Hartgewebe ein viel höheres Fossilisations- und damit Überlieferungspotential als Weichgewebe besitzen. In dieser Phase kam es auch weltweit zu Phosphoritbildungen, so dass ein höherer Phosphatgehalt im damaligen Meerwasser als ein möglicher kausaler Zusammenhang für das plötzliche Auftreten der Biomineralisation phosphatischer Hartgewebe vieler Tierstämme als Schutz vor physiologisch unverträglichen Phosphat- und Calciumkonzentrationen im Umgebungsfluid angenommen wird (Cook & Shergold, 1984). Die Biomineralisation phosphatischer Hartgewebe stellte die Grundlage für die Entwicklung der Vertebraten dar. Die phosphatischen Skelettreste von Hautknochenpanzern kieferloser Fische der Spezies *Anatolepis* aus dem oberen Kambrium (520-505 Ma) sind die bis heute ältesten bekannten Überreste von Vertebraten (Repetski, 1978).

2.2 Knochen

Knochen ist eine spezielle Form von Bindegewebe, die das phosphatische Endoskelett aller höheren Vertebraten bildet. Die Knochen der meisten Vertebraten sind zellulärer Knochen in dem die extrazelluläre Matrix mineralisiert ist. Als lebendes Gewebe enthält er Knochenzellen, sogenannte Osteozyten, die Stoffwechsel betreiben können, so dass der Knochen ein Organ ist. Knochen ist ein Kompositgewebe aus einer anorganischen Calciumphosphat Mineralphase von biogenem Apatit, dessen Kristallite in eine faserige organische Proteinmatrix aus Kollagen eingelagert sind.

Frischer Knochen besteht zu 60 Gew. % aus biogenem, karbonathaltigem Hydroxylapatit (HAP), 10 Gew. % aus anderen phosphatischen Mineralphasen wie Dahlit, Monetit, Whitlokit, sowie amorphen Phosphatphasen wie Brushit oder Octacalciumphosphat, 18 Gew. % Kollagen, 9 Gew. % H₂O, 2,8 Gew. % Lipiden und weiteren Proteinen wie Osteocalcin, sowie 0,2 Gew. % Muccopolysacchariden (Buddecke, 1973; LeGeros & LeGeros, 1984). Bezogen auf das Trockengewicht besteht kompakter Knochen adulter Individuen zu ~ 70 Gew. % aus anorganischer Mineralsubstanz (v.a. HAP) und zu ~ 30 Gew. % aus organischer Matrix, die v.a. aus den Proteinen Kollagen und Osteocalzin besteht, während der Rest von Lipiden und Nichtkollagenproteinen gebildet wird. Knochen besitzt eine hohe Porosität von ~ 40 Vol. % und eine Dichte von $1,9 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ (Lees, 1981). Generell existieren keine großen Unterschiede in H₂O-, Kollagen- und Matrixelementgehalt (Ca, P) in kompakten Knochengewebe adulter Säugetiere verschiedener Arten (Eastoe, 1971). Rezenten Knochengewebe besitzt daher eine ähnliche mineralogische und - bezogen auf die Hauptelemente - chemische Zusammensetzung (Tabelle 1). Der strukturelle und histologische Aufbau der Knochen großer Säugetiere, die hauptsächlich im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ist ebenfalls ähnlich. Es handelt sich dabei um Haver'schen Knochen (Abb. 4). Dieses Knochengewebe ist nicht primär vom Organismus aufgebaut worden, sondern ist sekundär durch den Umbau (Remodeling) eines bestehenden Knochengewebes entstanden (Abb. 1). Durch unterschiedliche Umbauraten und andere physiologische Faktoren können die Elementkonzentrationen zwischen verschiedenen Skelettelementen eines Skeletts (Inter-Knochenvariation) als auch in verschiedenen Bereichen

innerhalb eines Skelettelements (Intra-Knochenvariation) unterschiedlich sein (Brätter et al., 1977; 1988; Grupe, 1988; Schug, 1997; Tanaka et al., 1981; Fabig, 2002). Die Elementverteilung innerhalb eines Knochens ist daher nicht homogen, sondern sie kann in Abhängigkeit von strukturellen und funktionellen Parametern für bestimmte Elemente (z. B. F und Pb) innerhalb eines Knochens deutlich variieren (Brätter et al., 1977; 1988). Es zeigen sich Unterschiede der Elementkonzentration zwischen der Spongiosa und Kompakta aber auch innerhalb der Kompakta bestehen Unterschiede zwischen der Diaphyse und Epiphyse von Langknochen (Brätter et al., 1977; 1988). In der Knochenkompakta von Menschen und Schweinen wurde für die meisten Elemente eine Variationsbreite von $\leq 10\%$, in einigen Fällen aber auch von 20-25% und für Pb sogar mehrere 100 % festgestellt (Underwood, 1977; Brätter et al., 1977; 1988; Tanaka et al., 1981). In der Spongiosa mit höheren Umbauraten kann die Intra-Knochenvariation deutlich größer sein und für einige Elemente 100% überschreiten (Brätter et al., 1977). Auch existieren gewisse Unterschiede in der Spurenelementkonzentration von Knochen in Abhängigkeit vom Individualalter und dem Geschlecht. Die Position der Probenahme in Knochen ist daher für die Vergleichbarkeit der Spurenelementdaten von Bedeutung (Brätter et al., 1988; Grupe, 1988). Für die Isotopenzusammensetzung verschiedener Elemente liegen bisher nur wenige Studien zur Inter- und Intra-Knochenvariation vor. Die Isotopenzusammensetzung der Knochen und Zähne großer Säugetiere mit saisonal konstanter Ernährung und entsprechendem Habitat (geologischer Untergrund, Klima, Vegetation), die keine großräumigen Wanderungen unternehmen, zeigen geringe populationsinterne sowie auch nur geringe inter- und intra-Knochenvariationen der Isotopenzusammensetzung innerhalb eines Individuums (van der Merwe et al., 1990; Vogel et al., 1990; Ayliffe et al., 1994; Koch et al., 1995; Sealy et al., 1995; Barrick et al., 1996; 1997; Bocherens et al., 1996; Stephan, 1999).

2.2.1 Ontogenetische Knochenbildung - Ossifikation

Die Bildung von Knochen wird von mesodermalen Zellen den Osteoblasten initiiert. Dabei wird zunächst eine organische Proteinmatrix gebildet, in der es zu einem orientierten Wachstum von Apatitkristalliten kommt. Frühontogenetisch bildet sich embryonaler Knochen als eine Knorpelvorstufe (Osteoid), die im Verlauf der weiteren Ontogenese durch Apatiteinlagerung zu Knochen mineralisiert. Osteoblasten sind proteinabscheidende Zellen, die sowohl für die Bildung der organischen Knochenmatrix (Typ 1-Kollagen und Nicht-Kollagenproteine) als auch für die Mineralisation dieser organischen Knochenmatrix verantwortlich sind. Die genauen Mechanismen der Knochenbiomineralisation sind noch nicht exakt geklärt, es gibt aber drei prinzipielle Mechanismen, die beim Prozess der Knochenmineralisation bzw. Kalzifizierung eine Rolle spielen: (a) lokale Erhöhung der Fluid-Übersättigung zur Mineralfällung, (b) Schaffung von Nukleationskeimen, (c) Beseitigung von Mineralisations-Inhibitoren wie z. B. Mg^{2+} , Adenosindiphosphat (ADP) und Adenosintriphosphat (ATP) (Posner et al., 1984 und Zitate darin).

Glimcher (1976) konnte mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen zeigen, dass die initiale Apatiteinlagerung in die organische Knochenmatrix an diskreten Punkten in bzw. auf den Kollagenfibrillen stattfindet. Die extrazellulär gebildete faserige Kollagenmatrix kontrolliert daher entscheidend die Orientierung und Größe der biogenen Apatitkristallite (Glimcher, 1976). Die kleinen plättchenförmigen mikrokristallinen Apatitkristallite lagern sich mit ihrer kristallographischen c-Achse parallel zu den Kollagenfasern sowohl in die Hohlräume zwischen den Enden der Kollagenfibrillen als auch zwischen die Kollagenfasern ein (Weiner et al., 1986). Der HAP von Knochen und Zähnen bildet sich im chemischen bzw. Isotopengleichgewicht mit der Körperflüssigkeit bei Körpertemperatur als schlecht kristalline, Ca-defizitäre Mineralphase aus einer stark an Kalzium und Phosphat übersättigten Lösung. Die HAP-Bildung erfolgt dabei vermutlich über eine amorphe Calciumphosphat-Vorläuferphase, die über Zwischenglieder wie Octacalciumphosphat, Brushit oder Whitlockit stattfand (Brown, 1966; McConnell, 1973), in schlechtkristallinen HAP umgeformt wird (Posner, 1984; 1985). Allerdings konnten neuere

röntgendiffraktometrische Untersuchungen an rezenten Hühnerknochen verschiedener ontogenetischer Entwicklungsstadien vom Embryo bis zum adulten Tier die Anwesenheit einer amorphen Calciumphosphatphase (ACP) als Vorläuferphase nicht bestätigen (Grynopas et al., 1982; Glimcher et al., 1981). Insofern wird z. B. auch eine direkte Mineralisation des schlecht kristallinen HAP aus einer weniger stark übersättigten Lösung diskutiert (Posner, 1985). Durch die Mineralisation entsteht primär ein wirrfaseriger Geflechtknochen, der im Laufe der weiteren Ontogenese zu einem parallelfaserigen Lamellenknochen umgebildet wird. Im lebenden Knochengewebe findet zeitlebens ein ständiger Umbau (Remodeling) durch Auflösung und Wiederausfällung statt (Hancox, 1972; Weiss, 1988; Lowenstam & Weiner, 1989). Osteoklastenzellen resorbieren den Knochen enzymatisch in tunnelförmigen Bereichen mit rundem Querschnitt, die meistens parallel zu den Blutgefäßen bzw. in Langknochen parallel zur Knochenlängsachse verlaufen (Abb. 1).

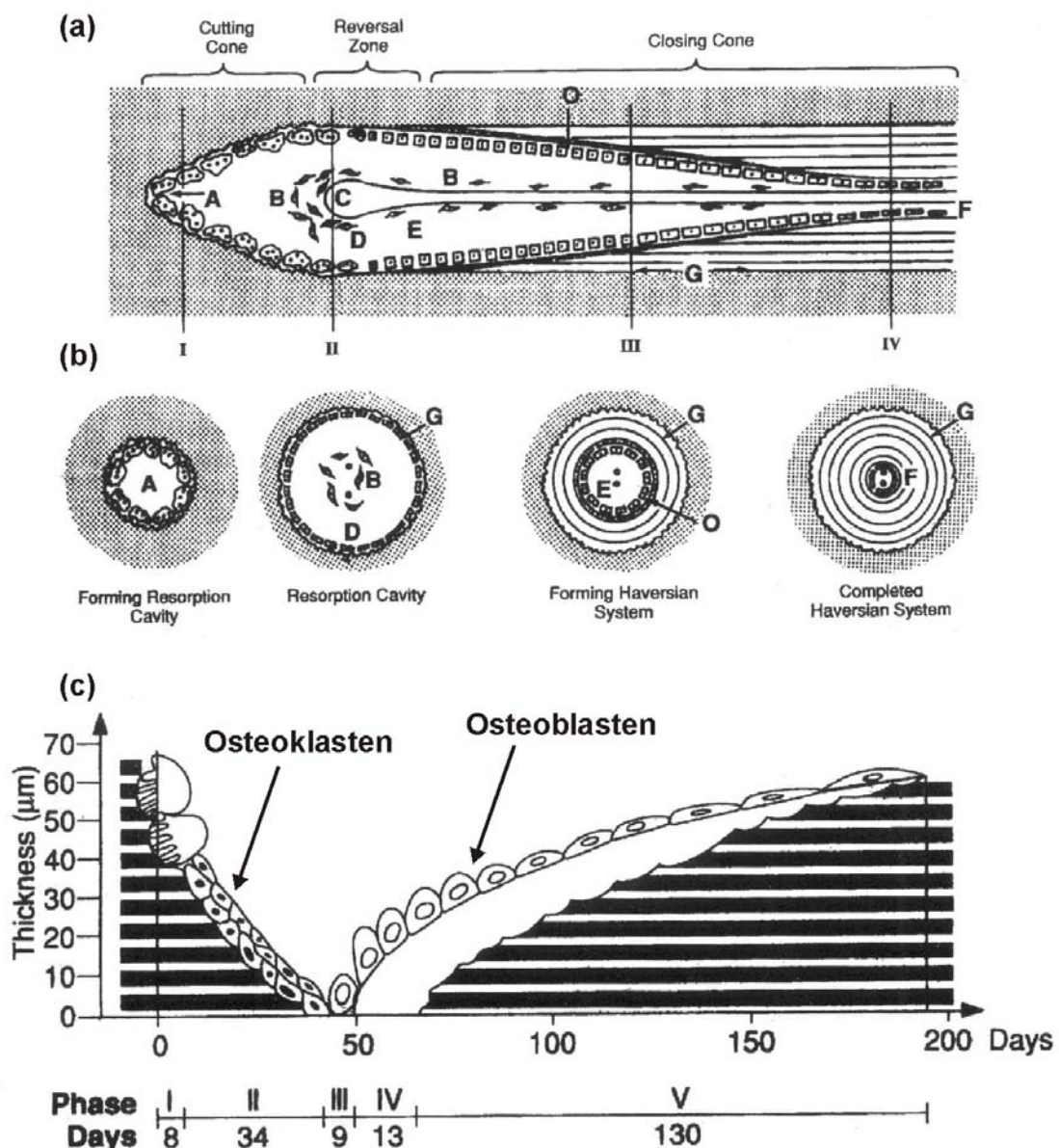


Abb. 1 Schematische Darstellung des Knochenremodelings modifiziert nach Jee (1988). (a) Längsschnitt durch ein sich neu bildendes sekundäres Osteon bzw. Haver'sches System. (b) Querschnitte durch vier verschiedene Entwicklungsstadien (I-IV) des sekundären Osteons. (c) Zeitliche Abfolge der Knochenresorption durch Osteoklastenzellen und der anschließenden Knochenabscheidung von Knochenlamellen durch die Osteoblastenzellen.

Hinter den Osteoklasten wandern gleichzeitig Osteoblasten (Abb. 1) in den resorbierten Kanal ein. Sie scheiden zunächst an der Tunnelwandung eine 1-2 µm dicke, kollagenfreie Apatitschicht ab, die sogenannte Kittlinie. Diese hochmineralisierte Kittlinie ist charakteristisch für solche durch Remodeling gebildeten Osteone und umgibt diese (TAFEL IV). Anschließend bilden die Osteoblastenzellen neues Knochengewebe aus Kollagenfasern und HAP, das tangential akretionär von außen nach innen in dem entstandenen tunnelförmigen Hohlraum angelagert wird und ein sogenanntes sekundäres Osteon bzw. Haver'sches System bildet, in dessen Zentrum, dem Haver'schen Kanal von ca. 50 µm Durchmesser, ein Blutgefäß verläuft (Abb. 1). Bei dem Prozess der Knochenbildung eingeschlossene Osteoblasten werden zu Osteozyten, den Knochenzellen, die für den Stoffwechsel und die Erhaltung des Knochengewebes verantwortlich sind (Buckwalter et al., 1995). Das primäre Knochengewebe selber und die apatitische Mineralphase erfahren dabei durch das *in vivo*-Remodeling im Laufe der Ontogenese eine signifikante strukturelle und chemische Veränderung. Im Laufe des ontogenetischen Wachstums nimmt die Knochendichte zu und der Mineralisationsgrad steigt auf Kosten der organischen Kollagenmatrix und des Wassergehalts (McLean & Urist, 1968; Posner, 1969). Weiterhin nehmen Ca-, CO₃-Gehalt, Kristallinität und Stöchiometrie der Mineralphase HAP selber zu wobei das Ca/P-Verhältnis sich dem Wert von stöchiometrischem HAP (1,67) annähert (Pellegrino & Biltz, 1972; Burnell et al., 1980; Bonar et al., 1983). Daher enthalten Knochenproben mikroskopische Bereiche von Knochengewebe verschiedenen ontogenetischen Alters und damit potentiell unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Chemische und strukturelle Untersuchungen an Gesamtknochenproben ergeben somit Mittelwerte, die über den Zeitraum der Knochenbildung bzw. -umbildung integrieren. Verschiedene Knochen, wie auch Bereiche innerhalb eines Knochens, zeigen unterschiedliche Umbildungsraten: z. B. wird die Knochenkompakta der Diaphysen von Langknochen wie Femur und Tibia im Laufe von Jahrzehnten umgebildet, während Knochen mit einem höheren Anteil von Spongiosa wie Rippen oder Beckenknochen nur einige Jahre für ein komplettes Remodeling benötigen (Jowsey, 1965; Parfitt, 1983; Eriksen, 1986; Hill, 1998). Das Knochengewebe spiegelt daher in Abhängigkeit von Metabolismus, Knochenumbildungsrate und Individualalter einen Durchschnitt der vom Tier aufgenommenen und verstoffwechselten Element- und Isotopenzusammensetzung über die letzten Lebensjahre wider (z. B. Libby et al., 1964; Hildebrand et al., 1996).

2.2.2 Organische Phase

Die organische Matrix macht ~30 Gew. % am Trockengewicht von kompakten Knochen aus (Francillon-Vieillot et al., 1990). Die beiden Proteine Kollagen (22 Gew. % ≈ 36 Vol. %) und Osteocalcin (1 bis 2 Gew. %) bilden den Hauptanteil der organischen Matrix des Knochens (Collins et al., 2002 und Zitate darin). Hauptbestandteil der organischen Matrix in Knochen bildet mit ~90 % das faserige Typ I Kollagen (Hare, 1980). Die restlichen ~10 % bestehen aus Osteocalcin und nichtkollagenen Proteinen (NCP) und Lipiden (Herring, 1972; DeNiro & Weiner, 1988). Kollagen wird aus 20 unterschiedlichen Aminosäuren aufgebaut (Herring, 1972). Glycin (90%) stellt neben Prolin, Hydroxyprolin und Hydroxylysin den Hauptanteil der Aminosäuren. Hydroxyprolin ist eine für das Kollagen spezifische Aminosäure, die in hoher Konzentration im Kollagen enthalten ist, sonst allerdings nur selten in der Natur auftritt. Kollagen besitzt daher ein charakteristisches Aminosäureverteilungsspektrum (Hare, 1980). Dieses Aminosäurespektrum findet sich auch im Kollagen einiger fossiler Knochen und Zähne erhalten (z. B. Wyckhoff, 1972; Schweitzer et al., 1997; Jones et al., 2001) und stellt ein wichtiges Qualitätskriterium für die chemische Erhaltung fossilen Kollagens dar (Hare, 1980; Tuross et al., 1988). Die einzelnen Aminosäuren im Kollagenmolekül sind zu langen Polypeptidketten verbunden, die aus ca. 1000 Aminosäuren in festgelegter, sich kontinuierlich wiederholender Reihenfolge aufgebaut sind. Das Kollagenmolekül besteht aus einer Trippelhelix von 3 durch Lysinseitenketten vernetzten Aminosäuresträngen, besitzt eine Länge von 300 nm und einen Durchmesser von 1,5 nm (Boedtker & Doty, 1955; Miller, 1984). Die vernetzte

Trippelhelixstruktur bedingt, dass Kollagen in Wasser kaum quellfähig ist (Collins et al., 1995). Kollagenmoleküle aggregieren sich zu Kollagensubfibrillen, die sich wiederum zu größeren Kollagenfibrillen zusammenlagern, welche das makromolekulare Kollagengerüst für die orientierte Kristallisation des mikrokristallinen biogenen HAP bilden (Glimcher, 1976; Lowenstam, 1981; Miller, 1984). Hodge & Petruska (1963) erstellten, basierend auf transelektronenmikroskopischen und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen von Kollagen, ein zweidimensionales Kollagenstrukturmodell. Sie machten die entscheidende Entdeckung, dass sich die Kollagenmoleküle zu linearen Strukturen anordnen, bei denen zwischen den C- und N-terminalen Enden von jeweils 2 Kollagenmolekülen eine Lücke (gap) frei blieb. Diese Lücke von 36 nm (Miller, 1984) wurde als potentieller Kristallisationsort des Apatits interpretiert und Glimcher (1976; 1984) konnte zeigen, dass sich tatsächlich Apatitkristallite in diesen Lücken bildeten. Allerdings sind die gemessenen Apatitkristallitgrößen z. T. zu groß um in diese Lücken zu passen (Weiner, 1986), so dass auch eine Bildung lateral zwischen den Kollagenfasern angenommen wird.

Diese enge strukturelle Verbindung von organischer Kollagenphase und der mikrokristallinen apatitischen Mineralphase hat einen starken Einfluss sowohl auf die Knochenstruktur und –eigenschaften *in vivo*, wie auch auf die wechselseitige Erhöhung der Resistenz beider Phasen gegen postmortale diagenetische Alterationsprozesse (Walsh et al., 1994; Collins et al., 1995; 2000). Die Verbindung von HAP und Kollagen verhindert physisch das Eindringen von mikrobiellen extrazellulären Enzymen zum Kollagenabbau (Lees, 1989a,b; Collins et al., 1995; Nielsen-Marsh et al., 2000, siehe Kapitel 2.5). Weiterhin verhindert die Passivierung der reaktiven HAP-Oberfläche durch organische Moleküle die Mineralauflösung (Kleter et al., 1994).

2.2.3 Phosphatische Mineralphase

Die phosphatische Mineralphase in rezenten Knochen, Dentin und Zahnschmelz besteht überwiegend aus Ca-defizitären, carbonathaltigem Hydroxylapatit (HAP) der Formel $\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{CO}_3)_X(\text{HPO}_4)_Y(\text{OH})_{0,3}$ wobei $X+Y$ konstant 1,7 ist und mit zunehmendem Individualalter X zu- und Y abnimmt (LeGeros et al., 1987). Das stöchiometrische Ca/P-Verhältnis von idealem HAP ist 1,67, liegt aber für biogenen HAP in Knochen generell tiefer bei 1,55 bis 1,63 (Posner, 1969; 1985). Zusätzlich kommt es zu isomorphem Ersatz von OH^- durch F^- und Cl^- -Ionen sowie zur Substitution von tetrahedralen PO_4^{3-} - durch planare CO_3^{2-} -Ionen auf der PO_4^{3-} - bzw. der OH^- -Kristallgitterposition (Abb. 2). Im Knochen tritt daher kein stöchiometrischer HAP auf, sondern das Knochenmineral ist ein Ca-verarmerter, schlecht kristalliner, karbonathaltiger monokliner Apatit (LeGeros & LeGeros, 1984; LeGeros, 1991; Posner, 1985; Elliott, 2002). Apatit bietet auf seinen verschiedenen Kristallgitterpositionen einer Reihe von Kationen und Anionen Raum zur Substitution (z. B. Pan & Fleet, 2002; Abb. 2).

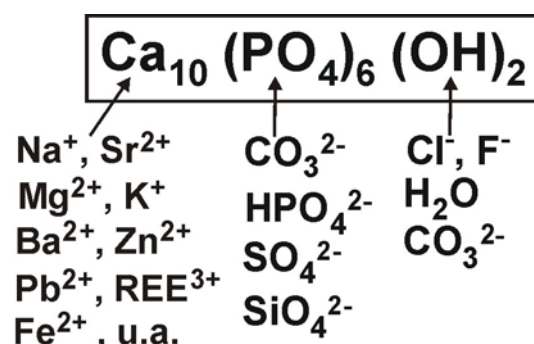


Abb. 2 Chemische Formel des Hydroxylapatits und einige mögliche Substituenten auf den jeweiligen Kristallgitterpositionen.

Verglichen mit geologisch gebildetem Apatit sind biogene Hydroxylapatite mikrokristallin, weisen zahlreiche Kristallgitterdefekte auf und enthalten einen bedeutenden Anteil an strukturellem Carbonat, das im Knochenapatit 4-6 Gew. % ausmacht (Posner et al., 1984; Rey et al., 1991). Die mikrokristallinen HAP-Kristallite sind in einer organischen Matrix aus Kollagenfasern eingelagert, wobei sie mit ihrer kristallographischen c-Achse parallel zu diesen orientiert sind. Neben dem HAP treten im Knochen untergeordnet auch noch andere Phosphatminerale wie Witlockit $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Octacalciumphosphat $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ oder Brushit $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ auf (LeGeros & LeGeros, 1984).

Typisch für HAP-Kristallite des Knochenapatits ist ihre kleine Kristallitgröße sowie die geringe kristallographische Ordnung bzw. Kristallinität (Posner et al., 1984; Newesly, 1989). Die Röntgendiffraktogramme von unterschiedlich alten Tieren zeigen aber mit Zunahme des Individualalters eine bessere Röntgenbeugung bzw. höhere Kristallinität des biogenen Apatits (Menczel et al., 1965), wobei der Effekt der Kristallitgrößenzunahme in Richtung der a-Achse deutlicher ausgebildet ist als in Richtung der c-Achse (Burnell et al., 1980). Das Kristallwachstum in Richtung der a-Achse findet daher über einen längeren Zeitraum statt und erfährt keine räumliche Begrenzung, während es in Raumrichtung der c-Achse schneller abgeschlossen ist, da die Kristallite die maximale Raumausdehnung der Lücken zwischen den Kollagenfasern erreichen (Kapitel 2.1.2). Die Apatitkristallite in rezenten Knochen sind morphologisch unregelmäßig ausgebildete, plattig bis tafelige Nanokristalle mit ($\sim 100 \times 20 \times 4$ nm) (Weiner & Traub, 1992; Weiner & Price, 1986; Camacho et al., 1999; Fratzl et al., 1996; Reiche et al., 2002). Die Apatitkristallite des Knochens werden biologisch in ihrem Wachstum kontrolliert und besitzen nur eine Höhe von wenigen Apatit-Elementarzellen. Sie gehören damit zu den kleinsten bekannten biologisch gebildeten Kristallen.

Daraus resultiert eine sehr große spezifische Oberfläche von $85\text{-}175 \text{ m}^2/\text{g}$ für proteinfreien Knochenapatit (Weiner & Price, 1986). Die große spezifische Oberfläche und die schlechte Kristallinität des biogenen HAP bedingen eine um den Faktor 10^4 höhere scheinbare Löslichkeit als die eines stöchiometrischen HAP mit einem Löslichkeitsprodukt von $K_{\text{LP}} = 10^{-59}$ (Brown & Chow, 1976; Posner et al., 1984). Durch die große reaktive Apatitoberfläche mit hoher z. T. nicht abgesättigter Oberflächenladung kommt es *in vivo* zu einer adsorptiven Elementbindung von Kationen und Anionen, die den metabolischen Stoffaustausch mit dem Körperfluid ermöglicht (Driessens et al., 1978; LeGeros, 1991) und eine Hauptfunktion des Knochens darstellt (Kapitel 2.1.5). Ein Hauptteil der CO_3^{2-} -Ionen ist nicht strukturell im Apatitkristallgitter, sondern sorptiv auf der Oberfläche des Apatits gebunden (Posner, 1969; 1985). Die meisten für die Ernährungsrekonstruktion wichtigen Spurenelemente wie Sr und Pb sind zu 100% bzw. Ba und Zn zu $\geq 95\%$ an die Mineralphase des Apatits gebunden. Einige andere Spurenelemente, z. B. Fe, Co, Cr oder Se sind teilweise aber auch an die organische Kollagenmatrix gebunden (Brätter et al., 1977).

Der biogene HAP des Knochens ist im Vergleich zu stöchiometrischem HAP thermodynamisch sehr instabil und es kommt postmortal zu einer diagenetischen Alteration und Umkristallisation des HAP zu thermodynamisch stabileren Calciumfluor- oder Fluorapatiten und infolge dessen zu Element- und Isotopenaustauschprozessen mit der Umgebung (Kapitel 2.4).

2.2.4 Knochenhistologie

Aufgrund der Knochenporosität lassen sich histologisch zwei Arten von Knochengewebe strukturell und funktional unterscheiden (1) die massiv ausgebildete Kompakta mit mehr Knochengewebe als Porenvolumen und (2) die schwammartig ausgebildete Spongiosa in der das Verhältnis umgekehrt ist (Parfitt, 1983; Francillon-Vieillot et al., 1990) (Abb. 3; TAFEL V).

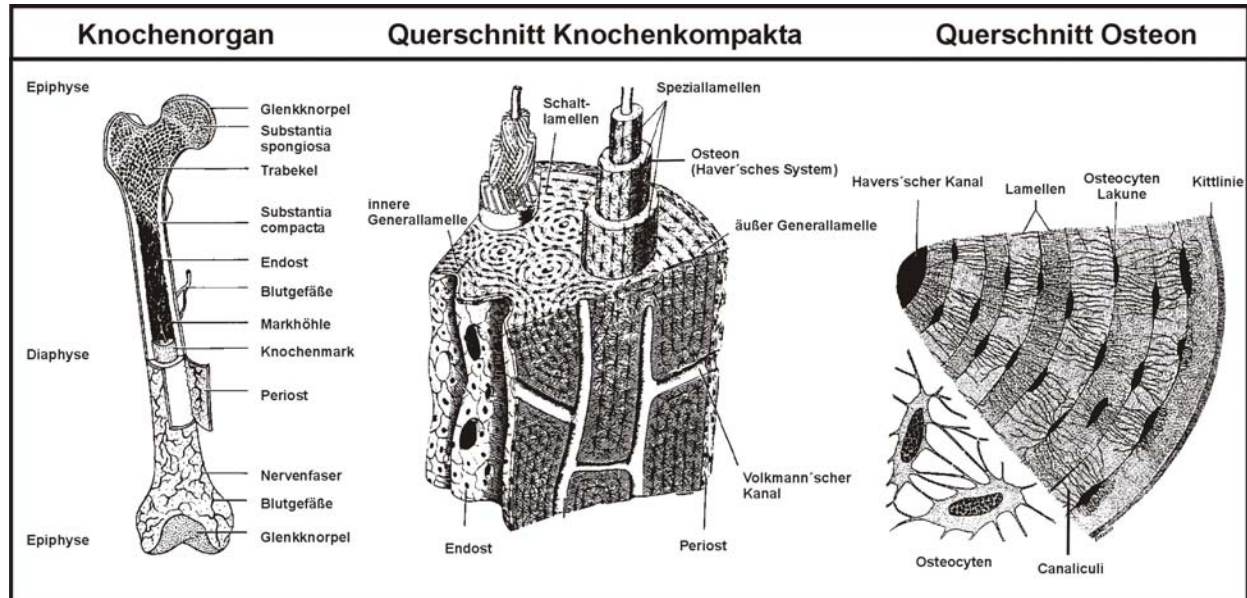


Abb. 3 Schemazeichnungen der Knochenhistologie im Makro- und Mikrobereich aus Franke & Runge (1987).

Die Kompakta weist kaum makroskopische Hohlräume auf, erreicht in den Schaftbereichen der Langknochen die größte Dicke und dient der Knochenstabilität und dem Schutz. Die Spongiosa füllt zumeist die Innenbereiche der Gelenkenden, zeigt höhere Knochenumbildungsraten und erfüllt daher eher metabolische Funktionen. Das strukturelle Hauptbauelement des Knochengewebes sind die meist zur Knochenlängsachse parallel verlaufenden Osteone (Abb. 3). Dabei unterscheidet man primäre Osteone, die bei der Anlage des Knochens gebildet wurden und sekundäre Osteone, die erst durch das Remodeling des Knochens entstanden sind (TAFEL VIII) und Ausdruck des ständigen Knochenumbaus sind. Durch das Remodeling wird die Knochenstruktur ständig modifiziert, es entstehen neue sekundäre Osteone (Abb. 4) und der adulte Knochen stellt ein Mosaik aus eng benachbarten, verschieden alten sich z. T. gegenseitig durchdringenden Osteonen dar (Abb. 4; TAFEL IV).

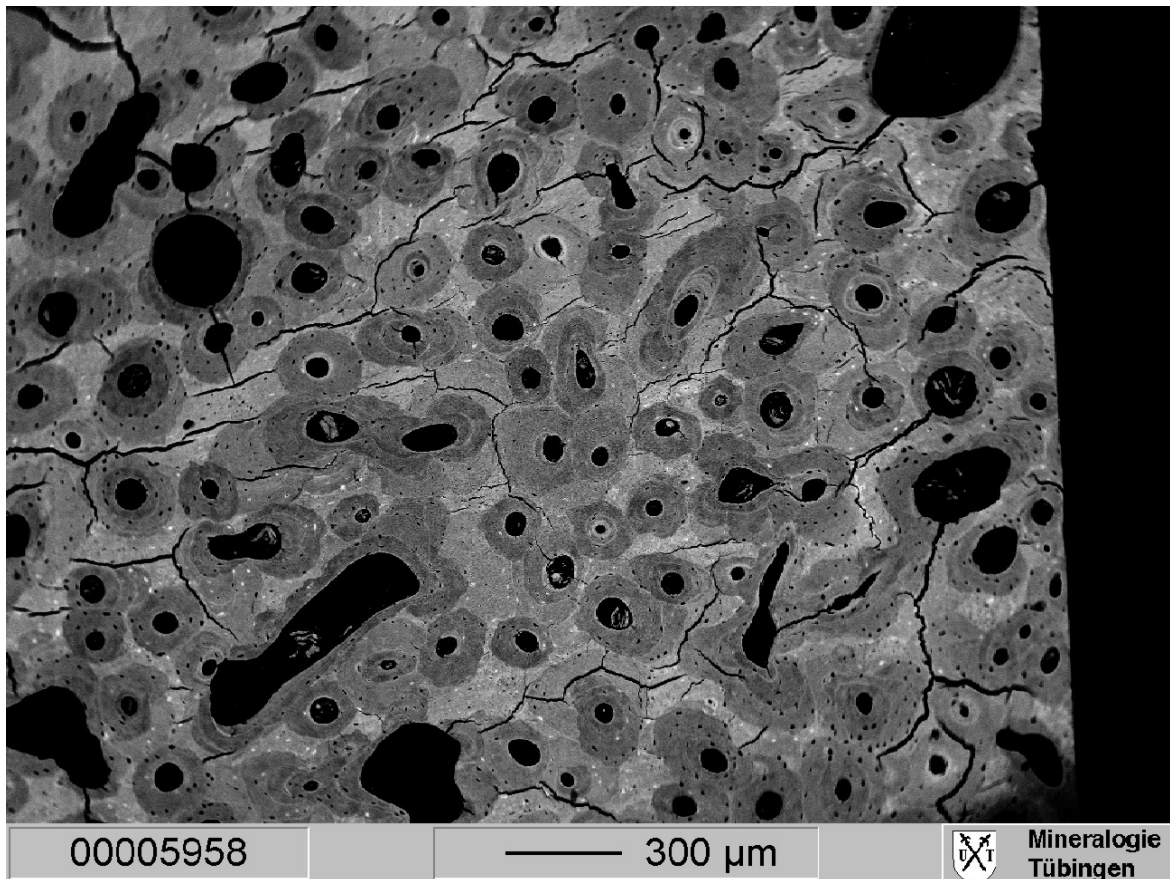


Abb. 4 Rückstreuelektronenbild eines rezenten menschlichen Oberschenkelknochens (K HO GÖ 1) einer 73 Jahre alten Frau. Der Knochen zeigt aufgrund des hohen Individualalters Spuren eines starken Knochenremodelings und weist die typische histologische Struktur eines Haver'schen Knochens auf: Er besteht ausschließlich aus sekundären Osteonen (dunkelgraue konzentrische Areale) mit unterschiedlichem Mineralgehalt in einer höher mineralisierten, älteren Knochenmatrix (hellgraue Bereiche) mit höherem Elektronenrückstreuvermögen. Die großen Durchmesser einiger Haver'scher Kanäle zeigen vermutlich schon eine beginnende Osteoporose bei der alten Frau an.

Die Anzahl und Verteilung der sekundären Osteone kann in definierten Bereichen von Langknochen, meist Femora, zur Bestimmung des Individualalters (Uytterschaut, 1985; 1992; Cuijpers & Schutkowski, 1993) sowie der Tierspezies verwandt werden (Harsányi, 1993). Die äußere Begrenzung eines sekundären Osteons erfolgt durch eine höhermineralisierte, undurchlässige Kittlinie aus HAP, die bei primären Osteonen fehlt. Osteone messen einige 10 bis 100 µm im Durchmesser, bestehen aus einem Blutgefäß im Zentrum, dem Haver'schen Kanal, der konzentrisch von Knochenlamellen umgeben ist (Abb. 3). Zwischen den Knochenlamellen befinden sich in Osteozytenlakunen die 5 – 10 µm großen Osteozyten (Knochenzellen). Die Osteozyten sind untereinander und zu den Blutgefäßen durch Canaliculi verbunden, was ihnen die Kommunikation und den Stoffaustausch durch die diffusionshemmende mineralisierte Knochenmatrix ermöglicht (Abb. 3). Sekundäre Osteone sind durch die äußere Begrenzung der höher mineralisierten Kittlinie relativ geschlossene Systeme, die untereinander nur durch die quer verlaufenden Blutgefäße, die Volkmannschen Kanäle, verbunden sind (Abb. 3). Die Gesamtheit eines sekundären Osteons wird als Haver'sches System und der durch das Knochenremodeling umgebaute Knochen als Haver'scher Knochen bezeichnet, wie er typisch für die meisten adulten Säugetiere ist (Abb. 4, TAFEL VI). Die Matrix zwischen den Osteonen wird von Knochengewebe aus ungeordneten interstitialen Lamellen gebildet. Die Knochenhistologie ist damit ein Archiv des ontogenetischen Wachstums und erlaubt für rezente und fossile Vertebraten über die Skelettchronologie die Rekonstruktion der Wachstumsraten und Wachstumsgeschichte eines Individuums (Castanet, 1993; Sander, 1999; 2000; Reid, 1981; 1990; 1997; Klevezal & Kleinenberg, 1967; Klevezal, 1996; Erikson & Tumanova, 2000)

2.2.5 Knochenfunktion

Knochen und Knorpel sind die beiden Gewebe, die das Skelett aufbauen. Knochen erfüllen verschiedene mechanische und chemische Funktionen im Körper. Knochen bilden das Stützskelett für die Weichgewebe und dienen auch dem Schutz von Organen. Der Schädel schützt z. B. das zentrale Organ des Nervensystems, das Gehirn. Knochen dienen als Ansatzpunkte und Widerlager für die Muskeln und formen mit Bändern und Sehnen zusammen den passiven Bewegungsapparat, der die Lokomotion der Wirbeltiere ermöglicht. Die enge Verbindung von Protein- und Mineralfraktion (Kapitel 2.1.2) bedingt dabei die biomechanische Stabilität, Flexibilität und Bruchfestigkeit der Knochen. Durch das Knochenremodeling kann der Knochen auf mechanische Belastung reagieren und an beanspruchten Stellen den Knochen verstärken. Das Knochengewebe des Skelettes steht zu Lebzeiten in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem Körper und fungiert im Rahmen des Knochenstoffwechsels als ein entscheidender Element- und Ionenspeicher für essentielle Haupt- und Spurenelemente im Körper (Neumann & Neumann, 1958). Elemente wie Ba, Sr, Pb, F und Zn sind fast ausschließlich in den Knochen gebunden (Brätter et al., 1977). Die hohe Reaktivität des mikrokristallinen biogenen Apatits mit seiner großen Oberfläche ermöglicht den Ionenaustausch mit dem Körperfluid, um die Homöostase essentieller Elemente wie Ca, P im Blut bzw. den pH des Blutserums in engen Variationsgrenzen konstant zu halten (Posner, 1969; Posner, 1985) Die Ca-Ionenkonzentration im Zellplasma ist von entscheidender Bedeutung für die Zellfunktionen. Auch spielen Ca-Ionen bei der Übertragung von Nervensignalen eine entscheidende Rolle. Da etwa die Hälfte des Karbonatgehaltes der Knochen leicht mobilisierbar auf den HAP-Kristalloberflächen adsorbiert ist (Posner et al., 1984; 1985), ermöglicht dies bei Bedarf eine schnelle Freisetzung von CO_3^{2-} -Ionen ins Blut. Dies gilt auch für andere für den Stoffwechsel notwendige Spurenelemente. Hierbei spielt v.a. der spongiöse Knochen mit der leichteren Elementmobilisierbarkeit eine große Rolle und zeigt entsprechend auch deutlich höhere Umbauraten als kompakter Knochen. Dies resultiert in gegenüber kompakten Knochen abweichenden Spurenelementkonzentrationen in der Spongiosa (Brätter, 1977; Schug, 1997; Grupe, 1988).

2.3 Zähne

Phylogenetisch gehen Zähne auf Fischeschuppen (Hautzahnschuppen) zurück. Zähne gehören ontogenetisch zum Verdauungsapparat und stellen eine Bildung der Epidermis dar. Funktionsmorphologisch dienen sie der Nahrungsergreifung und Nahrungszerkleinerung durch Schneiden und/oder Quetschen. Der härtere Zahnschmelz bedeckt die Zahnkrone und wird durch das unterlagernde Dentin getragen. Anders als der Knochen, der zeitlebens ein Remodeling erfährt, werden sowohl Zahnschmelz als auch Dentin früh in der Ontogenese innerhalb eines kurzen Zeitraums gebildet und zeitlebens nicht mehr verändert (Ausnahme: sekundäre Dentinbildung bei Zahnverletzungen und im Zahnwurzelkanal) (Hillson, 1986). Die Zahnmorphologie und -histologie erlaubt Rückschlüsse auf die Ernährungsweise des Tieres und stellt ein wichtiges Bestimmungsmerkmal für die biologische und paläontologische Artbestimmung dar. Ein Zahn wird aus drei phosphatischen Hartgeweben aufgebaut: Zahnschmelz bzw. Enameloid, Dentin und Zement (Abb. 5). Diese bestehen jeweils aus carbonathaltigem Hydroxylapatit und einer organischen Proteinmatrix. Im Folgenden werden die chemischen und strukturellen Charakteristika dieser vier Zahngewebe kurz erläutert.

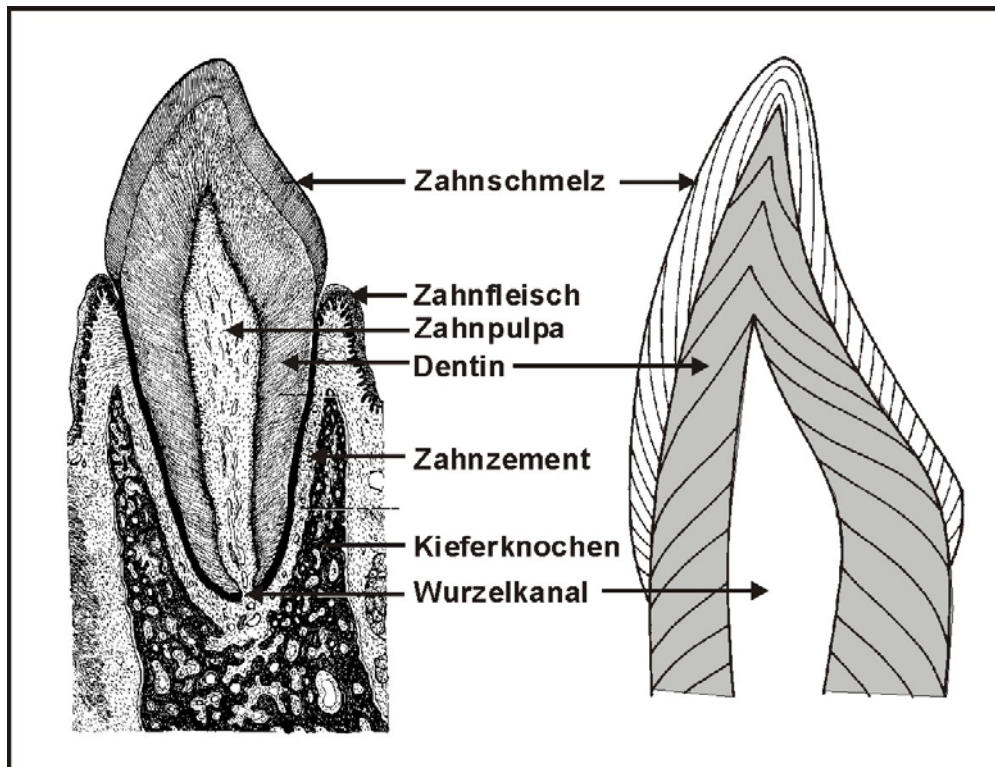


Abb. 5 Schemazeichnungen der Histologie und Wachstumszonierungen eines (Schneide-)Zahns. Rechts: Morphologie und Histologie des Zahns und der ihn aufbauenden phosphatischen Gewebe, Schmelz, Dentin und Zement sowie seine räumliche Relation zum Kieferknochen. Links: schematische Skizzierung der Anwachszone in Schmelz und Dentin. Der Zahn mineralisiert dabei beginnend an der Krone hin zur Wurzel.

2.3.1 Dentin

Dentin (oder Zahnbein) ist ein mesodermales, extrazellulär mit Calciumhydroxylapatit mineralisiertes Bindegewebe mit einer organischen Kollagenmatrix, das von den Odontoblasten (Dentin bildende Zellen) abgeschieden wird. Die Kristallitgröße von Dentin rezenter Zähne (31 nm x 20 nm x 3 nm; Su & Cui, 1999) ähnelt der von rezenten Knochen und ist deutlich kleiner als die des Zahnschmelzes. Die Kristalle sind zufällig in der Kollagenmatrix angeordnet und zeigen keine Vorzugsorientierung wie im Knochen. Das Dentin ist von sinusförmigen Dentinkanälchen (30.000-70.000 pro mm²) durchzogen (TAFEL VII C), in denen zytoplasmatische Ausdehnungen der Odontoblasten, Nerven und Dentinfluide enthalten sind (Carlson, 1990). Durch diese Dentinkanälchen ist Dentin sehr porös und dadurch anfällig für eine diagenetische Alteration (Kohn et al., 1999). Es lassen sich zwei Dentintypen unterscheiden: 1.) das hochmineralisierte peritubulare Dentin, das die Dentinkanälchen begrenzt und fast kein Kollagen enthält sowie 2.) das weniger stark mineralisierte intertubulare Dentin, das den Hauptanteil am Dentin ausmacht. Dentin insgesamt besteht zu 70-75 Gew. % aus Mineralsubstanz, 18-21 Gew. % organischer Substanz und 4-12 Gew. % Wasser (Carlson, 1990). Die organische Phase besteht fast ausschließlich aus Kollagen, mit geringen Anteilen von Glykoproteinen, Lipiden und Muccoploysacchariden (Schumacher & Schmidt, 1983). Elfenbein von Elefantenzähnen, Walross- und Pottwalzähnen sowie Zähnen einiger anderer Säugtiere sind spezielle Dentinformen (Schumacher & Schmidt, 1983). Dentin ist härter als kompakter Knochen, enthält etwas weniger organische Matrix und ist strukturell anders aufgebaut. Dentin nimmt daher eine Zwischenstellung zwischen Knochen und Zahnschmelz ein, ähnelt aber eher dem Knochen, was auch für seine diagenetische Resistenz gilt (Ayliffe et al., 1994; Kohn et al., 1999).

2.3.2 Zement

Zement ist ein mesodermales extrazellulär mit Calciumhydroxylapatit mineralisiertes Bindegewebe mit einer organischen Kollagenmatrix, die von Zementoblasten gebildet wird. Mineral und Organikgehalt entsprechen dem von Knochen. Zement bildet eine dünne Lage, welche die Zahnwurzeln aus Dentin umgibt und mit dem Kieferknochen verbindet. In Zähnen von Rüsseltieren (*Proboscidea*) verbindet Zahnzement die einzelnen Platten aus Zahnschmelz und Dentin miteinander (Carlson, 1990).

2.3.3 Zahnschmelz

Zahnschmelz ist die härteste, biologisch gebildete Skelettphase. Zahnschmelz unterscheidet sich deutlich von Dentin und Zement, da er keinen mesodermalen, sondern einen epidermalen Ursprung hat und eine kollagenfreie organische Matrix besitzt.

Die Biomineralisation des Zahnschmelzes (Amelogenese) erfolgt durch Ameloblasten, Zellen des inneren dentalen Epithels, über Tomé'sche Fortsätze (Reith & Butcher, 1967; Hillson, 1986; Lowenstam & Weiner, 1989). Zunächst wird von den Ameloblasten eine organische Matrix aus Amelogeninen und Enamelinen (Zahnschmelz-Matrixproteinen) abgeschieden. Diese organische Matrix wird dann sukzessive durch Apatitkristallite verdrängt und zu reifem Zahnschmelz mineralisiert (Eastoe, 1965; 1979). Zunächst kommt es dabei zu einer initialen Mineralisation bei der langgezogene, hexagonale Kristalle von $> 100 \mu\text{m}$ Länge in parallelen Strängen (Tomes-Fasern) von den Tomé'schen Fortsätzen der Ameloblasten gebildet werden. Nach der initialen Mineralisation kommt es zu einer ontogenetischen Reifung, bei welcher die verbliebene organische Matrix weiter abgebaut und der Mineralgehalt durch Wachstum der Kristallite und/oder Einlagerung von interprismatischen HAP-Kristalliten ersetzt wird. Dieser Reifungsprozess des Zahnschmelzes hält auch noch nach der Zahneruption an (Hillson, 1986). Dadurch kann sich die chemische und Isotopenzusammensetzung des Zahnschmelzes noch verändern (Passey & Cerling, 2002). Der Schmelz eines Zahnes wird bei den meisten Säugetieren, inklusive des Menschen, innerhalb eines Zeitraumes von wenigen Monaten bis zu 2 Jahren mineralisiert (Hillson, 1986; 1996; Bryant et al., 1994). Die Bildung der verschiedenen Zähne eines Gebisses und damit die Mineralisation des Zahnschmelzes erfolgt zu unterschiedlichen Zeitpunkten, die sich für verschiedene Tierarten unterscheiden und für manche Zähne wie den M1 schon pränatal beginnt (Hillson, 1986; Dean, 1987; Gadbury et al., 2000). Die Zahnmineralisation findet generell früh in der Ontogenese statt, außer für immerwachsende Zähne (z. B. Elefantenstoßzahn, Nagetierzähne) oder bei kontinuierlichem Zahnwechsel (z. B. Fische, Amphibien, Reptilien). Der kontinuierlich akretionär wachsende Zahnschmelz und auch das Dentin zeichnen in den mineralisierten Inkrementen entlang ihrer Wachstumsachse eine Zeitreihe der Element- und Isotopenzusammensetzung des Körperfluids auf, aus dem sie *in vivo* gebildet wurden (Koch et al., 1989; Fricke et al., 1998; Wilkinson & Ivany, 2002; Balasse et al., 2002). Die Biomineralisation von Zahnschmelz vollzieht sich täglich. Dadurch können Zähne, insbesondere von hypsodonten Säugetieren wie Equiden, Boviden und Proboscidea, saisonale Änderungen der Ernährung, des Klimas und Migrationsbewegungen aufzeichnen (Koch et al., 1995; Kohn et al., 1998; Sharp & Cerling, 1998; Gadbury et al., 2000). Zahnschmelz enthält keine lebenden Zellen und ist damit ein totes Hartgewebe, das, anders als Knochen, zeitlebens keinen sekundären Umbau erfährt. Dadurch wird die primär eingebaute Isotopenzusammensetzung fixiert (Levinson et al., 1987; Reinhard et al., 1996) und nur noch durch die sekundäre Reifung des Schmelzes modifiziert (Passey & Cerling, 2002). Allerdings steht die äußere Schicht des Zahnschmelzes ($\sim 100 \mu\text{m}$) im Ionenaustausch mit dem Speichel, was hier zu An- und Abreicherungen von Elementen führen kann (Horn et al., 1997 und Zitate darin).

Die Mineralphase von Zahnschmelz besteht wie beim Dentin und Knochen ebenfalls aus carbonathaltigem HAP. Zahnschmelz enthält aber im Gegensatz zu Knochen und Dentin allerdings deutlich mehr Apatit (96-97 Gew. %), weniger Carbonat (~ 3 Gew. %), keine amorphen Mineralphasen, deutlich weniger organische Matrix (0,4–0,9 Gew. %) und weniger

Wasser (2,1-3,6 Gew. %) (Driessens & Veerbeek, 1990; Hillson, 1986). Die extrazelluläre organische Matrix enthält anders als Knochen und Dentin kein Kollagen, sondern Amelogenine und Phosphoproteine bilden die organischen Makromoleküle, welche von den Ameloblastenzellen als Nukleationsmatrix für die Kalzifizierung des Zahnschmelzes abgeschieden werden (Eastoe, 1979). Der HAP wird in parallelen Kristalliten abgesondert, die sich in der organischen Proteinmatrix zu Prismen zusammenschließen. Apatitkristallite des Zahnschmelzes (160-1000 nm x, 40 nm, >1600 nm lang) sind ca. zwei Größenordnungen größer als im Knochen und besitzen im Vergleich ein Volumenverhältnis von ca. 200:1 (Brudevold & Söremark, 1967). Schmelzkristallite in Säugetieren sind mindestens 100 µm lang. Zahnschmelz ist daher besser kristallin als Dentin und Knochen (LeGeros, 1981). Dies zeigt sich in deutlich schärferen HAP-Röntgenreflexen mit einer geringeren Halbwertsbreite (Abb. 34). Die Kristallite des Zahnschmelzes lagern sich zu größeren parallel angeordneten Kristallitbündeln zusammen die wiederum sogenannte Schmelzprismen bilden. Die Schmelzprismen formen in den Zähnen der Wirbeltiere charakteristische Schmelzmuster. Solche Schmelzmuster treten dominant aber nicht ausschließlich im Schmelz bestimmter Säugetiergruppen auf (Boyde, 1965; 1971; Koenigswald, 1980). Die Schmelzprismen haben einen Durchmesser von 3 bis 10 µm und reichen in ihrer Längserstreckung von der Dentin-Schmelzgrenze bis fast zum äußeren Schmelzrand der Zahnoberfläche (Carlson, 1990). Die einzelnen Prismen sind durch organische Prismenscheiden und interprismatische Kristallite voneinander getrennt.

Zahnschmelz ist höher mineralisiert, hat eine deutlich höhere Härte, Dichte, Kristallinität sowie eine sehr geringere Porosität (~1 %) und einen geringeren Organikgehalt als Dentin und Knochen. Diese strukturellen Eigenschaften bedingen die im Vergleich zu Knochen und Dentin höhere Stabilität von Zahnschmelz gegenüber mechanischen und chemischen Alterationsprozessen sowohl *in vivo* als auch postmortal durch diagenetische Veränderungen (Kohn et al., 1999). Zahnschmelz konserviert die physiologisch zu Lebzeiten erworbene Element- und Isotopenzusammensetzung daher besser als Dentin und Knochen (Lee-Thorp & van der Merwe, 1991; Ayliffe et al. 1994; Kohn et al, 1999). Zahnschmelz ist daher die am besten geeignete Skelettphase für paläoökologische und paläoklimatische Untersuchungen an archäologischem und paläontologischem Skelettmaterial (z. B. Koch et al., 1994; Kohn et al., 1999; Kohn & Cerling, 2002), aber auch er erfährt eine diagenetische Alteration (Kohn et al., 1999).

2.3.4 Enameloid

Die äußere Schmelzschicht der Zähne von Haien, den meisten Knochenfischen und einigen Amphibien besteht ebenfalls aus parallel ausgerichteten Schmelzprismen, die aber nach innen zum Dentin hin ausfasern (Reif, 1981; TAFEL X). Die organische Proteinmatrix enthält im Gegensatz zu Zahnschmelz von Reptilien und Säugetieren Kollagen und wird daher als Enameloid bezeichnet (Poole, 1967). Die Apatitkristallite (150-200 nm lang, 3 nm breit) bilden sich parallel zwischen den Kollagenfasern aus, die sich während der Mineralisation und Reifung des Enameloids verändern und schließlich verschwinden (Prostak & Skobe, 1986). In Haien mineralisiert das Enameloid vor dem Dentin (anders als der Schmelz bei Säugetieren) und besteht ausschließlich aus Fluorapatit (Trautz, 1952; Glas, 1962). Das Enameloid einiger Teleostier wird aus HAP, das anderer Fische auch aus Fluorapatit gebildet. Dies ist aber nicht durch den Fluorgehalt des Umgebungsmilieus, sondern taxonomisch bzw. genetisch determiniert (LeGeros & Suga, 1980). Haie haben schnelle aber je nach Art unterschiedliche Zahnwechselraten von einer Woche bis zu einigen Monaten, z. B. ~230 Tage für den adulten Weißen Hai (Vennemann et al., 2001 und Zitate darin) Daher spiegeln Haizähne die chemische Zusammensetzung und die Temperatur des Meerwassers wider, in dem die Haie während des Zeitraums der Zahnbildung gelebt haben (Vennemann et al., 2001). Fossile Haizähne, insbesondere deren diagenetisch resistentes Enameloid, können daher im marinen Bereich als Paläotemperatur- und Paläomeerwasserproxies genutzt werden (Staudigel et al., 1985; Vennemann & Hegner, 1998; Vennemann et al., 2001).

2.4 Knochen als geochemisches Umweltarchiv

Da der Knochen zeitlebens im Gleichgewicht mit dem Körperfluid remineralisiert (Kapitel 2.1.1), spiegelt er, je nach Stoffwechsel- und Knochenumbaurate der Tierart in seiner Histologie und der Isotopen- und Spurenelementzusammensetzung die Paläoumweltbedingungen der letzten Lebensjahre wider. Die im Knochen eingebauten chemischen Elemente werden vor allem mit der Nahrung und dem Trinkwasser aufgenommen, verstoffwechselt und in die organische Proteinmatrix oder auf verschiedenen Kristallgitterpositionen in die Mineralphase des HAP eingebaut (Abb. 6). Der mikrokristalline Apatit des Knochens bietet in seiner Kristallstruktur und an seiner großen Oberfläche vielen stoffwechselrelevanten Haupt- und Spurenelementen und deren stabilen und radiogenen Isotopen Platz (LeGeros & LeGeros, 1984; Posner et al., 1984; Jarvis et al., 1994) (Abb. 6, Tabelle 1).

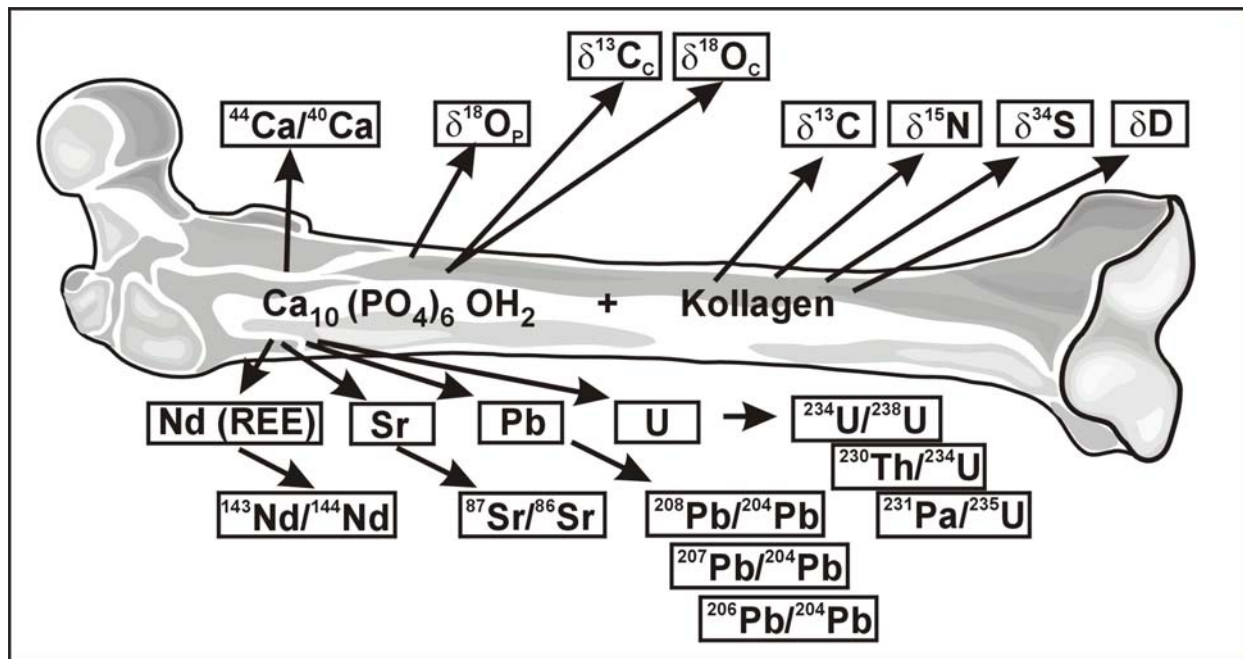


Abb. 6 Positionen verschiedener stabiler und radiogener Isotope im Kristallgitter des Hydroxylapatits, sowie der Kollagenmatrix, modifiziert nach Jarvis et al. (1994).

Das matrixbildende Kollagen besteht vor allen aus den Elementen Kohlenstoff und Stickstoff, sowie Wasserstoff und etwas Schwefel (Tabelle 1). Das Kollagen wird v.a. durch den Proteinanteil der Nahrung aufgebaut, der entsprechend die C-, N- und S-Isotopenzusammensetzung des Kollagens bestimmt, wohingegen der Apatit eher die Gesamtnahrung in seiner Zusammensetzung widerspiegelt (Ambrose & Norr, 1993; Tieszen & Fagre, 1993; Leach et al., 1996). Dies ermöglicht Aussagen über die Ernährungsweise sowie die Position in rezenten und fossilen Nahrungsnetzen (DeNiro & Epstein, 1978; 1981; Chrisholm et al., 1982; DeNiro & Schoeninger, 1983; Richards et al., 2001). Die Isotopenverhältnisse im Kollagen können sich über 200.000 Jahre in fossilen Knochen erhalten (Jones et al., 2001) und die Rekonstruktion des Nahrungserwerbs und der Lebensweise von Menschen und Tieren ermöglichen (e.g. Koch et al., 1994; Pollard, 1998; Bocherens, 1997; Bocherens et al., 1999; Wright & Schwarcz, 1998). Kollagenabbauprodukte, hochmolekulare organische Moleküle und Nichtkollagenproteine (NCP), die fossil besser erhaltungsfähig sind (Master, 1987; Tuross et al., 1988; Tuross 1993; Schweitzer et al., 1997), ermöglichen bei guten Erhaltungsbedingungen die Rekonstruktion präquartärer fossiler Nahrungsnetze (Orstom et al., 1993; 1994).

Aber auch die in den organischen Substanzen enthaltenen Nukleinsäuren (DNA) sind von großer Bedeutung, um molekulargenetische Untersuchungen für phylogenetische Fragestellungen an Skelettmaterial durchzuführen (Hagelberg et al., 1989; 1991; 1994; Pääbo, 1993; Krings et al., 1997; Kelman & Kelman, 1999).

Die Spurenelement- und Isotopenverhältnisse werden generell entweder direkt und unverändert in den Knochen eingebaut oder es kann dabei im Rahmen der Verstoffwechslung zu Fraktionierungsprozessen kommen. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Art und chemische Zusammensetzung der aufgenommenen Nahrung. Die in Knochen und Zähnen eingebauten Spurenelemente und Isotopenverhältnisse (Tabelle 1) ermöglichen damit vielfältige Aussagen zur Lebensgeschichte (life history) von Menschen und Tieren (Übersichten in: Peterson & Fry, 1987; Koch et al., 1994; Horn et al., 1997; Katzenberg & Harrison, 1997; Gannes et al., 1998; Koch, 1998; Pollard, 1998; Kohn & Cerling, 2002).

Die chemische Zusammensetzung erlaubt im Einzelnen die Rekonstruktion von:

Ernährungsgewohnheiten und Nahrungsketten:

DeNiro & Epstein, 1978; 1981; Klepinger, 1984; Price et al., 1985; Minangawa & Wada, 1984; Schoeninger & DeNiro, 1984; Grupe, 1986; Bocherens et al., 1991; Ramsey & Hobson, 1991; Lambert & Weydert-Homeyer, 1993; Tieszen & Fagre, 1993; Koch et al., 1994; Wang & Cerling, 1994; Lee Thorp & van der Merwe, 1994; Sillen & Lee Thorp, 1994; Cerling et al., 1997; 1998; Bocherens, 1997; Safont et al., 1998; Balasse et al., 1999; Cerling & Harris, 1999; Stott et al., 1999; Feranec & MacFadden, 2000; Iacumin et al., 2000; Lee Thorp et al., 2000; Fogel & Tuross, 2003

Klima:

Longinelli & Nuti, 1973; Longinelli, 1984; 1995; Ambrose & DeNiro, 1986; Koch et al., 1989; 1995; Luz et al., 1984; Heaton et al., 1986; Ambrose, 1991; Ayliffe et al., 1992; Bryant et al., 1994; Fricke & O'Neil, 1995; 1996; Iacumin et al., 1997; Fricke et al., 1998; Barrick et al., 1999; Stephan, 1999; Richards & Hedges, 2003; Kohn & Cerling, 2002; Fricke, 2003

Stoffwechsel und Thermophysiologie:

Hobsen et al., 1993; Bocherens et al., 1994; Barrick & Showers, 1994; Barrick et al., 1996; 1997; Kohn, 1996; Skulan et al., 1997; Gannes et al., 1998; Nelson et al., 1998; Roe et al., 1998; Liden & Angerbjörn, 1999; Fricke & Rogers, 2000; Stoshkopf et al., 2001

Migrationsbewegungen:

Van der Merwe et al., 1990; Vogel et al., 1990; Koch et al., 1992; 1995; Price et al., 1994; 2002; Sealy et al., 1995; Chamberlain et al., 1997; Ezzo et al., 1997; Hoppe et al., 1998; Sillen et al., 1998; Åberg et al., 1998; White et al., 1998; Balasse et al., 2002; Hoogewerff et al., 2002

Umweltbelastung:

Smith et al., 1990; Carlson, 1996; 1998; Åberg et al., 1998; Chiradia et al., 2003

Entwöhnungszeit des Säugens:

Fogel et al., 1989; Katzenberg & Pfeiffer, 1995; Nelson et al., 1998; Wright & Schwarcz, 1998; Liden & Angerbjörn, 1999; Balasse et al., 2001

Krankheiten: Katzenberg & Lovell, 1999

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung zwischen verschiedenen Spezies wie auch innerhalb von Populationen und Individuen einer Art in Abhängigkeit von der Diät, Physiologie, Individualalter, geologischem Untergrund, Klima sowie potentiellen Migrationsbewegungen variiert (Kapitel 2.1). Allerdings können regional gültige Konzentrationsbereiche der Element- und Isotopenzusammensetzung für Populationen bzw. Individuen einer Spezies ermittelt werden, die bei gleichen Ernährungs- und Lebensbedingungen auf dem gleichen geologischen Untergrund unter ähnlichen klimatischen Bedingungen gelebt haben.

Diese *in vivo* erworbene Element- und Isotopenzusammensetzung der phosphatischen Mineralphase in Knochen und Zähnen kann sich im Gegensatz zu der in der organischen Kollagenphase Millionen Jahre erhalten. Phosphatische Skelettreste von Tieren und Menschen stellen damit ein wertvolles Umweltarchiv für paläoökologische und paläoklimatische Fragestellungen in Paläontologie, Archäologie und Anthropologie dar (Tabelle 1).

Tabelle 1: Elementgehalte in rezenten Säugetierknochen und die Anwendung stabiler und radiogener Isotopenverhältnisse zur Umweltrekonstruktion

Element	anorganische Matrix	Konzentration # [ppm]	Isotopenverhältnis	Anwendung	
Ca	Ca	~ 380000 ± 28000	⁴⁴ Ca/ ⁴⁰ Ca	T	
Na	Ca	7700 - 15200	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	N, M, D	
K	Ca	< 100 - 750			
Sr	Ca	100 - 4400			
Mg	Ca	3000 - 11000			
Cu	Ca	< 10 - 50			
Ba	Ca	5 - 570			
Zn	Ca	70 - 550			
U	Ca	0,01 - 0,09	¹⁴⁴ Nd/ ¹⁴³ Nd	D, Diag Diag, D, M	
Nd	Ca	0,008 - 0,13			
Σ REE	Ca	0,12 - 0,63			
Pb	Ca	0,3 - 10			
Fe	Ca	9 - 111	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	M, D, U	
Mn	Ca	< 5	⁵⁶ Fe/ ⁵⁸ Fe	P	
P	PO ₄	168000 ± 8500	¹³ C/ ¹² C	Diag	
Si	PO ₄	80 - 160			
Al	PO ₄	15 - 130			
C (CO₃)	PO ₄ , OH	~10000 ± 4000 ^d			
O	PO ₄ , OH, (CO ₃)	~ 450000 ^b			¹⁸ O/ ¹⁶ O
S (SO₄)	PO ₄	~10er - 100er ^c			³⁴ S/ ³² S
F	OH	~ 200 ^a	² H/ ¹ H	Diag	
Cl	OH	~ 1000 ^a			
H (OH)	OH	~ 2000 ^b			
Element	organische Matrix	Konzentration [Gew. %]	Isotopenverhältnis	Anwendung	
C	Kollagen	~ 41,8 (14,2 ± 2,4) ^{Kn}	¹³ C/ ¹² C	N	
N	Kollagen	~ 15,1 (4,0 ± 0,5) ^{Kn}	¹⁵ N/ ¹⁴ N	N, T, K	
S	Kollagen	~ 0,22 ^L (0,07 ± 0,05) ^{Kn}	³⁴ S/ ³² S	N	
H	Kollagen	~ 7 (2,6 ± 0,3) ^{Kn, Pr}	² H/ ¹ H	K, M	
Mineralgehalt	Knochenasche	65 ^a			
Organikgehalt	Glühverlust (550°C)	25 ^a			
H₂O-Gehalt	Trockenverlust (105°C)	10 ^a			

= Soweit nicht anders angegeben, wurden die Spurenelementkonzentrationen an Knochenasche mittels ICP-OES bestimmt. ()^{Kn} = Elementkonzentration bezogen auf das Trockengewicht von unveraschtem Knochen bestimmt mittels Elementaranalysator. Anwendungsgebiete stabiler und radiogener Isotope in Knochen: **Diag** = Diagenese, **D** = Datierung, **K** = Klima, **M** = Migration, **N** = Nahrung, **P** = Physiologie/Stoffwechsel, **T** = tropischer Level/Nahrungsnetze. **a** = Daten für frischen Knochen aus LeGeros & LeGeros (1984). Bezogen auf das Trockengewicht enthält Knochen ~ 70 Gew. % Mineralgehalt und ~ 30 Gew. % Organikgehalt. **b** = Daten aus Kohn et al. (1999). **Pr** = unveröffentlichte Daten Prangenberg, **c** = Berechnet als $\Delta(S_{\text{Gesamtknochen}} - S_{\text{Kollagen}})$. **d** = Kohlenstoffbestimmung an organikfreien Knochenproben mit dem Elementaranalysator. Literaturangaben zu den jeweiligen Anwendungen der Element- und Isotopenzusammensetzung von Knochen zur Umweltrekonstruktion und Lebensweise finden sich auf der vorherigen Seite.

2.5 Knochendiagenese - Stand der Forschung

Nach dem Tod des Wirbeltiers stoppt die physiologische Aktivität und die Leichen sind postmortal taphonomischen Verwitterungs- und Zerfallsprozessen wie Autolyse, Fäulnis, Verwesung und Skelettierung ausgesetzt (Schäfer, 1962; Berg, 1975; Lyman, 1994; Behrensmeyer, 1978; Weigelt, 1927; Denys, 2002) (Abb. 7). Für die Diagenese der phosphatischen Skelettreste spielt neben der Knochengröße vor allem die mikrobielle Aktivität sowie Temperatur und Feuchtigkeit eine entscheidende Rolle (Behrensmeyer, 1978; Newesely, 1980; von Endt & Ortner, 1984; Piepenbrink, 1986; 1989; Andrews & Armour-Chelu, 1998). Generell ist festzuhalten, dass von der großen Anzahl primär anfallender Skelettreste bedingt durch die taphonomischen Prozesse wie Disartikulation durch Predatoren und Aasfresser, Zertrampelung, Transport, Verwitterung, UV-Strahlung, mikrobielle Aktivität etc. (Abb. 7, Denys, 2002 und Zitate darin) nur sehr wenige in das Sediment eingebettet werden. Von den eingebetteten und damit besser geschützten Knochen bleibt je nach taphonomischen Milieubedingungen (T, pH, Eh, Bodenzusammensetzung, Wasserbedeckung etc.) wiederum nur ein Bruchteil fossil erhalten (Lyman, 1994; Behrensmeyer, 1978; 1982). Fossile Knochen zeigen deutlich weniger Spuren von mikrobieller Bioerosion als subfossile archäologische Knochen (Trueman & Martill, 2002). Dies deutet darauf hin, dass für die Erhaltung im Fossilbericht die mikrobielle Degradation eine entscheidende Rolle zu spielen scheint und der mikrobielle Abbau der Knochen bzw. des Kollagens für eine fossile Erhaltung weitgehend unterbunden werden muss (Trueman & Martill, 2002).

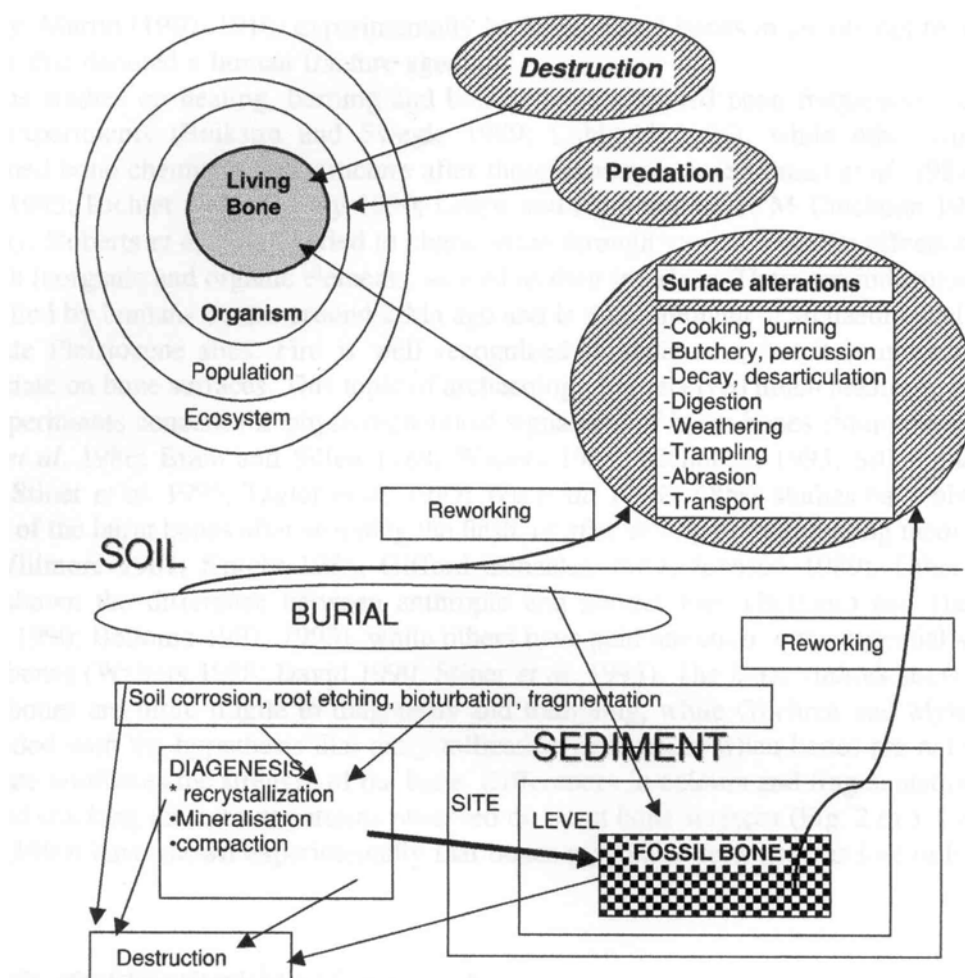


Abb. 7 Schema der postmortalen taphonomischen Prozesse, die vor, während und nach der Einbettung ablaufen und zur Fossilisation der Knochen führen aus Denys (2002).

Die Kadaver unterliegen einer schnellen Zersetzung der Weichgewebe durch Autolyse (Berg, 1975) und die Invasion von Mikroorganismen aus der Darmflora der Leichen (Bell et al., 1996) und/oder des Bodens (Piepenbrink, 1984; Grupe & Piepenbrink, 1989). Die Knochen werden mechanisch und chemisch durch mikro- und makrobiologisch induzierte Bioerosion verändert und z. T. zerstört (Wedl., 1864; Arnaud et al., 1978; Piepenbrink, 1986; 1989; Grupe & Piepenbrink, 1989; Bell et al., 1996; Trueman & Martill, 2002). Mikroorganismen wie Pilze, Algen und Bakterien (Marchiafava et al., 1974; Hackett, 1981; Ascenzi & Silvestrini, 1984; Piepenbrink, 1986) aber auch Invertebraten wie Würmer, Bohrmuscheln, Gastropoden und andere Epibionten besiedeln und fressen Knochen. Durch ihre sauren oder enzymatischen Metabolite lösen Mikroorganismen lokal den Knochen auf (Osteolyse) und erzeugen Bohrkanäle charakteristischer Form und Größe, welche die Knochenhistologie partiell oder komplett zerstören können (Wedl, 1864; Marchiafava et al., 1974; Hackett, 1981; Piepenbrink, 1984; 1986; Trueman & Martill, 2002). Trotz histologisch schlechter Erhaltung kann der Knochen makroskopisch aber noch gut erhalten sein (Hanson & Bukistra, 1987). Aber auch Vertebraten wie Hyänen, Hirsche, Schweine, Stachelschweine, Nagetiere und Ungulaten fressen bzw. nagen an Knochen zur Mineralstoffaufnahme oder um an das Knochenmark zu kommen (Sutcliffe, 1970; Berg, 1975; Duthie & Skinner, 1986; Brothwell, 1976).

Die durch den Prozess der Fossilisation verursachten histologischen, mineralogischen und chemischen Veränderungen der Knochen werden zusammenfassend als Diagenese bezeichnet. Die Knochendiagenese kann nach Pfretzschner (2000) in eine Frühdiagenese und eine Spätdiagenese eingeteilt werden. Als Frühdiagenese wird der Zeitraum bezeichnet, in dem postmortal der Kollagenabbau im Knochen abläuft, darauf folgt die Spätdiagenese. Gerechtfertigt ist diese Einteilung durch die enge strukturelle Verbindung zwischen der faserigen Kollagenmatrix und den mikrokristallinen biogenen Apatitkristalliten (Weiner & Traub, 1992; Weiner et al., 1992), die sich gegenseitig stabilisieren (Collins et al., 1995; Collins et al., 2000; Walsh et al., 1994). Die Kollagenmatrix des Knochens schützt als diffusionshemmende Barriere den Knochenapatit und bevor es zu Ionenaustauschprozessen kommen kann, muss diese entfernt werden (Walsh et al., 1994). Der frühdiagenetische Abbau des Kollagens hat daher als initialer Schritt der Knochendiagenese einen entscheidenden Einfluss auf die Knochenporosität und die Umkristallisation des Apatits (Hedges et al., 1995; Nielsen-Marsh et al., 2000; Nielsen-Marsh & Hedges, 2000a; Collins et al., 1995; 2002; Person et al., 1995; Pfretzschner, 1998; 2000a; Hedges, 2002) und damit auf das Erhaltungspotential der im Knochen gespeicherten chemischen Informationen.

Dabei lassen sich prinzipiell zwei Formen des Kollagenabbaus unterscheiden: (1) mikrobieller Kollagenabbau und (2) hydrolytischer Kollagenabbau (Collins et al., 1995; 2000; 2002). (1) Der mikrobielle, enzymatisch induzierte Kollagenabbau ist der erste Schritt der Knochendiagenese, der vermutlich innerhalb von weniger als 500 Jahren weitgehend abgeschlossen ist (Hedges et al., 1995; Hedges, 2002). Dies hängt aber stark von dem jeweiligen Fossilisationsmilieu ab, so zeigen z. B. Knochen aus permanent wasserbedeckten Fundorten kaum mikrobielle Abbauspuren (Hackett, 1981; Bocherens et al., 1997a; Nielsen-Marsh & Hedges, 2000a). Da die interkristallinen Porenräume in Knochen keine Diffusion von Molekülen größer als H₂O erlauben, können die mikrobiell abgeschiedenen Enzyme zum Kollagenabbau wie die Collagenase nicht zu den mit dem Apatit mineralisierten Kollagenmolekülen im Knochen vordringen (Lees, 1989a,b; Child, 1995). Daher ist für eine enzymatische Verstoffwechslung durch die Mikroben eine Auflösung des Apatits durch extrazellulär abgeschiedene, saure Metabolite notwendig, um an das Kollagen zu gelangen (Child, 1995). Dies trägt entscheidend mit zur diagenetischen Umkristallisation des Knochenapatits bei und führt v.a. in bodengelagerten Knochen durch die Ausbildung von Tunneln und Bohrkanälen zu einer partiellen oder kompletten Zerstörung der Knochenhistologie (z. B. Hackett, 1981; Hedges et al., 1995; Trueman & Martill, 2002). Bei einem bakteriellen Kollagenabbau mit einhergehender bioerosiver Knochenresorption ist eine Zunahme der Porosität im Bereich von 0,1 µm bis 10 µm zu erwarten und wird auch beobachtet (Nielsen-Marsh et al., 1999; Smith et al., 2002; Turner-

Walker & Syversen, 2002). Nach der Knochenresorption und Kollagenverstoffwechslung wird oft höher mineralisierter Apatit am Rand der Bohrkanäle wieder abgeschieden (Hackett, 1981; Greenlee, 1996; Jackes et al., 2001). Durch mikrobielle Bioerosion gebildete histologische Strukturen wie rundliche Tunnel oder Bohrkanäle (microscopical focal destruction, MDF) haben meist Durchmesser von einigen hundert nm bis $> 30 \mu\text{m}$ (Hackett, 1981; Bell, 1990; Trueman & Martill, 2002). Pilzhyphen besitzen Durchmesser von $> 1 \mu\text{m}$ (Hackett, 1981 und Zitat darin) und verursachen entsprechend größere Tunnel als Bakterien, die ca. $1 \pm 0,5 \mu\text{m}$ groß sind (Jackes et al., 2001). Die mikrobielle Zerstörung orientiert sich dabei häufig an der vorgegebenen Knochenhistologie und verläuft oft entlang der Osteone (Jackes et al., 2001). Diese mikrobiell induzierten Veränderungen der Knochenhistologie können über BSE-SEM Bildanalyse visualisiert (Bell, 1990; Greenlee, 1996; Jackes et al., 2001) und quantifiziert werden (Turner-Walker & Syversen, 2002). Bodengelagerte archäologische Knochen zeigen meist starke Spuren von Bioerosion und infolge dessen eine bimodale Verteilung der Knochenhistologie in gut und schlecht erhaltene Knochen (Hedges et al., 1995). Im Gegensatz zu subfossilen, archäologischen Knochen finden sich in fossilen Knochen kaum Spuren von intensiver mikrobieller Bioerosion (Trueman & Martill, 2002).

(2) Beim langsamer ablaufenden anorganischen hydrolytischen Kollagenabbau hingegen kommt es durch Hydrolyse der Peptidbindungen zu einer Fragmentierung und Auflösung der Quervernetzungen, so dass das Kollagen gelatinisiert wird (Collins et al., 1995; Nielsen-Marsh et al., 2000). Das ursprünglich nicht wasserlösliche Kollagen wird dadurch quellfähig und es kann zu einer Einlagerung von Wassermolekülen in die Proteinketten kommen (Collins et al., 1995). Die daraus resultierende Volumenzunahme führt zur Ausbildung diagenetischer Mikrorisse (TAFEL III, Pfretzschner, 2000a). Diese bilden Wegsamkeiten für einen beschleunigten Fluidzutritt und Stoffaustausch mit der Umgebung, der zu einer raschen Abfuhr der löslichen Kollagenfragmente und gleichzeitig zu einer verstärkten Zufuhr von Fremdionen führt. Durch den Kollagenabbau kommt es generell zu einer starken Zunahme der Knochenporosität, wobei die Makroporosität ($> 4 \text{ nm}$) zu und die Mikroporosität ($< 4 \text{ nm}$) abnimmt (Hedges et al., 1995; Nielsen-Marsh & Hedges, 1999; 2000a). Die gute Korrelation von Mikroporosität und Proteingehalt, zeigt, dass die Mikroporosität größtenteils kollagengebunden ist (Nielsen-Marsh & Hedges, 2000a). Die Porosität ist daher ein sehr guter Diageneseindikator und Proxy für den Kollagenverlust (Hedges et al., 1995; Nielsen-Marsh & Hedges, 1999; 2000a). Die kumulative Verteilung der Porengröße kann dabei Hinweise auf die abgelaufenen Abbauprozesse liefern (Roberts et al., 2002; Smith et al., 2002). Der experimentell beschleunigte hydrolytische Kollagenabbau führt sowohl bei chemischer Lösung durch Hydrazin (Nielsen-Marsh & Hedges, 2000a) als auch durch langes Kochen (Roberts et al., 2002) zu einer Zunahme der Knochenporosität von $0,01$ bis $0,1 \mu\text{m}$ Porendurchmesser. Dies wurde auch für archäologische Knochen ohne mikrobiellen Kollagenabbau beobachtet (Smith et al., 2002).

Der hydrolytische Kollagenabbau ist sehr temperatursensitiv, so dass sich je nach Klima, Einbettungsmilieu oder Einbettungstiefe die Kollagenerhaltungsrate unterscheidet (Hedges, 2002). Die Geschwindigkeit des Kollagenabbaus und damit der Knochenfrühdigenese hängt dabei stark von den klimatischen (v.a. Temperatur und Feuchtigkeit) und taphonomischen Bedingungen ab, unter denen diese abläuft (Iacumin et al., 1996b; 2000; Hedges, 2002; Bocherens et al., 1997a). Unter kaltzeitlichen Klimabedingungen sind die Kollagenabbauraten und die mikrobielle Aktivität deutlich geringer als unter warmzeitlichen Bedingungen, was die gute Kollagenerhaltung in eiszeitlichen Großsäugerknochen erklären kann (Iacumin et al., 2000). Zusätzlich kann die Vernetzung der Kollagenmoleküle durch Huminsäuren eine zusätzliche stabilisierende Rolle spielen (Collins et al., 1995; van Klinken & Hedges, 1995).

Durch die mikrobiellen und hydrolytischen Abbauprozesse erfährt auch das Kollagen selber eine diagenetische Überprägung (Hare, 1980; Hare et al., 1991; DeNiro, 1985; DeNiro & Weiner, 1988; Schoeninger & DeNiro, 1984; Tuross et al., 1988; Collins et al., 1995; 2002; Balzer et al., 1997; Tuross, 2002). Durch den selektiven Abbau des Kollagens kann sich dessen C/N-Verhältnis, Aminosäurespektrum und Isotopenzusammensetzung verändern (Turban-Just, 1997;

Turban-Just & Schramm, 1998; Balzer et al., 1997). Dabei scheinen chemische Abbauprozesse wie der hydrolytische Kollagenabbau (Collins et al., 1995) und weniger mikrobielle Abbauprozesse eine Rolle zu spielen (Tuross, 2002). Unter entsprechenden taphonomischen Bedingungen kann Kollagen sich aber bis zu 200 ka in fossilen Knochen erhalten und noch primäre ernährungsgebundene C- und N-Isotopenverhältnisse liefern (Jones et al., 2001). Nichtkollagene Proteine (NCP) und hochmolekulare organische Substanzen können sich sogar noch über Millionen von Jahren in fossilen Knochen erhalten (Wyckhoff, 1972; Masters, 1987; Tuross et al., 1988; Orstom et al., 1993; 1994; Schweitzer et al., 1997). Die Abbauprodukte des Kollagens, insbesondere das durch die Desaminierung der Aminosäuren freigesetzte Ammoniak, beeinflussen unter Wasserbedeckung zu Beginn der Frühdiagenese entscheidend das Redoxmilieu und den pH-Wert im und um den Knochen (Pfretzschner, 1998). Der Knochen kann in dieser frühen Diageneseperiode unter Wasserbedeckung sein eigenes, von der Umgebung unabhängiges, stark reduzierendes Milieu, mit leicht alkalischen pH-Werten zwischen 8 und 9 einstellen, welches durch den Knochenapatit gepuffert ist (Pfretzschner, 1998). Der Abbau der mit der Mineralphase eng verbundenen Kollagenmatrix ermöglicht eine rasche Umkristallisation des mikrokristallinen biogenen Hydroxylapatits sowie eine sekundäre diagenetische Mineralisation der Porenräume. Der biogene HAP des Knochens ist aufgrund seiner mikrokristallinen, nm-großen Kristalle und dem daraus resultierenden großen Oberflächen-Volumenverhältnis (Posner et al., 1984; Weiner & Traub; 1992) in wässrigen Lösungen thermodynamisch instabil und besitzt ein hohes Adsorptionspotential. Während der Umkristallisation kommt es daher zu Isotopen- und Ionenaustauschprozessen des Knochenphosphates mit dem umgebenden Fluid bzw. Sediment (Nelson et al., 1986; El-Kammar, 1989; Tuross et al., 1989; Kolodny et al., 1996) und zur Einlagerung von Fremdionen (F^- , UO_2^{2+} , Sr^{2+} , CO_3^{2-} , SEE u.a.) in das Apatitkristallgitter (Lozinski, 1973; Williams & Marlow, 1987; Williams, 1988; Pfretzschner, 1997; Trueman & Benton, 1997; Kohn et al., 1999; Trueman, 1999). Dabei kann es zu einer diagenetischen Alteration der originalen Element- und Isotopenzusammensetzung der Knochen kommen (z. B. Shemesh, 1990; Ayliffe et al., 1994; Nelson et al., 1986; Hubert et al., 1996; Iacumin et al., 1996; Kolodny et al., 1996; Fabig & Herrmann, 2002). Mikrobiell-enzymatische Prozesse spielen eine große Rolle bei der Phosphatfreisetzung und -fällung im sedimentären Bereich (Lucas & Prevot, 1984; Hirschler et al., 1990) und damit für die Diagenese biogener Phosphate. Es kann dabei zu einer enzymatischen Spaltung der P-O-Bindungen und zu einem raschen Sauerstoffisotopenaustausch mit dem Umgebungsfluid kommen, durch den die $\delta^{18}O$ -Werte des Phosphates alteriert werden (Blake et al., 1997). Mit dem diagenetischen Abbau der Kollagenmatrix und der Umkristallisation nimmt die Kristallinität des Apatits zu (Tuross et al., 1989a, b; Shemesh, 1990; Person et al., 1995; 1996). Dies geschieht durch Zunahme der Kristallitgröße, Aufnahme von Ionen wie CO_3^{2-} und F^- in das Apatitkristallgitter oder Abbau von Kristallgitterspannungen. Der biogene HAP kristallisiert in einen Karbonat-Fluorapatit (Frankolit) höherer Kristallinität um, der in sedimentären Milieus stabiler und damit gegen weitere diagenetische Alteration relativ resistent ist (Nathan & Sass, 1981; Schoeninger et al., 1989; Lucas & Prévot, 1991; Hubert et al., 1996; Elzora et al., 1999). Bei der Umkristallisation des Apatits können sich je nach pH und chemischen Milieu sekundäre Phosphate wie Brushit, Vivianit, u.a. bilden (Nriagu, 1983; Newsly, 1980; Hermann & Newsly, 1982; Piepenbrink, 1989). Die primären und sekundären Knochenhöhlräume können bei der Diagenese ganz oder teilweise durch sekundären Apatit (Zocco & Schwarz, 1994; Elzora et al., 1999; El-Kammar, 1989) oder diagenetisch gebildete Mineralphasen wie Pyrit, Glaukonit, Calcit, Baryt, Goethit, Chalcedon, Manganoxide etc. gefüllt werden (Parker & Toots, 1972; 1974; Martill, 1991; Clarke & Barker, 1993; Hubert et al., 1996; Pfretzschner, 2000c, d; TAFEL III).

Im Rahmen der Umkristallisation kann es aber im Knochen nur zu sehr kleinräumigen Materialtransporten im μm oder sub- μm -Bereich gekommen sein, da sich in fossilen Knochen teilweise feinste histologische Strukturen wie Osteozytenlakunen ($\sim 5 \mu m$) und in manchen Fällen sogar Canaliculi ($\sim 1 \mu m$) noch erhalten finden (TAFEL II, IV). Teilweise ist sogar auch

noch die original Orientierung der kristallographischen Achsen der Apatitkristallite im fossilen Knochen erhalten (Zocco & Schwartz, 1994; Hubert et al., 1996). Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen fossiler Knochen zeigen verschiedene Populationen von Apatitkristalliten unterschiedlicher Morphologie und Größe (Zocco & Schwartz, 1994; Reiche et al., 2002). Als häufigste Form in fossilen Knochen und Dentin fanden Reiche et al. (2002) plattige, mehrere nm bis 10er nm große Kristallite, die um das 2- bis 5-fache größer waren als in rezenten Knochen. Sie führen dies auf eine partielle Auflösung und Wiederausfällung zurück, bei der die verbleibenden Kristallite unter Formbeibehaltung wachsen. Der andere Kristallit-Typ waren nadelförmige, bis 200 nm lange Kristallite, deren Bildung vermutlich unter kompletter Auflösung und totaler Rekristallisation in thermodynamisch stabileren Nadeln stattfand. Beide Typen können im gleichen Knochen zusammen vorkommen (Reiche et al., 2002). Eine Kristallinitätszunahme von Knochenapatit wurde aber auch bei Erhitzungsexperimenten ohne Anwesenheit einer fluiden Phase beobachtet (Person et al., 1996; Shipman et al., 1984). Dabei kommt es nach thermischer Degradation der organischen Phase durch die Aggregation von kleinen Apatitkristalliten zur Rekristallisation und Ausbildung von großen polygonalen Apatitkristalliten einhergehend mit einer Neuordnung des Kristallgitters (Person et al., 1996; Reiche et al., 2000). Vermutlich spielen daher beide Prozesse - kumulatives Kristallwachstum und Kristallitneubildung über die Lösungsphase - für die diagenetische Umkristallisation des biogenen Apatits eine Rolle. Die Auflösung und Rekristallisation wird generell als der für die unter Niedrigtemperaturbedingungen in Sedimenten ablaufende Diagenese dominante Umkristallisationsprozess angesehen. Dass es zu knocheninternen Verlagerungen von Apatit kommt, zeigt die Erhaltung primärer Isotopenzusammensetzung trotz Umkristallisation und Zunahme der Apatitkristallinität.

Neben der mikrobiellen Aktivität sind die physikochemischen Bedingungen (T, Eh, pH, Ionenverfügbarkeit, hydrologisches Regime etc.) im Fossilisationsmilieu für die Knochen diagenese von großer Bedeutung (Ortner et al., 1972; Pate et al., 1989; Bocherens et al., 1997a; Pfretzschner, 1998; Hedges et al., 1995; Pike et al., 2001; Hedges & Millard, 1995; Wang & Cerling, 1994). Wegen des hohen organischen Anteils von ~30 Gew. % bzw. ~50 Vol. % in rezenten Knochen (Newesly, 1980), muss es nach dem Kollagenabbau für eine komplette Mineralisation des Knochens zu einer externen Stoffzufuhr von außen kommen. Der durch den Kollagenverlust diagenetisch neu geschaffene Porenraum wird im Verlauf der Spätdiagenese ganz oder teilweise mit neugebildetem Apatit aus extern zugeführtem Phosphat und/oder mit diagenetischen Mineralen gefüllt und der Fossilisationsprozess endet mit einem komplett durchmineralisierten fossilen („versteinerten“) Knochen, der nahezu keine organischen Anteile mehr enthält. In Abhängigkeit von den taphonomischen und geochemischen Bedingungen des jeweiligen Fossilisationsmilieus können sich die primären biogenen Isotopen- und Spurenelementzusammensetzungen des Knochens erhalten oder überprägt werden (z. B. Price, 1989; 1992; Radosevich, 1993; Parker & Toots, 1980; McArthur & Herczeg, 1990; Price et al., 1992; Iacumin et al., 1996; Nelson et al., 1986; Sharp et al., 2000). Dies muss bei der Analyse und Interpretation der chemischen Zusammensetzung fossiler Knochen berücksichtigt werden und nur entsprechend gut erhaltene Proben sollten analysiert werden bzw. es müssen entsprechende Reinigungsmethoden zur Entfernung diagenetischer Kontaminationen angewendet werden (Lambert et al., 1990; Sillen & LeGeros, 1991; Sillen & Sealy, 1995; Elliot et al., 1999; Koch et al., 1997; Balter et al., 2002). Diese Reinigungsmethoden beruhen prinzipiell auf der unterschiedlichen Löslichkeit der verschiedenen Apatitphasen (LeGeros, 1981; Nelson et al., 1983; Sillen & LeGeros, 1991). Allerdings lässt sich auch mit diesen Reinigungsmethoden bei starker diagenetischer Alteration keine biogene Element- und Isotopenzusammensetzung mehr erhalten (z. B. Tuross et al., 1989b; Fabig, 2002; Barrat et al., 2000; Trickett et al., 2003) und auch der nicht diagenetisch alterierte Knochen wird z. T. strukturell und chemisch verändert (Nielsen-Marsh & Hedges, 1997; 2000b; Balter et al., 2002). Der diagenetisch veränderte Knochen wiederum liefert mit seiner mineralogischen und der Element- und Isotopenzusammensetzung Informationen über das chemische Diagenesemilieu

und die abgelaufenen Fossilisationsprozesse (Sillen, 1989; Clark & Barker, 1993; Hubert et al., 1996). Dies erlaubt ein besseres Verständnis der Taphonomie und Fossilhaltung. Elemente wie Fluor (Oakley & Hoskins, 1950; Parker & Toots, 1970; Soudry & Nathan, 2000), Uran (Altschuler et al., 1958; Millard & Hedges, 1995; 1996; Pike et al., 2002) und die Seltenen Erdelemente (Henderson et al., 1983; Wright et al., 1987; Trueman & Benton, 1997; Williams et al., 1997; Trueman, 1999; Tütken et al., 2001), welche durch die Diagenese um mehrere Größenordnungen in fossilen Knochen angereichert werden können, spielen als Diagenese-Indikatoren eine große Rolle.

Generell lässt sich zusammenfassen, dass die Diagenese, stark vom Fossilisationsmilieu und nicht linear von der Zeit abhängt. Trotzdem lassen sich übergreifende Prozesse wie Kollagenabbau, Bioerosion, Porositätszunahme und Umkristallisation des Apatits erkennen, die allerdings in Abhängigkeit vom Diagenesemilieu/Fundort z. T. deutlich variieren können (Übersicht in Hedges, 2002; Pfreztschner, 2000c). Während der Frühdiagenese steht der Knochen mit der Umgebung in einem intensiven Stoffaustausch, bewahrt jedoch nach dem Abschluss der Umkristallisation während der Spätdiagenese weitgehend seine chemische Zusammensetzung und den strukturellen Aufbau.

3 Material

3.1 Probenauswahl

An fossilen Knochen und dazugehörigen Sedimentproben aus unterschiedlichen gut charakterisierten terrestrischen, fluviatilen und marinen Ablagerungsräumen bzw. Diagenesemilieus wurden isotopengeochemische Untersuchungen zum besseren Verständnis der frühdiagenetischen Element- und Isotopenaustauschprozesse durchgeführt. Dazu wurden fossile Knochen und Zähne aus überwiegend neogenen paläontologischen Fundstellen in Europa (Abb. 8) und Übersee beprobt (Tabelle 3). Das bearbeitete Skelettmaterial stammt aus verschiedenen Forschungssammlungen und Museen im In- und Ausland (siehe Danksagung). Weiterhin wurden bei Geländearbeiten in den Jahren 2000 und 2001 Knochen und Haizähne aus marinen Sedimenten des Mainzer Beckens und des Rupeldistrikts bei Rumst und Steendorp in Belgien genommen. Zusätzlich wurde versucht von den jeweiligen Fundorten Sedimentproben aus der fossilführenden Schichten zu erhalten. Das umfangreiche rezente und fossile Skelettmaterial wurde mittels des Programms Filemaker 5.0 in einer Datenbank inventarisiert. Diese über 300 rezenten und fossilen Knochen und Zähne sowie 60 Sediment- und Gesteinsproben (Anhang Tab. I. 1 bis I. 17) stellen die Materialbasis für die isotopengeochemischen Untersuchungen zur Knochendiagenese dar.

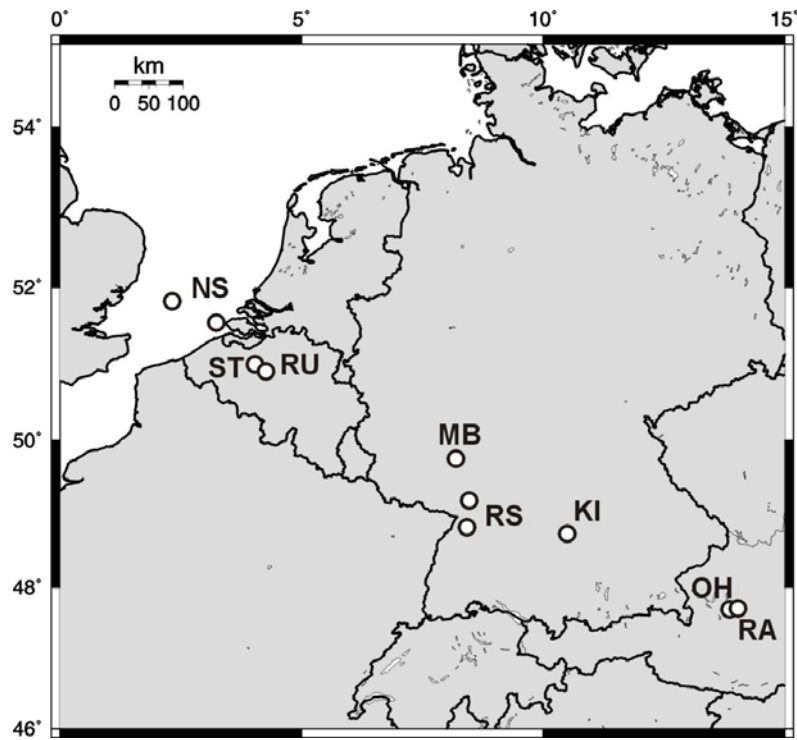


Abb. 8 Übersichtskarte der neogenen Fossilfundstellen Europas aus denen Skelettmaterial und Sedimentproben im Rahmen des Forschungsprojektes bearbeitet wurden. **NS** = Nordsee: quartäre fluviatile Ablagerungen, heute Meeresboden (Mammut, Wollnashorn, Pferd, Bison, Riesenhirsch); **ST** = Steendorf: pliozäne marine Sande über Rupelton (Wal, Haizähne); **RU** = Rumst: pliozäne marine Sande über Rupelton (Wal, Haizähne); **MB** = Mainzer Becken: oligozäne marine Sande des Oberen Meeressandes (Seekuh, Haizähne); **RS** = Rheinschotter: fluviatile quartäre Sande und Kiese (Mammut, Wollnashorn, Pferd, Bison, Riesenhirsch); **KI** = Kirchheim am Ries: alemannisches Gräberfeld (Mensch); **OH** = Ochsenhalt Höhle, Totes Gebirge: quartärer Verwitterungslehm (Höhlenbär); **RA** = Ramesch Höhle, Totes Gebirge: quartärer Verwitterungslehm (Höhlenbär).

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht das geologische Alter, sondern vor allem das Fossilisationsmilieu einen entscheidenden Einfluss auf die Erhaltung oder Alteration biogener Spurenelement- und Isotopenzusammensetzungen von Knochen und Zähnen hat (Kapitel 2.4). Um die chemischen Veränderungen während der Fossilisation unter verschiedenen natürlichen diagenetischen Milieubedingungen zu untersuchen, wurden daher fossile Knochen und Zähne aus terrestrischen, fluviatilen und marinen Ablagerungen verschiedener Zeitscheiben für die geochemischen Untersuchungen ausgewählt (Kapitel 3.4). Die Auswahl der analysierten fossilen Skelettreste erfolgte unter Berücksichtigung einer oder mehrerer der nachfolgenden Kriterien aus möglichst gut charakterisierten und datierten paläontologischen Fundstellen sowie einer archäologische Fundstelle.

(1) Extreme diagenetische Milieus:

Skelettmaterial aus Fundorten mit extremen diagenetischen und klimatischen Bedingungen wurde analysiert, da hier die geochemischen Veränderungen des biogenen Skeletapatits am deutlichsten hervortreten und damit die Prozesse der Diagenese qualitativ und quantitativ am besten erfassbar sein sollten. Um z. B. die potentiell zu erwartenden Unterschiede bei der Diagenese von Knochen terrestrischer Vertebraten im marinen Milieu unter Meerwasserbedeckung zu untersuchen, wurden Proben aus marinen Ablagerungen analysiert, die sowohl terrestrische als auch marine Skelettreste enthalten.

(2) In der Fossilisation begriffene Knochen:

Da der frühdiagenetische Abbau der organischen Kollagenmatrix einen entscheidenden Einfluss auf die Alteration der chemischen und strukturellen Zusammensetzung des biogenen Apatits hat,

wurden vor allem spätpleistozäne Knochen untersucht, in denen die Fossilisation noch nicht abgeschlossen und in verschiedenen Bereichen unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Diese Knochen sind häufig radial zониert, von denen unterschiedlichen Diagenesezonen analysiert wurden.

(3) Kenntnis der primären Element- und Isotopenzusammensetzung der Skelettreste und des diagenetischen Fluids:

Um die diagenetische Alteration qualitativ charakterisieren und gegebenenfalls zu quantifizieren, ist es notwendig, die *in vivo* erworbene chemische Zusammensetzung der biogenen phosphatischen Skelettphase zu kennen bzw. abschätzen zu können. Die Zusammensetzung des diagenetischen Fluids sollte auch bekannt sein, am besten aber beides. Das wurde bei der Auswahl der Proben soweit wie möglich beachtet. Marine Diagenesemilieus bieten den Vorteil, das die chemische Zusammensetzung des Meerwassers gut bekannt ist, das auf viele Elemente und Isotopensysteme bezogen ein homogenes Fluid ist.

(4) Skelettreste gleicher Tierarten aus der gleichen geographischen Region:

Für eine bessere Vergleichbarkeit der geochemischen Daten untereinander und zum Erkennen diagenetisch bedingter Veränderungen wurde versucht, möglichst Skelettreste der gleichen Arten oder Gattungen aus verschiedenen diagenetischen Milieus zu untersuchen. Dies ist deshalb notwendig, weil *in vivo* artabhängige metabolische Effekte, die Nahrung und der geologische Untergrund die Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung des biogenen Apatits beeinflussen können.

(5) Intra-Knochenvariation in Knochenprofilen:

Die Untersuchung der Intra-Knochenvariation von Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung entlang von Profilen ermöglicht auch bei nicht genau bekannter chemischer Ausgangszusammensetzung des Skelettapatits Aussagen zur relativen diagenetischen Veränderung. Die durch diagenetische Veränderung entstandenen Gradienten in der Element- und Isotopenzusammensetzung des vormals chemisch weitgehend homogenen Knochenphosphates erlauben Rückschlüsse auf die diagenetischen Prozesse und die Geschwindigkeit mit der sie ablaufen. Solche zониerten Knochen mit unterschiedlich weit fortgeschrittenen Diagenesestadien sind häufig in quartären Ablagerungen zu finden. An ihnen wurden *in situ* hochaufgelöste Profile der Spurenelementkonzentration mit der Elektronenstrahl Mikrosonde und der Laser ICP-MS gemessen (Kapitel 4.2.6, 4.2.9; TAFEL V-VII).

(6) Vergleich diagenetisch unterschiedlich resistenter Skelettphasen:

Der Vergleich von zwei diagenetisch unterschiedlich resistenten Skelettphasen wie Zahnschmelz und Dentin bzw. Knochen der gleichen Spezies bzw. im Idealfall des gleichen Individuums ist ein weiterer solcher relativer Ansatz. Er beruht darauf, dass die Mineralphase des Zahnschmelzes zwar chemisch gleich zusammengesetzt ist wie die im Knochen, allerdings strukturell bedingt deutlich resistenter gegen diagenetische Alteration ist (Kapitel 2.2.2). Der Zahnschmelz enthält daher die diagenetisch nicht oder am wenigsten veränderte chemische Zusammensetzung. Das Gleiche gilt auch für Schmelz gegenüber dem Dentin des gleichen Zahns.

(7) Erhaltung primärer Unterschiede der Element- und Isotopenzusammensetzung:

Die Erhaltung bzw. Zerstörung artabhängiger Unterschiede oder saisonaler Variationen in der Element- oder Isotopenzusammensetzung kann zur Verifikation diagenetischer Alteration benutzt werden. Dazu wurden Knochen verschiedener Arten homoiothermer und poikilothermer Vertebraten aus den gleichen geologischen Fundhorizonten untersucht, welche die gleichen diagenetischen Prozesse durchlaufen haben sollten. Durch eine starke diagenetische Alteration und komplette Rekristallisation des biogenen Phosphates unter gleichen diagenetischen

Bedingungen sollte es zu einer Angleichung bzw. einer Auslöschung primär existierender Unterschiede der chemischen Zusammensetzung kommen.

(8) Untersuchung fossiler Knochen und des umgebenden Sediments:

Um den potentiellen Element- und Isotopenaustausch zwischen der sedimentären Matrix und dem Skeletapatit zu untersuchen, wurden soweit möglich jeweils auch Proben aus den fossilführenden Sedimenten bzw. Gesteinen der jeweiligen Fundstellen analysiert.

3.2 Beschreibung der Fundorte und des Skelettmaterials

Im Folgenden werden die archäologischen und paläontologischen Fundstellen, aus denen das untersuchte fossile Skelett- und Sedimentmaterial stammt, ausführlich beschrieben. Die geographische Herkunft der Skelettreste, das geologische Alter, die Stratigraphie, die Geologie und Ablagerungsbedingungen der Fundschichten, sowie Informationen zur Vertebratenfauna, Taphonomie und Einbettungsmilieu werden dargestellt soweit sie bekannt und relevant sind. Die Beschreibung der Fundstellen und des Knochenmaterials erfolgt in umgekehrt-chronologischer Reihenfolge beginnend mit dem rezenten über das archäologische hin zu dem paläontologischen Skelettmaterial, welches entsprechend seines stratigraphischen Alters vom Pleistozän bis zum Jura behandelt wird.

Die analysierten Knochen und Zähne selber sind mit Probennummern und Informationen zur Tierart, Skelettelement und Herkunft in Tabellenform im Anhang aufgelistet (Tab. I. 1 bis I. 16). Die zugehörigen Sediment- und Gesteinsproben der fossilführenden sedimentären Schichten sind in Tabelle Tab. I. 17 aufgeführt. Die Probennummern für das Skelettmaterial sind nach folgendem Prinzip gewählt: die ersten ein bzw. zwei Buchstaben beschreiben das Skelettmaterial: **K** = Knochen, **D** = Dentin, **Z** = Zahnschmelz, bei fossilen Skelettelementen wird ein **F** vorangestellt. Die darauf folgenden zwei bzw. drei Buchstaben kennzeichnen die Tiergruppe (Tabelle 2). Die nächsten zwei Buchstaben stehen für die Fundstelle bzw. Herkunft der fossilen Skelettreste (Tabelle 3).

Tabelle 2:

Abkürzungen der Tiergruppe

BI	Bison
CA	Kamel
CE	Hirsch
DE	Delphin
DI	Dinosaurier
EL	Elefant
EQ	Equide
FI	Fisch
HO	Mensch
KR	Krokodil
MA	Mammut/Mastodon
OBO	Moschusochse
OD	Reh
OV	Schaf
PH	Robbe
RA	Rentier
RH	Rhinozeros
SCH	Schildkröte
SI	Seekuh
UR	Bär
WA	Wal

Tabelle 3: Abkürzungen der Fundstellen der fossilen Skelettreste

Abkürzung	Fundstelle	Stratigraphisches Alter
KI	Kirchheim am Ries, Gräberfeld	550 - 750 AD
LB	La Brea Tar Pits, Los Angeles, USA	9.000 - 40.000 BP
OH	Ochsenhalt Höhle, Österreich	Mittleres Pleistozän
RA	Ramesch Höhle, Österreich	31.000 - 60.000 BP
SI	Lyakhovsky Insel, Sibirien	2.200 - > 50.000 BP
RS	Rheinschotter, Deutschland	Holozän bis Spätpleistozän
NS	Nordsee, Niederlande	Spätpleistozän bis Frühpleistozän
BE	Steendorp und Rumst, Belgien	Pliozän (~ 4,5 Ma)
WI	Widden Creek, Florida, USA	Pliozän (~ 5 Ma)
AG	Agricola Road, Florida, USA	Miozän (~ 11 Ma)
GA	Gadsen County, Florida, USA	Miozän (~ 14, 9 - 16,2 Ma)
WH	White Springs, Florida, USA	Oligozän/Miozän (~25 Ma)
MB	Mainzer Becken, diverse,	Oligozän (~29,7 – 30,7 Ma)
FL	Florida, diverse, USA	Eozän (~35 – 40 Ma)
JU	Junggar Becken, Qitai, China	Mittlerer Jura (~145 Ma)

Als letztes folgt dann eine Nummer, welche die Skelettreste einer Tiergruppe innerhalb einer Fundstelle fortlaufend durchnummeriert. Beispiel: die Probenbezeichnung FD MA NS 2 bedeutet, dass es sich um eine fossile (F) Dentinprobe (D) eines Mammuts (MA) aus der Fundstelle Nordsee (NS) handelt und zwar um Probe 2.

3.3 Rezentes Probenmaterial

Für das Verständnis von diagenetischen Alterationsprozessen der Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung von fossilen Knochen ist die möglichst genaue Kenntnis der primären biogenen chemischen Zusammensetzung der Skelettreste von essentieller Bedeutung. Nur wenn die *in vivo* physiologisch eingebauten Ausgangskonzentrationen bekannt sind, können die relativen und absoluten diagenetisch bedingten Veränderungen erkannt und die kausalen Prozesse untersucht, verstanden und eventuell auch quantifiziert werden. Deshalb wurden zu Vergleichszwecken mit den fossilen Proben im Rahmen dieser Arbeit soweit möglich verschiedene rezente Vergleichsproben von Knochen und Zähnen rezenter Vertreter der untersuchten fossilen Arten bzw. Gattungen analysiert, um geochemische Bezugswerte für rezentes Knochenmaterial unterschiedlicher terrestrischer und mariner Säugetierarten zu erhalten. Hier liegen - außer für den Menschen - erst wenige Daten vor. Das untersuchte rezente Skelettmaterial, Knochen und Zähne einer Reihe von marinen und terrestrischen Säugetieren sowie einigen anderen Wirbeltieren, stammt aus verschiedenen zoologischen Sammlungen (siehe Danksagung), sowohl von Wildfängen als auch von Zootieren mit bekannten Haltungsbedingungen (Tab. I. 1).

Diese Skelettreste dienen als Referenzproben für die Isotopen- und Spurenelementzusammensetzung und zur Ermittlung der Spannbreite der chemischen Zusammensetzung rezenter Knochen (Tab. II. 3; II. 19; III. 3; V. 1). Dabei ist zu berücksichtigen, dass allgemeingültige, artübergreifende Mittelwerte der Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung für Knochen und Zähne nicht gegeben sind (Kapitel 2.1).

3.4 Fossiles Skelettmaterial

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Untersuchung von paläontologischem Skelettmaterial terrestrischer und mariner Säugetiere aus verschiedenen überwiegend aquatischen Diageneseumlieus neogener sedimentärer Ablagerungen. Insbesondere subfossile, quartäre Skelettreste, die noch im Prozess der Fossilisation begriffen sind, wurden dafür detailliert untersucht (Kapitel 3.4.2). Das Skelettmaterial und die dazugehörigen Sedimentproben stammen aus unterschiedlichen terrestrischen und marinen Ablagerungsräumen bzw. Diageneseumlieus überwiegend aus neogenen paläontologischen Fundstellen in Europa (Abb. 8), Sibirien (Abb. 10) und Übersee (Abb. 15).

Ein Schwerpunkt der Arbeit lag auf den terrestrischen Großsäugerknochen der eiszeitlichen Mammutsteppenfauna. Es wurden Skelettreste aus den Permafrostböden Sibiriens (**SI**, Kapitel 3.4.2.1) und den asphalthaltigen Sedimenten der La Brea Tar Pits (**LB**, Kapitel 3.4.2.5), als Beispiele für terrestrische Diageneseumlieus mit besonders guter Knochenerhaltung untersucht. Parallel dazu wurden fossile Skelettreste der gleichen Großsäugerspezies aus den Rheinschottern (**RS**, Kapitel 3.4.2.2) und vom Nordseeboden (**NS**, Kapitel 3.4.2.3) analysiert. Damit liegen Daten zur Diagenese fossiler spätpleistozäner Knochen und Zähne dieser kaltzeitlichen Großsäugerfauna sowohl aus terrestrischen, fluviatilen und marinen Ablagerungen vor. Zur Charakterisierung gut definierter terrestrischer Diageneseumlieus wurden exemplarisch pleistozäne Höhlenbärenknochen aus der Ramesch (**RA**) und Ochsenhalt Höhle (**OH**) im Muschelkalk des Toten Gebirges in Österreich (Kapitel 3.4.2.4) sowie bodengelagerte archäologische Menschenknochen und -zähne eines alemannischen Gräberfeldes bei Kirchheim am Ries (**KI**, Kapitel 3.4.1.1) untersucht.

Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Untersuchung der marinen Diagenese und ihrer Effekte auf die chemische Zusammensetzung fossiler Knochen und Zähne. Meerwasser hat im Vergleich zum Süßwasser eine deutlich höhere Ionenkonzentration und ist ein in seiner Element- und Isotopenzusammensetzung (Sr, S, O) sehr homogenes und gut bekanntes diagenetisches Fluid (Broecker & Peng, 1982; Chester, 1999). Neben den spätpleistozänen kaltzeitlichen meerwasserexponierten terrestrischen Großsäugerknochen aus der Nordsee (Kapitel 3.4.2.3) wurden dazu Skelettreste zusammen vorkommender mariner und terrestrischer Vertebraten neogener mariner Ablagerungen Floridas untersucht (Kapitel 3.4.3.1 bis 3.4.3.5). Zusätzlich wurden Seekuhrippen und Haizähne aus eng benachbarten Aufschlüssen mariner grobklastischer Küstenablagerungen des oligozänen Rupelmeeres im Mainzer Becken analysiert (**MB**, Kapitel 3.4.3.7). Um potentielle diagenetische Effekte durch eine erneute sedimentäre Aufarbeitung zu untersuchen, wurde Skelettmaterial aus pliozänen marinen Schichten der beiden Fundorte Rumst und Steendorp aus dem Rupeldistrikt in Belgien untersucht, die neben pliozänen auch aufgearbeitete oligozäne bis miozäne Knochen und Haizähne enthalten (**BE**, Kapitel 3.4.3.6). Um die potentielle Erhaltungsfähigkeit primärer Sauerstoffisotopenzusammensetzung in prätertiären Knochen zu untersuchen, wurde jurassisches Dinosaurierknochenmaterial mit vermutlich jährlichen Wachstumszyklen aus dem Junggar Becken in China analysiert (**JU**, Kapitel 3.4.4.1).

3.4.1 Holozänes Skelettmaterial

Da im Rahmen dieser Arbeit speziell die frühdiagenetischen Veränderungen und Prozesse analysiert werden sollen, wurde auch archäologisches Skelettmaterial aus historischer Zeit untersucht, um Vergleichsdaten von einem Beispiel der Diagenese unter Bodenlagerungsbedingungen zu erlangen, wie sie typisch für die meisten archäologischen Knochenfunde sind, die anthropogen bestattet wurden. Sie unterscheidet sich damit von der meist unter permanenter Wasserbedeckung im aquatischen Milieu (limnisch, fluviatil, marin) stattfindenden Diagenese paläontologischen Knochenmaterials, die im Vordergrund der vorliegenden Arbeit steht.

3.4.1.1 Kirchheim am Nördlinger Ries (KI)

Das geochemisch untersuchte menschliche Skelettmaterial stammt von einem alemannischen Reihengräberfriedhof bei Kirchheim am Ries, am Westrand des Nördlinger Ries, in Süddeutschland (Abb. 8), gelegen im Ostalbkreis von Baden-Württemberg. Im heutigen Stadtgebiet von Kirchheim befindet sich auf einer allseitig abfallenden Kuppe aus jurassischem Malmkalk ein alemannischer Reihengräberfriedhof aus der Merowinger-Zeit (Abb. 9), der bei einem Schulneubau Anfang der 60er Jahre entdeckt und ausgegraben wurde.

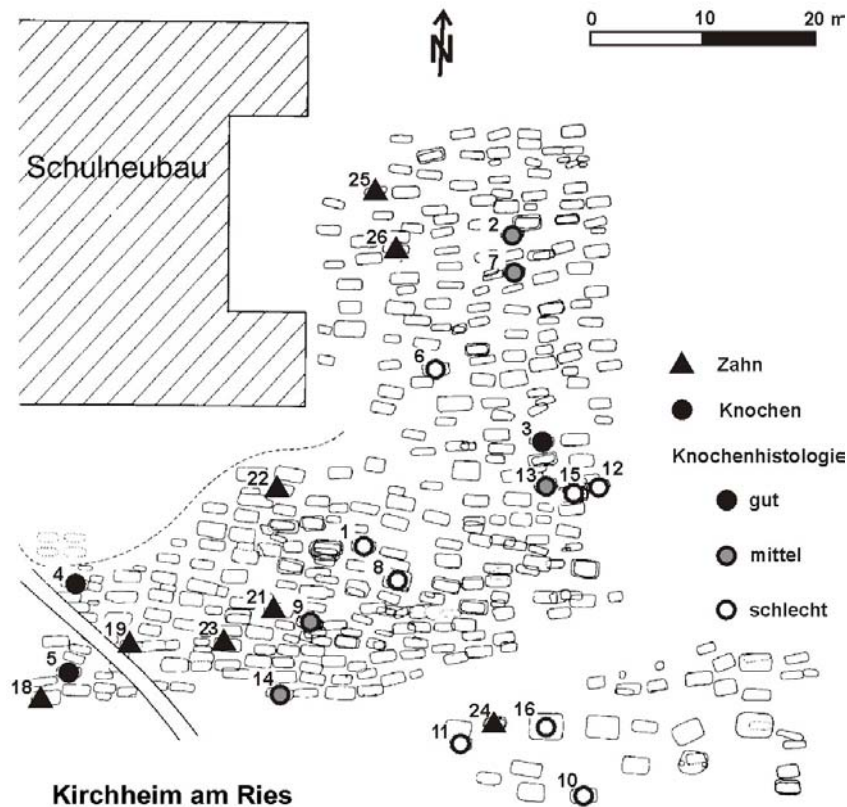


Abb. 9 Grabplan des alemannischen Gräberfeldes von Kirchheim am Ries, modifiziert nach (Neuffer-Müller, 1983). Eingetragen sind die analysierten Skelettelemente sowie deren histologischer Erhaltungsgrad nach Fabig (2002).

Seit der zweiten Hälfte des 6. Jh. AD erfolgten hier Bestattungen bis Anfang des 8. Jh. AD. Der Zeitrahmen der Grabbelegungen umfasst damit das Ende der Völkerwanderungszeit und reicht bis in das frühe Mittelalter bzw. die Merowinger-Zeit hinein. Durch den langandauernden Bestattungszeitraum von fast 200 Jahren kommt es zu Überschneidungen und Zerstörungen bei 38 % der Gräber. Die Gräber waren alle als einfache Erdgräber zwischen 0,25 bis 1,6 m in den Kalkboden eingetieft und mit hölzernen Grabeinbauten ausgekleidet, von denen sich nur wenige Reste erhalten haben (Neuffer-Müller, 1983). Insgesamt umfasst der Friedhof 518 Einzelgräber (Abb. 9) mit menschlichen Bestattungen sowie 4 Pferdegäber von denen insgesamt 480 Gräber durch das Landesdenkmalamt Stuttgart 1962 systematisch archäologisch ausgegraben und dokumentiert wurden (zur Archäologie siehe Neuffer-Müller, 1983). Die Menschenknochen wurden anthropologisch bestimmt sowie über Grabbeigaben archäologisch bearbeitet und befinden sich heute in der Sammlung des Landesdenkmalamtes Baden-Württemberg, Abteilung für Osteologie. Die Histologie, Haupt- und Spurenelemente sowie im speziellen die Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse eines Teils der Menschenknochen der alemannischen Population Kirchheim am Ries wurden von Fabig (2002) unter dem Gesichtspunkt ernährungsbezogener und bodenlagerungsbedingter diagenetischer Effekte untersucht. Dabei wurden zur Vergleichbarkeit

der Spurenelementergebnisse nur Proben aus dem proximalen Schaft von Femora adulter, 20-40 Jahre alter Individuen untersucht. Die Knochen zeigen bedingt durch postmortale diagenetische Alteration während der Bodenlagerung deutlich unterschiedliche histologische Erhaltung wie auch signifikante inter- und Intra-Knochenvariationen der Spurenelementgehalte (Fabig, 2002). Aus dem archäologischen Skelettmaterial von Kirchheim am Ries wurden 16 Knochen unterschiedlicher histologischer Erhaltungskategorien und 10 Zahnproben (M1 – M3) aus verschiedenen Gräbern des Gräberfeldes isotopengeochemisch untersucht (Tabelle I. 2). Die histologische Erhaltung der untersuchten Knochenproben reicht von sehr schlecht bis zu gut erhaltenen Proben (Fabig, 2002). Die Knochen der einzelnen histologischen Erhaltungsgruppen sind dabei über das gesamte Gräberfeld verteilt (Abb. 9). Es handelt sich bei den untersuchten Knochenproben ausschließlich um Proben adulter menschlicher Femora von Individuen einer räumlich und zeitlich relativ engbegrenzten Population mit vermutlich ähnlicher Ernährungsweise und daher recht homogener chemischer Zusammensetzung. Es wurden hier exemplarisch die diagenetischen Veränderungen unter Bodenlagerungsbedingungen auf einem karbonathaltigen Untergrund untersucht.

3.4.2 Pleistozänes Skelettmaterial

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Untersuchung von paläontologischem Skelettmaterial terrestrischer und mariner Säugetiere aus verschiedenen überwiegend aquatischen Diagenesemilieus neogener sedimentärer Ablagerungen. Insbesondere subfossile quartäre Skelettreste, die noch im Prozess der Fossilisation begriffen sind, wurden detailliert untersucht, da sich in ihnen die frühdiagenetischen Prozesse des chemischen Stoffaustausches mit der Umgebung in Form von unterschiedlich weit fortgeschrittenen Diagenesestadien widerspiegeln sollten. Ein Schwerpunkt der Arbeit lag auf spätpleistozänen Skelettresten terrestrischer Großsäuger der eiszeitlichen Mammutsteppenfauna. ¹⁴C-datierte Skelettreste aus den Permafrostböden Sibiriens (**SI**, Kapitel 3.4.2.1) wurden als Beispiel für ein niedrigtemperiertes Diagenesemilieu mit geringer mikrobiologischer Aktivität und geringem Kollagenabbau und daher besonders guter Knochenerhaltung untersucht. Parallel dazu wurden fossile Skelettreste der gleichen oder verwandter Arten auch aus den asphalthaltigen Sedimenten der La Brea Tar Pits (**LB**, Kapitel 3.4.2.5), den Kiesen der Rheinschotter (**RS**, Kapitel 3.4.2.2) und vom Nordseeboden (**NS**, Kapitel 3.4.2.3) analysiert. Damit liegen Daten zur Diagenese fossiler spätpleistozäner Knochen und Zähne dieser kontemporären kaltzeitlichen Großsäuger der Mammutsteppenfauna sowohl aus terrestrischen, fluviatilen und marinen Diagenesemilieus vor.

3.4.2.1 Lyakhovsky Insel (SI)

Generell stellen die Permafrostsedimente der nichtvergletscherten Regionen Nordsibiriens ein kontinentales Klimaarchiv mit hervorragenden Erhaltungsbedingungen für Pflanzen, Insekten, Pollen und Säugetiere dar, welche direkte Informationen über die quartären Paläoumwelt- und Paläoklimabedingungen geben (Andreev et al., 2002; Schirrmeister et al., 2002). Aufgrund der niedrigen Temperaturen und der daraus resultierenden geringen mikrobiellen Aktivität finden sich teilweise noch komplette Tierkadaver mit Haut und Haaren erhalten, sowie eine Vielzahl von Knochen der Mammutsteppenfauna in hervorragender Erhaltung ohne Kollagenabbau.

Die Lyakhovsky Insel ist eine der berühmtesten pleistozänen Fossilfundstellen in Sibirien, schon die russische Novosibirsk Expedition unter Leitung von A. Bunge und E. Toll Ende des 19. Jhs. hat überwiegend an der Südküste der Insel über 2000 Knochen gesammelt und viele bis dahin in der Arktis nicht bekannte fossile Säugetierspezies wie die Saiga Antilope und das Wollnashorn entdeckt (Cherskiy, 1891). In den letzten Jahren wurden sogar vereinzelt Funde von Mammuts mit Weichteilerhaltung gemacht (Lozhikin, 1977; Arkhangelov, 1996).

Bol'shoy Lyakhovsky ist die südlichste der Neusibirischen Inseln, einem Archipel in der Laptev See am Nordrand des Eurasischen Kontinents, vom Festland nur durch die schmale Dimitri-

Laptev Straße getrennt (Abb. 10). Sie liegt im Übergang zwischen der Laptev See im Westen und der Ostsibirischen See im Osten auf dem ausgedehnten Kontinentalschelf. Der zentrale Teil der Insel sowie die Küstenregionen besitzen ein weitgehend flaches Relief von maximal 50 m über NN, nur einige Erhebungen erreichen knapp 300 m ü. NN. Große Teile der Inselküste werden von Kliffs aus eisreichem Permafrostböden mit ca. 10 m hohen Abbruchkanten gebildet (Große, 2001), die an der Südküste durch Thermokarstdepressionen, weite flache Täler und Flussmündungen modifiziert werden.

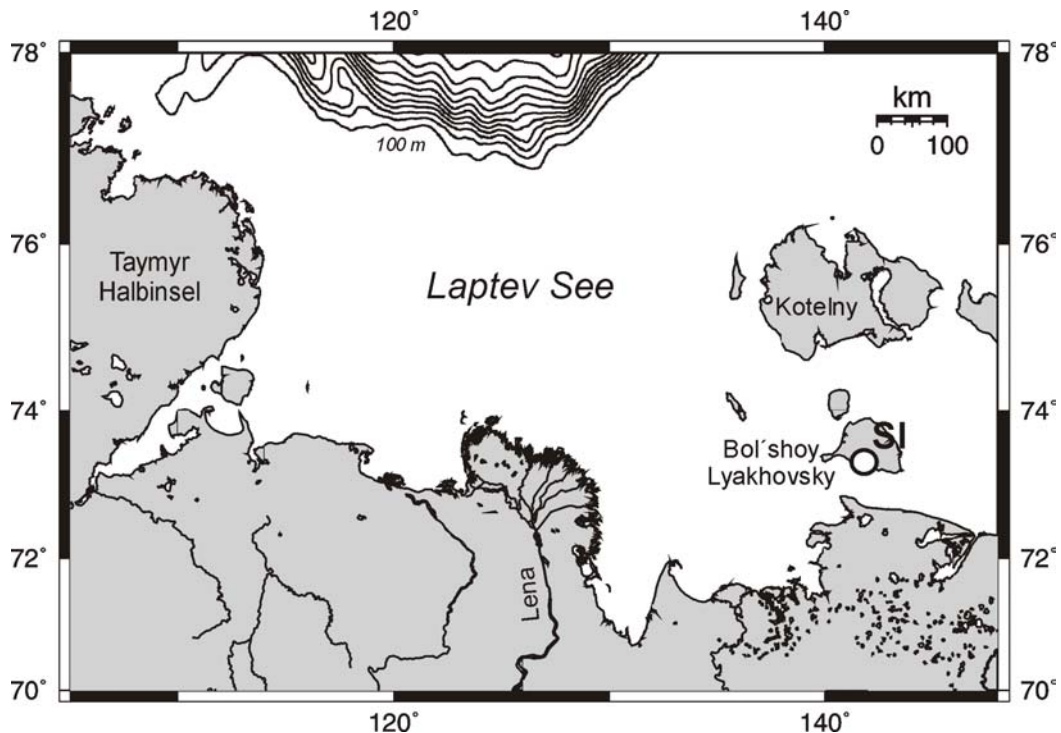


Abb. 10 Übersichtskarte der quartären Fossilfundstelle Bol'shoy Lyakhovsky Insel im Permafrost Sibiriens. **SI** = Fundstelle im Thermokarst des Eiskomplex-Kliffs an der Südküste der Lyakhovsky Insel bestehend aus quartären polygenetischen Silten und dekameter-großen Eiskeilen. Diese Ablagerungen enthalten zahlreiche Skelettreste von Mammut, Pferd, Wollnashorn, Moschusochse, Bison u.a. Vertebraten.

Lyakhovsky liegt in der subpolaren nivalen Klimazone und der Vegetationszone der Tundra mit Moosen, Flechten und Gräsern als Hauptvegetation und nur einer bodenkriechenden Baumart *Salix arctica*. Das heutige Klima in der Laptev See Region ist trotz der Insellage aufgrund der Nähe zur großen Eurasischen Landmasse eher kontinental geprägt und wird von sibirischen Hochdruckgebieten bestimmt, vor allem im Winter herrschen südliche Windrichtungen vor. Die Winter sind streng, 6 bis 9 Monate lang, die mittleren Januartemperaturen liegen bei ca. -30°C , wohingegen die Sommer kurz sind und die mittlere Juli Temperatur liegt zwischen $+1$ bis $+10^{\circ}\text{C}$ (Atlas Arktiki, 1985). Der Jahresniederschlag ist mit 200-300 mm gering, die Luftfeuchtigkeit hoch 85-95 %. Aufgrund der nördlichen Lage $70^{\circ}\text{N } 30'$ gibt es während der Polarnacht über 200 sonnenfreie Tage. Der Permafrost auf Lyakhovsky reicht bis in maximale Tiefen von 400-600 m und hat eine mittlere Jahrestemperatur von -11°C (Yershov, 1998). An größeren Säugerspezies leben heute Rentier, Hase sowie die Polarformen von Fuchs, Wolf und Bär auf der Insel, die bis auf zwei ganzjährig besetzte Stationen von Menschen unbewohnt ist und nur von Jägern und Elfenbeinsammlern temporär aufgesucht wird.

Die Vermessung, sedimentologische und paläontologische Aufnahme eines 6 km langen Abschnittes der Küstenaufschlüsse östlich und westlich der Mündung des Flusses Zimov'e am Südufer der Lyakhovsky Insel, aus denen die analysierten fossilen Skelettreste der Mammutsteppenfauna stammen, erfolgte im Sommer 1999 im Rahmen des BMBF Verbundvorhabens „System Laptev See 2000“ in russisch-deutscher Zusammenarbeit (Rachold,

1999; 2000; Große, 2001). Das präquartäre Basement im Aufschlussbereich wird von permischen Sandsteinen gebildet, weiterhin treten einzelne Gänge auf, die synmagmatisch im Rahmen der kretazischen Granitintrusionen intrudierten. Darüber folgt eine kretazisch-paläogene Verwitterungskruste, die von den quartären Sedimenten unterschiedlichen Alters mit Schichtlücken überlagert wird (Rachold, 2000; Große, 2001 und Zitate darin). Thermoluminiszenzdatierungen der quartären Sedimente ergaben Alter die von 980 ± 245 ka für die „Olyor“ Abfolge im unteren Teil der Permafrostsedimente und bis zu 57 ± 15 ka im oberen Teil reichen (Arkhangelov, 1996). Die spätpleistozänen Eiskomplexe aus eisreichen Permafrostböden auf Lyakhovsky haben sich ab ca. 50 ka BP gebildet (Schirrmeister et al., 2002), wobei die Eiskomplexakkumulation bis ins frühe Holozän anhielt. Die Lyakhovsky Insel war wie die gesamte Region NE Sibiriens östlich der Taymyr Halbinsel während der gesamten pleistozänen Eiszeiten nicht von Gletschern bedeckt (Svendsen et al., 1999). Im späten Pleistozän kam es zu einer kontinuierlichen Sedimentakkumulation, welche zur Bildung der bis zu 60 m mächtigen Eiskomplexe führte (Andreev et al., 2002; Schirrmeister et al., 2002). In den Eiskomplexen wurden syngenetisch die Skelettreste der Mammutsteppenfauna eingeschlossen und im Permafrostboden bestens konserviert. Die Sedimentation der polygenetischen sandigen Silte erfolgte mit hohen Akkumulationsraten von bis zu 0,7 m/ka und syngenetischer Eiskeilbildung (Schirrmeister et al., 2002). Der Eiskomplex enthält große Eiskeile, welche bis zu 35 m hohe Eiswände im Küstenbereich bilden, sowie im oberen Teil viele Bodenhorizonte, Torflinsen und Thermokarstdepressionen, die mit holozänen Sedimenten ausgefüllt sind. ^{14}C -Datierungen an Torf aus dem oberen spätpleistozänen Teil der Eiskomplexsedimente ergaben Alter zwischen > 42.240 BP bei 25 m unter Geländeoberkante bis 7.370 ± 820 BP am Top des Eiskomplexes (Nagaoka et al., 1995). Durch die Klima-Erwärmung im Holozän begann die noch heute andauernde Zerstörung der Eiskomplexe durch Tauprozesse, die zur Thermo-Erosion und der Ausbildung von Thermokarst-Hohlformen führten, welche sich mit Wasser und organikreichen Sedimenten füllten. Dadurch tauen die im Permafrostboden eingeschlossenen fossilen Skelettreste aus und finden sich in Rutschmassen am Hangfußbereich der Eiskomplexe bzw. am holozänen Strand.

Während der pleistozänen Eiszeiten sank der globale Meeresspiegel und im letzten Glazialen Maximum (LGM) war der globale Meeresspiegel um ca. 120 m tiefer als heute (Fairbanks, 1989). Der ausgedehnte Kontinentalschelf der Laptev See fiel daher im Zeitraum des Mittelpleistozäns bis ins mittlere Holozän trocken. Erst ab 16 ka BP begann der Meeresspiegel in der Laptev See wieder zu steigen und erreicht ca. 5-6 ka BP seinen heutigen stand (Romanovskii et al., 2000; Bauch et al., 1999), wobei Lyakhovsky zu einer Insel wurde. Der trockengefallene Sibirische Schelf ist im späten Pleistozän Teil der eurasischen Mammutsteppe und bietet einer reichen Großsäugerfauna Lebensraum. Die anhand der fossilen Skelettreste rekonstruierte Faunenzusammensetzung entspricht der, wie sie für die sibirische Mammutsteppe typisch ist. Es dominieren Mammut (*Mammuthus primigenius*) 25,1 % und Pferd (*Equus caballus*) 24,7 %, gefolgt von Bison (*Bison priscus*) 19,5 % und Rentier (*Rangifer tarandus*) 18 %. Relativ hoch ist auch der Anteil von Moschusochsen (*Ovibos moschatus*) 7,2 %, wohingegen Wollnashorn (*Coelodonta antiquitatis*), Saiga Antilope (*Saiga tatarica*) und Karnivoren wie Wolf und Panther jeweils nur weniger als 1 % der Knochen ausmachen (Kuznetsova & Kuzmina, 2000). Die ^{14}C -Datierungen der Skelettreste zeigen eine kontinuierliche Besiedlung Nordsibiriens und des Gebietes von Lyakhovsky durch Mammut und Pferd während von ~ 50 ka BP bis 12,5 ka BP an (Kuznetsova et al., 2001; Sher et al., 2001). Sogar im LGM war Nordsibirien - wenn auch in verringerter Individuenzahl - von den großen Herbivoren der Mammutsteppenfauna besiedelt. Die klimatischen Bedingungen müssen daher ein ausreichendes Nahrungsangebot zugelassen haben, um die Existenz der Großsäuger zu ermöglichen. Das Vorkommen der Saiga Antilope zeigt feste Böden im Sommer und das Fehlen einer geschlossenen Schneedecke im Winter an. Im Rahmen der Arbeit wurden 47 ^{14}C -datierte Skelettreste verschiedener Großsäuger dieser Mammutsteppenfauna aus Permafrostsedimenten der Insel Bol'shoy Lyakhovsky als Beispiel für ein terrestrisches Diagenesemilieu mit besonders guter Knochenhaltung untersucht (Tab. I. 5).

Allerdings stammen nur zwei der untersuchten Knochen direkt *in situ* aus den gefrorenen Silten-Sanden, die meisten anderen Knochen wurden durch die holozäne Thermoerosion freigelegt und stammen aus den Schlammrutschungen am Hangfußbereich oder vom heutigen Strand. Die Erhaltung der meisten Knochen ist sehr gut, sie zeigen oft noch die hell-beige Farbe und einen Kollagengehalt wie frische Knochen. Obwohl die Knochenoberflächen graue, gelbbraune bis rotbraune Verfärbungen sowie teilweise blaue Vivianitablühungen zeigen, sind sie im Inneren überwiegend noch frisch und diagenetisch nahezu unverändert. Anhand der Sauerstoffisotopenzusammensetzung ¹⁴C-datierter Skelettelemente, überwiegend von Mammut und Pferd, sollte versucht werden, die klimatische Entwicklung Nordsibiriens vom späten Pleistozän zum Holozän anhand der von Wirbeltierresten als terrestrische Paläoklimaproxies zu rekonstruieren. Die erhaltenen Isotopendaten der Skelettreste können z. T. direkt mit der Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenzusammensetzung in Grundeiskörpern und Eiskeilen desselben Aufschlusses verglichen werden, welche das pleistozäne Winterwasser repräsentieren und von Meyer et al. (2002) detailliert untersucht wurden.

3.4.2.2 Rheinschotter (RS)

Der Oberrheingraben ist eine NNE-SSW streichende 300 km lange und 30-50 km breite tertiäre bruchtektonische Grabenstruktur mit maximal 5 km Versatz der in verschiedene Schollen zerlegten Grabensohle relativ zu den Grabenschultern. Die Absenkung erfolgte seit dem Eozän ±kontinuierlich synsedimentär und dauert auch heute noch mit Absenkungsraten von 0,2-0,7 mm/a an (Schönberg, 1971). Die Senke des Oberrheingrabens ist auf voller Breite mit bis zu 3500 m mächtigen tertiären und quartären Sedimenten aufgefüllt und wird an beiden Flanken von variskischen Grundgebirgsrümpfen mit permo-mesozoischen Deckgebirge begrenzt. Die känozoische Sedimentation des Oberrheingrabens beginnt im Eozän mit terrestrischen Verwitterungstonen des unterlagernden Juras und Muschelkalks, darüber folgt der terrestrisch-limnische eozäne Basiston. Im jüngeren Eozän drang erstmals das Meer von Süden in die Grabenzone vor und es lagerten sich die brackisch-marinen Ablagerungen der Lymäenmergel und Pechelbronnschichten sowie im mittleren Oligozän der vollmarine Rupelton ab, der im mittleren und südlichen Grabenbereich bis 3000 m mächtig werden kann. Darauf folgen marin-brackische oberoligozäne Sedimente sowie zunächst noch marin oder brackisch später limnisch-fluviatile miozäne und pliozäne Sedimente, die im nördlichen Grabenbereich bis 1500 m Mächtigkeit erreichen. Die Schichtenfolge schließt mit überwiegend fluviatilen Ablagerungen des im Pliozän und Quartär ausgebildeten Flussnetzes des Rheins und seiner seitlichen Zuflüsse (Walter, 1992).

Im Quartär kommt es während der pleistozänen Kaltzeiten zur Aufschüttung mächtiger Kieskörper von Material aus dem glazialen Alpenvorland, in die sich in Warmzeiten feinklastische Sedimente einschalten. Es erfolgt ein mehrfacher lithologischer Fazieswechsel von mächtigen Kieskörpern und feinkörnigen Zwischenschichten, die Leithorizontcharakter haben. Die jüngsten Sedimente sind die Niederterrassenschotter der letzten (Weichsel-)Eiszeit, pleistozäne Löß- und Flugsandablagerungen sowie holozäne Rheinaue-Sedimente und Hochflutlehme (Walter, 1992). Im Holozän kam es zu keiner starken Tiefenerosion des Rheins, sondern nur noch zur Bildung größerer Mäandersysteme und infolge dessen zu Altarmbildungen. Stark unterschiedliche Mächtigkeiten der bis 1000 m mächtigen fluviatilen plio-pleistozänen Sedimente im Grabenbereich spiegeln dessen unterschiedliche tektonische Absenkungsgeschichte in diesem Zeitabschnitt wider (Walter, 1992).

Die stratigraphische Gliederung der bis zu 400 m mächtigen Sedimente des Quartärs erfolgt hauptsächlich anhand der lithofaziellen Sedimentabfolge, sowie pollenstratigraphisch. Das Altquartär ist überwiegend feinsandig-pellitisch ausgebildet und nur lokal mit geröll- und grobsandführenden Lagen durchsetzt, die nach dem Durchbruch des Rheins in den Graben am Ende des Pliozäns erstmals auch alpines Material enthalten (Schweiss, 1988 und Zitate darin). Im Jungquartär werden die Sedimente bedingt durch stärkere Hebung und Erosion der

Grabenflanken deutlich grobkörniger, und es erfolgte unter überwiegend kaltzeitlichen Bedingungen eine zyklische Aufschotterung mit drei mächtigen Kies- und Grobsandlagern während mehrerer Eiszeiten, die den Zeitraum Elster bis Ende Weichselglazial umfassen. Zwei eingeschaltete, weiträumig im gleichen Niveau aushaltende, mächtigere Ton-/Schluff-Zwischenschichten werden als warmzeitliche Ablagerungen des Holstein- und Eem-Interglazial interpretiert. Die obere Zwischenschicht (Oberer Ton) fungiert als lateral aushaltender und stockwerkgliedernder Grundwasserstauer und trennt die unterlagernden kiesig-sandigen, vermutlich mittel- bis altpleistozänen Sedimente von den sandig-kiesigen jungpleistozänen Ablagerungen der wärmzeitlichen Niederterrasse, die an vielen Stellen der Oberrheinebene ausstreichen und das Relief prägen (Schweiss, 1988 und Zitate darin).

Die fluviatil abgelagerten pleistozänen Lockersedimente werden in verschiedenen Kiesgruben entlang des Rheintals zur Baustoffgewinnung abgebaut. In den jungpleistozänen Schottern finden sich neben Hölzern verschiedener Baumarten immer wieder Knochen von kalt- und warmzeitlichen jungpleistozänen Großsäugern. Die Knochen sind schwer zu datieren, da sie oft nicht eindeutig stratigraphisch zuzuordnen sind, stammen aber vermutlich überwiegend aus dem unteren Bereich der Niederterrasse, also dem Würnglazial der letzten Eiszeit. In den Flussschottern finden sich aber auch einige holozäne Knochen und älteres eemzeitliches Knochenmaterial. Die fossilen Skelettreste repräsentieren ein breitgefächertes Artenspektrum von Pferd, Bison, Elch, Rothirsch, Damhirsch, Reh, Höhlenbär und Höhlenhyäne, Riesenhirsch, Wollnashorn, Rentier, Mammut, Waldelefant, Wasserbüffel, Nilpferd sowie anderen Arten (Koenigswald, 2002). Über ihre unterschiedliche klimatische Toleranz können diese Großsäuger dem letzten Weichsel Glazial oder Eem Interglazial zugeordnet werden (Koenigswald, 2002).

Die Knochen aus den Rheinschottern sind noch in der Fossilisation begriffen und zeigen oft Zonen unterschiedlicher Erhaltung (TAFEL I). Die inneren Bereiche zeigen noch eine weitgehende Erhaltung der organischen Kollagenphase, während der äußere Rand alteriert ist und den Kollagenanteil weitgehend verloren hat. Es können daher verschiedene Diagenesestufen und die relativen Veränderungen an ein und demselben Stück untersucht werden. Dazu wurden jeweils die beiden unterschiedlichen Erhaltungszonen beprobt und analysiert. Zusätzlich wurden noch einige Zahnschmelz- und Dentinproben, teilweise der gleichen Individuen untersucht, von denen auch Kieferknochen analysiert wurden. Diese Skelettreste stammen von Mammut, Wollnashorn, Bison, Pferd und Riesenhirsch aus verschiedenen Fundorten im Rheintal (Tab. I. 6).

Zum Vergleich mit dem pleistozänen Knochenmaterial wurde auch ein Knochen und ein Zahn eines holozänen Equiden geochemisch analysiert (Tütken et al., im Druck). Dieses artikulierte Skelett (Abb. 11), vermutlich eines Maultiers, wurde im Jahr 2000 *in situ* in sandig-schluffigen Ablagerungen eines Rheinaltarmes bei Frankenthal im Rheintal gefunden und mittels der ¹⁴C-Methode auf 784-994 AD datiert (Wuttke, 2002). Der komplette Maultierkadaver wurde vermutlich bei einem Hochflutereignis innerhalb von Tagen vollständig in den feinklastischen Sedimenten eines Rheinaltarmes eingebettet, wie der sich noch farblich im Sediment abzeichnende Körperumriss zeigte (Wuttke, 2002).



Abb. 11 Präpariertes Maultierskelett aus Frankenthal mit ergänztem Oberschädel, Foto: Dipl.-Geol. Michael Maus.

3.4.2.3 Nordseeboden (NS)

Die Nordsee ist heute ein 570.000 km² großes epikontinentales Randmeer des Atlantischen Ozeans, dessen Wassertiefe von wenigen 10er m im Süden allmählich auf 200 m zur Schelfkante hin ansteigt. Die Morphologie des Nordseebodens wurde im Wesentlichen durch die pleistozänen Vergletscherungen geprägt. Glaziale Rinnen, Moränen und Sanderflächen lassen sich im Bereich der mittleren und nördlichen Nordsee erkennen, während in der südlichen Nordsee die pleistozäne Morphologie durch postglaziale Erosion und Sedimentation stark modifiziert wurde. Die Morphologie des Nordseebodens zeichnet sich durch zahlreiche tiefere Rinnen und erhöhte Bänke aus, so erhebt sich z. B. die Doggerbank bis auf 18 m unter NN während die Umgebung nur 30 – 40 m unter NN erreicht. Die hydrologischen Verhältnisse der Nordsee werden überwiegend durch die Gezeitenströme geprägt. Zusätzlich veränderten Sturmflutereignisse bis in die jüngste Vergangenheit stark die Küstenlinie im südlichen Nordseebereich und Sturmwellen können das Wasser der Nordsee bis in 50 m Wassertiefe aufwirbeln. Die quartäre Sedimentation in der Nordsee wurde stark vom Wechsel zwischen Glazial- und Interglazialzeiten mit eustatisch schwankendem Meeresspiegel, von unterschiedlich weit in das Nordseebecken vorstoßenden Inlandseismassen der Elster-, Saale- und Weichsel-Eiszeit und daraus resultierenden glazio-isostatischen Ausgleichsbewegungen beeinflusst. Der Nordseeboden ist daher überwiegend mit quartären Lockersedimenten bedeckt und Festgestein steht nur lokal in Küstenbereichen Englands, Norwegens oder in Helgoland an. Der überwiegende Teil der Sedimente des Nordseebodens besteht aus umgelagerten pleistozänen Lockersedimenten und die Sedimentzufuhr vom Festland oder neugebildete organische Substanzen spielen eine untergeordnete Rolle. Große Teile der Nordsee fielen während der verschiedenen Glazialphasen trocken bzw. waren teils von Gletschern bedeckt (Abb. 12).

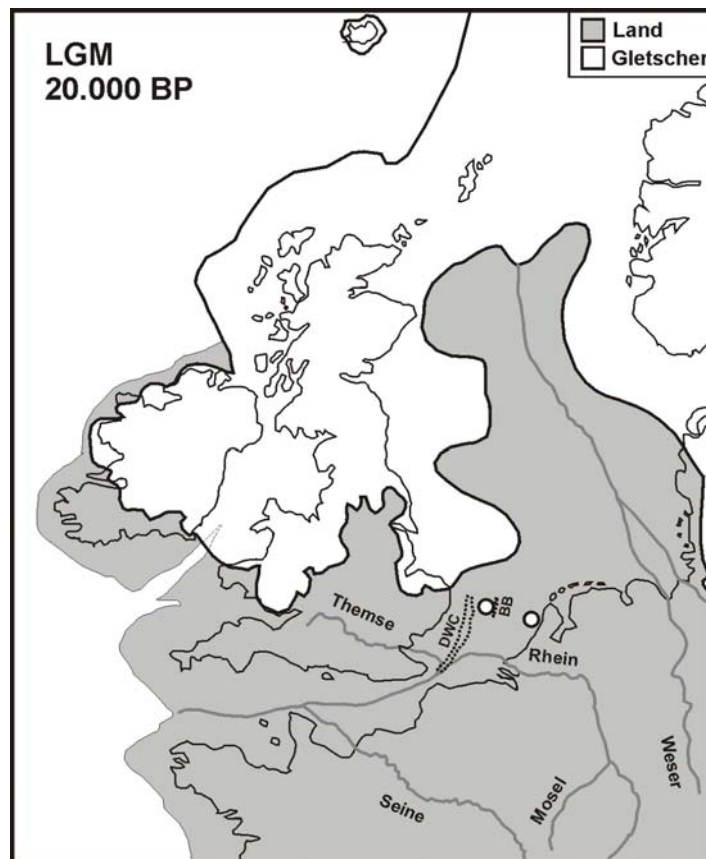


Abb. 12 Paläogeographische Karte der Land-, Meer- und Gletscherverteilung sowie der Verläufe der großen Flüsse in der Nordsee-Region während des Letzten Glazialen Maximums (LGM) vor etwa 20.000 Jahren, verändert nach Kahlke 2001. (o) kennzeichnet die Fundpunkte der Skelettreste der terrestrischen Großsäuger der Mammutsteppenfauna am Nordseeboden. **DWC** = Deep Water Channel, **BB** = Brown Bank.

In dem Sedimentationsraum der heute von der Nordsee überflutet ist lagerten sich in diesen Phasen fluviatile und terrestrische Lockersedimente ab, in denen sich auch Skelettreste der jeweiligen kontemporären Wirbeltierfaungemeinschaften erhalten haben (Kolfschoten & Laban, 1995). In den Interglazialphasen wie dem Holstein- und Eem-Interglazial stieß die Nordsee wieder auf das Festland vor und es kam zur Ablagerung mariner Sedimente, im Holstein-Interglazial sogar erstmals seit dem Pliozän wieder auf Bereichen des heutigen Festlandes. Mit dem globalen Absinken des Meeresspiegels im Weichselglazial (Fairbanks, 1989) fiel die Nordsee nach der Überflutung im Eem wieder trocken. Die Nordsee war wieder Festland (Abb. 12) und große Teile der eisfreien zentralen und nördlichen Nordsee waren als Teil der Eurasischen Mammutsteppe von eiszeitlichen Großsäugern wie Mammut und Wollnashorn besiedelt. Insbesondere Wollnashörner treten im Vergleich zu anderen Fundorten der Mammutsteppenfauna im Fundspektrum des Nordseebereichs besonders häufig auf und scheinen ideale Lebensbedingungen vorgefunden zu haben (Mol et al., in Vorbereitung). Allerdings war nicht die ganze Nordsee trocken gefallen, sondern es gab noch flachmarine Meerwasserbereiche, die einer kühl-arktischen marinen Säugetierfauna Lebensraum boten. ^{14}C -Datierungen an Skelettresten von Schwertwal, Walross und Robben zwischen 20 und 50 ka BP (Post, 1998) sowie drei Mammut und Wollnashornknochen mit ^{14}C -Altern um die 40 ka BP aus der Fundstelle Eurogeul (Mol et al., in Vorbereitung), zeigen ein kontemporäres Vorkommen der Mammutsteppenfauna mit diesen küsten- und flachwasserbewohnenden marinen Kaltwasserformen. Die Nordsee stellt sogar den Ort mit der höchsten globalen Funddichte an fossilen pleistozänen Walrossfunden dar (Mol et al., in Vorbereitung).

Im Holozän bewirkt der glazio-eustatische Meeresspiegelanstieg um ca. 110 m sowie die glazio-isostatische Absenkung des Nordseebeckens eine marine Transgression, die bereits im

ausgehenden Weichselglazial zu einer Überflutung der nördlichen und mittleren Nordsee führte. In der südlichen Nordsee kam es erst im ausgehenden Präboreal um 9.000 BP und vor allem dem Atlantikum zur sogenannten Flandrischen Transgression, die sowohl von Norden als auch von Südwesten von der Straße von Dover her erfolgte und die Küstenlinie nordwestlich der Doggerbank um 200-300 km nach Südosten in ihre heutige Position verschob. Die wechselnden Sedimentationsbedingungen im Nordseeraum resultieren in einer charakteristischen Sedimentabfolge im Bereich der südwestlichen Flämischen Bucht (Abb. 13).

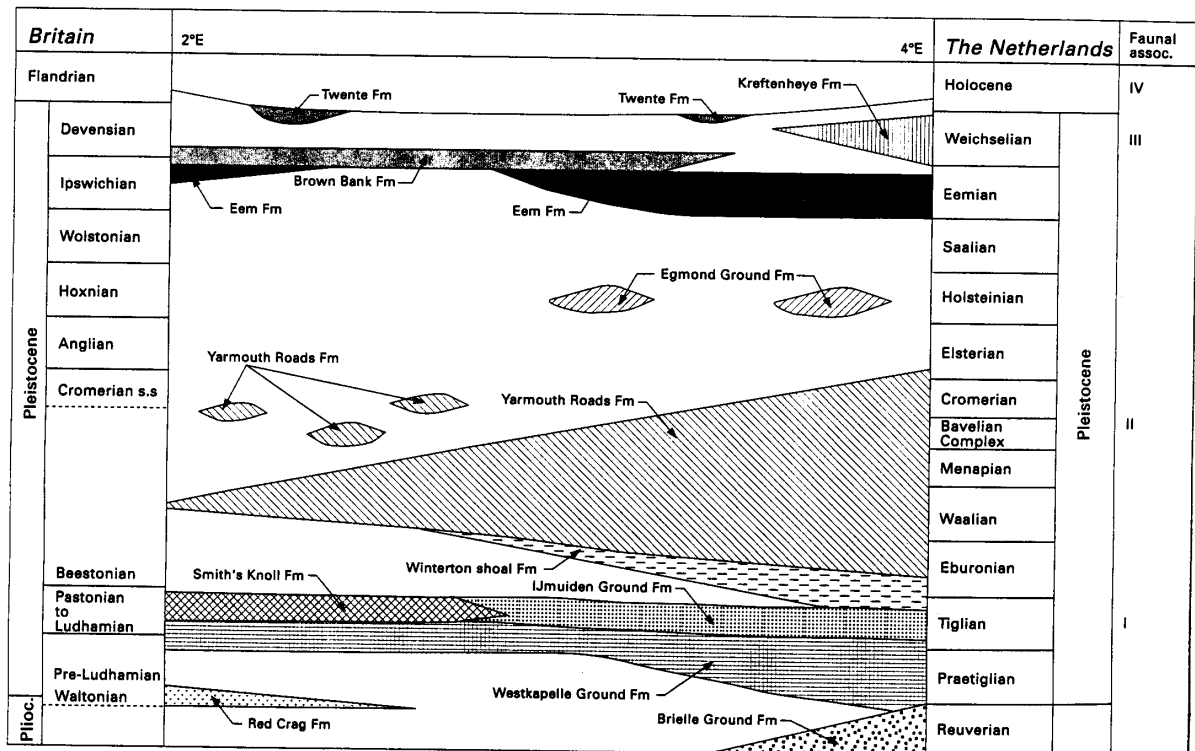


Abb. 13 Vermutete Korrelation zwischen Großsäugerfaunen I bis IV nach Kolfshoten & Laban (1995) und den pleistozänen und oberpliozänen sedimentären Formationen bzw. stratigraphischen Einheiten Großbritanniens und der Niederlande im Nordseebereich aus Kolfshoten & Laban (1995).

Die neogenen und früh bis mittelpleistozänen Sedimente bilden eine komplexe Sequenz aus marinen, brackischen sowie deltaisichen und fluviatilen klastischen Ablagerungen der in die Nordsee entwässernden großen Flusssystemen von Rhein, Maas und Themse (Cameron et al., 1984; 1989). Diese werden überwiegend von bis zu 30 m mächtigen spätpleistozänen und holozänen Sedimenten bedeckt, so dass Skelettreste aus dem Weichselglazial besonders häufig gefunden werden. Pliozäne und frühpleistozäne Sedimente treten nur im südwestlichen Teil der Nordsee direkt am Meeresboden aus. Die früh- und mittelpleistozänen Sedimente werden von eemzeitlichen sandig marinen Sedimenten der Eem Formation überlagert. Darüber folgen fast im gesamten Bereich der Flämischen Bucht 2 bis 5 m mächtige brackisch-marine bis terrestrische Tone der spätpleistozänen Brown Bank Formation, die eine Vielzahl guterhaltener spätpleistozäner Vertebratenfossilien enthält. Die Sedimente der Brown Bank Formation wurden im späten Eem/frühen Weichsel überwiegend fluviatil vom Britischen Festland her eingetragen (Cameron et al., 1984; 1989). Sie wird aber meist von holozänen sandig bis tonigen tidal abgelagerten Decksedimenten bzw. ausgedehnten Sandrippelfeldern aus umgelagerten fluviatilen Deltasedimenten von Rhein und Maas überlagert. In Abhängigkeit von der geologisch-geomorphologischen Situation finden sich fossile Reste pleistozäner Großsäuger meist in Gebieten der südlichen Nordsee in denen durch erosive Bodenströmungen die pleistozänen Sedimente freigelegt wurden, v.a. im Bereich des Deep Water Channels, ein Gebiet zwischen der englischen Küste im Westen und der Brown Bank im Osten (Abb. 12). Im Deep Water Channel

wird die mittelpleistozäne Yarmouth Roads Formation, die im Cromer III Interglazial abgelagert wurde (Zagwijn, 1983) angeschnitten und hat viele frühpleistozäne Säugetierfossilien hervorgebracht. Östlich des Deep Water Channels treten zwischen nord-süd-orientierten holozänen Sandrücken großräumige Aufschlüsse der Brown Bank Formation auf, die sehr zahlreiche, gut erhaltene spätpleistozäne Säugetierfossilien hervorgebracht hat.

Daher finden sich heute an vielen Stellen auf dem Nordseeboden zahlreiche fossile Skelettreste terrestrischer pleistozäner Faunengemeinschaften, die durch submarine Erosions- und Umlagerungsprozesse aus dem Sediment freigelegt und in den Schleppnetzen der Fischer als Beifang geborgen werden (Kolfshoten & Laban, 1995; Kahlke, 2001). Der Meeresgrund der Nordsee hat im Laufe der letzten 200 Jahre mehrere hunderttausend fossile Skelettreste terrestrischer Großsäuger freigegeben und ist damit eines der ergiebigsten Liefergebiete für pleistozäne Großsäugerfossilien Europas. Die Funde befinden sich in diversen privaten Sammlungen und Museen in den Niederlanden, wobei das Naturalis Natuurhistorisch Museum in Leiden die größte Sammlung besitzt. Generell fehlt aber bei den fossilen Skelettresten vom Nordseeboden die akkurate Datierung mangels *in situ* Funden und des damit verbundenen Verlusts des stratigraphischen Zusammenhangs. Die zeitliche Einordnung kann biostratigraphisch aufgrund der Faunenzusammensetzung sowie indirekt durch Fundhäufungen biostratigraphisch gleich alter Fossilien an bestimmten geographischen Lokationen erschlossen werden, die Rückschlüsse auf die im Untergrund anstehenden fossilführenden pleistozänen Sedimentschichten erlauben (Kolfshoten & Laban, 1995). ¹⁴C-Daten liegen bisher sowohl für die terrestrische Fauna (Mol et al., in Präp., Alistair et al., 2003) als auch für die marine Fauna (Post, 1998; Barrick, 1995) nur spärlich vor. Die Problematik der Alterseinstufung ist daher ähnlich den mit Saugbaggern geborgenen quartären Vertebratenfunden aus pleistozänen Flussschottern. Weiterhin findet durch die grobe Maschenweite der Schleppnetze eine Größenselektion des Fundspektrums statt und es werden nur disartikulierte Skelettelemente geborgen, so dass die paläontologischen Aussagen im Vergleich zu terrestrischen *in situ* Funden eingeschränkt sind.

Neben zahlreichen Funden allochthoner terrestrischer Säugetierfauna (Übersicht in Kolfshoten & Laban, 1995) finden sich häufig Skelettreste der autochthonen marinen Vertebratenfauna der Nordsee wie Wale, Delphine, Robben und Walrosse (Übersicht in Post, 1998). Die pleistozänen terrestrischen Säugetierfossilien vom Nordseeboden stammen von unterschiedlichen Faunenassoziationen, die verschiedene Umweltbedingungen widerspiegeln und das wiederholte Trockenfallen und die daraus resultierende Besiedelung der Nordsee mit terrestrischer Fauna im Quartär anzeigen. Diese Landsäugerfossilien können nach Kolfshoten & Laban (1995) in vier Faunenassoziationen (I-IV) eingeteilt werden: Die holozäne Faunenassoziation IV mit Auerochsen (*Bos primigenius*), Reh (*Capreolus capreolus*), Elch (*Alces alces*), Rothirsch (*Cervus elaphus*), Wildschwein (*Sus scrofa*), Fischotter (*Lutra lutra*) und Biber (*Castor fiber*) ist am besten und faunistisch am komplettesten überliefert und zeigt eine (alt-)holozäne Klimaerwärmung und -humidisierung sowie eine damit korrespondierende Wiederbewaldung an. Die Skelettreste stammen überwiegend aus dem frühen Holozän, wie ¹⁴C-Alter (9300 und 8000 BP) mesolithischer anthropogener Knochenartefakte zeigen. Zusätzlich treten Küchenabfälle von Generationen von Seefahrern auf. Die überwiegende Menge der pleistozänen Knochenfunde der Nordsee gehört der kühl- bis kaltzeitlichen Tierwelt des letzten Glazials (Weichsel-Glazial) an und bilden die spätpleistozäne Faunenassoziation III mit Mammut (*Mammuthus primigenius*), Pferd (*Equus caballus*), wildeselähnlichem Equiden (*Equus hydruntinus*), Riesenhirsch (*Megaloceros giganteus*), Steppenbison (*Bison priscus*), Wollnashorn (*Coelodonta antiquitatis*), Rentier (*Rangifer tarandus*) und Moschusochse (*Ovibos moschatus*). Karnivoren treten deutlich seltener auf, nachgewiesen sind Höhlenlöwe (*Panthera spelea*), Höhlenhyäne (*Crocota crocota spelea*), Wolf (*Canis lupus*) sowie Braun- und Höhlenbär (*Ursus arctos*, *Ursus spelaeus*). Mittlerweile ist auch erstmals für das späte Pleistozän Europas (28000 BP) die Säbelzahnkatze (*Hotherium latidens*) nachgewiesen (Reumer et al., 2003). Diese Funde des Nordseeraumes passen sehr gut zu dem über ganz Europa und Asien verbreiteten

spätpleistozänen *Mammut-Coelodonta*-Faunenkomplex der Mammutsteppe (Kahlke, 1994). Die Faunenassoziation II aus dem späten Frühpleistozän/mittleren Pleistozän umfasst u.a. Südelefant (*Mammuthus meridionalis*), Steppenelefant (*Mammuthus trogontherii*), großwüchsiges Flusspferd (*Hippopotamus antiquus*), Riesenhirschverwandte (*Praemegaceros verticornis*), Breitstirnelch (*Alces latifrons*), Steppennashorn (*Stephanorhinus etruscus*) und einen großwüchsigen Equiden (*Equus bressanus*). Die frühpleistozäne Faunenassoziation I wird in das Tiglian gestellt und ist nur durch die beiden Probosidea Mastodont (*Anancus avernensis*) und den Südelefanten (*Mammuthus meridionalis*) repräsentiert. Die Knochen der älteren Faunen I und II sind deutlich stärker mineralisiert als die der jüngeren Faunen III und VI, da sie länger bzw. sogar mehrfach dem Meerwasser ausgesetzt waren und infolge dessen eine marine Diagenese erfahren haben. Häufig sind die Knochen von schwarzer Farbe, so dass auch die Bezeichnung „black bone fauna“ geprägt wurde, welche aber weder eine zeitlich noch faunistische Bedeutung hat und daher nicht mehr benutzt wird (Drees, 1986; Kolfschoten & Laban, 1995). Die spätpleistozänen Knochen der Fauna III sind makro- und mikroskopisch gut erhalten und meist von brauner Farbe sowie geringer mineralisiert.

Bedingt durch die holozäne Flandrische Transgression waren die zuvor terrestrisch abgelagerten und unter periglazialen Klimabedingungen präfossilisierten Knochen der spätpleistozänen Großsäuger dem Einfluss des Meerwassers der Nordsee ausgesetzt und haben seit maximal 9000 Jahren eine marine diagenetische Überprägung erfahren. Die meisten im Rahmen dieser Arbeit analysierten Skelettreste terrestrischer Großsäugern gehören der spätpleistozänen Fauna III (sensu Kolfschoten & Laban, 1995) an und stammen vermutlich überwiegend aus der Brown Bank Formation von verschiedenen geographischen Fundpunkten des Nordseebodens vor der niederländischen Küste (Abb. 12). Einige Stücke der frühpleistozänen Fauna II wurden auch untersucht. Das Skelettmaterial kommt zum einen aus der Paläontologischen Sammlung des Museums für Naturkunde in Leiden (NNMNH) sowie aus der Privatsammlung des Fischhändlers und Fossiliensammlers Klaas Post in Urk in den Niederlanden (Tab. I. 7). Die Knochen aus dem NNMNH sind nur entsalzt und ansonsten nicht konserviert worden, die vom Privatsammler sind „fangfrisch“ und unbehandelt. Ein Teil dieser Funde stammt aus einer Fundstelle nördlich von Amsterdam, an der Knochen gerade frisch durch Bodenströmungen aus dem Sediment freigelegt werden und daher nur kurze Zeit direkt dem Meerwasser ausgesetzt waren. Je nach Länge der Meerwasserexposition sind die Knochen unterschiedlich stark mineralisiert und von marinem Epibenthos wie Bryozoen, Algen und Seepocken besiedelt worden.

Die Funde vom Nordseeboden wurden als Beispiel für die Fossilisation von kaltzeitlichen terrestrischen Skelettresten der Mammutsteppenfauna im marinen Diagenesemilieu untersucht und als Vergleichsmaterial zu den zeitgleich fluviatil fossilisierten Skelettresten aus den Rheinschottern (Kapitel 3.4.2.2) und den gut erhaltenen terrestrisch in Permafrostsedimenten Sibiriens fossilisierten Skelettresten (Kapitel 3.4.2.1).

3.4.2.4 Ramesch Höhle (RA) und Ochsenhalt Höhle (OH)

Die Ramesch-Knochenhöhle liegt im Bezirk Kirchdorf an der Krems, im Toten Gebirge, in Oberösterreich, die Ochsenalthöhle im Bezirk Liezen, Steiermark. Die Ramesch-Knochenhöhle ist eine hochalpine Höhle am Nordhang des 2134 m hohen Berg Ramesch in obertriassischen gebankten Dachsteinkalken der Warscheneck-Teildecke ausgebildet. Der Eingang liegt auf 1960 m ü. NN und führt nach einer breiten und 30 m langen Eingangshalle über engere Teile zu einer Halle mit Oberflächenfunden von Höhlenbärenskelettresten. Die Lufttemperatur liegt im Höhleninneren bei ca. 2°C, kann aber im Eingangsbereich saisonal stärker schwanken. Die reiche Fossilführung der Ramesch Höhle ist schon seit den 20er Jahren bekannt, aber erst 1979-1984 kommt es zu paläontologischen Ausgrabungen des Instituts für Paläontologie der Universität Wien und des Naturhistorischen Museums Wien unter Leitung von G. Rabeder (Hille & Rabeder, 1986; Döppes & Rabeder, 1997). Die Ramesch-Knochenhöhle ist mit 13 U/Th- und drei ¹⁴C-Datierungen eine der am besten datierten Fundstellen des Höhlenbären (Draxler et al.,

1986). Ungestörte Sedimente finden sich nur im Eingangsbereich der Höhle. Hier liegen unter einer holozänen Gastropodenschicht (A1) und einem grauen Mergelhorizont (A2) die Hauptfundsichten, dunkelbraune Lehme reich an Höhlenbärenknochen (Höhlenbärenlehme) und mit teils hohem Schuttanteilen (B-E). Mehrere dunkle Bänder gliedern das ca. 1,5 m mächtige Lehmpaket, in dem sowohl die Knochen als auch die Schuttbestandteile korrosive Lösungserscheinungen zeigen. Die Hauptfundsichten B-E umfassen einen Zeitraum von 30 bis 65 ka BP. Darunter folgen fundleere Lehme (F) zwischen großen Kalksteinblöcken. In Karsttaschen an der Höhlensohle findet sich nochmals ein Fundhorizont (G) mit wesentlich älteren Höhlenbärenresten in dunklen Ablagerungen deren Alter bei 130 bis 150 ka BP liegt (Abb. 14)

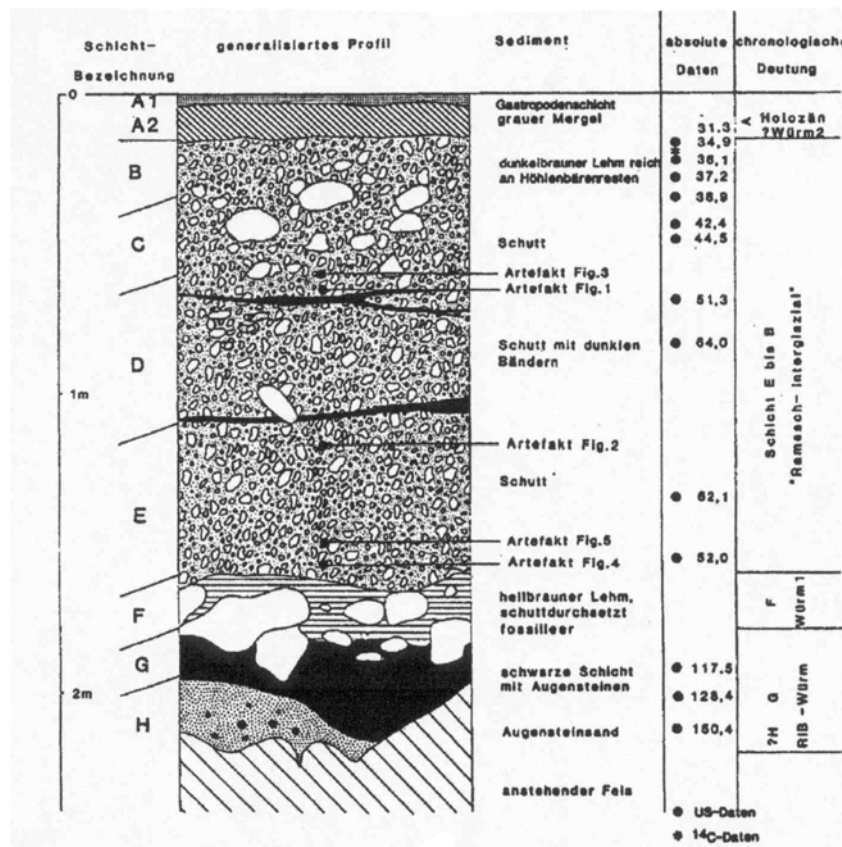


Abb. 14 Generalisiertes Profil in der Ramesch-Knochenhöhle aus Draxler et al. (1986).

Über 99 % der gefundenen Wirbeltierreste stammen vom Höhlenbären (*Ursus spelaeus*). Daneben wurden als Begleitfauna folgende Großsäuger nachgewiesen: Eisbär (*Ursus arctos*), Wolf (*Canis lupus*), Höhlenlöwe (*Panthera spelaea*) und Bergziege (*Capra ibex*). Aber auch die Anwesenheit des Menschen ist für das Mittelpaläolithikum indirekt über die Funde von Steinartefakten des Moustériens nachgewiesen (Pittioni, 1986), erstmals in einer hochalpinen Höhle. Die meisten großen Knochen wie Schädel und Langknochen sind selten ganz erhalten, wobei die starke Fragmentierung durch die langandauernde Einwirkung schwacher Säuren auf die Knochen erklärt wird (Rabeder, mündl. Mitt. 2001). Die Skelettreste der Höhlenbären stammen alle von relativ kleinen Individuen und unterscheiden sich von zeitgleichen Tieflandformen durch ein deutlich niedrigeres Evolutionsniveau, womit der Rameschbär ein typischer Vertreter der hochalpinen Kleinform ist (Rabeder, 1983). Es bestehen so große Unterschiede im Evolutionsniveau zu Bären der benachbarten Gamssulzenhöhle, dass sogar diskutiert wird, ob nicht zeitgleich zwei getrennte Populationen unterschiedlicher Bärenarten nebeneinander gelebt haben (Rabeder, 1995). Palynologische Untersuchungen der Höhlensedimente ergaben vor allem Nichtbaumpollen mit einem Pollenspektrum, wie es typisch für die Hochstaudenflur der subalpinen Vegetationszone ist, die heute 300-500 m tiefer wächst.

Dies deutet an, dass der Höhleneingang der Ramesch Höhle sich zur Zeit der Besiedlung durch den Höhlenbären nahe der damaligen Baumgrenze befunden hat (Draxler et al., 1986). Die Gebissmorphologie und Stickstoffisotopenuntersuchungen des Kollagens von Höhlenbärenknochen zeigen, dass der Höhlenbär ein Herbivore war (Kuerten, 1976; Bocherens et al., 1994). Aufgrund neuerer Untersuchungen wird aber auch Omnivorie postuliert (Hildebrandt et al., 1996). Der Höhlenbär hat sich wohl von den Pflanzen der alpinen Hochstaudenflur ernährt, v.a. finden sich häufig Distelpollen der Art *Cardium*. Die Besiedlung der Ramesch-Knochenhöhle durch den Höhlenbären (30 bis 65 ka BP) fällt in den klimatisch begünstigten Zeitraum des Mittelwürm-Interstadials, das dem marinen Sauerstoffisotopenstadium 3 entspricht und in dem das alpine Klima günstiger als heute gewesen sein muss. Nach dem Mittelwürm kommt es zur Vergletscherung der Alpen und die Ramesch-Knochenhöhle wird verschlossen. Die Ochsenhalt Höhle wird aktuell noch ausgegraben. Erste ¹⁴C-Datierungen ergaben ein Alter der Knochenfunde von 35 bis 40 ka BP (Rabeder, mündl. Mitt. 2003) und liegen damit in einem ähnlichen Zeitfenster wie die Knochen aus der Ramesch-Knochenhöhle. Der Höhlenbär kam im Pleistozän nur in Europa vor, von Spanien bis zum Ural, zwischen 40° und 60° N Breite und in Höhen von bis zu 3.000 m (Rabeder, mündl. Mitt., 2001). Der Höhlenbär starb während der Eiszeit vor ca. 17 ka aus und damit früher als die Steppenbewohner wie Mammut und Wollnashorn (Rabeder et al., 2000).

Als Beispiel für die Knochendiagenese unter terrestrischen Milieubedingungen einer Kalksteinhöhle wurden einige Höhlenbärenknochen aus den zwei benachbarten Höhlen im Toten Gebirges geochemisch untersucht. Knochenfragmente vom Höhlenbären aus den unterschiedlich alten Fundhorizonten der Ramesch Knochenhöhle (RA) sowie aus der Ochsenhalthöhle (OH), wurden analysiert (Tab. I. 4). Zusätzlich wurden noch jeweils zwei Proben von dem knochenführenden Höhlensediment und dem anstehenden obertriassischen Dachsteinkalkstein der Ochsenhalthöhle untersucht (Tab. III. 2; 5; Tab. V. 3).

3.4.2.5 La Brea Tar Pits (LB)

Die natürlichen Asphaltablagerungen von Rancho La Brea bzw. der La Brea Tar Pits liegen in Kalifornien, im Stadtgebiet von Los Angeles und sind eine der reichsten, besterhaltenen und am besten untersuchten Fundstellen fossiler Wirbeltiere aus dem späten Pleistozän. Die Funde werden in die Rancho La Brea Landsäugetierzone gestellt, welche nach dieser Typlokalität benannt ist (Tedford et al., 1987). Rancho La Brea liegt im nördlichen Teil des neogenen Los Angeles Beckens, das sich seit dem mittleren Miozän als marines Sedimentationsbecken infolge plattentektonischer Bewegungen am nordamerikanischen Kontinentalrand absenkte. Syntektonisch füllte sich das Becken bis zum Rückzug der Küstenlinie des Pazifischen Ozeans vor ca. 100.000 Jahren mit einer mächtigen Abfolge mariner klastischer Sedimente, die reich an unter anoxischen Bedingungen abgelagerten organischen Material sind (Quinn, 1992). Die Asphaltlagerstätte entstand, als im späten Pleistozän Erdöl durch Spalten und poröse Sedimentschichten aus diesen tektonisch deformierten marinen erdölführenden klastischen Sedimentgesteinen miozänen bis pliozänen Alters im Untergrund an die Erdoberfläche aufstieg. Das Erdöl drang dabei in die fluviatilen sandigen Sedimente einer spätpleistozänen alluvialen Ebene ein, lagerte sich schichtartig in der Nähe von Asphaltaustritten ab, imprägnierte das benachbarte Sediment oder sammelte sich in Vertiefungen. Durch Verdunstung der leichten Kohlenwasserstofffraktion wurde das Erdöl dann zu viskosem Asphalt (Quinn, 1992). Erst nach längerer subaerischer Exposition und Oxidation bildet sich aus dem viskosen Asphalt harter Asphaltit. Der klebrige Asphalt bildete Tümpel, welche zu tödlichen Fallen für viele Tiere und die von deren Kadavern angelockten Aasfresser wurden. Auch heute noch treten in Rancho La Brea täglich ca. 30-50 Liter Erdöl zu Tage und Tiere bleiben im Asphalt stecken (Quinn, 1992). Solche „Einschlussereignisse“ finden und fanden generell in den warmen Monaten des Jahres statt, wenn der Asphalt und die von ihm imprägnierten Lockersedimente besonders gering viskos sind. Dann ist der Asphalt auch für große Tiere gefährlich, die sich nach Einsinken um einige cm

nicht mehr aus eigener Kraft befreien können und vor Entkräftung und Hunger sterben oder das Opfer von Raubtieren werden. Während der niederschlagsreicheren Wintermonate kam es zu einer fluviatilen Sedimentbedeckung der im Sommer im Asphalt eingeschlossenen Tierkadaver. Die vielfache Wiederholung dieser Einbettungssequenz ermöglichte die Akkumulation der fossilreichen asphaltischen Sedimente von Rancho La Brea. Einige Knochen wurden dabei aber zunächst in fluviatilen Sedimenten abgelagert, in channel-lag deposits angereichert und erst später durch den Asphalt imprägniert (Shaw & Quinn, 1992). In den 13 – 17 m mächtigen asphalthaltigen spätpleistozänen Sedimenten findet durch thermische Konvektion eine Mischung von Sediment und Asphalt statt und die Knochen sind teils in hoher Konzentration in Asphaltlinsen und Kanälen angereichert. Dabei kommt es durch gegenseitiges Aneinanderreiben der Knochen teils zu starken mechanischen Abrasionsspuren auf den Knochenoberflächen (Shaw, 1992). In den oberflächlich austretenden Asphalt sind im Laufe des Zeitraums von 40.000 bis 9.000 BP eine Vielzahl von eiszeitlichen Wirbeltieren und Pflanzenresten eingesunken und im kohlenwasserstoffhaltigen Sediment konserviert worden (Harris, 1992, Stock, 2001). Das untere Alterslimit ist durch eine auf 40.000 BP ¹⁴C-datierte Holzprobe und das obere Alterslimit durch die einzigen menschlichen Überreste in Form eines Teilskelettes einer ca. 9.000 BP bestatteten Indianerin sowie eines domestizierten Hundes und Artefakten gegeben.

Seit 1901 werden die La Brea Tar Pits wissenschaftlich ausgegraben und die zahlreichen Fossilien sind vor allem im Natural History Museum of Los Angeles County (NHMLAC) bzw. am Page Museum ausgestellt. Die La Brea Tar Pits haben bisher Skelettreste von 59 Säugetierspezies, über 135 Vogelspezies, sowie Pflanzenreste, Schnecken, Mikrofossilien und Insekten hervorgebracht. Die gefundenen Vegetationsreste zeigen ein kühleres und feuchteres Klima während des späten Pleistozäns an (Stock, 2001 und Zitate darin). Viele der gefundenen Großsäugerspezies wie Pferde, Kamele, Mammuts, Mastodonts und Säbelzahnkatzen sind heute in Amerika ausgestorben. 90 % der gefundenen Säugetierfossilien stammen von Karnivoren, wobei der Wolf (*Canis dirus*) mit Skelettresten von 3000 Individuen die häufigste und *Smilodon fatalis*, die bekannteste der Säbelzahnkatzen, mit Skelettresten von 2000 Individuen, die am zweithäufigsten gefundene Wirbeltierart ist. Auch die meisten fossilen Vögel sind Raubvogelspezies. Der überproportional hohe Karnivorenanteil ist durch das Versinken von Jägern und Aasfressern zusammen mit ihrer Beute im Asphalt zu erklären. Dabei kam es im Laufe der ca. 31.000 Jahre Akkumulationsgeschichte ca. alle 10 Jahre zu so einem Einschlussereignis. Dies reicht, um die Menge von mehr als einer Million gefundenen fossilen Knochen und Zähnen zu erklären.

Die eingebetteten Knochen wurden nach der Zersetzung der Weichgewebe mit wasserabweisendem Asphalt getränkt und durch Sedimente bedeckt. Dies schützte sie vor Verwitterung und weiterem Zerfall und erklärt die gute makro- und mikroskopische Erhaltung sowie die braune Farbe der Knochen. Es finden sich auch Skelettelemente und Organismenreste, die in anderen Fossilfundpunkten nur selten erhalten sind wie z. B. verletzte und krankhafte Knochen, fragile Vogelknochen, Gehörknöchelchen von Säugetieren, fleischige Teile von Pflanzenblättern und irisierende Käferflügel (Shaw, 1992). Auch die Kollagenphase der Knochen ist noch ausreichend gut erhalten, um ¹⁴C-Datierungen und Aminosäureuntersuchungen durchführen zu können (McMenamin et al., 1982). Organische Weichteile wie Fleisch, Federn, Schuppen, oder keratinhaltige Haare, Hörner etc. sind in Rancho La Brea generell nicht erhalten, da sie von den im Asphalt lebenden Bakterien sowie den im Asphalt selber enthaltenen chemischen Substanzen abgebaut bzw. aufgelöst wurden (Shaw, 1992). Die Knochen werden nach der Ausgrabung mittels mechanischer Präparation und eines organischen Lösungsmittels vom Asphalt befreit und mit einer Schutzschicht aus Lack versehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere nicht konservierte Knochen von Bison, Pferd, Mastodon und Schildkröte sowie ein Zahn geochemisch untersucht (Tab. I. 3).

Die Knochen aus Rancho La Brea wurden als Beispiel für ein extremes terrestrisches Diagenesemilieu mit exzellenter Knochenerhaltung in kohlenwasserstoffhaltigen Sedimenten eines natürlichen oberflächigen Asphaltaustritts untersucht.

3.4.2.6 Leisey Shell Pits (LE)

Leisey Shell Pit ist eine Grube in der quartäre Lockersedimentablagerungen als Baumaterial für den Straßenbau gewonnen werden und liegt am Südostrand der Tampa Bay im Hillsborough County an der Golfküste Floridas (Abb. 15). Leisey Shell Pit ist eine der arten- und individuenreichsten frühpleistozänen Vertebratenfundstellen Nordamerikas (Hulbert et al., 1995). In dieser Grube wurden 1984 im Rahmen einer paläontologischen Ausgrabung des Florida Museum of Natural History (FLMNH) Funde einer terrestrische, fluviatile und marine Spezies umfassenden Vertebratenfauna mit über 100 nachgewiesenen Taxa geborgen (Hulbert & Morgan, 1989; Morgan & Hulbert, 1995). Die Vertebratenreste finden sich konzentriert als Bonebeds in küstennahen marin-estuarinen feinklastischen Ablagerungen, die als Linsen in zwei mächtige marine Schilllagen eingeschaltet sind, welche durch eine erosive Diskordanz und lokal durch eine dünne Lage Süßwasserkalkstein getrennt sind. Das Bonebed von Leisey 1A besteht aus 5 bis 30 cm mächtigen dunkelbraunen, organikreichen, schlecht sortierten, schwach verfestigten Tonen bis Feinsanden, welche Schalen mariner und limnischer Mollusken, *in situ* erhaltene calcifizierte Mangrovenwurzeln, sowie zahlreiche Vertebratenreste enthalten. Das Bonebed ist Teil der unteren Schilllage, die der pleistozänen Bermont Formation angehört. Diese lagert über einem dünnen Aufarbeitungshorizont mit Phosphat- und Dolomitgeröllen diskordant phosphatreichen Dolomitgestein der mittelmiozänen Hawthorne Gruppe der Arcadia Formation auf (Hulbert et al., 1995). Überlagert wird die untere Schilllage der Bermont Formation von einer zweiten lithologisch ähnlichen marinen Schilllage der Fort Thompson Formation, die allerdings eine verarmtere Molluskenfauna aufweist. Darüber folgen fossilfreie, unverfestigte quartäre Quarzsande und bilden ein insgesamt ca. 10 m mächtiges Quartärprofil. Insgesamt sind bisher 5 vertebratenführende Fundhorizonte in 3 Aufschlüssen in Leisey dokumentiert (Leisey 1A-C und 3A-B), wobei Leisey 1A der fundreichste und am besten dokumentierte Horizont ist. Fundschicht Leisey 3A enthält zu über 90 % Vertebratenreste von jungadulten Tieren des Lamas *Hemiachenia macrocephala* und scheint einen katastrophalen Herdentod widerzuspiegeln (Hulbert & Morgan, 1989; Morgan & Hulbert, 1995). Biochronologisch wird die Leisey Shell Pit Säugetierfauna aufgrund des überlappenden Vorkommens biostratigraphischer Indikatorarten wie dem Mammut *Mammuthus meridionalis* und dem Säbelzahniger *Smilodon gracilis* sowie dem erstmaligen Auftreten von eurasischen und neotropischen Immigranten wie *Castorides*, einem Riesenbiber und *Lutra*, dem Flussotter, bzw. *Nothrotheriops* und *Eremotherium*, zwei Faultierspezies, in die nordamerikanische Landsäugetierzone des frühen Irvingtonian (1,9-1,2 Ma) gestellt (Hulbert & Morgan, 1989; Webb et al., 1989), welche dem frühen Pleistozän entspricht. Magnetostratigraphische Daten zeigen, dass die gesamten pleistozänen Ablagerungen Leiseys magnetisch revers sind und damit im post-Oldovai Abschnitt des Matyuma Magnetochrons abgelagert wurden und d.h. jünger als 1,66 Ma sein müssen (Webb et al., 1989). Sr Isotopenverhältnisse aragonitischer mariner Muschelschalen geben ein mittleres Sr-stratigraphisches Alter von $1,7 \pm 0,35$ Ma für die beiden Bonebeds 1A und 3A, so dass aufgrund der Kombination bio-, magneto- und Sr-stratigraphischer Ergebnisse das Alter der Leisey Fauna mit 1,66 bis 1,4 Ma angegeben werden kann (Webb et al., 1989). Zeitlich sind die Ablagerungen der Leisey Shell Pits damit kurz nach dem Höhepunkt des inter-amerikanischen Faunenaustausches „Great American Interchange“ vor ~2 Ma zu stellen, der durch die Landbrückenbildung infolge der Schließung des Isthmus von Panama bedingt war.

Die fossile Vertebratenfauna von den Leisey Shell pits umfasst Skelettreste küstennah mariner, estuariner, limnischer und terrestrischer Habitate. Sie wird dominiert von mittelgroßen terrestrischen herbivoren Säugetieren wobei Kamele (45 %) und Pferde (22 %) die am häufigsten vertretenen Gruppen mit *Palaeolama mirifica* bzw. *Equus leidy* als häufigsten Arten bilden (Pratt & Hulbert, 1995). Es treten aber auch Mammute, Mastodons, Tapire, Faultiere, verschiedene Karnivoren sowie Schildkröten, Alligatoren, Vögel, Fische, marine Säugetiere, wie Seekuh und Delphin, sowie viele andere Vertebraten auf (Hulbert & Morgan, 1989; Morgan & Hulbert, 1995). Zum ersten Mal finden sich in den Sedimenten von Leisey aus dem frühen

Pleistozän Skelettreste der Manatee *Trichechus manatus*, welche die Küstengewässer Floridas auch heute noch besiedelt.

Die Skelettreste von Leisey wurden in einem estuarinen Milieu während einer regressiven Phase in ansonsten marine Flachwasserablagerungen sandiger Schilllagen der Tampa Bucht abgelagert. Die untere sandige Schilllage besteht nur aus marinen Zweischalern und wurde in 3-6 m tiefem Wasser in einer geschützten Bucht bei ähnlichen Wassertemperaturen wie heute abgelagert. Darüber folgt nach einer erosiven Diskordanz, die vermutlich eine regressiv Meeresspiegelphase repräsentiert, das Bonebed von Leisey 1A. Es enthält eine strandnahe Molluskenfauna, die auf ein subtidales Ablagerungsmilieu von 1-2 m Wassertiefe mit ausgedehnten Seegraswiesen im Mündungsbereich eines Flusses hindeutet. Die Ufer des Estuars waren von Sagopalmen und Schwarzer Mangrove bewachsen, die ein brackisch-marines Flachwassermilieu mit subtropisch-tropischen Temperaturen anzeigen, in welches der Fluss periodisch sowohl terrestrische und limnische Mollusken als auch die Vertebratenreste aus der Waldsavanne des Hinterlands transportierte. Die gute Erhaltung und das häufige Vorkommen von artikulierten Bivalvenschalen, der hohe feinklastische Sedimentanteil von Ton und Silt, der nur im Bereich der Bonebeds auftritt und die statistische Ausrichtung der Knochen ohne Vorzugsorientierung sprechen für niederenergetische Ablagerungsbedingungen mit nur geringen Strömungen. Über dem Bonebed aus Schlamm und Bivalvenschalen folgt wiederum eine marine Schilllage mit einer weniger artenreichen Molluskenfauna, die auf wieder höherenergetische Ablagerungsbedingungen in tieferem Wasser, eventuell in einem Gezeitenkanal, hindeutet (Webb et al., 1991). Die Fossilien von Leisey 1A gehören zwei unterschiedlichen taphonomischen Gruppen an, einer marinen Biozönose und einer transportierten Taphozönose (sensu Shipman, 1981). Die marine Biozönose enthält marine Invertebraten, eine diverse Hai- und Fischfauna, Wasservögel, einige Schildkröten sowie in situ calcifizierte Mangrovenwurzeln und Samen der Sagopalme, die allesamt nur geringen oder keinen postmortalen Transport erfahren haben und damit Rückschlüsse auf das taphonomische Milieu ermöglichen. Die transportierte Taphozönose hingegen enthält eine diverse Reptilien- und Säugetierfauna sowie eine Vielzahl von Süßwassergastropoden. In der Vertebratenfauna sind große Spezies überproportional vertreten während Taxa kleiner Arten wie Nagetiere, Fledermäuse etc. unterrepräsentiert und durch taphonomischen Verlust zu erklären sind. Die Knochenoberflächen zeigen oft moderate Verwitterungserscheinungen wie Risse (Stufen 1 bis 2 nach Behrensmeyer, 1978), Bisspuren von Karnivoren und Aasfressern und sehr häufig Kratzer, die als Trittsuren gedeutet werden (Behrensmeyer et al., 1986). Diese mechanischen Einwirkungen fanden unter subaerischer Exponierung vor dem fluviatilen Transport in das marine Ablagerungsmilieu statt, so dass vor allem taphonomisch robuste Knochen und einzelne Zähne und Kiefer als identifizierbare, oft fragmentarische, Stücke erhalten blieben. Artikulierte Skelette finden sich daher nicht und nur wenige Knochen sind komplett und zeigen fast keine abrasiven Transportspuren. Sie stammen vermutlich von als ganzen Kadavern transportierten Tierleichen, die vor Ort in den Mangroven zerfallen sind (Webb et al., 1989). Die Einbettung der Knochen muss relativ schnell passiert sein, da sich kaum marine Epibionten wie Seepocken, Bryozoen oder Austern auf den Knochen finden.

Aus der Fundschicht 1A von Leisey Shell Pits wurden Knochen und Zähne verschiedener terrestrischer Großsäuger untersucht (Tab. I. 8), die im Verlauf ihrer Diagenese aus dem terrestrischen Bereich in das marine Milieu umgelagert worden sind.

3.4.3 Tertiäres Skelettmaterial

3.4.3.1 Florida (FL)

Florida ist eine tertiäre Karbonatplattform, die unter stabilen tektonischen Bedingungen am passiven Kontinentalrand Nordamerikas im Laufe des frühen Känozoikums durch die Sedimentation mächtiger Karbonate und Evaporite in tropisch-subtropisch marinem Flachwasser gebildet wurde (Randazzo, 1999). Nahezu die gesamte Plattform ist mit neogenen Sedimenten des Miozäns bis Holozäns bedeckt, die stark schwankende Mächtigkeiten von über 300 m bis weniger als einem Meter zeigen (Scott, 1999) und eozänen Kalksteinen auflagern, die den Untergrund Floridas bilden. Durch Upwelling vor den Küsten Floridas kam es im Laufe des Neogens zur Phosphoritbildung, deren Phosphate bei transgressiven Meeresvorstößen im Miozän und Pliozän zur Ablagerung der Phosphatlagerstätten Floridas mit ihrer reichen Vertebratenfauna führten. Die anstehenden Sedimente Floridas mit fossilen Säugerresten umfassen den Zeitraum der letzten 45 Ma und stellen trotz Hiati eine der weltweit kontinuierlichsten und an marinen sowie terrestrischen Säugetierfaunen reichsten Sequenzen des Känozoikums dar (MacFadden, 1999). Bis ins Oligozän hinein ist Florida als Teil der Tethys ein ausschließlich mariner Sedimentationsraum, so dass sich nur marine Vertebratenfossilien eozänen Alters mit primitiven Seekühen und Walen wie *Protosiren* bzw. *Basilosaurus* als einzigen Säugetierspezies finden. Diese Funde aus dem Ocala Limestone des oberen Eozäns sind die ältesten Säugetierfossilien Floridas (MacFadden, 1999). Von diesen eozänen Seekühen und Walen wurden einige Knochen untersucht (Tab. I. 15).

Durch die zunehmende Schüttung terrestrischer Sedimente von Norden her tauchten zunächst einzelne Inseln und im mittleren Oligozän größere Teile Floridas erstmals aus dem Meer auf. Die Besiedlung durch terrestrische Vertebraten begann vor ~30 Ma und ist insbesondere seit dem Miozän durch zahlreiche Fossilien belegt. Im Verlauf der Besiedlung gab es immer wieder Einwanderungswellen neuer Spezies, wenn sich durch Meeresspiegelschwankungen und plattentektonische Verschiebungen, wie z. B. der Schließung des Isthmus von Panama, Landbrücken zwischen Nordamerika und Eurasien bzw. Südamerika ausbildeten (MacFadden, 1999). Im Laufe der neogenen Meeresspiegelschwankungen kam es durch das flache Relief Floridas (max. 104 m ü. NN) zu zahlreichen Trans- und Regressionszyklen, so dass Florida immer wieder vom Meer und Salzseen überflutet war bzw. partiell als Festland trocken fiel. Zum Ende der letzten Eiszeit erreichte Florida durch den glazio-eustatische Meeresspiegelabfall seine größte Ausdehnung als die gesamte Plattform, mit einer Fläche dreimal so groß wie das heutige Florida, bis zur Schelfkante trocken fiel (Abb. 15). Die Erosion der Sedimente und die chemische Verwitterung des Kalksteins im Untergrund der Floridaplattform durch Süßwasserabfluss schufen eine Karstlandschaft mit Sink Holes und Höhlen. Diese wurden oft zu tödlichen Fallen für terrestrische Vertebraten und stellen in Florida neben den küstennahen marinen Ablagerungen die reichsten Fundstellen der känozoischen Vertebratenfauna dar.

Durch die vielen känozoischen Meeresspiegelfluktuationen wechseln häufig terrestrische und marine Ablagerungen, die oft eng miteinander verzahnt sind und eine gute Korrelation der beiden Sedimentationsräume und ihres Fossilinhaltes ermöglichen. In Florida gibt es daher viele Fossilassoziationen, die Skelettreste sowohl terrestrischer als auch mariner Vertebraten und Invertebraten in küstennahen marinen Sedimenten enthalten, die in Phasen neogener Meeresspiegelhochstände abgelagert wurden. Diese erlauben eine sehr gute stratigraphische Einordnung und Altersbestimmung mittels der Kombination biochronologischer, paläomagnetischer und Sr-stratigraphischer Methoden (Webb et al., 1989; MacFadden et al., 1991; Hurlburt & Morgan, 1995; Jones et al., 1991; Bryant et al., 1992).

In der vorliegenden Arbeit wurde Skelettmaterial neogener mariner Ablagerungen mit marinen und terrestrischen Vertebratenfaunen aus 6 verschiedenen Zeitscheiben vom mittleren Eozän bis zum frühen Pleistozän geochemisch analysiert (Abb. 15).

Dabei wurden die Veränderungen der chemischen und Isotopenzusammensetzung unter Einwirkung des Meerwassers auf die terrestrischen Knochen und Zähne während der marinen Diagenese unter konstanten geographischen und subtropisch-tropischen klimatischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die Stratigraphie, Vertebratenfauna, das Sedimentationsmilieu und die Taphonomie der untersuchten Fundstellen Leisey (LE), Widden Creek (WI), Agricola (AG), Gadsencounty (GA), White Springs (WH) werden im Folgenden kurz beschrieben.

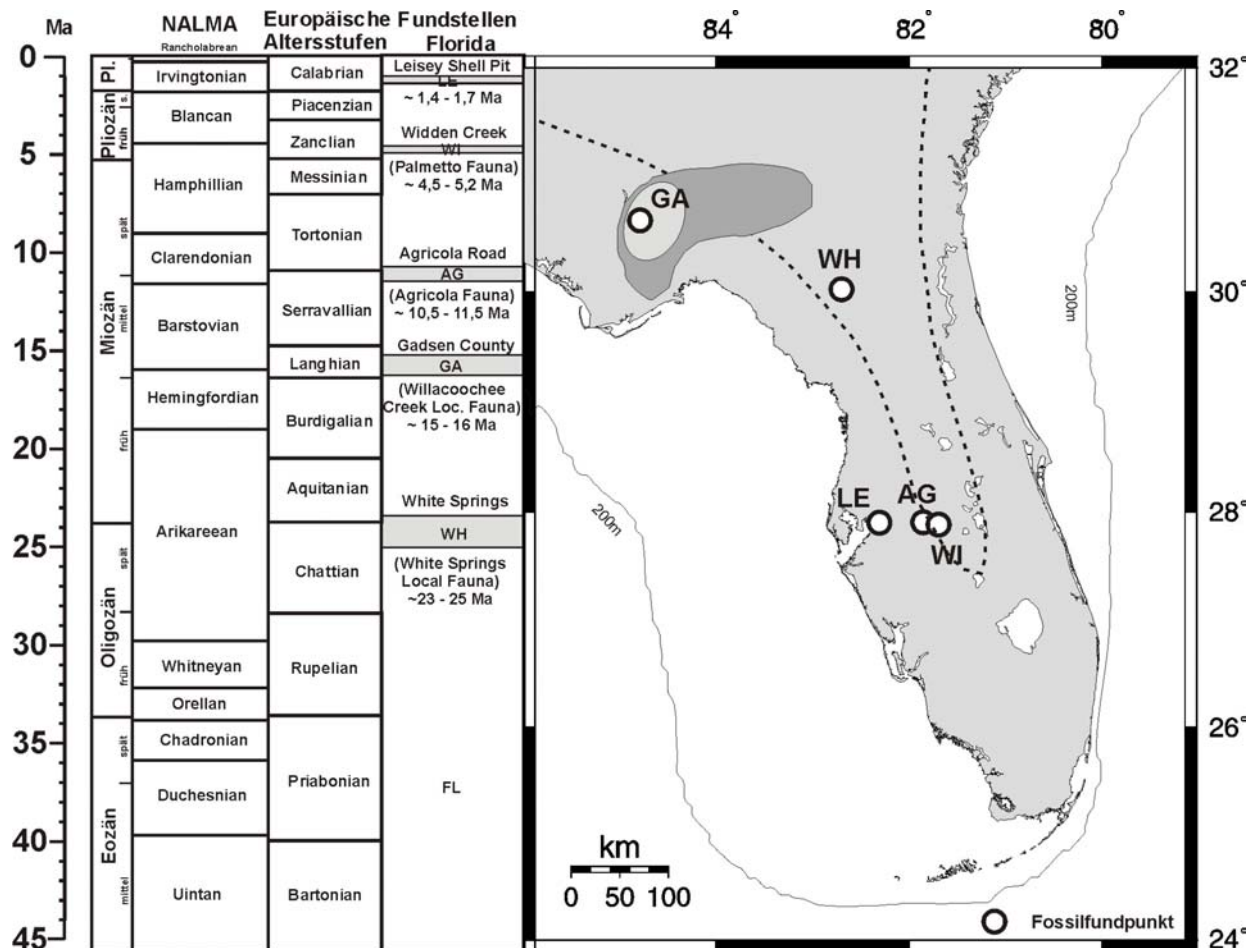


Abb. 15 Lokationen der neogenen marinen Ablagerungen Floridas, aus denen Skelettreste terrestrischer und mariner Vertebraten geochemisch untersucht wurden: **LE** = Leisey Shell Pits, **WI** = Widden Creek, **AG** = Agricola Road, **GA** = Gadsen County, **WH** = White Springs. Stratigraphische Position der Fundstellen bezogen auf die North American Landmammal Ages (NALMA) nach (Tedford et al., 1987) und die europäischen Standard-Altersstufen des Tertiärs. Chronostratigraphie nach (Berggren et al., 1995). Die gestrichelte Linie entspricht der Küstenlinie Floridas während der maximalen Transgression innerhalb der letzten 5 Ma nach Schmidt (1999). Die 200 m Isobathe/Schelfkante entspricht der maximalen Festlandsausdehnung Floridas während der quartären Meeresspiegeltiefstände. Dog Town Member (hellgrauer Bereich) der Torreya Formation (dunkelgrauer Bereich).

3.4.3.2 Widden Creek (WI)

Die Bone Valley Region in Zentralflorida ist benannt nach ihrem Reichtum an Vertebratenfossilien, der kurz nachdem Beginn des kommerziellen Phosphatabbaus am Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt wurde. Die Phosphatlagerstätten im zentralen Florida Phosphatdistrikt tragen zu dem Weltmarktanteil von 30 % der Phosphatproduktion Floridas bei (Compton, 1999). Die in den Phosphatminen aufgeschlossenen phosphathaltigen Sedimente der Bone Valley Formation haben im Laufe der Zeit eine Reihe von international bekannten neogenen Vertebratenfaunen freigegeben (Savage & Russel, 1983; Woodburne, 1987). Das

stratigraphische Alter der gefundenen Vertebraten reicht vom mittleren Miozän (~15 Ma) bis zum frühen Pliozän (~4,5 Ma), wobei die frühpliozänen Faunen aus dem Hemphilian am bekanntesten sind (Webb & Hulburt, 1986; Woodburne, 1987). In den Ablagerungen der Bone Valley Formation treten oft marine und terrestrische Säugetiere gemeinsam auf (Morgan, 1994), die in Phasen von globalen Meeresspiegelhöchstständen im Miozän und Pliozän (Haq et al., 1987) in tropischem Flachwasser abgelagert wurden. Die Bone Valley Formation ist lithologisch aus sand- bis kiesgroßen Phosphatgeröllen in einer feinklastischen Matrix aus Tonen und Quarzsanden aufgebaut (Scott & MacGill, 1981) und gehört zur Hawthorn Group (Scott, 1988). Die bis zu 15 m mächtige Bone Valley Formation erstreckt sich über 3500 km², bedeckt damit weite Teile Zentralfloridas und gliedert sich in eine obere und untere Bone Valley Formation. In großen Bereichen liegt die Bone Valley Formation diskordant auf siltig-sandigen, phosphatischen gelbgrauen bis weißen Dolomiten der Arcadia Formation aus dem mittleren Eozän. Überlagert wird sie von unverfestigten überwiegend quartären Quarzsanden (Scott, 1988).

Die phosphathaltigen miozänen bis pliozänen Ablagerungen der Bone Valley Formation bestehen aus stark aufgearbeiteten marinen und estuarinen Sedimenten, welche zum großen Teil aus der Aufarbeitung der Arcadia Formation stammen (Scott & MacGill, 1981) und küstenah in warmem Flachwasser abgelagert wurden (Riggs, 1984). Nachträglich erfolgte teils eine stark lateritische Verwitterung und infolgedessen Urananreicherung. Viele Fossilassoziationen der Bone Valley Formation enthalten marine, estuarine, limnische und terrestrische Taxa. Die Landsäugerfauna ist divers, die marine Säugerfauna ist vor allem durch Sirenen repräsentiert, die einige der besterhaltenen fossilen Seekuhskelette weltweit lieferten (Domning, 1988), eine eingeschränkte Zahl von Cetacea und wenige Pinnipeden (Morgan, 1994).

Die Datierung der Vertebratenfaunen und Sedimente der Bone Valley Formation erfolgt mangels Mikrofossilien, identifizierbarer Invertebraten und radiogenen Altersdatierungen bisher über die Korrelation mit der Nordamerikanischen Landsäugetier-Biochronologie (Tedford et al., 1987). Im oberen Teil der Bone Valley Formation dominieren gröbere Phosphatkiese, die Vertebratenfaunen des frühen Pliozäns enthalten, welche in das späte Hemphilian NAMLA gestellt werden und die sogenannte Palmetto Fauna bilden (Webb & Hulburt, 1986). Lithologisch bestehen die Sedimente der oberen Bone Valley Formation aus phosphatführenden Sanden mit mm bis cm großen rundlichen, schwarz-dunkelbraun gefärbten Phosphatkörnern sowie Knochen- und Zahnfragmenten der Palmetto Fauna (5,2-4,5 Ma). Die obere Bone Valley Formation und die enthaltene Palmetto Fauna wurde im frühen Pliozän im post Messinian (< 5,2 Ma) in fluviatilen, deltaischen und küstenahen Milieus abgelagert, als der Meeresspiegel im Pliozän global anstieg (Haq et al., 1987). Dies ist durch marine *in situ* Faunen belegt, die 25-30 m über NN abgelagert wurden (Webb & Tessmann, 1967; 1968; MacFadden & Webb, 1982). Die Sedimente der oberen Bone Valley Formation liegen der ebenfalls phosphatführenden unteren Bone Valley Formation auf oder sind als Rinnen in diese eingeschnitten, wobei der obere Teil der Formation von einer gelaugten und an Phosphat verarmten Verwitterungszone gebildet wird. Die untere Bone Valley Formation ist lithologisch überwiegend aus blau-grauen bis grünlichen Tonen und feinkörnigen Phosphatsanden mit einigen eingeschalteten Phosphatkieslagen aufgebaut und wurde während einer marinen Transgression auf der erosiven Oberfläche der Arcadia Formation abgelagert. Sie enthält Vertebratenfaunen des mittleren Miozäns (11,5-10,5 Ma), die aufgrund diagnostischer Landsäugerfunde in das Barstovian bzw. frühe Clarendonian NAMLA gestellt werden (Webb & Crissinger, 1983; Webb & Hulburt, 1986; Tedford et al., 1987) und die sogenannte Agricola Fauna bilden (Webb & Hulburt, 1986; Tedford et al., 1987) (Kapitel 3.4.3.3).

Die Palmetto Fauna des frühen Pliozäns aus der oberen Bone Valley Formation ist sehr artenreich und umfasst 15 terrestrische und marine Vertebratenspezies wie Haie, Knochenfische, Seeschildkröten, Rochen und Seevögel sowie 15 marine Säugetierarten repräsentiert durch eine Seekuhspezies *Metaxytherium*, einen Seeotter, 4 Pinnipeden und 9 Cetacea (Morgan, 1994). Die Palmetto Fauna aus dem späten Hemphilian enthält 4 Gattungen

aus Eurasien immigrierter Karnivoren und zum ersten Mal taucht das Gomphotherium *Rhynchotherium* auf. Die Widden Creek Local Fauna hat die reichsten *in situ* Landsäugetierfunde der Palmetto Fauna geliefert. Die Fossilien der Widden Creek Local Fauna stammen alle aus einem bestimmten Fundhorizont in der Gardinier Mine, die im Polk County im Phosphatdistrikt Zentralfloridas liegt (Abb. 15). Die Vertebratenfossilien der Widden Creek Local Fauna sind außen alle komplett schwarz gefärbt und innen braun, wohingegen Knochen von den Spülsieben hellbeige sind (Hulburt, mündl. Mitt. 2000).

Geochemisch untersucht wurden vor allem Skelettreste von Seekühen, Walen, Kamelen, Pferden, Elefanten, Hirschen, Tapiren, Krokodilen, Fischen und Haien der Widden Creek Local Fauna aus der Gardinier Mine sowie einige Stücke aus der Palmetto Mine (Tab. I. 9).

3.4.3.3 Agricola Road (AG)

Die Agricola Road site Sec. 9, Bradley Junction liegt im Polk County, Florida (Abb. 15). Bei Straßenbauarbeiten kamen Funde einer umfangreichen marinen und terrestrischen Vertebratenfauna des mittleren Miozäns (~10,5-11,5 Ma) zu Tage, die der nach der Lokation benannten Agricola Fauna (Webb & Hulburt, 1986) angehören und in die Landsäugerzone des frühen Clarendonian gestellt werden (Abb. 15).

Im mittleren Miozän kam es zu einer Klimaänderung und es wurde bei weiterhin ganzjährig warmen Temperaturen trockener. Ausgeprägte Regen- und Trockenzeiten stellten sich ein, und eine Savanne aus Wald- und Graslandbereichen wurde das dominierende Ökosystem. Der größere Flächenanteil von Grasland erlaubte die Besiedelung durch deutlich mehr Herbivoren, so wurden Proboscidea häufiger und Kamele, Pferde und Antilopen bildeten große Herden. Die marinen Säugetiere unterschieden sich deutlich von den modernen Formen, sie umfassten 14 Arten davon 12 Cetacea Spezies, langschnäuzige Delphine und vielfältige kleine Zahn- und Bartenwale sowie 2 Sirenien Arten (Morgan, 1994). Die beiden Seekuhspezies *Dioplotherium allisoni* und *Metaxytherium floridaneum* (Domning, 1988), die hier teils in ganzen Skeletten auftreten, sind die häufigsten marinen Säugetiere.

Es finden sich Skelettreste von Seekühen, Delphinen, Haien, Rochen, Elefanten, Krokodilen, Schildkröten, Kamelen, Pferden, Nashörnern und 14 marinen Säugetierarten. Die Knochen stammen aus feinklastischen phosphathaltigen Sedimenten der unteren Bone Valley Formation der Hawthorn Group. Die fossilführende Schicht liegt ca. 1,5 m über dem heutigen Grundwasserspiegel und wird von einer 10 cm mächtigen Lage aus grünlichen siltigen Ton gebildet, die cm große flache Metaquarzitkiesel und Phosphatkiesel enthält und von 5-6 m mächtigen fleckigen Tönen überlagert wird, auf die eine metermächtige Quarzsandlage folgt (Hulburt, mündl. Mitt. 2000). Die Knochen zeigen durchgängig eine beige-weiße Farbe und keine makroskopische Zonierung. Einige Stücke zeigen Eisenhydroxid-Beläge oder Manganoxidflecken. Die analysierten Skelettreste stammen hauptsächlich aus der Agricola Road Site Sec. 9. Einige Knochen stammen aber auch aus Phosphatminen: der Gardinier Mine, Kingsford Mine, Hookers Prarie Mine und der Phosphoria Mine. Geochemisch untersucht wurden Skelettreste von Seekuh, Wal, Kamel, Pferd, Elefant, Hirsch, Tapir, Krokodil, Fisch und Hai (Tab. I. 10).

3.4.3.4 Gadsen County (GA)

Die Englehard La Camelia Mine, 7 Meilen NE von Quincy, Gadsen County, Florida (Abb. 15), ist die Typlokalität des Dog Town Members (Scott, 1988). Im nordwestlichen Gadsen County, Florida, wurde in Sedimenten des Dog Town Members der zur Hawthorn Group gehörigen oberen Torreya Formation eine neue Vertebratenfauna zusammen mit Makro- und Mikrofossilien aus dem frühen bis mittleren Miozän gefunden (Bryant, 1991). Diese sogenannte Willacoochee Creek Fauna umfasst 68 Vertebraten Taxa, darunter 29 Säugetierspezies aus terrestrischen, limnischen und marinen Milieus, die der Landsäugerzone des frühen Barstovian

angehören (Abb. 15) (Bryant, 1991; Bryant et al., 1992). Sr-stratigraphische Untersuchungen mariner Invertebratenschalen geben ein Alter von 15,6 bis $16,3 \pm 1,4$ Ma für das Dogtown Member (MacFadden et al., 1991), wobei die Willacoochee Creek Fauna in Kombination mit bio- und magnetostratigraphischen Daten zwischen 14,9 und 16,2 Ma eingestuft wird (Bryant, 1991). Die Hawthorn Group besteht aus siliziklastischen Sedimenten, die in deltaischen, estuarinen und küstennah marinen Bereich abgelagert wurden und große Teile Floridas bedeckt (Scott, 1988). Die Torrey Formation ist die einzige Formation der Hawthorn Group und besteht aus siliziklastischen Sedimenten mit variablem Karbonat- und Phosphatanteil. Das Dogtown Member besteht hauptsächlich aus Tonen mit unterschiedlichen Anteilen von Sand und Dolomit und steht vor allem in Gadsen County an (Abb. 15), wobei die fossilführenden Aufschlüsse ca. 75 m über NN liegen und bei einem Meeresspiegelhochstand abgelagert wurden. Die Vertebratenfossilien wurden überwiegend aus Spülsieben von verschiedenen Tongruben geborgen, welche Ton im Dogtown Member abbauen. In der La Camelia Mine gibt es 3 fossilführende Fundhorizonte aus unverfestigten Sanden in denen einige Vertebratenreste auch *in situ* geborgen wurden (Bryant, 1991).

Level 1 besteht aus Feinsanden mit zahlreichen Fischknochen, Muschelschalen aber nur wenigen Vertebraten. Level 2 aus tonig-siltigen Sanden entspricht zeitlich und von der Faunenzusammensetzung den Funden der benachbarten Gunn Farm Mine. Level 3 wird von Sanden mit geringem Ton- und Siltanteil gebildet, der keine marinen Invertebraten aber häufig, teils sogar artikulierte, Seekuhrippen von *Hesperosiren crataegensis* enthält (Bryant, 1991). Die geochemisch analysierten Skelettreste von Pferd, Nashorn, Kamel, Schildkröte Seekuh, Wal, Hai stammen fast ausschließlich aus der Englehard La Camelia Mine (Tab. I. 11).

3.4.3.5 White Springs (WH)

Am Ufer des Suwannee River, in der Nähe der Stadt White Springs, im Columbia und Hamilton County, N Florida (Abb. 15), findet sich in küstennahen marinen Ablagerungen der Parachulca Formation, aus dem späten Oligozän bzw. frühen Miozän eine recht komplette Vertebratenfauna aller Größenklassen. Die White Springs Local Fauna (~23-25 Ma) gehört biostratigraphisch zur Landsäugerzone des frühen Arikarean und umfasst Amphibien, Schildkröten, Alligatoren, Fische, Rochen, Seekühe, Haie, Schlangen, Vögel, Nagetiere, Kamele, Oreodonten, Nashörner und Pferde (Morgan, 1989). Die 3 Seekuh Gattungen sind allerdings näher mit den pazifischen Dugongs verwandt und nicht mit den Manatees, die heute in den Gewässern um Florida leben (Morgan, 1994). Marine Säuger treten in den Ablagerungen aus dem frühen Miozän Floridas recht selten auf und Cetacea sind aus oligozänen und frühen miozänen Ablagerungen nicht bekannt (Morgan, 1994), obwohl die Phase eine Zeit global hohen Meeresspiegels war (Haq et al., 1987). Oreodonten sind die häufigsten Landsäugetiere in oligozänen Ablagerungen im westlichen Nordamerika, treten aber in der fossilen Überlieferung Floridas, die für das Oligozän ohnehin spärlich ist, nur selten auf. Eine der wenigen bekannten Fundstellen ist White Springs. White Springs besteht aus mehreren Aufschlüssen der Parachulca Formation im Uferbereich des Suwannee River. White Springs 3B ist eine Sandbank im Suwannee River, die nur bei Niedrigwasser trocken fällt, und nach den Fossilfunden von Oreodonten als Oreodon Island bezeichnet wird. Daneben stammen Funde von mehreren Uferstellen des Suwannee River White Springs 3A, 1A und B. Die Sedimente der Parachulca Formation bestehen aus feinnittelkörnigen, hell-beigebraunen leicht verfestigten Sandsteinen. Die Knochen zeigen oft eine schwarzbraune Verwitterungsrinde. Geochemisch untersucht wurden Knochen von Oreodon, Kamel und Seekuh, sowie Haizähne (Tab. I. 12).

3.4.3.6 Steendorp/Rumst (BE)

Im Belgischen Becken am Nordwestrand des Europäischen Kontinentalschelfs änderten sich bei nur geringem tektonischem Einfluss im Laufe des Känozoikums in Folge globaler

Meeresspiegelschwankungen mehrfach die Sedimentationsbedingungen. Die tertiären Fundstellen der Orte Steendorp und Rumst, liegen SW von Antwerpen, Belgien (Abb. 16). Hier liegt die Typlokalität für den Rupel-Stratotyp des unteren Oligozäns. Der Hauptteil der stratigraphischen Einheit des Rupel besteht aus siltigen Tonen, die entlang des namensgebenden Flusses Rupel im Norden von Belgien anstehen (Abb. 16) und heute lithostratigraphisch als Boom Clay Formation angesprochen werden. Die Mächtigkeit der Boom Clay Formation variiert je nach erosiver Abtragung im Zeitraum des oberen Oligozän bis zum unteren Miozän zwischen 0 bis 130 m.

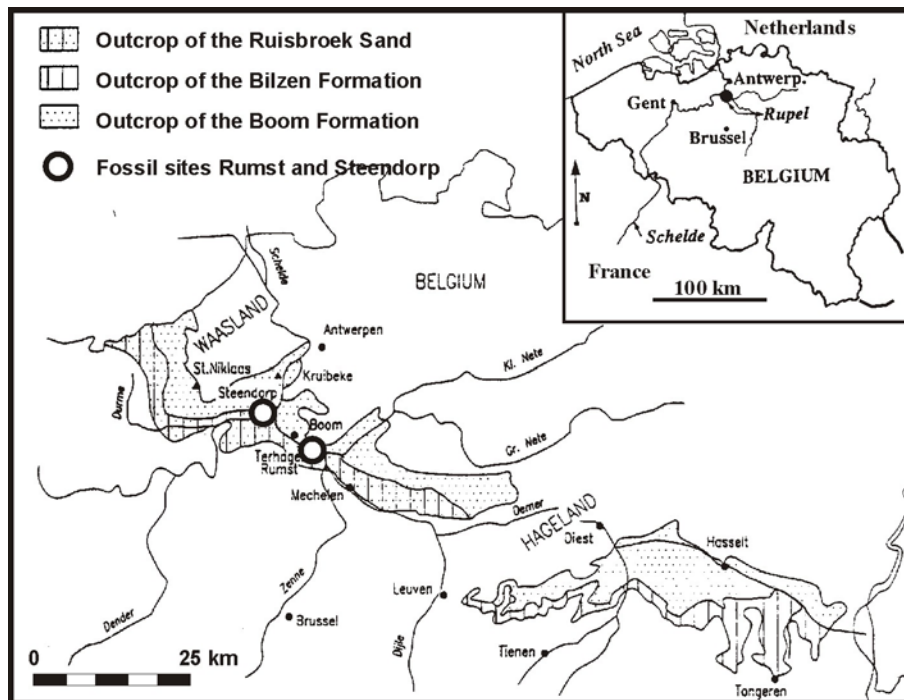


Abb. 16 Karte mit den beiden Rupeltongruben Rumst und Steendorp im Rupeldistrikt von Belgien, aus denen die untersuchten Skelettreste stammen (verändert nach Vandenberghe et al., 1997).

Im unteren Oligozän kam es zu einer globalen Transgression (Haq et al., 1988), in deren Rahmen das Rupelmeer Teile Belgiens und der Niederlande bedeckte und über die Hessische Senke auch in den Rheingraben vordrang (Kapitel 3.4.3.7). Dabei kommt es beckenweit zur Ablagerung des Rupeltons. Der Rupelton ist ein gut geschichteter, gebänderter, grauer siltiger Ton mit Silt- und Feinsandlagen, der eine periodische Zyklizität in Sedimentparametern wie Korngröße, Schichtdicke, Organikgehalt, Sedimentfarbe, Tonmineralgehalt und geochemischen Parametern zeigt (Laenen, 1997; Vandenberghe et al., 1997). Die Zyklizität wurde durch orbitale Milankovic Zyklen und glazio-eustatische Meeresspiegelschwankungen infolge der Bildung des Antarktischen Eisschildes am Beginn des Oligozäns (Miller et al., 1991) und seiner variablen Ausdehnung hervorgerufen. Generell kommt es in Abhängigkeit von den glazio-eustatischen Meeresspiegelschwankungen im Rupel (Haq et al., 1988) bei niedrigem Meeresspiegel zu einem stärkeren kontinentalen Sedimenteintrag von Süden her und einem stärkeren marinen Einfluss bei Hochständen. Leichtere Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzungen im Sediment korrelieren dabei mit erhöhtem Sedimenteintrag und spiegeln den stärkeren Einfluss von Flusswasser bzw. terrigenen Kohlenstoff bei niedrigem Meeresspiegel wider (Vandenberghe et al., 1997). Es wechseln Tone und tonige Silte, in die schwarze Horizonte mit hohem Organikgehalt sowie weißgraue diagenetisch zu Septarien Lagen umgewandelte Mergel eingeschaltet sind. Die einzelnen Silt- und Tonhorizonte lassen sich in den Tongruben des Boom Clay Districts über 50 km verfolgen und korrelieren, wobei die Mächtigkeiten zur Küste hin abnehmen. Petrographische Untersuchungen der Phytoklasten (Vandenberghe, 1976) und

molekulargeochemische Analysen der organischen Substanzen der dunklen Lagen (Laenen, 1997) zeigen eine vorwiegend terrestrische Herkunft des organischen Materials an. Im östlichen Teil dominieren die Tonminerale Illit und Chlorit, welche aus den paläozoischen Gesteinen der Eifel-Ardennen Region im Hinterland stammen, wohingegen im Westen mehr Smektit aus aufgearbeiteten eozänen Sedimenten enthalten ist (Laenen, 1997). Der zunehmende Sedimenteintrag mit erhöhten Illit und Chloritgehalten im oberen Teil des Rupeltons spiegelt die Heraushebung des Ardennen-Rheinischen Massivs wider (Laenen, 1997), welche der Aktivierung des unteren Rheingrabens im Chatt vorangeht.

Der Rupelton wird und wurde in zahlreichen Tongruben im Boom Clay District für die Ziegelherstellung abgebaut und verarbeitet. In diesen Tongruben sind zahlreiche Fossilien aus dem Rupelton selber und aus den überlagernden miozänen bis pliozänen sandigen Ablagerungen geborgen worden. Über dem Rupelton liegen im Rupelgebiet meist pliozäne Ablagerungen des Sclandisian (*scladis*, lateinischer Name des Flusses Schelde), die in ganz Belgien häufig auftreten. Diese sandigen Ablagerungen liegen am Top der Tongruben des Boom Clay Districts wie z. B. in Steendorp und Rumst (Abb. 16), die Typlokalität ist aber das Hafengebiet von Antwerpen. Während des Miozäns war das Gebiet um Antwerpen ein großer flacher Meeressgolf, in dem die Skelettreste vieler mariner Säugetiere und Haie abgelagert wurden. Im frühen Pliozän kam es im Rahmen eines globalen Meeresspiegelanstiegs (Haq et al., 1987) zu einer erneuten Transgression und weitgehenden Erosion der marinen miozänen Sande und deren Fossilinhalt an marinen Vertebratenknochen und Haizähnen wurde aufgearbeitet und lagerte sich zusammen mit grün-schwarzen, glaukonithaltigen Sanden ab. Diese pliozänen Feinsande bilden die Kattendijk Formation, welche zahlreiche aufgearbeitete miozäne Vertebratenfossilien liefert. Die Kattendijk Sande sind eine Abfolge schwarzer bis grau-grüner glaukonitischer Sande, an deren Basis ein ca. 10 cm mächtiges Bonebed mit vielen aufgearbeiteten miozänen Haizähnen und Walknochenfragmenten, teils ganzen Wirbeln, Delphin- und Fischknochen bildet. Neben aufgearbeiteten miozänen Zähnen finden sich auch manchmal deutlich frischer aussehende pliozäne Zähne und es treten auch einige stark abgerollte eozäne Hai- und Fischzähne auf. Die Haie sind vor allem mit verschiedenen *Isurus* Spezies (*Isurus hastalis*, *Isurus desori*, *Isurus escheri*) vertreten daneben finden sich aber auch *Carchorales megalodon*, der große Weiße Hai, und viele andere Haispezies, sehr selten findet sich allerdings die Art *Hemipristis serra*, die in wärmeren Gewässern lebt. Generell ist die Haifauna von Antwerpen durch sehr große Zähne und damit Individuen charakterisiert, so dass ein potentiell reiches Nahrungsangebot in dem flachen Meeressgolf von Antwerpen angenommen werden kann. Über dem Basiskonglomerat folgen grüne glaukonithaltige Sande, die zahlreiche Walknochen und eine guterhaltene Muschelfauna, v.a. diverse Pekten, enthalten. Nach einer transgressiven Schilllage schließen sich am Top der Kattendijk Sande die Sande von Ooderen der Lillo Formation an, welche für ihre pliozäne Molluskenfauna bekannt sind, aber nur sehr selten Vertebratenreste enthalten.

Außerhalb des Hafengebietes von Antwerpen sind diese beiden Lagen des Sclandisian auf eine nur 2 bis 3 m mächtige gelbliche Sandlage kondensiert, die mit einem 10 bis 40 cm mächtigen Bonebed beginnt (Abb. 99), das reich an Haizähnen und Molluskenschalen ist und einige schwarze Quarzkiesel enthält. Diese Sande liegen diskordant dem Rupelton der Boom Clay Formation auf und finden sich oft am Top der Rupeltongruben im Boom Clay Distrikt, so z. B. in Steendorp. Haizähne sind zwar seltener als in Antwerpen, aber oft besser erhalten. Auch sind Walknochen häufiger, oft finden sich ganze Wirbel.

Die Knochen und Zähne aus den Kattendijk Sanden wurden als Beispiel einer aufgearbeiteten tertiären Fossilassoziaton untersucht, um die diagenetischen Auswirkungen im Rahmen einer erneuten marinen Aufarbeitung und Ablagerung zu untersuchen. Das Skelett- und Sedimentmaterial wurde im Sommer 2000 mit freundlicher Genehmigung des Ziegeleibesitzers Michael Svenden in zwei Rupel-Tongruben der Firma Svenden bei Rumst und Steendorp (Abb. 16) im Rupeldistrikt in Belgien geborgen. Untersucht wurden verschiedene Fragmente von Walknochen sowie Haizähne der Spezies *Isursus*, sowie 2 Seekuhrippen und Walknochen aus der Forschungssammlung Pfretzschner (Tab. I. 13).

3.4.3.7 Mainzer Becken (MB)

Das Mainzer Becken bildet geographisch eine Einbuchtung auf der Westseite der Oberrheinischen Tiefebene von 70 km Längserstreckung und 40 km in der Breite (Abb. 17). Im Norden wird das Mainzer Becken durch das Rheinische Schiefergebirge begrenzt, im Westen durch das Nahe-Bergland und im Osten durch die westliche Hauptverwerfung des Oberrheingrabens.

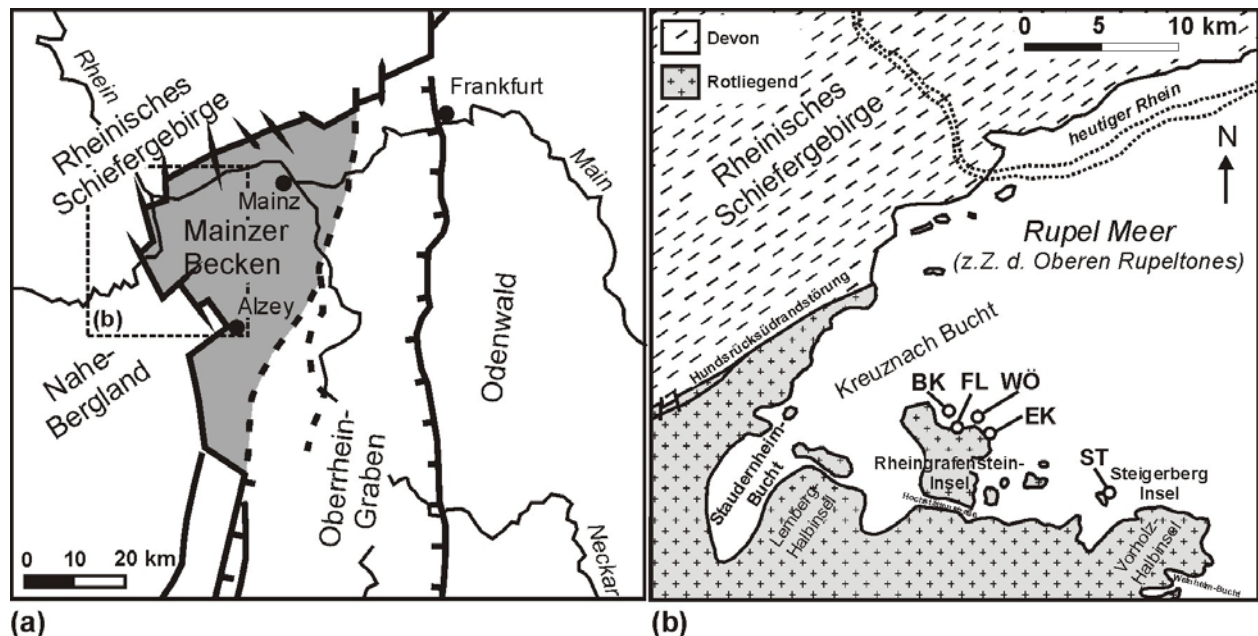


Abb. 17 (a) Tektonische Übersichtskarte des Mainzer Beckens, modifiziert nach Pross (1997). (b) Paläogeographische Detailkarte der Küstenlinie des oberoligozänen Rupelmeeres im Bereich der Kreuznach Bucht nach Kuhn (1999). Eingezeichnet sind die fünf Fundorte: **BK** = Bad Kreuznach, **FL** = Freilaubersheim, **WÖ** = Wöllstein, **EK** = Eckelsheim, **ST** = Steigerberg bei Alzey, aus denen fossile Seekuhrippen und Haizähne analysiert wurden.

Das Mainzer Becken ist eine seit dem Eozän tektonisch abgesunkene Hochscholle der NW Grabenschulter des Oberrheingrabens, auf der sich eine Wechselfolge mariner bis terrestrischer tertiärer Sedimente abgelagert hat, die im Beckenzentrum eine Mächtigkeit von bis zu 520 m erreicht (Rothausen & Sonne, 1984). Trotz regionaltektonischer Bewegungen ist eine Korrelation der tertiären Meeresspiegelschwankungen im Mainzer Becken mit der globalen känozoischen Meeresspiegelentwicklung von Haq et al. (1987), recht gut möglich (Martini, 1990). Es kommt im Mainzer Becken zu mehrfachen Trans- und Regressionen, die in zwei große marine Sedimentationszyklen gegliedert werden können (Schäfer, 1996). Die aquatische Sedimentationsgeschichte des Mainzer Beckens beginnt mit der Ablagerung der fossilfreien, limnisch-terrestrischen Tone bis Sande des Eozänen Basistons, der das prätertiäre mesozoisch erodierte Relief ausfüllt und zumeist dem Rotliegenden auflagert. Darüber folgen die brackisch-marinen Pechelbronnschichten und ein Hiatus. Im späten Unteroligozän (Rupelium) kommt es zu einem globalen eustatischen Meeresspiegelanstieg (Haq et al., 1987), in dessen Rahmen die Nordsee über die Hessische Senke in den Oberrheingraben bzw. das Mainzer Becken transgredierte (Rothausen & Sonne, 1984). Es kam zur Ablagerung bitumenreicher Tonmergel des voll-marinen Rupeltons im Beckenbereich mit max. 150 – 200 m Wassertiefe (Grimm, 1994). Gleichzeitig wurde entlang der Paläoküstenlinie des Rupeltonmeeres, die noch heute mit Abrasionsplattformen und Kliffs im Gelände erkennbar ist (Kuhn, 1999), eine grobklastische Küstenfazies des Unteren oder Alzeyer Meeressandes abgelagert. Die Lithologie dieser fossilführenden Sande und Kiese wird durch die aufgearbeiteten lokal anstehenden Gesteine des geologischen Untergrunds geprägt, der vor allem aus Magmatiten und Sedimentgesteinen des

Rotliegenden besteht. Der untere Meeressand zeichnet sich durch seine reiche Fossilführung von Vertebraten und Invertebraten aus. Es findet sich eine diverse Vertebraten Fauna subtropischer Gewässer mit allein 28 Taxa von Haien mit den häufigsten Arten *Odontaspis acutissima* und *Odontaspis denticulata*, der Seekuh *Halitherium schinzii*, Schildkröten, Krokodilen, Fischen und eingeschwemmten Landsäugetierresten (Bahlo & Tobien, 1982). Auch die Mollusken- und Mikrofauna ist sehr divers, stellenweise sind kalkschalige Organismenreste jedoch durch sekundäre Entkalkung aufgelöst worden. Generell kommt es durch die Nordmeertransgression zu einer Dominanz nördlicher bis gemäßigter Faunenelemente, die mit der Nord-Süd gerichteten Strömung nach Süden vordrangen (Weiler, 1963; Martini, 1990 und Zitate darin). Für einige Millionen Jahre bestand auch eine flache Meeresverbindung über die Raurachische Strasse nach Süden, was zu einer Anbindung des Nordmeeres im nordwesteuropäischen Tertiärbecken über den Rheintalgraben zum Molassebecken der Paratethys im Westalpenraum führte (Ziegler, 1990; Rögl, 1998). Im oberen Rupel kommt es dann zu einer Umkehrung der paläozanographischen Strömungsverhältnisse im Oberen Rheingraben und einem starken Tethyseinfluss von Süden her, der auch während der Ablagerung des Schleichsandes anhält, welcher direkt über dem Rupelton folgt. Es kommt zu einer Unterbrechung der Meeresverbindung zur Nordsee und der Sedimentationsraum des Mainzer Beckens dehnt sich nach Norden und Nordwesten bis weit auf das Rheinische Schiefergebirge aus (Rothausen & Sonne, 1984). Der Schleichsand, der ebenfalls noch im Rupelium zur Ablagerung kam, ist eine Wechselfolge von Tonmergeln mit eingeschalteten Feinsandhorizonten. Als grobklastische Küstenfazies wurde gleichzeitig der Obere Meeressand abgelagert. Seit Beginn der Oberen Meeres-/Schleichsandsedimentation kam es bedingt durch die allmähliche Abschnürung des Oberrheingrabensystems vom Nordseebecken und dem Tethysraum (Rothausen & Sonne, 1984; Grimm, 1994), sowie ständigen Süßwasserzufluss zu einer diskontinuierlichen Salinitätsabnahme und Aussüßung, unterbrochen von marinen Ingressionen. Ein Trend zunehmenden Süßwassereintrags in Folge einer Klima-Humidisierung im Verlaufe des Oligozäns hin zum Miozän zeigt sich auch in abnehmenden $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ -Werten biogener Carbonatschalen der fossilen Bivalven und Molluskenfauna des Mainzer Beckens (Rothe et al., 1974). Im Verlaufe des Aussüßungstrends lagerten sich die brackisch-limnischen Cyrenenmergel ab, mit denen der erste marine Sedimentationszyklus endet, und auf welche dann die limnischen Süßwasserschichten mit schluffig-feinsandigen Tonmergeln folgen. Danach erfolgt erneut eine mehrphasige Transgression, diesmal vom Paratethysraum her, die ihren Höhepunkt im marin geprägten unteren Teil der aus Kalkstein- und Kalkmergelsteinfolgen ausgebildeten oberen Cerithienschichten erreicht (DoebI et al., 1972; Rothausen, 1988). Darüber folgen Kalksteine und Tonmergel der im Miozän unter Flachwasserbedingungen mit wechselnd brackisch-limnischen Verhältnissen abgelagerten *Inflata*-Schichten. Die marine Sedimentationsgeschichte des Mainzer Beckens endet mit der Ablagerung der Hydrobienschichten, die aus feingeschichteten dunklen Tonmergeln mit eingeschalteten Schilllagen von *Hydrobia paludinara* bestehen. Nach einer Sedimentationsunterbrechung im mittleren Miozän beginnt im oberen Miozän die fluviatile Sedimentation des rhenanischen Flusssystem (Rothausen & Sonne, 1984). Die fluviatil bis lakustrinen Ablagerungen der obermiozänen Dinotheriensande und Dorn-Dürkheim-Schichten, sowie die vermutlich pliozänen Arvernensis-Schotter, bilden den Abschluss der tertiären Sedimente im Mainzer Becken.

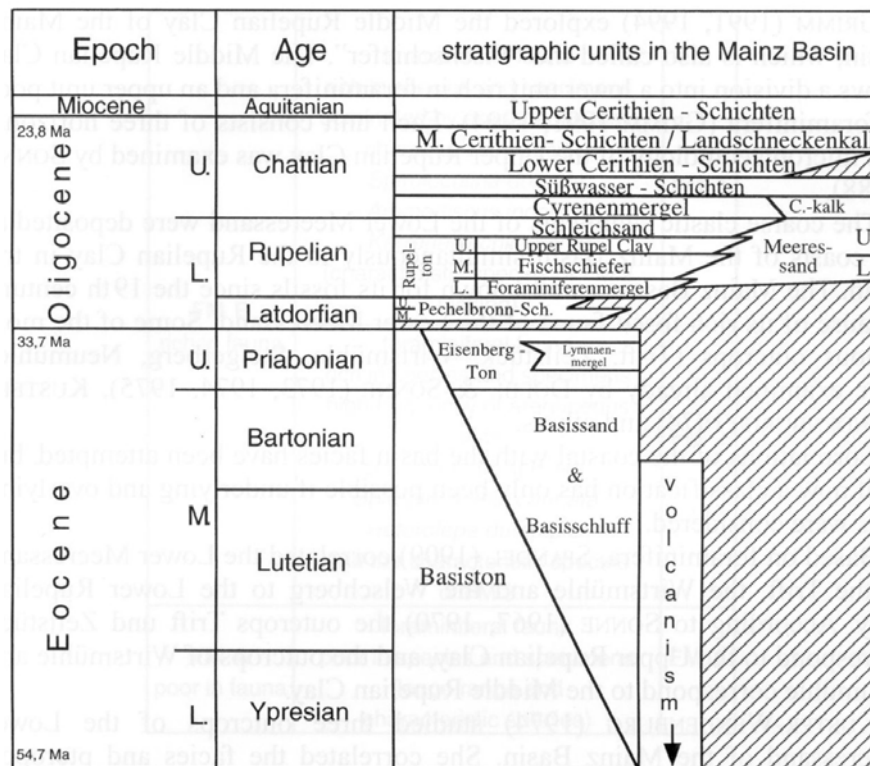


Abb. 18 Stratigraphische Einheiten des Paläogens des Mainzer Beckens aus Grimm (1998).

Das in dieser Arbeit geochemisch untersuchte Skelettmaterial von Seekühen und Haien stammt aus 4 engbenachbarten Aufschlüssen an der NW Küste der Rheingrafenstein-Insel an der oligozänen Paläoküstenlinie des Rupelmeeres (Abb. 17). Das Skelettmaterial stammt aus 4 teils noch aktiven Sandgruben bzw. Steinbrüchen im Mainzer Becken: Wöllstein (Sandgrube Müller), Freilaubersheim (Hartsteinwerk Rathgeber), Eckelsheim (Sandgrube neben RKS Werk), Bad Kreuznach (Sandgrube am Hofgut Rheingrafenstein). Die Seekuhrippen und Haizähne (Tabelle I. 14) sowie zugehörige Matrixsedimente und anstehende Rhyolithgesteine (Tab. I. 17) des geologischen Untergrundes wurden während Geländearbeiten im Sommer 2001 direkt in den jeweiligen Aufschlüssen genommen. Die Skelettreste stammen alle aus marinen Sedimenten des Unteren Meeressandes bzw. der lithostratigraphisch neu definierten Alzey Formation (Grimm et al., 2000), deren Mikro- und Makrofossilinhalt ein enges stratigraphisches Zeitfenster von ~29,7 – 30,7 Ma des unteren Oligozäns, dem Rupel, repräsentieren. In allen Aufschlüssen stehen lithologisch ähnlich zusammengesetzte sandig-kiesige Ablagerungen der Küstenfazies des Rupelmeeres aus aufgearbeiteten lokal anstehenden permischen Rhyolithen an. Die Sand- und Kieslagen zeigen teils Flaserschichtung und Anlagerungsgefüge mit bis zu 32° Einfallwinkel, wie am Steigerberg bei Eckelsheim (Rothausen & Sonne, 1984). Nähere Erläuterungen zur Lithologie, Stratigraphie und Fossilinhalt der Aufschlüsse finden sich in Rothausen & Sonne (1984), Schindler & Schindler (1992), Grimm et al. (1999) sowie Grimm et al. (2000).

Die Zusammensetzung der Vertebraten- und Invertebratenfauna zeigt vollmarine Bedingungen sowie ein subtropisches Klima an. Neben Seekühen (*Halitherium schinzii*), diversen Haien (*Odontaspis sp.*, *Isurus sp.*), Rochen und anderen Fischarten finden sich Foraminiferen, Ostrakoden, Seeigel, Pilgermuscheln und Austern. Ein terrestrischer Einfluss durch Süßwasserzuflüsse vom Festland zeigt sich durch eingeschwemmte Krokodil-, Schildkröten- und Landsäugerreste (Rothausen & Sonne, 1984; Schindler & Schindler, 1992). Die makroskopische Erhaltung der Knochen ist meist gut, wenn sie noch nicht entkalkt sind, zeigen aber Anlösungserscheinungen und sind brüchig, wenn die Entkalkung weit fortgeschritten ist, wie z. B. im Aufschluss von Bad Kreuznach. Die Knochen und Zähne haben eine marine Diagenese in küstennahem subtropischen Flachwasser erfahren und wurden beispielhaft für ein marines Diagenesemilieu untersucht.

3.4.4 Jurassisches Skelettmaterial

An jurassischem Skelettmaterial von Sauropoden aus mesozoischen terrestrischen Ablagerungen des Junggar Beckens in China wurden in einigen Knochen periodisch auftretende multiple LAGs (lines of arrested growth) nachgewiesen (Pfretzschner et al., 2001). Diese LAGs sind histologische Knochenstrukturen, die Pausen des Knochenwachstums darstellen und durch in- oder externe Stressfaktoren verursacht werden (Reid, 1981; 1990). Saisonaler Wasserstress bedingt durch jahreszeitliche Ariditätszyklen in einem mesozoischen kontinentalen Megamonsun-Klima wird als eine Ursache für diese LAGs angesehen (Pfretzschner et al., 2001). Um dies zu überprüfen, wurden hochaufgelöste Sauerstoffisotopenuntersuchungen an zwei Knochenprofilen mit und ohne LAGs vorgenommen. Klimatisch bedingte saisonale Variationen der Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Trinkwasserressourcen sollten sich in den $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ Werten der schnellwachsenden fibrolamellaren Sauropodenknochen widerspiegeln und eventuell mit den LAGs korrelieren. Eine Erhaltung solcher saisonalen Klimasignale, ähnlich wie im Zahnschmelz fossiler Säugetier- und Reptilzähne (Fricke & O'Neil, 1996; Bryant et al., 1996; Barrick et al., 2001) könnte zeigen, dass trotz diagenetischer Umkristallisation des Knochenapatits bei entsprechenden Erhaltungsbedingungen auch noch mesozoisches Knochenmaterial für paläoklimatische Untersuchungen geeignet sein kann.

3.4.4.1 Junggar Becken (JU)

Das Junggar Becken ist ein 13.000 km² großes terrestrisches Sedimentationsbecken in NW China (Abb. 19). Das Becken ist gefüllt mit einer kontinuierlichen oberpaläozoisch-mesozoischen Sedimentabfolge vom Perm bis in die Oberkreide, die teils von tertiären und quartären Decksedimenten überlagert ist.

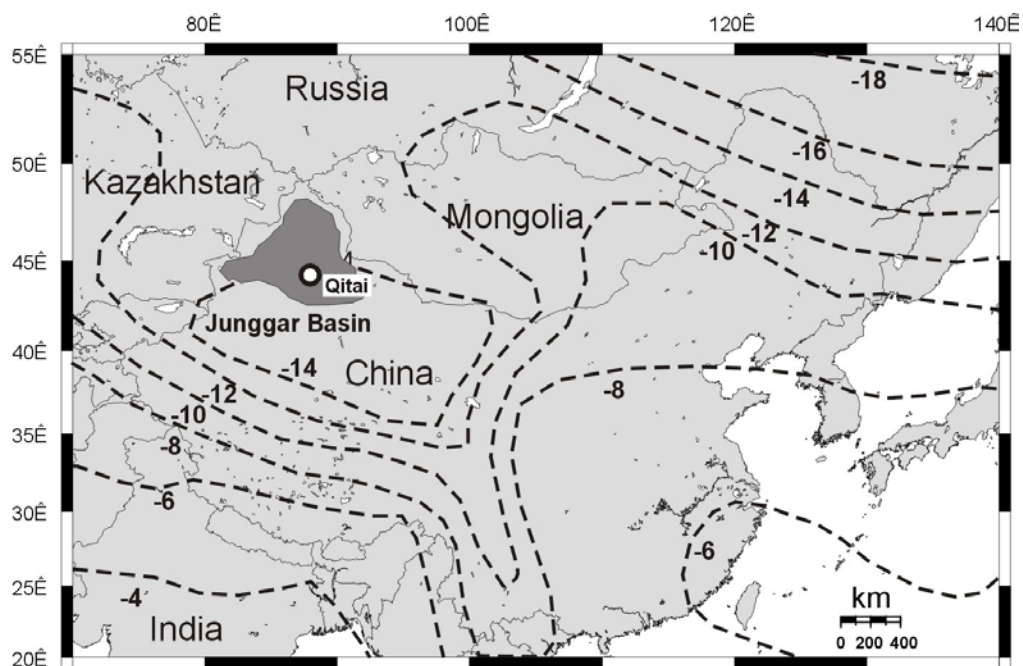


Abb. 19 Karte von China mit dem Junggar Becken (■) mit der Lokation der Fundstelle nahe Qitai. Gestrichelte Linien: Isolinien der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der heutigen Niederschlagsjahresmittelwerte in China nach Clark & Fritz (1997).

Die Sedimentmächtigkeit erreicht im Beckenzentrum bis zu 16 km und enthält ein ca. 6 km mächtiges mesozoisches Schichtpaket von limnisch-fluviatilen Ablagerungen, die eine reiche und gut erhaltene fossile Vertebratenfauna enthalten. Insbesondere die jurassische Shishugou

Formation enthält viele gut erhaltene Vertebratenreste aus dem oberen Jura. Die bisher bekannte Dinosaurierfauna umfasst große Sauropoden, wie *Mamenchisaurus sinocanadorum*, mittelgroße Theropoden wie *Sinraptor dongi* und kleine Ornithopoden wie *Gongbusaurus wucaiwansensis* (Russel & Zeng, 1993; Currie & Zaho, 1993; Dong, 1989). Darüber hinaus finden sich Skelettreste von Krokodilen, Schildkröten, Eidechsen und kleinen primitiven säugerähnlichen Reptilien (*Tirconodontia*). Neben Wirbeltierresten enthält die Shishugou Formation auch verkieselte Hölzer, z. T. in Form ganzer fossiler Wälder mit *in situ* erhaltenen Baumstümpfen und -stämmen wie im Fall des fossilen Waldes von Qitai mit den nachgewiesenen Arten *Araucarioxylon*, *Cupressinoxylon*, *Protopiceoxylon* und *Xenoxylon* (McKnight et al., 1990; Wang et al., 2000). Die enge Vergesellschaftung von gut erhaltenen fossilen Hölzern und Vertebratenfossilien bietet die Möglichkeit ein fossiles Ökosystem aus dem oberen Jura mit Flora und Fauna zu untersuchen.

Fossile Hölzer aus der Shishugou Formation zeigen teilweise Wachstumsringe mit abrupten Wechseln von breitem Frühholz und sehr schmalen nur wenige Zellen umfassenden Spätholz (Pfretzschner et al., 2001), ähnlich wie bei kontemporären fossilen Hölzern aus der Mongolei (Keller & Hendrix, 1997). Diese werden als Ausdruck einer starken jährlichen Klimavariation, bedingt durch ein megamonsunales Klima mit abruptem Ende der Wachstumsperiode in den trockenen Wintermonaten gedeutet (Keller & Hendrix, 1997; Pfretzschner et al., 2001). Unterstützt wird diese Interpretation durch den hohen Wert des mittleren Sensitivitätsindex, der aus der Wachstumsringdicke berechnet wird und ein Maß der Wasserversorgung während des Baumwachstums darstellt (Creber, 1977). Er zeigt für die fossilen Hölzer aus dem Junggar Becken Wachstum unter limitierter Wasserversorgung an (Pfretzschner et al., 2001). Parallel finden sich in schnellwachsendem fibrolamellaren Knochen einiger jungadulter Dinosaurier mehrere LAG's (lines of arrested growth) (Pfretzschner et al., 2001). Multiple LAG's sind zumeist aber nur auf den langsam wachsenden lamellozonalen Knochen im äußeren Bereich der Knochenkompakta adulter Individuen beschränkt (Reid, 1981). Dies ist bedingt durch die rasche Abnahme der Wachstumsraten von Dinosauriern im Laufe der Ontogenese nach der Geschlechtsreife. Jährlicher saisonaler Wasserstress bedingt durch das jurassische megamonsunale Paläoklima scheint ein wachstumshemmender Faktor sowohl für das Wachstum der Bäume als auch einiger Dinosaurierarten des oberjurassischen Ökosystems im östlichen Junggar Becken gewesen zu sein.

Die im Rahmen der Arbeit analysierten Knochenfragmente stammen aus Aufschlüssen der oberjurassischen Shishugou Formation ca. 35 km nördlich von Jiangjun Miao bei Qitai. Die Skelettreste wurden im Rahmen deutsch-chinesischer Geländearbeiten in den Jahren 1999 und 2000 von Mitarbeitern des Instituts für Geowissenschaften der Universität Tübingen geborgen. Die Jurassischen Sedimente bilden dort ein 72 m mächtiges Profil fluviatil abgelagerter Sandsteine mit wenigen eingeschalteten Siltsteinen und Konglomeraten (Pfretzschner et al., 2001). An der Basis des Profils finden sich gelbe Sandsteine von 27 m Mächtigkeit, welche die verkieselten Hölzer eines fossilen Waldes, teils mit *in situ* erhaltenen Baumstümpfen und einigen kompletten Stämmen, enthalten. Darüber lagert ein fossiles Holz führendes Konglomerat, auf das 15 m rote, feinkörnige Sandsteine mit Kreuzschichtung folgen. Der Sandstein wird von einer Abfolge grünlicher Siltsteine und feinkörniger Sandsteine mit eisenhaltigen Konkretionen überlagert, in der häufig Dinosaurierknochen und andere Vertebratenfossilien gefunden werden. Aus diesem Profilbereich stammen die analysierten Fragmente der Sauropodenknochen und Sedimentproben. Das Top des stratigraphischen Profils wird von einem mittelkörnigen Sandstein gebildet, der von einem 3 m mächtigen Konglomerat überdeckt wird.

Geochemisch untersucht wurden einige Knochenfragmente nicht näher bestimmbarer Dinosaurier (Tab. I. 16) und Proben der umgebenden Sedimentgesteine (Tab. I. 17). Aufgrund der Knochenhistologie und Dicke der Kompakta handelt es sich bei den Saurierknochen vermutlich um Skelettreste von Sauropoden. Weiterhin wurden zwei Knochen von Schildkröten und einem säugerähnlichen Reptil untersucht.

4 Methoden

Zur Messung der Isotopenverhältnisse und Spurenelementgehalte des fossilen und rezenten Knochenmaterials, sowie der Sedimentproben wurden verschiedene geochemische Analysemethoden der Isotopen- und Multi-Elementanalytik angewendet (Abb. 20). Bis auf die Spurenelementanalytik mittels ICP-OES und ICP-MS wurden alle Analysen am Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen durchgeführt. Die einzelnen geochemischen Analyseverfahren, ihre Anwendung, Nachweisgrenzen und Fehlerbetrachtung sowie die notwendige Probenaufbereitung werden im Folgenden kurz beschrieben.

Die Konzentration und Isotopenzusammensetzung von C, N und S wurde nach Veraschung in einem Elementaranalysator (EA) mittels Continuous Flow Isotope Ratio Massenspektrometrie (CF-IRMS) gemessen. Die Isotopenzusammensetzung der Elemente Sr, Nd und Sm sowie die Sm und Nd Konzentration wurden mittels Thermionen Feststoffmassenspektrometrie (TIMS) gemessen. Die Apatitzusammensetzung und -kristallinität wurde mit Röntgendiffraktometrie (RDA) analysiert. Haupt- und Spurenelementkonzentrationen der Sedimente wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemessen. Die Messung der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung bzw. der Seltenen Erdelemente (SEE) erfolgte mit Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spektroskopie (ICP-OES) bzw. Inductively Coupled Plasma Massenspektroskopie (ICP-MS) an 1:1000 verdünnten Aufschlusslösungen von bei 550°C veraschtem Knochenpulver bzw. getrocknetem Sedimentpulver. Die *in situ* Elementverteilung in Knochenprofilen und im Osteonbereich wurde mittels Elektronenstrahl Mikrosonden Analyse (EMPA) und Laser Inductively Coupled Plasma Time of Flight Massenspektrometrie (LA-ICP-TOFMS) an polierten und kohlenstoffbedampften Knochendünnschliffen analysiert. Die Knochenhistologie und Verteilung sekundärer Mineralphasen wurde mittels Polarisationsmikroskopie an Dünnschliffen betrachtet.

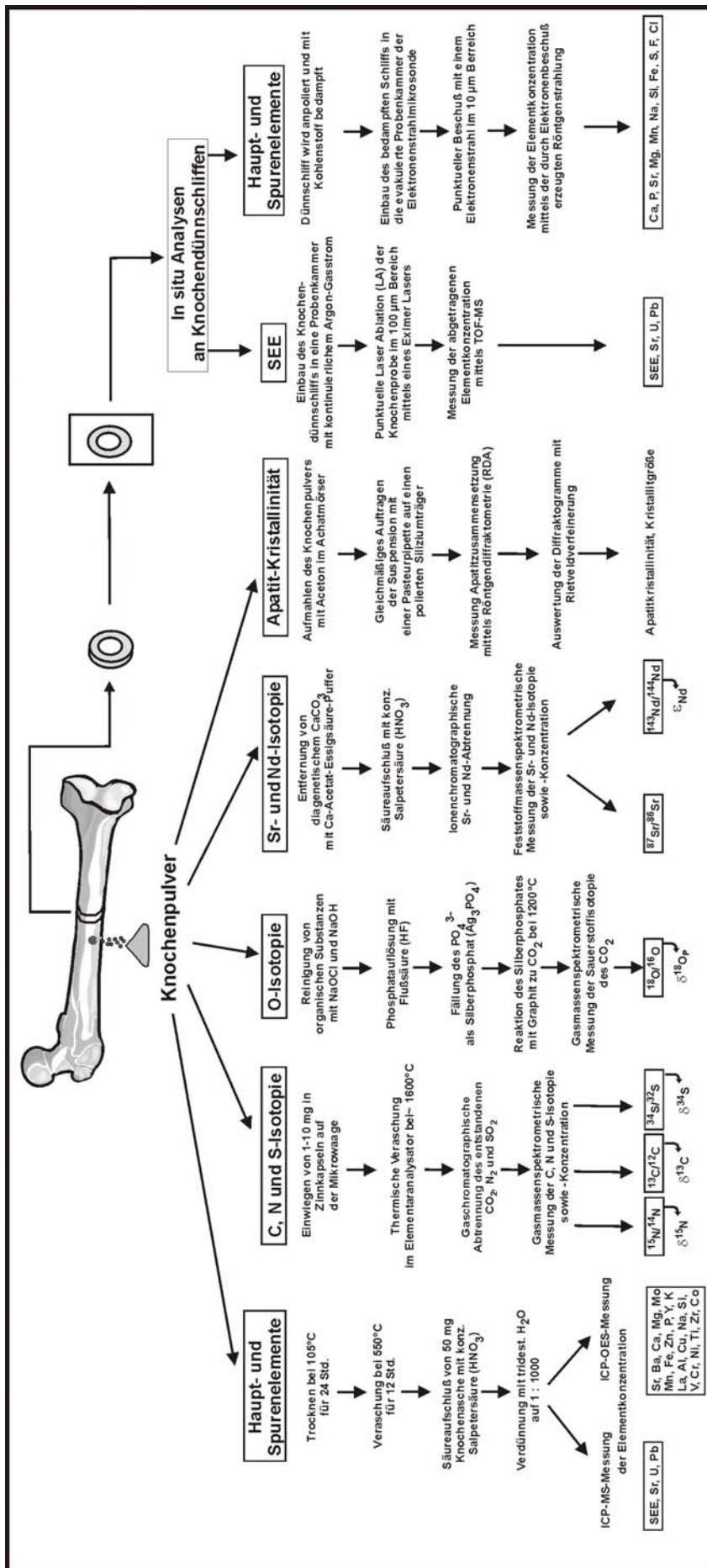


Abb. 20 Flusschema der Probenaufbereitung für die Analyse der Element- und Isotopenzusammensetzung der rezenten und fossilen Knochen.

4.1 Probenaufbereitung

4.1.1 Entnahme der Knochen und Zahnproben

Die fossilen und rezenten Zähne und Knochen wurden zunächst für die Spurenelement- und Isotopenuntersuchungen mittels eines Minihandbohrgerätes manuell beprobt. Dazu wurde ein Stahlbohrkopf benutzt und bei mittleren Umdrehungszahlen ohne Kühlmittel gearbeitet, da sich die Knochenproben im Bohrbereich kurzfristig auf nicht wesentlich mehr als 40°C erhitzen (Prangenberg, mündl. Mitt. 2001). Durch diese Beprobung sind daher keine signifikanten thermischen Veränderungen der zu untersuchenden apatitischen Mineralphase zu erwarten. Die Beprobung wurde soweit möglich im Bereich der zentralen Kompakta von Langknochen vorgenommen. Die Knochen wurden in destilliertem Wasser im Ultraschallbad mehrfach für einige Minuten behandelt, um eventuell anhaftende Sedimentreste und andere Verunreinigungen zu entfernen. Die äußeren 1-2 mm wurden anschließend mechanisch mittels des Bohrers bzw. einer rotierenden Metallbürste abgetragen. Anschließend wurde in die Knochenkompakta ein Loch von ca. 0,5 cm Durchmesser und ca. 1 cm Tiefe gebohrt. Das resultierende Knochenprobenpulver wurde in einem Achatmörser analysenfein gemahlen und homogenisiert. Wenn die äußere Rinde der Knochen zu Vergleichszwecken mit der zentralen Kompakta analysiert werden sollte, wurden nur die äußeren 1 bis 2 mm nach der Ultraschallreinigung abgefräst.

Bei Zähnen wurden aus größeren Teilbereichen (Ø 5-10 mm) bzw. entlang der Zahnlängsachse, also entlang der Wachstumsrichtung, integrierende Gesamtproben jeweils getrennt von Zahnschmelz und Dentin genommen. Die Dentinproben wurden unmittelbar zu den Schmelzproben benachbarten Dentinbereichen genommen. Diese Art der Probenahme diente dazu, einen Mittelwert der entlang der Zahnwachstumsrichtung zu erwartenden saisonalen intra-Zahnvariation der Sauerstoffisotopenzusammensetzung (Fricke & O'Neil, 1996; Passey & Cerling, 2002) zu erhalten. Eine Beprobung der gesamten Zahnlängsachse, wie sie ideal wäre, war allerdings aufgrund der Beschaffenheit der fossilen Zähne nur teilweise möglich. Das so gewonnene Knochen-, Zahnschmelz- und Dentinpulver stellte das Ausgangsmaterial für alle weiteren Isotopen- und Spurenelementuntersuchungen dar.

4.1.2 Dünnschliffpräparation

Von einigen Knochen und Zähnen wurden Dünnschliffe für die mikroskopische Untersuchung der Knochenhistologie hergestellt. Zusätzlich wurden von ausgewählten Knochen- und Zahnproben polierte Dünnschliffe angefertigt, um die *in situ* Elementverteilung in radialen Profilen der Knochenkompakta mittels der Elektronenstrahlmikrosonde (Kapitel 4.2.6) und LA-ICP-MS (Kapitel 4.2.9) zu messen. Mit einer wassergekühlten diamantbesetzten Gesteinssäge wurden dafür aus den fossilen Knochen Klötzchen (~2 x 3 cm) zurechtgesägt. Diese wurden in Epoxydharz eingebettet, auf Dünnschliffglaträger aufgesetzt und mit einer Feinsäge abgesägt. Dann erfolgte ein feines Runterschleifen bis auf die für Gesteinsdünnschliffe übliche Dicke von 30 µm und eine Abdeckung mit einem aufgeklebten Deckglas. Die Schliffe für die Mikrosonde wurden für mehrere Tage in eine Poliermaschine eingespannt und mit feinkörniger Diamantschleifpaste poliert, um eine plane, hochpolierte Oberfläche zu erhalten, wie sie für die Mikrosondenanalytik Voraussetzung ist (Kap. 4.2.6.3).

4.1.3 Probenvorbereitung der Knochen für die Spurenelement- und Isotopenmessungen

Da fossile Knochen und Zähne, insbesondere quartäre Skelettreste, je nach Erhaltungszustand einen variablen Anteil an organischem Material (0 bis 30 Gew. %) enthalten, ist es notwendig, diesen vor der Analyse zu entfernen, denn er stellt einen verdünnenden Unsicherheitsfaktor für die korrekte Berechnung der Spurenelementkonzentrationen der Mineralphase dar. Die

Entfernung des organischen Anteils für Spurenelementuntersuchungen an archäologischen und anthropologischen Skelettresten erfolgt üblicherweise durch eine Veraschung bei Temperaturen von 500-600°C. Bei Temperaturen unter 500°C kommt es nicht zu einer vollständigen Veraschung aller organischen Substanzen im Knochen (Person et al., 1996). Bei Temperaturen über 600°C kommt es zu einer starken thermisch induzierten Umkristallisation des mikrokristallinen biogenen Apatits (Shipman et al., 1984; Person et al., 1996, Abb. 21), welche Einfluss auf die Verteilung der Spurenelemente haben kann.

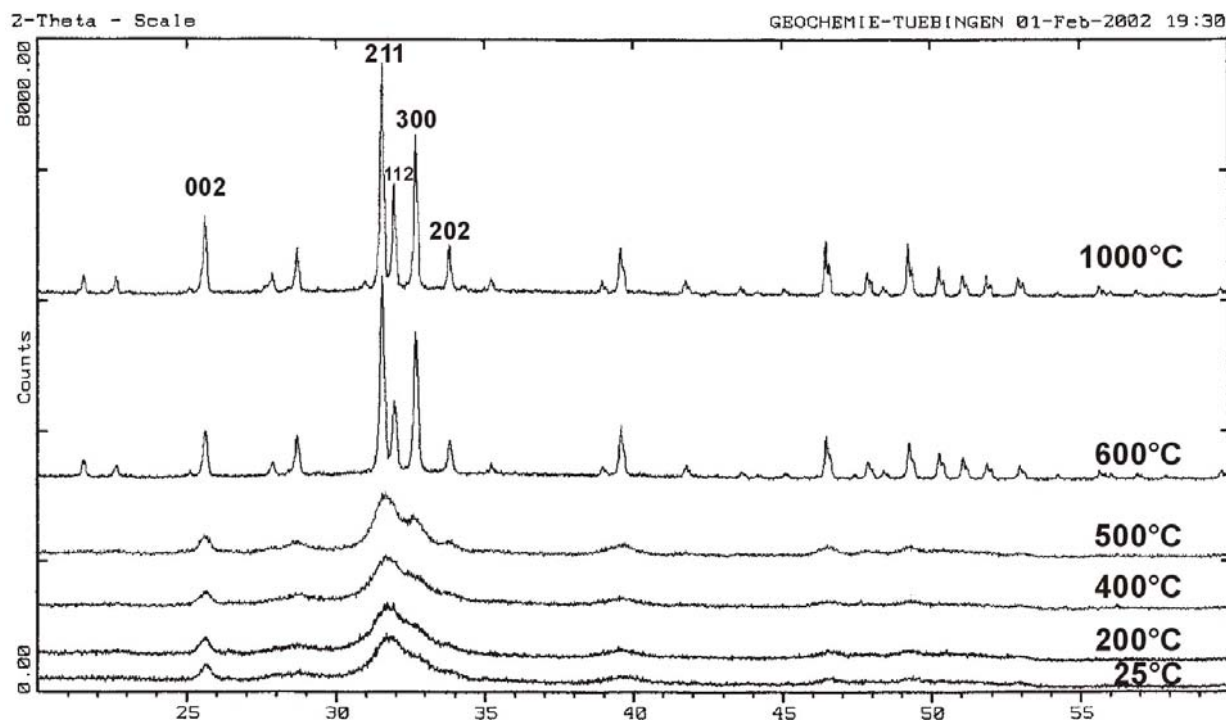


Abb. 21 Röntgendiffraktogramme von Knochenpulver eines rezenten Rinderknochens, der bei 5 verschiedenen thermischen Stufen von 200 bis 1000°C jeweils 12 Stunden in einem Muffelofen geglüht wurde. Im Vergleich zu thermisch unbehandeltem Knochenpulver zeigen die bei Temperaturen von 400-500°C veraschten Proben schon eine leichte Zunahme der Apatitkristallinität, die dann bei 600°C sprunghaft ansteigt und bei 1000°C nur nochmals etwas zunimmt. Die Zahlen sind die hkl-Werte der Hauptpeaks der Hydroxylapatit Reflexe.

Daher wurden für die Veraschung der rezenten und fossilen Knochenproben eine Veraschungstemperatur von 550°C und eine Dauer von 12 Stunden gewählt, die zu einer kompletten Veraschung der organischen Substanzen führt. Bei 550°C und der begrenzten Veraschungszeit ist noch kein signifikanter Verlust an volatilen Spurenelementen wie Pb, Zn, zu verzeichnen (Edward et al., 1990). Das bei Spurenelementuntersuchungen besonders relevante Element Sr, welches nahezu zu 100% an die Mineralphase des Knochens gebunden ist (Brätter et al., 1977), zeigt auch bei höheren Temperaturen keinen Verlust. Ähnliches kann auch für die Seltenen Erdelemente angenommen werden.

Für die Veraschung werden 50-100 mg des Knochen- oder Zahnpulvers in zuvor bei 550°C geglühte, gewichtskonstante, glasierte Porzellantiegel eingewogen. Diese werden 24 Stunden bei 105°C in den Trockenschrank gestellt und nach dem Abkühlen in einem Exikator wird der Trockenverlust bestimmt (Tab. III. 1). Anschließend werden die Tiegel bei 550°C für 12 Stunden in einen Muffelofen gestellt und nach Abkühlen in einem Exikator der Glühverlust bestimmt (Tab. III. 1), welcher dem Organikgehalt der Knochenprobe entspricht.

4.1.4 Probenvorbereitung der Sedimente für die Spurenelement- und Isotopenmessungen

Die Sediment- bzw. Gesteinsproben aus den fossilführenden Schichten der untersuchten Fundstellen umfassten einige 100 g bis zu 2 kg Material. Da es sich überwiegend um feinkörnige siltig-sandige Sedimente handelt und nur einige Proben einen Feinkiesanteil besitzen, können die Proben aufgrund ihrer geringen Korngröße als repräsentativ für die fossilführenden sedimentären Einheiten angesehen werden. Zur Gewinnung einer repräsentativen Teilprobe aus größeren Proben, die nicht komplett aufbereitet wurden, ist die Sedimentmenge mehrfach mit einem Riffelteiler geteilt worden. Das erhaltene Aliquot wurde im Achatopf einer Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen. Dieses Pulver wurde 24 Stunden bei 105°C getrocknet und für die Röntgenfluoreszenz-, ICP-MS-, ICP-OES-Messungen sowie für die Sr- und Nd-Isotopenanalysen mittels TIMS verwendet.

4.1.5 Säureaufschluss der Knochenasche und Sedimente

Der nasschemische Säureaufschluss der Knochenasche erfolgte dann unter Reinraumbedingungen in Laminar-Flow-Boxen. Von der erhaltenen Asche werden dazu ca. 50 mg auf einer Sartorius Analysenwaage in Savilex-Teflonbecher eingewogen und 2 ml konzentrierte suprapure HNO₃ (65 %) zugegeben. Sedimentproben wurden nur bei 105°C getrocknet und dann ebenfalls 50 mg in Savilex-Teflonbecher eingewogen und 2 ml suprapurer HF sowie 10 Tropfen HClO₄ zugegeben. Die Savilex-Becher wurden gut verschraubt und bei 100°C über Nacht auf einer Heizplatte aufgeschlossen. Die Säure wurde von der gelösten Probe abgeraucht und der Rückstand 2-mal mit 1 ml suprapurer 6,1 n HCl aufgenommen und wiederum abgeraucht. Dann wurde die Probe in 1 ml suprapurer konzentrierter HNO₃ gelöst und mit dreifach destilliertem Wasser auf 50 ml aufgenommen. Die Probe liegt dann 1:1.000 verdünnt in 2 %iger HNO₃ vor und stellt die Stammlösung dar, welche ohne weitere Verdünnung für die ICP-MS bzw. ICP-OES Messungen verwendet wurde (Kapitel 4.2.7 und 4.2.8).

4.2 Geochemische und mineralogische Analyseverfahren

4.2.1 Röntgendiffraktometrische Analyse (RDA)

Mit der Röntgendiffraktometrie können kristalline Mineralphasen qualitativ und quantitativ bestimmt werden, die einen Anteil von > 5 Gew. % an dem untersuchten Substrat ausmachen. Weiterhin können semiquantitative Änderungen der mittleren strukturellen Eigenschaften bzw. der Kristallinität des Apatits fossiler Skelettreste mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt werden (Bonar et al., 1983; Hedges et al., 1995; Person et al., 1995; Michel et al., 1996). Die Kristallinität ist dabei ein integrativer Begriff, der die Effekte von Apatitkristallitgröße, strukturelle Gitterdefekte sowie Kristallgitterveränderungen aufgrund von Elementsubstitutionen und Gitterspannungen beschreibt, also den Grad der kristallographischen und chemischen Perfektheit. Die Größe der mikrokristallinen Knochenapatit-Kristallite wird durch die Berechnung der Linienverbreiterung aus Röntgendiffraktogrammen mittels der Scherrer-Gleichung ermittelt (Gleichung 4.1). Da die Teilchengröße die Linienbreite von Röntgeninterferenzen beeinflusst, kann die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität von Peaks in Röntgendiffraktogrammen, die sogenannte Halbwertsbreite (HB), Aussagen über die Teilchengröße machen. Die Teilchengröße wird durch die sogenannte Scherrer-Gleichung gegeben:

$$D = (K * \lambda * 57,3)/(HB * \cos \theta) \quad (4.1)$$

K ist eine Konstante (Formfaktor), die je nach Kristallgestalt Werte zwischen 0,89 und 1,39 annehmen kann und näherungsweise mit 1 festgesetzt wird. **D** ist die mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene, **θ** ist der Beugungswinkel, **λ** die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung. Der Wert **57,3** ist ein Umrechnungsfaktor bei Messung von HB in Winkelgrad. Die Scherrer-Gleichung gilt strenggenommen nur für kristalline Substanzen ohne Kristallgitterspannungen, für die ansonsten korrigiert werden muss.

Röntgenographische Methoden der Teilchengrößenbestimmung aus der Verbreiterung von Röntgeninterferenzen erfassen nur Primärteilchen, also kohärent streuende Kristallgitterbereiche. Die Primärteilchen und Kristallitgröße müssen aber nicht unbedingt übereinstimmen. Der Wert von D wird neben der Kristallitgröße auch von den Kristallgitterspannungen bestimmt und stellt quasi die Minimallänge der Kristallite bzw. der reflektierenden Gitterbereiche dar. Auch lässt sich aufgrund der Linienverbreiterung nicht entscheiden, ob die Primärteilchen isoliert vorliegen oder als Agglomerate. Aufgrund der Halbwertsbreite des Apatit-Diffraktionsreflexes (002) können Änderungen der Apatitkristallinität berechnet werden (Bonar et al., 1983; Sillen, 1989; Tuross et al., 1989). Die Halbwertsbreite bzw. die daraus berechenbare Primärteilchengröße D (Gleichung 4.1) gibt aber eine aussagekräftigere Information über die Partikelgröße der Apatitkristallite als die in archäologischen und paläontologischen Arbeiten oft benutzten dimensionslosen Kristallinitätsindices (z. B. Hedges et al., 1995; Person et al., 1995; 1996). Diese beruhen auf kumulativen Peakhöhen bzw. -verhältnissen des HAP-Diffraktogramms, in die auch eventuelle Struktureffekte des gemessenen Präparates durch orientiert gelagerte Kristallite eingehen können (Shipman et al., 1984). Auch lassen Kristallinitätsindices als dimensionslose Zahlen keinen direkten Rückschluss auf die Kristallitgröße zu, korrelieren aber teilweise mit dieser (Bonar et al., 1983).

Mittels der Rietveldverfeinerung von RDA Diffraktogrammen können allerdings die Größenparameter der Apatitelementarzelle und die mittlere Primärteilchengröße bzw. Kohärenzdomäne (MCD) präzise bestimmt werden. MCD sind die kleinsten räumlichen Bereiche bzw. die Größe der Teilchen in der kristallinen Substanz, die senkrecht zur reflektierenden Netzebene liegen.

Die Röntgendiffraktometrie der Knochen- und Zahnproben wurde an Pulverpräparaten durchgeführt. Es wurden dazu ca. 50 mg Knochenpulver mit Aceton in einem Achatmörser auf eine Korngröße von < 60 μm feingemahlen und die Suspension gleichmäßig mit einer Pasteurpipette auf einen polierten Siliziumträger pipettiert. Diese Präparation ist notwendig, um eine gleichmäßige Korngröße, Schichtdicke und damit eine statistische Orientierung der Apatitkristallite und damit letztendlich der Kristallgitter-Netzebenen zu gewährleisten. Anstatt des sonst üblichen Glasobjektträgers wurde ein aus einem Silizium Wafer der Computerchipindustrie geschnittener Objektträger benutzt. Das kristalline Silizium aus einem Einkristall zeigt eine geringere Rückstreuung der Röntgenstrahlen als amorphes Glas und damit zusätzlich ein besseres Intensitätsverhältnis zwischen Peak und Untergrund (Seipel, mündl. Mitt. 2001). Die Aufnahme der Knochenpulver-Diffraktogramme erfolgt mit einem Siemens D 501 Röntgendiffraktometer mit einem Szintillationszähler und den folgenden Messbedingungen: Cu-Anode, $K\alpha$ -Strahlung mit $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$, 40 kV, 30 mA. Gemessen wurde der 2θ -Winkelbereich von 20 bis 60° mit einer Winkelgeschwindigkeit von 0,02°/s je 3 Sekunden. Die Bestimmung der gemessenen chemischen Verbindungen erfolgt mittels einer EDV-Datenbank von Vergleichsspektren der Firma Siemens. Die Kristallitgröße des Hydroxylapatits wird über die Halbwertsbreite des (002) Peaks des HAP bestimmt. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme und Berechnung der Halbwertsbreite erfolgte mittels des mathematischen Verfahrens der Rietveldverfeinerung unter Anwendung der Software Siroquant 25 von Sietronics.

4.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Das Messprinzip der quantitativen, wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung beruht auf dem Beschuss der Probe mit Röntgenstrahlung und der daraus resultierenden Emission sekundärer Röntgenstrahlung (Fluoreszenzstrahlung), deren Intensität in einem Szintillationszähler gemessen wird. Die von der Röntgenröhre der RFA emittiert primäre Cu $K\alpha$ Röntgenstrahlung regt die Elektronen auf den verschiedenen Atomshalen der chemischen Elemente in der Probe an, die bei dem Rücksprung in ihre Ausgangsschale eine sekundäre Röntgenstrahlung bestimmter Wellenlänge emittieren, die elementcharakteristisch und deren Intensität proportional zur Menge des Elements in der analysierten Probe ist.

Zur Bestimmung der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Sedimente und einiger Knochenproben wurden RFA-Messungen an Schmelztabletten durchgeführt. Für die Herstellung der Schmelztabletten werden jeweils 1,5 g analysenfein gemahlene bei 105° getrocknetes Probenpulver (Kapitel 4.1.4) sowie 7,5 g Flussmittel Lithiumtetraborat ($Li_2B_4O_7$) in einem Platintiegel gut gemischt. Dann erfolgt in dem Platintiegel ein Schmelzaufschluss mittels des OixFlux® Schmelzaufschluss-Systems aus 3 Oxidationsbrennern und 2 Hauptbrennern zur Herstellung einer Schmelztablette. Das Gemisch aus Probensubstanz und Flussmittel wird für 15 Minuten über den Oxidationsbrennern auf Temperaturen von 400°C bis 600°C erhitzt damit H_2O und CO_2 entweichen, sowie reduzierend wirkende Substanzen wie Sulfide, organische Substanzen, Fe(II)-haltige Verbindungen oxidiert werden. Anschließend wird der Tiegelinhalt unter manuellem Schwenken über den 2 Hauptbrennern mittels einer mageren Gasflamme mit Sauerstoffüberschuss bei Temperaturen von 1050°C bis 1150°C zu einer vollständig entgasten, dünnflüssigen Schmelze eingeschmolzen. Anschließend wird die Schmelze in eine auf mittlere Rotglut vorgeheizte Abgießschale aus Platin gegossen und durch ein Luftgebläse schnell abgekühlt, so dass die Schmelze spannungsfrei zu einer homogenen Glastablette mit glatter Oberfläche erstarrt. Abschließend wird die Schmelztablette auf einen Graphitblock gegeben und langsam abgekühlt.

Die Schmelztabletten wurden in einer Siemens SRS 300 RFA-Anlage auf ihre qualitative und quantitative Elementzusammensetzung analysiert. Die Hauptelemente (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) werden als Elementoxide in % und ausgewählte Spurenelemente (Ba, Cr, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr) in ppm des Trockengewichts ausgegeben. Die leichten Elemente C, N und S können nicht mittels RFA gemessen werden und Fe wird nur als Gesamteisen nicht differenziert nach Fe^{2+} und Fe^{3+} gemessen. Mit 24 internationalen Standards unterschiedlicher Elementkonzentration wird eine Eichkurve der zu messenden Elemente erstellt, die den Konzentrationsbereich in dem die Proben liegen, abdecken sollte und mit deren linearer Relation zwischen Fluoreszenzintensität (counts/sec) und Elementgehalt (% oder ppm) die Elementkonzentration in der Probe berechnet werden kann. Bei der quantitativen wellenlängendispersiven RFA Messung sind auch Matrixeffekte zu berücksichtigen, da massenabhängig die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Probenmatrix variiert. Zur Bestimmung des Glühverlustes bzw. loss of ignition (LOI) wurde 1 g des getrockneten Probenpulvers bei 1000°C für eine Stunde im Muffelofen geglüht und nach Abkühlung in einem Exikator der Gewichtsverlust bestimmt. Der Glühverlust umfasst als Summe den Verlust des Kristallwassers, des CO_2 aus der Oxidation organischer Substanzen und dem Karbonatanteil bzw. den Gewichts zugewinn aus der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} . Die Gesamtsumme des mittels der RFA gemessenen Element- und H_2O -Gehaltes sowie des LOI sollten bei guten Messungen zwischen 99,5 und 100,5 Gew. % liegen. Die Nachweisgrenzen und Fehler der einzelnen Elemente bzw. Oxide sind in Tab. VI. 6 aufgeführt. Die mittels RFA bestimmten Haupt- und Spurenelementkonzentrationen der Sediment- und Gesteinsproben entsprechen für die meisten Elemente $\pm 10\%$ den mittels ICP-OES an Aufschlusslösungen gemessenen Konzentrationen (Abb. 22).

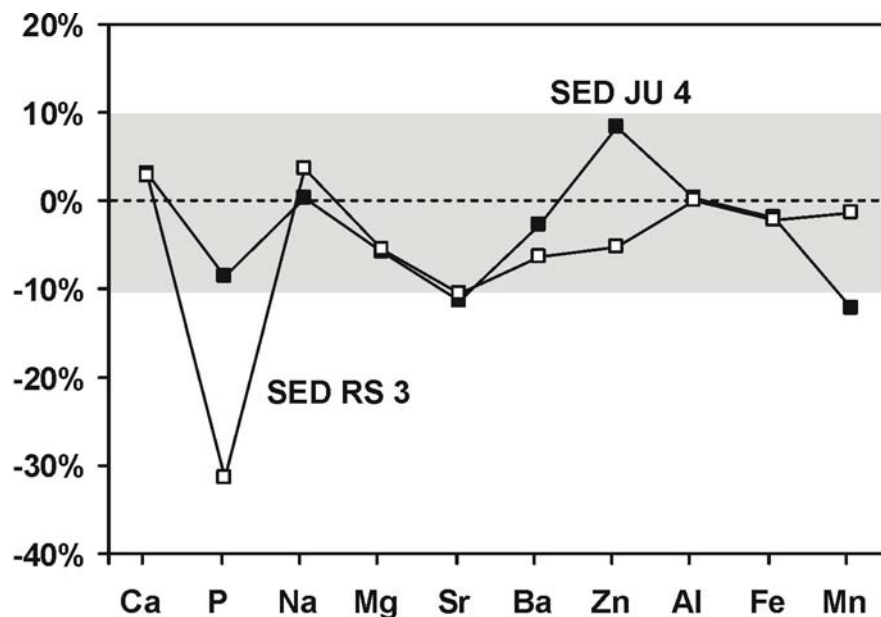


Abb. 22 Relative Differenz $\Delta(\text{RFA} - \text{ICP-OES})$ der Haupt- und Spurenelementkonzentrationen zwischen den mittels RFA und ICP-OES an zwei Sedimentproben bestimmten Elementgehalten.

4.2.3 Continuous-flow-isotope-ratio Massenspektrometrie (CF-IRMS)

4.2.3.1 C- und N-Isotopen- und Konzentrationsmessungen

Die Konzentration und Isotopie sowohl von Kohlenstoff als auch von Stickstoff kann an Gesamtknochenpulver gasmassenspektrometrisch mittels CF-IRMS in einem Helium-Trägergasstrom (He 5.0, Messer Griesheim) gemessen werden. Die Messung von C und N erfolgte gleichzeitig als Doppelmessung an demselben Aliquot der Probe um Material und Zeit zu sparen sowie Wägefehler zu minimieren. Die Einwaage musste daher je nach C und N-Gehalt der Probe so bemessen sein, dass nicht zuviel C und ausreichend N in der Probe enthalten waren, um beide Elemente in einer massenspektrometrischen Messung korrekt bestimmen zu können. Da rezente Knochen ein C/N Verhältnis von ~ 4 besitzen wurde 0,5 - 1 mg Knochenpulver für rezente und kollagenhaltige quartäre Knochen und bis zu 10 mg für fossile präquartäre und organikarme Knochen auf einer Mettler Toledo Präzisionswaage ($\pm 0,1 \mu\text{g}$ Wäge-Genauigkeit) in Zinnkapseln eingewogen und diese sorgfältig zusammengefaltet. Die Zinnkapseln wurden in einen Autosampler mit 50 Probenpositionen geladen, der an einen Elementar-Analysator (EA) vom Typ Carlo Erba 2500 angeschlossen ist. Die Proben wurden unter Sauerstoffzufuhr in dem He-gespülten 1050°C heißen Oxidationsreaktor verascht und mittels Chrom- und Kobaltoxid als Katalysatoren aufoxidiert (Abb. 23).

Durch die stark exotherme Oxidation der umgebenden Zinnkapsel entstehen kurzfristig Temperaturen von $1600-1800^\circ\text{C}$, welche die Probe komplett thermisch aufschließen und den enthaltenen Kohlenstoff und Stickstoff zu CO_2 bzw. N_2 oxidieren. Die Reduktion von entstandenen NO_x zu N_2 erfolgt durch Oxidation von metallischem Kupfer im 650°C heißen nachgeschalteten Reduktionsrohr (Abb. 23). Nach der sorptiven Abtrennung von H_2O in einer Magnesiumperchlorat-Wasserfalle wird das N_2 vom CO_2 über eine auf 40°C geheizte gaschromatographische Säule separiert. Beide Gase werden nacheinander in einem kontinuierlichen Helium-Trägergasstrom über eine Finnigan CONFLO II Einheit mit open-split durch eine Kapillare in ein Finnigan MAT Delta Plus XL Gasmassenspektrometer eingeführt. Die N- und C- Isotopenzusammensetzung des N_2 bzw. CO_2 und die jeweilige Gasmenge werden gemessen. Aufgrund der geringeren Retentionszeit in der GC-Säule wird zunächst N_2 in das Massenspektrometer eingeführt und das $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnis des Probengases gegen ein N_2 -Referenzgas (N_2 5.0, Messer Griesheim) gemessen. Anschließend erfolgt eine schnelle

Umstellung der Faraday Auffänger bzw. des Magnetfeldes auf die Konfiguration zur Messung von CO₂. Dann erfolgt unmittelbar die Injektion des CO₂-Probengases und dessen ¹³C/¹²C-Verhältnis wird gegen ein CO₂-Referenzgas (CO₂ 4.5, Messer Griesheim) gemessen (Abb. 23).

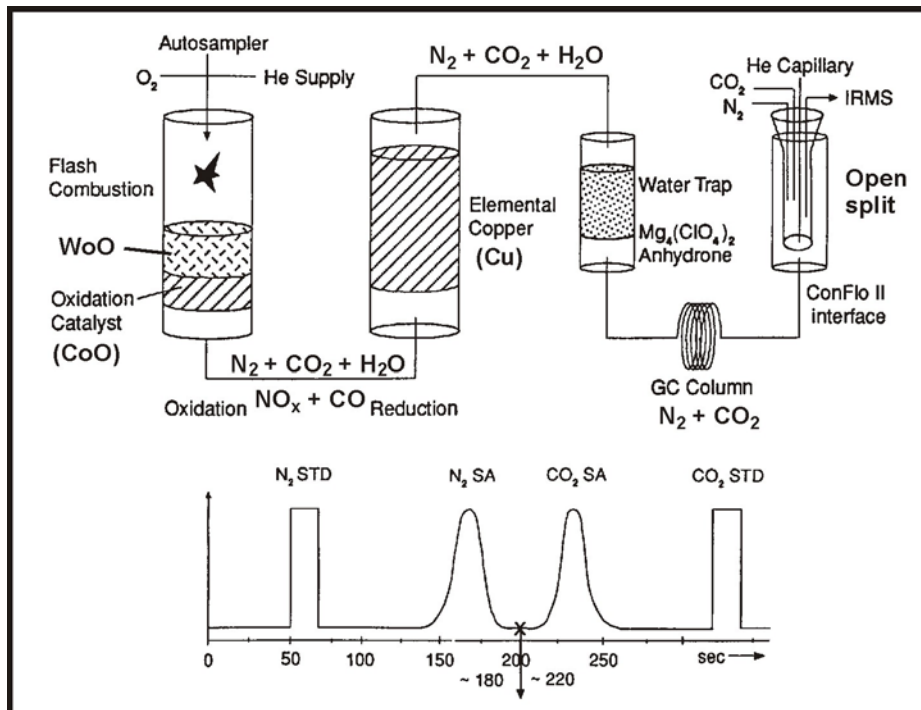


Abb. 23 Schematische Abbildung der Bestandteile des Elementaranalysators (EA) (oben). Zeitliche Abfolge der Detektion der analysierten Gasphasen N₂, CO₂ und SO₂ im Massenspektrometer (unten). Sie beruht auf der unterschiedlichen Gasretentionszeit in der gaschromatographischen Säule.

Die gemessenen ¹³C/¹²C- und ¹⁵N/¹⁴N-Isotopenverhältnisse werden als δ¹³C- bzw. δ¹⁵N -Wert bezogen auf definierte internationale Standards ausgedrückt. Die Definition der δ-Notation lautet wie folgt:

$$\delta = (R_{\text{Probe}} / R_{\text{Standard}}) \times 1000 \text{ [‰]} \quad (4.2)$$

Delta-Wert	δ	=	δ ¹³ C, δ ¹⁵ N, δ ¹⁸ O, δ ³⁴ S
gemessenes Isotopenverhältnis	R _{Probe}	=	¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N, ¹⁸ O/ ¹⁶ O, ³⁴ S/ ³² S
Bezugsstandards	R _{Standard}	=	VDPB, Air, VSMOW und CDT

Zur Kalibration der Isotopenverhältnisse, der externen Vergleichbarkeit und der Konzentrationsbestimmung werden bei jeder Analysenserie internationale C und N Isotopenstandards mitgemessen. Sowohl für die Konzentration als auch für die Isotopie werden mit den gemessenen Standards jeweils für C und N externe Kalibrationsgeraden erstellt. Für die Berechnung der Konzentration wird eine Kalibration von Element Einwaage gegen Gas-Ausbeute erstellt. Mit Hilfe dieser Kalibrationsgeraden kann der C- bzw. N-Gehalt der analysierten Knochenproben aus den Peakflächen der Massen 44 bzw. 28 berechnet werden, die proportional zur produzierten N₂- bzw. CO₂-Gasmenge sind. Für die Kalibrierung des N- und C-Isotopenverhältnisses wird eine Kalibrationsgerade zwischen dem gemessenen δ¹⁵N- bzw. δ¹³C-Rohwerten und den zertifizierten δ¹⁵N- bzw. δ¹³C-Werten relativ zum Referenzgas erstellt, die den Bereich der Isotopenzusammensetzung der Proben abdeckt. Als N-Standards wurden Acetanilid, Sigma-Kollagen und der internationale Harnsäurestandard IAEA 305 A mitgemessen. Als C-Standards wurden Acetanilid, Laser Marmor, Sigma-Kollagen und der internationale Graphitstandard USGS 24 mitgemessen (Tab. VI. 1). Die externe Reproduzierbarkeit der Standards für die CF-IRMS-Messungen lag dabei sowohl für die δ¹⁵N- als auch für die δ¹³C-Werte bei ±0,3 ‰.

4.2.3.2 S-Isotopen- und Konzentrationsmessung

Die Konzentration und Isotopie von Schwefel (S) wurde an Gesamtknochenpulver und Kollagen gasmassenspektrometrisch mittels CF-IRMS in einem Helium-Trägergasstrom (He 5.0, Messer Griesheim) gemessen. Rezente Knochen enthalten nur sehr geringe S-Konzentrationen von < 0,05 Gew. % (Schneider, 1968). Der Schwefel ist dabei überwiegend in der organischen Kollagenphase gebunden die ca. 0,2 Gew. % S enthält (Leach, 2000, unveröffentl. Daten). Um ausreichend Schwefel für eine Isotopenmessung zu haben, wurden 10 bis 15 mg Knochenpulver für rezente und kollagenhaltige quartäre Knochen eingewogen. Allerdings stellt das hohe C/S Verhältnis von > 600 (Richards et al., 2001) ein Problem dar, denn die große Menge CO₂ übersättigt die GC-Säule und führt teilweise zu keiner sauberen Separation des kleinen SO₂-Peaks von dem großen CO₂-Peak. Die Proben- bzw. C-Menge darf nicht zu groß bemessen sein. In fossilen Knochen sind die Schwefelgehalte bedingt durch sekundäre S-Anreicherung in überwiegend sulfidischer oder sulfatischer Form oft deutlich höher, so dass kleinere Mengen im mg-Bereich eingewogen werden konnten. Die Einwaage der Proben erfolgte mit einer Mettler Toledo Präzisionswaage ($\pm 0,1 \mu\text{g}$ Genauigkeit) in Zinnschiffchen, die sorgfältig zusammengefasst und in einen sauerstoffgespülten Autosampler mit 50 Probenpositionen geladen wurden, der an einen Elementar-Analysator (EA) vom Typ Carlo Erba 2500 angeschlossen ist. Die Proben wurden im EA unter Sauerstoffzufuhr in einem He-gespülten, 1050°C heißen kombinierten Oxidations-Reduktions-Reaktor verascht und mittels Wolframoxid (WO₃) als Katalysator aufoxidiert. Durch die stark exotherme Oxidation der umgebenden Zinnkapsel entstehen kurzfristig Temperaturen von 1600-1800°C welche die Probe komplett thermisch aufschließen und den enthaltenen Schwefel zu SO₂ oxidieren. Eventuell entstandenes SO₃ wird im Reduktionsbereich des Reaktors durch Oxidation von heißem metallischen Kupfer zu SO₂ reduziert. Das SO₂ wird über eine Wasserfalle gefüllt mit Magnesiumperchlorat geleitet und anschließend in einer auf 100°C geheizten GC-Teflonsäule für Schwefel gaschromatographisch von CO₂ und N₂ separiert. Das SO₂ wird dann in einem kontinuierlichen Helium-Trägergasstrom über eine Finnigan CONFLO II Einheit mit open-split durch eine Kapillare in ein Finnigan MAT Delta Plus XL Gasmassenspektrometer eingeführt (Abb. 23) und das ³⁴S/³²S-Verhältnis des Probengases gegen das eines SO₂-Referenzgases (SO₂, 3.8, Messer Griesheim) gemessen. Das gemessene ³⁴S/³²S-Verhältnis wird als $\delta^{34}\text{S}$ -Wert bezogen auf den CDT-Standard ausgedrückt (Gleichung (4.2)). Zur Kalibration der Isotopenverhältnisse, der externen Vergleichbarkeit und der Konzentrationsbestimmung wurden bei jedem Analyselauf die internationalen Silbersulfid-Standards IAEA S-1, IAEA S-2 und IAEA S-3 mitgemessen (Tab. VI. 1). Die externe Reproduzierbarkeit der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte dieser S-Standards liegt im Mittel bei $\pm 0,3 \text{ ‰}$. Mit Hilfe der S-Isotopenstandards wurde für jede Messreihe eine Kalibrationsgerade von S-Einwaage gegen SO₂-Ausbeute erstellt, um die S-Konzentration der Knochenproben zu berechnen. Für das S-Isotopenverhältnis wird mit den gleichen S-Standards eine Kalibrationsgerade zwischen dem gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Rohwert und dem zertifizierten $\delta^{34}\text{S}$ -Wert erstellt, die den Bereich der Isotopenzusammensetzung der Proben abdeckt. Die Messung von der Schwefelisotopie an Knochenproben ist aufgrund der geringen S-Gehalte bei hohem Organikgehalt (C:S-Gehalt ~200:1) nicht trivial und die Fehler sind größer als für die C- und N-Isotopenmessungen bzw. den Sulfidstandards und können z. T. über 1 ‰ liegen.

4.2.4 Doppel-Einlass Gasmassenspektrometrie

4.2.4.1 Silberphosphatpräparation und Reaktion zu CO₂

Die Probenpräparation für die Sauerstoffisotopenmessung des Knochenphosphates wird nach der Silberphosphatfällungsmethode von O'Neil et al. (1994), modifiziert nach Stephan (2000), durchgeführt. Sie beruht darauf, dass bei rein anorganischen Lösungs- und Fällungsprozessen der PO₄-Gruppe ohne Aufspaltung der P-O-Bindung keine Isotopenfraktionierung des Sauerstoffs stattfindet (Tudge, 1960; Firsching, 1961). Daher kann die Phosphatgruppe aus dem biogenen Knochen- bzw. Zahnapatit chemisch herausgelöst, als Silberphosphat gefällt und deren Sauerstoffisotopie gemessen werden. Dazu werden ca. 40 mg Knochenpulver in 2 ml Zentrifugenröhrchen eingewogen und 24 Stunden mit 2,5 % Natriumhypochlorid (NaOCl) und 48 Stunden mit 0,125 n NaOH zur Entfernung von Organik bzw. Huminsäuren vorbehandelt. Der vorbehandelte Rest wird 24 Std. in 2 ml 2 molarer Flußsäure (HF) aufgelöst. Die HF Phosphatlösung wird in ein Becherglas überführt, mit 3 ml 2 m KOH neutralisiert und mit 200 ml dreifach-destilliertem Wasser verdünnt. Anschließend werden 15 ml einer auf pH 10 gepufferten Silberamminlösung zugegeben und die Bechergläser dann auf einer Heizplatte mittels eines Heizprogramms langsam über mehrere Stunden auf 70°C hochgeheizt und für 5 Stunden dort gehalten. Dadurch verdampft der Ammoniak langsam und es kommt infolge der pH-Werterniedrigung und Lösungsaufkonzentration zur Fällung der gelösten PO₄³⁻-Ionen als gelbliche Silberphosphatkristalle (Ag₃PO₄). Das Ag₃PO₄ wird über gewogene Glasfiltertiegel mit 0,2 µm Millipore Celluloseacetatfiltern abfiltriert, bei 50°C getrocknet und erneut gewogen, um über die Gewichts Differenz die Ausbeute an Silberphosphat zu bestimmen. Das Silberphosphat wird dann vom Filter abgekratzt und in einem konstanten Mengenverhältnis von 20 mg Ag₃PO₄ zu 0,75 mg reinem Graphit in Quarzglasröhrchen (Ø 6 mm) eingewogen. Die Probe im Quarzglasröhrchen wird unter Vakuum (< 10⁻⁶ mbar) für 10 min auf 500°C erhitzt, um eventuelle organische Kontaminationen und H₂O zu entfernen und durch Schmelzverschluss isoliert. Das Silberphosphat-Graphitgemisch im evakuierten Quarzglasröhrchen wird für 3 min bei 1200°C in einem Hochtemperaturofen zu CO₂ umgesetzt, wobei 25% des PO₄-Sauerstoffes zu CO₂ reagiert.

4.2.4.2 Reaktion des Silberphosphats zu CO₂ mittels Fluorinierung

Für 12 Proben eines Dinosaurierknochens bei dem geringe Intra-Knochenvariationen der Sauerstoffisotopenzusammensetzung genau gemessen werden sollten (Kapitel 5.5.5), wurde das Silberphosphat mittels einer Silikatanlage fluoriniert (Vennemann et al., 2002). Dazu wurden 20 mg Ag₃PO₄ auf einer Sartorius Analysenwaage abgewogen, in Nickelbomben eingefüllt, evakuiert und mit Brom-Penta-Fluorid (BrF₅) bei 500°C zu O₂ reagiert. Der Sauerstoff wurde im Vakuum über heißen Graphit geleitet und mittels eines Plantinkatalysators zu CO₂ umgesetzt und die CO₂-Ausbeute gemessen. Anschließend wurde das CO₂ mit einer Kühlfalle (flüssig Stickstoff) in Borsilikatglasröhrchen ausgefroren und abgeschmolzen. Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des CO₂ wurde ebenfalls gasmassenspektrometrisch mit einem Doppel-Einlass-Massenspektrometer gemessen (Kapitel 4.2.4.3).

4.2.4.3 Messung der O-Isotopie des CO₂

Das ¹⁸O/¹⁶O- und ¹³C/¹²C-Verhältnis des mit der O'Neil-Methode oder der Silikatanlage produzierten CO₂ wird in einem Doppel-Einlass-Gasmassenspektrometer (Finnigan MAT 252) gemessen. Die Quarzglasröhrchen mit dem CO₂ werden in einem Multi-Port-Einlass-System des Massenspektrometers gebrochen und das Probegas wird über eine Kapillare in das Massenspektrometer eingeführt und statisch im Wechsel gegen ein CO₂ Referenzgas bekannter C- und O-Isotopenzusammensetzung gemessen. Das CO₂ Gas wird durch einen Elektronenstrom

stoßionisiert, der von einem glühenden Filament emittiert wird. Die Ionen werden anschließend in einem elektrischen Hochspannungsfeld beschleunigt und der fokussierte Ionenstrahl in der evakuierten Flugröhre des Massenspektrometers durch ein Magnetfeld nach Massen aufgetrennt. Die verschiedenen Massen werden simultan in Faraday Auffängern eines Multi-Element-Multi-Collector-Systems (MEMCO) gemessen. Die gemessene Sauerstoffisotopie bzw. der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (Gleichung 4.2) ausgedrückt, entspricht der des Phosphates, die Kohlenstoffisotopie der des zur Reaktion genutzten Graphits ($\delta^{13}\text{C} \sim -23,0 \text{ ‰}$) (siehe oben). Bei deutlichen Abweichungen der C-Isotopie von diesem Richtwert oder zu großen Intensitäten der Störmassen 40 (Argon), 28 (N_2) oder 18 (H_2O), die auf Luftzutritt oder Wassergehalt hindeuten, wurde die Probe nochmals gemessen. Dies geschah ebenfalls, wenn der CO_2 Gasdruck deutlich von der durchschnittlich zu erwartenden Gasausbeute von $11,4 \pm 0,5 \text{ mbar}$ für die 20 mg Probenmenge Silberphosphat abwich.

4.2.4.4 Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Werte und Reproduzierbarkeit

Im Gegensatz zur Methode nach O'Neil et al. (1994) bzw. Stephan (2000) sind die Fluorinierung des Silberphosphates in der Silikatanlage (Kapitel 4.2.4.2) oder die Hochtemperaturreduktion zu CO mittels TC-EA analytische Methoden, die 100% an Sauerstoffausbeute liefern (Vennemann et al., 2002). Sie sind daher vorzuziehen, da sie den kompletten Phosphatsauerstoff freisetzen, keine Isotopenfraktionierungen auftreten und es damit auch zu keiner Kompression der Skala der Sauerstoffisotopenverhältnisse kommt (Vennemann et al., 2002). Diese Methoden liefern also die „richtigen“ Werte. Da aber die Methode von O'Neil et al. nach wie vor die gebräuchlichste, einfachste und kostengünstigste Methode der Phosphatsauerstoffisotopenpräparation ist, wurden alle Proben nach der Methode von O'Neil aufbereitet. Auch um die interne Konsistenz der Daten zu wahren, da diese Erkenntnisse erst im Laufe der Analysen gewonnen wurden (Vennemann et al., 2002). Umso wichtiger war es Standards mit möglichst großen Unterschieden der Isotopenverhältnisse, mit der O'Neil et al. Methode zu messen und eine externe Kalibrationsgerade zwischen gemessenen $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerten und $\delta^{18}\text{O}_p$ Werten der Silikatanlage zu erstellen (Abb. 24a). Dieses Vorgehen ist für die Isotopenmessungen von C, N und S mittels CF-IRMS Routine (Kapitel 4.2.4) wurde aber bisher für Sauerstoffisotopenmessungen an Phosphat nicht praktiziert.

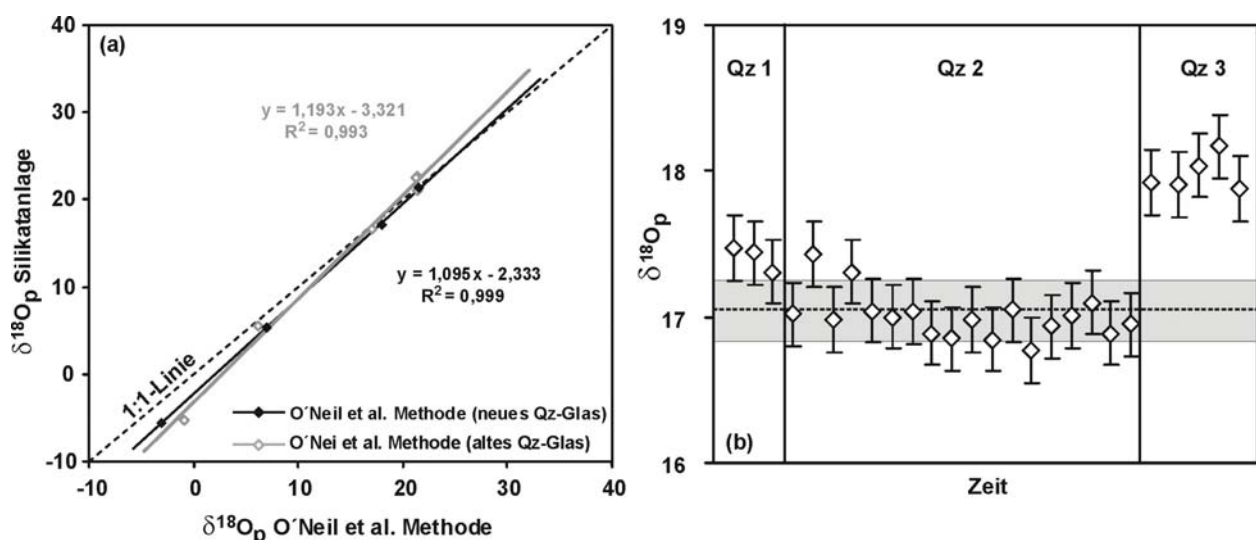


Abb. 24 (a) Kalibrationsgeraden zwischen den mit der O'Neil et al. Methode und der Fluorinierung mit der Silikatanlage gemessenen $\delta^{18}\text{O}_p$ Werten. Gemessen wurden jeweils dieselben als Silberphosphat vorliegenden Standards TU-1, TU-2, HAP, GW-1 und YR 1 (siehe Tabelle 4) wobei der analytische Fehler ($\pm 0,2\%$) kleiner als die Symbolgröße ist. Für unterschiedliche Quarzglas-Chargen, welche für die Graphit- Ag_3PO_4 -Reaktion der O'Neil et al. Methode im Laufe der Analysen genutzt wurden, ergeben sich zwei Kalibrationsgeraden mit unterschiedlichen Steigungen und Achsenabschnitten. (b) Zeigt die zeitliche Entwicklung der für den HAP-Standard gemessenen $\delta^{18}\text{O}_p$ Werte in Abhängigkeit von unterschiedlichen Quarzgläsern (Qz 1 bis 3) im Laufe des Analysenzeitraums.

Weil bei der O'Neil et al. Methode nur 25% des Sauerstoffes vom Ag_3PO_4 mit dem Graphit zu CO_2 reagieren (O'Neil et al., 1994; Stephan, 1999), birgt diese die Gefahr von potentiellen Veränderungen der Sauerstoffisotopie durch Fraktionierungsprozesse. Neben CO_2 können teilweise bei der Hochtemperaturumsetzung des Ag_3PO_4 mit Graphit auch noch geringe Mengen an Kohlenmonoxid (CO) entstehen. Es kann zur Fraktionierung zwischen den beiden Gasen CO_2 und CO sowie der residualen O-haltigen Festphase kommen (Vennemann et al., 2002). Auch scheint es beim Glühen des Ag_3PO_4 -Graphit-Gemisches bei 1200°C zu einem gewissen Sauerstoffisotopenaustausch zwischen dem Quarzglas und dem CO_2 zu kommen (Vennemann et al., 2002, eigene Daten). Dies äußerte sich im Laufe des Messzeitraums von 3 Jahren in unterschiedlichen $\delta^{18}\text{O}_p$ Werten, die bei der Nutzung unterschiedlicher Quarzgläser für den eigentlich sehr homogenen HAP-Standard erhalten wurden (Abb. 24b).

Aus diesen Gründen ergibt sich für die gemessenen $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte der O'Neil et al. Methode im Vergleich zu denen der Silikatanlage eine Kompression der Skala der Isotopenzusammensetzung (Abb. 24a) (Vennemann et al., 2002). Dafür muss mittels empirisch ermittelter Kalibrationsgraden korrigiert werden (Gleichung 4.3 bzw. 4.4). Zur Bestimmung der Kalibrationsgeraden wurden die Silberphosphate der Phosphatsauerstoffisotopenstandards TU-1, TU-2, YR 1, HAP, GW-1 und des internationalen Phosphat Standards NBS 120c (Florida Phosphorit) sowohl mittels der Silikatanlage als auch mit der O'Neil Methode gemessen (Tabelle 4).

Tabelle 4: $\delta^{18}\text{O}_p$ Werte der Ag_3PO_4 -Phosphatstandards

	Silikatanlage- Fluorinierung alt		Silikatanlage- Fluorinierung neu		O'Neil et al. Methode Qz-Glas neu		O'Neil et al. Methode Qz-Glas alt	
Probe	$\delta^{18}\text{O}_p \pm 1\sigma$ [‰]	n	$\delta^{18}\text{O}_p \pm 1\sigma$ [‰]	n	$\delta^{18}\text{O}_p \pm 1\sigma$ [‰]	n	$\delta^{18}\text{O}_p \pm 1\sigma$ [‰]	n
Tu-1	21.11 ± 0.18^a	7	21.33	1	21.48 ± 0.09	2	21.38^a	1
Tu-2	5.45 ± 0.1^a	7	5.33	1	6.94 ± 0.07	2	6.23 ± 0.17^a	2
YR-3.1	34.03 ± 0.22^a	3	n.B.		31.08 ± 0.12	3	29.88 ± 0.20^a	3
YR-1	-5.19 ± 0.15^a	3	-5.65	1	-3.02 ± 0.03	2	-0.87 ± 0.16^a	2
GW-1	22.65 ± 0.18^a	13	n.B.		22.79	1	21.36 ± 0.31	10
HAP	16.61 ± 0.16	3	17.17 ± 0.14	2	17.98 ± 0.12	5	17.06 ± 0.21	17
NBS 120c	22.58 ± 0.09^a	3	n.B.		22.90	1	21.27^a	2

a = Daten aus Vennemann et al. (2002). Nähere Angaben zu den Standards Tu-1, Tu-2, YR-1 YR-3 und GW-1 finden sich in Vennemann et al. (2002).

Um für die Kompression der Skala der O'Neil et al. Methode und den potentiellen zusätzlichen Fraktionierungseffekt des Quarzglases zu korrigieren, wurden die Ag_3PO_4 -Standards sowohl mit dem alten als auch mit dem neuen Quarzglas präpariert und gemessen (Abb. 24a). Daraus wurden zwei unterschiedliche Kalibrationsgeraden, eine für altes Quarzglas (1) und eine zweite für das neue Quarzglas (2) berechnet:

$$\delta^{18}\text{O}_p \text{ Silikatanlage} = 1,193 \times \delta^{18}\text{O}_p \text{ O'Neil-Methode (Qz alt)} + 3,321 \quad (R^2 = 0,993) \quad (4.3)$$

$$\delta^{18}\text{O}_p \text{ Silikatanlage} = 1,095 \times \delta^{18}\text{O}_p \text{ O'Neil-Methode (Qz neu)} + 2,333 \quad (R^2 = 0,999) \quad (4.4)$$

Mit Hilfe dieser beiden Kalibrationsgraden wurden die gemessenen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Rohwerte der mit altem und neuem Quarzglas nach der O'Neil et al. Methode präparierten Proben auf die $\delta^{18}\text{O}_p$ Werte der 100%-Ausbeute-Methode (Fluorinierung mit der Silikatanlage) umgerechnet (Tab. II. 3 bis 18). Zur Kontrolle des Effekts der chemischen Aufbereitungsprozedur und des Quarzglases

auf die Sauerstoffisotopenverhältnisse wurden zwei interne Phosphatlaborstandards, ein synthetischer Hydroxylapatit (HAP) (Merck $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Nr. 102 196) sowie ein Haizahn-Standard (GW-1) aus rezenten Zähnen eines Weißen Hais genutzt (Stephan, 1999; Vennemann et al., 2001; 2002). Bei jeder Silberphosphatpräparation von 18 Proben wurde jeweils ein HAP-Standard, im weiteren Verlauf auch noch ein GW-1-Standard mitpräpariert und –gemessen (Tab. VI. 1). Doppelbestimmungen ergaben eine interne Reproduzierbarkeit der $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ Werte von $\pm 0,17\text{‰}$ (1σ , $n = 15$). Die externe Reproduzierbarkeit der Methode für $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ Werte des HAP-Standards liegt bei $\pm 0,22\text{‰}$ (1σ , $n = 23$).

4.2.5 Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)

Für die massenspektrometrische Messung müssen die Elemente Sr, Nd und Sm durch nasschemischen Aufschluss und Kationenaustauscher-Kolonnen von der Matrix separiert und konzentriert werden.

4.2.5.1 Säureaufschluss für die Sr- und Nd-Messung

Die gesamte chemische Vorbehandlung der Proben erfolgt unter Reinraumbedingungen in Laminarflow-Arbeitsboxen und unter Verwendung konzentrierter und dreifach destillierter (***) suprapurer Säuren, um die Kontamination möglichst gering zu halten. Die fossilen Knochen wurden vor dem eigentlichen Säureaufschluss unterschiedlichen Vorbehandlungen unterzogen. Die präpleistozänen Knochenproben wurden zur Entfernung sekundärer diagenetischer Karbonate 24 Stunden mit 2 ml Ca-Acetat-Essigsäure-Puffer (pH 4,5) gelaugt, der Rückstand fünfmal mit Tridestwasser gespült und bei 50°C getrocknet. Pleistozäne und rezente Knochen mit hohem Kollagengehalt wurden 12 Std. bei 550°C verascht. (Kapitel 4.1.4). Sedimentproben wurden nicht weiter vorbehandelt. Zwischen 30 und 50 mg Knochen- oder Sedimentpulver werden auf einer Sartorius Feinwaage in Teflonbecher eingewogen und mit einer definierten Menge Spike-Lösung versetzt, entsprechend der zu erwartenden Sr- bzw. Nd-Konzentration. Für rezente und gut erhaltene pleistozäne Knochenproben wurden bis zu 1,5 g Knochenasche eingewogen, um bei den geringen Nd-Gehalten im 10er ppb Bereich genügend Nd ($> 20\text{ ng}$) für eine Isotopenmessung zu erhalten. Das Probenpulver wurde mit einem ^{149}Sm - ^{150}Nd -Mischspikelösung bekannter Konzentration und Isotopie versetzt, um durch Isotopenverdünnungsanalyse (ID = isotope dilution) massenspektrometrisch die Nd- und Sm Konzentrationen zu bestimmen. Die ID-Methode erlaubt die genaue Konzentrationsbestimmung von Elementen mit zwei oder mehr Isotopen nur über die gemessenen Isotopenverhältnisse. Dabei lassen sich auch geringe Elementkonzentrationen im ppb Bereich, wie sie z. B. in rezenten Knochen auftreten, mit einer hohen Genauigkeit ($< 1\%$) bestimmen. Zu der gespikten Probe wurden die Aufschlussäuren in den Savilex-Teflonbecher gegeben. Der nasschemische Aufschluss der Knochenproben erfolgte mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) (65 Gew. %), die Sedimente wurden in konzentrierter Flusssäure (HF) (40 Gew. %) unter Zugabe von 10 Tropfen Perchlorsäure (HClO_4) aufgeschlossen. Die Proben wurden über Nacht bei 100°C auf der Heizplatte in Lösung gebracht. Die Aufschlussäuren wurden nach vollständigem Aufschluss bei 100°C abgeraucht bzw. die Perchlorsäure bei 150°C über Nacht ausgebacken. Der Rückstand wurde zweimal mit 6,1 n HCl *** wieder aufgenommen und abgeraucht. Dieser Schritt überführte die beim Aufschluss gebildeten Perchlorate, Nitrate und Fluoride in leichter lösliche Chloride. Nach dem zweiten Abrauchschritt wurde die als Chloridsalz vorliegende Probe in 1 ml 2,5 n HCl *** aufgenommen, um auf Kationenaustauscherkolonnen die Sr-Fraktion und die Seltenen Erdelemente (SEE) von der Probenmatrix abzutrennen.

4.2.5.2 Sr- und Nd-Abtrennung mit Kationenaustauscherkolonnen

Die Trennung erfolgt nach dem Prinzip der Bandeluation auf Ionenaustauscherkolonnen die mit einem Kationenaustauscherharz der Firma BIORAD AG (50W-X12 Resin, 200-400 mesh, hydrogen form) gefüllt sind. Es handelt sich um ein 8-fach vernetztes Polystyrenharz in der H-Form dessen Kationenaustauscherplätze mit Protonen (H^+) besetzt sind. Zur Abtrennung des Sr von den anderen Kationen wird als Eluatiionsmittel 2,5 n HCl*** verwendet. Die zentrifugierte Probelösung wird auf die Kolonnen gegeben und durch mehrere Säureaufgaben in das Harz eingewaschen und nach einer Spülfraktion die Sr-Fraktion aus dem Austauschharz eluiert, in Teflonbechern aufgefangen und eingedampft. Anschließend erfolgt ein Säurewechsel zu höherkonzentrierter 6,1 n HCl***, um die am Harz sorbierten SEE zu eluieren. Nach einem Leerlauf wird die SEE-Fraktion in Teflonbechern aufgefangen und anschließend eingedampft. Zur Nd-Separation von den anderen SEE muss ein weiterer Trennschritt auf Kationenaustauscherkolonnen mit einem anderen Harz erfolgen. Die eingedampfte SEE-Fraktion von den Rb/Sr-Kolonnen wird in 0,3 ml 0,18 n HCl*** aufgenommen und auf die SEE-Kationenaustauscherkolonnen gegeben. Diese sind mit Teflonpulver gefüllt, das mit Kationenaustauscherharz HDEHP Bi-(2-ethylhexyl)-Phosphat beschichtet ist. Das Eluatiionsmittel ist hier 0,18 n HCl*** und das Trennprinzip das Gleiche wie für die Rb/Sr-Kationenaustauscherkolonnen. Nach dem Einwaschen der Probe in das Harz, wird die Nd-Fraktion nach Aufgabe einer dem Trennplan entsprechenden Säuremenge in Teflonbechern aufgefangen und unter Zugabe von 3 μ l 2%iger H_3PO_4 zur Bindung des Nd eingedampft. Nach der Eluation des Nd erfolgt ein Säurewechsel zu 0,4 n HCl*** und Sm wurde aufgefangen und eingedampft. Die durch Kationenaustauscherkolonnen erhaltenen Sr-, Nd- und Sm-Fraktionen sind sehr rein und enthalten stark angereichert die Elemente in gut löslicher Chloridform. Zur Messung der Isotopenverhältnisse mit dem TIMS, müssen diese Fraktionen jeweils auf ein Filament (hochreinen Metallglühdraht) aufgetragen werden, von dem sie thermisch ionisiert werden. Sr wird auf Wolfram-Einzelfilamente geladen, Nd und Sm werden auf Re-Doppelfilamente geladen. Die beschichteten Filamente werden auf ein Probenmagazin mit 13 Probenpositionen montiert, welches dann zur Messung in die Ionenquelle des TIMS eingebaut wird.

4.2.5.3 Sr- und Nd-Isotopenmessungen mittels TIMS

Die Sr-, Nd- und Sm-Isotopenmessungen wurden an einem Finnigan MAT 262⁺ TIMS vorgenommen. In der Thermionenquelle des TIMS werden die zu messenden Isotope im Hochvakuum (10^{-7} bis 10^{-8} mbar) thermisch ionisiert. Um das Vakuum auch bei hohen Temperaturen aufrecht zu erhalten, befindet sich eine Kühlfalle in der Ionenquelle, deren Füllung mit flüssigem Stickstoff ($-178^\circ C$) ein Ausfrieren von Wasser- und Luftmolekülen bewirkt. Durch Aufheizen des Evaporations-Filaments mit einem Heizstrom von 1,5-2 A erfolgt die Evaporation der Probe vom Filament. Die abgedampften Atome werden durch das gegenüberliegende Ionisations-Filament, durch welches typischerweise 4,5 A fließen, bei Temperaturen von $1800^\circ - 2200^\circ C$ thermisch zu einwertigen Kationen (n^+) ionisiert. Der Ionisationsgrad (n^+/n^0) beträgt für Sr ca. 10^{-2} , ist aber für die meisten anderen Elemente deutlich geringer. Der erzeugte positive Ionenstrahl tritt aus der Thermionenquelle durch Beschleunigung mittels eines starken elektrischen Feldes in das Massenspektrometer ein. Die Ionen durchfliegen dabei ein System von Blenden, an denen Spannungen zwischen 10 und 0 kV anliegen. Dadurch wird der Ionenstrahl fokussiert und tritt durch den Eintrittsspalt in das Magnetfeld des TIMS ein. Hier erfolgt in einem Magnetfeld der Stärke 0 bis 1 Tesla die Trennung der Isotope nach dem Verhältnis m/q aus Ladung (q) und Masse (m). Da üblicherweise $q = 1$ ist, also nur einwertige Kationen erzeugt werden, erfolgt eine Auftrennung der Isotope in Abhängigkeit von der Ionenmasse. Die beschleunigten Kationen werden in dem Magnetfeld entsprechend ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/q) durch die Lorentzkraft auf Kreisbahnen abgelenkt und

dadurch in die einzelnen Isotope aufgetrennt. Der Radius der Kreisbahn ergibt sich aus dem Gleichgewicht der konträr wirkenden Zentripetal- und Lorentzkraft. Wird das Magnetfeld und die Beschleunigungsspannung konstant gehalten, so ist der Radius der Ionenflugbahn im Magnetfeld proportional zur Quadratwurzel der Ionenmasse (Faure, 1986). Daraus folgt, dass Ionen mit größerer Masse sich auf Bahnen mit einem größeren Radius r durch das Magnetfeld bewegen, also weniger abgelenkt werden, als Ionen mit kleiner Masse. Die Messung der Ionen erfolgt gleichzeitig nach Massen getrennt in mehreren beweglich angeordneten Ionendetektoren (Faraday-Auffänger). Die Auffänger sind innen mit einem speziellen Graphitgemisch beschichtet, welches empfindlich auf die auftreffenden Kationen reagiert. Den Auffängern nachgeschaltet befinden sich hochohmige Widerstände ($10^{11} \Omega$) und Verstärker, um den durch die auftreffenden Kationen erzeugten geringen Strom gemäß dem Ohm'schen Gesetz in eine proportionale Spannung umzusetzen, die der Menge der auf den Auffängern registrierten Ionen entspricht. Das Gerät hat insgesamt 9 Auffänger, so dass mit dem TIMS simultan in statischem Modus entsprechend viele verschiedene Isotope bzw. Ionen im relevanten Massenbereich gemessen werden können. Eine Messung besteht aus 10-20 Blöcken á 20 Einzelmessungen, so dass für die Messstatistik ca. 200-400 Einzelmessungen vorliegen, aus denen das mittlere Isotopenverhältnis nach interner Fraktionierungs- und Isobarenkorrektur von der Gerätesoftware Finnigan MAT Release 4.7.4 ausgegeben wird. Da die Sr-Isotopie ohne Spikezugabe gemessen wurde, entspricht das gemessene $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis dem tatsächlichen Wert. Für die gespikten Nd und Sm Proben mussten die gemessenen Isotopenverhältnisse in das Excelspreadsheet eines Sm-Nd-Auswerteprogramm eingegeben werden, um die Isotopen-Gehalte und -verhältnisse mittels der Spikeeinwaage zu berechnen.

4.2.5.4 Reproduzierbarkeit der Sr- und Nd-Isotopie

Um die externe Reproduzierbarkeit der mit dem TIMS gemessenen Isotopenverhältnisse zu überprüfen, wird in jeder Messserie ein zertifizierter internationaler Standard mit genau bekanntem Isotopenverhältnis gemessen, der genau so wie die Proben auf ein Filament geladen und gemessen wird. Er gibt die langfristigen Schwankungen der gesamten Maschinenkonfiguration des TIMS und der Messtechnik an. Für Sr wurde der NBS 987 Standard und für Nd der AMES Metall Standard mitgemessen. Das Sr-Isotopenverhältnis der langfristigen Labor-Reproduzierbarkeit des NBS 987 Standards für das Jahr 2001 liegt bei $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710261 \pm 16$ ($n = 29$). Die Standardabweichung von $1,6 \times 10^{-5}$ gibt die externe Reproduzierbarkeit der gemessenen Sr-Isotopenverhältnisse an. Dies entspricht einer relativen Standardabweichung von $< 0,005 \%$ für das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis. Der Wert der langfristigen Labor-Reproduzierbarkeit des AMES Nd-Standards für das Jahr 2001 liegt bei $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512119 \pm 9$ ($n = 40$). Die Standardabweichung von 9×10^{-6} gibt die externe Reproduzierbarkeit der gemessenen Nd-Isotopenverhältnisse an, was einer relativen Standardabweichung von $< 0,003 \%$ für das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis entspricht. Die im Analysenzeitraum gemessenen Sr- und Nd-Standards liegen im Rahmen der Laborreproduzierbarkeit (Tab. VI. 1). Blindproben wurden mitaufbereitet und -gemessen, um die Kontamination der Proben durch die nasschemische Aufschlussprozedur und die ionenchromatographische Kationenabtrennung zu quantifizieren. Für die gemessenen Blindwerte ($n = 3$) lag die absolute Elementmenge zwischen 160 - 540 pg für Sr, 63 - 71 pg für Nd und 11 pg für Sm. Aufgrund der hohen Sr-, Nd- und Sm-Gehalte der fossilen Knochenproben im Vergleich zu den niedrigen Blindwerten musste für keines der drei Elemente eine Blindwertkorrektur vorgenommen werden.

4.2.6 Elektronenstrahlmikrosonden Analyse (EMPA)

4.2.6.1 Probenvorbereitung für die EMPA

Für die beiden *in situ* Analyseverfahren EPMA und LA-ICP-TOFMS (Kapitel 4.2.9) wurden jeweils dieselben polierten Knochendünnschliffe ($\sim 30 \mu\text{m}$) benutzt. Aus der Knochenkompakta der Diaphyse von Langknochen wurde quer mit einer Diamantsäge eine Scheibe herausgesägt. Dieses Knochenstück, im Idealfall ein vom Periost bis zur Markhöhle reichender Querschnittssektor der Kompakta, wurde anschließend in Epoxydharz eingebettet, plan geschliffen und in einer Poliermaschine bis zu einer Endfeinheit von $1 \mu\text{m}$ (Korngröße des Diamantschleifmittels) poliert. Zur Ableitung des hochenergetischen Elektronenstrahls der Mikrosonde von der Probe und zur Verhinderung der Probenaufladung wurde die polierte Probenoberfläche mit einer $\sim 20 \text{ nm}$ Schicht aus Kohlenstoff bedampft. Die Bedampfung erfolgte von einer spektralreinen Kohleelektrode unter Vakuum $< 10^{-4} \text{ mbar}$ in einer speziellen Bedampfungsmaschine. Die Schichtdicke der Kohlenstoffbedampfung wird visuell mittels der Verfärbung eines parallel mit der Probe bedampften polierten Messingstückes kontrolliert, die bei optimaler Bedampfung indigo rot sein sollte.

4.2.6.2 Messprinzip der Elektronenstrahlmikrosonde

Das Grundprinzip der quantitativen Bestimmung von Elementkonzentrationen in der Elektronenstrahl-Mikroanalyse bzw. electron microprobe analysis (EMPA) beruht auf der Messung elementspezifischer Röntgenstrahlung. Durch den Beschuss mit hochenergetischen Elektronen kommt es zur Emission von Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge von der Ordnungszahl der angeregten Elemente abhängt. Die Energieabgabe in Form von Röntgenquanten erfolgt bei Elektronenübergängen zwischen verschiedenen Energieniveaus kernnaher Atomshalen, v.a. der K- und L-Schalen. Zusätzlich entsteht aber auch eine elementunspezifische Untergrundstrahlung durch das Abbremsen der Elektronen im Coulombfeld der einzelnen Atome, die einen störenden Intensitätsuntergrund (Bremspektrum) verursacht. Die Elementbestimmung erfolgt entweder über die Wellenlänge λ mit der wellenlängendispersiven Methode (WDS), oder über die Energie der Röntgenquanten mit der energiedispersiven Methode (EDS). Die mit der WDS-Methode analysierbaren Elemente reichen von Be bis zum U. Die Elemente H, He und Li erzeugen keine detektierbare elementspezifische Röntgenstrahlung. Die quantitative chemische Analyse erfolgt über die Intensitätsmessung der elementspezifischen Röntgenlinien. Der Masseanteil eines Elementes kann durch den direkten Vergleich der Linienintensität der untersuchten Probe und eines Standards mit bekannter Elementkonzentration bestimmt werden. Standards müssen bis in den μm -Bereich homogen sein. Die Messungen von Probe und Standard müssen bei den gleichen Analysebedingungen (Beschleunigungsspannung, Probengeometrie, Bedampfung, Analysatorkristall, Vakuum etc.) durchgeführt werden. Aufgrund der Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit der Matrix muss eine Matrixkorrektur berechnet werden. Für die quantitativen Analysen wird die Matrixkorrektur iterativ mit der ZAF-Korrekturmethode vorgenommen, wobei Z für die Ordnungszahl, A für Absorption und F für Fluoreszenz steht. Zusätzlich müssen auch eventuelle Peak-Überlagerungen und unterschiedliche Untergrundintensitäten korrigiert werden (Übersicht über die EMPA und Korrekturen in Scott et al., 1995; Reed, 1996; Skoog & Leary, 1996; Perkins & Pearson, 1996). Es ist zu beachten, dass die vorgenommene ZAF-Matrixkorrektur ohne Berücksichtigung der Mikroporosität und des Organikgehaltes erfolgte, der insbesondere in frischen und quartären Knochen bis zu 30 Gew. % ausmachen kann (Kapitel 2.1.2). Die Elementanalyse mit EMPA erfolgt meist an feinpolierten Dünnschliffen oder Anschliffen von kristallinen oder amorphen Feststoffen, die mit einer leitenden Schicht aus Kohlenstoff oder Gold bedampft werden, um die elektrische Aufladung der Probe durch den Elektronenbeschuss zu verhindern. Die ebene Probenoberfläche ist notwendig, um die geometrischen Bedingungen

für die optimale Detektion der chemischen Zusammensetzung mittels des senkrecht auftreffenden Elektronenstrahls und die Erfüllung der Bragg'schen Beugungsbedingungen zu gewährleisten. Der anregende Elektronenstrahl kann auf Bereiche von $\leq 1 \mu\text{m}$ Durchmesser fokussiert werden, so dass *in situ* Mikroanalysen mit hoher räumlicher Ortsauflösung im Mikrometerbereich vorgenommen werden können. Neben Punktanalysen können durch Verschiebung der Probe Elementprofile entlang von Linien wie auch flächenhafte Elementverteilungen gemessen werden. Der Probenhalter lässt sich dazu mittels computergesteuerter Schrittmotoren mit $1 \mu\text{m}$ Schrittweite orthogonal in x und y Richtung verschieben. Da die EMPA auch die Funktion eines Elektronenmikroskops beinhaltet, können die Areale der *in situ* Analysen auch groß- und kleinräumig photographisch dokumentiert werden (TAFEL V bis VII). Dies geschieht mit Rückstreuелеlektronenbildern (back scattered electron = BSE), welche in ihren Kontrastunterschieden die mittlere Ordnungszahl Z in einem Probenareal widerspiegeln. Dies beruht darauf, dass mehr hochenergetische Elektronen des Elektronenstrahls an Elementen mit höherer Ordnungszahl Z in einem Winkel $>90^\circ$ zurückgestreut werden und damit wieder aus der Probenoberfläche austreten. Die Eindringtiefe der anregenden Elektronenstrahlung beträgt je nach Stromstärke und Probenbeschaffenheit nur einen bis wenige μm , so dass das birnenförmige Anregungsvolumen, also der Probenbereich in dem Röntgenstrahlung emittiert wird, einige μm^3 beträgt.

4.2.6.3 Elektronenstrahlmikrosonden-Messung (EMPA)

Die Analysen der Knochenproben erfolgten mit einem EMP Gerät des Typs JXA 8900 RL der Firma JEOL an polierten und kohlenstoffbedampften Knochendünnschliffen (Kapitel 4.2.6.1). Die Messungen wurden als quantitative Einzelpunktanalysen der Elementkonzentration im WDS Modus durchgeführt. Gemessen wurden Transekte der Knochenkompakta vom Außenrand zur Markhöhle. Die WDS Messungen erfolgten unter Vakuumbedingungen von $<10^{-5}$ mbar mit 15 kV Hochspannung und 15 nA Strahlstrom. Die Knochenproben wurden mit einem defokussierten Elektronenstrahl von $10 \mu\text{m}$ Durchmesser gemessen, um die thermische Erhitzung der teils organik- und wasserhaltigen Knochenproben durch den Elektronenstrahl und die daraus resultierende Vaporisation von Proteinen, Lipiden, H_2O , F, Cl, sowie potentielle Ionenmigration von Elementen wie Na, K und P so gering wie möglich zu halten (Goldstein et al., 1992). Dies ist notwendig, da bei biologischen Proben durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl Temperaturen von bis zu mehreren hundert $^\circ\text{C}$ im angeregten Probenbereich auftreten können (siehe Brümmer, 1977, Kapitel 2.6 Probenerwärmung und Zitate darin).

Gemessen wurden die Elemente Ca, P, Fe, Mg, Sr, Na, Mn, Si, S, Cl, F, wobei eine Einzelmessung aller Elemente ~ 4 Minuten dauerte (Messbedingungen siehe Tab. VI. 4). Der Sauerstoffanteil wurde stöchiometrisch aufgrund der Mineralformel für Hydroxylapatit mit 24 O Atomen pro Elementarzelle berechnet. Die geräteseitige Ausgabe der quantitativen Analyseergebnisse der Einzelpunktmessungen erfolgte in Gewichtsprozent für die Elementoxide und die Elemente Cl und F. Die analysierten Hauptelemente Ca, P, Mg, Na, F, Cl sowie die Spurenelemente Sr, Fe, Mn und S waren in den meisten Knochen in hinreichend hohen Konzentrationen über den jeweiligen Nachweisgrenzen enthalten (Tab. VI. 4). Das Element Si sowie die Seltenen Erdelemente Ce, Nd, und Y, die an einigen Proben gemessen wurden, lagen oft unter ihren Nachweisgrenzen von ~ 200 ppm und werden daher nicht näher betrachtet.

Die Kalibrierung der EMPA für die Knochenphosphatmessungen erfolgte mit natürlichen Mineralen sowie synthetischen Substanzen mit bekannten Elementgehalten. Die Messbedingungen und Standardisierung der einzelnen Elemente für die quantitativen Einzelpunktanalysen mittels WDS sind in Tabelle Tab. VI. 4 aufgeführt. Als Qualitätskontrolle der Analysen wurde an jedem Messtag ein natürlicher Hydroxylapatit von Micor Analysis Consultant Ltd. als Standard mitgemessen (Tab. VI. 5). Dieser enthält allerdings im Unterschied zu den pleistozänen oder rezenten Knochen keine organische Matrix. Die Messung der Leichtelemente Kohlenstoff und Stickstoff, die v.a. in der organischen Matrix vorkommen, ist

zwar mit der EMPA technisch möglich, gestaltet sich aber praktisch schwierig und bedarf hohen analytischen Aufwands. Zusätzlich besteht das prinzipielle Problem, dass Kohlenstoff sowohl in der anorganischen Karbonatgruppe im Phosphat vorkommt, als auch in der organischen Kollagenmatrix (Abb. 2), sowie zusätzlich im Einbettungsmittel Epoxydharz. Daher wurden C und N nicht bestimmt, sondern separat mit dem Elementaranalysator gemessen (Kapitel 4.2.4.1) bzw. als Glühverlust bestimmt (Kapitel 4.1.3). Die mit der EPMA gemessenen Absolutkonzentrationen der Elemente beziehen sich aber auf die gesamte Knochenmasse bzw. das Anregungsvolumen. Letzteres beinhaltet auch den organischen Anteil der Knochensubstanz, da die untersuchte Knochenprobe nicht vorher verascht oder anderweitig vorbehandelt wurde. Die mit der EPMA bestimmte Mineralsumme gestattet daher einen indirekten Rückschluss auf den nichtmineralischen Anteil im Knochen. Die Mineralsumme und der Glühverlust ergeben für die rezenten und quartären Knochen Summen von 100 ± 5 Gew. % und zeigen damit die Richtigkeit der mit EMPA gemessenen Elementkonzentrationen (Abb. 25a, b). Nur ein Höhlenbärenknochen und ein Pferdeknochen fallen aus dieser Spanne heraus. Bei den präquartären Knochen zeigen drei der Proben Gesamtsummen von um die 90 Gew. %. Dafür kann der ebenfalls nicht mitbestimmte anorganische Kohlenstoff, der als strukturelles Karbonat im Knochen vorliegt, verantwortlich sein oder durch den Zerfall der Kollagenphase generierte Porosität im Knochen (Nielsen-Marsh & Hedges 1999; 2000a).

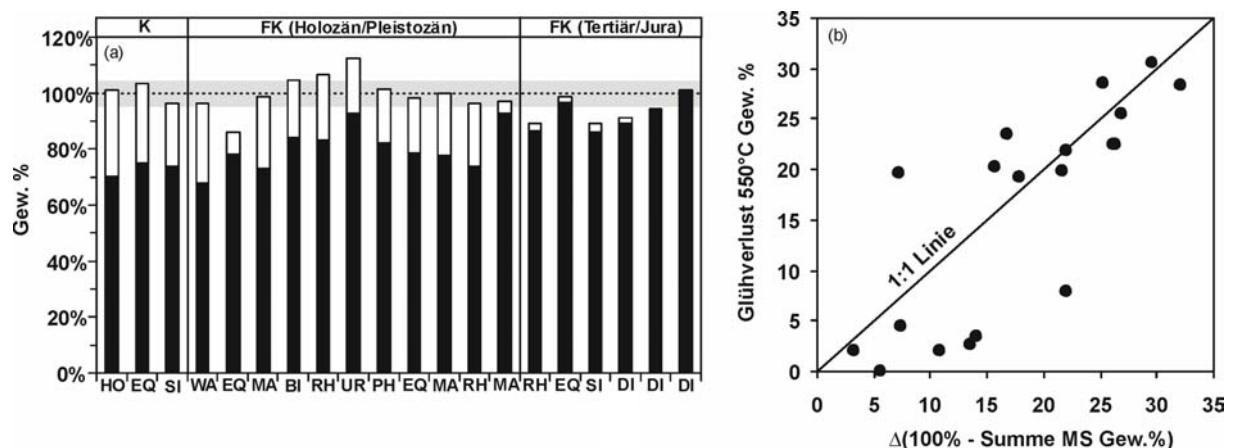


Abb. 25 (a) Prozentualer Anteil des Organikgehaltes (\square = Glühverlusts bei 550°C) und des Mineralanteils (\blacksquare = Analysensumme der Elektronenstrahlmikrosonde) an rezenten (K) und fossilen (FK) Knochen. Die Summe aus der Analysensumme der Mikrosonde und dem Organikanteil liegt bei den meisten rezenten und quartären Knochenproben im Bereich von 100 ± 5 Gew. % (graues Band). Damit sind die EMPA-Ergebnisse trotz der niedrigen Summen von 70 bis 93 Gew. % korrekt, da der organische Kollagenanteil (v.a. C, N, O und H) nicht mit bestimmt wird. Für die niedrigen Summen < 100 Gew. % bei den tertiären fossilen Knochen sind vermutlich der ebenfalls nicht mitbestimmte anorganische Kohlenstoff und Sauerstoff des Carbonatanteils (CO_3) die Ursache, denn fossile Knochen können bis zu 10 Gew. % CO_3 enthalten. (b) Glühverlust des organischen Anteils bei 550°C in Relation zur Differenz von der Mineralsumme der Mikrosonde zu 100 %. Die meisten Proben liegen nahe der 1:1 Linie. Abweichungen v.a. in Richtung zu niedrigen Mineralsummen der Mikrosonde können auf den diagenetischen Verlust der Kollagenphase und dadurch entstandene Porosität im angeregten Probenbereich zurückzuführen sein.

Um Elementverteilungsprofile bzw. Zonierungen durch unterschiedlich weit fortgeschrittene diagenetische Alterationsprozesse in den fossilen Knochen zu analysieren, wurden Profile über den Querschnitt der Knochenkompakta von außen nach innen gemessen. Die analysierten Knochenareale wurden jeweils mit BSE-Bildern photographisch dokumentiert. Aufgrund der Knochenhistologie und des Elektronenrückstreuverhaltens wurden die Analysenpunkte im Knochen ausgewählt und anschließend vermessen, um die gemessenen Elementgehalte gegen die Entfernung vom Außenrand des Knochens als Bezugsniveau aufzutragen. In jedem gemessenen Profil wurde auch jeweils ein Kleinbereich auf Osteonebene mit BSE Bildern dokumentiert (TAFEL V bis VII) und mittels WDS quantitativ analysiert, um die kleinräumige Variabilität der Elementzusammensetzung innerhalb eines Osteons mit der des Gesamtknochenprofils zu vergleichen.

Weiterhin wurden für zwei Knochenproben Bilder der räumlichen Elementverteilung für die Elemente Ca, P, Fe und S erstellt. Zweidimensionale Verteilungsbilder der Elementkonzentration können mit der EMPA durch die Aufzeichnung der Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes erzeugt werden, während der Elektronenstrahl die Probe rechtwinkelig abstrahlt. Limitiert durch die Zahl von 5 wellenlängendispersiven Kristallspektrometern kann dabei nur die räumliche Verteilung von 5 Elementen gleichzeitig aufgezeichnet werden. Die Verteilungsbilder geben Informationen über die räumliche Verteilung der Elemente im biogenen HAP sowie über sekundäre diagenetische Poren- und Rissfüllungen (Abb. 58, 59) bzw. die diagenetische Alteration der Elementverteilung in den Knochen und Zähnen (Kohn et al., 1999; Fabig, 2002). Solche Einlagerungen von Eisenmineralen oder anderen sekundären Mineralphasen sind die Ursache für höhere mittels ICP-OES an Gesamtknochenpulver bestimmte Elementgehalte im Vergleich zu den *in situ* im 10 µm-Bereich mittels EMPA gemessenen Elementkonzentrationen im Knochenapatit selber (Abb. 26b).

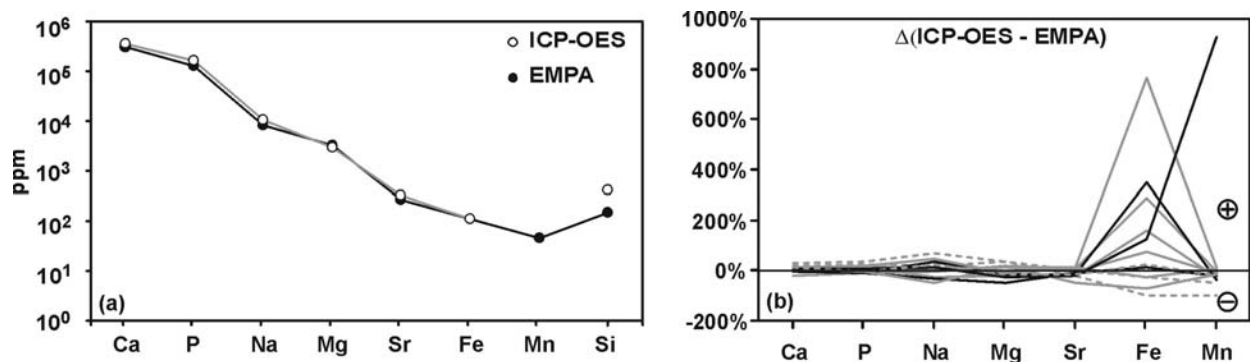


Abb. 26 (a) Haupt- und Spurenelementkonzentration eines rezenten Pferdeknochens bestimmt mittels Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (EMPA) (—) *in situ* an einem Knochendünnschliff sowie mittels ICP-OES (—) an einer Aufschlusslösung von Knochenasche. (b) Abweichung der gemessenen Elementkonzentration der ICP-OES von der EMPA für rezente Knochen (---), fossile quartäre Knochen (—) und fossile tertiäre Säugetierknochen (—).

4.2.6.4 Nachweisgrenzen und analytische Fehler der EMPA

Die hohe Ortsauflösung der EMPA ist mit erhöhten Nachweisgrenzen verbunden. Als Nachweisgrenze eines Elements wird die Konzentration berechnet, welche 3σ der Untergrundintensität entspricht. Die Nachweisgrenze liegt unter optimalen Messbedingungen im Bereich von 10 bis 100 ppm. Typische Nachweisgrenzen der bestimmten Elemente für einen fossilen pleistozänen Säugetierknochen sind in Tab. VI. 4 gegeben. Die Fehler der quantitativen WDS Analysen werden durch den zählstatistischen Fehler gegeben, der mit zunehmender Intensität (counts/sec.) logarithmisch abnimmt (Reed, 1996). Es gibt daher keine festen Nachweisgrenzen und Fehler für bestimmte Elemente, sie sind vielmehr substratspezifisch und hängen von der jeweiligen Elementkonzentration in der Probe und den Messbedingungen ab, welche die Intensität des Messsignales und damit die Zählstatistik der charakteristischen Röntgenstrahlung bestimmen. Spurenelemente in geringer Konzentration sollten daher mit einem starken Probenstrom gemessen werden, um Intensitäten von 10^4 - 10^5 counts und damit einen geringen zählstatistischen Fehler von ca. 1 % zu erreichen. Typische Fehler für die bestimmten Elemente liegen in einem fossilen pleistozänen Knochen unter den benutzten Messbedingungen (Tab. VI. 4) für Ca (~ 25000 counts) bei ca. 2%, für P, F und S (2500 bis 5500 counts) bei 2 bis 5% und für Na, Cl, Sr, Mg und Fe (400 bis 800 counts) bei ca. 10 % und für Mn (< 200 counts) bei über 10 %.

4.2.7 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spektrometrie (ICP-OES)

Mit ICP-OES wurde von 200 Knochen- und Sedimentproben die Haupt- und Spurenelementzusammensetzung gemessen. Bestimmt wurden die Gehalte der Elemente Ca, P, Na, Mg, Sr, Ba, Zn, Si, Al, Fe, Mn, Pb (Tab. III. 1) an 1:1000 verdünnten Säureaufschluss-Lösungen. Die Konzentrationsmessungen wurden in der Abteilung Geochemie des Zentrums für Geowissenschaften der Universität Göttingen durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels einer ICP-OES OPTIMA 3300™ DV von Perkin Elmer™, die mit einem Autosampler AS-91 ausgestattet ist. Diese Technik bietet durch die simultane Multi-Elementanalyse eine beschleunigte Durchführung der Analysen sowie eine hohe Genauigkeit bei der Messung verschiedener Elemente. Durch die hohe Temperatur des ionisierenden Argonplasmas von 8000°K hat die ICP-OES im Vergleich zur Flammen-AAS weiterhin den Vorteil einer erhöhten Ionisierungseffektivität und geringerer Matrixeffekte (Überblick in Skoog & Leary, 1996). Zur Bestimmung der Elementkonzentration in der Aufschlusslösung wurden pro Element die Intensitäten mehrerer Wellenlängen elementspezifischer Emissionsspektren genutzt. Die Kalibrierung erfolgte mit wässrigen Multi-Elementstandardlösungen definierter Konzentrationen. Die externe Reproduzierbarkeit der Elementkonzentrationen für den mehrfach mitgemessenen IAEA Tierknochenstandard H 5 lag für alle zertifizierten Elemente bei < 10 % (Tab. VI. 2). Nur für Fe lag die Reproduzierbarkeit bei 12,5 %.

4.2.8 Inductively Coupled Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS)

An 200 Knochen- und Sedimentproben wurden mittels ICP-MS die Seltenen Erdelemente (SEE) und Spurenelemente gemessen. Bestimmt wurden die SEE- sowie die U- und Pb-Konzentrationen an 1:1000 verdünnten Säureaufschluss-Lösungen (Kapitel 4.1.5). Die Messungen wurden in der Abteilung für Geochemie am Zentrum für Geowissenschaften der Universität Göttingen mit einem PlasmaQuad2 Quadrupol-ICP-MS von VG Elemental durchgeführt. Die Messung erfolgte bei Ar-Gasflussraten von 14 l/min für das Cool-Gas, 1,1 l/min für das Auxiliary-Gas und 0,95 l/min für das Nebulizer-Gas. Die mittels einer peristaltischen Pumpe angesaugte Menge der Probelösung betrug 1 ml/min, die dwell-time des Quadrupols für die jeweils bestimmte Masse betrug 10,24 ms (Hinners et al., 1998). Zur Kontrolle der externen Reproduzierbarkeit und der Gerätedrift wurden in jedem Analysenlauf mehrere 1:1000 verdünnte Aufschlusslösung des NIST SRM 1400 animal bone ash Standards mitgemessen (Hinners et al., 1998). Die Reproduzierbarkeit des NIST SRM 1400 Tierknochenstandards für die SEE-Messungen lag für alle zertifizierten SEE bei $\leq 10\%$, nur für Er, Tm und Yb ergaben sich Abweichungen $> 10\%$. Die Nachweisgrenze für die SEE liegt bei ~ 50 ppb in Knochen bzw. bei $\sim 0,05$ ppb in der 1:1000 verdünnten Aufschlusslösung (Tab. VI. 3).

4.2.9 Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time-Of-Flight Massenspektrometrie (LA-ICP-TOFMS)

Die 15 Seltenen Erdelemente Lanthan bis Lutetium als wichtige Diageneseindikatoren kommen in den meisten fossilen Knochen in geringen Konzentrationen im ppm bis 100er ppm Bereich vor, was meist unter der Nachweisgrenze der EMPA von ca. 200 ppm liegt. Um von den SEE und anderen diagenetisch relevanten Spurenelementen im ppm Konzentrationsbereich (wie z. B. Uran) *in situ* Messungen der Elementkonzentration zu erhalten, wurden Analysen mit Laser ICP-TOFMS an ausgewählten Knochendünnschliffen vorgenommen. Die Messungen wurden an einem LA-ICP-TOFMS-Gerätekomples mit einem Argon-Fluorid Excimer Laser COMPex™ 110 mit ($\lambda = 193 \text{ nm}$) von Lambda Physik® in Kombination mit der Optischen Bank GeoLas 100 Q von MicroLas Lasersystem zur Materialablation von der Probenoberfläche in der Abteilung für Geochemie des Zentrums für Geowissenschaften der Universität Göttingen durchgeführt. Die Elementkonzentration im ablatierten Probenmaterial wurde mit einem Inductively Coupled Plasma Time-Of-Flight Massenspektrometer (ICP-TOFMS) vom Typ LECO Renaissance™ gemessen (Simon et al., 1997). Da die Elemente hinsichtlich ihrer radialen Konzentrationsgradienten im Kompaktaquerschnitt mit den Ergebnissen der EPMA kombiniert interpretiert werden sollten, wurden die Messpunkte für die LA-ICP-TOFMS-Analysen innerhalb der mit EMPA zu analysierenden Areale festgelegt. Die Messpunkte für die Laserablation wurden über ein Lichtmikroskop via CCD-Kamera unter Vermeidung poröser bzw. rissiger Knochenbereiche ausgewählt. Vor jeder eigentlichen Probenablation wurden mit zwei Laserpulsen von der Probenoberfläche sowohl die Kohlebedampfungsschicht (Kapitel 4.2.6.1) als auch mögliche Materialauflagerungen vorangegangener Ablationen abgetragen. Die Ablationsdauer für die anschließende Elementanalyse betrug 10 s. Bei einer Laserpulsfrequenz von 5 Hz resultierten pro Messpunkt 50 Laserpulse mit jeweils $\sim 1 \mu\text{m}$ Materialablation, so dass im Laufe einer Messung die Ablation einer Materialschicht von $50 \mu\text{m}$ vom Knochendünnschliff erfolgte. Für die geräteseitige Analyseoptimierung, -kalibrierung und -kontrolle wurde jeweils vor und nach 10 Probemessungen mehrfach der NIST-Silikatglas-Standard SRM 610 gemessen. Die Nachweisgrenze des LA-ICP-TOFMS liegt dabei bei $\sim 1 \text{ ppm}$. Die quantitative Auswertung der Elementkonzentrationen wurde nur für die fragestellungsrelevanten Elemente der SEE und U durchgeführt. Infolge des variierenden Materialabtrags durch den Laser am jeweiligen Ablationsort ist methodenbedingt keine direkte Konzentrationsberechnung möglich. Die Berechnung erfolgte daher über Konzentrations- bzw. Intensitätsverhältnisse des unbekanntes Elementes zu einem internen Standardelement bekannter Konzentration in Probe und Standard. Als internes Standardelement für die Berechnung der Spurenelementkonzentrationen wurde das Knochenmatrixelement Calcium mit einer Konzentration von 380.000 ppm angenommen (siehe Tabelle 1). Aus den gemessenen Intensitäten des gesuchten Spurenelements und des Calciums in der Probe sowie im SRM 610 Glas-Standard mit bekannten Elementkonzentrationen wurde die Elementkonzentration des gesuchten Spurenelementes in der Probe berechnet. Die Berechnung der Elementkonzentration erfolgte extern aus den gemessenen Intensitäten (counts per second) nach folgender Formel:

$$(1) \quad c_{\text{EL Probe}} = \left[\frac{(\text{cps}_{\text{EL}}/\text{cps}_{\text{Ca}})_{\text{Probe}}}{(\text{cps}_{\text{EL}}/\text{cps}_{\text{Ca}})_{\text{Std}}} \right] \times (c_{\text{EL}}/c_{\text{Ca}})_{\text{Std}} \times c_{\text{Ca Probe}}$$

c = Konzentration, cps = counts per second, Intensität des Messsignals, EL = gesuchtes Element, Std = SRM 610 Standard.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Knochenhistologie

Die makroskopische Erhaltung von Knochen kann gut sein, obwohl ihre Histologie komplett zerstört ist (Hanson & Bukistra, 1987). Untersuchungen der Knochenhistologie haben sich bisher überwiegend auf archäologisches Knochenmaterial des Menschen beschränkt (Garland, 1987; 1989; Hackett, 1981; Marchifava et al., 1974; Bell, 1990; Greenlee, 1996) und nur wenige Arbeiten haben paläontologische Knochen untersucht (Pfretzschner, 2000a, c; Trueman & Martill, 2002). Um die histologische Erhaltung von paläontologischen Knochen aus verschiedenen terrestrischen und marinen Diagenesemilieus zu untersuchen, wurden von 75 fossilen Knochen und 5 rezenten Vergleichsknochen, die auch geochemisch analysiert wurden, Dünnschliffe angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht.

Generell lässt sich feststellen, dass die Erhaltung der Knochenhistologie unabhängig vom Alter der Knochenproben in über 90 % der untersuchten Knochen unabhängig vom diagenetischen Milieu gut ist. Histologische Strukturen wie Osteone, Haver'sche Kanäle und Osteozytenlakunen sind fast immer erkennbar, Canaliculi noch in manchen Knochen. Nur eine miozäne Seekuhrippe zeigt eine komplette Zerstörung der Knochenhistologie bedingt durch eine intensive, pervasive Umkristallisation des Knochens bei äußerer Formbeibehaltung zu einem sekundären Apatit ohne primäre Internstrukturen (Abb. 33a). Wenn sich eine Zerstörungen der Knochenhistologie durch Bioerosion, diagenetische Umkristallisation des Knochenapatits oder Ersatz durch sekundäre diagenetische Minerale zeigt, dann ist diese überwiegend auf die Randbereiche (1000-2000 µm) der Knochen beschränkt (Abb. 28; 29; TAFEL I) oder entlang von Fluidwegsamkeiten wie den Haver'schen Kanälen ausgebildet (Abb. 30). Die einzigen Spuren von mikrobieller Bioerosion wurden in Säugerknochen aus marinen Sedimenten beobachtet. Im Randbereich von meerwasserexponierten Seekuh- und Robbenknochen sowie in einem Wollnashornknochen aus der Nordsee fanden sich Bohrkanäle, die durch mikrobielle Aktivität von Algen und/oder Pilzen hervorgerufen wurden (Abb. 32a-f).

Im Vergleich zu bodengelagerten archäologischen Knochen, die häufig eine starke Zerstörung der Knochenhistologie durch mikrobielle Aktivität von Pilzen und Bakterien und daraus resultierende Bohrkanäle, Tunnel und Umbauprozesse zeigen (Hedges et al., 1995; Hackett, 1981; Piepenbrink, 1986; 1989; Jackes et al., 2001), weisen fossile paläontologische Knochen überwiegend eine gute histologische Erhaltung auf (Trueman & Martill, 2002). Trueman & Martill (2002) folgern daraus, dass bei den fossil überlieferten Knochen keine mikrobielle Abbauaktivität der Kollagenphase stattgefunden hat oder früh in der Diagenese gestoppt haben muss. Daher findet sich keine bimodale Verteilung der histologischen Erhaltung wie in archäologischen Knochen (Hedges et al., 1995), sondern es scheint so zu sein, dass histologisch stark alterierte Knochen keinen Eingang in die fossile Überlieferung finden (Trueman & Martill, 2002). Dies wird auch durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Der äußere Randbereich fossiler Knochen, der in am stärksten im Kontakt mit Sediment und diagenetischem Fluid steht, zeigt oft makro- und mikroskopisch die größten diagenetischen Veränderungen (Abb. 28; 29). Fossile Knochen besitzen häufig randlich Eisenoxid/hydroxid- bzw. Pyritbeläge oder Einlagerungen solcher eisenhaltiger Minerale, die eine Braun- bzw. Schwarzfärbung bewirken (Abb. 27). Auch Einlagerungen feiner Sedimentpartikel und von organischen Substanzen wie Huminsäuren können auftreten (Collins et al., 1995; Klinken & Hedges, 1995; Stephan, 1997).



Abb. 27 Foto diverser fossiler Knochen(-fragmente) terrestrischer und mariner Säugetiere aus neogenen Ablagerungen im Vergleich zu einem frischen Rentierknochen noch mit anhaftenden Geweberesten (oben, quer). Dabei handelt es sich von links nach rechts um Knochen von: Wal (Miozän, Nordsee), Seekuh, mit Anlösungserscheinungen (Oligozän, Mainzer Becken), Pferd (Miozän, Florida), Pferd (Pleistozän, Nordsee), Pferd (Pleistozän, Leisey Shell Pit, Florida), Bison (Pleistozän, Nordsee), Riesenhirsch (Pleistozän, Nordsee), Pferd mit durch Salzsprengung abgeplatzter äußerer Rinde (Nordsee), Pferd (Holozän, Sibirien).

Durch die primär randliche Einwirkung der mechanischen, chemischen und mikrobiellen Korrosions- und Diageneseprozesse im Sediment, kommt es oft zur Ausbildung einer strukturellen und/oder chemischen Zonierung in fossilen Knochen (Abb. 28). Die randliche diagenetische Alteration resultiert insbesondere in quartären noch in der Fossilisation begriffenen Knochen in Elementgradienten (Kapitel 5.8.2), die oft eine randliche Anreicherung und über den Knochenquerschnitt oft einen typisch U-förmigen Verlauf zeigen (Abb. 93). Diese Gradienten in der Elementzusammensetzung können z. T. fixiert werden und im Laufe der weiteren Diagenese sogar über Millionen von Jahren erhalten bleiben (Kapitel 5.7.3, Abb. 94).

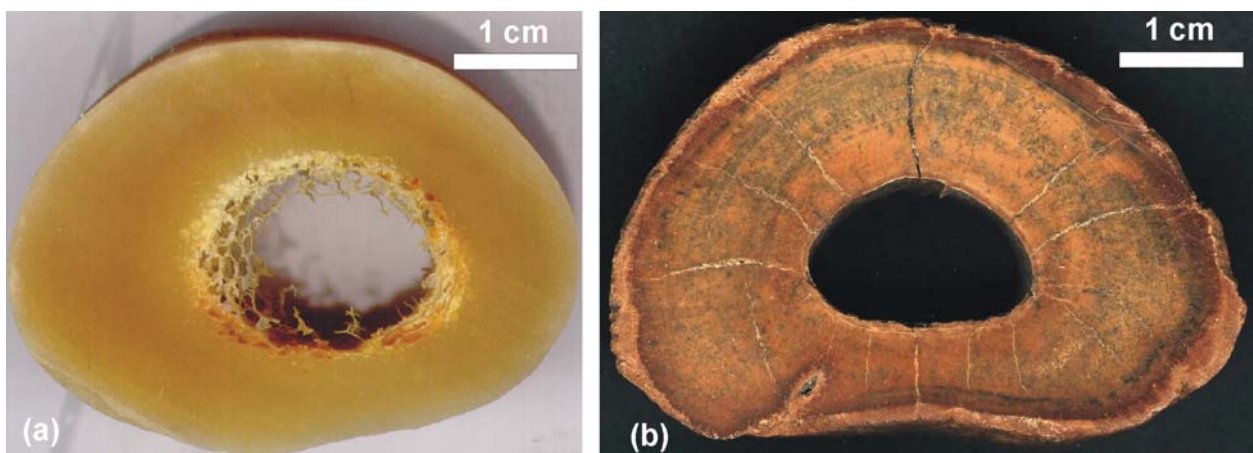


Abb. 28 (a) Querschnitt durch einen rezenten, abgekochten Pferdeknochen (K EQ 56) mit Resten von Spongiosa in der Markhöhle. (b) Querschnitt eines zonierten spätpleistozänen Bisonknochens (FK BI RS 1) mit radialen diagenetischen Rissen. Der hellbraune Außenrand weist eine kreidige Konsistenz auf und das Kollagen ist hier weitgehend abgebaut (Abb. 47) Darauf folgt ein dunkelbrauner Übergangssaum zur kollagenhaltigen Kompakta, deren grauefärbte Bereiche in den Makroporen großenteils mit Pyrit gefüllt sind (Abb. 59).

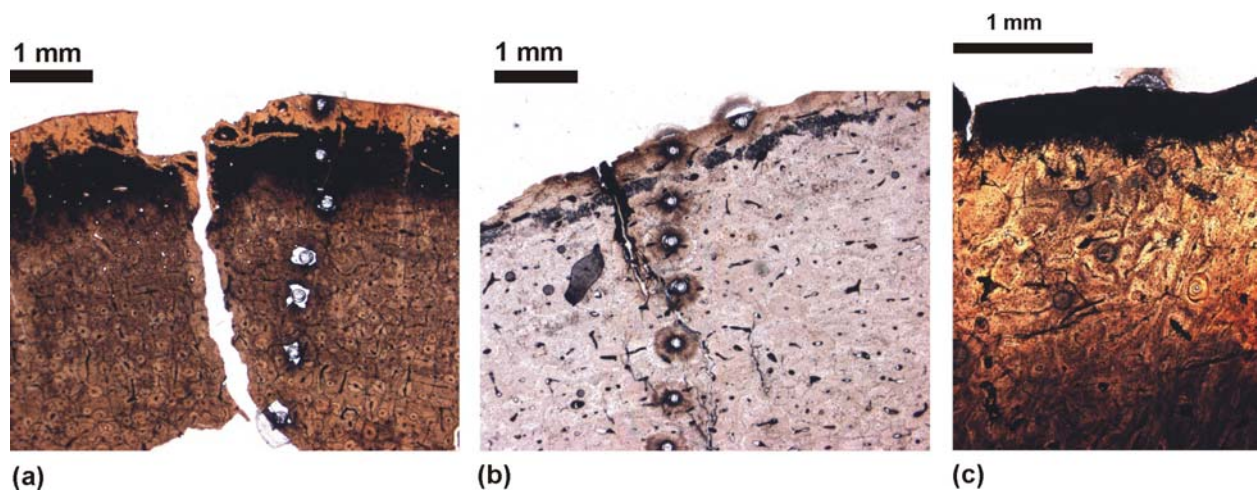


Abb. 29 Dünnschliff-Aufnahmen der Randbereiche fossiler Knochen mariner und terrestrischer Großsäuger. Die Löcher mit einem Hof herum sind Krater der Laser-ICP-MS-Analysen. **(a)** Spätpleistozäner Pferdeknöchel aus den Rheinschottern mit umkristallisierter hellbrauner Randzone und einer im Durchlicht opak scheinenden, vermutlich mit Huminsäuren angereicherten Übergangszone zur kollagenhaltigen kompakten **(b)** Spätpleistozäner Mammutknöchel aus der Nordsee mit stark pyritisierter Übergangszone (Abb. 57) zur kollagenhaltigen kompakten **(c)** Oligozäne Seekuhrippe aus dem Mainzer Becken, deren Randzone sehr stark durch mikrobielle Bohrkanäle, vermutlich von Algen verursacht, durchzogen ist.

Außer im Randbereich kann es im Knochen auch entlang der Makroporen, insbesondere den einige 10er μm im Durchmesser messenden Haver'schen Kanälen, zu diagenetischen Alterationsprozessen und zur Bildung sekundärer Mineralphasen kommen (Abb. 31; TAFEL III). Die Haver'schen Kanäle fungieren im Knochengewebe, das ansonsten eine geringe Diffusivität aufweist (Pfretzschner, 2000a+c), als Fluidwegsamkeiten.

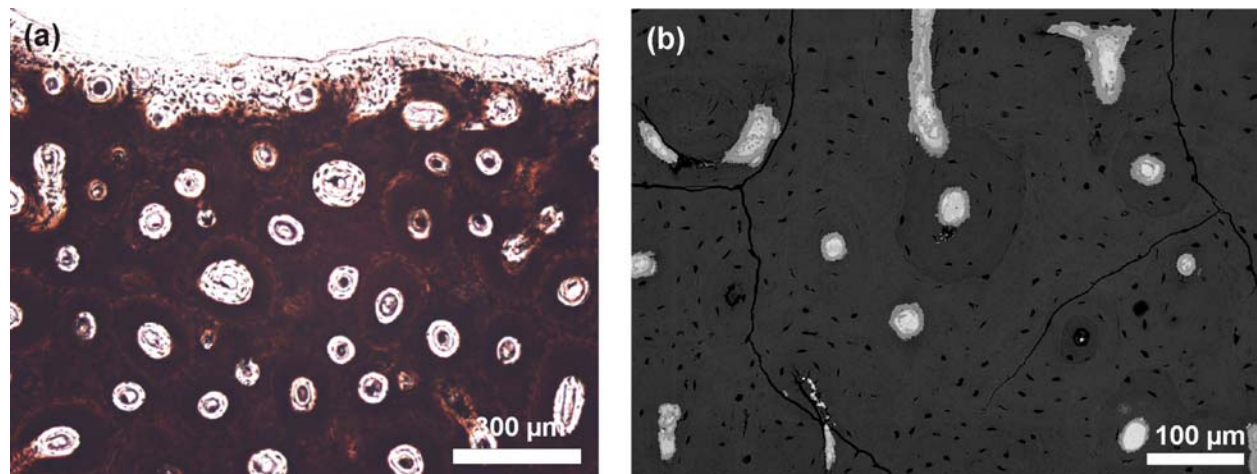


Abb. 30 **(a)** Mittelmiozäner Pferdeknöchel (FK EQ AG 3) aus marinen Ablagerungen Floridas der randlich und konzentrisch um die Osteone eine diagenetische Alteration und Umkristallisation zu einem klaren Apatit mit erkennbaren Osteozytenlakunen zeigt, während der restliche Knochen dunkelbraun, nahezu opak ist. **(b)** Spätpleistozäner Bisonknöchel (FK BI RS 1) aus den Rheinschottern, dessen Haver'sche Kanäle im kollagenführenden zentralen Bereich der kompakten mit Pyrit gefüllt sind. Die Pyritfüllungen sind jeweils zoniert in einen Kern aus 100 % Pyrit, die den tatsächlichen Hohlraum des Haver'schen Kanals nachzeichnet und eine Randzone die auch Apatit enthält (Abb. 59). Der Pyrit hat hier den Knochen verdrängt (Replacement).

Durch die externe Ionenzufuhr in der Früh- und/oder Spätdiagenese kann es zur Abscheidung vielfältiger diagenetischer Mineralphasen wie Pyrit, Glaukonit, Calcit, Pyrolusit, Calcedon, Fe-Hydroxiden u.a. und auch sekundärem Apatit kommen (Pfretzschner, 2000b+c; Parker & Toots, 1970; 1974). Diese Minerale treten meistens als Hohlraumfüllungen in primären histologischen

Knochenhohlräumen wie Haver'schen Kanälen, Osteozytenlakunen oder Canaliculi auf (TAFEL III) oder in sekundären diagenetischen Rissen (Abb. 31b; 33b). Es kann aber auch zur lokalen Auflösung des Knochenapatits und zu einem sogenannten Replacement kommen (Pfretzschner, 2000a+b) durch welches die Histologie des Knochens zerstört werden kann (Abb. 33c; 59). Pyrit wird in aquatischen Diagenesemilieus durch Sulfid-Fällung häufig schon sehr früh in der Diagenese in Knochen abgeschieden, wenn noch Kollagen vorhanden ist (Pfretzschner, 2000a, Abb. 59). Die meisten anderen Mineralphasen werden eher spätdiagenetisch in die Knochenhohlräume und Risse eingelagert (Pfretzschner, 2000c).

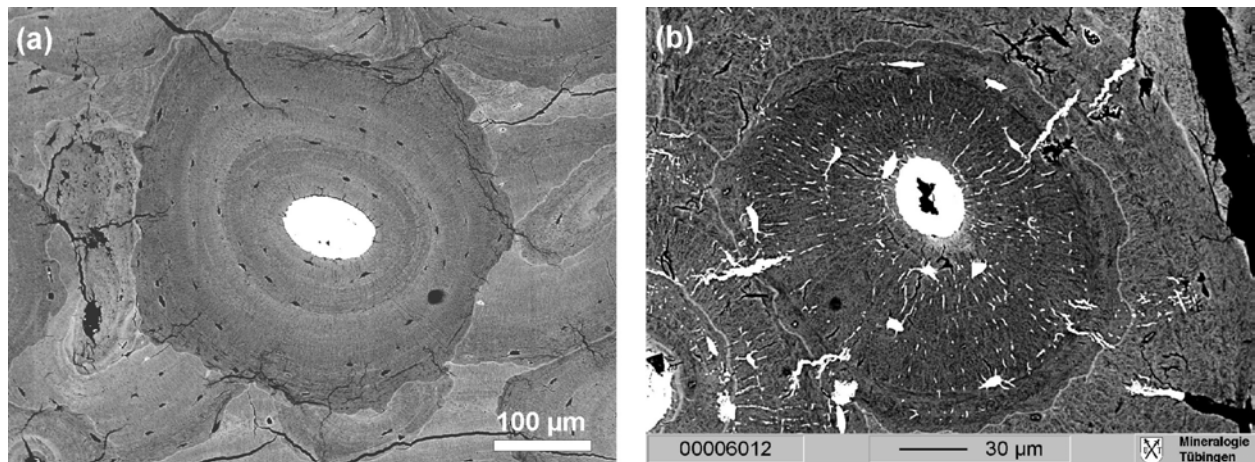


Abb. 31 (a) Großes sekundäres Osteon in einem spätpleistozäner Mammutknochen (FK MA NS 6) aus der Nordsee mit pyritgefülltem Haver'schen Kanal und gut erhaltener Histologie. (b) Sekundäres Osteon im Bereich der stark pyritisierten Übergangszone (Abb. 57) eines Wollnashornknochens (FK RH NS 3) aus der Nordsee. Der Haver'sche Kanal, die Osteozytenlakunen und die Canaliculi sind vollständig mit Pyrit ausgefüllt, ebenso wie die radialen diagenetische Risse, welche die gut erkennbare Kittlinie durchschlagen.

Für das lichtmikroskopisch untersuchte paläontologische Skelettmaterial aus aquatischen und terrestrischen Diagenesemilieus lässt sich generell feststellen, dass kaum Spuren von mikrobieller Bioerosion gefunden wurden, was in Einklang mit den Ergebnissen von Trueman & Martill (2002) steht. Alle beobachteten mikrobiellen Bohrkanäle fanden sich in Knochen aus marinen Ablagerungen (Abb. 32). Auch der einzige Knochen mit komplett durch diagenetische Umkristallisation zerstörter Knochenhistologie, eine tertiäre Seekuhrippe, stammt aus marinen Ablagerungen, den miozänen Grünsanden Antwerpens (Abb. 32c). Trotz starker Zunahme der Apatitkristallinität und Umkristallisation des biogenen Knochenapatits (Kapitel 5.2) im Laufe der Fossilisation findet sich nur in wenigen präholozänen Knochen eine starke diagenetische Veränderung der Knochenhistologie. Die Umkristallisationsprozesse über Auflösung und Wiederausfällung und/oder Rekristallisation durch Kristallitwachstum müssen daher in den meisten Fällen unter Strukturbeibehaltung im sub- μm Bereich abgelaufen sein. Dafür spricht die Erhaltung primärer Knochenstrukturen wie Osteozytenlakunen ($\text{\O} 2\text{-}5 \mu\text{m}$) und Canaliculi ($\text{\O} 1 \mu\text{m}$) oder auch die Erhaltung primärer Apatitkristallitorientierung, wie sie in fossilen Dinosaurierknochen beobachtet wurden (Zocco & Schwartz, 1994; Hubert et al., 1996).

Die Knochenhistologie stellt daher keinen guten Indikator für eine diagenetische Veränderung dar, weil auch trotz Erhaltung feinhistologischer Strukturen die primäre chemische Zusammensetzung durch die diagenetische Umkristallisation des Knochens zu Karbonat-Fluorapatit partiell oder komplett alteriert sein kann (Kapitel 5.8). Wenn es allerdings zu einer deutlichen Veränderung der Knochenhistologie gekommen ist, zeugt dies von einer besonders intensiven diagenetischen Alteration (Abb. 33a-d) und diese Knochen sollten zur Ableitung primärer chemischer Zusammensetzung nicht herangezogen werden.

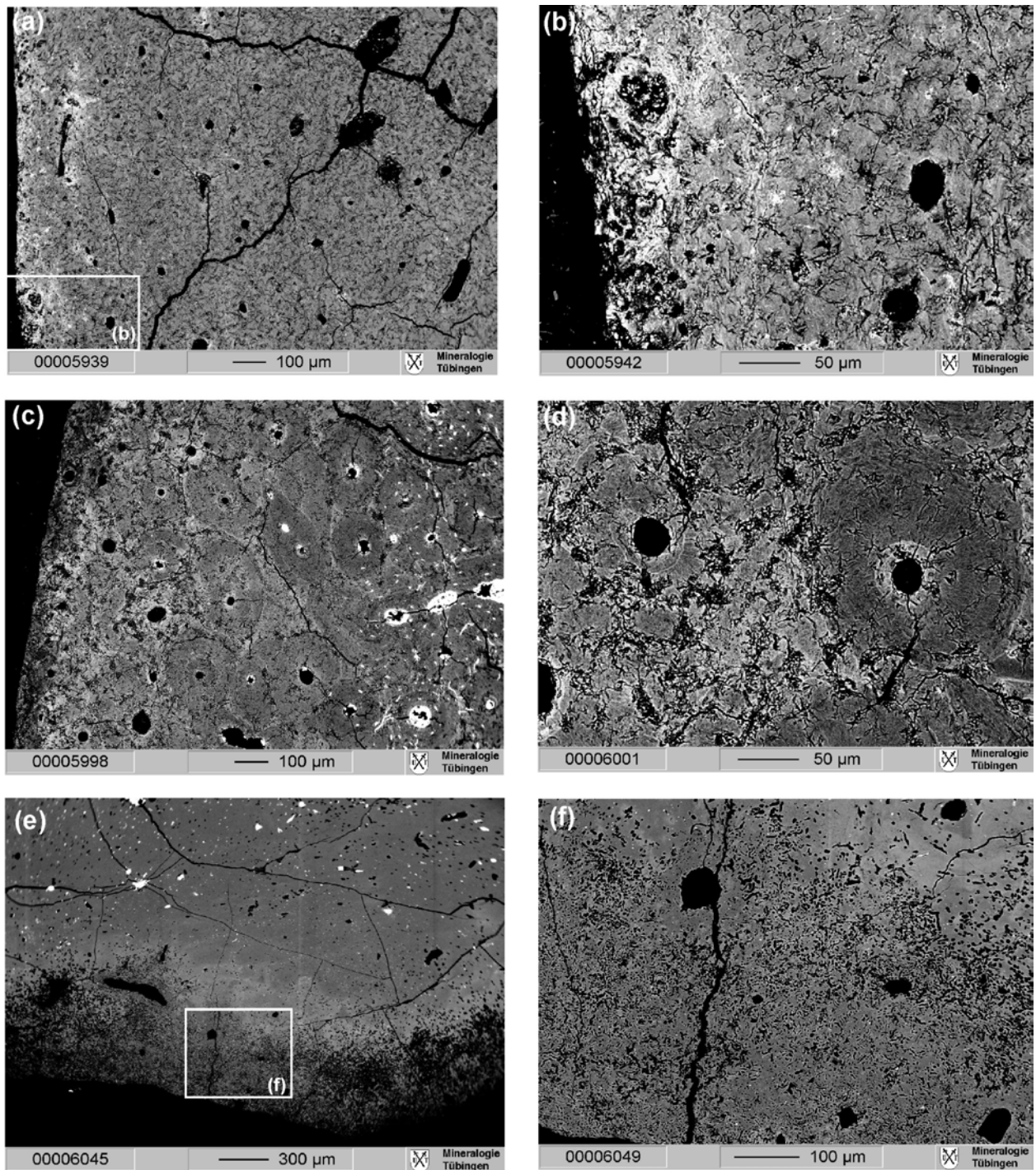


Abb. 32 Rückstreuelektronenbilder von bioerosiv zerstörter Knochenhistologie in Randbereichen fossiler Säugetierknochen aus marinen Ablagerungen. **(a)** Randzone eines pleistozänen Robbenknochens (FK PH NS 1) aus der Nordsee, 45000 BP (Post, mündl. Mitt. 2000) mit Spuren starker Bioerosion in der gesamten Kompakta. **(b)** Detailausschnitt aus (a) mit mehreren Osteonen die durch annähernd sternförmige Nester von bioerosiven Tunneln durchsetzt sind. Auch treten einzelne quergeschnittene Bohrkanäle (\varnothing 7 μ m) auf **(c)** Randzone eines spätpleistozänen Wollnashornknochens (FK RH NS 3) aus der Nordsee mit Spuren starker Bioerosion in den äußeren 500-1000 μ m. Darauf folgt eine stark pyritisierte Übergangszone zur noch kollagenhaltigen zentralen Kompakta (Abb. 57) mit pyritgefüllten Haver'schen Kanälen und Osteozytenlakunen. **(d)** Detailbild der bioerosiv zerstörten Randzone des Wollnashornknochens. Der linke Bildbereich zeigt ein höheres Elektronenrückstreuverhalten und intensivere Spuren von Bioerosion, morphologisch identisch zu denen des Robbenknochens in (b). Das Osteon in der rechten Bildhälfte mit niedrigerem Elektronenrückstreuverhalten weist weniger Spuren von Bioerosion auf. Es zeigt sich aber im Bereich des Haver'schen Kanals ein Hof höheren Elektronenrückstreuverhaltens, der eine diagenetische Alteration ausgehend vom Kanal anzeigt **(e)** Randbereich einer oligozänen stark von Bohrkanälen durchzogenen Seekuhrippe (FK SI MB 1) aus dem Mainzer Becken. **(f)** Detailbild der Bohrkanäle im Randbereich der Seekuhrippe, die vermutlich durch Algen hervorgerufen wurden.

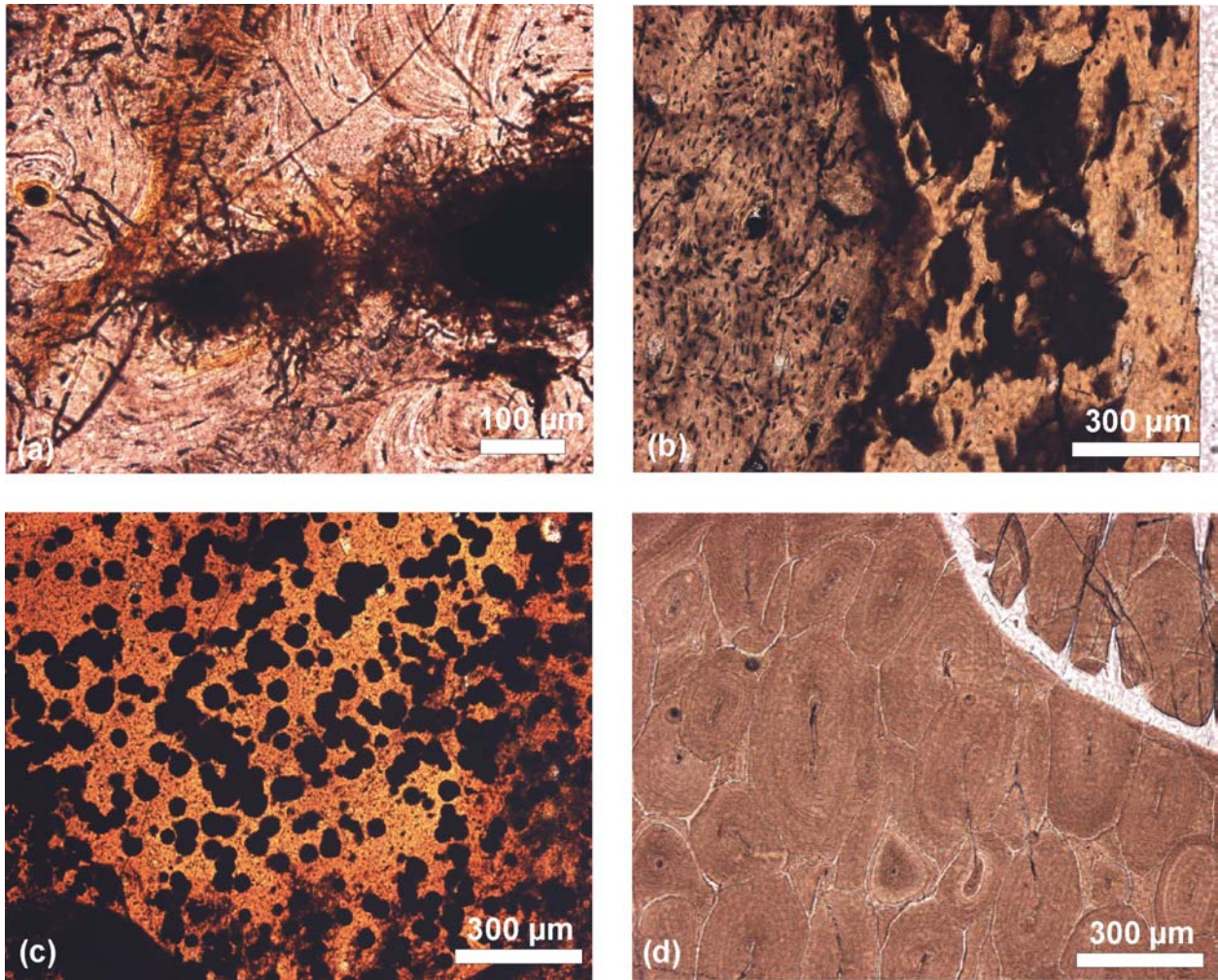


Abb. 33 Mikroskopische Dünnschliffaufnahmen von diagenetisch zerstörter Knochenhistologie **(a)** Detailbild einer miozänen Seekuhrippe aus der alpinen Molasse mit einem dichten fädigen Netz aus Bohrkanälen **(b)** Randzone eines spätpleistozänen Wollnashornknochens (FK RH RS 1) aus den Rheinschottern mit einer diagenetisch umkristallisierten Randzone deren Feinhistologie dabei zerstört wurde. Osteozytenlakunen sind nicht mehr erkennbar, nur noch einzelne Haver'sche Kanäle. Außerdem ist es zur Einlagerung opak erscheinender Substanzen gekommen. Nach der scharfen Grenze zum noch kollagenhaltigen nicht umkristallisierten zentralen Bereich der Kompakta ist die Knochenhistologie noch intakt. **(c)** Miozäne Seekuhrippe (FK SI BE 1) aus Steendorp in Belgien mit einer pervasiv komplett zerstörten Knochenhistologie und zahlreichen diagenetischen Pyritframboiden. Dies ist der einzige von über 75 untersuchten Knochendünnschliffen, die eine völlige Zerstörung der Knochenhistologie zeigte **(d)** Detailbild eines kretazischen Dinosaurierknochens (FK DI FR 1) aus den Pyrenäen in Frankreich. Die Struktur des Haver'schen Knochens mit sekundären Osteonen ist noch erhalten aber die Osteozytenlakunen sind nicht mehr erkennbar und mit Apatit mineralisiert. Auch die Haver'schen Kanäle sind verfüllt. Ein spätdiagenetisch gebildeter und mit Calcit mineralisierter Riss durchzieht den Knochen in der rechten oberen Bildecke.

5.2 Apatitkristallinität

Primär existieren große Unterschiede in der Kristallitgröße und damit der Apatitkristallinität zwischen Knochen, Dentin und Zahnschmelz (Abb. 34). Die Kristallitgröße bestimmt entscheidend die thermodynamische Stabilität des Apatits und beeinflusst damit die Intensität der diagenetischen Alteration (Kapitel 2.5). Entsprechend kristallisiert der Zahnschmelz kaum um (Abb. 40) und erhält am besten seine Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung, während die mikrokristallinen Apatitkristallite in Knochen und Dentin im Verlauf der Diagenese eine deutliche Umkristallisation und Zunahme der Apatitkristallinität erfahren (Abb. 38). Die Umkristallisation kann schon sehr früh in der Diagenese erfolgen (Abb. 35) und ist dabei an den Verlust der organischen Kollagenmatrix gekoppelt, der Porenraum für die Umkristallisation des HAP schafft (Kapitel 2.5). Der HAP kristallisiert dabei zu einem Karbonat-Fluorapatit (Frankolit) um, der im sedimentären Milieu stabil ist (Kapitel 2.5)

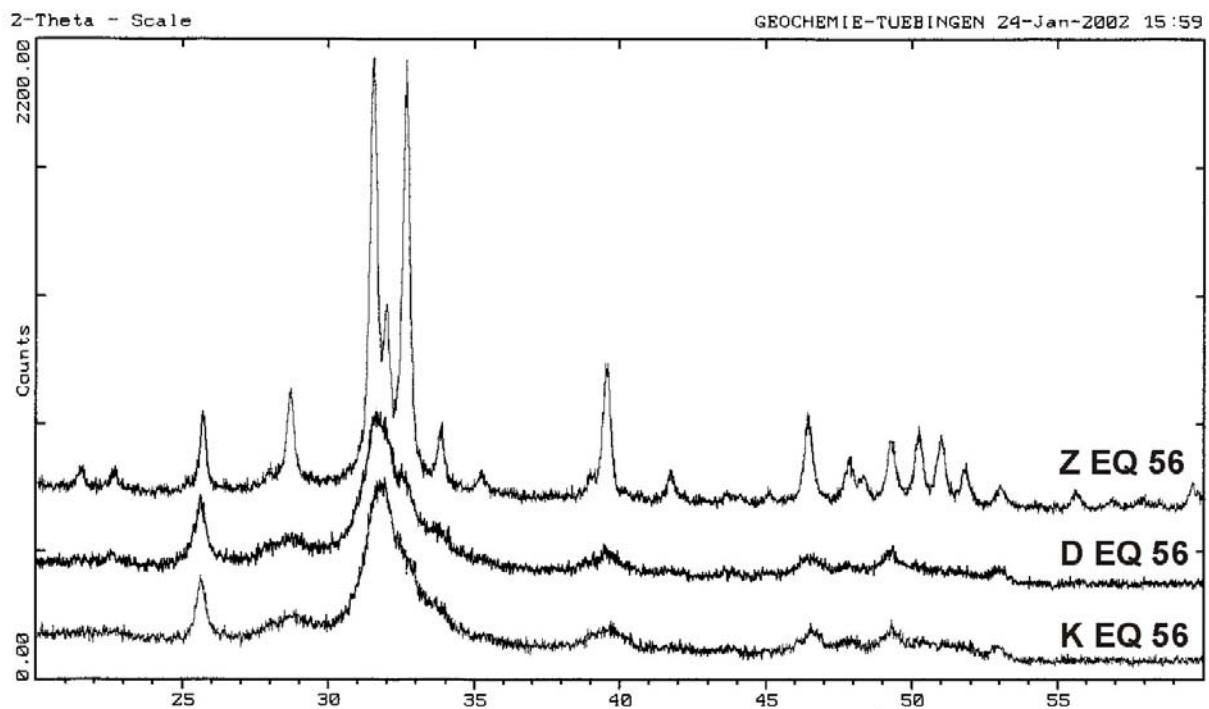


Abb. 34 Pulverdiffraktometerdiagramm der Röntgendiffraktometeranalyse von Zahnschmelz (Z EQ 56), Dentin (D EQ 56) und Knochen (K EQ 56) von einem rezenten Pferd. Der mikrokristalline Apatit von Knochen und Dentin zeigt jeweils breite unscharfe HAP-Reflexe. Die großen, gut kristallinen Apatitkristallite des Zahnschmelzes zeigen hingegen scharfe Reflexe hoher Intensität.

Bodengelagerte archäologische Menschenknochen eines alemannischen Gräberfeldes (6 bis 8 Jh. AD) bei Kirchheim am Ries (Kapitel 3.4.1.1), zeigen in den histologisch schlecht erhaltenen Knochen mit geringem Kollagengehalt von < 25% eine Zunahme der Apatitkristallinität (Abb. 35a, c). Die Hauptreflexe des HAP (211), (300), (202) sind nicht mehr wie bei den histologisch gut erhaltenen Knochen mit hohem Kollagengehalt als ein verwaschener großer Röntgenreflex ausgebildet, sondern es zeigen sich schon drei differenzierbare einzelne Röntgenreflexe (Abb. 35a, c).

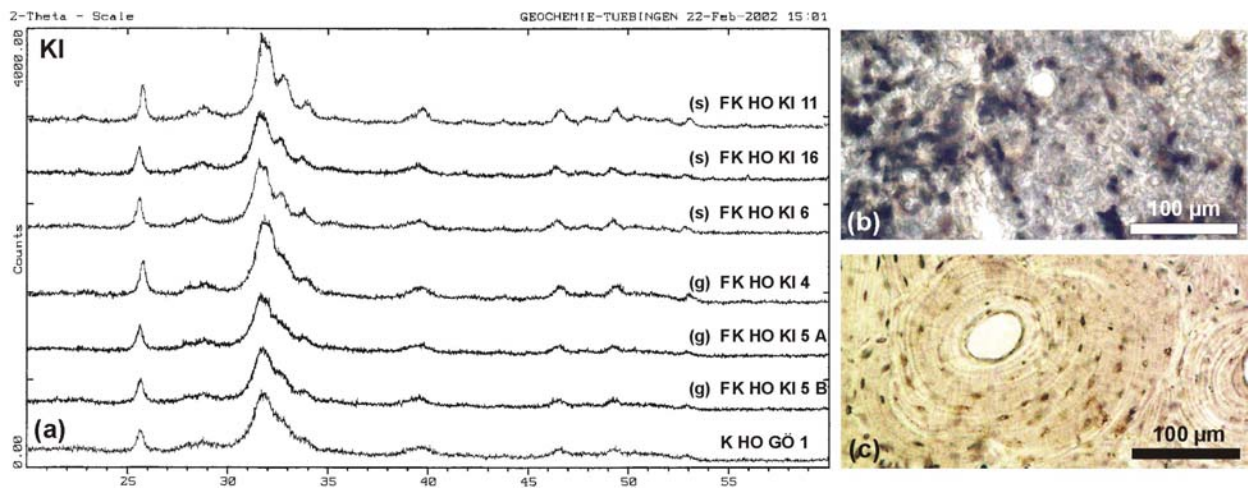


Abb. 35 (a) Pulverdiffraktometerdiagramme von unterschiedlich gut erhaltenen menschlichen Femurknochen eines alemannischen Gräberfeldes bei Kirchheim am Ries: (s) = schlechte Erhaltung der Knochenhistologie (g) = gute Erhaltung der Knochenhistologie. Ansprache der Knochenhistologie nach Fabig (2002). Die histologisch gut erhaltenen Knochen zeigen noch keine Zunahme der Kristallinität. Sie zeigen ebenso breite und verwaschene Peaks wie der HAP eines rezenten Menschenknochens (K HO GÖ 1). Die histologisch schlecht erhaltenen Knochenproben zeigen eine Aufsteilung der Röntgenreflexe und etwas höhere Intensitäten, sowie eine erkennbare Differenzierung der drei Hauptapatitreflexe (b) Dünnschliffaufnahme eines Knochens mit schlechter Erhaltung der Histologie aus Fabig (2002). Durch mikrobielle Aktivität während der Bodenlagerung ist hier die originale Knocheninterstruktur weitgehend zerstört worden. (c) Dünnschliffaufnahme eines Knochens mit guter Erhaltung der Histologie aus Fabig (2002). Die Knochenhistologie ist hier noch sehr gut erhalten und die Osteone sind noch mit allen primären Strukturen wie Osteozytenlakunen, Knochenlamellen und einem Haver'schen Kanal zu erkennen.

Auch innerhalb eines Knochens mit verschieden stark diagenetisch alterierten Zonen zeigen sich Unterschiede in der Apatitkristallinität (Abb. 36a). Der pleistozäne Höhlenbärenknochen (FK UR OH 11) aus der Ochsenhalthöhle im alpinen Muschelkalk hat im Inneren noch einen Kollagengehalt von 75 % während die äußere Rinde nur noch < 3% Kollagen enthält (Tab. II. 6). Im Bereich der äußeren Zone mit Kollagenverlust hat eine deutliche Umkristallisation des HAP stattgefunden, die sich in einer Zunahme der Reflexintensität und einer beginnenden Differenzierung der Hauptapatitreflexe äußert (Abb. 36a). Durch den Kollagenverlust und die Umkristallisation ist randlich der Mineralgehalt angestiegen (Abb. 36b) und infolge dessen haben sich auch die Spurenelementkonzentrationen von F, Zn, SEE und U z. T. deutlich erhöht (Kapitel 5.8.2).

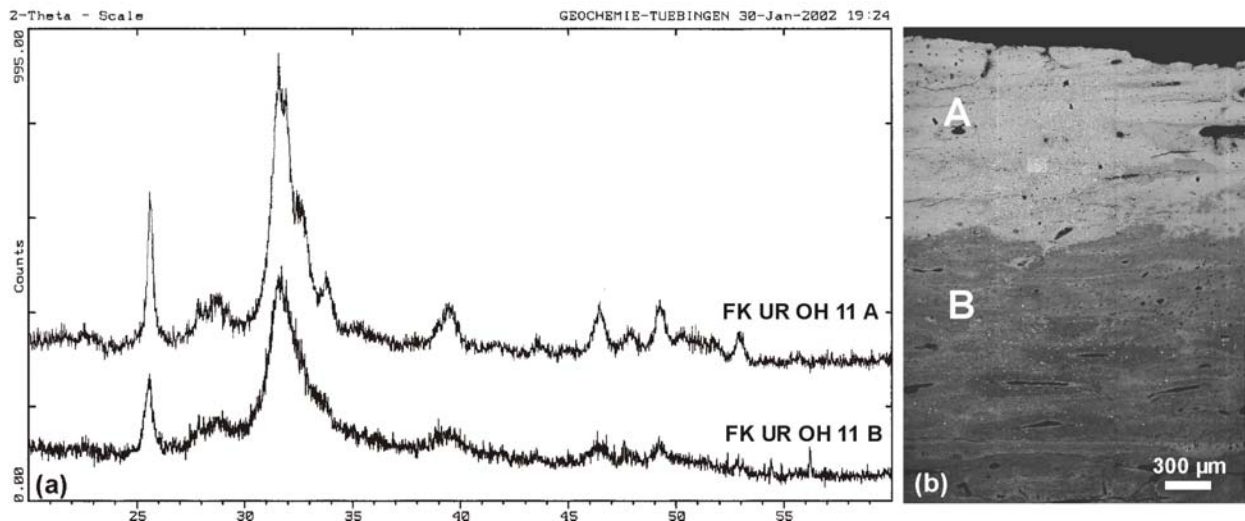


Abb. 36 (a) Pulverdiffraktometerdiagramm eines zonierten spätpleistozänen Höhlenbärenknochens (FK UR OH 11) aus der Ochsenhalt Höhle. A = äußerer Randbereich des Knochens mit deutlich abgebautem Kollagengehalt, B = zentrale Knochenkompakta mit hohem Kollagengehalt. (b) Rückstreuungsbild des Randbereiches des untersuchten Höhlenbärenknochens. Es zeigt eine klare Zonierung in einen Randbereich A mit deutlich höherem Elektronenrückstreuverhalten als der noch stark kollagenhaltige zentrale Bereich B, der sich nach einer scharfen Grenze anschließt.

Der Abbau der Kollagenphase muss aber nicht sofort mit einer Umkristallisation des HAP einhergehen, wie das Beispiel der zonierten spätpleistozänen Knochen aus den Rheinschottern zeigt. Obwohl auch hier randlich schon das Kollagen zu ~90% abgebaut worden ist, zeigt sich noch keine signifikante Erhöhung der Apatitkristallinität (Abb. 37a). Das gleiche gilt auch für einen Mammutknochen (FK MA LB 1) aus den Asphaltgruben der La Brea Tar Pits, dessen Kollagenmatrix in dem asphaltartigen Sedimenten durch bakterielle Aktivität weitgehend abgebaut wurde. Dieser Knochen zeigt noch ein ähnliches Röntgendiffraktogramm wie ein rezenter Knochen und damit noch keine signifikante Umkristallisation. Das wird auch durch den niedrigen SEE-Gehalt von 0,9 ppm bestätigt, welcher nur um den Faktor 3 gegenüber rezenten Knochen erhöht ist. Weiterhin zeigt das Spurenelementmuster, bis auf die Elemente Fe, Mn noch keine starke diagenetische An- oder Abreicherung der Elementkonzentrationen gegenüber der mittleren Zusammensetzung von rezenten Knochen (Abb. 113a).

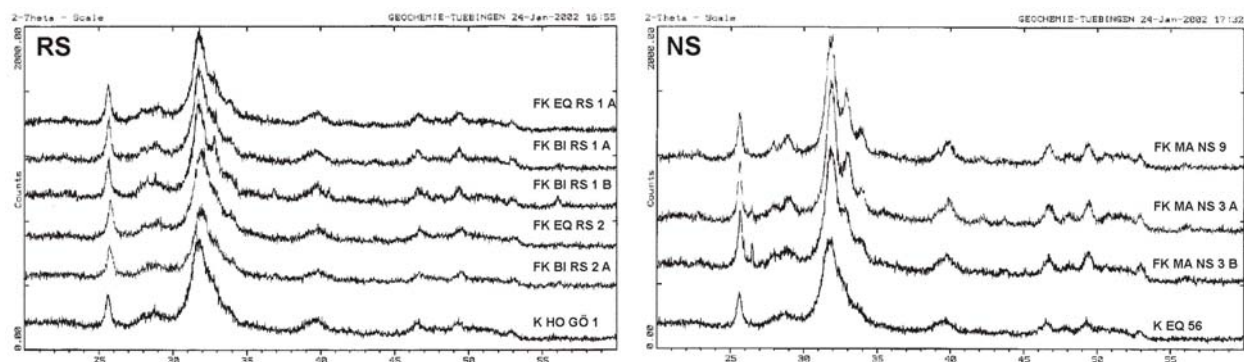


Abb. 37 (a) Pulverdiffraktometerdiagramme zonierter spätpleistozäner Großsäugerknochen aus den Rheinschottern (RS) im Vergleich zu einem rezenten Menschenknochen (K HO GÖ 1). (b) Pulverdiffraktometerdiagramme zonierter spätpleistozäner Großsäugerknochen aus der Nordsee (NS) im Vergleich zu einem rezenten Pferdeknochen (K EQ 56). A = äußerer Randbereich des Knochens mit deutlich abgebautem Kollagengehalt, B = zentrale Knochenkompakta mit hohem Kollagengehalt.

Im marinen Milieu kann es anscheinend auch trotz nur geringem Kollagenverlust zu einer Zunahme der Kristallinität des HAP kommen (Abb. 37b). Der frühpleistozäne Mammutknochen

(FK MA NS 9), der sein Kollagen zu < 95% verloren hat, zeigt eine starke Umkristallisation mit hohen Röntgenreflexintensitäten und deutlich differenzierten (211), (300), (202) Reflexen. Ähnlich stark umkristallisiert ist der äußere Randbereich eines spätpleistozänen Mammutknochens (FK MA NS 3 A) aus der Nordsee. Aber auch die zentrale Kompakta, in der nur 10 % Kollagen abgebaut sind, zeigt eine Umkristallisation allerdings mit geringeren Reflexintensitäten als der äußere Randbereich (Abb. 37b). Die Knochen aus der Nordsee, die im Meerwasser mit deutlich höherer Ionenkonzentration als im Flusswasser (Abb. 111) fossilisiert sind, scheinen stärker und schneller umzukristallisieren als die Knochen aus den fluviatilen Rheinschottern. Allerdings ist dies nicht bei allen Proben so deutlich ausgeprägt. Die stärkere Umkristallisation erklärt auch die Alteration der Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Knochen aus der Nordsee gegenüber den Knochen aus den Rheinschottern, die weitgehend noch primäre $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte zeigen (Kapitel 5.5.3; Abb. 68).

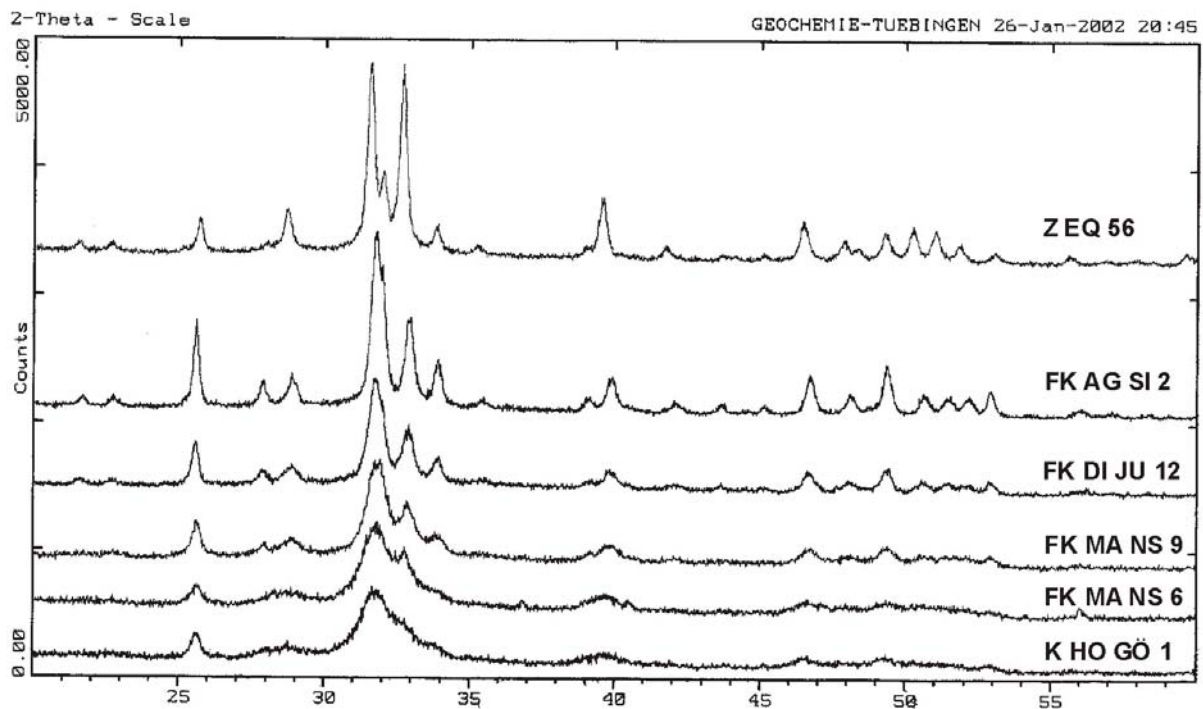


Abb. 38 Pulverdiffraktometerdiagramme von verschiedenen fossilen Wirbeltierknochen im Vergleich zu einem rezenten Menschenknochen (K HO GÖ 1) und zum Zahnschmelz eines rezenten Pferdes (Z EQ 56). FK MA NS 6, spätpleistozäner Mammutknochen, Nordsee; FK MA NS 9, frühpleistozäner Mammutknochen, Nordsee; FK DI JU 12, jurassischer Dinosaurierknochen, Junggar Becken; FK AG SI 2, miozäner Seekuhknochen, Florida.

Wenn der HAP zu einem stabilen Karbonat-Fluorapatit umkristallisiert ist, findet spätdiagenetisch vermutlich nur noch eine geringe diagenetische Alteration der apatitischen Mineralphase statt. Verschiedene jurassische Dinosaurierknochen aus dem Junggar Becken in China wie auch drei Proben aus ein und demselben Dinosaurierknochen (FK DI JU 12) zeigen entsprechend eine nahezu identische Apatitkristallinität (Abb. 39). Spätdiagenetisch kommt es allerdings noch zur Einlagerung sekundärer Mineralphasen in Knochenhohlräume und diagenetischen Rissen (TAFEL III). In den jurassischen Dinosaurierknochen wurden Gehalte > 5 Gew. % von Quarz und Pyrolusit (MnO_2) röntgendiffraktometrisch nachgewiesen (Abb. 39). Das MnO_2 bildet teilweise sogar fossile Wasserwaagen in den Haver'schen Kanälen der Knochen (Pfretzschner, mündl. Mitt. 2002).

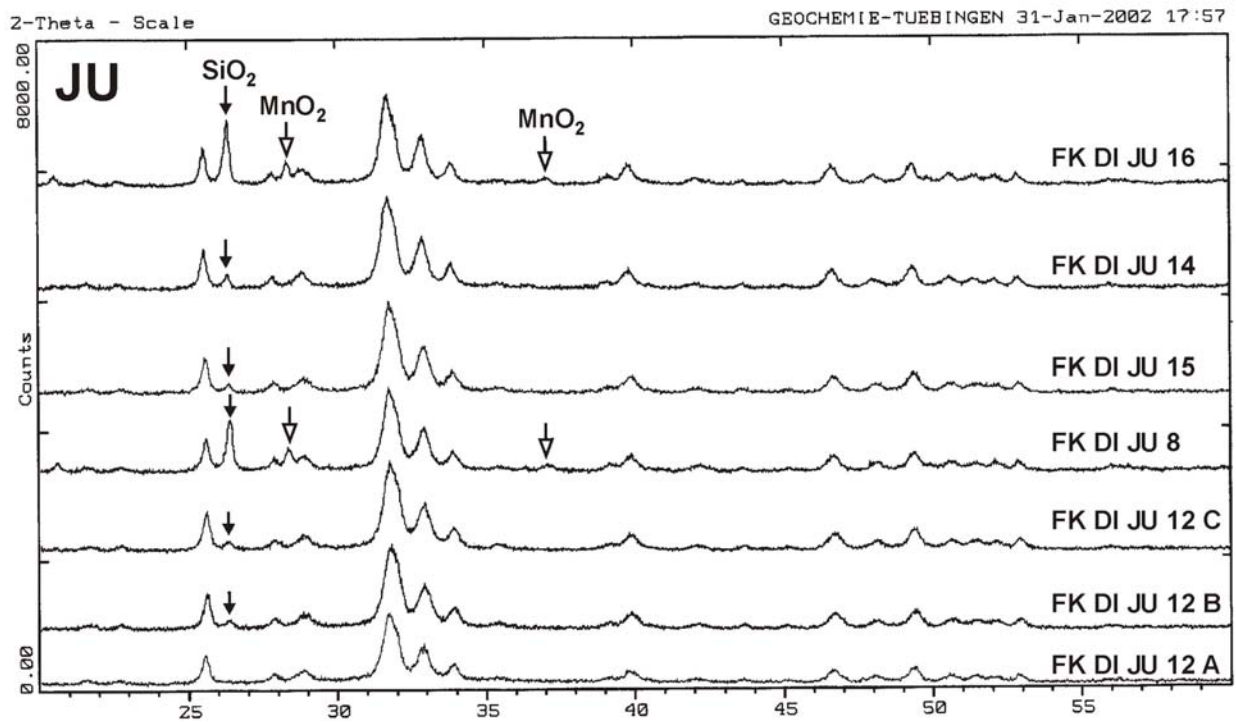


Abb. 39 Pulverdiffraktometerdiagramme jurassischer Dinosaurierknochen aus dem Junggar Becken (JU). Alle Knochen zeigen scharfe Röntgenreflexe eines gut kristallinen Karbonat-Fluorapatits. Zusätzlich treten noch Reflexe von SiO₂ und MnO₂ auf, die als spätdiagenetische Mineralfüllungen in den Knochenhohlräumen auftreten und aufgrund der Detektion im Röntgenspektrum in einer Konzentration von > 5 Gew. % vorliegen müssen.

Die fossilen Skelettreste mariner und terrestrischer Vertebraten aus tertiären marinen Ablagerungen Floridas zeigen auch eine intensive Umkristallisation zu Frankolit (Abb. 40). Der Zahnschmelz eines mittelmiozänen Rhinoceroszahns (FZ RH GA 3) besteht hingegen noch aus HAP und zeigt auch nach mehr als 16 Ma scharfe HAP-Röntgenreflexe eines sehr gut kristallinen HAP, wie sie auch für rezente Säugetierzahnschmelz typisch sind (Abb. 34). Dies bestätigt das deutlich bessere Erhaltungspotential von Zahnschmelz gegenüber dem mikrokristallinen Apatit von Knochen und Dentin, der zu Frankolit umkristallisiert ist, während der besser kristalline Zahnschmelz als HAP erhalten geblieben ist (Abb. 40). Das Gleiche scheint auch für das Enameloid eines Haizahnes aus denselben Ablagerungen zu gelten, das im Vergleich zum Dentin desselben Zahnes auch noch scharfe Röntgenreflexe eines gut kristallinen Fluorapatits zeigt. Fluorapatit ist aufgrund der anderen Kristallgittergeometrie und Bindungsstärke thermodynamisch deutlich stabiler als HAP (Posner, 1985). Da das Enameloid von Haizähnen primär aus gut kristallinem Fluorapatit aufgebaut ist (Kapitel 2.3.4), kommt es auch hier zu keiner signifikanten diagenetischen Umkristallisation. Das bestätigen auch röntgendiffraktometrische Untersuchungen weiterer neogener Haizähne aus anderen tertiären Ablagerungen des Mainzer Beckens und Belgiens. Allerdings ist das Enameloid von Haizähnen durch seine porösere und weniger kompakte Struktur im Vergleich zu Zahnschmelz (TAFEL X; Reif, 1981) vermutlich anfälliger für eine diagenetische Alteration als dieser.

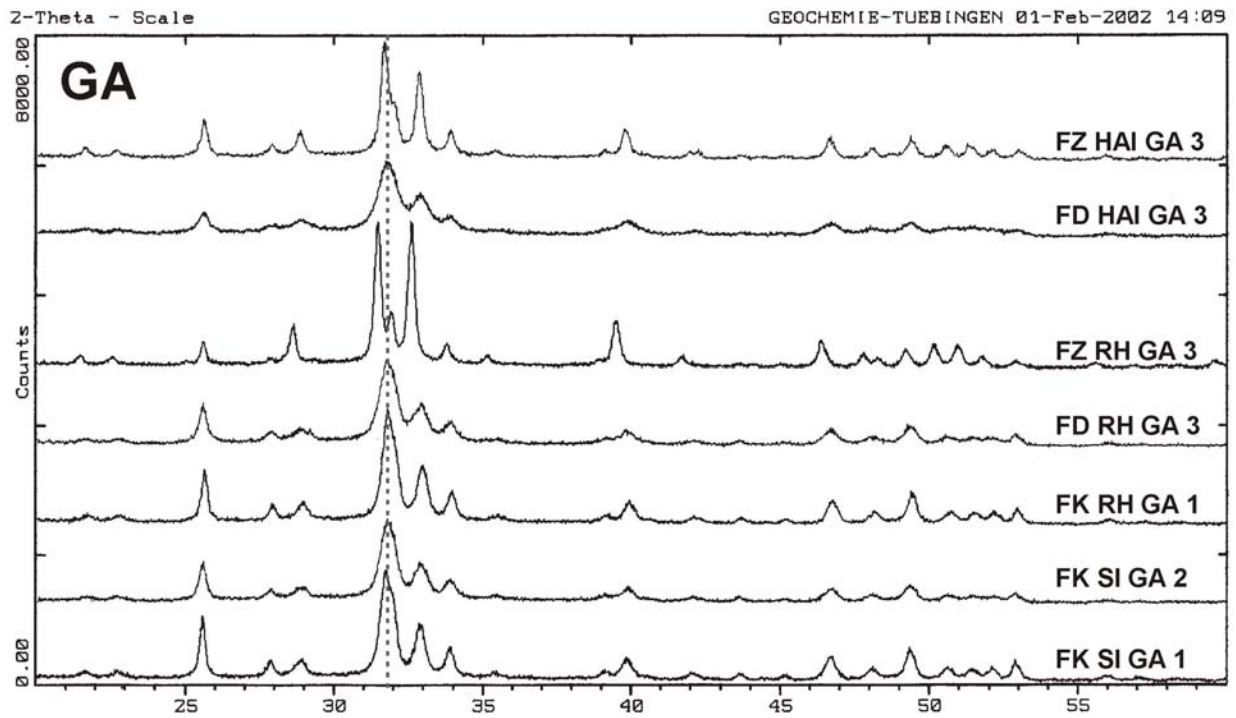


Abb. 40 Pulverdiffraktometerdiagramme von fossilen Knochen und Zähnen terrestrischer und mariner Großsäuger und Haie aus mittelmiozänen marinen Ablagerungen in Gadsen County (GA), Florida. **FK** = fossile Knochen, **FD** = fossiles Dentin, **FZ** = fossiler Zahnschmelz.

Die röntgendiffraktometrisch nachgewiesenen Veränderungen der Apatitkristallinität resultieren aus einer diagenetischen Umkristallisation des primären mikrokristallinen HAP des Knochens zu einem gut kristallinen Karbonat-Fluorapatit an. Bei der Umkristallisation kann es zu chemischem Stoffaustausch mit der Umgebung und zum Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter kommen. Häufig ist auch eine Einlagerung sekundärer Mineralphasen in Knochenhohlräume zu beobachten, insbesondere in pleistozänen Knochen aus aquatischen Diagenesemilieus tritt häufig frühdiagenetisch gebildeter Pyrit auf (Abb. 57-59). Da nicht alle Kristallgitterpositionen des Apatits bei der Diagenese im gleichen Maße reagieren, muss diese Umkristallisation allerdings nicht immer zu einer Alteration der primären Elementzusammensetzung und Isotopenverhältnisse im biogenen Apatit führen (Kapitel 5.4. bis 5.7).

5.3 Kohlenstoff und Stickstoff

Kohlenstoff und Stickstoff sind zu ~90 % bzw. zu 100% an die organische Phase bzw. das Kollagen im Knochen gebunden (Kapitel 2.2.2, Tabelle 1). Durch den frühdiagenetischen Abbau der Kollagenmatrix (Kapitel 2.5) können sich im Kollagen gebundene Isotopenverhältnisse maximal einige hunderttausend Jahre erhalten (Bocherens et al., 1997b; Jones et al., 2001). Im Gegensatz dazu ist die C-Isotopie des im Apatit von Knochen und Zähnen eingebauten Carbonatkohlenstoffs (C_{CO_3}) über tausende bis Millionen von Jahren hinweg erhaltungsfähig (Sullivan & Krueger, 1981; Quade et al., 1992; Cerling et al., 1997; MacFadden et al., 1999; Lee Thorp et al., 2000).

5.3.1 C- und N-Isotopie als Proxy für die Ernährungsrekonstruktion fossiler Nahrungsnetze

Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von Knochen und Zähnen ist ein Proxy für die relativen Anteile von C_3 und C_4 Pflanzen an der Nahrung von herbivoren Vertebraten (DeNiro & Epstein, 1978; Lee Thorp & van der Merwe, 1987). In modernen Ökosystemen umfassen C_3 Pflanzen die meisten Laubbäume, Kräuter sowie aquatische und in kalten Klimazonen wachsende Gräser, während C_4 Pflanzen die meisten in tropischen und gemäßigten Breiten wachsenden Gräser umfassen. Die Unterschiede der Kohlenstoffisotopenfraktionierung im C_3 (Calvin) und C_4 (Hatch-Slack) Photosynthese-Zyklus führen zu unterschiedlichen $\delta^{13}C$ -Werten des Pflanzengewebes. C_3 Pflanzen besitzen $\delta^{13}C$ -Werte von -36‰ bis -22‰ und einen Mittelwert von $\sim -27\text{‰}$, während C_4 Pflanzen $\delta^{13}C$ -Werte von -16‰ bis -9‰ und einen Mittelwert von -13‰ besitzen (Farquar et al., 1989; Ehleringer et al., 1991). Marine C_3 Pflanzen und Pflanzen mit einem CAM-Photosynthesesyklus, einer Kombination aus C_3 und C_4 Photosynthesesyklus, besitzen intermediäre $\delta^{13}C$ -Werte zwischen den C_3 und C_4 Pflanzen. Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des Skeletapatits zeigt eine höhere ^{13}C -Fraktionierung von $+12$ bis 14‰ gegenüber der verstoffwechselten Nahrung als das Kollagen mit $+5\text{‰}$ (Sullivan & Krueger, 1981; Lee Thorp et al., 1989; Cerling & Harris, 1999). Die $\delta^{13}C$ -Werte des Carbonats im Apatit korrelieren dabei mit den $\delta^{13}C$ -Werten des Kollagens (Sullivan & Krueger, 1981). Die C-Isotopie des apatitgebundenen C_{CO_3} spiegelt die C-Isotopie der Gesamtnahrung wider, wohingegen die $\delta^{13}C$ -Werte des Kollagens eher die C-Isotopie des Proteinanteils in der Nahrung reflektieren (Ambrose & Norr, 1993; Tieszen & Fagre, 1993). Über die C-Isotopie kann somit erkannt werden, ob die Tiere oder der Mensch ihre Nahrung in terrestrischen C_3 bzw. C_4 Pflanzen basierten Nahrungsketten oder in marinen Nahrungsketten zu sich genommen haben (Schoeninger et al., 1983; Quade et al., 1992; Lee Thorp & van der Merwe, 1987; Cerling et al., 1997; 1998). Dies ist möglich, da mit jedem trophischen Level in der Nahrungskette bezogen auf den Körper nur eine geringfügige Fraktionierung der C-Isotopie von $< 1\text{‰}$ stattfindet, so dass sich die in der pflanzlichen Nahrung (Primärproduzenten) enthaltenen Unterschiede der C-Isotopie durch die Nahrungskette durchpausen und in den Konsumenten wieder finden (Abb. 41).

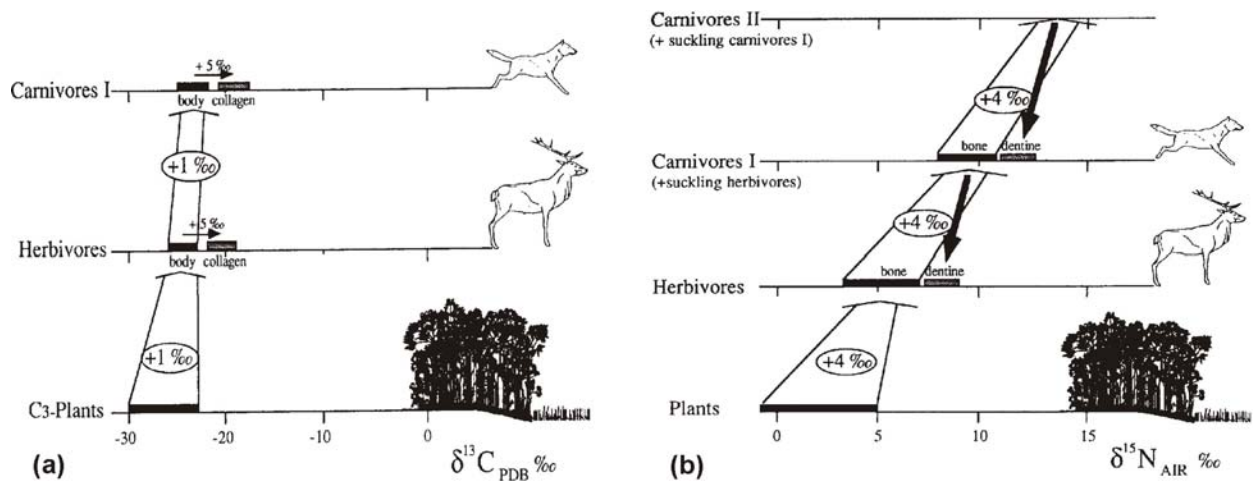


Abb. 41 (a) Fraktionierung der C-Isotopie entlang der Nahrungskette (b) Fraktionierung der N-Isotopie entlang der Nahrungskette. Abbildungen aus Bocherens (1997).

Dies ist anders bei der Stickstoffisotopenzusammensetzung der Skelettreste und Weichgewebe von Tieren, die eine deutlich höhere N-Isotopie besitzen als die verstoffwechselte Nahrung (DeNiro & Epstein, 1981). Das schwerere Isotop ^{15}N wird bevorzugt bei der Verstoffwechslung in das Gewebe des Konsumenten eingebaut und es kommt bei jedem trophischen Level in der Nahrungskette zu einer Fraktionierung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte um +3‰ bis 5‰ (Abb. 41; DeNiro & Epstein, 1981; Minangawa & Wada, 1984; Schoeninger & DeNiro, 1984). Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte fungieren damit als trophische Level-Indikatoren zur Bestimmung der Position des Konsumenten in der Nahrungskette (Koch et al., 1994; Bocherens, 1997). Die N-Isotopie der N_2 -fixierenden Pflanzen wird v.a. vom atmosphärischen N_2 ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$) bestimmt, wohingegen die N-Isotopie der nicht- N_2 -fixierenden Pflanzen von den pflanzenverfügbaren, stickstoffhaltigen Nährstoffverbindungen (NO_3^- oder NH_4^+) im Boden bestimmt wird, weshalb diese Pflanzen eine größere Variabilität der $\delta^{15}\text{N}_{\text{Pflanzen}}$ -Werte zeigen (Ambrose, 1991; Robinson, 2001). Herbivoren mit N_2 -fixierender Pflanzen-Nahrung ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Kollagen}} = 0\text{‰}$ bis +4‰) haben niedrigere $\delta^{15}\text{N}_{\text{Kollagen}}$ -Werte als Herbivoren mit nicht- N_2 -fixierender Pflanzennahrung ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Kollagen}} = +2\text{‰}$ bis +8‰). Die N-Isotopenzusammensetzung terrestrischer Pflanzen und Säugetiere hängt aber zusätzlich auch vom Boden pH, Salinität und vom Klima ab (Ambrose & DeNiro, 1986; Heaton et al., 1986; Heaton, 1987; Sealy et al., 1987; Ambrose, 1991; Rodière et al., 1996). Aridität und Wasserstress führt aufgrund einer stärkeren Stickstoffisotopenfraktionierung durch besseres Wasserrecycling zu höheren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten im Kollagen, bedingt durch verstärkte Abscheidung von ^{14}N angereicherter Harnsäure (Peterson & Fry, 1987; Ambrose, 1991). Dies zeigt, dass der Stickstoffmetabolismus der Säugetiere auch eine ganz entscheidende Einflussgröße auf die N-Isotopie der Körpergewebe darstellt (Ambrose, 1991; Gröcke et al., 1997). Die Art der Verdauung spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle, da generell höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte für das Kollagen von großen Dickdarmfermentierern (z. B. Elefant, Rhinoceros) gefunden werden als für Wiederkäuer (Gröcke & Bocherens, 1996).

Die C- und N-Isotopie von Knochen und Zähnen sind somit wichtige geochemische Proxies zur Ermittlung der Ernährung von Menschen und Tieren sowie zur Rekonstruktion fossiler Nahrungsketten bzw. Nahrungsnetze anhand von archäologischen und paläontologischen Skelettresten (Ambrose & DeNiro, 1986; Bocherens, 1997; Sponheimer & Lee Thorp, 1999; Cerling et al., 1997; MacFadden et al., 1999; Palmqvist et al., 2003).

5.3.2 C- und N-Konzentration rezenter und fossiler Knochen

Rezente Knochen enthalten ~ 27 Gew. % organische Matrix (Kapitel 2.2.2). Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff (C) bzw. Stickstoff (N) in der Knochenkomakta verschiedener rezenter mariner und terrestrischer Großsäuger liegt im Mittel bei $14,2 \pm 2,4$ Gew. % bzw. $4,0 \pm 0,5$ Gew. % ($n =$

55, siehe Anhang Tab. II. 3). Zahnschmelz enthält kaum organische Anteile und damit < 2 Gew. % C und < 1 Gew. % N (Abb. 42). Der C- und N-Gehalt von Dentin liegt zwischen dem von Zahnschmelz und Knochen (Abb. 42). Geweih und Elfenbein enthalten einen höheren organischen Anteil als Knochen. Kohlenstoff ist zu ~90 % in der organischen Matrix gebunden, ~5-10 % liegt als anorganischer Carbonatkohlenstoff (CO_3^{2-}) im Apatit gebunden vor. Stickstoff ist zu 100% im organischen Anteil gebunden. Da Kohlenstoff und Stickstoff v.a. in der Kollagenphase gebunden sind, korrelieren C- und N-Gehalt gut (Abb. 42) und stellen Indikatoren für die Kollagenerhaltung in fossilen Knochen dar (Bocherens et al., 1997a). Insbesondere der zu > 95% an das Kollagen gebundene Stickstoff (Collins et al., 2002) stellt einen sensitiven und einfach mittels Elementaranalysator bestimmbar (Kapitel 4.2.4.1) Proxy für den Kollagengehalt bzw. den frühdiagenetischen Kollagenverlust fossiler Knochen dar (Abb. 43b; 44).

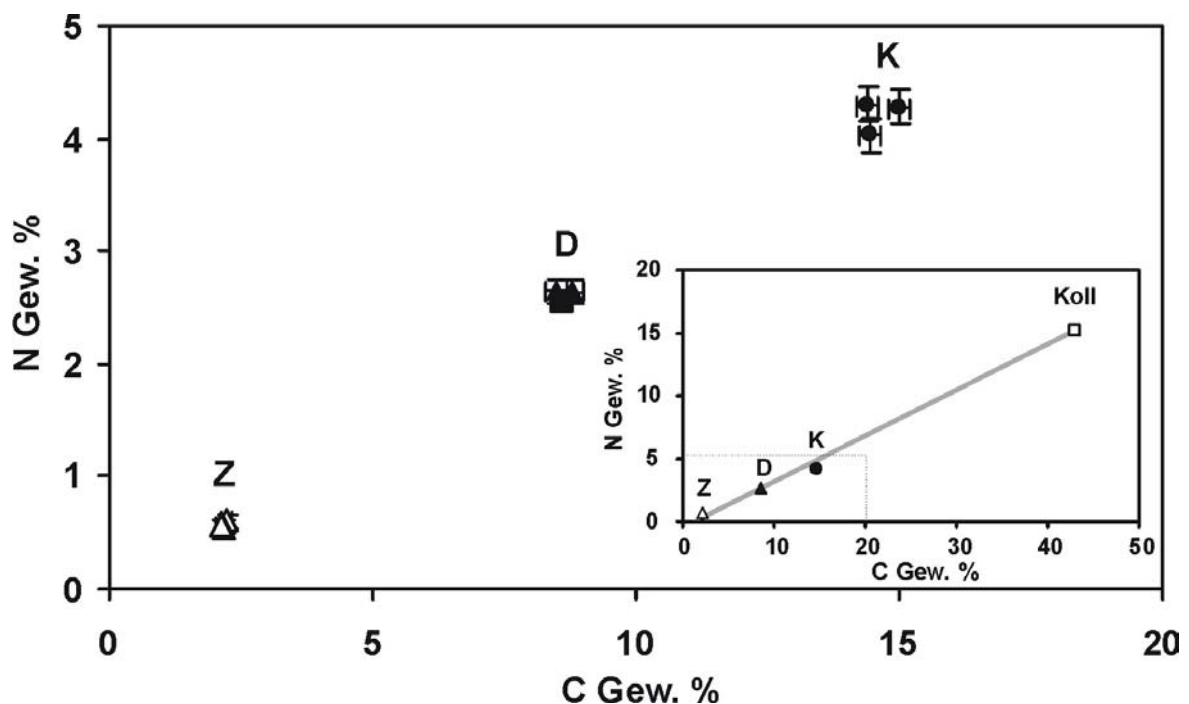


Abb. 42 C- und N-Konzentration in Knochen (K), Zahnschmelz (Z) und Dentin (D) eines rezenten Pferdes jeweils Mehrfachbestimmungen (n =3). Nebendiagramm, gleiche Proben und zusätzlich noch Kollagen (Koll) von einem rezenten Rinderknochen.

Die unter Permafrostbedingungen in Eiskomplexen Sibiriens konservierten spätpleistozänen Großsäugerknochen der Mammutsteppenfauna weisen C- und N- Gehalte auf, die nahezu alle im Bereich von rezenten Knochen liegen (Abb. 43a). Dies bestätigt eine sehr gute Knochenerhaltung unter kaltzeitlichen Klimabedingungen, die einen mikrobiellen und/oder hydrolytischen Kollagenabbau verhindert oder zumindest stark verringert haben. Die sibirischen Knochen zeigen entsprechend noch eine beige-weiße Farbe wie rezente Knochen und nur äußerlich eine Braunfärbung durch Eisenhydroxide und/oder Huminsäuren. Dies unterstreicht den wichtigen Einfluss der taphonomischen Bedingungen, vor allem des Klimas, für die Kollagenerhaltung und den Ablauf der frühdiagenetischen Prozesse. Der Kollagenabbau läuft unter warmzeitlichen Klimabedingungen und bei wechselnder Humidität viel schneller und intensiver ab (Bocherens et al., 1997a; Pike et al., 2001; Grupe, 1995). Der Knochen (FK EQ RS 5) eines unter warmzeitlichen Klimabedingungen des Holozäns in Rheinaltarmsedimenten artikuliert abgelagerten Equidenskelettes zeigt einen fast vollständigen Kollagenabbau zu < 95% innerhalb von nur ~ 1000 Jahren (Tütken et al., im Druck). Ähnliches gilt für die histologisch schlecht erhaltenen Knochen der bodengelagerten archäologischen Menschenknochen aus dem alemannischen Gräberfeld von Kirchheim am Ries, die einen mikrobiellen Kollagenabbau erfahren haben (Tab. II. 4).

Wenn es zu einer Degradation des Kollagens kommt, sinkt der CN-Gehalt in charakteristischer Weise, sowohl innerhalb eines pleistozänen Bisonknochens aus den Rheinschottern von innen nach außen (Abb. 43b, 44), wie auch zwischen histologisch verschieden gut erhaltenen Menschenknochen einer Taphozönose des alemannischen Gräberfeldes von Kirchheim am Ries (Abb. 43b). Diese bodengelagerten Menschenknochen zeigen eine bimodale Verteilung der C- und N-Konzentration in zwei Gruppen mit guter und schlechter Kollagenerhaltung (Abb. 43b). Die beiden Gruppen stimmen gut mit der Ansprache der Knochenhistologie nach Fabig (2002) überein, wobei Knochen mit niedrigen C- und N-Konzentrationen eine schlechte Knochenhistologie zeigen und umgekehrt. Das bestätigt das von Hedges et al. (1995) beobachtete bimodale Verteilungsmuster für archäologische bodengelagerte Knochen mit vielen histologisch gut und schlecht erhaltenen Knochen aber nur wenig intermediäre. Wenn es in bodengelagerten Knochen zu einem mikrobiellen Kollagenabbau kommt, dann muss dieser folglich relativ rasch und intensiv erfolgen, da sich kaum Knochen mit intermediären CN-Gehalten finden.

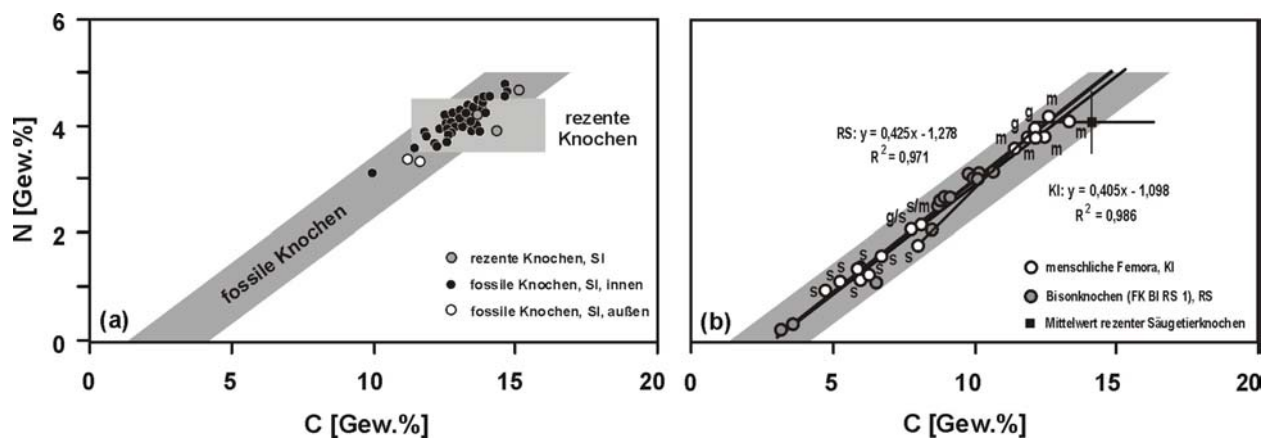


Abb. 43 (a) C- und N-Konzentration in rezenten und fossilen Knochen aus Sibirien. Dunkelgrauer Kasten Variationsbereich in rezenten Säugetierknochen. Hellgraues Band: C- und N-Konzentration in fossilen Knochen. (b) Entwicklungstrends der C- und N Konzentration in menschlichen Femora des alemannischen Gräberfeldes Kirchheim am Ries (KI) und innerhalb eines spätpleistozänen Bisonknochens aus den Rheinschottern (RS). Die angegebenen histologischen Erhaltungsklassen (g = gut, m = mittel, s = schlecht) der archäologischen Knochen von Kirchheim beruhen auf durchlichtmikroskopischer Ansprache nach Fabig (2002). Zum Vergleich ist der mittlere C- und N-Gehalt rezenter Säugetierknochen und deren Variationsbreite gegeben. Fehler der C- und N-Konzentration entsprechen der Symbolgröße.

Die spätpleistozänen Knochen der Mammutsteppenfauna aus den Rheinschottern und der Nordsee zeigen z. T. ebenfalls noch sehr hohe Kollagengehalte wie rezente Knochen (Abb. 44). Nur in den äußeren 1-2 mm hat ein intensiver Kollagenabbau stattgefunden ($C < 7$ Gew. %; $N < 1,5$ Gew. %) während der C- und N-Gehalt im zentralen Bereich der Knochenkompakta ($C > 7,5$ bis 14 Gew. %; $N > 1,5$ bis 4,3 Gew. %) noch im Bereich von rezenten Knochen bzw. etwas niedriger liegt (Abb. 47, 51; Tab. II. 10). Diese zonierten Knochen sind noch im Prozess der Fossilisation begriffen und stellen einen Übergangszustand dar, in dem die Diagenese in verschiedenen Bereichen des Knochens unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Die hohen Kollagengehalte trotz des Alters von mehreren zehntausend Jahren können gut mit der Taphonomie dieser Skelettreste erklärt werden. Sie wurden unter kaltzeitlichen Klimabedingungen abgelagert und präfossilisiert, die ähnlich den sibirischen Mammutfaunenresten, eine intensive mikrobielle Kollagendegradation unterbunden haben. Anschließend wurden die Skelettreste vermutlich schnell bei der kaltzeitlichen Aufschotterung der Rheinterrassen eingebettet und unter permanenter Wasserbedeckung im Grundwasserbereich des Rheins fossilisiert. Dies hat ebenfalls die Kollagenzersetzung gehemmt und zusätzlich hat möglicherweise auch die stabilisierende Quervernetzung des Kollagens durch die externe Zufuhr von Huminsäuren (Collins et al., 1995) für die gute Kollagenerhaltung eine Rolle gespielt (Abb.

47). Der Einfluss von Huminsäuren wird indirekt durch die randlich erhöhten Gehalte an nicht mit NaOCl zerstörbaren organischen Substanzen mit niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in den Knochen aus den Rheinschottern bestätigt (Kapitel 5.3.2). Entsprechend scheint die gute Kollagenerhaltung in den Rheinschottern durch kaltzeitliche Klimabedingungen, das anschließende aquatische Diagenesemilieu und die stabilisierende Vernetzung durch hochmolekulare Huminstoffe begünstigt worden zu sein.

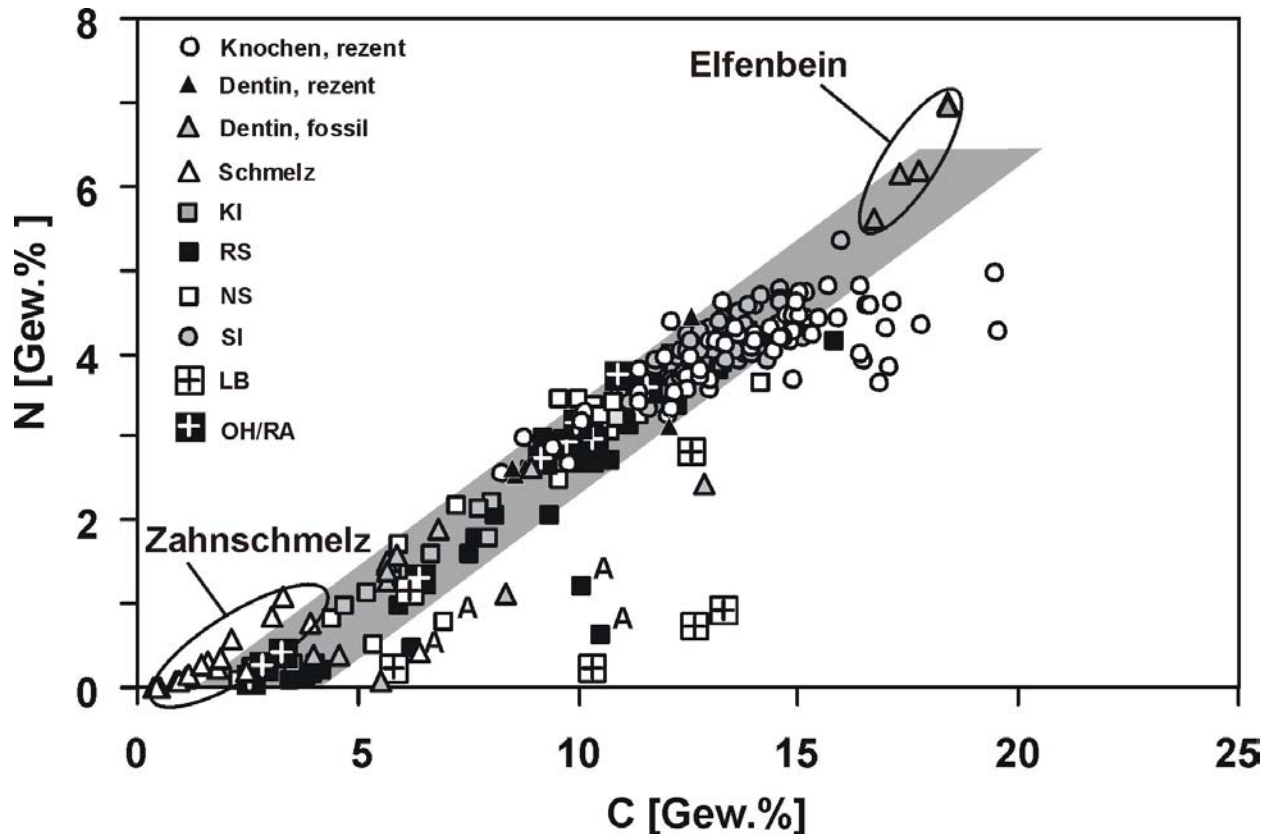


Abb. 44 C- und N-Konzentration in rezenten und fossilen Skelettresten mariner und terrestrischer Wirbeltiere. Die Knochen und Zähne stammen von verschiedenen archäologischen und spätpleistozänen Fundorten Europas, Sibiriens und Amerikas. **KI** = archäologische Menschenknochen (6 / 7 Jh. n. Chr.) aus dem alemannischen Gräberfeld Kirchheim am Ries, **RS** = spätpleistozäne Großsäugerknochen aus den Rheinschottern, **NS** = spätpleistozäne Großsäugerknochen aus der Nordsee, **SI** = spätpleistozäne Großsäugerknochen (12 – 50 ka BP) aus dem Permafrostboden der Lyakhovsky Insel, Sibirien. **LB** = spätpleistozäne Großsäugerknochen (10 – 40 ka BP) aus den asphalthaltigen Ablagerungen der La Brea Tar Pits, Kalifornien, USA, **OH/RA** = spätpleistozäne Höhlenbärenknochen aus der Ochsenhalt bzw. Ramesch Höhle, Österreich. Das hellgraue Band zeichnete den Entwicklungstrend der CN-Konzentration in fossilen Knochen nach.

Die fossilen Knochen quartärer terrestrischer Großsäuger mit unterschiedlicher Kollagenerhaltung aus verschiedenen terrestrischen und marinen Diagenesemilieus liegen überwiegend auf einem definierten Trend im CN-Diagramm (Abb. 44). Dies zeigt, dass der frühdiagenetische Kollagenabbau trotz unterschiedlicher Diagenesebedingungen der verschiedenen Fundorte (Gräberfeld, Höhle, Flussschotter, Permafrost, Nordsee) in ähnlicher Weise, wenn auch in unterschiedlicher Geschwindigkeit, abzulaufen scheint. Allerdings liegen nicht alle Knochen auf dem CN-Trend der fossilen Knochen. Einige rezente Knochen weichen zu höheren C-Gehalten ab, was mit noch anhaftenden Geweberesten bzw. nicht kompletter Entfettung bei der Knochenpräparation zu erklären ist. Das Abweichen einiger fossiler Knochen von diesem Trend hin zu höheren C-Gehalten ist durch die externe Zufuhr von organischen Substanzen (Huminsäuren, Asphalt, u.a.) mit höheren C/N-Verhältnissen als dem von Kollagen (2,9 bis 3,6; DeNiro, 1985) oder durch diagenetisch eingelagertes Carbonat zu erklären. Die Knochen der La Brea Tar Pits zeigen in den Knochenhohlräumen und vermutlich auch pervasiv

in der Kompakta eine Anreicherung von Asphalt (Abb. 44). Die Randbereiche der zonierten Knochen aus den Rheinschottern weisen aufgrund der Einlagerung von C-reichen organischen oder anorganischen Substanzen relativ zu ihren N-Gehalten ebenfalls erhöhte C-Gehalte auf (Abb. 44).

Das C/N-Verhältnis von Knochen kann ähnlich wie im Kollagen als ein Indikator für die Kollagenerhaltung im Knochen und damit dessen diagenetischer Überprägung fungieren. Während Kollagen aus diagenetisch unveränderten Knochen C/N-Verhältnisse von 2,9 bis 3,6 aufweist (DeNiro, 1985; Tuross et al., 1988), liegt dieses in rezenten Knochen meistens zwischen Werten von 3,5 bis 4,4 und beträgt im Mittel 4,0 (Tab. II. 3). Das C/N-Verhältnis kann auf Werte über 30 ansteigen, sobald das Kollagen im Knochen zu < 90% zersetzt ist (Abb. 45). Durch den Kollagenabbau sinken der C- und N-Gehalt, da aber 1 bis 2 Gew. % C als anorganischer Carbonat-Kohlenstoff im Knochen vorliegen, steigt infolge des relativ höheren N-Verlustes das C/N-Verhältnis an. Da während der Diagenese und Bodenlagerung zusätzlich noch externer Kohlenstoff in Form von organischen Kontaminanten oder carbonatischer Mineralphasen in den fossilen Knochen eingelagert werden kann (Abb. 48; TAFEL III), ist daher der N-Gehalt ein besserer Proxy für die Kollagenerhaltung des Knochens.

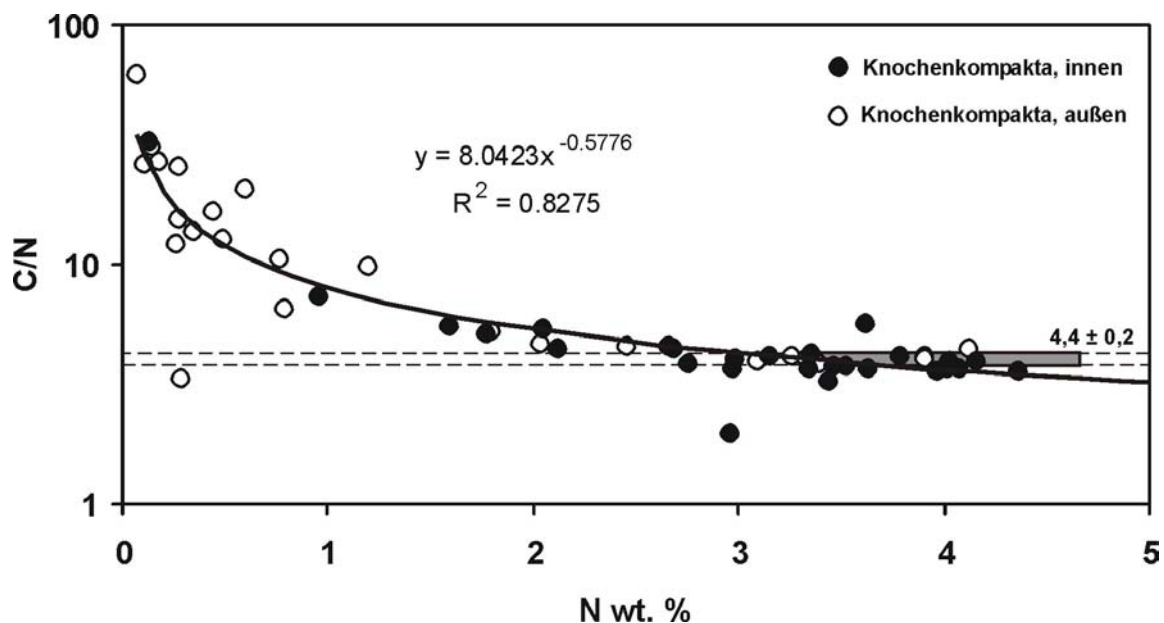


Abb. 45 C/N-Verhältnis der äußeren Rinde und der zentralen Kompakta in zonierten fossilen quartären Knochen aufgetragen gegen den Stickstoffgehalt. Mit fortschreitendem Kollagenabbau steigt das C/N-Verhältnis ausgehend von dem C/N-Wert rezenter Knochen von $4 \pm 0,2$ (■) einer Exponentialfunktion folgend an.

Ein weiterer Proxy für die Erhaltung und den Kollagengehalt fossiler Knochen ist der Glühverlust bei 550°C und der Trockenverlust bei 105°C (Abb. 46; Tab. III. 1). Rezente Knochen zeigen hohe Trocken- und Glühverluste von $3,5 \pm 1$ Gew. % bzw. $27,7 \pm 3,3$ Gew. %. Die präquartären Knochen zeigen durchweg die geringsten Trocken- und Glühverluste von $0,7 \pm 0,4$ Gew. % bzw. $3,0 \pm 1$ Gew. %. Bei den präquartären Knochen ist das Kollagen vollständig abgebaut und umkristallisiert, womit die (Früh-)Diagenese abgeschlossen ist. Die noch im Prozess der Fossilisation begriffenen holozänen und pleistozänen Knochen bilden einen Übergangsbereich zwischen diesen beiden Gruppen (Abb. 46). Die wenigen untersuchten frühpleistozänen Knochen liegen an der Schnittstelle zwischen den quartären und präquartären Knochen (Abb. 46). Dies spricht dafür, dass der Kollagenverlust und die damit einhergehende diagenetische Umkristallisation innerhalb eines Zeitraumes von wenigen hunderttausend Jahren abgeschlossen sind. Das Kollagen kann aber unter entsprechenden Bedingungen auch schon innerhalb einiger 100 Jahre nahezu vollständig abgebaut sein (Smith et al., 2002; Tütken et al., im Druck).

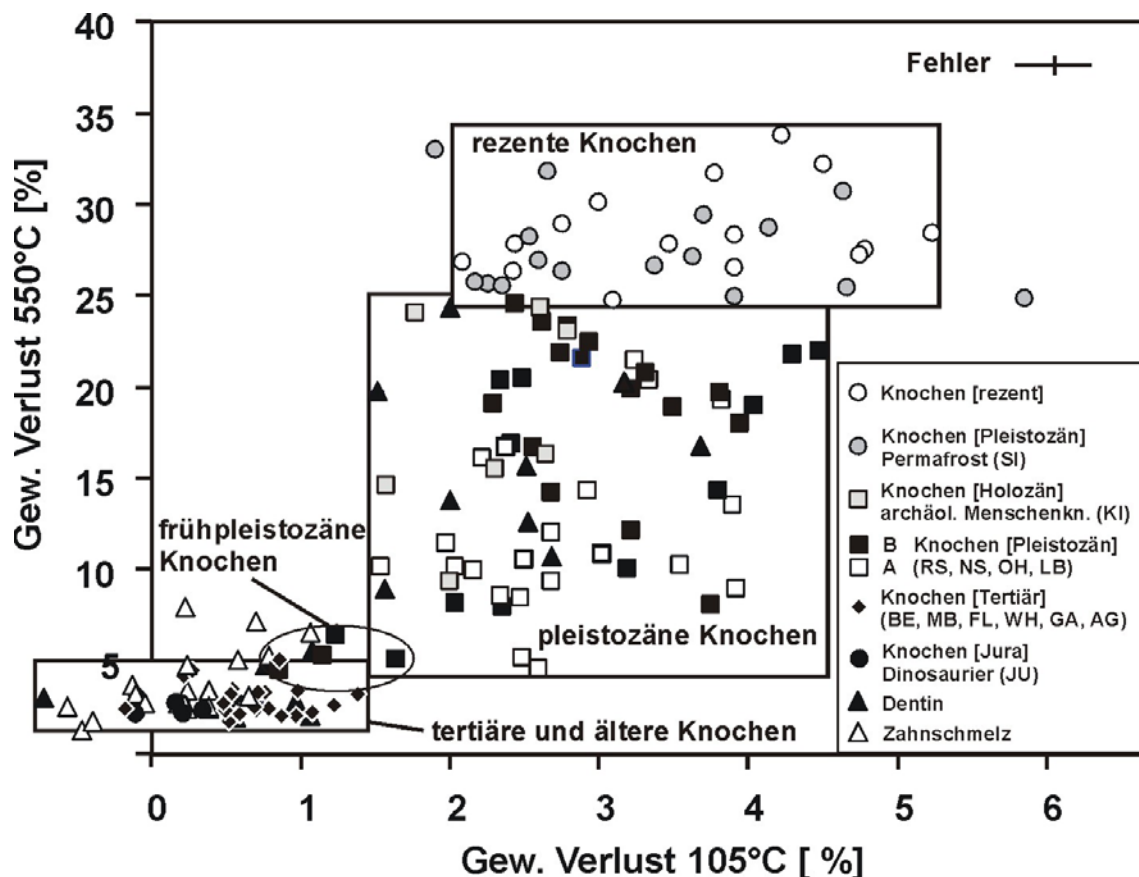


Abb. 46 Trockenverlust des adsorbierten Wassers bei 105°C über 24 Stunden rezenter und fossiler Skelettelemente (Knochen, Zahnschmelz und Dentin) aufgetragen gegen den Glühverlust bei 550°C nach 12 Stunden. Die negativen Werte beim Trockenverlust bei einigen fossilen Zahnschmelzproben und Knochen sind vermutlich auf eine oxidative Phasenumwandlung eisenhaltiger oder sulfidischer Mineralphasen zurückzuführen.

5.3.3 C- und N- Isotopie fossiler Knochen

Der Kollagenabbau beeinflusst neben der C- und N-Konzentration auch die jeweiligen Isotopenverhältnisse (Turban-Just, 1997; Balzer et al., 1997). Kollagen ist aus verschiedenen Aminosäuren aufgebaut, die sich in ihren C- und N-Isotopenverhältnissen unterscheiden (Hare et al., 1991; Turban-Just & Schramm, 1998; Fogel & Tuross, 2003). Diese sind unterschiedlich resistent gegen diagenetische Abbauprozesse, so dass es durch bevorzugte Degradation bestimmter Aminosäuren und den daraus resultierenden Veränderungen des Aminosäurespektrums zu einer Veränderung der Isotopenverhältnisse der residualen Kollagenphase kommt (Hare et al., 1983; Turban-Just, 1997; Turban-Just & Schramm, 1998; Balzer et al., 1997). Dies spiegelt sich in der Veränderung der C- und N-Isotopie fossiler pleistozäner Knochen mit unterschiedlichem Kollagengehalt im Randbereich und der zentralen Kompakta wider (Abb. 47, 51).

Die Kohlenstoffisotopie wird in rezenten Knochen vom Kollagen dominiert, das ca. 90% des Gesamtkohlenstoffgehaltes im Knochen ausmacht (Kapitel 2.1.3). Daher entspricht die C-Isotopie rezenter Knochen ungefähr der C-Isotopie des Kollagens. Die Kohlenstoffisotopie der untersuchten pleistozänen Knochen herbivorer Großsäuger liegt mit Werten von $-19,7\%$ bis $-23,0\%$ in der Spannbreite vom Kollagen spätpleistozäner Herbivoren aus Nordwesteuropa ($-19,5\%$ bis $-20,5\%$; Richards & Hedges, 2003). In fossilen Knochen, die kein Kollagen mehr enthalten, wird die C-Isotopie von dem anorganischen Carbonatkohlenstoff (C_{CO_3}) bestimmt der ca. 1-2 Gew. % in fossilen Knochen ausmacht (Abb. 48) und gegenüber dem Kollagen um $\sim 8\%$ angereichert ist (Sullivan & Krueger, 1981).

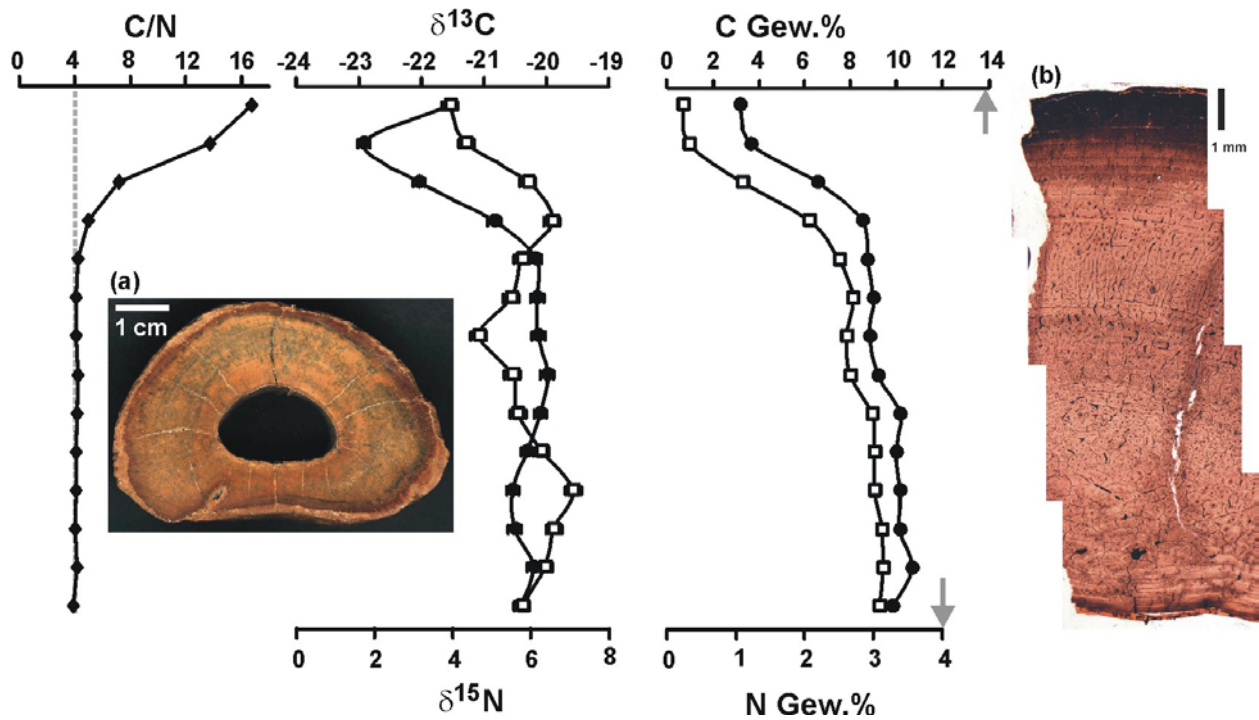


Abb. 47 Profile der C- (●) und N- (□) Konzentration sowie δ -Isotopie und des C/N-Verhältnisses eines zonierten spätpleistozänen Bisonknochens (Foto a) aus den Rheinschottern in 1 mm lateraler Auflösung über die gesamte Knochenkompakta (Foto b). C/N-Verhältnis von rezenten Knochen (---), graue Pfeile: C- bzw. N-Konzentration rezentner Knochen. Messfehler entsprechen ungefähr der Symbolgröße.

Exemplarisch wurde in einem Querprofil von einem spätpleistozänen Bisonknochen aus den Rheinschottern im mm-Bereich detailliert die Variation der C- und N-Isotopie in Abhängigkeit vom C- und N-Gehalt bestimmt (Abb. 47). Der analysierte Knochen zeigt eine für die meisten pleistozänen Knochen aus den Rheinschottern typische makroskopisch sichtbare Zonierung in einen 1-2 mm dicken, braunefärbten, kreidigen Randbereich und eine noch stark kollagenhaltige Kompakta. In der Kompakta sind sowohl der C- als auch der N-Gehalt schon gegenüber rezenten Knochen reduziert. Die C- und N-Konzentration sinkt innerhalb der äußeren 5 mm von 9 auf 3,5 Gew. % bzw. von 3 auf 0,2 Gew. %. Parallel sinkt die C-Isotopie von -20 auf -23 ‰, steigt aber im äußersten mm noch mal auf $-21,5$ ‰ an (Abb. 11). Trotz Abbaus von $\sim 90\%$ der organischen Kollagenphase (basierend auf dem N-Gehalt) im Randbereich des Bisonknochens kommt es nicht zu einer Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, wie es durch die Zunahme des relativen Anteils an Carbonatkohlenstoffes mit positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten gegenüber dem Kollagen, zu erwarten wäre. Dieser Trend zu negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ist gegenläufig zu dem theoretisch zu erwartenden, da durch den Kollagenabbau (C_3 Herbivoren: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Kollagen}} \sim -21,5$ ‰, Bocherens et al., 1997a) die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sich hin zu den ~ 8 ‰ positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des verbleibenden anorganischen Carbonatkohlenstoffes (Sullivan & Krueger, 1981) verschieben sollten. Dies kann entweder durch eine bevorzugte diagenetische Degradation von Aminosäuren mit höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten beim Kollagenabbau oder eine externe Zufuhr von organischem Kohlenstoff mit niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten < -21 ‰ wie z. B. Huminsäuren zurückgeführt werden (Collins et al., 1995). Bei experimenteller Kollagendegradation wurde durchaus eine Verschiebung von bis zu $-2,9$ ‰ hin zu niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Kollagens beobachtet, der mit Verschiebungen im Aminosäurespektrum durch bevorzugte Degradation von bestimmten Aminosäuren erklärt wurde (Turban-Just, 1997; Balzer et al., 1997). Für die Rheinschotterproben scheinen allerdings Huminsäuren für dieses gegenläufige Verhalten der C-Isotopie verantwortlich zu sein (Abb. 48).

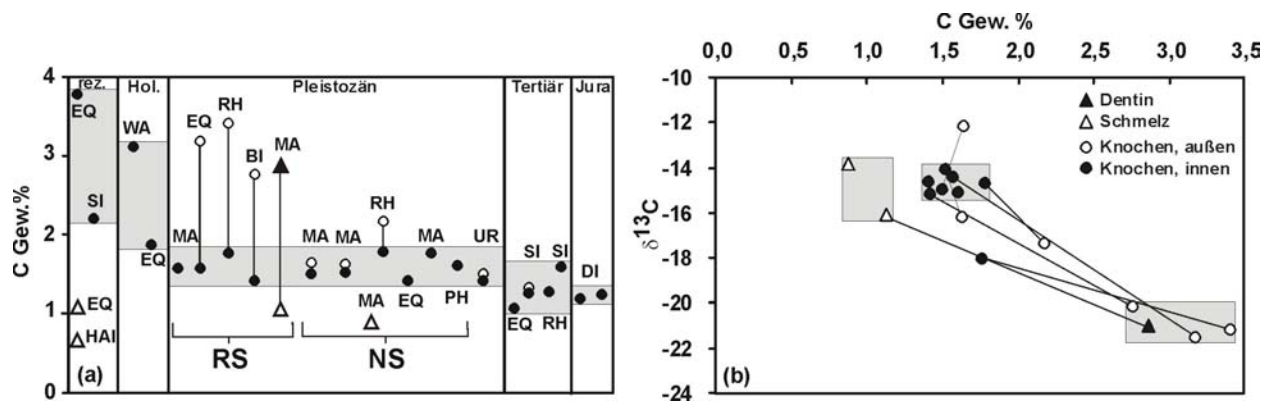


Abb. 48 (a) Konzentration des Kohlenstoffs in rezenten und fossilen Knochen und Zähnen nach Vorbehandlung mit NaOCl zur Entfernung des organischen Anteils und Ca-Acetatpuffer zur Lösung von diagenetischen Karbonaten. Symbole wie in (b). (b) C-Konzentration und C-Isotopie der Knochenprofile bzw. eines Schmelz-Dentin-Paares der spätpleistozänen herbivoren Großsäuger aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS) aus Abb. (a). Durch Linien verbundene Datenpunkte gehören zu einem Skelettelement. Der hohe C-Gehalt und die negativen $\delta^{13}C$ -Werte trotz chemischer Vorbehandlung, zeigen die randliche Infiltration der RS-Knochen mit einer hochmolekularen organischen Phase, vermutlich Huminsäuren.

Die $\delta^{13}C$ -Werte des C_{CO_3} der zentralen Kompakta von Bison-, Pferde-, Mammut- und Wollnashornknochen aus den Rheinschottern und der Nordsee liegen bis auf ein Wollnashorn alle zwischen -14 bis -15‰ (Abb. 48b), wie sie für Skelettapatit von Herbivoren mit einer C_3 Pflanzen basierten Nahrung zu erwarten ist (Sullivan & Krueger, 1981). Trotz chemischer Vorbehandlung zur Entfernung des organischen Kollagenanteils mittels NaOCl und potentiell vorhandenen diagenetischen Carbonates mittels Ca-Acetat-Essigsäure-Puffer, zeigen die Knochen aus den Rheinschottern anders als die Knochen aus der Nordsee randlich im Vergleich zur zentralen Kompakta deutlich erhöhte C-Gehalte bis über 3 Gew. % und damit einhergehend niedrigere $\delta^{13}C$ -Werte von ca. -21‰ (Abb. 48). Bei diesen Substanzen handelt es sich vermutlich um hochmolekulare organische Moleküle, die nicht durch NaOCl zerstörbar sind. Dies könnte auf die diagenetische Aufnahme von Huminsäuren oder Gerbstoffen zurückzuführen sein, welche sich mit dem Kollagen selber stabilisierend zusammenlagern können (Collins et al., 1995). Möglich wäre auch, dass es sich eventuell um hochmolekulare, repolymerisierte Kollagenabbauprodukte handelt (Balzer et al., 1997). Die hochmolekularen organischen Substanzen sind durch die erfolgte oxidative NaOCl Behandlung nicht zerstört worden. Huminsäuren sind nur in Basen löslich und eine entsprechende NaOH Behandlung wurde nicht vorgenommen. Die infiltrierten Huminstoffe sind neben dem Eisenmineralen vermutlich für die randliche Braunfärbung vieler Rheinschotterknochen insbesondere in der Übergangszone zur kollagenhaltigen zentralen Kompakta mitverantwortlich (Abb. 47).

Die N-Isotopie des Bisonknochens variiert trotz einer relativ konstanten N-Konzentration von ~ 3 Gew. % N in der Kompakta um $\delta^{15}N$ -Werte von $6 \pm 1 \text{‰}$ und nimmt dann mit sinkendem N-Gehalt in den äußeren 4 mm von 6‰ auf 4‰ ab. Dies könnte auf den bevorzugten Abbau von Aminosäuren mit schweren $\delta^{15}N$ -Werten hindeuten. Bei experimenteller Kollagendegradation wurde aber der gegenläufige Trend beobachtet, hin zu höheren $\delta^{15}N$ -Werten für das Gesamtkollagen (Balzer et al., 1997). Die Anreicherung der Kollagen $\delta^{15}N$ -Werte wird auf die Spaltung von Peptidbindungen bei der Kollagendegradation zurückgeführt, wodurch bevorzugt ^{15}N in der residualen Kollagenphase verbleibt (Balzer et al., 1997). Der Anstieg der $\delta^{15}N$ -Werte ist dabei vor allem auf die mengenmäßig häufigste Aminosäure des Kollagens Glycin ($\sim 33\%$) zurückzuführen, dessen $\delta^{15}N$ -Wert und Mengenanteil bei der mikrobiellen Kollagendegradation zunehmen, während die anderen Aminosäuren alle eine Erniedrigung der $\delta^{15}N$ -Werte erfahren (Balzer et al., 1997). Die einzelnen das Kollagen aufbauenden Aminosäuren zeigen Unterschiede von bis zu $\sim 25\text{‰}$ in ihren $\delta^{13}C$ - und $\delta^{15}N$ -Werten (Hare et al., 1991; O'Connell & Hedges, 2001;

Fogel & Tuross, 2003). Selektiver bakterieller Abbau bestimmter Aminosäuren des Kollagens führt daher zu einer Veränderung des Kollagen-Aminosäurespektrums und der Isotopie einzelner Aminosäuren (Balzer et al., 1997). Zusätzlich kann auch die Repolymerisation von Kollagenabbauprodukten eine Rolle spielen (Balzer et al., 1997). Die selektiven, bakteriell-enzymatisch gesteuerten Abbauprozesse des Kollagens können daher zu einer diagenetischen Erhöhung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte führen, die einen trophischen Level Effekt vortäuschen kann (Balzer et al., 1997).

Die Übertragbarkeit dieser Laborexperimente zum Kollagenabbau mit bakteriell inkubierten Knochen auf die fossilen Knochen aus verschiedenen Diagenesemilieus scheint nicht in allen Fällen gegeben zu sein. Bodengelagerte archäologische Menschenknochen des alemannischen Gräberfeldes von Kirchheim am Ries zeigen trotz teilweise intensiven mikrobiellen Kollagen Abbaus und daraus resultierender Zerstörung der Knochenhistologie (Abb. 35b) keine Erhöhung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Vergleich zu den noch gut erhaltenen Knochen (Abb. 49a). Die Variationsbreite der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte ($\sim 8\text{‰}$ bis 10‰) in den gut erhaltenen Knochen mit noch ~ 4 Gew. % N ist fast genauso groß wie die der histologisch schlecht erhaltenen, stark mikrobiell alterierten Knochen mit nur noch 1 bis 2 Gew. % N (Abb. 49a). Nur zwei Proben zeigen etwas höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Das gleiche Bild zeigt sich auch innerhalb eines Knochens (FK HO KI 5), bei dem die N-Isotopie der Randzone ebenfalls noch im Messfehler mit der zentralen Kompakta übereinstimmt (Abb. 49a). Im Gegensatz zur N-Isotopie zeigt die O-Isotopie eine diagenetische Alteration, die eine Umkristallisation der histologisch schlecht erhaltenen Knochen infolge der mikrobiellen Aktivität anzeigt (Abb. 49b). Die schlecht erhaltenen Knochen zeigen im Mittel $\sim 0,7\text{‰}$ niedrigere $\delta^{18}\text{Op}$ -Werte als die gut erhaltenen Knochen ($\delta^{18}\text{Op} \sim 16,5\text{‰}$). Mit der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\delta^{18}\text{Op}$ -Kalibrationsgeraden für Menschen (Longinelli, 1984; Kapitel 5.5.1: Tabelle 4) wurde für die nicht alterierten Menschenknochen mit hohem Kollagengehalt der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert für das *in vivo* verstoffwechselte Wasser berechnet. Der berechnete Wert ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -9,2\text{‰}$) liegt im Bereich der für den süddeutschen Raum auch heute gemessenen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Jahresmittelwerte (Rozanski, 1995). Die $\delta^{18}\text{Op}$ -Werte des im Gleichgewicht mit diesem meteorischen Wasser diagenetisch gebildeten Phosphates lassen sich unter Annahme einer Bodentemperatur von $\sim 8^\circ\text{C}$ (= Jahresmittel der Lufttemperatur) mit der Wasser-Phosphat-Isotopengleichgewichtsfractionierung (Gleichung 5.2) auf $14,7\text{‰}$ berechnen. Bei gemessenen $\delta^{18}\text{Op}$ -Werten von $\sim 15,8\text{‰}$ für die alterierten Knochen folgt, dass $\sim 40\%$ des Phosphatsauerstoffs diagenetisch alteriert wurden.

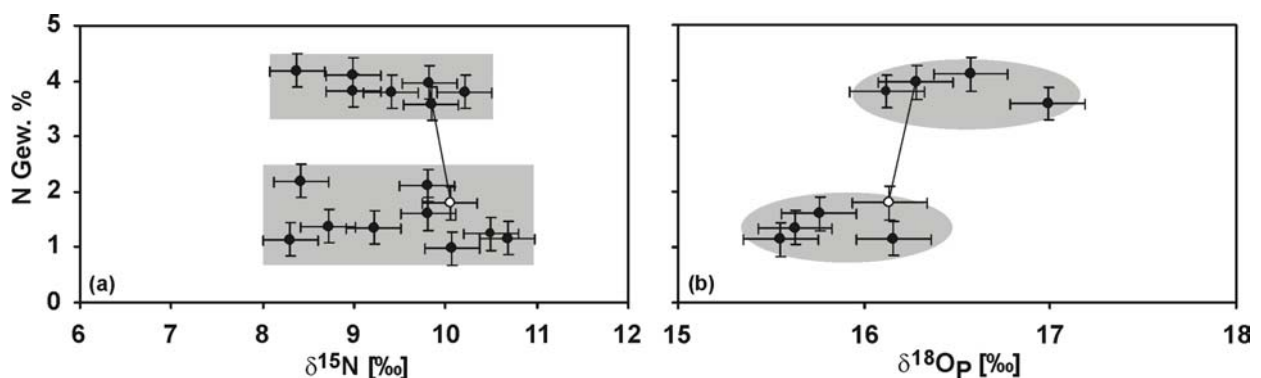


Abb. 49 (a) N-Gehalt gegen N-Isotopenzusammensetzung ($\delta^{15}\text{N}$) menschlicher Femurknochen aus dem alemannischen Gräberfeld bei Kirchheim am Ries, Knochen außen (○), Knochen innen (●). Es existieren 2 Gruppen mit unterschiedlich gut erhaltenem Kollagen bzw. N-Gehalt, die aber beide ähnliche $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und eine Variationsbreite der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von 2 bis 3‰ zeigen. (b) N-Gehalt gegen O-Isotopenzusammensetzung des Knochenphosphats ($\delta^{18}\text{Op}$). Symbole wie in (a).

Der pleistozäne Höhlenbär (*Ursus spaeleus*) ist aufgrund seiner Gebissmorphologie und den niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des Kollagens als reiner Herbivore charakterisiert (Kuerten, 1976; Bocherens et al., 1994; Liden et al., 1998). Dies wird auch durch die an den

Höhlenbärenknochen der Ramesch und Ochsenhalt Höhle gemessenen niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von 0,1‰ bis 1,2‰ bestätigt (Abb. 50a), die typisch für Pflanzenfresser an der Basis der Nahrungskette sind (Kapitel 5.3.1). Die Knochen der untersuchten Höhlenbären aus Karsthöhlen im alpinen Muschelkalk gehörten vermutlich zu einer im Hochgebirgsbereich lebenden Bärenpopulation, die sich morphologisch von der Flachlandpopulation abgrenzen lässt (Rabeder, mündl. Mitt. 2001) und sich v.a. von der alpinen Hochstaudenflur ernährt hat (Kapitel 3.4.2.4). In den gut erhaltenen Höhlenbärenknochen (N ~3 bis 4 Gew. %) zeigt sich sowohl innerhalb als auch zwischen den Bärenpopulationen der Ramesch und der Ochsenhalt Höhle (Abb. 50a) nur eine geringe Variation der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von ≤ 1 ‰. Dies spricht dafür, dass die Höhlenbären bezogen auf die N-Isotopie eine ähnliche pflanzliche Nahrung zu sich genommen haben. Soweit sich das aufgrund der wenigen Daten sagen lässt, unterstützen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auch die Hypothese, dass diese Hochgebirgspopulation vermutlich keinen Austausch mit den Bären der Flachlandpopulation hatte (Rabeder, mündl. Mitt. 2001). Aufgrund der Klimaabhängigkeit der N-Isotopie (Heaton et al., 1986; Ambrose, 1991) zeigen Individuen der gleichen Art aus verschiedenen Klima- bzw. Höhenzonen unterschiedliche $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (Ambrose, 1991; Iacumin et al., 1997). Ambrose (1991) fand für rezente Herbivoren im Bereich des Ostafrikanischen Grabens eine Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von 0,54‰/100m Höhe. Entsprechend zeigen die Knochen der Großsäugerfauna aus der Paglicci Höhle in Süditalien, die in unterschiedlichen spätpleistozänen Klimaphasen abgelagert wurden, Variationen der Kollagen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von bis zu 6‰ innerhalb einer Art (Iacumin et al., 1997). Die geringe Variation der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den Höhlenbärenknochen aus der Ramesch und Ochsenhalt Höhle sprechen für einheitliche Klimabedingungen während der Besiedlung der Höhlen und eher gegen einen Faunenaustausch mit den Höhlenbären der einige hundert Meter tiefer lebenden Flachlandpopulation.

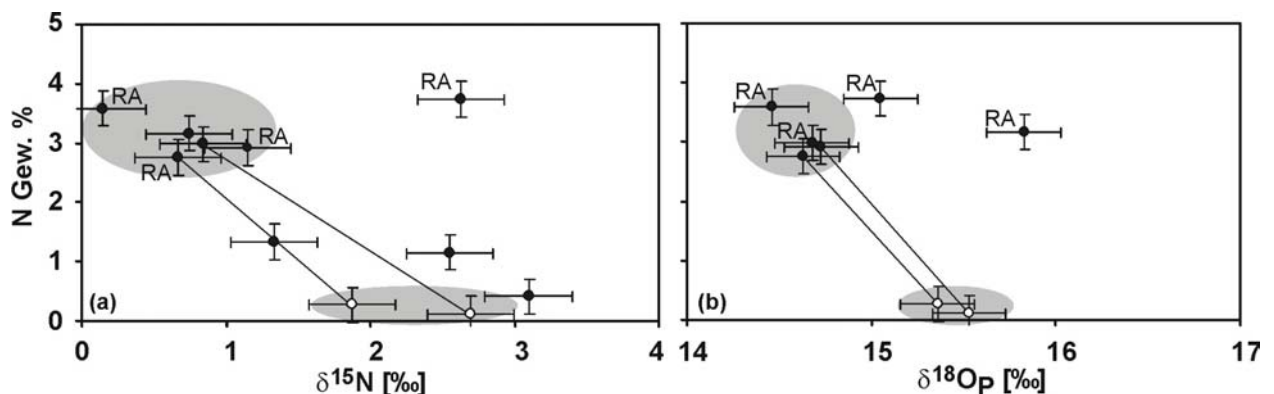


Abb. 50 (a) N-Gehalt gegen N-Isotopenzusammensetzung ($\delta^{15}\text{N}$) von Höhlenbärenknochen aus der Ochsenhalt und Ramesch (RA) Höhle, Knochen außen (\circ), Knochen innen (\bullet). Die Proben mit geringen N-Gehalten zeigen um 1 bis 2 ‰ höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (b) N-Gehalt gegen Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Knochenphosphates ($\delta^{18}\text{O}_p$). Symbole wie in (a).

Allerdings zeigt ein Höhlenbärenknochen aus der Ramesch Höhle trotz guter Kollagenerhaltung (N = 3,7 Gew. %) einen hohen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 2,6‰ und fällt damit deutlich aus der Spannbreite der restlichen Höhlenbärenknochen der Ramesch und Ochsenhalt Höhle heraus (Abb. 50b). Dies kann nicht auf den diagenetischen Kollagenabbau zurückgeführt werden, sondern spiegelt möglicherweise einen klimatischen Einfluss auf die N-Isotopie wider. Die Stickstoffisotopie im Kollagen von Säugetieren kann neben der Nahrung auch von klimatischen Effekten beeinflusst werden (Heaton et al., 1986; Ambrose, 1991). Unter ariden Klimabedingungen und Wasserstress kann durch Änderungen des Wasserhaushalts der Tiere der N-Stoffwechsel in Richtung höherer Harnstoffausscheidung beeinflusst werden. Da Harnstoff bevorzugt das leichtere Isotop ^{14}N fraktioniert, steigen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des im Körper verbleibenden Stickstoffs und damit des Kollagens an (Ambrose, 1991). Die Besiedlung der hochalpinen Höhlen durch den Höhlenbären

war nur in warmen Klimaoptimumphasen möglich, in denen die Höhlen unvergletschert und zugänglich sowie das Nahrungsangebot ausreichend war. Da die nachgewiesene Besiedlung durch den Höhlenbären in der Ramesch Höhle sich in mehreren, über einen Zeitraum von einigen zehntausend Jahren, verteilten Intervallen im späten Pleistozän stattfand (Kapitel 3.4.2.4), kann es durchaus zu gewissen Klimaschwankungen gekommen sein, welche die Ursache der Variationen in den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten sein könnte (Iacumin et al., 1997). Auch eine Zuwanderung des Individuums mit dem hohen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert aus der Flachlandpopulation, welche unter wärmeren Klimabedingungen gelebt hat, wäre denkbar. Ein anderes Klima als Ursache wird auch durch den um $\sim 0,4\text{‰}$ höheren $\delta^{18}\text{O}_p$ -Wert von 15‰ dieses Knochens im Vergleich zu den meisten anderen Höhlenbärenknochen ($\delta^{18}\text{O}_p \sim 14,6\text{‰}$) unterstützt, der die Aufnahme von etwas ^{18}O reicheren Wasser aus tieferen/wärmeren Regionen anzeigt. Einen noch höheren $\delta^{18}\text{O}_p$ -Wert von $15,8\text{‰}$ (Abb. 50b) zeigt ein weiterer, ebenfalls gut erhaltener Knochen aus der Ramesch Höhle, der allerdings keine abweichenden $\delta^{15}\text{N}$ -Wert aufweist. Dies kann auf ein wärmeres Klima und/oder eine Wasser und Nahrungsaufnahme in niedrigeren Gebirgshöhen als bei den anderen Individuen sprechen.

Im Gegensatz zur kollagenhaltigen zentralen Kompakta zeigen die schlecht erhaltenen Knochen bzw. Randbereiche mit deutlich reduzierten Kollagengehalten ($\text{N} < 0,5\text{ Gew. \%}$) 1 bis 2‰ höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (Abb. 50a), bzw. um bis zu $0,8\text{‰}$ erhöhte $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte, welche auf die Isotopenaustauschprozesse während der diagenetischen Umkristallisation zurückzuführen sind (Abb. 36). Durch die Kollagenabbauprozesse ist es zu einer Anreicherung von ^{15}N in der residualen Kollagenphase gekommen, was gut mit den experimentellen Ergebnissen von Balzer et al. (1997) übereinstimmt. Ob allerdings der Kollagenabbau mikrobiell und/oder hydrolytisch geschehen ist, lässt sich nicht eindeutig verifizieren, da bisher vergleichende Untersuchungen der Auswirkungen des hydrolytischen Kollagenabbaus auf die N-Isotopenzusammensetzung fehlen. Die Knochenhistologie der Randbereiche zeigt keine Spuren intensiver mikrobieller Aktivität. In Folge des Kollagenverlustes hat randlich eine deutliche Umkristallisation (Abb. 36) und Alteration der Haupt- und Spurenelementkonzentration stattgefunden (Abb. 123a).

Generell zeigen die Höhlenbärenknochen aus der Ramesch Höhle sowohl in der N- als auch in der O-Isotopie eine größere Variabilität als die Knochen der Ochsenhalt Höhle (Abb. 50a, b). Dies liegt daran, dass die analysierten Knochen der Ramesch Höhle aus verschiedenen Fundhorizonten bzw. Besiedlungsphasen der Höhle durch den Höhlenbären stammen, die den Zeitraum von 30 bis 65 Ka BP abdecken (Kapitel 3.4.2.4), wohingegen das Höhlenbärenskelettmaterial der Ochsenhalt Höhle aus einem engeren Zeithorizont von 35 bis 40 ka BP stammt.

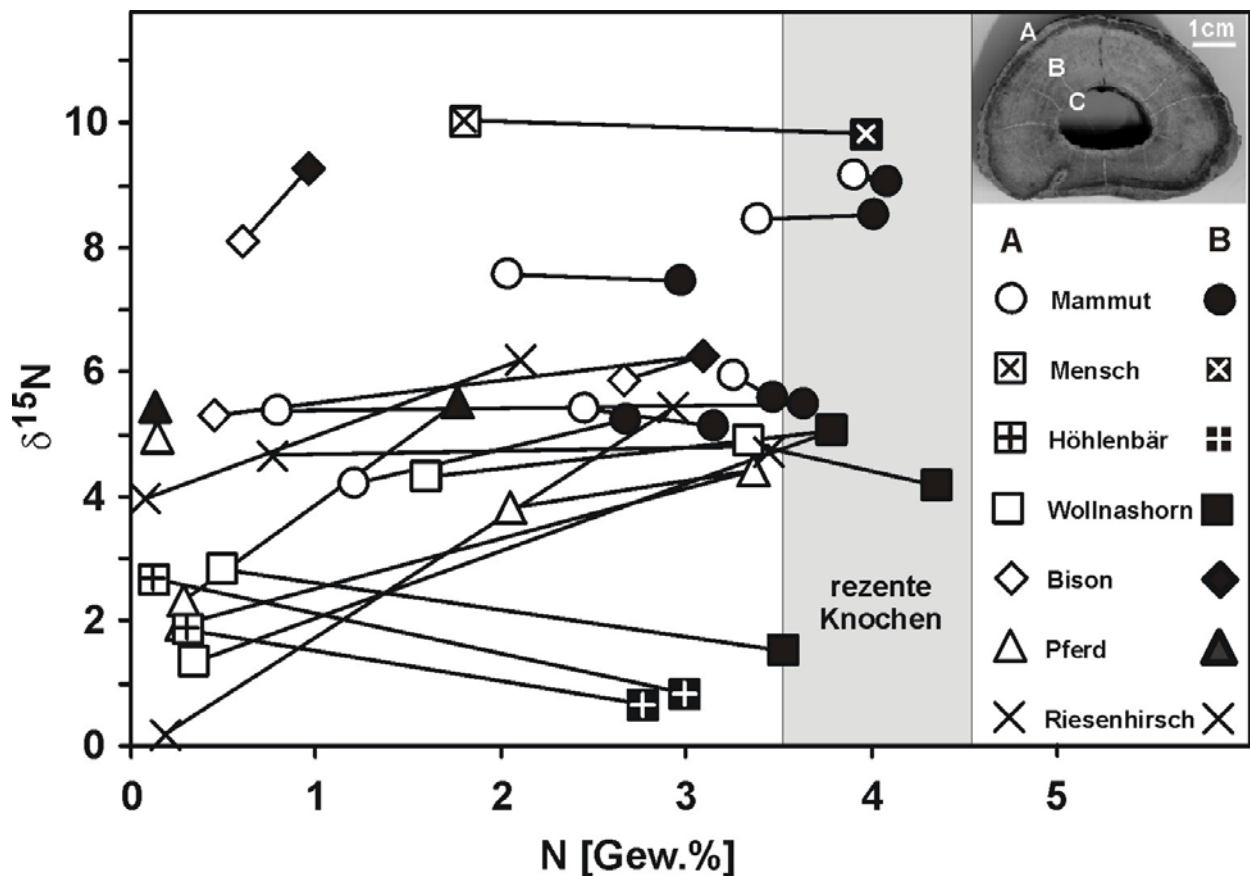


Abb. 51 Variation der N-Konzentration und N-Isotopie in Profilen zonierter, spätpleistozäner Großsäugerknochen aus verschiedenen Fundstellen. Das Foto zeigt exemplarisch einen zonierten Bisonknochen aus den Rheinschottern und die beprobten Bereiche: **A** = äußere Rinde, **B** = zentrale Kompakta. Das graue Feld markiert den Bereich der N-Konzentration und -Isotopie rezenter Knochen ($4,1 \pm 0,6$ Gew. %). Messfehler kleiner als Symbolgröße.

Allgemein lässt sich festhalten, dass die diagenetischen Kollagenabbauprozesse oft zu einer Alteration der N-Isotopie und Ausbildung einer Zonierung im Randbereich pleistozäner Säugetierknochen führen (Kapitel 5.1; TAFEL I). Dabei kann es sowohl zu einer Erhöhung als auch zu einer Erniedrigung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte kommen. Oft zeigen die diagenetisch alterierten Randbereiche um 1 bis 5% leichtere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte als die zentrale Kompakta (Abb. 51). Zwei Höhlenbärenknochen aus der Ochsenhalt Höhle und ein Wollnashornknochen aus Sibirien zeigen allerdings höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (Abb. 51). Die N-Isotopie der residualen Kollagenphase ist vom Diagenesemilieu bzw. den ablaufenden Kollagenabbauprozessen abhängig. Entsprechend zeigt sich für archäologische Knochen auch keine Korrelation zwischen Kollagenausbeute und Alter (Collins et al., 2002 und Zitate darin). Signifikante Veränderungen der N-Isotopie treten aber in allen Fällen nur dann auf, wenn bereits ein starker Kollagenabbau von 80 bis 90% stattgefunden hat und entsprechend der N-Gehalt < 1 Gew. % ist (Abb. 51). Unterstützt werden diese Ergebnisse durch Untersuchungen, die zeigen, dass trotz unterschiedlicher Kollagenausbeute die Qualität des noch erhaltenen Kollagens gleich bleibt (Collins et al., 1995; Nielsen-Marsh et al., 2000). Dies deutet auf die Erhaltung von Bereichen diagenetisch nicht alterierten Knochens bzw. Kollagens innerhalb von mikrobiell veränderten Knochen hin (Bell et al., 2001). Aufgrund der hohen Kollagengehalte, die unter kaltzeitlichen guten Erhaltungsbedingungen erhalten wurden, sind die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in vielen kaltzeitlichen pleistozänen Großsäugerknochen noch als diagenetisch nicht alteriert anzusehen.

5.3.3.1 Erhaltung *in vivo* erworbener N-Isotopie in eiszeitlichen Großsäugerknochen

Üblicherweise wird für die Untersuchung der N-Isotopie das Kollagen aus den Knochen separiert (Longin, 1971; Van Klinken, 1999). Da Stickstoff ausschließlich im organischen Anteil des Knochens gebunden ist, > 95 % davon an das Kollagen (Collins et al., 2002), kann für rezente Knochen sowie für diagenetisch kaum veränderte fossile Knochen stellvertretend auch die N-Isotopie des Gesamtknochens anstatt des Kollagens gemessen werden (Abb. 52).

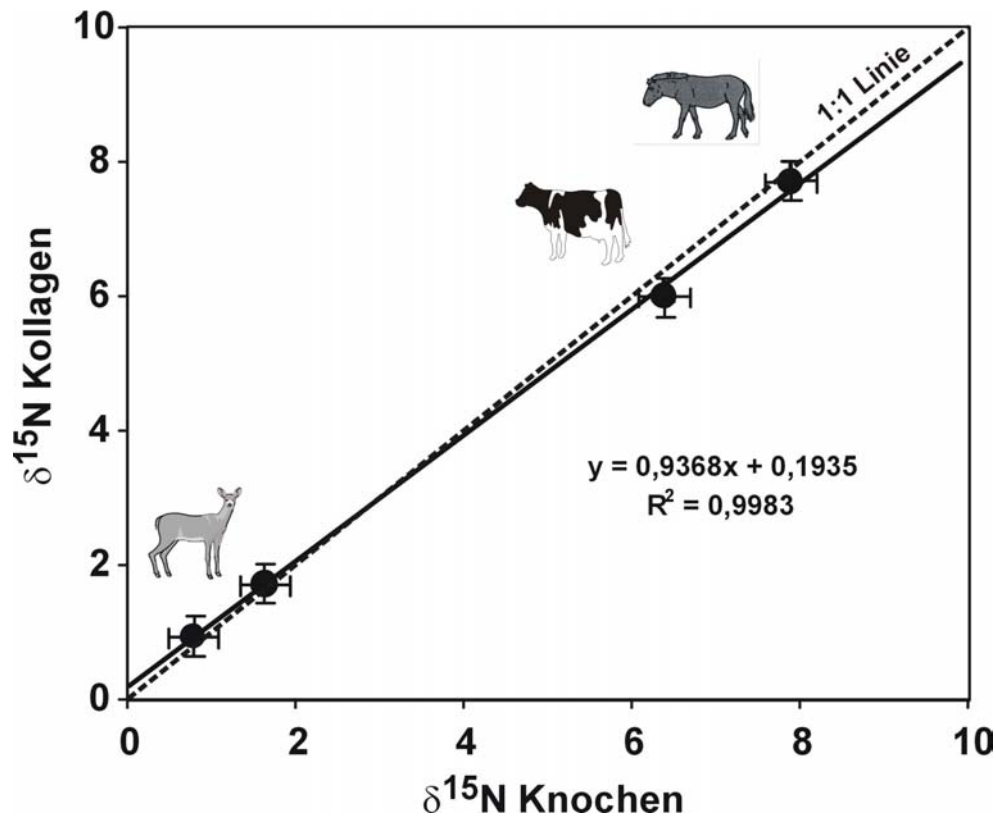


Abb. 52 N-Isotopie von Kollagen und Gesamtknochenpulver jeweils desselben Knochens von verschiedenen rezenten Individuen von Pferd, Rind und Reh.

Das Kollagen zeigt im Vergleich zum Gesamtknochen systematisch um $\sim 0,2$ ‰ höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, zusätzlich kommt es zu einer gewissen Kompression der $\delta^{15}\text{N}$ -Skala, da die Steigung mit 0,93 kleiner als 1 ist. Für den relevanten Bereich von $\delta^{15}\text{N}$ -Werten (1‰ bis 9‰) der Eurasischen Mammutsteppenfauna gehen die notwendigen Korrekturen für diese Effekte im Messfehler der N-Isotopie von $\pm 0,3$ ‰ unter (Abb. 52).

Die Knochen der Mammutsteppenfauna aus den Permafrostsedimenten Sibiriens sind sehr gut erhalten und zeigen noch Kollagengehalte wie rezente Knochen (Abb. 53). Es zeigt sich dabei auch kein Zusammenhang zwischen dem Alter der Knochen und dem N-Gehalt (Abb. 53). Weiterhin haben die Knochen niedrige Gehalte an Seltenen Erdelementen (Abb. 91a, b), welche ebenfalls Indikatoren für eine nur geringe diagenetische Alteration sind (Kapitel 5.7.1). Daher kann an dem sibirischen Skelettmaterial die N-Isotopie des Gesamtknochens stellvertretend für die N-Isotopenzusammensetzung des Kollagens gemessen werden (Abb. 54). Das Gleiche gilt auch für die gut erhaltenen kollagenhaltigen Bereiche der Knochenkompakta der anderen kaltzeitlichen Großsäuger aus den Rheinschottern und der Nordsee (Abb. 55).

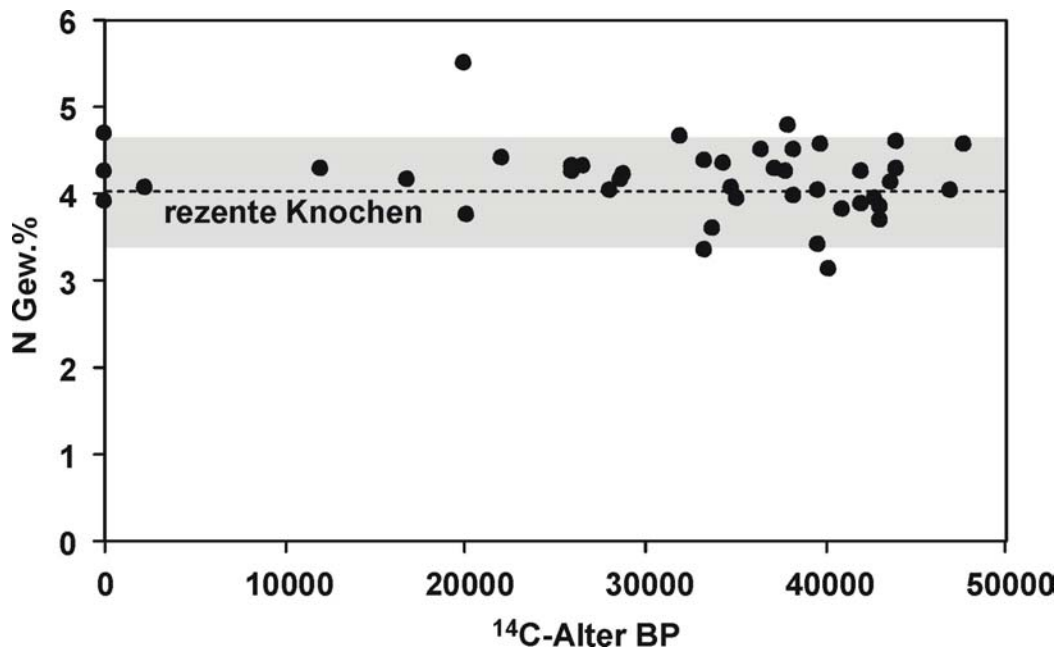


Abb. 53 Stickstoffkonzentration spätpleistozäner Großsäugerknochen von der Lyakhovsky Insel in Abhängigkeit vom unkalibrierten ^{14}C -Alter BP. Zum Vergleich sind der N-Gehalt drei rezenter Pferde- und Rentierknochen aus Sibirien sowie der Mittelwert rezenter Säugetierknochen (•••) und die Standardabweichung (■) eingetragen.

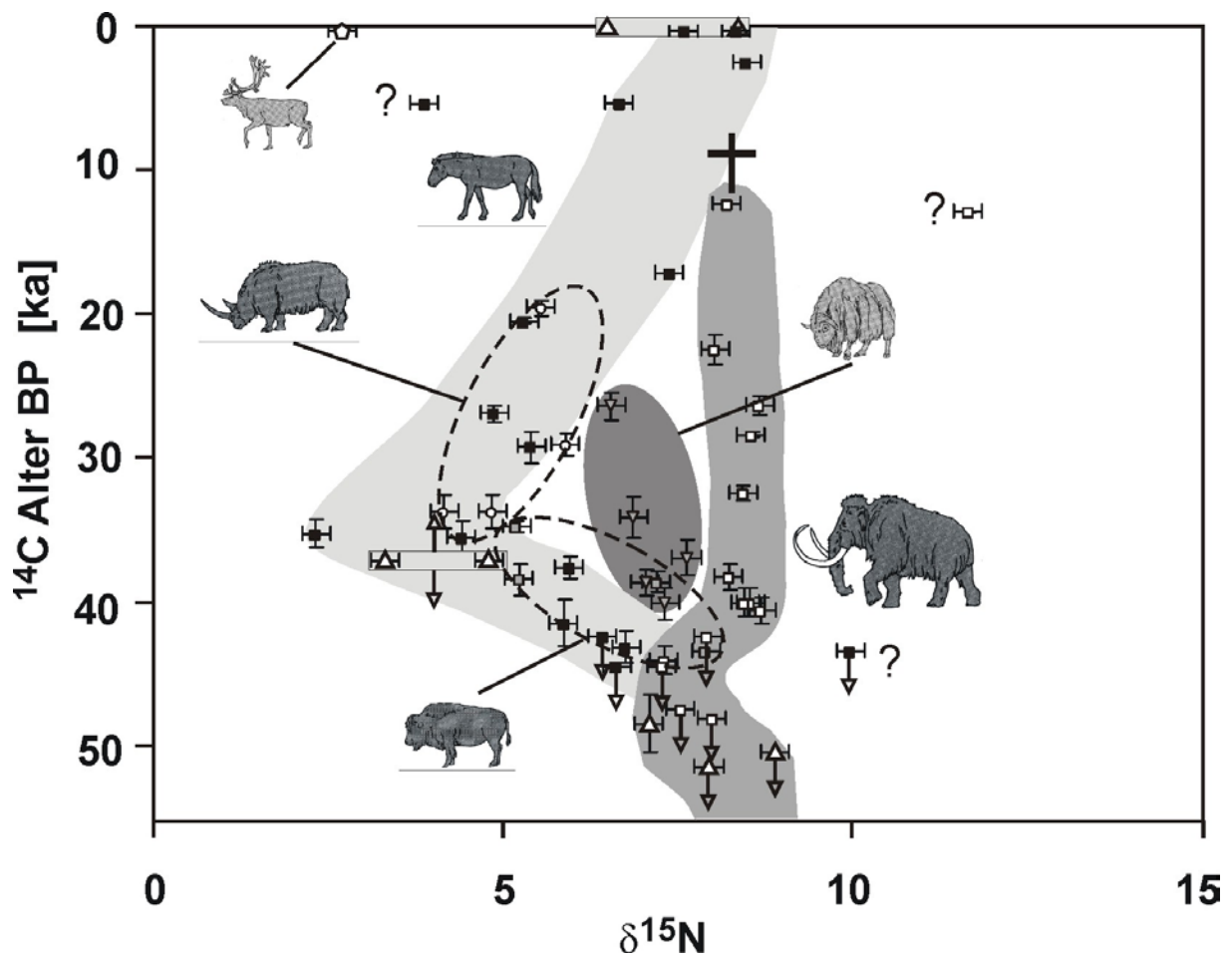


Abb. 54 N-Isotopie von ^{14}C -datierten fossilen Großsäugerknochen der Mammutsteppenfauna aus den Permafrostsedimenten der sibirischen Lyakhovsky Insel, sowie von zwei rezenter Pferden und einem rezenten Rentier aus Sibirien. ^{14}C -Alter nach Kuznetsova et al. (2001; 2002; schriftliche Mitteilung 2001).

Die verschiedenen sympatrischen herbivoren Großsäuger von der Lyakhovsky Insel zeigen deutliche Unterschiede der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von bis zu 6‰ (Abb. 54). Dieser Unterschied könnte ohne Kenntnis der Ernährungsweise als ein Unterschied im trophischen Level von zwei Stufen in der Nahrungskette interpretiert werden, da die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bei jeder Verstoffwechslung in der Nahrungskette um $\sim +3\%$ ansteigen (DeNiro & Epstein, 1981; Kapitel 5.3.1). Die analysierten Großsäuger der Mammutsteppenfauna sind aber allesamt Herbivoren und stehen auf der gleichen Stufe in der Nahrungskette. Entsprechend müssen für die Unterschiede in der N-Isotopie verschiedene Proteingehalte und Isotopenzusammensetzungen der pflanzlichen Nahrung und/oder klimatische Effekte verantwortlich sein (Heaton et al., 1986; Ambrose, 1991; Iacumin et al., 2000; Richards & Hedges, 2003). Tatsächlich wurden in den Blättern verschiedener rezenter Tundrenpflanzen Unterschiede in den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten von bis zu 10‰ festgestellt (Nadelhoffer et al., 1996). Ericaceen-Gewächse hatten mit -8% bis -6% die niedrigsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, Seggen mit $\sim +2\%$ zeigten die höchsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (Nadelhoffer et al., 1996). Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der entsprechenden Böden waren meist höher als in den Pflanzen und nahmen mit der Tiefe zu. Dies zeigt eine N-Fraktionierung bei der N-Aufnahme aus dem Boden und/oder bei der Verstoffwechslung durch die Pflanzen, wobei die große zwischenartliche Variationsbreite der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Pflanzen auf eine starke Konkurrenz bei der N-Aufnahme aus dem extrem nährstoffarmen heutigen Tundrenmilieu hindeutet (Nadelhoffer et al., 1996). Die Nährstoffsituation, Vegetationszusammensetzung und klimatischen Verhältnisse des Ökosystems Mammutsteppe im späten Pleistozän waren deutlich anders als in den heutigen Tundrengebieten Eurasiens und Alaskas (Guthrie, 2001; Walker et al., 2001).

Die kaltzeitliche Großsäugerfauna konnte nur durch das Ökosystem der sogenannten Mammutsteppe ernährt werden. Die Mammutsteppe hatte im Vergleich zur heute verbreiteten Tussok-Tundra folgende Eigenschaften: (1) fruchtbaren Boden (Lössseintrag), (2) geringe Niederschläge und wenig Schnee im Winter aufgrund hoher Kontinentalität, (3) sonnigeres Sommerklima mit größerer Auftautiefe der Active Layer, (4) längere Wachstumsperiode aufgrund früherer Schneeschmelze, (5) trockene, weniger dichte aber diversere von Gräsern und Kräutern dominierte Vegetation, die nährstoffreicher war und weniger giftige Abwehrstoffe enthielt, (6) das Fehlen von Moosteppichen und festerem Bodensubstrat, (7) eine mehr mosaikartige Landschaft mit einer größeren Habitatvielfalt (Guthrie, 1982; 1990). Eine direkte Übertragung der N-Isotopenergebnisse der heutigen Tundrenflora ist daher eventuell nicht gegeben. Die großen Herbivoren der Mammutsteppe haben in verschiedenen Nahrungsnischen geäst (Guthrie, 2001) und dabei potentiell Pflanzen mit unterschiedlichen Protein- und ^{15}N -Gehalten gefressen. Pferd, Wollnashorn und Bison zeigen die niedrigsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, der Moschusochse weist intermediäre $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf während das Mammut die höchsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte besitzt (Abb. 55). Das Mammut hat mit $\sim 8\%$ nicht nur die höchsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, sondern Mammuts zeigen auch über den gesamten Zeitraum von 40 ka bis zu ihrem lokalen Aussterben an der Pleistozän/Holozän-Grenze kaum eine Variation der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Nur ein Stoßzahn (12,5 ka BP) mit einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 11,5‰ fällt deutlich heraus. Alle anderen Herbivoren (Pferd, Wollnashorn, Bison, Moschusochse und Rentier) haben deutlich niedrigere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Pferdeknochen zeigen aber einen hakenförmigen zeitlichen Trend der im Zeitraum um 35 ka BP ein Minimum aufweist. Zum Holozän hin steigen die Werte an und erreichen nach dem lokalen Aussterben der Mammuts maximale Werte um 8‰, wie sie zuvor für die Mammuts typisch waren. Hier scheint sich die Nahrungsnische des Pferdes mit der klimatischen Entwicklung und dem Aussterben der Mammuts verschoben zu haben (Abb. 54). Ähnliche zeitliche Trends der N-Isotopie in Kollagenproben spätpleistozäner Großherbivoren wurden auch für den nordwesteuropäischen Bereich nachgewiesen (Richards & Hedges, 2003). Dabei wurde ein Minimum der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Hochglazial beobachtet und eine langsamer postglazialer Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, welcher auf die Regeneration der Nährstoffverhältnisse nach der pflanzlichen Wiederbesiedlung ehemals vergletschelter Gebiete zurückgeführt wird (Richards & Hedges, 2003). Da die Nordsibirischen Flachlandgebiete während des späten

Pleistozäns nicht vergletschert waren (Kapitel, 3.4.2.1), scheidet diese Erklärung aus. Allerdings könnte es durch die klimatischen Änderungen in den Permafrostgebieten zu Auswirkungen auf die Bodenchemie und die N-Isotopenzusammensetzung der Pflanzen gekommen sein. Vergleicht man die Stickstoffisotopenzusammensetzung der Knochen spätpleistozäner herbivorer Großsäuger der Mammutsteppenfauna aus dem mitteleuropäischen Raum mit den zeitgleichen Vertretern aus NE Sibirien, so zeigen sich für Pferd, Wollnashorn und Mammut jeweils um ca. 2 bis 2,5‰ höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, wohingegen das Bison keine signifikant unterschiedlichen Werte zeigt (Abb. 54). Die sibirischen Mammut weisen mit $\delta^{15}\text{N}$ -Werten von ~8‰ die höchsten Werte von allen Herbivoren auf. Dies war auch schon aus anderen Untersuchungen bekannt (Bocherens et al., 1996; Iacumin et al., 2000) und wird mit Unterschieden im Proteingehalt der Ernährung erklärt.

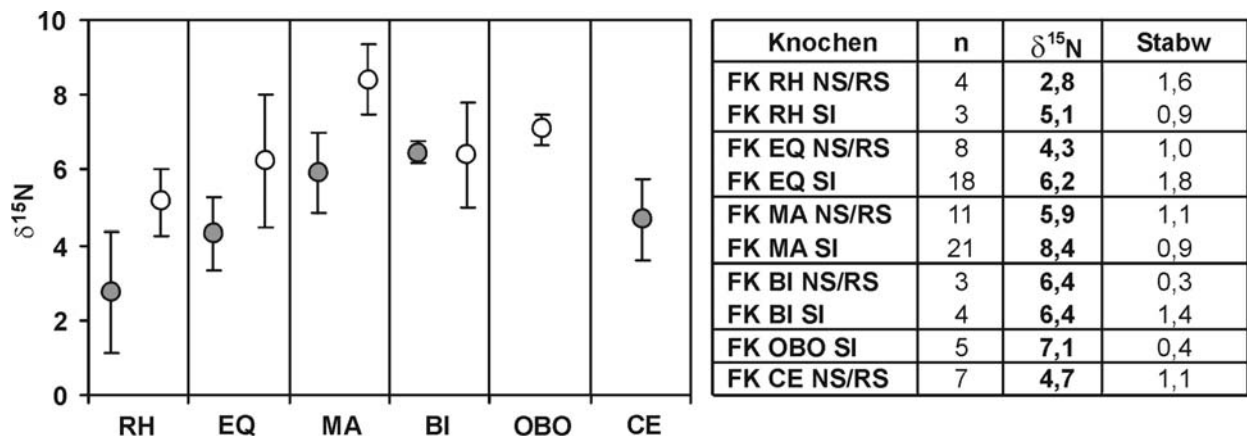


Abb. 55 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte fossiler Knochen herbivorer Großsäuger der spätpleistozänen Mammutsteppenfauna aus Mitteleuropa (●) und NE Sibirien (○): **RH** = Wollnashorn, **EQ** = Pferd, **MA** = Mammut, **BI** = Bison, **OBO** = Moschusochse, **CE** = Riesenhirsch. Tabelle: Die analysierten Knochen stammen aus den Rheinschottern (**RS**) und der Nordsee (**NS**) bzw. aus Sibirien (**SI**).

Wasserstress durch das spätpleistozäne trocken-kalte Klima Nordsibiriens könnte eventuell zu einem artübergreifenden Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Mammutsteppenfauna geführt haben, ähnlich wie in den ariden Gebieten Afrikas beobachtet (Heaton et al., 1986; Van der Merwe et al., 1990). Auch könnte der Einfluss der trockeneren, nährstoffreicheren Böden auf den N-Kreislauf zu Veränderungen der N-Isotopie der Pflanzennahrung beigetragen haben. Interessanterweise zeigen nur die Dickdarmfermentierer Wollnashorn, Pferd und Mammut Differenzen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zwischen der europäischen und der sibirischen Fauna, wohingegen die Vormagenfermentierer/Wiederkäuer, die Bisons, aus beiden Regionen gleiche Mittelwerte zeigen. Dafür könnte eventuell die unterschiedliche Verstoffwechslung der Nahrung verantwortlich sein (Sealy et al., 1987; Gröcke & Bocherens, 1996). Vormagenfermentierer schließen ihre celluloseiche Kost mit Hilfe von Bakterien im Vormagen auf und bilden aus deren Proteinen die körpereigenen Proteine, was zu einem sekundären trophischen Levelleffekt führen kann (Sealy et al., 1987).

5.4 Schwefel

5.4.1 S-Isotopie und –Konzentration in rezenten Knochen und Kollagen

Publizierte Daten zur Schwefelkonzentration und -Isotopenzusammensetzung von Knochen bzw. Kollagen liegen bisher kaum vor (Schneider, 1968; Leach et al., 1996; Yamada et al., 1996; Richards et al., 2001). Der Schwefelgehalt in Kollagen beträgt durchschnittlich 0,15 bis 0,22 Gew. % (Leach, unveröffentlichte Daten, eigene Daten: Tab. II. 19). Rezente Knochen weisen niedrigere S-Gehalte (300 – 1100 ppm) auf als reines Kollagen (1000 – 2700 ppm). Die mittlere S-Konzentration in rezenten Knochen liegt bei $\sim 700 \pm 500$ ppm und in Kollagen bei 1500 ± 600 ppm (Tab. II. 19). Der Schwefel scheint daher überwiegend als organisch gebundener Schwefel in der Kollagenphase vorzuliegen. Mit einem S-Gehalt von 0,15 Gew. % im Kollagen und einem S-Gehalt im Gesamtknochen von 0,07 Gew. % ergibt sich bei einem Kollagengehalt im Knochen von 27 Gew. % für den Apatit ein S-Gehalt von ~ 400 ppm. Dieser liegt vermutlich anorganisch gebunden als Sulfat im Apatitkristallgitter vor, das für die Phosphatgruppe substituiert. Der Schwefel im Kollagen ist v.a. in der schwefelhaltigen Aminosäure Methionin gebunden, die weniger als 2 Gew. % am gesamten Kollagen ausmacht. Methionin kann mit einer Ausbeute von ca. 6 pmol/1000 aus dem Kollagen separiert werden (Leach, schriftl. Mitt. 2000). Es enthält pro Aminosäuremolekül ein Schwefelatom. Die S-Gehalte von Kollagen aus Knochen, die einige 100 Jahre alt sind, liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie in rezenten Knochen (Leach, schriftl. Mitt. 2000).

Der kollagengebundene Schwefel stammt aus dem Proteinanteil der Nahrung und die S-Isotopie des Kollagens kann - ähnlich wie die von Kohlen- und Stickstoff (Kapitel 5.3.1) - Aussagen über die Nahrung und die Position des Konsumenten in der Nahrungskette ermöglichen (Krouse & Herbert, 1988; Leach et al., 1996; Richards et al., 2001). Dies wurde anhand der S-Isotopie von tierischen und pflanzlichen Weichgeweben schon prinzipiell gezeigt (Mekhtiyeva et al., 1976; Peterson et al., 1985; 1986; Peterson & Fry, 1987; Michener et al., 1994; Kwak & Zedler, 1997). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte nehmen dabei in terrestrischen bzw. marinen Nahrungsketten um $-0,5\%$ bzw. $-0,9\%$ ab (Peterson et al., 1986). Die S-Isotopie ist insbesondere zur Charakterisierung des Anteils an mariner Nahrung innerhalb eines Nahrungsnetzes geeignet, da das Sulfat des heutigen Meerwassers als Ausgangspunkt des Schwefels in der marinen Nahrungskette global eine homogene S-Isotopie von $\delta^{34}\text{S} = +21 \%$ hat (Rees et al., 1978). Die S-Isotopie von Landpflanzen hingegen als Ausgangspunkt der terrestrischen Nahrungskette zeigt positive $\delta^{34}\text{S}$ -Werte $\ll 21\%$ (Mekhtiyeva et al., 1976), so dass die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Kollagens von terrestrischen Vertebraten z. T. deutlich niedriger liegen (Leach, unpublizierte Daten; Richards et al., 2001) als die mariner Vertebraten (Abb. 56). Richards et al. (2001) fanden allerdings für Kollagenproben von rezenten Säugetieren in England sehr negative $\delta^{34}\text{S}$ -Werte, die sie auf anthropogene S-Kontamination der Umwelt zurückführen, die Eingang in die Nahrungskette gefunden haben. Dies kann durch Schwefel mit negativen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten in die Atmosphäre geschehen sein, welcher bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe oder auch bei der Erzverhüttung freigesetzt wurde.

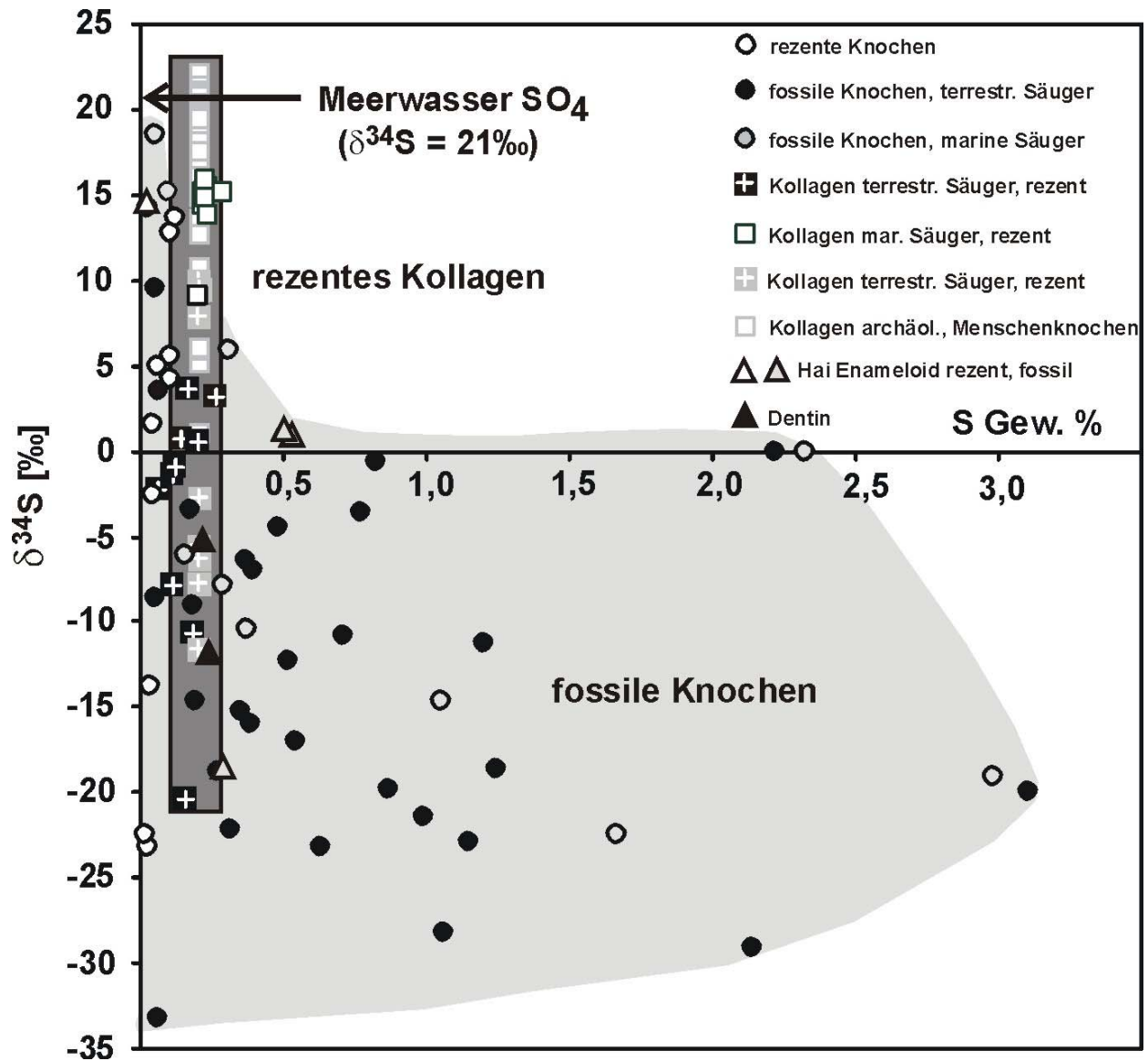


Abb. 56 S-Isotopie und -Konzentration von rezenten und fossilen Knochen und Zähnen (hellgrauer Bereich) bzw. Kollagen (dunkelgraues Feld). Kollagendaten für marine Säugetiere aus Leach et al. (1996) und Leach (unpublizierte Daten), für terrestrische Säugetiere nach eigenen Daten und Richards et al. (2001), für archäologische Menschenknochen nach Richards et al. (2001). Datenpunkte aus der Literatur in hellgrau, eigene Daten in schwarz. S-Isotopie des Meerwassersulfates nach Rees et al. (1978). Messfehler für die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte $\pm 0,5\%$ und für die S-Konzentration $\pm 0,02\%$.

5.4.2 S-Isotopie und -Konzentration in fossilen Knochen und Zähnen

Durch den frühdiagenetischen Kollagenabbau kommt es zum Verlust des darin organisch gebunden Schwefels und zu einer zusätzlichen Einlagerung von externem diagenetischen Schwefel. Der Schwefel wird entweder als Sulfat für die PO_4 -Gruppe substituiert und in den Apatit selber eingebaut oder in Form sulfidischer und sulfatischer Mineralphasen in Knochenhöhlräumen eingelagert (Abb. 59). Dadurch kann es zu einer diagenetischen S-Anreicherung im Knochen um 1 bis 2 Größenordnungen gegenüber der S-Konzentration in rezenten Knochen kommen (Abb. 56).

Unter reduzierenden Bedingungen bilden sich im Sediment Sulfide und es kann zu einer Pyritisierung der Fossilien kommen (Briggs et al., 1996; Poulton et al., 1998; Pfretzschner, 2001). Der Knochen kann durch mikrobielle Abbauprozesse der organischen Kollagenphase

während der Frühdiagenese temporär ein von den äußeren Bedingungen unabhängiges reduzierendes Milieu generieren, wie experimentelle Daten zeigen (Pfretzschner, 1998). Unter diesen reduzierenden Bedingungen im Knochen kommt es frühdiagenetisch häufig zu sekundären Pyriteinlagerungen in Knochenhohlräume wie den Haver'schen Kanälen, Osteozytenlakunen oder auch Canaliculi (Abb. 59; TAFEL III; Pfretzschner, 2000b). Dabei kann es neben der reinen Hohlräumeausfüllung auch zu einem sogenannten Replacement kommen (Pfretzschner, 2000b+c) bei dem der Pyrit Knochengewebe verdrängt bzw. ersetzt wie es für einen spätpleistozänen Bisonknochen aus den Rheinschottern nachgewiesen wurde (Abb. 59). Bei quartären Knochen aus aquatischen Diagenesemilieus mit permanenter Wasserbedeckung ist randlich am Übergang zum kollagenhaltigen Bereich der Knochenkompakta oft eine stark pyritisierte Zone ausgebildet (Abb. 57).

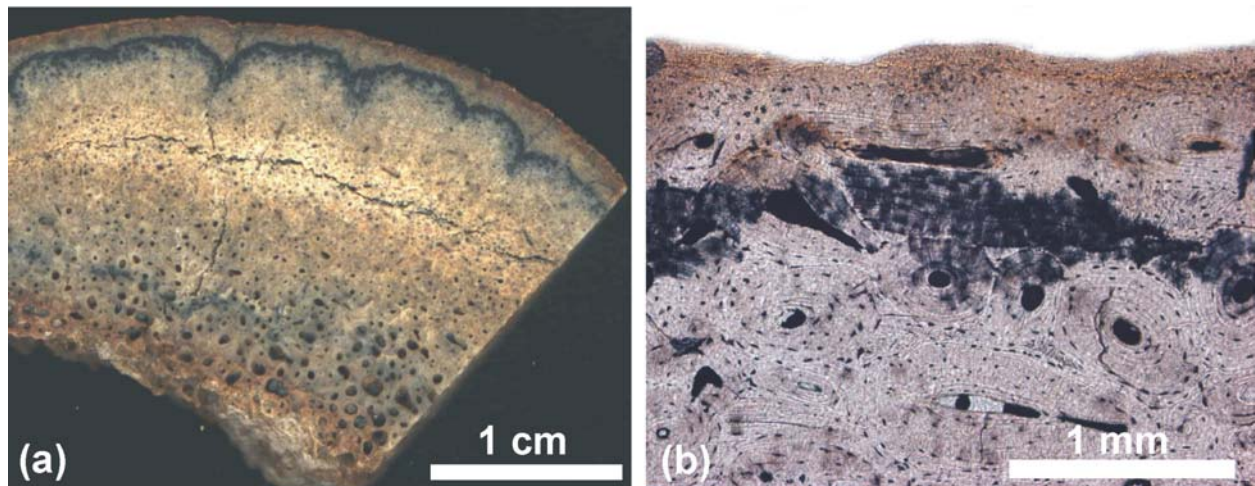


Abb. 57 Spätpleistozäne Großsäugerknochen aus der Nordsee mit einer stark pyritisierten Zone im Randbereich am Übergang zur kollagenhaltigen zentralen Kompakta. (a) Übersichtsaufnahme des Querschnittes eines Wollnashornknochens (FK RH NS 3) aus der Nordsee mit einer ausgeprägten, stark pyritisierten Zone in welcher der Pyritgehalt über 5 Gew. % liegt, wie die röntgendiffraktometrische Analyse zeigt (b) Dünnschliff-Foto des Randbereichs eines Mammutknochens (FK MA NS 6) aus der Nordsee, der außen von Eisenhydroxiden braungefärbt ist und im Übergangsbereich zum noch kollagenhaltigen zentralen Bereich der Knochenkompakta pyritisiert ist. Dabei sind sowohl die Haver'schen Kanäle als auch die Osteozytenlakunen und Canaliculi mit Pyrit gefüllt.

Diese Zonen gehen auf eine frühdiagenetische Pyritbildung durch Sulfidfällung im Knochen zurück (Pfretzschner, 2000b). Besonders ausgeprägt treten sie in den Knochen aus der Nordsee auf (Abb. 57), wo das Meerwasser mit hoher Sulfatkonzentration für die S-Zufuhr verantwortlich ist. Diese Knochen zeigen daher aufgrund dieser Pyritfällungshorizonte randlich erhöhte S-Konzentrationen (Abb. 62). In den Knochen aus den fluvialen Ablagerungen der Rheinschotter hingegen ist der Randbereich mit deutlich reduziertem Kollagengehalt, und erniedrigter Ca- und P-Konzentration (Abb. 58, 62) frei von Sulfiden, sie treten erst in der noch kollagenhaltigen Kompakta als Füllungen der Haver'schen Kanäle auf (Abb. 58, 59).

Solche pyritisierten Randzonen wurden auch in einem archäologischen Knochen aus fluvialen Ablagerungen mittels PIXE festgestellt (Reiche et al., 1999). Die Pyritbildung ist hier auf Sulfidfällung zurückzuführen, bei der das unter reduzierenden Bedingungen aus dem Kollagenabbau gebildete H_2S mit externem oder aus körpereigenen Substanzen (z. B. Hämoglobin) zugeführtem Eisen zu Pyrit reagiert (Pfretzschner, 2001).

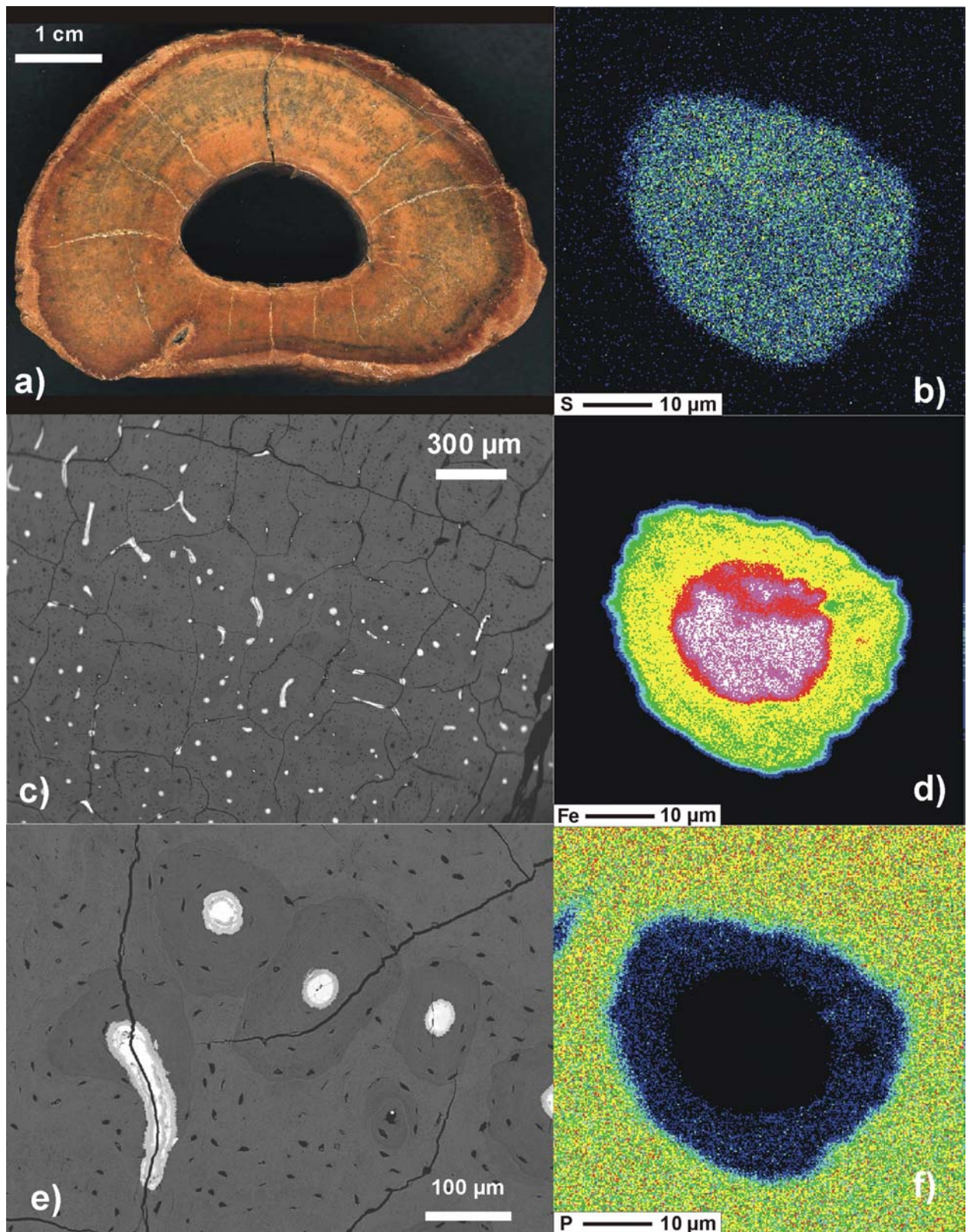


Abb. 58 (a) spätpleistozäner zonierter Bisonknochen aus den Rheinschottern (c+e) Elektronenrückstreubilder mehrerer pyritgefüllter Osteone aus der Kompakta in unterschiedlicher Vergrößerung. (e) zeigt ein Detail einer Zone aus (c) in der viele Osteone mit Pyrit gefüllt sind. Die unterschiedliche Helligkeit der Grautöne der Pyritfüllung in den Haver'schen Kanälen zeigt eine Zonierung mit Elementen geringerer Z-Zahl im Randbereich und höherer Z-Zahl im Zentrum. (b, d, f) EMPA Elementverteilungskarten des S-, Fe-, und P-Gehaltes einer zonierten Pyritfüllung des Haver'schen Kanals eines Osteons. Fe und S sind zu > 99% in Eisensulfidfüllungen Haver'scher Kanäle im noch kollagenhaltigen Bereich gebunden. Die erhöhten Ca- und P-Gehalte im Randbereich der Pyritfüllungen zeigen eine Verdrängung des Knochens durch Pyrit, ausgehend vom Haver'schen Kanal, an und sind für das unterschiedliche Elektronenrückstreuverhalten verantwortlich.

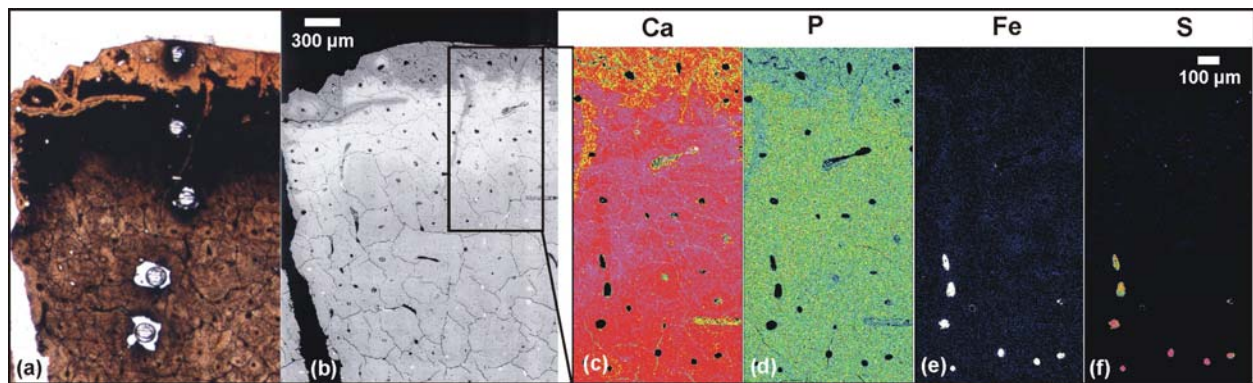


Abb. 59 Diagenetisch stark veränderter Randbereich eines spätpleistozänen Pferdeknochens (FK EQ RS 1) aus den Rheinschottern. **(a)** Dünnschliff-Foto mit dem alterierten beige-braunen Randbereich, in dem das Kollagen weitgehend abgebaut ist und auf den ein schwarz-braun gefärbter diffuser Übergangsbereich zur noch stark kollagenhaltigen Knochenkompakta folgt. Die Löcher sind Ablationskrater der LA-ICP-MS-Messungen **(b)** Rückstreuerelektronenbild desselben Knochenareals. Es zeigen sich deutliche Unterschiede des Elektronenrückstreuverhaltens der drei verschiedenen Zonen. Der Übergangsbereich mit den hellsten Grautönen besitzt den höchsten Anteil an Elementen mit hoher Ordnungszahl Z, während die Randzone das geringste Elektronenrückstreuvermögen zeigt und damit gegenüber der Übergangszone aber auch dem noch kollagenhaltigen Zentrum an Elementen mit hohem Z abgereichert ist. **(c-f)** EMPA-Elementverteilungsbilder von Ca, P, Fe und S. Das höhere Elektronenrückstreuvermögen der Übergangszone ist auf erhöhte Ca- und P-Konzentrationen zurückzuführen. **(e-f)** Im kollagenhaltigen Bereich der Kompakta sind einige der Haver'schen Kanäle der Osteone mit Pyrit gefüllt und zeigen hohe Fe- und S-Gehalte.

Der Pyrit kann aber auch feinverteilt, entlang von diagenetischen Rissen oder sogar in koncretionärer Form (TAFEL III) im Apatit von Knochen und Zähnen auftreten und kann zur Schwarzfärbung der Skelettreste führen (Abb. 27). Ein Haizahn aus dem Mainzer Becken zeigt z. B. eine positive Korrelation von S und Fe-Gehalt, wobei der Gehalt beider Elemente vom Enameloid (~1000 ppm) hin zum pyrithaltigen Dentin (~5000 ppm) zunimmt (Abb. 60a).

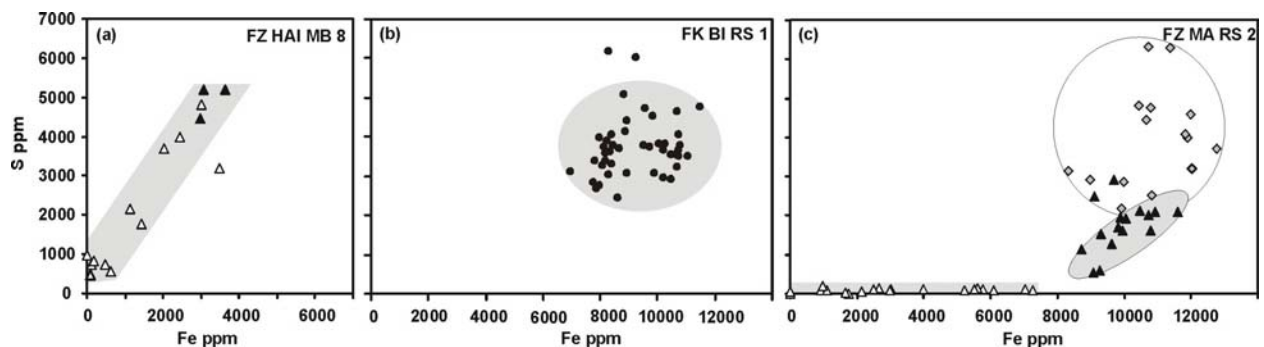


Abb. 60 Korrelation der Fe- und S-Konzentration in fossilen Knochen und Zähnen. **(a)** Fe- und S-Gehalte von Enameloid und Dentin eines oligozänen Haizahns (*Isurus sp.*) aus dem Mainzer Becken **(b)** Fe- und S-Gehalte eines spätpleistozänen Bisonknochens aus den Rheinschottern **(c)** Fe- und S-Gehalte eines spätpleistozänen Mammutmolaren aus den Rheinschottern. Δ = Enameloid bzw. Zahnschmelz, \blacktriangle = Dentin, \bullet = Knochen, \diamond = Zement.

In einem spätpleistozänen Mammutzahn zeigt sich nur für das Dentin eine Korrelation von Fe- und S-Gehalt (Abb. 60c). Der Zahnschmelz besitzt niedrigere Fe- und S-Gehalte als das Dentin. Die Fe-Konzentration (< 300 bis 7000 ppm) variiert allerdings unabhängig vom S-Gehalt stark, wohingegen die S-Konzentration im gesamten Schmelz konstant um $\sim 90 \pm 50$ ppm liegt. Dies zeigt eine vom Schwefel unabhängige Einlagerung des Fe in den Schmelz in Form von feinverteilten Eisenoxiden oder -hydroxiden an, wie sie auch aus der Literatur bekannt ist (Kohn et al., 1999). Das Dentin hingegen zeigt durchweg höhere Fe- und S-Gehalte, wobei die S-Konzentration (530 – 2930 ppm) auch deutlich stärker variiert als im Schmelz. Die höheren Fe-

und S-Konzentration und die Korrelation zwischen beiden Elementen (Abb. 60c) sind auf partielle Einlagerungen von Pyrit in die Porenräume der zahlreichen Dentinkanälchen zurückzuführen, die das Dentin durchziehen (Abb. 61). In den analysierten Messpunkten (\varnothing 10 μ m) der Elektronenstrahlmikrosonde werden jeweils unterschiedliche Anteile der mit Pyrit gefüllten Dentinkanälchen (\varnothing 1-2 μ m) bzw. Apatit vom Elektronenstrahl angeregt. Dentin ist aufgrund seiner histologischen Mikrostruktur anfällig für eine diagenetische Veränderung, wobei die Dentinkanälchen Wegsamkeiten für diagenetische Fluide bzw. Raum für eine Einlagerung sekundärer Mineralphasen -in diesem Fall Pyrit – bieten (Abb. 61). Der Zahnzement zeigt noch höhere S-Gehalte als das Dentin bei etwa gleichen Fe-Gehalten (Abb. 60c). Die Fe- und S-Konzentrationen entsprechen damit denen des pleistozänen Bisonknochens aus den Rheinschottern (Abb. 60b). Der Mammutzahn, welcher in den Rheinschottern ähnlichen diagenetischen Milieubedingungen ausgesetzt war wie der Bisonknochen, zeigt auf kleinem Raum eine stark unterschiedliche diagenetische Alteration der drei ihn aufbauenden phosphatischen Hartgewebe Zahnschmelz, Dentin und Zement. Die Unterschiede in der jeweiligen Histologie (TAFEL VII) und dem Organikgehalt scheinen somit entscheidende Steuergrößen für die diagenetische Alteration des Schwefels (Abb. 60c) wie auch von anderen Spurenelementen zu sein.

Aufgrund des geringen Organikgehaltes hat der Schmelz primär geringere S-Konzentrationen als Knochen und es kann sich entsprechend auch kein reduzierendes Milieu durch Kollagenabbau in der Frühdiagenese einstellen. Damit fehlt die Voraussetzung für die Bildung frühdiagenetischen Pyrits. Weiterhin besitzt Zahnschmelz kaum Porenraum, der Platz für eine Einlagerung sekundärer Mineralphasen bietet. Pyriteinlagerungen finden sich im Zahnschmelz entsprechend nur entlang von sekundären diagenetischen Rissen (TAFEL VI). Zahnschmelz mit geringem Organikgehalt und fehlender Porosität zeigt daher keine erhöhten S-Gehalte und scheint damit relativ resistent gegen eine diagenetische Alteration zu sein. Zahnschmelz ist daher das phosphatische Hartgewebe, das am ehesten noch primäre S-Konzentrationen und damit S-Isotopenzusammensetzungen konservieren kann.

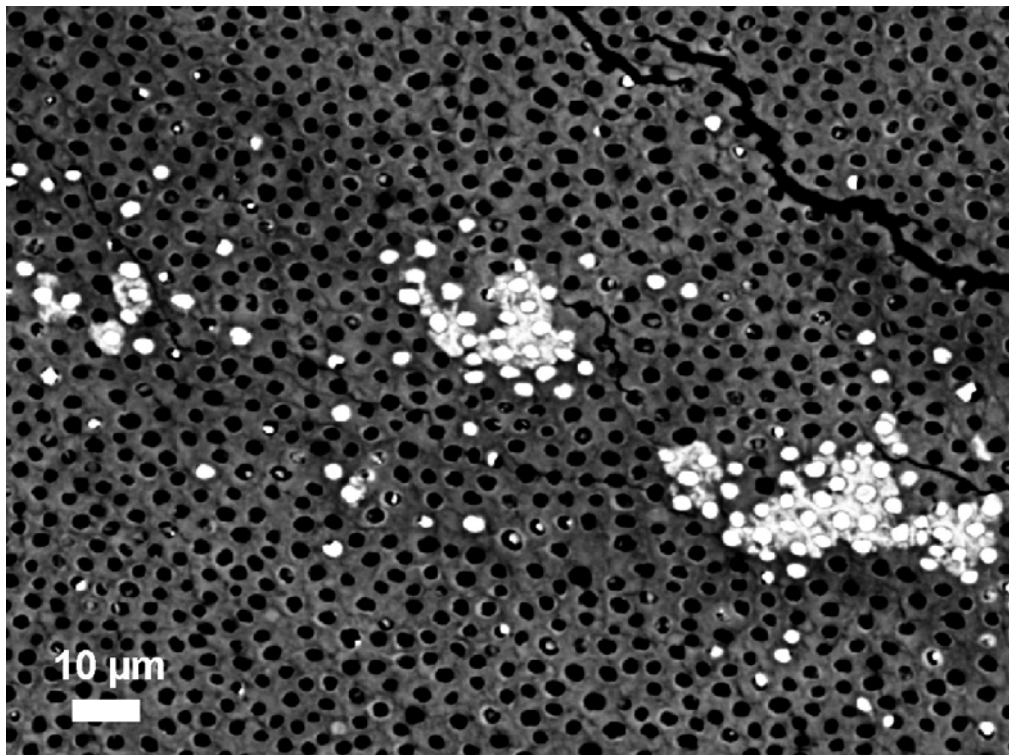


Abb. 61 Elektronenrückstreubild des Dentins eines spätpleistozänen Mammutzahns aus den Rheinschottern. Schnittebene senkrecht zu den Dentinkanälchen. Die hellen Areale mit hohem Elektronenrückstreuverhalten sind sekundär mit Pyrit gefüllte Dentinkanälchen.

Da die Pyritbildung oft unter Beteiligung von sulfatreduzierenden Bakterien stattfindet, führt dies zu einer starken mikrobiellen Fraktionierung der S-Isotopie und damit zu sehr niedrigen, negativen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten (Kohn et al., 1998). Die meisten fossilen Knochen besitzen daher neben erhöhten S-Konzentrationen meist auch negative $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bis zu -33‰ , unabhängig davon ob sie im fluviatilen oder marinen Milieu fossilisiert sind (Abb. 62). Dies stützt die Hypothese eines von der Umgebung unabhängigen frühdiaenetischen Redoxmilieus in den noch kollagenhaltigen Knochen (Pfretzschner, 1998). S-Gehalte von $> 0,8$ bis zu $3,5$ Gew. % gehen zumindest in den fossilen quartären Knochen (Abb. 62) überwiegend auf diese diagenetischen Pyriteinlagerungen in Mikro- und Makroporen der Knochen zurück.

In Knochenprofilen zonierter spätpleistozäner Großsäugerknochen, die noch im Prozess der Fossilisation bzw. des Kollagenabbaus begriffen sind, zeigt sich ein artunabhängiger, dem abnehmenden Redoxpotential zum Knocheninneren hin folgender Trend abnehmender $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und zunehmender S-Konzentration (Abb. 62). In den fossilen Knochen aus den Rheinschottern nimmt der Schwefel- bzw. Pyritgehalt von der kollagenreduzierten äußeren Rinde über den kollagenführenden zentralen Bereich der Kompakta hin zur Markhöhle zu (Abb. 62), an deren Rand sich z. T. dünne graue Eisensulfidbelege finden. Die Knochen aus der Nordsee zeigen hingegen randlich höhere S-Konzentrationen, was auf die stark pyritisierte Übergangszone zwischen kollagenhaltiger Kompakta und dem im Kollagenabbau befindlichen Randbereich zurückzuführen ist (Abb. 57).

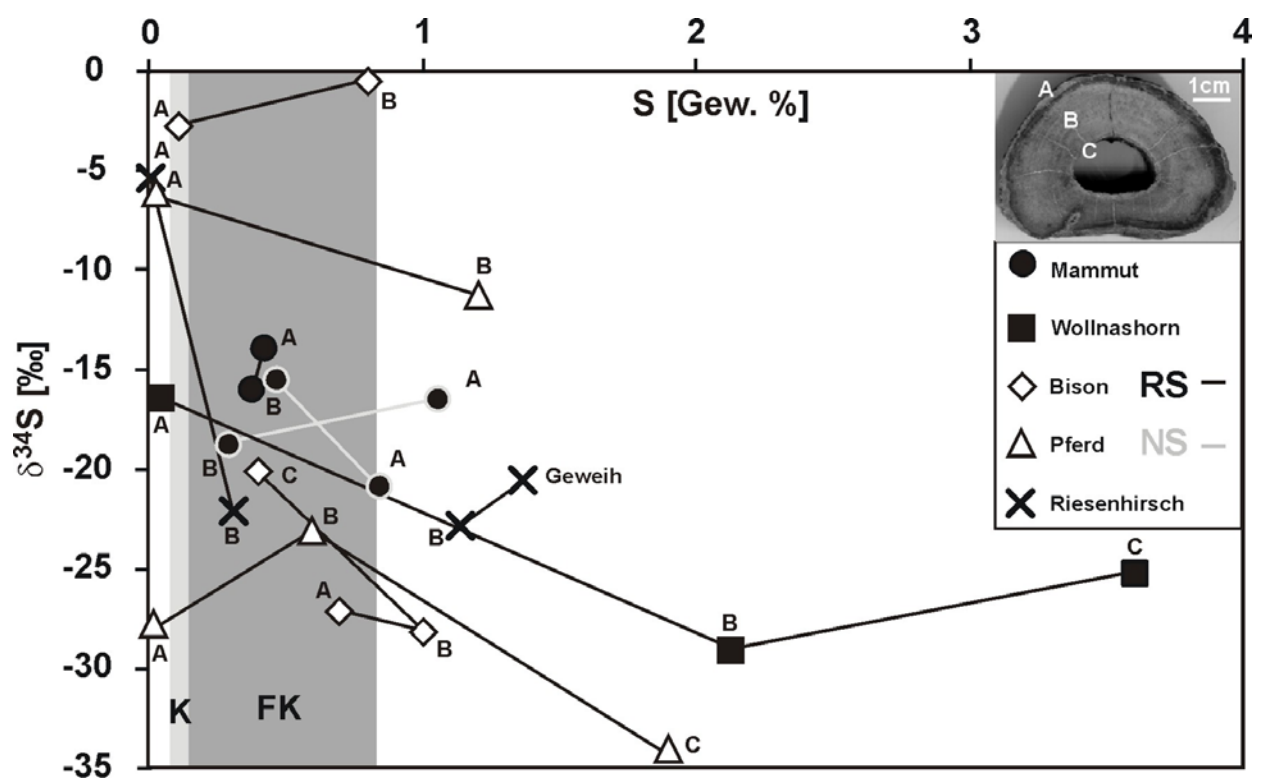


Abb. 62 S-Isotopie und -Konzentration in Knochenprofilen zonierter spätpleistozäner Großsäugerknochen aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS) gemessen mittels eines Elementaranalysators und CF-IRMS an Knochenpulver. Bereich der S-Konzentration *in situ* gemessen an Knochendünnschliffen mit der Elektronenstrahl Mikrosonde: **K** = rezente Knochen, **FK** = fossile Knochen. Messfehler für $\delta^{34}\text{S}$ -Werte $\pm 0,6\text{‰}$ und die S-Konzentration $\pm 0,01\%$.

In situ Analysen des S-Gehaltes fossiler Knochen und Zähne mit der Elektronenstrahlmikrosonde zeigen, dass sich die S-Konzentration auch im Apatit selber auf 1500 - 8300 ppm erhöht (Abb. 19). Diese gemessene Erhöhung der S-Konzentration in fossilen Knochen widerspricht den EMPA-Daten von Schneider (1968), der für fossile Knochen keine Erhöhung im S-Gehalt gegenüber rezenten Knochen feststellen konnte. Konform mit den Ergebnissen von Schneider (1968) zeigen sich allerdings keine Unterschiede in der S-Konzentration zwischen fossilen Knochen mariner und terrestrischer Vertebraten. Dies gilt sowohl für die mittels EMPA *in situ* als auch für die mittels EA-CF-IRMS an Pulverproben gemessenen S-Konzentrationen (Abb. 62, 63). Die mit dem Elementaranalysator gemessenen S-Konzentrationen liegen aber z. T. deutlich höher als die EMPA Werte, da sie sowohl den im Apatit enthaltenen Schwefel als auch den in sekundären diagenetischen Mineralphasen wie Pyrit enthaltenen Schwefel umfassen (Abb. 59).

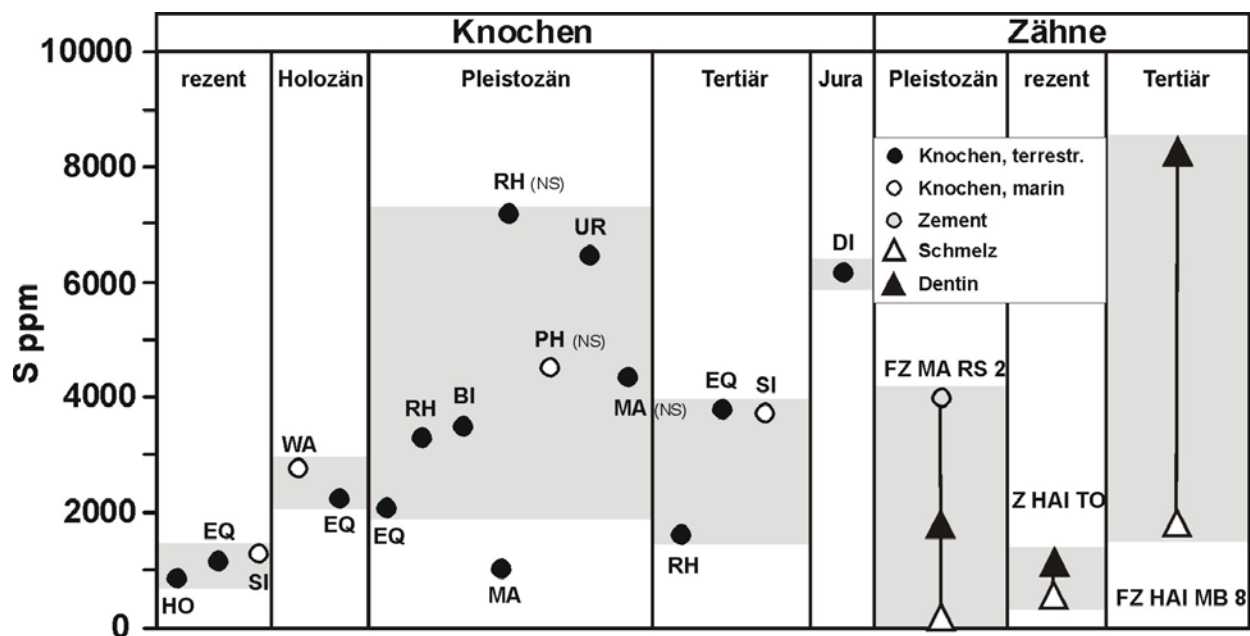


Abb. 63 S-Konzentration in rezenten und fossilen Knochen und Zähnen aufgetragen gegen das stratigraphische Alter. Mittelwerte von *in situ* mit der Elektronenstrahl Mikrosonde gemessenen Profilen. Analysiert wurden verschiedene Spezies aus marinen und terrestrischen Diagenesemilieus. **BI** = Bison, **DI** = Dinosaurier, **EQ** = Pferd, **HAI** = Haifisch, **HO** = Mensch, **MA** = Mammut, **PH** = Robbe, **RH** = Wollnashorn, **SI** = Seekuh, **UR** = Höhlenbär, **WA** = Wal. Der Mammutknochen mit einer niedrigen S-Konzentration im Bereich rezenter Knochen stammt aus den Permafrost-Ablagerungen Sibiriens und zeigt aufgrund der guten Erhaltungsbedingungen noch keine diagenetisch erhöhten S-Gehalte, die ansonsten für pleistozäne Knochen üblich sind. Es existieren auch keine signifikanten Unterschiede im S-Gehalt zwischen marin und terrestrisch fossilisierten Knochen. Tendenziell weisen aber die Knochen aus der Nordsee (NS) höhere S-Gehalte auf.

Zahnschmelz (0,01 - 0,05 Gew. % S) mit einem geringen organischen Anteil zeigt gegenüber Knochen (0,07±0,05 Gew. % S) einen geringeren S-Anteil. Dies bestätigt indirekt die Bindung eines großen Teils des Schwefels in rezenten Knochen an die Kollagenphase. Da Schwefel auch als SO_4^{2-} -Ion für die PO_4^{3-} -Gruppe substituieren kann, sind die S-Gehalte in fossilen Skelettresten neben sekundärer Pyriteinlagerung wahrscheinlich auch auf eine Einlagerung von anorganisch im Phosphat gebundenen Sulfatschwefels zurückzuführen. Der Sulfatschwefel sollte eine andere S-Isotopenzusammensetzung als der organisch an das Kollagen gebundene Schwefel haben. Dies könnte die abweichenden $\delta^{34}S$ -Werte von Gesamtknochen- und Kollagenproben desselben Individuums erklären, die bei wenigen Messungen festgestellt wurden.

Die S-Isotopie des Meerwassersulfates ($\delta^{34}\text{S} = 21 \text{ ‰}$, Rees et al., 1978), welches in hoher Konzentration ($\sim 2,7 \text{ mg/l}$) im Meerwasser bzw. marinen Porenwässern enthalten ist. Dieses Sulfat bestimmt die S-Isotopie von anorganisch aus dem Meerwasser abgeschiedenen Phosphoriten (Nathan & Nielsen, 1980) und findet sich auch in phosphatischen oder carbonatischen Schalen mariner Invertebraten als strukturelles Sulfat mit gleicher Isotopenzusammensetzung eingebaut (Burdett et al., 1989; Kampschulte et al., 2001). Solche Meerwasser $\delta^{34}\text{S}$ -Werte finden sich aber - bis auf eine Ausnahme - nicht in fossilen Knochen mariner Vertebraten wieder, so dass eine direkte Abscheidung zusätzlichen diagenetischen Phosphates aus dem Meerwasser, ähnlich der Phosphoritgenese, bei der Fossilisation der phosphatischen Skelettreste im marinen Milieu keine Rolle zu spielen scheint. Einige fossile Knochen zeigen allerdings positive $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und S-Gehalte von $\leq 0,1 \text{ Gew. \% S}$, was auf eine mögliche Erhaltung noch primärer S-Isotopenverhältnisse hindeutet (Abb. 56). Ein subrecenter Walknochen aus der Nordsee ($\delta^{34}\text{S} = 15,1\text{‰}$) liegt in der Spanne von $\delta^{34}\text{S}$ -Werten vom Kollagen rezenter mariner Säugetiere ($\delta^{34}\text{S} = 14,3 \text{ bis } 16 \text{ ‰}$) (Leach, 1996; unpublizierte Daten, Abb. 56) und eine miozäne Seekuhrippe aus der alpinen Molasse ($\delta^{34}\text{S} = 18,6\text{‰}$) etwas darüber. Ein Mammutknochen aus dem sibirischen Permafrost zeigt eine S-Isotopenzusammensetzung ($\delta^{34}\text{S} = 4,1\text{‰}$) in der Spannbreite, wie sie für terrestrische Herbivoren, welche Landpflanzen gefressen haben, zu erwarten wäre.

Allerdings kommt es durch den Kollagenabbau und die diagenetische Anreicherung von externem Schwefel rasch zu einer Überprägung der *in vivo* eingebauten S-Isotopenzusammensetzung. Die Nutzung des kollagengebundenen Schwefels und seiner Isotopenzusammensetzung zur Ernährungsrekonstruktion scheint damit für paläontologische Knochen $> 200 \text{ ka}$ unwahrscheinlich. Für archäologisches Skelettmaterial hingegen stellt die S-Isotopie einen interessanten Tracer für die Ernährungsrekonstruktion, z. B. zur Abschätzung des Anteils mariner Nahrung an der menschlichen Ernährung, dar, (Leach et al., 1996; Richards et al., 2001) und kann ergänzend zur C- und N-Isotopie für die Untersuchung fossiler Nahrungsnetze genutzt werden.

Eine Nutzung des potentiell besser erhaltungsfähigen, anorganisch im Apatit gebundenen Sulfatschwefels für präquartäre fossile Skelettreste ist aufgrund der in fossilen, kollagenfreien Knochen diagenetisch um das 1- bis 7-fache (Abb. 63) erhöhten S-Konzentrationen fraglich. Dies muss aber genauer untersucht werden, da in einigen Fällen die Erhaltung möglicherweise primärer Schwefelisotopenzusammensetzungen stattgefunden zu haben scheint. Eine Erhaltung primärer nahrungsgebundener S-Isotopenzusammensetzungen scheint nach den bisher vorliegenden Daten potentiell am ehesten in Zahnschmelzproben möglich, welche die geringste diagenetische Erhöhung der S-Konzentration zeigen. Die S-Isotopie des diagenetisch gebildeten Sulfidschwefels kann wiederum dazu dienen, das Redoxmilieu der Knochendiagenese abzuschätzen (Benmore et al., 1983; Briggs et al., 1996) und eventuell sogar die Herkunft des diagenetischen Sulfidschwefels zu klären (z. B. Poulton et al., 1998). Die Frage, ob der diagenetisch eingebauter Schwefel vom Zerfall knochen- bzw. körpereigener Weichgewebe oder aus dem diagenetischen Fluid bzw. Sediment stammt, ist nicht trivial und kann mit den vorliegenden Daten nicht hinreichend beantwortet werden.

5.5 Sauerstoffisotopie

5.5.1 Phosphatsauerstoffisotopie ($\delta^{18}\text{O}_p$) in Säugetierknochen als Klimaproxy

Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung von meteorischem Wasser ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) ist einer der wichtigsten Proxies für die Paläoklimarekonstruktion. Sie kann in biogenen und geogenen Archiven wie Eiskernen, kalkschaligen Mikrofossilien, Speläothemen, Baumringen sowie Skelettresten von Wirbeltieren gespeichert sein. Aus der Phosphatsauerstoffisotopie ($\delta^{18}\text{O}_p$) biogener Phosphate kann bei bekanntem $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ die Temperatur der Phosphatbildung mittels der Sauerstoffisotopenfraktionierung im Phosphat-Wasser-System bestimmt werden (Longinelli, 1966; Longinelli & Nuti, 1973; Shemesh et al., 1983). Umgekehrt kann bei bekannter Temperatur $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassers bestimmt werden. Da homoiotherme Säuger eine konstante, von der Umgebung unabhängige, Körpertemperatur von $37\pm 2^\circ\text{C}$ besitzen, ist die temperaturabhängige Fraktionierung der Sauerstoffisotopie bei der Bildung des Knochens aus ihrem Körperfluid konstant und es kann aus der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Knochenphosphates die des Trinkwassers bzw. meteorischen Wassers abgeleitet werden (Abb. 65; Longinelli, 1984; Luz et al., 1984; Luz & Kolodny, 1985). Dies ist möglich, weil die meisten Großsäuger ihren Phosphatsauerstoff zum überwiegenden Teil aus dem Trinkwasser beziehen (Abb. 64). Die Bildung des Knochenapatits findet aufgrund des raschen, enzymatisch katalysierten Sauerstoffaustausches zwischen Körperfluid und dem Phosphat sowie Carbonat des Bluts (Nagy, 1989) im Sauerstoffisotopengleichgewicht mit dem Körperfluid statt (Luz & Kolodny, 1985; D'Angela & Longinelli, 1990; Bryant et al., 1996).

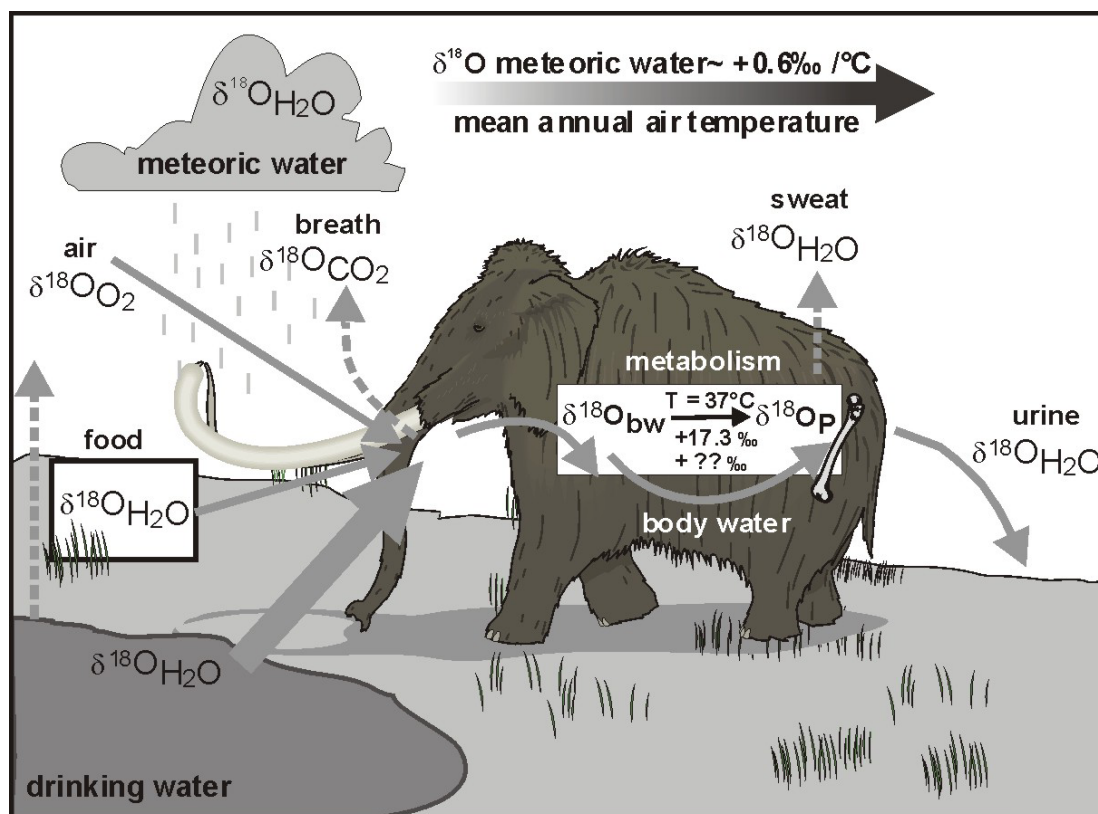


Abb. 64 Schematische Darstellung der Aufnahme, Stoffflüsse und des Einbaus von Sauerstoff in das Knochenphosphat bei Säugetieren. Das Trinkwasser (meteorisches Wasser) stellt bei Großsäugern die Hauptquelle des Sauerstoffs dar, weitere Quellen sind metabolisches Wasser aus der Nahrung sowie die Atmung. Die Phosphatabscheidung findet im Isotopengleichgewicht mit dem Körperfluid bei 37°C Körpertemperatur statt. Zusätzlich zur temperaturabhängigen Fraktionierung spielen auch physiologische und artabhängige metabolische Effekte eine Rolle (Luz et al., 1984; Bryant et al., 1995).

Während die Sauerstoffisotopie des Körperwassers ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KW}}$) in aquatischen Wirbeltieren dem $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ des Umgebungswassers entspricht, weichen die $\delta^{18}\text{O}_{\text{KW}}$ -Werte in Landwirbeltieren von diesem ab. Das Körperwasser ist eine Mischung aus dem direkt aufgenommenen Wasser (Trinkwasser + H_2O in Pflanzen) und metabolischem Wasser, das aus der Verstoffwechslung/Oxidation der Nahrung freigesetzt wird (Luz et al., 1984). Dabei gibt es taxonspezifische Korrelationen zwischen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ des aufgenommenen Wassers und $\delta^{18}\text{O}_{\text{KW}}$, die abhängig von der Körpergröße und der Physiologie des Tieres sind (Bryant & Froelich, 1995; Kohn, 1996). Insbesondere für große Tiere (>100 kg Körpermasse) und obligate Trinker zeigt dieser lineare Zusammenhang zwischen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{KW}}$ eine hohe Korrelation (Ayliffe et al., 1992; Bryant & Froelich, 1995). Große Landsäugetiere trinken überwiegend aus niederschlagsgespeisten Flüssen und Seen. Daher entspricht die O-Isotopie ihres Körperfluids dem des lokalen meteorischen Wassers. Allerdings variieren die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ Werte der Trinkwasserquellen nicht nur entsprechend den saisonalen Klimaschwankungen, sondern werden auch stark von den hydrologischen Eigenschaften des Einzugsgebietes, Grundwasserzuflüssen sowie Verdunstungseffekten modifiziert (Gat & Gonfiantini, 1981; Gat & Lister, 1995). Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des in Pflanzen enthaltenen Wassers entsprechen ungefähr denen des Oberflächenwassers. Allerdings kann es durch Evapotranspiration zu einer starken ^{18}O -Anreicherung im Blattwasser von Pflanzen v.a. in ariden Gebieten kommen (Yakir et al., 1989; Ayliffe & Chivas, 1990). Dies kann sich bei Tieren, die viel Wasser aus pflanzlicher Blattnahrung beziehen, modifizierend auf das $\delta^{18}\text{O}_{\text{KW}}$ auswirken (Luz & Kolodny, 1985). Generell treten artabhängige biologische Fraktionierungseffekte der Sauerstoffisotopie bedingt durch die Physiologie, Körpergröße und Metabolismus auf (Luz et al., 1984; Bryant & Froelich, 1995; Kohn, 1996). Deshalb muss für jede Tierart (oder zumindesten Gattung) an rezenten Individuen eine empirische Kalibrationsgerade zwischen der Sauerstoffisotopie des Umgebungsbzw. Trinkwassers ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) und dem Knochenphosphat ($\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$) ermittelt werden (Tabelle 4; Abb. 65).

Tabelle 5: Kalibrationsgeraden von $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ für verschiedene terrestrische und marine Säugetiere

Tiergruppe	$\delta^{18}\text{O}$-Kalibrationsgerade	Autoren
Elephanten	$y = 0,94x + 23,3$	Ayliffe et al., 1992
dito.	$y = 0,88x + 23,9$	in Jones et al., 2001
Füchse	$y = 1,34x + 25,49$	Iacumin & Longinelli, 2002
Hirsche	$y = 1,13x + 25,53$	D'Angela & Longinelli, 1990
Mäuse	$y = 1,07x + 22,72$	Longinelli et al., 2003
Menschen	$y = 0,64x + 22,37$	Longinelli, 1984
Pferde	$y = 0,71x + 22,6$	Huertas et al., 1995
Rehe	$y = 0,73x + 22,6$	Stephan, 1999 (nach Huertas et al., 1995)
Rentiere	$y = 0,44x + 16,82$	Longinelli et al., 2003
Rinder	$y = 1,01x + 24,90$	D'Angela & Longinelli, 1990
Schafe/Ziegen	$y = 0,92x + 24,4$	Stephan, 1999 (nach Huertas et al., 1995)
Schweine	$y = 0,86x + 22,71$	Longinelli, 1984
Seekühe	$y = 0,86x + 20,23$	die vorliegende Arbeit
Wale	$y = 0,77x + 17,8$	Yoshida & Miyasaki, 1991

Da die mittlere Temperatur der Luft positiv mit dem Sauerstoffisotopenverhältnis im Niederschlag korreliert (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1992; 1993), können aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten der Säugerknochen bzw. aus den mittels der Kalibrationsgeraden (Tabelle 5) daraus abgeleiteten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten des Trinkwassers für den terrestrischen Bereich entsprechende mittlere Lufttemperaturen bzw. deren Änderung ermittelt werden (z. B. Fricke et al., 1995; Stephan, 1999; Kapitel 5.5.2). Durch die kontinuierliche Remineralisation des Knochengewebes über mehrere Jahre stellen die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des Knochenphosphats einen Mittelwert über die letzten Lebensjahre des Individuums dar. Dies ermöglicht die Nutzung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung im Skelettapatit von Säugetieren als Klimaproxy für langfristige Klimaänderungen. Zähne erlauben aufgrund ihres frühontogenetischen und kontinuierlichen Wachstums über einen Zeitraum von wenigen Monaten bis wenigen Jahren (Kapitel 2) die Rekonstruktion saisonaler Klimaänderungen (Koch et al., 1989; Fricke & O'Neil, 1996; Kohn et al., 1998; Gadbury et al., 2000; Kohn & Cerling, 2002).

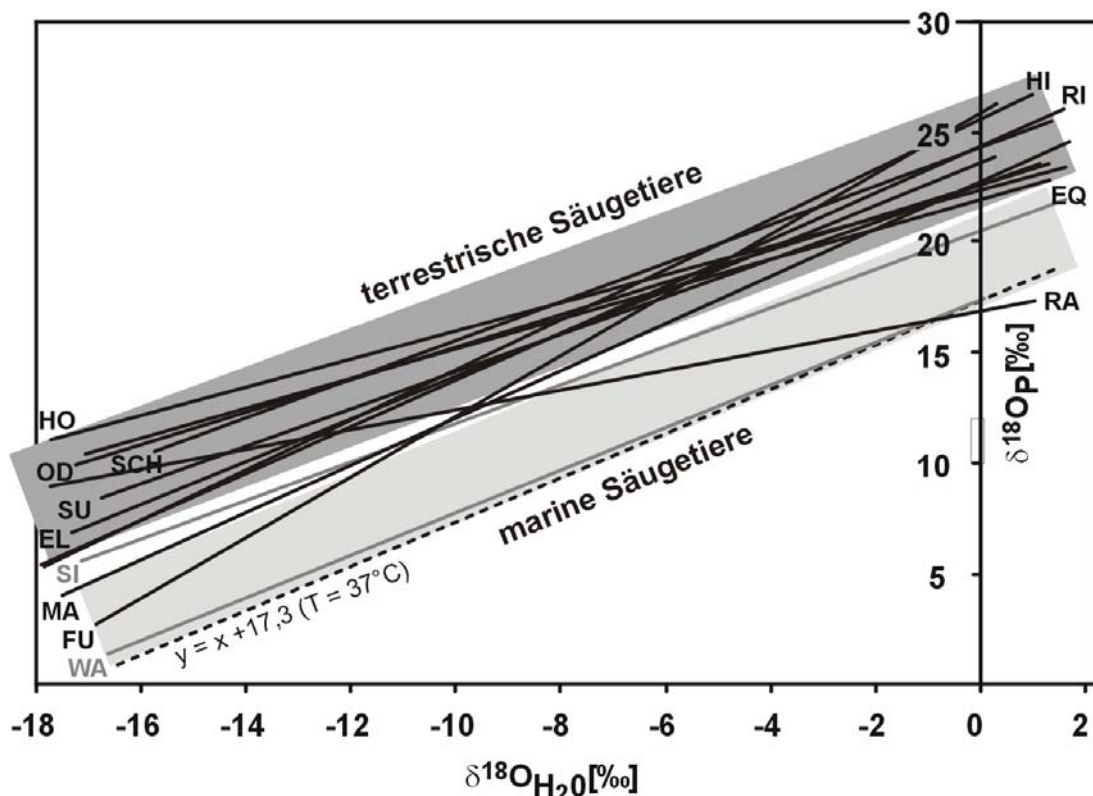


Abb. 65 Kalibrationsgeraden zwischen $^{18}\text{O}_p$ des Knochenphosphats und $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ des meteorischen Wassers für terrestrische Säugetiere (—) und marine Säugetiere (---). **HO** = Mensch (Longinelli, 1984), **OD** = Reh (Delgado Huertas et al., 1995), **SCH** = Schaf/Ziege (Huertas et al., 1995), **EL** = Elefant (Ayliffe et al., 1992), **SU** = Schwein (Longinelli, 1984), **FU** = Fuchs (Iacumin & Longinelli, 2002), **RA** = Rentier (Iacumin & Longinelli, 2002; Longinelli et al., 2003), **SI** = Seekuh (eigene Daten, Kapitel 5.5.5), **WA** = Wal (Yoshida & Miyazaki, 1991); **EQ** = Pferd (Bryant et al., 1994; Huertas et al., 1995; Sánchez Chillón et al., 1994), **RI** = Rind (D'Angela & Longinelli, 1990), **HI** = Rothirsch (D'Angela & Longinelli, 1990), **MA** = Mäuse (Longinelli et al., 2003). Übersicht in Longinelli (1995). --- = theoretische Gleichgewichtsfractionierung zwischen Phosphat und Wasser bei 37°C nach Shemesh et al. (1988). Alle Kalibrationsgeraden terrestrischer Säugetiere liegen bedingt durch artspezifische und evaporationsbedingte Fraktionierungseffekte über der theoretischen $\text{H}_2\text{O}-\text{PO}_4$ -Gleichgewichtsfractionierung bei einer Körpertemperatur von 37°C. Die aquatischen Säuger, welche direkt im verstoffwechselten Fluid leben und keinen Wasserverlust durch Transpiration erfahren, liegen näher an diesem theoretischen $\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ -Isotopengleichgewicht.

Die *in vivo* in der PO_4^{3-} -Gruppe des biogenen Apatits eingebaute Sauerstoffisotopenzusammensetzung wurde aufgrund der starken P-O Bindung als relativ resistent gegen diagenetische Alteration angesehen. Dies ist allerdings durch neuere Untersuchungsergebnisse als eingeschränkt zu betrachten (Nelson et al., 1986; McArthur & Herczeg, 1990; Ayliffe et al.,

1992; Bryant et al., 1994; Kolodny et al., 1996; Blake et al., 1997). Daher galt ein Hauptaugenmerk dieser Doktorarbeit der Erhaltungsfähigkeit primärer *in vivo* erworbener Phosphatsauerstoffisotopie ($\delta^{18}\text{O}_p$) in fossilen Wirbeltierknochen und -zähnen unter unterschiedlichen Diagenesebedingungen (Kapitel 3.1).

Um festzustellen, ob eine diagenetische Veränderung der Sauerstoffisotopie im Knochenphosphat stattgefunden hat, wurden vier verschiedene Untersuchungsansätze verfolgt: (1) es wurde die relative Veränderung der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte in Knochenprofilen von zonierten pleistozänen Großsäugerknochen untersucht, (2) $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte für homoiotherme und poikilotherme Vertebraten aus der gleichen Fundstelle wurden verglichen, (3) $^{18}\text{O}_p$ -Werte von terrestrischen und marinen Säugerknochen aus marinen Ablagerungen wurden verglichen (4) $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von Zahnschmelz, Dentin und Knochen des selben Individuums wurden gemessen, die primär gleiche $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte besitzen sollten (vorausgesetzt, das Individuum hat zeitlebens keinen großräumigen Migrationen unternommen). Zahnschmelz/Dentin-Paare eignen sich als Diageneseindikator, weil sowohl Knochen als auch Dentin gegenüber postmortalen Alteration viel anfälliger sind als Zahnschmelz (z. B. Ayliffe et al., 1994). Zahnschmelz ist daher die phosphatische Skelettphase, welche am besten primäre $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte konserviert (Ayliffe et al., 1994; Bryant et al., 1996; Fricke & O'Neil 1996; Reinhard et al., 1996; Kohn et al., 1999).

5.5.2 $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Mammutsteppenfauna Sibiriens als kontinentales Klima-Archiv

Um die zeitliche Entwicklung des Klimas in Nordsibirien während des späten Pleistozäns hin zum Holozän zu untersuchen, wurden die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von Knochen der fossilen Mammutsteppenfauna als Klimaproxy analysiert (Tütken et al., 2002a). Die untersuchten Skelettreste stammen alle aus einem Aufschluss in eisreichen Permafrostsedimenten auf der Lyakhovsky Insel in der Laptev See (Abb. 10; Kapitel 3.4.2.1).

Die fossilen Knochen der Mammutsteppenfauna aus den eisreichen Permafrostsedimenten Sibiriens sind überwiegend sehr gut erhalten und zeigen noch eine weiß-beige Farbe sowie C- und N-Gehalte wie frische Knochen (Abb. 53). Dies und die geringen SEE-Gehalte (Abb. 96) sind Indikatoren für die gute Erhaltung der Knochen und die Unterbindung des mikrobiellen Kollagenabbaus unter den Permafrostbedingungen. Aufgrund der fehlenden bzw. nur geringfügigen diagenetischen Veränderungen ist die *in vivo* erworbene Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Knochenphosphates ($\delta^{18}\text{O}_p$) noch erhalten. Diese gut konservierten Skelettreste aus dem Permafrost ermöglichen damit die Rekonstruktion der Klimabedingungen unter denen die Mammutsteppenfauna während des späten Pleistozäns in Nordsibirien gelebt hat.

Die Skelettreste stammen überwiegend vom Mammut und Pferd aber auch vom Bison, Moschusochsen und Wollnashorn. Sie sind alle ^{14}C -datiert und decken den gesamten Zeitraum von >50 ka bis 12 ka bzw. 2.2 ka BP ab (Tab. I. 5). Die ^{14}C -Alter belegen eine kontinuierliche Besiedlung der Region durch die herbivoren Großsäuger der Mammutsteppenfauna. Sogar während des letzten glazialen Maximums (LGM) war der trockengefallene sibirische Kontinentalschelf, wenn auch in reduzierter Individuenzahl, besiedelt (Vasil'chuk et al., 1997; Kuznetsova et al., 2001). Insofern mussten die Klimabedingungen und das Nahrungsangebot in diesen nicht vergletscherten Tundrenregionen Nordsibiriens für die Mammutsteppenfauna ausreichend gewesen sein.

Die Variation $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von Mammut (3,9 bis 9,2 ‰) und Pferd (4,0 bis 8,3 ‰) zeigt den gleichen zeitlichen Trend vom späten Pleistozän zum Holozän, ohne artspezifische Unterschiede (Abb. 66; Tütken et al., 2002a). Die ältesten Mammutreste (> 45 ka BP), welche die Grenze der verlässlichen ^{14}C -Datierung von 8 Halbwertszeiten des ^{14}C -Isotopes überschreiten, zeigen die höchsten $^{18}\text{O}_p$ -Werte. Ein Mammutstoßzahn (> 50 ka BP) hat mit 9,2 ‰ den höchsten $\delta^{18}\text{O}_p$ -Wert, ähnlich den holozänen Mammutknochen von der Wrangel Insel (Vartanyan et al., 1993; Karhu et al., 1999). In dem Zeitabschnitt von 60 bis 50 ka war das Klima in Nordsibirien deutlich kälter und es wären eigentlich niedrigere $^{18}\text{O}_p$ -Werte zu erwarten. Daher muss der

Mammutstoßzahn deutlich älter als 60 ka BP sein und aus einer warmen Klimaphase (Interstadial oder Interglazial) stammen. Der Stoßzahn könnte möglicherweise aus dem letzten Eem Interglazial stammen, da er an der Basis des spätpleistozänen Eiskomplexes gefunden wurde (Kuznetsova, mündl. Mitt. 2001). Der spätpleistozäne Eiskomplex hat sich auf der Lyakhovsky Insel erst in den letzten ~60 ka gebildet (Schirrmeister et al., 2002) und dabei syngenetisch die untersuchten Skelettreste mit eingeschlossen, die erst im Holozän durch Thermokarst wieder freigegeben werden.

Zwischen 48 bis 15 ka BP streuen die $^{18}\text{O}_p$ -Werte der Großsäugerknochen um $5 \pm 1\%$ (Abb. 66) und spiegeln eine hohe Klimavariabilität wider, die gut mit den Ergebnissen geochemischer, sedimentologischer und bodenkundlicher Untersuchungen der umgebenden Permafrostsedimente übereinstimmt (Schirrmeister et al., 2002; Meyer et al., 2002). Zwischen 25 bis 30 ka BP werden maximale $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von bis zu $7,7\%$ in einem Pferdeknöchel erreicht und reflektieren ein Interstadial. Zum LGM verringert sich die Schwankungsbreite der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Es zeigt sich ein flacher Abkühlungstrend und die niedrigsten Werte von $\sim 4\%$ werden erreicht. Am Pleistozän-Holozän-Übergang zeigen sowohl die Pferde- als auch die Mammutknochen einen starken Anstieg der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte um 4 bis 5% (Abb. 66). Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Pferdeknöchel von der Lyakhovsky Insel zeigen einen Anstieg von 4% (20 ka BP) auf $8,3\%$ (2,2 ka BP). Da das Mammut am Ende des Pleistozäns auf Lyakhovsky lokal ausgestorben ist, wurden zum Vergleich Daten holozäner Mammutknochen von der weiter östlich gelegenen Wrangel Insel herangezogen (Karhu et al., 1999), dem letzten Refugium in dem die Mammute noch bis ins Holozän (3500 BP) überlebt haben (Vartanyan et al., 1993). Für die Mammute ergibt sich damit ebenfalls ein Pleistozän-Holozän-Anstieg der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von $\sim 5\%$ (Abb. 66).

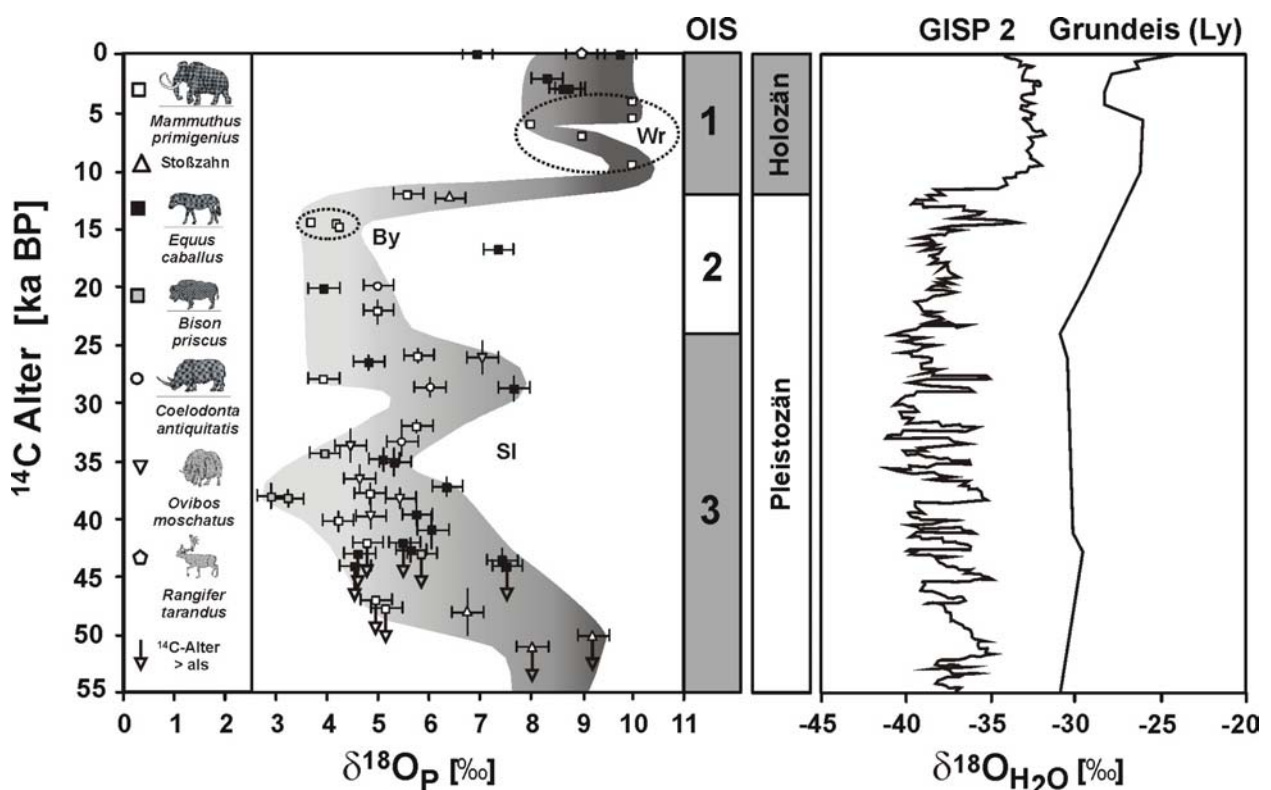


Abb. 66 Zeitliche Variation der $^{18}\text{O}_p$ -Werte fossiler Knochen der Mammutsteppenfauna Nordsibiriens während der letzten 55 ka BP. Die Knochen und Stoßzähne stammen soweit nicht anders gekennzeichnet alle aus einem Permafrostaufschluss an der Südküste der Lyakhovsky Insel. Ergänzt werden die Daten um $^{18}\text{O}_p$ -Werte von zwei rezenten Pferde- und einem Rentierknochen aus Nordsibirien. **By** = Mammutknochen von der Bykovsky Halbinsel im Lena-Delta (Karhu et al., 2002); **Wr** = Mammutknochen von der Wrangel Insel in der Ostsibirischen See (Karhu et al., 1999). Zum Vergleich sind die $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des gleichen Zeitabschnittes des GISP Eiskerns von Grönland (Dansgaard et al., 1993) und von Eiskeilen der Permafrostsedimente des Aufschlusses auf der Lyakhovsky Insel (Meyer et al., 2002) aufgetragen. Die unkalibrierten ^{14}C -Alter stammen aus Kuznetsova et al. (2001) bzw. Kuznetsova schriftl. Mitt. 2001.

Die mittels der verbesserten artabhängigen Sauerstoffisotopenkalibrationsgeraden für rezente Pferde und Elefanten (Abb. 67) aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten berechneten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte liegen zwischen $-23,9$ bis $-18,3$ ‰ bzw. $-22,1$ bis $-15,7$ ‰ (Tütken et al., 2002a). Die Spannen der berechneten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte für das Trinkwasser von Pferd und Mammut überlappen sich (Abb. 67).

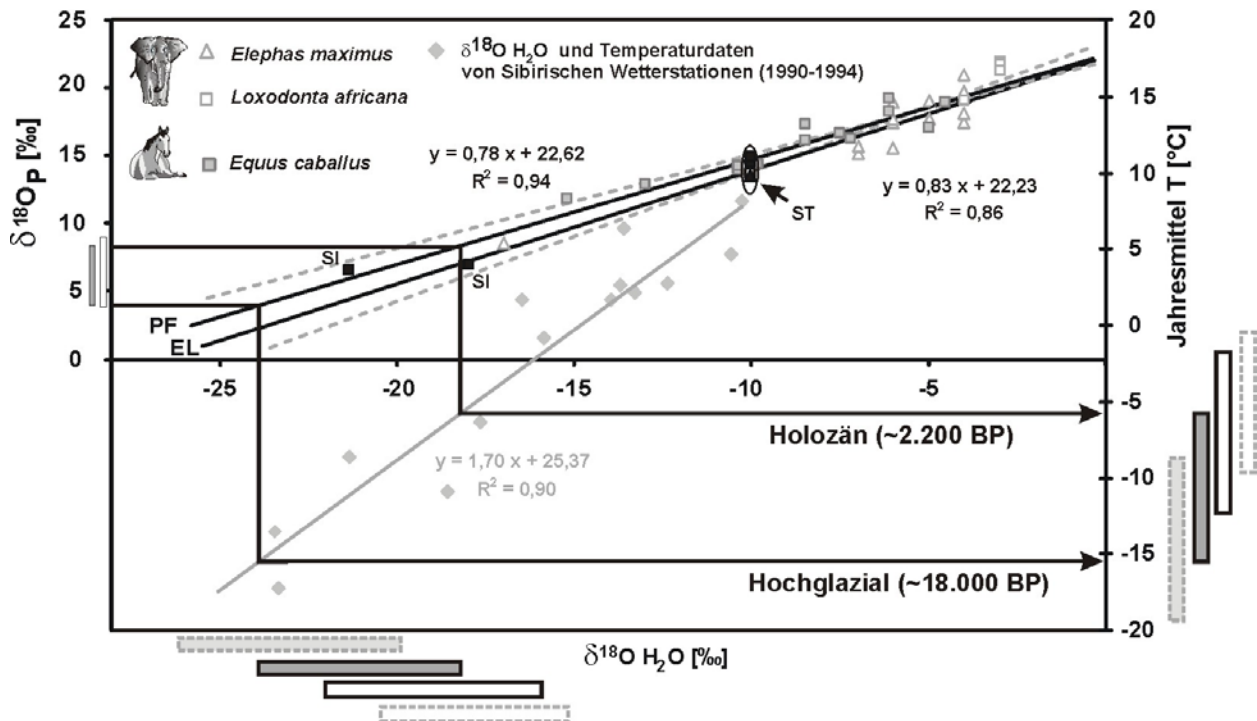


Abb. 67 Änderung der mittleren Jahresluft-Temperatur zwischen dem späten Pleistozän (glaziales Maximum) und dem Holozän in Nordsibirien abgeleitet aus $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten des biogenen Phosphates fossiler Mammut- und Pferdeknochen. --- = bisher publizierte empirische Kalibrationsgeraden der Sauerstoffisotopie des Knochenphosphates ($\delta^{18}\text{O}_p$) und des meteorischen Wassers ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) für Pferde und Elefanten. Daten für Pferde (■) aus Bryant et al. (1994), Sanchez-Chillón et al. (1994) und Huertas et al. (1995) bzw. für Elefanten (△, □) aus Ayliffe et al. (1992). — = modifizierten Kalibrationsgeraden für Pferde (PF) (*Equus caballus*) und Elefant (EL) (*Elephas maximus*), jeweils ergänzt um eigene Daten. In die Pferdekalkibrationsgerade gehen zusätzlich noch jeweils Datenpunkte von zwei Pferden (■) aus dem Zoo in Stuttgart (ST) sowie aus dem Freiland Nordsibiriens (SI) ein. Die modifizierte Kalibrationsgerade für Elefanten umfasst nur die Proben von *Elephas maximus* als dem nächsten lebenden Verwandten des ausgestorbenen *Mammuthus primigenius*, ergänzt um den Wert eines indischen Elefanten aus dem Zoo von Stuttgart (▲). — = Regressionsgerade zwischen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten und Jahresmitteltemperatur der Jahre 1990-1994 von verschiedenen meteorologischen Wetterstationen Sibiriens (◆) nach Daten aus Brezgunov et al. (1998). Die Pfeile stellen die aus $\delta^{18}\text{O}_p$ der Pferdeknochen resultierenden $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ Werte des Trinkwassers bzw. die daraus abgeleiteten mittleren Jahrestemperaturen dar. Die grauen (Pferd) und weißen (Mammut) Rechtecke stellen den mit den entsprechenden Kalibrationsgeraden aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten der fossilen Knochen ermittelten Pleistozän-Holozän-Anstieg der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte bzw. der mittleren Jahresluft-Temperaturen in Nordsibirien dar.

Dies ist für Tiere aus der gleichen geographischen bzw. klimatischen Region zu erwarten, wenn sie die gleichen Trinkwasserquellen genutzt haben. Allerdings scheinen die Mammute im Vergleich zu den Pferden tendenziell ihr Trinkwasser eher aus an ^{18}O -angereicherten Oberflächenwässern bezogen zu haben. Dies könnte auf die Nutzung anderer Trinkwasserquellen mit stärkerer Evaporation, einem höheren Anteil an ^{18}O angereicherter Blattnahrung oder eine saisonale Migration der Mammute in wärmere Regionen mit höheren $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten hindeuten. Eine andere Erklärung wäre, dass die $\delta^{18}\text{O}_p$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Kalibration für moderne Indische Elefanten (als nächstlebendem Verwandten des Mammuts) aufgrund eines veränderten Stoffwechsels der Mammute unter kaltzeitlichen Bedingungen nicht exakt auf die Mammuts übertragbar ist. Die niedrigeren $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte für die Pferde könnten aber auch durch die stärkere Aufnahme von Winterwasser in Form von Schnee sprechen. Rezentbiologische Feldbeobachtung in Sibirien bestätigen, dass Pferde Schnee für ihre Wasserversorgung fressen können (Siegert, mündl. Mitt.

2001). Für Pferd und Mammut zeigen jedoch die berechneten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte den gleichen relativen Pleistozän-Holozän Anstieg des meteorischen Wassers von $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 6\pm 0,4\text{‰}$ (Abb. 67). Dies entspricht einem holozänen Temperaturanstieg von $\sim 10\pm 1^\circ\text{C}$ (Abb. 67), berechnet auf der Grundlage der linearen Regression zwischen rezenten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Niederschlagsdaten und der mittleren Jahresluft-Temperatur gemessen an sibirischen Wetterstationen nach Brezgunov et al. (1998). Anstiege der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte in der gleichen Größenordnung von $\sim 5\text{‰}$ zeigen sich im GISP-Eiskern Grönlands (Dansgaard et al., 1993) und den Eiskeilen der Permafrostsedimente des gleichen Aufschlusses (Meyer et al., 2002) (Abb. 66).

Das in den Eiskeilen eingefrorene Wasser stammt vor allem von der Schneeschmelze und repräsentiert daher eher die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Winterniederschläge (Meyer et al., 2002 und Zitate darin). Die mittleren $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der pleistozänen Eiskeile des Eiskomplexes der Lyakhovsky Insel liegen bei $-32,5$ bis $-28,5\text{‰}$, wohingegen die der holozänen Eiskeile bei $-27,5$ bis -23‰ liegen (Meyer et al., 2002). Im Mittel zeichnet sich auch in den Eiskeilen ein Pleistozän-Holozän-Anstieg der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte von $\sim 5\text{‰}$ ab. Die aus den $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten der Knochen berechneten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte ($-15,7$ bis $-23,9\text{‰}$) liegen höher als die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Eiskeile. Dies ist nicht verwunderlich da die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Eiskeile v.a. aus Winterwasser gebildet werden. Da aber sowohl die Eiskeile (als Winterwasser-Proxy) als auch das Knochenphosphat (als Jahresmittelwert-Proxy) parallel ca. den gleichen Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von $\sim 5\text{‰}$ am Übergang Pleistozän-Holozän zeigen, spricht dies dafür, dass sich nicht nur die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Winter-, sondern auch der Sommerniederschläge in gleicher Weise verschoben haben. Es könnte aber auch sein, dass aufgrund der langen sibirischen Winter und der kurzen z. T. nur dreimonatigen Sommer das Oberflächenwasser v.a. von Schmelzwässern des winterlichen Schnees bzw. des Permafrostbodens gespeist wird und durch Evaporation unter dem trocken-kalten Klima an ^{18}O angereichert wurde. Insofern kann die wichtige Frage, ob die holozäne Klimaerwärmung in Sibirien vor allem auf wärmere Winter bei ähnlichen Sommertemperaturen zurückzuführen ist oder ob eventuell auch die Sommer wärmer geworden sind, mit den $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten der Knochen als Klimaproxy nicht eindeutig geklärt werden.

Die Untersuchung der jährlichen Klimasaisonalität anhand der $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte von hochkronigen Pferde- oder Mammutzähnen wäre ein vielversprechender Lösungsansatz. Ein analysierter rezenter sibirischer Pferdezahn zeigt die zu erwartende sinusförmige saisonale Variation der $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten mit einer Amplitude von $\sim 6\text{‰}$. Allerdings zeigt der Jahresgang der Monatsmittel der geographisch nächstgelegenen meteorologischen Messstation in Irkutsk eine jährliche Amplitude der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte von $\sim 19\text{‰}$ (Brezgunov et al., 1998). Diese Dämpfung in der Amplitude (hier etwa um den Faktor 3) in den $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten von Zahnschmelz im Vergleich zu den $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten des meteorischen Wassers wurde auch in anderen Fällen beobachtet (Sharp & Cerling, 1998;). Erklärt wird dies mit der Nutzung größerer Oberflächengewässer wie Flüsse und Seen als Trinkwasserquellen. Diese zeigen oft eine Pufferung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung durch Reservoirffekte und Zuflüsse, woraus ein geringerer Jahresgang der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte im Vergleich zu den Niederschlägen resultiert. Für Sibirien könnte eine Pufferung/Verdünnung des Niederschlagswassers durch Schmelzwässer des Schnees und der Active Layer des Permafrostbodens eine Rolle spielen. Auch kann die posteruptive Reifung des Zahnschmelzes zu einer gewissen Veränderung der $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte und damit potentiell zu einer Dämpfung führen (Pasey & Cerling, 2002).

Die gute Übereinstimmung der verschiedenen Klima-Archive (Sedimente, Eiskeile, Knochen) bezüglich der spätquartären Klimaentwicklung Nordsibiriens zeigt aber, dass Knochen und Zähne von Landsäugetieren ein wertvolles Klima-Archiv für den terrestrischen Bereich darstellen. Zwar kann zeitlich keine so hohe Auflösung wie z. B. in Eiskernen oder Seesedimenten erzielt werden, aber es lassen sich trotzdem semiquantitative Klimakurven mit einer zeitlichen Auflösung im Bereich von 500-1000 Jahren ermitteln (Abb. 66). Die $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte der Skelettreste reflektieren das Klima, dem die terrestrischen Säugetiere ausgesetzt waren, und können damit ihr Habitat klimatisch charakterisieren sowie potentiell Migrationsbewegungen in andere Klimabereiche speichern (Kapitel 2.4).

5.5.3 $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Mammutsteppenfauna aus fluviatilen und marinen Ablagerungen

Um die diagenetische Alteration der Phosphatsauerstoffisotopie unter unterschiedlichen Diageneseumlieus zu testen, wurde im Vergleich zu den sehr gut erhaltenen Knochen aus den terrestrischen Permafrostablagerungen Sibiriens etwa gleich altes Skelettmaterial der spätpleistozänen Mammutsteppenfauna aus Mitteleuropa analysiert, das unter fluviatilen Bedingungen (Rheinschotter) sowie terrestrisch/fluviatilen und später marinen Bedingungen (Nordsee) abgelagert wurde. An den Knochen wurden jeweils die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte am diagenetisch alterierten Außenrand mit und in der noch stark kollagenhaltigen Kompakta gemessen. Zusätzlich wurden auch Schmelz-Dentin-Paare bzw. von einigen Tieren jeweils Schmelz, Dentin und Kieferknochen desselben Individuums analysiert (Abb. 68).

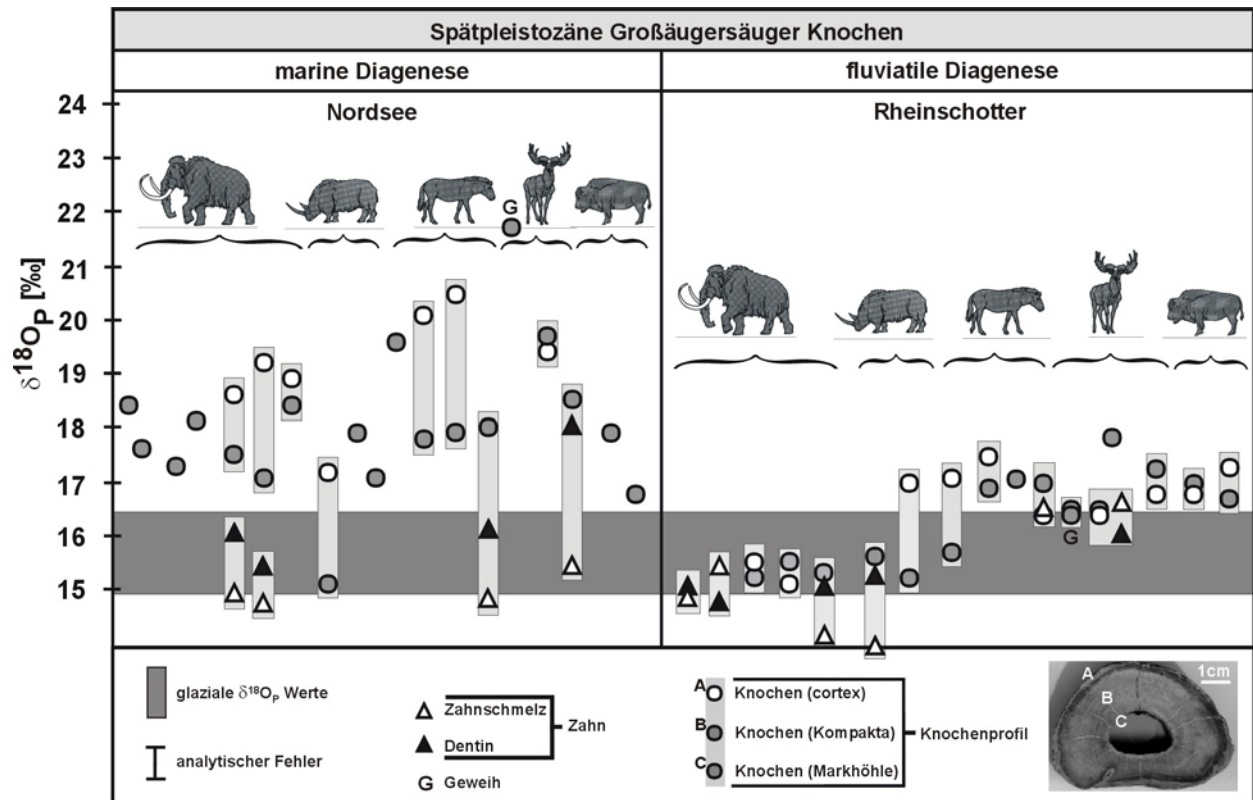


Abb. 68 $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte fossiler Knochen und Zähne der Mammutsteppenfauna (Mammut, Wollnashorn, Pferd, Bison, Riesenhirsch) vom Meeresboden der Nordsee und aus den Rheinschottern. Von den zonierten spätpleistozänen Großsäugerknochen (Foto: Bisonknochenquerschnitt) wurde jeweils der äußere Rand (A) mit verringertem Kollagengehalt und die zentrale Kompakta (B) beprobt, von zwei Knochen auch der Rand der Markhöhle (C). Dunkelgraues Band: zu erwartende $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von Elefanten, die meteorisches Wasser während des letzten Glazials im mitteleuropäischen Raum getrunken haben, nach Ayliffe et al. (1992).

Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte bei den Rheinschotterknochen sind für die meisten Knochenprofile innerhalb des Messfehlers ($\pm 0,3\text{‰}$) gleich und liegen damit innerhalb der Intra- und Inter-Knochenvariation rezenter Säugetierknochen von $\leq 1\text{‰}$ (Ayliffe et al., 1994; Barrick et al., 1997; Stephan, 1999, eigene Daten). Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Zahnschmelz-Dentin-Paare eines Zahnes stimmen bis auf zwei Zähne ebenfalls im Messfehler überein. Bei diesen beiden Zähnen ist eine Probenahmeeffekt nicht auszuschließen, da nur kleine, nicht benachbarte Areale an Museumsstücken beprobt werden konnten. In den Randbereichen der Knochen hat trotz Kollagenabbau (Kapitel 5.3.2) keine signifikante diagenetische Alteration der Sauerstoffisotopie des Phosphates stattgefunden. Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Knochen (15,4‰ bis 16,4‰) und Zähne (14,9‰ bis 15,7‰) der eindeutig kaltzeitlichen Arten wie Mammut

(*Mammuthus primigenius*) und Wollnashorn (*Coelodonta antiquitatis*) liegen genau in der zu erwartenden $\delta^{18}\text{O}_p$ -Spanne von 14,9‰ bis 16,4‰, welche Elefanten zeigen sollten, die glaziales meteorisches Wasser im mitteleuropäischen Bereich getrunken haben (Ayliffe et al., 1992, siehe Abb.26). Nur die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte im Randbereich eines Wollnashorn- und eines Pferdeknochens liegen mit 17‰ bzw. 17,1‰ jeweils deutlich darüber. Diese beiden Knochen zeigen allerdings auch randlich eine starke Umkristallisation unter partiellem Verlust der Knochenhistologie (Abb. 33b). Die diagenetische Alteration führte im Randbereich des Wollnashornknochens zu einer starken Anreicherung an SEE und U (Abb. 91).

Bei den fossilen Knochen aus der Nordsee liegen alle $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte bis auf den inneren Bereich eines Wollnashornknochens (FK RH NS 3) über der zu erwartenden Spanne von 14,9‰ bis 16,4‰ (Abb. 26). Nur die Zahnschmelzproben ($\delta^{18}\text{O}_p = 15‰$ bis 15,5‰) liegen in allen Fällen in dem zu erwartenden Bereich der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte und zeigen noch keine diagenetische Alteration der Phosphatsauerstoffisotopie. Das Dentin weist gegenüber dem Schmelz vom selben Zahn jeweils höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte auf. Bei einem Riesenhirsch und einem Pferd, von denen Schmelz, Dentin und Kieferknochen jeweils eines Individuums analysiert wurden, liegen die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des Dentins zwischen Schmelz und Knochen, wobei die Knochen jeweils den höchsten $\delta^{18}\text{O}_p$ -Wert zeigen (Abb. 68). Der Unterschied $\Delta\delta^{18}\text{O}_p$ (Schmelz-Knochen) beträgt für den Riesenhirsch 2,8‰ und für das Pferd 3,0‰. Dies bestätigt eindrucksvoll die diagenetische Resistenz von Zahnschmelz, der unveränderte $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte zeigt, obwohl die des Knochens und Dentins stark alteriert ist.

Die Diagenese unter marinen Bedingungen nach der Transgression der Nordsee vor ~9000 Jahren im frühen Holozän führte zu einer starken und pervasiven diagenetischen Alteration der Knochen und infolgedessen zu einer Erhöhung der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte um 2 bis 3‰, im Randbereich sogar um bis zu 5‰ (Abb. 68). Da die terrestrisch/fluviatil präfossilisierten Skelettreste der Mammustuppenfauna maximal erst seit dem frühen Holozän dem Meerwasser ausgesetzt waren, hat die marine Diagenese innerhalb weniger tausend Jahre oder sogar deutlich kürzerer Zeit zu einer intensiven Alteration der primären biogen eingebauten $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte geführt. Die Nordsee hat als flaches Schelfmeer (Kapitel 3.4.2.3) Oberflächenwassertemperaturen, die in ihrem Jahresgang der mittleren Lufttemperatur folgen dabei aber 1 bis 2°C über der Lufttemperatur liegen. Die Temperatur des Bodenwassers der Nordsee entspricht in den Flachwasserbereichen der des Oberflächenwassers und liegt im jährlichen Mittel zwischen 10,5 bis 12,5 °C mit den höchsten Werten in dem flachen Bereich der südlichen Nordseebucht (Lane & Prandle, 1996). Der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Wert von anorganisch im Isotopengleichgewicht mit dem Meerwasser der Nordsee ($T_{\text{H}_2\text{O}} = 12^\circ\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 0‰$) gebildeten diagenetischen Phosphat, berechnet auf der Grundlage der Phosphat-Wasser-Sauerstoffisotopengleichgewichtsfractionierung (Gleichung 5.2) nach Longinelli & Nuti (1973), ergibt einen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Wert von 23,1‰. Der primäre biogene Skeletapatit der Knochen- bzw. Zähne ($\delta^{18}\text{O}_p = 15 \pm 0,3‰$) von terrestrischen Großsäugern der Mammustuppenfauna der Nordsee reflektiert das an ^{18}O abgereicherte glaziale meteorische Wasser (Abb. 68). Durch die diagenetische Alteration und Umkristallisation des biogenen Apatits im marinen Bereich ist daher eine Verschiebung der primären biogenen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte hin zu deutlich höheren Werten zu erwarten (Abb. 69), da das Meerwasser als diagenetisches Fluid ~8 ‰ schwerer ist als das glaziale meteorische Wasser, welches die Tiere der Mammustuppenfauna im mitteleuropäischen Raum zu Lebzeiten getrunken haben (Abb. 69). Massenbilanzberechnungen unter der Annahme einer diagenetischen Alteration des Phosphates im Isotopengleichgewicht mit dem Nordseewasser ergeben einen Anteil von 30% bis 40% diagenetisch gebildeten Phosphates in der zentralen Kompakta der Knochen aus der Nordsee und sogar 50% bis 80% in den stärker alterierten Randbereichen.

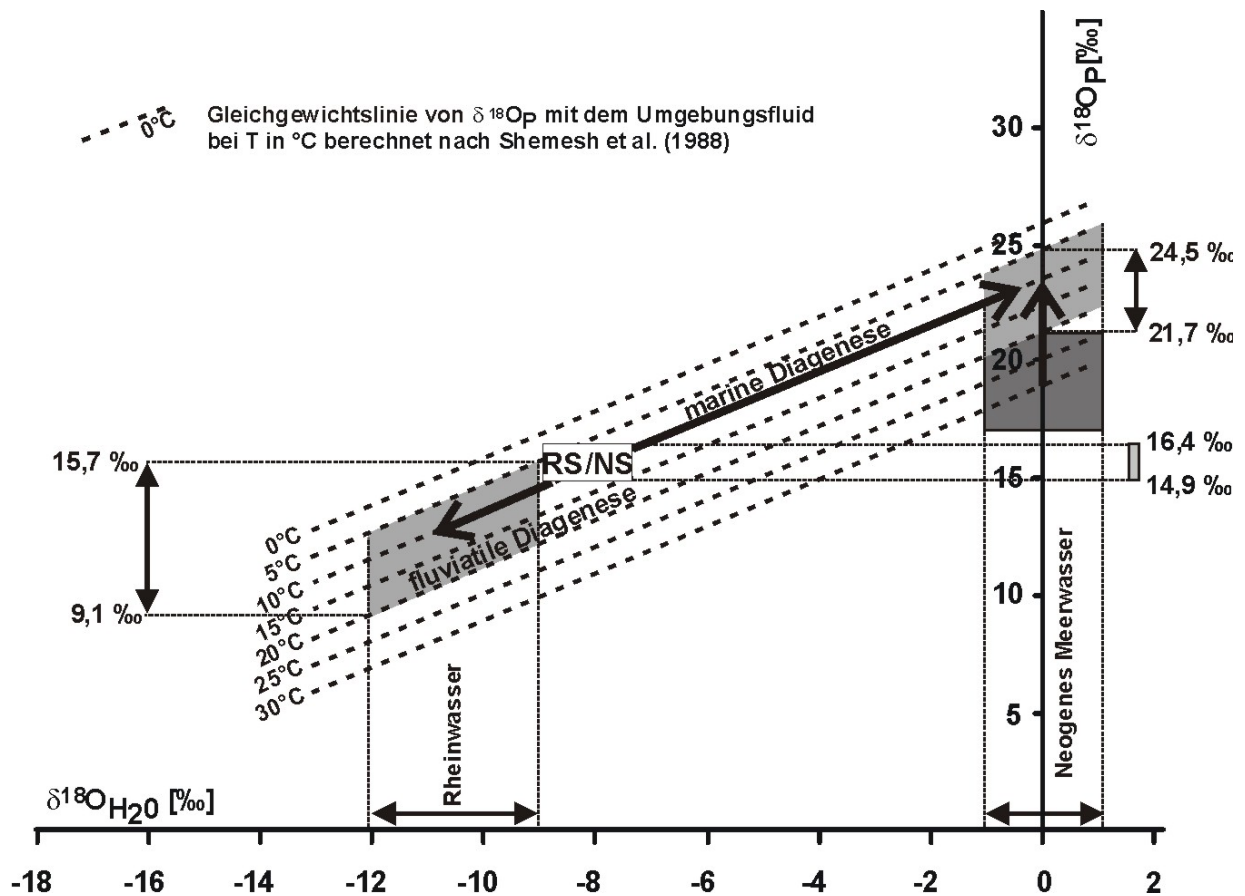


Abb. 69 Die Doppelpfeile kennzeichnen den Bereich der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte rein anorganisch gebildeten Phosphates, welches bei Wassertemperaturen von 10 bis 20°C im Gleichgewicht mit neogenem Meerwasser bzw. Rheinwasser abgeschieden wird. --- = Gleichgewichtslinien von $\delta^{18}\text{O}_p$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ für anorganisch gebildetes Phosphat, das bei verschiedenen Wassertemperaturen (0 bis 30°C) gebildet wird, berechnet nach Shemesh et al. (1988). Dunkelgraues Feld: $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des im Meerwassers gelösten PO_4 (19,4‰ bis 21,2‰) nach Longinelli et al. (1976). $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Rheinwassers (–9‰ bis –12,1‰) nach Buhl et al. (1991). RS/NS = Bereich der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des Skelettapatits von Elefanten, die im mitteleuropäischen Raum glaziales meteorisches Wasser getrunken haben, nach Ayliffé et al. (1992).

Wenn die Knochen hingegen *postmortal* im gleichen diagenetischen Fluid wie dem zu Lebzeiten verstoffwechselten Trinkwasser fossil werden, dann sind, in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur, tendenziell ähnliche $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte zu erwarten (Abb. 69). Die Skelettreste der etwa zeitgleichen spätpleistozänen Mammutsteppenfauna aus den Rheinschottern zeigen ähnliche primäre biogene $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von 13,9 bis 15,4‰ (Abb. 68). Die Fossilisation fand allerdings im fluviatilen Milieu des Rheinwassers oder der rheinnahen Grundwässer statt. Das von alpinen Schmelzwässern gespeiste Rheinwasser ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -11 \pm 1\text{‰}$) ist im Vergleich zu den Grund- und Niederschlagswässern im Rheineinzugsbereich ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \sim -8 \pm 1\text{‰}$) und den daraus gespeisten Zuflüssen des Rheins an ^{18}O abgereichert (Buhl et al., 1991). Im Sauerstoffisotopengleichgewicht mit dem Rheinwasser bei $\sim 16^\circ\text{C}$ gebildetes diagenetisches Phosphat würde $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von 11,2‰ aufweisen, bei derselben Temperatur aus niederschlagsgespeistem Grundwasser gebildetes Phosphat $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von 14,2‰. Die mittlere Rheinwassertemperatur von $\sim 16^\circ\text{C}$ ergibt sich aus der Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Carbonatschalen im Rhein lebender rezenter Süßwassermuscheln und stimmt auch gut mit instrumentellen Temperaturmessungen des Rheinwassers überein (Buhl et al., 1991). Für die Grundwässer können ähnliche Temperaturen angenommen werden. Eine diagenetische Alteration der Sauerstoffisotopenzusammensetzung der phosphatischen Skelettreste im Rheinwasser unter den oben genannten Randbedingungen würde in einer Verschiebung der biogenen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von $\sim 15\text{‰}$ hin zu niedrigeren Werten resultieren (Abb. 69). Dies ist für

die Skelettreste aus den Rheinschottern nicht zu beobachten (Abb. 68). Allerdings weisen Dentin- und Knochenproben eines Wollnashorns und eines Mammuts, die beide aus der gleichen Kiesgrube bei Rastatt stammen, im Vergleich zum jeweiligen Zahnschmelz um ca. 1 bis 1,5‰ höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte auf (Abb. 68). Dies könnte eventuell ein Beprobungsartefakt sein, da Zahnschmelz entlang der Wachstumsachse die saisonale Variation der Sauerstoffisotopenzusammensetzung aufzeichnet (Kapitel 2.3). In diesem Fall konnten nur kleinräumig Dentin- und Schmelzproben aus nicht direkt benachbarten Bereichen genommen werden. Die Schmelzprobe könnte daher eventuell niedrigere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des Winterwassers repräsentieren. Da sich aber auch erhöhte $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte im randlichen Bereich eines weiteren eindeutig diagenetisch alterierten Wollnashornknochens (Abb. 33b) sowie eines Pferdeknochens aus anderen Fundorten in den Rheinterrassen finden, spricht dies für eine diagenetische Alteration in einem Fluid mit höheren $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten und/oder niedrigeren Wassertemperaturen als das heutige Rheinwasser. Es wäre eine frühdiagenetische Phosphatbildung bei niedrigeren, ev. kaltzeitlichen, Temperaturen denkbar, um die erhöhten $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte zu erklären, erscheint aber aufgrund der aus den Knochen der sibirischen Mammutsteppenfauna gewonnenen Ergebnisse (Kapitel 5.5.2) als wenig wahrscheinlich. Außerdem wären aufgrund der niedrigeren Lufttemperaturen während des Glazials auch niedrigere $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Niederschläge zu erwarten, die gegenläufig wirken würden. Möglicherweise spielen Effekte mikrobieller Aktivität auf die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte eine bedeutende Rolle, sind bisher aber nur wenig untersucht (Blake et al., 1997; 1998). Bakteriell oder enzymatisch gesteuerte Prozesse können aber zu einem schnellen Sauerstoffisotopenaustausch mit dem Fluid führen (Blake et al., 1997). Dabei scheinen die bakteriell/enzymatisch gesteuerten Isotopenaustauschprozesse für den Sauerstoff im Phosphat zu einer Gleichgewichtsfractionierung zu führen (Blake et al., 1997). Dies steht im Gegensatz zu vielen anderen bakteriell gesteuerten Prozessen wie z. B. der Sulfatreduktion oder Methanoxidation, die zu sehr großen kinetischen Isotopenfractionierungen führen.

Generell lässt sich festhalten: wenn die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des diagenetischen Fluides, wie im Fall der marinen Diagenese terrestrischer Säugetierknochen, deutlich von denen des Trinkwassers abweichen, dann hat diagenetisch gebildetes Phosphat deutlich andere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte als der *in vivo* gebildete biogene Apatit und es kommt zu einer Alteration der Sauerstoffisotopenzusammensetzung. Besonders deutlich wird dies bei den Knochen der kaltzeitlichen Mammutsteppenfauna aus der Nordsee, die während der letzten Eiszeit an ^{18}O angereichertes meteorisches Wasser getrunken haben und dann im an ^{18}O angereicherten Meerwasser mit $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Diagenesefluid-Trinkwasser) $\sim 8\%$ fossil wurden (Abb. 69).

5.5.4 $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte terrestrischer und mariner Wirbeltiere aus marinen Ablagerungen Floridas

Florida besitzt aufgrund häufiger neogener Meeresspiegelschwankungen eine Vielzahl von küstennahen marinen Ablagerungen mit zahlreichen Skelettresten kontemporärer terrestrischer und mariner Wirbeltierfaunen (Kapitel 3.4.3.1). Dies bietet die Möglichkeit die Effekte der marinen Diagenese auf die Skelettreste in verschiedenen Zeitscheiben, unter relativ konstanten, subtropisch-tropischen Klimabedingungen zu untersuchen.

Generell zeigt sich, dass die primären Unterschiede der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von marinen und terrestrischen Säugetieren (Abb. 70), durch die marine Diagenese nicht ausgelöscht wurden (Abb. 72). Die primären Unterschiede mariner und terrestrischer Säuger in ihren $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten beruhen auf anderer artspezifischer Sauerstoffisotopenfractionierung (Tabelle 4), anderer Physiologie, der auf terrestrische Säuger wirkenden Verdunstung (Transpiration) und einem größeren Einfluss atmosphärischen Sauerstoffs ($\delta^{18}\text{O} = 23\%$) bei der Verstoffwechslung der Nahrung (Bryant & Froehlich, 1995; Kohn, 1996). Bei Aufnahme eines Fluids mit gleichem $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert bilden terrestrische Säugetiere dadurch im Vergleich zu marinen Säugern, Phosphat mit höheren $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten (Abb. 70).

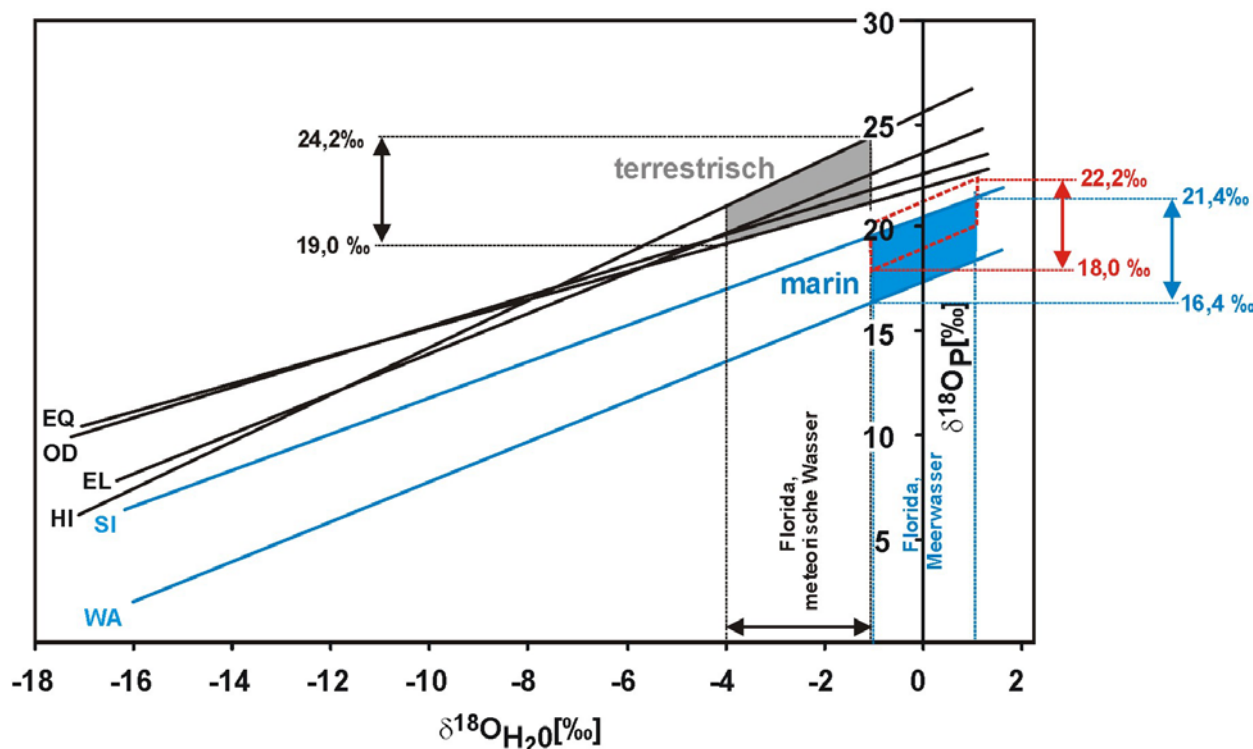


Abb. 70 Kalibrationsgeraden zwischen $^{18}\text{O}_p$ des Knochenphosphats und $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassers für terrestrische Säugetiere (—) und marine Säugetiere (—) die aus den Ablagerungen Floridas analysiert wurden. **OD** = Reh (Delgado Huertas et al., 1995), **EL** = Elefant (Ayliffe et al., 1992), **SI** = Seekuh (eigene Daten), **WA** = Wal (Yoshida & Miyazaki, 1991), **EQ** = Pferd (Bryant et al., 1994; Huertas et al., 1995; Sánchez-Chillón et al., 1994), **HI** = Rothirsch (D'Angela & Longinelli, 1990). ■ = Bereich der $^{18}\text{O}_p$ -Werte terrestrischer Säugetiere die meteorische Wasser Floridas getrunken haben; ■ = Bereich der $^{18}\text{O}_p$ -Werte mariner Säugetiere die im Känozoischen Meerwasser (-1 bis +1‰) gelebt haben. --- = Bereich der $^{18}\text{O}_p$ -Werte des diagenetischen Phosphates, das sich bei für Grund- und Küstengewässer Floridas typischen Wassertemperaturen von 20 bis 30°C (Maliva et al., 2001) im Isotopengleichgewicht mit dem Meerwasser und/oder marin beeinflusstem Grundwasser gebildet wurde, berechnet nach Longinelli & Nuti (1973).

Florida hat sich im Laufe des Känozoikums immer im subtropisch-tropischen ozeanisch geprägten Klimabereich befunden und war als Halbinsel vom Meer umgeben. Daher sollten die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Niederschläge bzw. des meteorischen Oberflächenwassers in Florida im Tertiär ähnlich den heutigen gewesen sein ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -1$ bis -4‰ ; <http://water.usgs.gov/pubs/ofr/ofr00-160/pdf/ofr00-160.pdf>). Bestätigt wird dies durch $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ -Werte plio-pleistozäner authigener Carbonatzemente in Aquiferen Floridas, die bei Grundwassertemperaturen von 20 bis 29°C im Gleichgewicht mit Grundwasser ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = +1$ bis -4‰) gebildet wurden (Maliva et al., 2001). Die Knochen und Zähne von terrestrischen Säugetieren Floridas, die das gegenüber dem Meerwasser nur wenig an ^{18}O abgereicherte meteorische Wasser getrunken haben, zeigen im Vergleich zu den Knochen mariner Säugetiere in allen fünf untersuchten Zeitscheiben vom Oligozän bis zum Pleistozän ~ 1 bis 2‰ höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte (Abb. 72). Dies entspricht gut der zu erwartenden $\delta^{18}\text{O}_p$ Differenz (Abb. 70). In der Spätdiagenese fand daher offenbar keine weitere Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der fossilen Knochen statt und die *in vivo* eingebauten Unterschiede müssen bereits in der Frühdiagenese fixiert worden sein. Dies bestätigt, dass die Diagenese kein zeitabhängiger Prozess ist, sondern v.a. vom Milieu der (Früh-)Diagenese abhängt. Hinzu kommt, dass sich aufgrund der ähnlichen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des *in vivo* aufgenommenen und des *postmortal* diagenetisch wirksamen Fluides in Kombination mit den hohen Wassertemperaturen von $\sim 25 \pm 4^\circ\text{C}$ nur geringe Unterschiede zwischen biogenem und diagenetisch gebildeten Apatit zu erwarten sind (Abb. 70). Daher zeigt sich - anders als bei den kaltzeitlichen pleistozänen terrestrischen Großsäugerknochen aus der Nordsee (Kapitel 5.5.3) - keine signifikante Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Dass aber in einigen

Skelettresten teilweise eine diagenetische Veränderung des Skelettapatits stattgefunden hat, zeigen die $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte Enameloid-Dentin-Paare vieler Haizähne (Abb. 72). Bis auf die Haizähne aus der pleistozänen Fundstelle Leisey Shell Pits sind bei allen Haizähnen die Dentinproben im Vergleich zum Enameloid um $\sim 0,5$ bis 1% hin zu höheren $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten verschoben. Die Hai-Dentinproben liegen für alle Zeitscheiben bei einem ähnlichen $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Wert von $\sim 21,3\%$ (Abb. 72). Auch für Zahnschmelz-Dentin-Paare terrestrischer Säuger zeigt sich eine diagenetische Alteration der $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte, allerdings nicht wie bei den Haien mit einer einheitlichen Tendenz. Dies liegt vermutlich an der größeren Variabilität der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des meteorischen Wassers und/oder daran, ob die Skelettreste eher im fluviatilen oder marin/brackischen Milieu fossilisiert sind. Die $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte der diagenetisch alterierten Knochen- und Dentinproben fallen überwiegend in das $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Feld des im subtropisch-tropischen Meerwasser bei Temperaturen von $20\text{-}30^\circ\text{C}$ gebildeten diagenetischen Phosphates (Abb. 70). Die $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte der Seekuhrippen zeigen einen Anstieg mit der Zeit von $\sim 20,5\%$ im Oligozän auf Werte von $\sim 21,5\%$ im Miozän/Pliozän (Abb. 71). Dieser Trend spiegelt recht gut den globalen Anstieg des $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wertes des Meerwassers um $\sim 1\%$ infolge der im Miozän intensivierten Antarktisvergletscherung wider (Zachos et al., 2001).

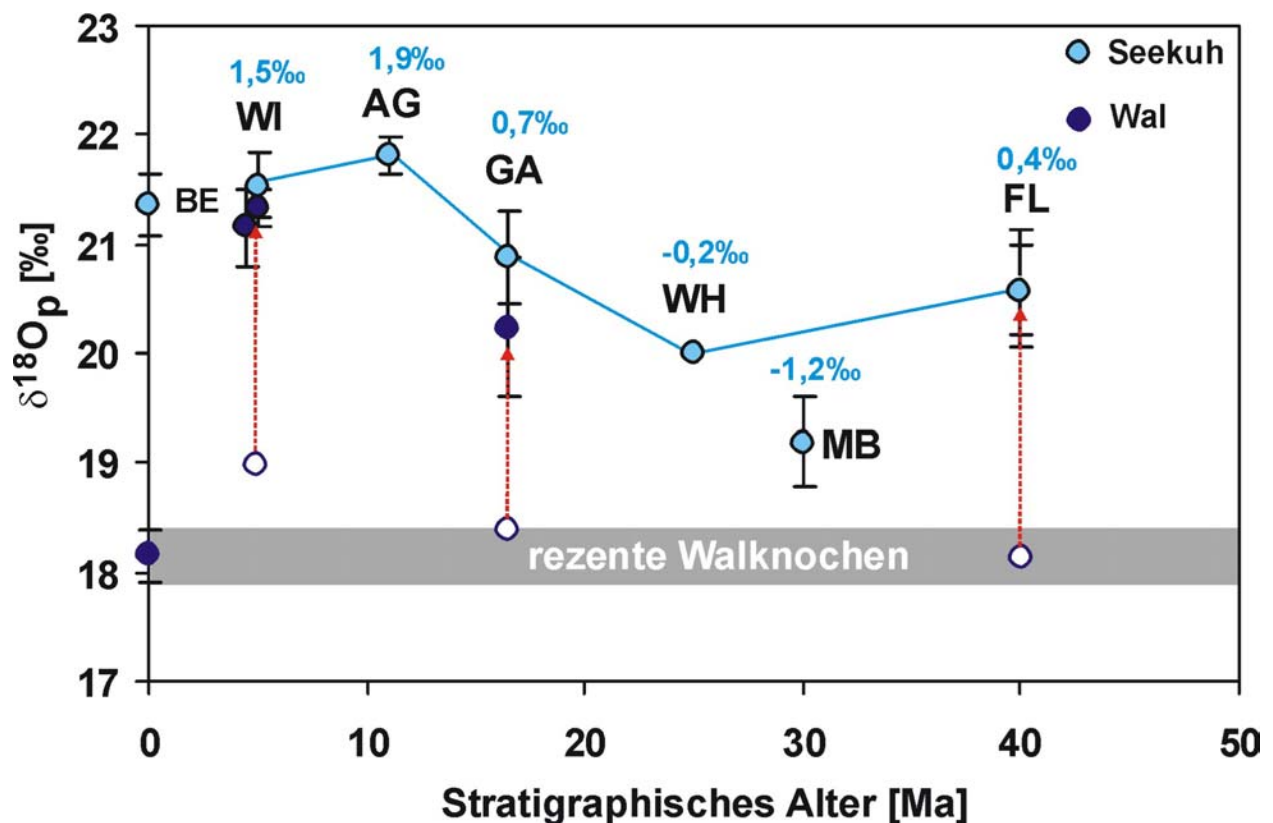


Abb. 71 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Mittelwerte fossiler Seekuhrippen (●) und Walkknochen (●) aus tertiären marinen Ablagerungen Floridas. Fundstellen: Widden Creek (WI), Agricola Road (AG), Gadsen County (GA), White Springs (WH), und eozäner Ocalalla Kalkstein (FL). Zusätzlich eingetragen sind die $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Mittelwerte von Seekuhknochen des Mainzer Beckens (MB) und Wal- und Seekuhknochen aus Steendorp in Belgien (BE), sowie rezente Seekuh- und Walkknochen aus verschiedenen Regionen. Die vertikalen Balken an den Datenpunkten kennzeichnen die Standardabweichung. ... = diagenetische Alteration relativ zu den $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten, die für Wale zu erwarten wären (○), die im gleichen Wasser wie die Seekühe gelebt haben. Angegeben sind auch die mittels der $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Kalibration berechneten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Paläomeerwassers im Küstenbereich Floridas. Die tertiären Seekuhrippen Floridas sind ein guter Proxy für $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Meerwasserwerte, da sie von Seekühen aus der Familie *Dugongidae* stammen, die ausschließlich marin leben. Die heute in Florida lebenden Manatees (*Manatus Trichechus*) sind erst im Pleistozän in die Küstengewässer Floridas eingedrungen. Sie besitzen im Mittel deutlich niedrigere $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte von $18,9\%$, berechnet nach Daten von MacFadden et al. (2002). Dies liegt daran, dass sie auch in die Flüsse eindringen und temporär im Brack- bzw. Süßwasserbereich leben.

Aber nicht nur die Seekuhrippen zeigen im Laufe des Tertiärs einen Anstieg in den $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten, sondern ein ähnlicher Trend zeichnet sich auch in den Skelettresten der terrestrischen Säugetiere ab (Abb. 72). Dies ist zu erwarten, da sich parallel mit der Änderung des $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wertes des Meerwassers auch die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Niederschläge verschieben, die aus der Verdunstung des Meerwassers hervorgehen. Der parallele Trend in den $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten der marinen Seekuhrippen und den terrestrischen Säugetierknochen bei Erhaltung einer konstanten Differenz zwischen beiden, spricht für die Erhaltung primärer Sauerstoffisotopenzusammensetzungen.

Dieser noch erhaltene zeitliche Trend der $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte spricht gegen eine diagenetische Alteration des Knochenphosphates der Seekuhrippen. Die massiven Rippenknochen sind aus hochmineralisierter Knochenkompakta ohne spongiöses Knochengewebe aufgebaut und dienen den Seekühen *in vivo* als hydrostatisches Gegengewicht, um den Auftrieb des Körpers auszugleichen und ohne zusätzlichen Energieaufwand unter Wasser zu äsen. Gleichzeitig bedingt diese Knochenhistologie anscheinend die Resistenz der massiven Seekuhrippen gegen eine diagenetische Alteration der $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte. Das ist anders bei den spongiös gebauten Walknochen (TAFEL VI). Die $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Mittelwerte der fossilen Walknochen liegen alle in der Spanne der sympatrischen Seekühe oder etwas niedriger und damit im Mittel um 2 bis 3‰ über den für rezente Wale zu erwartenden $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten (Abb. 71). Das Phosphat der Walknochen sollten aber entsprechend der für rezente Wale ermittelten empirischen $\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Kalibrationsgeraden (Tabelle 4; Abb. 65) eigentlich ~2‰ niedrigere $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte aufweisen als das der Skelettreste von Seekühen. Nur ein ebenfalls massiv gebauter Gehörknochen (*Audiobulla*) eines miozänen Wales ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 19,5\text{‰}$) zeigt einen 1,1 bzw. 1,4‰ niedrigeren $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Wert als die spöngiösen Walwirbel ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 20,6\text{‰}$) bzw. die massiven Seekuhrippen ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 20,9 \pm 0,4\text{‰}$) aus den gleichen Ablagerungen von Gadsen County (GA, Abb. 72).

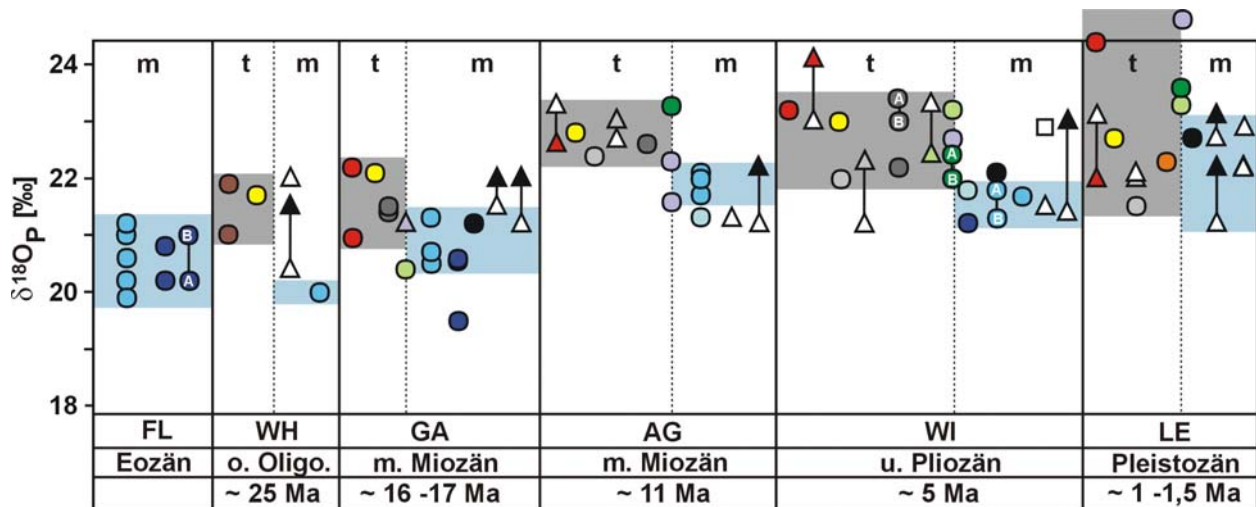


Abb. 72 Phosphatsauerstoffisotopenzusammensetzung von Skelettresten terrestrischer (t) und mariner (m) Wirbeltiere aus tertiären und quartären marinen Ablagerungen Floridas. Die Knochen (○) und Zähne (Δ) stammen aus verschiedenen küstennahen marinen Flachwasserablagerungen der Fundstellen Leisey Shell Pits (LE), Widden Creek (WI), Agricola Road (AG), Gadsen County (GA), White Springs (WH), und Ocalalla Kalkstein diverse (FL). Die Zugehörigkeit der Skelettreste zu verschiedenen Tierarten ist durch Farben gekennzeichnet: ● = Seekuh, ● = Wal, ● = Delphin, ● = Fisch, ● = Krokodil, ● = Kamel, ● = Schildkröte, ● = Pferd, ● = Elefant, ● = Rhinoceros, ● = Haiwirbel, ● = *Mesoreodon*, ▲ = Dentin (Hai), ▲ bunt = Dentin vom entsprechend farblich markierten Landsäuger, Δ = Zahnschmelz terrestrischer Säuger bzw. Enameloid von Haizähnen. Skelettelemente eines Individuums sind durch eine vertikale Linie miteinander verbunden.

Dies macht deutlich, welchen Einfluss die Knochenhistologie auf die Diagenese haben kann: kleine und spongiöse Knochen mit hohem Volumen-Oberflächenverhältnis sind deutlich anfälliger für eine diagenetische Alteration als die massive Knochenkompakta großer Knochen. Das Beispiel der spongiösen Walknochen zeigt, dass die Diagenese im marinen Milieu die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von Knochen deutlich verändern und in Richtung zu höheren $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten verschieben kann. Dies erklärt die von Barrick et al. (1992) an fossilen Walknochen gemessenen „zu hohen“ $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Aber auch das Dentin von Haizähnen ist im Vergleich zu dem aus großen Fluorapatitkristalliten gebauten Enameloid (Kapitel 2.3.4) anfälliger für eine diagenetische Alteration (Sharp et al., 2000). Entsprechend zeigen fast alle Dentinproben im Vergleich zu Enameloid desselben Zahns 0,4 bis 1,6‰ höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte (Abb. 72).

Mit Hilfe der Kalibrationsgerade für rezente Seekühe (Abb. 73) lassen sich nach der Gleichung (5.1) aus den diagenetisch nicht alterierten $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten der Seekuhrippen die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Meerwassers für die verschiedenen Zeitscheiben berechnen (Abb. 71). Aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten des Enameloids der Haizähne und den berechneten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten lassen sich mit Hilfe der Gleichung (5.2) die tertiären Meerwassertemperaturen im Küstenbereich Floridas für die einzelnen Zeitscheiben berechnen. Für das Tertiär variieren die aus den Haizähnen abgeleiteten Meerwassertemperaturen zwischen 19 bis 29°C und es ergibt sich ein Mittelwert von $T_{\text{H}_2\text{O}} = 24 \pm 4^\circ\text{C}$. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den aus $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ -Werten von Carbonatzementen tertiärer, küstennaher Aquifersedimente abgeleiteten $T_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten von 20 bis 29°C überein (Maliva et al., 2001). Der Mittelwert von 24°C entspricht in etwa auch der heutigen mittleren Jahresluft-Temperatur in Südflorida, so dass das tertiäre Klima Floridas dem heutigen vermutlich recht ähnlich war.

Im Gegensatz zu der raschen diagenetischen Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte in den kaltzeitlichen terrestrischen Großsäugerknochen aus der Nordsee (Kapitel 5.5.3) haben sich in den Knochen terrestrischer Säugetiere und mariner Seekühe aus den tertiären marinen Ablagerungen Floridas noch primäre oder nur wenig veränderte $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte erhalten. Dies ist vor allem mit dem geringen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Unterschied zwischen dem *in vivo* gebildeten biogenen Apatit und dem *postmortal* diagenetisch gebildeten Apatit von nur $\Delta\delta^{18}\text{O}_p \leq 2\text{‰}$ für Florida gegenüber $\Delta\delta^{18}\text{O}_p \sim 8\text{‰}$ für die Nordsee zu erklären. Unter den warmen subtropisch/tropischen Klimabedingungen Floridas sollte es zu einem schnellen Kollagenabbau und einer Umkristallisation zu Carbonat-Fluorapatit gekommen sein, wie sie auch durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen belegt ist (Abb. 40). Trotz der Umkristallisation kam es aufgrund der niedrigen $\Delta\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte und der geringen Fluideinwirkung in den kompakten Säugetierknochen zu keiner signifikanten Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Nur die spongiösen Walknochen und das Dentin der Haizähne, die aufgrund ihrer Histologie anfälliger für eine diagenetische Alteration sind, weisen um 0,5 bis 3‰ höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte auf.

5.5.5 Poikilotherm-homoiotherm Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten als Diagenese-Indikator

Die Körpertemperatur poikilothermer Vertebraten ist mit der Umgebungstemperatur gekoppelt und meist niedriger als die konstante Körpertemperatur homoiothermer Vertebraten bzw. Säugetiere ($37\pm 2^\circ\text{C}$) (Bligh & Johnson, 1973). Aufgrund der temperaturabhängigen Sauerstoffisotopenfraktionierung im $\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System (Longinelli & Nuti, 1973) besitzen phosphatische Skelettreste poikilothermer Vertebraten ($T_{\text{Körper (poikilotherm)}} < T_{\text{Körper (homoiotherm)}}$) bei $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{konstant}$ im Vergleich zu homoiothermen Säugetieren höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Die Zerstörung/Erhaltung solcher primären physiologisch bedingten Unterschiede der Sauerstoffisotopenzusammensetzung in fossilem biogenem Skelettapatit kann daher als Diagenese-Indikator fungieren. Wenn es während der Diagenese zu einer starken Alteration der Sauerstoffisotopie kommt, sollten primäre Unterschiede im Skelettapatit zwischen homoiothermen und poikilothermen Vertebraten sich angleichen oder ausgelöscht werden (Fricke & Rogers, 2000; Lécuyer et al., 2003).

Um dies zu testen, wurde die Phosphatsauerstoffisotopie von Skelettresten homoiothermer Säuger und poikilothermer Reptilien und Fische aus der gleichen Taphozönose verglichen. Dafür wurden insbesondere Zähne von poikilothermen Haien und Knochen von sympatrischen homoiothermen Seekühen und Walen aus verschiedenen neogenen marinen Ablagerungen Floridas, Belgiens und des Mainzer Beckens analysiert. Bei marinen Vertebraten hat sowohl das *in vivo* verstoffwechselte Wasser als auch das *post mortem* wirksame diagenetische Fluid Meerwasser eine weitgehend konstante Element- und Isotopenzusammensetzung (Broecker & Peng, 1982). Entsprechend sollten die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des diagenetisch gebildeten Phosphates, abhängig von der Wassertemperatur des Meerwassers, im Feld für marin anorganisch gebildetes Phosphat liegen (Abb. 69). Bei einer starken diagenetischen Alteration im Meerwasser sollten sich die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Skelettreste hin zu diesen Werten verschieben (Kapitel 5.5.3).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben Walknochen v.a. zahlreiche Seekuhrippen aus verschiedenen tertiären marinen Ablagerungen auf ihre Phosphatsauerstoffisotopenzusammensetzung hin untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob der, je nach Wassertemperatur, zu erwartende Unterschied zwischen den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten der Knochen homoiothermer Seekühe und den Zähnen sympatrischer poikilothermer Haie erhalten bleibt. Dazu war es notwendig anhand von Knochen rezenter Seekühe aus verschiedenen aquatischen Milieus eine empirische $\delta^{18}\text{O}_p$ -Kalibrationsgerade zu ermitteln. Es existiert zwar eine publizierte Geradengleichung von Lécuyer et al. (1996), diese beruht allerdings nur auf Proben von marin lebenden Gabelschwanzseekühen und einem Exemplar der ausgestorbenen Stellerschen Seekuh (*Hydrodamalis gigas*) aus dem Arktischen Ozean mit schlecht bekannter O-Isotopie des Wassers. Die Kalibrationsgerade von Lécuyer et al. (1996) ist daher nur schlecht definiert und deckt eine geringe Streubreite ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 3\text{‰}$) ab. Um dies zu verbessern, wurden die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von zwei Manatees (*Manatus manatus*) aus dem Tiergarten in Nürnberg analysiert, die ausschließlich im lokalen Grundwasser ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -8,9\text{‰}$), gefördert aus einem Brunnen auf dem Tiergartengelände, gelebt haben. Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von drei weiteren Manatees, die im Süßwasser ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \sim -3,0\text{‰}$) des Marowiniflusses in Surinam gelebt haben, wurden ebenfalls analysiert. Zusätzlich wurden noch die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von fünf verschiedenen marin lebenden Dugongs (*Dugong dugong*) aus dem Roten und Arabischen Meer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2$ bis $1,5\text{‰}$) mit einbezogen. Die so erhaltene Seekuhkalibrationsgerade, Gleichung (5.1), umfasst insgesamt 10 Seekühe aus verschiedenen aquatischen Milieus (Abb. 73; Tab. II. 18).

$$\delta^{18}\text{O}_p = 0,86 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 20,23 \quad (r^2 = 0,97; n = 10) \quad (5.1)$$

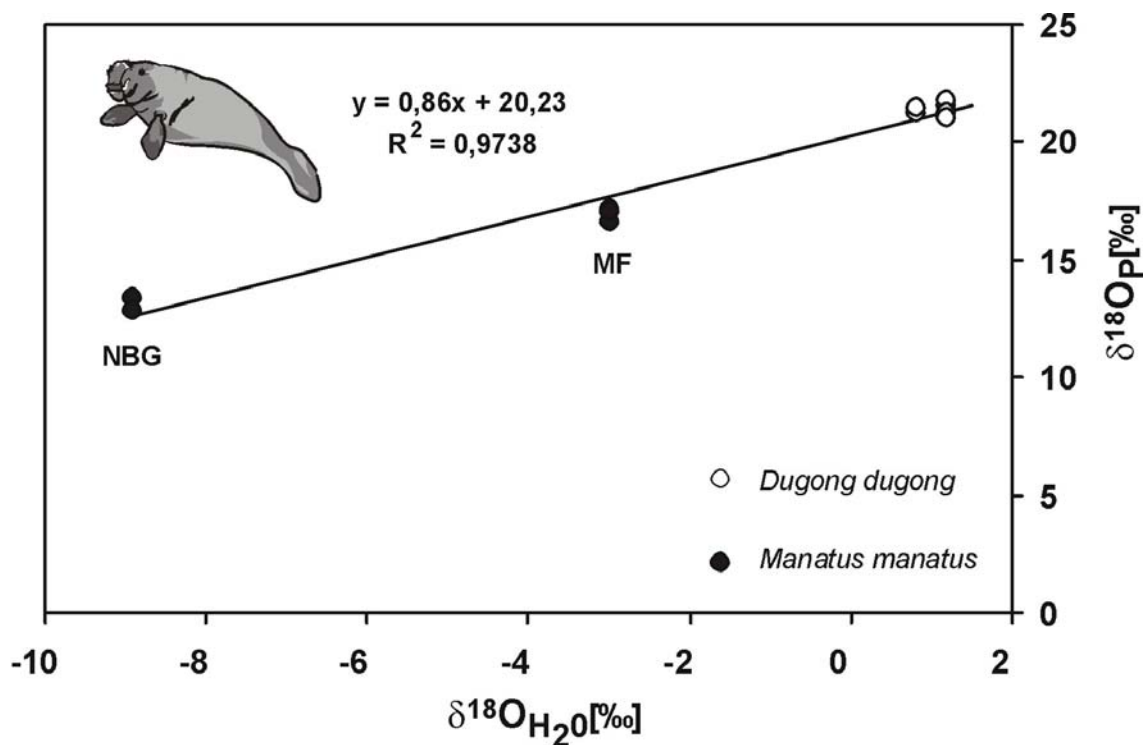


Abb. 73 Kalibrationsgerade der Sauerstoffisotopenzusammensetzung von Trink-/Umgebungswasser und dem Knochenphosphat für rezente Rundschanzseekühe (*Manatus manatus*) und Gabelschwanzseekühe (*Dugong dugong*). Die Rundschanzseekühe haben im Süßwasser gelebt und stammen aus dem Tiergarten Nürnberg (NBG) und dem Marowinifluss (MF) in Surinam. Die Gabelschwanzseekühe haben im Meerwasser gelebt und stammen aus verschiedenen Regionen des Roten Meeres und des Persischen Golfes (Anhang, Tab. II. 18)

Die Enameloidschicht von Haizähnen besteht aus großen Fluorapatitkristalliten (Kapitel 2.3.4), welche viel resistenter gegen eine diagenetische Rekristallisation sind (Abb. 141) als die mikrokristallinen Hydroxylapatitkristallite des Dentins oder Knochens. Die $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte im Enameloid von Haizähnen sollten daher sehr gut erhaltungsfähig sein. Wenn es doch zu einer diagenetischen Alteration kommt, sollten die $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte des diagenetischen Phosphats denen des *in vivo* gebildeten Phosphates entsprechen, weil der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert sowie die Körpertemperatur der poikilothermen Haie bei der Zahnmineralisation wie bei der *postmortalen* diagenetischen Alteration die des umgebenden Meerwassers waren.

Aus den marinen miozänen/pliozänen Sanden von Rumst und Steendorp in Belgien wurden Wal- und Seekuhknochen sowie Haizähne analysiert. Die Knochen der homoiothermen marinen Säuger ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 21,5$ bis $23,7\text{‰}$) zeigen keinen Unterschied zum Enameloid der poikilothermen Haie ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 21,1$ bis $23,9\text{‰}$) und liegen damit auch deutlich über den an rezenten Seekühen bzw. Walen gemessenen $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten (Abb. 74). Das Dentin eines fossilen Haizahnes ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 24,8\text{‰}$) zeigt im Vergleich zum Enameloid ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 22,3\text{‰}$) desselben Zahnes einen um $2,5\text{‰}$ höheren $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Wert. Die $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte von Zahnschmelz und Dentin sind sowohl in rezenten wie auch in gut erhaltenen fossilen Haizähnen gleich (Vennemann et al., 2001; eigene Daten), da sie aus dem gleichen Körperfluid gebildet werden. Durch die marine Diagenese ist sowohl die Sauerstoffisotopenzusammensetzung der marinen Säugerknochen, als auch das Dentin des Haizahnes alteriert und zu höheren $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten hin verschoben worden. Der primär existierende homoiotherm-poikilotherm-Unterschied in den $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten, wie er noch zwischen den oligozänen Seekuhknochen und Haizähnen des Mainzer Beckens erhalten ist, wurde in den fossilen Skelettresten aus Belgien durch diagenetische Alteration ausgelöscht (Abb. 74). Das diagenetisch resistenterere Enameloid der Haizähne scheint aber noch primäre $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte konserviert zu haben.

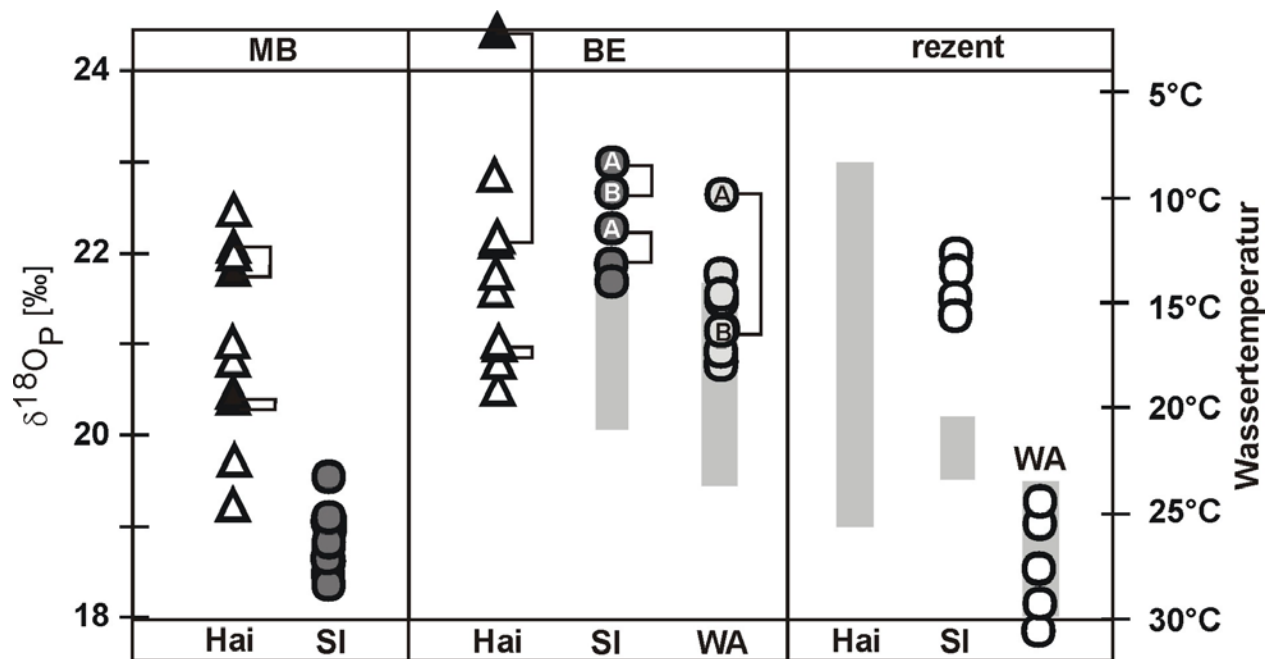


Abb. 74 $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von rezenten und fossilen marinen Säugetierknochen und Haizähnen. Die fossilen Skelettreste stammen aus tertiären Ablagerungen des Mainzer Beckens (**MB**) und Belgiens (**BE**). **Hai** = Haizähne (Δ = Enameloid, \blacktriangle = Dentin), **SI** = Seekuhknochen, **WA** = Walknochen. Durch Linien verbundene Datenpunkte stammen aus einem Skelettelement, **A** = außen, **B** = innen. Die grauen Balken stellen die Variationsbreite der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte in rezenten und fossilen Haizähnen sowie Seekuh- und Walknochen dar. Nach Daten aus Vennemann et al. (2001), Yoshida & Miazaki (1991); Barrick et al. (1992) und Lécuyer et al. (1996). Die angegebenen Wassertemperaturen sind berechnet aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten der ersten Ordinate für tertiäres Meerwasser mit $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -1\text{‰}$ (Savin, 1977) wobei die Berechnung mit der Gleichgewichtsfractionierung zwischen Phosphat und Wasser nach Shemesh et al. (1988) vorgenommen wurde. Der Messfehler der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte $\pm 0,2\text{‰}$ ist kleiner als die Symbolgröße.

Die starke diagenetische Überprägung zeigt sich auch in der Histologie einiger Knochen aus Steendorp. Der einzige Knochen aus dem gesamten bearbeiteten fossilen Skelettmaterial mit einer vollständigen Zerstörung der Knochenhistologie (TAFEL III) stammt von dort. Dabei handelt es sich um eine schwarzgefärbte Seekuhrippe (FK SI BE 1), die durch eine intensive Umkristallisation die Mikro- und Makrostrukturen der Knochenhistologie verloren hat und eine pervasive Pyritisierung zeigt (TAFEL III). Dies deutet auf eine intensive diagenetische Alteration unter anoxischen Bedingungen hin. Eine diagenetische Alteration dieser Art ist im Knochenmaterial aus dem Mainzer Becken nicht zu beobachten, das unter oxischen Bedingungen im Küstenbereich abgelagert wurde. In den beiden marinen Ablagerungsräumen im Golf von Antwerpen in Belgien und dem Mainzer Becken existierten somit sehr unterschiedliche Diagenesemilieus.

Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Skelettreste aus dem Mainzer Becken zeigen noch den zu erwartenden homiotherm-poikilotherm-Unterschied und können (bezogen auf die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte) als diagenetisch unverändert angesehen werden. Aus der Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Seekuhknochen ($\delta^{18}\text{O}_p = 19,2 \pm 0,4\text{‰}$, $n = 10$) lässt sich mittels der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \delta^{18}\text{O}_p$ -Kalibrationsgeraden für moderne Seekühe (Abb. 73), nach der Gleichung (5.1) die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Paläomeerwassers ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -1,2 \pm 0,5\text{‰}$) im Mainzer Becken berechnen. Dieser Wert entspricht gut dem für das tertiäre Meerwasser bei nicht vereisten Polkappen angenommenen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert von -1‰ (Savin, 1977) und zeigt damit für das küstennahe Oberflächenwasser des Mainzer Beckens vor ~ 30 Ma normalmarine Bedingungen und Salinitäten an.

Die analysierten Haizähne des Mainzer Beckens stammen ausschließlich von den beiden Gattungen *Isurus sp.* und *Odontaspis sp.* (Boettcher mündl., Mitt. 2002). Generell überlappt sich die Variationsbreite der $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte für die Zähne beider Gattungen, die alle aus einem Fundhorizont in der Sandgrube bei Eckelsheim stammen (Kapitel, 3.4.3.7): *Odontaspis sp.* ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 19,6$ bis $21,5\text{‰}$; $n = 4$) und *Isurus sp.* ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 20,1$ bis $22,8\text{‰}$; $n = 3$). Allerdings zeigen die Haie der Gattung *Isurus* bis zu $1,3\text{‰}$ höhere $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte als für die *Odontaspis sp.*, was ein weiteres Habitat anzeigt, das auch niedriger temperierte Meerwasserbereiche des offenen Ozeans bzw. größerer Wassertiefe mit einschließt. Entsprechend zeigt das Enameloid ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 22,8\text{‰}$) und das Dentin ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 22,9\text{‰}$) eines Zahns der Gattung *Isurus*, dass dieser Hai zum Zeitpunkt der Zahnbildung vermutlich in kaltem Wasser von $\sim 8^\circ\text{C}$ gelebt hat. Nur ein *Odontaspis* Zahn ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 23,4\text{‰}$) aus der Sandgrube Müller bei Wöllstein zeigt einen noch höheren $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Wert, obwohl alle anderen analysierten Enameloidproben der Gattung $\sim 2\text{‰}$ niedrigere $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte aufweisen (Tab. II. 14). Möglicherweise hat dieser Hai sich in lagunären Flachwasserbereichen mit durch Evaporation erhöhten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten aufgehalten, denn ansonsten würde sich eine für ein so flaches Epikontinentalmeer wie es im Mainzer Becken im Oligozän existierte eine unrealistisch niedrige Wassertemperatur von $\sim 6^\circ\text{C}$ ergeben. Bei Annahme von $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -1,2\text{‰}$ für das Meerwasser im Mainzer Becken, wie aus den $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten der Seekuhknochen berechnet, lassen sich mittels der Phosphat-Wasser-Sauerstoffisotopengleichgewichts-fraktionierung nach Gleichung (5.2) aus den $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten der Haizähne Wassertemperaturen von 8 bis 22°C für das Meerwasser des Mainzer Beckens berechnen (Tütken et al., 2003).

$$T(^{\circ}\text{C}) = 111,4 - 4,3(\delta^{18}\text{O}_\text{P} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{Longinelli \& Nuti, 1973}) \quad (5.2)$$

Dies spricht für die Existenz eines starken vertikalen Temperaturgradienten von bis zu 14°C im maximal ~ 200 m tiefen Mainzer Becken. Dieser Temperatur-Tiefen-Gradient (TTG) stimmt recht gut mit dem TTG (14 bis 22°C ; für ~ 250 m Wassertiefe) überein, der aus $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten von Zähnen rezenter Haie des subtropischen Ozeans vor der Küste Südafrikas berechnet wurde (Vennemann et al., 2001). Der berechnete TTG deckt den Temperaturbereich (10 - 21°C) ab, in dem die meisten Haie vorkommen (Boettcher, mündl. Mitt. 2001). Allerdings existierten im Mainzer Becken trotz der geringen Wassertiefe anscheinend Wassertemperaturen von $< 10^\circ\text{C}$. Ein Haizahn ($\delta^{18}\text{O}_\text{P} = 23,4\text{‰}$) ergibt sogar eine Temperatur von etwas unter 6°C , was möglicherweise auf den Kaltwassereinfluss aus dem Nordmeer in das Mainzer Becken zurückzuführen ist (Rothausen & Sonne, 1984; Tütken et al., 2003). Dies würde bedeuten, dass dieser Hai der Gattung *Isurus* in tieferem Wasser des Mainzer Beckens gelebt hat als die beiden Exemplare der *Odontaspis sp.* oder dass er über die Meeresverbindung des Rheingrabens aus dem kühleren Nordmeerbereich in das Mainzer Becken migriert ist. Diese Interpretation würde auch gut zu den Habitaten/Wassertiefen bzw. den Lebensweisen der beiden Hai-Gattungen passen. Die Haie der Familie *Odontaspidae* leben im temperierten bis tropischen Küstenwässern bis maximal ~ 200 m Wassertiefe, wohingegen die zur Familie der *Lamnidae* gehörende *Isurus sp.* bis ~ 150 m Wassertiefe im küstenahen Bereich oder offenen Ozean vorkommen. Für rezente Makohaie (*Isurus oxyrinus*) wurden z. T. großräumige Wanderungen von bis zu 2100 km innerhalb von 37 Tagen beobachtet (Boettcher, mündl. Mitt. 2002).

Im Gegensatz zu den diagenetisch alterierten marinen Wal- und Seekuhknochen aus Belgien sind in den marinen Skelettresten aus dem Mainzer Becken noch die poikilotherm-homoiotherm-Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werten erhalten und Enameloid und Dentin der Haizähne besitzen noch nahezu identische $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte. Damit eignen sich die fossilen Skelettresten aus den oligozänen Ablagerungen des Mainzer Beckens zur Rekonstruktion der paläozeanographischen Situation des Rupelmeeres (Salinität und Wassertemperatur). Aber auch die $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ -Werte der Enameloidproben der Haizähne aus den belgischen Fundorten scheinen nicht alteriert zu sein und ergeben ähnliche Wassertemperaturen wie für das Mainzer Becken (Abb. 74).

5.5.6 Zyklische Intra-Knochenvariation der $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte, saisonale Paläoklimainformationen in Dinosaurierknochen

Dinosaurierknochen aus jurassischen Rotsedimenten des Junggar Beckens in NW China (Kapitel 3.4.4.1), zeigen in ihrer Histologie öfters multiple LAGs (lines of arrested growth), welche auf zyklische Wachstumsunterbrechungen hindeuten. LAGs entstehen generell in Stressphasen in denen der Stoffwechsel des Tieres ein kontinuierliches Knochenwachstum nicht mehr aufrechterhalten kann. LAGs können verschiedene exo- oder endogene Ursachen haben wie z. B. Krankheit, Mangelernährung, Klima oder hormonelle Zyklen (Chinsamy, 1990; Castanet et al., 1993; Chinsamy et al., 1998; Reid, 1997; Horner et al., 2000). LAGs treten in Dinosaurierknochen meist im äußeren langsam wachsenden lamello-zonalen Knochen adulter Individuen auf (Reid, 1981; Curry, 1999; Horner et al., 1999) und nur sehr selten im schnell wachsenden fibrolamellaren Knochen juveniler Individuen (Reid, 1981; 1990; Chinsamy et al., 1998; Horner et al., 1999; 2000; Pfretzschner et al., 2001).

Multiple LAGs im fibrolamellaren Knochen von Dinosauriern aus polaren Paläolatituden wurden auf eine saisonal reduzierte metabolische Aktivität während der extremen Klimabedingungen der Polarnacht zurückgeführt (Chinsamy et al., 1998). Aus rezenten Untersuchungen an ektothermen Reptilien (z. B. Krokodilen) ist bekannt, dass die Bildung solcher multiplen LAGs durch die Klimasaisonalität gesteuert wird und jährlich erfolgt (Hutton, 1986; Buffrénil & Buffetaut, 1981; Klevezal, 1996). Die jährliche Genese solcher multiplen LAGs wird auch für Dinosaurier postuliert und in der Skelettchronologie genutzt (Castanet & Smirina, 1990; Castanet et al., 1993), um Wachstumsraten und Individualalter von Dinosauriern zu ermitteln (Curry, 1999; Horner et al., 2000; Erickson & Tumanova, 2000; Erickson et al., 2001; Sander, 1999; Sander & Tückmantel, 2003). Da die Ausbildung solcher LAGs in verschiedenen Knochen und auch innerhalb eines Knochens nicht gleichmäßig erfolgt, sollten möglichst die gleichen Knochen an einer definierten Stelle mit möglichst geringem Knochenumbau genommen werden (Sander & Tückmantel, 2003). Besonders geeignet sind dafür die Diaphysen der Langknochen wie Femora oder Tibia (Abb. 75).

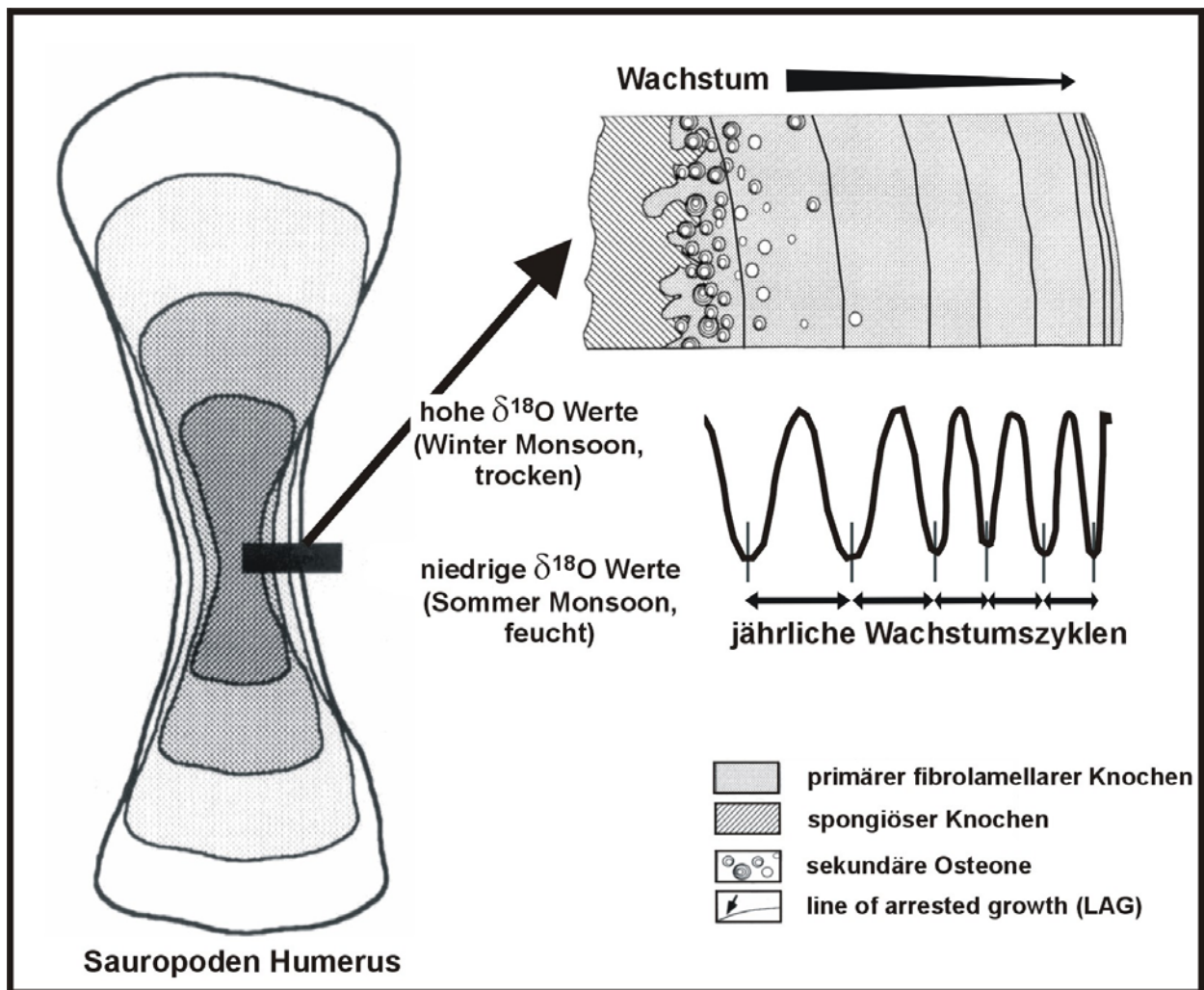


Abb. 75 Schematisches Querprofil durch den Humerusknochen eines Sauropoden mit grau schattierten Anwachszone. Der Detailausschnitt der Knochenkompakta zeigt die primäre Knochenhistologie mit fibrolamellaren Knochen und multiplen LAGs (lines of arrested growth) und beginnendem Knochen Remodeling in Form von sekundären Osteonen im Bereich der Markhöhle, verändert nach Sander (1999). Die mögliche Korrelation zwischen LAGs und der saisonalen Variation der $\delta^{18}O_p$ -Werte ist schematisch eingezeichnet. Da die LAGs Wachstumspausen darstellen ist dort allerdings ein zeitlicher Hiatus unbekannter Länge anzunehmen und die idealisierte $\delta^{18}O_p$ -Kurve sollte nicht so stetig verlaufen wie hier skizziert.

Histologische Untersuchungen an Dinosaurierknochen aus oberjurassischen Sedimenten des Junggar Beckens in NE China zeigen z. T. eine Ausbildung von 6 bis 27 LAGs (TAFEL VIII) wohingegen andere Dinosaurier ein kontinuierliches Knochenwachstum ohne Ausbildung von LAGs zeigen (Abb. 76). Die multiplen LAGs in fibrolamellaren Dinosaurierknochen aus nicht-polaren Breiten (Junggar Becken: $\sim 40^\circ$ N Paläolatitute im Jura ähnlich wie heute) könnten auf ein extrem saisonales kontinentales, wahrscheinlich monsunaes Klima im Junggar Becken hindeuten. Reduziertes Knochenwachstum durch Wasserstress während der ariden Wintermonate hat vermutlich zur Ausbildung der LAGs im Knochen geführt. Unterstützt wird dieser kausale Zusammenhang durch kontemporäre Kieselhölzer von Koniferen, die ariditätsbedingt abrupte Wechsel von breiten Früh- und schmalen Spätholzlagen zeigen und hohe Werte des ariditätsanzeigenden Sensitivitäts-Index aufweisen (Hendrix & Keller, 1997; Wang et al., 2000; Pfretzschner et al., 2001).

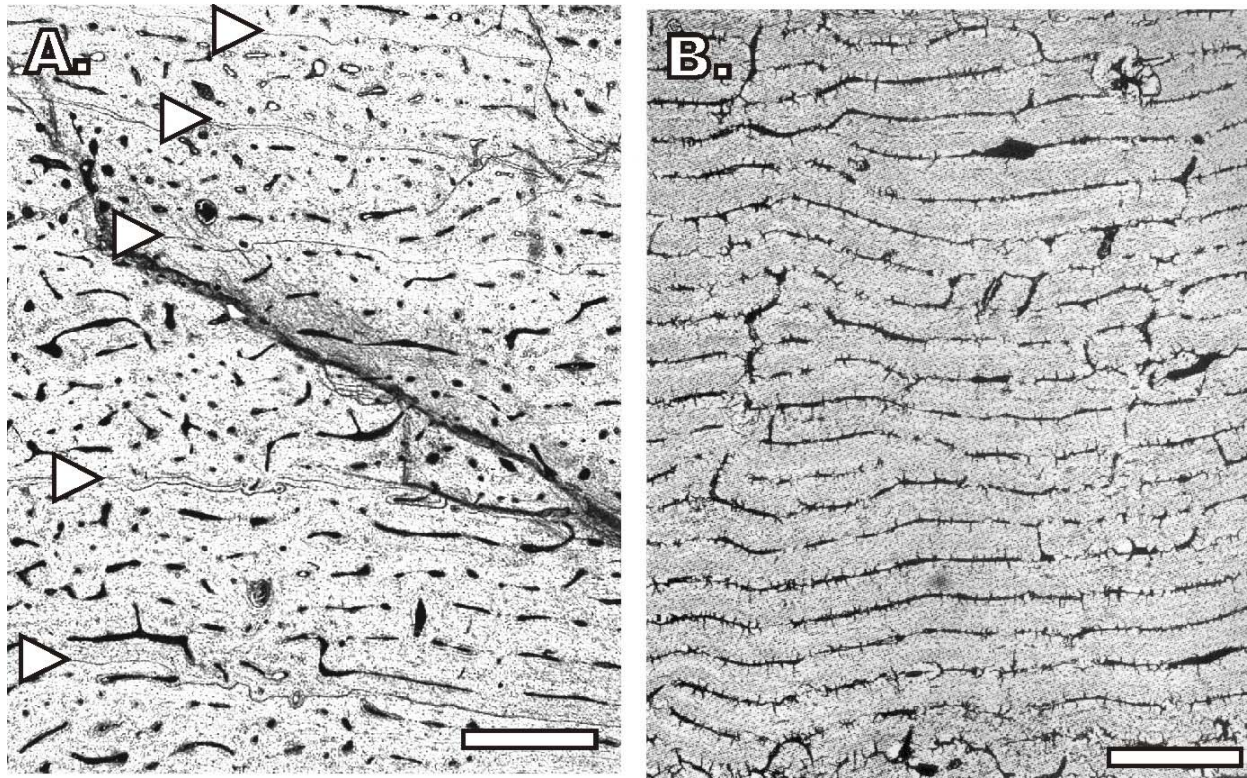


Abb. 76 A. Dünnschliff-Foto eines jung-adulten Sauropodenknochens, der mehrere LAGs (weiße Pfeile) in fibrolamellaren Knochen aufweist, die periodische Unterbrechungen des Knochenwachstums anzeigen. Die Abstände der LAGs nehmen in Wachstumsrichtung nach außen hin (Bildoberkante) ab und zeigen möglicherweise eine abnehmende Wachstumsrate an. B. Dünnschliff-Foto eines plexiformen Sauropodenknochens der aus gleichförmigen Lagen von jeweils ~200µm Dicke aufgebaut ist und ein kontinuierliches Knochenwachstum bei konstanter Wachstumsrate anzeigt. Bild (B) aus Pfretzschner et al. (2001). Der Maßstab für beide Fotos ist 1mm.

Die Knochenhistologie verschiedener kontemporärer Dinosaurierarten zeigt, dass diese unterschiedlich auf den monsonalen Klimastress reagiert haben. Während einige periodisch das Knochenwachstum unterbrochen haben und multiple LAGs ausbildeten, ist in einem Individuum ein kontinuierliches Wachstum ohne histologische Strukturen eines reduzierten oder unterbrochenen Knochenwachstums nachweisbar (Abb. 76, Pfretzschner et al., 2001). Dies kann ein Hinweis auf artspezifische Unterschiede in der Stoffwechselrate und/oder Thermophysikologie sein oder ist möglicherweise auf saisonale Abwanderung in günstigere Regionen zurückzuführen (Tütken et al., akzeptiert).

Um den potentiellen Klimaeinfluss auf das Wachstum der Dinosaurier im Junggar Becken zu testen, wurden hochaufgelöste Sauerstoffisotopenuntersuchungen an einem Dinosaurierknochen mit 10 LAGs durchgeführt (Abb. 77). Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Phosphates ($\delta^{18}\text{O}_p$) und des Carbonats im Phosphat ($\delta^{18}\text{O}_c$) als auch Kohlenstoffgehalt und -Isotopie ($\delta^{13}\text{C}_c$) wurden gemessen. Da unter einem stark saisonalen Monsunklima mit wechselnden Trocken- und Regenzeiten auch deutliche Variationen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ des meteorischen (Trink-)Wassers auftreten, sind auch Unterschiede der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte in saisonal-akkretionär abgeschiedenen Skelettapatit zu erwarten (z. B. Koch et al., 1989; Fricke & O'Neil, 1996; Fricke et al., 1998). Um dies zu überprüfen, wurde ein komplettes Profil in sub-mm Auflösung entlang der Wachstumsachse der Knochenkompakta untersucht, das Bereiche mit und ohne LAGs beinhaltet (Abb. 31).

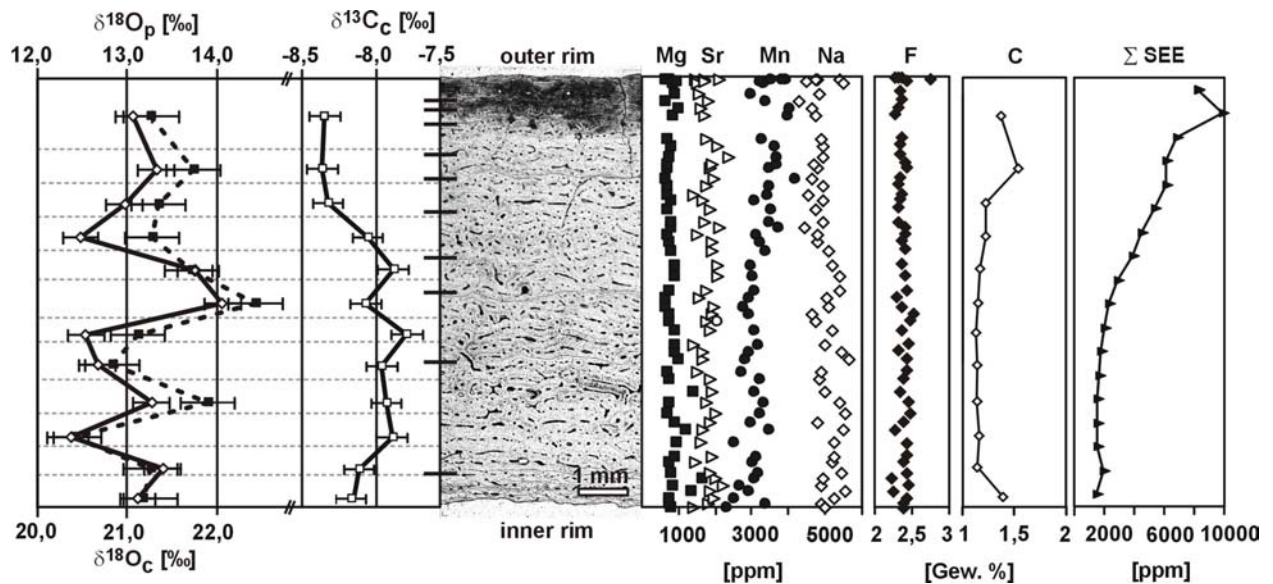


Abb. 77 Hochaufgelöste Profile der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie sowie der Spurenelementzusammensetzung (Mg, Sr, Mn, Na, F, C, REE) eines fibrolamellaren Sauropodenknochens mit 10 LAGs (—). Die im sub-mm Bereich beprobten Zonen für die Isotopenanalysen sind markiert (***). \diamond = Sauerstoffisotopie des Phosphates ($\delta^{18}\text{O}_p$), \blacksquare = Sauerstoffisotopie des Carbonats im Phosphat ($\delta^{18}\text{O}_c$). Die $\delta^{13}\text{C}_c$ Werte schwanken im gesamten Profil nur geringfügig um etwa -8‰ und sind nur randlich diagenetisch beeinflusst etwas niedriger. Fehlerbalken der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte entsprechen 1σ . Dünnschliff-Foto des kompletten Knochenquerschnitts von 9 mm Länge mit gut erhaltener primärer Knochenhistologie. Die Spurenelemente (Mg, Sr, Mn, Na) sowie Fluor sind im gesamten Knochenprofil homogen verteilt und zeigen keine zyklische Variation. Nur die Seltenen Erdelemente (SEE) und der Kohlenstoff (C) zeigen eine Anreicherung zum Außenrand.

Die Knochenhistologie des primären fibrolamellaren Knochens zeigt kein sekundäres Remodeling und weist ein zyklisches Muster, definiert durch die Dicke der einzelnen Knochenlamellen auf. Die Variation der Lamellendicke stimmt exakt mit den Positionen der LAGs überein. Jeder Zyklus beginnt mit einigen $\sim 250\ \mu\text{m}$ dicken Lagen und die Lagendicke nimmt dann ab bis auf $\sim 150\ \mu\text{m}$ in den letzten 2-3 Lagen vor dem LAG, mit dem der Zyklus endet (Pfretzschner, mündl. Mitt. 2001). Die $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte zeigen eine zyklische Intra-Knochenvariation von $1,7\text{‰}$ bzw. $2,1\text{‰}$. Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des Knochens mit LAGs ($12,4$ bis $14,1\text{‰}$) stimmen gut mit den an 5 weiteren Saurierknochen des Junggar Beckens gemessenen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten ($12,9$ bis $14,2\text{‰}$), dem kontinuierlich gewachsenen plexiformen Sauropodenknochen ($13,9 \pm 0,2\text{‰}$) und dem säugerähnlichen Reptil *Bienotheroides ultimus* ($14,3\text{‰}$) überein (Abb. 33). Die Variationsbreite der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte liegt in der Größenordnung der jährlichen saisonalen Variation, die im Zahnschmelz rezenter und fossiler hochkroniger Säugetierzähne gemessen wurde (z. B. Bryant et al., 1996; Sharp & Cerling, 1998) ist aber geringer als in rezenten und fossilen Knochen und -Zähnen ektothermer Krokodile (Barrick et al., 2001; Stoshkopf et al., 2001). Die niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte treten in den Proben ohne LAGs auf und die höchsten meist in den Proben mit LAGs (Abb. 77). Das Zusammenfallen der LAGs mit den hohen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten könnte mit den ariden Klimabedingungen des Wintermonsuns gut erklärt werden, in denen es durch Wasserstress zur temporären Einstellung des Knochenwachstums gekommen ist. In Monsunregionen haben aufgrund des starken Ausregnungseffektes während des Sommermonsuns die Sommerniederschläge trotz höherer Lufttemperaturen niedrigere $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte als die Winterniederschläge (Rozanski et al., 1993; IAEA: <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.html>). Zusätzlich kann es im ariden Winter zu einer Anreicherung der Trinkwasserquellen an ^{18}O durch Evaporation kommen. Die zyklische Variation der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte entlang des Knochenprofils spiegelt daher vermutlich saisonal unterschiedliche $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Trinkwasserquellen wider (bei Annahme eines homoiothermen Stoffwechsels, wie er für viele Dinosaurier postuliert wird (z. B. Barrick &

Showers, 1994; Barrick et al., 1996; 1997; Fricke & Rogers, 2000), ansonsten könnte auch die Änderung der Umgebungs- bzw. Körpertemperatur eine Rolle gespielt haben.

Da die intensive diagenetische Rekristallisation des biogenen Apatits zu Karbonat-Fluorapatit eine Homogenisierung der primären Unterschiede in der Element- und Isotopenzusammensetzung bewirken sollte (Elzora et al., 1996; Hubert et al., 1996), scheint die zyklische Variation der $\delta^{18}\text{O}_p$ - und die Co-Variation der $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte die Erhaltung einer primären Sauerstoffisotopenzusammensetzung anzuzeigen. Auch die Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten zwischen den Knochen poikilothermer Schildkröten und den Dinosauriern von ~ 2 bis $2,7\%$ sprechen gegen eine diagenetische Homogenisierung primär physiologisch bedingter Unterschiede und für eine Erhaltung primärer $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Interessant ist hierbei festzustellen, dass die Knochen der poikilothermen Schildkröten niedrigere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte als die potentiell eher homoiothermen Dinosaurier zeigen, was eigentlich umgekehrt zu erwarten wäre (Abb. 79). Da beide unter ähnlichen Klimabedingungen gelebt haben, könnte dies darauf hinweisen, dass das Oberflächenwasser in dem die Schildkröten gelebt haben, niedrige $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte aufwies. Dies könnte mit der Bildung von temporären Seen und Tümpeln als Schildkrötenhabitate während des Sommermonsuns erklärt werden, die aus den an ^{18}O abgereicherten Monsun-Niederschlägen gespeist wurden.

Die zyklische Co-Variation von Phosphat- und Carbonatsauerstoffisotopie sowie die konstante Differenz zwischen beiden in den analysierten Dinosaurierknochenproben, zeigt eine Bildung von Carbonat und Phosphat im Isotopengleichgewicht. Die Differenz ($\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_c$) von $\sim 8,5\%$ entspricht nahezu der in rezenten Säugetieren gemessenen $\Delta(\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_c) \sim 9,2\%$ (Bryant et al., 1996b; Iacumin et al., 1996). Skelettapatit in Vertebraten wird im Isotopengleichgewicht mit dem Körperfluid gebildet (Kapitel 2), so dass $\delta^{18}\text{O}_c$ - und $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte in Knochen moderner Säugetiere positiv miteinander korrelieren und einen konstanten Unterschied von $\sim 9\%$ zeigen (Bryant et al., 1996b; Iacumin et al., 1996). Dies kann zur Verifizierung diagenetischer Veränderungen der Sauerstoffisotopenzusammensetzung biogener Skelettapatite genutzt werden, da diagenetisch veränderte Knochen von dieser empirischen Gleichgewichtslinie abweichen können (Iacumin et al., 1996). Dies beruht auf den unterschiedlichen Sauerstoffisotopenaustauschraten von Carbonat bzw. Phosphat mit Wasser (O'Neil, 1969; Bryant et al., 1996). Die $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte können daher leichter diagenetisch verändert werden als die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Bei einer kompletten diagenetischen Alteration der Sauerstoffisotopie in Folge der Umkristallisation des Dinosaurierknochens wäre auch eine Differenz der $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte von etwa 9% zu erwarten, aber keine Zyklizität. Weil aber die Proben alle auf bzw. nahe entlang der $\delta^{18}\text{O}_p$ - $^{18}\text{O}_c$ -Korrelationslinie für rezente Säugetiere liegen (Abb. 78; Iacumin et al., 1996), und nicht auf einem Datenpunkt, unterstützen sie damit eine Erhaltung von *in vivo* im Isotopengleichgewicht eingebauten Sauerstoffisotopenverhältnissen. Bei einer totalen diagenetischen Re-Equilibrierung mit dem Umgebungsfluid sollten alle Proben dieselben $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte zeigen aber es sollte keine zyklische Intra-Knochenvariation auftreten (Tütken et al., akzeptiert).

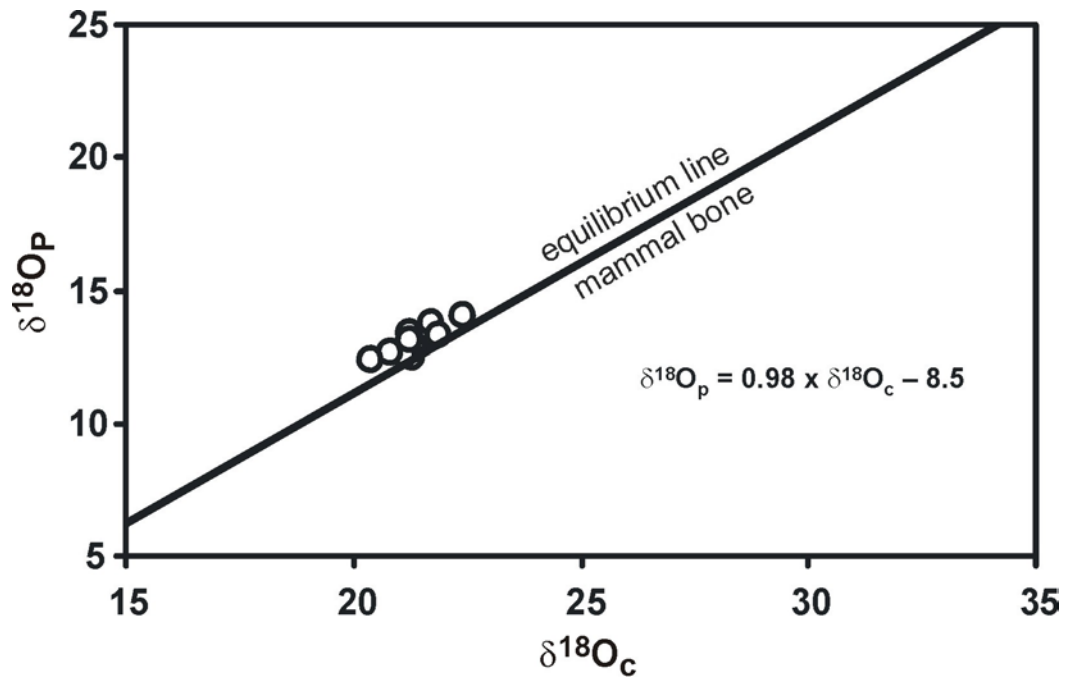


Abb. 78 Die 12 Proben des Dinosaurierknochenprofils (Abb. 77) zeigen unterschiedliche $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte, liegen aber alle nahe der $\delta^{18}\text{O}_p$ - $\delta^{18}\text{O}_c$ -Gleichgewichtslinie moderner Säugetierknochen nach Iacumin et al. (1996). Dies zeigt eine Bildung von Carbonat- und Phosphat im Isotopengleichgewicht mit dem Körperfluid und damit die Erhaltung primärer $\delta^{18}\text{O}_p$ - und $\delta^{18}\text{O}_c$ -Werte an.

In situ Spurenelement- und Seltene Erdelement-Analysen mittels Elektronenstrahl Mikrosonde bzw. Laser ICP-MS an einem Dünnschliff des Knochens, zeigen allerdings eindeutig, dass eine diagenetische Umkristallisation des Apatits zu Karbonat-Fluorapatit stattgefunden hat. Der Knochen ist unter deutlicher Zunahme der Apatitkristallinität zu einem Karbonat-Fluorapatit mit ~10 Gew. % CO_3^{2-} und ~2,5 Gew. % F umkristallisiert. Die SEE-Gehalte ($\Sigma\text{SEE} \sim 2000$ ppm) sind sehr hoch und zeigen zum Außenrand einen Anstieg auf bis zum 5-fachen (Abb. 77). Haupt- und Spurenelemente sind über das Knochenprofil weitgehend homogen verteilt und zeigen keine zyklische Variation wie die Sauerstoffisotopie. Die diagenetische Rekristallisation fand daher vermutlich unter Beibehaltung der feinhistologischen Strukturen und der primären Sauerstoffisotopenzusammensetzung durch Auflösungs- und Fällungs-Prozesse im sub- μm -Bereich statt. Dabei kam es zu einer diagenetischen Veränderung in der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung (Abb. 77). Die Ca- und OH-Kristallgitterpositionen im Apatit sind anfälliger für diagenetische Alterations- und Ionenaustauschprozesse als die PO_4 -Position, auf welcher der Sauerstoff im Phosphat- und/oder Carbonat-Ion gebunden ist. Daher kann sich die zyklische Intra-Knochenvariation der Sauerstoffisotopie trotz diagenetischer Veränderung des Apatits noch als primär interpretiert werden. Sie spiegelt saisonale Änderungen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des meteorischen Wassers wider, wie sie aus rezenten und fossilen Zähnen von Säugetieren und Dinosauriern bekannt sind (Koch et al., 1989; Bryant et al., 1996a; Fricke & O'Neil, 1996; Kohn et al., 1998; Sharp & Cerling, 1998; Straight et al., 1999; Barrick et al., 2001).

Die beiden Sauropoden, welche sich in ihrer Knochenhistologie unterscheiden (Abb. 76), zeigen auch in ihren Sauerstoffisotopenverhältnissen deutliche Unterschiede (Abb. 79). Der fibrolamellare Knochen mit multiplen LAGs zeigt im Mittel niedrigere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte ($13,2 \pm 0,5\%$) und eine deutlich zyklische Intra-Knochenvariation ($\Delta\delta^{18}\text{O}_p \sim 1\text{-}2\%$), wohingegen der plexiforme Sauropodenknochen mit kontinuierlichem Knochenwachstum höhere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte ($13,9 \pm 0,2\%$) und eine geringe Intra-Knochenvariation ($\Delta\delta^{18}\text{O}_p \leq 0,5\%$) zeigt. Beide liegen mit ihren $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten aber 2 bzw. 2,7‰ über denen der poikilothermen Schildkröten

($\delta^{18}\text{O}_p = 11,2 \pm 0,2\text{‰}$). Der Sauropode mit dem plexiformen Knochen hat vermutlich einen homoiothermen Stoffwechsel und eine konstante Körpertemperatur gehabt und zeigt daher eine geringe Intra-Knochenvariation $< 1\text{‰}$ wie sie für homoiotherme Säugetiere bzw. Saurier typisch ist (Barrick & Showers, 1994; 1997). Der Sauropode mit dem fibrolamellaren Knochen und den multiplen LAGs zeigt intermediäre $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte, die zwischen denen der poikilothermen Schildkröten und dem homoiothermen Sauropoden liegen und dabei eine 3 x höhere Intra-Knochenvariation der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte (Abb. 79). Diese liegt über der für homoiotherme Wirbeltiere definierten und nachgewiesenen Intra-Knochenvariation der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von $\leq 1\text{‰}$ (Barrick et al., 1996; 1997) und deutet auf einen ebenfalls tendenziell eher poikilothermen Stoffwechsel dieses Sauriers hin. Diese mehr ektotherme Thermophysiologie machte ihn anfälliger gegen externe Temperaturschwankungen und Umwelteinflüsse und führte vermutlich zu einer stärkeren saisonalen Variation der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte sowie zur Unterbrechung des Knochenwachstums in Form von LAGs.

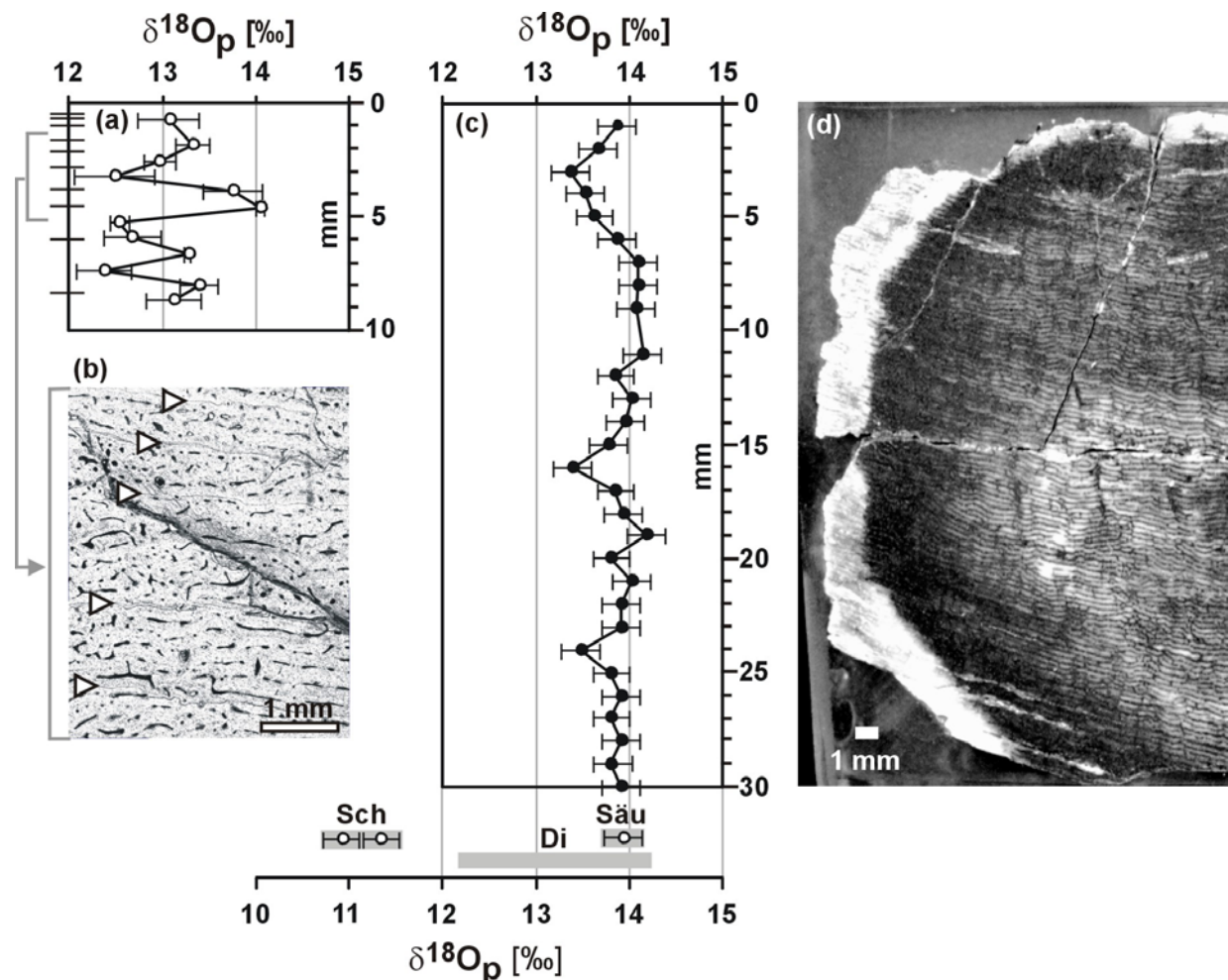


Abb. 79 Hochaufgelöste Profile der Sauerstoffisotopie des Knochenphosphates ($\delta^{18}\text{O}_p$) von zwei jurassischen Dinosaurierknochen mit unterschiedlicher Knochenhistologie aus dem Junggar Becken aufgetragen gegen die Entfernung vom Knochenaußenrand in mm (a) $\delta^{18}\text{O}_p$ -Profil eines 9 mm dicken fibrolamellaren Sauropodenknochens (FK DI JU 12) mit 10 Wachstumsunterbrechungen bzw. LAGs (—) (b) Dünnschliffbild eines Ausschnittes dieses Knochens mit 5 LAGs (►) (c) $\delta^{18}\text{O}_p$ -Profil eines 30 mm dicken plexiformen, kontinuierlich gewachsenen Sauropodenknochens (FK DI JU 14) ohne LAGs (d) Anschliff-Foto des plexiformen Sauropodenknochens. Zum Vergleich aufgetragen sind die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von zwei Schildkrötenknochen (Sch), einem säugerähnlichen Reptil (Säu): *Bienotheroides ultimus*, sowie die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Spannbreite verschiedener weiterer Dinosaurierknochen (Di) aus denselben geologischen Schichten.

Es konnte demonstriert werden, dass sich bei entsprechenden Erhaltungsbedingungen auch in mesozoischen – und damit vermutlich ebenso in älteren - Knochen noch primäre Sauerstoffisotopenzusammensetzungen erhalten können. Die saisonale Variation der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte in Dinosaurierknochen mit multiplen LAGs könnte als unabhängiger Proxy die vermutete jährliche Kausalität der Bildung von LAGs bestätigen und damit die Skelettochronologie entscheidend verbessern. Die Kombination von Knochenhistologie und hochauflösenden Phosphatsauerstoffisotopenprofilen an Dinosaurierknochen zur Ableitung saisonaler Zeitreihen an Paläoklimainformationen, bietet einen vielversprechenden Multi-Proxy-Ansatz für die Untersuchung des Klima-Einflusses auf das Dinosaurierwachstum und die Ermittlung von Wachstumsraten mittels kalibrierter Skelettochronologie. Dies erlaubt neben der Intra-Knochenvariation der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte Rückschlüsse auf die Thermophysiologie des Dinosauriers. Untersuchungen der stabilen Sauerstoffisotopie von Dinosaurierknochen können damit potentiell wichtige Beiträge zu einem besseren Verständnis der Paläobiologie von Dinosauriern liefern (Tütken et al., akzeptiert).

5.6 Strontium

5.6.1 Sr-Isotopie ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) als Tracer des geologischen Untergrunds und des Meerwassers

Radiogenes ^{87}Sr entsteht mit der Zeit durch den radioaktiven Zerfall des Mutterisotopes Rubidium 87 (^{87}Rb , Halbwertszeit $\sim 4,7 \times 10^{10}$ Jahre) und bildet ca. 7 % des gesamten Strontiums (Faure & Powell, 1972). Die weiteren natürlich vorkommenden Sr Isotope ^{84}Sr , ^{86}Sr und ^{88}Sr sind nicht radiogen und kommen daher in konstanten Verhältnissen zueinander vor. Die Sr Isotopie ist definiert als das Verhältnis des radiogenen ^{87}Sr zum nicht-radiogenen ^{86}Sr . Die Sr Isotopie in der Erdkruste variiert daher mit dem geologischen Alter und Rubidiumgehalt der Gesteine bzw. Minerale. Abhängig vom initialen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und dem Rb/Sr Verhältnis haben geologisch ältere Gesteine höhere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Verhältnisse als jüngere. In der Regel liegen die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte für Gesteine auf der Erde zwischen 0,702 und 0,780, aber auch höhere Werte sind möglich. Weil die relative Massendifferenz der beiden Sr-Isotope ^{87}Sr und ^{86}Sr so gering ist, findet in magmatischen, sedimentären und biologischen Prozessen keine messbare Fraktionierung des Isotopenverhältnisses statt (Blum et al., 2000). Die Sr-Isotopie des geologischen Untergrunds bzw. biologisch verfügbaren Sr wird daher unverändert über den Boden und das Grundwasser in die Nahrungskette aufgenommen (Graustein 1989; Blum et al. 2000). Die Sr-Isotopie eines Knochens oder Zahns ermöglicht es damit den Ort der Nahrungsaufnahme bzw. den Lebensraum eines terrestrischen Wirbeltiers dem geologischen Untergrund zuzuordnen (Horn et al., 1994; Sillen et al., 1998; Blum et al., 2000). Für aquatisch lebende Wirbeltiere entspricht die Sr-Isotopie des Skelettapatits der Sr-Isotopenzusammensetzung des Wassers, in dem sie leben (Abb. 88a, Ingram, 1995; Schmitz et al., 1991; Nelson et al., 1986; Vennemann et al., 2001). Allerdings ist einschränkend zu berücksichtigen, dass Gesteine und Böden aus verschiedenen Mineralphasen mit unterschiedlicher Sr-Isotopenzusammensetzung bestehen, die unterschiedliche Verwitterungsresistenz aufweisen. Dadurch entspricht die Sr-Isotopie der biologisch verfügbaren Oberflächenwässer und Bodenlösungen nicht unbedingt der Isotopenzusammensetzung der Gesteine des geologischen Untergrunds bzw. Bodens (Price et al., 2002 und Zitate darin). Zusätzlich kann es aber auch durch atmosphärische Sr-Deposition oder äolische und alluviale Sedimente wie z. B. Löss mit einer vom lokalen geologischen Untergrund abweichenden Sr-Isotopenzusammensetzung zu einer Veränderung der Isotopie des biologisch verfügbaren Strontiums kommen (z. B. Miller et al., 1993). Das biologisch verfügbare Sr wird wie Ca in der Nahrungskette von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen und in Knochen und Zähnen auf der Ca-Position im Apatitkristallgitter eingebaut (Abb. 6), obwohl es keine Nährstofffunktion hat (Elias et al., 1982). Dabei wird Sr in marinen und terrestrischen Nahrungsnetzen zugunsten von

Ca diskriminiert, so dass Pflanzen in der Regel ein höheres Ca/Sr-Verhältnis besitzen als Herbivoren und Karnivoren, die entsprechend die niedrigsten Ca/Sr-Verhältnisse aufweisen (Elias et al., 1982).

Die Sr-Isotopie biogenen Skelettapatits von Knochen und Zähnen stellt daher einen konservativen Provenienz-Tracer dar, mit dem sich die Herkunft von Tieren und Menschen aus bestimmten geographischen Regionen ermitteln lässt (Ericson, 1985; Vogel et al., 1990; Sealy et al., 1991; Price et al., 1994; 2002; Koch et al., 1995; Chiradia et al., 2003). Wegen der unterschiedlichen ontogenetischen Mineralisationszeitpunkte und Umbildungsraten von Knochen und Zahnschmelz (Kapitel 2), lässt sich auch die Migrationsgeschichte einzelner Individuen zwischen Regionen mit unterschiedlichen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen des geologischen Untergrundes rekonstruieren und es können lokale von zugewanderten Individuen unterschieden werden (Koch et al., 1992; Sealy et al., 1995; Hoogewerff et al., 2001; Balasse et al., 2002; Müller et al., 2002; Van der Merwe et al., 1990; Ezzo et al., 1997; Hoppe et al., 1999; Sillen et al., 1998).

Im Gegensatz zum terrestrischen Bereich ist die Variation der Sr-Isotopie im marinen Milieu sehr gering. Aufgrund der langen Sr-Verweilzeit im Meerwasser (~2,5 Millionen Jahre; Hodell et al., 1990) und der kurzen Durchmischungsdauer der Ozeanwassermassen (~1000 Jahre; Broecker & Peng, 1982) ist die Sr-Isotopie des Meerwassers im offenen Ozean global gleich und hat heute ein $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,70918 (Elderfield, 1986). Sr in anorganisch oder biogen aus dem Meerwasser abgeschiedenen Mineralphasen hat daher das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Meerwassers. Entsprechend zeigen die Knochen von verschiedenen rezenten marinen Säugetieren wie Walen und Seekühen den heutigen Wert der Sr-Meerwasserisotopie (Abb. 46; Tab. V. 1). Allerdings hat sich die Sr-Isotopenzusammensetzung des Meerwassers im Laufe der Erdgeschichte durch Variationen des Sr-Eintrages von radiogenem kristalinen Strontium durch Erosion der Kontinente sowie relativ unradiogenem Sr aus der Ozeanboden-Basaltalteration und marinen Carbonatdiagenese geändert (Elderfield, 1986). Diese langfristige Entwicklung der Sr-Isotopie des Meerwassers spiegelt sich in fossilen Skelettresten mariner Organismen und authigenen aus dem Meerwasser gebildeten Mineralphasen wider (z. B. DePaolo & Ingram, 1985; Hess et al., 1986; Veizer et al., 1999; Mearon et al., 2003). Anhand solcher überwiegend carbonatischer Sr-haltiger Phasen konnten detaillierte Evolutionskurven der Sr-Isotopie für das phanerozoische Meerwasser ermittelt werden (z. B. Burke et al., 1982; Koepnick et al., 1998; Veizer et al., 1999), die insbesondere für das Neogen sehr hochauflösend sind (Hodell et al., 1991; DePaolo, 1986). Durch den starken und nahezu kontinuierlichen Anstieg der Sr-Isotopie des Meerwassers seit Beginn des Tertiärs, ermöglicht die Sr-Stratigraphie für bestimmte Zeitabschnitte eine Sr-stratigraphische Datierung mariner Carbonate und Phosphate auf bis zu < 0,5 Ma genau (Beets, 1992). In küstennahen teils marin basierten Nahrungsnetzen kann aufgrund des konstanten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Verhältnisses des Meerwassers der Anteil an mariner Nahrung in rezenten und archäologischen Kontexten ermittelt werden (Sealy et al., 1991; 1995). Auch kann die Sr-Isotopie als Paläosalinitätsproxy genutzt werden (Schmitz et al., 1991; 1997; Bryant et al., 1995). Es kann allerdings zu einer diagenetischen Überprägung der primären Sr-Isotopenzusammensetzung des Skelettapatits durch Equilibrierung mit Umgebungsfluiden bzw. durch Ionenaustauschprozesse kommen, welche die *in vivo* erworbene Sr-Isotopie der Knochen und Zähne teilweise oder sogar komplett verändern können (Nelson et al., 1986; Koch et al., 1992; Schmitz et al., 1997; Barrat et al., 2000; Budd et al., 2000; eigene Daten). Um den diagenetischen Einfluss auf die Sr-Isotopenzusammensetzung in biogenen Skelettapatit zu ermitteln, wurden jeweils Knochen und Zähne sowie umgebendes Sediment aus verschiedenen terrestrischen und marinen Diagenesemilieus und Zeitabschnitten untersucht.

5.6.2 Erhaltung primärer Sr-Isotopenzusammensetzung in Skelettresten terrestrischer Säugetiere

Die Sr-Konzentration und -Isotopenzusammensetzung von Skelettresten spätpleistozäner terrestrischer Großsäuger der Mammutsteppenfauna aus terrestrischen Permafrostsedimenten Sibiriens (SI), fluviatilen Ablagerungen der Rheinschotter (RS) und marin überprägten Funden vom Nordseeboden (NS) wurden verglichen. Die sehr gut erhaltenen Knochen aus Sibirien, die kaum eine diagenetische Überprägung erfahren haben (Kapitel 5.3.2.1), dienen dabei als Referenzproben für die *in vivo* erworbenen Sr-Konzentrationen der Mammutsteppenfauna. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die absolute Sr-Konzentration der Skeletterste vom geologischen Untergrund bzw. dem im Boden biologisch verfügbaren Sr abhängt (Kapitel 5.6.1). Da aber die nicht alterierten Knochen- bzw. Zahnschmelzproben aus den RS und der NS gleiche Sr-Konzentrationen wie die sibirischen Knochen zeigen (Abb. 81), können diese als unalterierte Referenzproben fungieren.

Diese Mammut- und Pferdeknöchel aus den Permafrostablagerungen Sibiriens zeigen Sr-Konzentrationen von 285 bis 468 ppm bzw. 415 bis 665 ppm (Abb. 81). Die Sr-Isotopenverhältnisse von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7117-0,7131$ sind etwas niedriger als die der siltigen Permafrostsedimente ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7154$). Die RS-Proben zeigen ähnlich niedrige Sr-Gehalte (~ 500 ppm) wie die Knochen der Mammutsteppenfauna aus SI, wohingegen die Knochen der NS (~ 1200 ppm) mehr als doppelt so hohe Sr-Konzentrationen zeigen (Abb. 80). Die Frage ob diese Konzentrationsunterschiede zwischen den Knochen der verschiedenen Fundstellen diagenetisch bedingt sind oder primär vorhanden waren, lässt sich durch den Vergleich der Sr-Konzentration in diagenetisch unterschiedlich resistenten phosphatischen Skelettphasen wie Zahnschmelz und Dentin bzw. Knochen feststellen. Dazu wurde jeweils von demselben Individuum einer Art aus den unterschiedlichen Diagenesemilieus von RS und NS die Sr-Konzentration der Knochen und Zähne gemessen (Abb. 80).

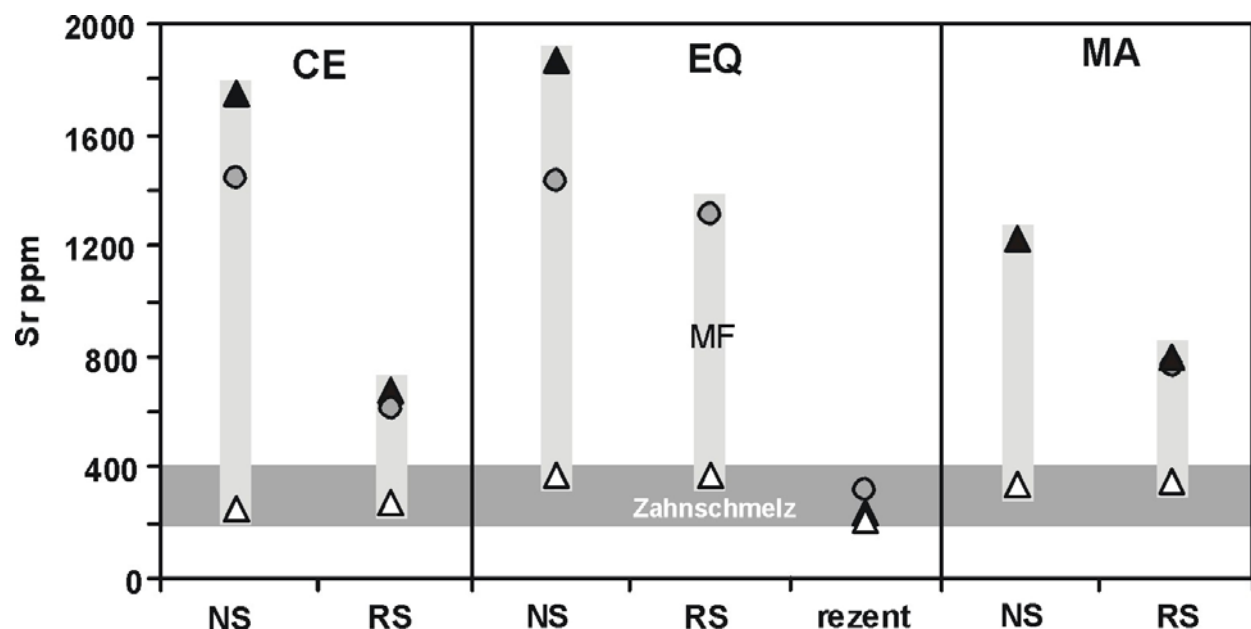


Abb. 80 Sr-Konzentration von Zahnschmelz, Dentin und Knochen spätpleistozäner Großsäuger aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS). Die Zähne und Knochen stammen jeweils vom selben Individuum: Δ = Zahnschmelz, ▲ = Dentin, ● = Knochen. CE = Riesenhirsch, MA = Mammut, EQ = Pferd, MF = holozäner Maultierknochen aus Rheinsedimenten (784-994 AD). Zum Vergleich sind die Sr-Konzentrationen eines rezenten Pferdes aus Balingen, Schwäbische Alb, eingetragen. Der Messfehler der Sr-Konzentration beträgt weniger als $\pm 5\%$.

Zahnschmelzproben von Mammut, Pferd und Riesenhirsch aus den Rheinschottern zeigen ähnlich niedrige Sr-Konzentrationen (275 bis 377 ppm) wie die aus der Nordsee (253 bis 376 ppm), wohingegen die Dentin und Knochen derselben Individuen jeweils deutlich höhere Sr-Konzentrationen zeigen (Abb. 80; 81). Primär existieren aufgrund der unterschiedlichen ontogenetischen Bildung von Knochen und Zähnen (Kapitel 2) zwar auch schon gewisse Unterschiede in der Sr- bzw. Spurenelementkonzentration zwischen Knochen, Dentin und Zahnschmelz (Abb. 119), diese sind allerdings zu gering, um die gemessenen großen Unterschiede von einigen hundert ppm in der Sr-Konzentration zu erklären (Abb. 80; 81). Die Dentin- und Knochenproben aus der NS (1195 bis 1868 ppm) zeigen im Vergleich zu den RS-Proben (470 bis 1313 ppm) fast immer deutlich höhere Sr-Konzentrationen. Die höheren Sr-Konzentrationen der NS-Proben gegenüber den RS- und SI-Knochen (Abb. 81) können daher nicht mit einer höheren Sr-Konzentration des geologischen Untergrunds und einer entsprechend größeren *in vivo* Sr-Aufnahme erklärt werden, da in diesem Falle auch die Sr-Konzentrationen im Zahnschmelz höher sein müssten. Die hohen Sr-Konzentrationen in den in Knochen- und Dentinproben aus der Nordsee resultieren daher aus einer diagenetischen Sr-Aufnahme, da die Zahnschmelzproben unverändert niedrige Sr-Konzentrationen von 300 ± 50 ppm zeigen. Selbst in dem noch kollagenhaltigen Bereich der zentralen Kompakta der NS-Knochen muss eine diagenetische Erhöhung der Sr-Konzentration im Vergleich zu den nicht alterierten sibirischen Knochen von > 500 ppm stattgefunden haben (Abb. 81).

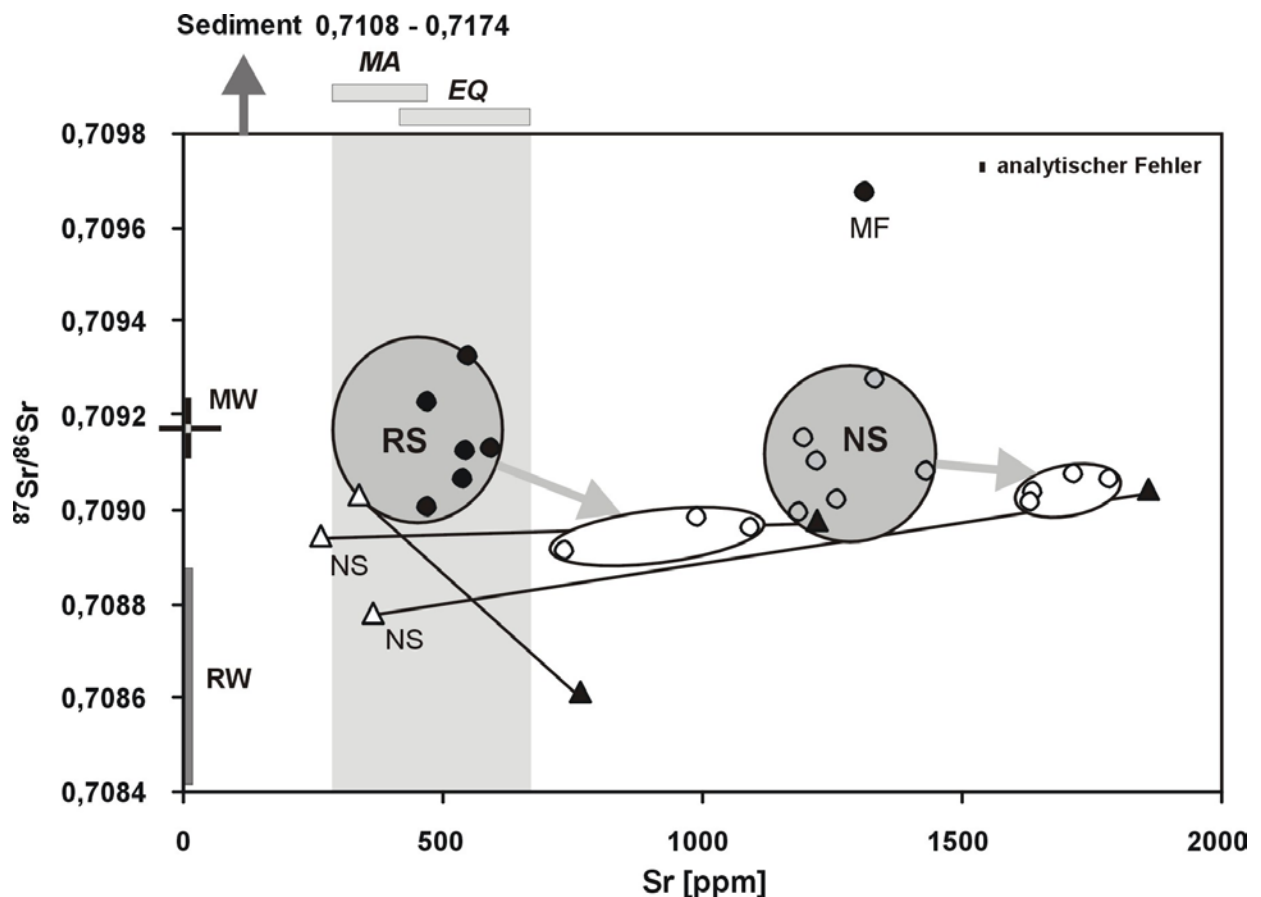


Abb. 81 Sr-Isotopie und -Konzentration von Knochen und Zähnen spätpleistozäner Großsäuger (Mammut, Bison, Wollnashorn, Pferd, Riesenhirsch) aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS). ▲ = Dentin, Δ = Zahnschmelz, ● = Knochen innen, ○ = Knochen außen, MF = holozäner Maultierknochen (784-994 AD) eines komplett in Rheinsedimenten bei Frankenthal gefundenen Skeletts, SI = Bereich der Sr-Konzentration sehr gut erhaltener fossiler Mammut (MA)- und Pferde (EQ)-Knochen aus Permafrostsedimenten Sibiriens Lyakhovsky Insel. RW = Bereich der Sr-Isotopie des Rheinwassers nach Buhl et al. (1991) und Tricca et al. (1999), Sr-Konzentration ~ 10 ppb. MW = Sr-Isotopie des heutigen Meerwassers nach Elderfield (1986), Sr-Konzentration $\sim 3,5$ ppm, SED = Rheinsedimente nach eigenen Daten und Tricca et al. (1999), Konzentration ~ 100 ppm.

Den Knochenprofilen der NS- und RS-Proben ist gemeinsam, dass jeweils die am stärksten diagenetisch alterierten Bereiche vom Knochenrand im Vergleich zur zentralen Kompakta deutlich erhöhte Sr-Konzentrationen zeigen (Abb. 81). Die Sr-Isotopie der Randbereiche zeigt sowohl bei den RS als auch bei den NS Proben eine geringere Variationsbreite als in der zentralen Kompakta, was eine Homogenisierung durch das diagenetische Fluid anzeigt. Bei den RS-Proben ist die Sr-Isotopie der Randbereiche hin zu niedrigeren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werten verschoben (Abb. 81). Dies spricht für eine diagenetische Sr-Aufnahme aus dem Rheinwasser ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70844$ bis $0,70887$; Buhl et al., 1991) bzw. dem austauschbaren an die Rheinsedimente gebundenen Sr (Tricca et al., 1999). Die Sr-Isotopenzusammensetzung des Rheinwassers und der –Sedimente wird von der Lithologie des alpinen Einzugsgebietes bestimmt, in dem vor allem karbonatreiche, marine Sedimentgesteine der alpinen Molasse anstehen (Tricca, 1997). Die Aquifere der Rheinebene, welche den Rhein speisen, sind tertiäre Schotter und quartäre Löss. Diese Grundwässer zeigen in der gelösten Fracht $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von $\sim 0,7087$, die mit dem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Rheinwassers ab Mulhouse übereinstimmen (Tricca, 1997; Tricca et al., 1999). Die Sr-Isotopie der äußeren Rinde der RS-Knochen ist daher durch Einlagerung von diagenetischem Sr aus dem Rheinwasser bzw. Grundwasser verändert worden und nicht durch eine Sr-Aufnahme aus den Sedimenten, welche deutlich radiogenere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse besitzen (Tricca et al., 1999, eigene Daten).

Die Sr-Isotopenzusammensetzung der NS-Proben zeigt trotz erhöhter Sr-Konzentrationen keine einheitliche Verschiebung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse hin zur Sr-Isotopie des Meerwassers von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70918$, wie sie in Knochen marin lebender Säugetiere vorliegt (Abb. 82). Dies spricht daher gegen eine intensive marine diagenetische Alteration und eine Sr-Aufnahme aus dem Meerwasser während der letzten ~ 9000 Jahre nach der Nordseetransgression. Die diagenetische Sr-Aufnahme scheint für einige der NS-Proben frühdiagenetisch aus einem Süßwasserfluid mit einer Sr-Isotopenzusammensetzung ähnlich der zu Lebzeiten verstoffwechselten stattgefunden zu haben. Dies stimmt gut mit der Taphonomie der Knochen überein, die überwiegend aus einer Fundstelle kommen an der die Knochen erst seit kurzer Zeit dem Meerwasser ausgesetzt waren (Post, mündl. Mitt., 2000). Nur die Dentinprobe ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70904$) eines Pferdezahns von der Brown Bank, der vermutlich länger dem Meerwasser ausgesetzt war, zeigt eine deutliche Veränderung der Sr-Isotopie in Richtung Meerwasser gegenüber dem Zahnschmelz ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70877$) desselben Zahns (Abb. 82).

Die Knochen der pleistozänen Großsäuger der RS zeigen höhere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse als das Rheinwasser, sind aber im Randbereich durch diagenetische Sr-Aufnahme hin zu $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werten des Rheinwassers verändert (Abb. 82). Gleiches gilt für das Dentin eines Mammutzahns im Vergleich zum Zahnschmelz. Der Knochen eines karolingischen Maultiers dessen artikuliertes Skelett *in situ* in einem Rheinaltarm bei Frankenthal gefunden wurde (Abb. 11), zeigt deutlich höhere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte als alle anderen kaltzeitlichen pleistozänen Großsäugerknochen aus den Rheinschottern (Abb. 82). Das Maultier hat daher auf einem geologischen Untergrund mit anderer Sr-Isotopenzusammensetzung als die pleistozänen Großsäuger gelebt und nicht direkt im Rheintal seine Nahrung und sein Trinkwasser zu sich genommen (Tütken et al., im Druck). Als unfruchtbarer Arthybride von Pferd und Esel muss er von Menschen in den Bereich des Rheintals gebracht worden sein und die abweichende Sr-Isotopie im Vergleich zu den pleistozänen Großsäugern aus den Rheinschottern könnte auf eine Einwanderung aus einer anderen Region hindeuten (Tütken et al., im Druck).

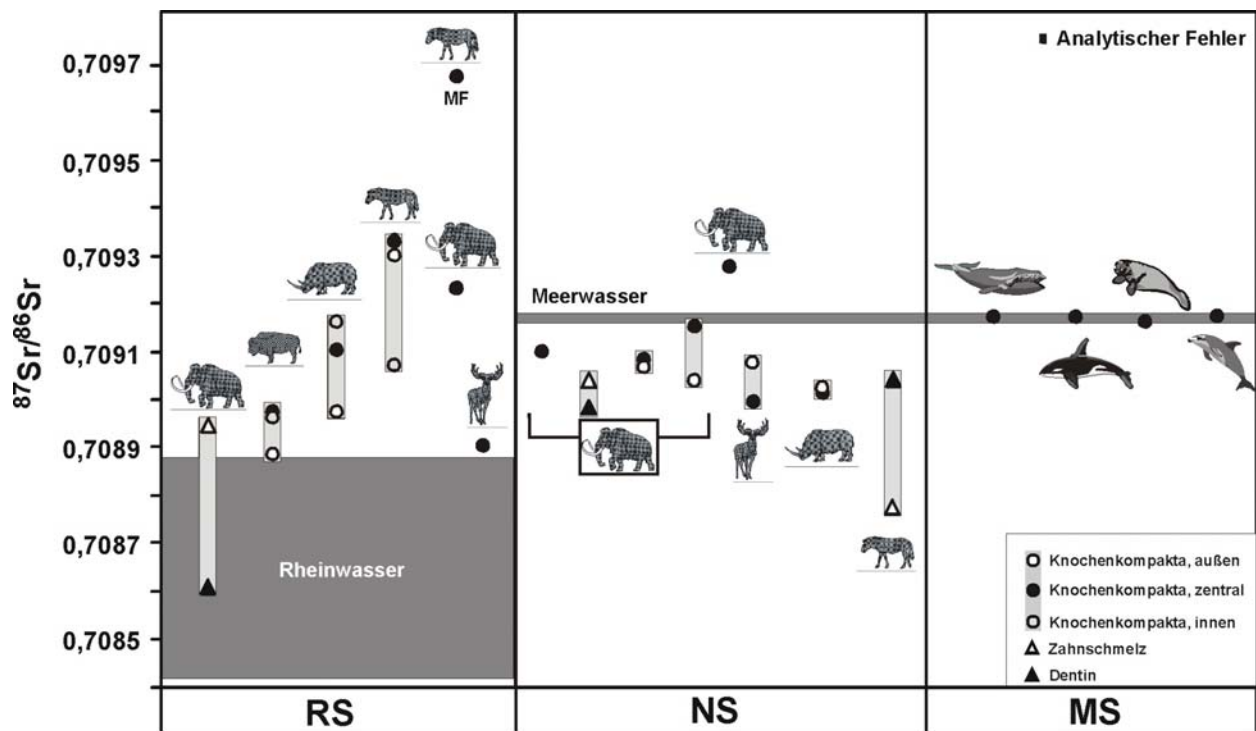


Abb. 82 Sr-Isotopie von Knochenprofilen und Zahnschmelz-Dentin-Paaren spätpleistozäner Großsäugerknochen (Mammut, Bison, Wollnashorn, Pferd, Riesenhirsch) aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS). MF = Maultierknochen eines komplett *in situ* in Rheinsedimenten bei Frankenthal gefundenen Skeletts, ^{14}C -datiert 784-994 AD. Sr-Isotopie des Rheinwassers nach Buhl et al. (1991) und Tricca et al. (1999), der Rheinsedimente nach eigenen Daten und Tricca et al. (1999). MS = Sr-Isotopie verschiedener rezenter mariner Säugetiere (Finnwal, Schwertwal, Seekuh, Delphin) im Vergleich zur Sr-Isotopenzusammensetzung des heutigen Meerwassers nach Elderfield (1986). Die gemessenen Werte der Sr-Isotopie sind normiert auf den Sr-Standard NBS 987 mit einem Sollwert von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710248$.

5.6.3 Sr-Isotopenzusammensetzung der Skelettreste mariner Wirbeltiere als Proxy der Sr-Meerwasserisotopie

Phosphatische Skelettreste aquatisch lebender Säugetiere und Fische besitzen die Sr-Isotopenzusammensetzung des Wassers, in dem sie leben und aus dem sie ihre Nahrung aufnehmen (Koch et al., 1992; Schmitz et al., 1991; Vennemann et al., 2001). Daher besitzen rezente Knochen von marinen Säugern wie Wal und Seekuh $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse des Meerwassers (Abb. 82; 88). Da sich die Sr-Isotopie des Meerwassers im Laufe der Erdgeschichte verändert hat (Kapitel 5.6.1; Abb. 83), sollten fossile Skelettreste mariner Vertebraten bei vollmariner Lebensweise entsprechend ihrem stratigraphischen Alter die Sr-Isotopenzusammensetzung des kontemporären Meerwassers besitzen. Abweichungen von der zeitlichen Entwicklungskurve der Sr-Meerwasserisotopenzusammensetzung können auf Salinitätsänderungen bzw. Süßwassereinfluss oder eine diagenetische Alteration hindeuten (Koch et al., 1992; Bryant et al., 1995; Schmitz et al., 1991; 1997). Auch eine Umlagerung/Wiederaufarbeitung des Fossils aus älteren Schichten mit anderer Sr-Isotopie ist möglich (Kapitel 5.6.3.2; Abb. 83).

5.6.3.1 Erhaltung der Sr-Meerwasserisotopie oder Diagenese? - Fallstudie Mainzer Becken

Um die Erhaltungsfähigkeit der Sr-Meerwasserisotopenzusammensetzung in verschiedenen Skelettresten mariner Wirbeltiere zu testen, wurden massive Rippen von Seekühen, spongiöse Knochen von Walen und Zähne von Haien aus neogenen marinen Ablagerungen verschiedener Fundorte in Florida, dem Mainzer Becken und Belgien untersucht. Die Seekuhrippen und Haizähne aus vier engbenachbarten Aufschlüssen des Oberen Meeressandes aus dem Oligozän (~30 Ma) des Mainzer Beckens (Kapitel 3.4.3.7), zeigen bis auf zwei Enameloidproben von Haizähnen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse, die deutlich über dem für Meerwasser des unteren Oligozän (Rupel) zu erwartenden Bereich um $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7081$ liegen (Abb. 83).

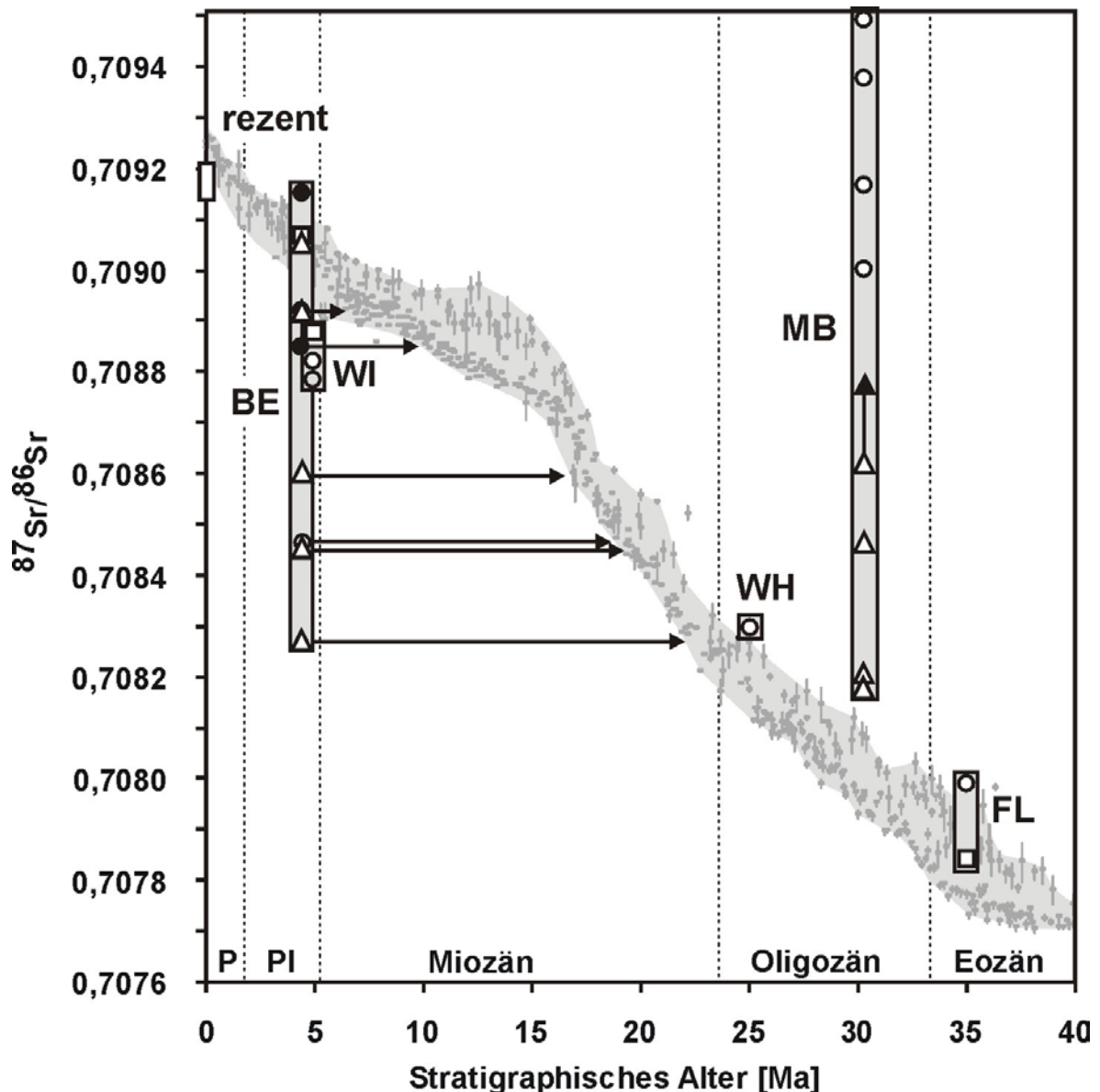


Abb. 83 Sr-Isotopie fossiler Skelettreste mariner Vertebraten aus verschiedenen tertiären marinen Fundstellen Europas und Floridas aufgetragen gegen das biostratigraphische Alter in Relation zur Evolutionskurve der Sr-Meerwasserisotopie. ■ = Kurve der Sr-Isotopie des Meerwassers nach Daten aus Hodell et al. (1990), DePaolo (1986), Elderfield (1986), Veizer et al. (1999) und Zitate darin. ● = Walkknochen, ○ = Seekuhknochen, Haizahn: Δ = Enameloid, ▲ = Dentin, □ = Carbonat (Muschel, Kalkstein). Fundstellen: WI = Widden Creek, Florida, BE = Steendorp + Rumst, Belgien, WH = White Springs, Florida, MB = Mainzer Becken, FL = Florida, eozäner Kalkstein, rezent = Sr-Isotopie rezenter mariner Säugetierknochen. Die gemessenen Werte der Sr-Isotopie sind normiert auf den Sr-Standard NBS 987 mit einem Sollwert von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710245$.

Dies könnte zurückzuführen sein auf: (1) nicht vollmarine Bedingungen im Mainzer Becken durch geringeren Wasseraustausch mit dem offenen Ozean und starken Süßwasserzufluss mit einer radiogenen Sr-Isotopenzusammensetzung oder (2) auf eine starke diagenetische Alteration der primären biogenen Sr-Isotopie der Skelettreste nach Ablagerung im oberen Meeressand durch ein diagenetisches Fluid mit hoher Sr-Isotopie ($\geq 0,7097$). Für Fall (1) wäre ein Küsten-Becken-Gradient von brackischen hin zu vollmarinen Bedingungen denkbar, der aus einem Zufluss von Süßwasser in Form von Oberflächen- und/oder Mineralwässern mit radiogenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen ($> 0,7097$) resultiert (Abb. 84).

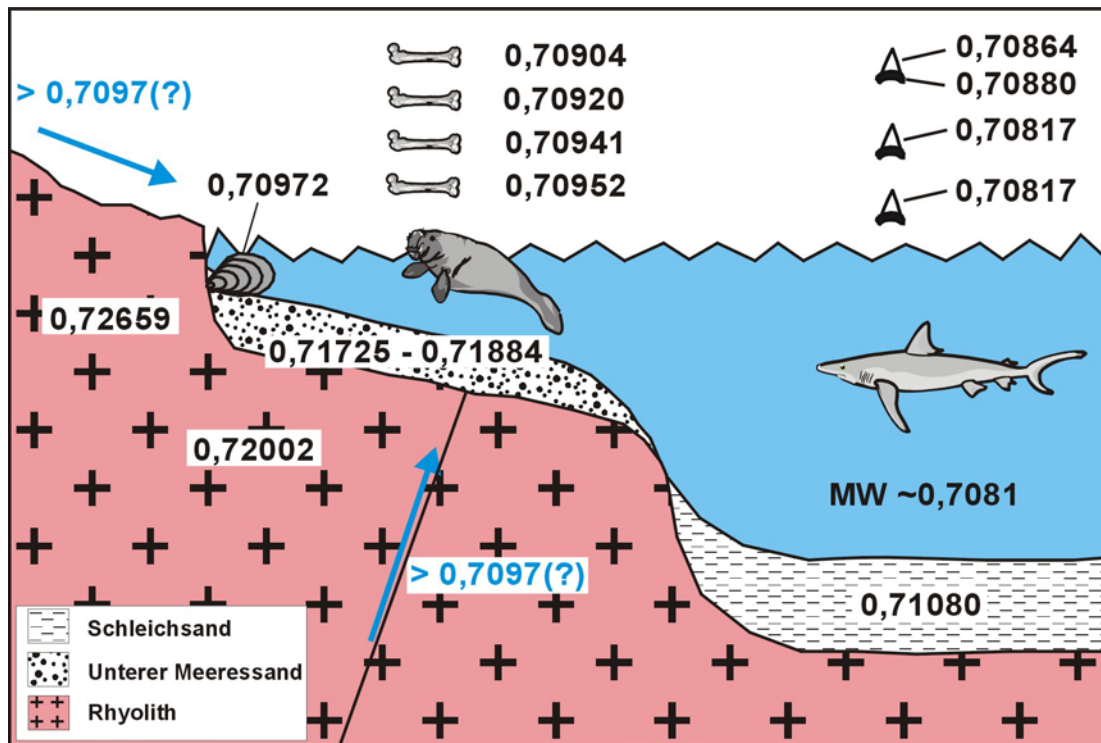


Abb. 84: Schematisches Küstenquerprofil der Kreuznach Bucht des Mainzer Beckens im Bereich der Rheingrafenstein Insel zur Zeit des Rupelmeeres (~ 30 Ma). Eingetragen ist die Sr-Isotopie fossiler biogener Skelettreste (Auster, Seekuhripen und Haizähne), Sedimente und des anstehenden Rhyolithgesteins aus verschiedenen Aufschlüssen des Mainzer Beckens (Kapitel 3.4.3.7). Die Sr-Isotopie der Süßwasserzuflüsse in Form von Bächen und/oder Mineralwässern sind geschätzt.

Der Austritt von Mineralwässern im Mainzer Becken ist weit verbreitet und erfolgt oft entlang von alten tektonischen Störungen, die zur Zeit des mittleren Oligozän wieder aktiviert wurden (Heyl & Geib, 1971) und in deren Bereich zu dieser Zeit die Küstenzone der Kreuznacher Bucht lag (Abb. 17b). Diese Mineralwässer lösten Elemente wie Ba und Sr aus den Rhyolithen. Beim Kontakt dieser bariumreichen Mineralwässer mit dem sulfatreichen Meerwasser kam es im Küstenbereich häufig zur Ausbildung von Barytkonkretionen, wie den Steinhardter Erbsen, die oft um Fossilien herum abgeschieden haben (Krimmel & Emmermann, 1980 und Zitate darin). Diese Mineralwässer könnten neben einem fluviatilen Süßwassereintrag für die Zufuhr von radiogenem Sr in hoher Konzentration aus dem Rhyolith verantwortlich gewesen sein. Das höchste Sr-Isotopenverhältnis der Calcitschale einer sessil im Küstenbereich lebenden Auster ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70972$) aus Eckelsheim und die hohen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der küstenah lebenden Seekühe im Vergleich zu den potentiell mehr beckenwärts und in tieferem Wasser lebenden Haien passen zu der Hypothese eines primären Gradienten in der Sr-Isotopie des Meerwassers im Mainzer Becken (Abb. 84). Allerdings deuten die aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten der fossilen Seekuhknochen berechneten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte von $-1,2\text{‰}$ für das Wasser des Mainzer Beckens (Kapitel 5.5.5) auf normalmarine Bedingungen hin und sprechen gegen einen starken

Süßwassereintrag. Da die Sr-Konzentration im Meerwasser (35 ppt Salinität) ~ 2 Größenordnungen höher ist als im Flusswasser (Abb. 118), zeigt sich im küstennahen marinen Milieu meist erst bei starkem Süßwasserzufluss und Salinitäten < 10 ppt eine messbare Veränderung der Sr-Isotopie des Meerwassers (Bryant et al., 1995). Dies hängt allerdings stark von der Sr-Isotopie des einfließenden Süßwassers ab und es kann bei sehr radiogenen Sr-Isotopenverhältnissen auch schon bei normalmarinen Salinitäten bzw. geringerem Süßwasserzufluss zu messbaren Veränderungen des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Meerwassers kommen (Bryant et al., 1995). In diesem Fall könnten die hochkonzentrierten Ba- und Sr-reichen Mineralwässer zu einer Veränderung der Sr-Isotopie des küstennahen Meerwassers ohne signifikante Veränderung der Salinität geführt haben.

Wahrscheinlicher scheint zu sein, dass es sekundär durch rhyolithgeprägte Porenwässer und/oder Mineralwässer mit hohen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen zu einer diagenetischen Alteration der Skelettreste in den aus der Rhyolithabtragung im Küstenbereich hervorgegangen Sedimenten ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7172-0,7188$) gekommen ist (Abb. 84). Dafür spricht, dass im Enameloid von zwei der analysierten Haizähne ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,70817$) noch etwa der zu erwartende Wert der Sr-Meerwasserisotopenzusammensetzung ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7081$; Alter ~ 30 Ma) erhalten ist (Abb. 83). In einem anderen Haizahn weist das Enameloid ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70864$) hingegen einen von der Sr-Meerwasserisotopie abweichenden Wert und das Dentin ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70880$) wiederum eine noch höhere Sr-Isotopie auf (Abb. 83). Die höhere Sr-Isotopie und -Konzentration (Abb. 85b) zeigt, dass im weniger resistenten Dentin des Haizahns eine diagenetische Alteration durch ein Fluid mit einer radiogenen Sr-Isotopie stattfand und dabei in geringerem Maße auch das Enameloid betroffen hat.

Dass im Enameloid einiger Haizähne trotz diagenetischer Alteration z. T. noch nahezu die Sr-Isotopie des oligozänen Meerwassers erhalten ist (Abb. 83), liegt an der diagenetischen Resistenz des Enameloids. Das Enameloid besitzt einen deutlich geringeren Organikgehalt (< 2 Gew. %), besteht im Vergleich zum mikrokristallinen Hydroxylapatit des Dentins primär aus großen thermodynamisch stabilen Fluorapatitkristalliten und zeigt daher keine starke Tendenz zur Umkristallisation. Das Dentin im fossilen Haizahn hingegen zeigt eine starke diagenetische Veränderung und Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit wodurch es zu einer diagenetischen Sr-Anreicherung kommt (Abb. 85b)

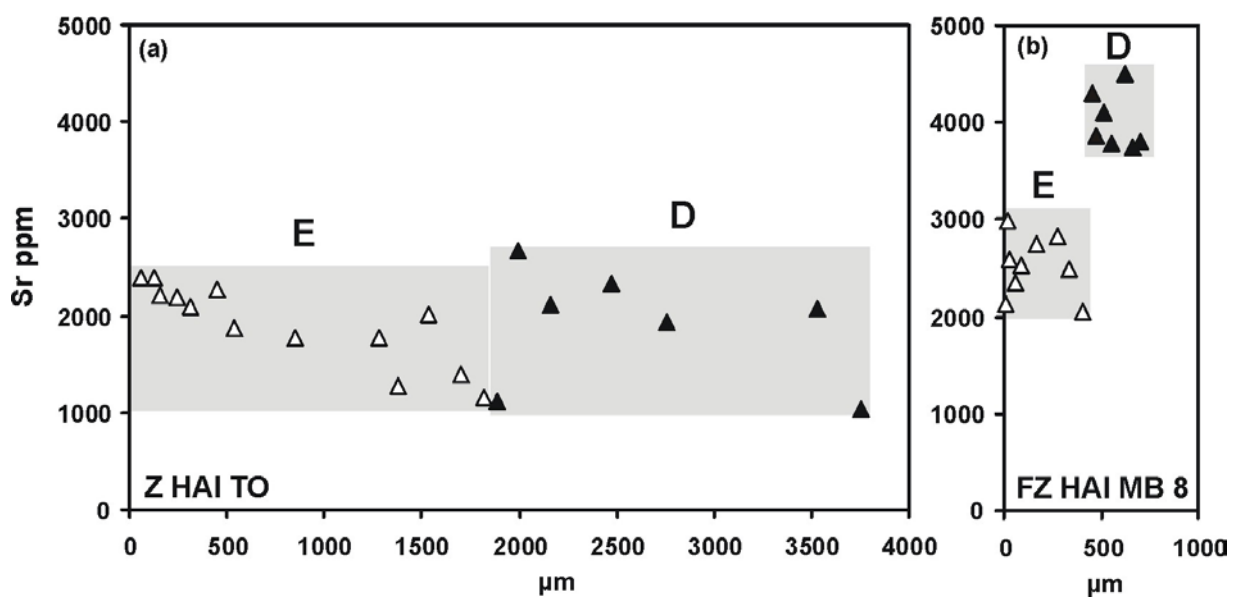


Abb. 85 Profile der Sr-Konzentration in Zähnen eines rezenten weißen Hais (a) und eines fossilen Haizahns der Spezies *Isurus*. aus dem Mainzer Becken (b) Die Sr-Konzentration wurde mittels EMPA gemessen und gegen die Entfernung vom Außenrand in µm aufgetragen, E = Enameloid (Δ), D = Dentin (▲).

Im rezenten Zahn eines Weißen Hais ist die Sr-Konzentration in Enameloid und Dentin gleich (Abb. 85a), wohingegen sie im fossilen Zahn des Hais der Spezies *Isurus* aus dem Mainzer Becken deutlich gegenüber dem Enameloid erhöht ist (Abb. 85b). Auch der Fluorgehalt des Dentins hat sich infolge der Umkristallisation zu Frankolit auf ~2,7 Gew. % erhöht (Abb. 132). Daher sollte bei der Analyse der Element- und Isotopenzusammensetzung fossiler Haizähne nur das diagenetisch am wenigsten veränderte Enameloid aus Fluorapatit verwendet werden und nicht der Gesamtzahn.

Die im Vergleich zu den alterierten Haizähnen noch höheren Sr-Isotopenverhältnisse der Seekuhrippen ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70904$ bis $0,70952$) aus vier verschiedenen Aufschlüssen zeigen eine intensivere diagenetische Überprägung an. Dafür spricht auch die z. T. sehr hohe Sr-Konzentration der fossilen Seekuhrippen (Sr: 1655 bis 5150 ppm) im Vergleich zu rezenten marin lebenden Gabelschwanzseekühen (Sr: 2030 bis 2807 ppm) und anderen fossilen Seekühen aus Florida und Belgien (Sr: 834 bis 1860 ppm). Da im Aufschluss von Eckelsheim auch Haizähne und eine Seekuhrippe mit umgebender Barytkonkretion gefunden wurden, können die Sr-reichen Mineralwässer bei der diagenetischen Alteration neben dem Sr aus den rhyolithhaltigen Sedimenten selber auch eine wichtige Rolle gespielt haben.

Ob der Trend zu höheren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen von den Haizähnen über die Seekuhrippen hin zur sessilen Auster (Abb. 84) auf eine *postmortale* diagenetische Alteration durch ein Fluid mit $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen $> 0,7097$ zurückzuführen ist oder auf primäre Unterschiede in der Sr-Isotopie des Paläomeerwassers im Mainzer Becken durch Süßwasserzufluss und/oder hochkonzentrierten Mineralwässer mit radiogenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen zurückzuführen ist, lässt sich aufgrund der Daten nicht endgültig entscheiden. Eine sekundäre diagenetische Alteration scheint aber wahrscheinlicher. Die Quelle des radiogenen Sr sind in jedem Fall die permischen Rhyolithe bzw. die aus ihm hervorgegangenen kiesig-sandigen Küstensedimente des Oberen Meeressandes aus denen das Sr entweder durch Verwitterung oder aufsteigende Mineralwässer gelöst wurde.

5.6.3.2 Sr-Isotopie als Indikator für eine durch Umlagerung entstandene marine Taphozönose

Die beiden Fundstellen Rumst und Steendorp in Belgien zeigen am Top des im Abbau befindlichen oligozänen Rupeltons jeweils fossilführende tertiäre Sande mit Aufarbeitungshorizonten an der Basis, die viele fossile Wirbeltierreste v.a. Walknochen und Haizähne enthalten. Insbesondere der Aufschluss in der Rupeltongrube Svenden bei Steendorp zeigt an der Basis der pliozänen Sedimente ein ~ 30 cm mächtiges Bonebed überwiegend aus Walknochen und einigen Haizähnen, reich an Muschelschill und mit einigen Quarzgeröllen (Abb. 100).

Die Sr-Isotopie einiger der marinen phosphatischen Skelettreste ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70827$ bis $0,70892$) aus dem Bonebed der Fundstelle Steendorp liegt z. T. deutlich unter den für pliozänes Meerwasser zu erwartenden Werten ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,70905 \pm 5$; Beets, 1992) (Abb. 83). Nur das Enameloid eines Haizahns ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70905$) und eine Mischprobe aus verschiedenen Muschelschalen ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709067$) zeigen Sr-stratigraphisch syndimentäre pliozäne Alter. Die niedrige Sr-Isotopie der Skelettreste kann nicht auf eine diagenetische Sr-Aufnahme aus dem sedimentbeeinflussten Porenfluid zurückgeführt werden, da die Sedimente ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7135$ bis $0,7229$) eine deutlich radiogenere Sr-Isotopenzusammensetzung aufweisen und die Sr-Isotopie hin zu höheren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen verändern sollten. Nur die Sr-Isotopie eines spöngiösen Walwirbels ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70915$) liegt etwas über der kontemporären Sr-Meerwasserisotopie und zeigt eine diagenetische Alteration durch ein sedimentbeeinflusstes radiogenes Porenfluid an. Dieser Knochen weist auch eine diagenetische Erhöhung der Sauerstoffisotopie auf (Abb. 71) und bestätigt wiederum die Anfälligkeit spöngiöser Walknochen für eine diagenetische Veränderung (Kapitel 5.5.4).

Die niedrigen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Sr-stratigraphisch „zu jungen“ Proben zeigen die sekundäre Aufarbeitung dieser Skelettreste aus älteren prä-pliozänen marinen Ablagerungen an. Die aus der Entwicklungskurve der Sr-Meerwasserisotopie (Abb. 83) abgeleiteten miozänen Sr-stratigraphischen Alter belegen die Erhaltung oder mindestens partielle Erhaltung der primären Sr-Meerwasserisotopie in diesen marinen Skelettresten, die aus miozänen Ablagerungen im Laufe des pliozänen Meeresspiegelanstiegs aufgearbeitet wurden (Kapitel 3.4.3.6). Dies zeigt, dass eine Aufarbeitung von phosphatischen Skelettresten mehrere Millionen von Jahren nach der (früh-)diagenetischen Umkristallisation zu einem stabilen Karbonat-Fluorapatit zu keiner spätdiagenetischen Veränderung der Sr-Isotopie in den pliozänen marinen Ablagerungen des transgressiven Basiskonglomerats mehr führte. Die Sr-Isotopie der miozän fossilisierten Skelettreste zeigt die erosive Aufarbeitung der miozänen marinen Sedimente und ihres Fossilinhalts im Rahmen des globalen Meeresspiegelanstiegs im unteren Pliozän (Haq et al., 1987). Die Sr-Isotopie eignet sich damit zur Sr-stratigraphischen Datierung und zum Erkennen von allochthonen marinen Fossilien in einer zeitintegrierten Taphozönose.

Für die untersuchten marinen Fundstellen Floridas scheint die primäre Sr-Meerwasserisotopie der analysierten tertiären Seekuhrippen ohne eine diagenetische Alteration erhalten zu sein. Das Sr-stratigraphische Alter stimmt jeweils gut mit dem bio- bzw. lithostratigraphischen Alter der oligozänen White Springs bzw. der eozänen Cross Florida Barge Canal Fundstelle überein (Abb. 83). Nur die Seekuhrippe aus der pliozänen Fundstelle Widden Creek weicht zu niedrigeren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen hin ab. Möglicherweise hat hier eine diagenetische Alteration durch ein diagenetisches Fluid mit niedriger Sr-Isotopie aus den unterlagernden eozänen marinen Kalksteinen der Floridaplattform stattgefunden. Generell scheint sich aber in den carbonathaltigen tertiären Sedimenten Floridas mit geringen tonigen Anteilen die primäre Sr-Meerwasserisotopenzusammensetzung gut zu erhalten. Dies erlaubt, die in Florida häufig anzutreffenden kontemporären Vergesellschaftungen fossiler mariner und terrestrischer Vertebratenfaunen Sr-stratigraphisch zu datieren (Webb et al., 1991; MacFadden et al., 1991).

5.7 Seltene Erdelemente (SEE) und Nd-Isotopie

5.7.1 SEE-Gehalt und Nd-Isotopie als Diagenese-Indikatoren

5.7.1.1 Seltene Erdelemente

Die 15 Seltenen Erdelemente (SEE) Lanthan bis Lutetium zu denen auch das Neodym (Nd) gehört, haben keine physiologische Bedeutung für den Stoffwechsel. Die *in vivo* Konzentrationen in frischen Knochen und Zähnen sind generell äußerst gering und liegen im ppb (parts per billion) Bereich (Henderson et al., 1983; Shaw & Wasserburg, 1985; Kohn et al., 1999). Da Phosphate hohe Verteilungskoeffizienten für SEE besitzen, kann eine starke diagenetische Anreicherung der SEE im fossilen Knochen um bis zu 5 oder 6 Größenordnungen stattfinden (Samoilov & Benjamini, 1996; Trueman, 1999). In einigen Dinosaurierknochen aus der Mongolei wurden sogar 10^4 ppm (parts per million) nachgewiesen (Samoilov & Benjamini, 1996). Die Nd-Konzentration kann dabei auf 10^3 ppm bis zu max. 11.000 ppm in Dinosaurierknochen (Kolodny et al., 1996; Samoilov & Benjamini, 1996; Trueman, 1999) bzw. bis zu 3800 ppm in Fischzähnen (Staudigel et al., 1985) ansteigen. Die mittleren SEE von Nd bis Gd haben ähnliche Ionenradien wie Ca^{2+} und können bevorzugt auf der Ca-Position in das Apatitkristallgitter eingebaut werden. Diese Fraktionierung der mittleren SEE bei der Einlagerung in den Apatit führt in fossilen biogenen Phosphat oft zur Ausbildung sogenannter glockenförmiger SEE-Muster mit einer Anreicherung der mittleren SEE (Reynard et al., 1999; Grandjean et al., 1987).

Erhöhte SEE-Konzentrationen sind daher ein eindeutiger und sehr sensitiver Tracer für eine postmortale frühdiagenetische Überprägung des biogenen Apatits durch Ionenaustausch mit dem

umgebenden Fluid (Williams, 1988; Kolodny et al., 1996; Williams et al., 1997). Die Aufnahme von SEE in biogene Phosphate wie Conodonten, Knochen, Zähne und Fischreste erfolgt frühdiagenetisch aus dem Poren- bzw. Meerwasser (Lozinski, 1973; Bernat, 1975; Staudigel et al., 1985; Grandjean et al., 1987; Williams, 1988; Grandjean & Albarède, 1989; Bertram et al., 1992; Grandjean-Lécuyer et al., 1993; Williams et al., 1997). Die SEE-Anreicherung in fossilen Knochen beginnt sogar schon vor der Degradation der Kollagenphase und der diagenetischen Umkristallisation des biogenen Skelettapatits (Abb. 91a). Experimentelle Daten zeigen, dass die Aufnahme von SEE sehr schnell gehen kann, bis zu 70% der Ca-Positionen im Apatitkristallgitter können bei 25°C innerhalb von 24 Stunden ausgetauscht werden (Valsami & Jones, 1996). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese Experimente mit feinkörnigem synthetischen Apatit in stark konzentrierten SEE-Lösungen durchgeführt wurden. In natürlichen Wässern sind die SEE Konzentrationen sehr gering und liegen im ppt (parts per trillion) bis ppb Bereich (Nd: 1-3000 ppt bzw. im Fluss- bzw. ~3 ppt im Meerwasser; Piepgras et al., 1979; Stille & Shields, 1997) (Abb. 86).

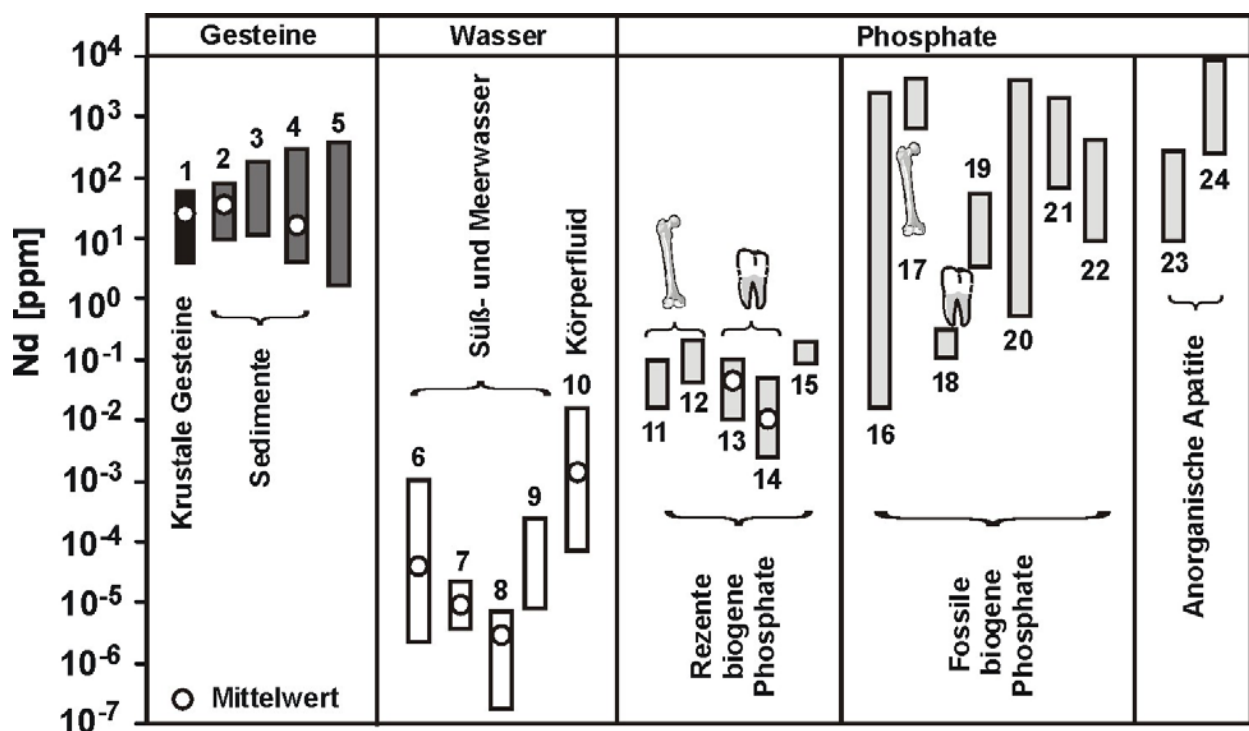


Abb. 86 Nd-Konzentrationen in Gesteinen, Wässern sowie rezenten und fossilen biogenen Apatiten und anorganischen Apatiten. 1 = Kontinentale Kruste (Mittelwert = NASC (North American Shale composite, Gromet et al., (1984)), 2 = Fluss-Suspensionsfracht, 3 = Tiefseesedimente, 4 = Böden, 5 = Manganknollen, 6 = Flusswasser, 7 = Grundwasser, 8 = Meerwasser, 9 = marine Porenfluide, 10 = menschliches Körperfluid, 11 = terrestrische Säugetierknochen, 12 = marine Säugetierknochen, 13 = Säugetierzahnschmelz, 14 = Haizahnenameloid, 15 = Brachiopode (*Lingula*), 16 = fossile Säugetierknochen, 17 = Dinosaurierknochen, 18 = fossiler Säugetier Zahnschmelz, 19 = fossiles Haizahnenameloid, 20 = fossile Fischreste, 21 = fossile Brachiopoden, 22 = Conodonten, 23 = Phosphorite, 24 = magmatische Apatite. Daten aus: Reiman & Caritat (1998), Kohn et al. (1999), Lécuyer et al. (1998), Shaw & Wasserburg (1985), Grandjean et al. (1987), Bertram et al. (1992), Wright et al. (1987), Goldstein et al. (1984), Goldstein & Jacobsen (1987), Denys et al. (1996), Samoliov & Benjamini (1996), Niragu & Moore (1984), Dill (1994), Altschuler (1980), Vennemann & Hegner (1998), Buseth et al. (1998), Sholkovitz et al. (1989), Stordal & Wasserburg (1986), Piepgras et al. (1979), Piepgras & Wasserburg (1980), O’Nions et al. (1978), Stille & Shields (1997), eigene Daten. Nd kann aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften der Lanthaniden als Proxy für die Konzentration der Seltenen Erdelemente insgesamt fungieren.

Die Anreicherung der SEE in fossilen Skelettresten beginnt unmittelbar *post mortem* und kann schon innerhalb von einigen Jahrzehnten die 2- bis 10-fache Konzentration erreichen (Trueman et al., 2002) und in präquartären fossilen Knochen mehrere 1000 ppm betragen (Samoilov &

Benjamini, 1996; Trueman, 1999, eigene Daten). Unter sehr guten Erhaltungsbedingungen und unterbundenem Kollagenabbau wie in den Permafrostsedimenten Sibiriens können die SEE aber auch nach mehreren zehntausend Jahren noch in ähnlich niedriger Konzentration wie in rezenten Knochen oder nur geringer Anreicherung vorliegen (Abb. 96a,b). SEE stellen damit einen sehr sensitiven Diagenesetracer dar. Weiterhin scheinen die in biogenen Phosphaten während der frühdiagenetischen Rekristallisation eingebauten SEE gegen eine Veränderung während späterer diagenetischer Prozesse weitgehend resistent zu sein (Henderson et al., 1983; Wright et al., 1987; Williams, 1988; Grandjean & Albarède, 1989; Grandjean-Lécuyer et al., 1993, Abb. 95). Die Verteilungsmuster der Seltenen Erdelemente ermöglichen Aussagen über die SEE-Zusammensetzung und das Redoxpotential des diagenetischen Fluids (Henderson et al., 1983; Wright et al., 1987; Williams et al., 1997). SEE-Verteilungsmuster in Knochen ermöglichen außerdem taphonomische Aussagen, da innerhalb einer Taphozönose kaum Variationen der SEE-Muster festzustellen sind und diese oft mit denen des umgebenden Sediments übereinstimmen (Trueman, 1999), sofern es nicht zu einer Umlagerung gekommen ist (Trueman & Benton, 1997). Zeigen fossile Skelettreste andere SEE-Verteilungsmuster als das umgebende Sediment, so hat eine Umlagerung zwischen Frühdiagenese und Einbettung stattgefunden (Trueman & Benton 1997) oder es hat vor der Einbettung ein diagenetischer Nd-Austausch mit einem Fluid anderer SEE-Zusammensetzung stattgefunden. Aber auch der bevorzugte Einbau von mittleren SEE in Apatit bei der Fossilisation (Reynard et al., 1999) spielt eine wichtige Rolle und kann die SEE-Muster stark beeinflussen und zu einer Überprägung der primär in biogenen Apatiten eingebauten SEE-Mustern führen. Für die Erhaltung von primären SEE-Mustern scheinen Karbonatgesteine mit geringem detritischen Sedimenteintrag und entsprechend niedrigen SEE-Gehalten am besten geeignet zu sein (Abb. 100e), während es in Tonsteinen und klastischen Sedimenten zu einer Überprägung der SEE-Muster kommt (Picard et al., 2002).

5.7.1.2 Nd-Isotopie

Das Seltene Erdelement Nd besitzt mehrere Isotope wobei die Nd-Isotopie ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) als das Verhältnis des radiogenen ^{143}Nd zum stabilen ^{144}Nd definiert ist. ^{143}Nd entsteht durch radioaktiven Zerfall von ^{147}Sm , so dass sich verschiedene Gesteine je nach Sm-Gehalt und Alter in ihrem $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis bzw. $\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)}$ -Wert unterscheiden (Abb. 87). Aufgrund der nur geringfügig variierenden $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Verhältnisse wird die Nd-Isotopie als $\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)}$ -Wert bezogen auf einen Standard ausgedrückt, ähnlich der δ -Notation für stabile Isotope. Dieser $\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)}$ -Wert gibt die Abweichung der Nd-Isotopie einer Probe von der heutigen Nd-Isotopie des CHUR (chondritic uniform reservoir), also der Nd-Isotopenzusammensetzung chondritischer Meteoriten bzw. der undifferenzierten silikatischen Gesamterde an (Jacobsen & Wasserburg, 1980). Die $\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)}$ -Werte werden nach folgender Formel berechnet:

$$\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)} = [({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{Probe}} / ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^{(0)} - 1] \times 10^4 \quad (5.3)$$

$$({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^{(0)} = 0,512638 \quad (\text{Jacobsen \& Wasserburg 1980})$$

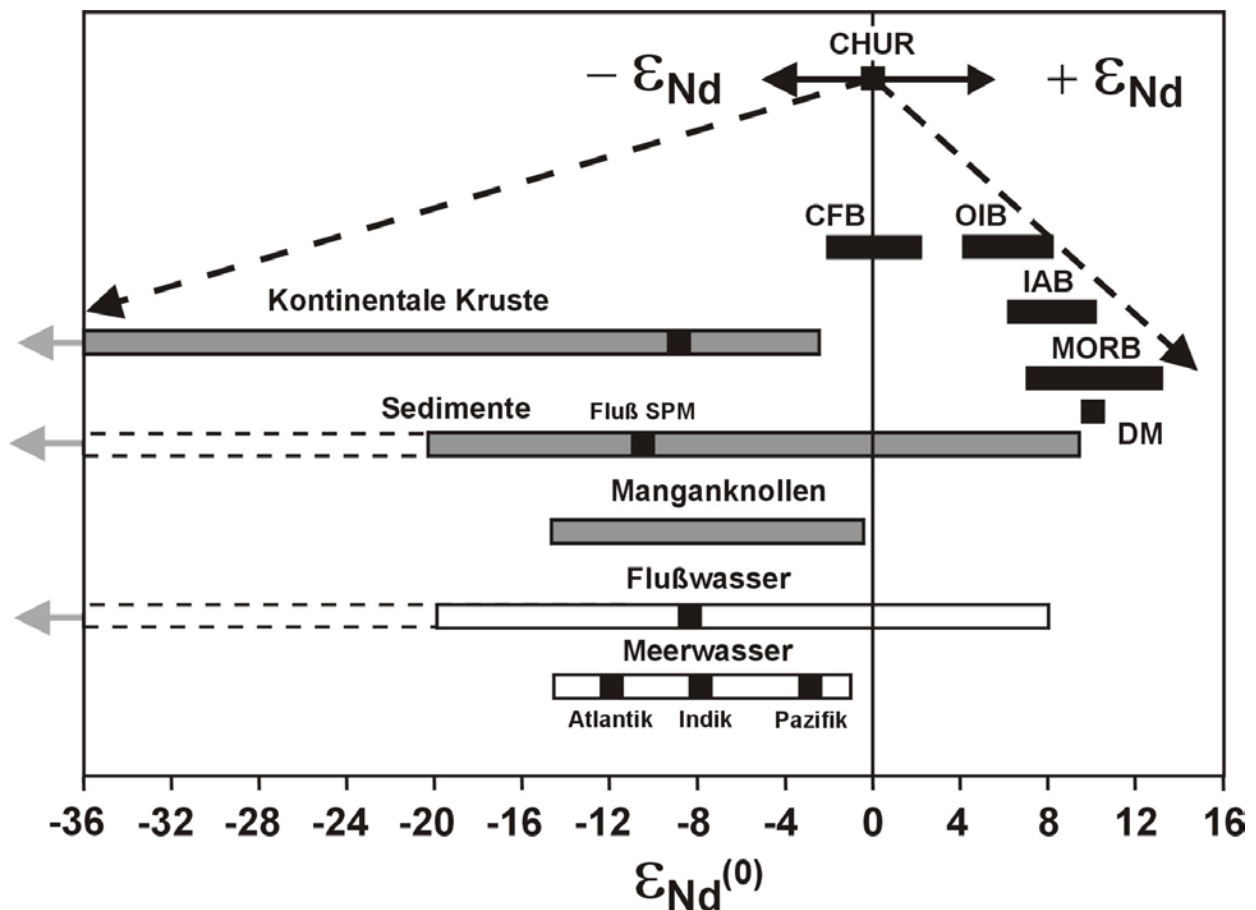


Abb. 87 Die natürliche Variationsbreite der Nd-Isotopenzusammensetzung verschiedener geogener Reservoirs verändert und ergänzt nach Piepgras et al. (1979). Die Nd-Isotopendaten stammen aus den gleichen Arbeiten, die in Abb. 86 zitiert sind. Die Nd-Isotopie wird dabei zur besseren Vergleichbarkeit als $\epsilon_{Nd}^{(0)}$ -Wert bezogen auf CHUR angegeben (siehe Gleichung 5.3). Nd-Reservoirs: **CHUR** = chondritic uniform reservoir, **CFB** = continental flood basalt, **OIB** = ocean island basalt, **IAB** = island arc basalt, **MORB** = mid oceanic ridge basalt, **DM** = depleted mantle, **SPM** = suspended particulate matter. ■ = Mittelwert.

Um die Aussagemöglichkeiten von SEE-Konzentration bzw. der Nd-Isotopie als diagenetische Tracer zu untersuchen, wurden fossile Knochen und Zähne sowie dazugehörige Sedimente aus verschiedenen marinen und terrestrischen Ablagerungen beprobt und mittels ICP-MS (Kapitel 4.2.8) die SEE-Konzentrationen bzw. mittels TIMS (Kapitel 4.2.3) die Nd-Isotopie gemessen.

5.7.2 SEE-Gehalte und Nd-Isotopie in rezenten Säugetierknochen

Rezente Säugetierknochen haben Nd-Gehalte von 8 bis 81 ppb und einen mittleren Nd-Gehalt von 54 ppb ($n = 12$; Tab. III. 3), die Σ SEE-Gehalte liegen zwischen 50 bis 630 ppb und im Mittel bei 270 ppb ($n = 12$; Tab. III. 3). Rezente Säugetierknochen besitzen gegenüber natürlichen Wässern mit SEE-Konzentrationen im ppt-Bereich ~ 1000 -fach höhere SEE-Gehalte im 100er ppb-Bereich (Abb. 86). Da keine messbare biologische Fraktionierung des Nd-Verhältnisses bei der Verstoffwechslung im Laufe der Nahrungskette stattfindet, ist die Nd-Isotopie im Skeletapatit ein Isotopen-„Fingerabdruck“ des geologischen Untergrunds, so wie die Sr-Isotopie (Abb. 88a; Kapitel 5.6.1). Die Nd-Isotopie kann daher das Nd-Isotopenverhältnis des geologischen Untergrundes/Fluides wiedergeben auf/in dem das Tier gelebt und seine Nahrung zu sich genommen hat (Abb. 88b).

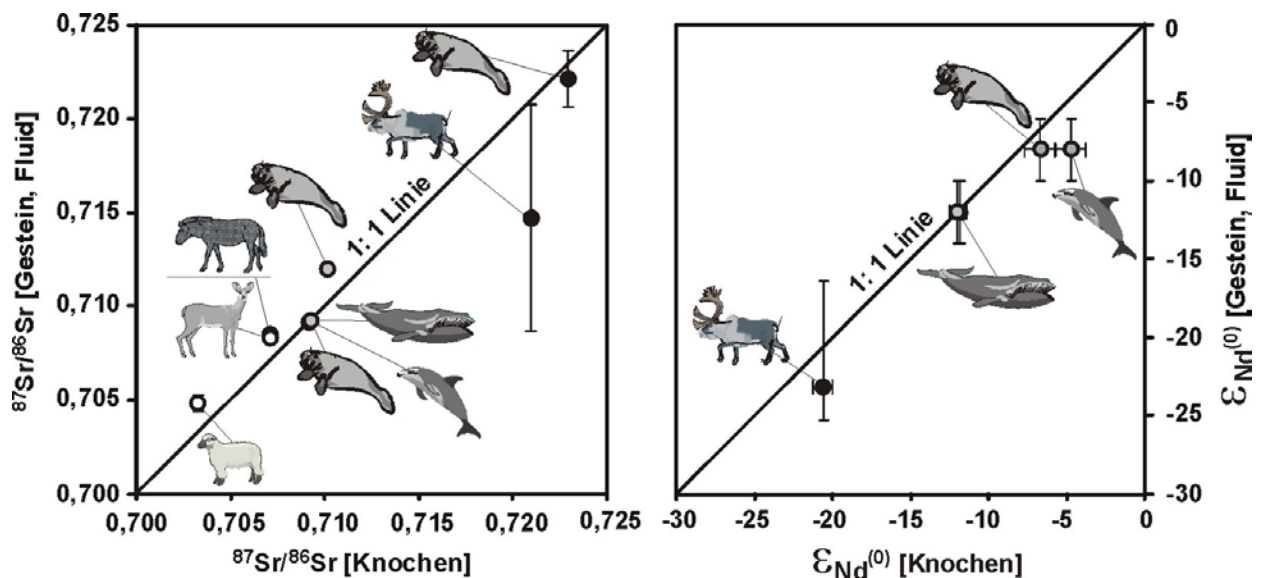


Abb. 88 (a) Sr-Isotopie mariner und terrestrischer rezenter Großsäugerknochen aufgetragen gegen die Sr-Isotopie der Gesteine des geologischen Untergrundes auf dem bzw. des Wassers in dem die Tiere gelebt haben. (b) Nd-Isotopie mariner und terrestrischer rezenter Großsäugerknochen aufgetragen gegen die Nd-Isotopie der Gesteine des geologischen Untergrundes auf dem bzw. des Wassers in dem die Tiere gelebt haben. Die Balken an den Datenpunkten in x-Richtung stellen den analytischen Fehler dar, wenn er größer als der Datenpunkt ist. Die Balken in y-Richtung stellen die Variation des Isotopenverhältnisses der Gesteine des geologischen Untergrundes bzw. des Fluids dar, auf bzw. in dem das jeweilige Individuum gelebt hat. Zugehörige Spezies und geographische Herkunft der analysierten Knochen: Rentier (*Rangifer tarandus*), SW Grönland; Seekuh (*Dugong dugong*), Golf von Oman; Delphin (*Tursiops truncatus*), Golf von Oman; Pottwal (*Physeter cattodon*), Nordsee; Reh (*Capreolus capreolus*) Schwäbische Alb bei Böttingen; Pferd (*Equus caballus*); Schwäbische Alb bei Balingen; Schaf (*Ovis ovis*) Hrafnabjörg, Ost-Island. Sr- und Nd-Isotopendaten der Gesteine bzw. des Wassers der Lebensräume der analysierten Säugetierknochen nach Piepgras et al. (1979), Elderfield (1986), Negrel & Lachassagne (2000), Halama, schriftl. Mitt. 2002. Die Sr- und Nd-Isotopenverhältnisse der rezenter Knochen wurden an veraschten Proben mittels Isotopenverdünnungsmethode und TIMS gemessen. Wegen der geringen Nd-Konzentration in rezenter Knochen (ppb-Bereich) wurden große Probemengen von mehreren Gramm benötigt und die Fehler der gemessenen Nd-Isotopenverhältnisse sind größer als üblich ($\pm 0,3 \epsilon_{\text{Nd}}$ -Einheiten). Die Sr- und Nd-Isotopenverhältnisse der marinen Säugetiere liegen exakt bzw. im analytischen Fehler auf der 1:1-Linie. Nur der Delphin aus Oman weicht zu höheren $\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)}$ -Werten ab; er hat vermutlich schon eine postmortale Nd-Aufnahme aus dem Sediment erfahren, in das der Kadaver zur Mazeration der Weichgewebe für 1 Jahr am Strand begraben wurde. Die Nd-Isotopie ist als $\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)}$ -Wert nach Jacobsen & Wasserburg (1980) angegeben.

Dabei zeigen sich Unterschiede in der SEE-Konzentration in Knochen mariner und fluviatiler Säugetiere, welche die höhere SEE-Konzentration von Flusswasser im Vergleich zu Meerwasser (Abb. 111) widerspiegeln scheinen. Die Nd-Konzentration der fluviatil lebenden Rundschnauzseekühe (*Manatus trichechus*) aus dem Marowinifluss in Surinam liegt bei 72 bis 81 ppb während die marin lebenden Gabelschwanzseekühe (*Dugong dugong*) Werte von 28 bis 34 ppb und damit um das 2- bis 3-fache niedrigerer Konzentrationen zeigen (Abb. 89). Interessanterweise zeigt sich sowohl bei einer marin lebenden Rundschnauzseekuh als auch bei einer fluviatil lebenden Gabelschwanzseekuh eine starke negative Ce-Anomalie, während jeweils ein zweites Individuum keine so deutliche negative Ce-Anomalie zeigt (Abb. 89).

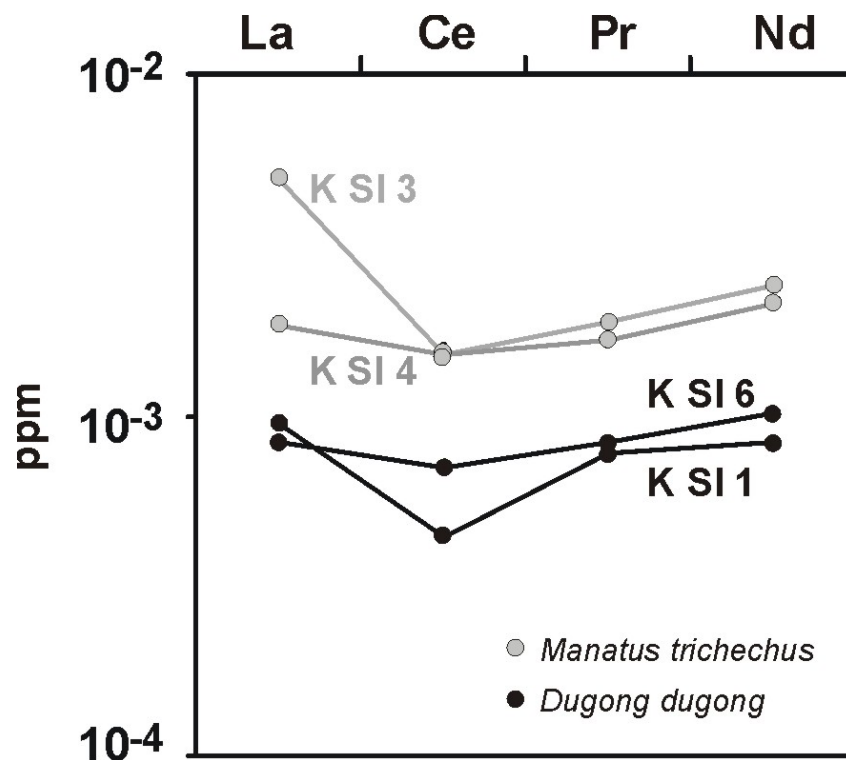


Abb. 89 Konzentration der Seltenen Erd Elemente La, Ce, Pr und Nd in rezenten Seekuhripen normiert auf PAAS. Die beiden Rundschnanzseekühe (*Manatus trichechus*) stammen aus dem Marowinifluss (—) in Surinam, die beiden Gabelschwanzseekühe (*Dugong dugong*) aus dem Roten bzw. Arabischen Meer (—). Die marin lebenden Gabelschwanzseekühe zeigen um den Faktor 2-3 geringere SEE-Gehalte als die im Süßwasser des Marowiniflusses lebenden Rundschnanzseekühe und spiegeln damit die geringeren SEE-Konzentrationen von Meerwasser gegenüber Flusswasser wieder (Abb. 111).

Dies kann auf die bevorzugten Habitate und damit potentiell auf Migrationsbewegungen zwischen unterschiedlichen Wassermassen (z. B. zwischen Süß- und Meerwasser) und/oder auf unterschiedliche Redoxpotentiale der jeweiligen Wassermassen hindeuten in denen die Tiere gelebt haben (z. B. Elderfield & Pagett, 1986; Wright et al., 1987). Letzteres scheint dabei wahrscheinlicher, da die Sauerstoffisotopie der beiden Rundschnanz- bzw. Gabelschwanzseekühe für eine fluviatile bzw. marine Lebensweise sprechen (Abb. 73). Dies stimmt mit rezentbiologischen Beobachtungen überein, dass Dugongs im Meerwasser des Küstenbereichs leben und kaum in Flussmündungen wandern. Suboxische Wasserverhältnisse könnten z. B. in den Mangrovenbereichen auftreten, die auch zur Nahrungsaufnahme aufgesucht werden. Die Kombination von Sauerstoffisotopie und Ce-Anomalie in fossilen biogenen Apatiten kann daher zur Charakterisierung von Paläowassermassen genutzt werden (Piccard et al., 2002; Lécuyer et al., 2003).

Da die SEE-Konzentrationen mittels ICP-MS an 1:1000 verdünnten Aufschlusslösungen durchgeführt wurden, konnten für die meisten rezenten Knochen keine bzw. nur lückenhafte SEE-Muster bestimmt werden, da die Konzentrationen einzelner oder aller SEE aufgrund der geringen SEE-Gehalte im ppb-Bereich unter den Nachweisgrenzen (Tab. VI. 3) lagen.

5.7.3 SEE-Einbau und Nd-Isotopie in fossilen Säugetierknochen

Fossile Knochen haben sehr variable SEE- bzw. Nd-Gehalte, die je nach Diagenesemilieu, Taphonomie und Alter zwischen einigen 10er ppb und mehreren tausend ppm liegen können. Die Nd-Konzentration liegt zwischen 20 ppb und 3090 ppm (n = 91; Tab. III. 3) und die Σ SEE-Gehalte zwischen 100 ppb und 11359 ppm (n = 91; Tab. III. 3). Die diagenetische SEE-Aufnahme erfolgt unmittelbar postmortal beginnend und findet zum größten Teil innerhalb von

10^3 bis 10^5 Jahren während des frühdigenetischen Kollagenverlustes und der Umkristallisation des biogenen Skeletapatits statt (Abb. 90). Daher werden im Randbereich spätpleistozäner Großsäugerknochen schon ähnliche Nd-Konzentrationen wie in präquartären Knochen erreicht (Abb. 90; 92).

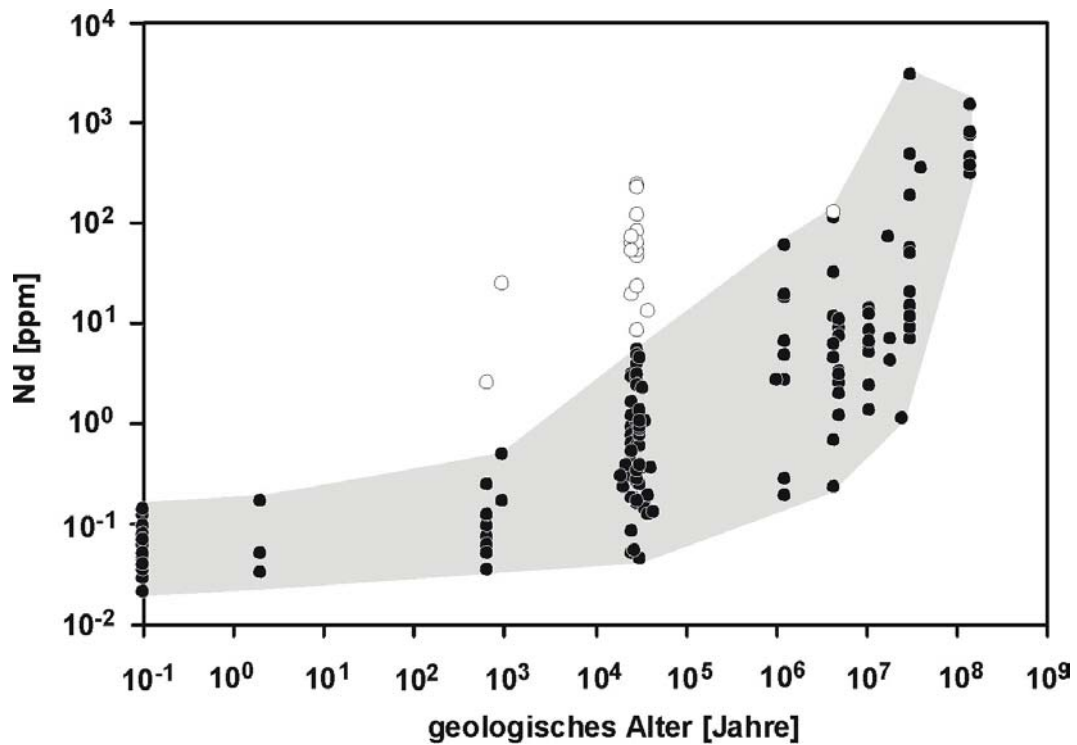


Abb. 90 Nd-Gehalt rezenter und fossiler Knochen aufgetragen gegen das ^{14}C -Alter bzw. das stratigraphische Alter der fossilführenden Sedimente. ● = zentrale Kompakta, ○ = Knochenrand. Die SEE-Konzentrationen wurden mit ICP-MS an Aufschlusslösungen von Knochenasche gemessen (Tab. III. 3).

Die Aufnahme von SEE bzw. Nd während der Frühdiagenese hängt stark vom Kollagengehalt der Knochen ab (Abb. 92). Die sehr gut erhaltenen pleistozänen Knochen der Mammustuppenfauna aus dem sibirischen Permafrost haben noch Kollagen- bzw. N-Gehalte wie rezente Knochen (Abb. 91a). Obwohl einige der Knochen noch Nd-Gehalte wie rezente Knochen aufweisen, zeigen viele schon erhöhte Nd-Konzentrationen bis zu 610 ppb und sind damit bis zum 10-fachen an Nd gegenüber rezenten Knochen angereichert (Abb. 91b).

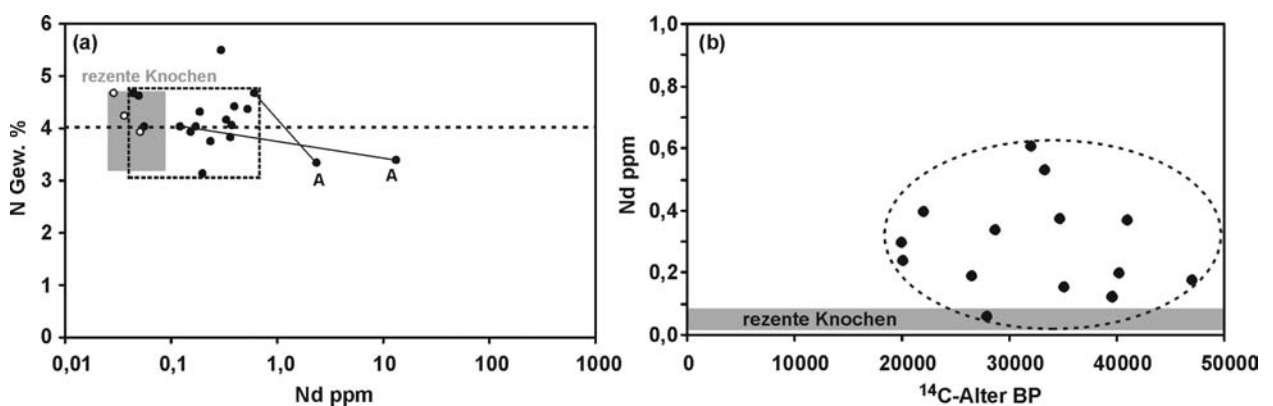


Abb. 91 (a) Abhängigkeit der Nd-Konzentration von der N-Konzentration bzw. dem Kollagengehalt in gut erhaltenen spätpleistozänen Großsäugerknochen (●) der Mammustuppenfauna aus Permafrostsedimenten Sibiriens. Zum Vergleich eingetragen ist der Bereich der N- und Nd-Konzentration rezenter Säugetierknochen, drei Proben von rezenten Pferde- und Rentierknochen aus Sibirien (○) sowie der mittlere N-Gehalt rezenter Knochen (●●●). A = äußerer Randbereich. (b) Nd-Konzentration der sibirischen Großsäugerknochen aus (a) in Abhängigkeit vom unkalibrierten ^{14}C -Alter (Kuznetsova schriftl. Mitt., 2001).

Da trotz hoher Kollagengehalte die Nd-Konzentration in den meisten Knochen aus dem sibirischen Permafrost schon 2- bis 10-fach über den in rezenten Knochen gemessenen Konzentrationen liegen, muss auch schon vor dem Kollagenabbau eine SEE-Aufnahme erfolgen. Vermutlich kommt es zu einer sorptiven SEE-Bindung an den Apatit und/oder eventuell auch an das Kollagen selber, da SEE auch in hohem Maß von organischen Substanzen gebunden werden. Im marinen Bereich sind organische Partikel als SEE-scavenger aus der Wassersäule und Transportmedium für den raschen SEE Transport und die Anreicherung im Bodenwasser von großer Bedeutung (Sholkovitz et al., 1989).

Zu einer stärkeren SEE-Anreicherung im ppm-Konzentrationsbereich kommt es aber anscheinend erst nach einem gewissen Kollagenabbau (Abb. 91a; 92). Durch den Kollagenabbau werden die mikrokristallinen Apatitkristallite mit ihrer großen reaktiven Oberfläche (Kapitel 2.2.3) freigelegt und dem diagenetischen Fluid ausgesetzt. Dabei absorbieren die Apatitkristallite Elemente wie die SEE oder Uran und bauen diese bei der folgenden Umkristallisation des biogenen Apatits auf der Ca-Position in das Apatitkristallgitter ein. Entsprechend zeigen die Randbereiche von einem Wollnashorn- bzw. einem Mammutknochen aus den Permafrostsedimenten Sibiriens, die schon einen gewissen Kollagenabbau erfahren haben, deutlich höhere Nd-Konzentrationen von 2,34 ppm bzw. 13,17 ppm (Abb. 91a). Mit zunehmendem Kollagenabbau und der diagenetischen Umkristallisation des biogenen Apatits kommt es daher zu einer starken SEE- bzw. Nd-Anreicherung in den fossilen Knochen im ppm bis 100er ppm-Bereich (Abb. 92). Dies führt zur Ausbildung starker SEE-Konzentrationsgradienten in pleistozänen Knochen, die noch in der Fossilisation begriffen sind und Zonen mit unterschiedlichen Kollagengehalten aufweisen (Abb. 92, 93). Ein spätpleistozäner Wollnashornknochen aus den Rheinschottern mit einer diagenetisch stark alterierten äußeren Rinde zeigt eine Nd Konzentration von 187 ppm gegenüber 0,167 ppm in der kollagenhaltigen Kompakta (Abb. 93). Interessant ist, anzumerken, dass der Knochen eines artikuliert *in situ* gefundenen Equidenskelettes trotz fast vollständigen Kollagenabbaus nur einen geringen Nd-Gehalt von 0,16 ppm aufweist (Abb. 92; Tütken et al., im Druck).

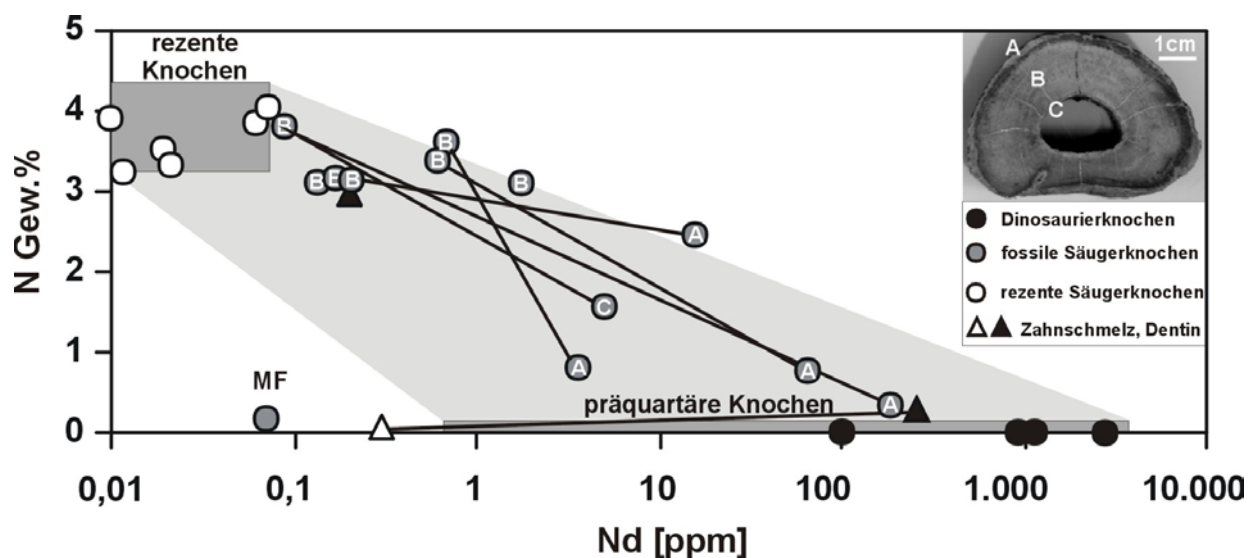


Abb. 92 Variation der N- und Nd-Konzentration in Profilen zonierter spätpleistozäner Großsäugerknochen und -zähne aus den Rheinschottern und der Nordsee. Das Foto zeigt den Querschnitt eines zonierten Bisonknochens aus den Rheinschottern: A = äußere Rinde, B = Knochenkompakta, C = Wandung der Markhöhle. Proben desselben Skelettelements sind durch Linien miteinander verbunden. Als Endglieder zwischen denen sich die N- und Nd-Konzentration bewegen sollte, ist jeweils die Spannbreite der N-Nd-Konzentration rezenter bzw. fossiler präquartärer Knochen eingetragen. Innerhalb einzelner Profile spätpleistozäner Knochen zeigt sich eine Zunahme des Nd-Gehaltes um das bis zu 1000-fache. Aus dem Bereich heraus fällt der Knochen (MF) von dem artikuliert *in situ* gefundenen Maultier von Frankenthal (Abb. 11).

Er fällt damit aus dem Bereich der zu erwartenden N- und Nd-Konzentration, in dem die anderen fossilen Knochen liegen, heraus (Abb. 92). Der Nd-Gehalt des frühmittelalterlichen (784-994 AD) Maultierknochens ist genauso gering wie in der kollagenhaltigen Kompakta des spätpleistozänen Wollnashornknochens aus den Rheinschottern. Die Erklärung ist zum einen das geringe Alter des Skelettes von ~1000 Jahren, so dass noch nicht genügend Zeit für eine Aufnahme größerer SEE-Mengen bestand. Zum anderen scheint hier die Taphonomie eine wichtige Rolle zu spielen: Der Kadaver wurde als kompletter Leichnam mit Fleisch, vermutlich während eines Flutereignisses, innerhalb von Tagen komplett in die Sedimente eines Rheinaltarms eingebettet. Durch die Einbettung in feinkörnige siltig-sandige Sedimente waren die Knochen vor einer starken Wasserzirkulation geschützt. In den feinklastischen Altarmsedimenten konnte anders als bei den in grobklastischen, gut wasserdurchlässigen Rheinschottern eingebetteten pleistozänen Knochen keine ständige Wasserzirkulation und SEE-Zufuhr erfolgen. Daher sind trotz mikrobiellen Kollagenabbaus die SEE-Gehalte gering geblieben.

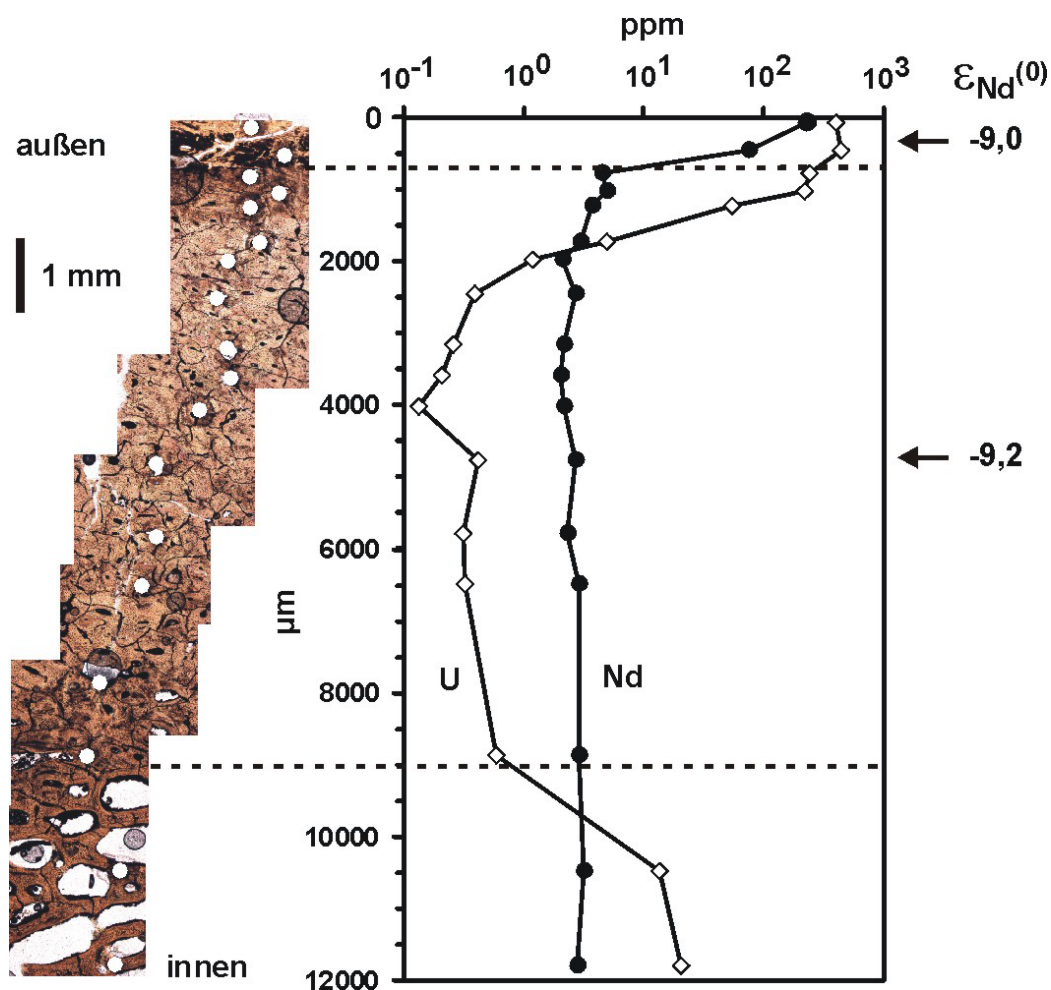


Abb. 93 U-förmige Profile der Nd- und U-Konzentration eines zonierten spätpleistozänen Wollnashornknochens (FK RH RS 1) aus den Rheinschottern, *in situ* gemessen mittels LA-ICP-MS an einem Knochendünnschliff. Dünnschliff-Foto des Knochens mit Ablationskratern der Laseranalysen (\varnothing 120 μ m). $\epsilon_{Nd}^{(0)}$ -Werte der äußeren Rinde und der kollagenhaltigen zentralen Kompakta (Bereich zwischen den gestrichelten Linien).

Die frühdiagenetisch eingebauten SEE-Gehalte sind gegen eine spätdiagenetische Alteration weitgehend resistent. Ein Beleg dafür ist die Erhaltung großer SEE-Konzentrationsgradienten auch noch in tertiären Knochen, die schon einen kompletten Kollagenverlust und eine vollständige Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit erfahren haben (Abb. 95b). Diese Nd-Konzentrationsgradienten in zwei Seekuhknochen und einem Rhinocerosknochen sind ganz

ähnlich denen von noch in der Fossilisation begriffenen spätpleistozänen Knochen (Abb. 94). Nur eine tertiäre Seekuhrippe aus Steendorp zeigt durchgängig nahezu die gleichen SEE-Gehalte. Diese Seekuhrippe ist allerdings unter vollständiger Auslöschung der Knochenhistologie intensiv umkristallisiert (TAFEL II h) und hat dabei durchgängig die gleiche SEE-Konzentration eingebaut. Eventuell kann es sogar auch noch spätdiagenetisch nach der Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit zu einem weiteren Einbau von SEE in fossile Knochen kommen. Die hohen SEE-Gehalte und der flach abfallende SEE-Konzentrationsgradient in einem jurassischen Dinosaurierknochen aus dem Junggar Becken in China deuten möglicherweise auf eine spätdiagenetische, vermutlich diffusiv ablaufende SEE-Aufnahme hin. Es könnte sich aber wie bei der Seekuhrippe aus Steendorp auch um eine rasche Umkristallisation in einem SEE-reichen Fluid gehandelt haben. Dagegen spricht aber das terrestrische Fossilisationsmilieu und die sehr gute histologische Erhaltung. Insofern muss die Frage einer potentiellen spätdiagenetischen SEE-Aufnahme offen bleiben und betrafte wohl eher mesozoische oder ältere Skelettreste.

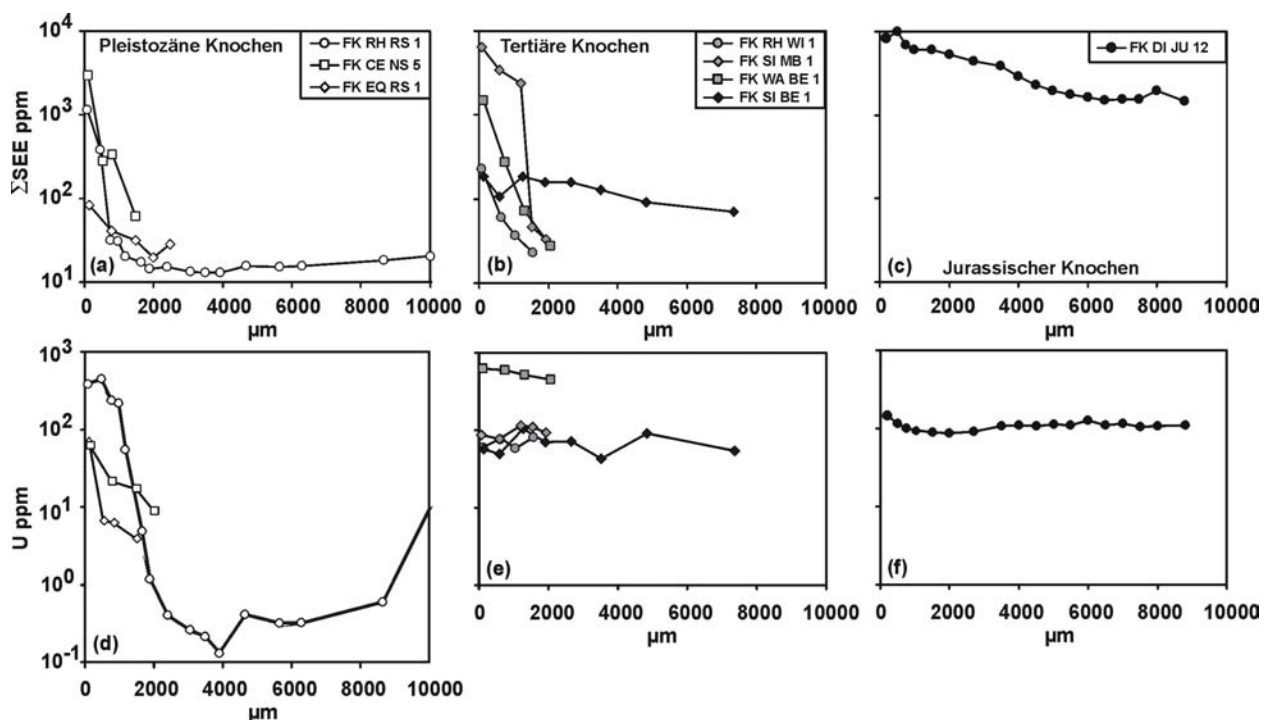


Abb. 94 (a – c) Profile des SEE-Gehaltes in fossilen Knochen gemessen *in situ* mit LA-ICP-MS. (d – f) Profile des U-Gehaltes in fossilen Knochen *in situ* gemessen mit LA-ICP-MS. Die Elementkonzentrationen in den jeweiligen Analysenpunkten sind entsprechend ihrer Entfernung vom äußeren Knochenrand hin zur inneren Knochenkompakta von links nach rechts aufgetragen.

Für Uran, das wie die SEE ebenfalls diagenetisch sehr stark in fossilen Knochen angereichert wird, sieht das Bild für die pleistozänen Knochen ähnlich aus. Auch für U bilden sich starke Konzentrationsgradienten mit der höchsten Anreicherung ($\sim 10^3$) in den äußeren 1-2 mm des Knochens aus, die z. T. noch steiler als bei den SEE sind (Abb. 94d). In den präquartären komplett umkristallisierten Knochen finden sich allerdings im Gegensatz zu den SEE für das U keine Konzentrationsgradienten mehr erhalten (94e, f). Die U-Konzentration ist sowohl in den tertiären Säugetierknochen als auch in dem jurassischen Dinosaurierknochen durchgängig gleich. Uran scheint somit während der Diagenese schneller als die SEE in den Knochen aufgenommen zu werden und eine ziemlich homogene Verteilung im Knochenprofil zu erreichen, wenn für die SEE noch Konzentrationsgradienten bestehen. Der im Vergleich zu den SEE stärkere und schnellere Uraneinbau zeigt sich auch im Profil des pleistozänen Wollnashornknochens (Abb. 93). In dem Knochen hat sich ein noch stärkerer U- als Nd-Konzentrationsgradient ausgebildet

und die Front gleicher U-Konzentration ist gegenüber der gleichen Nd-Konzentration schon etwa doppelt so weit in die Kompakta hinein verlagert (Abb. 93).

Dass trotz starker SEE-Konzentrationsgradienten die SEE-Muster innerhalb eines fossilen Knochens nahezu identisch sind, spricht dafür, dass die diagenetisch aufgenommenen SEE vermutlich aus dem gleichen Fluid stammen (Abb. 95; 96).

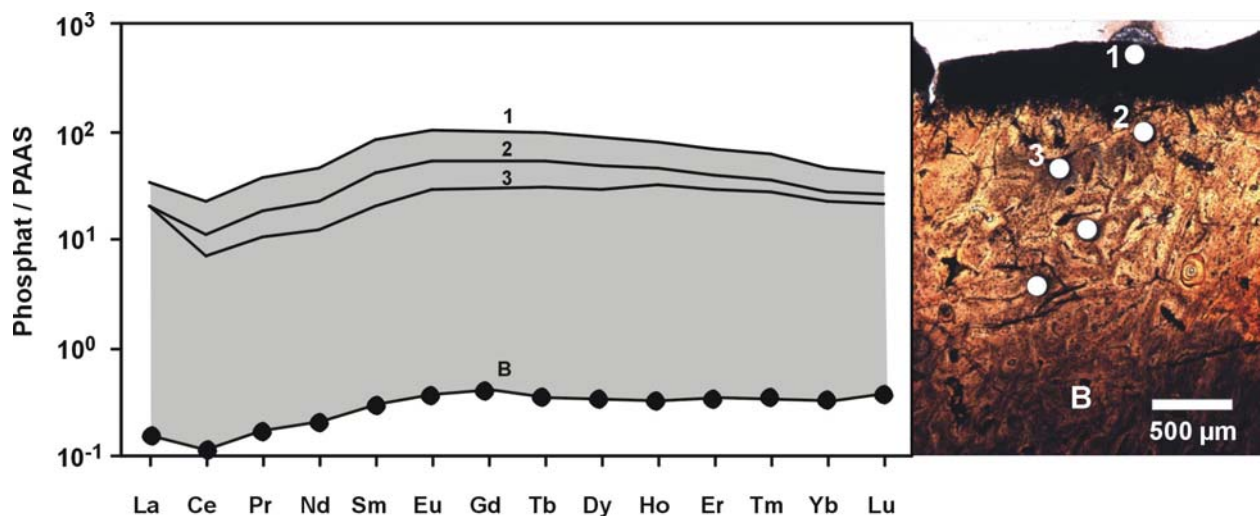


Abb. 95 Tonschiefer (PAAS) normalisierte SEE-Gehalte im Profil einer Seekuhrippe aus oligozänen marinen Sedimenten des Mainzer Beckens. Dünnschliff-Foto eines Ausschnittes der Seekuhrippe (FK SI MB 1) deren Randbereichs mit schwarzen mikrobiellen Bohrkanälen durchzogen ist. Weiße Punkte: Ablationskrater (~100 µm) der LA-ICP-MS Messungen der SEE. **B**: Bereich der Knochenkompakta aus dem eine Pulverprobe mittels ICP-MS auf SEE bestimmt wurde. Die SEE zeigen trotz eines Konzentrationsgradienten von ~100 ppm auf ~7500 ppm am Rand die gleichen Verteilungsmuster mit einer negativen Ce-Anomalie. Die starke SEE-Anreicherung beschränkt sich v.a. auf die äußeren ~1000 µm. Dies zeigt einen frühdiagenetischen SEE-Einbau aus einem Fluid mit konstanter SEE-Zusammensetzung. Die unveränderte Erhaltung eines starken SEE-Gradienten ähnlich dem in spätpleistozänen Knochen (Abb. 48) zeigt an, dass innerhalb der ~30 Ma keine spätdiagenetische SEE-Anreicherung mehr stattgefunden hat.

Dies gilt sowohl für einen terrestrisch fossilisierten spätpleistozänen Wollnashornknochen aus den Rheinschottern (Abb. 96) wie auch für eine marin fossilisierte tertiäre Seekuhrippe aus dem Mainzer Becken (Abb. 95). Mit den SEE-Konzentrationsgradienten (Abb. 94b) sind in der tertiären Seekuhrippe aus dem Mainzer Becken nach Abschluss der Frühdiagenese entsprechend auch die SEE-Muster fixiert und während der Spätdiagenese nicht verändert worden (Abb. 95). Damit lassen die in fossilen Skelettresten enthaltenen SEE über ihre Verteilungsmuster potentiell Rückschlüsse auf das diagenetische Fluid zu, in dem sie ihre Frühdiagenese erfahren haben (Wright et al., 1987; Trueman & Benton, 1997; Trueman, 1999). Über die Ce-Anomalie können potentiell Aussagen über das Redoxmilieu des Fluides gemacht werden (Elderfield & Pagett, 1986; German & Elderfield, 1990, Holser, 1997) und die SEE-Muster erlauben Aussagen über die Art des Fluides bzw. die Aquiferbeschaffenheit. Aufgrund ihres hohen Bindungspotentials für SEE stellen biogene Apatite gute Archive für die Charakterisierung von diagenetischen Fluiden und Paläowassermassen dar. Allerdings muss der modifizierende Einfluss der SEE-Fraktionierung beim Einbau in den Apatit berücksichtigt werden. *In vivo* SEE-Konzentrationen und Verteilungsmuster sind bis auf extreme diagenetische Milieus wie in den sibirischen Permafrostsedimenten oder den Asphaltsedimenten der La Brea Tar Pits fossil nicht erhaltungsfähig.

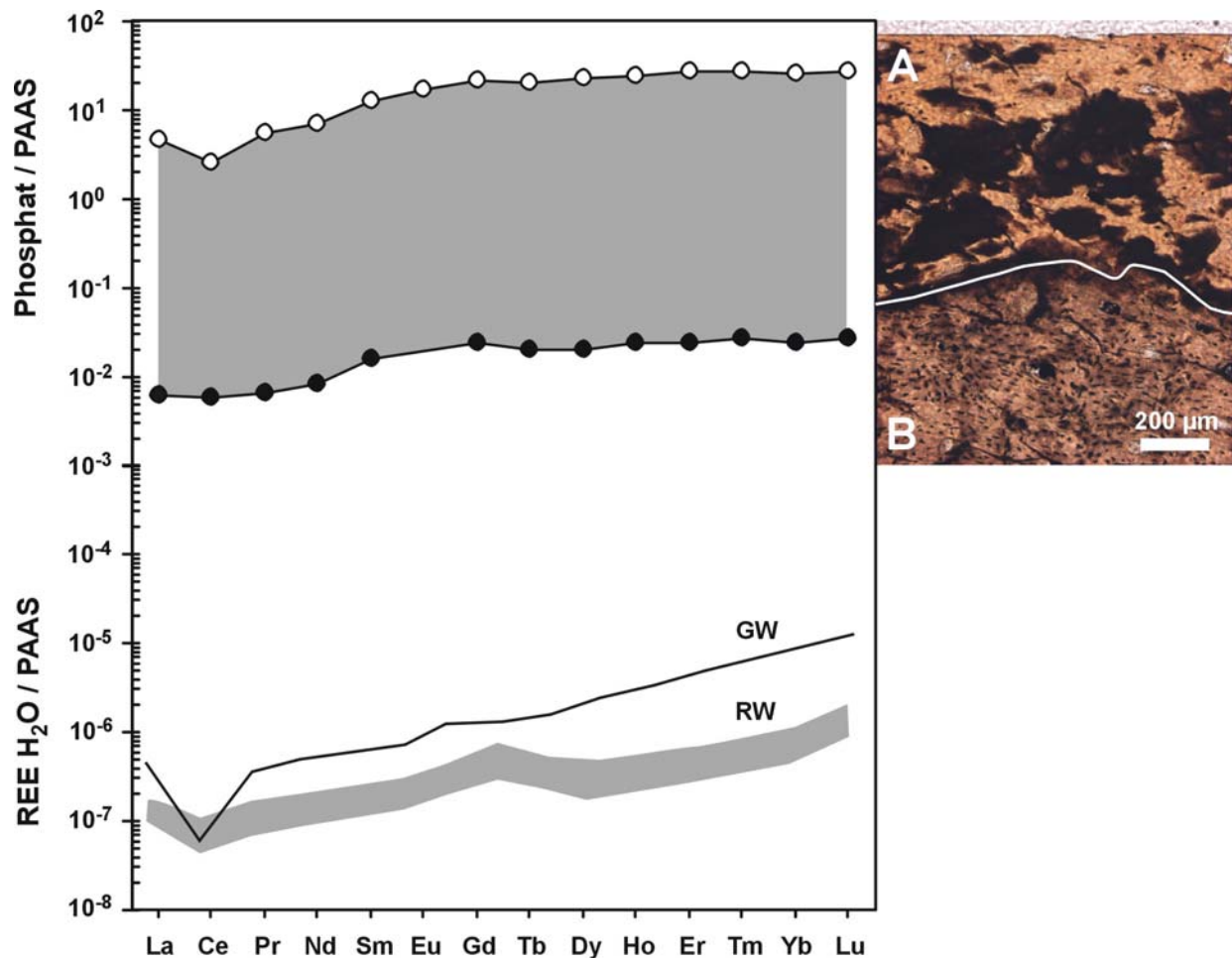


Abb. 96 Tonschiefer bzw. Post Archean Australian Shale (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte im Profil eines spätpleistozänen, zonierten Wollnashornknochens (FK RH RS 1) aus den Rheinschottern. Dünnschliff-Foto: **A** = scharf begrenzter (weiße Linie) Randbereich mit stark reduziertem Kollagengehalt; **B** = noch stark kollagenhaltige Kompakta mit Apatit- bzw. pyritgefüllten Haver'schen Kanälen; **GW** = SEE-Verteilungsmuster einer Grundwasserprobe (Einzugsgebiet des Oberrheins); **RW** = Bereich der SEE-Verteilungsmuster von Rheinwässern, jeweils nach Tricca et al. (1999). Der Knochen zeigt um 5 Größenordnungen höhere SEE-Gehalte als die Wässer. Der Randbereich zeigt zusätzlich eine SEE-Anreicherung um ~3 Größenordnungen und im Gegensatz zur zentralen Kompakta eine negative Ce-Anomalie. Dies deutet auf die Fossilisation in einem Fluid unter oxidierenden Bedingungen hin.

In fossilen Knochen wird durch die rasche postmortale SEE-Aufnahme die geringe *in vivo* im Knochenapatit eingebaute Nd-Konzentration um ein Vielfaches von diagenetisch eingebautem Nd überprägt (Abb. 97). Wenn der Knochen diagenetisch Nd aus dem gleichen geologischen Untergrund/Fluid aufgenommen hat, auf/in dem das Tier zuvor gelebt hat, entspricht die Nd-Isotopie des diagenetischen Nd der des *in vivo* inkorporierten Nd. Nd-Gehalt und -Isotopie zeigen daher in einem Knochenprofil bzw. innerhalb einer Taphozönose keine Korrelation (Abb. 97). Entsprechend hat der Wollnashornknochen aus den Rheinschottern trotz randlich 100-fach höherer Nd-Konzentration als in der Kompakta jeweils im Messfehler die gleiche Nd-Isotopie bzw. den gleichen $\epsilon_{Nd}^{(0)}$ -Wert (Abb. 93). Die Nd-Isotopie fossiler phosphatischer Skelettreste entspricht daher der Nd-Isotopie des frühdiagenetischen Fluides, dem sie ausgesetzt waren. Die Nd-Isotopie kann ebenso wie die SEE-Verteilungsmuster (Trueman & Benton, 1997, Trueman, 1999; Trueman et al., 2002; Patrick et al., 2001) als taphonomischer Tracer die Zuordnung zu bestimmten lithologischen Einheiten und damit zu bestimmten Fossilfundstellen oder Fundhorizonten ermöglichen (Abb. 98). Wenn die Nd-Isotopie der fossilen Skelettreste nicht mit der sedimentären Matrix übereinstimmt, ist das fossile Skelettmaterial nach der Frühdiagenese entweder umgelagert oder die Skelettreste sind vor der Einbettung in einem Fluid mit abweichender Nd-Isotopie fossilisiert worden.

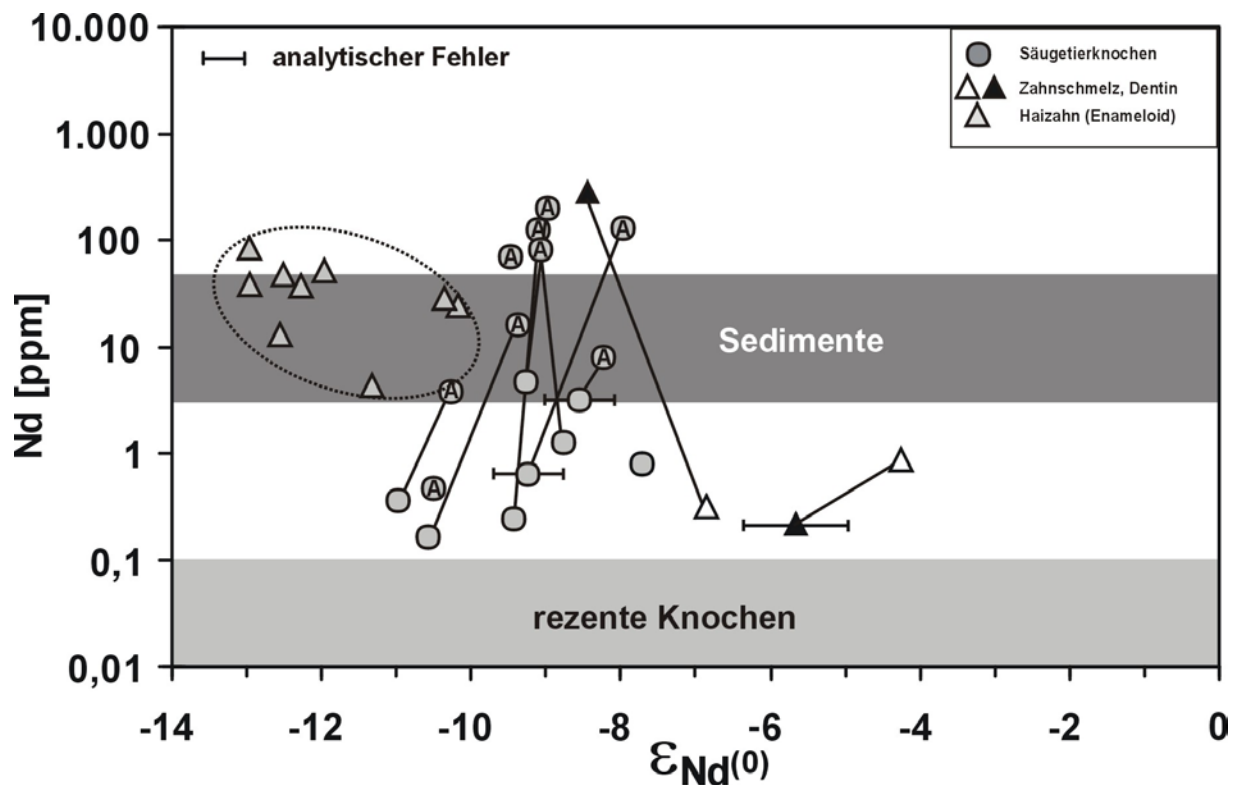


Abb. 97 Profile der Nd-Isotopie und -Konzentration pleistozäner und tertiärer fossiler Knochen, sowie des Enameloids tertiärer Haizähne. A = Knochenrand. Zum Vergleich eingetragen der Konzentrationsbereich rezenter Knochen (hellgraues Band) und der Sedimente der Fundstellen (dunkelgraues Band). Proben gleicher Skelettelemente sind durch Linien verbunden.

Dies ermöglicht die Differenzierung allochthoner von autochthonen Fossilien und das Erkennen durch Aufarbeitung und Umlagerungsprozesse entstandener Taphozönosen (Tütken et al. 2001a, b). An Skelettresten terrestrischer Vertebraten wurden bisher nur die SEE-Konzentrationen und -Verteilungsmuster untersucht, nicht aber die Nd-Isotopie. Da die Nd-Isotopie der des diagenetischen Fluids entspricht, kann sie wie die SEE-Muster auch, als Paläo-Wassermassen-Tracer dienen, im marinen Bereich z. B. zur Bestimmung der Nd-Isotopie des Paläomeerwassers dienen (Stille, 1996; Holser et al., 1997; Martin & Haley, 2000; Dobierelzka et al., 2002). Porenwasser mariner Sedimente sind gegenüber dem Meerwasser 10-50-fach an SEE angereichert, die aus dem Sediment bzw. Nd-Trägerphasen freigesetzt werden, welche die SEE aus dem Meerwasser sorbiert haben (Sholkovitz et al., 1989). Erfolgt postsedimentär aus dem sedimentbeeinflussten Porenwasser eine diagenetische SEE-Aufnahme in die Knochen und Zähne, entspricht die Nd-Isotopie der fossilen Skelettreste der des umgebenden Sediments und kann als taphonomischer Tracer für bestimmte sedimentäre Ablagerungsräume dienen und potentiell die Zuordnung zu bestimmten Fossilfundstellen erlauben (Abb. 98). Die Kombination von Nd- mit Sr-Isotopendaten kann eine weitere Differenzierung zwischen bestimmten Fundstellen mit ähnlicher Nd-Isotopie ermöglichen und erlaubt im marinen Bereich zusätzlich noch eine Sr-stratigraphische Datierung der Proben (Abb. 83).

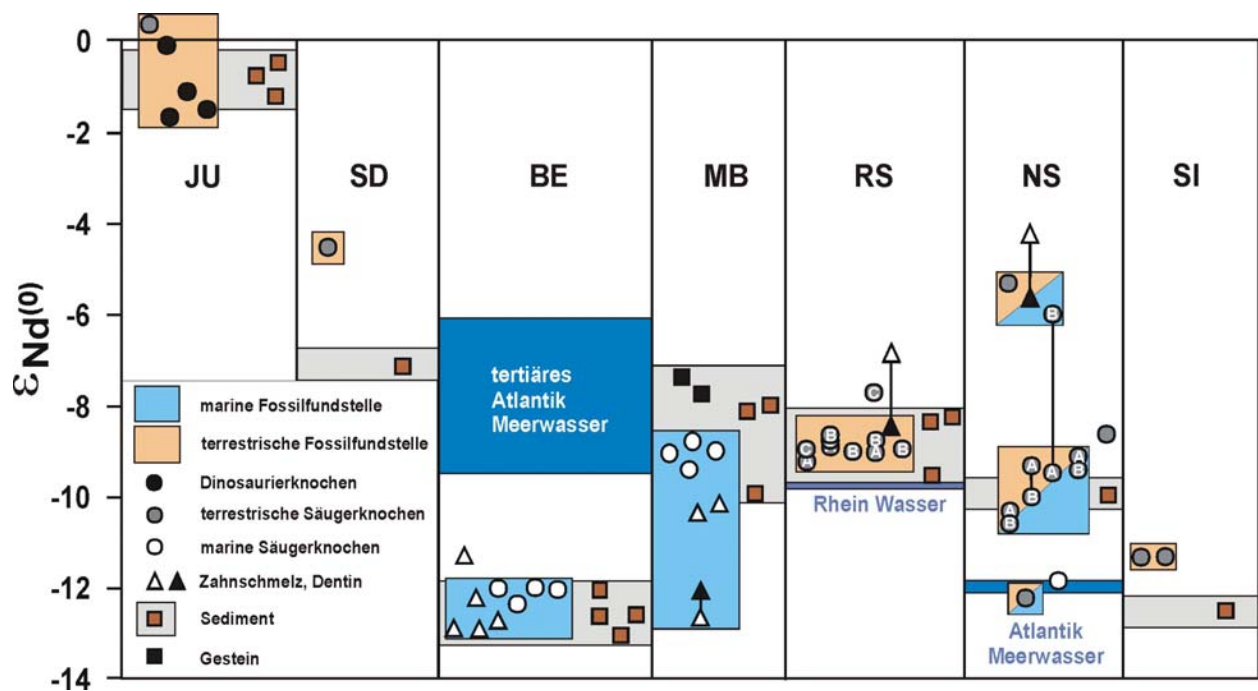


Abb. 98 $\epsilon_{Nd(0)}$ -Werte fossiler Knochen und Zähne sowie der dazugehörigen Sedimente aus verschiedenen terrestrischen und marinen Ablagerungen angeordnet nach abnehmendem stratigraphischen Alter. **JU** = Junggar Becken, China [oberer Dogger], **SD** = White River Formation, South Dakota [Oligozän], **MB** = Mainzer Becken, [Oligozän], **BE** = Belgien [Mio-/Pliozän]; **RS** = Rheinschotter, [Pleistozän], **NS** = Nordsee, [Pleistozän], **SI** = Sibirien, [Pleistozän]. Nd-Isotopie des potentiellen diagenetischen Fluids: tertiäres Meerwasser nach Stille et al. (1996), heutiges Atlantik Meerwasser nach Piepgras & Wasserburg (1979), Rheinwasser nach Tricca et al. (1999). Analytischer Fehler der Nd-Isotopie ($0,3 \epsilon_{Nd}$ -Einheiten) entspricht der Symbolgröße. Die Nd-Isotopie ist als ϵ_{Nd} -Wert nach Jacobsen & Wasserburg (1980) angegeben.

Jurassische Dinosaurierknochen ($\epsilon_{Nd} = -1,7$ bis $+0,4$) aus dem Junggar Becken in China besitzen die gleiche Nd-Isotopie wie die sie umgebenden siltig-sandigen Rotsedimente ($\epsilon_{Nd} = -1,2$ bis $-0,5$) des oberen Doggers (Abb. 98). Die sehr radiogene Nd-Isotopenzusammensetzung der Sedimente liegt vermutlich an der Schüttung von siliziklastischem Detritus von den nördlich großräumig austreichenden mittelvariskischen Ophioliten und den mit ihnen assoziierten subduktionsgebundenen granitoiden Intrusiva des Ost-Junggar-Ophiolitgürtels. Die Dinosaurierknochen wurden bei Schichtflutereignissen in die Rotsedimente eingebettet.

Wenn Knochen und Sediment keine Übereinstimmung in der Nd-Isotopie zeigen, deutet dies darauf hin, dass die Nd-Isotopie des diagenetischen Fluids nicht vom umgebenden Sediment beeinflusst wurde bzw. dass nach der frühdigenetischen Nd-Aufnahme in den Knochen oder Zahn eine Umlagerung stattgefunden hat. Der Zahn ($\epsilon_{Nd(0)} = -4,2$ bis $-5,7$) und der Knochen ($\epsilon_{Nd(0)} = -5,3$) von zwei spätpleistozänen Mammuts aus der Nordsee zeigen eine deutlich höhere Nd-Isotopie im Vergleich zu einem Pferde- und Wollnashornknochen ($\epsilon_{Nd(0)} = -9,1$ bzw. $-9,6$) aus derselben Fundstelle, die nahe am Wert des anhaftenden Sediments ($\epsilon_{Nd(0)} = -10$) liegen. Auch der untersuchte oligozäne *Merycoiodon* Knochen ($\epsilon_{Nd(0)} = -4,5$) aus der terrestrischen White River Formation, USA ist umgelagert worden, da er deutlich von der Nd-Isotopie des umgebenden Sediments ($\epsilon_{Nd(0)} = -7,1$) abweicht (Abb. 98). Die großen Unterschiede ($\Delta\epsilon_{Nd(0)} = 2,1$ bis $4,5$) zwischen den $\epsilon_{Nd(0)}$ -Werten des Enameloids von Haizähnen und den umgebenden sandig-kiesigen Sedimenten des Mainzer Beckens (Abb. 98) zeigen vermutlich eine Umlagerung vom tieferen Becken, wo sie diagenetisch ihr Nd aufgenommen haben, in die küstennahen Strandablagerungen des Oberen Meeressandes. Die Knochen der küstennah lebenden Seekühe liegen näher an dem einbettenden Sediment bzw. zwischen diesem und dem Schleichsand als Beckensediment (Abb. 103).

Zonierte pleistozäne Großsäugerknochen aus den Rheinschottern und der Nordsee zeigen in Profilen innerhalb eines Knochens oft große Nd-Konzentrationsgradienten von $\sim 10^2$ - 10^3 ppm in der Konzentration (Abb. 93, 94a). Trotz dieser großen Nd-Konzentrationsgradienten, ist die Nd-Isotopie in den Knochenprofilen meistens nahezu im Messfehler ($\pm 0,3 \epsilon_{Nd}$ -Einheiten) gleich (Abb. 98). Die Übereinstimmung der Nd-Isotopie trotz großer Konzentrationsunterschiede spricht dafür, dass das *in vivo* und *postmortem* aufgenommenes Nd die gleiche Nd-Isotopenzusammensetzung hatte. Dies trifft zu, wenn die Skelettreste in dem geologischen Untergrund oder Fluid fossil werden, auf/in dem die Tiere gelebt und zu Lebzeiten Nd aufgenommen haben. Da aber auch schon die zentralen Bereiche der Knochenkompakta trotz niedriger Nd-Konzentrationen < 1 ppm im Vergleich zu rezenten Knochen (Kapitel 5.7.2) schon eine 1- bis 10-fache Anreicherung der Nd-Konzentration erfahren haben, bestimmt das diagenetisch eingebaute Nd auch hier zum großen Teil schon die Nd-Isotopie. Wenn doch eine Abweichung $\Delta \epsilon_{Nd} > 0,6$ innerhalb eines Skelettelementes auftritt, wie in den Zahnschmelz-Dentin-Paaren der Mammutzähne bzw. wenigen Knochen (Abb. 98), dann muss das diagenetische Fluid eine andere Nd-Isotopie als das *in vivo* eingebaute Nd gehabt haben. Daraus resultiert in Abhängigkeit von der Nd-Konzentration ein Mischungsgradient zwischen *in vivo* Nd und diagenetischem Nd von außen nach innen.

Generell ist aufgrund der geringen *in vivo* Nd-Gehalte und der extremen postmortalen SEE-Anreicherung eine Erhaltung der primären Nd-Isotopenzusammensetzung in fossilen Skelettresten aufgrund der hohen diagenetisch eingebauten SEE-Konzentrationen (Abb. 90) praktisch nicht möglich, es sei denn das diagenetisch eingebaute Nd hat die gleiche Nd-Isotopie wie das *in vivo* aufgenommene Nd. Dies kann z. B. bei Haizähnen und phosphatischen Skelettresten mariner Vertebraten und Invertebraten wie Brachiopoden und Conodonten der Fall sein, die im Meerwasser gelebt haben und im gleichen Fluid fossilisiert sind und als Paläowassermassentracer fungieren (Staudigel et al., 1985; Dobierelzka et al., 2002; Piccard et al., 2002). Sie können bei genügend langer Exposition zum Meerwasser ihre SEE diagenetisch aus dem Meerwasser aufnehmen, und damit die Nd-Meerwasserisotopie einbauen. Das Enameloid tertiärer Haizähne aus marinen Ablagerungen ist gegenüber rezenten Haizähnen (3 bis 36 ppb, Vennemann et al., 2001) über 10^2 bis 10^3 -fach an Nd angereichert und zeigt Nd-Konzentrationen ähnlich den Sedimenten, in denen sie vorkommen (Abb. 97). Einige Haizähne weisen teilweise eine deutlich andere Nd-Isotopie als die umgebenden Sedimente auf (Abb. 98). In solchen Fällen hat der diagenetische Nd-Einbau aus einem Fluid mit einer nicht-sedimentbeeinflussten Nd-Isotopie stattgefunden und potentiell ist in diesen Proben die Erhaltung einer Nd-Meerwasserisotopenzusammensetzung möglich.

5.7.4 Nd-Isotopie und SEE-Muster fossiler Skelettreste mariner Vertebraten – Paläomeerwasserzusammensetzung oder Diagenesesignal?

Wegen der kurzen Nd-Verweilzeit (~ 300 Jahre; Goldberg, 1963) im Meerwasser im Vergleich zur Durchmischungsdauer der Ozeane (~ 1000 Jahre; Broecker & Peng, 1982) kann die Nd-Isotopie des Meerwassers einzelner Ozeane bzw. Ozeanbecken oder Wassermassen unterschiedlich sein (Piepgras et al., 1979; Piepgras & Wasserburg, 1980; Amakawa et al., 2000). Dies liegt daran, dass die Nd-Isotopie von fluviatilen Wässern durch das Nd der kontinentalen Kruste bzw. den daraus gebildeten klastischen Sedimenten in den jeweiligen Einzugsgebieten der Flüsse beeinflusst wird (Goldstein & Jacobsen, 1987). Der fluviale Nd-Eintrag bestimmt die Nd-Isotopie des Meerwassers und führt je nach geologischem Alter der kontinentalen Kruste zu Variationen der Nd-Isotopie des Meerwassers (Piepgras et al., 1979; Piepgras & Wasserburg, 1980). Die Nd-Isotopie des Meerwassers kann bei engem räumlichen Vorkommen von geologischen Liefergebieten mit großen Nd-Isotopen-Differenzen und der entsprechenden Wasserzirkulation sogar im Entfernungsbereich von 10^2 - 10^3 km Variationen von bis zu $7 \epsilon_{Nd}$ -Einheiten (Erläuterung der ϵ -Notation in Kapitel 5.7.1.2) zeigen (Amakawa et al., 2000).

Um die Erhaltungsfähigkeit der Nd-Isotopenzusammensetzungen des Paläomeerwassers im biogenen Apatit fossiler Wal- und Seekuhknochen sowie Haizähne zu untersuchen, wurden Skelettreste aus küstennahen tertiären marinen Ablagerungen der Fundorte Steendorp (Abb. 99) und Rumst in Belgien, des Mainzer Beckens und Floridas analysiert. Im Gelände wurden dafür jeweils Wal- und Seekuhknochen, Haizähne sowie Sediment- und Gesteinsproben genommen (Kapitel 3.4.3.6 und 3.4.3.7).

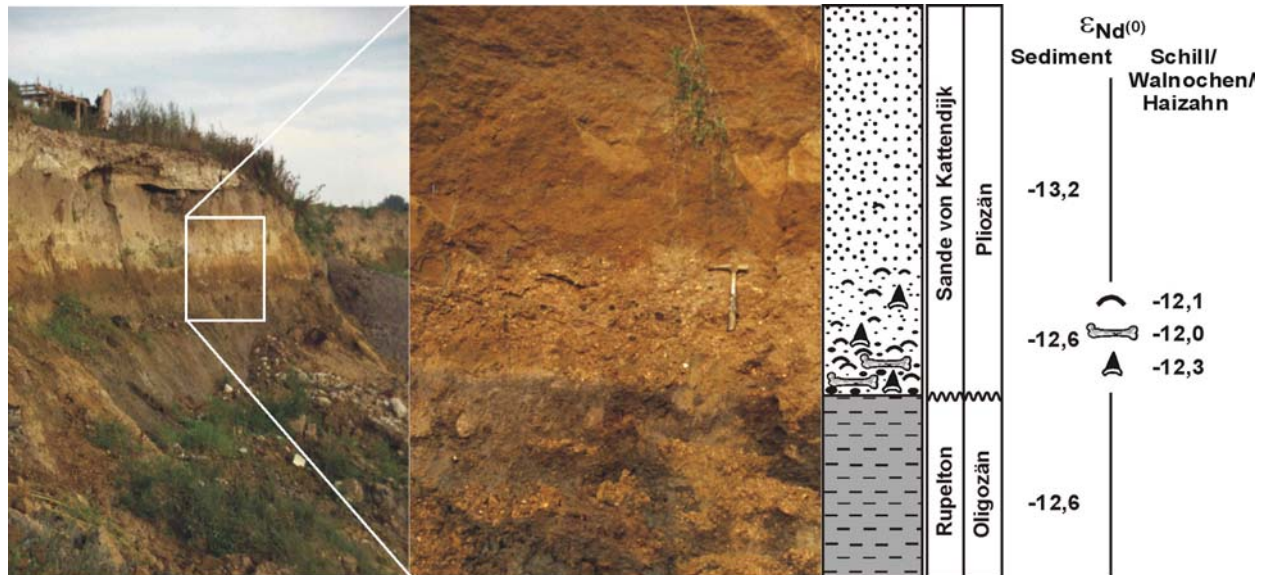


Abb. 99 Nd-Isotopie fossiler Skelettreste (Walknochen, Haizähne, Muschelschalen) und der marinen Sedimente einer Tongrube im Rupeldistrikt, Belgien, der Typ-Region für das Rupel. Übersichtsbild und Detailaufnahme aus einer Aufschlusswand der Tongrube Svenden, NW Steendorp. Schematisches Profil der sedimentären Schichtenabfolge mit dem im Abbau befindlichen unteroligozänen Rupelton an der Basis, einem Hiatus, des pliozänen schill- und knochenführenden transgressiven Konglomerats und den darüber folgenden pliozänen Sanden von Kattendijk. Die Nd-Isotopie ist als $\epsilon_{Nd(0)}$ -Wert nach Jacobsen & Wasserburg (1980) angegeben.

Die Walknochen und Haizähne ($\epsilon_{Nd} = -12,0$ bis $-12,9$; Nd = 3,9 bis 34,6 ppm) aus den Aufschlüssen in Steendorp (Abb. 99) und Rumst, zeigen die gleiche Nd-Isotopie und -Gehalte wie die pliozänen Sedimente ($\epsilon_{Nd} = -12,0$ bis $-13,2$; Nd = 3,5 bis 33,8 ppm). Die fossilen Skelettreste und die Sedimente sowie das Karbonat der Muschelschalen weisen nur eine geringe Variation von einer ϵ_{Nd} -Einheit auf (Messfehler $\pm 0,3$ ϵ_{Nd} -Einheiten). Die Nd-Isotopie der marinen Skelettreste liegt deutlich unter der an marinen Phosphoriten gemessenen Nd-marinen Isotopie für das pliozäne Atlantikmeerwasser ($\epsilon_{Nd} \sim -6$ bis -9) nach Stille et al. (1996) (Abb. 102). Die Nd-Isotopie des pliozänen Meerwassers in diesem Randmeerbereich war damit entweder deutlich weniger radiogen als im offenen Atlantik, oder es hat eine diagenetische Aufnahme von Nd aus dem umgebenden Sediment bzw. Porenfluid stattgefunden.

Wenn die Nd-Isotopie der fossilen Haizähne und Säugerknochen die des pliozänen Meerwassers reflektiert, müsste das Meerwasser des Golfs von Antwerpen lokal eine durch den sedimentären Eintrag ($\epsilon_{Nd} \sim -12$) bestimmte Nd-Isotopie gehabt und sich durch geringen Wasseraustausch ($H_2O_{\text{Mischungszeit}} > Nd_{\text{Verweilzeit}}$) nicht gut mit dem offenen Atlantik vermischt haben. Dies ist prinzipiell möglich, da der SEE-Eintrag in die Ozeane v.a. durch die Krustenerosion von den Kontinenten her erfolgt (Piepgras & Wasserburg, 1980) und die Nd-Isotopie von Flusswasser der ihrer Suspensionsfracht entspricht (Goldstein & Jacobsen, 1987). Vor Mündungen großer Flüsse wie dem Amazonas oder Kongo, die alte Krustengesteine archaischer Kratone entwässern, finden sich im Meerwasser besonders unradiogene Nd-Isotopenwerte (niedrige ϵ_{Nd} -Werte), während sich im Bereich aktiver vulkanischer Inselbögen, wie im indonesischen Archipel, sehr radiogene Meerwasser-Nd-Isotopenverhältnisse (niedrige ϵ_{Nd} -Werte) finden (Abb. 87; Amakawa et al., 2000)

Wenn die Nd-Isotopie ($\epsilon_{Nd} \sim -12$) der fossilen Skelettreste der des Meerwassers entspräche, dann müsste die frühdiagenetische Nd- bzw. SEE-Aufnahme aus dem Meerwasser erfolgt sein. Das SEE-Verteilungsmuster sollte dann ebenfalls dem des Meerwassers entsprechen und eine deutlich negative Ce-Anomalie zeigen. Aber weder die fossilen Walknochen noch die Haizähne aus Rumst und Steendorp zeigen solche meerwasserähnlichen SEE Muster oder eine negative Ce-Anomalie (Abb. 100e). Vielmehr sind die SEE-Muster flach und zeigen eine SEE-Verteilung, die dem einbettenden Sedimenten entspricht (Abb. 100c). Die Ablagerungsbedingungen und die gute Übereinstimmung der Nd-Isotopie von den Skelettresten und Sedimenten (Abb. 99), sprechen gegen einen Nd-Einbau aus dem Meerwasser und für eine frühdiagenetische Aufnahme des Nd aus dem sedimentbeeinflussten Porenfluid. Die Knochen und Zähne aus Rumst und Steendorp liegen ~ 3 ϵ_{Nd} -Einheiten unter der zeitgleichen Meerwasserkurve (Abb. 102) und damit genau in der Spannbreite der einbettenden, bzw. unter- und überlagernden Sedimente und bestätigen damit die SEE-Aufnahme aus dem Sediment. Die Skelettreste stammen alle aus einer etwa 30 cm mächtigen, schillführenden Konglomeratlage (Abb. 99). Diese wurde während eines transgressiven Aufarbeitungsereignisses im Rahmen des eustatischen Meeresspiegelanstiegs im unteren Pliozän (Haq et al., 1987) abgelagert und nachfolgend von schnell geschütteten marinen Sanden überlagert. Der weite zeitliche Streu der Funde aus Steendorp und Rumst (Abb. 11) liegt daran, das in dem transgressiven pliozänen Basiskonglomerat bzw. Bonebed auch ältere, aufgearbeitete miozäne Knochen und Haizähne mit abgelagert sind, wie Sr-stratigraphische Untersuchungen zeigen (Abb. 83). Durch die schnelle Einbettung bei der Transgression im Pliozän hat keine längere Meerwasser-Exposition der Knochen und Zähne stattgefunden und es bestand nicht die Möglichkeit einer längerfristigen diagenetischen Nd-Aufnahme aus dem Meerwasser. Das Nd wurde daher überwiegend postsedimentär aus dem sedimentbeeinflussten Porenfluid aufgenommen. Dies erklärt die gute Übereinstimmung sowohl zwischen der Nd-Isotopie als auch zwischen den SEE-Mustern der fossilen Skelettreste und denen der Sedimente.

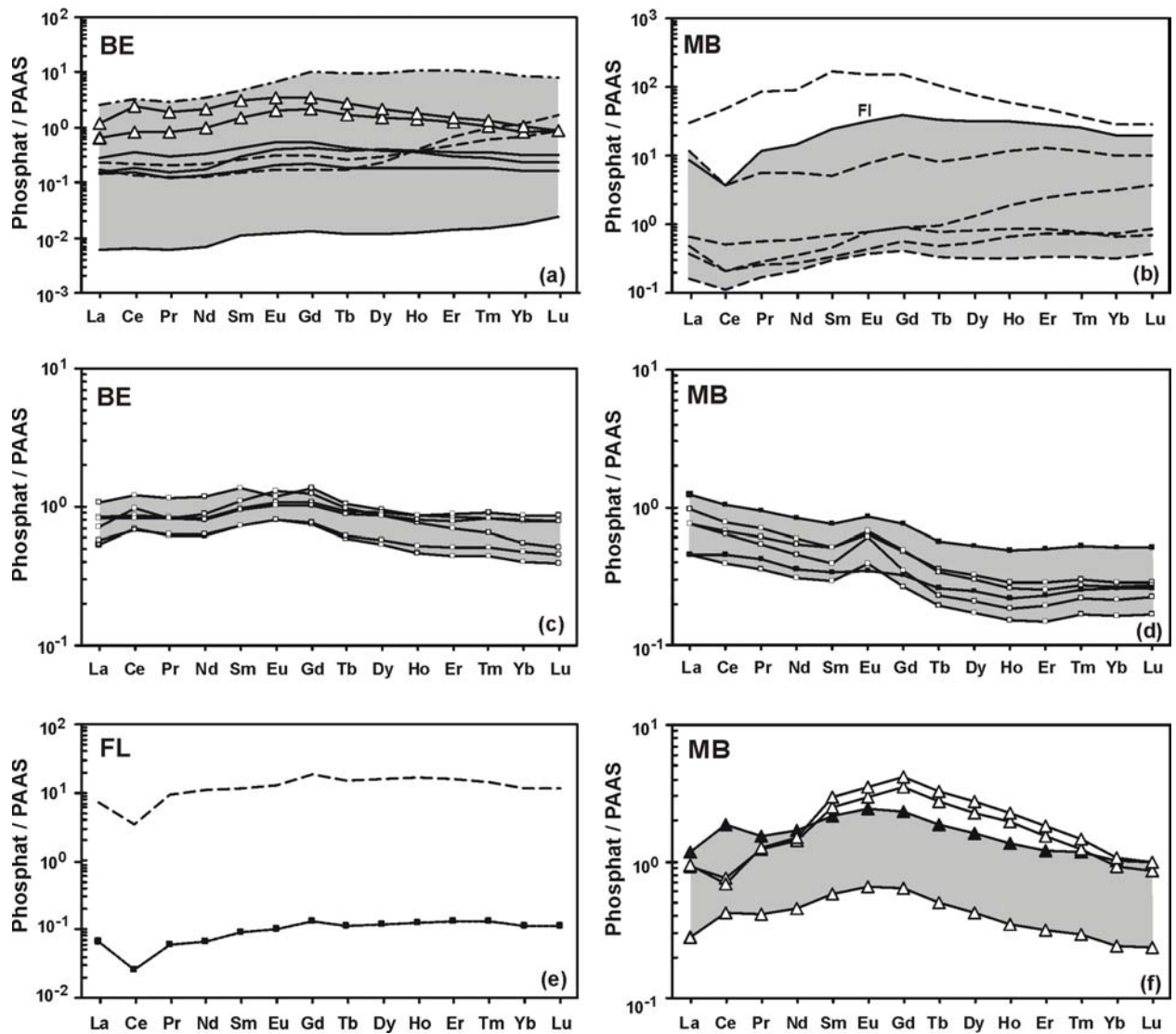


Abb. 100 (a-f) Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte von Wal- und Seekuhknochen, Haizähnen sowie Sedimenten und Gesteinen aus verschiedenen tertiären marinen Ablagerungen. **MB** = Mainzer Becken, **BE** = Steendorp und Rumst (Belgien), **FL** = eozäner Ocalalla Kalkstein, Florida. Δ = Haizahn: Enameloid \blacktriangle = Haizahn: Dentin, \blacksquare = Walknochen, $\bullet\bullet\bullet$ = Seekuhknochen., \blacksquare = Haiwirbel, **FI** = Fischknochen, \blacksquare = Gestein, \square = Sediment.

Am besten erhaltungsfähig sind Meerwasser-SEE-Muster biogener Skelettapatite in marinen Karbonatgesteinen ohne detritischen sedimentären Eintrag (Picard et al., 2002). Dies zeigt auch das SEE-Muster einer fossilen Seekuhrippe aus dem eozänen Ocalalla Kalkstein der Karbonatplattform Floridas. Das Muster zeigt eine markante negative Ce-Anomalie und einen Verlauf des SEE-Musters wie rezentes Meerwasser (Abb. 101e). Die marinen tertiären Ablagerungen auf der Karbonatplattform der Halbinsel Florida weisen aufgrund fehlender benachbarter Kontinentareale nur geringe siliziklastische Sedimentschüttung auf und sind z. T. durch Aufarbeitung/Umlagerung der anstehenden carbonatreichen Gesteine und Sedimente gebildet worden (Kapitel 3.4.3.1). Deshalb haben die Seekuhrippen der tertiären marinen Ablagerungen Floridas ihr Sr und Nd v.a. aus dem Meerwasser eingebaut und liegen sowohl gut auf der Evolutionskurve der Sr-Meerwasserisotopie (Abb. 83) als auch der Nd-Meerwasserisotopie für den Atlantik (Abb. 102). Generell zeigen entsprechend auch die meisten SEE-Muster der Skelettreste aus den marinen tertiären Ablagerungen Floridas zwei Charakteristika, die auf einen SEE-Einbau aus dem Meerwasser hindeuten: (1) eine negative Ce-Anomalie und (2) eine Anreicherung der schweren SEE (Abb. 101a-e, Zum Vergleich rezentes Meerwasser SEE-Muster: Abb. 101e).

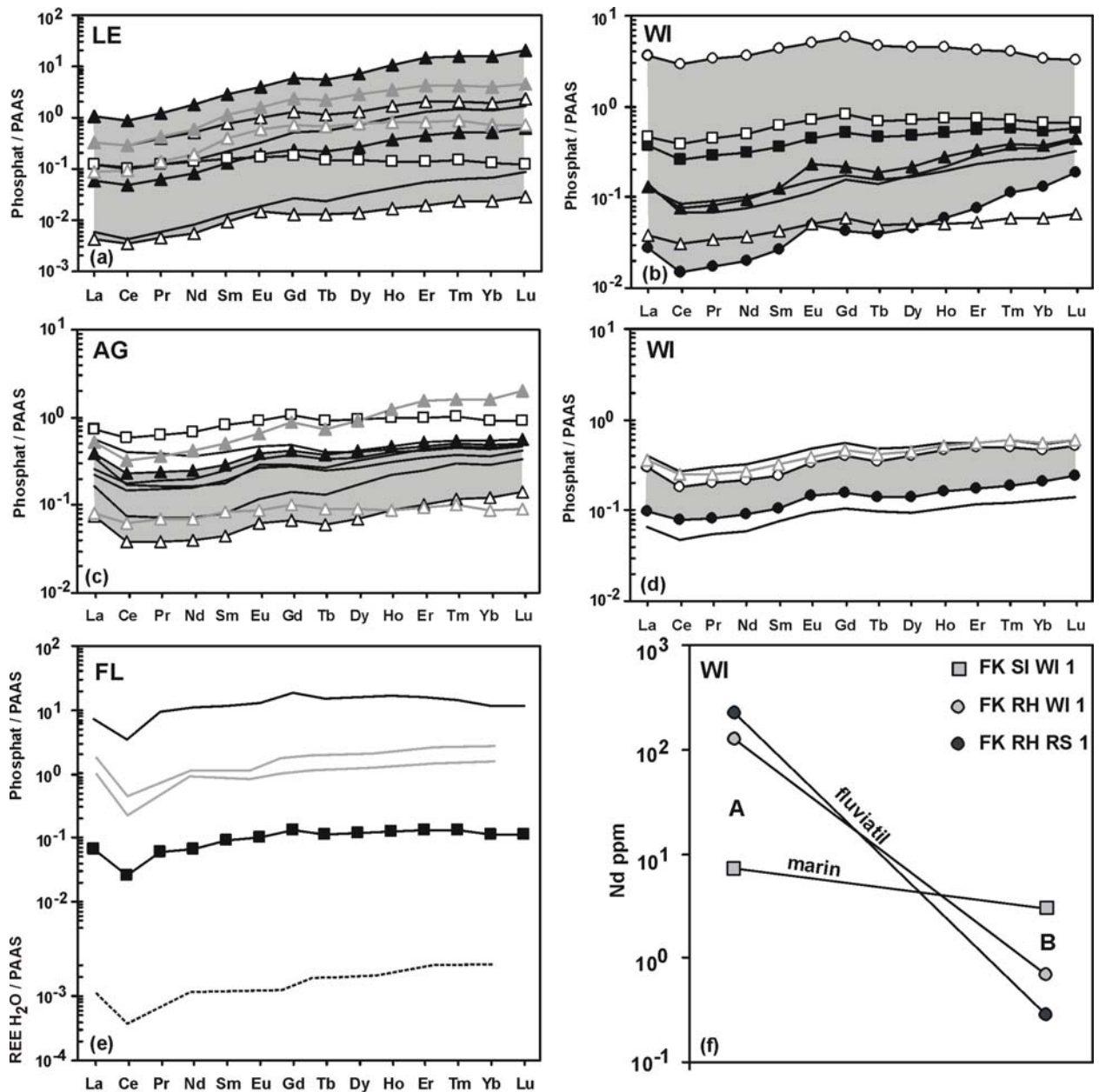


Abb. 101 Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte von Knochen und Zähnen terrestrischer und mariner Wirbeltiere aus quartären und tertiären marinen Ablagerungen Floridas. **(a)**: Frühpleistozäne Skelettreste terrestrischer und mariner Fauna aus den Leisey Shell Pits (LE), Knochen (—), Zahnschmelz (Δ), Dentin (\blacktriangle), Enameloid Haizahn (\triangle), Dentin Haizahn (\blacktriangle), Sediment (\square), \blacksquare = Konzentrationsgradient in einem Skelettelement. **(b)** Pliozäne Skelettreste terrestrischer Wirbeltierfauna aus Widden Creek (WI). Gleiche Symbole wie in (a), Phosphoritkonkretion (\blacksquare). **(c)** Miozäne Skelettreste terrestrischer und mariner Fauna aus der Fundstelle Agricola Road (AG). Symbole wie in (a). **(d)** Pliozäne Skelettreste mariner Wirbeltierfauna aus Widden Creek (WI). Gleiche Symbole wie in (a). **(e)** Seekuhrippe (—) aus dem eozänen Ocalalla Kalkstein (\blacksquare) Floridas (FL). Zum Vergleich eingetragen sind die SEE-Verteilungsmuster fossiler tertiärer Fischzähne (—) nach Grandjean et al. (1988) und das SEE-Muster von heutigem Nordatlantik Meerwasser (---) (Mittelwert 600-2500 m Wassertiefe, nach Elderfield & Greaves (1982) multipliziert mit dem Faktor 10^5). **(f)** Nd-Konzentration außen (A) und innen (B) in der Kompakta eines Rhinocerosknochens und eines Seekuhknochens aus den marinen Sedimenten von Widden Creek im Vergleich zu einem pleistozänen Wollnashornknochen aus den fluviatilen Ablagerungen der Rheinschotter.

Weiterhin tritt eine leichte Anreicherung an mittleren SEE auf, die vermutlich auf die Fraktionierung beim SEE-Einbau in den Apatit zurückzuführen ist (Reynard et al., 1999). Die SEE-Muster der Skelettreste aus den Fundstellen Widden Creek und Agricola Road der miozänen Bone Valley Formation des Florida Phosphat Distrikts zeigen sehr ähnliche Verläufe (Abb. 101b-d), die auch gut mit den SEE-Mustern der jeweiligen Sedimente bzw. der enthaltenen Phosphoritanteile übereinstimmen. Auch zwischen den SEE-Mustern der

Skelettreste terrestrischer und mariner Vertebraten aus dieser Taphozönose bestehen kaum Unterschiede (Abb. 101b, d). Allerdings zeigen einige SEE-Muster der terrestrischen Skelettreste eine stärkere Anreicherung an schweren SEE (Abb. 101b). Der Rhinozerosknochen hat vermutlich die SEE im Süßwassermilieu mit höherer SEE-Konzentration im Vergleich zum Meerwasser aufgenommen, wie der deutlich flachere Nd-Konzentrationsgradient der marin fossilisierten Seekuh aus den gleichen Ablagerungen zeigt. Außerdem ist der Nd-Konzentrationsgradient des pliozänen Rhinozerosknochens nahezu identisch mit dem eines pleistozänen Wollnashornknochens aus den fluviatilen Rheinschottern (Abb. 101f). Der Rhinozerosknochen scheint daher nach Abschluss der Frühdiagenese im fluviatilen Milieu in die marinen Sedimente der Bone Valley Formation umgelagert worden zu sein und keine weitere spätdiagenetische SEE-Aufnahme erfahren zu haben, wie die Erhaltung des Nd-Konzentrationsgradienten zeigt (Abb. 101f).

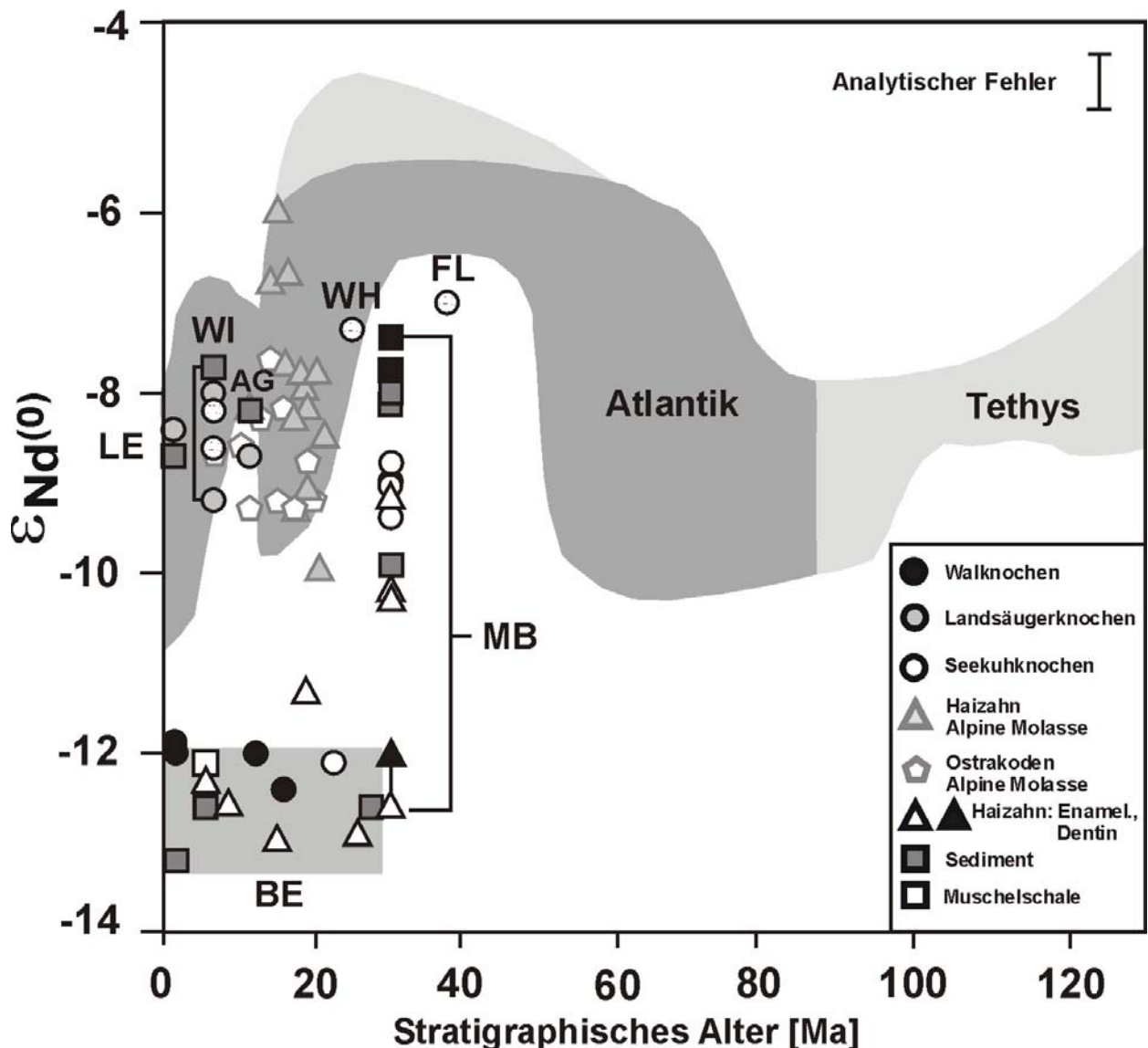


Abb. 102 Nd-Isotopie fossiler Knochen und Zähne aus neogenen marinen Ablagerungen aufgetragen gegen das stratigraphische Alter in Relation zu der Nd-Isotopie des Atlantik- und Tethysmeerwassers gemessen an marinen Phosphoriten, verändert nach Stille et al. (1996). MB = Mainzer Becken, BE = Steendorp und Rumst (Belgien), FL = Florida. Paläogeographische Karte der Tethys verändert nach Rögl (1998). Nd-Isotopie der Ostracodenschalen und Haizähne aus der alpinen Molasse nach (Vennemann & Janz, unveröffentlichte Daten). Die Nd-Isotopie ist als $\epsilon_{Nd(0)}$ -Wert nach Jacobsen & Wasserburg (1980) angegeben.

Die Nd-Isotopie der Seekuhrippen und Haizähne des Mainzer Beckens streut über einen weiten Bereich ($\epsilon_{Nd} = -8,6$ bis $-12,5$). Dies zeigt große Unterschiede der Nd-Isotopenzusammensetzung ($\Delta\epsilon_{Nd} \sim 4$) des Paläomeerwassers im Mainzer Becken und/oder der diagenetischen Fluide an. Die ϵ_{Nd} -Werte liegen zwischen denen der oligozänen Nd-Meerwasserkurve und denen der Skelettreste aus Steendorp und Rumst (Abb. 102). Die ϵ_{Nd} -Werte sind aber allesamt niedriger als die der anstehenden Rhyolithgesteine im Mainzer Becken ($\epsilon_{Nd} = -7,4$ bis $-7,7$) und die der daraus hervorgegangenen Küstensedimente ($\epsilon_{Nd} \sim -8$) des oberen Meeressandes bzw. der Alzey Formation, in denen die Skelettreste gefunden wurden (Abb. 100c). Die Haizähne zeigen eine größere Variationsbreite der Nd-Isotopie ($\Delta\epsilon_{Nd} \sim 3,3$) als die Seekühe ($\Delta\epsilon_{Nd} \sim 0,8$), was auf unterschiedliche taphonomische Bedingungen bzw. diagenetische Fluide zurückzuführen ist. Die Seekuhrippen ($\epsilon_{Nd} = -8,6$ bis $-9,2$) aus den vier unterschiedlichen Aufschlüssen (Abb. 103a) liegen alle zwischen den ϵ_{Nd} -Werten des oberen Meeressandes ($\epsilon_{Nd} = -7,4$ bis $-7,7$), den Sedimenten der Küstenfazies, und dem Schleichsand ($\epsilon_{Nd} = -9,9$) sowie dem Sediment der Beckenfazies (Abb. 103c). Die großen Rippenknochen der küstennah lebenden Seekühe haben vermutlich nur eine geringe Umlagerung erfahren und sind im Flachwasser des Küstenbereichs fossilisiert. Dies wird durch Funde teilarthikulierter Seekuhskelette in den Sedimenten des Oberen Meeressandes bestätigt (Schindler, mündl. Mitt. 2001). Die Sr-Isotopie der im Küstenbereich fossilisierten Seekuhrippen ist durch radiogenes Sr aus den aufgearbeiteten Rhyolithgestein und/oder küstennah austretendem Mineralwässern diagenetisch alteriert worden und liegen deutlich über der Kurve der Sr-Meerwasserisotopie (Abb. 83).

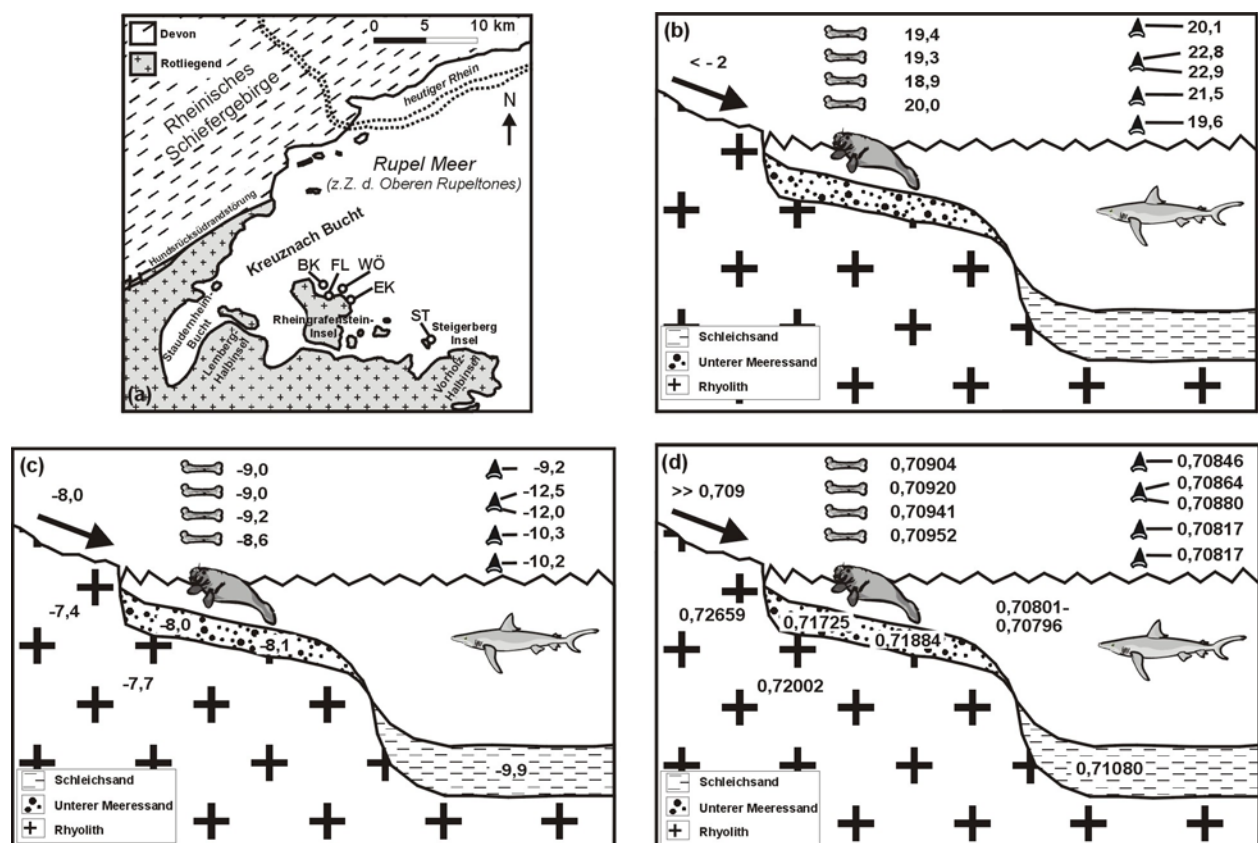


Abb. 103 (a) Tektonische Übersichtskarte des Mainzer Beckens modifiziert nach Pross (1997), Paläogeographische Karte der Küstenlinie des Rupelmeeres im Bereich der Kreuznach Bucht zur Zeit des unteren Oligozäns verändert nach Kuhn (1999) (b-d) O-, Nd- und Sr-Isotopie fossiler Seekuhrippen und Haizähne aus den Küstenablagerungen des Oberen Meeressandes bzw. Sr- und Nd-Isotopie des anstehenden Rhyolithgesteins, Oberen Meeressandes (Küstensediment) und des Schleichsandes (Beckensediment). Die marinen fossilen Skelettreste und Sediment- bzw. Gesteinsproben stammen aus vier engbenachbarten Aufschlüssen im Oberen Meeressand des Mainzer Beckens: **WÖ** = Wöllstein, **EK** = Eckelsheim, **BK** = Bad Kreuznach, **FL** = Freilaubersheim. Der Pfeil kennzeichnet schematisch den lokalen Süßwasserzufluss ins Mainzer Becken mit der geschätzten jeweiligen Isotopenzusammensetzung.

Die Zähne der Haie zeigen diversere taphonomische bzw. diagenetische Milieubedingungen an, die vermutlich die größere Variabilität der Habitate vom küstennahen Flachwasser bis zum offenermarinen Beckenbereich widerspiegeln. Die unterschiedlichen Habitate/Wassertiefen, in denen die Haie gelebt haben, werden von den unterschiedlichen $\delta^{18}\text{Op}$ -Werten (19,6 bis 22,8‰) angezeigt (Abb. 102b), die Wassertemperaturen von 8 bis 22°C ergeben (Kapitel 5.5.5). Für das Enameloid zweier *Odontaspis* Haizähne mit noch erhaltener Sr-Meerwasserisotopenzusammensetzung ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70817$) und einer Nd-Isotopie ($\epsilon_{\text{Nd}} \sim -10,2$) ähnlich der des Schleichsands ($\epsilon_{\text{Nd}} \sim -9,9$) kann eine Fossilisation und diagenetische Nd-Aufnahme im Beckenbereich postuliert werden (Abb. 103c, d). Dort haben die Haizähne bei geringeren Sedimentationsraten eine längere Meerwasserexposition erfahren und sind anschließend in den Oberen Meeressand umgelagert worden. Das Enameloid eines *Isurus* Haizahns zeigt hingegen eine vom Meerwasser abweichende Sr-Isotopie ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708458$) und eine höhere Nd-Isotopie ($\epsilon_{\text{Nd}} \sim -9,2$), was auf eine Ablagerung und Fossilisation im Bereich des Oberen Meeressandes mit hohen Sr- und Nd-Isotopenverhältnissen hindeutet. Diese Hypothese wird auch von den niedrigen $\delta^{18}\text{Op}$ -Werten von 19,6 bzw. 21,5‰ des Enameloids der beiden *Odontaspis* Zähne (Abb. 103b) unterstützt, die eine Wassertemperatur von 22°C bzw. 14°C ergeben, wie sie für flachere, küstennahe Wasserbereiche zu erwarten sind.

Im Gegensatz dazu zeigt ein Zahn (FZ HAI MB 2) der Haispezies *Isurus* im Enameloid ($\epsilon_{\text{Nd}} = -12$) bzw. Dentin ($\epsilon_{\text{Nd}} = -12,5$) deutlich niedrigere ϵ_{Nd} -Werte. Dieser Zahn ist damit weder im oberen Meeressand ($\epsilon_{\text{Nd}} = -8$) noch im Schleichsand ($\epsilon_{\text{Nd}} = -9,9$) fossilisiert (Abb. 102c), sondern er muss *postmortal* die SEE in einem diagenetischen Fluid mit $\epsilon_{\text{Nd}} < -12$ aufgenommen haben, ähnlich den marinen Wirbeltierresten aus Steendorp und Rumst (Abb. 102). Auch das SEE-Muster des *Isurus* Zahns mit einer positiven Ce-Anomalie und geringerer Anreicherung mittlerer SEE (Abb. 100f) weicht von den beiden *Odontaspis* Enameloidproben ab, die jeweils eine für oxidierendes Wasser/Meerwasser typische negative Ce-Anomalie zeigen. Dieser Haizahn weist auch eine deutlich von den anderen abweichende Sr- und O-Isotopie auf (Abb. 103b, d). Dies spricht für eine Diagenese in einer kühltemperierten, reduzierenden (positive Ce-Anomalie) Wassermasse bzw. einem Sediment mit anderer Nd-Isotopenzusammensetzung als die restlichen Haizähne. Die Sr-Isotopie vom Enameloid bzw. Dentin (Abb. 103d) weicht deutlich von der zu erwartenden Sr-Meerwasserisotopie für den Zeitraum des unteren Oligozäns ab und zeigt eine diagenetische Aufnahme von radiogenem Sr an (Kapitel 5.6.3.1; Abb. 83). Nach der Diagenese und SEE-Aufnahme in den Apatit muss daher eine Umlagerung dieses Zahns in den Oberen Meeressand stattgefunden haben, vermutlich durch Sturmereignisse, durch die kiesige Lagen im Oberen Meeressand abgelagert wurden.

5.7.5 SEE-Gehalte und -Verteilungsmuster in Skelettresten terrestrischer Wirbeltiere

Um den diagenetischen SEE-Einbau in Knochen, Dentin und Zahnschmelz unter den gleichen Milieubedingungen zu untersuchen, wurden die SEE-Konzentrationen der drei unterschiedlichen Gewebe von verschiedenen Individuen untersucht (Abb. 104). Es wurden die SEE-Konzentrationen der verschiedenen Hartgewebe jeweils eines pleistozänen Pferdes, Mammuts und Riesenhirsches aus der Nordsee bzw. den Rheinschottern sowie eines rezenten Pferdes analysiert.

Unerwarteterweise zeigen sich schon zwischen den Skelettelementen des rezenten Pferdes Unterschiede im SEE-Gehalt der einzelnen Gewebe, wobei v.a. das Dentin gegenüber Knochen und Zahnschmelz niedrigere SEE-Gehalte aufweist und der Zahnschmelz etwas höhere Konzentrationen als der Knochen, wofür es keine offensichtliche Erklärung gibt. Für die verschiedenen pleistozänen Skelettreste zeigt sich erwartungsgemäß eine deutliche Erhöhung der SEE-Gehalte um den Faktor 10^1 bis 10^3 gegenüber rezenten Knochen (Abb. 104). Allerdings zeigen die einzelnen Hartgewebe hierbei überraschenderweise keine einheitliche Tendenz in der diagenetischen Zunahme der SEE-Konzentration (Abb. 104). In den meisten Fällen sind das

Dentin und/oder der diagenetisch am stärksten beeinflusste Randbereich der Knochen deutlich an SEE gegenüber dem Zahnschmelz angereichert. Der Zahnschmelz weist artübergreifend (bis auf die Probe eines Riesenhirsches) niedrige SEE-Konzentrationen von 2 bis 5 ppm (Abb. 104) auf. Interessanterweise liegen im Zahnschmelz der pleistozänen Großsäuger oft die SEE-Konzentrationen höher als im Knochen (kollagenhaltige Kompakta). Dies scheint auch schon primär so zu sein, wie der rezente Pferde Zahn zeigt. Allerdings hat in den pleistozänen Skelettresten schon eine SEE-Anreicherung um den Faktor 10 bis 50 stattgefunden und dabei scheint Zahnschmelz mehr SEE als Knochen aufzunehmen. Das ist aufgrund der höheren diagenetischen Resistenz von Zahnschmelz gegenüber Knochen a priori nicht zu erwarten, sondern sollte umgekehrt sein, wie es für die Sr-Konzentration an denselben Proben auch zu beobachten ist (Abb. 80). Das aber trotzdem oft der Zahnschmelz gegenüber der zentralen Kompakta und in zwei Fällen auch gegenüber Dentin höhere SEE-Konzentrationen zeigt, ist möglicherweise durch die externe Exposition des Schmelzes zum diagenetischen Fluid bedingt. Zahnschmelz von Säugetieren ist meistens nur wenige mm dick (TAFEL VII) und oft als schützende Krone über dem Dentin ausgebildet. Dies kann in einigen Fällen die Einkapselung des aufgrund seiner histologischen Internstruktur diagenetisch anfälligen Dentins (Kapitel 2.3.1) bewirken und für die geringeren SEE-Konzentrationen im Dentin verantwortlich sein. Ähnliches gilt für die zentrale Kompakta von Knochen, auch hier liegen mehrere mm bis cm Knochengewebe mit geringer Diffusivität schützend zwischen der dem Sediment bzw. Fluid exponierten Knochenoberfläche, die entsprechend die höchsten SEE-Gehalte aufweist (Abb. 104). Auch können unterschiedliche Anteile an SEE-haltigen, sekundären Mineralphasen v.a. Eisenhydroxide, wie sie in Knochen und Zähnen (Kohn et al., 1999) nachgewiesen sind, eine Rolle für die Variabilität der SEE-Gehalte spielen.

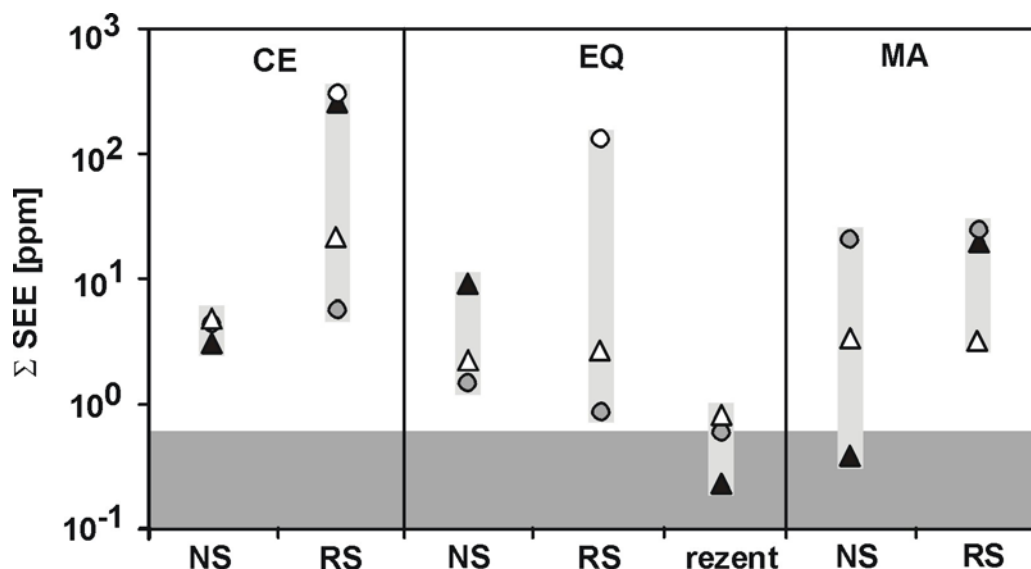


Abb. 104 SEE-Gehalt in fossilen spätpleistozänen Skelettresten von Riesenhirsch (CE), Pferd (EQ) und Mammut (MA) aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS) im Vergleich zu einem rezenten Pferd. Die Proben von Knochen (●), Zahnschmelz (Δ) und Dentin (▲) stammen jeweils von einem Individuum außer für das Mammut aus der Nordsee. ■ = Variationsbreite des SEE Gehalts rezenter Säugetierknochen (n = 8).

Bei der diagenetischen SEE-Aufnahme spielt aber neben der Knochenhistologie und der Exposition zu einem diagenetischen Fluid auch die SEE-Konzentration des Fluids eine wichtige Rolle. Fluvial in den Rheinschottern fossilisierte pleistozäne Skelettreste zeigen höhere SEE-Konzentrationen als Skelettreste der gleichen Art aus der Nordsee (Abb. 105a-d), da Flusswasser im Mittel ~15-fach höhere SEE-Gehalte als Süßwasser hat (Abb. 111). Aber auch taphonomische Gründe wie die Geschwindigkeit der Einbettung, Sedimentkorngröße und damit die Menge der Wasserzirkulation könnten für die erhöhten SEE-Konzentrationen verantwortlich sein. Trotz der

Konzentrationsunterschiede sind die SEE-Muster von Dentin, Zahnschmelz und Knochen aber innerhalb eines Individuums wie auch innerhalb der Taphozönose sehr ähnlich (Abb. 105a-d). Sowohl die Rheinschotterproben wie auch die Nordseeproben zeigen ähnliche SEE-Muster mit einer Abreicherung an den leichten SEE, was möglicherweise auf karbonathaltige Grundwässer hindeutet, in denen durch Carbonatkomplexbildung die leichten SEE abgereichert wurden (Huismann, schriftl. Mitt. 2003). Dies trifft auf die Rheinschotter zu die aufgrund der Sedimentherkunft aus dem alpinen Raum größere Karbonatanteile enthalten (Kapitel 3.4.2.2). Für die Skelettreste aus der Nordsee kann dies nicht eindeutig gesagt werden, da hier eine genaue Zuordnung zu den Sedimenten nicht gegeben ist. Die SEE-Muster der Knochen aus der Nordsee weisen aber durchaus ähnliche SEE-Muster wie rezente, oberflächennahe Grundwässer in den Niederlanden auf (Huismann et al., 2002), die ebenfalls eine Abreicherung an den leichten SEE und eine geringe Anreicherung der schweren SEE zeigen. Dies und die Ähnlichkeit zwischen den SEE-Mustern der im rheinnahen Grundwasser fossilisierten Knochen aus den Rheinschottern und denen aus der Nordsee (Abb. 106c, d) spricht dafür, dass auch die Skelettreste aus der Nordsee ihre SEE aus Grund/Flusswasser aufgenommen haben.

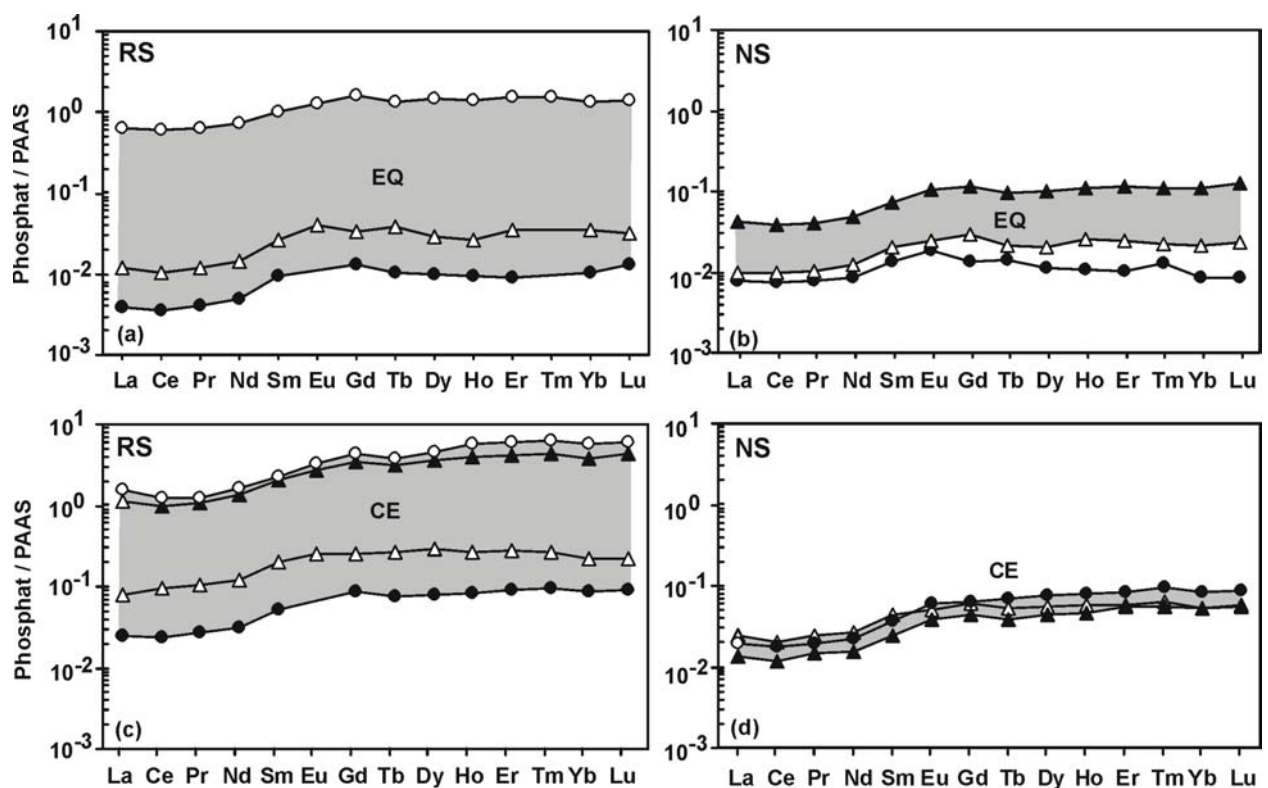


Abb. 105 (a-d) Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte fossiler Knochen und Zähne aus der Mandibel jeweils eines Individuums von Pferd (EQ) und Riesenhirsch (CE) aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS). Zahnschmelz (Δ), Dentin (\blacktriangle), Knochen außen (\circ), Knochen innen (\bullet), SEE-Konzentrationsgradient zwischen den Skelettphasen eines Individuums (\blacksquare).

Die Meerwassereexposition infolge der Flandrischen Transgression im Holozän, hat demnach keine modifizierenden Auswirkungen auf die aus dem Grundwasser eingebauten SEE-Muster gehabt. Anderenfalls hätte es zu einer intensiveren Anreicherung an schweren SEE führen müssen, da das Meerwasser relativ an schweren SEE angereichert ist (Abb. 101e). Dies wird auch durch die Sr-Isotopie im Randbereich einiger der Knochen aus der Nordsee bestätigt, die ebenfalls nicht in Richtung der Sr-Isotopie des Meerwasser verändert wurde (Kapitel 5.6.2). Die Ähnlichkeit der SEE-Muster von den Proben aus der zentralen, kollagenhaltigen Kompakta, die noch am ehesten die *in vivo* SEE-Zusammensetzung widerspiegeln, und dem äußeren Rand trotz fast 10^3 -facher Anreicherung (Abb. 106d), zeigen einen diagenetischen Einbau der SEE aus einem Süßwasserfluid gleicher SEE-Zusammensetzung. Dies bestätigt wiederum den

frühdiaenetischen SEE-Einbau und die Stabilität der frühdiaenetisch eingebauten SEE-Muster gegen eine spätere diaenetische Alteration. Insofern stellen fossile Knochen und Zähne Archive für die SEE-Zusammensetzung des frühdiaenetischen Fluids dar.

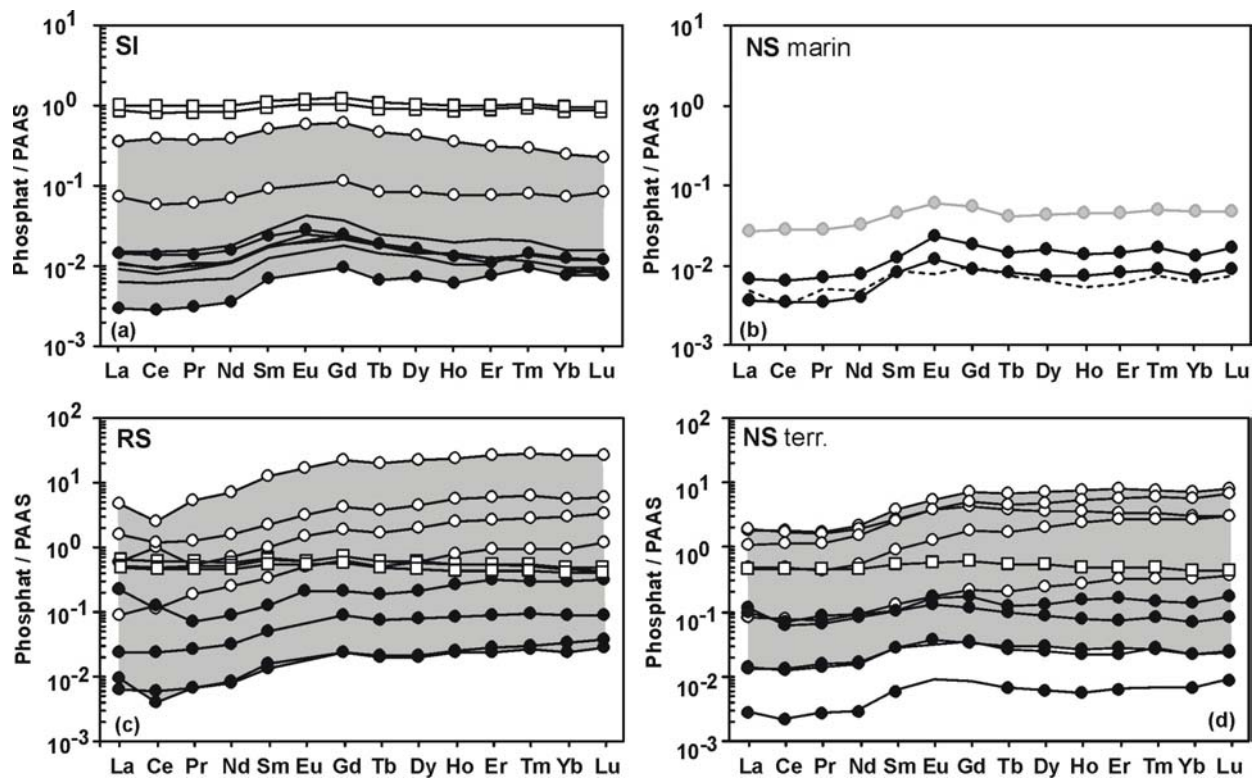


Abb. 106 Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte von spätpleistozänen terrestrischen und marinen Säugetierknochen und umgebenden Sedimenten: (a) Terrestrische Großsäuger der Mammutsteppenfauna aus Sibirien (SI) (—). Knochen innen (●), Knochen außen (○), Sediment (□), ■ = SEE-Konzentrationsgradient in einem Knochen. (b) fossile marine Säugetierknochen aus der Nordsee (NS): (●) Delphinknochen (FK DE NS 3) 32.000 BP, (●) Robbenknochen (FK PH NS 1 und 2) 45.000 BP, (---) subzentraler Walknochen FK WA NS 12. (c) Terrestrische Großsäugerknochen der Mammutsteppenfauna aus den Rheinschottern (RS). Symbole wie in (a). (d) Terrestrische Großsäuger der Mammutsteppenfauna vom Nordseeboden. Symbole wie in (a).

Interessant ist, dass auch die fossilen spätpleistozänen Robben- und Delphinknochen aus der Nordsee ähnliche SEE-Muster zeigen (Abb. 106b) wie die terrestrischen Säugerknochen aus der Nordsee. Dies könnte eventuell auf einen stärkeren Einfluss der einbettenden Sedimente auf das SEE-Muster hindeuten und für eine schnelle Einbettung und geringen Meerwasserkontakt sprechen. Auch spielt der Apatit selber über die bevorzugte Fraktionierung der mittleren SEE beim diaenetischen Einbau eine Rolle für die Ausbildung der SEE-Muster (Reynard et al., 1999). Dies erklärt die bei vielen SEE-Mustern pleistozäner Knochen aus unterschiedlichen Diagenesemilieus auftretenden Anreicherungen der mittleren SEE (Abb. 106a-d; 107a). Besonders deutlich wird dieser Fraktionierungseffekt des Apatits auf die SEE-Muster bei den Knochen aus den beiden terrestrischen Diagenesemilieus, den Permafrostsedimenten aus Sibirien (Abb. 106a) und den Höhlensedimenten der Ochsenhalthöhle. Bei beiden Fundorten zeigen die Sedimente nahezu flache SEE-Muster (Abb. 107b), wohingegen die Knochen jeweils deutliche Anreicherungen an den mittleren SEE zeigen (Abb. 106a; 107a). Ein Höhlenbärenknochen aus der Ochsenhalthöhle zeigt im Messfehler den gleichen ϵ_{Nd} -Wert wie das umgebende Sediment (Abb. 107a, b), was bei einer *in situ* Fossilisation im nicht aquatischen Milieu zu erwarten ist.

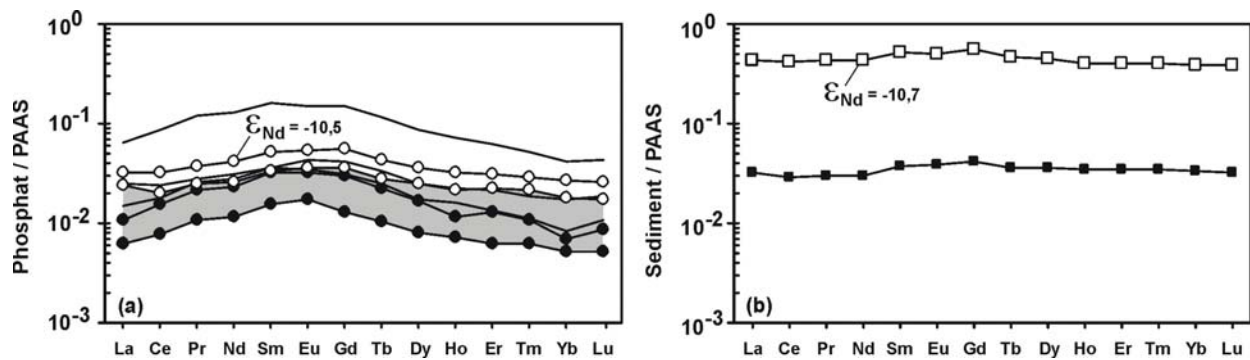


Abb. 107 (a) Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte fossiler Höhlenbärenknochen (—) aus der Ochsenhalt Höhle (OH). Knochen außen (○), Knochen innen (●), ■ = Konzentrationsgradient innerhalb eines Knochens. Zusätzlich eingetragen ist die Nd-Isotopie eines Höhlenbärenknochens als ϵ_{Nd} -Wert. (b) Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte des Höhlensediments (□), aus dem die Knochen stammen und des triasischen Kalksteins (■), in dem die Ochsenhalt Höhle ausgebildet ist. Zusätzlich eingetragen ist die Nd-Isotopie des Höhlensediments als $\epsilon_{Nd}^{(0)}$ -Wert. Wie für eine *in situ* Fossilisation ist die Nd-Isotopie in Knochen und Sediment im Messfehler gleich.

Die Dinosaurierknochen aus den Rotsedimenten des Junggar Beckens in der Nähe von Qitai zeigen generell sehr hohe SEE-Konzentrationen von mehreren tausend ppm (Tab. III. 4), die nur noch von zwei Seekuhrippen aus dem Mainzer Becken erreicht werden. Die SEE-Muster zeigen alle eine deutlich negative Ce- und Eu-Anomalie (Abb. 108a), obwohl die Sedimente nur z. T. eine negative Ce-Anomalie und keine Eu-Anomalie zeigen. Hier haben möglicherweise Fluide eine Rolle gespielt, die von den weiter nördlich anstehenden, permischen Ophiolithen beeinflusst wurden und auch für die hohen ϵ_{Nd} -Werte verantwortlich sind (Abb. 98). Das eventuell auch spätdiagenetisch - vermutlich über Zeiträume von Millionen von Jahren hinweg - doch noch Veränderungen der SEE-Konzentration und entsprechend der SEE-Muster auftreten können, zeigt die Intra-Knochenvariation des SEE-Musters eines jurassischen Dinosaurierknochens aus China (Abb. 108b). Die *in situ* LA-ICP-MS-Messungen der SEE-Konzentration über das Profil eines Dinosaurierknochens zeigen einen Anstieg der SEE-Gehalte von ~2000 ppm auf bis zu ~10000 ppm im Randbereich (Abb. 77). Das Profil der SEE-Anreicherung (Abb. 94c) deutet möglicherweise auf eine langsame, spätdiagenetische Diffusion der SEE in den Knochen hin, und zeigt anders als die pleistozänen und tertiären Knochen keine starken Gradienten in der SEE-Konzentration von mehreren Größenordnungen mehr (Abb. 94a, b). Die SEE-Muster innerhalb des Dinosaurierknochens ändern sich aufgrund der spätdiagenetischen Anreicherung von SEE aus einem Fluid mit anderer SEE-Zusammensetzung (Abb. 108b).

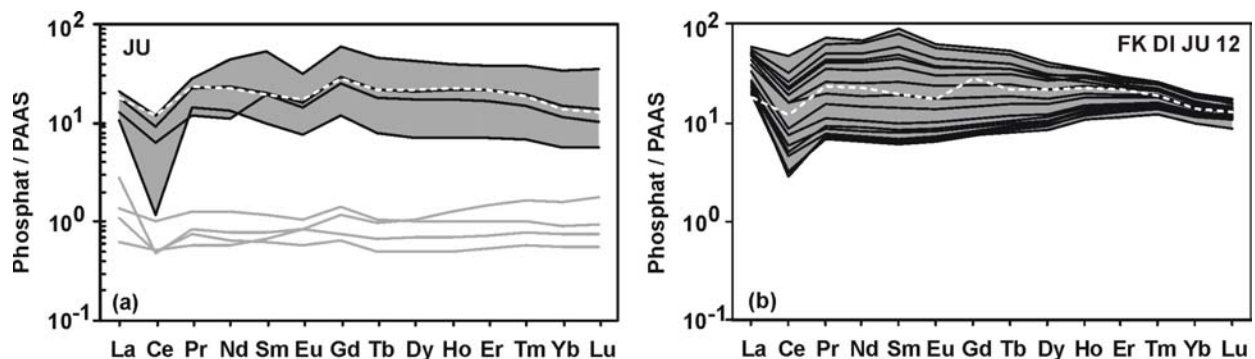


Abb. 108 (a) Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte von Dinosaurierknochen (—) aus dem Junggar Becken (JU) und umgebende Sedimente (—). Die gestrichelte weiße Linie ist das SEE-Verteilungsmuster der Probe FK DI JU 12 gemessen mittels ICP-MS. (b) Tonschiefer (PAAS)-normalisierte SEE-Gehalte eines Profils über den Dinosaurierknochen FK DI JU 12 (—) *in situ* gemessen mittels LA-ICP-MS an 17 Punkten. Die SEE-Konzentration nimmt von außen nach innen ab. Symbole wie in (a).

Während im inneren Bereich die negative Ce-Anomalie und eine La-Anreicherung sehr stark ausgeprägt sind und sich eine leichte Anreicherung der schweren SEE zeigt, nimmt die La-Anreicherung und die negative Ce-Anomalie bei zunehmender SEE-Konzentration nach außen hin ab und relativ sind die schweren SEE abgereichert (Abb. 108b).

Generell unterscheiden sich die SEE-Muster aus verschiedenen Diagenesemilieus bzw. Fundstellen z. T. recht deutlich und können als Indikatoren für die SEE-Zusammensetzung, das Redoxmilieu und die Herkunft des frühdiagenetischen Fluids genutzt werden. Die SEE-Muster innerhalb einer autochthonen Taphozönose sind sehr ähnlich und ermöglichen damit potentiell die Zuordnung zu bestimmten Fossilagerstätten bzw. das Erkennen von allochthonen, umgelagerten Knochen, ähnlich wie die Nd-Isotopie. Allerdings können die SEE-Muster im Gegensatz zur Nd-Isotopie durch Fraktionierungsprozesse der SEE beim Einbau in den Apatit modifiziert werden. Dies führte in den untersuchten fossilen Knochen oft zu einer relativen Anreicherung der mittleren SEE. Spätdiagenetische Prozesse scheinen die frühdiagenetisch innerhalb von einigen 10^3 bis 10^4 Jahren eingebauten SEE-Konzentrationen bzw. -Muster kaum noch zu verändern. Aufgrund des schnellen und intensiven frühdiagenetischen SEE-Einbaus stellen die SEE-Muster und die Nd-Isotopie wichtige Diageneseindikatoren zur Charakterisierung der Taphonomie, des Ablagerungsmilieus und des diagenetischen Fluids dar.

5.8 Haupt- und Spurenelemente

Grundsätzlich sind essentielle und nichtessentielle Spurenelemente zu unterscheiden. Die essentiellen Elemente werden vom Organismus unbedingt benötigt. Abwesenheit oder Mangel bewirken Wachstumsstörungen, Stoffwechseleränderungen und Krankheiten (Underwood, 1977). Der Gehalt dieser Elemente im Körper wird physiologisch reguliert, d. h. er variiert nur in engen Grenzen und ist deshalb weitgehend von den Konzentrationen der entsprechenden Elemente in der Nahrung und der Umgebung unabhängig. Zur Zeit werden 15 Elemente als essentiell eingestuft: u.a. Zn, Cr, Fe, Cu, Mn, I, Ni, F, Si und Se (Underwood, 1977; Fiedler & Rösler, 1993). Nichtessentielle Spurenelemente, z. B. Al, Ba und Sr sind in variablen Konzentrationen im Gewebe vorhanden. Sie werden jedoch extern kontrolliert, d. h. die Verteilung dieser Elemente im Organismus und im Knochen spiegelt ihr Vorkommen in der Nahrung und der unmittelbaren Umwelt wider.

Die Spurenelemente werden dem Organismus überwiegend mit der Nahrung und dem Trinkwasser zugeführt (Underwood, 1977; Fiedler & Rösler, 1993). Ihre Konzentrationen bleiben in Pflanzen und im Gewebe von Tieren auch nach der Verstoffwechslung der Nahrung und der Einlagerung in die Knochen erhalten, z. T. modifiziert durch Fraktionierung beim Einbau. Spurenelemente sind daher prinzipiell für die Ernährungsrekonstruktion geeignet. Nichtessentielle Spurenelemente sind daher für die Ernährungsrekonstruktion von höherer Aussagekraft als essentielle Spurenelemente, da der Gehalt eines Gewebes an essentiellen Elementen einer homöostatischen Kontrolle unterliegt. Aufgrund ihrer biochemischen Eigenschaften und ihres Verhaltens in der Nahrungskette werden hauptsächlich Sr, Ba und Zn für die Rekonstruktion von Ernährungsgewohnheiten verwendet (z. B. Grupe, 1986 und Zitate darin). Sie haben ähnliche Eigenschaften wie Ca und substituieren entsprechend auf der Ca-Kristallgitterposition im Apatit (Abb. 2). Aufgrund der vergleichsweise geringen Stoffwechselrate gegenüber anderen Geweben werden die Elemente im Knochengewebe über längere Zeiträume gespeichert (Kapitel 2). Das bedeutet, dass der Spurenelementgehalt im Skelett das langfristige, über einen mehrjährigen Zeitraum hinweg konsumierte Nahrungsspektrum widerspiegelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Hauptelemente (Ca, P, Na, Mg) und die Spurenelemente (Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Pb, U, Nd bzw. SEE) rezenter und fossiler Skelettreste mittels ICP-OES bzw. ICP-MS an Gesamtknochenpulverproben und der *in situ* Elementverteilung entlang von

Querprofilen über die Knochenkompakta mittels EMPA analysiert. Die *in situ* gemessenen Profile der Elementverteilung liefern Informationen über die Art und räumliche Verteilung der abgelaufenen diagenetischen Prozesse und der chemischen Veränderungen im Knochenapatit, wohingegen die Analyse des Knochenpulvers die mittlere Zusammensetzung des Knochens über ein größeres Volumen von $\sim 0,5 \text{ cm}^3$ integriert. Die Pulverproben wurden jeweils aus dem zentralen Bereich der Diaphyse von Langknochen genommen, da die Spurenelementkonzentrationen hier im Vergleich zum Gesamtskelett die geringsten Variationen zeigen (Brätter et al., 1977). Weiterhin ist durch diesen Ort der Probenahme die Gefahr der diagenetischen Kontamination, die vor allem die Randbereiche der fossilen Knochen betrifft (TAFEL I; Badone & Faquar, 1982; Reiche et al., 1999), minimiert. Zum Vergleich wurden insbesondere für einige quartäre Knochen auch Proben vom stark diagenetisch alterierten Randbereich genommen, um die relativen diagenetischen Veränderungen gegenüber der zentralen noch stark kollagenhaltigen Kompakta zu untersuchen.

5.8.1 Elementkonzentrationen in rezenten und fossilen Knochen und Zähnen

Die gemessenen Konzentrationen der Hauptelemente Ca und P variieren im biogenen Apatit rezenter Knochen artübergreifend und ernährungsunabhängig nur in engen Grenzen von $\leq 10\%$ (Tabelle 6; Abb. 109a). Manche Spurenelemente zeigen hingegen in Abhängigkeit von der Ernährung, dem geologischen Untergrund, der Knochenhistologie, Individualalter und der Physiologie Variationen der Elementkonzentration um das 2- bis 50-fache (Abb. 109a; Kapitel 2.2). Auch innerhalb eines Individuums kann eine deutliche Inter- und Intra-Knochenvariation in der Spurenelementzusammensetzung existieren (Kapitel 2.2). Dies trifft besonders auf solche Elemente zu, die keine Bedeutung für den Stoffwechsel haben und die keiner physiologischen Kontrolle durch den Körper unterliegen, wie z. B. die Elemente Ba, Sr, Pb, SEE, U. Daher sollten zur Vergleichbarkeit der Spurenelementkonzentrationen die Proben aus dem gleichen Skelettelement an der jeweils gleichen Position genommen werden (Grupe, 1988). Die Heterogenität der Spurenelementgehalte macht es schwierig eine allgemeingültige Basislinie der Elementzusammensetzung für kompakten Knochen rezenter Wirbeltiere aufzustellen. Dies ist aber notwendig, um die diagenetischen Veränderungen erkennen und quantifizieren zu können. Für die Ermittlung einer solchen lokalen Basislinie bzw. von Elementkonzentrationen zum Vergleich mit fossilem Skelettmaterial sollten im Idealfall rezente Knochen von Tieren der gleichen Art aus dem gleichen Habitat (Klima, Ernährung, geologischer Untergrund) analysiert werden. Dies ist für ausgestorbene Tiere und den Menschen nicht oder nur näherungsweise möglich. Hier muß auf den Vergleich mit rezenten Skelettresten aus analogen Habitaten zurückgegriffen werden. Erschwerend kann hinzukommen, dass durch die Industrialisierung und den Einsatz von Dünger sich gegenüber prähistorischen Populationen die geogenen Hintergrundkonzentrationen einiger Spurenelemente (z. B. Pb) in der Umwelt durch anthropogenen Eintrag erhöht haben. Auch der relative Vergleich zu besser erhaltenen Skelettelementen (Zahnschmelz) desselben Individuums ermöglicht eine semiquantitative Abschätzung der diagenetischen Veränderung der Spurenelementkonzentration. Dies ist allerdings aufgrund der schon primär existierenden, ontogenetisch bedingten Unterschiede in der Elementkonzentration zwischen Zähnen und Knochen nur eingeschränkt möglich.

Anhand der Knochen von verschiedenen marinen und terrestrischen Säugetieren wurde eine Spannbreite der Elementkonzentration für kompakten Säugetierknochen ermittelt (Tabelle 6). Die mittels ICP-OES an Aufschlusslösungen von veraschtem Knochenpulver gemessenen Elementkonzentrationen weisen z. T. eine hohe Variationsbreite auf (Abb. 109a), welche die unterschiedlichen Habitat- und Ernährungsbedingungen der jeweiligen Säugetiere widerspiegelt. Die deutliche negative Ba-Anomalie ist z. B. auf die niedrige Ba-Konzentration im Meerwasser zurückzuführen (Abb. 111), die entsprechend auch in den marinen Säugetierskelettresten reflektiert wird (Kapitel 5.8.6). Bei einigen Knochen zeigte sich, dass es auch durch die

präparative Vorbehandlung, oft längeres Kochen in tensidreichen Lösungen zur Fleisch- und Fettentfernung der rezenten Säugetierknochen zu Veränderungen der Konzentrationen bestimmter Elemente (z. B. Na, Al, Fe) kommen kann. Obwohl nur 12 Knochenproben verschiedener rezenter Säugetiere analysiert wurden, decken diese eine weite Spannbreite der Elementkonzentrationen in rezenten Säugetierknochen ab. Daher können vermutlich alle Konzentrationen eines Elements in fossilen Knochen, die über bzw. unter dieser Variationsbreite in rezenten Knochen liegen diagenetischen Veränderungen zugeschrieben werden (Abb. 109a).

Tabelle 6: Variation der Elementkonzentration in rezenten und fossilen Knochen sowie den umgebenden Sedimenten

Element	Kn (n = 12) [ppm]			FK (n =91) [ppm]			SED (n = 25) [ppm]		
	Mittelw	min	max	Mittelw	min	max	Mittelw	min	max
Ca	378859	346489	425002	360748	311713	459780	83355	1545	283419
P	168252	159413	181598	155119	123931	193217	15160	124	83241
Na	9920	7743	15217	5639	2287	16110	7541	1431	23880
Mg	6260	2993	10781	2308	389	11019	6095	243	17429
Sr	937	158	4381	1081	102	5150	294	54	856
Ba	119	6	565	343	21	2497	372	20	972
Zn	236	73	552	188	23	1840	171	2	1678
Si	151	81	418	321	10	1760	290312	58559	419968
Al	52	12	131	1718	10	28076	40895	4856	76822
Fe	31	5	334	12678	20	56543	20919	3188	40294
Mn	5	5	5	958	5	4300	491	15	3480
Pb	2,454	0,30	10,95	6	0,40	91	14,67	1,63	32,16
Nd	0,061	0,01	0,13	77	0,02	3090	21,41	4,62	43,14
U	0,056	0,01	0,16	100	0,02	1189	13,25	1,22	89,25
La	0,07	0,02	0,19	57,21	0,03	1157,27	28,13	4,51	105,22
Ce	0,09	u.N.	0,25	91,60	0,05	3831,20	49,06	8,03	96,94
Pr	0,01	u.N.	0,03	18,44	0,01	760,20	5,53	1,09	11,11
Nd	0,05	u.N.	0,13	75,43	u.N.	3089,81	20,99	4,62	43,14
Sm	0,01	u.N.	0,03	17,64	u.N.	914,81	3,86	0,90	7,51
Eu	0,01	u.N.	0,05	3,50	u.N.	160,86	0,83	0,18	1,40
Gd	0,01	u.N.	0,03	18,78	u.N.	692,37	3,72	0,87	6,52
Tb	u.N.	u.N.	u.N.	2,46	u.N.	81,71	0,52	0,12	1,01
Dy	u.N.	u.N.	0,02	14,29	u.N.	368,28	3,07	0,68	6,40
Ho	u.N.	u.N.	u.N.	3,05	u.N.	59,92	0,63	0,14	1,53
Er	0,01	u.N.	0,01	8,62	u.N.	134,02	1,86	0,40	4,66
Tm	u.N.	u.N.	u.N.	1,15	u.N.	15,31	0,27	0,06	0,69
Yb	u.N.	u.N.	0,01	6,79	u.N.	81,28	1,76	0,36	4,54
Lu	u.N.	u.N.	u.N.	1,08	u.N.	12,36	0,27	0,05	0,77
Σ SEE	0,27	0,05	0,63	320,04	0,10	11359,37	120,23	21,97	215,07

Die Haupt- und Spurenelemente wurden mit ICP-OES und die SEE, Pb und U mit ICP-MS gemessen. Die Elementbestimmung für die rezenten und fossilen Knochen erfolgte an veraschten Proben, bei den Sedimenten an bei 105°C getrockneten Proben (Kapitel 4.1.2 und 4.1.3). u. N. = unter der Nachweisgrenze (Tab. VI. 2 und 3).

Die diagenetische Aufnahme von Spurenelementen in den Knochen erfolgt im Wesentlichen durch drei Mechanismen: (1) einfacher oder gekoppelter isomorpher Ionenaustausch auf den Kristallgitterplätzen der Hauptionen Ca^{2+} , $(PO_4)^{3-}$ und $(OH)^-$ (z. B.). Dabei substituieren Ionen mit einem Radius, der maximal $\pm 25\%$ von dem zu ersetzenden Ion abweicht (Newesly, 1989; Williams, 1989). (2) Adsorption von Ionen oder komplexierten Ionen auf den Kristalloberflächen des Knochenapatits und (3) Einbau von sekundären diagenetischen Mineralphasen in Knochenhohlräume (wie z. B. Haver'sche Kanäle), welche die Gesamtanalysen von Knochenpulver signifikant beeinflussen können.

Zur Feststellung diagenetischer Veränderungen der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung in fossilen Knochen relativ zu rezenten Knochen wurde eine graphische Darstellungsform der Elementkonzentrationen in absteigender Elementhäufigkeit und mit logarithmischer Skalierung gewählt, ähnlich den in der Geochemie üblichen SEE-Mustern oder Spidergrammen (Abb. 109a). Die mittlere Zusammensetzung eines rezenten Säugetierknochens zeigt in dieser Darstellungsweise ein relativ stetig abfallendes Muster vom häufigsten Element Ca bis zum U mit der geringsten Häufigkeit (Abb. 109a). Diagenetische Veränderungen fossiler Knochen die zu einer An- oder Abreicherung bestimmter Elemente bezogen auf die Zusammensetzung eines rezenten Knochens führen, äußern sich dann in positiven bzw. negativen Anomalien bzw. Abweichungen im Verteilungsmuster der Elementkonzentration. Auch eignet sich diese Darstellungsform um relative Veränderungen der Elementkonzentration innerhalb eines Knochenprofils zu erkennen (Kapitel 5.8.7).

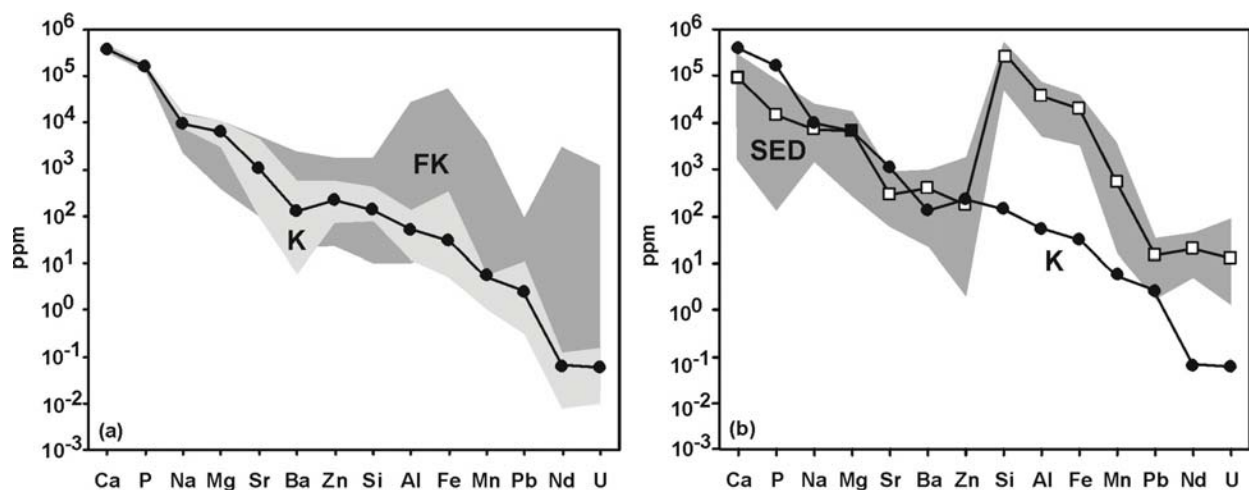


Abb. 109 (a) Mittelwerte (●) der Konzentration von Haupt- und Spurenelementen in rezenten Knochen sowie der Variationsbreite rezenter (K, n = 12) und fossiler Knochen (FK, n = 91) von marinen und terrestrischen Säugetieren. Die Elementkonzentrationen sind in der Reihenfolge absteigender Elementhäufigkeit im Knochen aufgetragen. (b) Mittelwerte der Haupt- und Spurenelementkonzentration rezenter Knochen (●) und Sediment (□) im Vergleich zu der Variationsbreite in den Sedimenten (SED, n = 25).

Wenn man die Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung mariner und terrestrischer Säugetierknochen mit der fossiler Knochen vergleicht (Abb. 109a), zeigt sich, dass systematisch bestimmte Elemente im Lauf der Diagenese an- oder abgereichert werden. Die Elemente Sr, Ba, Si, Al, Fe, Mn, Pb, Nd und U sind in fossilen Knochen gegenüber rezenten Knochen immer angereichert (Abb. 109a; 110b). Diese Elemente sind meist auch in Sedimenten in höherer Konzentration enthalten als in rezenten Knochen (Abb. 109b; 110b). Eine Ausnahme stellt Sr dar, welches in Knochen fast immer in höherer Konzentration als im umgebenden Sediment vorkommt und gegen dieses Konzentrationsgefälle in vielen fossilen Knochen angereichert wird. Dies legt nahe, dass viele Elemente für welche ein Konzentrationsgradient zwischen Sediment/Fluid und Knochen existiert in Richtung dieses Gradienten an- bzw. abgereichert werden (Abb. 109). Besonders stark wird Eisen diagenetisch im Knochen angereichert. Allerdings, liegt ein großer Teil des Fe in Form von sekundären z. T. feinverteilt im Apatit vorkommenden Fe-haltigen Mineralphasen wie Eisenhydroxiden/-oxiden oder Pyrit vor (Kohn et al., 1999). Dies äußert sich in höheren Fe-Gehalten der Gesamtknochenanalysen im Vergleich zu den *in situ* Messungen im Mikrobereich mittels der Elektronenstrahlmikrosonde, die den Apatit selber erfassen (Abb. 26b). U und die SEE sind neben Fe die sensitivsten Diageneseindikatoren, die postmortal als erste Elemente eine Anreicherung z. T. um mehrere Größenordnungen zeigen. U ist in den meisten Fällen stärker angereichert als Nd bzw. die SEE (Abb. 114; 115a-c; 117) und dringt auch schneller in die Knochenkompakta ein (Abb. 93). Je nach Redoxmilieu und pH-Bedingungen kann es aber auch zu einer sekundären Auswaschung von U kommen (Abb. 115d).

Die Elemente Na und Mg, welche in Sedimenten überwiegend in geringerer Konzentration als in rezenten Knochen auftreten, erfahren in den meisten Fällen eine Auslaugung (Parker et al., 1974a), so dass fossile Knochen oft an diesen Elementen abgereichert sind (Abb. 110b; Kapitel 5.8.5). Die beiden Hauptelemente Ca und P sind auch fast immer in Knochen in höherer Konzentration enthalten als in Sedimenten (Ausnahme Carbonate), so dass es zu einer Auslaugung von Ca und v.a. P kommen kann (Kapitel 5.8.4). Im Rahmen der Fossilisation kommt es allerdings meist zu einer Netto-Zufuhr von Ca und P.

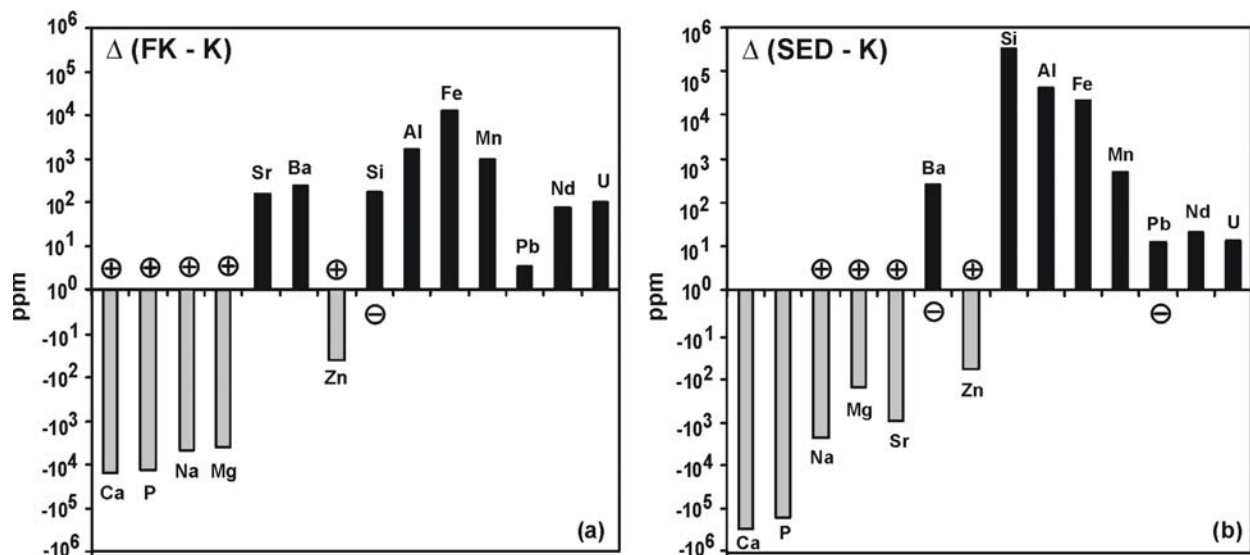


Abb. 110 (a) Differenz der Mittelwerte der Haupt- und Spurenelemente von fossilen Knochen (FK) und rezenten Knochen (K). (b) Differenz der Mittelwerte der Haupt- und Spurenelemente von Sedimenten (SED) und rezenten Knochen (K). Die Elemente versehen mit einem + bzw. - können jeweils auch an- bzw. abgereichert sein.

Die Größenordnung der An- oder Abreicherung der jeweiligen Elemente hängt neben den chemischen und hydrologischen Milieubedingungen, der Elementkonzentration im diagenetischen Fluid bzw. Sediment auch entscheidend von den Verteilungskoeffizienten der entsprechenden Elemente im Apatit bei Niedrigtemperaturbedingungen ab. Da für den Niedrigtemperaturbereich keine Elementverteilungskoeffizienten zwischen biogenem Apatit und Lösung vorliegen, können die ursächlichen Zusammenhänge für die jeweiligen Elementanreicherungen im Rahmen dieser Arbeit nicht näher quantifiziert werden. Durch experimentelle Immersion von rezenten Knochen in definierte Elementlösungen könnten potentiell genauere Erkenntnisse der kausalen Zusammenhänge abgeleitet und quantifiziert werden. Allerdings dürfte die Ermittlung genauer Verteilungskoeffizienten für biogenen Knochenapatit aufgrund der variablen chemischen Zusammensetzung (Kapitel 2) und der Überlagerung von Adsorptions- und Substitutionsprozessen im mikrokristallinen Apatit schwierig sein.

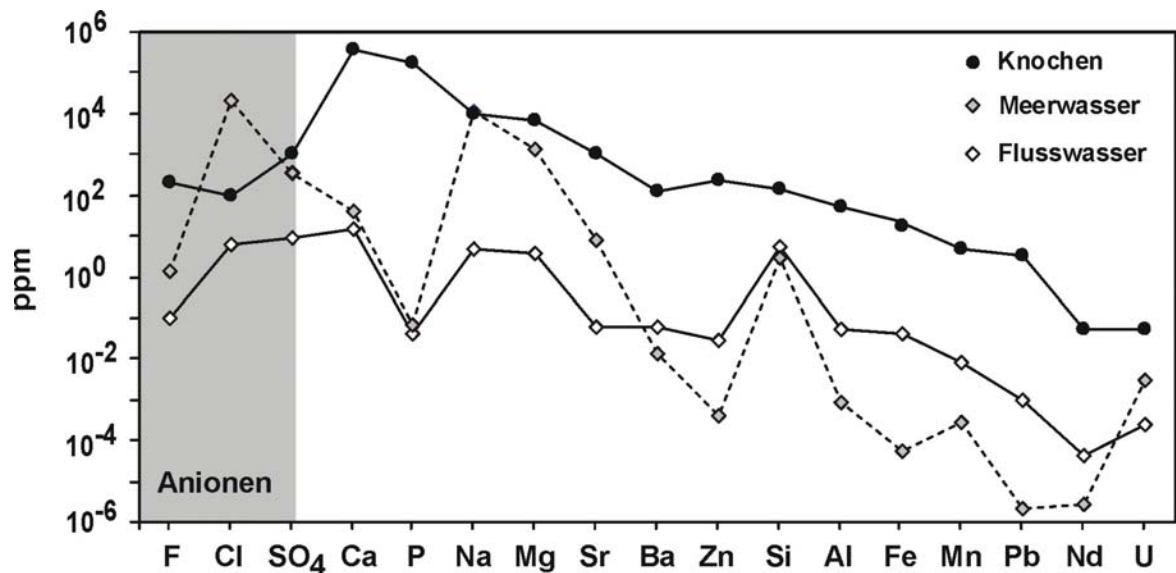


Abb. 111 Elementkonzentrationen in rezenten Säugetierknochen (Mittelwert, n = 12, für S, F, und Cl: n = 3) im Vergleich zu Meer- und Flusswasser als potentiellen diagenetischen Fluiden. Daten für Meer- und Flusswasser aus Broecker & Peng (1982) sowie Chester (1999).

Vergleicht man die Gehalte der betrachteten Elemente Ca bis U in rezenten Knochen (ergänzt um F, Cl und S) mit den Konzentrationen in Fluss- und Meerwasser als potentiellen diagenetischen Fluiden, zeigt sich, dass alle Elemente im Knochen in $\sim 10^1$ bis 10^4 -fach höherer Konzentration als in Meer- oder Flusswasser enthalten sind (Abb. 111). Nur Cl und Na sind im Meerwasser in höherer Konzentration enthalten als in rezenten Knochen. Phosphor bzw. Phosphat ist als wachstumslimitierender Nutrient für die Bioproduktion in natürlichen Wässern in $>10^7$ -fach geringerer Konzentration enthalten als im Knochen. Das diagenetische Fluid kann daher keine entscheidende Rolle bei der Phosphatzufuhr spielen, die für die Fossilisation der Knochen notwendig ist. Das Phosphat kommt vermutlich eher aus den körpereigenen Weichgeweben, der Auflösung anderer phosphatischer Skelettelemente oder dem Sediment, die jeweils deutlich höhere P-Konzentrationen aufweisen als natürliche Wässer.

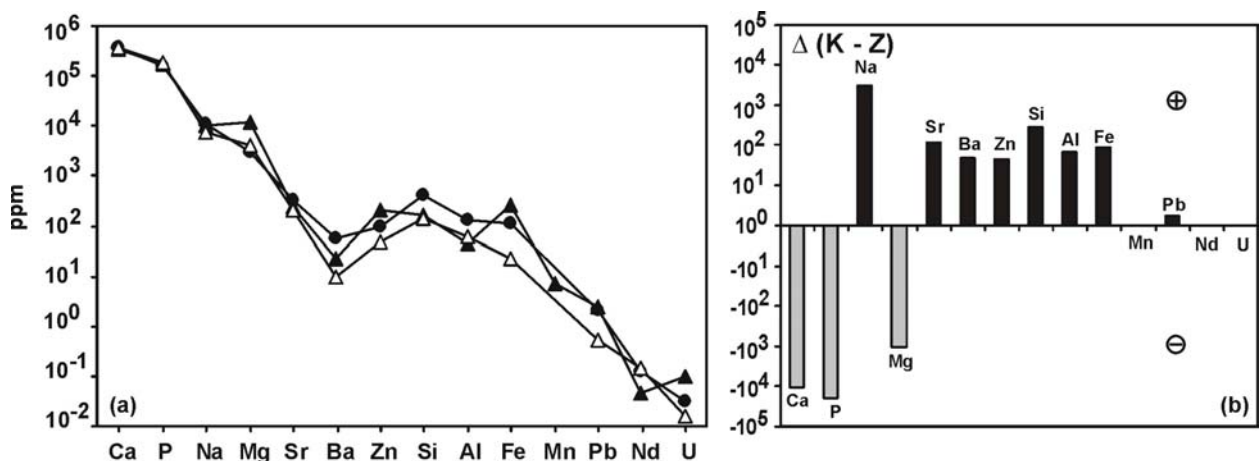


Abb. 112 (a) Elementkonzentrationen von Zahnschmelz (Δ), Dentin (\blacktriangle) und Knochen (\bullet) eines rezenten Pferdes aus Balingen von der Schwäbischen Alb. Die drei phosphatischen Mineralphasen unterscheiden sich nicht nur im Organikgehalt, sondern auch in den Spurenelementkonzentrationen. (b) Differenz der Elementkonzentrationen in Knochen und Zahnschmelz. Knochen zeigt gegenüber dem Zahnschmelz in vielen Elementen (Na, Sr, Ba, Zn, Si, Al, Fe) höhere Konzentrationen. Nur die Elemente Ca, P und Mg sind im Zahnschmelz in deutlich höherer Konzentration enthalten als im Knochen. Aufgrund der primär unterschiedlichen Elementkonzentrationen im Zahnschmelz gegenüber dem Knochen, bedingt durch die unterschiedliche ontogenetische Bildung, können Zahnschmelzproben vom selben Individuum nicht ohne weiteres als Referenz zur Abschätzung der diagenetischen Veränderung des Knochens herangezogen werden.

Ein semiquantitativer Ansatz zur Ermittlung der diagenetischen Alteration der Spurenelementzusammensetzung ist der Vergleich diagenetisch unterschiedlich resistenter Skelettphasen eines Individuums. Bei der Betrachtung von verschiedenen phosphatischen Skelettphasen (Knochen, Dentin, Zahnschmelz) eines rezenten Pferdes zeigt sich allerdings, dass es z. T. starke primäre Unterschiede in der Konzentration einzelner Elemente zwischen den jeweiligen Skelettphasen eines Individuums geben kann (Abb. 112a, b). Diese Unterschiede sind durch die unterschiedlichen ontogenetischen Mineralisationszeitpunkte und -prozesse von Knochen und Zähnen bedingt und schränken den vergleichenden Ansatz ein (Kapitel 2). Allerdings kann ein Teil der Abweichung in den Elementkonzentrationen in diesem Fall auf das Abkochen der Skelettreste des Pferdes zurückzuführen sein, da die *in situ* Elementanalyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde für diesen Pferdeknochen eine randliche Na-Anreicherung ergab, die nur so zu erklären ist. Ähnliches wurde auch für einen spöngösen rezenten Pottwalwirbel beobachtet, der erhöhte, Al, Si, Fe und U Gehalte aufwies. Aufgrund des intensiven Abkochens ist es sogar zu einer Alteration der Sr-Isotopenzusammensetzung gegenüber der zu erwartenden Sr-Isotopenzusammensetzung des Meerwassers gekommen ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70906$ statt $0,70917$). Die Alteration des Walknochens liegt an der spöngösen Knochenhistologie, die Walknochen besonders anfällig für diagenetische Veränderungen macht (Kapitel 5.5.4). Da das Kochen ähnliche Auswirkungen auf Knochen haben kann wie die Diagenese (Roberts et al., 2002), muß bei der Auswahl von rezentem Knochenmaterial aus Museumssammlungen, das als diagenetisch unverändertes Referenzmaterial insbesondere für Spurenelementuntersuchungen fungieren soll, die Präparation der Skelettreste bekannt sein. Insbesondere in Seifenlauge abgekochtes Knochenmaterial sollte vermieden werden.

Aufgrund der primär existierenden Unterschiede in den Spurenelementgehalten zwischen Knochen und Zähnen sollten für einen relativen Vergleich zur semiquantitativen Ermittlung von diagenetischer Alteration möglichst unterschiedlich gut erhaltene oder rezente Skelettreste der gleichen Skelettphase miteinander verglichen werden. Im Idealfall sollten rezente Knochen bzw. Zähne derselben oder verwandter Arten aus dem gleichen geographischen Habitat mit ähnlicher Ernährung, Lebensweise und d.h. potentiell gleichem verstoffwechselten Spurenelementbudget in ihrer Nahrung als Vergleichsproben genutzt werden. Der relative Vergleich von Dentin und Zahnschmelz als der potentiell diagenetisch am wenigsten bzw. am meisten resistenten Skelettphase ist sicher sinnvoll und die Knochenproben vom selben Individuum liegen meist in der Spannbreite der Elementkonzentration der beiden Zahnngewebe (Abb. 80).

5.8.2 Diagenetische Veränderung der Elementkonzentration in fossilen Knochen und Zähnen

Die Spurenelementzusammensetzung fossiler Knochen variiert entsprechend den physikochemischen und hydrologischen Bedingungen des Diagenesemilieus sowie der Zusammensetzung der Sedimente, welche die Elementverfügbarkeit und die Raten der Ionen- und Isotopenaustauschprozesse mit dem fossilisierenden Knochen bestimmen (Hedges et al., 1995; Pike et al., 2001; Nielsen-Marsh & Hedges, 2000a). Dies bedingt, dass fossile Skelettreste aus unterschiedlichen Fundstellen verschiedene Spurenelementmuster zeigen können (Abb. 116, 117), ähnlich wie es die SEE-Muster tun (Kapitel 5.7.5). Die Hauptelemente Ca und P zeigen meist nur geringfügige Veränderungen (Kapitel 5.8.4), Na und Mg werden tendenziell diagenetisch abgereichert (Kapitel 5.8.5; Abb. 130). Die Spurenelemente vom Ba bis zum U - speziell Fe, Nd (SEE) und U - zeigen stark unterschiedliche Konzentrationen, die um mehrere Größenordnungen in fossilen Knochen variieren können (Abb. 110b) und eine starke diagenetische Anreicherung dieser Elemente anzeigen. Sie bedingen die Hauptunterschiede in den Spurenelementmustern und erlauben eine Unterscheidung verschiedener Fundstellen und die potentielle Zuordnung fossiler Skelettreste zu einer Taphozönose bzw. sedimentären Einheit (Abb. 116).

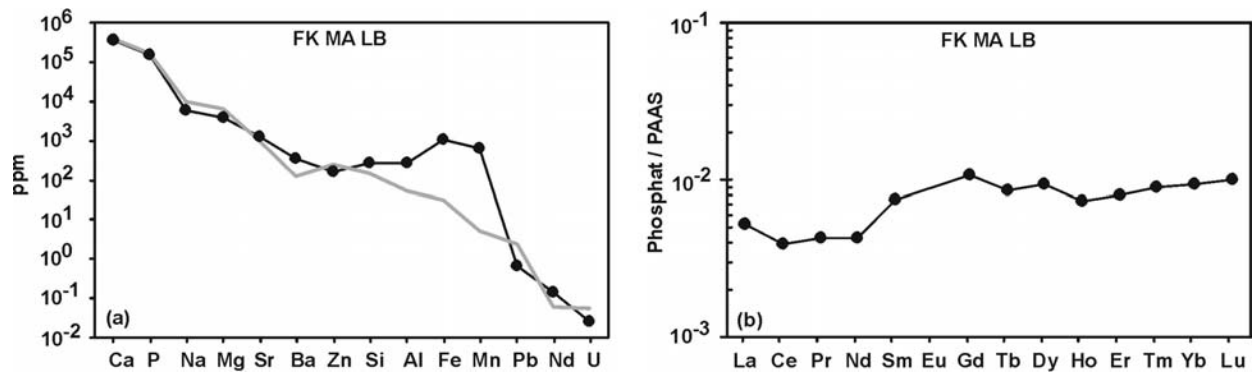


Abb. 113 (a) Element Konzentration eines fossilen Mammutknochens (FK MA LB 1 —) im Vergleich zu der mittleren Elementzusammensetzung eines rezenten Säugetierknochens (—). (b) SEE Konzentration desselben Mammutknochens wie in (a) normiert auf PAAS.

Ein sehr gut erhaltener Mammutknochen aus den bituminösen Ablagerungen der La Brea Tar Pits zeigt noch überwiegend das relativ gleichmäßig abfallende Spurenelementmuster eines durchschnittlichen, rezenten Säugetierknochens. Nur die Elemente Fe und Mn zeigen eine starke Anreicherung (Abb. 113a), die auf die Einlagerung von sekundären Fe-Mn-Hydroxiden zurückzuführen ist. Die erhöhten Al und Si-Konzentrationen sind vermutlich auf eingelagerte Tonpartikel aus dem klastischen Anteil der Asphaltsedimente zurückzuführen. Die diagenetisch sensitiven Elemente Nd und U zeigen noch keine erhöhten Konzentrationen, so dass der Apatit selber noch weitgehend intakt ist und trotz weitgehenden Kollagenverlustes (0,2 Gew. % N) keine intensive Umkristallisation und keinen damit einhergehenden SEE-Einbau erfahren hat. Dies wird auch durch die röntgendiffraktometrisch bestimmte geringe Apatitkristallinität dieses Knochens unterstützt. Die Knochen in den La Brea Tar Pits sind durch das stark asphalthaltige Sediment (Kapitel 3.4.2.5) vor Fluidzutritt und diagenetischer Alteration weitgehend geschützt worden. Das SEE-Muster zeigt eine typische Anreicherung der mittleren SEE (Abb. 113b).

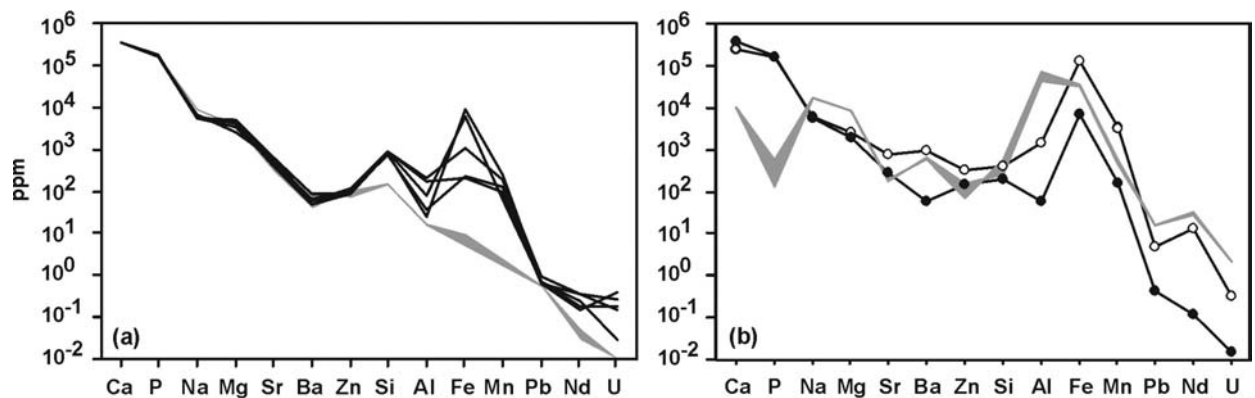


Abb. 114 (a) Elementkonzentrationen spätpleistozäner Pferdeknöchel aus den sibirischen Permafrostböden der Lyakhovsky Insel (—) im Vergleich zu rezenten Pferdeknöchel aus Sibirien (—). (b) Elementkonzentration im Profil eines zonierten spätpleistozänen Mammutknochens aus demselben Aufschluss: zentrale Kompakta (●) und äußerer Randbereich (○). Elementkonzentration der siltigen Sedimente (—).

Die ebenfalls sehr gut erhaltenen spätpleistozänen Großsäugerknöchel aus dem sibirischen Permafrost zeigen auch eine starke Anreicherung an Fe und Mn, während die meisten anderen Haupt- und Spurenelemente in den Knochen sehr ähnliche Konzentrationen wie rezente Pferdeknöchel aus Sibirien aufweisen (Abb. 114a, b). Allerdings zeigen einige der fossilen Pferdeknöchel erhöhte Si- und Al-Gehalte und schon eine beginnende Anreicherung von U und den SEE, die allerdings noch im sub-ppm Bereich liegen (Abb. 114a). Ein zonierter

Mammutknochen aus der gleichen Fundstelle zeigt hingegen in der zentralen Kompakta bis auf erhöhte Fe- und Mn-Gehalte noch nahezu unveränderte Elementkonzentrationen mit sehr niedrigen Nd- und U-Gehalten, wie sie für rezente Knochen typisch sind. In der Randzone sind alle Elemente bis auf Ca deutlich erhöht, die Elemente Sr, Ba, Zn, Fe, Mn auch über die Konzentrationen der jeweiligen Elemente in den Permafrostsedimenten (Abb. 114b). Der sehr hohe Fe-Gehalt von über 13 Gew. % und der erniedrigte Ca-Gehalt unter 25 Gew. % sind die Folge der diagenetischen Bildung von Vivianit ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Oberflächige Vivianitablösungen treten bei den sibirischen Knochen öfter auf und sind auch makroskopisch an einigen Stücken durch blaue Vivianitbeläge sichtbar. Vivianit bildet sich bei der Knochenendiagenese im sauren, reduzierenden Liegemilieu bei Anwesenheit Fe-reicher Lösungen z. T. in wenigen Jahrzehnten (Mann et al., 1998 und Zitate darin). Die Vivianitbildung ist bei den sibirischen Knochen vermutlich im Holozän nach der Freilegung der Knochen aus dem Permafrost in wasserhaltigen Böden der Auftauschicht erfolgt.

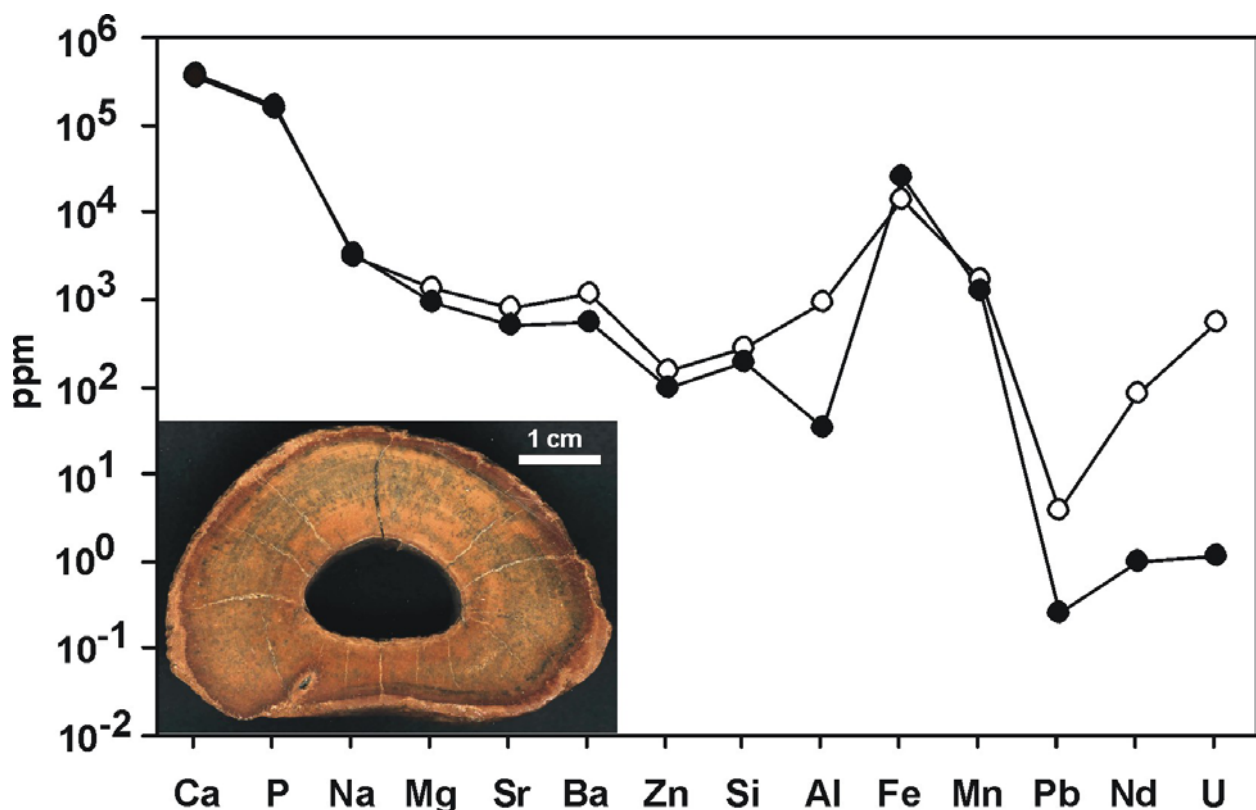


Abb. 115 Elementkonzentrationen des Profils eines spätpleistozänen, zonierten Bisonknochens, zentrale Kompakta (●) und äußerer Randbereich (○).

Das Beispiel eines spätpleistozänen Bisonknochens aus den Rheinschottern zeigt ebenfalls, dass die äußere Rinde an fast allen Elementen gegenüber der zentralen Kompakta angereichert ist (Abb. 115). Nur Fe zeigt in diesem Fall im inneren Bereich höhere Konzentrationen als der Außenrand, was auf die diagenetischen Pyritfüllungen in den Haver'schen Kanälen im noch kollagenhaltigen Bereich der Kompakta zurückzuführen ist (Abb. 59). Die Elemente Sr, Ba, Zn, Mn, Nd und U in der äußeren Rinde sind sogar entgegen eines Konzentrationsgradienten gegenüber dem Sediment angereichert. Dies zeigt, dass die Elementkonzentration allein für einige Elemente nicht der ausschlaggebende Faktor für eine Anreicherung im fossilen Knochen sein kann. Entsprechend müssen die Verteilungskoeffizienten der jeweiligen Elemente für Apatit gegenüber dem diagenetischen Fluid groß sein.

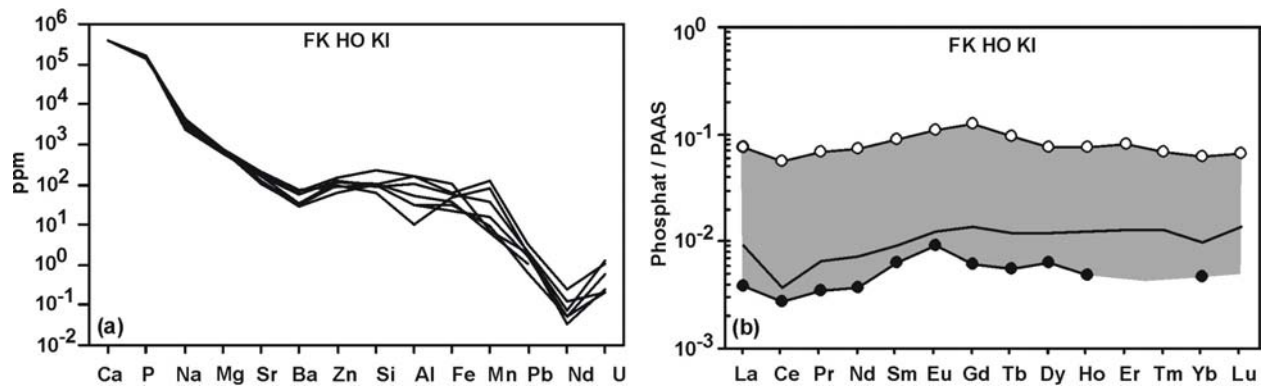


Abb. 116 (a) Elementzusammensetzung menschlicher Femurknochen (—) von 20 bis 40 Jahre alten Individuen aus einem alemannischen Gräberfeld bei Kirchheim am Ries. (b) SEE Verteilungsmuster von zwei Femora: FK HO KI 5 außen (○), innen (●), Knochen außen, FK HO KI 7 (—).

Die Spurenelementverteilungsmuster von Knochen aus einer Taphozönose mit ähnlichen taphonomischen Bedingungen zeigen einen relativ gleichförmigen Verlauf, wie z. B. die menschlichen Skelettreste des alemannischen Gräberfeldes bei Kirchheim am Ries (Abb. 116a). Es handelt sich hierbei ausschließlich um menschliche Femurknochen adulter Individuen, die alle in Gräbern bestattet wurden, welche in kalkhaltigen Boden auf Malmkalk eingetieft wurden. Die diagenetisch veränderten Spurenelementmuster fossiler Knochen können daher ähnlich wie die SEE-Muster (Kapitel 5.7.5) potentiell ebenfalls zur Unterscheidung bestimmter Taphozönosen bzw. zur Zuordnung zu Fundstellen genutzt werden (Abb. 117a-d).

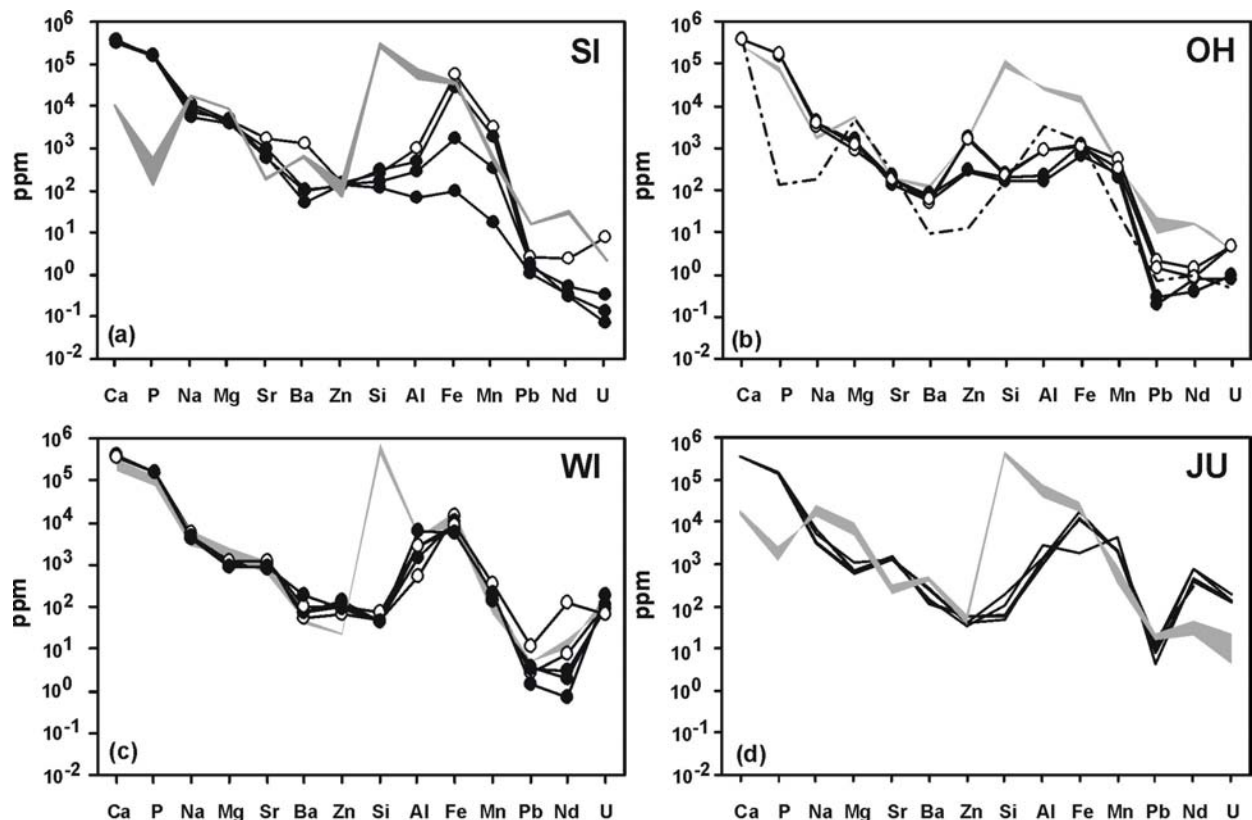


Abb. 117 Muster der Elementkonzentration fossiler Knochen und der umgebenden Sedimente aus verschiedenen paläontologischen Fundstellen: zentrale Kompakta (●), äußerer Knochenrand (○), Sedimente (—). (a) Elementkonzentration spätpleistozäner Wollnashornknochen aus Permafrostsedimenten Sibiriens (SI) (b) Elementkonzentration spätpleistozäner Höhlenbärenknochen aus der Ochsenhalt Höhle (OH), - - - = Muschelkalkgestein in dem die Höhle ausgebildet ist (c) Elementkonzentration in Knochen einer pliozänen Seekuh und eines Rhinoceroses aus marinen Ablagerungen Widden Creek (WI), Florida (d) Elementkonzentration jurassischer Dinosaurierknochen aus dem Junggar Becken (JU), China.

Wie die fossilen Skelettreste von Pferden zeigen, erfahren aber nicht nur fossile Knochen eine diagenetische Alteration der Spurenelementzusammensetzung relativ zu rezemtem Skelettmaterial (Abb. 118a), sondern auch der resistenere Zahnschmelz erfährt eine diagenetische Veränderung der Spurenelementkonzentrationen (Abb. 118b), wenn auch in geringerem Maß als die Knochen. Einige Zahnschmelzproben behalten auch noch ihre primären Ca/P-Verhältnisse bei (Abb. 129). Im Zahnschmelz scheint aufgrund der strukturell bedingten größeren diagenetischen Resistenz (Kapitel 2.3.3) die Spurenelementaufnahme daher eher durch Adsorptions- und Ionenaustauschprozesse und nicht durch eine intensive Umkristallisation wie bei Knochen abzulaufen. Generell zeigt sich, dass U relativ zu Nd bzw. den SEE diagenetisch stärker in fossilen Knochen und Zähnen angereichert wird. Dies zeigt sich auch im weiteren/schnelleren Vordringen von U relativ zu Nd in Profilen quartärer Knochen (Abb. 93). Im Zahnschmelz kommt es wie in Knochen auch (Abb. 130) zu einem diagenetischen Verlust an Na und Mg (Abb. 118b). Die Konzentrationen von Ba, Sr sind tendenziell leicht erhöht, die von Zn nahezu unverändert. Fe und Mn sind wie in Knochen deutlich erhöht (Abb. 118b), was mit in Mikroporen eingelagerten Fe-Hydroxiden zu erklären ist (Kohn et al., 1999). Dabei ist zu berücksichtigen, dass der rezente Zahnschmelz, der hier als relative Bezugsgröße dient, von einem rezemten Pferd aus Sibirien stammt und damit für die verschiedenen geographischen Lokationen nur näherungsweise eine ideale Basislinie für die primäre biogene Spurenelementkonzentration darstellen kann.

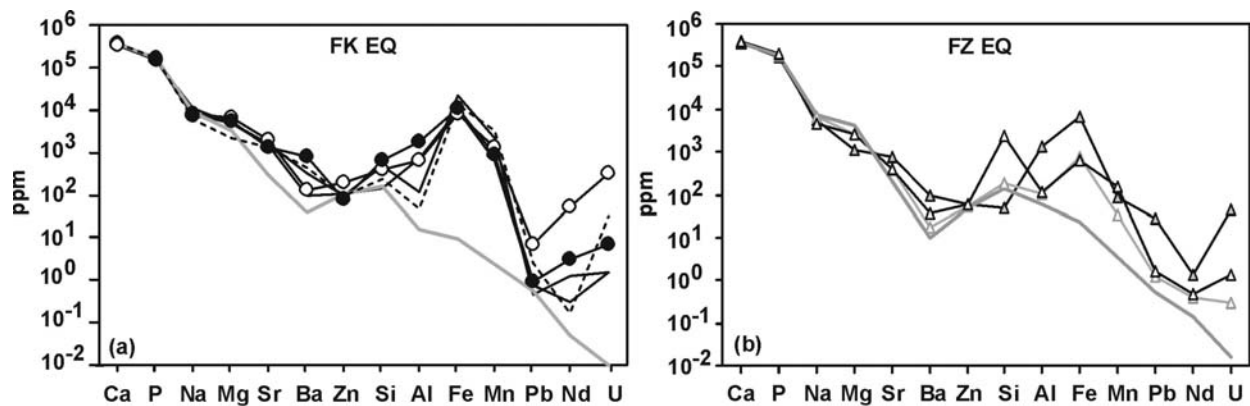


Abb. 118 (a) Elementzusammensetzung fossiler quartärer Pferdeknochen im Vergleich zu einem rezemten Pferdeknochen (—). Spätpleistozäne Knochen (—) aus der Nordsee: Knochen außen (○), Knochen innen (●), holozäner Maultierknochen aus Rheinablagerungen (FK EQ RS 5 ---) 784 – 994 BP. (b) Elementzusammensetzung des fossilen Zahnschmelzes neogener Pferde: FZ EQ NS 4 (△), FZ EQ RS 5 (△), FZ EQ AG 1 (▲) im Vergleich zu einem rezemten Pferdezahnschmelz (—).

Der Vergleich der Spurenelementmuster verschiedener Skelettgewebe von denselben Individuen aus unterschiedlichen Diagenesemilieus zeigen milieuspezifische Unterschiede in den Spurenelementgehalten (Abb. 119a-f). Untersucht wurden dazu Zahnschmelz, Dentin und Knochen dreier unterschiedlicher Großsäuger (Mammut, Pferd, Riesenhirsch) jeweils aus dem fluviatilen Diagenesemilieu der Rheinschotter und dem marinen Diagenesemilieu der Nordsee (Abb. 119a-j). Generell zeigen sich artübergreifend Unterschiede in den Spurenelementmustern der Skelettreste, aus den Rheinschottern und der Nordsee, die auf das unterschiedliche Diagenesemilieu zurückzuführen sind. Insbesondere die Knochen und Dentinproben eines Individuums zeigen z. T. sehr ähnliche Spurenelementkonzentrationen. Gegenüber den entsprechenden Skelettresten aus den Rheinschottern sind in den Knochen- und Dentinproben aus der Nordsee die Na, Mg, Sr Konzentrationen erhöht und Ba erniedrigt. Die Pb-, Nd (SEE)- und U-Konzentrationen sind hingegen nahezu immer in den Skelettresten aus den Rheinschottern höher, wobei dies beim Dentin besonders deutlich ausgeprägt ist (Abb. 119d-f).

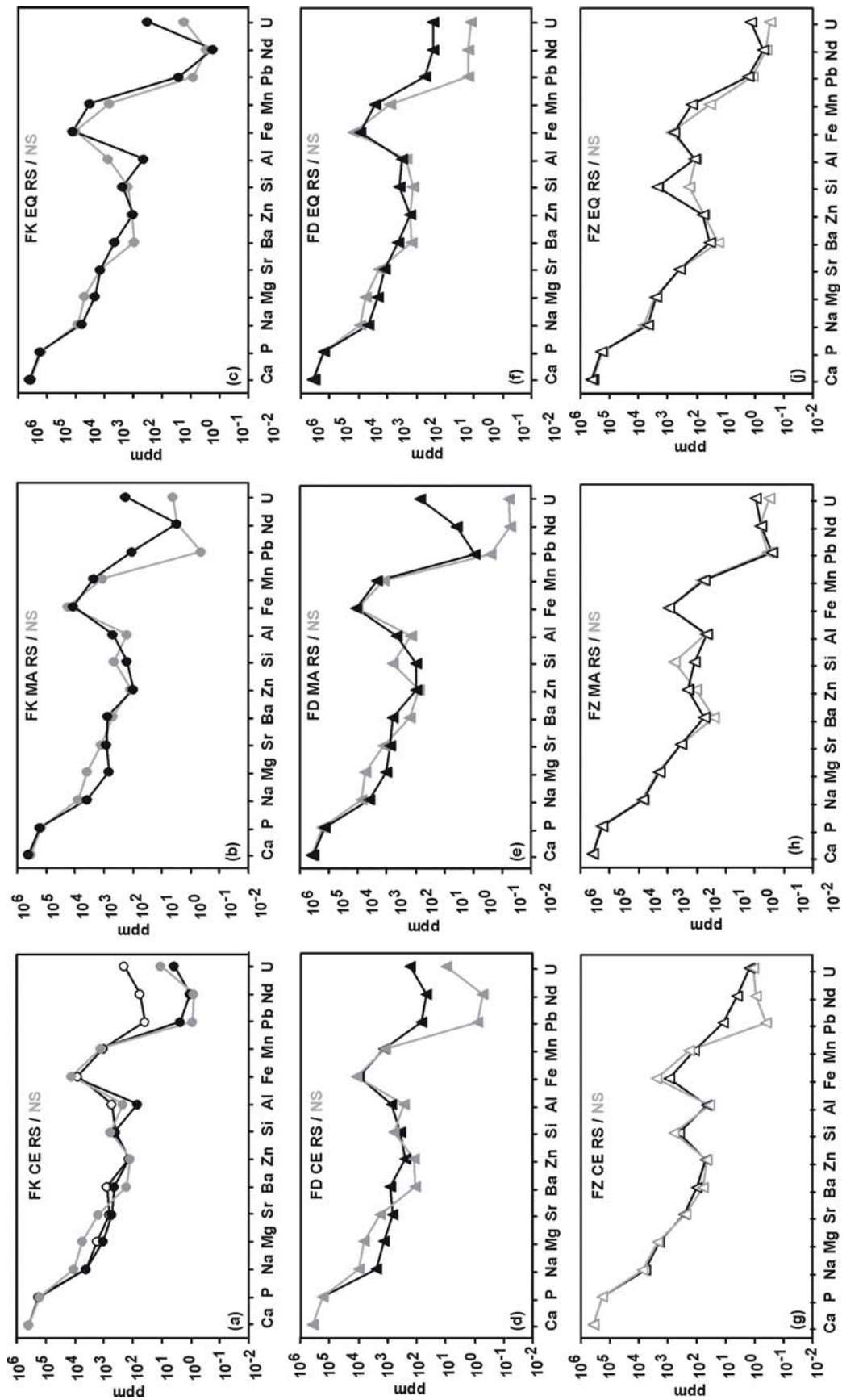


Abb. 119 (a-i) Elementgehalte spätpleistozäner Skelettreste jeweils eines Individuums von Riesenhirsch (CE), Mammut (MA) und Pferd (EQ) aus den Rheinschottern (RS) und der Nordsee (NS). Knochen innen (●), Knochen außen (○), Zahnschmelz (△), Dentin (▲). Symbole in schwarz RS-Proben, in grau NS-Proben. (a-c) Knochenproben (d-f) Dentinproben (g-i) Zahnschmelzproben. Die einzelnen Hartgewebe der drei untereinander stehenden Diagramme (a, d, g), (b, e, h) und (c, f, i) gehören jeweils zu einem Individuum der jeweiligen Art aus den RS bzw. der NS.

Die Zahnschmelzproben zeigen meist nur geringe Unterschiede in der Spurenelementkonzentration, was deren diagenetische Resistenz bestätigt. Allerdings finden sich in allen Zahnschmelzproben aus der Nordsee niedrigere Ba- und U-Gehalte als in den Rheinschotterproben. Die beobachteten Unterschiede in den Na-, Mg-, Sr- und Ba-Konzentrationen sind vermutlich auf die unterschiedlichen Gehalte dieser Elemente in Fluss- und Meerwasser zurückzuführen (Abb. 111). Die in den Skelettresten aus der Nordsee relativ zu denen aus den Rheinschottern angereicherten Elemente Na, Mg und Sr sind nämlich im Meerwasser in $> 10^2$ -facher höherer Konzentration als im Flusswasser vorhanden, das abgereicherte Element Ba in ~ 10 -fach niedrigerer Konzentration. Interessanterweise ist das Element U, welches im Meerwasser in deutlich höherer Konzentration als im Süßwasser enthalten ist (Abb. 111), in den Skelettresten aus der Nordsee im Vergleich zu den Rheinschotterproben in deutlich geringerer Konzentration enthalten (Abb. 119a-f). Und das, obwohl U ein sehr sensitiver Diagenesetracer ist, der schnell in den Knochen aufgenommen wird (Abb. 93; 118a). Eventuell spielen hier unterschiedliche Redoxbedingungen eine Rolle. Die geringe U- und die ebenfalls geringe Nd-Konzentration in den Skelettresten (insbesondere den Dentinproben) aus der Nordsee, zeigen, dass neben dem Diagenesefluid wohl auch taphonomische Faktoren eine Rolle für die Spurenelementaufnahme gespielt haben. So könnten die Skelettreste aus den grobkörnigen Rheinschottern mit guter Wasserzirkulation und hohen Durchflussraten während der Diagenese ein größeres Knochen/Wasser-Verhältnis erfahren haben und damit höhere SEE und U-Gehalte zeigen als die Knochen vom Nordseeboden, die z. T. erst in jüngster Zeit von Meerwasser freigelegt wurden.

Generell zeigt sich an diesem Beispiel der Fossilisation von quartären Skelettresten der gleichen Tierarten mit etwa dem gleichen geologischen Alter in unterschiedlichen Diagenesemilieus, welche bedeutende Rolle die chemische Zusammensetzung des diagenetischen Fluids spielt. Sie scheint hier eine Hauptsteuergröße für die Konzentrationsunterschiede der Spurenelemente zu sein.

5.8.3 Profile der Elementzusammensetzung in fossilen Knochen und Zähnen

Die Spurenelementkonzentrationen, insbesondere die der Seltenen Erdelemente (SEE) zeigen in fossilen Knochen oft starke randliche Anreicherungen und U-förmige Verteilungsmuster (Abb. 93; 94; Badone & Faquar, 1982; Reiche et al., 1999; Henderson et al., 1983; 1987; Williams et al., 1997). Dies ist durch die stärkere Exposition der Knochenoberfläche gegenüber dem umgebenden Sediment und intensiverer Interaktion mit dem diagenetischen Fluid bedingt.

Die *in situ*-Elementverteilungsanalysen mittels EMPA (Kapitel 4.2.6) und LA-ICP-MS (Kapitel 4.2.9) im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass die Elementzusammensetzung in den äußeren 1000-2000 μm der fossilen Knochen neben den intensivsten histologischen Veränderungen (Kapitel 5.1; TAFEL I) auch meistens die stärksten diagenetischen Veränderungen in der Elementzusammensetzung erfahren (Abb. 120; 122; 123). Es kommt zu Elementan- oder -abreicherungen und zur Einlagerung sekundärer Mineralphasen. Dies gilt besonders für noch im Prozess der Fossilisation begriffene, quartäre Knochen, in denen sich aufgrund der unterschiedlich weit fortgeschrittenen Diagenese deutliche Gradienten der Elementkonzentration von außen nach innen ausgebildet haben (Abb. 120; 122; 123; 137). Insbesondere die SEE und U zeigen oft randliche Anreicherungen um den Faktor 10^2 bis 10^3 gegenüber der zentralen Kompakta und steile Gradienten der Elementkonzentration (Abb. 93; 94). Aber auch Elemente wie Na und Mg die eher mobil sind und normalerweise aus dem Knochen herausgelöst werden (Abb. 130), sind in den spätpleistozänen Knochen aus den Rheinschottern und der Nordsee z. T. randlich angereichert (Abb. 120; 122). Hier könnte neben der Konzentration des jeweiligen Elements im diagenetischen Fluid (Kapitel 5.8.2) auch mikrobielle Aktivität eine Rolle gespielt haben. Untersuchungen von Grupe & Piepenbrink (1988) haben gezeigt, dass durch die Besiedlung von Pilzen Spurenelemente aus der Umgebung in Knochen eingetragen und

angereichert werden können. Einige der Knochen aus der Nordsee zeigen auch Spuren mikrobieller Aktivität (Kapitel 5.1).

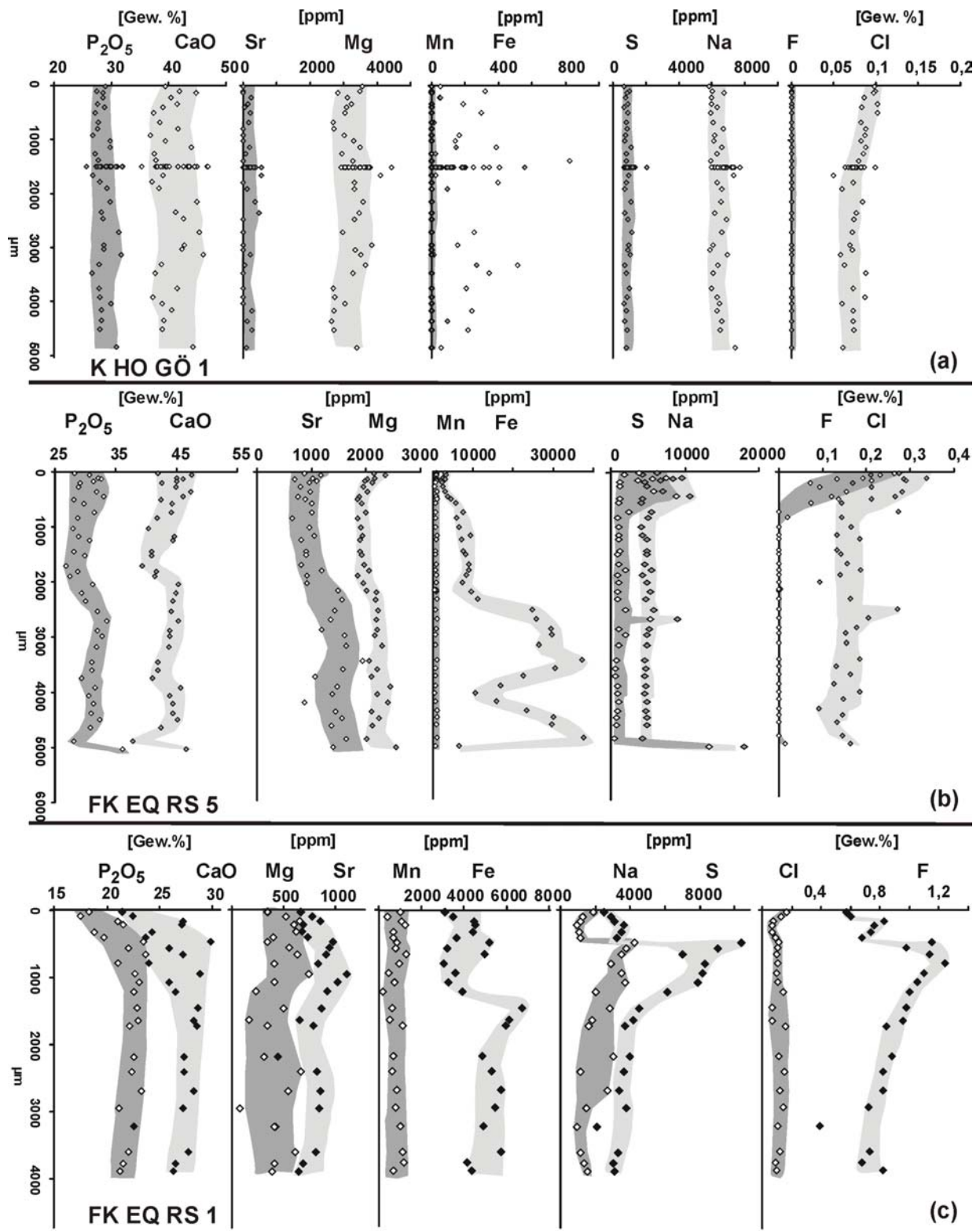


Abb. 120 Profile der Haupt- und Spurenelementkonzentration in der Kompakta rezenter und fossiler Säugetierknochen gemessen *in situ* mittels EMPA. Der Variationsbereich der jeweiligen Elementkonzentration ist grau hinterlegt. **(a)** Elementkonzentration in einem rezenten Menschenknochen (K HO GÖ 1) sowohl entlang des Querprofils als auch im Kleinbereich eines Osteons **(b)** Variation der Elementkonzentration im Profil eines holozänen auf 774-994 AD datierten Maultierknochens (FK EQ RS 5) aus Sedimenten eines Rhein-Altarmes bei Frankenthal (Tütken et al., im Druck). **(c)** Variation der Elementkonzentration in einem pleistozänen Pferdeknöchel (FK EQ RS 1) aus den Rheinschottern.

In präquartären Knochen existieren z. T. noch starke Konzentrationsgradienten bei den SEE, (Abb. 94) allerdings findet für die meisten anderen Elemente (v.a. Ca, P, F, Cl aber auch U, Na und S) durch die intensive Umkristallisation des biogenen Knochenapatits zu einem diagenetischen Karbonat-Fluorapatit eine weitgehende Nivellierung der frühdiagenetisch ausgebildeten Elementgradienten statt (Abb. 124). Auch resultiert aus der Umkristallisation insbesondere für die beiden Hauptelemente Ca und P eine geringere Variabilität der Elementkonzentrationen gegenüber rezenten Knochen. Die hohen und jeweils über das ganze Knochenprofil gleichen F-Konzentrationen (Abb. 138) von 2 bis 3,4 Gew. % in präquartären Knochen zeigen deren komplette Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit an (Tab. IV. 25)

Im Querprofil über die Knochenkompakta eines rezenten adulten menschlichen Femurknochens zeigen die analysierten Elemente keine Gradienten in der Elementkonzentration von außen nach innen (Abb. 120a). Nur Cl zeigt randlich leicht höhere Konzentrationen. Die Konzentrationen der analysierten Haupt- und Spurenelemente scheinen somit entlang eines Querprofils durch die Knochenkompakta eines rezenten Knochens großräumig homogen verteilt zu sein. Dies muß allerdings nicht für die laterale Verteilung von Spurenelementen innerhalb eines Knochens gelten (Brätter et al., 1977; Schug, 1997; Fabig, 2002). Kleinräumig zeigen sich allerdings auch hier Unterschiede in den jeweiligen Elementkonzentrationen (Abb. 120a). Die Variationen der Elementkonzentration einzelner Elemente (Ca, P, Na und Mg: ± 5 bis 10%; S und Cl $\pm 15\%$) innerhalb des Knochenprofils sind teilweise höher als der jeweilige analytische Fehler der EMPA-Messung (Kapitel 4.2.6.4). Für die Elemente Sr, Fe, Mn liegt die Intra-Knochenvariation z. T. deutlich über 100%. Dies liegt z. T. allerdings daran, dass diese Elemente in Konzentrationen von < 200 ppm in dem Knochen vorliegen und damit unter bzw. nahe an den jeweiligen Nachweisgrenzen liegen (Kapitel 4.2.6.4). Im Mittel zeigen aber auch die Sr und Mn-Konzentration trotz der Variabilität im Profil eine gleichmäßige Verteilung, nur die Konzentration von Fe streut stark (Abb. 120a). Die F-Konzentration liegt immer unter der Nachweisgrenze von 250 ppm (Tab. VI. 4). Die Konzentrationen der jeweiligen Elemente zeigt im Kleinbereich eines Osteons ($\sim 200 \times 200 \mu\text{m}$) die gleiche Variation wie im gesamten Knochenprofil (Abb. 120a). Auch in fossilen Knochen repräsentiert die im Kleinbereich eines Osteons gemessene Elementkonzentration die des gesamten Knochenprofils (Abb. 121a, b).

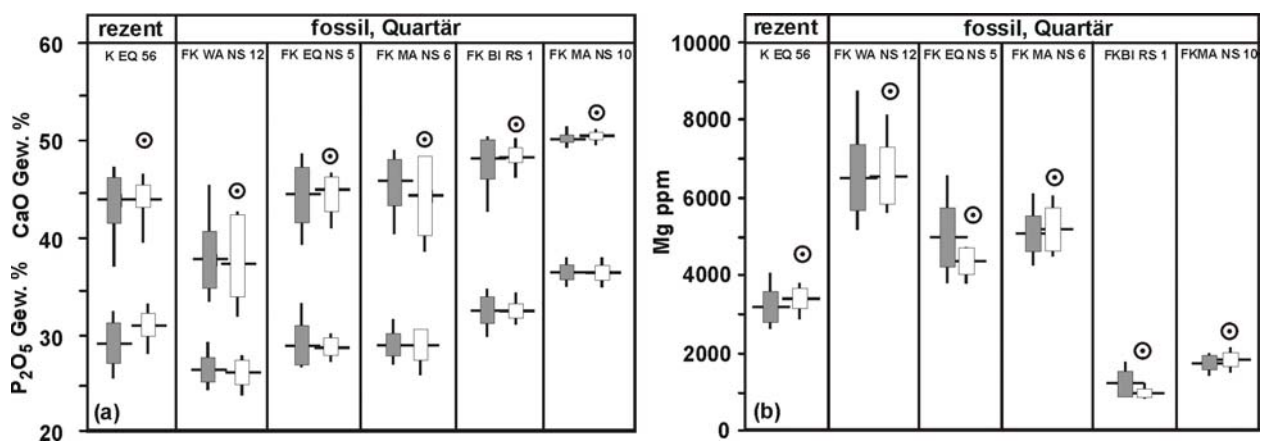


Abb. 121 (a) Mittelwerte, Standardabweichung und Varianz der Konzentrationen von Ca und P gemessen als Oxide *in situ* mit der Elektronenstrahlmikrosonde. ■ = Elementkonzentration im Knochenprofil; Kreis mit Punkt = Elementkonzentration innerhalb eines Osteons. (b) Gleiche Darstellung und Symbole wie in (a) für den Mg-Gehalt der gleichen Knochen.

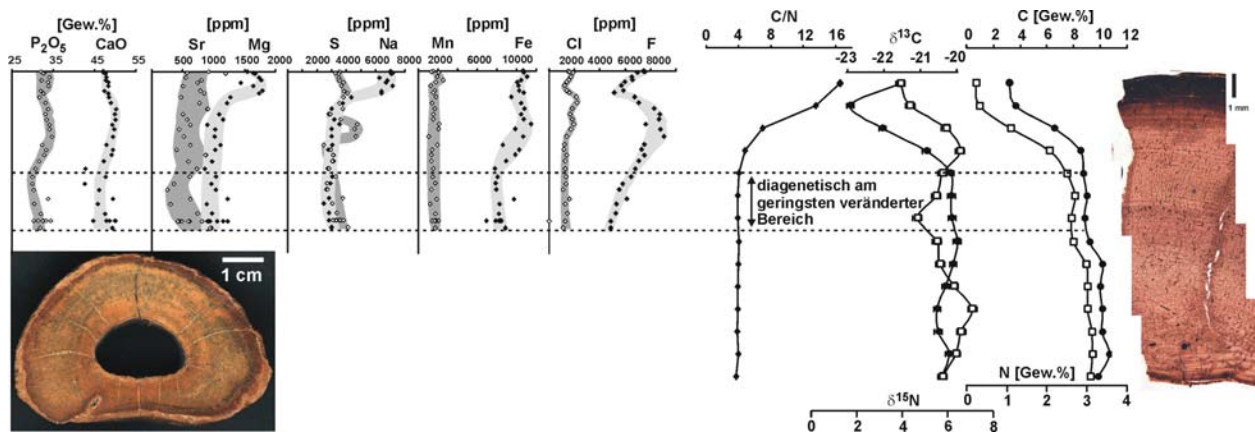


Abb. 122 Variation der Haupt- und Spurenelementkonzentration sowie des C- und N-Gehaltes bzw. -Isotopie in einem zonierten, spätleistozänen Bisonknochen (Foto des Knochenquerschnitts links, Dünnschliff-Foto des Profils, rechts) bestimmt mittels EMPA. Die Datenpunkte sind zur Veranschaulichung der Konzentrationsvariation über das Knochenprofil jeweils grau unterlegt. Der Doppelpfeil kennzeichnet den diagenetisch am wenigsten veränderten Bereich des Knochens.

Für die meisten Spurenelemente ist der frühdiaenetische Abbau der Kollagenmatrix des Knochens und die darauf folgende Umkristallisation des Knochenapatits der entscheidende Schritt, der die diagenetische Veränderung der Elementkonzentrationen im Knochen einleitet (Abb. 122). Die Konzentrationserhöhungen der Elemente Fe und F sind allerdings nicht so stark an den Kollagenabbau gekoppelt wie z. B. die SEE (Abb. 92). Fe und F werden auch schon bei nur geringem Kollagenabbau und vor der Umkristallisation 10^1 bis 10^2 -fach diagenetisch gegenüber rezenten Knochen angereichert (Abb. 122). Fe und F stellen somit sehr sensitive Diageneseindikatoren dar. Fe tritt v.a. in Form von eingelagerten sekundären Fe-haltigen Mineralphasen wie Fe-Hydroxide/Oxide oder Fe-Sulfiden in der Mikroporosität ($\leq 10\mu\text{m}$) von Knochen und Zähnen auf (Kohn et al., 1999) oder als Füllungen der primären histologischen Makroporen (Abb. 59). F scheint durch diffusiven Ionenaustausch in den Knochen vorzudringen, wie die stetigen Gradienten der Elementkonzentration in verschiedenen quartären Knochen zeigen (Kapitel 5.8.7)

Durch *in situ* Analyse der räumlichen Elementverteilung in solchen fossilen archäologischen oder paläontologischen Skelettresten lassen sich die Areale mit der geringsten diagenetischen Veränderung und damit dem besten Erhaltungspotential für primäre biogene Element- und Isotopenzusammensetzungen ermitteln (Abb. 122). Räumlich hochaufgelöste *in situ* Spurenelementuntersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde eignen sich daher gut als erster Übersichtstest um den Bereich des Knochens oder Zahns festzulegen, der am wenigsten diagenetisch verändert ist und damit am Besten für die Entnahme von Pulver zur Analyse der Isotopenzusammensetzungen geeignet ist (Tütken et al., im Druck).

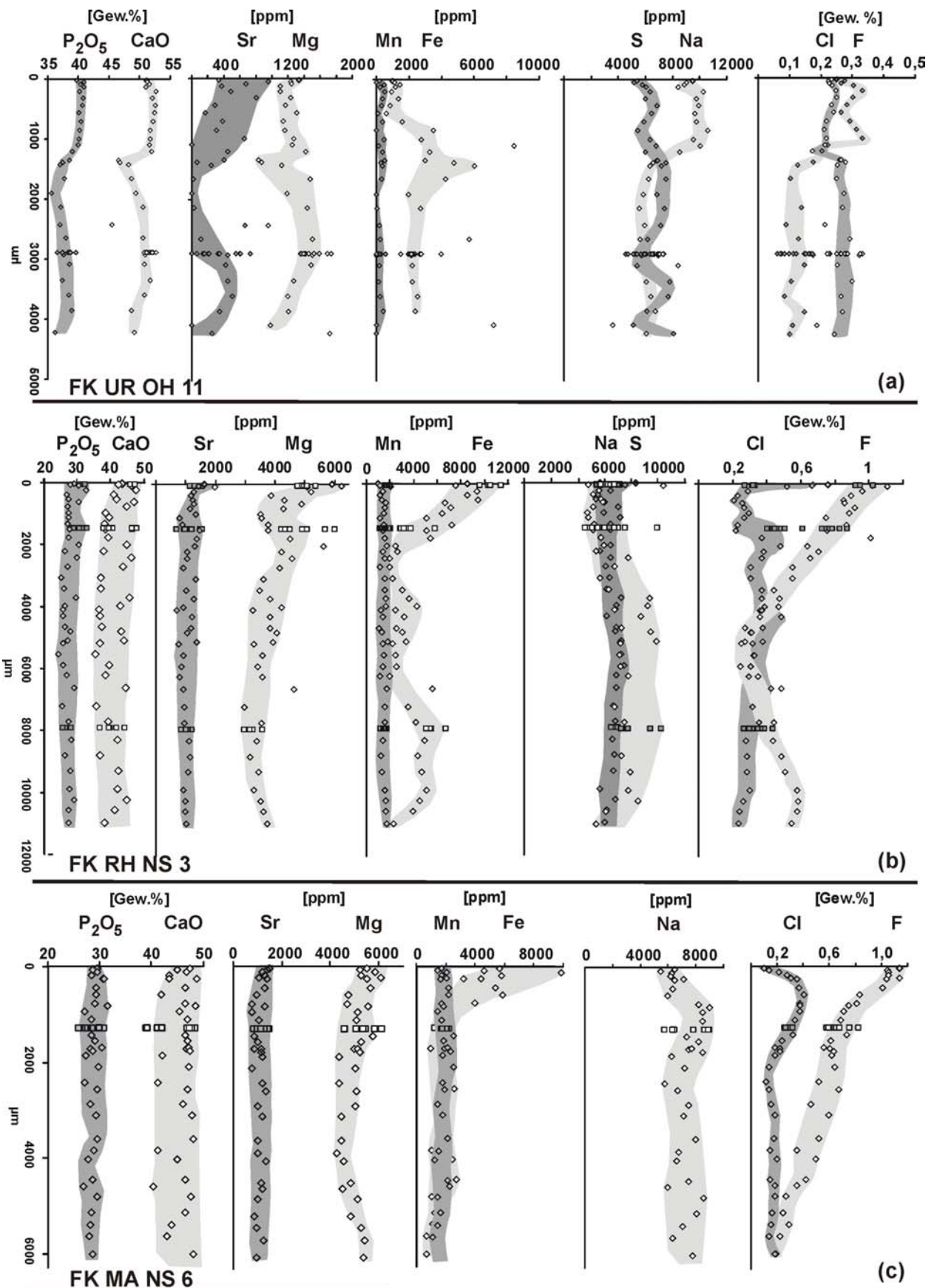


Abb. 123 Profile der Haupt- und Spurenelementkonzentration in der Kompakta fossiler pleistozäner Säugetierknochen gemessen *in situ* mittels EMPA. Der Variationsbereich der jeweiligen Elementkonzentration ist grau hinterlegt. Gemessen wurde jeweils die Elementkonzentration entlang eines Knochenprofils sowie im Kleinbereich von Osteonen (□) innerhalb eines Profils. (a) Höhlenbärenknochen (FK UR OH 11) aus der Ochsenhalthöhle. (b) Wollnashornknochen (FK RH NS 3) aus der Nordsee (c) Mammutknochen (FK MA NS 6) aus der Nordsee.

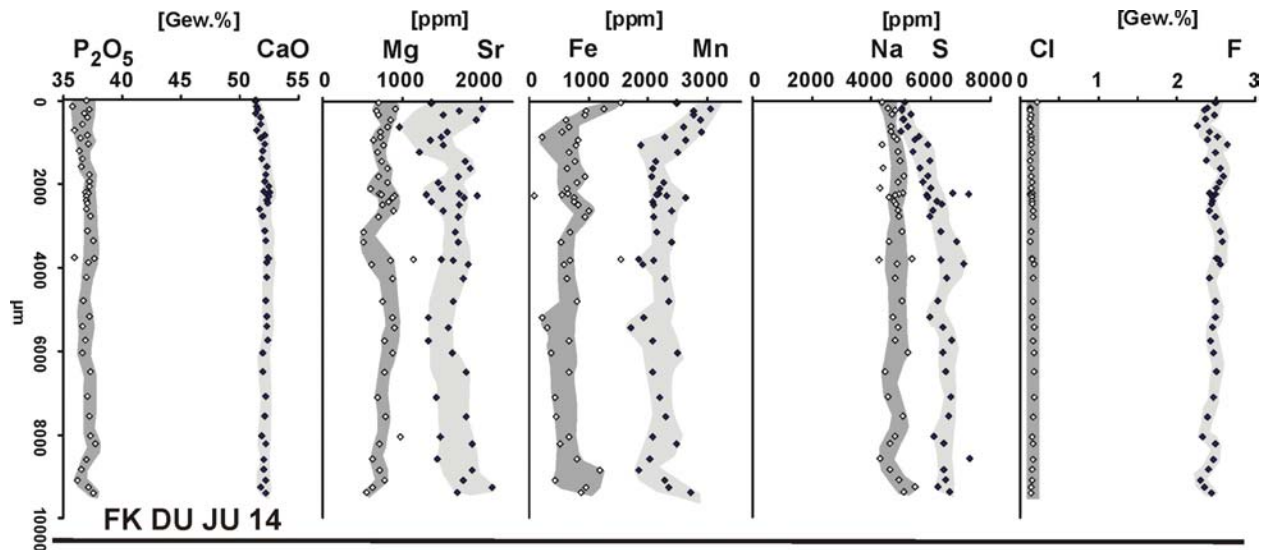


Abb. 124 Variation der Haupt- und Spurenelementkonzentration in einem jurassischen Dinosaurierknochen (FK DI JU 14) mit LAGs (lines of arrested growth) (siehe TAFEL VIII) aus dem Junggar Becken in China, bestimmt mittels EMPA. Die Datenpunkte sind zur Veranschaulichung der Konzentrationsvariation über das Knochenprofil jeweils grau unterlegt.

In Zähnen zeigen sich aufgrund der unterschiedlichen diagenetischen Resistenz der sie aufbauenden Hartgewebe (Kapitel 2.3) kleinräumig große Unterschiede in der Elementzusammensetzung zwischen Zahnschmelz, Dentin und Zement (Abb. 126). In einem Mammutzahn aus den Rheinschottern zeigt der Zahnschmelz höhere Ca-, P-, Na-, Mg- und Cl-Gehalte als das Dentin bzw. Zahnzement. Die Fe-, F- und S-Konzentrationen sind im Zahnschmelz am geringsten. Der Zahnschmelz zeigt dabei starke Konzentrationsgradienten in den Elementen Cl und Na, die beide eine gute negative Korrelation zeigen (Abb. 125), wie sie auch in rezentem Zahnschmelz beobachtet wurde (Chiradia et al. 2003). Die erhaltene Korrelation zwischen Na und Cl im Zahnschmelz sowie die niedrigen F-, S- und Fe-Gehalte zeigen eine geringe diagenetische Alteration des Zahnschmelzes im Vergleich zu den hohen Gehalten dieser diageneseanzeigenden Elemente im Dentin und Zahnzement (Abb. 126)

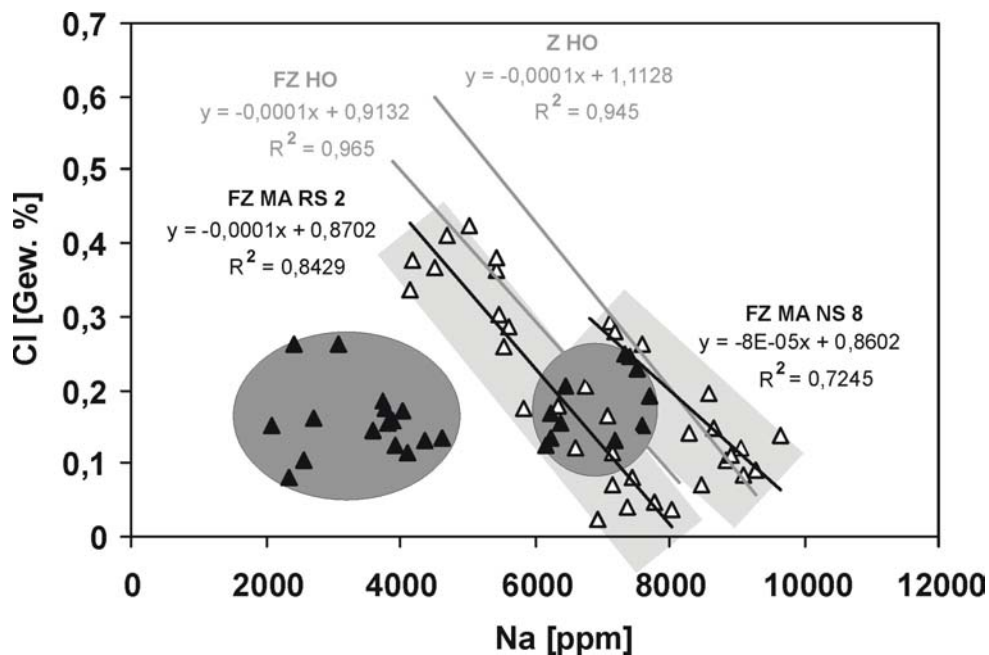


Abb. 125 Korrelation (—) von Na- und Cl-Gehalt im Zahnschmelz (Δ) und Dentin (▲) fossiler Mammutzähne. Zum Vergleich sind die Regressionsgeraden (—) vom Zahnschmelz eines rezenten (Z HO) und bronzezeitlichen Menschenzahns (FZ HO) nach Chiradia et al. (2003) eingetragen.

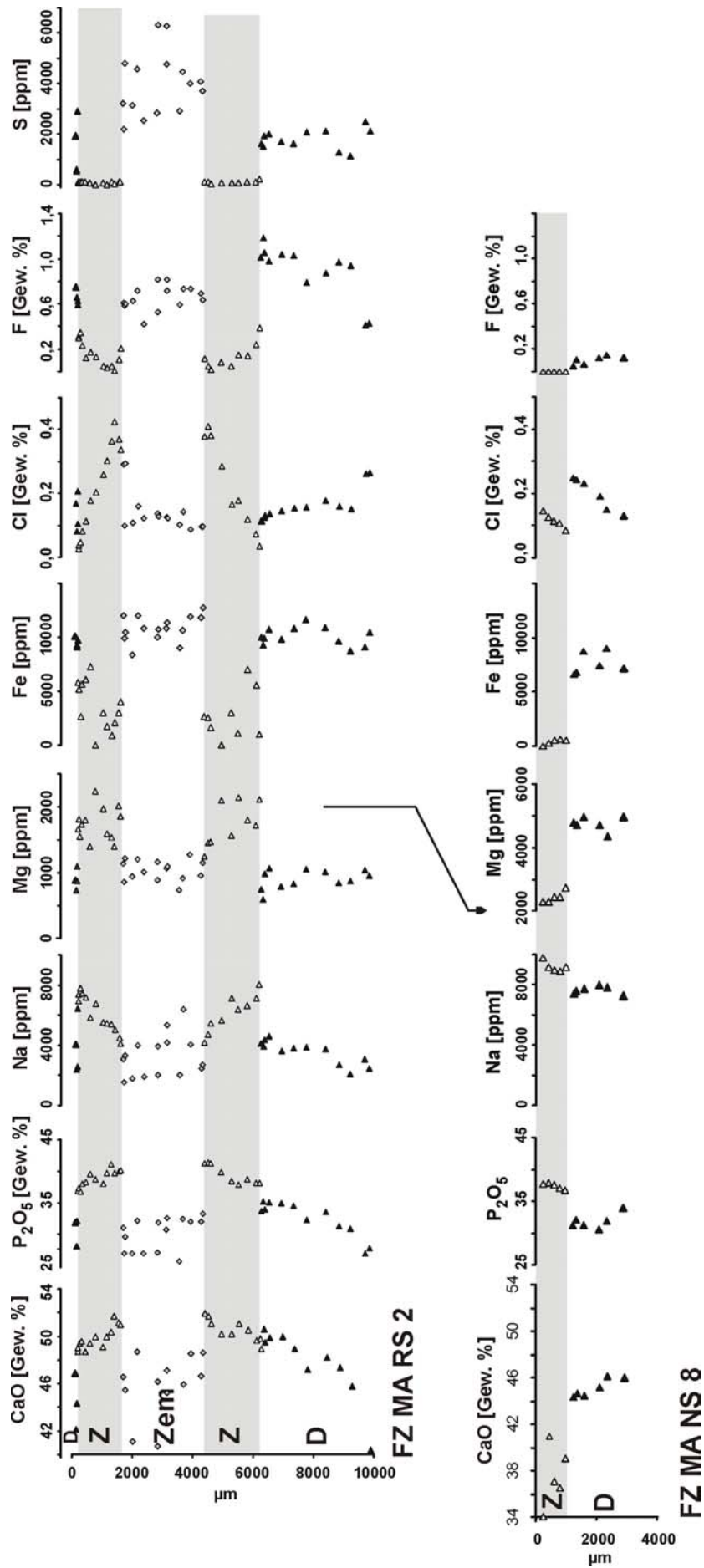


Abb. 126 Profile der Elementkonzentration des Querschnitts je einer Zahnlamelle von Mammutzähnen aus den Rheinschottern und der Nordsee. **Z** = Zahnschmelz Δ , **D** = Dentin \blacktriangle , **Zem** = Zement \diamond .

5.8.4 Hauptelemente Ca und P

Die beiden Elemente Ca und P stellen die Hauptelemente im biogenen Apatit der Knochen und Zähne dar (Tabelle 6). Die mittlere Ca- und P-Konzentration beträgt in rezenten Knochen 377762 ± 28800 ppm bzw. 167904 ± 8740 ppm, woraus ein molares Ca/P-Verhältnis von $1,74 \pm 0,06$ resultiert. Im Zahnschmelz ist sowohl der Ca- als auch der P-Gehalt höher, wobei relativ mehr P im Zahnschmelz bzw. Enameloid enthalten ist (Abb. 127), die daher jeweils ein niedrigeres Ca/P-Verhältnis von 1,58 bzw. 1,54 im Vergleich zum Knochen aufweisen. Interessanterweise haben die massiven Rippenknochen der rezenten Seekühe und eine Elefantenrippe deutlich höhere Ca und P-Gehalte als die übrigen rezenten Knochen mariner und terrestrischer Säugetiere (Abb. 127). Die Knochenasche fossiler Säugetierknochen kann höhere oder niedrigere Ca- und P-Konzentrationen als rezente Knochen aufweisen. Oft sinkt im Laufe der Diagenese der P-Gehalt (Abb. 127). Die Veränderungen im Ca/P-Verhältnis können dabei durch die Umkristallisation des biogenen Apatits während der Diagenese und/oder durch die Einlagerungen Ca-reicher carbonatischer Mineralphasen erfolgen (TAFEL III). Die erniedrigten P-Gehalte lassen sich mit der Substitution der PO_4 -Gruppe durch andere Ionen wie CO_3^{2-} oder SO_4^{2-} im Rahmen der diagenetischen Umkristallisation erklären.

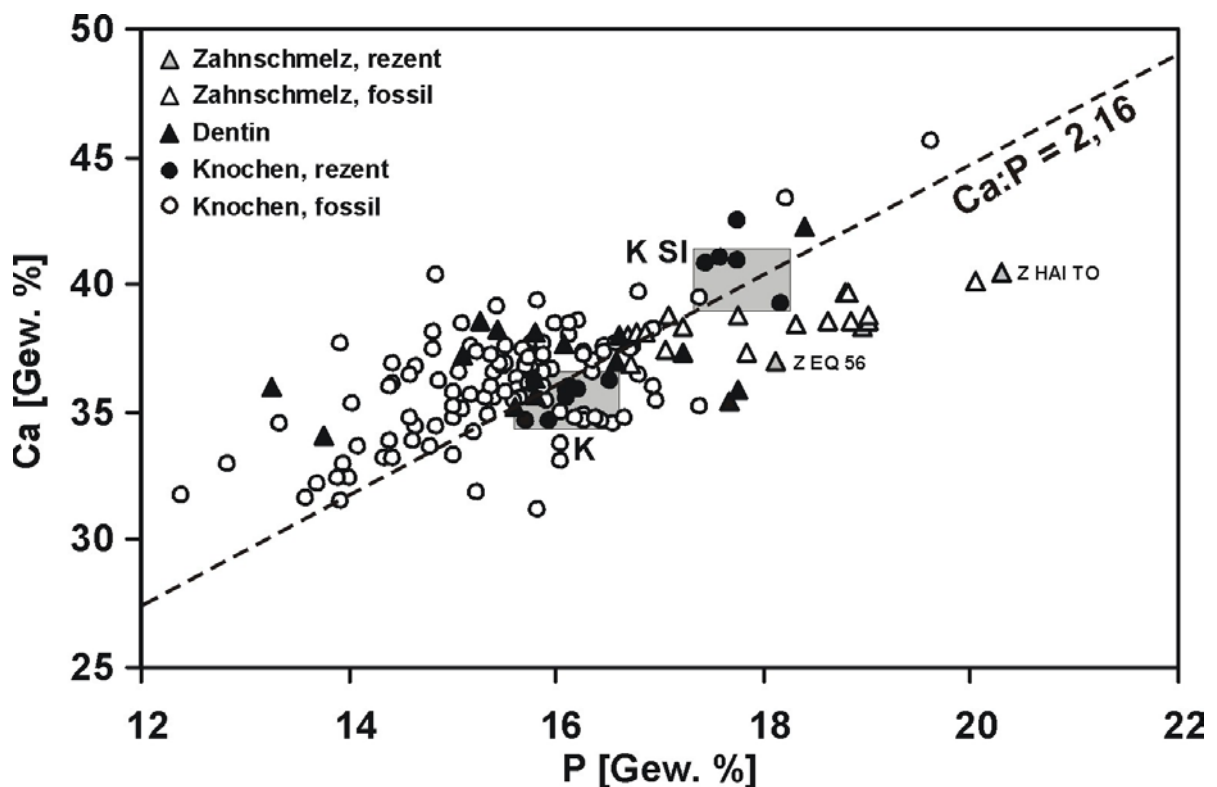


Abb. 127 Ca- und P-Konzentration der Asche von rezenten und fossilen Knochen und Zähnen. **K** = rezente terrestrische und marine Säugetierknochen, **K SI** = rezente Seekuhrippen. **Z EQ 56** = Zahnschmelz eines rezenten Pferdezahns, **Z HAI TO** = Enameloid eines rezenten Haizahns. --- = Linie des stöchiometrischen Ca/P-Massenverhältnisses für reinen Hydroxylapatit, die durch den Punkt der mittleren Ca- und P-Konzentrationen läuft, die für rezente Säugetierknochen ($n = 12$) im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden (Tabelle 1).

Das molare Ca/P-Verhältnis in stöchiometrischem Hydroxylapatit liegt bei 1,67 bzw. 2,16 für das massenbezogene Ca/P-Verhältnis (Abb. 127). Da der Apatit in Knochen aber ein Ca-defizitärer, CO_3 -reicher, schlechtkristalliner biogener Hydroxylapatit ist, besitzt er variable molare Ca/P-Verhältnisse (1,55 bis 1,82), liegt im Mittel aber mit 1,68 recht nahe am theoretischen Wert (Gawlik et al., 1982). Zahnschmelz und Dentin besitzen höhere P-Gehalte (Abb. 127) und haben mit 1,55 daher geringere Ca/P-Verhältnisse als Knochen. Das Ca/P-

Verhältnis wird oft als ernährungsunabhängiger, mineralchemischer Parameter zur Charakterisierung des Erhaltungszustands des Knochenapatits bzw. als Diageneseindikator genutzt (z. B. White & Hannus, 1983; Hancock et al., 1989). Allerdings kann es trotz relativ konstanten Ca/P-Verhältnissen zu diagenetischen Veränderungen der Ca- und P-Konzentration gekommen sein (Abb. 127). Präquartäre fossile Knochen zeigen oft Ca/P-Verhältnisse $> 1,8$, die höher sind als in rezenten Knochen. Zahnschmelz und Enameloidproben zeigen oft niedrigere Ca/P-Verhältnisse als die Knochen und liegen z. T. sogar noch in der Spanne rezenter Proben und deuten auf eine gute Erhaltung der Proben hin (Abb. 128). Einige Zahnschmelzproben so z. B. zwei pleistozäne Proben aus den Rheinschottern, zeigen eine deutliche Erhöhung des Ca/P-Verhältnisses und damit eine diagenetische Veränderung des Zahnschmelzes.

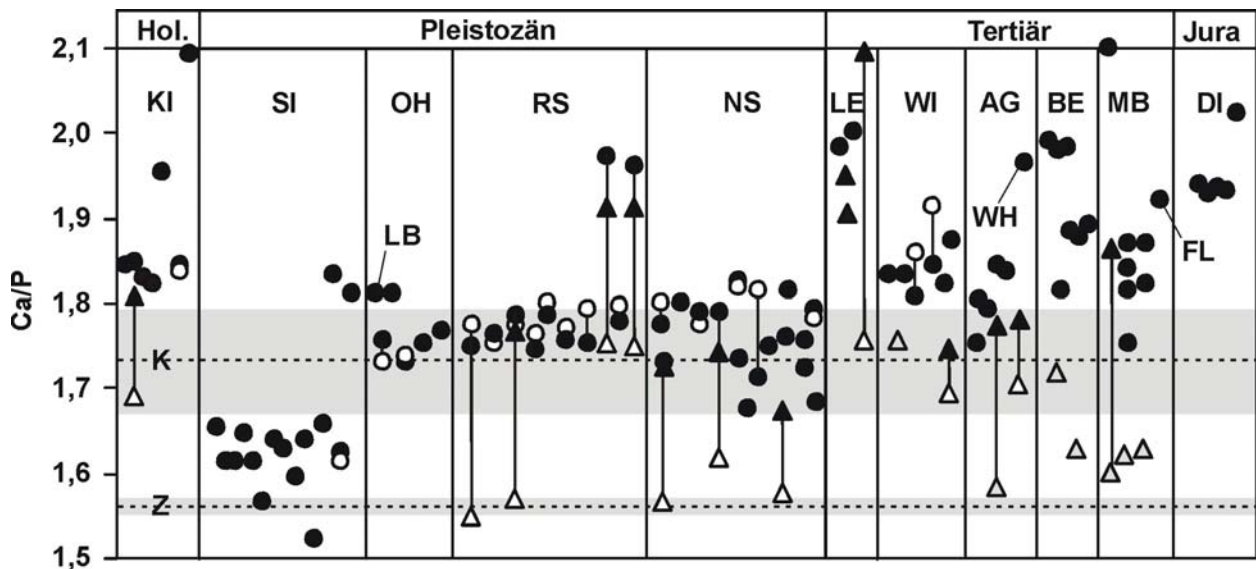


Abb. 128 Ca/P-Verhältnis fossiler Knochen und Zähne aus verschiedenen marinen und terrestrischen Fundstellen (Abkürzungen siehe Kapitel 3.2, Tabelle 2) Knochen innen (●), Knochen außen (○), Zahnschmelz (Δ), Dentin (▲). Hartgewebe eines Individuums sind durch vertikale Linien miteinander verbunden. Mittleres Ca/P-Verhältnis (•••) von rezenten Knochen (K) und Zähnen (Z).

Die Erhöhung der Ca/P-Verhältnisse ist dabei anscheinend sowohl bei Knochen als auch bei Zähnen überwiegend durch P-Verlust bedingt (Abb. 129b) und nur z. T. durch erhöhte Ca-Gehalte (Abb. 129a).

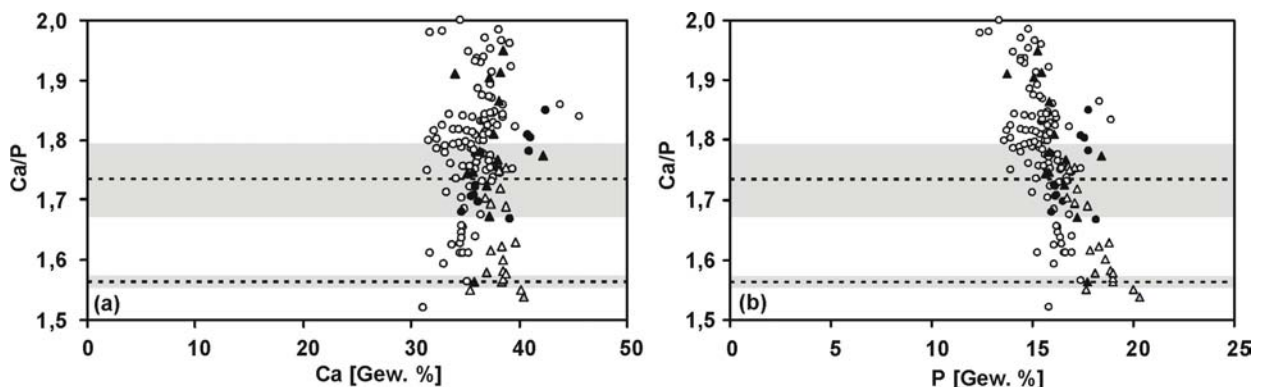


Abb. 129 (a) Ca/P-Verhältnis in Abhängigkeit von der Ca-Konzentration in rezenten und fossilen Skelettresten aus verschiedenen marinen und terrestrischen Fundstellen. (b) Ca/P-Verhältnis in Abhängigkeit von der P-Konzentration in rezenten und fossilen Skelettresten aus verschiedenen marinen und terrestrischen Fundstellen. Rezente Knochen (●), fossile Knochen (○), Zahnschmelz, fossil (Δ), Zahnschmelz, rezent (▲), Dentin (▲). Mittleres Ca/P-Verhältnis und Spannweite (•••) von rezenten Knochen (K) und Zähnen (Z).

5.8.5 Die Elemente Na und Mg als Diagenese-Indikatoren

Die Elemente Magnesium (Mg) und Natrium (Na) sind nicht nur im Apatitkristallgitter auf der Ca-Gitterposition eingebaut (Abb. 2), sondern sind auch auf den Kristalloberflächen des Knochenapatits gebunden (Armstrong & Singer, 1965). 70% des Mg-Gehaltes im Knochen sind strukturell an den Apatit gebunden (Klepinger, 1984), die restlichen 30% sind entweder als Mg^{2+} -Ion oder Hydroxidkomplex an die Kristalloberfläche adsorbiert. Dadurch sind Na und Mg sehr anfällig für postmortale Auslaugungsprozesse während der Diagenese (Parker et al., 1974a; Parker & Toots, 1980; Lambert et al., 1985) und werden entsprechend meistens bei der Diagenese aus dem Knochen abgeführt (Abb. 130). Die Na- und Mg-Konzentration in Knochen rezenter mariner Vertebraten ist primär höher als in terrestrischen Vertebraten (Na: 8700 ± 550 ppm; Mg: 5300 ± 1700 ppm) (Abb. 130), allerdings wird dieser Unterschied zwischen marinen und terrestrischen Vertebraten durch die diagenetische Alteration innerhalb von 10^3 bis 10^4 Jahren ausgelöscht, wie die zwei ^{14}C -datierten Robben- und Delphinknochen aus der Nordsee zeigen. Zahnschmelz bietet im Vergleich zu Dentin und Knochen aufgrund seiner größeren Resistenz potentiell die Möglichkeit zur Erhaltung primärer Na-Konzentrationen (Abb. 130; Parker et al., 1974a). Durch die Diagenese kommt es aber nicht in allen Fällen zu einer Auslaugung von Na und Mg, so zeigt z. B. ein spätpleistozäner Bisonknochen aus den Rheinschottern randlich in der Zone des Kollagenabbaus Anreicherungen an Mg und Na (Abb. 130) bzw. ein Höhlenbärenknochen aus der Ochsenhalthöhle eine Na-Anreicherung. Eventuell könnte durch mikrobielle Aktivität eine Anreicherung stattgefunden haben, wie sie z. B. für Elemente wie Zn oder Sr nachgewiesen ist (Grupe & Piepenbrink, 1989). Quartäre Knochen zeigen eine große Variationsbreite der Na- und Mg-Konzentration von Gehalten rezenter Knochen bis hin zu präquartären fossilen Knochen (Abb. 130). Sie weisen teilweise auch innerhalb eines Knochens Konzentrationsgradienten auf (Abb. 120; 122; 123). Präquartäre Knochen besitzen niedrige Mg-Gehalte von < 2000 ppm und variable Na-Gehalte von 2000 bis 8000 ppm, die aber innerhalb eines Knochens relativ konstant sind (Abb. 124). Nur zwei Seekuhrippen aus dem Mainzer Becken besitzen höhere Na-Gehalte.

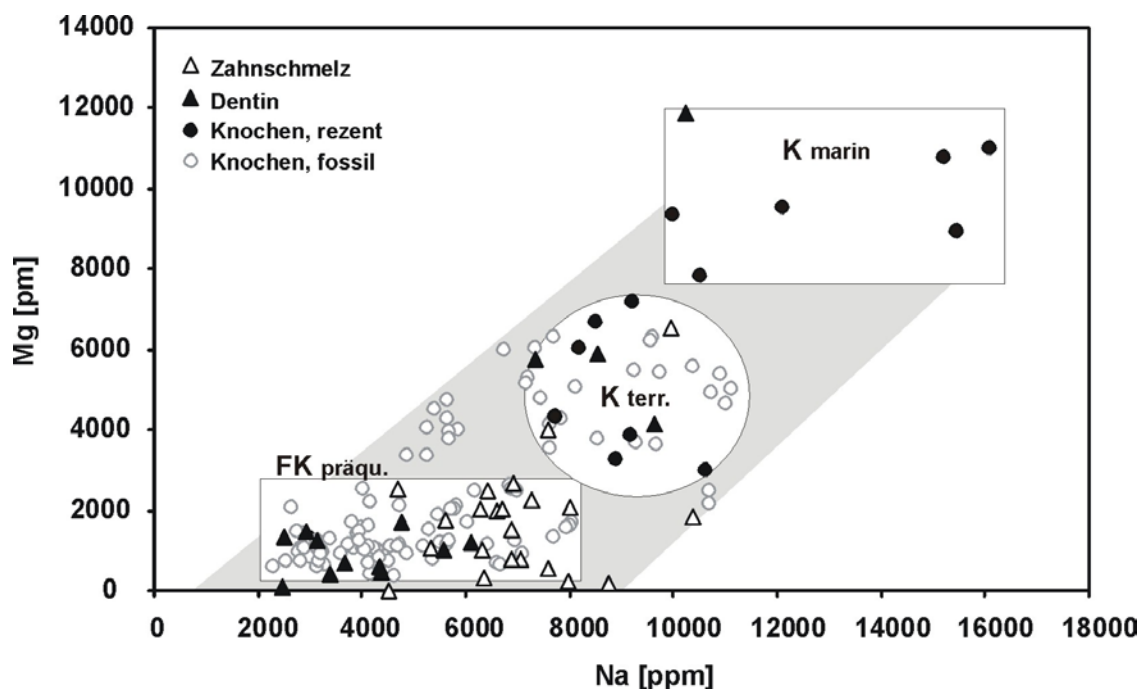


Abb. 130 Mg- und Na-Konzentration in rezenten und fossilen Knochen und Zähnen. Sowohl die Mg als auch die Na-Konzentration in Knochen rezenter mariner Säugetiere (K_{marin}) liegt deutlich über der in rezenten terrestrischen Säugetieren ($K_{\text{terr.}}$). Beide Elemente werden im Laufe der Diagenese aus dem Knochen gelöst. Entsprechend nimmt die Konzentration von Na und Mg in fossilen Knochen während der Diagenese in den meisten Fällen ab, so dass präquartäre Säugetierknochen ($FK_{\text{präqu}}$) die geringsten Na- und Mg-Konzentrationen zeigen.

5.8.6 Erhaltungspotential nahrungsgebundener Ba/Sr-Verhältnisse

Strontium (Sr) und Barium (Ba) sind wichtige Elemente in der Paläoernährungsrekonstruktion. Vom gesamten im menschlichen Organismus enthaltenen Ba sind 93% im Knochen und Bindegewebe eingelagert (Underwood, 1977). Rund 95% des im Knochen befindlichen Ba ist in die mineralische Phase inkorporiert (Brätter et al., 1977). Sr ist zu 99% an die Mineralphase von Knochen und Zähnen gebunden (Underwood, 1977; Brätter et al., 1977). Aufgrund der geochemischen Eigenschaften verhält sich Ba innerhalb der terrestrischen Nahrungskette ähnlich wie Sr (Francalacci, 1989; Francalacci & Borgognini, 1988). Generell werden Ba und Sr bei der Verstoffwechselung in der Nahrungskette gegen Calcium (Ca) diskriminiert, sogenannte „Biopurifikation“ (Elias et al., 1982; Burton et al., 1999). Ba wird jedoch wegen seines größeren Ionenradius stärker als Sr diskriminiert. Da Pflanzen generell wenig zwischen Sr bzw. Ba und Ca diskriminieren, haben Pflanzen - und daraus resultierend Herbivoren - höhere Sr/Ca- bzw. Ba/Ca-Verhältnisse (Runia, 1988). Das Sr/Ca- bzw. Ba/Ca-Verhältnis nimmt durch die stärkere ernährungsphysiologische Fraktionierung von Ba und Sr gegenüber Ca im Laufe der Nahrungskette ab, so dass tierische Gewebe bzw. Karnivoren niedriger Sr/Ca- bzw. Ba/Ca-Verhältnisse zeigen (Runia, 1988). In Abhängigkeit von der ursprünglichen Relation in der Nahrung ergeben sich im Knochenmineral bestimmte Konzentrationsverhältnisse zwischen Ba und Sr in Bezug auf das Hauptelement Ca. Die beim Elementeinbau in den Apatit wirksame Diskriminierung von Ba und Sr gegenüber Ca auf der kristallchemischen Ebene (Stark, 1968) ist im Vergleich zur ernährungsphysiologischen von untergeordneter Bedeutung. Die *in vivo* generierten, ernährungsabhängigen Konzentrationsverhältnisse können zur Bestimmung von Anteilen pflanzlicher und tierischer Nahrungsanteile oder der Position in der Nahrungskette genutzt werden (Runia, 1988; Sillen & Lee Thorp, 1994; Sandford & Weaver, 2000).

Die Nutzung von Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen an fossilen Skelettresten zur Ernährungsrekonstruktion ist aufgrund potentieller diagenetischer Alteration bei der postmortalen Bodenlagerung als kritisch zu beurteilen (Tuross et al., 1989; Fabig & Herrmann, 2002; Fabig, 2002). Die diagenetische Alteration führt dabei innerhalb einer Skelettpopulation zu erhöhten Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen in den diagenetisch veränderten Knochenproben, wobei für die Sr/Ca-Verhältnisse eine stärkere Zunahme zu beobachten ist (Fabig & Herrmann, 2002; Fabig, 2002). Nach dem Tod des Organismus endet die Phase der physiologisch kontrollierten Diskriminierung von Ba und Sr gegenüber Ca. Im Vergleich zum geologischen Untergrund weisen die Skelettreste niedrigere Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse auf. Durch die diagenetische Ionensubstitution und/oder Umkristallisation kommt es zu einer Erhöhung der Verhältnisse gegenüber den *in vivo* Werten. Allerdings scheint sich durch die proportionale Zunahme der Sr- und Ba-Konzentration bei der Diagenese die ernährungsbedingte Korrelation der Konzentrationsverhältnisse zu erhalten (Fabig, 2002).

Während Ba und Sr in annähernd gleichen Konzentrationen in der terrestrischen Umwelt vorhanden sind ($Ba/Sr \sim 1$), finden sich in Meerwasser und marinen Organismen wesentlich geringere Mengen Ba im Verhältnis zu Sr ($Ba/Sr < 0,001$). Die Ursache hierfür liegt im hohen Sulfatgehalt des Meerwassers (Abb. 111, Broecker & Peng, 1982) und der Bildung des schwerlöslichen Bariumsulfats, wodurch die Menge an gelöstem Ba im Meerwasser verringert wird. Das daraus resultierende niedrige Ba/Sr-Verhältnis in marinen Organismen ermöglicht die Bestimmung des Anteils mariner Ressourcen an der menschlichen Ernährung (Burton & Price, 1990). Dies beruht auf unterschiedlichen Ba/Sr-Verhältnissen in marinen und terrestrischen Organismen. Skelettreste rezenter mariner Vertebraten zeigen aufgrund der niedrigen Ba-Konzentration im Meerwasser im Spurenelementverteilungsmuster eine starke negative Ba-Anomalie (Abb. 131a, b). Rezente Knochen marin lebender Gabelschwanzseekühe zeigen eine negative Ba-Anomalie, die hingegen in Knochen fluviatil im Marowinifluss Surinams lebender Rundschnanzseekühe fehlt (Abb. 131a). Die negative Ba-Anomalie stellt somit potentiell auch für fossile Skelettreste aquatischer Vertebraten einen chemischen Tracer zur Bestimmung der

Lebensweise (marin vs. terrestrisch) dar. Durch die diagenetische Ba-Aufnahme wird allerdings die negative Ba-Anomalie in fossilen Skelettresten mariner Vertebraten meist wieder nivelliert (Abb. 131c). In den oligozänen Seekuhknochen aus dem Mainzer Becken ist die negative Ba-Anomalie völlig ausgelöscht und in zwei der fossilen Seekuhrippen findet sich sogar eine positive Ba-Anomalie (Abb. 131c). Dies ist vermutlich auf Ba-reiche Mineralwässer zurückzuführen, die auch zur Bildung von Barytkonkretionen und möglicherweise zur Alteration der Sr-Isotopie beigetragen haben (Kapitel 5.6.3.1). Im diagenetisch resistenteren Enameloid von Haizähnen aus dem Mainzer Becken hat sich in reduzierter Form noch die negative Ba-Anomalie erhalten, im Dentin fehlt sie ganz (Abb. 131d).

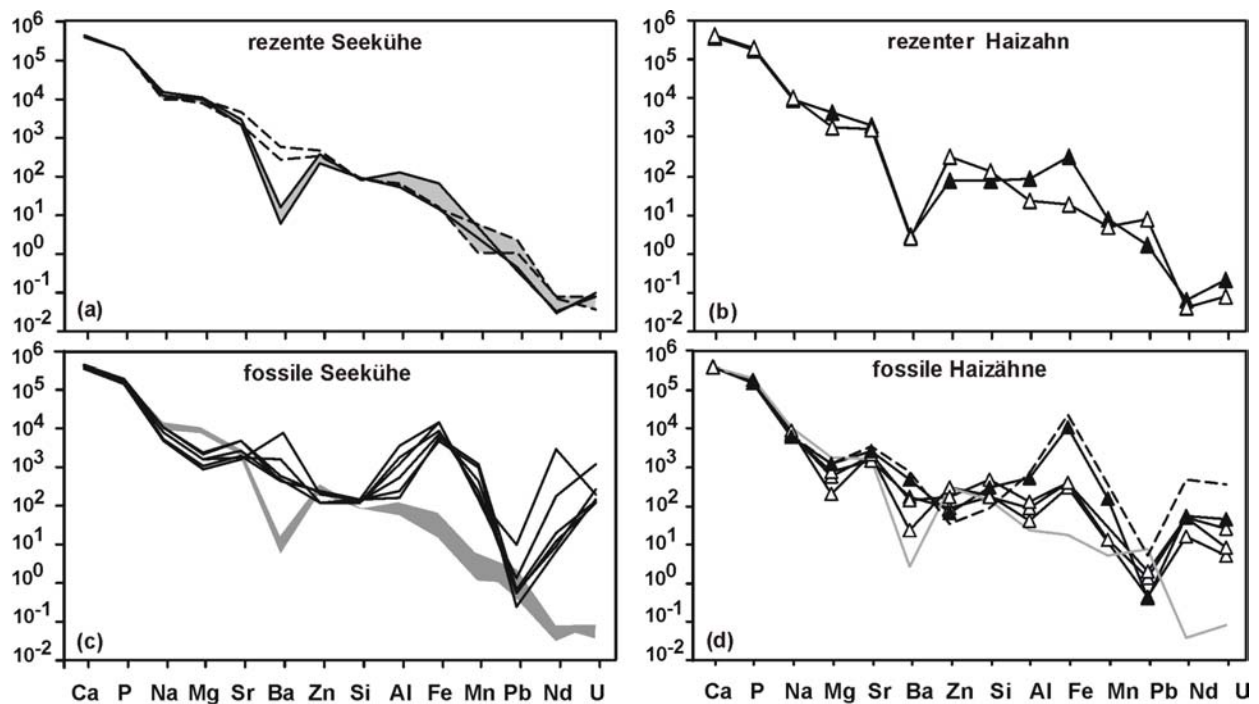


Abb. 131 Haupt- und Spurenelementgehalte von Knochen und Zähnen rezenter und fossiler Seekühe bzw. Haie: Die Elemente sind angeordnet nach abnehmender Konzentration. **(a)** Elementgehalte von Knochen rezenter Gabelschwanzseekühe (*Dugong dugong*) = — aus dem Arabischen und dem Roten Meer sowie von 2 Rundschwanzseekühen (*Trichechus manatus*) = ... aus dem Süßwasser des Marowinifluss in Surinam. **(b)** Elementgehalte vom Enameloid (Δ) und Dentin (\blacktriangle) eines Zahns des Weißen Hais (*Carcharodon carcharias*) aus dem Indischen Ozean vor der Küste Südafrikas. **(c)** Elementgehalte fossiler Seekühe (*Halitherium kahuletzi*) aus dem Oberen Meeressand des Mainzer Beckens, unteres Oligozän. Zum Vergleich sind die Elementgehalte im Meerwasser lebender rezenter Seekühe (graues Band) eingetragen. **(d)** Elementgehalte fossiler Haizähne (*Odontaspis* sp. und *Isurus* sp.), aus dem Oberen Meeressand des Mainzer Beckens, unteres Oligozän, Enameloid = Δ , Dentin = \blacktriangle . Zum Vergleich sind die Elementgehalte des Enameloids eines rezenteren Weißen Hais (—) und eines fossilen Fischknochens (•••) aus den gleichen Sedimenten eingetragen.

Ein auf 45 ka BP ^{14}C -datierter Delphinknochen aus der Nordsee zeigt schon nahezu keine negative Ba-Anomalie mehr (Abb. 132a). Die diagenetische Ba-Aufnahme aus dem Sediment bzw. sedimentbeeinflussten Porenfluid führt daher innerhalb von einigen 10^4 eventuell sogar nur einigen 10^3 Jahren zu einer Auslöschung der negativen Ba-Anomalie, die somit in präquartären Knochen nicht erhaltungsfähig ist. Allerdings besteht potentiell die Möglichkeit einer Erhaltung der negativen Ba-Anomalie im Enameloid von Haizähnen (Abb. 132b) und damit auch im Zahnschmelz von im marinen Bereich lebenden Vertebraten.

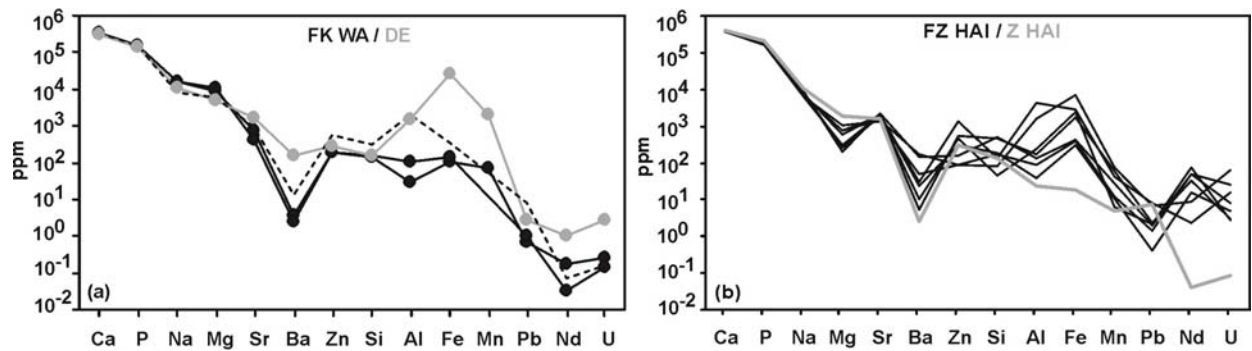


Abb. 132 (a) Elementzusammensetzung rezenter und fossiler Wal- und Delphinknochen: fossiler Delphinknochen (45.000 BP) aus der Nordsee FK DE NS 3 (●), subrezente Walknochen aus der Nordsee FK WA NS 12 und 14, abgekochter, rezenter Walknochen K WA NS 1 (■). Der abgekochte Walknochen zeigt schon gegenüber den subrezenten Walknochen z. T. deutlich höhere Spurenelementkonzentrationen v.a. Al, Pb, Ba, Fe und Zn. (b) Elementzusammensetzung des Enameloids tertiärer Haizähne (—) aus verschiedenen Fundstellen **WI**, **MB**, **BE**, **AG** im Vergleich zum Enameloid eines rezenter Haizahnes vom Weißen Hai Z HAI TO (---).

Bedingt durch die marine Diagenese terrestrischer Säugetierknochen der Mammutsteppenfauna in der Nordsee kam es hingegen zu einer Ba-Abreicherung im Randbereich der Knochen, die im Kontakt mit dem Ba-armen Meerwasser mit niedrigem Ba/Sr-Verhältnis standen (Abb. 133; 134a, c). Das Ba/Sr-Verhältnis zeigt entsprechend eine Verschiebung von Werten um ~1 wie sie für Flusswasser typisch sind hin in Richtung zu deutlich niedrigeren marinen Ba/Sr-Verhältnissen (~0,001) (Abb. 133; 134c). Die Ba/Sr-Verhältnisse der diagenetisch alterierten Randbereiche der spätpleistozänen Großsäugerknochen aus der Nordsee zeigen daher ähnlich niedrige Ba/Sr-Werte wie fossile marine Säugetierknochen aus der Nordsee (Abb. 133).

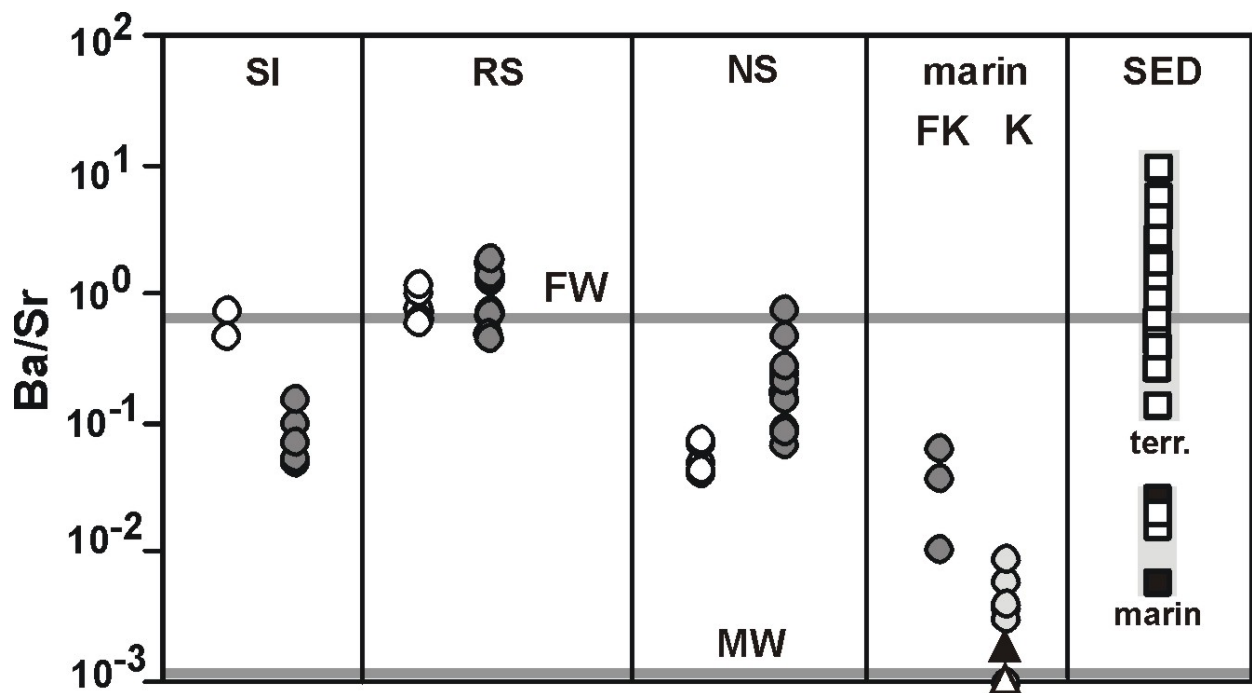


Abb. 133 Ba/Sr-Verhältnisse spätpleistozäner terrestrischer Großsäugerknochen aus Sibirien (**SI**), den Rheinschottern (**RS**) und der Nordsee (**NS**). Zum Vergleich sind die Ba/Sr-Verhältnisse von Skelettresten mariner Vertebraten gegeben: rezente Knochen (**K**), fossile Knochen (**FK**): zentrale Kompakta (●), äußerer Rand (○), rezenter Haizahn (*Carcharinus charcharias*): Enameloid (△), Dentin (▲). **FW** = Flusswasser, **MW** = Meerwasser; **SED** = terrestrische und marine Sedimente (□) bzw. Kalkstein (■).

Die fluviatil fossilisierten Knochen aus den Rheinschottern zeigen randlich höhere Ba-Konzentrationen und diagenetisch erhöhte Ba/Sr-Verhältnisse (Abb. 134d). Hierbei kann jeweils nicht die Elementkonzentration des Sediments ausschlaggebend gewesen sein, da sowohl die Nordsee- als auch die Rheinschottersedimente ähnliche Sr und Ba-Konzentrationen unterhalb der Knochenkonzentrationen aufweisen (Abb. 134a, b). Daher muß der Unterschied in der Ba-Konzentration bzw. vor allem des Ba/Sr-Verhältnisses im diagenetischen Fluid Meerwasser versus Flusswasser (Abb. 133) den entscheidenden Faktor für die gegenläufige diagenetische Alteration der Ba/Sr-Verhältnisse im Randbereich der fossilen Knochen aus den Rheinschottern bzw. der Nordsee darstellen. Dies stützt die Hypothese von Fabig (2002), das für den Ba und Sr-Einbau in den Apatit die Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse im diagenetischen Fluid entscheidender sein könnten als die Absolutkonzentrationen der Elemente. Sicherlich spielen aber beide Faktoren eine Rolle und die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Ba und Sr im biogenen Apatit würde letzte Klarheit verschaffen.

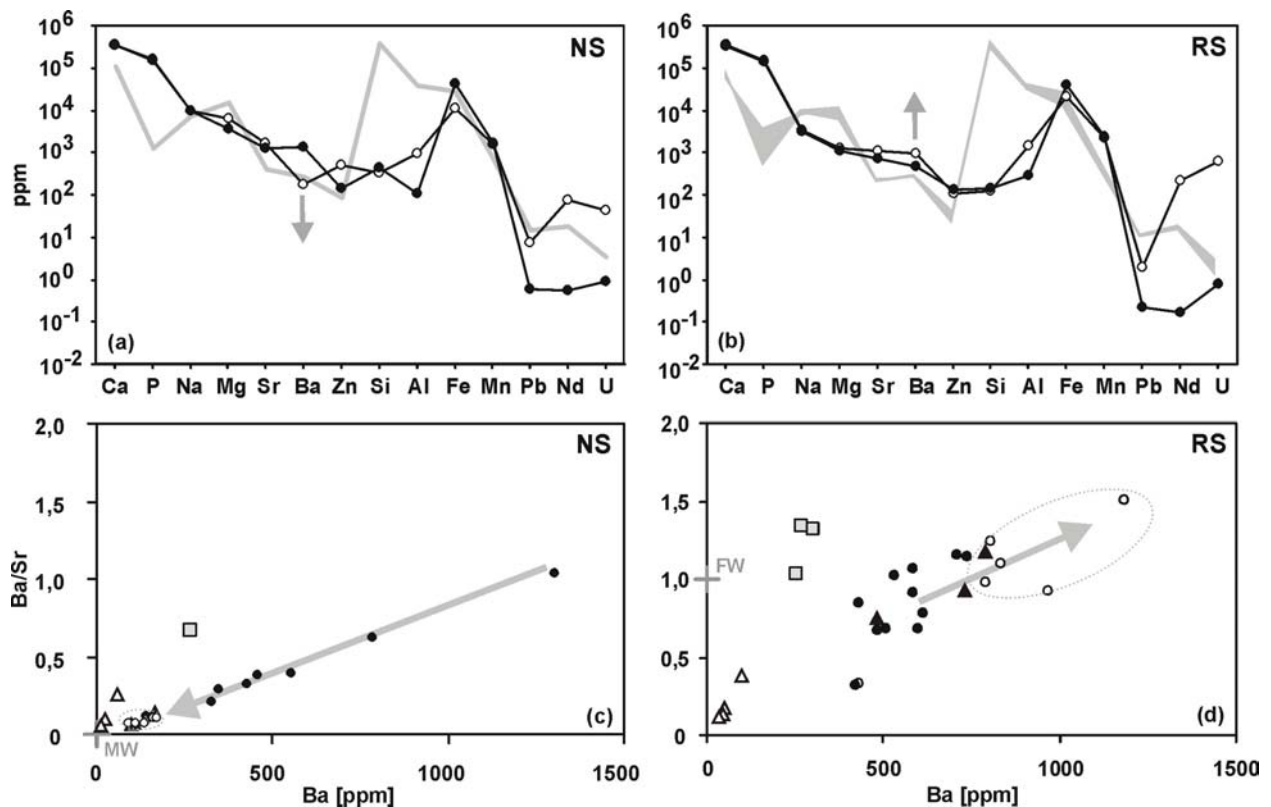


Abb. 134 (a) Elementkonzentration eines spätpleistozänen Wollnashornknochens (FK RH NS 3) aus der Nordsee (NS): Knochen innen (●), Knochen außen (○) im Vergleich zum umgebenden Sediment (—). (b) Elementkonzentration eines spätpleistozänen Wollnashornknochens (FK RH RS 1) aus den Rheinschottern (RS). Symbole wie in (a). (c) Ba-Konzentration und Ba/Sr-Verhältnisse fossiler Skelettreste: Knochen innen (●), Knochen außen (○), Zahnschmelz (△) und Dentin (▲), aus der Nordsee im Vergleich zum Sediment (□) und dem Meerwasser (MW). Die Proben vom Knochenrand sind stark an Ba angereichert und zeigen Ba/Sr-Verhältnisse $\ll 1$. (d) Ba-Konzentration und Ba/Sr-Verhältnisse fossiler Skelettreste aus den Rheinschottern, Rheinsedimenten (□) und mittlerem Flusswasser (FW). Die randlichen Bereiche der Knochen sind an Ba angereichert und zeigen Ba/Sr-Verhältnisse von ~ 1 bis >1 . Symbole wie in (c).

Im terrestrischen Bereich zeigen fossilisierte Knochen meistens eine diagenetische Ba-Aufnahme (Abb. 110a, 134d; 135c), wodurch sich das für die Ernährungsrekonstruktion genutzte Ba/Sr-Verhältnis verändern kann (Abb. 134d; 135d). Daher sind die auf Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen basierenden Untersuchungen archäologischer menschlicher Skelettreste kritisch zu beurteilen, da sie stark von der histologischen Knochenhaltung bzw. dem Grad der diagenetischen Alteration bestimmt werden (Fabig, 2002; Fabig & Herrmann, 2002). Da aufgrund ähnlicher geochemischer Eigenschaften von Ba und Sr die diagenetische Aufnahme

nahezu proportional zueinander erfolgt (Abb. 135c), korrelieren die Ba- und Sr-Konzentration in histologisch unterschiedlich gut erhaltenen menschlichen Knochen aus dem alemannischen Gräberfeld bei Kirchheim am Ries positiv miteinander (Abb. 135c). Ba wird aber in relativ höherer Konzentration als Ba diagenetisch eingebaut, wodurch mit zunehmender diagenetischer Alteration das Ba/Sr-Verhältnis steigt (Abb. 135d). Während die histologisch gut erhaltenen Knochen allesamt Ba- bzw. Sr-Konzentrationen von ~ 30 ppm bzw. ~ 100 ppm aufweisen, zeigen die histologisch schlecht erhaltenen Knochen Anreicherungen von bis zum 3- bzw. 2-fachen (Abb. 135c). Der Zahnschmelz eines Molaren (M3) zeigt sehr niedrige Sr- und Ba-Konzentrationen, wohingegen das Dentin stark an beiden Elementen angereichert ist und ein deutlich höheres Ba/Sr-Verhältnis aufweist. Entsprechend steigen auch die Ba/Sr-Verhältnisse mit zunehmender diagenetischer Alteration an (Abb. 135d). Im Randbereich eines histologisch gut erhaltenen Knochens steigen aber auch die Gehalte der Elemente Sr, Ba, Zn, Al, Si, Fe, Mn, Nd und U deutlich an, während der Mg-Gehalt abnimmt (Abb. 135a). Interessanterweise zeigt der Zahnschmelz und in abgeschwächter Form auch das Dentin des Backenzahns (M3) eine starke negative Ba-Anomalie (Abb. 135b), wie sie für Skelettreste mariner Vertebraten typisch ist (Abb. 131a, b). Aufgrund der geographischen Lokation des Fundortes ist ein signifikanter Konsum mariner Nahrung auszuschließen. Die negative Ba-Anomalie ist daher möglicherweise auf die *in vivo* Aufnahme von geringen Ba-Konzentrationen aus dem geologischen Untergrund des marinen Malmkalksteins zurückzuführen. In den Knochen tritt hingegen keine ausgeprägte negative Ba-Anomalie auf (Abb. 116).

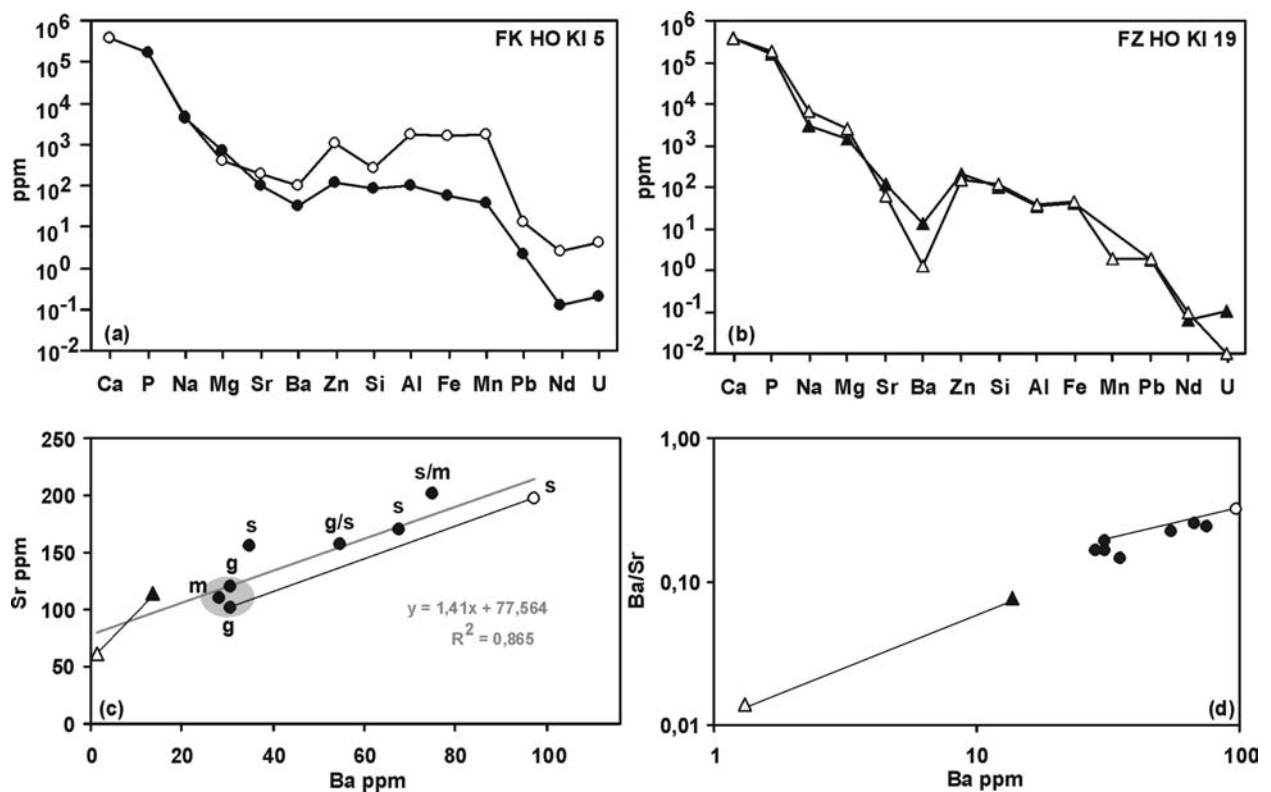


Abb. 135: (a) Elementkonzentration im Profil eines menschlichen Femurknochens (FK HO KI 5) aus Kirchheim am Ries: Knochen innen (●), Knochen außen (○). (b) Elementkonzentration in einem Menschenzahn (M3) (FZ HO KI 19) aus Kirchheim am Ries, Zahnschmelz (Δ), Dentin (▲). (c) Ba und Sr Konzentration in menschlichen Skelettresten aus Kirchheim am Ries. Symbole wie in (a+b). Proben eines Skelettelementes sind durch eine Linie verbunden. Der grau schattierte Bereich umfasst gut erhaltene Knochen mit hohem Organikgehalt, die vermutlich noch keine diagenetische Erhöhung der Ba- und Sr-Konzentration erfahren haben. Knochenhistologie nach Fabig (2002): g = gut, m = mittel, s = schlecht. (d) Ba/Sr-Verhältnis gegen die Ba-Konzentration derselben Proben wie in (c).

5.8.7 Die Elemente F und Cl als Diagenese-Indikatoren

Das Element Fluor ist ein guter und schon seit langem bekannter Diagenese-Indikator (Oakley, 1950; Parker et al., 1974b; Johnsson, 1997 und Zitate darin). Die Zunahme der F-Konzentration im Rahmen der Umkristallisation des biogenen Hydroxylapatits zu einem Karbonat-Fluorapatit um 2 bis 3 Größenordnungen (Parker et al., 1974b) zeigt sich auch in den untersuchten Knochenproben (Abb. 136a). Die F-Konzentration in fossilen Skelettresten steigt dabei mit zunehmendem Alter und kann daher zur chemischen Datierung quartärer Skelettreste genutzt werden (z. B. Oakley, 1950; Oakley & Hoskins, 1950; Johnsson, 1997). Dies führt aber nur unter Beachtung entsprechender Randbedingungen (Knochenhistologie, F-Konzentration im Grundwasser, homogene F-Verteilung im Knochen) zu sinnvollen Ergebnissen (Johnsson, 1997). Die F-Konzentrationen in Knochen aus verschiedenen Diagenesemilieus ähnlicher Alterstellung können sich daher aufgrund unterschiedlicher F-Verfügbarkeit, Kollagenabbaurate etc. deutlich unterscheiden. Auch spielt die Knochenhistologie, welche die Aufnahme für F beeinflusst eine wichtige Rolle (Parker et al., 1974b).

Rezente Säugetierknochen besitzen nur geringe F-Gehalte von wenigen 100 ppm (Parker et al., 1974b) und Cl-Gehalte von 400 bis 1000 ppm (Abb. 136b; Tab. IV. 25). Der Fluorgehalt nimmt im Laufe der diagenetischen Überprägung schnell auf einige tausend ppm zu und kann schon in spätleistozänen Knochen über 1 Gew. % betragen (Abb. 136a). Ein Mammutknochen aus dem Permafrost Sibiriens (> 47.000 BP) hat einen sehr niedrigen, rezenten Knochen ähnlichen F-Gehalt von 280 ppm, der vermutlich auf die fehlende Interaktion mit einem F-haltigen Fluid zurückzuführen ist. Auch ein Höhlenbärenknochen (~35.000-40.000 BP) aus der Ochsenhalthöhle in den Alpen weist für sein Alter einen noch relativ geringen F-Gehalte von 1970 ppm auf, wohingegen ein ähnlich alter Robbenknochen (45.000 BP) aus der Nordsee schon einen F-Gehalt von 9600 ppm besitzt (Abb. 136a). Auch die übrigen spätleistozänen Großsäugerknochen aus den Rheinschottern und der Nordsee besitzen hohe F-Gehalte von 6000 bis 8500 ppm. Die relative Datierung mittels des F-Gehaltes kann also nur bei Knochen aus einem Fundort mit ähnlichen diagenetischen Milieubedingungen (Hydrologie, F-Gehalt des Grundwassers etc.) sinnvolle Ergebnisse liefern. Insgesamt zeigen die analysierten Knochenproben aber einen Trend zunehmender F-Konzentration mit höherem Alter (Abb. 136a).

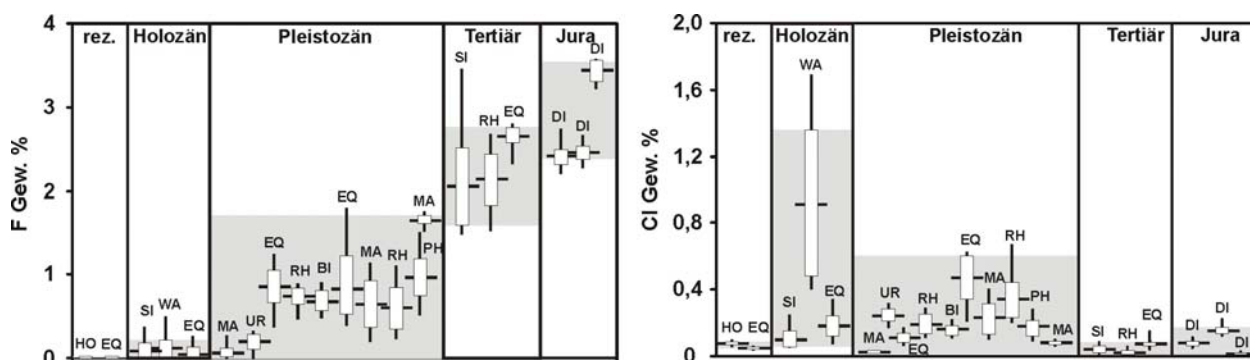


Abb. 136 Fluor- bzw. Chlor-Konzentrationen rezenter und fossiler terrestrischer und mariner Säugetierknochen. Die F- und Cl-Konzentration wurde *in situ* mittels EMPA gemessen. Die F- und Cl-Gehalte der Knochen sind als Boxenplots mit Mittelwert, Standardabweichung und Varianz nach zunehmenden stratigraphischen Alter aufgetragen. Analysiert wurden verschiedene Spezies: **BI** = Bison, **DI** = Dinosaurier, **EQ** = Pferd, **HO** = Mensch, **MA** = Mammut, **PH** = Robbe, **RH** = Wollnashorn, **SI** = Seekuh, **UR** = Höhlenbär, **WA** = Wal.

In den spätleistozänen Großsäugerknochen zeigt die F-Konzentration allerdings Gradienten von außen nach innen, die überwiegend eine gleichmäßige Steigung aufweisen und stetig zu einem Minimum in der zentralen Kompakta hin abfallen (Abb. 137a, b). Nur bei einigen Knochen aus

den Rheinschottern zeigen sich in den Randbereichen die einen intensiven Kollagenabbau und eine Umkristallisation erfahren haben z. T. abrupte Änderungen der F-Konzentration (Abb. 137b). Interessanterweise zeigen sowohl die Knochen aus der Nordsee als auch aus den Rheinschottern recht ähnliche F-Gehalte und F-Konzentrationsgradienten, obwohl Meerwasser ca. 10-fach höhere F-Gehalte als Flusswasser (Abb. 111) aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die diagenetische F-Aufnahme in die Großsäugerknochen der Nordsee vermutlich in den ca. dreißigtausend Jahren vor der Nordseetransgression in Süßwasser erfolgt ist, und die kurze Zeit der Meerwasserexposition keine signifikanten Spuren im F-Gehalt hinterlassen hat. Nur ein länger dem Meerwasser exponierter Pferdeknöchel zeigt in den äußeren paar 100 µm höhere F-Konzentrationen (> 1,5 Gew. %) als im Rest des Knochens (Abb. 138). Generell lässt sich festhalten, dass in quartären Knochen z. T. beträchtliche Gradienten der F-Konzentration bestehen, diese scheinen allerdings schon nach einigen hunderttausend Jahren durch F-Diffusion in den Knochen nivelliert zu werden, wie der homogene F-Gehalt im Profil eines frühpleistozänen Mammutknochens aus der Nordsee zeigt (Abb. 137a). In präquartären Knochen, nach abgeschlossener Umkristallisation zu einem Karbonat-Fluorapatit ist die F-Konzentration daher im gesamten Knochen gleich (Abb. 138).

In quartären Skelettresten bestehen Unterschiede in der F-Konzentration, so dass für eine relative Datierung über den F-Gehalt die Probenahme von großer Bedeutung ist. Idealerweise sollte ein Querschnitt über die gesamte Kompakta homogenisiert werden, um einen repräsentativen F-Gehalt zu ermitteln. Möglicherweise lässt sich auch über die F-Konzentrationsgradienten bei bekannter F-Diffusionsrate in den Knochen und F-Konzentration des Fluids ein Alter bestimmen. Die F-Diffusion in den Knochen beginnt randlich und schreitet weiter nach innen fort, bis sich schließlich eine homogene F-Verteilung einstellt (Abb. 138). Die F-Einlagerung in den Knochenapatit scheint dabei unabhängig vom Kollagengehalt abzulaufen. Es ist aber zu vermuten, dass die F-Aufnahme bei der Umkristallisation des Apatits nach dem Kollagenverlust beschleunigt wird.

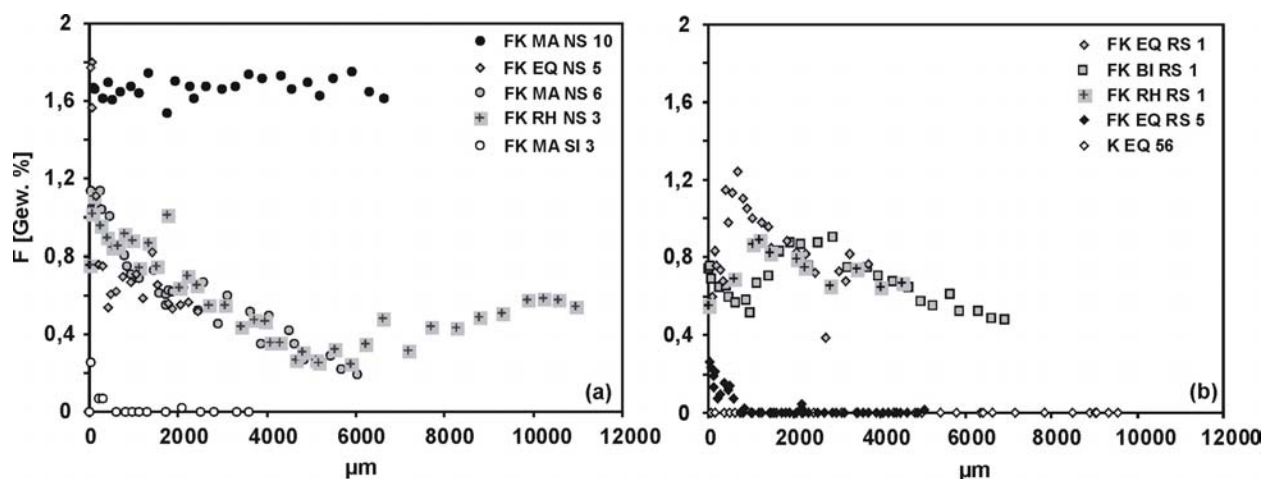


Abb. 137 Profile der Fluorkonzentration fossiler pleistozäner Großsäugerknochen aus der Nordsee (NS) und den Rheinschottern (RS) im Vergleich zu rezenten und gut erhaltenen quartären Knochen. **(a)** F-Konzentration eines Mammut- und Wollnashornknochens von derselben Fundlokalität in der Nordsee, sowie eines weiteren Pferdeknöchels. Zum Vergleich sind die F-Konzentrationsprofile eines spätpleistozänen sibirischen Mammutknochens (○) aus dem Permafrost sowie ein frühpleistozäner Mammutknochen (●) aus der Nordsee eingetragen. **(b)** F-Konzentration eines Bison-, Pferde- und Wollnashornknochens aus den Rheinschottern im Vergleich zu einem holozänen (784-994 AD) Maultierknochen (FK EQ RS 5) aus Rheinsedimenten. Zum Vergleich ist ein rezenter Pferdeknöchel eingetragen, dessen F-Gehalt unter der Nachweisgrenze der EMPA von 0,02 Gew. % liegt.

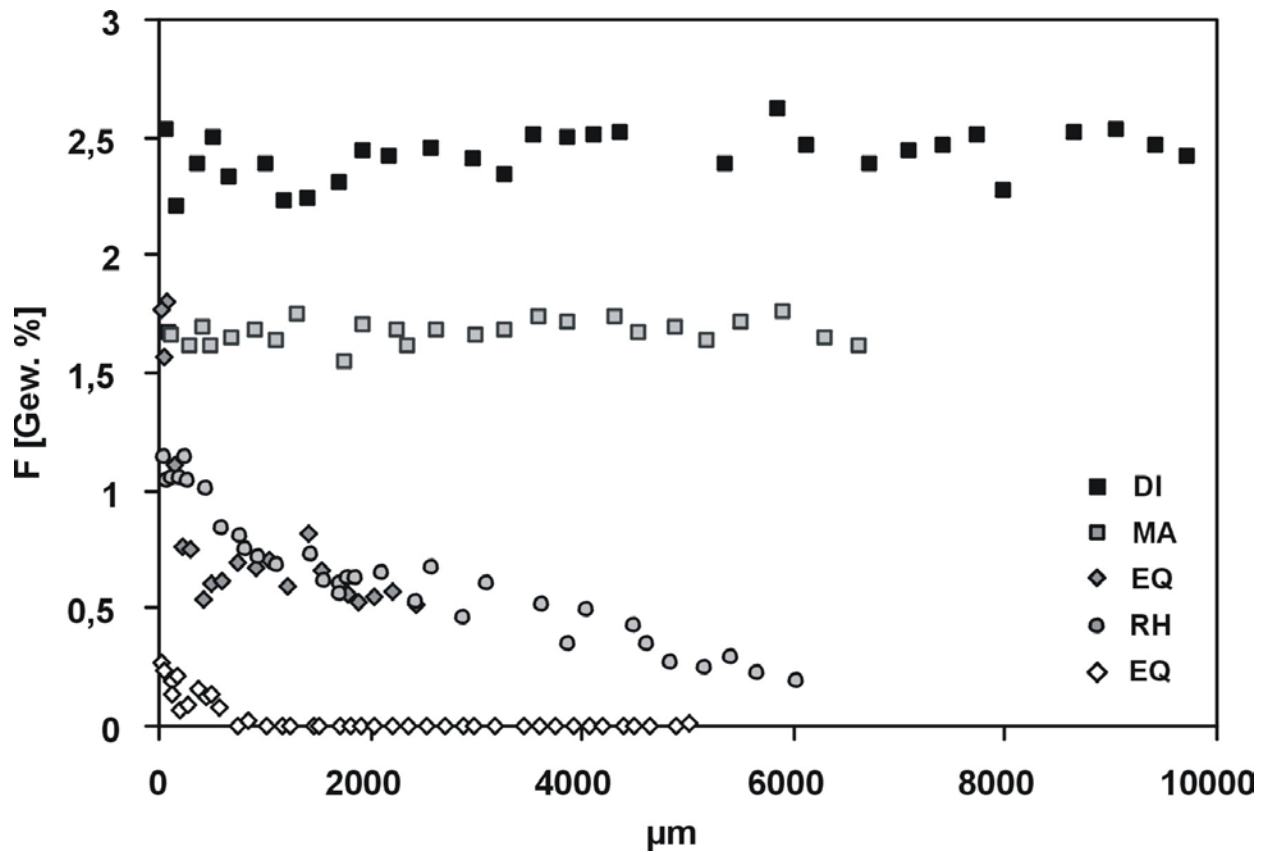


Abb. 138 Profil der Fluor-Konzentration aufgetragen in μm Entfernung vom Außenrand in fossilen terrestrischen Wirbeltierknochen. Die Elementkonzentration wurde jeweils mittels EMPA bestimmt. Analysiert wurden verschiedene Spezies: **DI** = Dinosaurier (Jura, Junggar Becken), **EQ** = Pferd (spätes Pleistozän, Nordsee bzw. Holozän, Rheinsedimente = \diamond), **MA** = Mammut (Frühes Pleistozän, Nordsee), **RH** = Wollnashorn (spätes Pleistozän, Nordsee).

Die Cl-Konzentration ist nur in einigen quartären Knochen gegenüber rezenten Knochen um das 2 bis 10-fache erhöht, wo die höchsten Cl-Konzentrationen von 0,34 bis 0,92 Gew. % Cl in Knochen aus dem marinen Diagenesemilieu der Nordsee auftreten (Abb. 136b). Im marinen Bereich kann frühdiagenetisch wegen der hohen Chlorid-Ionen-Konzentration des Meerwassers (Abb. 111) auch der Cl-Gehalt deutlich zunehmen. Dies kann durch Adsorption bzw. Einlagerung von NaCl in die Knochen geschehen wie für einen subrezenten Walknochen nachgewiesen (Abb. 139b). Die nur wenige Monate bis 2 Jahre am Nordseeboden liegende Walrippe zeigt einen hohen Cl-Gehalt von im Mittel 0,92 Gew. %, wobei sich ein starker Konzentrationsgradient von außen (1,7 Gew. %) nach innen (0,4 Gew. %) zeigt (Abb. 139a). Dem Meerwasser ausgesetzte Knochen sollten daher vor einer Spurenelementanalyse entsalzt werden. Es kann aber auch zu einem Einbau des Cl in den Apatit kommen, wie bei zwei terrestrischen Mammut- und Pferdeknöcheln vom Nordseeboden, in denen randlich der F-Gehalt > 1 Gew. % liegt und nach innen stetig abnimmt (Abb. 137a), wohingegen der Cl-Gehalt randlich stark verringert ist und über ein Maximum wieder auf ähnlich geringe Konzentrationen im Knocheninneren hin abnimmt (Abb. 139a). Dies könnte auf einen frühen Cl-Einbau aus dem Meerwasser in den Apatit hindeuten, wobei das Cl im weiteren Verlauf der Diagenese durch F verdrängt wird, das in direkter Konkurrenz zum Cl auf der OH-Gitterposition im Apatit eingebaut wird. Da Fluorapatit die thermodynamisch stabilste Form des Apatits ist und Chlorapatit deutlich instabiler, wird Cl im Laufe der Diagenese von F verdrängt. Daher besitzen präquartäre fossile Knochen durchweg niedrige Cl-Gehalte ($< 0,15$ Gew. %) und hohe F-Gehalte ($> 1,5$ Gew. %).

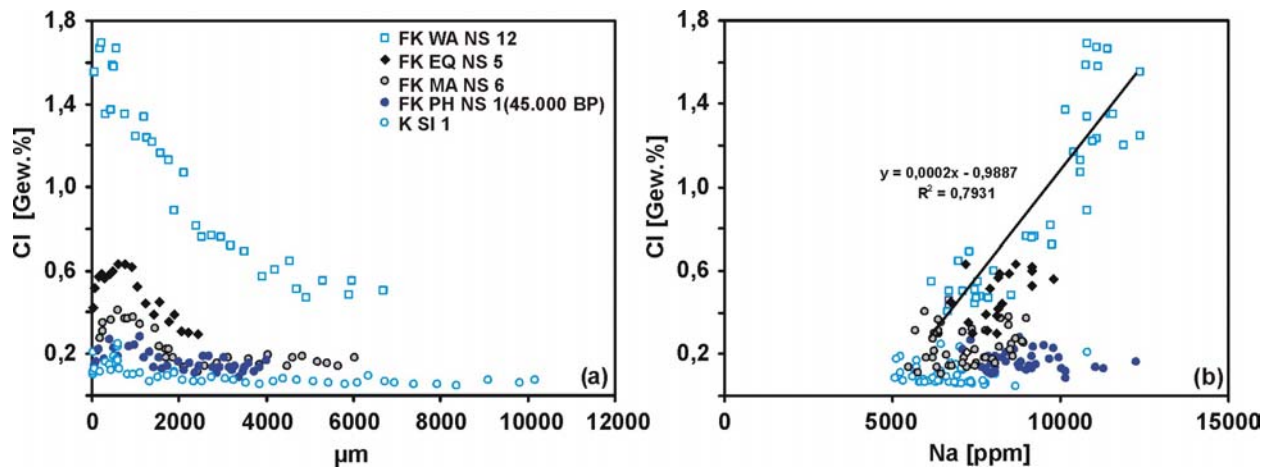


Abb. 139 (a) Profile der Cl-Konzentration von subrezentem und fossilen Knochen terrestrischer und mariner Großsäuger aus der Nordsee im Vergleich zu einem rezenten Seekuhknochen. (b) Na- und Cl-Konzentration der Knochen aus (a). Der subrezente Walknochen aus der Nordsee, der einige Monate bis 2 Jahre dem Meerwasser ausgesetzt war (Post, mündl. Mitt. 2000), zeigt eine gute Korrelation der Na- und Cl-Konzentration, welche auf die Aufnahme von Salz aus dem Meerwasser hindeutet.

Die F-Konzentrationen in Dentin und Knochen sind primär höher als in Zahnschmelz (Parker et al., 1974b). Für Skelettreste von rezenten Bisons fanden Parker et al. (1974) in Zahnschmelz 0,011 Gew. % in Dentin 0,056 Gew. % und in Knochen 0,049 Gew. % Fluor. Dentin und Knochen vom selben Individuum haben etwa die gleiche F-Konzentration.

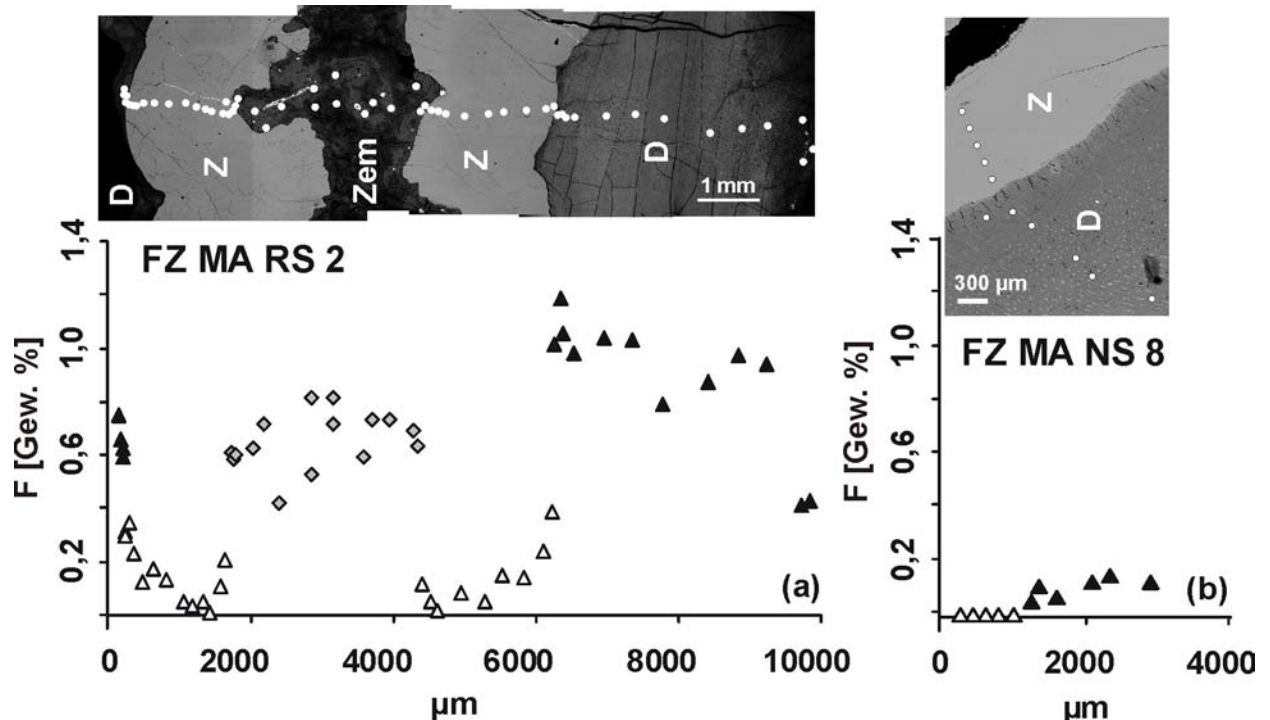


Abb. 140 Profile der Fluorkonzentration über Zahnschmelzlamellen von zwei spätpleistozänen Mammutzähnen (Rückstreuungsbilder). D, \blacktriangle = Dentin; Z, \triangle = Zahnschmelz; Zem, \blacklozenge = Zement; \circ = EMPA Analyse Punkte. (a) Mammutzahn (FZ MA RS 2) aus den Rheinschottern. (b) Mammutzahn (FZ MA NS 8) aus der Nordsee.

Die F-Konzentrationen im Dentin und Zahnzement eines spätpleistozänen Mammutzahns aus den Rheinschottern zeigen gegenüber diesen rezenten F-Konzentrationen ~ 10 bis 15 -fach höhere F-Gehalte (Abb. 140a). Der Zahnschmelz weist im zentralen Bereich jeweils noch F-

Konzentrationen wie in rezentem Zahnschmelz auf. Am Aussenrand bzw. Schmelz-Zement- und v.a. Schmelz-Dentin-Kontakt hin hat der Zahnschmelz aber bis zu 10-fach höhere F-Konzentrationen als im inneren Bereich (Abb. 140a). Der Mammutzahn aus der Nordsee zeigt noch keine diagenetische Alteration der F-Konzentration im Zahnschmelz, die F-Konzentration liegt durchgehend unter der Nachweisgrenze von 250 ppm. Auch das Dentin zeigt nur eine geringfügige diagenetische Anreicherung um das 2-3-fache gegenüber rezentem Dentin (Abb. 140b).

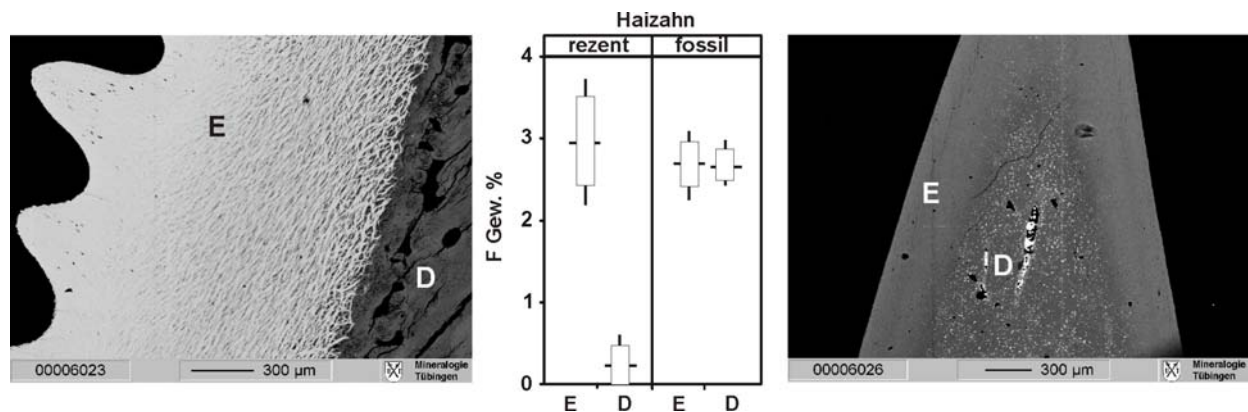


Abb. 141 Elektronenrückstreubilder von Enameloid (E) und Dentin (D) eines rezenten Weißen Hais (links) und eines fossilen Hais *Isurus sp.* (rechts) aus dem Mainzer Becken. Der F-Gehalt von Enameloid und Dentin der beiden Zähne wurde mittels EMPA gemessen. Dargestellt sind Mittelwert, Standardabweichung und Varianz des F-Gehaltes. Der große Helligkeitskontrast zwischen Enameloid und Dentin im rezenten Haizahn zeigt einen niedrigeren Anteil an Ca-Phosphat bzw. einen höheren an organischem Material mit einer niedrigeren Atomzahl und damit verringerter Elektronenrückstreuung im Dentin an. Dieser Unterschied nivelliert sich im fossilen Haizahn ebenso wie die E-D-Differenz im F-Gehalt, was einen Verlust der Kollagenphase und eine diagenetische Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit anzeigt.

Das Enameloid von Haizähnen ist primär schon aus großen Kristalliten von Fluorapatit aufgebaut (Kapitel 2.3.4), so dass er anders als Knochen und Dentin nicht zur Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit tendiert. Das Enameloid eines rezenten Weißen Hais hat im Mittel einen F-Gehalt von $2,97 \pm 0,53$ Gew. %, das Dentin hingegen hat einen deutlich geringeren F-Gehalt von $0,30 \pm 0,22$ Gew. % (Abb. 141), der damit ca. 6-fach höher ist als der im Dentin terrestrischer Säugetiere (Parker et al., 1974b). Der stöchiometrische F-Gehalt von reinem Fluorapatit liegt bei 3,77 Gew. % F. Dieser F-Gehalt wird am äußeren Rand (3,74 Gew. %) des Enameloids, in der Glanzschicht, auch noch erreicht, fällt aber hin zur Enameloid-Dentin-Grenze auf F-Gehalte von bis zu 2,21 Gew. % ab (Abb. 141). Dies kann möglicherweise auf das Abkochen des Haizahns in Salzwasser zur Weichgewebeentfernung zurückzuführen sein, da der abnehmende F-Gehalt auch mit einem zunehmenden Na-Gehalt korreliert ($R^2 = 0,79$). In einem tertiären Haizahn aus dem Mainzer Becken hat sich der F-Gehalt des Enameloids ($2,72 \pm 0,27$ Gew. %) gegenüber dem rezenten Enameloid kaum verändert, allerdings weist das Dentin durch die diagenetische Umkristallisation genauso hohe F-Gehalte ($2,69 \pm 0,2$ Gew. %) wie das Enameloid auf. Daher sollte von Haizähnen nur das Enameloid und nicht der Gesamtzahn für Isotopen- und Spurenelementuntersuchungen analysiert werden.

6 Zusammenfassung

Die chemischen Auswirkungen des Prozesses der Diagenese auf die Element- und Isotopenzusammensetzung des biogenen Apatits von Knochen und Zähnen stand im Mittelpunkt dieser Arbeit. Ziel war es, ein besseres Verständnis für die diagenetischen Prozesse während der Fossilisation und das Erhaltungspotential der primären, biogenen chemischen Zusammensetzung der phosphatischen Mineralphase zu erhalten. Dazu wurden fossile Skelettreste aus unterschiedlichen, gut charakterisierten Diagenesemilieus (Bestattung, Permafrost, Asphalt, Höhle, Küstenablagerungen, Flussschotter) aus dem terrestrischen und marinen Bereich geochemisch untersucht. Die untersuchten archäologischen und paläontologischen Skelettreste stammen überwiegend von Großsäugern verschiedener Arten und aus unterschiedlichen Zeitscheiben vom Holozän bis zum Jura.

An den fossilen Skelettresten und rezenten Vergleichsproben wurden mittels geochemischer Verfahren der Multielementanalytik die Konzentrationen der Haupt- und Spurenelemente Ca, P, Na, Mg, Sr, Ba, Zn, Al, Fe, Mn, Pb, Nd, U sowie die Seltenen Erdelemente (SEE) bestimmt. Der C- und N-Gehalt wurde zur Ermittlung des diagenetischen Kollagenverlustes mit einem Elementaranalysator bestimmt. Weiterhin wurde massenspektrometrisch die Isotopenzusammensetzung von O, S, Sr und Nd analysiert. An ausgewählten fossilen Knochen und Zähnen sowie einigen rezenten Vergleichsstücken wurden *in situ*-Profile der Elementverteilung mittels der Elektronenstrahlmikrosonde und der Laser ICP-MS bestimmt, um das zeitlich-räumliche Fortschreiten der Diagenese und ihrer Auswirkungen auf die Elementzusammensetzung besser zu verstehen. Die Hauptergebnisse und deren Relevanz für das Verständnis der Diageneseprozesse werden im Folgenden zusammengefasst.

Kollagenabbau als entscheidender initialer Schritt der Knochendiagenese

Als initialer Schritt der Knochendiagenese hat der mikrobielle und/oder hydrolytische Abbau der stabilisierenden organischen Kollagenmatrix einen entscheidenden Einfluss auf die Umkristallisation sowie die Ionen- und Isotopenaustauschprozesse des strukturell eng mit dem Kollagen verbundenen mikrokristallinen Knochenapatits mit dem umgebenden Fluid bzw. Sediment. Der ausschließlich an die organische Matrix gebundene Stickstoff des Knochens kann als ein einfach bestimmbarer Proxy für den Kollagengehalt fossiler Knochen und damit den Grad des frühdiagenetischen Kollagenabbaus genutzt werden. Die Abbaurate des Kollagens kann dabei sehr unterschiedlich sein und je nach Temperatur, Taphonomie und den physikochemischen Bedingungen zwischen 10^2 bis 10^5 Jahren liegen. Die spätpleistozänen Großsäuger Knochen aus dem sibirischen Permafrost weisen auch nach über 45 ka noch N-Gehalte wie rezente Knochen auf (~4 Gew. %), während ein *in situ* gefundenes, holozänes Maultierskelett (784-994 AD) aus einem Rheinaltarm nur noch 0,1 Gew. % N enthält. Entsprechend zeigen auch viele kaltzeitliche Großsäuger Knochen noch hohe Kollagengehalte, da ein frühdiagenetischer Kollagenabbau aufgrund der klimatischen Bedingungen vermutlich stark reduziert war. Möglicherweise spielte auch die permanente Wasserbedeckung und Kollagenstabilisierung durch diagenetisch zugeführte Huminstoffe eine zusätzliche Rolle für die gute Kollagenerhaltung. Infolge des Kollagenverlusts findet ein intensiver Element- und Isotopenaustausch mit der Umgebung statt und Elemente wie die SEE und U werden stark im Knochen angereichert. Kollagenabbau und diagenetische Veränderung der chemischen Zusammensetzung hängen stark von der hydrologischen Situation und den physikochemischen Bedingungen des Diagenesemilieus ab und sind bei quartären Knochen aus aquatischen Diagenesemilieus v. a. im äußeren Randbereich (1 bis 2 mm) ausgeprägt. Nach dem frühdiagenetischen Kollagenverlust kommt es zu einer Umkristallisation des mikrokristallinen biogenen Apatits der Knochen zu stabilerem Karbonat-Fluorapatit. Nach Abschluss des

Kollagenverlustes und der Umkristallisation ist der Apatit fossiler Knochen gegen eine spät-diagenetische chemische Alteration weitgehend resistent und es kommt überwiegend nur noch zur Rissbildung oder Einlagerung von sekundären Mineralen in die Knochenhöhlräume. Die Frühdiagenese, bei welcher der Knochen in einem intensiven chemischen Stoffaustausch mit seiner Umgebung steht, ist die entscheidende Phase für die Erhaltung der primären chemischen Zusammensetzung fossiler Knochen.

Die Erhaltungsfähigkeit der Sauerstoffisotopie des Knochenphosphats

Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Phosphats ($\delta^{18}\text{O}_p$) in gut erhaltenen fossilen Knochen und Zähnen von terrestrischen Säugetieren wurde als Klimaproxy genutzt. Mit den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten von 42 ^{14}C -datierten Knochen und Stoßzähnen spätleistozäner Großsäuger der Mammutsteppenfauna aus Permafrostsedimenten Sibiriens wurde für den Zeitraum 2,2 ka bis 50 ka BP eine semiquantitative Klimakurve erstellt. Die analysierten Skelettreste stammen alle aus den Permafrostablagerungen eines Aufschlusses und sind aufgrund der niedrigen Temperaturen und der überwiegenden Abwesenheit einer fluiden Phase sehr gut erhalten. Sie zeigen noch keinen Kollagenabbau, niedrige SEE- und F-Gehalte sowie nur geringfügig veränderte Spurenelementgehalte. Entsprechend reflektieren die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der fossilen Knochen die klimatische Entwicklung NE Sibiriens in einer zeitlichen Auflösung von ~1000 Jahren und spiegeln die rapide holozäne Klimaerwärmung in Form eines Anstiegs der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von ~5‰ wider. Mittels existierender und durch eigene Analysen ergänzter artspezifischer Kalibrationsgeraden der Sauerstoffisotopenzusammensetzung zwischen Knochenphosphat und Umgebungswasser für Pferde und Elefanten konnten aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Trinkwassers bzw. meteorischen Wassers berechnet werden. Über den empirischen Zusammenhang zwischen Lufttemperatur und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten heutiger Niederschläge in Sibirien konnten Abschätzungen für die mittlere Lufttemperatur und deren Änderung vorgenommen werden. Skelettreste von Großsäugern stellen somit ein wichtiges Klima-Archiv für den terrestrischen Bereich dar und können direkt die Klimabedingungen reflektieren, denen das Tier oder der Mensch ausgesetzt waren.

Im Gegensatz zu den sibirischen Skelettresten aus dem Permafrost zeigen die etwa zeitgleichen terrestrischen Großsäugerknochen der kaltzeitlichen Mammutsteppenfauna aus der Nordsee keine primären $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte mehr. Diese Skelettreste waren nach der Transgression der Nordsee im frühen Holozän maximal einige tausend Jahre dem Meerwasser ausgesetzt. Sie zeigen bedingt durch die diagenetische Interaktion mit dem Meerwasser ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 0‰$) eine Erhöhung der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte um 2 bis 3‰ und im stärker alterierten Randbereich sogar um bis zu 4‰. Die Zahnschmelzproben der gleichen Individuen zeigen hingegen noch die primär zu erwartenden $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von $\sim 15,5 \pm 1‰$ für Großsäuger, die glaziales meteorisches Wasser im mitteleuropäischen Raum verstoffwechselt haben. Bei den analysierten Skelettresten der zeitgleichen Mammutsteppenfauna aus den fluviatilen Ablagerungen der Rheinschotter zeigen sowohl die Knochen als auch die Zähne noch diagenetisch nicht alterierte $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von $\sim 15,5 \pm 1‰$. Für die diagenetische Veränderung der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte im biogenen Apatit ist daher die Sauerstoffisotopie des diagenetischen Fluids von großer Bedeutung. Bei großen Unterschieden der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des verstoffwechselten Wassers im Vergleich zum diagenetischen Fluid und entsprechenden Temperaturen kann es zu einer starken diagenetischen Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte kommen. Die Diagenese im marinen Milieu mit höheren Ionenkonzentrationen gegenüber Süßwasser kann daher zu einer schnellen und intensiven Alteration der Spurenelement- und sogar der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Knochenphosphates innerhalb von wenigen tausend Jahren führen. Zahnschmelz hingegen zeigt keine diagenetische Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte. Dies zeigt, welchen Einfluss die physikochemischen Bedingungen des frühdiagenetischen Milieus auf die Erhaltungsfähigkeit primärer $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte in fossilen Skelettresten haben können.

Trotz diagenetischer Umkristallisation des Apatits, hohen SEE-Gehalten und alterierter Spurenelementzusammensetzung können sich primäre $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte aber auch in fossilen Knochen noch über Millionen von Jahre erhalten. Die Erhaltung primärer $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ist nicht unbedingt an die diagenetische Alteration der Spurenelemente gekoppelt, da die verschiedenen Kristallgitterpositionen des Apatits unterschiedlich auf eine diagenetische Alteration reagieren. Die meisten Spurenelemente substituieren auf der Ca-Position, wohingegen die PO_4 -Gruppe nicht mitbeeinflusst werden muss. Die Taphonomie und die physikochemischen Bedingungen der Frühdiagenese spielen die entscheidende Rolle für die Erhaltungsfähigkeit primärer $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte.

Obwohl Skelettreste mariner Säugetiere im gleichen Fluid fossil werden, in dem sie gelebt haben, kann es aufgrund der Meerwassertemperatur ($T_{\text{H}_2\text{O}} < T_{\text{Körper}}$) und der fehlenden Vitaleffekte bei der anorganischen Phosphatbildung zu einer diagenetischen Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Knochen kommen. Fossile Wal- und Seekuhknochen finden sich häufig gemeinsam in tertiären marinen Ablagerungen. Die Walknochen aus spongiösem Knochengewebe haben dabei oft die gleichen $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte wie die nur aus massiver Knochenkompakta aufgebauten Seekuhrippen. Entsprechend der Sauerstoffisotopenkalibrationsgeraden zwischen Knochenphosphat und Umgebungswasser für rezente Wale und Seekühe sollten die Knochen der Wale aber um $\sim 2\%$ niedrigere $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte als die der Seekühe aufweisen. Hier spielt die unterschiedliche Histologie der Knochen eine wichtige Rolle für die diagenetische Alteration der Sauerstoffisotopie. Die für eine diagenetische Alteration anfälligen Walknochen sollten daher nicht für die Analyse der Sauerstoff- oder Sr-Isotopenzusammensetzung genommen werden. Die Zähne poikilothermer Haie sind aufgrund ähnlicher Körper- und Umgebungswassertemperatur von einer diagenetischen Alteration der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte kaum betroffen, insbesondere das diagenetisch resistente Enameloid aus Fluorapatit nicht. Die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des Enameloids fossiler Haizähne stellen gute Proxies zur Rekonstruktion von Paläomeerwassertemperaturen dar. Über die $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte der Seekuhrippen lässt sich der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert des Meerwassers mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit für rezente Seekühe ermittelten empirischen Kalibrationsgeraden $\delta^{18}\text{O}_p = 0,86 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) + 20,23$ berechnen. Der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert ermöglicht mit Hilfe der $\delta^{18}\text{O}$ -Phosphat-Wasser-Gleichgewichtsfractionierung von Longinelli & Nuti (1973) aus den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten der Haizähne die Paläowassertemperatur zu berechnen. Die kombinierte Nutzung der $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte von Skelettresten homoiothermer mariner Säuger und poikilothermer Haie ermöglicht die Rekonstruktion der Wassertemperatur und Salinität im marinen Bereich.

In einem jurassischen Dinosaurierknochen konnte eine zyklische Intra-Knochenvariation der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Phosphat- und des Karbonatsauerstoffs nachgewiesen werden. Die Co-Variation der O-Isotopie dieser beiden Sauerstoffreservoirs des Apatits im Isotopengleichgewicht ist nur mit einer Erhaltung primärer, *in vivo* gebildeter $\delta^{18}\text{O}$ -Werte erklärbar, die aus saisonalen, klimatisch bedingten Änderungen der O-Isotopie des Trinkwassers bzw. Körperfluids resultieren. Die potentielle Erhaltung primärer $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte und deren saisonaler Veränderung auch in Skelettresten känozoischer und mesozoischer Vertebraten eröffnet die Möglichkeit, die Paläobiologie, Stoffwechsel- und Wachstumsraten sowie die paläoklimatischen Lebensbedingungen ausgestorbener Wirbeltiere wie z. B. der Dinosaurier zu untersuchen.

Erhaltungsfähigkeit der S-Isotopie in fossilen Skelettresten

Die S-Isotopie kann potentiell als zusätzlicher Indikator neben der C- und N-Isotopie für die Ernährungsrekonstruktion, insbesondere zur Feststellung des marinen Anteils der Nahrung, genutzt werden (Leach et al., 1996; Richards et al., 2001). Die Nutzung der Schwefelisotopie ($\delta^{34}\text{S}$) des Apatits fossiler Skelettreste zur Paläoernährungsrekonstruktion, ist aufgrund des geringen Schwefelgehalts in rezenten Knochen (700 ± 500 ppm) der wiederum zu $\sim 50\%$ organisch im Kollagen gebundenen ist, vermutlich nur auf quartäre Knochen mit extrahierbarem Kollagengehalt beschränkt. Aufgrund der diagenetischen Einlagerung von Schwefel in Form von Sulfiden und/oder Substitution von Sulfat im Apatit selber steigen die S-Gehalte in fossilen Knochen auf 2000 bis 30000 ppm. Die Ableitung nahrungsgebundener $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aus präquartären Knochen ist aufgrund der diagenetischen S-Kontamination fraglich und durch S-Isotopenanalysen an Gesamtknochenpulver nicht möglich. Allerdings könnte der anorganisch als Sulfat im Apatit gebundene Schwefel ein potentielles auch fossil erhaltungsfähiges Archiv für nahrungsgebundenen Schwefel darstellen. Dies müsste durch eine chemische Extraktion des Sulfatschwefels an rezenten und fossilen Skelettresten mit bekannten $\delta^{34}\text{S}$ -Werten in der Nahrung getestet werden. Die potentielle Erhaltung primärer $\delta^{34}\text{S}$ -Werte ist aufgrund des geringen Organikgehaltes und der diagenetischen Resistenz am besten in Zahnschmelz gewährleistet.

Seltene Erdelemente und Nd-Isotopie als Diagenese-Indikatoren

Rezente Säugetierknochen haben nur sehr geringe SEE-Gehalte ($\Sigma\text{SEE} \sim 320\pm 180$ ppb). Da Apatit in hohem Maße SEE einbaut, werden die SEE im Laufe der Frühdiagenese innerhalb von 10^2 bis 10^4 Jahren in fossilen Skelettresten um das 10 bis 10^3 -fache angereichert. Der SEE-Einbau ist entscheidend an den Kollagenverlust und die Umkristallisation des biogenen Apatits gebunden. Die SEE-Anreicherung beginnt zwar schon vor dem Kollagenabbau, überschreitet aber kaum die ppm-Konzentration. SEE-Gehalte von 10^2 bis 10^3 ppm werden nur in präquartären Knochen oder im Randbereich (~ 1000 μm) quartärer Knochen erreicht. Die frühdiagenetisch eingebauten SEE-Gehalte sind gegen eine spätdiagenetische Veränderung weitgehend resistent, wie die Erhaltung starker, quartären Knochen ähnlicher, SEE-Konzentrationsgradienten in tertiären Knochen zeigt. *In vivo* inkorporierte SEE-Muster und Nd-Isotopenzusammensetzungen sind in fossilen Knochen aufgrund der starken diagenetischen SEE-Anreicherung nicht erhaltungsfähig. Die SEE in fossilen Knochen und Zähnen werden in der Frühdiagenese aufgenommen und die SEE-Muster und die Nd-Isotopie entsprechen denen des diagenetischen Fluids. SEE sind aufgrund der starken Anreicherung in biogenen Apatit sensitive Diageneseindikatoren, welche das Diagenesefluid charakterisieren können. In aquatischen Sedimentationsräumen mit geringem klastischen Eintrag oder karbonatischer Sedimentation erhalten sich aus der Wassersäule des überstehenden Fluids eingebaute SEE-Muster am besten. Die SEE-Muster und die Nd-Isotopie fossiler phosphatischer Skelettreste aquatisch lebender Vertebraten stellen dann potentiell Paläowassermassentracer dar. Sie erlauben Aussagen über Zusammensetzung, Redoxmilieu und Herkunft des diagenetischen Fluids. Bei einer hohen Sedimentationsrate erfolgt in aquatischen Diagenesemilieus die SEE-Aufnahme nicht aus der Wassersäule, sondern aus dem Porenfluid. Insofern hängen sowohl die SEE-Muster und -Konzentration als auch die Nd-Isotopie fossiler biogener Apatite stark von der Taphonomie und den SEE-Gehalten des diagenetischen Fluids ab. Skelettreste aus marinen Ablagerungen zeigen z. T. niedrigere SEE-Gehalte als fossile Skelettreste aus fluviatilen Ablagerungen, was möglicherweise durch die niedrigeren SEE-Gehalte des Meerwassers bedingt ist. Beim diagenetischen SEE-Einbau in den biogenen Apatit kommt es bevorzugt zu einer kristallchemisch bedingten Anreicherung der mittleren SEE (Reynard et al., 1999). Dies zeigt sich auch schon in SEE-Mustern von wenigen 10^2 bis 10^3 Jahre alten Knochen. Die Nd-Isotopie

wird allerdings unverändert aus dem Fluid eingebaut und erlaubt damit potentiell die Zuordnung zu bestimmten sedimentären Einheiten bzw. Fundstellen. Innerhalb einer *in situ* fossilisierten autochthonen Taphozönose stimmt die Nd-Isotopie der fossilen Skelettreste mit der des umgebenden Sediments überein. Die Nd-Isotopie von Skelettresten aus einer Fundschicht variiert meist nur innerhalb von 1 bis 2 ϵ_{Nd} -Einheiten (Messfehler $\sim 0,4$ ϵ_{Nd} -Einheiten). Abweichungen von > 1 ϵ_{Nd} -Einheit zwischen Knochen und umgebenden Sediment zeigen entweder eine Wiederaufarbeitung und Umlagerung nach der frühdiagenetischen SEE-Aufnahme oder einen SEE-Einbau aus einem nicht sedimentbeeinflussten Fluid (z. B. Meerwasser) vor der Einbettung an. Die Nd-Isotopie stellt damit einen wichtigen taphonomischen Indikator dar, der potentiell das Erkennen von aufgearbeiteten, allochthonen Skelettresten innerhalb einer Fundschicht ermöglicht. Für Skelettreste mariner Vertebraten kann die Nd-Isotopie sinnvoll mit der Sr-Isotopie zur Identifikation von aufgearbeiteten Funden kombiniert werden, weil diese eine Sr-stratigraphische Datierung in Relation zur Sr-Meerwasserisotopenzusammensetzung ermöglicht. Im offen marinen Milieu kann die Nd-Isotopie fossiler Knochen und Zähne aus Bereichen karbonatischer oder nur geringer klastischer Sedimentation auch als Proxy für die Paläomeerwasser Nd-Isotopenzusammensetzung genutzt werden.

Diagenetische Resistenz von Zahnschmelz im Vergleich zu Knochen

Die Ergebnisse der Vergleichsanalysen von Zahnschmelz und Dentin bzw. Knochen derselben Individuen bestätigten in verschiedenen geochemischen und strukturellen Parametern, dass Zahnschmelz im Vergleich zu Knochen und Dentin die Skelettphase ist, welche am ehesten die Erhaltung primärer Element- und Isotopenzusammensetzungen gewährleistet. Indikatoren für die gute Erhaltung von Zahnschmelz im Vergleich zu Dentin und Knochen sind: hohe Apatitkristallinität, keine Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit, niedrige Ca/P-Verhältnisse, geringe Gehalte der sensitiven Indikatorelemente für die Diagenese wie U, SEE, F und S. Allerdings zeigen die Spurenelementanalysen, dass sich auch Zahnschmelz diagenetisch verändert. Insbesondere die Fe und Mn-Gehalte sind deutlich erhöht, was vermutlich auf die Einlagerung sekundärer Fe-haltiger Mineralphasen im sub- μm -Bereich zurückzuführen ist. Auch Ba, U und die SEE und z. T. auch Si und Al sind in fossilem Zahnschmelz angereichert, während Na, Sr und Zn gegenüber rezentem Zahnschmelz nahezu unverändert bleiben. Zahnschmelz ist daher das phosphatische Hartgewebe, welches am wenigsten diagenetisch verändert wird und daher am besten primäre O-, Sr- und C-Isotopenverhältnisse erhält. Ähnliches gilt auch für das Enameloid von Haizähnen. Daher sollte für die Paläoumweltrekonstruktion anhand fossiler Skelettreste von Wirbeltieren nach Möglichkeit Zahnschmelz zur Analyse der Element- und Isotopenzusammensetzung genutzt werden.

Diageneseindikatoren für biogenen Apatit

Innerhalb von quartären Knochen existieren aufgrund der lokal unterschiedlich weit fortgeschrittenen Kollagenabbau- bzw. Diageneseprozesse Gradienten in der Elementkonzentration. Im Knochenquerschnitt zeigen Spurenelemente wie U, die SEE u.a. daher oft U-förmige Verteilungsmuster der Elementkonzentration mit den höchsten Gehalten am Rand. Diese Unterschiede in der Elementkonzentration werden durch die Umkristallisation des Apatits in präquartären Knochen weitgehend ausgelöscht, können sich aber bei den SEE auch in tertiären Knochen noch erhalten. Dies liegt daran, dass die während der Diagenese im Apatit eingebauten Elemente unterschiedlich schnell ($F > U > \text{SEE}$) in den Knochen eindringen und dass die bei der Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit vorhandenen bzw. eingebauten Elementgehalte gegen eine spätdiagenetische Alteration weitgehend fixiert sind. Bei der diagenetischen Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit reagieren die auf verschiedenen Kristallgitterpositionen eingelagerten Elemente des Apatits je nach Ionenladung und -radius sowie Verteilungskoeffizient unterschiedlich. Elemente, welche in dem umgebenden Sediment in

höherer Konzentration als in Knochen vorhanden sind, zeigen oft eine diagenetische Anreicherung in fossilen Knochen. Die auf der Ca-Gitterposition eingebauten Elemente (U, SEE, Fe, Mg, Na) und das auf der OH-Gitterposition eingebaute F stellen sensitive Diageneseindikatoren dar, die innerhalb von 10^3 bis 10^4 Jahren starke Konzentrationsänderungen erfahren können. Elemente wie Fe, F und S werden schon um mehrere Größenordnungen im Knochen angereichert, wenn auch noch kein Kollagenabbau bzw. keine Umkristallisation stattgefunden hat. Die Anreicherung von Fe und S erfolgt dabei meist durch Einlagerung sekundärer Mineralphasen wie Pyrit und/oder Fe-Hydroxiden in Mikro- und Makroporen des Knochens. F scheint diffusiv in den Knochen einzudringen und wird in den Apatit eingebaut. Die meisten anderen Elemente erfahren nach dem frühdiagenetischen Kollagenverlust bzw. der folgenden Umkristallisation des Apatits die stärkste Veränderung der Elementkonzentrationen. Generell sind Spurenelemente wie F, Fe, Mn, SEE, Na, Mg und Ba besonders stark von der diagenetischen Alteration betroffen. U und die SEE können bei entsprechender Ionenverfügbarkeit auf 10^3 bis 10^4 ppm in fossilen Knochen angereichert werden. Die diagenetische Anreicherung der Elemente hängt dabei stark von den taphonomischen Bedingungen, der Hydrologie und Ionenkonzentration des diagenetischen Fluids bzw. Sediments ab, daher gibt es keinen einzelnen Parameter oder Indikator, der eine Erhaltung primärer chemischer Zusammensetzung in fossilen Knochen und Zähnen anzeigt.

Generell lässt sich zusammenfassen, dass die Diagenese von Knochen ein äußerst komplexer, multifaktorieller Prozess ist, der stark von den externen (mikro-)biologischen, physikochemischen, hydrologischen und taphonomischen Bedingungen des jeweiligen Diagenesemilieus abhängt. Aber auch interne strukturelle Parameter des Knochens wie seine Größe, Histologie und sein Kollagengehalt spielen bei der Diagenese eine wichtige Rolle, weniger das geologische Alter. Daher unterscheiden sich fossile Skelettreste aus verschiedenen Fundorten und selbst innerhalb einer Taphozönose z. T. deutlich in ihrer chemischen Zusammensetzung. Entsprechend ist die Auswahl geeigneter Skelettproben und die Kontrolle der diagenetischen Veränderung für die Paläoumweltrekonstruktion mittels geochemischer Methoden von großer Bedeutung.

Kriterien für die geochemische Analyse fossiler Knochen

Die diagenetischen Veränderungen während der Diagenese von Knochen läuft auf 3 Hauptebenen ab: (1) Verlust der Kollagenphase (2) Umkristallisation des biogenen Apatit (3) Bildung sekundärer Mineralphasen. Um möglichst noch primäre Element- und Isotopenzusammensetzungen zu erhalten und potentielle Effekte der chemischen Veränderungen des Knochenapatits durch diagenetische Alteration zu minimieren, sollten die folgenden Kriterien bei der Probenahme und Analyse fossiler Knochen beachtet werden:

- (1) Entnahme von Proben im zentralen Bereich der massiven Knochenkompakta von großen Langknochen. Spongiöses Knochengewebe und kleine Knochen sind aufgrund großer Oberflächen/Volumenverhältnisse am anfälligsten für eine diagenetische Veränderung.
- (2) Mechanische Entfernung der äußersten ~2 mm. Am Knochenrand findet die intensivste diagenetische Alteration durch Fluidinteraktion und/oder Sedimentkontamination statt.
- (3) Bestimmung des C- und N-Gehalts als Proxy für die Kollagenerhaltung. Ein hoher CN-Gehalt (\approx organischer Anteil) bedeutet geringe Apatitkristallinität bzw. Umkristallisation und damit nur eine geringe Veränderung der Spurenelement- und Isotopenzusammensetzung.

- (4) Röntgendiffraktometrische Analyse des Knochenpulvers zur Ermittlung der Apatitkristallinität bzw. des Grades der diagenetischen Umkristallisation sowie zur Bestimmung diagenetisch eingelagerter, sekundärer Mineralphasen.
- (5) Lichtmikroskopische Untersuchung der histologischen Erhaltung des Knochens, eingelagerter diagenetischer Mineralphasen und möglicher Spuren von Bioerosion um Hinweise auf die Taphonomie, das Diagenesemilieu und strukturelle Veränderungen des Knochens zu erhalten. Bei Zerstörung der Knochenhistologie ist von einer intensiven Umkristallisation und einer Alteration primärer chemischer Zusammensetzung auszugehen.
- (6) *in situ* Messung der Elementverteilung im Knochenquerschnitt mit der EMPA und/oder LA-ICP-MS zur Ermittlung des diagenetisch am wenigsten alterierten Knochenbereichs zur Entnahme von Pulverproben für die Analyse der Isotopenzusammensetzung stabiler und radiogener Isotope.
- (7) Indikatoren für eine geringe diagenetische Alteration sind dabei: geringe Apatitkristallinität, niedrige F, S, U und SEE-Gehalte bzw. hohe Na- und Mg-Gehalte, Spurenelementmuster und Ca/P-Verhältnisse, die denen rezenter Knochen ähneln, sowie fehlende oder geringe Konzentrationsgradienten der Spurenelementzusammensetzung. Für diagenetisch unveränderte, primäre $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte spricht die Erhaltung von poikilotherm-homoiotherm bzw. terrestrisch-marin Unterschieden in den $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten, die Erhaltung saisonaler $\delta^{18}\text{O}_p$ -Variationen sowie ein $\delta^{18}\text{O}_p$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ -Unterschied von $\sim 9\text{‰}$ (Iacumin et al., 1996a).
- (8) Chemische Vorbehandlung mit NaOCl, NaOH, Ca-Acetat-Puffer zur Entfernung diagenetischer Kontamination (C_{org} , Karbonat, Huminstoffe, etc.) für die Analyse der O-, C- und Sr-Isotopenzusammensetzung. Es ist zu berücksichtigen, dass Elementanalysen fossiler Knochen eine Mischung aus den im Apatit eingebauten und in den sekundären, diagenetischen Mineralphasen gebundenen Elementen darstellen. Eine chemische oder mechanische Separation dieser Phasen (z. B. über Schwereretrennung) ist aufgrund der dispersen Verteilung und engen Verwachsung meist nicht möglich.

7 Literatur

- Åberg, G., Fosse, G., Stray, H. (1998): Man, nutrition and mobility: a comparison of teeth and bone from the Medieval era and the present from Pb and Sr isotopes. *Sci. Total Environ.*, **224**, 109-119.
- Altschuler, Z.S. (1980): The geochemistry of trace elements in marine phosphorites; Part I, Characteristic abundances and enrichment. Special Publication Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, **29**, 19-30.
- Altschuler, Z.S., Clarke, R.S. & Young, E.J. (1958): Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite. - Shorter Contributions to general Geology. Geological Survey Professional Paper, **314-D**, 45-90.
- Amakawa, H., Albio, D.S. & Yoshiyuki, N. (2000): Nd isotopic composition and REE pattern in the surface waters of the eastern Indian Ocean and its adjacent seas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 1715-1727.
- Ambrose, S.H. & DeNiro, M.J. (1986): Reconstruction of African human diet using bone collagen carbon and nitrogen isotope ratio. *Nature*, **319**, 321-323.
- Ambrose, S.H. & DeNiro, M.J. (1989): Climate and habitat reconstruction using stable carbon and nitrogen isotope ratios of collagen in prehistoric herbivore teeth from Kenya. *Quaternary Research*, **31**, 407-422.
- Ambrose, S.H. & Norr, L. (1993): Experimental evidence for the relationship of the carbon isotope ratios of whole diet and dietary protein to those of bone collagen and carbonate. In: Lambert, J.B. & Grupe, G. (Hrsg.): Prehistoric human bone - Archaeology at the molecular level. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1-37.
- Ambrose, S.H. (1990): Preparation and characterization of bone and tooth collagen for isotopic analysis. *Journal of Archaeological Science*, **17**, 431-451.
- Ambrose, S.H. (1991): Effects of diet, climate and physiology on nitrogen isotope abundances in terrestrial foodwebs. *Journal of Archaeological Science*, **18**, 293-317.
- Ambrose, S.H. (1991): Effects of diet, climate and physiology on nitrogen isotope abundances in terrestrial foodwebs, **18**, 293-317.
- Andreev, A.A., Siegert, C., Klimanov, V.A., Derevyagin, A.Yu., Shilova, G. & Melles, M. (2002): Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate on the Taymyr lowland, northern Siberia. *Quaternary Research*, **57**, 138-150.
- Andrews, P. & Armour-Chelu, M. (1998): Taphonomic observations on a surface bone assemblage in a temperate environment. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, **169**, 433-442.
- Arkhangelov, A.A., Mikhalev, D.V. & Nikolaev, V.I. (1996): Reconstruction of formation conditions of permafrost and climates in Northern Eurasia. In: Velichko, A.A., Arkhangelov, A.A. & Borisova, O.K. (Hrsg.): History of permafrost regions and periglacial zones of northern Eurasia and conditions of old human settlement. Institute of Geography, Russian Academy of Science, Moskau. 85-109. (in Russisch)
- Ascenzi, A. & Silvestrini, G. (1984): Bone-boring marine micro-organisms: an experimental investigation. *Journal of Human Evolution*, **13**, 531-536.
- Ascenzi, A., Bonucci, E., Ripamonti & A. ,Roveri, N. (1978): X-Ray diffraction and electron microscope study of osteons during calcification. *Calcified Tissue Research*, **25**, 133-143.
- Ayliffe, L.K. & Chivas, A.R. (1990) Oxygen isotope composition of the bone phosphate of Australian kangaroos: potential as a palaeoenvironmental recorder. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2603-2609.
- Ayliffe, L.K., Chivas, A.R. & Leakey, M.G. (1994): The retention of primary oxygen isotope compositions of fossil elephant skeletal phosphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **58**, 5291-5298.
- Ayliffe, L.K., Lister, A.M. & Chivas, A.R. (1992): The preservation of glacial-interglacial climatic signatures in the oxygen isotopes of elephant skeletal phosphate. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **99**, 179-191.
- Badone, E. & Farquar, R.M. (1982): Application of neutron activation analysis to the study of element concentration and exchange in fossil bones. *Journal of Radioanalytical Research*, **69**, 291-311.
- Bahlo, E. & Tobien, H. (1982): Bestandsaufnahme der Säugetiere im „prä-aquitane“ Tertiär des Mainzer Beckens. *Mainzer Geowissenschaftliche Mitteilungen*, **10**, 131-157.
- Balasse, M., Ambrose, S. H., Smith, A. B., Price, D. (2002): The seasonal mobility model for prehistoric herders in the south-western Cape of South Africa assessed by isotopic analysis of sheep tooth enamel. *Journal of Archaeological Science*, **29**, 917-932.
- Balasse, M., Bocherens, H. & Mariotti, A. (1999): Intra-bone variability of collagen and apatite isotopic composition used as evidence of a change of diet. *Journal of Archaeological Science*, **26**, 593-598.
- Balter, V., Saliège, J.-F., Bocherens & H., Person, A. (2002): Evidence of physico-chemical and isotopic modifications in Archaeological bones during controlled acid etching. *Archaeometry*, **44**, 329-336.
- Balzer, A., Gleixner, G., Grupe, G., Schmidt, H.L., Schramm, S. & Turban-Just, S. (1997): In vitro decomposition of bone collagen by soil bacteria: the implicatons for stable isotope analysis in archaeometry. *Archaeometry*, **39**, 415-429.
- Barrat, J.A., Taylor, R.N., André, J.P., Nesbitt, R.W. & Lécuyer, C. (2000): Strontium isotopes in biogenic phosphates from a neogene marine formation: implications for palaeoseawater studies. *Chemical Geology*, **168**, 323-332.

- Barrick, R.E. & Showers, W.J. (1994): Thermophysiology of *Tyrannosaurus rex*: evidence from oxygen isotopes. *Science*, **265**, 222-224.
- Barrick, R.E. & Showers, W.J. (1995): Oxygen isotope variability in juvenile dinosaurs (*Hypacrosaurus*): evidence for thermoregulation. *Paleobiology*, **21**, 552-560.
- Barrick, R.E., Fisher, A.G., Kolodny, Y., Luz, B. & Bohaska, D. (1992): Cetacean bone oxygen isotopes as proxies for Miocene Ocean Composition and Glaciation. *Palaios*, **7**, 521-531.
- Barrick, R.E., Patchus, R., Straight, R., Showers, W. & Genna, W. (2001): Oxygen and carbon isotope evaluation of crocodylian tooth enamel: Dietary and physiologic implications. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **21** (Suppl. 3), A 32.
- Barrick, R.E., Showers, W.J. & Fischer, A.G. (1996): Comparison of thermoregulation of four ornithischian dinosaurs and a varanid lizard from the Cretaceous Two Medicine Formation: evidence from oxygen isotopes. *Palaios*, **11**, 295-305.
- Barrick, R.E., Stoskopf, M.K. & Showers, W.J. (1997): Oxygen isotopes in dinosaur bone. In: Farlow, J. O. & Brett-Surman, M. K. (Hrsg.): *The complete dinosaur*. Indiana University Press, Bloomington and Indianapolis, 474-490.
- Barrick, R.E., Stoskopf, M.K., Marcot, J.D., Russell, D.A. & Showers, W.J. (1998): The thermoregulatory functions of the *Triceratops* frill and horns: heat flow measured with oxygen isotopes. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **18**, 746-750.
- Bauch, H.A., Kassens, H., Erlenkeuser, J., Grootes, P.M., Thiede, J. (1999): Depositional environment of the Laptev Sea (Arctic Siberia) during the Holocene. *Boreas*, **28**, 194-204.
- Beets, C.J. (1992): Calibration of late Cenozoic marine strontium isotope variations and its chronostratigraphic and geochemical applications. Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, 133 S.
- Behrensmeyer, A.K. (1978): Taphonomic and ecologic information from bone weathering. *Paleobiology*, **4**, 150-162.
- Behrensmeyer, A.K. (1982): Time resolution in fluvial vertebrate assemblages. *Paleobiology*, **8**, 211-227.
- Behrensmeyer, A.K., Gordon, K.D. & Yanagi, G.T. (1986): Trampling as a cause of bone surface damage and pseudo cutmarks. *Nature*, **319**, 768-771.
- Bell, L.S. (1990): Palaeopathology and diagenesis; an SEM evaluation of structural changes using backscattered electron imaging. *Journal of Archaeological Science*, **17**, 85-102.
- Bell, S., Skinner, M.F. & Jones, S.J. (1996): The speed of post mortem change to the human skeleton and its taphonomic significance. *Forensic Science International*, **82**, 129-140.
- Benmore, R.A., Coleman, M.L. & McArthur, J.M. (1983): Origin of sedimentary francolite from its sulphur and carbon isotope composition. *Nature*, **302**, 516-518.
- Berg, S. (1963): The determination of bone age. *Methods of Forensic Science* (Lundquist, F.), 231-252. Interscience Publishers, Wiley and Sons, London, New York.
- Berg, S. (1975): Leichenzersetzung und Leichenzerstörung. In: Mueller, B. (Hrsg.): *Gerichtliche Medizin*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 62-106.
- Berg, S., Suchenwirth, H., Weiner, K.L. (1967): Über ein rezentes Vivianit-Vorkommen im Walchensee/Obb. *Naturwissenschaften*, **8**, 199-200.
- Berggren, W.A., Kent, D.V., Swisher, C.C. & Aubry, M.-P. (1995): A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy. *SEPM (Soc. Sediment. Geol.)*, Special Publication, **54**, 129-212.
- Bernat, M. (1975): Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin. *Cahiers - ORSTOM, Serie Geologie*, **7**, 5-83.
- Bertram, C.J., Elderfield, H., Aldridge, R.J. & Convay Morris, S. (1992): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth and Planetary Science Letters*, **113**, 239-249.
- Bigg, G.R. & Rohling, E.J. (2000): An oxygen isotope data set for marine waters. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 8527-8535.
- Blake, R.E., O'Neil, J.R. & Garcia, G.A. (1998): Effects of microbial activity on the $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved inorganic phosphate and textural features of synthetic apatites. *American Mineralogist*, **83**, 1516-1531.
- Blake, R.E., O'Neil, J.R. & Garcia, G.A. (1997): Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate: I. Microbial degradation of organophosphorous compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 4411-4422.
- Bligh, J. & Johnson, K.G. (1973): Glossary of terms for thermal physiology. *Journal of Applied Physiology*, **35**, 941-661.
- Blum, J.D., Taliaferro, E.H., Weisse, M.T. & Holmes, R.T. (2000): Changes in Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between two forest ecosystems in the northeastern USA. *Biogeochemistry*, **49**, 87-101.
- Bocherens, H. (1997): Isotopic biogeochemistry as a marker of Neandertal diet. *Anthropologischer Anzeiger*, **55**, 101-120.
- Bocherens, H., Fizet, M., Mariotti, A., Lange-Badre, B., Vandermeesch, B., Borel, J.P. & Bellon, G. (1991): Isotopic biogeochemistry (^{13}C , ^{15}N) of fossil vertebrate collagen: application to the study of a past food web including Neandertal man. *Journal of Human Evolution*, **20**, 481-492.

- Bocherens, H., Andre, M.F. & Mariotti, A. (1994): Diet, physiology and ecology of fossil mammals as inferred from stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry: implications for Pleistocene bears. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **124**, 213-225.
- Bocherens, H., Billiou, D., Mariotti, A., Patou-Mathis, M., Otte, M., Bonjean, D. & Toussaint, M. (1999): Palaeoenvironmental and palaeodietary implications of isotopic biogeochemistry of last interglacial Neanderthal and mammal bones in Sclandina Cave (Belgium). *Journal of Archaeological Science*, **26**, 599-607.
- Bocherens, H., Pacaud, G., Lazarev, P. A. & Mariotti, A. (1996): Stable isotope abundances (^{13}C , ^{15}N) in collagen and soft tissues from Pleistocene mammals from Yakutia: Implications for the paleobiology of the mammoth steppe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **126**, 31-44.
- Bocherens, H., Tresset, A., Wiedemann, F., Giligny, F., Lafage, F., Lanchon, Y. & Mariotti, A. (1997): Diagenetic evolution of mammal bone in two French Neolithic sites. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **168**, 555-564.
- Boedtker, H. & Doty, P. (1955): On the nature of the structural element of collagen. *Journal of the American Chemical Society*, **77**, 248-249.
- Bonar, L.C., Roufosse, A.H., Sabine, W.K., Grynepas, M.D. & Glimcher, M.J. (1983): X-ray diffraction studies of the crystallinity of bone mineral in newly synthesized and density fractionated bone. *Calcified Tissue International*, **35**, 202-209.
- Boyde, A. (1965): The structure of developing mammalian dental enamel. In: Stack, M.V. & Fearnhead, R.W. (Hrsg.): *Tooth Enamel*. John Wright and Sons, Bristol, 163-167.
- Boyde, A. (1971): Comparative histology of mammalian teeth. In: Dahlberg, A.A (Hrsg.): *Dental Morphology and Evolution*. Chicago University Press, Chicago, 81-94.
- Brätter, P., Gawlik, D., Lausch, J. & Rösick, U. (1977): On the distribution of trace elements in the human skeletons. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **37**, 393-403.
- Brätter, P., Gawlik, D., Rösick, U. (1988): A view into the past. Trace element analysis of human bones from former times. *Homo*, **39**, 99-106.
- Brezgunov, B.S., Yesikov, A.D., Ferrosnky, V.I. & Sal'nova, L.V. (1998): Spatial-temporal variation of oxygen isotopic composition of precipitation and river waters in northern Eurasia and its temperature dependence. *Vodnye Resursy*, **25**, 99-104. (in Russisch)
- Briggs, D.E.G., Raiswell, R., Bottrell, S.H., Hatfield, D. & Bartels, C. (1996): Controls on the pyritization of exceptionally preserved fossils: an analysis of the Lower Devonian Hunsrück Slate of Germany. *American Journal of Science*, **296**, 633-663.
- Broecker, W.S. & Peng, T.-H. (1982): *Tracers in the sea*. Eldigio Press, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, New York, 690 S.
- Brothwell, D. (1976): Further evidence of bone chewing by ungulates: the sheep of north Ronaldsay, Orkney. *Journal of Archaeological Science*, **3**, 179-182.
- Brown, T. A., Nelson, D. E., Vogel, J. S., Southon, J. R. (1988): Improved collagen extraction by modified Longin method. *Radiocarbon*, **30**, 171-177.
- Brown, W.E. & Chow, L.C. (1976): Chemical properties of bone mineral. *Annu. Rev. Mat. Sci.*, **6**, 213-236.
- Brown, W.E. (1966): Crystall growth of bone mineral. *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **44**, 205-220.
- Brudevold, F. & Söremark, R. (1967): Chemistry of the mineral phase of enamel. In: Miles, A.E.W. (Hrsg.): *Structural and Chemical Organisation of Teeth*, Vol. 2. Academic Press, New York, 247-277.
- Brümmer, O. (1977): *Mikroanalyse mit Elektronen – und Ionensonden*. 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 295 S.
- Bryant, J.D. & Froelich, P.N. (1995): A model of oxygen isotope fractionation in body water of large mammals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4523-4537.
- Bryant, J.D. (1991): New Early Barstovian (Middle Miocene) vertebrates from the upper Torreya Formation, eastern Florida panhandle. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **11**, 472-489.
- Bryant, J.D., Froelich, P.N., Showers, W.J. & Genna, B.J. (1996a): Biologic and climatic signals in the oxygen isotopic composition of Eocene-Oligocene equid enamel phosphate. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 75-89.
- Bryant, J.D., Jones, D.S. & Mueller, P.A. (1995): Influence of freshwater flux on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas. *Journal of Paleontology*, **69**, 1-6.
- Bryant, J.D., Koch, P.L., Froelich, P.N., Showers W.J. & Genna, B.J. (1996b): Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 5145-5148.
- Bryant, J.D., Luz, B. & Froelich, P.N. (1994): Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a recorder of continental paleoclimate. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **107**, 303-316.
- Bryant, P.J. (1995): Dating remains of gray whale of the Eastern North Atlantic. *Journal of Mammalogy*, **76**, 857-861.
- Bryant, P.J., MacFadden, B.J. & Mueller, P.A. (1992): Improved chronologic resolution of the Hawthorne and the Alum Bluff groups in northern Florida: Implications for Miocene chronostratigraphy. *Bulletin of the Geological Society of America*, **104**, 208-218.

- Buckwalter, J.A., Glimcher, M.J., Cooper, R.R. & Recker, R. (1995): Bone Biology, Part I, structure, blood supply, cells, matrix, and mineralization. *Journal of Bone and Joint Surgery*, **77-A**, 1256-1275.
- Budd, P., Montgomery, J., Barreiro, B. & Thomas, R.G. (2000): Differential diagenesis of strontium in archaeological human dental tissues. *Applied Geochemistry*, **15**, 687-694.
- Buddecke, E. (1973): *Grundriß der Biochemie*. Walter de Gruyter, Berlin.
- Buffrénil, V. & Buffetaut, E. (1981): Skeletal growth lines in an Eocene crocodylian skull from Wyoming as an indicator of ontogenetic age and paleoclimatic conditions, *Journal of Vertebrate Paleontology*, **1**, 57-66.
- Buhl, D., Neuser, R.D., Richter, D.K., Riedel, D., Roberts, B., Strauss, H. & Veizer, J. (1991): Nature and Nurture: Environmental isotope story of the River Rhine. *Naturwissenschaften*, **78**, 337-346.
- Buikstra, J.E., Frankenberg, S., Lambert, J.B. & Xue, L. (1989): Multiple elements: multiple expectations. In: Price, T.D. (Hrsg.): *The chemistry of prehistoric human bone*. School of American research advanced seminar series. 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge New York, 155-210
- Burdett, J.W., Arthur, M.A. & Richardson, M. (1989): A Neogene seawater sulfur isotope age curve from calcareous pelagic microfossils. *Earth and Planetary Science Letters*, **94**, 189-198.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F. & Otto, J.B. (1982): Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time, *Geology*, **10**, 516-519.
- Burnell, J.M., Teubner, E.J. & Miller, A.G. (1980): Normal maturational changes in bone matrix, mineral, and crystal size in the rat. *Calcified Tissue International*, **310**, 13-19.
- Burton, J.H. & Price, T.D. (1990): The ratio of barium to strontium as a paleodietary indicator of consumption of marine resources. *Journal of Archaeological Science*, **17**, 547-557.
- Burton, J.H., Price, T.D., Middleton & W.D. (1999): Correlation of bone Ba/Ca and Sr/Ca due to biological purification of calcium. *Journal of Archaeological Science*, **26**, 609-616.
- Buseth, E., Wibetoe, G. & Martinsen, I. (1998): Determination of endogenous concentrations of the lanthanides in body fluids and tissues using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**, 1039-1049.
- Camacho, N.P., Rinnerthaler, S., Paschalis, E.P., Mendelsohn, R., Boskey, A.L. & Fratzl, P. (1999): Complementary information on bone ultrastructure from scanning small angle X-ray scattering and Fourier-transform infrared microspectrometry. *Bone*, **23**, 287-293.
- Cameron, T.D.J., Laban, C. & Schüttenhelm, R.T.E. (1984): Quaternary geology. BGS/RGD, Sheet 52°N-2°E, Flemish Bight, 1:250.000 series.
- Cameron, T.D.J., Laban, C., Schüttenhelm, R.T.E. (1989): Middle and Upper Pleistocene and Holocene stratigraphy in the southern North Sea between 52° and 54° N, 2° to 4°. In: E. Henriët, J. P., de Moor, G. & de Batist, M. (Hrsg.): *The Quaternary and Tertiary Geology of the Southern Bight, North Sea*. Ghent., 119-135.
- Carlson, A.K. (1996): Lead isotope analysis of human bone for addressing cultural affinity: a case study from Rocky Mountain House, Alberta. *Journal of Archaeological Science*, **23**, 556-567.
- Carlson, S.J. (1990): Vertebrate dental structures. In: Carter, J.G. (Hrsg.): *Skeletal Biomineralization: Patterns, Processes and Evolutionary Trends*, Vol. 1. Van Nostrand Reinhold, New York, 531-556.
- Castanet, J. & Smirina, E. (1990): Introduction to the skeletochronological method in amphibians and reptiles. *Annales des Sciences Naturelles, Zoologie, Paris*, **13**, Série 11, 191-196.
- Castanet, J., Francillon-Vieillot, H., Meunier, F.J. & Ricqlès, A. de (1993): Bone and individual aging: in: Hall, B.K. (Hrsg.): *Bone, Volume 7: Bone growth*. CRC Press, Boca Raton, 245-283.
- Cerling, T.E. & Harris, J.M. (1999): Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleoecological studies. *Oecologia*, **120**, 347-363.
- Cerling, T.E., Harris, J.M. & MacFadden, B.J. (1998): Carbon isotopes, diets of North American equids, and the evolution of North American C₄ grasslands. In: Griffiths, H. (Hrsg.): *Stable Isotopes*. BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford, 438 S.
- Cerling, T.E., Harris, J.M., Ambrose, S.H., Leakey, M.G. & Solounias, N. (1997): Dietary and environmental reconstruction with stable isotope analyses of herbivore tooth enamel from the Miocene locality of Fort Ternan, Kenya. *Journal of Human Evolution*, **33**, 635-650.
- Cerling, T.E., Harris, J.M., MacFadden, B.J., Leakey, M.G., Quade, J., Eisenmann, V. & Ehleringer, J.R. (1997): Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary. *Nature*, **389**, 153-158.
- Chamberlain, C.P., Blum, J.D., Holmes, R.T., Feng, X., Sherry, T.W. & Graves, G.R. (1997): The use of isotope tracers for identifying populations of migratory birds. *Oecologia*, **109**, 132-141.
- Cherskiy, I.D. (1891): The description of the collection of post-Tertiary mammals, collected by New Siberian expedition of 1885-86. *Zapiski Imper. Akademii Nauk (Prilozhenie k LXV tomu)*, **65**, 707 S. (in Russisch).
- Chester, R. (1999): *Marine Geochemistry*. 2. Auflage, Blackwell Science, Oxford, UK, 520 S.
- Child, A.M. (1995): Towards an understanding of the microbial decomposition of archaeological bone in the burial environment. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 165-174.
- Chinsamy, A., (1990): Physiological implications of the bone histology of *Syntarsus rhodesiensis* (Saurischia: Theropoda). *Paleontologica Africana*, **27**, 77-82.
- Chinsamy, A., Rich T. & Vickers-Rich, P. (1998): Polar Dinosaur bone histology. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **18**, 385-390.

- Chiradia, M., Gallay, A. & Todt, W. (2003): Different contamination styles of prehistoric human teeth at Swiss necropolis (Silon, Valais) inferred from lead and strontium isotopes. *Applied Geochemistry*, **18**, 353-370.
- Chisholm, B.S., Nelson, D.E., Schwarcz, H.P. (1982): Stable-carbon isotope ratios as a measure of marine versus terrestrial protein in ancient diets. *Science*, **216**, 1131-1132.
- Clark, I.D. & Fritz, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, Boca Raton, 328 S.
- Clarke, J.B. & Barker, M.J. (1993): Diagenesis of *Iguanodon* bones from the Wealden Group, Isle of Wight, Southern England. *Kaupia*, **2**, 57-65.
- Collins, M.J., Gernaey, A.M., Nielsen-Marsh, C.M., Vermeer, C., Westbroek, P. (2000): Osteocalcin in fossil bones: evidence of very slow rates of decomposition from laboratory studies. *Geology*, **28**, 1139-1142.
- Collins, M.J., Nielsen-Marsh, C.M., Hiller, J., Smith, C.I., Roberts, J.P., Prigodich, R.V., Wess, T.J., Csapò, J., Millard, A.R. & Turner-Walker, G. (2002): The survival of organic matter in bone: a review. *Archaeometry*, **44**, 383-394.
- Collins, M.J., Riley, M.S., Child, A.M. & Turner-Walker, G. (1995): A basic mathematical simulation of the chemical degradation of ancient collagen. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 175-183.
- Compton, J.S. (1999): Origin and paleoceanographic significance of Florida's Phosphorite deposits. In: Randazzo, A.F. & Jones, D. (Hrsg.): *The Geology of Florida*. University of Florida Press, Gainesville, Florida, 195-216.
- Cook, P.J. & Shergold, J.H. (1984): Phosphorus, phosphorites and skeletal evolution at the Precambrian-Cambrian boundary, *Nature*, **308**, 231-238.
- Creber, G.T. (1977): Tree rings: A natural data-storage system. *Biological Review*, **52**, 349-383.
- Cuijpers, A.G.M. & Schutkowski, H. (1993): Histological age determination of the cremated human bones from the urnfields of Deventer-t'Brampelt and Markelo Friezenberg. *Helinium*, **23**, 99-107.
- Curry, K.A. (1999): Ontogenetic histology of *Apatosaurus* (Dinosauria: Sauropoda): new insights on growth rates and longevity. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **19**, 654-665.
- D'Angela, D. & Longinelli, A. (1990): Oxygen isotopes in living mammal's bone phosphate: further results. *Chemical Geology*, **86**, 75-82.
- Dansgaard, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**, 436-468.
- Dansgaard, W., Johnson, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, A.E., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Jouzel, J. & Bond, G. (1993): Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, **364**, 218-220.
- Dean, M.C. (1987): Growth layers and incremental marking in hard tissues, a review of the literature and some preliminary about enamel structure in *Paranthropus boisei*. *Journal of Human Evolution*, **16**, 157-172.
- DeNiro, M.J. & Epstein, S. (1978): Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 495-506.
- DeNiro, M.J. & Epstein, S. (1981): Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 341-351.
- DeNiro, M.J. & Schoeninger, M.J. (1983): Stable carbon and nitrogen isotope ratios of bone collagen: variations within individuals, between sexes, and within populations raised on monotonous diets. *Journal of Archaeological Science*, **10**, 199-203.
- DeNiro, M.J. & Weiner, S. (1988): Chemical, enzymatic and spectroscopic characterization of "collagen" and other organic fractions from prehistoric bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2197-2206.
- DeNiro, M.J. & Weiner, S. (1988a): Organic matter within crystalline aggregates of hydroxyapatite: a new substrate for stable isotopic and possibly other biogeochemical analyses of bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2415 - 2423.
- DeNiro, M.J. (1985): Postmortem preservation and alteration of in vivo bone collagen isotope ratios in relation to paleodietary reconstruction. *Nature*, **317**, 806-809.
- Denys, C. (2002): Taphonomy and experimentation. *Archaeometry*, **44**, 469-484.
- Denys, C., Williams, C. T., Dauphin, Y., Andrews, P., Fernandez-Jalvo, Y. (1996): Diagenetical changes in Pleistocene small mammal bones from Olduvai Bed I. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 121-134.
- DePaolo, D.J. (1986): Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP site 590B. *Geology*, **14**, 103-106.
- Dill, H.G. (1994): Can REE patterns and U-Th variations be used as a tool to determine the origin of apatite in clastic rocks? *Sedimentary Geology*, **92**, 175-196.
- Doehl, F., Mowahed-Awal, H., Rothe, P., Sonne, V., Tobien, H., Weiler, H. & Weiler, W. (1972): Ein "Aquitana"-Profil von Mainz-Weisenau (Tertiär, Mainzer Becken). Mikrofaunistische, sedimentpetrographische und geochemische Untersuchungen zu seiner Gliederung. *Geologisches Jahrbuch*, **A5**, 1-141.
- Domning, D.P. (1988): Fossil Sirenia of the west Atlantic and Caribbean region. I. *Metaxytherium floridanum* Hay, 1922. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **8**, 395-426.
- Dong, Z.M. (1992): *Dinosaurian Faunas of China*. China Ocean Press, Springer Verlag, 188 S.
- Dopieralska, J. & Belka, Z. (2002): Nd-Isotopic composition of conodonts as a tracer of seawater circulation and sea level changes in the Variscan Sea. *Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, **21**, 102-103.

- Döppes, D. & Rabeder, G. (Hrsg.) (1997): Pliozäne und pleistozäne Faunen Österreichs. Ein Katalog der wichtigsten Fossilfundstellen und ihrer Faunen. Mitt. Komm. Quartärforsch. Österr. Akad. Wiss., **10**, 1-411.
- Draxler, I., Hille, P., Mais, K., Stephan, I. & Wild, E. (1986): Paläontologische Befunde, absolute Datierungen und paläoklimatische Konsequenzen der Resultate der Ramesch-Knochenhöhle. Die Ramesch-Knochenhöhle im Toten Gebirge. In: Hille, P. & Rabeder, G. (Hrsg.): Mitt. Komm. Quartärforsch. Österr. Akad. Wiss., **10**, 6-66.
- Drees, M. (1986): Kritische kanttekeningen bij de naam 'Zwarte botten fauna'. Cranium, **3**, 103-120.
- Driessens, F.C., van Dijk, J.W. & Borggreven, J.M. (1978): Biological calcium phosphates and their role in the physiology of bone and dental tissues I. Composition and solubility of calcium phosphates. Calcified Tissue Research, **26**, 127-137.
- Driessens, F.C.M. & Verbeeck, R.M.H. (1990): Biominerals. CRC Press, Boca Raton, Florida, 440 S.
- Duthie, A.G. & Skinner, J.D. (1986): Osteophagia in the Cape porcupine *Hystrix africaeaustralis*. South African Journal of Zoology, **21**, 316-318.
- Eastoe, J.E. (1965): The chemical composition of bone and tooth. Adv. Fluorine Res. Dent. Caries, **3**, 5-17.
- Eastoe, J.E. (1971): The chemical composition of bone. In: Long, C. (Hrsg.): Biochemist Handbook. Spon, London, 715-720.
- Eastoe, J.E. (1979): The enamel protein chemistry - past, present and future. Journal of Dental Research, **58B**, 753-763.
- Edward, J.B., Benfer, R.A. & Morris, J.S. (1990): The effects of dry ashing on the composition of human and animal bone. Biol. Trace Elem. Res., **25**, 219-231.
- Ehleringer, J.R., Sage, R.F., Flanagan & L.B., Pearcy, R.W. (1991): Climate change and the evolution of C₄ photosynthesis. Trends in Ecology and Evolution, **6**, 95-99.
- Elderfield, H. & Pagett, R. (1986): Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment. The Science of the Total Environment, **49**, 175-197.
- Elderfield, H. (1986): Strontium isotope stratigraphy. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, **57**, 71-90.
- El-Kammar, A., Hancock, R. G. V. & Allen, R. O. (1989): Human bones as archaeological samples. Changes due to contamination and diagenesis. In: Allen, R.O. (Hrsg.): Archaeological Chemistry IV. - Advances in Chemistry Series, **220**, American Chemical Society, Washington, DC, 337-352.
- Ellias, R.W., Yoshimitsu, H. & Patterson, C.C. (1982): The circumvention of the natural biopurification of calcium along nutrient pathways by atmospheric input of industrial lead. Geochimica et Cosmochimica Acta, **46**, 2561-2580.
- Elliott, T.A., Forey, P.L., Williams, C.T. & Werdelin, L. (1998): Application of the solubility profiling technique to recent and fossil fish teeth. Bulletin de la Societe Geologique de France, **169**, 443-451.
- Elliott, J.C. (2002): Calcium phosphate biominerals. In: Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (Hrsg.): Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **48**, 427-453.
- Elorza, J., Astibia, H., Murelaga, X. & Pereda-Superbiola, X. (1999): Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features. Cretaceous Research, **20**, 169-187.
- Endt, D.W.V. & Ortner, D.J. (1984): Experimental effects of bone size and temperature on bone diagenesis. Journal of Archaeological Science, **11**, 247-253.
- Erickson, G.M. & Tumanova, T.A. (2000): Growth curve of *Psittacosaurus mongolensis* Osborn (Ceratopsia: Psittacosauridae) inferred from long bone histology, Zoological Journal of the Linnean Society, **130**, 551-556.
- Erickson, G.M., Rogers, K.C. & Yerby, S.A. (2001): Dinosaurian growth patterns and rapid avian growth rates, Nature, **412**, 429-433.
- Ericson, J.E (1985): Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. Journal of Human Evolution, **14**, 503-514.
- Eriksen, B. (1986): Normal and pathological remodeling of trabecular bone: threedimensional reconstruction of the remodeling sequence in normals and metabolic bone disease. Endocrine Review, **7**, 389.
- Ezzo, J.A., Johnson, C.M. & Price, T.D. (1997): Analytical perspectives on prehistoric migrations: A case study from east-central Arizona. Journal of Archaeological Science, **24**, 447-466.
- Fabig, A. & Herrmann, B. (2002): Trace elements in buried human bones: intra-population variability of Sr/Ca and Ba/Ca ratios – diet or diagenesis? Naturwissenschaften, **89**, 115-119.
- Fabig, A. (2002): Spurenelementuntersuchungen an bodengelagertem Skelettmaterial Validitätserwägungen im Kontext diagenetisch bedingter Konzentrationsänderungen des Knochenminerals. Elektronische Dissertationen der Georg-August-Universität Göttingen, 1-192, <http://webdoc.sub.gwdg.de/diss/2002/fabig/index.html>
- Fairbanks, R.G. (1989): A 17,000-year glacial-eustatic sea level: influences of glacial melting rates on Younger Dryas event and deep ocean circulation. Nature, **342**, 637-642.

- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubrick, K.T. (1989): Carbon isotopic discrimination and photosynthesis. *Annu. Rev. Plant Physiol. Mol. Biol.*, **40**, 503-537.
- Faure, G. & Powell, T. (1972): Strontium isotope geology. Springer Verlag, Berlin/New York, 188 S.
- Faure, G. (1986): Principles of isotope geology. 2. Auflage, Wiley, New York, 589 S.
- Fiedler, H.J. & Rösler, H.J. (1993): Spurenelemente in der Umwelt. 2. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Jena, 385 S.
- Firsching, F.H. (1961): Precipitation of silver phosphate from homogeneous solution. *Analytical Chemistry*, **33**, 873-874.
- Fizet, M., Mariotti, M., Bocherens, H., Lange-Badré, B., Vandermeersch, B., Borel, J.P. & Bellon, G. (1995): Effect of diet, physiology and climate on carbon and nitrogen stable isotopes of collagen in a late Pleistocene anthropic paleoecosystem (France, Charente, Marillac). *Journal of Archaeological Science*, **22**, 67-79.
- Fogel, M. L., Tuross, N. & Owsley, D. W. (1989): Nitrogen isotope tracers of human lactation in modern and ancient populations. Annual Report of the director, Carnegie Institute of Washington, Geophysical Laboratory, **89**, 111-117.
- Fogel, M.L. & Tuross, N. (2003): Extending the limits of paleodietary studies of humans with compound specific carbon analysis of amino acids. *Journal of Archaeological Science*, **30**, 535-545.
- Fogel, M.L., Tuross, N., Johnson, B.J. & Miller, G.H. (1997): Biogeochemical record of ancient humans. *Organic Geochemistry*, **27**, 275-287.
- Francalacci, P. & Borgognini, T.S. (1988): Multielementary analysis of trace elements and preliminary results on stable isotopes in two Italian prehistoric sites. Methodological aspects. In: Grupe, G. & Herrmann, B. (Hrsg.): Trace elements in environmental history. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 41-52.
- Francalacci, P. (1989): Dietary reconstruction at Arene Candide Cave (Liguria, Italy) by means of trace element analysis. *Journal of Archaeological Science*, **16**, 109-124.
- Francillon-Vieillot, H., Buffrénil, V., Castanet, J., Géraudie, J., Meunier, F. J., Sire, J.Y., Ricqlès, A. (1990): Microstructure and Mineralisation of Vertebrate Skeletal Structures. In: Carter, J.G. (Hrsg.): Skeletal Biomineralisation: Processes and Evolutionary Trends. Volume 1. Van Nostrand Reinhold, New York, 471-530.
- Franke, J. & Runge, H. (Hrsg.) (1987): Osteoporose - Diagnose, Differentialdiagnose und Therapie. Verlag Volk und Gesundheit, Berlin, 316. S.
- Fratzl, P., Schreiber, S., Klaushofer, K. (1996): Bone mineralization as studied by small angle X-ray scattering. *Connective Tissue Research*, **35**, 9-16.
- Fricke, H.C. (2003): Investigation of early Eocene water-vapour transport and paleoelevation using oxygen isotope data from geographically wide spread mammal remains. *Bulletin of the Geological Society of America*, **115**, 1088-1096.
- Fricke, H.C. & O'Neil, J.R. (1995): Oxygen isotope composition of human tooth enamel from medieval Greenland; linking climate and society. *Geology*, **23**, 869-872.
- Fricke, H.C. & O'Neil, J.R. (1996): Inter- and intra-tooth variation in the oxygen isotope composition of mammalian tooth enamel phosphate: implications for paleoclimatological and palaeobiological research. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 91-99.
- Fricke, H.C., & O'Neil, J.R. (1999): The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time. *Earth and Planetary Science Letters*, **170**, 181-196.
- Fricke, H.C. & Rogers, R.R. (2000): Multiple taxon-multiple locality approach to providing oxygen isotopic evidence for warm-blooded theropod dinosaurs. *Geology*, **28**, 799-802.
- Fricke, H.C., Clyde, W.C. & O'Neil, J.R. (1998): Intra-tooth variations in $\delta^{18}\text{O}$ (PO_4) of mammalian tooth enamel as a record of seasonal variations in continental climate variables. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 1839-1850.
- Gadbury, C., Todd, L., Jahren, A.H., Amundson, R. (2000): Spatial and temporal variations in the isotopic composition of bison tooth enamel from the Early Holocene Hudson-Meng Bonebed, Nebraska. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **157**, 79-93.
- Gannes, L.Z., del Rio, C.M. & Koch, P.L. (1998): Natural abundance variations in stable isotopes and their potential uses in animal physiological ecology. *Comparative Biochemistry and Physiology*, **119A**, 725-737.
- Garland, A.N. (1987): A histological study of archaeological bone decomposition. In: Boddington, A., Garland, A.N. & Janaway, R.C. (Hrsg): Death, decay and reconstruction: approaches to archaeology and forensic science. Manchester University Press, Manchester, 109-126.
- Garland, A.N. (1989): Microscopical analysis of fossil bone. *Applied Geochemistry*, **4**, 215-229.
- Gat, J.R. & Gonfiantini, R. (1981): Stable isotope hydrology, deuterium and oxygen-18 in the water cycle. IAEA-TECDOC-210, IAEA, Vienna: 337 S.
- Gat, J.R. & Lister, G.S. (1995): The 'catchment effect' on the isotopic composition of lake waters; its importance in palaeolimnological interpretations. In: Frenzel, B., Stauffer, B. & Weiß, M.M. (Hrsg.): Problems of stable isotopes in tree-rings, lake sediments and peat bogs as climatic evidence for the Holocene, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/Jena/New York, 1-15.
- Gawlik, D., Behne, D., Brätter, P., Gatschke, W., Gessner, H. & Kraft, D. (1982): The suitability of the iliac crest biopsy in the element analysis of bone and marrow. *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, **20**, 499-507.

- Glimcher, M.J. (1976): Composition, structure, and organisation of bone and other mineralized tissues and the mechanism of calcification. In: Handbook of physiology, Chapter 7. In: Greep, G.O. & Astwood, E.B., American Physiological Society, Washington, D.C.
- Glimcher, M.J. (1984): Recent studies of the mineral phase in bone and its possible linkage to the organic matrix by protein-bound phosphate bonds. Philosophical Transaction of Royal Society of London, Series B., 304, 479-504.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Schmidt, R.A. & Smith, R.H. (1963): Rare earth distribution in the marine environment. Journal of Geophysical Research, **68**, 4209-17.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig, A.D., Jr., Lyman, C.E., Fiori, C. & Lifshin, E. (Hrsg.) (1992): Scanning Electron microscopy and X-Ray Microanalysis. 2. Auflage, Plenum Press, New York, 820 S.
- Goldstein, S.J. & Jacobsen, S.B. (1987): Nd and Sr isotopic systematics of river- water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. Chemical Geology, **66**, 245-272.
- Goldstein, S.J. & Jacobsen, S.B. (1987): The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material; implications for the sources of Nd and Sr in seawater. Chemical Geology, **66**, 245-247.
- Goldstein, S.J., O'Nions, R.K. & Hamilton, P.J. (1984): A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. Earth and Planetary Science Letters, **70**, 221-236.
- Gosz, J., Brookins, D.G. & Moore, D.I. (1983): Using strontium isotope ratios to estimate inputs to ecosystems. BioScience, **33**, 23-30.
- Grandjean, P. & Albarède, F. (1989): Ion probe measurement of rare earth elements in biogenic phosphates. Geochimica et Cosmochimica Acta, **53**, 3179-3183.
- Grandjean, P., Capetta, H., Michard, A., Albarède, F. (1987): The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains. Earth and Planetary Science Letters, **84**, 181-196.
- Grandjean-Lécuyer, P., Feist, R. & Albarède, F. (1993): Rare earth elements in old biogenic apatites. – Geochimica et Cosmochimica Acta, **57**, 2507-2514.
- Graustein, W. C. (1989): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measure the sources and flow of strontium in terrestrial ecosystems. In: P. W. Rundel, J. R. Ehleringer, K. A. Nagy (Hrsg.): Stable isotopes in ecological research, Springer-Verlag, New York, 491-512.
- Greenlee, D.M. (1996): An electron microprobe evaluation of diagenetic alteration in archaeological bone, In: Orna, E. (Hrsg.): Archaeological Chemistry Organic, Inorganic, and Biochemical Analysis, ACS Symposium Series, **625**, 334-353.
- Grimm, K.I. (1994): Paläoökologie, Paläogeographie und Stratigraphie im Mainzer Becken, im Oberrheingraben, in der Hessischen Senke und in der Leipziger Bucht während des Mittleren Rupeltons (Fischschiefer/Rupelium/Unteroligozän). Mitteilungen Pollichia, **81**, 7-193.
- Grimm, K.I. (1998): Correlation of Rupelian coastal and basin facies in the Mainz Basin (Oligocene, Germany). N. Jb. Geol. Paläontol. Mh., **3**, 146-156.
- Grimm, K.I., Grimm, M.C. & Schindler, T. (1999): Der Meeressand (Rupelium, Oligozän) der Sandgrube Faber bei Seifertsheim in Rheinhessen (Mainzer Becken). Mainzer Geowissenschaftliche Mitteilungen, **28**, 7-32.
- Grimm, K.I., Grimm, M.C. & Schindler, T. (2000): Lithostratigraphische Gliederung im Rupelium/Chattium des Mainzer Beckens, Deutschland. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen, **218**, 343-397.
- Gröcke, D.R. & Bocherens, H. (1996): Isotopic investigation of an Australian island environment. Comptes Rendues de l'Academie des Sciences de Paris, Series II, **322**, 713-719.
- Palmqvist, P., Gröcke, D.R., Arribas, A., Farina, R.A. (2003): Paleoecological reconstruction of a lower Pleistocene mammal community using biogeochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr:Zn) and ecomorphological approaches. Paleobiology, **29**, 205-229.
- Gröcke, D.R., Bocherens, H. & Mariotti, A. (1997): Annual rainfall and nitrogen-isotope correlation in macropod collagen; application as a palaeoprecipitation indicator. Earth and Planetary Science Letters, **153**, 279-286.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. & Korotev, R.L. (1984): The North American Shale Composite: its compilation, major and trace element characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta, **48**, 2469-2482.
- Große, G. (2001): Kartierung quartärer Sedimentablagerungen im Permafrost auf Bol'shoy Lyakhovsky, Neusibirische Inseln. Uveröffentlichte Diplomkartierung, Institut für Geologie Technische Universität Freiberg, 1-43.
- Grupe, G. & Piepenbrink, H. (1988): Trace element contaminations in excavated bones by microorganisms. In: Grupe, G. & Herrmann, B. (Hrsg): Trace elements in environmental history, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 104-112.
- Grupe, G. & Piepenbrink, H. (1989): Impact of microbial activity on trace element concentrations in excavated bones. Applied Geochemistry, **4**, 293-298.
- Grupe, G. (1986): Multielementanalyse. Ein neuer Weg. Bundesinstitut für Bevölkerungswissenschaften BIB, Wiesbaden, 225 S.
- Grupe, G. (1988): Impact of the choice of bone samples on trace element data in excavated human skeletons. Journal of Archaeological Science, **15**, 123-129.

- Grupe, G. (1995): Preservation of collagen in bone from dry, sandy soil. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 193-199.
- Grupe, G., Dreses-Werringloer, U. & Parscha, F. (1993): Initial stages of bone decomposition: causes and consequences. In: Lambert, J.B. & Grupe, G. (Hrsg.): *Prehistoric human bone - Archaeology at the molecular level*. Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 257-274.
- Grupe, G., Price, T.D., Schröter, P., Söllner, F., Johnson, C.M. & Beard, B.L. (1997): Mobility of Bell Beaker people revealed by strontium isotope ratios of tooth and bone: a study of southern Bavarian skeletal remains. *Applied Geochemistry*, **12**, 517-525.
- Grynopas, D., Hancock, R.G.V., Greenwood, C., Turnquist, J. & Kessler, M.J. (1993): The effects of diet, age, and sex on the mineral content of primate bones. *Calcified Tissue International*, **52**, 399-405.
- Grynopas, M. (1993): Age and disease-related changes in the mineral of bone. *Calcif Tissue Int*, **53**, 57-64.
- Gulson, B.L., Jameson, C.W. & Gillings, B.R. (1997): Stable lead isotopes in teeth as indicators of past domicile - a potential new tool in forensic science? *Journal of Forensic Science*, **42**, 787-791.
- Guthrie, R.D. (1982): Mammals of the Mammoth Steppe as palaeoenvironmental indicators. In: Hopkins, D.M. and et al. (Hrsg.): *Paleoecology of Beringia*. Academic Press, New York, 307-329.
- Guthrie, R.D. (1990): *Frozen Fauna of the Mammoth Steppe the Story of Blue Babe*. Chicago University Press, Chicago, 323 S.
- Guthrie, R.D. (2001): Origin and causes of the mammoth steppe: a story of cloud cover, woolly mammal tooth pits, buckles, and inside-out Beringia. *Quaternary Science Reviews*, **20**, 549-574.
- Hackett, C.J. (1981): Microscopical focal destruction (tunnels) in ehumed human bones. *Medicine Science and the Law*, **21**, 243-265.
- Hagelberg, E., Sykes, B. & Hedges, R. (1989): Ancient bone DNA amplified. *Nature*, **342**, 485.
- Hagelberg, S., Thomas, M.G., Cook, C.E. jr., Sher, A. V., Baryshnikov, G. F.; Lister, A. M. (1994): DNA from ancient mammoth bones. *Nature*, **370**, 333-334.
- Hancock, R.G.V., Grynopas, M.D. & Pritzker, K.P.H (1989): The abuse of bone analyses for archaeological dietary studies. *Archaeometry*, **31**, 169-179.
- Hancox, N.M. (1972): *The biology of bone*. Cambridge University Press, Cambridge, 199S.
- Hanson, D.B. & Buikstra, J.E. (1987): Histomorphological alteration in buried human bone from the lower Illinois Valley: implications for paleodietary research. *Journal of Archaeological Science*, **14**, 549-563.
- Haq, B.U., Hardenbol, J. & Vail, P.R. (1988): Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and cycles of sea-level change. *SEPM (Soc. Sediment. Geol.)*, Special Publication, **42**, 72-108.
- Haq, U.B., Hardenbol, J. & Vail, P.R. (1987): Chronology of fluctuating sea-levels since the Triassic. *Science*, **235**, 1156-1167.
- Hardy, C., Casane, D., Vigne, J.-D., Callou, C., Dennebouy, N., Monolou, J.-C. & Monnerot, M. (1994): Ancient DNA from Bronze Age bones of European rabbit (*Oryctolagus cuniculus*). *Experientia*, **50**, 564-570.
- Hare, P.E. & Estep, M.L.F. (1983): Carbon and nitrogen isotopic composition of amino acids in modern and fossil collagens. *Carnegie Institute Washington Yearbook*, **82**, 410-414.
- Hare, P.E. (1980): Organic chemistry of bone and its relation to the survival of bone in natural environment. In: Behrensmeyer, A.K. & Hill, A.P. (Hrsg.): *Fossils in the making: vertebrate taphonomy and paleoecology*. University of Chicago Press, Chicago, 208-219.
- Hare, P.E., Fogel, M.L., Stafford Jr., T.W., Mitchell, A.D. & Hoering, T.C. (1991): The isotopic composition of carbon and nitrogen in individual amino acids isolated from modern and fossil proteins. *Journal of Archaeological Science*, **18**, 277-292.
- Harland, W.B., Armstrong, R.L., Cox, A.V., Craig, L.E., Smith, A.G. & Smith, D.G. (1990): *A Geologic Time Scale*. Cambridge University Press, Cambridge, 263 S.
- Harris, J.M. (1992): *Reconstructing a Late Pleistocene Environment*. Terra, Los Angeles, **31**, 12-21.
- Harsány, L. (1993): Differential diagnosis of human and animal bone. In: Grupe, G. & Garland, A.N. (Hrsg.): *Histology of ancient human bone. Methods and diagnosis. Proceedings of the "Palaeohistology Workshop" held from 3-5 October in Göttingen*. Springer Verlag, Berlin, 79-94.
- Heaton, T.H.E. (1987): ¹⁵N/¹⁴N ratios of plants in South Africa and Namibia: relationship to climate and coastal/saline environments. *Oecologia*, **74**, 246.
- Heaton, T.H.E., Vogel, J.C., von la Chevallerie, G. & Collett, G. (1986): Climatic influence on the isotopic composition of bone nitrogen. *Nature*, **322**, 822-823.
- Hedges, R.E.M. & Millard, A.R. (1995): Bones and groundwater: towards the modeling of diagenetic processes. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 155-164.
- Hedges, R.E.M. (2002): Bone diagenesis: an overview of processes. *Archaeometry*, **44**, 319-328.
- Hedges, R.E.M., Millard, A.R. & Pike, A.W.G. (1995): Measurements and relationships of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 201-209.
- Henderson, P., Marlow, C.A., Molleson, T.I. & Williams, C.T. (1983): Patterns of chemical change during bone fossilization. *Nature*, **306**, 358-360.
- Henderson, P., Pickford, M. & Williams, C.T. (1987): A geochemical study of rocks and spring waters at Kanam and Kanjera, Kenya, and the implications concerning element mobility and uptake. *Journal of African Earth Sciences*, **6**, 221-227.

- Hendrix, M.S., Graham, S.A., Carroll, A.R., Soebel, E.R., McKnight, C.L., Schulein, B.J. & Wang, Z. (1992): Sedimentary record and climate implications of recurrent deformation in the Tian Shan: Evidence from Mesozoic strata of the north Tarim, south Junggar, and Turpan basins, northwest China. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **104**, 53-79.
- Herring, G.M. (1972): The organic matrix of bone. In: Bourne, G. H. (Hrsg.): *The Biochemistry and Physiology of Bone Vol I*. Academic Press, New York, 127-189.
- Herrmann, B. & Newesely, H. (1982): Dekompositionsvorgänge des Knochens unter langer Liegezeit. 1. Die mineralische Phase. *Anthropologischer Anzeiger*, **40**, 19-31.
- Hess, J., Bender, M.L., Schilling, J.G. (1986): Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science*, **231**, 979-984.
- Heyl, K.E. & Geib, K.W. (1971): Die Mineralwässer im linksrheinischen Teil des Mainzer Beckens. *N. Jb. Geol. Paläontol. Mh.*, 24-46.
- Hildebrand, G.V., Farley, S.D., Robbins, C.T., Hanley, T.A., Titus, K. & Servheen, C. (1996): Use of stable isotopes to determine diets of living and extinct bears. *Canadian Journal of Zoology*, **74**, 2088.
- Hill, P.A. (1998) Bone remodeling. *British Journal of Orthopaedics*, **25**, 101-107.
- Hille, P. & Rabeder, G. (1986): Die Rameschknochenhöhle im Toten Gebirge. *Mitt. Komm. Quartärforsch. Österr. Akad. Wiss.*, **6**, 1-66.
- Hillson, S. (1986): *Teeth*. Cambridge University Press, Cambridge, 376 S.
- Hillson, S. (1996): *Dental Anthropology*. Cambridge University Press, Cambridge, 373 S.
- Hinners, T.A., Hughes, R., Outridge, P.M., Davis, W.J., Simon, K. & Woolard, D .R. (1998): Interlaboratory comparison of mass spectrometric methods for lead isotopes and trace elements in NIST SRM 1400 bone ash. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**, 963-970.
- Hirschler, A., Lucas, J. & Hubert, J.C. (1990): Bacterial involvement in apatite genesis. *FEMS Microbiology Ecology*, **73**, 211-220.
- Hobson, K. A. (1999): Tracing origin and migration of wildlife using stable isotopes: a review. *Oecologia*, **120**, 314-326.
- Hobson, K.A., Alisauskas, R.T. & Clark, R.G. (1993): Stable-nitrogen isotope enrichment in avian tissues due to fasting and nutritional stress: Implications for isotopic analysis. *Condor*, **95**, 388-394.
- Hodell, D.A., Mead, G.A. & Mueller, P.A (1990): Variation of the strontium isotopic composition of seawater (8Ma to present): implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology*, **80**, 291-307.
- Hodell, D.A., Mueller, P.A. & Garrido, J.R. (1991): Variations of the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. *Geology*, **19**, 24-27.
- Holser, W.T. (1997): Evaluation of the application of rare earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **132**, 309-323.
- Hoogewerff, J., Papesch, W., Kralik, M., Berner, M., Vroon, P., Miesbauer, H., Gaber, O., Künzel, K.H. & Kleinjans, J. (2001): The last domicile of the Iceman from Hauslabjoch: a geochemical approach using Sr, C and O isotopes and trace element signatures. *Journal of Archaeological Science*, **28**, 983-989.
- Hoppe, K.A., Koch, P.L., Carlson, R.W. & Webb, S.D. (1999): Tracking mammoths and mastodons; reconstruction of migratory behavior using strontium isotope ratios. *Geology*, **27**, 439-442.
- Horn, P., Hoelzl, S. & Fehr, T. (1997): Spurenelemente und Isotopenverhältnisse in fossilen Knochen und Zähnen. In: Wagner, G.A. & Beinhauer, K.W. (Hrsg.): *Homo heidelbergensis von Mauer, Das Auftreten des Menschen in Europa*. Universitätsverlag C. Winter Heidelberg GmbH, Heidelberg, 144-166.
- Horn, P., Hoelzl, S. & Storzer, D. (1994): Habitat determination on a fossil stag's mandible from the site of *Homo erectus heidelbergensis* at Mauer by use of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. *Naturwissenschaften*, **81**, 360-363.
- Horner, J.R., Padian, K. & Ricqlès, A. de (1997): Histological analysis of a dinosaur skeleton: Evidence of skeletal growth variation. *Journal of Morphology*, **232**, 267 A.
- Horner, J.R., Ricqlès A. de & Padian K. (1999): Variation in dinosaur skeletochronology indicators: implications for age assessment and physiology. *Paleobiology*, **25**, 295-304.
- Horner, J.R., Ricqlès A. de & Padian, K. (2000): Long bone histology of the hadrosaurid dinosaur *Maiasaura peeblesorum*: growth dynamics and physiology based on an ontogenetic series of skeletal elements: *Journal of Vertebrate Paleontology*, **20**, 115-129.
- Höss, M., Pääbo, S. & Vereshchagin, N.K. (1994): Mammoth DNA sequences. *Nature*, **370**, 333.
- Hubert, J.F., Panish, P.T., Chure, D.J. & Probst, K.S. (1996): Chemistry, microstructure, petrology and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument, Utah. *J. Sed. Res.*, **66**, 531-547.
- Huertas, A.D., Iacumin, P., Stenni, B., Chillan, B.S. & Longinelli, A. (1995): Oxygen isotope variations of phosphate in mammalian bone and tooth enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 4299-4305.
- Huisman, D.J., van Os, B.J.H., Klaver, G.Th., van Loef, J.J. (1999): Redistribution of REE in aquifers in the Netherlands. 5th Geochemistry of the Earths Surface (GES-V) conference in Reykjavik 1999.
- Hulbert, R.C. Jr. & Morgan, G.S. (1989): Stratigraphy, paleoecology, and vertebrate fauna of the Leisey Shell Pit local fauna, early Pleistocene (Irvingtonian) of southwestern Florida. *Papers in Florida Paleontology*, **2**, 1-19.

- Hulburt, R.C. Jr., Morgan, G. S. & Webb, S.D. (1995): Paleontology and Geology of the Leisey Shell Pit, Early Pleistocene of Florida, Part I. Bulletin of the Florida Museum of Natural History, University of Florida, Gainesville, **37**, 1-344.
- Hutton, J.M. (1986): Age determination of living Nile crocodiles from the cortical stratification of bone. *Copeia*, **2**, 332-341.
- Iacumin, P. & Longinelli, A. (2002): Relationship between delta $\delta^{18}\text{O}$ values for skeletal apatite from reindeer and foxes and yearly mean $\delta^{18}\text{O}$ values of environmental water. *Earth and Planetary Science Letters*, **201**, 213-219.
- Iacumin, P., Bocherens, H., Mariotti, A. & Longinelli, A. (1996): Oxygen isotope analyses of co-existing carbonate and phosphate in biogenic apatite: a way to monitor diagenetic alteration of bone phosphate. *Earth and Planetary Science Letters*, **142**, 1-6.
- Iacumin, P., Bocherens, H., Mariotti, A. & Longinelli, A. (1996): An isotopic palaeoenvironmental study of human skeletal remains from the Nile Valley. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 15-30.
- Iacumin, P., Cominotto, D., Longinelli, A. (1996): A stable isotope study of mammal skeletal remains of mid-Pleistocene age, Arago cave, eastern Pyrenées, France. Evidence of taphonomic and diagenetic effects. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 151-160.
- Iacumin, P., Nikolaev, V. & Ramigni, M. (2000): C and N stable isotope measurements on Eurasian fossil mammals, 40000 to 10000 years BP: Herbivore physiologies and palaeoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **163**, 33-47.
- Ingram, B.L. (1995): High-resolution dating of deep-sea clays using Sr isotopes in fossil fish teeth. *Earth and Planetary Science Letters*, **134**, 545-555.
- Jackes, M., Sherburne, R., Lubell, D., Barker, C., Wayman, M. (2001): Destruction of microstructure in archaeological bone: a case study from Portugal. *International Journal of Osteoarchaeology*, **11**, 415-432.
- Jacobsen, S.B. & Wasserburg, G.J. (1980): Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**, 139-155.
- Jarvis, I., Burnett, W. C., Nathan, Y., Almbaydin, F. S. M., Attia, A. K. M., Castro, L. N., Flicoteaux, R., Hilmy, M. E., Husain, V., Qutawnah, A. A., Serjani, A & Zanin, Y. N. (1994): Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *Eclogae Geol. Helv.*, **87**, 643-700.
- Jee, W.S.S. (1988): The skeletal tissues. In: Weiss, L. (Hrsg.): *Cell and Tissue Biology*, Urban & Schwarzberg, 6. Auflage, 213-254.
- Johnsson, K. (1997): Chemical dating of bones based on diagenetic changes in bone apatite. *Journal of Archaeological Science*, **24**, 431-437.
- Jones, A. M., O'Connell, T.C., Young, E.D., Scott, K., Buckingham, C.M., Iacumin, P. & Brasier, M.D. (2001): Biogeochemical data from well preserved 200 ka collagen and skeletal remains. *Earth and Planetary Science Letters*, **193**, 143-149.
- Jones, D.S., MacFadden, B.J., Webb, S.D., Mueller, P.A., Hodell, D.A. & Cronin, T.M. (1991): Integrated geochronology of a classic Pliocene fossil site in Florida: Linking marine and terrestrial biochronologies. *Journal of Geology*, **99**, 637-648.
- Jowsey, J., Kelley, P.J., Riggs, D.L., Bianco, A.J., Scolz, D.A. & Gershon-Cohen, A. (1965): Quantitative microradiographic studies of normal and osteoporotic bone. *Journal of Bone and Joint Surgery*, **47-a**, 785-806.
- Kahlke, R.D. (2001) Ein Meer voller Knochen? Pleistozäne Wirbeltierreste aus der Scheldemündung und vom Nordseeboden. *Natur und Museum*, **131**, 417-432.
- Kampschulte, A., Bruckschen, P. & Strauss, H. (2001): The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chemical Geology*, **175**, 149-173.
- Kaplan, I.R., Emery, K.O. & Rittenberg, S.C. (1963): The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **27**, 297-310.
- Karhu, J., Vartanyan, S. & Possnert, K. (1999): Climatic implications of the oxygen isotope record from mammoth teeth and bones: Late Pleistocene and Early Holocene on Wrangel Island, Eastern Siberia, *J. Conf. Abstr.*, **4**, 157.
- Karhu, J.A., Sher, A.V., Kusnetzova, T.V. & Sulerzhitzky, L.D. (2002): Implications of the oxygen isotope ratios of phosphate and carbonate in Late Pleistocene skeletal remains from the Lena Delta area, 6th QUEEN Meeting, Spiez, Switzerland.
- Katzenberg, M.A. & Harrison, R.G. (1997): What's in a bone? Recent advances in archaeological bone chemistry. *Journal of Archaeological Research*, **5**, 265-293.
- Katzenberg, M.A. & Lovell, N.C. (1999): Stable isotope variation in pathological bone. *International Journal of Osteoarchaeology*, **9**, 316-324.
- Katzenberg, M.A. & Pfeiffer, S. (1995): Nitrogen isotope evidence for weaning age in a nineteenth century Canadian skeletal sample. In: Grauer, A.L. (Hrsg.): *Bodies of evidence* John Wiley and Sons, Inc., New York, 221-235.
- Keller, A.M. & Hendrix, M.S. (1997): Paleoclimatologic Analysis of a Late Jurassic Petrified Forest, Southeastern Mongolia. *Palaios*, **12**, 282-291.

- Kelman, L.M. & Kelman, Z. (1999): The use of ancient DNA in paleontological studies. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **19**, 8-20.
- Keto, L.S. & Jacobsen, S.B. (1988): Nd isotopic variations of Phanerozoic paleoceans. *Earth and Planetary Science Letters*, **90**, 395-410.
- Klepinger, L.L. (1984): Nutritional assessment from bone. *Annual review of anthropology*, **13**, 75-96.
- Klepinger, L.L., Kuhn, J.K. & Williams, W.S. (1986): An elemental analysis of archaeological bone from Sicily as a test of predictability of diagenetic change. *American Journal of Physical Anthropology*, **70**, 325-331.
- Klevezal, G.A. & Kleinenberg, S.E. (1967): Age determination of mammals from the layered structures in teeth and bones (in Russian), Nauka, Moscow, English translation by J. Salkind, (1969), Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- Klevezal, G.A. (1996): Recording structures of mammals, determination of age and reconstruction of live history. A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 274 S.
- Koch, P.L. (1998): Isotopic reconstruction of past continental environments. *Annual Review of Earth Sciences*, **26**, 573-613.
- Koch, P.L., Fisher, D.C. & Dettman, D.L. (1989): Oxygen isotopic variation in the tusks of extinct proboscideans; a measure of season of death and seasonality. *Geology*, **17**, 515-519.
- Koch, P.L., Fogel, M.L. & Tuross, N. (1994): Tracing the Diets of fossil animals using stable isotopes. In: Lajtha, K. & Michener, R.H. (Hrsg.): *Stable isotopes in Ecology and environmental science*. Blackwell Publications, 63-93.
- Koch, P.L., Halliday, A.N., Walten, L.M., Stearley, R.F., Huston, T.J. & Smith, G.R. (1992): Sr isotopic composition of hydroxylapatite from recent and fossil salmon: the record of lifetime migration and diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **108**, 277-287.
- Koch, P.L., Heisinger, J., Moss, C., Carlson, R.W., Fogel, M.L. & Behrensmeyer, A.K. (1995): Isotopic tracking of the diet and habitat use in African elephants. *Science*, **267**, 1340-1343.
- Koch, P.L., Tuross, N. & Fogel, M.L. (1997): The effects of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxylapatite. *Journal of Archaeological Science*, **24**, 417-429.
- Koenigswald, W. von (1980): Schmelzstruktur und Morphologie in den Molaren der Arvicolidae (Rodentia). *Abhandlungen der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft*, **539**, 129 S.
- Koenigswald, W. von (1988): Paläoklimatische Aussage letztinterglazialer Säugetiere aus der nördlichen Oberrheinebene. In: Koenigswald, W. v. (Hrsg.): *Zur Paläoklimatologie des letzten Interglazials im Nordteil der Oberrheinebene*. Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz, 205-314.
- Koenigswald, W. von (2002): *Lebendige Eiszeit*. Theiss Verlag, Stuttgart, 190 S.
- Kohn, M.J. (1996): Predicting animal $\delta^{18}\text{O}$: Accounting for diet and physiological adaptation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4811-4829.
- Kohn, M.J. & Cerling, T.E. (2002): Stable isotope compositions of biological apatite. In: Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (Hrsg.): *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**, 455-488.
- Kohn, M.J., Riciputi, L.R., Stakes, D. & Orange, D.L. (1998): Sulfur isotope variability in biogenic pyrite: Reflections of heterogeneous bacterial colonization? *American Mineralogist*, **83**, 1454-1468.
- Kohn, M.J., Schoeninger, M.J. & Barker, W. B. (1999): Altered states: effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 2737-2747.
- Kohn, M.J., Schoeninger, M.J. & Valley, J.W. (1998): Variability in oxygen isotope compositions of herbivore teeth; reflections of seasonality or developmental physiology? *Chemical Geology*, **152**, 97-112.
- Kolodny, Y., Luz, B. & Navon, O. (1983): Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, I fish bone apatite – rechecking the rules of the game. *Earth and Planetary Science Letters*, **64**, 398-404.
- Kolodny, Y., Luz, B., Sander, M., Clemens, W.A. (1996): Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 161-171.
- Krimmel, M. & Emmermann, K.H. (1980): Geochemische Untersuchungen an Baryten, Ein Beitrag zur Genese der Baryte in Rheinland-Pfalz. *Mainzer Geowissenschaftliche Mitteilungen*, **9**, 127-166.
- Krings, M., Stone, A., Schmitz, R. W., Krainitzki, H., Stoneking, M. & Pääbo, S. (1997): Neandertal DNA sequences and the origin of modern humans. *Cell*, **90**, 19-30.
- Krouse, H.R. & Herbert M.K. (1988): Sulphur and carbon isotope studies of food webs. In: Kennedy, B.V. & LeMoine, G.M. (Hrsg.): *Diet and subsistence: Current archaeological perspectives*. CHACMOOL, The University of Calgary Archaeological Association, Calgary, 315-325.
- Kuerten, B. (1976): *The cave bear story*. Columbia University Press, New York, 149 S.
- Kuhn, W. (1999): Ein Brandungskliff aus der Zeit des Oligozän im westlichen Mainzer Becken. *Geo-Forum Rheinland-Pfalz*, **2**, Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz, Mainz, 39-47.
- Kuznetsova, T. & Kuzmina, S. (2000): Paleontological research at the southern coast of Bol'shoy Lyakovsky Island. In: Rachold, V. (Hrsg.): *Russian-German cooperation SYSTEM LAPTEV SEA 2000: The Lena Delta 1999 Expedition*. Reports on Polar Research, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, **354**, 151-158.

- Kuznetsova, T.V., Sulerzhitsky, L.D., Schirmer, L., Siegert, C., Hubberten, H.W. & Sher, A.V. (2001): Late Quaternary mammals of the Laptev Shelf land and their environment. *Journal of Conference Abstracts*, **4**, 214.
- Kwak, T.J. & Zedler, J.B. (1997): Food web analysis of southern California coastal wetlands using multiple stable isotopes. *Oecologia*, **110**, 262-277.
- Laenen, B. (1997) Inorganic and organic geochemistry of a cyclic deposit: the Boom Clay, stratotype of the Rupelian (Belgium). Doctorate, K.U. Leuven.
- Lambert J.B., Simpson, S.V., Szpunar, C.B. & Buikstra, J.E. (1985): Bone diagenesis and dietary analysis. *Journal of Human Evolution*, **14**, 477-482.
- Lambert, J.B. & Weydert-Homeyer, J.M. (1993): The fundamental relationship between diet and the inorganic constituents of bone derived from feeding experiments. *Archaeometry*, **35**, 279-294.
- Lambert, J.B., Simpson, S.V., Buikstra, J.E. & Hanson, D. (1983): Electron microprobe analysis of elemental distribution in excavated human femurs. *American Journal of Physical Anthropology*, **62**, 409-423.
- Lambert, J.B., Simpson, S.V., Weiner, S.G. & Buikstra, J.E. (1985): Induced metal-ion exchange in excavated human bone. *Journal of Archaeological Science*, **12**, 85-92.
- Lambert, J.B., Weydert, J.M., Williams, S.R. & Buikstra, J.E. (1990): Comparison of methods for the removal of diagenetic material in buried bone. *Journal of Archaeological Science*, **17**, 453-468.
- Lane, A. & Prandle, D. (1996): Interannual variability in the temperature of the North Sea. *Continental Shelf Research*, **16**, 1489-1507.
- Lazarev, P.A. (2000): On the new findings of mammoth remains with soft tissues on Novosibirsk Islands. Proc. of Paleontological Institute, Russian Academy of Science, Moscow (in Russian).
- Leach, B.F., Quinn, C.J. & Lyon, G.L. (1996): A stochastic approach to the reconstruction of prehistoric human diet in the Pacific region from bone isotope signatures. *Thuinga: Records of the Museum of New Zealand Te Papa Tongarewa*, **8**, 1-54.
- Lécuyer, C., Bogey, C., Garcia, J.-P., Grandjean, P., Barrat, J.-A., Floquet, M., Bardet, N. & Pereda-Superbiola, X. (2003): Stable isotope composition and rare earth element content of vertebrate remains from the Late Cretaceous of northern Spain (Lanao): did the environmental record survive? *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **193**, 457-471.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Barrat, J.A., Nolvak, J., Emig, C., Paris, F. & Robardet, M. (1998): $\delta^{18}\text{O}$ and REE contents of phosphatic brachiopods; a comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2429-2436.
- Lécuyer, C., Grandjean, P., Paris, F., Robardet, M. & Robineau, D. (1996): Deciphering "temperature" and "salinity" from biogenic phosphates: the $\delta^{18}\text{O}$ of coexisting fishes and mammals of the Middle Miocene sea of western France. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 61-74.
- Lees, S. (1981): A model for bone hardness. *Journal of Biomechanics*, **14**, 561-567.
- Lees, S. (1989a): Some characteristics of mineralized collagen. In: Hukins, D.W. (Hrsg.): *Calcified tissue: Topics in Molecular and Structural Biology*. Macmillan, London, 153-173.
- Lees, S. (1989b): Sonic velocity and the ultrastructure of mineralized tissues. In: Hukins, D.W. (Hrsg.): *Calcified tissue: Topics in Molecular and Structural Biology*. Macmillan, London, 121-152.
- Lee-Thorp, J. & Van der Merwe, N. (1987): Carbon isotope analysis of fossil bone apatite. *South African Journal of Science*, **83**, 712-715.
- Lee-Thorp, J.A. & van der Merwe, N. (1989): Stable carbon isotope ratio differences between bone collagen and bone apatite, and their relationship to diet. *Journal of Archaeological Science*, **16**, 585-599.
- Lee-Thorp, J.A. (2002): Two decades of progress towards understanding fossilization processes and isotopic signals in calcified tissue minerals. *Archaeometry*, **44**, 435-446.
- Lee-Thorp, J.A., Thackeray, J.F., van der Merwe, N. (2000): The hunters and the hunted revisited. *Journal of Human Evolution*, **39**, 565-576.
- LeGeros, J.P. (1981): Apatites in biological systems. *Prog. Crystal Growth Char.*, **4**, 1-45.
- LeGeros, R.Z. (1991): Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. *Monographs in Oral Science*, **15**. Karger Press, Basel, New York, 200 S.
- LeGeros, R., Balmain, N. & Bonel, G. (1987): Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone. *Calcified Tissue International*, **41**, 137-144.
- LeGeros, R.Z. & LeGeros, J.P. (1984): Phosphate minerals in human tissues. In: Nriagu, J.O. & Moore, P.B. (Hrsg.): *Phosphate Minerals*. Springer Verlag, Berlin, 351-385.
- Levinson, A.A., Luz, B. & Kolodny, Y. (1987): Variations in oxygen isotopic compositions of human teeth and urinary stones. *Applied Geochemistry*, **2**, 367-371.
- Libby, W.F., Berger, R., Mead, J.F., Alexander, G.V. & Ross, J.F. (1964): Replacement rates for human tissue from atmospheric radiocarbon. *Science*, **146**, 1170-1172.
- Lidén, K. & Angerbjörn, A. (1999): Dietary change and stable isotopes: a model of growth and dormancy in cave bears. *Proc. R. Soc. Lond. B*, **266**, 1779-1783.
- Longin, R. (1971): New method for collagen extraction for radiocarbon dating. *Nature*, **230**, 241-242.
- Longinelli, A. (1966): Ratios of oxygen-18 : oxygen-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. *Nature*, **207**, 923-927.

- Longinelli, A. (1984): Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for palaeoclimatological and palaeoenvironmental research? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 385-390.
- Longinelli, A. (1995): Stable Isotope ratios in phosphate in mammal bone and tooth as climatic indicators. In: Frenzel, B., Stauffer, B., Weiß, M.M. (Hrsg.): Problems of stable isotopes in tree rings, lake sediments and peat bogs as climatic evidence for the Holocene. Fischer Verlag, Stuttgart/Jena/New York, 58-70.
- Longinelli, A. (1996): Pre-Quaternary isotope palaeoclimatological and palaeoenvironmental studies: science or artifact? *Chemical Geology*, **129**, 163-166.
- Longinelli A. & Nuti, S. (1973a): Revised phosphate-water isotopic temperature scale: *Earth and Planetary Science Letters*, **19**, 373-376.
- Longinelli, A. & Nuti, S. (1973b): Oxygen isotope measurements from fish teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters*, **20**, 373-376.
- Longinelli, A., Bartelloni, M. & Corтеcci, G. (1976): The isotopic cycle of oceanic phosphate, I. *Earth and Planetary Science Letters*, **32**, 389-392.
- Longinelli, A., Iacumin, P., Davanzo, S., Nikolaev, V. (2003): Modern reindeer and mice: revised phosphate-water isotope equations. *Earth and Planetary Science Letters*, **214**, 491-498.
- Lowenstam, H.A. (1980): Bioinorganic constituents of hard parts. In: Hare, P.E., Hoering, T.C. & King, K. (Hrsg.): *Biogeochemistry of Amino Acids*, John Wiley, New York, 1-16.
- Lowenstam, H.A. (1981): Minerals formed by Organisms. *Science*, **211**, 1126-1131.
- Lowenstam, H. & Weiner, S. (1989): *On biomineralization*. Oxford University Press, New York / Oxford, 324 S.
- Lozinski, J. (1973): Rare Earth elements in fossil bone. *Rocs. Polsk. Tow. Geol. Polska*, **43**, 407-435.
- Lucas, J. & Prevot, L.E. (1991): Phosphates and fossil preservation. In: Allison, P. A. & Briggs, D. E. G. (Hrsg.): *Taphonomy*. Plenum Press, New York, 389 - 409.
- Luz, B. & Kolodny, Y. (1985): Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, IV. Mammal teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters*, **75**, 29-36.
- Luz, B. & Kolodny, Y. (1989): Oxygen isotope variation in bone phosphate: *Applied Geochemistry*, **4**, 317-323.
- Luz, B. & Kolodny, Y., Horowitz, M. (1984): Fractionation of oxygen isotopes between mammalian bone-phosphate and environmental drinking water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1689-1693.
- Lyman, L. (1994): *Vertebrate taphonomy*. Cambridge Manuals in Archaeology, Cambridge University Press, Cambridge, 524 S.
- MacFadden, B., Solounias, N. & Cerling, T.E. (1999): Ancient diets, ecology, and extinction of 5-million-year-old horses from Florida. *Science*, **283**, 824-827.
- MacFadden, B.J. & Webb, S.D. (1982): The succession of Miocene (Arikarean through Hemphillian) terrestrial mammalian localities and faunas in Florida. In: Scott, T.M. & Upchurch, S.B. (Hrsg.): *Miocene of the Southeastern United States* Florida Department of Natural Resources, Bureau of Geology, 186-199.
- MacFadden, B.J. (1999): Fossil Mammals of Florida. In: Randazzo, A. F. & Jones, D. (Hrsg.): *The Geology of Florida* University of Florida Press, Gainesville, Florida, 119-137.
- MacFadden, B.J., Bryant, J.D., Mueller, P.A. (1991): Sr-isotopic, paleomagnetic, and biostratigraphic calibration of horse evolution: evidence from the Miocene of Florida. *Geology*, **19**, 242-245.
- MacFadden, B.J., Bryant, J.D., Mueller, P.A. (1991): Sr-isotopic, paleomagnetic, and biostratigraphic calibration of horse evolution: evidence from the Miocene of Florida. *Geology*, **19**, 242-245.
- MacFadden, B.J., Clementz, M. & Jones, D. (2002): Ancient diets and ecology of Cenozoic Sirenians from Florida: Evidence from stable isotopes. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **22**, 81A.
- MacFadden, B.J., Solounias, N. & Cerling, T.E. (1999): Ancient diets, ecology, and extinction of 5-million-year-old horses from Florida. *Science*, **283**, 824-827.
- Maliva, R.G., Missimer, T.M., Walker, C.W., Owosina, E.S., Dickson, J.A.D. & Fallick, A.E. (2001): Carbonate diagenesis in high transmissivity coastal aquifer, Biscayne Aquifer, southeastern Florida, USA. *Sedimentary Geology*, **143**, 287-301.
- Mann, R.J., Feather, M.E., Tumosa, C.S., Holland, T.D. & Schneider, K.N. (1998): A blue encrustation found on skeletal remains of Americans missing in action in Vietnam. *Forensic Science International*, **97**, 79-86.
- Martill, D. (1991): Bones as stones: the contribution of vertebrate remains to the lithologic record. In: Donovan, S.K. (Hrsg.): *The Process of Fossilization*. Belhaven Press, A division of Pinter Publishers, London, 270-292.
- Martin, E.E. & Haley, B.A. (2000): Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 835-847.
- Martini, E. (1990): The Rhinegraben system, a connection between northern and southern seas in the European Tertiary. *Veröff. Übersee-Mus., Übersee-Museum Bremen*, **A 10**, 83-98.
- McArthur, J.M. & Herczeg, A. (1990): Diagenetic stability of the isotopic composition of phosphate- oxygen: palaeoenvironmental implications. In: Notholt, A.J.G. & Jarvis, I. (Hrsg.): *Phosphorite research and development*. Geological Society, London, Special publication, **52**, 119-124.
- McConnell, D. (1973): *Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilization and biologic occurrences*. Springer Verlag, New York, 111 S.

- McKnight, C.L., Graham, S.A., Carroll, A.R., Gan, Q., Dilcher, D.L., Zhao, M. & Yun, H.L. (1990): Fluvial sedimentology of an Upper Jurassic petrified forest assemblage, Shishu Formation, Junggar Basin, Xinjiang, China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **79**, 1-9.
- McLean, F.C. & Urist, M.R. (1968): *Bone: An Introduction of Physiology of Skeletal tissues*. 3. Auflage, University of Chicago Press, Chicago, 413 S.
- McMeniman, M.A.S., Blunt, T.J., Kvenvolden, K.A., Miller, S.E., Marcus, L.E. & Pardi, R.R. (1982): Amino acid geochemistry of fossil bones from the Rancho La Brea asphalt deposit, California. *Quaternary Research*, **18**, 174-183.
- Mearon, S., Paytan, A. & Bralower, T.J. (2003): Cretaceous strontium isotope stratigraphy using marine barite. *Geology*, **31**, 15-18.
- Mekhtiyeva, V.L., Pankina, R.S., & Gavrillov, Y.Y. (1976): Distribution and isotopic composition of forms of sulfur in water animals and plants. *Geochemistry International*, **13**, 82-87.
- Meyer, H., Dereviagin, A., Siegert, C., Schirrmeister, L. & Hubberten, H.-W. (2002): Palaeoclimate reconstruction on Big Lyakhovsky Island, North Siberia - Hydrogen and oxygen isotopes in ice wedges. *Permafrost and Periglacial Processes*, **13**, 91-105.
- Michel, V., Ildefonse, P. & Morin, G. (1996): Assessment of archaeological bone and dentine preservation from Lazaret Cave (Middle Pleistocene), France. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 109-119.
- Michener, R.H. & Schell, D.M. (1994): Stable isotope ratios as tracers in marine aquatic food webs. In: Lajtha, K. & Michener, R.H. (Hrsg.): *Stable isotopes in ecology and environmental science*. Blackwell Publications, 138-157.
- Millard, A.R. & Hedges, R.E.M. (1995): The role of the environment in uranium uptake by buried bone. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 239-250.
- Miller, A. (1984): Collagen: the organic matrix of bone. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **B 304**, 455-477.
- Miller, E.K., Blum, J.A. & Friedland, A.J. (1993): Determination of soil-exchangeable cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature*, **362**, 438-441.
- Miller, K.G., Wright, J.D. & Fairbanks, R.G. (1991): Unlocking the Ice House: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. *Journal of Geophysical Research*, **96**, 6829-6848.
- Minagawa, M. & Wada, E. (1984): Stepwise enrichment of (super 15) N along food chains; further evidence and the relation between delta ¹⁵N and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1135-1140.
- Mol, D., Post, K., Reumer, J.W.F., van der Plicht, H. & de Vos, J. (2003): Late Pleistocene terrestrial and marine mammals from the Europeul, North Sea, the Netherlands, in Vorbereitung.
- Morgan, G.S. & Hulbert, R.C. Jr. (1995): Overview of the geology and vertebrate biochronology of the Leisey Shell Pit local fauna, Hillsborough County, Florida. *Bulletin of the Florida Museum of Natural History*, Gainesville, University of Florida, **37**, 1-92.
- Morgan, G.S. (1989): Miocene vertebrate faunas from the Suwannee River basin of north Florida and south Georgia. In: Morgan, G.S. (Hrsg.): *Miocene Paleontology and Stratigraphy of the Suwannee River Basin of North Florida and South Georgia*, South-eastern Geological Society, 26-53.
- Müller, W., Fricke, H., Halliday, A. N. & McCulloch, M. T. (2002): Combined Sr, Pb, and O isotopic tracing of origin and migration of the Neolithic Alpine Iceman. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, S 1, A 530.
- Nadelhoffer, K., Shaver, G., Fry, B., Giblin, A., Johnson, L. & McKane, R. (1996): ¹⁵N natural abundances and N use by tundra plants. *Oecologia*, **107**, 386-394.
- Nagaoka, D., Saijo, K. & Fukuda, M. (1995): Sedimental environment of the Edoma in high Arctic eastern Siberia. In: Takahashi, K., Osawa, A. & Kanazawa, Y. (Hrsg.): *Proceedings of the Third Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies*, Tsukuba, Japan. 8-13.
- Nathan, Y. & Nielsen, H. (1980): Sulfur isotopes in Phosphorites. *SEPM (Soc. Sediment. Geol.)*, Special publication, **29**, 73-78.
- Nathan, Y. & Sass, E. (1981): Stability relations of apatites and calcium carbonates. *Chemical Geology*, **34**, 103-111.
- Négre, P. & Lachassagne, P. (2000): Geochemistry of the Marowini River (French Guiana) during the low water stage: implications for water-rock interaction and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology*, **237**, 212-233.
- Nelson, B.K., DeNiro, M.J., Schoeninger, M.J., DePaolo, D.J. & Hare, P.E. (1986): Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentration and isotopic composition of bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1941-1949.
- Nelson, D.E., Angerbjörn, A., Lidén, K. & Turk, I. (1998): Stable isotopes and the metabolism of the European cave bear. *Oecologia*, **116**, 177-181.
- Nelson, D.G.A. (1981): The influence of carbonate on the atomic structure and reactivity of hydroxyapatite. *Journal of Dental Research*, **60** (C), 1621-1629.
- Nelson, D.G.A., Featherstone, J.D.B., Duncan, J.F. & Cutress, T.W. (1983): Effect of carbonate and fluorite on the dissolution behaviour of synthetic apatites. *Caries Research*, **17**, 200-211.

- Neuffer-Müller C. (1983): Der alamannische Adelsbestattungsplatz und die Reihengräberfriedhöfe von Kirchheim am Ries (Ostalbkreis). *Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg*, Bd. 15, Theiss, Stuttgart.
- Neuman, W.F. & Neuman, M.W. (1958): *Chemical Dynamics of Bone Mineral*. University of Chicago Press, Chicago.
- Newesely, H. & Herrmann, B. (1980): Ab- und Umbauvorgänge der biologischen Hartgewebe (Knochen, Zähne) unter langer Liegezeit. *Berl. Beitr. Archäometrie*, **5**, 175-186.
- Newesely, H. (1989): Fossil bone apatite. *Applied Geochemistry*, **4**, 233-246.
- Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M. (1997): Dissolution experiments on modern and diagenetically altered bone and the effect on the infrared splitting factor. *Bulletin de la Société Géologique de la France*, **168**.
- Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M. (1999): Bone porosity and the use of mercury intrusion porosimetry in bone diagenesis studies. *Archaeometry*, **41**, 165-174.
- Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M. (2000a): Patterns of diagenesis in bone I: the effects of site environments. *Journal of Archaeological Science*, **27**, 1139-1150.
- Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M. (2000b): Patterns of diagenesis in bone II: effects of acetic acid treatment and the removal of diagenetic CO₃²⁻. *Journal of Archaeological Science*, **27**, 1151-1159.
- Nielsen-Marsh, C.M.; Hedges, R.E.M.; Mann, T. & Collins, M.J. (2000): A preliminary investigation of the application of differential scanning calorimetry to the study of collagen degradation in archaeological bone. *Thermochimica Acta*, **365**, 129-139.
- Nriagu, J.O. (1983): Rapid decomposition of fish bones in Lake Erie sediments. *Hydrobiol.*, **106**, 217 - 222.
- Nriagu, J.O. (1984): Phosphate minerals: their properties and general mode of occurrence. In: Nriagu, J.O. & Moore, P.B. (Hrsg.): *Phosphate Minerals*. Springer Verlag, Berlin, 136 S.
- O'Connell, T.C., Hedges, R.E.M., Healey, M.A. & Simpson, A.H.R. (2001): Isotopic comparison of hair, nail and bone: modern analyses. *Journal of Archaeological Science*, **28**, 1247-1255.
- O'Neil, J.R., Roe, L.J., Reinhard, E. & Blake, R.E. (1994): A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. *Israel Journal of Earth Science*, **43**, 203-212.
- Oakley, K.P. & Hoskins, C.R. (1950): New evidence on the antiquity of Piltdown man. *Nature*, **165**, 379-382.
- Oakley, K.P. (1950): The fluorine dating method. *Yearbook of Physical Anthropology* (1949), **5**, 44-52.
- O'Nions, R.K., Carter, S.R., Cohen, R.S., Evensen, N.M. & Hamilton, P.J. (1978): Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. *Nature*, **273**, 435-438.
- Ortner, D.J., von Endt, D.W. & Robinson, M.S. (1972): The effect of temperature on protein decay in bone: its significance to nitrogen dating of archaeological specimens. *American Antiquity*, **11**, 247-253.
- Ostrom, P.H., Macko, S.A., Engel, M.H. & Russell, D.A. (1993): Assessment of trophic structure of Cretaceous communities based on stable nitrogen isotope analyses. *Geology*, **21**, 491-494.
- Ostrom, P.H., Zonneveld, J.P. & Robbins, L.L. (1994): Organic geochemistry of hard parts; assessment of isotopic variability and indigeneity. In: MacFadden, B.J. & Bryant, J.D. (Hrsg.): *Stable isotope and trace-element geochemistry of vertebrate fossils; interpreting ancient diets and climates* Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 201-212.
- Pääbo, S. (1993): Ancient DNA. *Scientific American*, **275**, 60- 66.
- Padian, K., Ricqlès, A.J. de & Horner, J.H. (2001): Dinosaurian growth rates and bird origin. *Nature*, **412**, 405-408.
- Pan, Y. & Fleet, M.E. (2002): Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. In: Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (Hrsg.): *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**, 13-49.
- Parfitt, A.M. (1983): The physiologic and clinical significance of bone data. In: Recker, R.R. (Hrsg.): *Bone histomorphometry: techniques and interpretations*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 143-223.
- Parker, R.B. & Toots, H. (1972): Hollandite-coronadite in fossil bone. *American Mineralogist*, **57**, 1527-1530.
- Parker, R.B., Toots, H. (1970): Minor elements in fossil bone. *Geological Society of America Bulletin*, **81**, 925-932.
- Parker, R.B., Toots, H. (1980): Trace elements in bones as paleobiological indicators. In: Behrensmeyer, A.K. & Hill, A.P. (Hrsg.): *Fossils in the making: Vertebrate taphonomy and paleoecology*. University of Chicago Press, 197-207.
- Parker, R.B., Toots, H. & Murphy, J.W. (1974a): Leaching of sodium from skeletal parts during fossilization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 1317-1321.
- Parker, R.B., Toots, H. & Murphy, J.W. (1974b): Fluorine in fossilized bone and tooth: distribution among skeletal tissues. *Archaeometry*, **16**, 98-102.
- Passey, B.H. & Cerling, T.E. (2002): Tooth mineralization in ungulates: Implications for recovering a primary isotopic time-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 3225-3234.
- Pate, F.D., Hutton, J.T. & Norrish, K. (1989): Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. *Applied Geochemistry*, **4**, 303-316.
- Patrick, D., Terry, D.O., Jr. & Grandstaff, D.E. (2001): The influence of osteological material and time on rare earth element (REE) concentrations in vertebrate fossils. *Journal of Vertebrate Palaeontology*, **21**, 88.
- Peabody, F.E. (1961): Annual growth zones in living and fossil vertebrates. *Journal of Morphology*, **108**, 11-62.

- Pellegrino, E.D. & Biltz, R.M. (1972): Mineralization in the chick embryo I. Monohydrogen phosphate and carbonate relationships during maturation of the bone crystal complex. *Calcified Tissue Research*, **10**, 118-135.
- Perkins, W.T. & Pearce, N.J.G. (1996): Mineral microanalysis by laserprobe inductive coupled plasma mass spectrometry. In: Potts, P. J., Bowles, J. F. W., Reed, S. J. B. & Cave, M. R. (Hrsg.): *Microprobe techniques in the Earth Sciences*. Chapman and Hall, London, 291-325.
- Person, A., Bocherens, H., Mariotti, A. & Renard, M. (1996): Diagenetic evolution and experimental heating of bone phosphate. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 135-149.
- Person, A., Bocherens, H., Saliège, J.F., Paris, F., Zeitoun, V. & Gérard, M. (1995): Early diagenetic evolution of bone phosphate: X-ray diffractometry analysis. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 211-221.
- Peterson, B.J. & Fry, B. (1987): Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual review of ecology and systematics*, **18**, 293-320.
- Peterson, B.J., Howarth, R.W. & Garritt, R.H. (1985): Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs. *Science*, **227**, 1361-1363.
- Peterson, B.J., Howarth, R.W. & Garritt, R.H. (1986): Sulfur and carbon isotopes as tracers of salt-marsh organic matter flow. *Ecology*, **67**, pp 865-874.
- Pflug, K.P., Schuster, K.D., Pichotka, J.P. & Förstel, H. (1979): Fractionation effects of oxygen isotopes in mammals. In: Klein, E.R. & Klein, P.D. (Hrsg.): *Stable isotopes: Proceedings of the 3rd International Conference*, 553-561.
- Pfretzschner, H.-U. (1997): Zerstörungsfreie Alters-Abschätzung fossiler Knochen mit Hilfe von Radioisotopen. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **206**, 181-196.
- Pfretzschner, H.-U. (1998): Frühdiagenetische Prozesse bei der Fossilisation von Knochen. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **210**, 369-397.
- Pfretzschner, H.-U. (2000a): Microcracks and fossilization of Haversian bone. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **216**, 413-432.
- Pfretzschner, H.-U. (2000b): Pyrite formation in Pleistocene long bones – a case of very early mineral formation during diagenesis. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **217**, 143-160.
- Pfretzschner, H.-U. (2000c): Abschlußbericht zum DFG-Projekt Pf 219/10 “Diagenese von Wirbeltierknochen”, Universität Tübingen, 74 S.
- Pfretzschner, H.-U., Ashraf, A.R., Maisch, M.W., Sun, G., Wang, Y. & Mosbrugger, V. (2001): Cyclic growth in dinosaur bones from the upper Jurassic of NW China and its paleoclimatic implications: Proceedings of the Sino-Germany symposium on prehistory life & geology of Junggar Basin, Xinjiang, Urumqi, 21-39.
- Picard, S., Garcia, J.-P., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Cappetta, H. & Emig, C. (1998): $\delta^{18}\text{O}$ values of coexisting brachiopods and fish: temperature differences and estimates of palaeo-water depths. *Geology*, **26**, 78-78.
- Picard, S., Lécuyer, C., Barrat, J.-A., Garcia, J.-P., Dromart, G. & Sheppard, S.M.F. (2002): Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology*, **186**, 1-16.
- Piepenbrink, H. (1984): Beispiele biogener Dekompositionerscheinungen an Knochen unter längerer Liegezeit. *Anthropologischer Anzeiger*, **42**, 241-251.
- Piepenbrink, H. (1986): Two examples of biogenous dead bone decomposition and their consequences for taphonomic interpretation. *Journal of Archaeological Science*, **13**, 417-430.
- Piepenbrink, H. (1989): Examples of chemical changes during fossilization. *Applied Geochemistry*, **4**, 273-280.
- Piegras, D.J. & Wasserburg, G.J. (1980): Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**, 128-138.
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J. & Dasch, E.J. (1979): The isotopic composition of Nd in different ocean water masses. *Earth and Planetary Science Letters*, **45**, 223-226.
- Pike, A.W.G., Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M. (2001): Modelling bone dissolution under different hydrological regimes. *Proceeding of Archaeological Sciences 1997*, British Archaeological Reports, Archaeopress, Oxford, 127-132.
- Pike, A.W.G., Hedges, R.E.M. & van Calsteren, P. (2003): U-series dating of bone using the diffusion-adsorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 4273-4286.
- Pittioni, R. (1986): Das paläolithische Fundgut der Ramesch-Knochenhöhle. In: Hille, P. & Rabeder, G. (Hrsg.): *Die Ramesch-Knochenhöhle im Toten Gebirge*. Mitt. Komm. Quartärforsch. Österr. Akad. Wiss., **6**, 73-76.
- Pollard, A.M. (1998): Archaeological reconstruction using stable isotopes. In: Griffiths (ed.): *Stable isotopes*, BIOS, Scientific publishing Ltd., Oxford, 285-301.
- Poole, D.F.G. (1967): Enameloid and enamel in recent vertebrates. In: Miles, A. E. W. (Hrsg.): *Structural and Chemical Organization of Teeth*. Academic Press, New York, 111-149.
- Posner, A. (1969): Crystal chemistry of bone mineral. *Physiological Reviews*, **49**, 760-792.
- Posner, A. (1985): The mineral of bone. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **200**, 87-99.
- Posner, A.S., Blumenthal, N.C. & Betts, F. (1984): Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. In: Nriagu, J.O. & Moore, P.B. (Hrsg.): *Phosphate minerals*. Springer Verlag, Berlin, 330-350.
- Post, K. (1998): De Nederlandse fossiele zeezoogdieren, Een overzicht. *Cranium*, **2**, 67-74.

- Poulton, S.W., Bottrell, S.H. & Underwood, C.J. (1998): Porewater sulphur geochemistry and fossil preservation during phosphate diagenesis in Lower Cretaceous shelf mudstone. *Sedimentology*, **45**, 875-887.
- Pratt, A.E. & Hulbert, R.C. Jr. (1995): Taphonomy of the terrestrial mammals of Leisey Shell Pit 1A, Hillsborough county, Florida. *Bulletin of the Florida Museum of Natural History, Gainesville, University of Florida*, **37**, 177-250.
- Price, T.D. (1989): Multi-element studies of diagenesis in prehistoric bone. In: Price, T.D. (Hrsg.): *The chemistry of prehistoric human bone. School of American research advanced seminar series. 1. Auflage. Cambridge University Press, Cambridge, New York*, 126-154.
- Price, T.D., Bentley, R.A., Luning, J., Gronenborn, D. & Wahl, J. (2001): Prehistoric human migration in the Linearbandkeramik of Central Europe. *Antiquity*, **75**, 593-603.
- Price, T.D., Blitz, J., Burton, J.H. & Ezzo, J.A. (1992): Diagenesis in prehistoric bone: problems and solutions. *Journal of Archaeological Science*, **19**, 513-529.
- Price, T.D., Burton, J.H. & Bentley, R.A. (2002): The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration. *Archaeometry*, **44**, 117-135.
- Price, T.D., Connor, M. & Parsen, J.D. (1985): Bone chemistry and the reconstruction of diet strontium discrimination in white-tailed deer *odocoileus virginianus*. *Journal of Archaeological Science*, **12**, 419-442.
- Price, T.D., Johnson, C.M., Ezzo, J.A., Ericson, J. & Burton, J.H. (1994): Residential mobility in the prehistoric Southwest United States: A preliminary study using strontium isotope analysis. *J. Arch. Sci.*, **21**, 315-330.
- Pross, J. (1997): *Aquatische Palynomorphe im Rupel des Mainzer Beckens (Oligozän, Südwestdeutschland): Paläoökologie, Biostratigraphie und Taxonomie. Tübinger Mikropaläontologische Abhandlungen*, **15**, 149 S.
- Prostak, K. & Skobe, Z. (1986): Ultrastructure of the dental epithelium during enameloid mineralization in a teleost fish. *Archives of Oral Biology*, **31**, 73-85.
- Quade J., Cerling, T.E., Barry, J.C., Morgan, M.E., Pilbeam, D.R., Chivas A.R., Lee Thorp, J.A. & van der Merwe, N.J. (1992): A 16-Ma record of paleodiet using carbon and oxygen isotopes in fossil teeth from Pakistan. *Chemical Geology*, **94**, 183-192.
- Quinn, J.P. (1992): The geologic setting of Rancho La Brea. *Terra, Los Angeles*, **31**, 38-41.
- Rabeder, G. (1983): Neues vom Höhlenbären. Zur Morphogenetik der Backenzähne. *Die Höhle*, **34**, 67-85.
- Rabeder, G. (1995): Evolutionsniveau und Chronologie der Höhlenbären aus der Gramssulzen-Höhle im Toten Gebirge (Oberösterreich). *Mitt. Komm. Quartärforsch. Österr. Akad. Wiss.*, **9**, 69-82.
- Rabeder, G. (2000): *Der Höhlenbär. - Species 4, Jan Thorbecke Verlag, Stuttgart*, 111 S.
- Rachold, V. (1999): Russian-German cooperation SYSTEM LAPTEV SEA 2000: The Lena Delta 1998 Expedition. *Reports on Polar Research, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven*, **315**, 260 S.
- Rachold, V. (2000): Russian-German cooperation SYSTEM LAPTEV SEA 2000: The Lena Delta 1999 Expedition. *Reports on Polar Research, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven*, **354**, 303 S.
- Radosevich, S.C. (1993): The six deadly sins of trace element analysis. A case of wishful thinking in science. In: Sandford MK (Hrsg.): *Investigations of ancient human tissue. Chemical analyses in anthropology. Food and nutrition in history and anthropology. Vol. 10, Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne*, 269-332.
- Ramsey, M.A. & Hobson, K.A. (1991): Polar bears make little use of terrestrial food webs. *Oecologia*, **86**, 598-600.
- Randazzo, A.F. (1999): The sedimentary platform of Florida: Mesozoic to Cenozoic. In: Randazzo, A.F. & Jones, D. (Hrsg.): *The Geology of Florida University of Florida Press, Gainesville, Florida*, 39-56.
- Reed, S.J.B. (1996): *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press, Cambridge, UK*, 201 S.
- Rees, C.E., Jenkins, W.J. & Monster, J. (1978): The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 377-381.
- Regional Stratigraphy of NW China, 1981, v. Xinjiang, Stratigraphic Committee of Xinjiang, Geol. Publ. House, Beijing*, 496 S.
- Reiche, I., Favre-Quattropiani, L., Calligaro, T., Salomon, J., Bocherens, H., Charlet, L. & Menu, M. (1999): Trace element composition of archaeological bones and postmortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics B*, **150**, 656-662.
- Reiche, I., Vignaud, C. & Menu, M. (2002): The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry*, **44**, 447-459.
- Reid, R.E.H. (1981): Lamellar-zonal bone with zones and annuli in the pelvis of a sauropod dinosaur. *Nature*, **292**, 49-51.
- Reid, R.E.H. (1990): Zonal "growth rings" in dinosaurs. *Modern Geology*, **15**, 19-48.
- Reid, R.E.H. (1997): How dinosaurs grew. In: Farlow, J.O. & Brett-Surman, M.K. (Hrsg.): *The complete dinosaur. Indiana University Press, Bloomington and Indianapolis*, 403-413.
- Reif, W.-E. (1981): *Biomechanik von Hai- und Teleosteer-Zähnen. Paläontologische Kursbücher, Paläontologische Gesellschaft (Selbstverlag), München*, **Bd. 1**, 71-83.

- Reimann, C. & Caritat, P. (1998): Chemical Elements in the environment, fact sheets for the geochemist and environmental scientist. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 397 S.
- Reinhard, E., de Torres, T. & O'Neil, J. (1996): $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of cave bear tooth enamel: a record of climate variability during the Pleistocene. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 45-60.
- Reith, E.J. & Butcher, E.O. (1967): Microanatomy and histochemistry of amelogenesis. In: Miles, A.E.W. (Hrsg.): *Structural and Chemical Organization of Teeth*. Academic Press, New York, 371-397.
- Repetski, J.E. (1978): A fish from the Upper Cambrian of North America. *Science*, **200**, 529-531.
- Rey, C., Renugopalakrishnan, V., Collins, B. & Glimcher, M.J. (1991): Fourier transform infrared spectroscopic study of the carbonate ions in bone mineral during aging. *Calcified Tissue International*, **49**, 251-258.
- Reynard, B., Lécuyer, C. & Grandjean, P. (1999): Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, **155**, 233-241.
- Richards, M.P. & Hedges, R.E.M. (2003): Variations in bone collagen $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of fauna from north west Europe over the last 40000 years. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **193**, 261-267.
- Richards, M.P., Fuller, B.T. & Hedges, R.E.M. (2001): Sulphur isotopic variation in ancient bone collagen from Europe: implications for human palaeodiet, residence mobility, and modern pollutant studies. *Earth and Planetary Science Letters*, **191**, 185-190.
- Ricqlès, A. De (1974): The evolution of endothermy: histological evidence, *Evolutionary Theory*, **1**, 51-80.
- Ricqlès, A. De (1980): Tissue structure of dinosaur bone: functional significance and possible relation to dinosaur physiology. In: Thomas, R.D.K. & Olson, E.C. (Hrsg.): *A cold look at warm blooded dinosaurs*. American Association for the Advancement of Science selected symposium, **28**, Boulder, Westview Press, 103-139.
- Ricqlès, A. De, Horner, J.R. & Padian, K. (1998): Growth dynamics of the hadrosaurid dinosaur *Maiasaura peeblesorum*, *Journal of Vertebrate Paleontology*, **18** (Suppl. 3), 72A.
- Ricqlès, A. De, Meunier, F.J., Castanet, J. & Francillon-Vieillot, H. (1991): Comparative microstructure of bone. In: Hall, B.K. (Hrsg.): *Bone, Volume 3, Bone matrix and bone specific products*. CRC Press, Boca Raton, 1-78.
- Ricqlès, A. De, Padian, K., Horner, J.R. (1997): Comparative biology and the bone histology of extinct tetrapods: What does it tell us? *Journal of Morphology*, **232**, 246A.
- Riggs, S.R. (1984): Paleooceanographic model of Neogene phosphorite deposition, U.S. Atlantic Continental Margin. *Science*, **223**, 123-131.
- Roberts, S.J., Smith, C.I., Millard, A.R. & Collins, M.J. (2002): The Taphonomy of cooked bone: characterizing boiling and its physicochemical effects. *Archaeometry*, **44**, 485-494.
- Rodière, E., Bocherens, H., Angibault, J.M. & Mariotti, A. (1996): Particularités isotopiques de l'azote chez le chevreuil (*Capreolus capreolus*): implications pour la reconstitutions paléoenvironnementales. *Comptes Rendues de l'Academie des Sciences de Paris Series II*, **323**, 179-185.
- Roe, L.J., Thewissen, J.G.M., Quade, J., O'Neil, J.R., Bajpai, S., Sahni, A. & Hussain, S.T. (1998): Isotopic approaches to understanding the terrestrial-to-marine transition of the earliest Cetaceans. In: Thewissen, J.G.M. (Hrsg.): *The emergences of whale*, Plenum Press, New York, 399-422.
- Rögl, F. (1998): Palaeoceanographic considerations for Mediterranean and Paratethys seaways (Oligocene to Miocene). *Annalen des Naturhistorischen Museums Wien*, **99A**, 279-310.
- Romanovskii, N.N., Hubberten, H.-W., Gavrillov, A.V., Tumskey, V.E., Tipenko, G.S., Grigoryev, M.N. & Siegert, C. (2000): Thermokarst and Land-Ocean Interactions, Laptev Sea Region, Russia. *Permafrost Periglac. Process.*, **11**, 137-152.
- Rothausen, K. & Sonne, V. (1984): *Das Mainzer Becken*. Sammlung Geologischer Führer, Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, **79**, 203, S.
- Rothe, P., Hoefs, J. & Sonne, V. (1974): The isotopic composition of Tertiary Carbonates from the Mainz Basin: an example of isotopic fractionations in "closed basins". *Sedimentology*, **21**, 373-395.
- Rozanski, K. (1995): Climatic control of stable isotopes in precipitation as a basis for palaeoclimatic reconstruction. In: B. Frenzel, B. Stauffer & M. Weiß (Hrsg.): *Problems of stable isotopes in tree-rings, lake sediments and peat-bogs as climatic evidence for the Holocene*. *Paläoklimaforschung*, **15**, 171-186.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L. & Gonfiantini, R. (1993): Isotopic patterns in modern global precipitation. In: Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J & Savin, S. (Hrsg.): *Climate Change in continental isotopic records*. *Geophysical Monograph*, **78**, American Geophysical Union, 1-36.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, R. & Gonfiantini, R. (1992): Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, **258**, 981-985.
- Runia, L.T. (1988) Discrimination factors on different trophic levels in relation to the trace element content in human bones. In: Grupe, G. & Herrmann, B. (Hrsg.): *Trace elements in environmental history*. Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 53-66.
- Russell, D.A. & Zheng, Z. (1993): A large mamenchisaurid from the Junggar Basin, Xinjiang, People's Republic of China. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **30**, 2082-2095.
- Safont, S., Malgosa, A., Subira, M.E. & Gibert, J. (1998): Can trace elements in fossils provide information about palaeodiet? *International Journal of Osteoarchaeology*, **8**, 23-37.

- Samoilov, V.S. & Benjamini, C. (1996): Geochemical features of dinosaur remains from Gobi desert, south Mongolia. *Palaios*, **11**, 519-531.
- Sánchez-Chillón, B., Alberdi, M.T., Leone, G., Bonadonna, F.B., Stenni, B. & Longinelli, A. (1994): Oxygen isotopic composition of fossil equid tooth and bone phosphate: An archive of difficult interpretation, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **107**, 317-328.
- Sander, P.M. & Tückmantel, C. (2003): Bone lamina thickness, bone apposition rates, and age estimates in sauropod humeri and femora. *Pal. Z.*, **76**, 161-172.
- Sander, P.M. (1999): Life history of Tendaguru sauropods as inferred from long bone histology, *Mitteilungen des Museums für Naturkunde Berlin, Geowissenschaftliche Reihe*, **2**, 103-112.
- Sander, P.M. (2000): Long bone histology of the Tendaguru sauropods: Implications for growth and biology. *Paleobiology*, **26**, 466-488.
- Sandford, M.K. & Weaver, D.S. (2000): Trace element research in anthropology: new perspectives and challenges. In: Katzenberg, M. A. & Saunders, S. R. (Hrsg.): *Biological anthropology of the human skeleton*. Wiley-Liss, New York/Chichester/Weinheim, 329-350.
- Savage, D.E. & Russell, D.E. (1983): *Mammalian Paleofaunas of the World*. Addison-Wesley Publishing Company, New York, 432 S.
- Savin, S. (1977): The history of the earth's surface temperature during the past 100 million years. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **5**, 319-355.
- Schäfer, P. (1996): Stratigraphie und Sedimentationsgeschichte im Tertiär des Mainzer Beckens (Exkursion B1 am 9. und B2 am 13. April 1996). *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, **N.F. 78**, 67-69.
- Schäfer, W. (1962): *Aktuo-Paläontologie nach Studien in der Nordsee*. Senckenberg-Buch 41, Verlag Waldemar Kramer, Frankfurt am Main, 568 S.
- Schirrneister, L., Siegert, C., Kunitzky, V.V., Grootes, P.M. & Erlenkeuser, H. (2002): Late Quaternary ice-rich permafrost sequences as a palaeoenvironmental archive for the Laptev Sea region in northern Siberia, *International Journal of Earth Sciences (Geol. Rundsch.)*, **91**, 154-167.
- Schirrneister, L., Siegert, C., Kuznetsova, T., Kuzmina, S., Andreev, A.A., Kienast, F., Meyer, H. & Bobrov, A. (2002): Palaeoenvironmental and Paleoclimatic records from permafrost deposits in the Arctic region of Northern Siberia. *Quaternary International*, **89**, 97-118.
- Schmidt, W. (1999): Geomorphology and Physiography of Florida. In: Randazzo, A. F. & Jones, D. (Hrsg.): *The Geology of Florida*. University of Florida Press, Gainesville, Florida, 1-12.
- Schmitz, B., Aberg, G., Werdelin, L., Forley, P. & Bedix-Almgreen, S.E. (1991): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Na, F, Sr, and La in skeletal fish debris as a measure of the paleosalinity of fossil-fish habitats. *Geological Society of America Bulletin*, **103**, 786-794.
- Schmitz, B., Ingram, S.L., Dockery, D.T., III & Aberg, G. (1997): Testing $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a paleosalinity indicator on mixed marine, brackish-water and terrestrial vertebrate skeletal apatite in late Paleocene-early Eocene near-coastal sediments, Mississippi. *Chemical Geology*, **140**, 275-287.
- Schneider, A. (1968): Der Schwefelgehalt in Knochen und Zähnen rezenter und fossiler Organismen. *Contr. of Mineralogy and Petrology*, **18**, 310-325.
- Schoeller, D., Leitch, C. & Brown, C. (1986): Doubly labeled water method: *In vivo* oxygen and hydrogen isotope fractionation. *American Journal of Physiology*, **251**, 1137-1143.
- Schoeninger, M.J. & DeNiro, M.J. (1984): Nitrogen and carbon isotopic composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 625-639.
- Schoeninger, M.J., DeNiro, M.J. & Tauber, H. (1983): Stable nitrogen isotope ratios reflect marine and terrestrial component of prehistoric human diet. *Science*, **220**, 1381-1383.
- Schoeninger, M.J., Moore, K.M., Murray, M.L. & Kingston, J.D. (1989): Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. *Applied Geochemistry*, **4**, 281-292.
- Schönenberg, R. (1971): *Einführung in die Geologie Europas*. Verlag Rombach, Freiburg, 300 S.
- Schug, H. (1997): Intraindividuelle Elementverteilung im distalen Femur. *Anthropol. Anz.*, **55**, 167-178.
- Schumacher, G.H. & Schmidt, H. (1983): *Anatomie und Biochemie der Zähne*. Gustav Fischer Verlag, Jena, 569 S.
- Schweiss, D. (1988): Jungpleistozäne Sedimentation in der nördlichen Oberrheinebene. In: Koenigswald, W. (Hrsg.): *Zur Paläoklimatologie des letzten Interglazials im Nordteil der Oberrheinebene*. Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz, 19-78.
- Schweitzer, M.H., Johnson, C., Zocco, T.G., Horner, J.R. & Starkey, J.R. (1997): Preservation of biomolecules in cancellous bone of *Tyrannosaurus rex*. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **17**, 349-359.
- Scott, T.M. & MacGill, P.M. (1981): The Hawthorne Formation of Central Florida. Part 1 - Geology of the Hawthorne Formation in Central Florida. Florida Bureau of Geology, Report of Investigations, **92d**, 1-32.
- Scott, T.M. (1988): The lithostratigraphy of the Hawthorn Group (Miocene) of Florida. *Florida Geological Survey Bulletin*, **59**, 1-148.
- Scott, T.M. (1999): Miocene to Holocene History of Florida. In: Randazzo, A. F. & Jones, D. (Hrsg.): *The Geology of Florida*. University of Florida Press, Gainesville, Florida, 57-67.
- Scott, T.M.A (1992): Geological overview of Florida. Florida Geological Survey Open File Report, Florida Geological Survey, **50**, 1-78.

- Scott, V.D., Love, G., Reed, S.J.B. (1995): Quantitative Electron-Probe Microanalysis. Ellis Horwood series in physics and its applications. 2. Auflage, Horwood, New York.
- Sealy, J. (2001): Body tissue chemistry and paleodiet. In: Brothwell, D.R. & Pollard, A.M. (Hrsg.): Archaeological sciences John Wiley & Sons, Chichester/New York/Weinheim, 269-279.
- Sealy, J.C., Armstrong, R. & Schrire, C. (1995): Beyond life time averages: tracing live histories through isotopic analyses of different calcified tissues from archaeological human skeletons. *Antiquity*, **69**, 290-300.
- Sealy, J.C., van der Merve, N.J., Lee-Thorp, J.A. & Lanham, J.L. (1987): Nitrogen isotopic ecology in southern Africa: implications for environmental and dietary tracing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2707-2717.
- Sealy, J.C., Van der Merwe, Sillen, A., Krueger, F.J. & Krueger, H.W. (1991): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a dietary indicator in modern and archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, **18**, 399-416.
- Sharp, Z.D. & Cerling, T.E. (1998): Fossil isotope records of seasonal climate and ecology: Straight from the horse's mouth. *Geology*, **26**, 219-222.
- Sharp, Z.D., Atudorei, V. & Furrer, H. (2000): The effects of diagenesis on oxygen isotope ratios of biogenic phosphates. *American Journal of Science*, **300**, 222-237.
- Shaw, C.A. & Quinn, J.P. (1992): Entrapment events. *Terra*, Los Angeles, **31**, 42.
- Shaw, H.F. & Wasserburg, G.J. (1985): Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 503-518.
- Shemesh, A. (1990): Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2433-2438.
- Shemesh, A., Kolodny, Y. & Luz, B. (1983): Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, II, Phosphorite rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **64**, 405-416.
- Shemesh, A., Kolodny, Y. & Luz, B. (1988): Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2565-2572.
- Sher, A., Kuzmina, S. A., Kuznetsova, T. V., Sulerzhitsky, L. D., Schirrmeister, L., Siegert, C., Andreev, A. A., Grootes, P. M., Kienast, F., and Hubberten, H.-W. (2001): The last glacial environment in the unglaciated Arctic Shelf land - New evidence from the Laptev Sea coast. *Journal of Conference Abstracts*, **4**, 207.
- Shipman, P. (1981): Life history of a fossil. An introduction to taphonomy and paleoecology. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 222 S.
- Sholkovitz, E.R., Piepgras, D.J. & Jacobsen, S.B. (1989): The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzard Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2847-2856.
- Showers, W.J., Reese, B. & Genna, B. (2002): Isotopic analysis of dinosaur bones – a new pyrolysis technique provides direct evidence that some dinosaurs were warm-blooded. *Analytical Chemistry*, **74**, 143-150A.
- Sillen, A. & LeGeros, R. (1991): Solubility profiles of synthetic apatites and of modern and fossil bones. *Journal of Archaeological Science*, **18**, 385-397.
- Sillen, A. & Sealy, J.C. (1995): Diagenesis of strontium in fossil bone: a reconsideration of Nelson et al. (1986). *Journal of Archaeological Science*, **22**, 313-320.
- Sillen, A. & Smith, P. (1984): Weaning patterns are reflected in strontium-calcium ratios of juvenile skeletons. *Journal of Archaeological Science*, **11**, 237-245.
- Sillen, A. (1986): Biogenic and diagenetic Sr/Ca in Plio-pleistocene fossils of the Omo Shungura Formation. *Paleobiology*, **12**, 311-323.
- Sillen, A. (1989): Diagenesis of the inorganic phase of cortical bone. In: Price, T.D. (Hrsg.) The chemistry of prehistoric human bone. School of American research advanced seminar series. 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 211-229.
- Sillen, A., Hall, G., Richardson, S. & Armstrong, R. (1998): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in modern and fossil food-webs of the Sterkfontein Valley: implications for early hominid habitat preference. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2463-2473.
- Simon, K., Wiechert, U., Hoefs, J., Grote, B. (1997): Microanalysis of minerals by laser ablation ICPMS and SIRMS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**, 458-461.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. (1996): Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.
- Skulan, J., DePaolo, D.J. & Owens, T.L. (1997): Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2505-2510.
- Smith, C.I., Nielsen-Marsh, C.M., Jans, M.M.E., Arthur, P., Nord, A.G. & Collins, M.J. (2002): The strange case of Apigliano: early fossilization of medieval bone in southern Italy. *Archaeometry*, **44**, 405-415.
- Smith, R.S., Niemeyer, S., Estes, J.A., Russell, F. (1990): Stable lead isotopes evidence anthropogenic contamination in Alaskan sea otters. *Environmental Science and Technology*, **24**, 1517-1521.
- Sonne, V. (1988): Oberer Rupelton, Schleichsand (Rupel) und Cyrenenmergel (tiefes Chatt) im Mainzer Becken: Können sie mikropaläontologisch definiert werden? *Mainzer Geowissenschaftliche Mitteilungen*, **17**, 19-30.
- Soudry, D. & Nathan, Y. (2000): Microbial infestation: a pathway of fluorine enrichment in bone apatite fragments (Negev phosphorites, Israel). *Sedimentary Geology*, **132**, 171-176.

- Sponheimer, M. & Lee, T.J.A. (1999): Isotopic evidence for the diet of an early hominid, *Australopithecus africanus*. *Science*, **283**, 368-370.
- Spotila, J.R., O'Connor, M.P., Dodson, P. & Paladino, F.V. (1991): Hot and cold running dinosaurs: Body size, metabolism, and migration. *Modern Geology*, **16**, 202-227.
- Stark, G. (1968): Untersuchungen an synthetischem Hydroxylapatit im Hinblick auf den Knochenstoffwechsel von Calcium, Strontium, Barium und Radium. I. Die Diskriminierung gegen Calcium. *Biophysik*, **5**, 42-54.
- Staudigel, H., Doyle, P. & Zindler, A. (1985): Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth and Planetary Science Letters*, **76**, 45-56.
- Stephan, E. (1997): Patterns of chemical change in fossil bones and various states of bone preservation associated with soil conditions. *Anthropozoologica*, **25-26**, 173-180.
- Stephan, E. (1999): Sauerstoffisotopenverhältnisse im Knochengewebe großer terrestrischer Säugetiere. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten*, **6**, 1-218.
- Stephan, E. (2000): Oxygen isotope analysis of animal bone phosphate: Method refinement, influence of consolidants, and reconstruction of palaeotemperatures for Holocene sites. *Journal of Archaeological Science*, **27**, 523-535.
- Stille, P. & Shield, G. (1997): Radiogenic isotope geochemistry of sedimentary and aquatic systems. Lecture notes in earth science, Springer Verlag, Berlin, 217 S.
- Stille, P., Steinmann, M. & Riggs, S.R. (1996): Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys Oceans during the past 180 Ma. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**, 9-19.
- Stock, C. (2001): Rancho La Brea – A record of Pleistocene Life in California. 7. Auflage, revidiert von John M. Harris, Science Series Natural History Museum of Los Angeles County, **37**, 113 S.
- Stordal, M.C. & Wasserburg, G.J. (1986): Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes. *Earth and Planetary Science Letters*, **77**, 259-272
- Stoskopf, M.K., Barrick R.E. & Showers, W.J. (2001): Oxygen isotope variability in bones of wild caught and constant temperature reared sub-adult *Amelobastion* alligators, *Journal of Thermal Biology*, **26**, 183-191.
- Straight, W., Barrick, R.E., Showers & W.J. & Russel, D.A. (1999): Paleoclimatologic and paleobiologic utility of stable isotope records preserved in large theropod dinosaur teeth. *GSA Annual Meeting*, A 356.
- Stuart-Williams, H.L.Q., Schwarcz, H.P., White, C.D. & Spence, M.W. (1996): The isotopic composition and diagenesis of human bone from Teotihuacan and Oaxaca, Mexico. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **126**, 1-14.
- Su, X.W. & Cui, F.Z. (1999): Hierarchical structure from ivory: from nanometer to centimeter. *Material Science and Engineering*, **C7**, 19-29.
- Sullivan, C.H. & Krueger, H.W. (1981): Carbon isotope analysis of separate chemical phases in modern and fossil bone. *Nature*, **301**, 177-178.
- Sutcliffe, A.J. (1970): Spotted hyenas: crusher, gnawer, digester and collector of bones. *Nature*, **227**, 1110-1113.
- Tanaka, G., Kawamura, H. & Nomura, E. (1981): Reference Japanese man – II, Distribution of strontium in the skeleton and in the mass of mineralized bone. *Health Physics*, **40**, 601-614.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. & McCulloch, M.T. (1992): Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1897-1905.
- Tedford, R.H., Galusha, T., Skinner, M.F., Taylor, B.E., Fields, R.W., Macdonald, J.R., Rensberger, J.M., Webb, S.D. & Whistler, D.P. (1987): Faunal succession and biochronology of the Arikarean through Hemphillian interval (late Oligocene through earliest Pliocene epochs) in North America. In: Woodburne, M. O. (Hrsg.): *Cenozoic Mammals of North America*. University of California Press, Berkeley, California, 153-210.
- Thorp, J.L. & van der Merwe, N.J. (1987): Carbon isotope analysis of fossil bone apatite. *South African Journal of Science*, **83**, 712-715.
- Tieszen, L.L. & Fagre, T. (1993): Effect of diet quality and composition on the isotopic composition of respiratory CO₂, bone collagen, bioapatite and soft tissues. In: Lambert, J. B. & Grupe, G. (Hrsg): *Prehistoric human bone - Archaeology at the molecular level*. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 121-155.
- Toots, H. & Parker, R.B. (1979): Factors affecting fluorine content of fossil bones and teeth. *Contributions to Geology*, **18**, 69-70.
- Treshnikov, A.F. (1985): Atlas Arktiki. Sowjetisches Ministerium für Geodäsie und Kartographie, Moskau. (in Russisch),
- Tricca, A., (1997): Transport mechanisms of trace elements in surface and ground water: Sr, Nd, U, and rare earth element evidence. Dissertation, Universität Straßburg.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, B. & Eikenberg, J (1999): Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology*, **160**, 139-158.
- Trickett, M.A., Budd, P., Montgomery, J. & Evans, J. (2003): An assessment of solubility profiling as a decontamination procedure for the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr analysis of archaeological human skeletal tissue. *Applied Geochemistry*, **18**, 653-658.
- Trueman, C. (1999): Rare earth element geochemistry and taphonomy of terrestrial vertebrate assemblages. – *Palaios*, **14**, 555-568.

- Trueman, C.N. & Benton, M.J. (1997): A geochemical method to trace the taphonomic history of reworked bones in sedimentary settings. *Geology*, **25**, 263 - 266.
- Trueman, C.N. & Martill, D.M. (2002): The long-term survival of bone: the role of bioerosion. *Archaeometry*, **44**, 371-382.
- Trueman, C.N.G., Behrensmeyer, K., Potts, R. & Tuross, N. (2002): Rapid diagenesis in bone mineral: mechanisms and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, S1, A786.
- Tudge, A.P. (1960): A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **18**, 81-93.
- Turban-Just, S. & Schramm, S. (1998): Stable carbon and nitrogen isotope ratios of individual amino acids give new insights into bone collagen degradation. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **169**, 109-114.
- Turban-Just, S. (1997): Zum biogenen Abbau menschlicher Knochenkollagene. *Anthropologischer Anzeiger*, **55**, 131-141.
- Turner-Walker, G. & Syversen, U. (2002): Quantifying histological changes in archaeological bones using BSE-SEM image analysis. *Archaeometry*, **44**, 461-468.
- Tuross, N. (1993): The other molecules in ancient bone: noncollagenous proteins and DNA. In: Lambert, J. & Grupe, G. (Hrsg.): *Prehistoric Human Bone, Archaeology at the Molecular Level*. Springer Verlag, Berlin, 275-294.
- Tuross, N. (1994): The biochemistry of ancient DNA in bone. *Experientia*, **50**, 530-535.
- Tuross, N. (2002): Alterations in fossil collagen. *Archaeometry*, **44**, 427-434.
- Tuross, N., Behrensmeyer, A.K. & Eanes, E.D. (1989): Strontium increases and crystallinity changes in taphonomic and archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, **16**, 661-672.
- Tuross, N., Behrensmeyer, A.K., Eanes, E.D., Fisher, L.W. & Hare, P.E. (1989): Molecular preservation and crystallographic alterations in a weathering sequence of wildebeest bones. *Applied Geochemistry*, **4**, 261-270.
- Tuross, N., Fogel, M.L. & Hare, P.E. (1988): Variability in the preservation of the isotopic composition of collagen from fossil bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 929-935.
- Tütken, T., Vennemann, T.W. & Pfretzschner, H.-U. (2001a): Diagenetic Alteration of Biogenic Phosphate. – Constraints from oxygen isotope analysis of vertebrate fossils from Neogene marine deposits. *J. Conf. Abs.*, **6**, 500.
- Tütken, T., Vennemann, T.W. & Pfretzschner, H.-U. (2000): Early diagenesis of mammal bone: a multi isotopic approach (S, O, Sr and Nd) on fossilized material. *Applications of Stable Isotope Techniques to Ecological Studies*, Book of Abstracts, 119.
- Tütken, T., Vennemann, T. & Pfretzschner, H.-U. (2001b): Neodymium isotopic composition of fossil bones – a diagenetic tracer, *GSA Abstracts with program*, **33**, A 390.
- Tütken, T., Kuznetsova, T.V., Vennemann, T.W. & Pfretzschner, H.-U. (2002a): Late Pleistocene-Holocene climate of Siberia deduced from oxygen isotope compositions of mammoth and horse bone phosphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, S 1, A 885.
- Tütken, T., Pfretzschner, H.-U. & Vennemann, T.W., (2002b): Klimabeeinflusste Wachstumszyklen in Dinosaurierknochen – Histologische und isotopengeochemische Untersuchungen. *Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, **21**, 334-335.
- Tütken, T., Pfretzschner, H.-U. & Vennemann, T.W., (2003): Isotopenzusammensetzung (O, Sr, Nd) oligozäner Seekuhknochen und Haizähne aus dem Unteren Meeressand, Rückschlüsse auf die Paläozeanographie des Mainzer Beckens. *Terra Nostra*, **5/2003**, 159-160.
- Tütken, T., Pfretzschner, H.-U. & Vennemann, T.W. (im Druck): Analyse stabiler und radiogener Isotope in archäologischem Skelettmaterial: Herkunftsbestimmung des karolingischen Maultiers von Frankenthal und Vergleich mit spätpleistozänen Großsäugerknochen aus den Rheinablagerungen, *Prähistorische Zeitschrift*.
- Tütken, T., Pfretzschner, H.-U., Vennemann, T.W., Sun, G., Wang, Y.D., (akzeptiert): Paleobiology and Skeletochronology of Jurassic Dinosaurs: Implications from the histology and oxygen isotope compositions of bones. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*.
- Underwood, E.J. (1977): *Trace elements in human and animal nutrition*. 4. Auflage. New York, Academic Press.
- Uyterschaut, H.T. (1992): Human bone remodeling and aging. In: Grupe, G. & Garland, A.N. (Hrsg.): *Histology of Ancient Human Bone: Methods and Diagnosis*. Springer Verlag, Heidelberg, 95-109.
- Uyterschaut, H.T. (1985): Determination of skeletal age by histological methods. *Zeitschrift für Morphologie und Anthropologie*, **75**, 331-340.
- Valsami, J.E., Ragnarsdottir, V., Mann, T., Crewe, R.N., Kemp, A.J. & Allen, G.C. (1996): Metal exchange with calcium in apatite. Sixth international symposium on Experimental mineralogy, petrology and geochemistry, *Terra Abstracts*, **8**, 64.
- van der Merve, N.J., Lee-Thorp, J.A., Thackeray, J.F., Hall-Martin, A., Kruger, F.J., Coetzee, H., Bell, R.H.V. & Lindeque, M.J. (1990): Source-area determination of elephant ivory by isotopic analysis. *Nature*, **346**, 744-746.
- van Klinken, G. J. & Hedges, R. E. M. (1995): Experimental contamination of intact collagen with humic acid: speed of humic uptake and effects of ¹⁴C bone pretreatment chemistries. *Journal of Archaeological Science*, **22**, 263-270.

- Van Kolfshoten, Th. & Laban, C. (1995): Pleistocene terrestrial mammal faunas from the North Sea. *Mededelingen Rijks Geologische Dienst*, **52**, 135-151.
- Vandenbergh, N. (1976): Phytoclasts as provenance indicators in the Belgian septaria clay of Boom (Rupelian age). *Sedimentology*, **23**, 141-145.
- Vandenbergh, N., Laenen, B., van Echelpoel, E. & Lagrou, D. (1997): Cyclostratigraphy and climatic eustasy. Example of the Rupelian stratotype. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **325**, 305-315.
- Vartanyan, S.L., Garutt, V.E. & Sher, A.V. (1993): Holocene dwarf mammoths from Wrangel Island in the Siberian Arctic. *Nature*, **362**, 337-340.
- Vasil'chuk, Y., Punning, J.-M. & Vasil'chuk, A. (1997): Radiocarbon ages of mammoths in northern Eurasia: Implications for population development and Late Quaternary environment. *Radiocarbon*, **39**, 1-119.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. & Strauss, H. (1999): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**, 59-88.
- Vennemann, T.W. & Hegner, E. (1998): Oxygen, strontium and neodymium Isotope Composition of shark teeth as a proxy for the paleoceanography and paleoclimatology of the northern alpine Paratethys. – *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **142**, 107-121.
- Vennemann, T.W., Fricke, H.C., Blake, R.E., O'Neil, J.R. & Colman, A. (2002): Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of Ag_3PO_4 . *Chemical Geology*, **185**, 321-336.
- Vennemann, T.W., Hegner, E., Cliff, G., & Benz, G.W. (2001): Isotopic composition of Recent shark teeth as a proxy for Environmental Conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1583-1599.
- Vogel, J.C., Eglington, B. & Auret, J.M. (1990): Isotope fingerprints in elephant bone and ivory. *Nature*, **346**, 747-748.
- Vogel, J.C., Talma, A.S., Hall-Martin, A.J. & Viljoen, P.J. (1990): Carbon and nitrogen isotopes in elephants. *S. Afr. J. Sci.*, **86**, 147-150.
- von Endt, D.W. & Ortner, D.J. (1984): Experimental effects of bone size and temperature on bone diagenesis. *Journal of Archaeological Science*, **11**, 247-253.
- Vos, J. de, Mol, D. & Reumer, J.W.F. (1999): Fossils from the North Sea and dredging pits in the Netherlands Official Conference Papers, Volume of Abstracts, Excursion Guide, 2nd International Mammoth Conference, 200 Years of Mammoth Research, May 16-20, 1999 Rotterdam, Natuurmuseum Rotterdam., 100-104.
- Walker, D.A., Bockheim, J.G., Chapin III, F.S., Eugster, W., Nelson, F.E. & Ping, C.L. (2001): Calcium-rich tundra, wildlife, and the "Mammoth Steppe". *Quaternary Science Reviews*, **20**, 149-163.
- Walsh, W.R., Ohno, M. & Guzelsu, N. (1994): Bone composite behaviour - effects of mineral organic bonding. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **5**, 72-79.
- Walter, R. (1992): *Geologie von Mitteleuropa*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, 561 S.
- Wang, Y. & Cerling, T.E. (1994): A model of fossil tooth and bone diagenesis: implications for paleodiet reconstruction from stable isotopes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **107**, 281-289.
- Wang, Y., Cerling, T.E. & MacFadden, B.J. (1994): Fossil horses and carbon isotopes: new evidence for Cenozoic dietary, habitat, and ecosystem changes in North America. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **107**, 269-279.
- Wang, Y.-D., Zang, W. & Saiki, K. (2000): Fossil woods from the Upper Jurassic of Qitai, Junggar Basin, Xinjiang, China. *Acta Palaeontologica Sinica*, **39** (Supl.), 176-185.
- Webb, S.D. & Crissinger, D.B. (1983): Stratigraphy and vertebrate paleontology of the central and southern phosphate districts of Florida. Geological Society of America, Southeastern Section, Central Florida Phosphate District Field Trip Guidebook, **16**, 28-72.
- Webb, S.D. & Hulbert, R.C., Jr. (1986): Systematics and evolution of Pseudhipparion (Mammalia, Equidae) from the late Neogene of the Gulf coastal plain and the Great Plains. University of Wyoming. Contributions to Geology, Special Paper, **3**, 237-272.
- Webb, S.D. & Morgan, G.S. (1968): A Pliocene vertebrate fauna from low elevation in Manatee County, Florida. *American Journal of Science*, **266**, 777-811.
- Webb, S.D. & Tesson, N. (1967): Vertebrate evidence of a low sea level in the Middle Pliocene. *Science*, **167**, 379.
- Webb, S.D., Morgan, G.S., Hulbert, R.C., Jr., Jones, S.D., MacFadden, B.J. & Mueller, P.A. (1989): Geochronology of a rich early Pleistocene Vertebrate Fauna Leisey Shell Pit, Tampa Bay, Florida. *Quaternary Research*, **32**, 96-110.
- Weigelt, J. (1927): *Rezente Wirbeltierleichen und ihre paläobiologische Bedeutung*. Verlag Dieter W. Berger, Bad Vöslau.
- Weiler, W. (1963): Die Fischfauna des Tertiärs im oberrheinischen Graben des Mainzer Beckens, des unteren Maintals und der Wetterau, unter besonderer Berücksichtigung des Untermiozäns. *Abh. senckenberg. naturforsch. Ges.*, **504**, 1-75.
- Weiner, S. & Price, P.A. (1986): Disaggregation of bone into crystals. *Calcified Tissue International*, **39**, 365-375.
- Weiner, S. & Traub, W. (1992): Bone structure: from angstroms to microns. *Faseb J.*, **6**, 879-885.

- Weiner, S., Arad, T., Ziv, V. & Traub, W. (1992): The mineralized collagen fibril: a building block for many vertebrate skeletal tissues. In: Slavkin, H. & Price, P. (Hrsg.): Chemistry and biology of mineralized tissue. Elsevier Science Publishers B. V., 93-102.
- Weiss, L. (1988): Cell and Tissue Biology. 6. Auflage, Urban & Schwarzenberg, München.
- White, C.D., Spence, M.W., Stuart-Williams, H.L.Q. & Schwarcz, H.P. (1998): Oxygen isotopes and the identification of geographical origins: the Valley of Oaxaca versus the Valley of Teotihuacan. *Journal of Archaeological Science*, **25**, 643-655.
- White, E.M., Hannus, L.A. (1983): Chemical weathering of bone in archaeological soils. *Amer. Antiq.*, **48**, 316-322
- Wilkinson, B.H. & Ivany, L.C. (2002): Paleoclimatic inference from stable isotope profiles of accretionary biogenic hardparts – a quantitative approach to the evaluation of incomplete data, *Paleogeogr., Paleoclimatol., Paleocol.*, **185**, 95-114.
- Williams, C.T. & Marlow, C.A. (1987): Uranium and Thorium Distributions in Fossil Bones from Olduvai Gorge, Tanzania and Kanam, Kenya. *Journal of Archaeological Science*, **14**, 297 - 309.
- Williams, C.T. (1988): Alteration of chemical composition of fossil bones by soil processes and groundwater. In: Grupe, G. & Herrmann, B. (Hrsg.): Trace elements in environmental history. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 27-40.
- Williams, C.T. (1989): Trace elements in fossil bone. *Applied Geochemistry*, **4**, 247-248.
- Williams, C.T., Henderson, P., Marlow, C.A., Molleson, T.I. (1997): The environment of deposition indicated by the distribution of rare earth elements in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania. *Applied Geochemistry*, **12**, 537-547
- Wong, W.W., Cochran, W.J., Klish, W.J., Smith E.O., Lee, L.S. & Klein, P.D. (1988): *In vivo* isotope-fractionation factors and the measurement of deuterium and oxygen –18 dilution spaces from plasma, urine, saliva, respiratory water vapor and carbon dioxide. *American Journal of Clinical Nutrition*, **47**, 1-6.
- Woodburne, M.O. (1987): Cenozoic Mammals of North America, Geochronology and Biostratigraphy. University of California Press, Berkeley, California, 336 S.
- Wright, J., Schrader, H. & Holser, W. T. (1987): Palaeoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 631-644.
- Wright, L.E. & Schwarcz, H.P. (1998): Stable carbon and oxygen isotopes in human tooth enamel: identifying breastfeeding and weaning in prehistory. *American Journal of Physical Anthropology*, **106**, 1-18.
- Wuttke, M.: "Das Urpferd aus dem Keller", Neugasse 17 in Frankenthal. In: Archäologische Denkmalpflege Amt Speyer, Jahresbericht 2001.
- Wyckoff, R.W.G. (1972): The biochemistry of animal fossils. Williams & Wilkins Co., Baltimore.
- Yakir, D., DeNiro, M.J. & Rundel, P.W. (1989): Isotopic inhomogeneity of leaf water: Evidence and implications for the use of isotopic signals transduced by plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2769-2773.
- Yamada, M.O., Minami, T., Ichii, M., Okazaki, Y., Utsumi, M., Tohno, S. & Tohno, Y. (1996): An improved method for estimating original mineral contents in excavated bone using sulfur. *Biological Trace Element Research*, **52**, 155-161.
- Yershov, E.D. (1998): General Geocryology - Studies in Polar Research. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Yoshida N. & Miyazaki, N. (1991): Oxygen isotope correlation of Cetacean bone phosphate with environmental Water. *Journal of Geophysical Research*, C, **96**, 815-820.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E. & Billups, K. (2001): Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, **292**, 686-693.
- Zagwijn, W.H. (1983): Sea-level changes in the Netherlands during the Eemian. *Geologie en Mijnbouw*, **62**, 437-450.
- Ziegler, P.A. (1990): Geological atlas of Western and Central Europe. 2. Auflage, vol. 1 und vol 2, Shell Int. Petroleum Maatschappij, Den Haag, 239 S., 56 encl.
- Zocco, T.G. & Schwartz, H.L. (1994): Microstructural analysis of bone of the sauropod dinosaur *Seismosaurus* by transmission electron microscopy. *Palaeontology*, **37**, 493-503.

8 Anhang

A Abkürzungen und Symbole

B Fototafeln

TAFEL I	Dünnschliffaufnahmen von Randbereichen rezenter und fossiler Wirbeltierknochen
TAFEL II	Dünnschliffaufnahmen der Histologie in der Knochenkompakta rezenter und fossiler Wirbeltiere
TAFEL III	Dünnschliffaufnahmen von Osteonen rezenter und fossiler Wirbeltierknochen
TAFEL IV	Rückstreuелектроненbilder von Osteonen rezenter und fossiler Säugetierknochen
TAFEL V	Rückstreuелектроненbilder eines rezenten Pferdeknochens
TAFEL VI	Rückstreuелектроненbilder eines subrezenten Walknochens
TAFEL VII	Rückstreuелектроненbilder eines pleistozänen Mammutzahnes
TAFEL VIII	Dünnschliffaufnahme der Knochenhistologie eines jurassischen Dinosaurierknochens mit mehreren LAGs
TAFEL IX	Dünnschliff- und Rückstreuелектроненbilder eines pleistozänen Mammutzahnes
TAFEL X	Rückstreuелектроненbilder eines rezenten Haizahnes

C Tabellen

I	Katalog der Knochen, Zähne und Sedimente	Tab. I. 1 bis Tab. I. 17
II	C-, N-, O- und S-Isotopendaten- und -Konzentrationen	Tab. II. 1 bis Tab. II. 20
III	Haupt-, Spuren- und Seltene Erdelementkonzentrationen	Tab. III. 1 bis. Tab. III. 7
IV	Haupt- und Spurenelementdaten der EMPA-Messungen	Tab. VI. 1 bis Tab. VI. 25
V	Sr- und Nd-Isotopendaten und -Konzentrationen	Tab. V.1 bis Tab. V. 4
VI	Nachweisgrenzen, Reproduzierbarkeit, Standards	Tab. VI. 1 bis Tab VI. 6

Anhang A:

Abkürzungen und Symbole

$\delta^{15}\text{N}$	Stickstoffisotopenverhältnis relativ zum Standard (AIR)
$\delta^{13}\text{C}$	Kohlenstoffisotopenverhältnis relativ zum Standard (PDB)
$\delta^{34}\text{S}$	Schwefelisotopenverhältnis relativ zum Standard (CDT)
$\delta^{18}\text{O}_p$	Sauerstoffisotopenverhältnis des Phosphats relativ zum Standard (SMOW)
$\delta^{18}\text{O}_c$	Sauerstoffisotopenverhältnis des Carbonats im Phosphat relativ zum Standard (SMOW)
$\epsilon_{\text{Nd}}^{(0)}$	Neodymisotopenverhältnis relativ zum Standard (CHUR)
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Strontiumisotopenverhältnis
BP	Before present, unkalibrierte ^{14}C -Alter
CF-IRMS	Continuous flow isotope ratio gas mass spectrometry
D	rezentes Dentin
EPMA	Electronprobe micro-analysis
FD	fossiles Dentin
FG	fossiles Geweih
FK	fossiler Knochen
FZ	fossiler Zahn
GEST	Gestein
GW 1	Great White shark tooth apatite standard
HAP	Hydroxylapatit
ICP-OES	Inductive coupled optical emission spectrometry
ICP-MS	Inductive coupled mass spectrometry
LA-ICP-TOF-MS	Laser ablation inductive coupled time of flight mass spectrometry
K	rezenter Knochen
Ka	Tausend Jahre
SED	Sediment
SEE	Seltene Erdelemente
TIMS	Thermion mass spectrometry
XRD	X-ray diffraktion analysis
XRF	X-ray fluorescence analysis
Z	rezenter Zahn bzw. Zahnschmelz

Fundstellen der Skelettreste:

AG	Agricola Road, Florida
BE	Steendorp und Rumst, Belgien
FL	Florida, diverse eozäne Fundstellen
GA	Gadsen County, Florida
KI	Kirchheim am Ries, Deutschland
JU	Junggar Becken, China
LB	La Brea Tar Pits, Kalifornien
MB	Mainzer Becken, Deutschland
NS	Nordseeboden, Niederlande
OH	Ochsenhalthöhle, Österreich
RA	Rameschhöhle, Österreich
RS	Rheinschotter, diverse Fundstellen, Deutschland
SI	Lyakhovsky Insel, Sibirien und einzelne weitere Funde
WH	White Springs, Florida
WI	Widden Creek, Florida

Tiergruppe:

BI	Bison
CA	Kamel
CE	Hirsch
DE	Delphin
DI	Dinosaurier
EL	Elefant
EQ	Equide
FI	Fisch
HO	Mensch
KR	Krokodil
MA	Mammut / Mastodon
OBO	Moschusochse
OD	Reh
OV	Schaf
PH	Robbe
RA	Rentier
RH	Rhinozeros
SCH	Schildkröte
SI	Seekuh
UR	Bär
WA	Wal

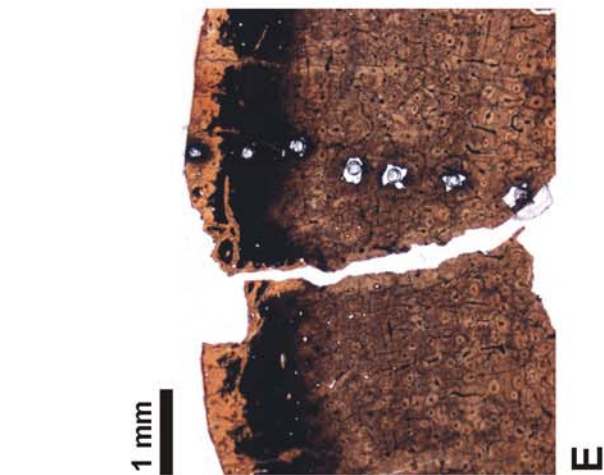
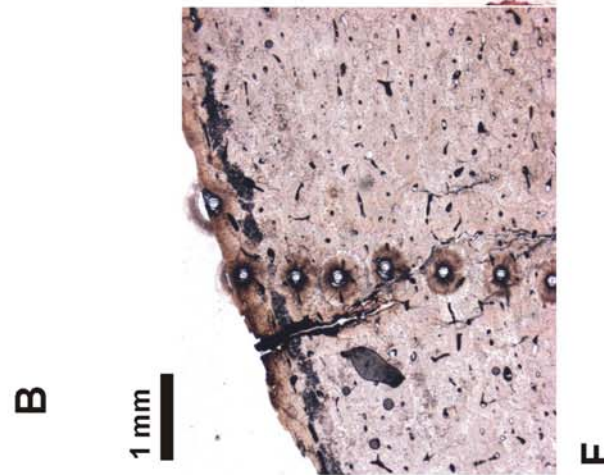
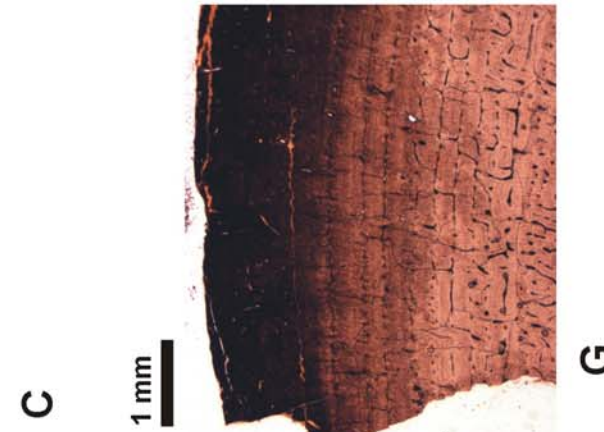
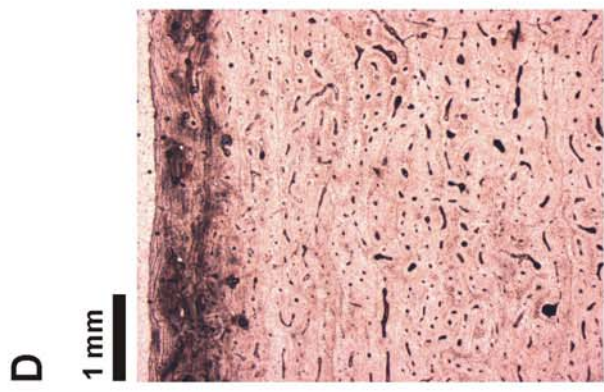
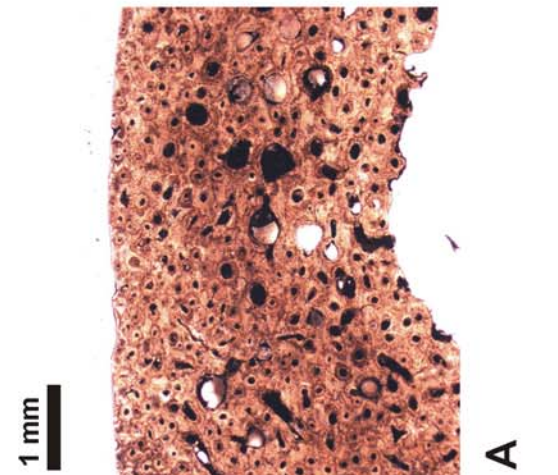
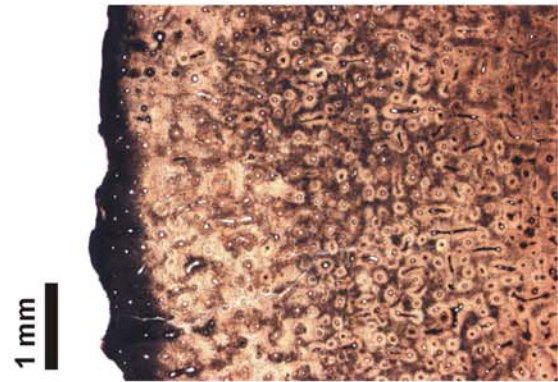
Museum oder Sammlung:

DPMGIS	Sammlung Diamond and Precious Metal Geology Institute Siberian Branch, Russian Academy of Science
FMNH	Florida Museum of Natural History, Gainesville, Florida
FSTS	Forschungssammlung Thomas Schindler
FSTT	Forschungssammlung Thomas Tütken
FSPfr.	Forschungssammlung Prof. Pfretzschner, Tübingen
IPW	Sammlung Institut für Paläontologie Wien
LABW	Sammlung Landesamt für Archäologie Baden Württemberg
NHMLAC	Natural History Museum of Los Angeles County, Los Angeles
NNMNH	Nationaal Natuurhistorisch Museum Naturalis, Leiden
SAIUQT	Sammlung Archäozoologie des Instituts für ältere Urgeschichte und Quartärökologie, Tübingen
SIGM	Sammlung Institut für Geowissenschaften Mainz
SIPGTM	Sammlung Institut für Paläoanatomie und Geschichte der Tiermedizin, München
SPIM	Sammlung Paläontologisches Institut Moskau
SIZG	Sammlung des Instituts für Zoologie, Göttingen
SIZT	Sammlung des Instituts für Zoologie, Tübingen
SSMNS	Sammlung Staatliches Museum für Naturkunde Stuttgart

Anhang B:

Fototafeln

Tafel I



Tafel I

Dünnschliffaufnahmen von querschnittenen Randbereichen rezenter und fossiler Wirbeltierknochen

A Frischer rezenter Menschenknochen (K HO GÖ 1), Femur, ♀, 73 Jahre. Der Knochen hat aufgrund des hohen Individualalters ein intensives Knochenremodeling erfahren. Er ist daher aufgrund seiner Histologie als Haver'scher Knochen anzusprechen und durch eine Vielzahl sich gegenseitig durchschlagender sekundärer Osteone gekennzeichnet (TAFEL IV, A).

B Abgekochter rezenter Pferdeknochen (K EQ 56), Tibia, ♂, 16-17 Jahre. Der Knochen hat trotz des hohen Individualalters noch kein sehr intensives Remodeling erfahren. Er zeigt noch die charakteristische Histologie eines fibrolamellaren Knochens mit lagig angeordneten primären Osteonen. Allerdings scheint die Knochenhistologie durch das Abkochen in einer Lauge zur Fettentfernung teilweise zerstört worden zu sein und es ist zu einer intensiven Rissbildung gekommen. Auch zeigen EMPA-Analysen dieses Knochendünnschliffs eine randliche Anreicherung an Na, was für eine Na-Aufnahme beim Abkochen spricht.

C Spätpleistozäner Pferdeknochen (FK EQ NS 5) aus der Nordsee. Der äußere Rand von ca. 600 µm ist durch Pyrit schwarz gefärbt. Der Pyrit füllt dabei die feinen histologischen Knochenhöhlräume und Risse (TAFEL IV, E).

D Spätpleistozäner, zonierter Pferdeknochen (FK EQ RS 1) aus den Rheinschottern. Der hellbraune Randbereich von ca. 400 µm ist durch den weitgehenden Abbau des Kollagens gekennzeichnet und geht über einen schwarzgefärbten Übergangshorizont von ca. 800 µm in die noch kollagenhaltige zentrale Kompakta mit teils pyritgefüllten Haver'schen Kanälen über. Die Reihe von Löchern sind Ablationskrater von Laser ICP-MS Messungen.

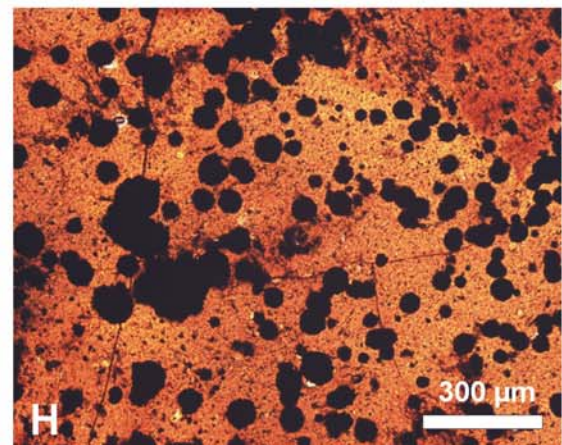
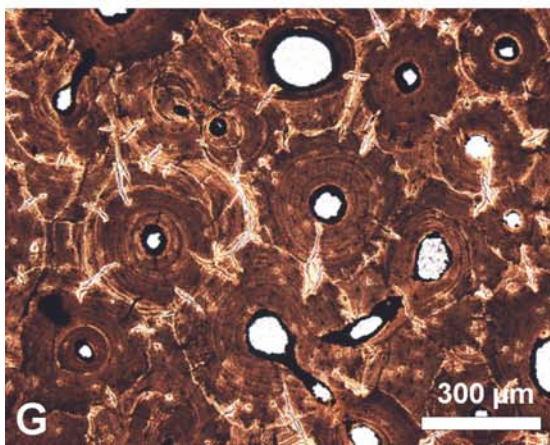
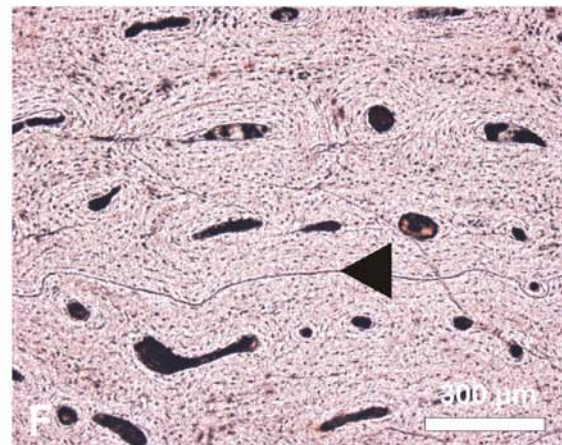
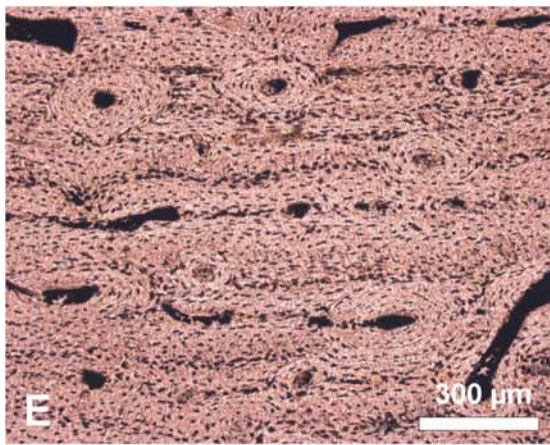
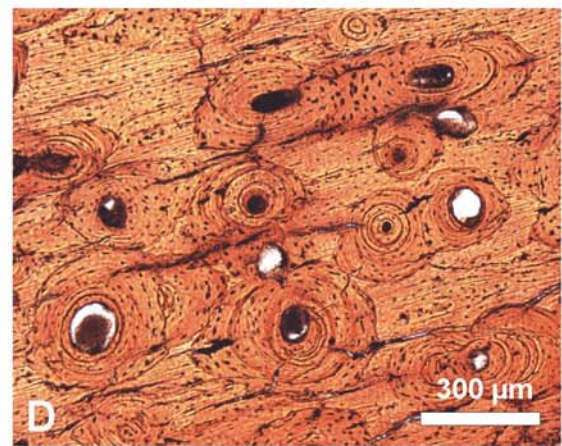
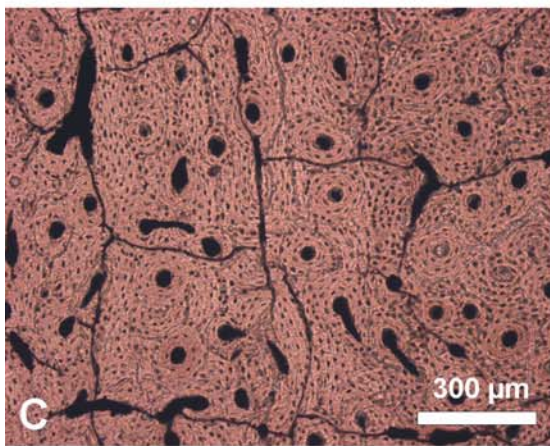
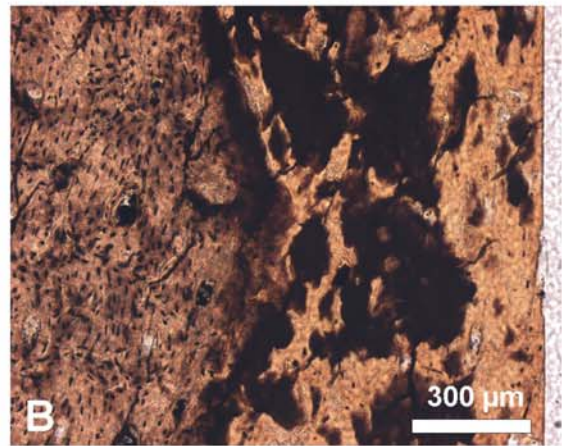
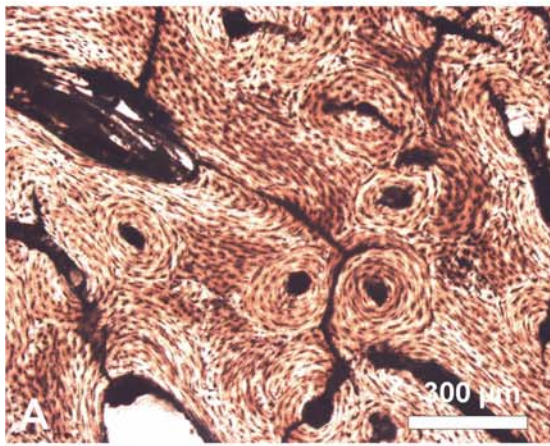
E Spätpleistozäner Mammutknochen (FK MA NS 6) aus der Nordsee. Die äußeren ca. 500 µm des Rands sind von Fe-Hydroxiden braun gefärbt und hier hat schon ein Abbau der Kollagenphase begonnen. Darauf folgt eine stark pyritisierte Zone von ca. 300 µm, in der sowohl Osteozyten und Osteozytenlakunen als auch die Haver'schen Kanäle überwiegend mit Pyrit gefüllt sind. Die anschließende Knochenkompakta weist noch hohe Kollagengehalte ähnlich frischen Knochen auf. Die Löcher mit umgebendem Hof sind Ablationskrater von Laser ICP-MS Messungen.

F Spätpleistozäner, zonierter Bisonknochen (FK BI RS 1) aus den Rheinschottern. Im Randbereich von ca. 1300 µm ist das Kollagen weitgehend abgebaut (siehe Abb. 47). Vermutlich durch die Einlagerung von Huminstoffen ist es zu einer Schwarzbraunfärbung des Randbereiches auch noch über die Zone des Kollagenabbaus hinaus gekommen. Die zentrale Kompakta ist noch kollagenhaltig und weist Zonen auf, in denen nahezu alle Haver'schen Kanäle mit Pyrit ausgefüllt sind (siehe Abb. 58).

G Oligozäner Seekuhknochen (FK SI MB 1) der Spezies *Halitherium krahulecki*. Die Knochenhistologie der äußeren ca. 500 µm ist stark durch Bioerosion verändert. Ein dichtes Netz von schwarzgefärbten Bohrkanälen durchzieht den Knochenrandbereich. Es wurde von Algen generiert, die zur Nährstoff- bzw. Phosphatgewinnung den Knochen resorbiert haben.

H Jurassischer fibrolamellarer Dinosaurierknochen (FK DI JU 12). Die äußeren ca. 800 µm sind von Eisenoxiden rotbraun gefärbt. Die Knochenhistologie ist trotz Umkristallisation zu einem Karbonat-Fluorapatit hervorragend bis in kleinste Details erhalten. Die Knochenhöhlräume wie Haver'sche Kanäle und Osteozytenlakunen sind weitgehend nicht mit sekundären Mineralphasen ausgefüllt.

Tafel II

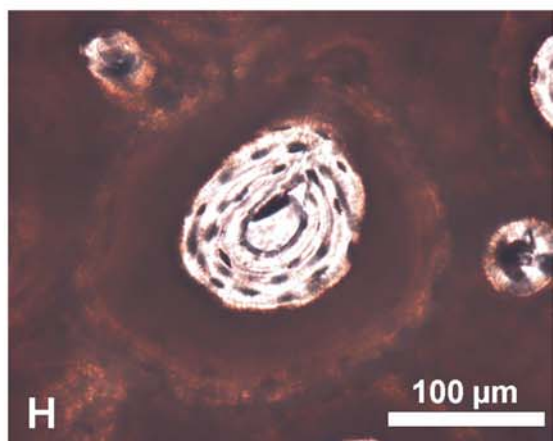
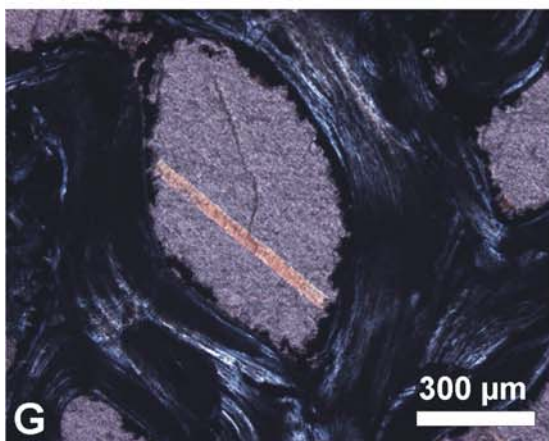
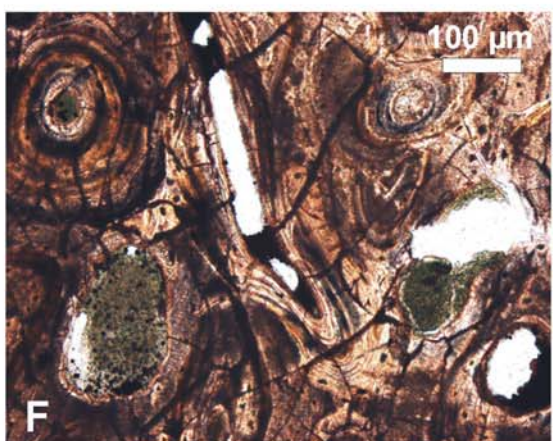
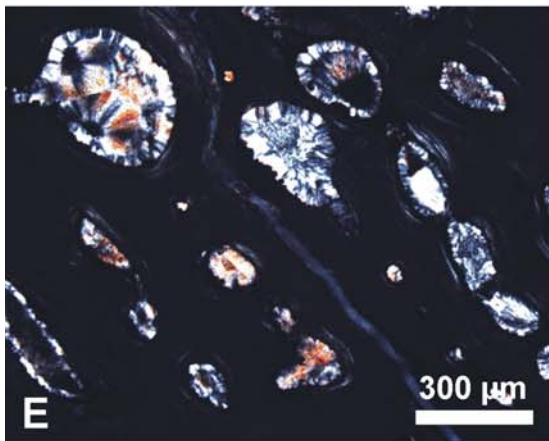
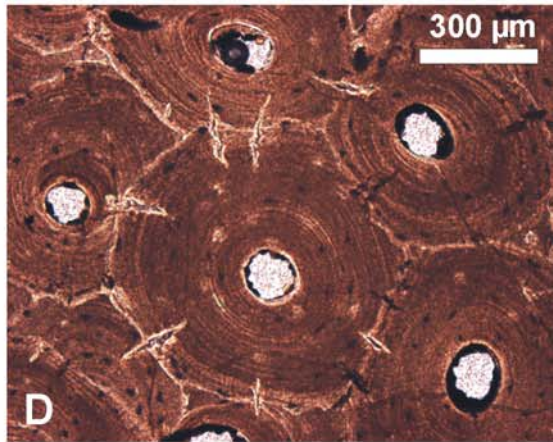
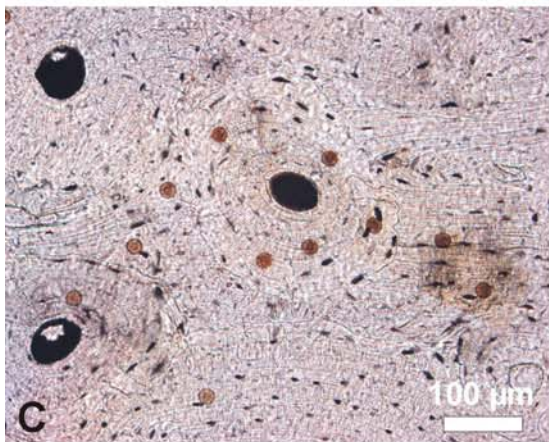
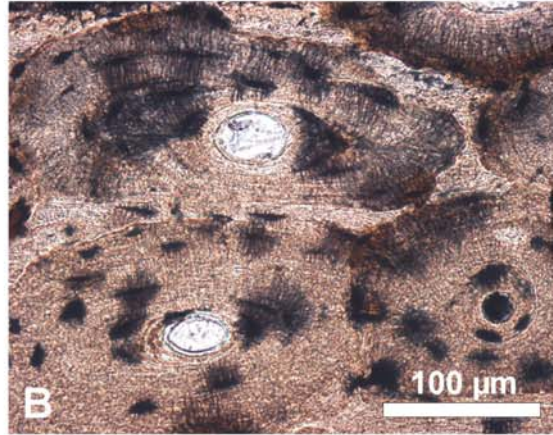
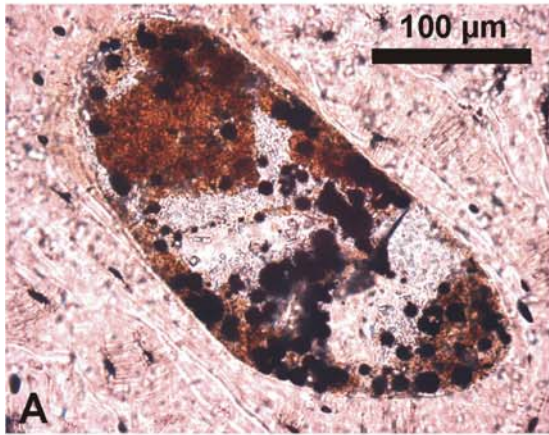


Tafel II

Dünnschliffaufnahmen der Knochenhistologie in der Kompakta von Langknochen rezenter und fossiler Wirbeltiere

- A** Abgekochter rezenter Pferdeknochen (K EQ 56), Tibia, ♂, 16-17 Jahre (siehe TAFEL I B).
- B** Spätpleistozäner Wollnashornknochen (FK RH RS 1) aus den Rheinschottern. In den äußeren ca. 500 µm ist das Kollagen weitgehend abgebaut, die Knochenhistologie durch Umkristallisation partiell zerstört. Weiterhin haben sich opake Flecken durch Einlagerung externer Substanzen wie Huminstoffe und/oder Mineralphasen gebildet. Nach einer scharfen Grenze schließt sich an die diagenetisch veränderte Randzone der noch kollagenhaltige Bereich der Kompakta mit komplett erhaltener Knochenhistologie an. Die Osteone mit ihren Haver'schen Kanälen und Osteozytenlakunen sind noch sehr gut erkennbar.
- C** Spätpleistozäner Bisonknochen (FK BI RS 1) aus den Rheinschottern. Die Haver'schen Kanäle der Osteone im Bildausschnitt sind alle mit Pyrit ausgefüllt, die Osteozytenlakunen hingegen sind unverfüllt. Die Pyritfüllungen weisen eine Zonierung in zwei Phasen mit mehr oder weniger Phosphatgehalt auf (siehe Abb. 58f).
- D** Spätpleistozäner Höhlenbärenknochen (FK UR RA 3) aus der Ramesch Höhle. Haver'scher Knochen bei dem sekundäre Osteone die Interstitialen Lamellen durchschlagen. Die Kittlinien sind dabei teilweise durch diagenetische Risse durchbrochen.
- E** Spätpleistozäner Pferdeknochen (FK EQ NS 3) aus der Nordsee. Der Knochen zeigt eine fibrolamellare primäre Histologie mit lagig angeordneten primären Osteonen. Der Knochen hat in diesem Bereich nur einem geringen Remodeling unterlegen und wird nur von einzelnen sekundären Osteonen durchschlagen.
- F** Jurassischer Dinosaurierknochen (FK DI JU 12) mit einem LAG (line of arrested growth) (◄). Die Knochenhistologie ist trotz Umkristallisation zu einem Karbonat-Fluorapatit und intensiver diagenetischer Alteration der Spurenelementzusammensetzung (Abb. 77) hervorragend bis in kleinste Details auf Osteozytenlakunen-Ebene erhalten. Die Histologie unterscheidet sich nicht von der des pleistozänen Pferdeknochens (E). Der fibrolamellare Knochen besteht nur aus primären Osteonen und zeigt keine Anzeichen von Remodeling. Dadurch konnten sich primäre Wachstumsstrukturen wie die LAG (◄) erhalten, welche eine Wachstumspause des Kochens darstellt und primäre histologische Strukturen, wie Osteone, umläuft.
- G** Frühpleistozäner Mammutknochen (FK MA NS 10) aus der Nordsee. Der Knochen zeigt ein starkes Remodeling und ist als Haver'scher Knochen nur aus sekundären Osteonen aufgebaut. Die höhermineralisierten Kittlinien, welche die sekundären Osteone begrenzen, sind durch radiale diagenetische Risse durchbrochen. Entlang dieser Risse hat eine verstärkte diagenetische Alteration stattgefunden und die Abbauprodukte des Kollagens sind abgeführt worden.
- H** Miozäner Seekuhknochen (FK SI BE 1) aus Grünsanden bei Steendorp, Belgien. Dies ist der einzige Knochen bei dem eine komplette Zerstörung der primären Knochenhistologie durch diagenetische Umkristallisation stattgefunden hat. Die Osteone als strukturbildende Elemente mit Osteozytenlakunen, Canaliculi und selbst Haver'schen Kanälen sind nicht mehr erkennbar. Der Knochen liegt als massiver rekristallisierter Apatit durchsetzt mit diagenetischen Pyritframboiden vor.

Tafel III

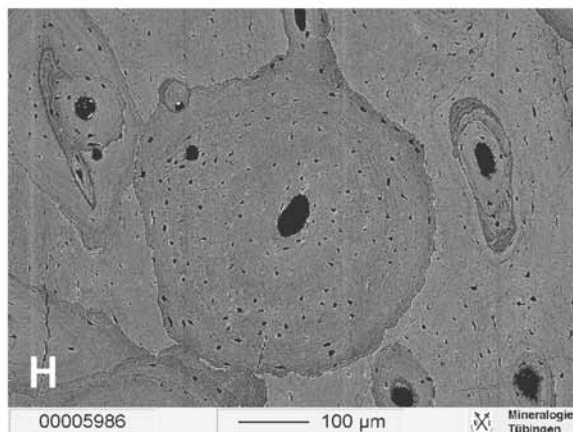
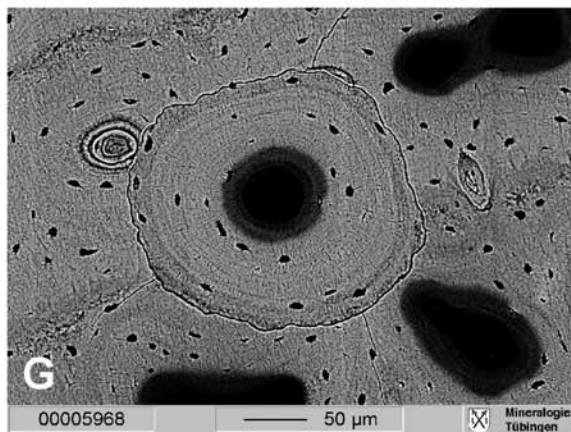
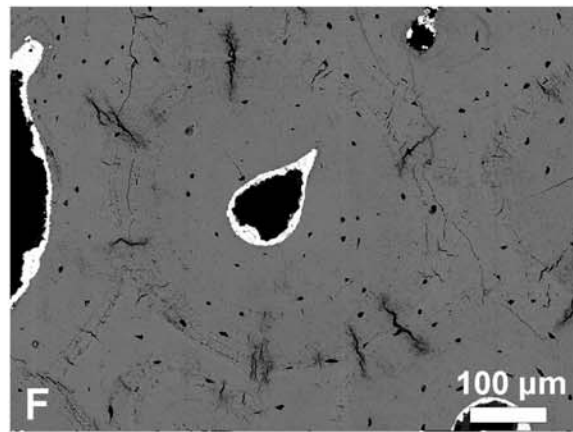
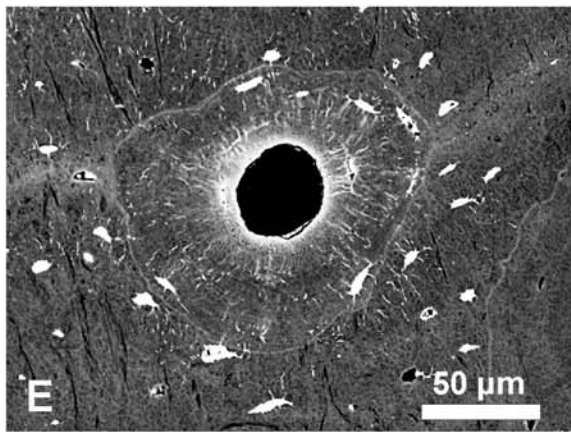
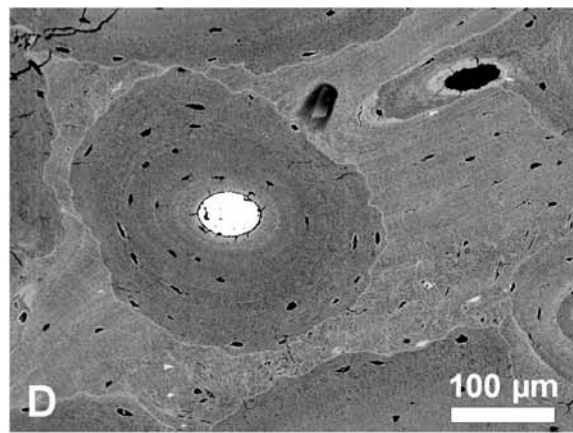
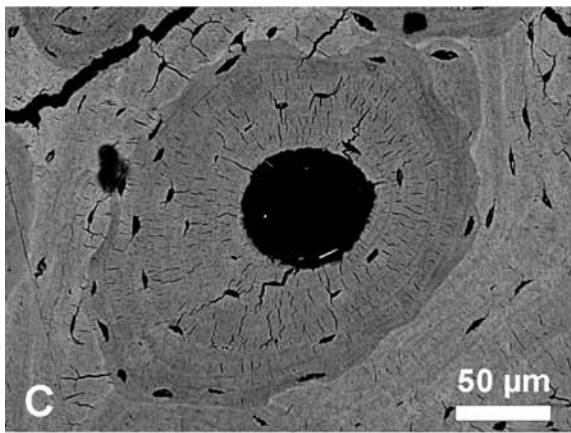
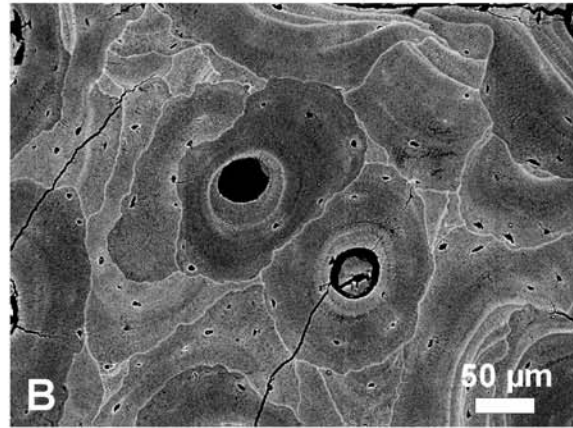
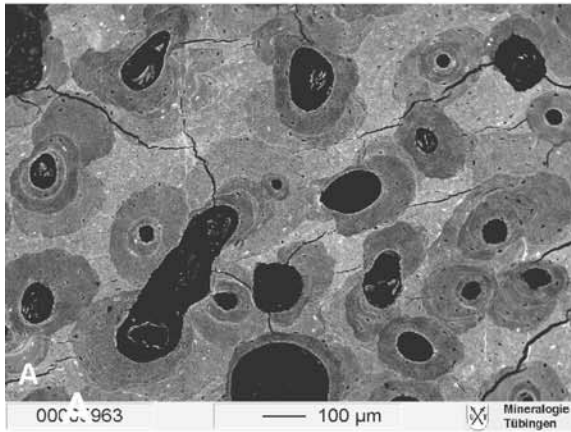


Tafel III

Dünnschliffaufnahmen von Osteonen rezenter und fossiler Wirbeltierknochen und ihren diagenetischen Mineralfüllungen

- A** Subrezente Walrippe (FK WA NS 12). Osteon mit frühdiagenetisch gebildeten Pyritframboiden im Haver'schen Kanal.
- B** Pliozäne Seekuhrippe (FK SI WI 1). Osteon mit vermutlich durch Pyrit diagenetisch ausgefüllten histologischen Feinstrukturen wie Osteozytenlakunen und Canaliculi.
- C** Spätpleistozäner Mammutknochen (FK MA NS 6) aus der Nordsee. Haver'sche Kanäle der Osteone sind mit Pyrit ausgefüllt. Die braunen Kreise sind Analysepunkte der Elektronenstrahl Mikrosonde und weisen einen Durchmesser von 10 µm auf.
- D** Frühpleistozäner Mammutknochen (FK MA NS 10) aus der Nordsee (siehe TAFEL II G). Das Osteon im Bildzentrum zeigt mehrere radiale Risse, welche die höhermineralisierte Kittlinie durchschlagen, die das sekundäre Osteon nach außen begrenzt. Solche Risse treten in fossilen Knochen häufig auf und sind auf das Quellen des Kollagens durch die Wasseraufnahme beim hydrolytischen Abbau zurückzuführen. Dabei kommt es zur Sprengung der diffusionshemmenden Kittlinie und infolgedessen zu einem verstärkten Stoffaustausch mit der Umgebung über die entstandenen Wegsamkeiten der Risse (Pfretzschner, 2000a).
- E** Jurassischer Dinosaurierknochen (FK DI JU 5) aus dem Junggar Becken, China. Die Haver'schen Kanäle sind mit radialstrahlig/faserig ausgebildetem Calcedon gefüllt. Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren. Die Calcedonfüllungen zeigen niedrige graue bis orange Interferenzfarben.
- F** Miozäner Walknochen (FK WA BE 3) aus Grünsanden bei Steendorp, Belgien. Einige Haver'sche Kanäle sind mit grünem Glaukonit gefüllt, der seinerseits kleine Pyritframboide enthält und ein suboxisches Diagenesemilieu anzeigt.
- G** Jurassischer Dinosaurierknochen (FK DI JU 10) aus dem Junggar Becken, China. Der Haver'sche Kanal des Osteons ist mit Calcit ausgefüllt und zeigt eine Calcitwillingslamelle. Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren.
- H** Miozäner Pferdeknochen (FK EQ AG 3) aus Florida. Der Bereich direkt um den Haver'schen Kanal ist durchscheinend im Gegensatz zu Bereichen weiter weg vom Kanal, die nahezu opak sind. Hier ist es entlang der unverfüllten Haver'schen Kanäle, welche Wegsamkeiten für diagenetische Fluide darstellen, zu einer Alteration und Rekristallisation des Knochenapatits gekommen.

Tafel IV



Tafel IV

Rückstreuelektronenbilder von Osteonen rezenter und fossiler Säugetierknochen

A Frischer rezenter Menschenfemur (K HO GÖ 1), ♀, 73 Jahre (siehe TAFEL I A). Der Knochen zeigt ein starkes Remodeling mit vielen sekundären Osteonen. Die unterschiedlichen Grautöne spiegeln das unterschiedliche Elektronenrückstreuverhalten bzw. die mittlere Ordnungszahl Z der verschiedenen Knochenareale wider. Die jüngeren sekundären Osteone zeigen im Vergleich zu der helleren Matrix unterschiedlich dunkle Grautöne. Dies reflektiert ein geringeres Elektronenrückstreuvermögen der jüngeren Knochenbereiche mit einem geringen Mineralgehalt im Vergleich zu den höher mineralisierten älteren Knochenarealen, bei denen sich im Laufe der Ontogenese der Mineralgehalt des Knochengewebes erhöht.

B Subrezente Walrippe (FK WA NS 12) aus der Nordsee. Dieser Knochen zeigt ein intensives Remodeling gekennzeichnet durch sich mehrfach überschneidende sekundäre Osteone. Die höher mineralisierte Kittlinie aus Hydroxylapatit ist als scharfe, helle Begrenzung der sekundären Osteone gut zu erkennen.

C Abgekochter rezenter Pferdeknochen (K EQ 56), Tibia, ♂, 16-17 Jahre (siehe TAFEL I B). Ein primäres Osteon ohne begrenzende Kittlinie mit Osteozytenlakunen und teils erkennbaren Canaliculi.

D Spätpleistozäner Mammuthumerus (FK MA NS 6) aus der Nordsee (siehe TAFEL I F). Der Haver'sche Kanal des Osteons aus der zentralen Kompakta des Knochens ist mit Pyrit ausgefüllt, die Osteozytenlakunen sind unverfüllt.

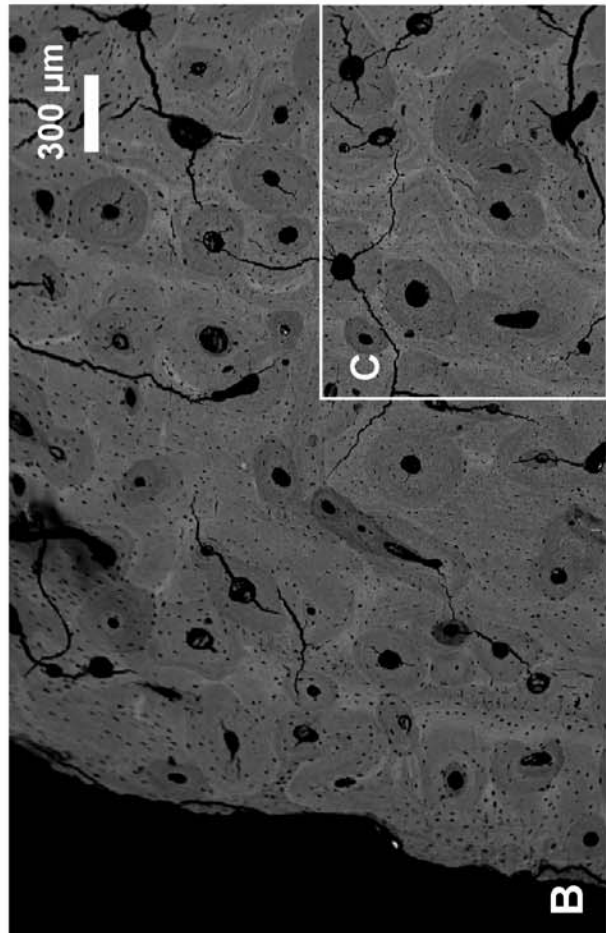
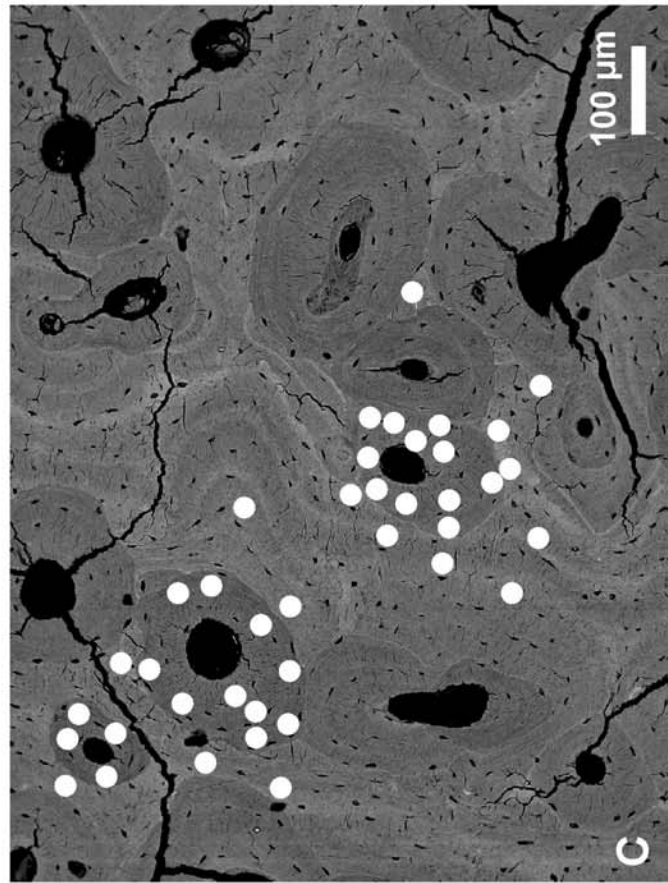
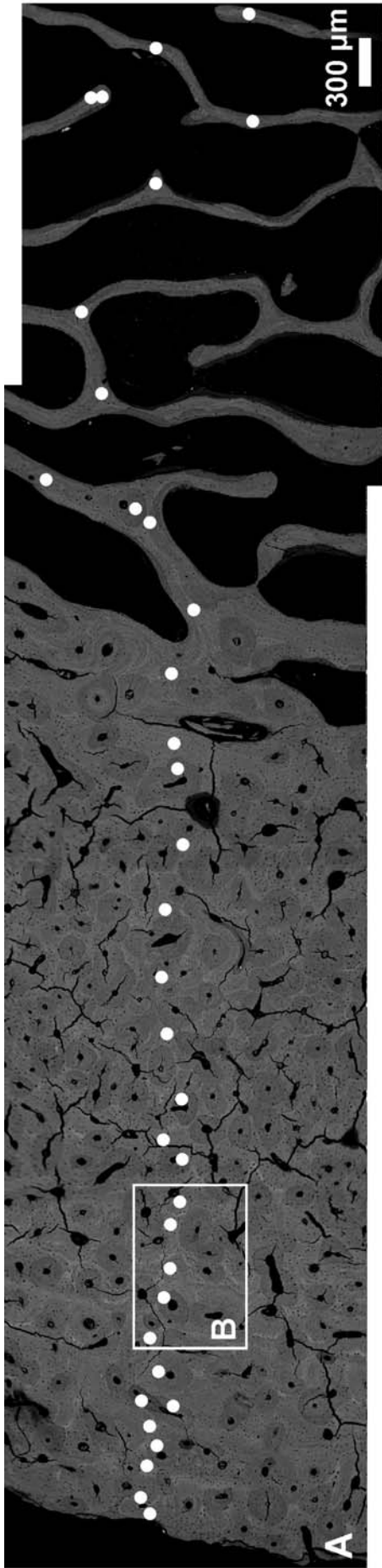
E Spätpleistozäne Pferdetibia (FK EQ NS 5) aus der Nordsee (siehe TAFEL I C). Der Haver'sche Kanal des Osteons ist offen allerdings ist der Randbereich mit Pyrit imprägniert und die Osteozytenlakunen und Canaliculi sind mit Pyrit verfüllt. Dieses Osteon liegt im stark pyrithaltigen Übergangsbereich zur zentralen noch kollagenhaltigen Kompakta, wie er für viele Knochen aus der Nordsee typisch ist (Abb. 57).

F Frühpleistozäner Mammutknochen (FK MA NS 10) aus der Nordsee (siehe TAFEL II G). Sowohl das sekundäre Osteon als auch die umgebende Matrix zeigen das gleiche Elektronenrückstreuverhalten (Grautöne). Das Osteon zeigt eine Vielzahl radialer Risse durch die Kittlinie die Innenwandung des Haver'schen Kanals ist mit Pyrit belegt. Die diagenetisch entstandenen radialen Risse durch die diffusionshemmende Kittlinie beschleunigten die chemische Alteration und Kollagenabfuhr (Pfretzschner, 2000a+c). Infolgedessen ist der Knochen umkristallisiert und der Kollagenanteil abgebaut.

G Miozäner Pferdeknochen (FK EQ AG 3) aus Florida mit sehr gut erhaltener Knochenhistologie. Sekundäres Osteon, entlang dessen Kittlinie sich ein tangential umlaufender Riss ausgebildet hat, von dem drei Risse radial in die Kompakta ausgehen. Die Haver'schen Kanäle sind unverfüllt, allerdings sind die Randbereiche alteriert (dunkelgraue Areale) und zeigen eine geringere Elektronenrückstreuung (siehe auch TAFEL III, H).

H Jurassischer Dinosaurierknochen (FK DI JU 14) aus dem Junggar Becken, China. Trotz diagenetischer Umkristallisation zu Karbonat-Fluorapatit und Alteration der Spurenelementzusammensetzung zeigt der Knochen noch eine sehr gut erhaltene Knochenhistologie bis auf Osteozytenlakunenebene. Durch die diagenetische Umkristallisation, die vermutlich über Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse abgelaufen ist, kann folglich nur zu kleinräumigen Materialtransport im μm Bereich geführt haben, da ansonsten die Knochenhistologie nicht mehr erhalten sein dürfte.

Tafel V



Tafel V

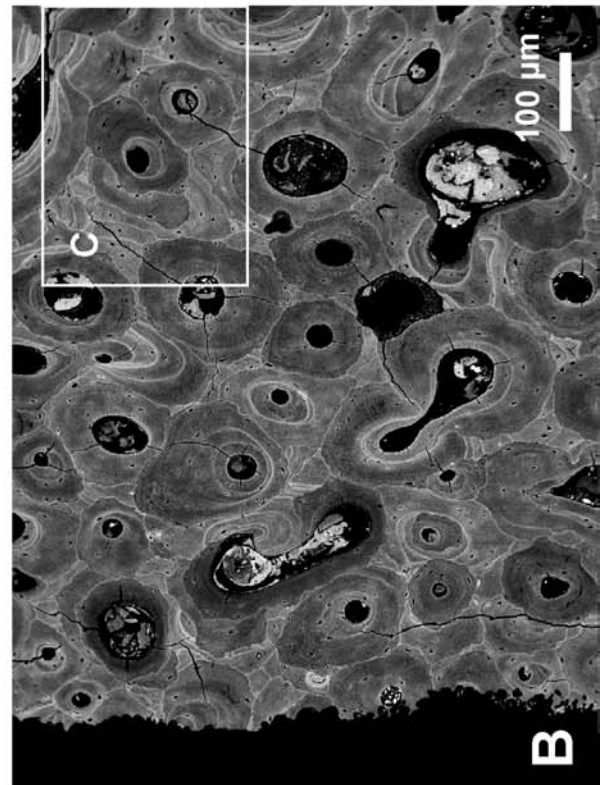
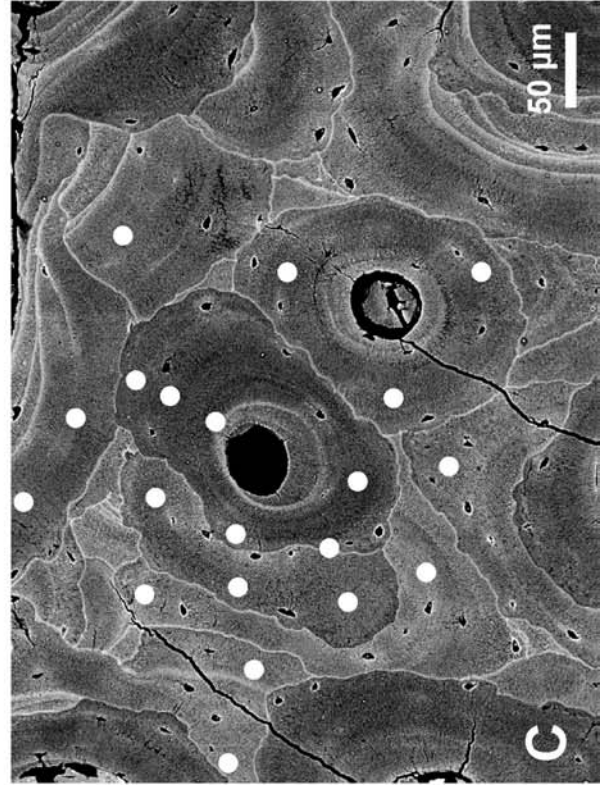
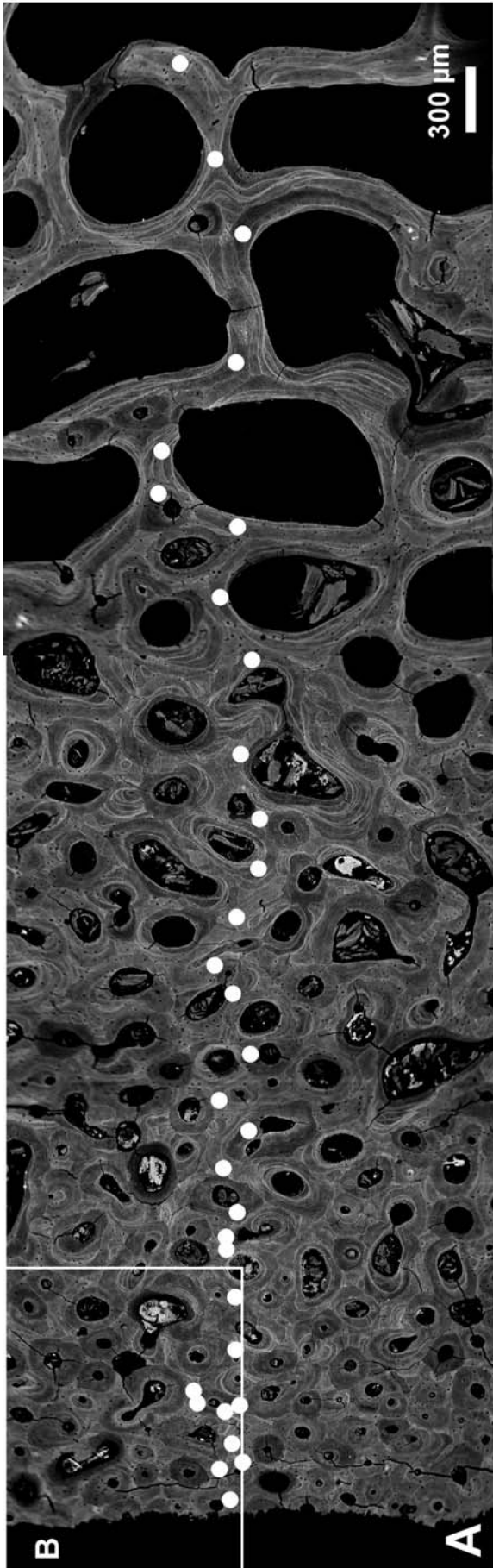
Rückstreuelektronenbilder eines rezenten Pferdeknochens

A Abgekochter rezenter Pferdeknochen (K EQ 56), Tibia, ♂, 16-17 Jahre. Querprofil durch die Kompakta und Spongiosa des Knochens. Die weißen Kreise stellen die Messpunkte der Elektronenstrahlmikrosonde dar, wobei die Symbole größer als die tatsächlichen Messpunkte von 10 µm Durchmesser sind.

B Ausschnitt des Randbereichs der Kompakta des Pferdeknochens. Die Risse sind auf die Probenpräparation zurückzuführen.

C Ausschnitt aus der Kompakta mit mehreren Osteonen. Die weißen Kreise stellen die Analysenpunkte dar, in denen mittels der Elektronenstrahlmikrosonde die Elementverteilung auf Osteonebene bestimmt wurde - zum Vergleich mit der Variationsbreite der Elementkonzentrationen im Knochenprofil.

Tafel VI



Tafel VI

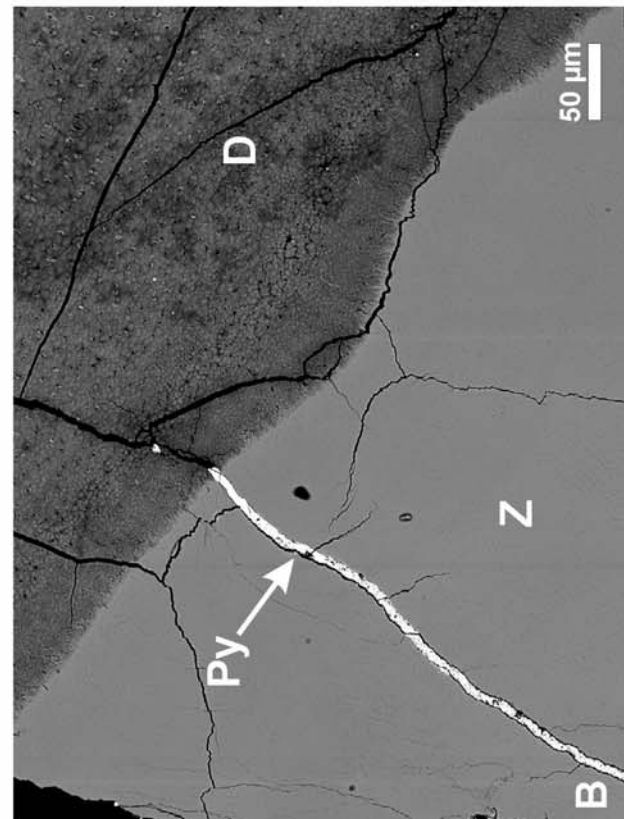
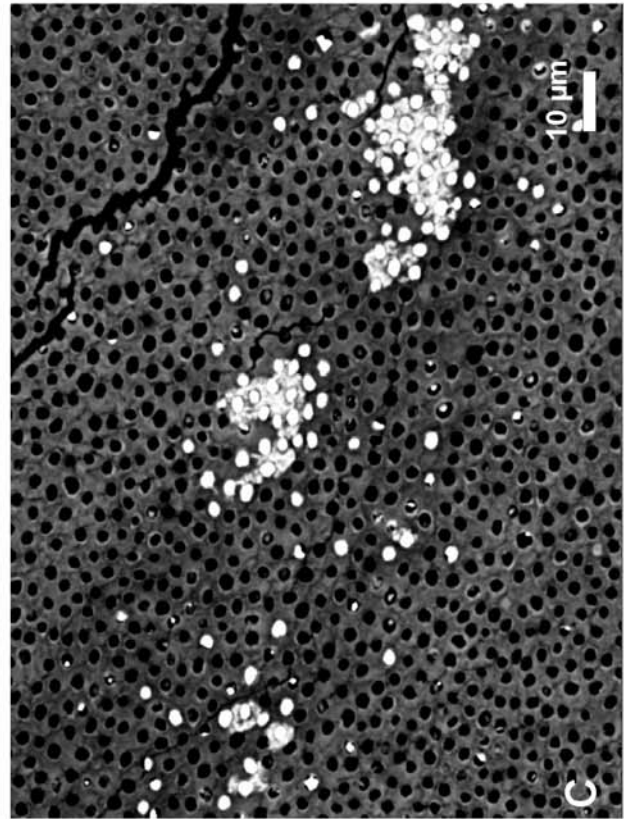
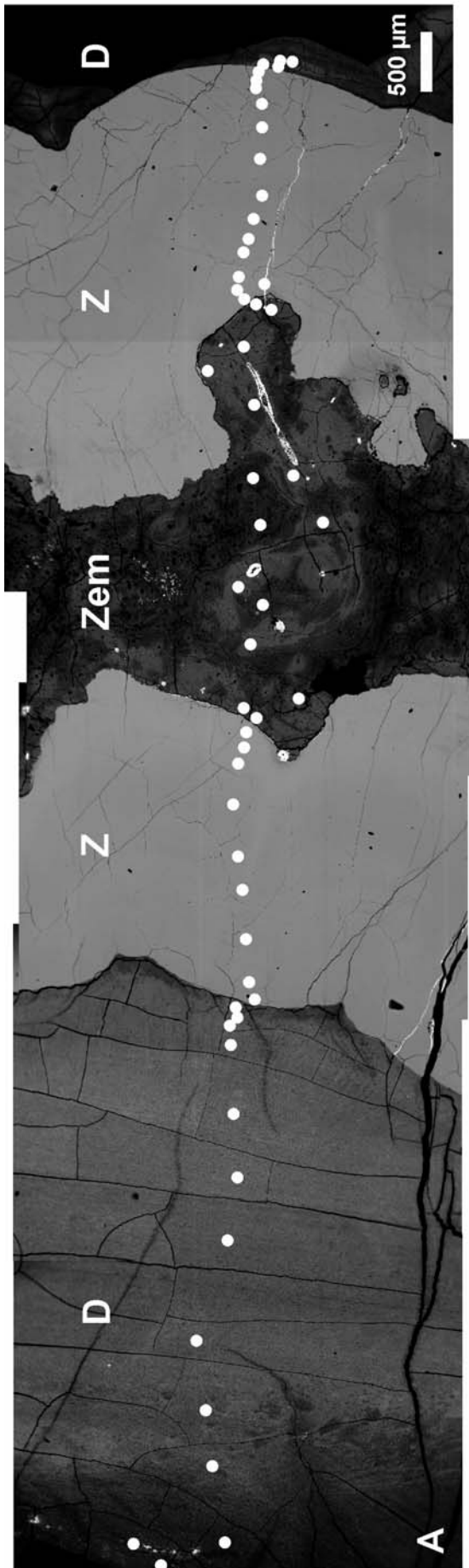
Rückstreuelektronenbilder eines subrezenten Walknochens

A Subrezente Walrippe (FK WA NS 12) aus der Nordsee. Querprofil durch die Kompakta und Spongiosa des Knochens. Die Histologie von Walknochen ist generell spongiöser gebaut als die terrestrischer Säugetiere (Vergleiche Tafel V, A). Die weißen Kreise stellen die Messpunkte der Elektronenstrahlmikrosonde dar, wobei die Symbole größer als die tatsächlichen Messpunkte von 10 µm Durchmesser sind.

B Randbereich der Kompakta des Walknochens. Randlich zeigt sich beginnende bioerosive Aktivität, welche für die zerlappte Struktur des Randes verantwortlich ist. Der Knochen ist als Haver'scher Knochen ausgebildet und ausschließlich aus sekundären Osteonen aufgebaut.

C Ausschnitt aus der Kompakta mit mehreren sich gegenseitig durchschlagenden sekundären Osteonen, die ein intensives Remodeling des Knochens zeigen. Gut erkennbar sind die hell erscheinenden höher mineralisierten Kittlinien und deren gewellter Verlauf, der noch die Ansatzstellen der Osteoklasten zur Knochenresorption erkennen lässt. Die weißen Kreise stellen die Analysepunkte der Elektronenstrahlmikrosonde dar.

Tafel VII



Tafel VII

Rückstreuelektronenbilder von Ausschnitten eines pleistozänen Mammutzahnes

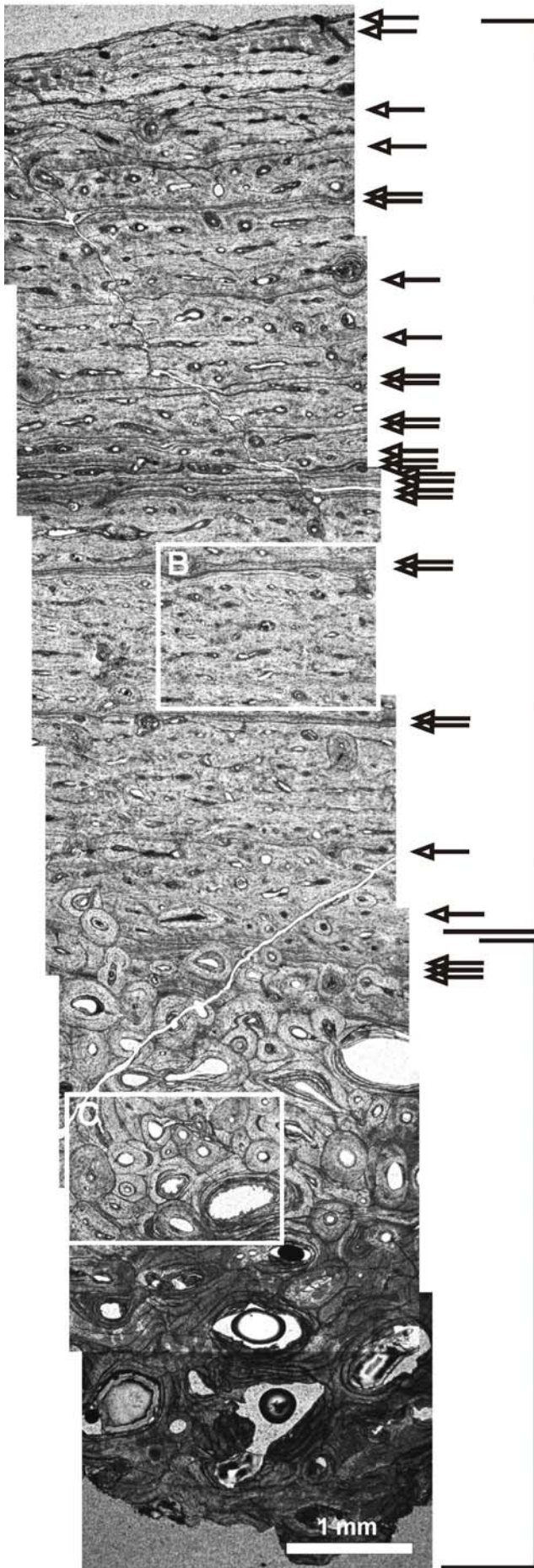
A Spätpleistozäner Mammutzahn (FZ MA RS 2) aus den Rheinschottern. Querprofil durch das Dentin (D), den Zahnschmelz (Z) und den Zement (Zem) zweier angeschnittener Schmelzlamellen eines Mammutmolaren. Der Zahnschmelz besitzt im Gegensatz zum Dentin und Zement ein höheres Elektronenrückstreuvermögen und erscheint damit im Elektronenrückstreubild heller. Dies liegt an dem niedrigen Anteil an organischer Matrix mit niedriger Atomzahl Z und der im Vergleich zu Dentin und Zement geringeren Porosität im Zahnschmelz. Die weißen Kreise stellen die Messpunkte der Elektronenstrahlmikrosonde entlang eines Transsektes über die verschiedenen Zahngewebe dar, wobei die Symbole größer als die tatsächlichen Messpunkte von $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser sind.

B Detailausschnitt der Zahnschmelz(Z)/Dentin(D)-Grenze. Die Grenze verläuft im Gegensatz zu der Enameloid/Dentin-Grenze in Haizähnen (TAFEL X) scharf. Da Zahnschmelz zu ca. 99 % aus Apatit besteht, besitzt er primär kaum Porenraum und durch den Abbau der organischen Matrix von < 1 Gew. % wird auch diagenetisch kaum sekundärer Porenraum generiert. Sekundäre Mineralphasen, wie hier Pyrit (Py), können sich daher nur entlang von diagenetisch gebildeten Rissen im Zahnschmelz einlagern.

C Detailausschnitt des Dentins mit quer angeschnittenen Dentinkanälchen, die teilweise mit einer Mineralphase mit hoher Atomzahl Z (vermutlich Pyrit) gefüllt sind.

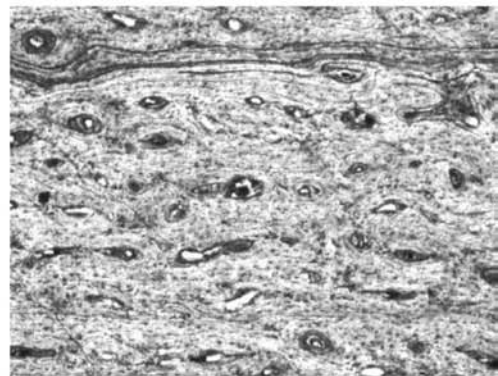
Tafel VIII

A

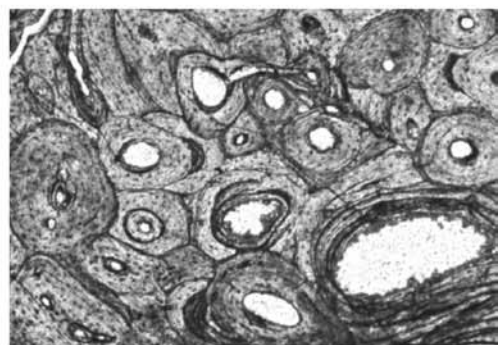


LAG
←

B



C



Tafel VIII

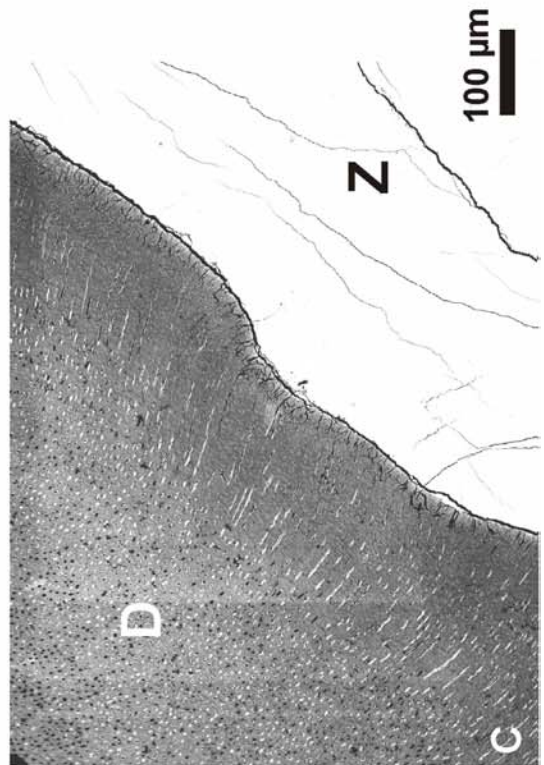
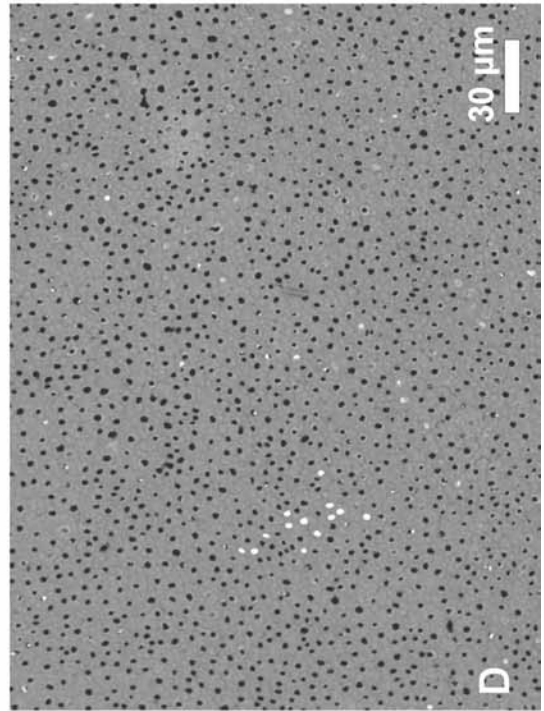
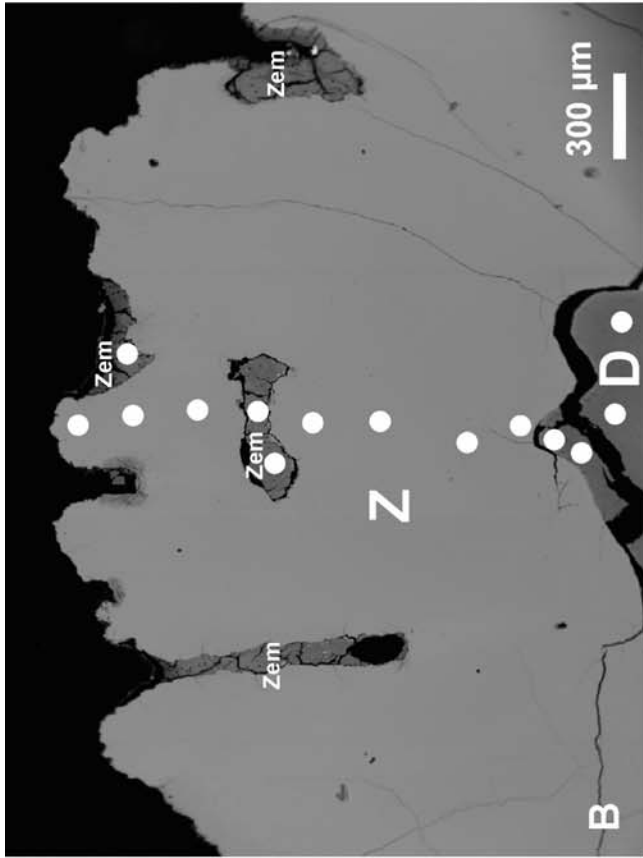
Dünnschliffaufnahme der Histologie eines jurassischen Dinosaurierknochens mit mehreren LAGs (lines of arrested growth)

A Jurassischer Dinosaurierknochen (FK DI JU 14) aus dem Junggar Becken in China. Das Querprofil des akkretionär gewachsenen Knochens zeigt zwei unterschiedliche Histologien: primärer, fibrolamellarer Knochen und Haver'scher Knochen. Der fibrolamellare Knochen (B) mit multiplen LAGs (←) als ontogenetischen Wachstumsmarken bildet die äußeren Zweidrittel des Knochens. Der Haver'sche Knochen (C) aus sekundären Osteonen, der durch komplettes Remodeling aus dem fibrolamellaren Knochen unter Zerstörung der primären Wachstumsstrukturen hervorgegangen ist, bildet das innere Drittel des Knochens hin zur Markhöhle.

B Detailansicht des fibrolamellaren Knochens aus lagig angeordneten primären Osteonen mit einer doppelt ausgebildeten LAG am oberen Bildrand.

C Detailansicht des Haver'schen Knochens mit den durch Kittlinien scharf umgrenzten sekundären Osteonen.

Tafel IX



Tafel IX

Dünnschliff- und Rückstreuelektronenbilder eines pleistozänen Mammutzahnes

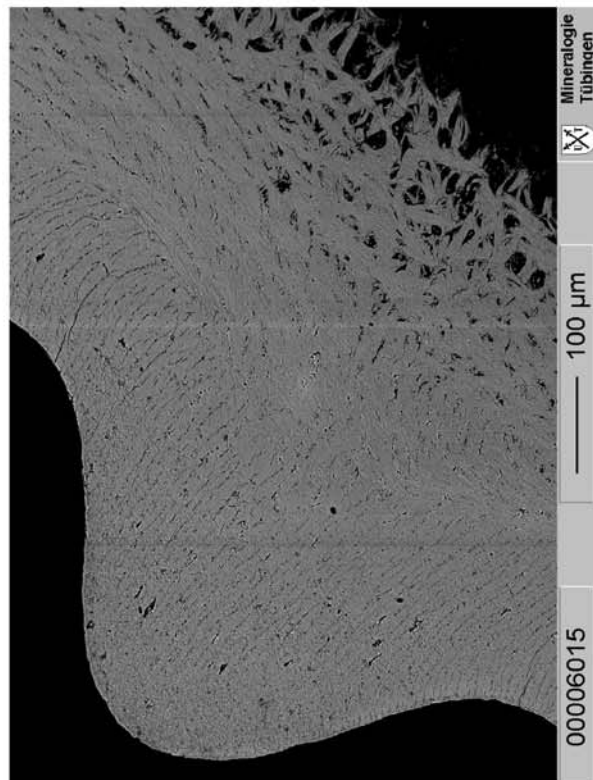
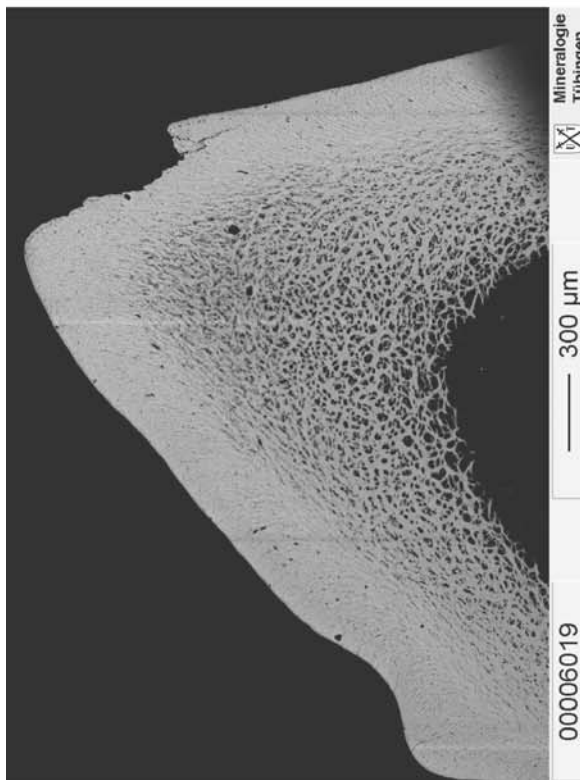
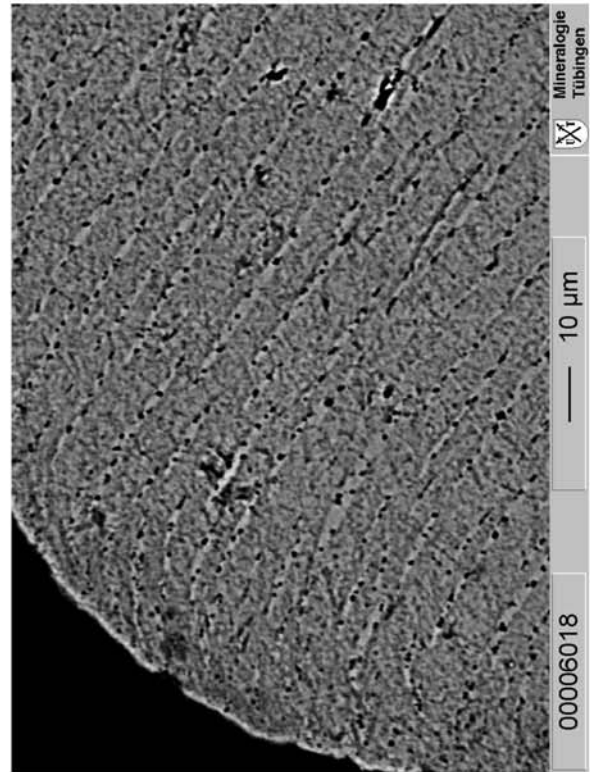
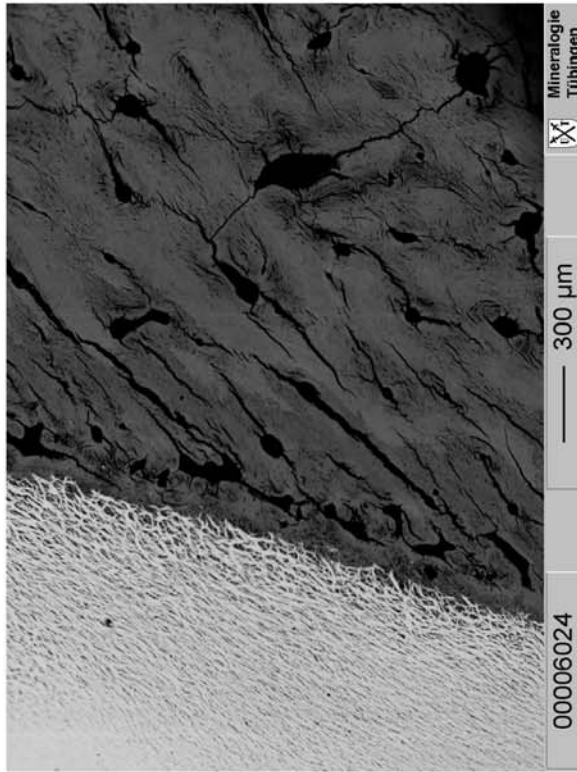
A Dünnschliffbild des Zahnschmelzes eines spätpleistozänen Mammutzahns (FZ MA NS 8) aus der Nordsee. Der Zahnschmelz zeigt randlich eine diagenetische Alteration, die sich in der Auflagerung von schwarz-braun färbenden Eisenmineralien äußert. Diese dringen auch entlang der Zwischenräume zwischen den radial zur Schmelzkante orientierten Schmelzprismen in den Schmelz ein und sind für dessen Verfärbung verantwortlich. Im Randbereich und in Schmelztaschen finden sich noch Reste vom Zahnzement.

B Rückstreuelektronenbild nahezu des gleichen Bildausschnittes wie in A. Trotz der zu beobachtenden Verfärbung des Zahnschmelzes (Z), hat die diagenetische Alteration nur zu einer geringen Veränderung des Elektronenrückstreuverhaltens des Zahnschmelzes in den alterierten Bereichen geführt. Es ist daher nur zu einem geringen Einbau von Elementen mit hoher Ordnungszahl Z in den Zahnschmelz gekommen. Im Randbereich und in Schmelztaschen finden sich Reste von Zahnzement (Zem). Am unteren Bildrand liegt die Zahnschmelz(Z)/Dentin(D)-Grenze.

C Rückstreuelektronenbild aus dem Bereich der Zahnschmelz(Z)/Dentin(D)-Grenze. Diese verläuft scharf und entlang der Grenze hat sich ein dünner Riss ausgebildet, der beide Zahngewebe voneinander trennt. Auch im Zahnschmelz selber haben sich unverfüllte diagenetische Risse ausgebildet. Die Dentinkanälchen zeigen randlich eine diagenetische Alteration, die sich in höheren Elektronenrückstreuraten äußert. Dies ist vermutlich auf den Einbau von Elementen mit höheren Ordnungszahlen zurückzuführen.

D Rückstreuelektronenbild eines Ausschnittes des Dentins. Er zeigt den Querschnitt von Dentinkanälchen, die überwiegend unverfüllt sind. Einige weisen allerdings auch eine Füllung mit einer Mineralphase hohen Elektronenrückstreupotentials auf.

Tafel X



Tafel X

Rückstreuelektronenbilder eines rezenten Haizahnes

A Rezenter Haizahn (Z HAI TO) eines Weißen Haies, Wildfang vor der Küste Südafrikas. Zähne dieses Individuums wurden komplett homogenisiert und als Isotopenstandard für die Phosphatsauerstoffisotopenuntersuchungen genutzt (Vennemann et al., 2001; Kapitel xx). Die Übersichtsaufnahme der Zahnspitze, zeigt eine poröse Struktur der inneren Bereiche des Enameloids (E) und keinen scharfen Übergang zum Dentin (D).

B Detailbild der Grenze Enameloid (E)/Dentin (D). Die Grenze ist anders als bei Zähnen von Säugetieren (TAFEL IX, C) nicht scharf ausgebildet, sondern zeichnet sich durch ein Auffasern des Enameloids aus. Das Enameloid hat, wie der Zahnschmelz von Säugetieren, einen geringen Anteil an organischer Matrix mit niedriger Ordnungszahl und daher ein hohes Elektronenrückstreuvermögen.

C Detailbild eines Zähnchens der Schneidekante des Enameloids (E). Im Bereich der Grenze zum Dentin (D) verlaufen die Enameloidfasern wirrfaserig, regeln sich aber parallelorientiert ein und verlaufen senkrecht zur Zahnaußenkante hin.

D Detailansicht der Enameloidaußenkante. Zwischen den parallel ausgerichteten Enameloidfasern bestehen Hohlräume und Poren, so dass das Enameloid von Haizähnen aufgrund der größeren Porosität gegenüber Zahnschmelz vermutlich anfälliger gegenüber diagenetischer Alteration ist.

Tab. I. 1: Knochen und Zähne rezenter Säugetiere

Proben-Nr.	Tierart	Spezies	Skelett-element	Sex	Individual-alter	Herkunfts- Fundort	Todesjahr, Fundumstände	Sammlung	Inventar-Nr.
K BO TUE 44	Hausrind	Bos	Tibia	n.b.	n.b.	Schlachthof Tübingen	1991	FSST	BO TUE 44
K DE 2	Großer Tümmler	<i>Tursiops truncatus</i>	Wirbel	n.b.	n.b.	Arabisches Meer, Oman	1983, Strandfund an der Küste, Mangrovenbereich	SIAT	DE-2
K EL ST 1	Elephant	<i>Elephas maximus</i>	Rippe	weiblich	ca. 40 Jahre	Zoo Wilhelma, Stuttgart	1972, 6 Molar noch nicht in Nutzung, M 5 in Funktion	SSMNS	39835
K EL ST 2	Elephant	<i>Loxodonta africana</i>	Schädel	weiblich	24-27 Jahre	Zoo Wilhelma, Stuttgart	Wildfang, ca. 20 Jahre in der Wilhelma gelebt, Schädel abgekocht	SSMNS	40542
Z EL ST 3	Elephant	<i>Loxodonta africana</i>	Zahn, M 3	n.b.	n.b.	Zoo Wilhelma, Stuttgart	1925 in Liberia vom deutschem Botschafter erworben	SSMNS	40535
Z EL ST 4	Elephant	<i>Elephas maximus</i>	Zahn, M 3	n.b.	n.b.	Zoo Wilhelma, Stuttgart	1856, Ostindien	SSMNS	40535
K EQ SI 55	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Tibia	weiblich	1 Jahr	Balingen, Schwäbische Alb	1999, Pferdeschlachter in Balingen, in Seifenlauge abgekocht	SIAT	
K EQ SI 50	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Tibia	männlich	16-17 Jahre	Balingen, Schwäbische Alb	1999, Pferdeschlachter in Balingen, in Seifenlauge abgekocht	SIAT	
Z EQ SI 50	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Zahn, M 3	männlich	16-17 Jahre	Balingen, Schwäbische Alb	1999, Pferdeschlachter in Balingen, in Seifenlauge abgekocht	SIAT	
K EQ SI 51	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Unterkiefer	n.b.	adult	Aldanmündung, Sibirien	1984, Dorf Arilakh	SIAT	
K EQ SI 51	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Zahn, M 3	n.b.	adult	Aldanmündung, Sibirien	1984, Dorf Arilakh	SIAT	
K EQ ST 1	Zebra	<i>Zebra grevy</i>	Zahn, M 3	n.b.	adult	Srednekolymsk, mittlere Kolyma, Sibirien	1984	SIAT	N 34
K EQ ST 2	Przewalskipferd	<i>Eq. caball. f. Przewalski</i>	Fazies Vertebrae	männlich	juvenil	Srednekolymsk, mittlere Kolyma, Sibirien	1984	SIAT	N 34
K EQ ST 3	Zebroid	<i>Zebroid</i>	Schulterblatt	weiblich	3 Jahre	Zoo Wilhelma, Stuttgart	22.5.1962, Fazies Vertebrae	SSMNS	45422
K EQ ST 4	Zebroid	<i>Zebroid</i>	Rippe	männlich	10 Jahre	Zoo Wilhelma, Stuttgart	25.6.1994, 25.6.1991 geb. im Zoo Wilhelma Stuttgart	SSMNS	7348
K EQ ST 5	Zebroid	<i>Equus quegga boehmi</i>	Rippe	weiblich	73 Jahre	Zoo Wilhelma, Stuttgart	14.3.1966,	SSMNS	6908
K HO GÖ 1	Mensch	<i>Homo sapiens sapiens</i>	Femur	weiblich	??	Zoo Wilhelma, Stuttgart	16.8.1963, geb. um 1963 Arusha-Zirkus Krone, gest. Zoo Wilhelma	SSMNS	31176
K HO GÖ 2	Mensch	<i>Homo sapiens sapiens</i>	Femur	weiblich	??	Zoo Wilhelma, Stuttgart	16.8.1963, geb. um 1963 Arusha-Zirkus Krone, gest. Zoo Wilhelma	SSMNS	31176
Z HO Tü 1	Mensch	<i>Homo sapiens sapiens</i>	Zahn, M 3	weiblich	81 Jahre	Göttingen	??	FSST	
K OD BBH 403	Reh	<i>Capreolus capreolus</i>	Tibia	n.b.	n.b.	Tübingen, Zahnarztpraxis Zerres	1989, in H2O2 geagert	FSST	
K OD BTG 411	Reh	<i>Capreolus capreolus</i>	Tibia	weiblich	n.b.	Bebenhausen, Schonbuch	1984, Herbst, Wildgehege bei Böttingen auf der Schwäbischen Alb	SIAT	
K OD BTG 424	Reh	<i>Capreolus capreolus</i>	Tibia	weiblich	n.b.	Böttingen, Schwäbische Alb	21.9.1991, Wildgehege bei Böttingen auf der Schwäbischen Alb	SIAT	
K RA GRO 1	Renier	<i>Rangifer tarandus</i>	Tibia	n.b.	n.b.	Böttingen, Schwäbische Alb	20.5.1991, Wildgehege bei Böttingen auf der Schwäbischen Alb	SIAT	
K RA SI 52	Renier	<i>Rangifer tarandus</i>	Mandibel	n.b.	n.b.	Gronland, Südwesten	2001, Jagdreste im Kartiergebiet von Michael Marks	FSST	
K SCH IS	Schaf	<i>Ovis ovis</i>	Tibia	n.b.	n.b.	Samoylov Island, Lena-Delta, Sibirien	2001, rezenter Kadaverfund, einige Tage alt, abgekocht in Seifenlauge	FSST	
K SI 1	Seekuh	<i>Dugong dugong</i>	Rippe	n.b.	n.b.	Hof Hrafnabjörg, Island, Osten	2001, geschlachtet und abgekocht.	SIAT	SI 2
K SI 10	Seekuh	<i>Trichechus manatus</i>	Rippe	männlich	juvenil	Arabisches Meer, Oman	1993, Strandfund, Kadaver zum Abfleischen eingebuddelt	SIPGTM	Pal M Tr-ma 1
K SI 11	Seekuh	<i>Trichechus manatus</i>	Rippe	weiblich	adult	Tiergarten Nürnberg	5.4.1985, 51,15 kg Körpergewicht, geb. 10.1984 im Tiergarten NBG	SIPGTM	Pal M Du-du 1
K SI 12	Seekuh	<i>Trichechus manatus</i>	Schädel	weiblich	adult	Rotes Meer, Hurgada, Ägypten	subrezent, vermutlich Strandfund	SIPGTM	Pal M Du-du 2
K SI 2	Seekuh	<i>Trichechus manatus</i>	Rippe	n.b.	n.b.	Vereinigte Arabische Emirate Surinam	1993, Februar, vermutlich Strandfund	SSMNS	18003
K SI 3	Seekuh	<i>Trichechus manatus</i>	Rippe	weiblich	adult	Marowiniß, Surinam	1884, aus Surinam, vermutlich ebenfalls aus dem Marowiniß	SSMNS	1125
K SI 4	Seekuh	<i>Trichechus manatus</i>	Rippe	männlich	adult	Marowiniß, Surinam	1865, aus Surinam, Marowiniß	SSMNS	439
K SI 5	Seekuh	<i>Dugong dugong</i>	Rippe	weiblich	adult	Rotes Meer, Kosseir	1869 Kosseir, Rotes Meer	SSMNS	1288
K SI 6	Seekuh	<i>Dugong dugong</i>	Unterkiefer	n.b.	adult	Rotes Meer, Nord-Sudan	1982, Strandfund 30 km S von Suakin	SSMNS	36892
K SI 7	Seekuh	<i>Dugong dugong</i>	Unterkiefer	n.b.	adult	Rotes Meer, Nord-Sudan	1983, Strandfund 30 km S von Suakin	SSMNS	37622
K SI 8	Seekuh	<i>Dugong dugong</i>	Rippe	weiblich	juvenil	Rotes Meer, Kosseir	1869, Strandfund nahe Kosseir	SSMNS	18005
K SI 9	Seekuh	<i>Trichechus manatus</i>	Rippe	weiblich	adult	Tiergarten Nürnberg	15.7.2001, Wildfang aus British Guyana, seit 15.5.1979 im Tiergarten NBG	SIPGTM	keine
K WANS 1	Pottwal	<i>Physeter catodon</i>	Wirbel	männlich	ca. 20 Jahre	Nordsee, Eiderstedt	1998, gestrandet, entfleischt und Monate in Seifenlauge ausgekocht	SIZG	keine

Tab. I. 2: Menschenknochen und -zähne aus dem alemannischen Gräberfeld bei Kirchheim am Ries (KI)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	histologische Erhaltung*	Alter	Fundort	Grabnr.#	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK HO KI 1	Mensch	<i>Homo sapiens</i>	Femur, re.	schlecht	400 bis 500 A.D.	Kirchheim am Ries, Schwäbische Alb	174	Boden auf Malmkalk	LABW	FDN 6184
FK HO KI 2	Mensch	<i>dito</i>	Femur, li.	mittel	dito	dito	433	dito	LABW	FDN 5839
FK HO KI 3	Mensch	<i>dito</i>	Femur, li.	mittel	dito	dito	261	dito	LABW	FDN 6204
FK HO KI 4	Mensch	<i>dito</i>	Tibia, li.	gut	dito	dito	62	dito	LABW	FDN 6213
FK HO KI 5	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	gut	dito	dito	59	dito	LABW	FDN 5888
FK HO KI 6	Mensch	<i>dito</i>	Femur, li.	schlecht	dito	dito	362	dito	LABW	FDN 6198
FK HO KI 7	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	mittel	dito	dito	435	dito	LABW	FDN 5865
FK HO KI 8	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	schlecht	dito	dito	185	dito	LABW	FDN 6210
FK HO KI 9	Mensch	<i>dito</i>	Femur, li.	mittel	dito	dito	155	dito	LABW	FDN 6159
FK HO KI 10	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	schlecht	dito	dito	320	dito	LABW	FDN 6206
FK HO KI 11	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	schlecht	dito	dito	352	dito	LABW	FDN 6158
FK HO KI 12	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	schlecht/mittel	dito	dito	433	dito	LABW	FDN 6177
FK HO KI 13	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	mittel	dito	dito	265	dito	LABW	FDN 6185
FK HO KI 14	Mensch	<i>dito</i>	Femur, re.	mittel	dito	dito	336	dito	LABW	FDN 6257
FK HO KI 15	Mensch	<i>dito</i>	Femur, li.	schlecht	dito	dito	321	dito	LABW	FDN 6246
FK HO KI 16	Mensch	<i>dito</i>	Femur, li.	schlecht	dito	dito	319	dito	LABW	FDN 6232
FZ HO KI 17	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M1, o. li.	n.B.	dito	dito	3	dito	LABW	FDN 6513
FZ HO KI 18	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M1, o. re.	n.B.	dito	dito	51	dito	LABW	FDN 6281
FZ HO KI 19	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M3, u. li.	n.B.	dito	dito	76	dito	LABW	FDN 2628
FZ HO KI 20	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M, o.	n.B.	dito	dito		dito	LABW	FDN 6172
FZ HO KI 21	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M, o. li.	n.B.	dito	dito	133/134	dito	LABW	FDN 6514
FZ HO KI 22	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M, o. li.	n.B.	dito	dito		dito	LABW	FDN 6520
FZ HO KI 23	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, I1, o. li.	n.B.	dito	dito		dito	LABW	FDN 6527
FZ HO KI 24	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M, o. re.	n.B.	dito	dito	358a	dito	LABW	FDN 6248
FZ HO KI 25	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M, o. li.	n.B.	dito	dito		dito	LABW	FDN 6439
FZ HO KI 26	Mensch	<i>dito</i>	Zahn, M2, u. re.	n.B.	dito	dito	412	dito	LABW	FDN 6440

* histologische Ansprache aus Fabig (2002)

Grabnummern nach Neuffer-Müller (1983).

Tab. I. 3 Spätpleistozäne Großsäugerknochen und -zähne aus den La Brea Tar Pits (LB)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK CAR LB 1	Hund	<i>Canis dirus</i>	Tibia	Spät Pleistozän RanchoLabrean [40.000 -10.000 BP]	Rancho La Brea Tarpits, Los Angeles	Asphaltit	NHMLAC	LACMHC 91972
FK MA LB 1	Mastodon	<i>Mammot</i>	Radius	dito	dito	Asphaltit	NHMLAC	LACMHC 86892
FK EQ LB 1	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Tibia	dito	dito	Asphaltit	NHMLAC	LACMHC 104468
FD BI LB 1	Rind	<i>Bison sp.</i>	Zahn	dito	dito	Asphaltit	NHMLAC	LACMHC 6634
FK BI LB 1	Rind	<i>Bison sp.</i>	Maxillare	dito	dito	Asphaltit	NHMLAC	LACMHC 6634
FK BI LB 2	Rind	<i>Bison sp.</i>	Rippe	dito	dito	Asphaltit	NHMLAC	LACMRLP R56808
FZ BI LB 1	Rind	<i>Bison sp.</i>	Zahn	dito	dito	Asphaltit	NHMLAC	LACMHC 6634
FK SCH LB 1	Schildkröte	<i>Clemmys marmorata</i>	Pleuralplatte	dito	dito	Asphaltit	NHMLAC	LACMHC 126918

Tab. I. 4: Spätpleistozäne Höhlenbärenknochen aus der Ochsenhalt Höhle (OH) und der Ramesch Höhle (RA)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar Nr.
FK UR OH 1	Höhlenbär	<i>Ursus spelaeus</i>	indet. Knochen	mittleres Würm 35 bis 40.000 BP	Ochsenhalt Höhle (OH) Österreich	Höhlenbärenlehm	IPW	OH Probegr. 2
FK UR OH 2	dito	dito	dito	dito	dito	dito	IPW	OH Probegr. 2
FK UR OH 3	dito	dito	dito	dito	dito	dito	IPW	OH Probegr. 2
FK UR OH 4	dito	dito	dito	dito	dito	dito	IPW	OH Probegr. 2
FK UR OH 5	dito	dito	Phalange	dito	dito	dito	IPW	OH 40
FK UR OH 6	dito	dito	Phalange	dito	dito	dito	IPW	OH 40
FK UR OH 7	dito	dito	Phalange	dito	dito	dito	IPW	OH 40
FK UR OH 8	dito	dito	Wirbel	dito	dito	dito	IPW	OH 34
FK UR OH 9	dito	dito	Phalange	dito	dito	dito	IPW	OH 34
FK UR OH 10	dito	dito	indet. Knochen	dito	dito	dito	IPW	OH 34
FK UR OH 11	dito	dito	dito	dito	dito	dito	IPW	OH 54
FK UR RA 1	Höhlenbär	<i>Ursus spelaeus</i>	dito	ca. 60.000 BP	Ramesch Höhle (RA) Österreich	Höhlenbärenlehm	IPW	RK 328
FK UR RA 2	dito	dito	dito	ca. 60.000 BP	dito	dito	IPW	RK 328
FK UR RA 3	dito	dito	dito	31.000 - 60.000 BP	dito	dito	IPW	RK 349
FK UR RA 4	dito	dito	dito	31.000 - 60.000 BP	dito	dito	IPW	RK 349
FK UR RA 5	dito	dito	dito	ca. 31.000 BP	dito	dito	IPW	RK 375
FK UR RA 6	dito	dito	dito	ca. 31.000 BP	dito	dito	IPW	RK 375
FK UR RA 7	dito	dito	dito	ca. 31.000 BP	dito	dito	IPW	RK 375

Tab. I. 5: Spätpleistozäne und Holozäne Großsäugerknochen und -zähne aus Sibirien (SI)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	¹⁴ C Alter	Fundort #	Lokation +	Sammlung	Inventar-Nr.
FK BI SI 9	Bison	<i>Bison priscus</i>	Wirbel	34.360 ± 400 BP	Lyakhovskiy Insel	a	PIM	BL-O 193-1
FK BI SI 20	Bison	<i>Bison priscus</i>	Radius	38.200 ± 700 BP	dito	c	PIM	BL-O 520
FK BI SI 42	Bison	<i>Bison priscus</i>	Humerus	> 43.000 BP	dito	e	PIM	BL-O 490
FK BI SI 45	Bison	<i>Bison priscus</i>	Wirbel	38.000±1.100	dito	a	PIM	BL-O 725
FK EQ SI 6	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Pelvis	41.000 ± 1600 BP	dito	b	PIM	BL-O 17
FK EQ SI 8	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Pelvis	20.100 ± 170 BP	dito	d	PIM	BL-O 128
FK EQ SI 11	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Tibia	42.700 ± 1.100 BP	dito	b	PIM	BL-O 223
FK EQ SI 13	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Pelvis	34.800 ± 1.000 BP	dito	b	PIM	BL-O 244
FK EQ SI 19	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Tibia	26.500 ± 600 BP	dito	e	PIM	BL-O 485
FK EQ SI 23	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Femur	35.100 ± 1.200 BP	dito	c	PIM	BL-O 726
FK EQ SI 27	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Pelvis	2.200 ± 50 BP	dito	c	PIM	BL-O 279
FK EQ SI 30	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Tibia	16.800 ± 70 BP	dito	c	PIM	BL-O 250
FK EQ SI 34	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Femur	28.800 ± 1.100 BP	dito	e	PIM	BL-O 268
FK EQ SI 35	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Tibia	37.200 ± 800 BP	dito	c	PIM	BL-O 847
FK EQ SI 37	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Humerus	> 42.000 BP	dito	b	PIM	BL-O 727
FK EQ SI 39	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Humerus	> 43.000 BP	dito	c	PIM	BL-O 11
FK EQ SI 40	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Radius	> 44.000 BP	dito	d	PIM	BL-O 728
FZ EQ SI 53	Pferd	<i>Equus sp.</i>	M3	Pleistozän/Holozän?	dito	c	PIM	BL-O-301
FZ EQ SI 54	Pferd	<i>Equus sp.</i>	M3	Pleistozän/Holozän?	dito	g	PIM	BL-O-958
FK MA SI 1	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Femur	Spätpleistozän	dito	e	PIM	BL-O-252
FK MA SI 2	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Humerus	Spätpleistozän	dito	d	PIM	BL-O-257
FK MA SI 3	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Femur	> 47.000 BP	dito	b	PIM	BL-O-309
FZ MA SI 4	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Stoßzahn	Spätpleistozän	dito	e	PIM	BL-O-311L
FK MA SI 5	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Wirbel	37.800 ± 900 BP	dito	b	PIM	BL-O 13
FK MA SI 7	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Ulna	28.000 ± 180 BP	dito	e	PIM	BL-O 28
FK MA SI 10	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Pelvis	25.900 ± 600 BP	dito	c	PIM	BL-O 208
FZ MA SI 12	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Stoßzahn	> 51.000 BP	dito	b	PIM	BL-O 240
FK MA SI 14	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Femur	39.600 ± 1.000 BP	dito	d	PIM	BL-O 259
FK MA SI 16	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Scapula	43.600 ± 1.000 BP	dito	c	PIM	BL-O 308
FZ MA SI 18	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Stoßzahn	48.000 ± 2.000 BP	dito	c	PIM	BL-O 443
FK MA SI 21	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Humerus	40.200 ± 900 BP	dito	a	PIM	BL-O 585
FK MA SI 26	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Humerus	32.500 ± 500BP	dito	f	PIM	BL-O 585
FK MA SI 28	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Ulna	12.030 ± 60 BP	dito	e	PIM	BL-O 128
FZ MA SI 29	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Stoßzahn	12.500 ± 50 BP	dito	b	PIM	BL-O 219
FK MA SI 32	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Pelvis	22.100 ± 1.000 BP	dito	e	PIM	BL-O 508
FK MA SI 38	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Pelvis	> 44.000 BP	dito	c	PIM	BL-O 310
FK MA SI 41	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Tibia	> 42.000 BP	dito	e	PIM	BL-O 260
FK MA SI 43	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Tibia	> 47.700 BP	dito	e	PIM	BL-O 503
FZ MA SI 44	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Stoßzahn	> 50.000 BP	dito	a	PIM	BL-O 1
FZ MA SI 58	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Stoßzahn	Spätpleistozän	dito	e	PIM	BL-O- 838
FK OBO SI 15	Moschusochse	<i>Ovibos sp.</i>	Humerus	33.700 ± 1.400 BP	dito	c	PIM	BL-O 283
FK OBO SI 22	Moschusochse	<i>Ovibos sp.</i>	Wirbel	38.200 ± 900 BP	dito	e	PIM	BL-O 644
FK OBO SI 24	Moschusochse	<i>Ovibos sp.</i>	Wirbel	36.500 ± 1.200 BP	dito	c	PIM	BL-O 737
FK OBO SI 33	Moschusochse	<i>Ovibos sp.</i>	Wirbel	26.000 ± 1.000 BP	dito	c	PIM	BL-O 55
FK OBO SI 36	Moschusochse	<i>Ovibos sp.</i>	Wirbel	39.700 ± 1.100 BP	dito	e	PIM	BL-O 496
FK RH SI 17	Wollnashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Astrogalus	28.700 ± 800 BP	dito	d	PIM	BL-O 376
FK RH SI 25	Wollnashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Radius, Frag.	33.300 ± 1.200 BP	dito	e	PIM	BL-O 814
FK RH SI 31	Wollnashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Pelvis	19.940 ± 320 BP	dito	e	PIM	BL-O 850
FZ EQ SI 46	Pferd	<i>Equus (plesippus) sp.</i>	M3	Holozän	Fluß Alazeya, Tumus Yar		DPMGIS	N 5000
FK EQ SI 47	Pferd	<i>Equus (plesippus) sp.</i>	Unterkiefer	Holozän	Fluß Chukog, ya, Yakutien		DPMGIS	N 3371
FK EQ SI 48	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Femur	Holozän	Fluß Vilyuy, Sibirien		DPMGIS	N 955
FK EQ SI 49	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Femur	Holozän	Fluß Jana, Sibirien		DPMGIS	N 362

¹⁴C-Alter BP unkalibriert, unpublizierte Daten von Kuznetsova, konventionell datiert an

Kollagenseparaten am Geologischen Institut von Moskau.

+ Kenzeichnung der Fundlokationen der fossilen Skelettreste nach Kuznetsova & Kuzmina (2000): a = *in situ*; b = Knochenfelder im Thermokarst; c = Knochen im Hangsediment; d = holozäner Strand (jüngere Sedimente); e = holozäner Strand (ältere Olyor Sedimente); f = Flusssediment, aufgearbeitete Knochen; g = Lagerplatz, verstreut

Tab. I. 6: Spätpleistozäne Großsäugerknochen und –zähne aus den Rheinschottern (RS)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK EQ RS 5	Pferd/Maultier	<i>Equus sp.</i>	Metatarsal	784 - 994 A.D.	Frankenthal ehem. Rheinfließbett	Auesediment	SIGM	keine
FZ EQ RS 5	Pferd/Maultier	<i>Equus sp.</i>	Zahn, P2 ev. P3	dito	dito	dito	SIGM	keine
FK MA RS 3	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Femur	Pleistozän	Rheinschotter, Kiesgrube Büttel	Rheinschotter	FSPfr	FK MF R
FK RH RS 1	Nashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	indet.	dito	dito	dito	FSPfr	FK CE 21 C
FK EQ RS 1	Pferd	<i>Equus metatarsus</i>	Tibia	dito	dito	dito	FSPfr	FK EQ 9 A
FK EQ RS 3	Pferd	<i>Equus metatarsus</i>	Tibia	dito	dito	dito	FSPfr	FK EQ 11
FK EQ RS 4	Pferd	<i>Equus metatarsus</i>	Metatarsal	dito	dito	dito	FSPfr	FK EMT R
FK BI RS 2	Bison	<i>Bison sp.</i>	Metatarsal	dito	dito	dito	FSPfr	FK BMT R
FK CE RS 1	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Metacarpal	dito	dito	dito	FSPfr	FK MEG R
FK CE RS 2	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Mandible	dito	unbekannt	dito	LMNPS	FK CE 13
FK CE RS 4	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Cranium	dito	dito	dito	LMNPS	FK CE 15
FG CE RS 4	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Geweih	dito	dito	dito	LMNPS	FK CE 15 A
FK CE RS 5	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	indet.	dito	dito	dito	LMNPS	FK CE 14
FZ CE RS 2	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Zahn	dito	dito	dito	LMNPS	FK CE 13
FZ MA RS 4	Waldelephant	<i>Palaeoloxodon antiquus</i>	Zahn	dito	dito	dito	LMNPS	FZ CE 20
FK CE RS 3	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Metatarsus	dito	dito	dito	LMNPS	FK CE 14
FK EQ RS 2	Pferd	<i>Equus metatarsus</i>	Tibia	dito	dito	dito	LMNPS	FK EQ 10
FZ BI RS 3	Bison	<i>Bison sp.</i>	Zahn, Molar	dito	dito	dito	LMNPS	keine
FK MA RS 1	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Femur, Frag.	dito	dito	dito	LMNPS	FK MA 7
FZ MA RS 2	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Zahn, Molar	dito	dito	dito	LMNPS	FZ MA 8
FK BI RS 1	Bison	<i>Bison sp.</i>	Tibia	dito	dito	dito	LMNPS	FK BO 2 A
FZ BI RS 2	Bison	<i>Bison sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	LMNPS	FZ BO 3
FK RH RS 2	Nashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Mandibula	dito	Otterstadt Waldwiesen	dito	LMNPS	6616.7.9.83.5
FZ RH RS 2	Nashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Zahn, M3	dito	dito	dito	LMNPS	6616.7.9.83.5
FK MA RS 7	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Mandibula	dito	dito	dito	LMNPS	6616.7.12.80.1
FZ MA RS 7	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Zahn, M3	dito	dito	dito	LMNPS	6616.7.12.80.1
FZ MA RS 5	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Zahn, M3	dito	Wintersdorf bei Rastatt	dito	LMNPS	XI 71
FZ MA RS 6	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Zahn, M2 oder M3	dito	dito	dito	LMNPS	IV 68

Tab. I. 7: Spätpleistozäne Großsäugerknochen und –zähne aus der Nordsee (NS)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK DE NS 4	grauer Delphin	<i>Tursiops truncatus</i>	indet.	subrezent	Nordseeboden (NS)	unbekannt	FSTT	
FK WA NS 10	Schwertwal	<i>Orcinus Orca</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT	
FK WA NS 11	Schwertwal	<i>Orcinus Orca</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT	
FK WA NS 12	Finnwal	<i>Plesiocetus sp.</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT	
FK WA NS 13	Finnwal	<i>Plesiocetus sp.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT	
FK WA NS 14	Finnwal	<i>Plesiocetus sp.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT	
FK PH NS 1	Robbe	<i>Phoca groenlandica</i>	indet.	45.000 BP #	Outer Gabbard	dito	FSTT	
FK PH NS 2	Robbe	<i>Phoca groenlandica</i>	indet.	dito	dito	dito	FSTT	
FK DE NS 3	Delphin	<i>Tursiops truncatus</i>	indet.	32.000 BP #	dito	dito	FSTT	
FK BI NS 2	Bison	<i>Bison priscus</i>	indet.	spätes Pleistozän	dito	dito	FSTT	
FK BI NS 1	Bison	<i>Bison priscus</i>	Metacarpale	spätes Pleistozän	Brown Bank	Brown Banks Formation	NNMH	keine
FK CE NS 1	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Mandibel	dito	dito	dito	NNMH	keine
FZ CE NS 1	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Zahn	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK CE NS 2	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Metacarpale	dito	dito	dito	FSTT	
FK EQ NS 1	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Tibia	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK EQ NS 2	Pferd	<i>Equus caballus</i>	indet.	dito	dito	dito	FSTT	
FK EQ NS 4	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Mandible, li.	dito	dito	dito	NNMH	GO 8 7-3-1980
FZ EQ NS 4	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Zahn, M3	dito	dito	dito	NNMH	GO 8 7-3-1980
FK MA NS 1	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Rippe	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK MA NS 2	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Tibia	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK MA NS 3	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Wirbel	dito	dito	dito	NNMH	keine
FZ MA NS 4	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Molar	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK MA NS 5	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Femur	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK RH NS 1	Wollnashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Tibia	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK RH NS 2	Wollnashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Ulna	dito	dito	dito	FSTT	
FK CE NS 3	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Metatarsale	dito	Bucht N'Amsterdam	unbekannt	FSTT	
FK EQ NS 3	Pferd	<i>Equus caballus</i>	Femur	dito	dito	dito	FSTT	
FK MA NS 6	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Humerus	dito	dito	dito	FSTT	
FK MA NS 7	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Humerus	dito	dito	dito	FSTT	
FZ MA NS 8	Mammut	<i>Mammuthus primigenius</i>	Zahnlamelle	dito	dito	dito	FSTT	
FK RH NS 3	Wollnashorn	<i>Coelodonta antiquitatis</i>	Humerus	dito	dito	dito	FSTT	
FK CE NS 5	Riesenhirsch	<i>Megaloceros giganteus</i>	Metatarsale	frühes Pleistozän	unbekannt, NS	dito	NNMH	keine
FG CE NS 4	Riesenhirsch	<i>Megaloceros verticaris</i> (?)	Geweih	dito	dito	dito	FSTT	
FK EQ NS 5	Pferd	<i>Equus sp. (robustus od. stenoni)</i>	Tibia	dito	dito	dito	FSTT	
FK MA NS 9	Mammut	<i>Mammuthus meridionalis</i>	Ulna	dito	dito	dito	FSTT	
FK MA NS 10	Mammut	<i>Mammuthus meridionalis</i>	indet.	dito	dito	dito	NNMH	keine
FK MA NS 11	Mammut	<i>Mammuthus meridionalis</i>	indet.	dito	dito	dito	NNMH	keine

14 C-Alter, mündliche Mitteilung Klaas Post 2000, Urk, Holland

Tab. I. 8: Frühpleistozäne Wirbeltierknochen und –zähne aus den Leisey Shell Pits (LE)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK CA LE 1	Kamel/Lama	<i>Palaeolama mirifica</i>	Phalange	unteres Pleistozän [Irvingtonian] (~ 1,55-1,07 Ma)	Leisey Shell Pit 1A Florida	Bermont Formation	FMNH	UF 162611
FK CA LE 2	Kamel	<i>Palaeolama mirifica</i>	Humerus	dito	dito	dito	FMNH	UF 162610
FZ CA LE 3	Kamel	<i>Palaeolama mirifica</i>	M3	dito	dito	dito	FMNH	UF 162609
FK EQ LE 1	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Humerus	dito	dito	dito	FMNH	UF 162612
FZ EQ LE 3	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Zahn, Prämolare	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK FI LE 1	Fisch	<i>Sciaenidae</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 89375
FZ FI LE 1	Fisch	<i>Pogonias Cromis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 89330
FK HAI LE 5	Hai	<i>Rizoprionodon terraenovae</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 123133
FZ HAI LE 1	Hai	<i>Carcharhinus leucas</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 80072
FZ HAI LE 2	Hai	<i>Carcharodon carcharias</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 84457
FZ HAI LE 3	Hai	<i>Neagapriion brevirostris</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 81353
FZ HAI LE 4	Hai	<i>Galeocerdo cuvieri</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 123050
FK KR LE 1	Alligator	<i>Alligator mississippiensis</i>	Maxillare	dito	dito	dito	FMNH	UF 162614
FZ KR LE 2	Alligator	<i>Alligator mississippiensis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162614
FK MA LE 2	Mammut	<i>Mammuthus haraldcooki</i>	Phalange	dito	dito	dito	FMNH	UF 162617
FZ MA LE 1	Mammut	<i>Mammuthus haraldcooki</i>	Molar	dito	dito	dito	FMNH	UF 162616
FK PE LE 1	Pekkary	<i>Platygonus sp.</i>	Tibia	dito	dito	dito	FMNH	UF 162615
FK SCH LE 1	Schildkröte	<i>Hesperotestudo crassiscutata</i>	Carpace	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SCH LE 2	Schildkröte	<i>Apalone ferox</i>	Plastron	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK CE LE 1	Reh	<i>Odocoileus virginianus</i>	Metatarsale	dito	Leisey Shell Pit Florida	dito	FMNH	UF 68887
FK EQ LE 2	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Phalange	dito	dito	dito	FMNH	UF 162613
FK SI LE 1	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI LE 2	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK WA LE 1	Wal	<i>Indet.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	keine

Tab. I. 9: Pliozäne Wirbeltierknochen und –zähne aus Widden Creek Fauna (WI)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FZ MA WI 4	Mammut	<i>Mammuthus sellardsi</i>	M3	unteres Pliozän [Hemphillian] (~ 5Ma)	Achan Mine Florida	upper Bone Valley Formation	FMNH	UF 25579
FK DE WI 1	Delphin	<i>Goniodelphis hudsoni</i>	Mandibel	dito	Gardinier Mine Florida	dito	FMNH	UF 133000
FK FI WI 1	Fisch, marin	<i>Osteichthyes</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 162625
FZ CA WI 3	Kamel	<i>Megatylopus</i>	Zahn, Molar	dito	Haynsworth Mine Florida	dito	FMNH	UF 22909
FK SI AG 1	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	Hookers Prairie Mine Florida	dito	FMNH	UF 100201
FZ KR WI 2	Krokodil	<i>Gavialosuchus americanus</i>	Zahn	dito	Kingsford Mine Florida	dito	FMNH	UF 14990
FZ EQ WI 2	Pferd	<i>Cormohipparion emsleyi</i>	Zahn, P4	dito	dito	dito	FMNH	UF 162635
FZ MA WI 1	Mastodon	<i>Rhynchotherium</i>	Zahn, Molar	dito	Palmetto Mine Florida	dito	FMNH	keine
FZ WA WI 4	Wal	<i>Goniodelphis hudsoni</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 13220
FK CA WI 1	Kamel	<i>Camelidae sp.</i>	Radius	dito	Gardinier Mine Widden Creek, Florida	dito	FMNH	keine
FK CA WI 2	Kamel	<i>Hemiauchenia</i>	Metapodium	dito	dito	dito	FMNH	UF 162627
FK CE WI 1	Reh	<i>Eocoileus gentryorum</i>	Metacarpale	dito	dito	dito	FMNH	UF 135602
FZ CE WI 2	Reh	<i>Eocoileus gentryorum</i>	Zahn, M3	dito	dito	dito	FMNH	UF 124159
FZ EQ WI 1	Pferd	<i>Cormohipparion emsleyi</i>	Zahn, P3 od. 4	dito	dito	dito	FMNH	UF 124199
FZ EQ WI 2	Pferd	<i>Cormohipparion emsleyi</i>	Zahn, P4	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK EQ WI 3	Pferd	<i>Nannippus aztecus</i>	Metapodial	dito	dito	dito	FMNH	UF 135612
FZ FI WI 2	Fisch, marin	<i>Pogonias cromis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162624
FK HAI WI 1	Hai	<i>Chondrychthyes</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 162623
FZ HAI WI 2	Hai	<i>Negapriion brevirostris</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162620
FZ HAI WI 3	Hai	<i>Carcharhinus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162622
FZ HAI WI 4	Hai	<i>Carcharhinus taurus</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162621
FK KR WI 2	Alligator	<i>Alligator sp.</i>	Femur	dito	dito	dito	FMNH	UF 162618
FZ KR WI 1	Alligator	<i>Alligator mississippiensis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162619
FK MA WI 3	Mastodon	<i>Rhynchotherium</i>	Radius	dito	dito	dito	FMNH	UF 162633
FZ MA WI 2	Mastodon	<i>Rhynchotherium</i>	Stoßzahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK PE WI 1	Pekkary	<i>Tayassuidae sp.</i>	Tibia	dito	dito	dito	FMNH	UF 133986
FK RH WI 1	Nashorn	<i>Teleoceras hicksi</i>	Radius	dito	dito	dito	FMNH	UF 200951
FK RH WI 2	Nashorn	<i>Rhinoceros sp.</i>	Navicular	dito	dito	dito	FMNH	UF 162628
FZ RH WI 3	Nashorn	<i>Teleoceras sp.</i>	Zahn, Molar	dito	dito	dito	FMNH	UF 157095
FK SCH WI 1	Schildkröte	<i>Hesperotestudo</i>	Carapace	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SCH WI 2	Schildkröte	<i>Apalone</i>	Plastron	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI WI 1	Seekuh	<i>Corystosiren (varguezi?)</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	UF 162632
FK SI WI 2	Seekuh	<i>Corystosiren (varguezi?)</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	UF 162632
FK SU WI 1	Schwein	<i>Catagonius brachydontus</i>	Metatarsal	dito	dito	dito	FMNH	UF 162626
FK WA WI 1	Wal	<i>Mysticeti</i>	Gehörknochen	dito	dito	dito	FMNH	UF 162629
FK WA WI 2	Wal	<i>Mysticeti</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	UF 162630
FK WA WI 3	Wal	<i>Mysticeti</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 162631

Tab. I. 10: Miozäne Wirbeltierknochen und –zähne der Agricola Fauna (AG)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FZ EQ AG 2	Pferd	Equus sp.	Zahn	mittleres Miozän [Clarendonian] (~ 11 Ma)	Phosphoria Mine Florida	Bone Valley Formation	FMNH	UF 28585
FK FI AG 2	Fisch	<i>Aetobatus sp.</i>	Wirbel	dito	dito		FMNH	UF 162640
FZ HAI AG 3	Hai	<i>Carcharodon megalodon</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 28753
FK RH AG 1	Nashorn	<i>Rhinoceros sp.</i>	Mandibel	dito	dito	dito	FMNH	UF 28810
FK SCH AG 1	Schildkröte	<i>Hesperotestudo</i>	Plastron	dito	dito	dito	FMNH	UF 28739
FK SI AG 1	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	Hookers Prairie Mine Florida	dito	FMNH	UF 100201
FZ CA AG 4	Kamel	??	Zahn	dito	Agricola Road Sec. 9, Bradley Junction, Florida	dito	FMNH	keine
FK CA AG 1	Kamel	??	Phalange	dito	dito	dito	FMNH	UF 107842
FK CA AG 2	Kamel	<i>Camelidae sp.</i>	Metapodium	dito	dito	dito	FMNH	keine
FZ CA AG 3	Kamel	??	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK DE AG 1	Delphin	<i>Pomatodelphis</i>	Maxillare	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK DE AG 2	Delphin	<i>Pomatodelphis</i>	Atlas	dito	dito	dito	FMNH	UF 107852
FZ EQ AG 1	Pferd	<i>Equidae, Hipparionine</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK EQ AG 3	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Metacarpale	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK EQ AG 4	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Metatarsale	dito	dito	dito	FMNH	keine
FZ EQ AG 5	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FZ FI AG 1	Fisch	<i>Aetobatus</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162639
FZ HAI AG 1	Hai	<i>Galeocercus aduncus</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162636,
FZ HAI AG 2	Hai	<i>Hemipristis serra</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162638
FZ HAI AG 4	Hai	<i>Negaprion brevisrostris</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 162637
FK KR AG 1	Krokodil	<i>Gavialosuchus americanus</i>	Osteoderm	dito	dito	dito	FMNH	UF 107874
FK MA AG 1	Elephant	<i>Gomphotheriidae</i>	Phalange	dito	dito	dito	FMNH	UF 107729
FZ MA AG 2	Elephant	<i>Gomphotheriidae</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK RH AG 2	Nashorn	<i>Rhinoceros sp.</i>	Kiefer, unten	dito	dito	dito	FMNH	keine
FZ RH AG 3	Nashorn	<i>Rhinoceros sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SCH AG 1	Schildkröte	<i>Hesperotestudo</i>	Panzer	dito	dito	dito	FMNH	UF 28739
FK SCH AG 2	Schildkröte	<i>Hesperotestudo</i>	Peripherale	dito	dito	dito	FMNH	UF 107866
FK SI AG 2	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI AG 3	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI AG 4	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI AG 5	Seekuh	<i>Metaxytherium floridanum</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine

Tab. I. 11: Miozäne Wirbeltierknochen und –zähne aus Gadsen County (GA), Florida

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK CA GA 1	Kamel	Camelus sp.	Metatarsal	mittleres Miozän [Barstovian] (16-17 Ma)	Engelhard La Camelia Mine Florida	Torreya Formation Dogtown Member	FMNH	UF 182435
FK CA GA 2	Kamel	?? sp.	Metapodium	dito	dito	dito	FMNH	UF 182434
FK EQ GA 1	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Radius	dito	dito	dito	FMNH	UF 182440
FK EQ GA 2	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Phalange	dito	dito	dito	FMNH	UF 182441
FK EQ GA 3	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Phalange,	dito	dito	dito	FMNH	UF 182442
FZ EQ GA 4	Pferd	<i>Equus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 182439
FZ FI GA 1	Fisch	<i>Diodon sp.</i>	Premaxillare	dito	dito	dito	FMNH	UF 182449
FZ FI GA 2	Rochen	<i>Myliobatus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FZ FI GA 3	Barracuda	<i>Sphyræna</i>	Zähne	dito	dito	dito	FMNH	UF 182436
FK HAI GA 5	Hai	<i>Carcharodon megalodon</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 121958
FZ HAI GA 1	Hai	<i>Galeocercus</i>	Zähne	dito	dito	dito	FMNH	UF 182448
FK KR GA 1	Krokodil	<i>Gavialosuchus</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 182446
FK KR GA 2	Alligator	<i>Alligator cf.</i>	Osteoderm	dito	dito	dito	FMNH	UF 182447
FK RH GA 1	Nashorn	<i>Rhinoceros sp.</i>	Phalange	dito	dito	dito	FMNH	UF 182444
FK RH GA 2	Nashorn	<i>Rhinoceros sp.</i>	Metapodium	dito	dito	dito	FMNH	UF 182443
FZ RH GA 3	Nashorn	<i>Rhinoceros sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 182445
FK SI GA 3	Seekuh	<i>Metaxytherium cratanegensis</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI GA 4	Seekuh	<i>Metaxytherium cratanegensis</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI GA 5	Seekuh	<i>Metaxytherium cratanegensis</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI GA 6	Seekuh	<i>Metaxytherium cratanegensis</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK WA GA 1	Zahnwal	<i>Odontoceti sp.</i>	Gehörknochen	dito	dito	dito	FMNH	UF 182437
FZ WA GA 2	Delphin	<i>Palmatodelphis, Cf.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 182438
FK WA GA 3	Zahnwal	<i>Odontoceti sp.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 116842
FZ FI GA 1	Rochen	<i>Myliobatus sp.</i>	Zahn	dito	Milwhite Gunn Farm Mine Florida	dito	FMNH	keine
FZ HAI GA 6	Hai	<i>Hemipristis serra</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 111 770
FZ HAI GA 2	Hai	<i>Negaprion brevisrostris</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 111769
FZ HAI GA 3	Hai	<i>Carcharodon megalodon</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	UF 111765
FK SCH GA 1	Schildkröte	<i>Hesperotestudo</i>	Carpace	dito	dito	dito	FMNH	UF 111764
FK SCH GA 2	Schildkröte	<i>Apalone sp.</i>	Carpace	dito	dito	dito	FMNH	UF 182450
FK SI GA 1	Seekuh	<i>Dugongidae</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI GA 2	Seekuh	<i>Metaxytherium cratanegensis</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	UF 102329
FK WA GA 4	Zahnwal	<i>Odontoceti sp.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 118520
FK WA GA 5	Zahnwal	<i>Cetotheriidae</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FMNH	UF 102333

Tab. I. 12: Oligozäne Wirbeltierknochen und –zähne aus White Springs (WH)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FZ HAI WH 1	Hai	<i>Negaprion brevirostris</i>	Zahn	Spät Oligozän [Arikareean] (~25 Ma)	Suwannee River White Springs (WH) 1A, Florida	Parachulca Formation	FMNH	UF 119953
FZ HAI WH 2	Hai	<i>Hemipristis serra</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FZ HAI WH 3	Hai	<i>Carcharinus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK SI WH 1	Seekuh	<i>Dugongidae sp.</i>	Rippe	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK CA WH 1	Kamel	<i>Camelidae sp.</i>	indet.	dito	Mericoiodon Island White Springs 3B, Florida	dito	FMNH	UF 205725
FK ME WH 1	Paarhufer	<i>Mesoreodon</i>	Tibia	dito	dito	dito	FMNH	UF 205119
FK ME WH 2	Paarhufer	<i>Mesoreodon</i>	Metapodium	dito	dito	dito	FMNH	UF 162641
FK ME WH 3	Paarhufer	<i>Mesoreodon</i>	indet.	dito	dito	dito	FMNH	keine
FK ME WH 4	Paarhufer	<i>Mesoreodon</i>	indet.	dito	dito	dito	FMNH	keine

Tab. I. 13: Neogene Seekuh- und Walknochen sowie Haizähne aus Rumst und Steendorp in Belgien (BE)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter *	Fundort	geologische Formation	Sammlung
FZ HAI AW 1	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	Pliozän/Miozän	Antwerpen/Doel, Belgien	Sands of Kattendijk	FSTT
FZ HAI AW 2	Hai	<i>Isurus hastalis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI AW 3	Hai	<i>Isurus hastalis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI AW 4	Hai	<i>Isurus hastalis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 1	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	Steendorp, Belgien	dito	FSTT
FZ HAI BE 2	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 3	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FK SI BE 1	Seekuh	<i>Metaxytherium (?)</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT
FK SI BE 2	Seekuh	<i>Metaxytherium (?)</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 1	Wal	<i>Isurus sp.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 2	Wal	<i>Isurus sp.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 3	Wal	<i>Isurus sp.</i>	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 9	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	Rumst, Tongrube Svendsen, Belgien	Glaukonitsande	FSTT
FZ HAI BE 10	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 11	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 12	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 8	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 9	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 4	Wal	indet.	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 5	Wal	indet.	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 4	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	Steendorp, Tongrube Svendsen, Belgien	Sands of Kattendijk	FSTT
FZ HAI BE 5	Hai	<i>Isurus hastalis</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 6	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FZ HAI BE 7	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 10	Wal	indet.	Wirbel	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 6	Wal	indet.	Rippe	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 7	Wal	indet.	Rippe	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 8	Wal	indet.	Rippe	dito	dito	dito	FSTT
FK WA BE 9	Wal	indet.	Rippe	dito	dito	dito	FSTT

* Die Sands of Kattendijk lagern dem oligozänen Rupelton auf und haben vermutlich ein Pliozänes Alter. Sie enthalten aber auch viele aufgearbeitete ältere Haizähne und Knochen aus Miozänen Ablagerungen wie den Grünsanden, aber auch autochthone pliozäne Skelettreste.

Tab. I. 14: Oligozäne Seekuhknochen und Haizähne aus dem Mainzer Becken (MB)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK SI MB 5	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	oberes Oligozän [Chart] (30,7 bis 29,7 Ma)	Bad Kreuznach, Sandgrube am Hofgut Rheingrafenstein, MB	Alzey-Formation (Oberer Meeressand)	FSTT	
FK SI MB 6	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 7	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 8	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 9	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTS	STS-25.6.1992
FK FI MB 1	Fisch	<i>indet</i>	Knochen	dito	Eckelsheim, Sandgrube neben RKS Werk, MB	dito	FSTT	
FZ HAI MB 1	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 2	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 3	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 4	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 5	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 6	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 7	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 8	Hai	<i>Isurus sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FZ HAI MB 9	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 1	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	Freilaubersheim, Hartsteinwerk Rathgeber, MB	dito	FSTS	STS-14.5.2000
FK SI MB 2	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 3	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 4	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 11	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	Freilaubersheim, Hartsteinwerk Rathgeber, MB	dito	FSTS	STS-21.5.1998
FK SI MB 12	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	Wöllstein, Sandgrube Müller, MB	dito	FSTT	
FZ HAI MB 10	Haifisch	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	dito	dito	FSTT	
FK SI MB 10	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	Neumühle/Weinheim bei Alzey, MB	dito	FSTS	STS-10.7.1979
FZ HAI MB 11	Hai	<i>Odontaspis sp.</i>	Zahn	dito	Steigerberg/Edelsheim bei Alzey, MB	dito	FSPfr	
FK SI MB 13	Seekuh	<i>Halitherium krahulezi</i>	Rippe	dito	Steigerberg/Edelsheim bei Alzey, MB	dito	FSPfr	FK SI 17

Tab. I. 15: Eozäne Seekuh- und Walkknochen aus Florida (FL)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK SI FL 5	Seekuh	<i>Protosiren</i>	Rippe	mittleres Eozän	Arch Sink, Florida	Inglis Formation	FMNH	UF 50751
FK SI FL 1	Seekuh	<i>Protosiren</i>	Rippe	Eozän	Arch Sink, Florida	unbekannt	FMNH	UF 50751
FK SI FL 6	Seekuh	<i>Protosiren</i>	Rippe	mittleres Eozän	Cross Florida Barge Canal	Avon Park Limestone	FMNH	UF 50752
FK WA FL 1	Wal	<i>Pontogeneus brachyspondylus</i>	Wirbel	oberes Eozän	Dell Limerock Mine, Florida	unbekannt	FMNH	UF 68057
FK WA FL 2	Wal	<i>Basilosaurus</i>	Rippe	oberes Eozän	Dell Limerock Mine, Florida	Inglis Formation	FMNH	V-(GS)- 7235
FK SI FL 3	Seekuh	<i>Protosiren</i>	Rippe	Eozän	Gulf Hammock Quarry, Florida	unbekannt	FMNH	UF 40035
FK SI FL 2	Seekuh	<i>Sirenia</i>	Rippe	Eozän	Leyville, Florida	unbekannt	FMNH	UF 136066
FK SI FL 4	Seekuh	<i>Sirenia</i>	Rippe	mittleres Eozän	Red Level Dolomit Mine, Florida	Inglis Formation	FMNH	UF 135794

Tab. I. 16: Jurassische Dinosaurier- und Schildkrötenknochen aus dem Junggar Becken (JU)

Probe	Tierart	Spezies	Skelett-element	stratigraphisches Alter	Fundort	geologische Formation	Sammlung	Inventar-Nr.
FK DI JU 1	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	<i>indet.</i> Knochenfrag.	oberer Dogger	Qitai, Junggar Becken, China	Shishugou Formation	FSPfr	keine
FK DI JU 2	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 3	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 4	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 5	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 6	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 7	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	QI 16/99
FK DI JU 8	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 9	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 10	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 11	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 12	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	Qui 2/99
FK DI JU 13	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	Qui 2/100
FK DI JU 14	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	Qui 14/99
FK DI JU 15	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 16	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 18	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK DI JU 17	Dinosaurier	<i>Sauropoda sp.</i>	dito	dito	dito	Wucuiwan Formation	FSPfr	Qi 11/99
FK SCH JU 1	Schildkröte	<i>indet</i>	dito	dito	Urumqui, Junggar Becken, China	Totunhe Formation	FSPfr	keine
FK SCH JU 2	Schildkröte	<i>indet</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK SCH JU 3	Schildkröte	<i>indet</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK SCH JU 4	Schildkröte	<i>indet</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine
FK SÄU JU 1	Reptil	<i>Tritylodon sp.</i>	dito	dito	dito	dito	FSPfr	keine

Tab. I. 17: Sedimente und Gesteine der fossilführenden Schichten der jeweiligen Fundorte

Probe	Sediment / Gestein	Korngröße	Stratigraphisches Alter	Ablagerungsmilieu	Fundort	Region
SED AG 1	Sand, mit Phosphatgeröll	Sand bis Kies	oberes mittleres Miozän	marin	Agricola Road, Sec. 9, Bradley Junction	Polk County, Florida, USA
SED BE 1	Silt-Ton mit Muschelschill und Kn.	toniger Silt	Pliozän	marin	Tongrube Svendsen	Steendorp, Belgien
SED BE 2	Silt-Tonstein, mit Pyrit & Calcitkonkr.	toniger Silt	oberes Oligozän	marin	Tongrube Svendsen	Steendorp, Belgien
SED BE 3	Sand, unverfestigt	Feinsand	Pliozän	marin	Tongrube Svendsen	Steendorp, Belgien
SED BE 4	4 Muschelschalen aus SED BE 1	Kies	Pliozän	marin	Tongrube Svendsen	Rumst, Belgien
SED BE 5	Sand, unverfestigt	Feinsand	Pliozän	marin	Tongrube Svendsen	Rumst, Belgien
SED BE 10	Sand, unverfestigt	Sand	oberes Oligozän	marin	Tongrube Svendsen	Niel, Belgien
SED BE 11	Silt-Tonstein	Ton-Silt	oberes Oligozän	marin	Tongrube Svendsen	Niel, Belgien
SED BE 12	Silt-Tonstein	Ton-Silt	oberes Oligozän	marin	Tongrube Svendsen	Steendorp, Belgien
SED BE 6	Feinsand	Sand	unteres Miozän	marin	Tongrube Svendsen	Steendorp, Belgien
SED BE 7	Phosphatgeröll	Stein	unteres Miozän	marin	Tongrube Svendsen	Steendorp, Belgien
SED BE 8	Quarzgeröll	Kies	unteres Miozän	marin	Tongrube Svendsen	Rumst, Belgien
SED FL 1	Dolomit, schlierförmig	Kies bis Ton	mittleres Eozän	marin	New Lebanon Dolomit pit	Florida, USA
SED BE 9	glaukonitische Feinsande	Feinsand, feinkiesig	Pliozän	marin	Antwerpen / Doel	Belgien
SED GA 1	Sand-Feinkies	Feinsand	frühes mittleres Miozän	marin	Engelhard La Camelia Mine, 7 m NE Quincy	Gadsden County, N Florida, USA
SED JU 1	Sandstein	Sand	oberer Dogger	terr.	Qitai, 44°48' 22", 90°2'35"E	Junggarbecken, China
SED JU 2	Tonstein	Ton	oberer Dogger	terr.	Qitai, 44°48' 22", 90°2'35"E	Junggarbecken, China
SED JU 3	Sand-Siltstein	Sand-Silt	oberer Dogger	terr.	Qitai, 44°48' 22", 90°2'35"E	Junggarbecken, China
SED JU 4	Sand-Siltstein	Sand-Silt	oberer Dogger	terr./fluviall	Qitai, 44°48' 22", 90°2'35"E	Junggarbecken, China
SED JU 5	Kalkkonkretion	Ton	oberer Dogger	terr./fluviall	Qitai, 44°48' 22", 90°2'35"E	Junggarbecken, China
GEST JU 1	Gabbro, alteriert	grobkörnig	Devon (?)	magnatisch	nördlich von Qitai	Junggarbecken, China
SED JU 6	Sand-Siltstein	Ton	oberer Dogger	terr./fluviall	Qitai, 44°48' 22", 90°2'35"E	Junggarbecken, China
SED LB 1	Asphalt, mit klast. Sedimentanteile	feinkörnig	spätes Pleistozän	terr.	La Brea Tar pits, pit. 91	Junggarbecken, China
SED LE 1	Muschelschilligen	Kies mit Sand	frühes Pleistozän	marin	Leisey Shell Pit, 7 km SW von Ruskin	Los Angeles, Kalifornien, USA
SED LS 1	Sandstein	Kies mit Sand	frühes Pleistozän	marin	Sandgrube bei Liesel	Hillsborough County, Florida
SED NS 1	Lehm, unverfestigt	Feinsand-Grobsand	oberstes Miozän	fluviall/marin	Bucht N'Amsterdam	Liesel, Niederlande
SED NS 2	Konglomerat mit Phosphatmatrix	Ton-Silt	Pliozän	marin	Bucht N'Amsterdam	Nordsee, Niederlande
SED OS 1	Schilfsande	Kies-Ton	Eozän/Oligozän	marin	Gemeinsandgrube Kühnring	Nordsee, Niederlande
SED PY 1	Kalkstein	Sand-Kies	unteres Miozän	fluviall	unbekannt	alpine Molasse, Österreich
SED RS 1	Kiese, Sande der Rheinniederterrasse	Ton	Kreide/Tertiär Grenze	marin	unbekannt	Pyrenäen, Frankreich
SED RS 2	Silt-Sand der Rheinniederterrasse	Sand-Kies	spätes Pleistozän	fluviall	Oberrhein	Rheintal, Deutschland
SED RS 3	Silt-Ton der Rheinniederterrasse	Silt-Sand	spätes Pleistozän	fluviall	Oberrhein	Rheintal, Deutschland
SED RS 4	Sand, siltig der Rheinniederterrasse	Silt-Ton	spätes Pleistozän	fluviall	Oberrhein	Rheintal, Deutschland
SED SD 1	Tone, Silt mit Tuffeinschaltungen	Sand-Silt	784 - 994 B.P	fluviall	Frankenthal, Oberrhein	Rheintal, Deutschland
SED SD 2	Tone, Silt mit Tuffeinschaltungen	Silt-Sand	Oligozän	fluviall	Frankenthal, Oberrhein	Rheintal, Deutschland
SED SD 3	Tone, Silt mit Tuffeinschaltungen	Silt-Sand	Oligozän	fluviall	??	South Dakota, USA
SED WH 1	schwach verfestigter Sandstein	Sand	Oligozän	fluviall	??	South Dakota, USA
SED WI 1	Phosphatsand	Sand bis Kies	oberstes Oligozän	marin	Merycolodoni Island	White Springs 3B, N Florida
SED WI 2	Phosphatgerölle	Feinkies	unteres Pliozän	marin	Bird dog Quarry, Gardiner Mine	Walden Creek, Florida
SED SI 1	polygenetische sandige Silt	Silt bis Feinsand	unteres Pliozän	marin	Bird dog Quarry, Gardiner Mine	Walden Creek, Florida
SED SI 2-1	polygenetische sandige Silt	Silt bis Feinsand	spätes Pleistozän	terrestrisch	Lyakhovsky Insel	Sibirien, Lyakhovsky Insel
SED SI 2-2	polygenetische sandige Silt	Silt bis Feinsand	spätes Pleistozän	terrestrisch	Lyakhovsky Insel	Sibirien, Lyakhovsky Insel
SED SI 2-3	polygenetische sandige Silt	Silt bis Feinsand	spätes Pleistozän	terrestrisch	Lyakhovsky Insel	Sibirien, Lyakhovsky Insel
SED SI 2-4	polygenetische sandige Silt	Silt bis Feinsand	spätes Pleistozän	terrestrisch	Lyakhovsky Insel	Sibirien, Lyakhovsky Insel
SED MB 1	Feinsand mit geringem Feinkiesanteil	Feinsand	oberes Oligozän	marin, Küstenfazies	Freilaubersheim, Hartsteinwerk Rathgeber	Mainzer Becken
SED MB 2	Feinsand mit geringem Feinkiesanteil	Sand-Kies	oberes Oligozän	marin, Küstenfazies	Wöllstein, Sandgrube Müller am N-Hang des Ölberg	Mainzer Becken
SED MB 3	Feinsand mit geringem Feinkiesanteil	Sand-Kies	oberes Oligozän	marin, Küstenfazies	Bad Kreuznach, Sandgrube am Hofgut Rheingrafenstein	Mainzer Becken
SED MB 4	Feinsand mit geringem Feinkiesanteil	Sand-Kies	oberes Oligozän	marin, Küstenfazies	Eckelsheim, Sandgrube neben RKS Werk	Mainzer Becken
SED MB 5	Mergel (Schleichtsand)	Ton-Silt	oberes Oligozän	marin, Beckenfazies	Zegeleigrube Jungk, Wöllstein	Mainzer Becken
GEST MB 1	Ryolith	feinkörnig, Einspr.	Rotliegend	vulkanisch, effusiv	Freilaubersheim, Hartsteinwerk Rathgeber	Mainzer Becken
GEST MB 2	Ryolith	feinkörnig, Einspr.	Rotliegend	vulkanisch, effusiv	Wöllstein, Sandgrube Müller am N-Hang des Ölberg	Mainzer Becken
GEST MB 3	Sandstein	Fein- bis Mittelsand	Rotliegend	terrestrisch, fluviall	Mandel bei Bad Kreuznach, Straßenböschung	Mainzer Becken
GEST MB 4	Ryolith	feinkörnig, Einspr.	Rotliegend	vulkanisch, effusiv	Eckelsheim, Sandgrube neben RKS Werk	Mainzer Becken
GEST OH 1	Kalksteinstück nahe Höhlenwand	Stein	obere Trias, Dachsteinkalk	marin	Ochsenhalbhöhle	Ostereich, Totes Gebirge
GEST OH 2	gerundetes Kalksteingeröll aus Profil	Stein	obere Trias, Dachsteinkalk	marin	Ochsenhalbhöhle	Ostereich, Totes Gebirge
SED OH 1	Lehm	Silt-Ton	spätes Pleistozän	terrestrisch	Ochsenhalbhöhle	Ostereich, Totes Gebirge
SED OH 2	Lehm	Silt-Ton	spätes Pleistozän	terrestrisch	Ochsenhalbhöhle	Ostereich, Totes Gebirge
SED OH 3	Lehm	Silt-Ton	spätes Pleistozän	terrestrisch	Ochsenhalbhöhle	Ostereich, Totes Gebirge
SED OH 4	Lehm	Silt-Ton	spätes Pleistozän	terrestrisch	Ochsenhalbhöhle	Ostereich, Totes Gebirge
SED SI 3	tonig-humoser Silt	Silt	Holozän	terrestrisch	Fluß Chukog'ya, Sibirien	Nordyukulen, Sibirien

Tab. II. 1: C- und N-Gehalt sowie -Isotopenzusammensetzung rezenter Knochen und Zähne

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	C [Gew. %]	N [Gew. %]	C/N	Verlust 2 x NaOCl [Gew. %]	Verlust 105°C [Gew. %]	Verlust 550°C [Gew. %]
K HO GÖ 1	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	33,40	n.B.	n.B.
K HO GÖ 1	-20,4	11,2	14,9	4,2	4,1	34,65	n.B.	n.B.
K HO GÖ 1	-20,7	10,9	14,7	4,2	4,1	33,82	n.B.	n.B.
Mittelwert	-20,5	11,0	14,8	4,2	4,1	33,96		
Stabw	0,25	0,22	0,13	0,04	0,00	0,64		
K BO TÜ 44	-21,3	4,6	12,3	3,7	3,9	29,30	3,82	27,72
K BO TÜ 44	-19,8	4,4	11,4	3,8	3,5	29,27	n.B.	n.B.
K BO TÜ 44	-19,2	4,6	12,4	3,8	3,8	29,24	n.B.	n.B.
Mittelwert	-20,1	4,5	12,0	3,7	3,7	29,27		
Stabw	1,09	0,11	0,56	0,05	0,21	0,03		
K EQ 56	-23,8	4,5	14,4	4,0	4,2	0,31	5,23	28,45
K EQ 56	-23,9	4,3	14,4	4,3	3,9	n.B.	n.B.	n.B.
K EQ 56	-24,0	4,6	15,0	4,3	4,1	n.B.	n.B.	n.B.
Mittelwert	-23,9	4,5	14,6	4,2	4,1			
Stabw	0,07	0,17	0,33	0,15	0,14			
D EQ 56	-22,2	5,4	8,5	2,6	3,7	22,71	3,16	20,23
D EQ 56	-22,1	5,3	8,6	2,6	3,9	22,76	n.B.	n.B.
D EQ 56	-22,2	5,1	8,8	2,6	3,9	22,38	n.B.	n.B.
Mittelwert	-22,2	5,3	8,6	2,6	3,8	22,62		
Stabw	0,03	0,18	0,15	0,05	0,09	0,21		
Z EQ 56	n.B.	5,4	2,2	0,6	4,3	6,89	1,06	6,54
Z EQ 56	n.B.	5,0	2,2	0,5	4,6	6,17	n.B.	n.B.
Z EQ 56	-20,7	5,1	2,1	0,6	4,3	8,28	n.B.	n.B.
Mittelwert	-20,7	5,2	2,2	0,6	4,4	7,11		
Stabw		0,21	0,06	0,03	0,15	1,07		
Kollagen	-13,3	7,6	42,5	15,1	3,3	n.B.	n.B.	n.B.
Kollagen	-13,3	7,1	43,0	15,3	3,3	n.B.	n.B.	n.B.
Kollagen	-13,4	7,1	43,2	15,2	3,3	n.B.	n.B.	n.B.
Mittelwert	-13,3	7,3	42,9	15,2	3,3			
Stabw	0,09	0,26	0,38	0,06	0,02			

Tab. II. 2: C- und N-Gehalt sowie -Isotopenzusammensetzung von Knochen und Kollagen derselben Individuen rezenter Säugetiere

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	C [Gew. %]	N [Gew. %]	C/N
K OD BBH 403	-23,0	0,8	10,7	3,3	3,8
K EQ VGH 264	n.B.	7,9	n.B.	3,1	n.B.
K BO Tue 44	-19,8	6,4	12,0	3,9	3,6
K OD BTG 411	-22,5	1,6	11,4	3,5	3,8
Koll OD BBH 403	-23,3	0,9	38,7	14,7	3,1
Koll EQ VGH 264	n.B.	7,7	n.B.	14,7	n.B.
Koll BO Tue 44	-20,1	6,0	42,1	16,0	3,1
Koll OD BTG 411	-22,9	1,7	40,9	15,7	3,0

Tab. II. 3: C-, N- und O-Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt rezenter Knochen

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	C [Gew.%]	N [Gew.%]	C/N	$\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwert [‰]	$\delta^{18}\text{O}_p$ normiert [‰]
D EQ 56	-22,2	5,3	8,6	2,6	3,8	n.B.	n.B.
Z EQ 56	-20,7	5,2	2,2	0,6	4,4	14,5	13,5^a
D HAI TO	-12,0	16,0	12,3	3,6	4,0	n.B.	n.B.
Z HAI TO	-11,5	n.B.	1,2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
K BO TŪ 44	-19,8	6,4	12,0	3,9	3,6	n.B.	n.B.
K CN 20	-22,4	5,7	15,7	4,8	3,8	n.B.	n.B.
K CN 3	-19,5	4,8	12,1	4,3	3,2	n.B.	n.B.
K CN 47	-19,8	5,8	8,8	3,0	3,4	n.B.	n.B.
K CS 5	-25,1	1,3	13,0	3,5	4,3	n.B.	n.B.
K DE 2	-11,8	15,3	9,4	2,9	3,8	19,3	18,8^a
K DE ZO	-17,8	9,8	17,1	3,8	5,2	20,4	21,0
K EL ST 1	-18,7	7,6	15,0	4,6	3,8	14,0	13,0^a
K EL ST 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	14,3	13,3^a
K EL ZO	-23,1	6,7	17,2	4,6	4,4	n.B.	n.B.
K EQ 242	-20,2	1,3	9,8	2,7	4,3	n.B.	n.B.
K EQ 462	-21,5	4,3	13,3	4,3	3,8	n.B.	n.B.
K EQ 55	-24,4	6,7	14,6	4,3	3,9	14,3	13,7
K EQ 56	-23,9	4,5	14,7	4,2	4,1	14,9	14,5
K EQ SI 50	-22,4	7,6	15,0	4,7	3,8	10,7	9,4^a
K EQ SI 51	-22,8	8,3	14,3	3,9	4,3	7,55	5,9^a
K EQ ST 2	-20,4	4,3	13,4	4,1	3,8	14,9	14,0^a
K EQ ST 3	-19,2	5,8	13,6	4,2	3,7	n.B.	n.B.
K EQ ST 4	-18,0	5,1	14,0	4,2	3,9	n.B.	n.B.
K EQ ST 5	-22,2	4,4	13,1	4,1	3,7	14,9	14,0^a
K HI ZO	-23,1	4,6	16,4	4,8	4,0	n.B.	n.B.
K HO GÖ 1	-20,5	11,1	15,2	4,3	4,1	n.B.	n.B.
K HO GÖ 2	-21,3	11,7	19,5	4,3	5,2	n.B.	n.B.
K KÄ ZO	-21,2	4,1	19,4	4,9	5,6	n.B.	n.B.
K KR ZO	-18,9	9,6	19,6	4,2	5,4	n.B.	n.B.
K LÖ ZO	-21,8	8,7	16,6	4,6	4,2	n.B.	n.B.
K NA ZO	-20,8	4,3	14,7	4,4	3,9	n.B.	n.B.
K OD BTG 407	-21,8	2,9	13,0	3,7	4,1	n.B.	n.B.
K OD BTG 411	-22,5	1,4	11,4	3,5	3,8	n.B.	n.B.
K PI ZO	-16,8	16,8	14,9	3,7	4,7	n.B.	n.B.
K PO 7	-11,6	18,7	15,2	4,7	3,7	n.B.	n.B.
K PU ZO	-18,9	13,6	15,0	4,7	3,7	n.B.	n.B.
K RA GR 1	-19,8	1,7	10,1	3,2	3,7	n.B.	n.B.
K RA SI 52	-20,6	2,7	13,6	4,2	3,7	9,0	7,4
K RI TUE	-20,4	4,6	12,3	3,8	3,7	n.B.	n.B.
K SCH AZO	-21,7	5,9	17,0	4,3	5,6	n.B.	n.B.
K SI 1	-2,6	1,0	12,1	3,2	4,3	21,5	21,2^a
K SI 10	-21,9	5,3	16,6	3,8	4,4	14,4	13,4^a
K SI 11	-4,7	3,3	13,1	3,0	4,3	13,8	12,8^a
K SI 12	-7,0	4,7	13,1	3,1	4,2	21,7	21,4^a
K SI 2	-19,0	6,1	12,5	3,6	4,1	17,3	16,6^a
K SI 3	-19,9	5,8	14,0	4,1	4,0	17,8	17,2^a
K SI 4	-18,7	5,8	14,0	4,1	3,9	17,7	17,1^a
K SI 5	0,5	2,9	12,2	3,5	4,1	21,8	21,5^a
K SI 6	2,3	4,9	11,4	3,4	3,9	22,0	21,8^a
K SI 7	1,1	4,9	12,2	3,3	4,3	21,3	21,0^a
K SI 8	-2,9	2,9	12,8	3,7	4,0	21,5	21,2^a
K SI 9	-20,8	6,7	16,0	4,0	4,0	14,2	13,2^a
K SR 2	-17,0	8,3	12,5	3,7	4,0	n.B.	n.B.
K SU TUE	-22,4	4,1	14,6	4,2	4,1	n.B.	n.B.
K UR 3	-17,7	21,4	14,9	4,5	3,9	n.B.	n.B.
K UR 5	-23,1	2,3	17,8	4,3	4,8	n.B.	n.B.
K UR EI	-16,6	22,5	13,0	4,1	3,7	n.B.	n.B.
K WA NS 1	-17,3	15,1	15,7	4,5	4,1	19,6	20,1
K WA ZO	-16,1	12,8	16,9	3,7	5,4	18,7	18,9
K WR ZO	-22,3	9,1	11,1	5,0	2,6	n.B.	n.B.
Mittelwert			14,2	4,0	4,1		
Stabw			2,4	0,5	0,6		

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

Tab. II. 4: C-, N- und O-Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt archäologischer Menschenknochen und -zähne aus Kirchheim am Ries (KI)

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	C [Gew. %]	N [Gew. %]	C/N	$\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwert [‰]	$\delta^{18}\text{O}_p$ normiert [‰]
FK HO KI 1	-18,8	10,5	6,3	1,2	5,9	n.B.	n.B.
FK HO KI 2	-18,8	9,0	12,5	3,8	3,8	n.B.	n.B.
FK HO KI 3	-18,6	9,8	7,7	2,1	4,3	n.B.	n.B.
FK HO KI 4	-18,6	9,4	11,9	3,8	3,6	16,3	16,1
FK HO KI 5 A	-19,9	10,0	8,0	1,8	5,2	16,3	16,1
FK HO KI 5 B	-18,8	9,8	12,1	4,0	3,6	16,4	16,3
FK HO KI 6	-18,2	10,7	6,0	1,2	6,0	16,9	16,2
FK HO KI 7	-19,1	9,0	13,3	4,1	3,8	17,3	16,6 ^a
FK HO KI 8	-18,1	8,7	5,8	1,4	5,0	n.B.	n.B.
FK HO KI 9	-19,1	9,8	11,4	3,6	3,7	17,0	17,0 ^a
FK HO KI 10	-18,9	8,3	5,2	1,1	5,4	15,8	15,6
FK HO KI 11	-19,0	9,2	5,9	1,3	5,1	15,9	15,6
FK HO KI 12	-18,9	8,4	8,1	2,2	4,3	n.B.	n.B.
FK HO KI 13	-19,3	8,4	12,6	4,2	3,5	n.B.	n.B.
FK HO KI 14	-18,6	10,2	12,2	3,8	3,7	n.B.	n.B.
FK HO KI 15	-17,6	10,1	4,7	1,0	5,6	n.B.	n.B.
FK HO KI 16	-18,9	9,8	6,7	1,6	4,9	16,0	15,8
FD HO KI 17	-19,0	11,2	10,6	2,7	4,5	n.B.	n.B.
FD HO KI 18	-17,4	10,3	5,7	1,4	n.B.	16,5	16,4
FZ HO KI 18	-16,3	12,3	1,9	0,4	5,1	17,8	17,9
FD HO KI 19	-18,8	9,7	9,8	2,4	4,7	n.B.	n.B.
FZ HO KI 19	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	16,6	16,5
FD HO KI 20	-18,6	8,7	8,2	2,1	4,5	n.B.	n.B.
FD HO KI 21	-18,4	9,3	8,3	1,1	8,8	n.B.	n.B.
FZ HO KI 21	-18,7	10,3	1,5	0,3	6,0	n.B.	n.B.
FD HO KI 22	-19,7	5,7	12,3	3,4	4,2	n.B.	n.B.
FD HO KI 23	-19,7	8,2	10,5	2,8	4,4	n.B.	n.B.
FD HO KI 24	-18,4	10,4	6,1	1,3	6,0	n.B.	n.B.
FZ HO KI 24	-15,7	n.B.	0,6	n.B.	4,8	17,5	17,5
FD HO KI 25	-20,5	8,8	7,0	2,0	4,2	n.B.	n.B.
FD HO KI 26	-15,9	10,2	9,5	2,9	3,8	n.B.	n.B.
FZ HO KI 26	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	16,9	16,8

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

Tab. II. 5: C-, N- und O-Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt fossiler Großsäuerknochen aus Sibirien (SI)

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	C [Gew. %]	N [Gew. %]	C/N	$\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwert [‰]	$\delta^{18}\text{O}_p$ normiert [‰]	^{14}C -Alter BP
FK BI SI 20	-20,3	7,2	12,3	4,0	3,6	3,2	0,5	38.200
FK BI SI 42	-20,8	7,9	11,8	3,8	3,6	5,9	3,7	43.000
FK BI SI 45	n.B.	5,2	14,6	4,8	3,6	2,9	0,2	38.000
FK BI SI 9	-20,2	5,2	13,5	4,4	3,6	3,9	1,4	34.360
FK EQ SI 11	-19,6	6,8	12,6	3,9	3,7	5,6	3,4	42.700
FK EQ SI 13	-22,5	2,3	13,2	4,1	3,8	5,1	2,8	34.800
FK EQ SI 19	-20,4	4,9	13,5	4,3	3,7	4,8	2,4	26.500
FK EQ SI 23	-20,8	4,4	12,6	3,9	3,7	5,3	3,0	35.100
FK EQ SI 27	n.B.	8,5	13,2	4,1	3,8	8,3	6,6	2.200
FK EQ SI 30	-20,7	7,4	13,5	4,2	3,8	7,9	6,3^a	16.800
FK EQ SI 34	n.B.	5,4	12,5	4,2	3,5	7,7	5,8	28.800
FK EQ SI 35	n.B.	6,0	13,2	4,3	3,6	6,4	4,3	37.200
FK EQ SI 37	n.B.	6,4	11,8	3,9	3,5	5,5	3,3	42.000
FK EQ SI 39	-22,0	10,0	12,1	3,7	3,8	4,6	2,2	43.000
FK EQ SI 40	n.B.	6,6	13,0	4,3	3,5	4,5	2,1	44.000
FK EQ SI 47	-16,6	8,2	13,0	4,1	3,8	n.B.	n.B.	n.B.
FK EQ SI 48	-20,4	3,9	13,4	4,1	3,8	8,7	7,0	n.B.
FK EQ SI 49	-20,8	6,7	12,2	3,6	3,9	8,8	7,1	n.B.
FK EQ SI 6	-21,6	5,9	12,6	3,8	3,8	6,1	3,9	41.000
FK EQ SI 8	-21,3	5,3	12,5	3,7	3,9	4,0	1,4	20.100
FK MA SI 3	-21,1	7,5	13,1	4,0	3,8	5,0	2,6	47000
FK MA SI 5	-20,7	8,2	13,3	4,2	3,6	4,9	2,5	37.800
FK MA SI 7	-18,3	8,6	12,8	4,0	3,7	3,9	1,4	28.000
FK MA SI 10	-21,5	8,7	12,8	4,2	3,5	5,8	3,6	25.900
FK MA SI 14 A	-22,2	8,5	11,2	3,4	3,8	6,7	4,7	39.600
FK MA SI 14 B	-21,8	8,5	12,5	4,0	3,6	5,8	3,6	39.600
FK MA SI 16	-22,2	7,3	13,3	4,1	3,8	7,4	5,6	43.600
FK MA SI 21	-21,7	8,7	9,9	3,1	3,7	4,2	1,7	40.200
FK MA SI 26	-17,2	8,4	14,6	4,7	3,7	5,8	3,6	32.000
FK MA SI 28	-20,4	8,2	13,9	4,3	3,8	5,6	3,3	12.030
FK MA SI 32	n.B.	8,0	13,3	4,4	3,5	5,0	2,6	22.100
FK MA SI 38	-21,9	7,3	14,6	4,6	3,7	7,5	5,7	44.000
FK MA SI 41	n.B.	7,9	13,6	4,2	3,7	4,8	2,4	42.000
FK MA SI 43	-20,3	7,8	14,0	4,6	3,6	5,2	2,8	47.700
FZ MA SI 12	n.B.	8,0	7,0	3,1	11,9	8,0	6,2	51.000
FZ MA SI 18	n.B.	7,1	16,7	5,6	3,5	6,8	4,7	48.000
FZ MA SI 29	-21,6	11,5	17,7	6,2	3,3	6,4	4,3	12500
FZ MA SI 44	-22,2	8,9	17,3	6,1	3,3	9,2	7,7	50.000
FK OBO SI 15	-19,9	6,9	11,4	3,6	3,7	4,5	2,0	33.700
FK OBO SI 22	-20,1	7,2	13,8	4,5	3,6	5,4	3,2	38.200
FK OBO SI 24	-21,0	7,6	13,6	4,5	3,5	4,6	2,2	36.500
FK OBO SI 33	-20,0	6,6	13,8	4,3	3,7	7,0	5,4^a	26.000
FK OBO SI 36	-17,0	7,3	13,9	4,6	3,5	4,9	2,5	39.700
FK RH SI 17	-20,2	5,9	13,0	4,1	3,7	6,0	3,9	28.700
FK RH SI 25 A	-19,9	4,9	11,6	3,3	4,0	5,5	3,2	33.300
FK RH SI 25 B	-19,3	4,2	13,2	4,4	3,5	6,8	4,8	33.300
FK RH SI 31	n.B.	5,6	16,5	5,5	3,5	5,0	2,6	19.940

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert. Die ^{14}C -Alter wurden konventionell am Kollagen der Knochen bestimmt und stammen von Kuznetsova, schriftl. Mitt. 2001.

Tab. II. 6: C-, N- und O-Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt fossiler Höhlenbärenknochen aus der Ramesch (RA) und Ochsenhalt (OH) Höhle

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C	N	C/N	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$
	[‰]	[‰]	[Gew. %]	[Gew. %]		Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK UR RA 1	-22,7	1,2	9,7	2,9	3,9	15,6	14,7 ^a
FK UR RA 2	-20,5	0,1	11,5	3,6	3,8	14,9	14,5
FK UR RA 3	-21,6	2,6	10,9	3,7	3,4	15,4	15,0
FK UR RA 4	-20,7	0,7	9,9	3,2	3,7	16,0	15,8
FK UR RA 5	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FK UR RA 6	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	16,6	15,9 ^a
FK UR RA 7	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15,5	14,6 ^a
FK UR OH 1	-18,1	2,5	6,2	1,2	n.B.	n.B.	n.B.
FK UR OH 3 A	-17,9	1,9	2,8	0,3	12,2	16,2	15,4 ^a
FK UR OH 3 B	-20,6	0,7	9,1	2,8	3,9	15,5	14,6 ^a
FK UR OH 5	-20,2	1,3	6,4	1,3	5,6	n.B.	n.B.
FK UR OH 8	-25,8	3,1	3,3	0,4	9,3	n.B.	n.B.
FK UR OH 11 A	-17,9	2,7	2,5	0,1	26,0	16,3	15,5 ^a
FK UR OH 11 B	-20,1	0,8	10,3	3,0	4,0	15,5	14,7 ^a

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

Tab. II. 7: C-, N- und O-Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt fossiler Wirbeltierknochen aus den La Brea Tar Pits (LB)

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C	N	C/N	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$
	[‰]	[‰]	[Gew. %]	[Gew. %]		Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK BI LB 1	-19,3	n.B.	12,7	0,7	20,5	19,9	20,5
FD BI LB 1	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FZ BI LB 1	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FK CAR LB 1	-19,8	9,3	13,6	0,9	17,9	n.B.	n.B.
FK EQ LB 1	-21,9	5,6	5,8	0,2	30,5	n.B.	n.B.
FK MA LB 1	-20,6	3,3	10,4	0,2	50,8	17,1	17,1
FK SCH LB 1	-21,3	n.B.	13,3	0,9	16,5	20,7	21,4
FK BI LB 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	18,3	18,5

Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.2), Kapitel 4.2.5.4.

Tab. II. 8: C- und N- Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt im Profil eines pleistozänen Bisonknochens aus den Rheinschottern (RS)

Probe	mm	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C	N	C/N
		[‰]	[‰]	[Gew. %]	[Gew. %]	
FK BI RS 1 (1)	1	-21,5	3,9	3,2	0,2	16,6
FK BI RS 1 (2)	2	-22,9	4,3	3,6	0,3	11,6
FK BI RS 1 (3)	3	-22,0	5,9	6,6	1,1	6,0
FK BI RS 1 (4)	4	-20,8	6,5	8,5	2,1	4,1
FK BI RS 1 (5)	5	-20,2	5,8	8,7	2,5	3,5
FK BI RS 1 (6)	6	-20,1	5,5	9,0	2,7	3,3
FK BI RS 1 (7)	7	-20,1	4,7	8,8	2,6	3,4
FK BI RS 1 (8)	8	-20,0	5,5	9,2	2,7	3,4
FK BI RS 1 (9)	9	-20,1	5,7	10,1	3,0	3,4
FK BI RS 1 (10)	10	-20,3	6,3	10,0	3,0	3,3
FK BI RS 1 (11)	11	-20,5	7,1	10,1	3,0	3,4
FK BI RS 1 (12)	12	-20,5	6,6	10,2	3,1	3,3
FK BI RS 1 (13)	13	-20,2	6,4	10,7	3,1	3,4
FK BI RS 1 (14)	14	-20,4	5,8	9,8	3,1	3,2

Tab. II. 9: C-, N- und O-Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt fossiler Großsäuerknochen und -zähne aus der Nordsee (NS)

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C [Gew. %]	N [Gew. %]	C/N	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$
	[‰]	[‰]				Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK BI NS 1	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	17.9	17,9^c
FK BI NS 2	-21.7	6.2	13.9	4.2	3.8	16.9	16.8
FK CE NS 1	-18.5	3.7	6.0	1.7	4.1	18.5	18,5^c
FD CE NS 1	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	17.9	18.0
FZ CE NS 1	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15.7	15.4
FK CE NS 2	-18.8	4.6	12.3	3.6	n.B.	n.B.	n.B.
FK CE NS 3 A	-18.2	4.7	7.0	0.8	10.5	19.1	19.4
FK CE NS 3 B	-19.0	4.8	9.6	3.4	3.3	19.3	19.7
FK CE NS 4	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	20.9	21.7
FK DE NS 3	-12.7	17.2	7.3	2.2	3.9	19.4	19.8
FK DE NS 4	-10.3	14.8	14.8	4.6	3.8	n.B.	n.B.
FK EQ NS 1	-20.0	2.9	13.3	3.9	4.9	19.3	19.7
FK EQ NS 2 A	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	19.7	20.1
FK EQ NS 2 B	-27.3	4.1	10.8	3.0	5.0	17.8	18.0
FK EQ NS 3 A	-20.0	3.1	3.6	0.3	15.4	20.0	20.5
FK EQ NS 3 B	-20.0	3.2	14.1	3.6	5.6	17.8	17.9
FK EQ NS 4	-20.6	3.2	10.4	3.3	3.6	18.6	18,1^a
FD EQ NS 4	-19.2	4.6	5.7	1.5	4.5	16.8	16,1^a
FZ EQ NS 4	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15.7	14,8^a
FK EQ NS 5	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	19.2	19.6
FK MA NS 1 A	-20.5	5.9	11.4	3.3	4.1	n.B.	n.B.
FK MA NS 1 B	-20.7	5.6	11.0	3.5	3.7	17.9	18.1
FK MA NS 2 A	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	18.6	18.9
FK MA NS 2 B	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	18.2	18.4
FK MA NS 3 A	-16.5	5.4	4.4	0.8	6.5	18.9	19.2
FK MA NS 3 B	-20.6	5.5	11.4	3.6	3.7	17.1	17.1
FD MA NS 4	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15.7	15.4
FZ MA NS 4	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15.1	14.7
FK MA NS 5	-20.2	5.9	10.1	3.4	3.4	n.B.	n.B.
FK MA NS 6 A	-21.2	5.4	9.6	2.5	4.6	18.4	18.6
FK MA NS 6 B	-20.5	5.1	11.1	3.2	4.1	17.5	17.5
FK MA NS 7	n.B.	6.1	11.1	3.5	3.7	17.3	17.3
FD MA NS 8	-19.7	5.8	9.7	2.9	3.9	16.2	16.0
FZ MA NS 8	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15.2	14.9
FK MA NS 10	-19.2	3.1	2.3	0.1	44.3	18.2	18.4
FK MA NS 11	-20.1	n.B.	4.2	n.B.	n.B.	17.6	17.6
FK MA NS 9	-21.9	6.2	2.6	0.2	14.1	n.B.	n.B.
FK PH NS 1	-14.2	15.3	8.9	2.6	4.0	18.8	19.1
FK PH NS 2	-23.1	15.6	14.8	4.3	4.0	19.5	19.0
FK RH NS 1	-19.3	2.7	10.5	3.3	3.8	17.8	17.9
FK RH NS 2	-19.3	1.8	10.9	3.4	3.7	17.1	17.1
FK RH NS 3 A	-19.4	2.8	5.4	0.5	12.7	17.2	17.2
FK RH NS 3 B	-20.0	1.5	11.4	3.5	3.8	15.4	15.1
FK WA NS 10	-11.2	13.1	14.0	4.5	3.6	19.1	19.4
FK WA NS 11	-11.2	17.3	12.9	4.2	3.6	n.B.	n.B.
FK WA NS 12	-13.5	13.9	14.3	4.3	3.9	18.1	18.3
FK WA NS 13	-16.1	11.4	12.5	4.0	3.6	n.B.	n.B.
FK WA NS 14	-17.8	13.2	16.6	3.9	5.0	17.8	18.0

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

^c Für die Fluorination mit BrF_5 in einer Silikatanlage ist eine nachträgliche Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte nicht notwendig (Vennemann et al., 2002)

Tab. II. 10: C-, N- und O-Isotopenzusammensetzung sowie C- und N-Gehalt fossiler Großsäuerknochen und -zähne aus den Rheinschottern (RS)

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C	N	C/N	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$
	[‰]	[‰]	[Gew. %]	[Gew. %]		Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK BI RS 1 A	-23,3	4,0	6,7	0,5	17,3	17,26	17,3
FK BI RS 1 B	-20,1	6,2	10,3	3,1	3,9	16,76	16,7
FK BI RS 1 C	-20,2	5,9	10,4	2,7	4,5	n.B.	n.B.
FK BI RS 2 A	-14,5	8,1	10,5	0,6	20,3	16,83	16,8
FK BI RS 2 B	-20,3	9,3	6,0	1,0	7,3	16,99	17,0
FK CE RS 1 A	-22,4	1,4	4,2	0,2	26,6	16,75	16,7
FK CE RS 1 B	-16,7	5,1	10,2	3,0	3,9	n.B.	n.B.
FK CE RS 2 A	-21,1	4,1	3,8	0,1	36,8	16,50	16,4
FK CE RS 2 B	-19,0	6,2	8,0	2,1	4,4	16,61	16,5
FD CE RS 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	16,23	16,0
FZ CE RS 2	-14,9	n.B.	0,4	0,0	45,0	16,67	16,6
FK CE RS 3	-20,0	5,3	10,8	2,7	4,6	17,69	17,8
FG CE RS 4	-19,7	3,0	15,8	4,1	4,5	16,51	16,4
FK CE RS 4	-20,4	2,9	14,1	4,2	4,0	16,64	16,5
FK EQ RS 1 A	-22,8	1,9	5,9	0,3	25,3	17,09	17,1
FK EQ RS 1 B	-20,7	4,4	12,3	3,4	4,3	15,98	15,7
FK EQ RS 1 C	-21,6	3,8	9,4	2,1	5,3	n.B.	n.B.
FK EQ RS 2	-20,6	5,0	10,2	2,9	4,0	17,76	17,1^a
FK EQ RS 4 A	-21,3	4,0	4,1	0,3	17,8	17,46	17,5
FK EQ RS 4 B	-20,7	5,5	7,7	1,8	5,1	16,95	16,9
FK EQ RS 5 A	n.B.	4,9	3,7	0,1	30,5	16,54	16,4
FK EQ RS 5 B	-18,6	5,4	3,6	0,1	32,7	17,03	17,0
FZ EQ RS 5	-90,2	4,0	3,1	0,8	4,2	16,60	16,5
FK MA RS 1 A	-21,0	7,6	8,1	2,0	4,7	15,80	15,5
FK MA RS 1 B	-18,1	8,0	11,2	3,1	4,2	15,51	15,2
FD MA RS 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15,10	14,7
FZ MA RS 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15,70	15,4
FK MA RS 3 A	-24,2	4,2	10,1	1,2	9,8	15,44	15,1
FK MA RS 3 B	-21,2	5,2	10,1	2,7	4,4	n.B.	n.B.
FD MA RS 4	-19,7	4,5	5,5	0,1	n.B.	15,38	15,0
FZ MA RS 4	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	15,17	14,8
FK MA RS 7	n.B.	2,0	4,0	0,1	33,1	16,10	15,3^a
FD MA RS 7	-20,2	5,3	5,9	1,6	4,3	15,78	15,0^a
FZ MA RS 7	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	14,99	14,1^a
FK RH RS 1 A	-23,0	1,4	4,2	0,2	26,6	17,04	17,0
FK RH RS 1 B	-21,0	5,1	13,2	3,8	4,1	16,02	15,2^a
FK RH RS 1 C	-16,6	4,3	7,5	1,6	5,5	n.B.	n.B.
FK RH RS 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	16,40	15,6^a
FD RH RS 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	16,00	15,2^a
FZ RH RS 2	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	14,84	13,9^a

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

Tab. II. 11: O-Isotopenzusammensetzung fossiler Knochen und Zähne aus Gadsen County (GA) und Leisey Shell Pits (LE), Florida

Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$	Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$
	Rohwert [‰]	normiert [‰]		Rohwert [‰]	normiert [‰]
FD HAI GA 6	21,2	22,0	FK CA LE 3	22,8	22,7 ^a
FD HAI GA 2	21,2	22,0	FK CE LE 1	21,5	22,3
FK CA GA 1	21,3	22,1	FK EQ LE 2	23,2	24,4
FK EQ GA 1	20,4	21,0	FD EQ LE 3	21,2	22,0
FK EQ GA 3	21,4	22,2	FZ EQ LE 3	22,1	23,1
FZ FI GA 1	20,6	21,2	FK FI LE 1	23,5	24,8
FK HAI GA 5	20,6	21,2	FK Hai LE 5	21,8	22,7
FK KR GA 2	19,9	20,4	FZ Hai LE 1	22,0	22,9
FK RH GA 1	20,7	21,4	FD Hai LE 2	22,1	23,1
FK RH GA 2	20,8	21,5	FZ Hai LE 2	21,8	22,7
FK SI GA 1	20,2	20,7	FD HAI LE 3	21,4	22,2
FK SI GA 3	20,7	21,3	FZ Hai LE 3	21,4	22,2
FK SI GA 4	20,0	20,5	FD HAI LE 4	21,4	22,2
FK WA GA 1	19,1	19,5	FZ Hai LE 4	21,5	21,2 ^a
FK WA GA 3	20,0	20,6	FK KR LE 1	22,3	23,3
FK WA GA 5	20,1	20,6	FD MA LE 1	21,2	22,0
FZ HAI GA 2	20,8	21,5	FZ MA LE 1	21,3	22,1
FZ HAI GA 6	20,5	21,2	FK MA LE 2	20,8	21,5
			FK SCH LE 1	22,6	23,6

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

Tab. II. 12: O-Isotopenzusammensetzung fossiler Knochen und Zähne aus Widden Creek (WI) und von der Agricola Fauna (AG), Florida

Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$	Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$
	Rohwert [‰]	normiert [‰]		Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK CA WI 1	21,7	22,5	FK CA AG 1	21,8	22,8
FK DE WI 1	21,1	21,8	FK DE AG 2	20,6	21,3
FD EQ WI 2	23,0	24,1	FD EQ AG 1	21,7	22,6
FZ EQ WI 2	22,0	23,0	FZ EQ AG 1	22,3	23,3
FK EQ WI 3	22,2	23,2	FK FI AG 1	21,4	22,3
FK FI WI 1	21,8	22,7	FK FI AG 2	20,8	21,6
FK HAI WI 1	21,3	22,1	FZ HAI AG 2	20,6	21,3
FZ HAI WI 2	20,8	21,5	FD HAI AG 4	21,4	22,2
FD HAI WI 3	22,0	23,0	FZ HAI AG 4	20,6	21,2
FZ Hai Wi 3	20,7	21,4	FD MA AG 2	22,1	23,0
FD KR WI 1	21,6	22,4	FZ MA AG 2	21,8	22,7
FZ KR WI 1	22,3	23,3	FK MA AG 1	21,6	22,4
FK KR WI 1	22,2	23,2	FK RH AG 2	21,7	22,6
FD MA WI 1	21,5	22,3	FK SCH AG 1	22,3	23,3
FZ MA WI 1	20,5	21,2	FK SI AG 3	20,9	21,7
FK MA WI 3	21,3	22,0	FK SI AG 4	21,2	22,0
FK RH WI 1 A	22,4	23,4	FK SI AG 5	21,3	22,1
FK RH WI 1 B	22,1	23,0			
FK RH WI 2	21,3	22,2			
FK SCH WI 1 A	21,5	22,4			
FK SCH WI 1 B	21,3	22,0			
FK SI WI 1 A	21,1	21,8			
FK SI WI 1 B	20,7	21,3			
FK SI WI 2	21,0	21,7			
FK WA WI 1	20,6	21,2			
SED WI 2	22,0	22,9			

Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.2), Kapitel 4.2.5.4.

Tab. II. 13: O-Isotopenzusammensetzung fossiler Knochen und Zähne aus White Springs (WH) und verschiedenen eozänen Fundstellen Floridas (FL)

Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$	Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta^{18}\text{O}_p$
	Rohwert [‰]	normiert [‰]		Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK CA WH 1	20,9	21,7	FK SI FL 2	19,5	19,9
FK ME WH 2	20,4	21,0	FK SI FL 3	20,4	21,0
FK ME WH 4	21,1	21,9	FK SI FL 4	19,7	20,2
FZ HAI WH 2	21,2	22,0	FK SI FL 5	20,6	21,2
FZ HAI WH 1	19,9	20,4	FK SI FL 6	20,0	20,6
FD HAI WH 1	20,8	21,5	FK WA FL 1	20,2	20,8
FK SI WH 1	19,5	20,0	FK WA FL 2	19,7	20,2
			FK WA FL 3 A	19,7	20,2
			FK WA FL 3 B	20,4	21,0

Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.2), Kapitel 4.2.5.4.

Tab. II. 14: O-Isotopenzusammensetzung fossiler Knochen und Zähne aus dem Mainzer Becken (MB) und Rumst und Steendorp in Belgien (BE)

Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$		Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	
	Rohwert [‰]	normiert [‰]		Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK FI MB 1	22,8	22,7 ^a	FD HAI BE 3	23,5	24,8
FK SI MB 1	19,0	19,3	FZ HAI BE 1	22,8	23,9
FK SI MB 2	19,1	19,5	FZ HAI BE 2	21,7	22,6
FK SI MB 3	18,4	18,6	FZ HAI BE 4	20,8	21,5
FK SI MB 5	18,8	19,1	FZ HAI BE 6	21,6	22,4
FK SI MB 7	18,8	19,1	FD HAI BE 9	20,9	21,6
FK SI MB 8	18,6	18,9	FZ HAI BE 9	21,0	21,7
FK SI MB 9 A	18,6	18,9	FZ HAI BE 11	22,1	23,1
FK SI MB 9 B	18,5	18,7	FZ HAI BE 12	20,5	21,1
FK SI MB 10	19,6	20,0	FK SI BE 1 A	23,0	24,1
FK SI MB 11	19,1	19,4	FK SI BE 1 B	22,7	23,7
FK SI MB 12	19,1	19,4	FK SI BE 2 A	22,2	23,2
FD HAI MB 2	22,0	22,9	FK WA BE 1	21,7	22,6
FZ HAI MB 2	21,9	22,8	FK WA BE 2 A	22,6	23,7
FZ HAI MB 3	19,2	19,6	FK WA BE 2 B	21,9	22,8
FD HAI MB 4	20,4	21,0	FK WA BE 3	21,5	22,3
FZ HAI MB 4	20,8	21,5	FK WA BE 4	20,8	21,5
FZ HAI MB 8	19,7	20,1	FK WA BE 6	21,1	21,9
FZ HAI MB 9	20,4	21,0	FK WA BE 7	21,5	22,3
FZ HAI MB 10	22,4	23,4	FK Wa BE 8	21,5	22,4
			FK Wa BE 10	20,9	21,6

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

Tab. II. 15: O-Isotopenzusammensetzung von Dinosaurier- und Schildkrötenknochen aus dem Junggar Becken (JU)

Probe	$\delta^{18}\text{O}_p$	
	Rohwert [‰]	normiert [‰]
FK DI JU 8	14,2	13,7
FK DI JU 11 A	13,6	12,9
FK DI JU 11 B	14,4	13,9
FK DI JU 6 A	14,3	13,8
FK DI JU 6 B	12,9	12,1
FK DI JU 10 A	13,7	13,0
FK DI JU 10 B	14,6	14,1
FK SÄU JU 1	14,3	13,8
FK SCH JU 1	12,1	10,9 ^a
FK SCH JU 5	12,5	11,4 ^a

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4, die anderen Rohwerte wurden mit der Gleichung (4.2) korrigiert.

Tab. II. 16: O-Isotopenzusammensetzung des Profils eines plexiformen Sauropodenknochens aus dem Junggar Becken (JU)

Probe	Profil [mm]	$\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwert [‰]	$\delta^{18}\text{O}_p$ normiert ^a [‰]
FK DI JU 13 (1)	1	14,9	13,9
FK DI JU 13 (2)	2	14,7	13,7
FK DI JU 13 (3)	3	14,4	13,4
FK DI JU 13 (4)	4	14,5	13,6
FK DI JU 13 (5)	5	14,6	13,7
FK DI JU 13 (6)	6	14,9	13,9
FK DI JU 13 (7)	7	15,1	14,2
FK DI JU 13 (8)	8	15,1	14,2
FK DI JU 13 (9)	9	15,0	14,1
FK DI JU 13 (10)	10	n.B.	n.B.
FK DI JU 13 (11)	11	15,1	14,2
FK DI JU 13 (12)	12	14,8	13,9
FK DI JU 13 (13)	13	15,0	14,1
FK D1 JU 13 (14)	14	14,9	14,0
FK DI JU 13 (15)	15	14,8	13,8
FK DI JU 13 (16)	16	14,4	13,5
FK DI JU 13 (17)	17	14,8	13,9
FK DI JU 13 (18)	18	14,9	14,0
FK DI JU 13 (19)	19	15,2	14,3
FK DI JU 13 (20)	20	14,8	13,9
FK DI JU 13 (21)	21	15,0	14,1
FK DI JU 13 (22)	22	14,9	14,0
FK DI JU 13 (23)	23	14,9	14,0
FK DI JU 13 (24)	24	14,5	13,6
FK DI JU 13 (25)	25	14,8	13,9
FK DI JU 13 (26)	26	14,9	14,0
FK DI JU 13 (27)	27	14,8	13,9
FK DI JU 13 (28)	28	14,9	14,0
FK DI JU 13 (29)	29	14,8	13,9
FK DI JU 13 (30)	30	14,9	14,0
Mittelwert		14,8	13,9
Stabw		0,2	0,2

^a Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4

Tab. II. 17: C- und O-Isotopenzusammensetzung des Profils eines Dinosaurierknochens mit multiplen LAGs aus dem Junggar Becken (JU)

Probe	Profil [mm]	$\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwert ^a [‰]	1 σ	n	$\delta^{18}\text{O}_c$ [‰]	$\delta^{13}\text{C}_c$ [‰]	$\Delta(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_p)$ [‰]	C [Gew. %]
FK DI JU 12 (1)	0,8	13,1	0,33	3	21,3	-8,3	8,2	1,37
FK DI JU 12 (2)	1,9	13,3	0,19	3	21,7	-8,4	8,4	1,53
FK DI JU 12 (3)	2,6	13,0	0,17	2	21,4	-8,3	8,4	1,22
FK DI JU 12 (4)	3,3	12,5	0,44	3	21,3	-8,1	8,8	1,22
FK DI JU 12 (5)	3,9	13,8	0,32	3	21,7	-7,9	8,0	1,16
FK DI JU 12 (6)	4,6	14,1	0,05	2	22,4	-8,1	8,4	1,14
FK DI JU 12 (7)	5,3	12,5	0,10	2	21,1	-7,8	8,6	1,13
FK DI JU 12 (8)	5,9	12,7	0,30	2	20,8	-8,0	8,2	1,14
FK DI JU 12 (9)	6,7	13,3	0,03	2	21,9	-7,9	8,6	1,14
FK DI JU 12 (10)	7,4	12,4	0,30	2	20,4	-7,9	8,0	1,16
FK DI JU 12 (11)	8,0	13,4	0,21	2	21,3	-8,1	7,9	1,14
FK DI JU 12 (12)	8,6	13,1	0,30	2	21,3	-8,1	8,1	1,39
Mittelwert		13,1			21,4	-8,1	8,3	1,2
Stabw		0,5			0,5	0,2	0,3	0,1

^a Das Silberphosphat wurde durch Fluorination mit BrF₅ in einer Silikatanlage zu CO₂ umgesetzt und die Isotopenzusammensetzung gemessen. Da es sich um eine 100% Ausbeutemethode handelt, kommt es zu keiner Isotopenfraktionierung. Daher ist eine nachträgliche Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte nicht notwendig (Vennemann et al., 2002)

Tab. II. 18: C-, N-, O- und Sr-Isotopenzusammensetzung und Sr-Konzentration in rezenten Seekuhknochen

Probe	Spezies	Herkunft	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwert [‰]	$\delta^{18}\text{O}_p$ normiert [‰]	$\delta^{18}\text{O}_p$ H ₂ O	Sr [ppm]	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
K SI 1	<i>Dugong dugon</i>	Golf von Oman	-2,6	1,0	21,5	21,2	0,8	2187	0,709132
K SI 2	<i>Manatus trichechus</i>	Surinam, Marowinifluß	-19,0	6,1	17,3	16,6	-3,0	n.B.	0,722081
K SI 3	<i>Manatus trichechus</i>	Surinam, Marowinifluß	-19,9	5,8	17,8	17,2	-3,0	4381	n.B.
K SI 4	<i>Manatus trichechus</i>	Surinam, Marowinifluß	-18,7	5,8	17,7	17,1	-3,0	2030	n.B.
K SI 5	<i>Dugong dugon</i>	Rotes Meer	0,5	2,9	21,8	21,5	1,2	n.B.	0,70915
K SI 6	<i>Dugong dugon</i>	Rotes Meer	2,3	4,9	22,0	21,8	1,2	2807	n.B.
K SI 7	<i>Dugong dugon</i>	Rotes Meer	1,1	4,9	21,5	21,2	1,2	n.B.	n.B.
K SI 8	<i>Dugong dugon</i>	Rotes Meer	-3,4	2,7	21,3	21,0	1,2	n.B.	n.B.
K SI 9	<i>Manatus trichechus</i>	TG Nürnberg	-20,8	6,7	14,3	13,3	-8,9	n.B.	0,710044
K SI 10	<i>Manatus trichechus</i>	TG Nürnberg	-21,9	5,3	13,8	12,8	-8,9	n.B.	n.B.
K SI 11	<i>Dugong dugon</i>	Rotes Meer	-4,7	3,3	n.B.		1,5	n.B.	n.B.
K SI 12	<i>Dugong dugon</i>	Golf von Oman	-7,0	4,7	21,7	21,4	0,8	n.B.	n.B.

Die Korrektur der $\delta^{18}\text{O}_p$ Rohwerte erfolgte mit der Gleichung (4.3), Kapitel 4.2.5.4. Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Meerwassers für das Rote Meer und dem Golf von Oman bzw. dem Arabischen Meer sind berechnete Mittelwerte nach $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten aus der Datenbank von Schmidt, G.A., G. R. Bigg & E. J. Rohling (1999): Global Seawater Oxygen-18 Database, <http://www.gjss.nasa.gov/data/o18data/>. Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte sind berechnete Mittelwerte aus Oberflächenwasserproben möglichst in geographischer Nähe zu den Fang-/Fundorten der rezenten Seekühe. Der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert für die Seekühe aus dem Tiergarten Nürnberg wurde direkt an dem Wasser des Seekuhbeckens gemessen. Zusätzlich wurden noch Wasserproben der zwei Brunnen auf dem Zoogelände, aus denen das Wasser für das Seekuhbecken gefördert wird, analysiert, um potentielle Verdunstungs- und Mischungseffekte mit dem Stadtwasser von Nürnberg auszuschließen. Alle drei Proben liegen eng beieinander $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -8,9 \pm 0,1\text{‰}$.

Tab. II. 19: S-Isotopenzusammensetzung und -konzentration in Knochen und Kollagen rezenter Säugetiere

Probe	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	S [Gew.%]
Z Hai TO	14,6	0,02
K Bo Tü 45	1,7	0,03
K BO TUE 44	5,7	0,10
K BTG 411	13,7	0,11
K CN 80	14,3	0,02
K EQ 242	-22,4	0,01
K EQ 244	5,7	0,10
K EQ 55	12,9	0,10
K EQ 56	-13,6	0,03
K EQ VGH 264	5,0	0,07
K H 5	13,2	0,20
K OD BBH 403	4,4	0,10
K SI 1	-2,4	0,04
K WA ZO	-23,0	0,02
Mittelwert		0,07
Stabw		0,05

Probe	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	S [Gew.%]
Koll Sigma (Rind)	3,7	0,2
Koll BO Tü 45	21,5	0,27
Koll OD BBH 403	2,1	0,10
Koll BTG 407	0,5	0,20
Koll BTG 411	-1,4	0,11
Koll EQ 242	-10,7	0,18
Koll EQ 244	-20,5	0,16
Koll EQ VGH 264	-2,3	0,06
Koll EQ VGH 266	-7,9	0,11
Koll OD BTG 422	-1,0	0,12
Mittelwert		0,15
Stabw		0,06

Tab. II. 20: S-Isotopenzusammensetzung und -konzentration in fossilen Knochen und Zähnen terrestrischer und mariner Wirbeltiere

Probe	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	S [Gew.%]
FK BI NS 1	-3,4	0,76
FK BI RS 1	-28,1	1,05
FK BI RS 2	-0,5	0,81
FK CE NS 1	0,6	0,17
FK CE NS 3	-4,3	0,47
FK CE RS 1	-22,1	0,31
FK CE RS 4	-22,8	1,14
FK CE RS 2	-33,1	0,05
FK CE RS 5	-8,5	0,05
K DE 2	6,3	0,30
FK DE NS 3	-6,0	0,15
FK DI FR 1	0,1	2,21
FK DI JU 10	9,7	0,04
FK EQ RS 1	-23,1	0,62
FK EQ NS 1	-6,3	0,36
FK EQ NS 5	-14,4	0,19
FK EQ RS 2	-11,2	1,20
FK MA NS 1	-21,3	0,98
FK MA NS 10	-8,9	0,17
FK MA NS 11	-10,7	0,71
FK MA NS 3	-6,8	0,38
FK MA NS 5	-12,2	0,50
FK MA NS 6	-18,7	0,27
FK MA NS 7	-16,8	0,53
FD MA NS 8	-11,9	0,23
FK MA RS 1	-18,6	1,24
FK MA RS 3	-15,9	0,38
FK MA SI 21	-3,3	0,17
FK MA SI 26	4,1	0,06
FK PH NS 1	-7,7	0,28
FK RH NS 1	-19,6	0,86
FK RH NS 2	-15,1	0,34
FK RH NS 3	-19,8	3,10
FK RH RS 1	-29,0	2,13
FK SI BE 1	-14,5	1,04
FK SI BE 2	0,1	2,32
FK SI MB 13	15,0	0,08
FK SI MB 1	18,6	0,05
FK WA BE 1	-22,3	1,66
FK WA NS 10	-10,9	0,37
FK WA NS 14	15,1	0,11
FZ HAI BE 1	-18,5	0,28
FZ HAI MB 1	0,9	0,53
FZ HAI MB 4	1,0	0,53
Mittelw		0,66
Stabw		0,69

Tab. III. 1: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung rezenter + fossiler Knochen und Zähne

Probe	Verlust 105°C [Gew. %]	Verlust 550°C [Gew. %]	Ca [Gew. %]	P [Gew. %]	Na	Mg	Sr	Ba	Zn	Si	Al	Fe	Mn	Pb*	Nd*	U*	Ca/P	Ba/Sr
D HAI TO	2,00	24,29	35,89	17,74	9629	4144	1931	3	80	79	85	305	8	1,66	0,06	0,21	1,56	0,00
D EQ 56	3,16	20,24	35,45	17,66	10222	11899	236	23	211	164	45	264	7	2,47	0,05	0,10	1,55	0,06
Z EQ 56	1,07	6,54	37,01	18,11	7575	4005	203	10	49	137	59	23	u.N.	0,52	0,14	0,02	1,58	0,03
Z HAI TO	0,70	7,18	40,44	20,30	10364	1834	1649	3	299	134	24	18	5	7,32	0,04	0,08	1,54	0,00
K EQ 56	5,23	28,45	35,92	16,11	10618	2993	319	58	94	418	127	111	u.N.	2,18	0,13	0,03	1,72	0,12
K DE 2	3,20	20,25	34,65	15,73	24131	7685	274	2	912	154	87	156	u.N.	0,53	0,05	0,08	1,70	0,01
K EL Stutt 1	3,00	30,05	42,50	17,77	7743	4314	245	36	136	84	58	23	u.N.	10,95	0,05	0,05	1,85	0,09
K EQ SI 50	2,75	28,87	35,57	16,11	9185	3885	505	85	73	139	15	5	u.N.	0,51	0,03	0,01	1,71	0,11
K EQ SI 51	2,43	26,37	35,97	16,15	8879	3259	299	39	101	152	16	9	u.N.	0,57	0,05	0,01	1,72	0,08
K HA 5	3,44	39,60	35,80	16,70	8483	6405	163	136	149	122	26	118	u.N.	4,88	0,01	0,02	1,66	0,54
K RA SI 52	2,08	26,80	35,83	16,23	8495	6693	407	249	250	82	19	43	u.N.	2,07	0,04	0,06	1,71	0,39
K SCH IS	2,44	27,82	36,27	16,51	9217	7181	265	48	172	129	16	34	5	0,30	0,10	3,43	1,70	0,12
K SI 1	2,34	22,53	40,94	17,76	12120	9531	2187	6	223	92	54	14	u.N.	0,46	0,03	0,09	1,78	0,00
K SI 3	4,75	27,20	40,79	17,43	9973	9350	4381	565	432	81	63	16	1	1,00	0,08	0,08	1,81	0,08
K SI 4	3,91	26,57	41,04	17,59	10531	7841	2030	275	330	90	56	14	u.N.	2,38	0,07	0,04	1,80	0,09
K SI 6	3,10	24,76	39,19	18,16	15217	10781	2807	16	372	81	131	68	u.N.	0,38	0,03	0,08	1,67	0,00
K WA GÖ	3,77	31,64	34,65	15,94	8178	6039	947	13	552	310	1965	334	u.N.	8,09	0,07	0,16	1,68	0,01
FK HO KI 3	1,58	14,56	38,06	16,13	3186	753	158	55	126	92	32	22	15	1,59	0,05	0,21	1,82	0,22
FK HO KI 4	2,80	23,04	37,43	14,82	4286	743	120	31	92	65	10	48	81	2,00	0,03	0,25	1,95	0,16
FK HO KI 5 A	2,65	16,34	38,57	16,22	4637	389	198	97	1029	263	1667	1569	1773	12,56	2,51	4,28	1,84	0,31
FK HO KI 5 B	2,61	24,29	38,49	16,14	4117	690	102	31	122	87	103	58	38	2,21	0,12	0,21	1,84	0,19
FK HO KI 7	1,77	24,09	37,71	13,93	4133	u.N.	110	28	64	u.N.	163	64	128	3,33	0,25	1,05	2,09	0,16
FK HO KI 10	2,51	10,50	37,64	15,78	2558	727	170	68	146	223	154	101	7	1,94	0,08	1,30	1,84	0,25
FK HO KI 12	2,31	15,53	37,74	15,79	2834	740	201	75	86	95	31	31	9	0,64	0,05	0,59	1,85	0,24
FK HO KI 15	2,00	9,34	37,62	15,89	2287	582	155	35	113	108	52	37	u.N.	1,11	0,00	0,16	1,83	0,14
FD HO KI 19	3,67	16,76	37,64	16,08	2943	1491	114	14	213	101	34	40	u.N.	1,79	0,06	0,11	1,81	0,08
FZ HO KI 19	-0,11	3,67	38,82	17,75	6435	2500	61	1	148	116	38	44	2	1,96	0,10	0,01	1,69	0,01
FK EQ SI 13	2,53	28,18	34,88	16,29	5642	4756	665	87	83	892	208	1061	190	0,90	0,37	0,27	1,66	0,08
FK EQ SI 19	3,71	29,39	34,55	16,56	6857	2615	594	57	88	776	25	9004	250	0,70	0,19	0,18	1,61	0,06
FK EQ SI 23	3,37	26,60	34,77	16,67	5385	4511	478	64	104	753	35	219	123	0,62	0,15	0,38	1,61	0,09
FK EQ SI 6	2,18	25,70	34,66	16,27	5851	4026	415	48	88	901	176	208	97	0,64	0,37	0,15	1,65	0,07
FK EQ SI 8	2,60	26,90	35,38	16,97	5273	3374	428	62	120	860	77	6002	68	0,68	0,24	0,03	1,61	0,09
FK MA SI 1 B	2,26	25,59	35,20	17,38	5664	4293	322	57	103	749	19	20	5	0,37	0,04	0,02	1,57	0,11
FK MA SI 14 A	5,85	24,82	24,10	15,28	6159	2503	760	914	324	404	1443	131139	3397	4,70	13,17	0,32	1,22	0,77
FK MA SI 14 B	3,63	27,11	35,99	16,96	5468	1878	285	60	152	196	59	7089	157	0,42	0,12	0,02	1,64	0,13
FK MA SI 21	3,91	24,94	34,62	16,43	4875	3339	292	49	114	808	89	70	5	0,48	0,20	0,10	1,63	0,11
FK MA SI 26	4,63	30,71	33,08	16,05	6947	2510	439	102	112	759	384	18984	700	0,39	0,61	0,10	1,59	0,15
FK MA SI 3	2,36	25,53	34,72	16,38	5273	4069	468	99	124	679	33	42	24	0,53	0,17	0,08	1,64	0,13
FK MA SI 32	2,66	31,81	31,17	15,83	6887	2550	871	619	97	901	351	44410	602	0,72	0,39	0,13	1,52	0,45
FK MA SI 7	2,76	26,33	34,73	16,19	7850	4273	336	57	115	741	56	230	31	0,27	0,06	0,03	1,66	0,11

Fortsetzung Tab. III. 1

Probe	Verlust 105°C [Gew. %]	Verlust 550°C [Gew. %]	Ca [Gew. %]	P [Gew. %]	Na	Mg	Sr	Ba	Zn	Si	Al	Fe	Mn	Pb*	Nd*	U*	Ca/P	Ba/Sr
FK RH SI 17	3,47	27,85	36,85	15,53	5694	3778	560	97	134	113	68	97	17	1,08	0,34	0,14	1,83	0,11
FK RH SI 25 A	4,67	25,38	31,78	15,24	11002	4658	1756	1318	154	264	981	54482	3257	2,62	2,34	7,97	1,61	0,48
FK RH SI 25 B	4,14	28,67	33,77	16,06	9267	3680	949	104	121	319	466	26780	1905	1,50	0,53	0,32	1,62	0,07
FK RH SI 31	1,90	32,96	36,03	15,39	7464	4795	638	49	134	170	275	1730	337	1,81	0,30	0,07	1,81	0,05
FK MA LB 1	4,03	18,99	36,87	15,72	5675	3973	1224	361	159	274	271	1077	646	0,66	0,15	0,03	1,81	0,19
FK UR OH 1	3,03	10,80	37,22	15,89	4123	1628	163	80	821	793	1779	3797	731	0,90	4,41	3,30	1,81	0,31
FK UR OH 3 A	2,49	5,21	37,59	16,72	3736	1174	176	59	1665	223	845	1129	337	1,39	0,88	4,47	1,74	0,21
FK UR OH 3 B	3,94	17,99	37,45	16,72	3945	1457	141	54	274	163	166	650	245	0,28	0,39	0,93	1,73	0,25
FK UR OH 5	3,21	12,13	37,36	16,47	4062	1028	188	78	540	234	489	3874	208	0,43	0,93	1,39	1,75	0,27
FK UR OH 8	3,75	8,06	37,18	16,28	3942	1255	225	79	1156	806	2142	5141	250	0,78	1,04	1,46	1,77	0,22
FK UR OH 11 A	3,26	4,17	37,52	16,76	3208	909	210	51	1840	253	871	1169	544	2,02	1,39	4,62	1,73	0,16
FK UR OH 11 B	3,82	19,63	37,65	16,57	3933	1449	187	72	286	195	222	1147	199	0,19	0,80	0,80	1,76	0,25
FK BI RS 1 A	3,90	13,47	37,35	16,46	3010	1302	788	1183	146	274	902	13604	1678	3,84	81,70	525,37	1,75	0,96
FK BI RS 1 B	3,33	20,32	36,05	15,81	3183	945	517	531	97	193	34	25149	1229	0,26	0,98	1,13	1,76	0,66
FK BI RS 2 A	2,69	12,06	36,71	15,98	2837	1046	1412	2497	105	312	1011	21061	2522	1,28	23,79	539,30	1,78	1,13
FK BI RS 2 B	3,19	10,05	32,39	14,02	2778	957	1126	2234	106	289	1033	56543	4300	4,78	5,41	140,95	1,79	1,27
FD CE RS 2	2,68	10,73	37,98	16,62	2494	1323	676	789	254	349	748	9760	1252	67,22	45,51	159,83	1,77	0,75
FZ CE RS 2	0,37	2,68	38,57	19,00	6268	2021	275	100	48	390	44	863	125	12,38	4,07	1,42	1,57	0,23
FK CE RS 2 A	2,48	8,42	37,59	16,48	4136	1602	641	736	132	377	507	7855	1066	37,56	54,78	189,97	1,76	0,73
FK CE RS 2 B	2,25	7,17	36,52	15,88	3979	1586	616	711	126	348	727	7678	1034	47,23	63,98	223,76	1,78	0,74
FK CE RS 2 B	2,41	16,87	38,25	16,94	3833	1063	515	433	139	421	70	12271	1228	2,34	1,05	3,65	1,75	0,54
FK EQ RS 4 A	3,54	10,26	36,68	15,76	2874	1449	763	834	85	384	888	16951	2075	1,06	121,99	121,79	1,80	0,70
FK EQ RS 4 B	3,80	14,29	35,58	15,40	2995	849	637	584	73	371	261	24746	1691	0,26	5,36	35,30	1,79	0,59
FK EQ RS 5 A	2,68	9,31	37,36	16,27	4742	2103	1311	429	169	388	310	8301	2552	47,39	24,83	26,87	1,77	0,21
FK EQ RS 5 B	2,35	7,90	37,03	16,36	5807	2127	1313	421	96	226	45	12870	3106	2,62	0,16	30,08	1,75	0,20
FZ EQ RS 5	0,79	5,28	40,18	20,03	4678	2552	377	37	60	2301	112	605	149	1,60	0,49	1,42	1,55	0,06
FK MA RS 1 A	2,22	16,08	36,22	15,79	3261	972	650	805	78	347	516	17549	1322	1,52	8,48	463,40	1,77	0,79
FK MA RS 1 B	2,35	20,41	34,87	15,35	3605	930	547	584	92	402	333	25186	1050	0,27	0,26	23,40	1,76	0,68
FK MA RS 3 A	3,83	19,24	34,47	14,85	2665	2092	811	791	160	551	3589	20081	2417	2,77	23,43	125,78	1,79	0,62
FK MA RS 3 B	4,48	21,97	36,03	15,89	2740	1457	653	482	145	591	1561	14830	1919	0,85	2,97	83,42	1,75	0,47
FK MA RS 7	2,04	8,12	36,84	14,44	4037	1077	794	615	98	92	452	10814	2058	0,89	3,96	72,73	1,97	0,49
FD MA RS 7	1,57	8,94	38,22	15,44	3672	686	803	733	91	165	461	11785	2237	103,49	3,06	175,10	1,91	0,58
FZ MA RS 7	0,58	5,06	38,77	17,09	6691	2034	354	54	199	122	46	947	56	0,26	0,62	0,93	1,75	0,10
FK RH RS 1 A	3,92	8,94	34,80	14,61	3393	1291	1068	964	105	122	1410	20599	2140	2,01	222,81	610,00	1,84	0,58
FK RH RS 1 B	4,30	21,80	33,58	14,08	3158	1081	730	485	130	138	297	39594	2289	0,21	0,17	0,77	1,84	0,42
FK RH RS 2	2,49	20,50	39,13	15,42	4735	1142	877	598	353	199	1702	49135	2846	2,35	2,37	199,12	1,96	0,44
FD RH RS 2	2,01	13,80	34,05	13,77	3391	392	744	509	200	168	477	49292	2150	0,90	4,99	174,23	1,91	0,44
FZ RH RS 2	-0,03	2,65	38,16	16,86	5629	1745	441	50	85	204	206	4214	225	2,10	8,30	8,57	1,75	0,07
FK CE NS 1	2,38	16,65	36,59	16,35	10368	5587	1446	162	127	597	216	13075	1229	0,86	0,77	10,72	1,73	0,07
FD CE NS 1	2,52	15,66	37,02	16,59	9959	6556	1745	111	117	582	265	11109	1245	0,76	0,53	9,16	1,72	0,04
FZ CE NS 1	0,22	8,00	38,39	18,96	7285	2267	253	61	43	613	38	2408	190	0,42	0,91	1,15	1,56	0,15

Fortsetzung Tab. III. 1

Probe	Verlust 105°C [Gew. %]	Verlust 550°C [Gew. %]	Ca [Gew. %]	P [Gew. %]	Na	Mg	Sr	Ba	Zn	Si	Al	Fe	Mn	Pb*	Nd*	U*	Ca/P	Ba/Sr
FK CE NS 3 A	2,35	8,51	36,37	15,63	7197	5289	1718	99	85	301	462	10176	1713	28,59	63,62	41,56	1,80	0,04
FK CE NS 3 B	3,24	21,47	35,91	15,63	7624	4138	1184	141	105	312	82	5954	1018	0,40	0,56	9,84	1,78	0,08
FK DE NS 3	2,68	14,22	31,64	13,59	11123	6002	1660	159	290	156	1475	25158	2006	2,67	1,07	2,87	1,70	0,06
FK EQ NS 3 A	2,16	9,91	36,09	15,73	7687	5315	1930	135	186	388	614	8129	1281	6,77	52,83	332,11	1,77	0,04
FK EQ NS 3 B	2,89	21,56	33,21	14,35	7153	5135	1252	783	77	632	1688	11043	843	0,97	3,05	6,79	1,79	0,40
FK EQ NS 4	3,31	20,76	34,75	15,01	8118	5059	1427	91	106	145	707	9585	628	0,78	0,29	1,61	1,79	0,04
FD EQ NS 4	2,52	12,66	35,22	15,61	8542	5904	1868	142	155	132	220	15154	814	1,59	1,63	1,24	1,74	0,05
FZ EQ NS 4	0,65	3,12	37,31	17,84	6927	2680	376	18	56	191	109	787	34	1,20	0,41	0,31	1,62	0,03
FK EQ NS 5	3,22	19,83	34,16	15,21	10724	4923	1602	325	91	477	119	21735	2231	0,46	1,23	1,46	1,74	0,13
FK MA NS 3 A	1,54	10,12	33,89	14,41	9611	6289	1786	109	82	538	563	17559	899	11,61	3,07	32,55	1,82	0,04
FK MA NS 3 B	2,44	24,53	32,93	13,95	10903	5376	1433	147	90	750	1050	16471	544	1,75	0,62	36,97	1,82	0,07
FK MA NS 6 A	2,92	14,33	32,19	13,71	7327	6026	1636	162	576	107	885	35289	2080	7,49	18,93	181,95	1,81	0,06
FK MA NS 6 B	2,75	21,87	33,30	15,03	6744	5995	1195	348	136	535	55	10625	1873	0,38	0,08	1,11	1,71	0,19
FK MA NS 7	2,62	23,50	31,49	13,91	7615	3554	1223	460	115	455	154	17355	1147	0,44	2,92	3,90	1,75	0,24
FD MA NS 8	1,52	19,80	37,29	17,23	7333	5751	1221	166	81	638	140	10738	1271	0,25	0,05	0,06	1,67	0,09
FZ MA NS 8	0,24	3,40	38,80	19,01	7996	2095	340	26	103	585	47	951	72	0,36	0,63	0,30	1,58	0,05
FK MA NS 10	0,86	4,48	36,44	16,81	5786	2035	1334	429	90	606	215	26796	1101	0,45	2,80	1,04	1,68	0,21
FK PH NS 1	2,56	16,74	33,68	14,79	9238	5495	1972	112	111	141	341	12617	1929	0,82	0,26	9,69	1,76	0,04
FK PH NS 2	2,29	19,12	35,43	15,59	9725	5441	1299	21	157	133	113	12277	1352	0,76	0,14	4,92	1,76	0,01
FK RH NS 1	3,49	18,86	34,44	14,65	8543	3753	1422	556	135	352	66	21637	703	0,50	0,18	0,89	1,82	0,25
FK RH NS 3 A	2,04	10,18	35,82	15,52	9573	6214	1633	172	519	326	979	11287	1589	7,62	73,68	43,98	1,78	0,07
FK RH NS 3 B	2,94	22,48	33,88	14,62	9664	3652	1259	1305	144	441	106	41279	1665	0,60	0,53	0,93	1,79	0,66
FK WA NS 12	3,91	28,34	35,44	15,90	15469	8914	777	4	187	148	29	107	70	0,70	0,17	0,27	1,72	0,00
FK WA NS 14	4,23	33,82	35,00	16,06	16110	11019	404	2	192	158	103	145	u.N.	1,00	0,03	0,14	1,68	0,00
FK EQ LE 2	1,24	6,41	38,10	14,84	4294	1017	2012	169	83	48	385	15902	81	1,17	0,28	150,80	1,98	0,05
FD EQ LE 3	0,76	4,76	38,53	15,28	2479	79	1506	124	11	0	799	13627	114	7,78	60,08	525,91	1,95	0,05
FZ EQ LE 3	-0,47	1,17	40,37	2,68	4506	u.N.	872	13	0	0	410	2327	77	3,00	17,99	72,95	11,65	0,01
FD Hai LE 3	-0,72	3,02	37,20	15,09	4758	1714	1946	143	44	167	2294	22297	273	8,60	19,45	406,75	1,90	0,05
FZ Hai LE 3	-1,57	1,57	41,08	3,09	6615	u.N.	2030	6	1585	u.N.	267	274	u.N.	1,67	6,51	11,13	10,26	0,00
FD MA LE 1	1,07	5,57	35,93	13,25	3158	1229	1795	163	65	41	841	26261	68	1,13	2,70	96,17	2,10	0,06
FZ MA LE 1	-0,09	3,13	38,10	16,76	6609	1961	1409	29	58	52	48	1407	7	0,25	0,19	5,69	1,76	0,01
FK MA LE 2	1,64	5,20	34,52	13,33	3809	1707	1913	173	57	222	6334	12577	72	3,34	4,91	0,00	2,00	0,06
FK EQ WI 3	0,76	2,59	36,52	15,41	5377	805	729	100	80	40	4661	6116	137	4,16	3,41	130,79	1,83	0,09
FZ HAI WI 4	0,39	2,45	37,96	16,70	6310	1030	1355	51	89	81	1577	7003	75	6,92	9,03	61,29	1,76	0,02
FD MA WI 1	0,97	2,79	35,71	15,80	4338	603	729	408	90	50	11536	4901	97	5,27	3,24	35,76	1,75	0,36
FZ MA WI 1	0,54	2,77	37,42	17,07	6882	1527	627	52	96	96	3153	5826	59	1,60	1,23	2,84	1,69	0,05
FK MA WI 3	0,57	2,16	36,73	15,50	4144	1111	512	79	83	46	4699	8321	176	1,99	2,53	167,58	1,83	0,10
FK RH WI 1 A	0,49	2,31	38,49	16,00	4716	1152	1215	100	96	71	2824	8825	353	11,60	124,83	64,03	1,86	0,05
FK RH WI 1 B	1,22	2,63	36,74	15,70	4347	847	851	186	94	44	6324	5402	200	1,41	0,68	193,24	1,81	0,14
FK SI WI 1 A	0,70	2,44	37,54	15,17	5697	1227	1083	56	66	49	509	14484	135	2,78	7,31	106,27	1,91	0,03
FK SI WI 1 B	1,08	2,22	37,42	15,68	4561	1106	952	70	135	46	2780	6661	143	3,34	3,03	90,32	1,84	0,05

Fortsetzung Tab. III. 1

Probe	Verlust 105°C [Gew. %]	Verlust 550°C [Gew. %]	Ca [Gew. %]	P [Gew. %]	Na	Mg	Sr	Ba	Zn	Si	Al	Fe	Mn	Pb*	Nd*	U*	Ca/P	Ba/Sr
FK SI WI 2	0,79	2,41	37,16	15,75	4706	1098	834	76	95	47	1453	10747	147	3,58	2,02	110,70	1,82	0,06
FK WA WI 1	0,69	2,50	37,25	15,37	6414	1164	626	89	137	55	2684	6407	268	5,46	11,02	125,25	1,87	0,09
FD EQ AG 1	0,57	1,86	36,38	15,79	4370	463	830	210	75	30	7221	7588	88	22,06	8,51	80,93	1,78	0,16
FZ EQ AG 1	0,38	3,36	36,88	16,73	5328	1073	789	99	61	49	1308	6941	83	27,59	1,34	42,79	1,70	0,08
FK EQ AG 3	0,96	1,95	35,50	15,67	4152	398	902	507	79	39	13539	4773	91	19,03	5,53	90,77	1,75	0,36
FD HAI AG 4	0,50	2,75	42,23	18,40	5584	1001	1231	242	71	46	13008	5766	131	22,08	13,95	111,70	1,77	0,13
FZ HAI AG 4	-0,40	1,69	38,55	18,84	6358	317	1982	31	1332	135	4261	2872	42	8,00	2,34	15,31	1,58	0,01
FK MA AG 1	0,76	3,24	32,42	13,90	4231	1048	1213	402	80	664	28076	8586	92	30,88	12,31	220,57	1,80	0,21
FK RH AG 2	0,51	1,65	35,56	15,33	4530	755	1267	370	78	54	11008	2362	102	30,43	5,32	221,51	1,79	0,19
FK SI AG 3	0,60	2,07	36,89	15,47	5598	1123	1006	97	134	41	5210	7235	127	5,40	2,45	126,01	1,84	0,06
FK SI AG 4	0,87	1,97	35,71	15,01	5510	1204	800	70	89	46	9684	3613	116	20,30	6,84	163,00	1,84	0,06
FK SI WH 1	0,86	5,05	38,41	15,10	5278	1527	1032	299	61	31	298	4147	1289	8,53	1,12	81,53	1,97	0,18
FZ HAI AW 1	0,24	2,38	38,29	17,22	7046	773	1914	10	448	46	243	2404	6	2,22	72,03	2,65	1,72	0,00
FZ HAI BE 4	-0,56	2,48	39,65	18,80	7981	249	1841	5	526	443	171	1783	u.N.	2,38	33,10	2,90	1,63	0,00
FK HAI BE 13	-0,16	2,43	23,37	9,07	4347	3803	1073	111	62	251	18343	87008	585	41,34	116,17	0,00	1,99	0,07
FK SI BE 1	0,54	3,12	31,74	12,39	4024	2522	1811	117	23	1760	12244	20396	324	3,39	6,96	101,82	1,98	0,04
FK SI BE 2 B	0,21	4,15	32,93	12,85	4160	2214	1808	99	28	590	10115	20945	305	2,43	4,21	80,53	1,98	0,04
FK WA BE 4	0,49	2,72	36,26	14,87	6985	2487	1619	196	417	148	1452	11562	131	1,96	11,43	14,36	1,88	0,08
FK WA BE 6	0,98	3,36	36,58	15,07	6028	1688	1143	174	149	163	3027	12250	261	12,05	6,06	65,71	1,88	0,10
FK Wa BE 8	0,65	2,76	37,32	15,24	7105	939	1238	123	43	133	299	8298	288	5,43	4,56	102,84	1,89	0,06
FK Wa BE 10	0,71	3,25	35,66	15,19	7685	1339	1164	151	258	126	161	31064	429	0,52	0,24	19,18	1,81	0,08
FK FIMB 1	1,38	3,21	40,35	14,85	6960	1266	3440	779	32	83	725	22015	369	5,05	481,67	360,02	2,10	0,14
FD HAI MB 2	1,07	1,98	38,16	15,81	6112	1193	2517	484	63	287	536	10771	154	0,41	56,63	46,34	1,87	0,12
FZ HAI MB 2	0,39	2,35	38,56	18,61	7585	568	2030	23	299	183	40	306	u.N.	0,42	15,27	5,11	1,60	0,01
FZ HAI MB 3	0,18	2,67	38,43	18,31	6888	773	1477	173	86	175	88	377	13	1,40	48,73	24,65	1,62	0,07
FZ HAI MB 9	0,24	4,76	39,67	18,82	8740	200	2137	144	164	484	131	409	u.N.	1,95	50,59	8,30	1,63	0,04
FK SI MB 1	0,55	3,46	37,53	15,52	8007	1629	2860	514	122	150	248	4767	961	0,25	6,96	148,03	1,87	0,11
FK SI MB 2	0,68	2,63	45,98	19,32	10705	2501	5024	624	234	137	530	7269	436	0,54	11,84	122,28	1,84	0,08
FK SI MB 8	1,96	3,19	35,25	15,00	4859	939	1656	9398	206	150	3828	14872	148	1,40	188,26	1189,12	1,82	3,62
FK SI MB 9	0,63	11,32	39,64	16,81	7957	1578	1916	1579	117	119	1240	15593	167	9,70	3089,81	195,77	1,82	0,53
FK SI MB 10	0,52	11,85	44,07	18,22	10682	2172	5150	462	256	144	166	6124	1183	0,67	20,38	130,53	1,87	0,06
FK SI MB 11	0,53	3,15	39,45	17,40	5646	1131	1953	464	253	121	1758	9317	239	0,62	9,24	263,20	1,75	0,15
FK SIFL 6	0,28	4,47	39,34	15,81	5707	2040	1860	100	56	98	508	8854	137	91,35	363,45	342,36	1,92	0,03
FK DI JU 10 A	0,20	2,61	36,73	14,65	5190	1098	1328	148	33	109	2689	1884	4126	4,23	449,20	132,84	1,94	0,07
FK DI JU 12 (4)	0,17	2,64	36,44	14,60	6614	705	1535	129	56	61	1241	11586	2159	12,22	768,59	185,52	1,93	0,05
FK DI JU 12 (6)	0,22	2,11	36,15	14,44	6653	643	1482	117	57	58	979	11649	1915	15,13	301,74	0,00	1,94	0,05
FK DI JU 2	-0,09	2,11	36,02	14,41	3272	628	1282	262	41	48	1419	17141	1963	9,52	793,29	135,87	1,93	0,13
FK SÄU JU 1	0,35	2,31	24,71	9,45	8063	1717	1272	729	54	36	8897	2707	15658	116,73	1516,54	58,96	2,02	0,37

Tab. III. 2: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Sedimente und Gesteine der fossilführenden Schichten der Fundorte

Probe	Ca	P	Na	Mg	Sr	Ba	Zn	Si*	Al	Fe	Mn	Pb	Nd	U	Ca/P	Sr/Ca	Ba/Ca	Ba/Sr
SED AG 1	180269	75082	2879	3085	618	124	36	215595	20784	8565	122	11,0	22,8	77,9	1,86	1,60	0,20	0,13
SED BE 1	93429	7249	1972	5177	511	189	54	264726	39193	36424	147	13,0	21,7	10,1	9,96	2,54	0,59	0,24
SED BE 12	31398	3545	2940	11402	186	293	75	n.B.	75359	32973	144	16,6	27,1	2,9	6,84	2,76	2,73	1,00
SED BE 2	7036	259	2624	10198	97	300	81	297161	76822	35271	116	18,8	28,3	4,0	21,03	6,39	12,43	1,98
SED BE 3	6043	893	1431	3487	54	214	48	344	36488	40294	114	12,8	40,4	2,2	5,23	4,15	10,32	2,53
SED BE 5	21201	413	2087	6746	136	299	34	347998	33992	31827	77	9,1	21,0	3,2	39,67	2,99	4,12	1,40
SED BE 9	59360	13062	1626	4114	337	158	24	338762	13285	35621	99	7,0	29,8	13,3	3,51	2,65	0,78	0,30
SED JU 1	18091	2548	13315	4623	192	389	37	368051	37200	17396	940	21,7	43,1	21,3	5,49	4,93	6,28	1,30
SED JU 2	103561	39881	18925	7083	519	745	67	238906	49344	21858	3480	14,4	26,8	51,8	2,01	2,33	2,10	0,92
SED JU 4	15024	1159	23880	9216	311	492	62	310759	74479	29030	338	15,3	19,5	4,1	10,01	9,63	9,56	1,01
SED JU 5	346118	3132	1489	1581	165	1328	6	18807	6905	2702	11114	43,9	22,3	2,2	85,41	0,22	1,12	5,15
SED LE 1	211799	1460	1789	726	856	20	u.N.	292043	4856	7073	15	1,6	4,6	5,5	112,12	1,88	0,03	0,02
SED MB 1	1545	124	8910	1110	172	972	u.N.	254630	55400	3188	28	32,2	15,4	1,8	9,60	51,78	183,55	3,61
SED MB 2	32694	3537	6422	1051	330	845	6	366321	51889	5933	49	23,2	20,0	3,2	7,14	4,69	7,54	1,63
SED MB 3	10700	3299	7240	243	97	514	2	336004	35148	3291	43	14,5	10,4	2,8	2,51	4,23	14,01	3,37
SED MB 4	6669	259	10289	1743	201	721	u.N.	393708	49695	4075	44	28,5	18,0	3,0	19,90	14,05	31,56	2,28
SED NS 1	124533	1311	7901	17429	398	264	77	372688	44780	33767	765	12,1	15,7	2,9	73,39	1,49	0,62	0,42
SED OH 1	283419	60980	1660	5444	192	106	1098	132010	22611	11768	349	23,3	16,3	u.N.	3,59	0,32	0,11	0,35
SED OH 2	255477	83241	1981	5626	193	139	1678	58559	29704	17720	497	9,1	14,7	3,8	2,37	0,35	0,16	0,46
SED RS 2	65927	1204	9848	11911	227	300	41	373613	43297	27586	337	10,2	19,1	3,1	42,30	1,61	1,33	0,84
SED RS 3	93500	531	7807	10782	243	252	36	281185	36046	15168	443	11,8	17,3	1,7	136,01	1,21	0,79	0,66
SED RS 4	58786	3694	8906	5846	201	269	21	337766	32189	12209	321	10,9	15,1	1,2	12,30	1,60	1,34	0,85
SED SD 2	201637	693	6146	6183	311	u.N.	45	n.B.	36965	15777	2699	12,7	9,7	4,3	224,78	0,72	n.B.	n.B.
SED SI 1	10880	142	17619	8790	178	661	155	n.B.	44812	33690	462	15,8	28,4	2,1	59,09	7,60	17,73	2,37
SED SI 2-1	9870	580	17454	8696	200	626	73	320341	72239	34803	582	16,5	33,4	2,5	13,16	9,41	18,52	2,00
SED WI 1	181021	73861	2870	1675	595	47	21	419968	5792	7675	69	4,7	16,7	89,2	1,89	1,53	0,08	0,05
SED WI 2	332944	125611	6339	2511	1144	38	24	227505	4606	17400	136	5,2	10,4	186,9	2,05	1,60	0,03	0,02
GEST FL 1	349180	446	326	29496	368	3	4	108	800	1098	29	0,6	2,3	1,4	605,22	0,49	0,003	0,01
GEST MB 1	2549	187	12988	3415	161	787	27	337514	70102	13423	96	36,1	28,1	2,7	10,54	29,44	90,13	3,12
GEST MB 4	828	u.N.	9156	2069	75	475	15	370201	51550	12863	196	13,8	12,0	8,7	u.N.	42,16	167,53	4,04
GEST OH 2	374464	136	176	4843	257	9	13	2767	3137	1445	27	0,7	1,0	0,5	2122,66	0,32	0,01	0,02

Tab. III. 3: Mittelwerte der Haupt- und Spurenelement- sowie SEE-Gehalte rezenter und fossiler Knochen sowie der fossilführenden Sedimente

Element	Kn (n = 12) [ppm]			FK (n =91) [ppm]			SED (n = 25) [ppm]		
	Mittelw	min	max	Mittelw	min	max	Mittelw	min	max
Ca	378859	346489	425002	360748	311713	459780	83355	1545	283419
P	168252	159413	181598	155119	123931	193217	15160	124	83241
Na	9920	7743	15217	5639	2287	16110	7541	1431	23880
Mg	6260	2993	10781	2308	389	11019	6095	243	17429
Sr	937	158	4381	1081	102	5150	294	54	856
Ba	119	6	565	343	21	2497	372	20	972
Zn	236	73	552	188	23	1840	171	2	1678
Si	151	81	418	321	10	1760	290312	58559	419968
Al	52	12	131	1718	10	28076	40895	4856	76822
Fe	31	5	334	12678	20	56543	20919	3188	40294
Mn	5	5	5	958	5	4300	491	15	3480
Pb	2,454	0,30	10,95	6	0,40	91	14,67	1,63	32,16
Nd	0,061	0,01	0,13	77	0,02	3090	21,41	4,62	43,14
U	0,056	0,01	0,16	100	0,02	1189	13,25	1,22	89,25
La	0,07	0,02	0,19	57,21	0,03	1157,27	28,13	4,51	105,22
Ce	0,09	u.N.	0,25	91,60	0,05	3831,20	49,06	8,03	96,94
Pr	0,01	u.N.	0,03	18,44	0,01	760,20	5,53	1,09	11,11
Nd	0,05	u.N.	0,13	75,43	u.N.	3089,81	20,99	4,62	43,14
Sm	0,01	u.N.	0,03	17,64	u.N.	914,81	3,86	0,90	7,51
Eu	0,01	u.N.	0,05	3,50	u.N.	160,86	0,83	0,18	1,40
Gd	0,01	u.N.	0,03	18,78	u.N.	692,37	3,72	0,87	6,52
Tb	u.N.	u.N.	u.N.	2,46	u.N.	81,71	0,52	0,12	1,01
Dy	u.N.	u.N.	0,02	14,29	u.N.	368,28	3,07	0,68	6,40
Ho	u.N.	u.N.	u.N.	3,05	u.N.	59,92	0,63	0,14	1,53
Er	0,01	u.N.	0,01	8,62	u.N.	134,02	1,86	0,40	4,66
Tm	u.N.	u.N.	u.N.	1,15	u.N.	15,31	0,27	0,06	0,69
Yb	u.N.	u.N.	0,01	6,79	u.N.	81,28	1,76	0,36	4,54
Lu	u.N.	u.N.	u.N.	1,08	u.N.	12,36	0,27	0,05	0,77
REE	0,27	0,05	0,63	320,04	0,10	11359,37	120,23	21,97	215,07

Tab. III. 4: Seltene Erdelementgehalte rezenter und fossiler Knochen und Zähne

Probe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE
D HAI TO	0,072	0,141	0,014	0,063	u.N.	0,005	0,028	0,003	0,019	0,005	0,014	0,003	0,014	u.N.	0,38
D EQ 56	0,061	0,081	0,012	0,047	u.N.	0,007	0,020	u.N.	u.N.	0,003	0,009	u.N.	0,000	u.N.	0,24
Z EQ 56	0,196	0,384	0,043	0,141	0,032	u.N.	0,021	u.N.	u.N.	0,003	0,009	u.N.	0,010	u.N.	0,84
Z HAI TO	0,051	0,070	0,008	0,039	0,026	u.N.	0,020	u.N.	u.N.	0,003	0,011	u.N.	0,018	0,002	0,25
K EQ 56	0,124	0,248	0,027	0,125	0,030	0,012	0,033	0,004	u.N.	0,003	0,013	u.N.	0,011	0,002	0,63
K DE 2	0,053	0,100	0,013	0,051	u.N.	u.N.	0,026	u.N.	u.N.	u.N.	0,009	u.N.	u.N.	u.N.	0,25
K EL Stutt 1	0,062	0,107	0,012	0,050	u.N.	0,008	0,017	0,002	u.N.	0,003	0,000	u.N.	0,008	u.N.	0,27
K EQ SI 50	0,032	0,051	0,007	0,029	u.N.	0,010	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,008	u.N.	u.N.	u.N.	0,14
K EQ SI 51	0,040	0,064	0,011	0,052	u.N.	0,011	0,026	u.N.	u.N.	0,003	0,012	u.N.	u.N.	u.N.	0,22
K HA 5	0,024	0,017	0,001	0,007	u.N.	0,015	u.N.	u.N.	u.N.	0,001	0,003	u.N.	u.N.	u.N.	0,07
K RA SI 52	0,038	0,056	0,007	0,037	u.N.	0,025	u.N.	u.N.	u.N.	0,003	0,000	u.N.	0,010	u.N.	0,18
K SCH IS	0,150	0,178	0,027	0,096	0,020	0,007	0,021	0,004	0,020	0,004	0,010	0,002	0,011	0,001	0,55
K SI 1	0,036	0,035	0,007	0,029	u.N.	0,004	u.N.	u.N.	u.N.	0,002	0,009	u.N.	u.N.	u.N.	0,12
K SI 3	0,186	0,118	0,017	0,081	0,025	0,050	0,031	0,004	0,025	0,004	0,011	0,002	0,008	u.N.	0,56
K SI 4	0,070	0,120	0,015	0,072	0,021	0,026	0,019	0,003	0,015	0,003	0,013	0,002	0,008	u.N.	0,39
K SI 6	0,031	0,056	0,007	0,034	u.N.	0,005	0,011	0,002	u.N.	0,002	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,15
K WA GÖ	0,111	0,151	0,020	0,071	u.N.	0,000	0,023	u.N.	u.N.	0,004	0,010	u.N.	0,013	0,002	0,41
FK HO KI 3	0,037	0,078	0,010	0,051	u.N.	0,010	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,19
FK HO KI 4	0,036	0,070	0,008	0,035	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,15
FK HO KI 5 A	2,895	4,514	0,604	2,505	0,494	0,117	0,589	0,073	0,355	0,076	0,227	0,028	0,177	0,029	12,68
FK HO KI 5 B	0,144	0,219	0,030	0,125	0,036	0,010	0,029	0,004	0,029	0,005	u.N.	u.N.	0,013	u.N.	0,64
FK HO KI 7	0,352	0,299	0,058	0,245	0,051	0,014	0,063	0,009	0,057	0,012	0,036	0,005	0,028	0,006	1,23
FK HO KI 10	0,083	0,128	0,017	0,076	0,022	0,011	u.N.	0,004	u.N.	0,004	u.N.	0,002	u.N.	u.N.	0,35
FK HO KI 12	0,037	0,079	0,013	0,050	u.N.	0,011	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,19
FK HO KI 15	0,036	0,053	0,008	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,10
FD HO KI 19	0,086	0,116	0,016	0,064	0,023	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,002	0,014	u.N.	0,32
FZ HO KI 19	0,125	0,144	0,023	0,098	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,010	u.N.	u.N.	0,40
FK EQ SI 13	0,348	0,635	0,081	0,371	0,094	0,030	0,113	0,014	0,068	0,014	0,035	u.N.	0,026	0,004	1,83
FK EQ SI 19	0,482	0,331	0,043	0,188	0,059	0,018	0,073	0,008	0,049	0,011	0,025	u.N.	0,020	0,004	1,31
FK EQ SI 23	0,127	0,240	0,030	0,154	0,045	0,018	0,042	0,005	0,032	0,005	0,017	u.N.	0,016	u.N.	0,73
FK EQ SI 6	0,415	0,728	0,095	0,367	0,099	0,027	0,107	0,014	0,069	0,014	0,035	0,005	0,027	0,004	2,01
FK EQ SI 8	0,240	0,490	0,059	0,240	0,071	0,026	0,083	0,011	0,062	0,010	0,030	u.N.	0,022	0,004	1,35
FK MA SI 1 B	0,057	0,071	0,011	0,044	u.N.	0,012	0,031	u.N.	0,015	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,24
FK MA SI 14 A	13,627	30,712	3,338	13,173	2,841	0,636	2,809	0,358	1,968	0,345	0,872	0,118	0,710	0,099	71,61
FK MA SI 14 B	0,111	0,226	0,027	0,122	0,038	0,015	0,044	0,005	0,034	0,006	0,022	0,004	0,022	0,003	0,68
FK MA SI 21	0,204	0,404	0,044	0,198	0,062	0,022	0,064	0,008	0,049	0,008	0,025	u.N.	0,023	0,004	1,12
FK MA SI 26	0,574	1,202	0,141	0,607	0,157	0,046	0,172	0,019	0,104	0,020	0,061	0,008	0,045	0,007	3,16
FK MA SI 3	0,195	0,337	0,040	0,173	0,056	0,021	0,059	0,007	0,034	0,007	0,024	u.N.	0,018	u.N.	0,97
FK MA SI 32	0,402	0,776	0,090	0,395	0,101	0,067	0,103	0,014	0,075	0,014	0,036	0,006	0,033	0,005	2,12
FK MA SI 7	0,115	0,104	0,013	0,056	u.N.	0,013	u.N.	u.N.	0,018	0,005	0,000	u.N.	0,013	u.N.	0,34

Fortsetzung Tab. III. 4

Probe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
FK RH SI 17	0,370	0,625	0,079	0,338	0,090	0,025	0,091	0,011	0,061	0,010	0,025	0,003	0,022	u.N.	1,75
FK RH SI 25 A	2,763	4,679	0,535	2,340	0,504	0,170	0,541	0,065	0,394	0,077	0,216	0,032	0,206	0,036	12,56
FK RH SI 25 B	0,557	1,086	0,121	0,531	0,130	0,031	0,115	0,015	0,077	0,013	0,032	0,006	0,035	0,005	2,75
FK RH SI 31	0,279	0,580	0,068	0,295	0,081	0,022	0,079	0,010	0,045	0,009	0,026	0,004	0,021	0,003	1,52
FK MA LB 1	0,201	0,314	0,037	0,146	0,041	0,033	0,050	0,007	0,043	0,007	0,023	0,004	0,026	0,004	0,94
FK UR OH 1	2,477	6,896	1,062	4,410	0,885	0,161	0,694	0,089	0,408	0,071	0,175	0,021	0,116	0,018	17,48
FK UR OH 3 A	0,909	1,581	0,217	0,877	0,185	0,038	0,167	0,021	0,118	0,021	0,065	0,009	0,050	0,007	4,27
FK UR OH 3 B	0,235	0,623	0,096	0,393	0,088	0,019	0,060	0,008	0,038	0,007	0,018	0,003	0,015	0,002	1,60
FK UR OH 5	0,563	1,439	0,225	0,932	0,197	0,038	0,147	0,019	0,082	0,016	0,038	0,005	0,024	0,005	3,73
FK UR OH 8	0,965	1,940	0,250	1,043	0,198	0,046	0,192	0,026	0,117	0,023	0,061	0,008	0,049	0,008	4,92
FK UR OH 11 A	1,209	2,580	0,326	1,388	0,283	0,058	0,256	0,033	0,170	0,032	0,090	0,011	0,077	0,011	6,52
FK UR OH 11 B	0,416	1,225	0,193	0,798	0,177	0,035	0,139	0,017	0,078	0,011	0,037	0,004	0,020	0,004	3,15
FK BIRS 1A	77,472	143,945	15,922	81,704	21,793	5,885	32,470	5,085	36,188	8,789	26,367	3,746	24,988	4,454	488,81
FK BIRS 1B	0,711	1,659	0,195	0,981	0,282	0,117	0,367	0,058	0,397	0,083	0,239	0,033	0,238	0,037	5,40
FK BIRS 2 A	22,218	47,124	5,060	23,790	6,320	1,924	10,692	1,570	11,693	2,994	9,835	1,450	9,371	1,697	155,74
FK BIRS 2 B	15,696	17,068	1,498	5,409	1,029	0,356	1,599	0,274	2,068	0,543	1,848	0,292	1,875	0,309	49,86
FD CE RS 2	42,290	79,011	9,586	45,515	11,360	2,906	15,746	2,445	16,871	3,952	11,612	1,715	10,866	1,847	255,72
FZ CE RS 2	3,053	7,552	0,939	4,069	1,110	0,279	1,204	0,202	1,358	0,268	0,787	0,107	0,610	0,095	21,63
FK CE RS 2 A	58,947	96,429	10,924	54,784	12,576	3,470	19,764	2,909	21,207	5,612	17,102	2,521	15,780	2,638	324,66
FK CE RS 2 A	62,953	108,091	12,699	63,975	14,753	4,168	23,229	3,558	25,030	6,490	19,755	2,892	18,423	3,177	369,19
FK CE RS 2 B	0,926	1,926	0,235	1,050	0,285	0,112	0,405	0,060	0,378	0,084	0,258	0,039	0,248	0,040	6,05
FK EQ RS 4 A	120,188	300,821	27,244	121,995	30,712	8,203	43,888	6,901	46,153	10,182	31,479	4,593	29,418	5,111	786,89
FK EQ RS 4 B	9,224	12,615	1,119	5,358	1,110	0,348	2,070	0,278	2,242	0,582	1,957	0,290	2,019	0,360	39,57
FK EQ RS 5 A	24,719	47,051	5,546	24,833	5,696	1,395	7,660	1,046	6,772	1,413	4,371	0,617	3,861	0,619	135,60
FK EQ RS 5 B	0,150	0,279	0,035	0,165	0,053	0,041	0,062	0,008	0,046	0,009	0,026	0,000	0,029	0,006	0,91
FZ EQ RS 5	0,459	0,832	0,107	0,490	0,148	0,044	0,156	0,030	0,139	0,026	0,099	0,000	0,100	0,014	2,64
FK MA RS 1 A	8,753	8,813	1,662	8,484	1,861	0,535	2,968	0,398	2,807	0,767	2,620	0,383	2,672	0,519	43,24
FK MA RS 1 B	0,365	0,325	0,060	0,262	0,074	0,062	0,108	0,016	0,099	0,026	0,078	0,012	0,092	0,016	1,59
FK MA RS 3 A	22,186	81,743	4,662	23,432	5,661	1,631	8,871	1,274	9,150	2,439	7,751	1,161	8,347	1,441	179,75
FK MA RS 3 B	3,487	10,267	0,612	2,974	0,679	0,226	1,008	0,145	1,000	0,269	0,900	0,121	0,824	0,138	22,65
FK MA RS 7	4,626	7,257	0,801	3,955	0,941	0,315	1,578	0,236	1,784	0,462	1,529	0,229	1,594	0,269	25,58
FD MA RS 7	3,502	6,847	0,653	3,065	0,700	0,241	1,046	0,156	1,103	0,270	0,875	0,129	0,869	0,140	19,60
FZ MA RS 7	0,706	0,809	0,145	0,617	0,199	0,053	0,246	0,032	0,179	0,038	0,095	0,013	0,082	0,011	3,23
FK RH RS 1 A	141,871	154,832	42,499	222,814	67,174	18,029	94,205	14,910	102,034	23,667	73,798	10,297	66,091	11,422	1043,64
FK RH RS 1 B	0,171	0,285	0,037	0,167	0,053	0,040	0,075	0,010	0,067	0,015	0,055	0,008	0,050	0,009	1,04
FK RH RS 2	2,201	4,538	0,511	2,372	0,576	0,184	0,748	0,113	0,750	0,176	0,553	0,084	0,575	0,099	13,48
FD RH RS 2	4,412	6,047	0,851	4,992	1,348	0,482	2,676	0,396	3,073	0,861	2,923	0,431	2,900	0,517	31,91
FZ RH RS 2	6,043	12,742	1,709	8,299	2,373	0,638	3,081	0,474	2,995	0,629	1,835	0,251	1,605	0,244	42,92
FK CE NS 1	0,724	1,416	0,169	0,768	0,202	0,067	0,299	0,054	0,359	0,077	0,242	0,038	0,237	0,038	4,69
FD CE NS 1	0,505	0,928	0,129	0,534	0,138	0,042	0,205	0,030	0,210	0,046	0,156	0,023	0,150	0,024	3,12

Fortsetzung Tab. III. 4

Probe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE
FZ CE NS 1	0,924	1,587	0,213	0,913	0,249	0,055	0,286	0,041	0,255	0,058	0,163	0,026	0,146	0,025	4,94
FK CE NS 3 A	75,108	137,602	14,062	63,617	15,431	4,069	19,689	2,876	16,858	3,586	9,930	1,384	8,366	1,290	373,87
FK CE NS 3 B	0,499	1,025	0,135	0,559	0,152	0,040	0,153	0,023	0,140	0,026	0,080	0,011	0,062	0,011	2,92
FK DE NS 3	1,007	2,161	0,247	1,070	0,249	0,063	0,253	0,032	0,195	0,043	0,128	0,019	0,129	0,020	5,62
FK EQ NS 3 A	42,284	93,650	10,343	52,831	14,586	4,066	24,147	3,521	22,736	5,372	16,202	2,403	15,918	2,879	310,94
FK EQ NS 3 B	3,654	5,609	0,784	3,054	0,567	0,138	0,556	0,077	0,410	0,079	0,211	0,033	0,197	0,036	15,41
FK EQ NS 4	0,297	0,603	0,069	0,293	0,074	0,020	0,064	0,011	0,052	0,010	0,029	0,005	0,024	0,004	1,55
FD EQ NS 4	1,639	3,004	0,357	1,634	0,397	0,112	0,540	0,072	0,468	0,108	0,332	0,045	0,303	0,055	9,07
FZ EQ NS 4	0,380	0,761	0,091	0,415	0,110	0,027	0,134	0,016	0,097	0,025	0,069	0,009	0,060	0,010	2,20
FK EQ NS 5	2,399	3,488	0,330	1,229	0,211	0,053	0,274	0,042	0,269	0,063	0,180	0,026	0,123	0,019	8,71
FK MA NS 3 A	3,088	6,015	0,663	3,071	0,736	0,192	1,017	0,161	1,117	0,274	0,909	0,131	0,940	0,159	18,47
FK MA NS 3 B	0,675	1,364	0,166	0,623	0,145	0,043	0,154	0,020	0,125	0,026	0,074	0,012	0,072	0,012	3,51
FK MA NS 6 A	18,256	38,512	3,924	18,933	5,038	1,415	8,504	1,338	9,737	2,429	7,590	1,106	7,491	1,289	125,56
FK MA NS 6 B	0,092	0,147	0,020	0,083	0,031	0,028	0,000	0,005	0,026	0,005	0,017	0,000	0,017	0,004	0,47
FK MA NS 7	6,069	8,901	0,809	2,920	0,491	0,115	0,656	0,094	0,662	0,152	0,459	0,064	0,318	0,046	21,76
FD MA NS 8	0,151	0,078	0,011	0,052	0,028	0,019	0,000	0,000	0,019	0,004	0,017	0,000	0,014	0,000	0,39
FZ MA NS 8	0,698	1,123	0,159	0,634	0,159	0,031	0,164	0,024	0,136	0,027	0,075	0,011	0,073	0,011	3,32
FK MA NS 10	4,341	4,962	0,582	2,796	0,576	0,177	0,810	0,095	0,615	0,152	0,463	0,061	0,392	0,075	16,10
FK PH NS 1	0,260	0,509	0,060	0,257	0,070	0,025	0,086	0,011	0,074	0,014	0,042	0,007	0,036	0,007	1,46
FK PH NS 2	0,139	0,276	0,031	0,136	0,045	0,013	0,041	0,006	0,035	0,007	0,023	0,004	0,021	0,004	0,78
FK RH NS 1	0,142	0,310	0,040	0,183	0,057	0,047	0,062	0,009	0,042	0,007	0,025	0,000	0,020	0,004	0,95
FK RH NS 3 A	68,902	140,548	15,200	73,678	21,545	5,938	34,257	5,102	32,811	7,637	22,399	3,140	20,474	3,481	455,11
FK RH NS 3 B	0,518	1,014	0,126	0,533	0,152	0,097	0,160	0,021	0,114	0,022	0,063	0,011	0,064	0,010	2,91
FK WA NS 12	0,182	0,244	0,043	0,166	0,047	0,008	0,046	0,006	0,029	0,005	0,017	0,003	0,017	0,003	0,82
FK WA NS 14	0,030	0,054	0,007	0,034	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,003	0,010	0,003	0,011	u.N.	0,15
FK EQ LE 2	0,225	0,328	0,053	0,277	0,074	0,036	0,121	0,019	0,149	0,042	0,158	0,026	0,187	0,037	1,73
FD EQ LE 3	39,990	69,361	10,950	60,078	16,251	4,433	28,167	4,332	34,329	10,781	41,236	6,547	46,052	9,038	381,54
FZ EQ LE 3	12,625	22,775	3,589	17,994	4,202	1,082	6,102	0,883	6,146	1,695	5,727	0,851	5,623	1,000	90,29
FD Hai LE 3	12,555	22,459	3,645	19,453	6,163	1,727	11,050	1,748	13,163	3,528	11,895	1,739	11,403	1,920	122,45
FZ Hai LE 3	3,429	7,650	1,251	6,506	2,283	0,619	3,273	0,537	3,667	0,806	2,412	0,346	2,086	0,313	35,18
FD MA LE 1	2,266	3,851	0,550	2,695	0,732	0,213	1,115	0,176	1,287	0,359	1,257	0,203	1,445	0,281	16,43
FZ MA LE 1	0,158	0,278	0,039	0,188	0,053	0,016	0,060	0,010	0,067	0,017	0,056	0,010	0,067	0,012	1,03
FK MA LE 2	4,647	8,234	1,087	4,907	1,237	0,344	2,477	0,433	3,418	1,024	3,655	0,598	3,893	0,755	36,71
FK EQ WI 3	4,870	6,809	0,811	3,405	0,678	0,165	0,803	0,122	0,778	0,195	0,672	0,104	0,745	0,138	20,30
FZ HAI WI 4	13,910	19,957	2,226	9,031	1,780	0,419	2,167	0,323	2,107	0,507	1,581	0,241	1,561	0,254	56,06
FD MA WI 1	5,033	6,124	0,732	3,240	0,705	0,247	1,008	0,147	1,021	0,274	0,957	0,154	1,059	0,194	20,89
FZ MA WI 1	1,455	2,483	0,298	1,235	0,233	0,055	0,271	0,038	0,235	0,051	0,151	0,024	0,168	0,029	6,72
FK MA WI 3	5,350	5,424	0,605	2,525	0,496	0,124	0,716	0,109	0,813	0,217	0,815	0,138	0,971	0,188	18,49
FK RH WI 1A	139,567	236,499	29,339	124,831	24,188	5,376	27,135	3,623	21,065	4,429	12,044	1,611	9,444	1,416	640,57
FK RH WI 1B	1,070	1,199	0,154	0,676	0,149	0,052	0,199	0,030	0,210	0,059	0,217	0,046	0,368	0,082	4,51

Probe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE
FK SI WI 1A	11,273	14,457	1,749	7,308	1,362	0,360	1,881	0,269	1,843	0,454	1,430	0,204	1,292	0,224	44,11
FK SI WI 1B	3,710	6,228	0,727	3,026	0,586	0,155	0,736	0,107	0,659	0,159	0,493	0,077	0,584	0,103	17,35
FK SI WI 2	2,469	3,836	0,482	2,017	0,420	0,101	0,490	0,074	0,438	0,104	0,334	0,050	0,367	0,062	11,25
FK WA WI 1	15,040	21,677	2,666	11,021	2,143	0,517	2,608	0,378	2,329	0,541	1,606	0,239	1,507	0,254	62,53
FD EQ AG 1	14,648	18,280	2,124	8,514	1,596	0,422	1,967	0,287	1,933	0,463	1,502	0,222	1,535	0,249	53,74
FZ EQ AG 1	2,849	3,035	0,338	1,337	0,246	0,067	0,317	0,047	0,331	0,086	0,286	0,048	0,349	0,062	9,40
FK EQ AG 3	13,068	13,642	1,432	5,529	0,984	0,313	1,357	0,207	1,509	0,376	1,243	0,189	1,273	0,214	41,34
FD HAI AG 4	20,219	26,007	3,136	13,953	2,802	0,702	4,164	0,573	4,270	1,244	4,336	0,661	4,546	0,858	87,47
FZ HAI AG 4	3,108	5,012	0,605	2,345	0,458	0,094	0,475	0,070	0,425	0,087	0,271	0,041	0,246	0,039	13,28
FK MA AG 1	21,211	31,971	3,413	12,307	2,242	0,511	2,244	0,306	1,896	0,430	1,312	0,202	1,356	0,218	79,62
FK RH AG 2	8,323	11,754	1,354	5,317	1,065	0,292	1,304	0,194	1,258	0,306	0,978	0,150	1,034	0,179	33,51
FK SI AG 3	6,332	6,070	0,637	2,454	0,453	0,128	0,655	0,104	0,785	0,216	0,710	0,122	0,824	0,147	19,64
FK SI AG 4	9,721	14,046	1,661	6,839	1,370	0,360	1,749	0,255	1,614	0,396	1,183	0,180	1,216	0,205	40,80
FK SI WH 1	2,848	2,120	0,273	1,124	0,215	0,095	0,317	0,054	0,450	0,137	0,525	0,096	0,715	0,130	9,10
FZ HAI AW 1	45,869	188,416	17,005	72,028	17,140	3,835	16,018	2,092	10,215	1,800	4,314	0,528	2,892	0,385	382,54
FZ HAI BE 4	24,868	64,947	7,231	33,099	8,421	2,137	9,823	1,287	7,003	1,371	3,491	0,434	2,386	0,368	166,87
FK HAI BE 13	97,491	262,142	25,990	116,172	26,764	7,290	46,477	7,531	46,457	10,893	30,356	4,171	23,512	3,410	708,65
FK SI BE 1	8,595	16,450	1,736	6,959	1,349	0,314	1,382	0,197	1,327	0,349	1,301	0,229	1,782	0,368	42,34
FK SI BE 2 B	6,178	10,077	1,080	4,208	0,827	0,181	0,780	0,124	1,015	0,376	1,826	0,366	3,151	0,691	30,88
FK WA BE 4	10,886	28,894	2,696	11,434	2,420	0,569	2,563	0,331	1,804	0,346	0,865	0,113	0,666	0,101	63,69
FK WA BE 6	5,866	14,310	1,400	6,064	1,615	0,427	2,027	0,295	1,835	0,368	1,037	0,145	0,867	0,135	36,39
FK Wa BE 8	5,573	12,210	1,093	4,560	0,914	0,228	1,004	0,144	0,871	0,187	0,527	0,076	0,462	0,071	27,92
FK Wa BE 10	0,236	0,512	0,052	0,237	0,061	0,026	0,060	0,009	0,054	0,012	0,041	0,006	0,050	0,010	1,37
FK FIMB 1	321,248	299,531	104,842	481,666	134,666	33,329	185,560	26,363	151,010	30,999	81,788	10,163	56,542	8,491	1926,20
FD HAI MB 2	45,184	147,429	13,686	56,632	11,837	2,640	10,884	1,428	7,475	1,353	3,449	0,472	2,852	0,423	305,74
FZ HAI MB 2	10,518	33,606	3,644	15,271	3,224	0,705	2,946	0,384	1,964	0,345	0,904	0,117	0,681	0,102	74,41
FZ HAI MB 3	35,088	60,747	10,983	48,727	13,969	3,190	16,319	2,109	10,707	1,914	4,410	0,504	2,614	0,372	211,65
FZ HAI MB 9	35,895	54,457	11,007	50,590	16,440	3,830	19,187	2,533	12,922	2,223	5,180	0,597	3,019	0,429	218,31
FK SI MB 1	5,968	8,758	1,514	6,957	1,707	0,399	1,891	0,259	1,495	0,321	0,955	0,136	0,910	0,162	31,43
FK SI MB 2	18,695	16,500	2,570	11,841	2,570	0,812	4,227	0,718	5,950	1,828	6,931	1,165	8,693	1,609	84,11
FK SI MB 8	446,695	290,528	49,479	188,263	28,737	8,255	48,551	6,294	43,780	11,812	37,189	4,827	27,665	4,433	1196,51
FK SI MB 9	1157,275	3831,197	760,200	3089,806	914,805	160,856	692,373	81,706	368,281	59,917	134,017	15,305	81,276	12,361	11359,37
FK SI MB 10	25,298	41,181	4,863	20,377	3,806	0,831	4,216	0,601	3,717	0,851	2,424	0,318	1,851	0,301	110,63
FK SI MB 11	14,262	16,635	2,248	9,240	1,894	0,457	2,570	0,373	2,532	0,664	2,108	0,301	2,019	0,367	55,67
FK SI FL 6	271,952	273,649	82,774	363,453	63,635	13,706	88,322	11,444	72,821	16,162	45,274	5,663	32,059	5,039	1345,95
FK DI JU 10 A	409,963	92,602	125,792	449,196	54,783	8,063	55,628	6,142	33,212	6,947	20,293	2,761	15,994	2,424	1283,80
FK DI JU 12 (4)	690,790	945,754	203,752	768,590	108,451	18,965	132,573	16,812	102,148	22,359	60,889	7,675	39,181	5,634	3123,57
FK DI JU 12 (6)	393,437	739,997	80,956	301,735	39,442	8,230	79,566	11,721	81,166	21,950	68,157	9,495	51,558	7,513	1894,92
FK DI JU 2	696,019	728,220	200,368	793,292	112,315	17,575	133,468	16,670	98,660	21,667	61,976	7,932	41,797	6,031	2935,99
FK SÄU JU 1	786,913	965,158	248,201	1516,537	297,706	33,827	272,231	34,948	197,252	39,496	106,256	15,298	96,394	15,312	4625,53

Tab. III. 5: Seltene Erdelementgehalte der fossilführenden Sedimente und Gesteine

Probe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE
SED AG 1	27,50	45,80	5,57	22,78	4,50	0,98	4,94	0,70	4,44	0,97	2,86	0,41	2,58	0,40	124,4
SED BE 1	22,23	54,56	5,56	21,69	4,11	0,87	3,54	0,48	2,70	0,52	1,44	0,21	1,35	0,20	119,5
SED BE 12	31,42	65,68	7,29	27,06	5,34	1,10	4,72	0,68	4,01	0,79	2,22	0,34	2,25	0,34	153,2
SED BE 2	32,16	68,50	7,49	28,27	5,43	1,15	4,99	0,72	4,25	0,85	2,50	0,36	2,44	0,37	159,5
SED BE 3	41,28	96,94	10,27	40,41	7,51	1,27	6,32	0,81	4,46	0,86	2,39	0,34	2,20	0,34	215,4
SED BE 5	20,38	55,28	5,43	21,03	4,03	0,86	3,46	0,46	2,50	0,46	1,27	0,18	1,14	0,17	116,6
SED BE 9	27,50	77,60	7,20	29,76	6,11	1,40	5,82	0,75	4,09	0,77	2,00	0,26	1,54	0,22	165,0
SED FL 1	2,55	2,00	0,52	2,28	0,52	0,11	0,62	0,09	0,57	0,12	0,37	0,05	0,32	0,05	10,2
SED JU 1	51,32	79,92	11,11	43,14	6,52	1,13	6,52	0,81	4,80	1,00	2,88	0,41	2,60	0,41	212,6
SED JU 2	105,22	38,86	7,34	26,84	4,38	0,92	5,47	0,76	4,99	1,25	4,22	0,67	4,54	0,77	206,2
SED JU 4	24,11	41,75	5,09	19,47	3,77	0,89	3,50	0,52	3,27	0,68	2,06	0,31	2,14	0,33	107,9
SED JU 5	42,40	38,93	6,53	22,33	3,43	0,63	2,97	0,39	2,35	0,49	1,51	0,24	1,58	0,24	124,0
SED LE 1	4,51	8,03	1,09	4,62	0,90	0,18	0,87	0,12	0,68	0,14	0,40	0,06	0,36	0,05	22,0
SED MB 1	28,79	51,14	4,78	15,37	2,15	0,65	1,60	0,18	0,96	0,18	0,55	0,09	0,61	0,10	107,1
SED MB 2	36,57	61,33	6,17	20,05	2,83	0,72	2,25	0,26	1,39	0,25	0,72	0,11	0,75	0,12	133,5
SED MB 3	17,35	31,19	3,14	10,38	1,62	0,42	1,24	0,15	0,80	0,15	0,43	0,07	0,46	0,07	67,5
SED MB 4	29,03	53,49	5,40	18,03	2,83	0,69	2,19	0,27	1,52	0,28	0,81	0,12	0,81	0,12	115,6
SED NS 1	17,74	36,32	4,10	15,73	3,11	0,61	2,89	0,42	2,49	0,49	1,39	0,20	1,23	0,18	86,9
SED OH 1	17,10	34,13	4,08	16,34	3,41	0,82	5,88	1,01	6,40	1,53	4,66	0,69	4,09	0,62	100,8
SED OH 2	16,26	32,51	3,78	14,66	2,84	0,54	2,60	0,36	2,10	0,40	1,16	0,16	1,09	0,16	78,6
SED RS 2	23,55	47,31	5,14	19,08	3,63	0,63	3,34	0,47	2,76	0,53	1,47	0,20	1,26	0,18	109,5
SED RS 3	18,53	38,50	4,45	17,31	3,53	0,65	3,22	0,46	2,64	0,52	1,48	0,21	1,35	0,20	93,0
SED RS 4	17,58	35,36	4,02	15,07	2,97	0,56	2,68	0,37	2,10	0,41	1,19	0,17	1,15	0,17	83,8
SED SD 2	18,34	27,70	2,66	9,66	1,63	0,89	1,85	0,24	1,53	0,35	1,15	0,18	1,25	0,22	67,6
SED SI 1	32,67	63,11	7,44	28,40	5,40	1,13	4,95	0,71	4,30	0,87	2,57	0,38	2,47	0,38	154,8
SED SI 2-1	38,49	79,90	8,67	33,40	6,26	1,31	5,74	0,83	4,97	1,00	2,87	0,42	2,72	0,42	187,0
SED WI 1	17,55	30,21	3,95	16,66	3,46	0,78	3,80	0,54	3,38	0,73	2,12	0,29	1,86	0,29	85,6
SED WI 2	14,05	20,52	2,51	10,41	2,01	0,48	2,42	0,35	2,21	0,52	1,60	0,23	1,53	0,25	59,1
GEST MB 1	47,54	83,16	8,40	28,07	4,23	0,91	3,49	0,44	2,47	0,49	1,42	0,21	1,43	0,22	182,5
GEST MB 4	17,18	36,10	3,68	11,98	1,87	0,38	1,51	0,20	1,16	0,22	0,66	0,10	0,73	0,11	75,9
GEST OH 2	1,24	2,33	0,26	1,00	0,21	0,04	0,19	0,03	0,17	0,03	0,10	0,01	0,10	0,01	5,7

Tab. III. 6: Seltene Erdelement- und Uran-Gehalte (ppm) in Profilen fossiler Knochen - bestimmt mittels LA-ICP-MS

Probe	µm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	U
FK RH RS 1	94	180,93	296,79	42,75	227,51	73,94	20,32	17,60	14,89	93,53	22,54	66,61	9,97	65,63	10,85	1144	394,59
FK RH RS 1	470	70,38	86,95	12,32	65,75	21,75	6,63	5,72	4,80	31,29	8,37	25,60	4,03	27,46	4,72	376	441,35
FK RH RS 1	760	8,85	5,34	1,29	4,56	2,93	0,82	0,59	0,37	1,63	0,48	1,76	0,39	1,83	0,43	31	241,31
FK RH RS 1	980	7,25	4,12	1,15	4,92	3,85	0,67	0,54	0,40	1,98	0,58	1,77	0,44	2,39	0,57	31	216,74
FK RH RS 1	1180	5,31	2,80	1,11	3,79	3,78	0,90	0,52	0,15	0,33	0,19	0,26	0,15	1,03	-0,01	20	54,39
FK RH RS 1	1650	4,22	1,98	0,80	2,82	3,09	0,62	0,48	0,34	0,44	0,27	0,91	0,23	1,05	0,30	18	4,85
FK RH RS 1	1890	3,81	1,53	0,68	2,07	2,15	0,48	0,39	0,30	1,03	0,21	0,54	0,18	0,87	0,23	14	1,18
FK RH RS 1	2400	3,82	1,47	0,63	2,73	2,74	0,54	0,37	0,20	0,96	0,19	0,51	0,19	0,65	0,06	15	0,39
FK RH RS 1	3075	3,74	1,46	0,68	2,16	1,84	0,43	0,32	0,22	0,79	0,15	0,65	0,19	0,56	0,10	13	0,26
FK RH RS 1	3507	3,66	1,29	0,71	2,01	2,22	0,45	0,34	0,22	0,71	0,06	0,47	0,16	0,63	0,14	13	0,21
FK RH RS 1	3920	3,62	1,33	0,66	2,13	1,75	0,28	0,27	0,25	0,78	0,16	0,62	0,17	0,64	0,20	13	0,13
FK RH RS 1	4670	3,57	1,45	0,76	2,68	2,74	0,65	0,46	0,27	0,99	0,26	0,66	0,22	0,75	0,15	16	0,41
FK RH RS 1	5650	4,12	1,62	0,68	2,33	2,63	0,55	0,41	0,27	0,88	0,27	0,51	0,11	0,75	0,16	15	0,32
FK RH RS 1	6305	4,06	1,74	0,77	2,90	2,18	0,60	0,45	0,30	0,72	0,16	0,66	0,20	0,63	0,15	16	0,32
FK RH RS 1	8660	4,91	1,84	0,90	2,90	3,22	0,63	0,47	0,31	0,99	0,22	0,60	0,17	0,90	0,24	18	0,59
FK RH RS 1	10190	5,48	2,40	0,97	3,18	3,13	0,74	0,51	0,28	0,86	0,25	0,77	0,19	1,15	0,20	20	13,32
FK RH RS 1	11470	4,47	1,98	0,75	2,81	2,49	0,63	0,46	0,29	0,81	0,21	0,69	0,13	0,73	0,21	17	20,07
FK RH WI 1	86	53,34	85,90	10,75	42,91	10,59	2,43	1,91	1,39	7,35	1,65	4,31	0,65	3,90	0,57	228	60,15
FK RH WI 1	640	18,38	19,15	2,11	7,99	2,68	0,82	0,64	0,46	2,49	0,57	1,85	0,38	2,34	0,33	60	78,25
FK RH WI 1	1040	12,39	9,95	1,04	4,30	1,73	0,55	0,46	0,37	1,55	0,51	1,47	0,27	1,59	0,39	37	57,66
FK RH WI 1	1560	8,12	4,10	0,62	2,57	2,00	0,48	0,36	0,23	0,92	0,36	0,97	0,29	1,88	0,33	23	81,68
FK CE NS 5	120	514,71	1070,23	125,89	587,69	171,16	44,13	34,96	25,80	141,30	31,81	86,99	11,62	67,30	11,82	2925	69,73
FK CE NS 5	525	62,10	84,51	10,27	51,47	15,55	4,21	3,47	2,72	15,38	4,00	12,07	1,71	10,43	2,01	280	6,61
FK CE NS 5	820	75,53	99,68	11,88	61,40	17,27	4,89	4,00	3,10	18,07	4,82	14,14	1,96	12,18	2,39	331	6,16
FK CE NS 5	1470	22,02	15,21	1,89	9,10	3,47	0,91	0,70	0,50	2,16	0,69	2,03	0,35	2,05	0,55	62	3,87
FK DI JU 12	200	2068,72	2509,77	537,92	2164,95	429,75	60,19	49,03	37,87	175,85	33,53	80,83	10,60	55,13	7,64	8222	147,01
FK DI JU 12	500	2246,51	3708,20	633,66	2264,74	494,39	66,67	53,87	41,07	188,60	35,00	82,70	10,36	53,16	6,66	9886	114,02
FK DI JU 12	750	1916,02	2047,18	442,75	1701,63	321,81	47,39	38,93	30,48	144,37	28,03	68,53	9,11	45,99	6,20	6848	99,88
FK DI JU 12	1000	1840,39	1824,27	376,92	1448,56	267,50	39,93	33,30	26,68	130,36	25,95	64,45	8,55	44,09	6,01	6137	96,02
FK DI JU 12	1500	1967,55	1708,73	361,46	1387,82	246,73	38,45	32,89	27,34	140,79	30,06	78,16	10,32	52,73	7,26	6090	89,44
FK DI JU 12	2000	1793,41	1520,55	304,15	1145,79	199,74	32,56	28,09	23,61	124,54	27,59	73,36	9,72	50,07	6,83	5340	86,34
FK DI JU 12	2700	1664,09	1255,36	228,92	847,45	143,69	25,30	21,92	18,54	101,81	23,30	63,48	8,59	44,93	6,30	4454	91,78
FK DI JU 12	3500	1436,47	1258,04	173,77	623,09	104,83	18,94	16,64	14,34	82,28	19,58	54,59	7,72	40,59	5,77	3857	106,76
FK DI JU 12	4000	1265,16	698,23	135,15	491,20	78,17	14,87	13,37	11,86	71,64	17,74	50,88	7,24	38,96	5,55	2900	109,79
FK DI JU 12	4500	1022,36	596,94	97,63	353,83	55,18	10,94	10,00	9,07	56,97	14,80	44,46	6,37	35,89	5,19	2320	107,70
FK DI JU 12	5000	959,70	403,46	82,68	303,28	46,84	9,35	8,73	8,11	53,38	14,20	43,28	6,50	36,07	5,12	1981	112,43
FK DI JU 12	5500	867,24	364,67	68,67	247,48	38,48	7,89	7,48	7,08	47,14	12,77	40,21	6,00	34,19	4,98	1754	110,93
FK DI JU 12	6000	879,69	231,31	67,28	244,67	37,18	7,66	7,40	7,14	48,00	13,24	42,02	6,17	35,33	5,20	1632	125,21
FK DI JU 12	6500	796,71	256,01	59,86	217,41	33,61	7,03	6,77	6,50	43,87	12,00	38,07	5,81	33,00	4,78	1521	109,43
FK DI JU 12	7000	807,54	247,98	62,38	225,32	34,44	7,08	6,86	6,65	44,00	12,21	37,98	5,78	32,85	4,78	1536	113,86
FK DI JU 12	7500	799,02	249,66	64,55	232,58	36,39	7,25	6,98	6,71	44,22	11,84	37,20	5,57	32,05	4,64	1539	105,71
FK DI JU 12	8000	888,87	476,67	77,72	278,43	44,73	8,89	8,26	7,62	49,50	13,13	40,05	5,89	34,45	4,85	1939	107,74
FK DI JU 12	8800	743,23	253,38	63,74	230,46	35,75	7,68	6,94	6,21	40,01	10,77	32,62	4,92	27,97	3,82	1468	109,27
FK EQ RS 1	130	25,42	13,10	2,54	10,78	6,50	1,42	1,12	0,83	5,06	1,66	5,80	1,17	7,17	1,38	84	61,18
FK EQ RS 1	770	13,08	7,65	1,85	6,69	4,69	0,88	0,69	0,50	1,28	0,46	1,51	0,37	1,49	0,33	41	21,08
FK EQ RS 1	1480	9,16	5,34	1,50	5,75	3,78	0,98	0,66	0,35	1,03	0,30	0,77	0,22	1,46	0,19	31	16,90
FK EQ RS 1	2000	6,74	2,41	1,08	3,25	2,84	0,46	0,30	0,14	0,59	0,19	0,79	0,10	0,52	0,28	20	8,75
FK EQ RS 1	2480	8,36	5,37	1,32	4,52	2,93	0,43	0,40	0,37	1,68	0,30	1,23	0,31	0,73	0,20	28	
FK WA BE 1	123	248,47	821,27	64,03	245,27	51,92	11,21	8,12	5,02	23,24	4,58	11,75	1,88	10,51	1,68	1509	618,57
FK WA BE 1	740	63,71	146,42	9,22	32,14	6,59	1,59	1,21	0,83	4,45	0,96	2,65	0,53	3,30	0,54	274	591,61
FK WA BE 1	1320	20,35	34,57	2,00	6,65	1,54	0,71	0,51	0,30	1,15	0,42	1,42	0,28	1,43	0,35	72	522,46
FK WA BE 1	2070	7,01	10,14	0,86	3,21	1,82	0,43	0,35	0,28	0,81	0,28	0,84	0,26	1,26	0,10	28	452,72
FK SI BE 1	125	38,82	58,19	6,47	26,13	7,54	1,99	1,74	1,49	9,93	3,00	10,38	1,92	14,27	2,59	184	56,60
FK SI BE 1	585	21,58	33,40	3,88	16,49	6,10	1,40	1,18	0,95	6,19	1,61	5,67	0,99	6,92	1,36	108	49,31
FK SI BE 1	1275	42,16	55,89	6,28	25,93	6,55	1,83	1,66	1,49	10,22	3,03	11,39	2,13	15,68	2,96	187	105,13
FK SI BE 1	1900	35,54	47,20	5,39	22,69	5,94	1,42	1,33	1,23	7,98	2,37	9,01	1,58	12,94	2,40	157	69,84
FK SI BE 1	2660	35,36	48,53	5,42	22,40	6,05	1,52	1,33	1,14	7,47	2,31	8,85	1,54	12,63	2,36	157	72,25
FK SI BE 1	3513	28,44	39,40	4,26	18,45	4,25	1,30	1,14	0,97	6,34	1,97	7,25	1,23	10,25	1,76	127	43,26
FK SI BE 1	4830	22,14	26,67	2,95	12,34	3,50	0,84	0,81	0,78	4,39	1,47	5,54	1,03	8,53	1,50	92	90,18
FK SI BE 1	7364	16,61	19,06	2,33	8,54	3,21	1,04	0,76	0,49	3,45	1,08	4,18	0,94	6,77	1,36	70	54,53
FK SI MB 1	70	1279,19	1752,15	323,02	1510,66	463,16	111,71	93,54	75,36	405,42	80,87	198,34	25,10	129,02	17,98	6466	87,48
FK SI MB 1	580	768,23	901,24	165,91	772,55	233,41	58,80	49,52	40,23	221,59	44,87	112,03	14,67	78,08	11,09	3472	77,37
FK SI MB 1	1215	777,86	567,75	94,78	416,89	110,53	31,98	27,62	23,27	137,29	31,27	83,37	11,25	63,70	9,40	2387	115,17
FK SI MB 1	1536	15,08	11,15	1,86	6,76	3,36	1,05	0,79	0,53	2,01	0,46	1,46	0,30	1,80	0,51	47	110,43
FK SI MB 1	1930	8,84	9,86	1,33	4,67	3,34	0,62	0,50	0,37	1,28	0,45	0,88	0,16	0,70	0,27	33	93,23

Tab. III. 7: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der fossilführenden Sedimente und Gesteine - bestimmt mittels RFA

Probe	SiO ₂ Gew. %	TiO ₂ Gew. %	Al ₂ O ₃ Gew. %	Fe ₂ O ₃ Gew. %	MnO Gew. %	MgO Gew. %	CaO Gew. %	Na ₂ O Gew. %	K ₂ O Gew. %	P ₂ O ₅ Gew. %	Ba ppm	Cr ppm	Nb ppm	Ni ppm	Rb ppm	Sr ppm	V ppm	Y ppm	Zn ppm	Zr ppm	Verlust Gew. %	Summe Gew. %
GEST FL 1	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	4,796	45,483	0,000	u.N.	0,121	u.N.	336	u.N.	u.N.	u.N.	372	u.N.	5	u.N.	u.N.	44,13	94,88
GEST JU 1	56,445	0,840	17,468	7,015	0,102	4,009	4,237	5,793	0,834	0,173	259	90	u.N.	65	16	554	161	17	72	81	2,53	99,57
GEST MB 1	72,207	0,218	13,908	1,944	0,015	0,517	0,347	1,230	6,778	0,046	870	u.N.	8	20	179	140	22	23	26	109	1,15	98,50
GEST MB 2	72,737	0,225	13,843	1,727	0,014	u.N.	0,284	1,213	6,690	0,019	914	u.N.	6	u.N.	185	147	23	14	14	105	0,98	98,20
GEST MB 3	73,018	0,522	11,753	4,551	0,107	1,541	1,409	0,292	2,514	0,122	398	81	9	61	83	42	67	30	59	138	3,6	99,53
GEST MB 4	79,200	0,105	10,180	1,773	0,027	0,268	u.N.	0,827	6,220	u.N.	484	u.N.	4	u.N.	121	63	u.N.	11	15	54	0,37	99,20
GEST OH 1	u.N.	0,032	0,425	u.N.	u.N.	6,032	45,232	0,000	0,200	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	166	u.N.	4	u.N.	u.N.	43,39	96,25
GEST OH 2	u.N.	0,022	0,420	u.N.	u.N.	0,713	49,917	0,000	0,188	0,044	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	207	u.N.	4	u.N.	u.N.	42,53	94,67
GEST SI 1	54,433	0,760	16,190	5,698	0,108	2,114	4,962	2,387	1,958	0,163	556	108	5	22	54	231	69	21	52	137	9,37	98,27
KHolzJU 1	99,246	0,016	0,000	0,120	u.N.	u.N.	u.N.	0,000	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	22	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	0,3	99,83
SED AG 1	46,124	0,177	4,313	1,225	0,012	0,515	23,315	0,270	0,500	15,348	127	96	5	u.N.	12	646	78	48	42	112	4,97	96,89
SED BE 1	56,635	0,434	7,641	5,199	0,021	0,843	13,061	u.N.	1,849	1,659	194	171	6	u.N.	71	561	98	18	48	299	11,71	99,34
SED BE 2	63,574	0,901	15,691	5,464	0,019	1,723	0,935	0,275	3,152	0,085	305	136	16	170	138	108	147	30	80	291	8,05	100,01
SED BE 3	79,143	0,528	7,359	6,118	0,020	0,604	0,892	u.N.	1,643	0,269	235	118	11	19	68	58	85	29	49	500	3,41	100,18
SED BE 4	u.N.	0,004	u.N.	u.N.	0,000	u.N.	49,056	0,341	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	1397	u.N.	u.N.	u.N.	23	44,35	94,08
SED BE 5	74,450	0,378	6,724	4,580	0,013	1,088	3,031	0,144	2,545	0,095	312	135	9	23	83	149	63	15	33	306	5,67	98,83
SED BE 6	74,959	0,251	3,833	9,706	0,010	0,595	1,116	0,089	2,170	2,494	254	90	u.N.	u.N.	58	149	71	15	29	365	4,37	99,70
SED BE 8	u.N.	u.N.	0,000	1,417	0,024	0,283	44,758	1,274	u.N.	31,308	147	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	1505	11	5	158	23	9,28	88,56
SED BE 9	72,474	0,207	2,480	5,048	0,013	0,585	8,215	u.N.	1,775	2,817	128	106	u.N.	u.N.	37	295	52	24	17	283	4,83	98,54
SED FR 1	15,078	0,156	3,419	0,962	0,083	0,846	40,493	u.N.	0,342	6,247	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	20	1462	23	35	32	73	31,81	98,62
SED GA 1	86,110	0,227	4,969	1,097	0,011	0,651	2,891	u.N.	0,571	1,578	78	u.N.	u.N.	u.N.	28	45	54	10	49	191	1,75	99,91
SED JU 1	78,740	0,250	7,043	3,032	0,131	0,757	2,475	1,630	1,222	0,560	389	141	11	u.N.	41	202	127	44	38	99	0	95,95
SED JU 2	51,111	0,385	9,610	2,969	0,483	1,170	14,426	2,457	1,820	8,712	877	u.N.	5	u.N.	68	579	69	77	60	136	3,48	96,81
SED JU 3	63,109	0,448	17,886	3,129	0,217	3,160	0,849	3,930	1,277	0,102	269	129	20	u.N.	53	200	32	27	93	285	5,06	99,28
SED JU 4	66,483	0,591	14,281	4,234	0,049	1,507	2,038	3,211	2,790	0,289	506	u.N.	10	u.N.	95	347	67	26	57	220	4,54	100,15
SED JU 5	4,024	u.N.	1,231	u.N.	1,397	u.N.	46,161	u.N.	0,117	0,062	2474	85	u.N.	u.N.	u.N.	157	62	22	9	24	39,84	93,95
SED JU 6	62,438	0,695	15,313	5,088	0,091	2,009	1,651	2,786	2,606	0,154	381	u.N.	12	27	105	361	77	29	83	206	7,04	100,00
SED LE 1	39,253	0,083	0,907	1,019	u.N.	u.N.	30,829	u.N.	u.N.	0,351	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	1012	24	7	u.N.	104	25,65	98,45
SED LIS 1	54,475	0,211	2,909	23,048	0,114	0,884	2,928	u.N.	1,306	1,162	141	83	4	u.N.	37	70	137	12	28	223	12	99,11
SED MB 1	78,370	0,113	10,884	u.N.	u.N.	u.N.	0,258	0,736	6,435	0,033	979	u.N.	u.N.	u.N.	171	152	12	19	13	89	0,35	97,95
SED MB 2	71,884	0,137	9,708	0,785	u.N.	u.N.	4,377	0,480	6,383	0,043	825	u.N.	u.N.	u.N.	142	292	25	13	u.N.	77	4,08	98,12
SED MB 3	84,229	0,085	6,938	0,479	u.N.	u.N.	1,507	0,573	3,882	u.N.	505	u.N.	4	u.N.	125	86	u.N.	10	u.N.	47	1,56	99,37
SED MB 4	79,732	0,129	9,847	0,591	u.N.	u.N.	0,932	0,911	5,598	0,051	724	u.N.	6	u.N.	156	182	21	11	u.N.	71	1,22	99,38
SED NS 1	44,362	0,411	8,773	4,671	0,101	2,836	16,937	0,863	1,874	0,184	288	u.N.	6	43	78	426	65	18	69	114	17,67	98,80
SED NS 2	28,242	0,136	2,278	3,964	0,015	0,698	29,855	0,834	1,196	18,647	85	78	u.N.	u.N.	u.N.	1258	106	34	38	235	7,43	93,48
SED OH 1	12,528	0,258	4,391	1,589	0,040	0,827	38,614	u.N.	1,067	13,056	76	u.N.	7	u.N.	37	160	33	10	835	59	22,8	95,38
SED OH 2	15,976	0,330	5,800	2,398	0,060	0,867	34,563	0,182	1,445	17,616	123	192	4	u.N.	47	153	40	11	1261	74	15,55	94,98
SED OH 3	4,449	0,099	1,984	0,794	0,014	3,002	44,229	u.N.	0,522	1,345	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	17	147	16	6	75	26	39,3	95,77
SED OH 4	14,044	0,276	5,403	1,964	0,050	0,742	33,881	0,306	1,286	21,953	123	458	u.N.	u.N.	42	183	39	10	1337	62	12,48	92,61
SED ÖS 1	89,514	0,163	2,924	0,972	0,010	u.N.	2,489	0,238	0,791	0,065	156	u.N.	u.N.	u.N.	34	117	14	10	29	116	2,44	99,84
SED RS 1	79,930	0,176	6,354	1,455	0,029	u.N.	3,646	1,040	2,481	0,765	333	u.N.	4	22	101	123	18	42	23	254	2,52	98,81
SED RS 2	61,874	0,350	8,384	3,901	0,044	1,898	8,803	1,160	1,962	0,271	304	73	6	35	79	243	45	21	40	149	8,3	97,05
SED RS 3	60,156	0,332	6,935	2,219	0,058	1,759	12,703	1,014	1,656	0,160	268	u.N.	9	23	73	268	40	22	38	182	13,08	100,17
SED RS 4	72,261	0,297	6,142	1,658	0,045	0,913	8,139	1,172	1,752	0,103	270	u.N.	6	20	66	226	26	17	28	222	7,52	100,09
SED SI 2-1	68,533	0,306	5,799	1,894	0,049	1,114	9,201	0,972	0,962	0,069	262	361	5	17	62	216	19	19	23	213	7,52	96,54
SED SI 2-2	64,427	0,826	14,158	5,130	0,090	1,362	1,386	1,725	2,383	0,155	685	75	12	40	73	180	89	26	64	264	6,3	98,09
SED SI 2-3	63,249	0,821	14,005	4,828	0,090	1,345	1,506	1,785	2,343	0,182	663	u.N.	12	u.N.	69	176	97	27	69	270	8,75	99,05
SED SI 2-4	64,596	0,842	14,356	5,210	0,064	1,286	1,211	1,774	2,278	0,126	698	u.N.	11	34	65	172	96	28	60	270	6,93	98,82
SED WH 1	61,929	0,809	13,692	5,000	0,072	1,224	1,203	1,661	2,230	0,171	637	u.N.	11	23	69	164	102	25	60	257	11,78	99,91
SED WI 1	89,847	0,140	2,820	0,509	u.N.	0,515	1,883	0,000	1,002	1,105	245	u.N.	u.N.	u.N.	22	82	80	15	22	213	1,15	99,05
SED WI 2	48,672	0,082	1,060	1,079	u.N.	u.N.	24,247	0,247	0,152	15,588	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	635	49	35	23	120	4,29	95,78

Tab. IV. 1: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines rezenten Menschenknochens
K HO GÖ 1

µm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
20	39,365	28,919	0,552	u.N.	0,789	u.N.	0,007	0,164	0	u.N.	0,098	69,87
100	41,898	27,487	0,54	0,041	0,814	u.N.	u.N.	0,247	0,009	u.N.	0,099	71,11
140	44,738	28,464	0,437	u.N.	0,911	u.N.	u.N.	0,22	0,004	u.N.	0,097	74,85
221	40,301	28,548	0,483	0,006	0,808	0,027	0,007	0,187	u.N.	u.N.	0,086	70,43
341	41,536	27,515	0,5	0,024	0,808	0,017	u.N.	0,223	u.N.	u.N.	0,102	70,70
402	38,926	28,812	0,477	u.N.	0,854	0,006	u.N.	0,162	u.N.	u.N.	0,083	69,30
502	37,323	27,194	0,471	0,038	0,801	0,025	u.N.	0,223	0,011	u.N.	0,102	66,17
683	38,423	27,64	0,415	0,002	0,822	0,019	u.N.	0,207	u.N.	u.N.	0,082	67,59
803	41,633	27,555	0,418	u.N.	0,9	u.N.	u.N.	0,217	u.N.	u.N.	0,088	70,79
924	36,816	26,804	0,466	0,021	0,835	u.N.	u.N.	0,193	u.N.	u.N.	0,087	65,20
1024	39,429	29,707	0,512	0,018	0,825	u.N.	u.N.	0,181	0,007	u.N.	0,082	70,74
1144	43,963	29,815	0,54	0,05	0,891	0,021	0,019	0,28	u.N.	u.N.	0,088	75,65
1265	37,479	27,186	0,456	u.N.	0,852	0,007	0,003	0,207	u.N.	u.N.	0,085	66,26
1385	37,806	27,726	0,508	0,106	0,801	u.N.	0	0,198	0,026	u.N.	0,079	67,23
1506	35,262	25,709	0,485	0,017	0,826	u.N.	0,004	0,174	u.N.	u.N.	0,083	62,54
1667	38,949	26,811	0,633	0,003	0,99	0,064	u.N.	0,234	u.N.	u.N.	0,05	67,72
1787	37,051	28,041	0,513	0,051	0,849	u.N.	u.N.	0,206	u.N.	u.N.	0,073	66,77
1908	38,33	29,162	0,514	u.N.	0,89	0,015	0,012	0,18	u.N.	u.N.	0,06	69,15
2148	44,943	29,707	0,554	u.N.	0,886	0,043	u.N.	0,279	u.N.	u.N.	0,084	76,48
2349	41,239	28,195	0,536	u.N.	0,829	0,055	u.N.	0,177	u.N.	u.N.	0,077	71,09
2470	42,529	28,579	0,514	u.N.	0,93	u.N.	u.N.	0,231	u.N.	u.N.	0,074	72,84
2711	45,383	31,225	0,459	0,033	0,892	u.N.	u.N.	0,287	u.N.	u.N.	0,072	78,34
2952	42,656	28,726	0,596	0,02	0,818	u.N.	u.N.	0,243	0,001	u.N.	0,069	73,11
3032	42,27	28,661	0,519	u.N.	0,792	u.N.	u.N.	0,224	0,006	u.N.	0,072	72,53
3132	46,075	31,707	0,544	0,002	0,937	0,026	u.N.	0,264	u.N.	u.N.	0,058	79,60
3313	38,665	27,866	0,564	0,066	0,856	0,006	0,035	0,182	u.N.	u.N.	0,063	68,29
3474	37,668	26,638	0,508	0,044	0,82	u.N.	u.N.	0,2	u.N.	u.N.	0,088	65,95
3755	41,428	27,806	0,415	0,027	0,809	u.N.	u.N.	0,251	u.N.	u.N.	0,073	70,79
3916	37,218	27,979	0,422	u.N.	0,85	u.N.	u.N.	0,212	0,002	u.N.	0,087	66,75
4036	38,847	29,917	0,469	u.N.	0,868	0,001	u.N.	0,167	u.N.	u.N.	0,06	70,32
4156	40,448	28,234	0,421	0,031	0,854	0,031	u.N.	0,207	u.N.	u.N.	0,073	70,28
4357	39,148	28,2	0,41	u.N.	0,887	0,014	0,012	0,177	u.N.	u.N.	0,073	68,91
4518	38,812	27,924	0,421	0,028	0,877	0,031	u.N.	0,211	u.N.	u.N.	0,074	68,36
4839	44,217	30,92	0,525	0,007	0,997	0,012	u.N.	0,209	u.N.	u.N.	0,061	76,93
1510	38,641	27,348	0,519	u.N.	0,897	u.N.	0,004	0,208	0,014	u.N.	0,086	67,70
1510	44,906	28,903	0,583	0,052	0,875	0,019	0,025	0,269	u.N.	u.N.	0,077	75,69
1510	37,727	27,524	0,462	0,026	0,923	0,038	0,004	0,204	u.N.	u.N.	0,075	66,97
1510	44,461	28,254	0,537	0,001	0,858	0,014	u.N.	0,264	u.N.	u.N.	0,073	74,45
1510	46,758	31,921	0,516	0,023	0,977	0,046	0,011	0,333	u.N.	u.N.	0,078	80,65
1510	38,093	27,993	0,473	u.N.	0,854	u.N.	u.N.	0,202	u.N.	u.N.	0,075	67,67
1510	38,998	29,222	0,503	0,032	0,931	u.N.	u.N.	0,212	0,029	u.N.	0,073	69,98
1510	43,401	27,981	0,573	u.N.	0,966	0,035	u.N.	0,263	u.N.	u.N.	0,081	73,28
1510	43,224	29,042	0,543	0,016	0,909	0,027	u.N.	0,295	u.N.	u.N.	0,082	74,12
1510	44,513	30,001	0,587	0,014	1,038	0,002	u.N.	0,31	u.N.	u.N.	0,082	76,53
1510	43,611	31,01	0,685	0,044	0,83	0,01	0,008	0,516	u.N.	u.N.	0,099	76,79
1510	38,595	29,085	0,451	u.N.	0,937	0,011	u.N.	0,196	u.N.	u.N.	0,071	69,33
1510	41,645	29,749	0,489	0,016	0,914	0,037	u.N.	0,168	u.N.	u.N.	0,076	73,08
1510	46,879	31,898	0,58	u.N.	0,924	0,021	0,072	0,293	u.N.	u.N.	0,064	80,72
1510	42,6	29,95	0,508	u.N.	0,806	0,025	0,007	0,215	0,025	u.N.	0,073	74,19
1510	43,594	29,637	0,566	u.N.	0,995	0,064	0,024	0,237	0,024	u.N.	0,067	75,19
1510	39,371	29,189	0,559	0,005	0,91	0,004	0,006	0,162	0,002	u.N.	0,072	70,26
1510	39,576	29,042	0,472	0,04	0,855	0,011	0,015	0,169	0,001	u.N.	0,07	70,24
1510	39,638	29,972	0,54	0,008	0,978	0,012	0,003	0,191	u.N.	u.N.	0,072	71,40
1510	40,113	30,787	0,538	u.N.	0,902	0,005	0,012	0,213	u.N.	u.N.	0,073	72,63
Mittelwert	41,817	29,425	0,534	0,023	0,914	0,022	0,016	0,246	0,016	n.B.	0,076	73,04
Stabw	2,929	1,297	0,055	0,016	0,058	0,017	0,019	0,081	0,012	n.B.	0,008	3,94

Tab. IV. 2: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines rezenten Seekuhknochens K SI 1

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
20	36,611	27,76	0,81	u.N.	0,983	0,187	0,025	0,293	0,017	0,104	0,111	66,88
50	37,932	27,588	0,875	u.N.	0,903	0,159	0,017	0,259	u.N.	0,169	0,128	68,00
184	42,776	30,617	1	u.N.	0,981	0,222	u.N.	0,368	u.N.	0,11	0,116	76,16
324	40,887	28,316	1,038	0,004	0,916	0,163	0,002	0,254	u.N.	0,107	0,159	71,81
415	42,682	29,057	1,069	0,009	0,906	0,175	u.N.	0,26	u.N.	0,209	0,151	74,48
446	38,393	28,883	1,095	u.N.	0,872	0,166	u.N.	0,248	u.N.	0,234	0,122	69,99
507	45,029	34,029	0,812	u.N.	0,949	0,239	0,024	1,374	u.N.	0,187	0,191	82,79
567	38,124	29,487	0,792	u.N.	0,906	0,234	0,031	0,95	u.N.	0,357	0,173	71,02
598	43,801	30,497	1,085	u.N.	0,981	0,248	0,025	0,539	0,009	0,094	0,234	77,46
598	41,962	29,464	0,996	u.N.	0,896	0,22	u.N.	0,357	u.N.	0,06	0,248	74,15
598	40,19	28,42	0,888	u.N.	0,922	0,17	u.N.	0,303	0,022	0,081	0,171	71,13
598	38,019	28,859	0,884	u.N.	0,852	0,165	u.N.	0,236	0,012	0,12	0,135	69,25
628	42,909	31,189	1,09	0,012	0,906	0,196	u.N.	0,343	u.N.	0,168	0,13	76,91
811	40,138	28,814	1,073	0,049	0,968	0,212	u.N.	0,247	u.N.	0,113	0,101	71,69
932	38,696	28,699	0,978	u.N.	0,974	0,155	u.N.	0,216	u.N.	0,098	0,101	69,89
1115	43,045	30,089	0,883	0,015	0,933	0,21	u.N.	0,275	u.N.	0,081	0,109	75,62
1328	44,113	31,397	1,119	u.N.	1,048	0,15	0,031	0,207	u.N.	0,017	0,065	78,13
1510	38,446	28,601	0,866	u.N.	0,917	0,149	u.N.	0,214	u.N.	0,047	0,09	69,31
1723	45,131	31,988	1,001	u.N.	0,998	0,187	0,046	0,321	u.N.	0,005	0,093	79,75
1906	46,586	34,719	1,249	0,019	0,998	0,229	u.N.	0,392	u.N.	0,119	0,106	84,39
2088	40,559	27,651	0,942	0,005	0,929	0,15	u.N.	0,23	u.N.	u.N.	0,073	70,52
2332	38,502	28,261	0,9	0,045	0,933	0,187	u.N.	0,206	u.N.	u.N.	0,068	69,09
2514	42,636	29,645	0,974	u.N.	0,94	0,184	u.N.	0,263	u.N.	u.N.	0,066	74,69
2757	45,347	31,617	0,959	u.N.	1,007	0,171	0,02	0,301	u.N.	u.N.	0,084	79,49
3062	45,492	32,907	0,919	0,022	1,026	0,211	0,013	0,34	u.N.	0,071	0,079	81,06
3244	37,453	27,394	0,824	u.N.	0,935	0,155	u.N.	0,208	u.N.	0,071	0,073	67,10
3548	37,618	27,972	0,905	u.N.	0,938	0,149	0,009	0,222	0,008	0,029	0,062	67,90
3852	39,175	28,005	1,069	u.N.	1,034	0,214	0,014	0,219	u.N.	0,118	0,057	69,89
4156	41,777	28,644	0,99	0,011	0,993	0,165	0,026	0,218	u.N.	0,005	0,07	72,88
4400	37,636	28,594	0,783	u.N.	0,97	0,186	u.N.	0,22	u.N.	0,026	0,082	68,48
4704	39,918	29,299	0,988	u.N.	0,93	0,184	0,014	0,237	u.N.	0,056	0,073	71,68
5069	37,613	28,312	0,922	0,009	1,009	0,17	u.N.	0,226	u.N.	0,15	0,067	68,46
5434	39,997	30,865	1,036	0,026	1,058	0,163	0,009	0,22	u.N.	u.N.	0,062	73,42
5799	37,679	28,401	1,094	0,016	1,075	0,171	0,024	0,266	0,008	0,272	0,056	69,05
6103	38,831	29,661	1,035	0,04	0,974	0,147	0,014	0,247	u.N.	0,125	0,062	71,12
6346	41,357	29,997	1,024	u.N.	0,992	0,22	u.N.	0,264	u.N.	u.N.	0,094	73,93
6711	42,961	30,236	1,058	0,019	1,1	0,202	u.N.	0,266	0,022	u.N.	0,066	75,92
6955	44,235	30,626	1,202	0,013	0,909	0,167	u.N.	0,332	u.N.	0,129	0,06	77,66
7380	43,548	31,009	1,2	u.N.	1,095	0,232	u.N.	0,317	u.N.	u.N.	0,054	77,44
7928	44,801	31,844	1,139	u.N.	1,033	0,177	u.N.	0,343	u.N.	u.N.	0,056	79,38
8354	45,441	33,039	1,342	u.N.	1,068	0,27	u.N.	0,444	u.N.	u.N.	0,048	81,64
9084	42,09	29,802	1,134	0,034	1,048	0,215	u.N.	0,218	u.N.	0,199	0,072	74,80
9814	43,366	29,929	1,135	0,044	1,056	0,211	0,005	0,274	0,005	u.N.	0,063	76,07
10179	42,1	28,968	1,188	u.N.	1,068	0,163	0,003	0,258	0,005	0,165	0,071	73,97
9084	41,031	30,838	1,016	0,03	1,065	0,161	0,012	0,301	u.N.	0,135	0,06	74,64
9084	39,341	28,862	0,973	0,03	1,102	0,156	u.N.	0,238	0,008	0,063	0,082	70,84
9084	38,283	29,105	0,97	0,04	1,064	0,167	0,025	0,213	0,005	0,055	0,074	69,98
9084	39,368	29,695	1,078	0,01	0,947	0,199	u.N.	0,238	u.N.	0,103	0,059	71,68
9084	46,242	33,558	1,257	0,013	1,115	0,19	0,018	0,364	u.N.	0,338	0,06	83,14
9084	43,771	33,595	1,365	0,008	1,16	0,223	u.N.	0,34	u.N.	0,41	0,064	80,92
9084	45,22	33,266	1,326	u.N.	1,023	0,226	u.N.	0,466	u.N.	u.N.	0,057	81,57
9084	42,613	30,188	1,094	0,008	1,038	0,198	u.N.	0,273	u.N.	u.N.	0,079	75,47
9084	44,813	33,287	1,37	0,016	1,07	0,234	u.N.	0,35	u.N.	u.N.	0,053	81,18
9084	44,812	35,68	1,276	0,015	1,077	0,24	u.N.	0,311	0,022	0,026	0,062	83,51
Mittelwert	42,549	31,807	1,173	0,019	1,066	0,199	0,018	0,309	0,012	0,161	0,065	77,29
Stabw	2,856	2,347	0,163	0,012	0,057	0,031	0,007	0,075	0,009	0,151	0,010	5,34

**Tab. IV. 3: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines subrezenten Walknochens
FK WA NS 12**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
54	34,508	25,285	1,347	0,079	1,669	0,069	0,012	1,179	u.N.	0,106	1,554	65,46
189	35,119	26,638	1,307	0,043	1,537	0,112	0,036	0,951	u.N.	0,201	1,665	67,23
230	34,704	25,416	1,286	u.N.	1,455	0,134	0,032	0,936	u.N.	0,112	1,692	65,39
324	35,494	25,905	1,036	u.N.	1,547	0,085	0,055	0,686	u.N.	0,109	1,353	65,97
432	35,15	24,626	0,934	0,042	1,372	0,071	0,05	0,616	0,016	u.N.	1,368	63,94
486	33,604	25,882	1,134	0,033	1,45	0,074	0,023	0,878	u.N.	0,014	1,587	64,32
513	33,861	25,286	1,164	0,039	1,499	0,089	0,06	0,811	u.N.	0,073	1,576	64,10
567	34,704	25,098	1,201	u.N.	1,496	0,088	u.N.	0,813	u.N.	0,118	1,668	64,81
756	34,747	25,568	0,863	0,027	1,561	0,092	0,012	0,542	0,004	u.N.	1,347	64,46
999	40,802	26,693	0,834	0,032	1,669	0,064	u.N.	0,487	0,007	0,005	1,245	71,56
1215	36,253	26,189	0,947	0,052	1,458	0,053	0,015	0,635	0,004	0,004	1,339	66,65
1269	40,996	26,514	1,034	0,089	1,495	0,104	u.N.	0,584	u.N.	0,081	1,234	71,85
1404	38,252	26,55	1,045	0,004	1,48	0,115	u.N.	0,65	u.N.	u.N.	1,218	69,04
1593	36,623	25,899	0,989	u.N.	1,401	0,04	u.N.	0,555	0,016	0,139	1,165	66,56
1755	34,561	25,796	1,048	u.N.	1,427	0,054	u.N.	0,55	u.N.	0,028	1,126	64,34
1890	39,455	27,733	0,865	0,007	1,459	0,068	0,008	0,518	u.N.	0,018	0,885	70,82
2106	37,595	26,558	1,144	0,016	1,429	0,102	u.N.	0,692	u.N.	0,073	1,069	68,44
2403	35,353	25,036	0,86	u.N.	1,312	0,071	u.N.	0,462	u.N.	0,028	0,814	63,75
2511	38,906	27,853	0,959	0,019	1,243	0,062	u.N.	0,437	u.N.	u.N.	0,762	70,07
2754	36,241	27,58	0,949	u.N.	1,21	0,077	u.N.	0,482	u.N.	0,046	0,766	67,18
2970	36,877	26,883	1,061	0,034	1,235	0,089	0,005	0,573	u.N.	0,032	0,758	67,38
3186	40,471	27,597	0,963	0,017	1,313	0,095	0,004	0,627	u.N.	0,011	0,721	71,66
3510	35,006	24,873	0,986	u.N.	0,985	0,063	u.N.	0,58	u.N.	u.N.	0,692	63,03
3915	42,701	27,392	1,04	0,01	1,103	0,105	0,008	0,691	0,006	0,128	0,569	73,63
4212	40,898	27,316	0,972	0,017	1,08	0,047	u.N.	0,711	u.N.	0,013	0,603	71,52
4536	38,96	24,742	1,165	u.N.	0,942	0,142	0,014	0,834	0,009	0,154	0,648	67,46
4698	37,742	26,631	0,994	0,02	1,005	0,102	u.N.	0,642	u.N.	0,343	0,511	67,88
4914	40,872	27,514	0,932	0,026	1,03	0,104	0,02	0,702	u.N.	0,199	0,473	71,77
5292	34,178	24,544	0,94	u.N.	0,83	0,096	0,06	0,721	u.N.	0,152	0,551	61,95
5913	45,474	29,457	1,034	0,009	1,152	0,104	u.N.	0,856	u.N.	0,503	0,485	78,97
5967	36,323	26,792	0,844	u.N.	1,015	0,078	0,037	0,699	u.N.	0,127	0,549	66,34
6696	41,864	26,963	0,983	u.N.	0,955	0,08	0,065	0,783	u.N.	0,218	0,503	72,30
n.B.	38,214	27,407	0,957	u.N.	0,901	0,086	0,055	0,76	u.N.	0,4	0,428	69,11
n.B.	36,857	26,069	0,947	u.N.	0,902	0,092	0	0,668	u.N.	0,231	0,502	66,16
n.B.	36,697	26,912	0,801	u.N.	0,903	0,082	0,018	0,674	u.N.	0,182	0,456	66,62
n.B.	42,983	26,684	0,975	0,058	0,898	0,089	0,011	0,909	u.N.	0,135	0,403	73,05
n.B.	40,237	27,332	0,971	0,029	1,008	0,132	0,058	0,722	u.N.	0,162	0,443	70,99
n.B.	36,38	24,754	0,856	u.N.	1,009	0,123	0,007	0,639	u.N.	0,114	0,469	64,25
n.B.	36,251	25,992	0,927	u.N.	1,059	0,101	0,002	0,668	0,006	0,208	0,472	65,58
1000	42,073	27,362	0,979	0,016	1,603	0,066	0,07	0,593	u.N.	0,052	1,198	73,74
1000	41,724	27,241	1,135	0,003	1,844	0,108	u.N.	0,663	u.N.	0,115	1,361	73,89
1000	40,838	27,892	1,069	u.N.	1,722	0,083	0,013	0,675	0,022	0,015	1,444	73,45
1000	36,166	27,627	0,879	0,011	1,483	0,115	0,014	0,518	u.N.	0,039	1,426	67,96
1000	39,038	26,544	1,056	0,013	1,776	0,125	u.N.	0,592	u.N.	0,048	1,407	70,28
1000	41,287	26,045	1,253	0,053	1,784	0,084	0,053	0,739	u.N.	0,112	1,296	72,41
1000	40,423	26,718	1,095	0,022	1,712	0,068	u.N.	0,696	u.N.	0,061	1,491	71,95
1000	35,059	25,793	1,055	0,025	1,689	0,099	u.N.	0,668	u.N.	u.N.	1,428	65,49
1000	38,812	27,239	1,135	0,013	1,795	0,102	0,018	0,747	0,008	0,028	1,58	71,12
1000	34	23,88	1,208	u.N.	1,812	0,138	u.N.	0,724	u.N.	0,139	1,267	62,88
1000	34,654	25,484	1,034	0,033	1,561	0,059	0,032	0,602	u.N.	u.N.	1,401	64,54
1000	33,854	24,836	1,014	u.N.	1,545	0,081	0,062	0,65	u.N.	u.N.	1,499	63,20
1000	41,845	27,925	0,969	0,009	1,832	0,098	u.N.	0,571	u.N.	0,017	1,164	74,17
1000	36,137	25,657	0,916	u.N.	1,669	0,101	0,023	0,52	u.N.	0,039	1,334	66,10
1000	34,997	25,713	0,871	0,033	1,511	0,105	0,022	0,522	u.N.	u.N.	1,262	64,75
1000	37,406	26,011	1,012	u.N.	1,673	0,091	u.N.	0,602	0,002	u.N.	1,29	67,80
1000	35,073	24,865	0,905	u.N.	1,64	0,132	u.N.	0,521	0,012	u.N.	1,299	64,15
1000	35,406	25,236	0,871	u.N.	1,574	0,079	u.N.	0,491	u.N.	u.N.	1,358	64,71
1000	36,352	24,965	0,925	0,01	1,586	0,076	u.N.	0,477	u.N.	u.N.	1,332	65,42
1000	36,228	25,391	0,913	0,014	1,545	0,073	u.N.	0,485	u.N.	u.N.	1,182	65,56
Mittelwert	37,581	26,278	1,010	0,027	1,387	0,090	0,029	0,661	0,009	0,114	1,063	67,95
Stabw	2,892	1,111	0,123	0,020	0,295	0,023	0,022	0,140	0,006	0,105	0,413	3,72

**Tab. IV. 4: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Pferdeknochens
FK EQ RS 5**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
25	41,978	28,202	0,332	0,399	0,832	0,103	0,113	0,955	0,005	0,264	0,275	73,40
61	47,468	30,645	0,365	0,428	0,579	0,139	0,096	0,442	u.N.	0,231	0,21	80,56
114	45,069	32,114	0,334	0,318	1,297	0,12	0,093	1,88	0,032	0,192	0,338	81,71
132	46,046	32,679	0,313	0,394	1,13	0,082	0,104	1,395	0,035	0,132	0,286	82,53
168	45,106	31,315	0,305	0,271	0,909	0,129	0,11	0,897	0,032	0,211	0,291	79,51
204	42,603	29,187	0,327	0,275	0,612	0,114	0,078	0,301	0,013	0,071	0,169	73,71
275	44,906	28,939	0,302	0,315	0,648	0,094	0,065	0,294	u.N.	0,094	0,211	75,82
364	47,42	31,907	0,312	0,384	0,954	0,115	0,124	1,446	0,022	0,154	0,281	83,06
454	46,113	32,97	0,291	0,483	1,439	0,088	0,114	2,223	0,036	0,12	0,266	84,08
507	42,461	28,074	0,286	0,585	0,574	0,104	0,12	0,287	0,019	0,136	0,211	72,81
579	44,293	29,72	0,297	0,733	0,564	0,119	0,072	0,254	0,026	0,074	0,143	76,26
739	44,154	31,464	0,308	0,957	0,737	0,119	0,084	0,616	0,003	u.N.	0,273	78,65
846	41,777	28,735	0,285	0,766	0,681	0,077	0,09	0,237	0,007	0,019	0,144	72,79
1025	40,438	27,958	0,295	0,84	0,554	0,114	0,085	0,255	0,011	u.N.	0,165	70,68
1168	44,654	28,877	0,3	1,205	0,57	0,124	0,136	0,285	0,008	u.N.	0,133	76,26
1239	44,424	30,657	0,293	0,904	0,655	0,096	0,104	0,26	u.N.	u.N.	0,184	77,54
1453	40,872	28,141	0,292	0,966	0,656	0,107	0,081	0,304	0,006	u.N.	0,132	71,53
1525	40,939	29,968	0,296	1,052	0,655	0,106	0,086	0,235	0,039	u.N.	0,141	73,49
1703	39,385	26,785	0,303	1,154	0,616	0,096	0,111	0,251	u.N.	u.N.	0,156	68,82
1811	41,627	28,715	0,318	1,148	0,748	0,141	0,085	0,492	0,003	u.N.	0,186	73,42
1900	41,468	27,474	0,285	1,069	0,584	0,109	0,096	0,217	u.N.	u.N.	0,14	71,41
2043	45,334	31,211	0,302	0,945	0,667	0,108	0,104	0,252	0,024	u.N.	0,094	79,02
2203	44,914	29,393	0,339	1,226	0,71	0,109	0,108	0,225	0,001	u.N.	0,074	77,08
2346	44,388	30,078	0,336	1,425	0,638	0,185	0,119	0,224	0,024	u.N.	0,164	77,54
2543	44,164	32,031	0,343	3,196	0,772	0,169	0,086	0,495	0,088	u.N.	0,271	81,55
2703	45,27	33,514	0,338	3,327	1,205	0,159	0,123	1,349	0,127	u.N.	0,205	85,57
2882	43,836	31,963	0,342	3,78	0,703	0,141	0,117	0,254	0,105	u.N.	0,178	81,38
2989	43,904	32,794	0,333	3,801	0,663	0,19	0,075	0,494	0,096	u.N.	0,153	82,47
3167	43,703	31,916	0,354	3,392	0,662	0,194	0,083	0,264	0,038	u.N.	0,155	80,73
3453	41,95	31,042	0,317	4,772	0,625	0,229	0,121	0,181	0,119	u.N.	0,185	79,50
3596	41,953	31,119	0,341	3,922	0,632	0,187	0,07	0,149	0,094	u.N.	0,131	78,57
3739	41,072	29,455	0,324	2,894	0,615	0,126	0,082	0,169	0,094	u.N.	0,164	74,96
3917	45,733	31,591	0,378	2,18	0,644	0,173	0,066	0,236	0,042	u.N.	0,125	81,14
4060	43,885	30,569	0,341	1,366	0,625	0,163	0,054	0,218	0,014	u.N.	0,185	77,38
4203	44,443	31,397	0,372	2,039	0,659	0,102	0,088	0,256	0,045	u.N.	0,147	79,52
4382	44,46	30,985	0,324	3,006	0,637	0,171	0,123	0,222	0,045	u.N.	0,092	80,04
4489	45,127	32,372	0,346	3,871	0,663	0,185	0,127	0,2	0,094	u.N.	0,145	83,10
4632	42,428	30,777	0,327	3,819	0,664	0,162	0,113	0,189	0,11	u.N.	0,133	78,69
4882	37,844	28,153	0,311	4,831	0,565	0,193	0,119	0,113	0,162	u.N.	0,145	72,40
5024	46,552	36,069	0,395	0,826	2,427	0,165	0,083	3,327	0,059	0,014	0,163	90,04
Mittelwert	43,604	30,524	0,323	1,732	0,769	0,135	0,098	0,559	0,048	0,132	0,181	77,97
Stabw	2,158	1,922	0,027	1,417	0,338	0,038	0,020	0,670	0,043	0,078	0,061	4,58

**Tab. IV. 5: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Rhinocerosknochens
FK RH WI 1**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
15	49,468	37,81	0,198	0,669	0,454	0,11	0,008	0,285	0,027	2,514	0,001	91,54
68	44,277	38,738	0,182	0,587	0,388	0,043	u.N.	0,329	u.N.	2,323	0,017	86,88
161	47,551	36,636	0,175	0,586	0,468	0,144	0,01	u.N.	u.N.	2,196	0,002	87,77
280	44,334	37,914	0,217	0,587	0,476	0,148	u.N.	0,026	u.N.	2,307	0,008	86,02
413	44,241	37,825	0,189	0,571	0,372	0,009	u.N.	0,386	0,037	2,065	0,02	85,71
572	45,601	38,67	0,15	0,385	0,392	0,13	0,043	0,386	0,037	2,443	0,023	88,26
757	45,809	37,055	0,183	0,391	0,459	0,106	0,246	0,463	0,015	1,723	0,014	86,46
916	46,777	38,855	0,212	0,526	0,523	0,167	0,097	u.N.	u.N.	2,297	0,015	89,47
1208	46,411	37,348	0,202	0,939	0,477	0,079	0,168	0,331	0,021	2,008	0,012	87,99
1367	43,544	38,44	0,155	0,935	0,497	0,093	u.N.	0,492	0,031	2,069	0,029	86,28
1552	42,731	39,259	0,107	0,66	0,406	0,078	0,028	0,485	0,024	2,119	0,041	85,93
1738	48,437	37,353	0,164	0,327	0,461	u.N.	u.N.	0,418	u.N.	1,726	0,035	88,91
1897	44,565	37,964	0,157	0,604	0,481	0,062	0,015	0,519	0,028	2,098	0,04	86,52
2029	43,205	38,132	0,1	0,515	0,457	0,3	0,007	0,452	0,038	2,235	0,028	85,46
2188	46,131	38,174	0,102	0,586	0,498	0,236	0,049	0,557	0,055	2,336	0,046	88,76
2427	43,546	37,765	0,114	0,556	0,475	0,231	0,01	0,442	0,004	2,682	0,038	85,85
2559	41,931	37,597	0,17	0,165	0,477	0,072	u.N.	0,468	0,027	1,645	0,028	82,57
2692	44,024	39,524	0,104	0,767	0,462	0,326	u.N.	0,582	0,016	2,483	0,046	88,32
2904	43,285	38,609	0,153	0,522	0,5	u.N.	u.N.	0,47	u.N.	2,389	0,043	85,96
3089	43,971	38,569	0,172	0,456	0,469	0,101	0,01	0,436	u.N.	1,898	0,051	86,12
3222	40,643	36,452	0,092	0,691	0,526	u.N.	0,055	0,493	0,04	1,525	0,038	80,55
3407	41,602	37,868	0,082	0,478	0,536	0,041	u.N.	0,558	0,073	1,722	0,045	83,00
3566	42,322	38,262	0,133	0,536	0,526	0,102	0,01	0,533	0,01	2,071	0,052	84,55
3699	42,243	38,486	0,089	0,581	0,497	0,174	u.N.	0,526	u.N.	2,044	0,041	84,67
Mittelwert	44,444	38,054	0,150	0,568	0,470	0,131	0,054	0,438	0,030	2,122	0,030	86,40
Stabw	2,210	0,755	0,042	0,170	0,044	0,084	0,071	0,121	0,017	0,301	0,016	2,37

**Tab. IV. 6: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Wollnashornknochens
FK RH RS 1**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
15	45,334	30,897	0,223	1,202	0,502	0,124	0,302	0,705	0,099	0,555	0,28	80,16
577	47,557	32,479	0,224	1,255	0,995	0,11	0,267	1,347	u.N.	0,691	0,231	85,10
1011	48,36	32,768	0,178	1,261	0,59	0,092	0,332	1,226	0,008	0,868	0,24	85,87
1189	47,262	31,089	0,157	1,047	0,551	0,113	0,309	0,865	0,032	0,888	0,295	82,54
1445	45,63	30,396	0,15	0,778	0,486	0,119	0,204	0,542	0,033	0,828	0,188	79,31
2057	49,338	34,316	0,209	0,978	0,512	0,071	0,353	0,623	u.N.	0,799	0,114	87,29
2236	48,165	32,633	0,158	0,889	0,472	0,08	0,297	0,683	u.N.	0,752	0,158	84,25
2823	47,524	29,789	0,168	0,962	0,46	0,089	0,246	1,024	u.N.	0,657	0,126	81,02
3462	48,919	31,948	0,161	0,996	0,447	0,086	0,28	0,746	0,011	0,748	0,187	84,49
4023	47,614	30,005	0,189	0,883	0,441	0,094	0,317	0,578	u.N.	0,648	0,138	80,88
4508	48,265	32,138	0,182	1,096	0,383	0,132	0,3	0,658	u.N.	0,672	0,155	83,95
Mittelwert	47,633	31,678	0,182	1,032	0,531	0,101	0,292	0,818	0,037	0,737	0,192	83,17
Stabw	1,234	1,377	0,027	0,159	0,164	0,020	0,041	0,269	0,037	0,103	0,062	2,56

**Tab. IV. 7: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Mammutknochens
FK MA SI 3**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
25	46,536	33,062	0,351	3,258	0,574	0,095	0,5	0,214	0,049	0,255	0,031	84,92
205	37,315	26,548	0,347	0,166	0,525	0,103	0,622	0,268	u.N.	0,072	0,019	65,98
313	45,513	28,266	0,393	0,719	0,465	0,108	0,841	0,358	0,006	0,071	0,015	76,75
600	44,918	28,882	0,453	u.N.	0,656	0,048	0,411	0,338	0,009	u.N.	0,036	75,74
816	37,645	28,057	0,432	u.N.	0,5	0,055	0,093	0,258	u.N.	u.N.	0,013	67,05
960	47,278	33,808	0,478	u.N.	0,613	0,077	0,047	0,355	0,005	u.N.	0,039	82,69
1104	39,458	29,155	0,446	u.N.	0,673	0,039	u.N.	0,187	u.N.	u.N.	0,022	69,98
1283	37,534	27,493	0,444	0,021	0,618	0,052	0,019	0,189	u.N.	u.N.	0,026	66,39
1715	46,467	32,617	0,542	0,002	0,616	0,098	0,035	0,334	0,017	u.N.	0,03	80,75
2074	39,263	29,667	0,538	0,022	0,546	0,075	0,024	0,197	0,007	0,024	0,017	70,38
2506	39,846	28,891	0,508	u.N.	0,675	0,094	0,014	0,215	u.N.	u.N.	0,024	70,26
2793	41,622	27,941	0,418	u.N.	0,679	0,022	u.N.	0,215	u.N.	u.N.	0,031	70,92
3314	39,212	29,43	0,499	u.N.	0,715	0,035	0,011	0,188	0,013	u.N.	0,035	70,13
3584	40,015	28,452	0,5	0,025	0,562	0,087	0,019	0,214	u.N.	u.N.	0,025	69,89
3720	42,008	31,889	0,49	u.N.	0,596	0,035	u.N.	0,25	u.N.	u.N.	0,025	75,29
Mittelwert	41,642	29,611	0,456	0,602	0,601	0,068	0,220	0,252	0,015	0,106	0,026	73,14
Stabw	3,572	2,192	0,061	1,199	0,072	0,029	0,294	0,064	0,016	0,102	0,008	5,96

**Tab. IV. 8: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Bisonknochens
FK BI RS 1**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
0	47,050	31,995	0,239	1,369	0,943	0,109	0,199	0,886	0,044	0,745	0,15	83,70
45	47,264	32,857	0,254	1,377	0,966	0,067	0,174	0,81	0,013	0,756	0,162	84,66
75	47,743	32,593	0,258	1,382	0,953	0,141	0,265	0,874	0,011	0,695	0,189	85,06
255	47,932	33,977	0,269	1,42	0,843	0,065	0,247	0,874	u.N.	0,651	0,172	86,41
390	47,684	32,176	0,274	1,345	0,914	0,095	0,331	0,881	0,009	0,658	0,154	84,49
480	48,328	33,672	0,222	1,294	0,903	0,087	0,236	0,949	0,061	0,599	0,136	86,46
630	48,306	33,891	0,254	1,313	0,964	0,06	0,163	0,911	u.N.	0,567	0,122	86,52
855	47,451	31,912	0,277	1,318	0,859	0,093	0,214	0,957	0,045	0,584	0,14	83,82
960	48,322	32,562	0,268	1,384	0,86	0,1	0,198	1,011	0,009	0,516	0,16	85,35
1125	48,416	31,602	0,197	1,222	0,582	0,056	0,235	0,945	u.N.	0,674	0,218	84,10
1395	48,974	33,172	0,188	1,346	0,504	0,091	0,182	0,883	u.N.	0,707	0,221	86,22
1650	50,297	33,694	0,139	1,387	0,401	0,108	0,213	0,938	u.N.	0,831	0,185	88,15
1890	49,970	33,068	0,168	1,345	0,378	0,06	0,194	0,731	u.N.	0,873	0,166	86,92
2130	50,129	33,365	0,179	1,381	0,428	0,068	0,202	0,909	u.N.	0,87	0,184	87,67
2340	49,310	34,067	0,139	1,476	0,478	0,074	0,274	1,187	u.N.	0,76	0,192	87,91
2550	49,730	33,985	0,159	1,269	0,404	0,052	0,263	1,133	u.N.	0,879	0,174	88,01
2880	49,500	34,707	0,157	1,373	0,404	0,061	0,134	1,161	u.N.	0,905	0,137	88,51
3240	47,919	32,340	0,171	1,109	0,408	0,074	0,251	0,613	u.N.	0,749	0,121	83,73
3450	49,490	33,295	0,158	1,317	0,372	0,048	0,178	0,736	0,03	0,732	0,118	86,45
3690	49,117	32,756	0,135	1,272	0,423	0,103	0,174	0,765	0,018	0,749	0,139	85,62
3960	47,230	31,536	0,15	1,153	0,422	0,07	0,175	0,763	0,012	0,706	0,126	82,32
4290	42,830	30,719	0,133	1	0,37	0,086	0,201	0,703	u.N.	0,678	0,125	76,82
4650	47,695	29,942	0,16	1,038	0,409	0,073	0,188	0,815	u.N.	0,648	0,133	81,07
4950	42,630	29,958	0,149	1,014	0,394	0,042	0,224	0,665	u.N.	0,58	0,135	75,76
5220	46,108	30,314	0,16	1,024	0,358	0,03	0,176	0,685	u.N.	0,554	0,112	79,50
5625	49,493	33,743	0,189	1,253	0,381	0,074	0,243	0,936	u.N.	0,612	0,161	87,05
5850	45,758	30,321	0,138	1,067	0,332	0,036	0,152	0,758	0,017	0,528	0,126	79,21
6270	47,538	32,015	0,151	1,056	0,38	0,087	0,222	0,84	0,024	0,527	0,144	82,95
6600	44,648	30,273	0,139	0,895	0,44	0,057	0,184	0,774	u.N.	0,488	0,126	78,00
6900	49,278	31,753	0,149	1,143	0,404	0,112	0,22	1,032	0,023	0,484	0,113	84,69
Mittelwert	47,871	32,409	0,187	1,245	0,563	0,076	0,210	0,871	0,024	0,677	0,151	84,24
Stabw	1,922	1,365	0,05	0,154	0,238	0,025	0,042	0,143	0,016	0,121	0,03	3,45

**Tab. IV. 9: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Höhlenbärenknochens
FK UR OH 11**

µm	CaO	P₂O₅	MgO	FeO	Na₂O	SrO	MnO	SO₃	SiO₂	F	Cl	Total
25	51,137	39,786	0,207	0,128	1,28	0,04	0,023	1,338	0,308	0,251	0,233	94,68
54	51,255	40,911	0,191	0,147	1,214	0,113	0,003	1,283	0,372	0,276	0,225	95,94
87	51,651	40,365	0,192	0,189	1,191	0,08	0,061	1,438	0,266	0,264	0,227	95,87
128	51,031	40,901	0,171	0,151	1,136	0,044	0,032	1,514	0,356	0,304	0,237	95,82
211	52,598	40,185	0,171	0,123	1,384	0,057	0,064	1,582	0,334	0,331	0,248	97,02
315	52,069	40,79	0,19	0,176	1,318	0,095	0,047	1,495	0,493	0,302	0,251	97,17
439	52,559	40,646	0,181	0,107	1,339	0,034	0,04	1,708	0,434	0,282	0,234	97,51
563	52,44	40,084	0,202	0,08	1,303	0,02	0,011	1,604	0,403	0,264	0,241	96,60
708	52,135	40,399	0,176	0,206	1,318	0,045	0,048	1,474	0,62	0,293	0,217	96,88
852	51,708	40,238	0,179	0,45	1,425	0,037	0,003	1,353	0,606	0,313	0,211	96,48
997	51,7	40,111	0,196	0,355	1,283	0,077	0,059	1,578	0,615	0,331	0,218	96,47
1101	51,636	39,979	0,194	1,09	1,354	u.N.	0,018	1,697	0,715	0,222	0,213	97,07
1204	51,935	39,04	0,219	0,42	1,15	0,053	0,049	1,496	0,595	0,204	0,172	95,29
1349	46,585	38,57	0,129	0,385	0,923	0,048	0,069	1,723	0,286	0,259	0,264	89,18
1390	46,811	37,522	0,134	0,614	0,884	0,008	0,036	1,871	0,373	0,176	0,277	88,64
1432	48,19	37,084	0,174	0,773	0,855	0,029	0,05	1,792	0,305	0,127	0,252	89,57
1659	48,7	37,759	0,228	0,546	0,841	0,002	0,044	1,882	0,247	0,103	0,249	90,55
1907	49,371	35,649	0,184	0,251	0,789	u.N.	u.N.	1,703	0,142	0,003	0,274	88,30
2135	50,594	37,12	0,223	0,347	0,752	0,003	0,004	1,842	0,12	0,137	0,269	91,35
2424	45,452	37,099	0,148	2,686	0,802	0,078	0,022	1,775	0,217	0,088	0,213	88,53
2652	50,584	37,96	0,232	0,735	0,757	0,013	0,032	1,538	0,063	0,129	0,292	92,27
2921	50,901	37,645	0,233	0,279	0,941	0,053	0,002	1,426	0,143	0,175	0,322	92,05
3086	50,815	38,584	0,23	0,281	1,136	0,05	0,023	1,348	0,286	0,147	0,252	93,10
3355	51,763	37,372	0,197	0,28	0,814	0,053	0,018	1,952	0,15	0,105	0,3	92,94
3604	50,774	38,423	0,185	0,324	0,863	0,06	0,029	1,921	0,27	0,085	0,265	93,14
3852	48,702	38,933	0,186	0,304	0,91	0,041	0,057	1,531	0,305	0,148	0,269	91,33
4079	41,885	25,998	0,152	0,924	0,487	u.N.	u.N.	1,269	0,097	0,109	0,188	71,07
4224	49,091	36,248	0,266	1,293	0,819	0,03	0,002	2,013	0,174	0,101	0,243	90,23
2896	50,986	37,563	0,261	0,19	0,933	u.N.	u.N.	1,272	0,125	0,112	0,332	91,70
2896	51,211	36,577	0,21	0,309	0,934	0,024	0,026	1,323	0,103	0,074	0,332	91,05
2896	51,666	37,539	0,236	0,275	0,862	0,008	0,013	1,478	0,113	0,147	0,286	92,56
2896	51,503	37,422	0,22	0,191	0,818	0,071	0,012	1,421	0,206	0,166	0,281	92,25
2896	51,858	38,714	0,225	0,263	0,814	0,039	0,018	1,472	0,104	0,122	0,279	93,85
2896	52,664	37,546	0,215	0,293	0,794	0,008	u.N.	1,277	0,124	0,097	0,275	93,23
2896	52,18	38,367	0,215	0,345	0,947	0,072	0,036	1,341	0,196	0,162	0,262	94,06
2896	51,124	37,379	0,211	0,255	0,988	0,017	0,004	1,14	0,252	0,085	0,325	91,71
2896	52,599	38,671	0,236	0,262	0,86	0,041	0,015	1,178	0,111	0,151	0,284	94,34
2896	52,037	38,564	0,245	0,284	0,852	0,025	0,022	1,489	0,166	0,061	0,264	93,95
2896	50,756	38,843	0,269	0,341	0,952	0,025	0,072	1,345	0,195	0,174	0,262	93,18
2896	52,073	38,507	0,218	0,357	0,891	0,086	0,007	1,632	0,484	0,23	0,251	94,68
2896	51,087	38,692	0,215	0,512	0,9	0,065	u.N.	1,582	0,334	0,07	0,265	93,66
2896	52,051	39,573	0,236	0,279	0,979	0,019	u.N.	1,631	0,458	0,226	0,22	95,62
Mittelwert	51,700	38,140	0,229	0,297	0,895	0,038	0,023	1,399	0,212	0,134	0,280	93,27
Stabw	0,605	0,805	0,019	0,079	0,063	0,026	0,020	0,157	0,128	0,055	0,032	1,29

Tab. IV. 10: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Pferdeknochens
FK EQ RS 1

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
24	21,499	18,331	0,103	0,401	0,339	0,04	0,131	0,473	0,013	0,57	0,168	42,03
84	22,529	17,478	0,119	0,45	0,391	0,061	0,051	0,314	0,001	0,601	0,126	42,09
144	27,207	21,061	0,131	0,576	0,418	0,077	0,134	0,283	0,033	0,831	0,075	50,81
192	27,114	21,594	0,106	0,586	0,493	0,071	0,154	0,235	0,033	0,759	0,07	51,20
276	24,256	18,882	0,104	0,566	0,474	0,073	0,083	0,276	0,024	0,736	0,071	45,53
348	23,664	19,728	0,113	0,472	0,433	0,047	0,088	0,279	0,008	0,676	0,087	45,58
408	29,908	23,534	0,15	0,668	1,403	0,041	0,108	1,066	0,01	1,148	0,111	58,12
480	25,947	22,031	0,145	0,41	1,218	0,065	0,101	0,94	u.N.	0,981	0,102	51,92
564	27,265	23,723	0,14	0,64	0,945	0,075	0,167	0,876	0,026	1,133	0,1	55,07
672	23,999	21,05	0,128	0,389	1,114	0,048	0,119	0,72	0,009	1,239	0,103	48,90
804	28,88	22,688	0,17	0,464	1,097	0,087	0,06	0,868	0,028	1,099	0,096	55,52
912	25,928	23,106	0,158	0,421	1,064	0,049	0,093	0,926	0,013	1,051	0,105	52,89
1032	26,495	22,624	0,142	0,504	0,827	0,027	0,019	0,498	0,005	1	0,142	52,25
1236	28,662	22,893	0,133	0,868	0,607	0,059	0,077	0,71	0,013	0,976	0,071	55,05
1392	28,236	23,001	0,101	0,79	0,566	0,02	0,067	0,454	u.N.	0,957	0,064	54,24
1464	28,564	22,151	0,121	0,767	0,496	0,041	0,143	0,41	u.N.	0,845	0,158	53,66
1848	27,303	22,579	0,069	0,629	0,535	0,037	0,084	0,756	0,016	0,881	0,111	52,98
2040	27,349	22,371	0,126	0,68	0,489	0,079	0,077	0,285	u.N.	0,824	0,149	52,40
2280	28,252	23,307	0,132	0,742	0,45	0,064	0,106	0,679	u.N.	0,817	0,119	54,64
2496	27,227	21,189	0,13	0,706	0,512	0,009	0,103	0,367	0,007	0,724	0,14	51,08
2724	22,59	14,6	0,065	0,632	0,283	0,048	0,129	0,23	0,002	0,39	0,104	39,05
3048	27,694	22,126	0,125	0,74	0,443	0,072	0,14	0,284	u.N.	0,728	0,118	52,44
3192	26,577	21,567	0,106	0,532	0,405	0,049	0,152	0,334	u.N.	0,678	0,091	50,47
3288	26,299	21,286	0,099	0,562	0,422	0,046	0,089	0,395	u.N.	0,821	0,095	50,09
3720	29,288	23,791	0,09	0,785	0,447	0,078	0,109	0,27	u.N.	0,767	0,109	55,71
Mittelwert	26,613	20,76	0,103	0,66	0,635	0,055	0,103	0,517	0,015	0,849	0,107	50,95
Stabw	2,235	3,166	0,024	0,101	0,314	0,02	0,036	0,266	0,011	0,2	0,028	4,74

**Tab. IV. 11: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Pferdeknochens
FK EQ NS 5**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SiO ₂	F	Cl	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Total
62	46,245	32,97	0,868	3,475	0,974	0,32	0,364	0,262	1,797	0,21	0,033	u.N.	u.N.	87,47
19	48,515	32,616	1,001	2,953	1,097	0,341	0,449	0,079	1,773	0,42	0,035	u.N.	u.N.	89,18
56	48,006	33,445	1,024	2,635	1,066	0,35	0,472	0,159	1,566	0,514	u.N.	u.N.	u.N.	89,12
149	46,984	30,705	0,973	1,976	1,099	0,205	0,334	u.N.	1,112	0,57	u.N.	u.N.	u.N.	83,83
224	40,037	28,941	0,683	1,949	1,141	0,193	0,153	u.N.	0,757	0,587	u.N.	u.N.	u.N.	74,31
293	45,59	28,322	0,764	1,913	1,319	0,16	0,202	0,003	0,755	0,563	u.N.	u.N.	u.N.	79,46
411	39,123	26,971	0,603	2,41	1,105	0,178	0,156	u.N.	0,541	0,586	0,039	u.N.	u.N.	71,58
486	44,364	27,422	0,746	1,347	1,235	0,17	0,267	u.N.	0,605	0,601	u.N.	u.N.	u.N.	76,62
598	44,821	27,665	0,725	1,355	1,166	0,172	0,26	0,015	0,621	0,63	u.N.	u.N.	u.N.	77,29
753	39,553	27,302	0,691	1,341	0,969	0,169	0,224	u.N.	0,698	0,63	u.N.	u.N.	u.N.	71,44
921	45,309	29,369	0,764	1,464	1,232	0,112	0,377	u.N.	0,671	0,62	u.N.	0,03	u.N.	79,81
1046	46,197	28,75	0,785	1,776	1,235	0,142	0,392	0,01	0,707	0,527	0,034	u.N.	u.N.	80,44
1220	45,984	28,013	0,738	1,524	1,115	0,168	0,266	u.N.	0,588	0,445	0,035	u.N.	u.N.	78,78
1407	44,748	28,031	0,767	1,736	1,09	0,145	0,297	u.N.	0,821	0,388	u.N.	u.N.	u.N.	77,94
1544	40,956	27,069	0,724	1,237	0,909	0,225	0,278	u.N.	0,658	0,453	0,046	u.N.	u.N.	72,45
1780	42,544	28,635	0,699	1,464	0,98	0,208	0,294	u.N.	0,557	0,355	0,01	u.N.	u.N.	75,67
1880	43,208	26,895	0,755	1,531	1,05	0,161	0,213	u.N.	0,529	0,391	u.N.	u.N.	u.N.	74,65
2042	44,896	28,917	0,755	1,249	1,054	0,162	0,269	u.N.	0,552	0,31	0,037	u.N.	u.N.	78,13
2216	44,142	26,768	0,681	1,262	1,095	0,204	0,259	0,006	0,566	0,303	0,021	0,01	u.N.	75,25
2428	41,466	28,895	0,587	1,182	0,995	0,131	0,241	u.N.	0,515	0,298	u.N.	u.N.	u.N.	74,24
1900	47,045	32,843	0,681	1,868	1,116	0,186	0,087	0,097	0,813	0,17	u.N.	u.N.	u.N.	84,87
1900	46,383	29,115	0,692	1,341	1,14	0,13	0,222	0,006	0,621	0,191	u.N.	u.N.	u.N.	79,80
1900	46,597	29,816	0,722	0,876	1,024	0,179	0,177	u.N.	0,677	0,237	u.N.	u.N.	u.N.	80,25
1900	43,065	28,529	0,664	0,796	1,058	0,185	0,25	u.N.	0,546	0,281	u.N.	u.N.	u.N.	75,31
1900	47,964	32,44	0,68	1,03	1,131	0,178	0,303	u.N.	0,645	0,275	u.N.	u.N.	u.N.	84,58
1900	47,197	32,362	0,638	0,919	1,211	0,125	0,196	u.N.	0,591	0,282	0,021	u.N.	u.N.	83,48
1900	46,96	29,312	0,803	1,398	1,19	0,163	0,171	u.N.	0,579	0,368	0,015	u.N.	u.N.	80,88
1900	45,948	28,811	0,703	1,389	0,975	0,142	0,312	u.N.	0,669	0,295	u.N.	u.N.	u.N.	79,18
1900	45,617	28,405	0,631	1,239	1,005	0,157	0,32	u.N.	0,625	0,292	0,03	u.N.	u.N.	78,26
1900	44,591	27,251	0,701	1,346	0,914	0,153	0,285	0,01	0,55	0,331	u.N.	u.N.	u.N.	76,06
1900	41,17	29,369	0,586	0,894	0,948	0,187	0,236	u.N.	0,657	0,28	0,01	u.N.	u.N.	74,27
1900	44,218	29,967	0,731	1,23	0,885	0,164	0,386	0,016	0,81	0,302	0,059	u.N.	u.N.	78,70
1900	45,987	28,527	0,701	1,156	0,923	0,129	0,208	u.N.	0,551	0,327	u.N.	u.N.	u.N.	78,44
Mittelwert	44,710	29,226	0,735	1,553	1,074	0,182	0,270	0,060	0,749	0,395	0,030	0,020	n.B.	78,84
Stabw	2,517	1,941	0,104	0,597	0,109	0,056	0,086	0,084	0,332	0,142	0,014	0,014	n.B.	4,66

**Tab. IV. 12: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Mammutknochens
FK MA NS 6**

µm	CaO	P₂O₅	MgO	FeO	Na₂O	SrO	MnO	SiO₂	F	Cl	Total
37	47,285	29,632	0,855	0,728	0,87	0,178	0,234	u.N.	1,137	0,103	81,00
75	44,981	28,770	0,804	0,591	0,739	0,166	0,197	u.N.	1,046	0,135	77,4
125	46,717	29,606	0,901	1,265	0,845	0,141	0,277	0,006	1,051	0,215	80,98
193	43,349	28,546	0,811	0,75	0,837	0,151	0,235	u.N.	1,057	0,274	75,95
249	48,578	30,675	0,94	0,57	0,956	0,123	0,276	u.N.	1,137	0,306	83,49
261	43,394	30,847	0,851	0,418	0,872	0,164	0,221	u.N.	1,042	0,351	78,12
454	46,435	29,446	0,875	0,689	0,857	0,151	0,293	0,014	1,007	0,365	80,05
585	41,847	29,334	0,734	0,756	0,807	0,116	0,295	u.N.	0,836	0,407	75,07
772	46,467	29,090	0,727	0,509	1,11	0,09	0,232	0,009	0,809	0,371	79,34
829	48,507	31,667	0,861	0,239	1,214	0,151	0,248	u.N.	0,751	0,372	83,96
940	45,399	27,178	0,793	0,261	1,141	0,092	0,199	u.N.	0,713	0,376	76,07
1121	46,844	28,546	0,786	0,22	1,144	0,125	0,233	u.N.	0,687	0,340	78,85
1444	46,402	28,577	0,888	0,278	0,993	0,102	0,342	u.N.	0,730	0,320	78,56
1556	46,943	29,273	0,813	0,279	1,101	0,12	0,252	u.N.	0,615	0,235	79,59
1718	46,735	28,255	0,767	0,124	1,005	0,101	0,264	u.N.	0,607	0,222	78,07
1706	47,167	30,518	0,791	0,229	1,041	0,134	0,289	u.N.	0,555	0,181	80,87
1780	47,348	28,765	0,805	0,279	1,147	0,134	0,312	u.N.	0,631	0,221	79,63
1868	42,037	27,527	0,671	0,286	0,839	0,144	0,239	u.N.	0,622	0,180	72,51
2117	47,181	29,750	0,779	0,255	0,973	0,092	0,343	u.N.	0,644	0,135	80,12
2428	41,263	27,196	0,675	0,236	0,778	0,142	0,244	u.N.	0,521	0,114	71,14
2577	46,938	29,717	0,783	0,335	0,903	0,158	0,256	u.N.	0,670	0,141	79,87
2888	45,984	28,315	0,781	0,215	1,011	0,117	0,191	u.N.	0,455	0,154	77,19
3113	47,810	29,387	0,689	0,245	0,961	0,139	0,246	u.N.	0,599	0,181	80,22
3611	48,067	29,668	0,687	0,264	1,077	0,12	0,286	u.N.	0,516	0,175	80,87
3860	41,126	28,862	0,661	0,132	0,914	0,121	0,203	u.N.	0,352	0,145	72,5
4046	44,934	27,966	0,706	0,311	0,892	0,161	0,164	u.N.	0,497	0,195	75,8
4482	46,449	28,720	0,749	0,354	1,005	0,136	0,287	u.N.	0,420	0,143	78,23
4607	40,371	27,085	0,695	0,21	0,808	0,14	0,303	0,031	0,350	0,182	70,14
4831	47,559	29,597	0,794	0,131	1,157	0,119	0,196	u.N.	0,268	0,186	80
5167	46,346	28,607	0,747	0,166	1,086	0,102	0,227	0,010	0,242	0,159	77,66
5416	43,928	28,342	0,818	0,145	0,954	0,116	0,196	u.N.	0,289	0,155	74,96
5665	42,938	28,049	0,836	0,093	0,852	0,148	0,151	u.N.	0,223	0,138	73,4
6038	47,901	28,748	0,833	0,09	1,048	0,111	0,238	u.N.	0,194	0,180	79,3
Mittelwert	45,613	28,978	0,785	0,353	0,968	0,130	0,248	0,002	0,645	0,223	77,91
Stabw	2,326	1,056	0,071	0,254	0,127	0,023	0,047	0,006	0,279	0,091	3,32

Tab. IV. 13: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Wollnashornknochens
FK RH NS 3

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
15	43,468	29,273	0,914	1,099	1,12	0,193	0,128	1,421	0,005	0,76	0,672	78,90
51	42,374	28,028	0,966	0,972	1,013	0,169	0,149	1,19	u.N.	1,019	0,665	76,40
87	46,355	30,424	0,785	1,994	0,769	0,233	0,267	2,597	u.N.	1,109	0,518	84,93
232	47,685	32,761	0,806	1,206	0,864	0,153	0,178	1,402	0,006	0,96	0,288	86,24
377	40,961	27,045	0,596	1,102	0,737	0,139	0,147	1,283	u.N.	0,897	0,23	73,09
522	41,927	27,589	0,668	1,215	0,721	0,148	0,173	1,43	u.N.	0,849	0,205	74,88
630	46,964	30,498	0,756	0,858	0,81	0,152	0,209	1,479	u.N.	0,855	0,259	82,78
775	44,982	27,23	0,661	0,925	0,943	0,137	0,2	1,283	0,022	0,914	0,265	77,50
956	38,432	27,533	0,544	0,821	0,799	0,16	0,191	1,184	u.N.	0,883	0,296	70,78
1101	39,496	27,455	0,55	0,66	0,968	0,095	0,151	1,198	0,016	0,748	0,266	71,54
1318	38,27	27,369	0,584	0,931	0,862	0,105	0,189	1,309	u.N.	0,868	0,231	70,67
1499	38,576	27,772	0,584	0,652	0,867	0,174	0,18	1,281	u.N.	0,751	0,22	71,01
1752	39,371	27,448	0,695	0,701	0,766	0,164	0,204	1,432	u.N.	1,011	0,372	72,08
2005	44,892	30,579	0,869	0,312	0,863	0,156	0,225	1,497	u.N.	0,639	0,48	80,40
2186	37,933	26,474	0,653	0,335	0,754	0,123	0,18	1,342	u.N.	0,702	0,383	68,79
2404	46,329	30,13	0,707	0,255	0,865	0,123	0,197	1,937	0,014	0,652	0,373	81,50
2693	43,854	27,183	0,642	0,256	0,814	0,11	0,151	1,698	u.N.	0,553	0,307	75,50
3055	37,165	25,303	0,557	0,288	0,855	0,16	0,198	1,422	0,009	0,55	0,304	66,74
3417	37,218	26,138	0,537	0,396	0,832	0,121	0,205	1,58	u.N.	0,444	0,373	67,76
3706	45,563	29,653	0,595	0,462	0,974	0,152	0,208	2,35	u.N.	0,475	0,37	80,72
3960	43,067	26,385	0,654	0,553	0,921	0,108	0,214	2,308	0,003	0,471	0,39	74,99
4068	36,724	25,764	0,505	0,318	0,914	0,082	0,164	1,687	u.N.	0,362	0,372	66,81
4285	36,903	25,795	0,591	0,413	0,83	0,144	0,182	2,184	u.N.	0,362	0,487	67,78
4647	37,378	26,339	0,595	0,324	0,927	0,138	0,133	1,82	0,002	0,272	0,376	68,22
4792	43,219	28,019	0,626	0,394	0,92	0,125	0,174	2,363	u.N.	0,308	0,309	76,39
5082	43,923	27,385	0,608	0,43	0,976	0,161	0,233	2,479	0,01	0,272	0,374	76,77
5154	36,782	25,851	0,511	0,284	0,967	0,089	0,178	1,793	u.N.	0,253	0,315	66,95
5516	35,425	24,377	0,555	0,319	0,972	0,109	0,187	1,777	u.N.	0,323	0,326	64,30
5878	39,719	25,834	0,53	0,325	1,002	0,101	0,184	1,792	u.N.	0,245	0,304	69,97
6203	38,585	27,109	0,553	0,255	0,926	0,093	0,149	1,945	u.N.	0,35	0,297	70,20
6602	44,586	29,214	0,715	0,714	0,927	0,108	0,227	3,815	u.N.	0,484	0,427	81,12
7181	35,854	25,733	0,458	0,453	0,896	0,114	0,2	1,682	0,004	0,316	0,316	65,96
7687	39,368	27,495	0,548	0,544	0,919	0,114	0,198	1,862	0,001	0,442	0,356	71,77
8266	42,146	28,249	0,522	0,635	0,883	0,131	0,183	3,03	u.N.	0,434	0,279	76,43
8773	36,937	26,488	0,487	0,561	0,908	0,137	0,161	1,822	u.N.	0,487	0,286	68,21
9280	42,457	28,026	0,532	0,601	0,893	0,128	0,173	1,972	u.N.	0,508	0,281	75,51
9859	42,147	27,703	0,507	0,652	0,756	0,11	0,197	1,937	0,01	0,58	0,298	74,83
10221	44,823	29,251	0,545	0,577	0,911	0,118	0,215	2,126	u.N.	0,584	0,264	79,35
10546	41,218	27,571	0,558	0,504	0,824	0,119	0,213	1,534	u.N.	0,576	0,241	73,30
10944	38,145	27,494	0,578	0,298	0,804	0,121	0,218	1,346	u.N.	0,548	0,232	69,73
Mittelwert	41,031	27,649	0,621	0,615	0,882	0,133	0,188	1,790	0,009	0,595	0,340	73,77
Stabw	3,500	1,696	0,117	0,358	0,085	0,030	0,029	0,544	0,006	0,244	0,106	5,58

**Tab. IV. 14: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Robbenknochens
FK PH NS 1**

µm	CaO	P₂O₅	MgO	FeO	Na₂O	SrO	MnO	SO₃	SiO₂	F	Cl	Total
20	39,917	26,192	1,074	11,433	1,459	0,13	0,168	0,995	0,46	0,84	0,209	82,83
49	46,497	32,86	0,853	3,579	1,249	0,27	0,286	1,32	0,218	1,511	0,151	88,76
92	46,21	31,856	0,8	1,796	1,192	0,155	0,134	1,362	0,097	1,383	0,161	85,11
149	45,008	30,251	0,842	2,274	0,957	0,156	0,159	1,392	0,106	1,1	0,223	82,42
192	44,555	29,808	0,628	2,1	1,161	0,129	0,151	0,954	0,072	0,812	0,225	80,54
293	43,3	29,64	0,574	1,496	1,303	0,109	0,122	1,137	0,297	0,879	0,175	78,99
407	43,809	28,672	0,814	1,111	0,987	0,19	0,123	0,994	0,013	1,171	0,269	78,09
508	43,511	31,23	0,609	0,806	1,319	0,11	0,092	0,956	0,01	1,062	0,228	79,88
594	44,625	29,201	0,74	0,616	1,086	0,091	0,094	0,812	0,001	1,069	0,186	78,48
838	43,874	28,067	0,823	0,446	1,242	0,083	0,15	0,725	u.N.	0,879	0,238	76,47
981	43,199	28,598	0,747	1,068	1,283	0,137	0,179	0,992	0,059	0,866	0,239	77,31
1096	42,553	29,239	0,69	0,818	1,185	0,108	0,206	1,11	0,047	1,044	0,28	77,22
1196	42,458	28,929	0,608	0,616	1,343	0,122	0,198	1,093	0,234	0,807	0,184	76,55
1311	41,062	28,078	0,641	0,808	1,131	0,157	0,228	1,167	7,7	0,668	0,211	81,80
1426	43,641	30,668	0,617	1,778	1,492	0,085	0,14	0,97	0,363	0,923	0,136	80,78
1541	45,779	29,827	0,709	1,237	1,115	0,143	0,169	0,917	0,019	0,838	0,181	80,89
1598	46,26	31,224	0,742	1,029	1,048	0,083	0,154	0,75	0,002	0,965	0,129	82,36
1741	47,13	32,358	0,739	0,704	1,087	0,088	0,174	0,874	0,007	0,924	0,14	84,19
1885	43,828	31,108	0,705	3,646	1,086	0,155	0,157	1,387	0,165	1,243	0,117	83,57
2000	46,627	32,302	0,75	0,631	1,129	0,086	0,091	0,92	0,023	0,651	0,161	83,34
2114	47,389	31,793	0,753	0,658	1,052	0,105	0,186	0,899	u.N.	0,967	0,119	83,89
2258	46,529	32,358	0,748	1,477	1,18	0,17	0,24	1,308	0,08	1,186	0,152	85,39
2373	46,938	30,399	0,805	0,814	1,061	0,108	0,215	0,937	u.N.	0,793	0,11	82,16
2459	45,506	30,879	0,619	1,221	1,034	0,153	0,162	1,194	1,013	0,996	0,139	82,89
2545	43,734	28,816	0,688	1,584	1,236	0,204	0,165	1,395	0,089	0,908	0,186	78,96
2688	46,788	32,989	0,675	0,86	1,059	0,138	0,192	0,839	0,019	0,877	0,187	84,58
2774	46,711	30,4	0,787	1,086	1,05	0,168	0,153	0,905	0,052	0,907	0,131	82,32
2860	48,205	32,065	0,721	0,871	1,072	0,119	0,121	0,913	u.N.	0,747	0,105	84,92
2946	43,472	30,159	0,864	4,644	1,354	0,154	0,1	1,268	0,396	0,749	0,133	83,26
3032	42,77	31,37	0,959	10,004	1,088	0,144	0,217	0,976	0,357	1,239	0,179	89,26
3162	43,411	30,226	0,927	6,024	1,233	0,129	0,173	1,017	0,297	1,294	0,132	84,83
3219	47,192	33,172	0,663	1,266	1,21	0,083	0,117	1,172	0,014	0,765	0,123	85,75
3291	46,748	33,013	0,708	1,216	1,221	0,085	0,149	1,02	0,057	0,727	0,141	85,05
3377	46,306	31,104	0,671	3,645	1,369	0,092	0,142	1,415	0,282	0,92	0,088	86,01
3463	46,841	31,604	0,71	2,74	1,08	0,174	0,169	1,844	0,146	1,27	0,113	86,67
3520	38,939	24,908	0,609	1,33	1,52	0,146	0,171	1,757	1,441	0,522	0,131	71,44
3606	47,672	33,081	0,807	2,447	1,071	0,217	0,185	1,623	0,131	1,341	0,156	88,70
3721	46,966	32,522	0,7	1,151	1,371	0,134	0,072	0,988	0,073	0,971	0,117	85,04
3864	41,469	27,936	0,518	1,034	1,186	0,137	0,18	1,286	1,321	0,863	0,134	76,03
4008	44,254	29,148	0,732	1,967	1,652	0,101	0,177	1,344	0,157	0,714	0,166	80,38
1741	47,269	33,582	0,729	0,87	1,061	0,141	0,148	0,905	u.N.	0,924	0,158	85,75
1741	46,995	32,904	0,627	0,889	1,108	0,104	0,167	0,961	0,01	0,915	0,165	84,81
1741	41,842	30,714	0,715	3,282	1,385	0,218	0,299	1,969	0,266	1,164	0,166	81,98
1741	45,286	31,537	0,647	0,769	1,191	0,121	0,196	1,037	0,029	1,122	0,197	82,09
1741	46,358	30,332	0,709	1,146	1,317	0,126	0,118	1,131	0,114	0,949	0,173	82,43
1741	46,074	32,041	0,679	0,726	1,125	0,127	0,189	0,883	0,028	1,055	0,164	83,05
1741	47,142	33,063	0,666	0,629	0,999	0,065	0,202	0,871	u.N.	1,018	0,172	84,79
1741	45,385	30,197	0,711	0,639	1,009	0,079	0,168	0,922	u.N.	0,968	0,154	80,20
1741	48,258	34,138	0,813	0,811	0,969	0,111	0,152	0,986	0,021	1,066	0,177	87,46
1741	46,855	32,731	0,76	0,97	0,93	0,139	0,275	1,106	0,229	1,282	0,178	85,42
Mittelwert	44,792	30,451	0,734	2,101	1,199	0,134	0,162	1,123	0,439	0,960	0,165	82,18
Stabw	2,227	1,918	0,109	2,337	0,157	0,041	0,044	0,263	1,291	0,221	0,047	3,87

**Tab. IV. 15: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Mammutknochens
FK MA NS 10**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
100	50,236	35,529	0,283	1,809	0,717	0,14	0,226	0,947	0,009	1,667	0,085	91,63
125	49,336	35,986	0,28	1,956	0,737	0,169	0,205	0,993	u.N.	1,659	0,082	91,38
300	50,594	35,294	0,301	1,899	0,686	0,154	0,171	1,054	u.N.	1,615	0,081	91,83
425	50,721	36,573	0,307	1,85	0,775	0,162	0,187	1,01	0,014	1,695	0,078	93,35
500	50,142	37,027	0,276	1,794	0,814	0,167	0,201	0,975	0,011	1,61	0,085	93,08
700	49,594	35,809	0,276	1,908	0,767	0,16	0,192	0,909	0,008	1,651	0,065	91,32
925	50,366	36,441	0,299	2,269	0,755	0,217	0,228	0,972	u.N.	1,676	0,093	93,30
1125	51,119	35,484	0,288	1,851	0,963	0,121	0,087	0,903	0,011	1,639	0,085	92,53
1325	49,952	35,766	0,285	2,049	0,716	0,132	0,107	0,969	u.N.	1,748	0,059	91,77
1750	50,109	36,249	0,296	1,739	0,715	0,186	0,158	0,96	u.N.	1,541	0,065	92,00
1925	50,266	36,826	0,239	1,981	0,832	0,189	0,08	1,154	0,004	1,703	0,094	93,35
2250	50,176	36,562	0,233	1,84	0,807	0,168	0,086	1,043	0,013	1,677	0,082	92,67
2350	50,557	37,071	0,261	2,035	0,785	0,158	0,166	1,244	u.N.	1,613	0,08	93,95
2625	49,598	36,392	0,224	1,876	0,91	0,13	0,119	1,156	0,019	1,675	0,097	92,17
3000	49,716	36,518	0,27	2,028	0,739	0,151	0,13	1,071	u.N.	1,662	0,085	92,35
3275	49,449	37,099	0,273	2,183	0,795	0,129	0,195	1,234	0,007	1,675	0,101	93,12
3600	49,29	36,476	0,275	2,186	0,722	0,182	0,25	1,232	u.N.	1,738	0,098	92,43
3875	49,988	36,925	0,288	2,244	0,842	0,171	0,152	1,28	u.N.	1,714	0,105	93,69
4325	50,113	34,776	0,3	2,16	0,858	0,146	0,159	1,336	u.N.	1,731	0,097	91,65
4550	50,035	36,191	0,265	2,185	0,847	0,184	0,207	1,218	0,024	1,663	0,094	92,89
4900	49,852	36,406	0,273	1,984	0,818	0,169	0,173	1,089	u.N.	1,695	0,086	92,53
5175	49,46	36,161	0,272	1,843	0,75	0,114	0,171	1,14	u.N.	1,629	0,077	91,60
5500	50,067	36,276	0,231	1,734	0,728	0,185	0,118	0,936	u.N.	1,717	0,07	92,05
5900	50,132	37,082	0,237	1,804	0,689	0,17	0,12	1,05	0,003	1,752	0,079	93,10
6300	50,508	37,834	0,247	1,968	0,761	0,168	0,125	1,14	u.N.	1,649	0,079	94,46
6625	50,351	37,181	0,305	1,962	0,758	0,154	0,11	1,13	0,015	1,615	0,07	93,64
10625	50,359	36,575	0,228	1,638	0,671	0,152	0,237	0,531	u.N.	1,775	0,046	92,20
12875	50,582	36,57	0,225	1,872	0,548	0,149	0,191	0,72	u.N.	1,856	0,028	92,74
16500	50,962	36,327	0,227	1,633	0,589	0,145	0,129	0,363	u.N.	1,713	0,027	92,11
17750	50,866	35,193	0,08	1,778	0,558	0,099	0,126	0,104	u.N.	1,834	0,022	90,66
19000	51,37	36,538	0,287	1,516	0,568	0,129	0,05	0,258	0,013	1,722	0,06	92,50
1925	50,454	34,983	0,267	2,084	0,822	0,137	0,205	1,011	0,035	1,662	0,101	91,74
1925	49,781	36,508	0,284	2,054	0,798	0,221	0,186	1,098	u.N.	1,667	0,112	92,68
1925	50,283	37,211	0,241	1,979	0,785	0,145	0,14	1,087	u.N.	1,711	0,095	93,66
1925	50,651	36,582	0,269	1,698	0,787	0,153	0,129	1,116	u.N.	1,642	0,098	93,10
1925	50,295	36,286	0,287	2,047	0,784	0,13	0,133	1,288	u.N.	1,67	0,115	93,01
1925	51,087	37,596	0,264	2,168	0,826	0,144	0,118	1,188	0,012	1,672	0,088	95,14
1925	50,753	35,562	0,252	1,902	0,749	0,191	0,113	1,817	0,012	1,807	0,084	93,22
1925	49,501	37,383	0,252	2,093	0,758	0,185	0,094	1,424	u.N.	1,679	0,082	93,43
1925	50,057	36,717	0,262	1,993	0,716	0,122	0,214	1,164	u.N.	1,744	0,089	93,06
1925	50,112	36,427	0,245	1,843	0,821	0,153	0,18	1,112	u.N.	1,74	0,082	92,70
1925	50,609	36,605	0,245	1,866	0,758	0,164	0,19	1,001	u.N.	1,735	0,091	93,24
1925	49,952	35,76	0,334	2,109	0,761	0,177	0,217	1,244	0,012	1,659	0,094	92,30
1925	50,689	35,349	0,321	2,099	0,796	0,15	0,137	1,082	0,012	1,629	0,102	92,34
2300	50,572	36,579	0,284	1,805	0,794	0,189	0,077	1,021	u.N.	1,653	0,078	93,03
2300	50,987	37,009	0,296	1,746	0,913	0,152	0,159	0,973	u.N.	1,51	0,08	93,81
2300	50,897	35,394	0,287	1,935	0,854	0,1	0,169	1,033	0,014	1,528	0,091	92,28
2300	50,036	36,287	0,303	2,045	0,749	0,167	0,169	1,145	u.N.	1,575	0,09	92,55
2300	50,45	37,813	0,283	1,982	0,793	0,179	0,183	1,453	u.N.	1,617	0,089	94,82
2300	49,812	36,346	0,304	1,931	0,803	0,135	0,159	1,018	u.N.	1,662	0,073	92,23
2300	50,809	36,846	0,283	1,985	0,865	0,155	0,124	1,196	0,006	1,738	0,115	94,10
2300	50,027	36,063	0,275	1,801	0,74	0,157	0,179	0,974	u.N.	1,671	0,096	91,96
2300	49,748	36,879	0,275	1,819	0,778	0,138	0,179	0,941	u.N.	1,565	0,08	92,38
2300	50,523	35,404	0,31	2,157	0,774	0,189	0,17	1,057	0,001	1,646	0,09	92,30
2300	49,799	36,463	0,305	2,037	0,731	0,128	0,249	1,027	u.N.	1,661	0,08	92,46
2300	50,468	37,393	0,314	1,948	0,831	0,155	0,131	1,027	u.N.	1,627	0,088	93,96
2300	50,674	36,681	0,279	1,846	0,843	0,134	0,145	0,987	u.N.	1,621	0,087	93,28
2300	50,047	36,973	0,258	2,077	0,817	0,204	0,187	0,968	u.N.	1,651	0,089	93,25
Mittelwert	50,189	36,359	0,262	1,922	0,749	0,156	0,157	0,972	0,012	1,687	0,076	92,04
Stabw	0,518	0,658	0,043	0,185	0,096	0,025	0,051	0,294	0,006	0,065	0,021	0,81

**Tab. IV. 16: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Seekuhknochens
FK SI MB 1**

µm	CaO	P₂O₅	MgO	FeO	Na₂O	SrO	MnO	SO₃	SiO₂	F	Cl	Total
50	52,874	33,727	0,557	0,415	0,887	0,537	0,042	2,216	u.N.	3,456	0,077	94,77
104	54,491	34,571	0,494	0,347	0,912	0,584	0,025	1,589	u.N.	2,87	0,026	95,90
195	48,737	30,602	0,571	0,548	1,417	0,463	0,012	1,471	0,129	3,008	0,079	87,02
339	54,184	35,723	0,364	0,55	1,098	0,459	0,051	1,365	0,045	2,189	0,043	96,06
411	49,628	32,675	0,351	0,256	1,041	0,427	0,02	0,974	u.N.	1,838	0,023	87,23
484	49,236	31,459	0,386	0,324	1,191	0,437	u.N.	0,396	u.N.	1,606	0,051	85,07
556	44,853	32,899	0,283	0,065	0,84	0,4	u.N.	0,756	0,123	1,939	u.N.	82,16
700	45,684	34,363	0,264	0,229	0,951	0,419	u.N.	0,748	u.N.	2,124	0,005	84,79
773	47,774	31,714	0,412	0,101	1,023	0,453	u.N.	1,093	0,004	1,915	0,018	84,50
881	47,727	30,998	0,363	0,103	1,055	0,495	u.N.	0,902	u.N.	1,979	u.N.	83,62
989	46,571	30,741	0,324	0,075	1,082	0,494	u.N.	0,954	0,003	1,89	u.N.	82,13
1170	31,699	31,684	0,306	29,956	0,977	0,253	0,377	4,148	1,232	0,971	0,008	101,61
1315	46,959	32,829	0,316	0,239	0,937	0,446	0,031	0,717	u.N.	2,034	0,005	84,51
1441	47,272	31,898	0,355	0,268	0,966	0,481	0,01	0,838	0,045	1,987	u.N.	84,12
1586	46,175	32,508	0,293	0,432	0,902	0,325	u.N.	0,665	u.N.	2,08	0,004	83,38
1712	52,108	33,838	0,25	0,338	0,7	0,364	0,063	0,59	u.N.	2,205	u.N.	90,46
1893	47,338	33,45	0,337	0	0,82	0,368	u.N.	0,722	0,027	1,872	0,009	84,94
2146	45,81	33,741	0,253	0,008	0,791	0,476	u.N.	0,857	u.N.	1,804	0,006	83,75
2362	49,458	33,934	0,344	0,832	0,783	0,34	u.N.	0,725	0,028	1,697	0,012	88,15
2687	48,454	32,262	0,33	0,104	0,841	0,358	u.N.	0,71	0,009	2,034	0,013	85,11
3085	44,154	32,454	0,285	0,593	0,898	0,317	u.N.	0,582	0,046	1,679	0,008	81,01
3410	42,58	33,298	0,216	0,002	0,733	0,527	u.N.	0,933	0,003	1,706	0,024	80,02
3771	46,035	32,309	0,313	0,093	0,823	0,348	0,024	0,815	0,05	1,48	0,008	82,30
4277	49,3	31,947	0,363	0,393	0,799	0,265	u.N.	0,753	0,004	1,741	0,004	85,57
Mittelwert	47,463	32,734	0,347	1,511	0,936	0,418	0,066	1,063	0,125	2,004	0,022	86,59
Stabw	4,492	1,279	0,089	6,063	0,160	0,086	0,111	0,764	0,321	0,508	0,024	5,41

Tab. IV. 17: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Pferdeknochens
FK EQ AG 3

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
25	51,912	41,409	0,123	0,758	0,71	0,091	0,047	0,636	0,038	2,749	0,064	98,52
108	51,068	40,657	0,139	0,604	0,863	0,144	u.N.	0,925	0,089	2,623	0,056	97,16
191	52,066	39,326	0,119	0,657	0,821	0,071	u.N.	0,997	0,108	2,628	0,059	96,84
241	52,129	39,974	0,15	0,623	0,86	0,082	0,016	1,071	0,06	2,686	0,063	97,70
324	52,099	39,395	0,123	0,625	0,787	0,144	u.N.	1,017	0,107	2,67	0,055	97,01
407	52,302	39,312	0,14	0,585	0,835	0,109	0,031	1,095	0,1	2,648	0,046	97,19
507	51,789	39,763	0,145	0,616	0,815	0,148	0,02	1,032	0,106	2,634	0,048	97,11
607	52,35	39,928	0,186	0,571	0,873	0,136	0,038	1,081	0,065	2,588	0,048	97,85
674	51,816	40,336	0,142	0,581	0,862	0,116	0,016	0,991	0,083	2,662	0,055	97,65
823	52,405	39,609	0,143	0,519	0,86	0,127	0,035	0,995	0,085	2,731	0,038	97,54
1073	52,224	40,165	0,12	0,529	0,927	0,086	0,013	1,02	0,067	2,682	0,041	97,87
1172	52,001	39,624	0,142	0,568	0,827	0,155	u.N.	0,94	0,115	2,683	0,052	97,10
1355	51,703	40,422	0,121	0,549	0,843	0,107	u.N.	0,986	0,102	2,771	0,046	97,64
1455	52,314	39,91	0,096	0,538	0,786	0,134	0,01	0,925	0,071	2,758	0,055	97,59
1605	51,469	39,303	0,086	0,51	0,828	0,096	0,011	0,867	0,078	2,76	0,077	96,07
1688	51,575	39,401	0,091	0,533	0,826	0,112	0,039	0,914	0,124	2,512	0,065	96,18
1788	51,925	40,831	0,091	0,472	0,779	0,107	u.N.	0,952	0,083	2,729	0,06	98,02
2104	52,077	39,821	0,079	0,577	0,772	0,109	0,024	0,923	0,061	2,691	0,073	97,19
2370	52,704	39,639	0,12	0,438	0,812	0,147	0,014	0,97	0,105	2,672	0,061	97,67
2503	51,859	40,053	0,085	0,482	0,802	0,127	u.N.	0,907	0,094	2,678	0,072	97,14
2520	52,295	40,399	0,104	0,522	0,803	0,114	u.N.	0,87	0,079	2,619	0,057	97,85
2852	51,145	39,633	0,099	0,55	0,795	0,057	0,006	0,866	0,067	2,794	0,075	96,07
2985	51,66	39,501	0,101	0,46	0,89	0,119	0,034	0,912	0,086	2,621	0,076	96,44
3135	51,096	38,899	0,103	0,484	0,797	0,101	u.N.	0,968	0,035	2,589	0,059	95,12
3251	46,359	34,015	0,128	0,353	0,52	0,117	0,013	0,658	0,052	2,328	0,149	84,66
1588	51,787	39,835	0,107	0,442	0,786	0,133	0,007	0,848	0,079	2,565	0,056	96,63
1588	51,186	37,986	0,096	0,497	0,825	0,097	0,002	0,832	0,073	2,591	0,083	94,25
1588	44,525	33,897	0,064	0,509	0,485	0,098	u.N.	0,538	0,039	2,467	0,185	82,77
1588	43,645	34,141	0,04	0,468	0,422	0,093	0,011	0,565	u.N.	2,427	0,161	81,94
1588	45,043	34,429	0,074	0,461	0,425	0,107	0,016	0,539	0,015	2,492	0,147	83,72
1588	51,633	39,101	0,09	0,515	0,768	0,124	0,029	0,863	0,042	2,643	0,074	95,87
1588	51,254	39,128	0,094	0,487	0,768	0,144	0,027	0,81	0,04	2,718	0,087	95,54
1588	51,827	39,411	0,119	0,537	0,838	0,132	u.N.	0,865	0,123	2,709	0,067	96,61
Mittelwert	48,863	39,068	0,111	0,534	0,776	0,115	0,021	0,890	0,077	2,640	0,073	95,29
Stabw	3,718	1,966	0,029	0,076	0,126	0,024	0,012	0,150	0,028	0,104	0,035	4,63

**Tab. IV. 18: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Dinosaurierknochens
FK DI JU 12**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SiO ₂	F	Cl	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Total
85	47,672	34,876	0,094	3,233	0,587	0,188	0,373	0,317	2,527	0,056	0,135	0,196	0,183	90,42
170	46,303	33,478	0,101	6,087	0,555	0,216	0,354	0,487	2,207	0,046	0,114	0,235	0,132	90,31
383	46,502	36,094	0,102	1,13	0,561	0,237	0,442	0,171	2,388	0,053	0,113	0,221	0,146	88,15
510	43,308	35,847	0,128	0,153	0,64	0,226	0,415	0,193	2,499	0,062	0,105	0,158	0,133	83,85
680	48,575	36,115	0,114	0,237	0,605	0,192	0,403	0,201	2,326	0,072	0,124	0,293	u.N.	89,24
1020	48,882	36,27	0,106	0,422	0,638	0,253	0,413	0,235	2,386	0,058	0,201	0,235	u.N.	90,09
1190	44,508	36,195	0,113	0,621	0,616	0,186	0,459	0,12	2,23	0,059	0,123	0,202	0,089	85,51
1424	46,077	35,221	0,236	0,706	0,652	0,21	0,504	2,031	2,239	0,064	0,139	0,112	0,073	88,25
1721	39,894	35,575	0,09	0,073	0,615	0,218	0,438	0,153	2,307	0,067	0,188	0,033	0,134	79,77
1934	50,343	35,619	0,141	0,223	0,656	0,241	0,384	0,2	2,435	0,075	0,111	0,089	0,068	90,57
2189	49,306	35,994	0,132	0,132	0,656	0,205	0,484	0,172	2,416	0,056	0,09	0,158	0,051	89,84
2593	50,55	35,793	0,12	0,082	0,659	0,223	0,383	0,056	2,449	0,064	0,12	0,204	u.N.	90,69
2975	49,856	35,482	0,122	0,098	0,661	0,208	0,368	0,061	2,412	0,075	0,085	0,104	u.N.	89,52
3273	50,312	37,059	0,096	0,123	0,631	0,179	0,361	0,068	2,345	0,08	0,154	0,344	0,088	91,82
3549	49,524	35,098	0,079	0,102	0,703	0,218	0,264	0,029	2,502	0,082	0,155	0,046	0,037	88,82
3868	50,812	36,27	0,048	0,093	0,673	0,196	0,277	0,061	2,491	0,075	0,072	0,068	0,074	91,19
4123	50,143	36,557	0,085	0,105	0,699	0,206	0,285	0,03	2,504	0,073	0,114	0,087	u.N.	90,87
4378	50,831	36,033	0,102	0,102	0,637	0,204	0,245	0,065	2,514	0,064	0,067	0,026	u.N.	90,88
5355	50,662	35,95	0,109	0,19	0,58	0,153	0,295	0,189	2,382	0,086	0,159	0,13	0,022	90,89
5865	51,084	36,266	0,078	0,126	0,681	0,161	0,25	u.N.	2,624	0,082	0,138	0,002	u.N.	91,47
6141	50,945	35,787	0,112	0,062	0,662	0,171	0,291	0,042	2,462	0,087	0,07	0,006	u.N.	90,68
6715	50,825	36,026	0,092	0,07	0,654	0,177	0,281	0,102	2,381	0,1	0,126	u.N.	0,023	90,83
7098	50,484	36,085	0,111	0,126	0,694	0,223	0,3	0,164	2,439	0,095	0,171	u.N.	u.N.	90,87
7416	50,437	35,893	0,089	0,099	0,749	0,235	0,228	0,093	2,461	0,095	0,085	0,054	0,029	90,53
7735	50,522	37,065	0,102	0,132	0,764	0,127	0,259	u.N.	2,513	0,098	0,148	0,021	0,009	91,74
7990	49,06	34,473	0,193	0,317	0,683	0,196	0,341	1,481	2,27	0,099	0,126	0,005	u.N.	89,22
8670	50,288	35,76	0,112	0,097	0,678	0,151	0,238	0,085	2,519	0,075	0,052	0,037	u.N.	90,08
9053	49,656	36,335	0,087	0,104	0,621	0,192	0,228	u.N.	2,532	0,098	0,096	0,052	0,023	90,00
9435	49,633	36,974	0,08	0,147	0,624	0,171	0,297	0,086	2,458	0,079	0,052	0,022	0,029	90,63
9733	49,063	35,789	0,09	0,09	0,704	0,195	0,259	0,069	2,418	0,055	0,128	0,049	0,001	88,90
10115	49,994	36,994	0,103	0,084	0,7	0,175	0,158	0,012	2,38	0,092	0,081	0,045	0,04	90,84
Mittelwert	48,905	35,902	0,109	0,496	0,653	0,198	0,332	0,249	2,420	0,075	0,117	0,112	0,069	89,56
Stabw	2,572	0,748	0,034	1,193	0,049	0,029	0,086	0,444	0,099	0,016	0,037	0,095	0,052	2,48

**Tab. IV. 19: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Dinosaurierknochens
FK DI JU 14**

μm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
25	51,352	36,929	0,108	0,198	0,587	0,162	0,319	1,282	0,049	2,491	0,222	93,65
175	51,424	35,767	0,141	0,162	0,613	0,237	0,393	1,25	0,041	2,385	0,131	92,51
226	51,514	37,238	0,104	0,122	0,646	0,203	0,357	1,252	0,051	2,354	0,125	93,94
326	51,336	36,774	0,109	0,121	0,631	0,179	0,357	1,329	0,026	2,484	0,139	93,45
426	51,813	37,073	0,132	0,08	0,687	0,229	0,371	1,261	0,031	2,366	0,121	94,14
601	51,780	36,644	0,126	0,086	0,625	0,115	0,335	1,3	0,033	2,269	0,14	93,42
727	51,467	35,923	0,113	0,07	0,626	0,186	0,374	1,245	0,036	2,42	0,128	92,56
852	52,134	37,048	0,113	0,027	0,64	0,176	0,293	1,399	0,044	2,513	0,136	94,49
927	51,809	36,470	0,098	0,106	0,655	0,16	0,34	1,36	0,029	2,385	0,142	93,52
1053	52,101	37,128	0,119	0,102	0,585	0,179	0,243	1,474	u.N.	2,646	0,138	94,68
1228	51,960	36,359	0,106	0,087	0,658	0,144	0,321	1,344	0,11	2,497	0,148	93,70
1429	51,829	36,652	0,114	0,1	0,669	0,212	0,274	1,492	0,008	2,371	0,132	93,82
1604	52,274	36,495	0,126	0,082	0,59	0,22	0,268	1,403	0,015	2,559	0,143	94,14
1805	52,194	37,164	0,108	0,121	0,684	0,202	0,266	1,47	0,073	2,587	0,142	94,98
1955	52,105	37,183	0,126	0,104	0,659	0,172	0,291	1,432	u.N.	2,546	0,151	94,74
2080	52,452	37,191	0,093	0,082	0,577	0,178	0,283	1,499	u.N.	2,509	0,144	94,98
2206	52,063	37,066	0,11	0,084	0,683	0,203	0,281	1,68	0,001	2,411	0,148	94,70
2231	52,557	36,887	0,114	0,072	0,662	0,155	0,276	1,818	0,006	2,491	0,133	95,14
2256	52,221	37,106	0,139	0,011	0,645	0,23	0,299	1,466	0,025	2,435	0,138	94,68
2306	52,472	36,909	0,136	0,097	0,617	0,211	0,34	1,474	0,014	2,455	0,154	94,84
2406	52,305	36,956	0,129	0,096	0,642	0,162	0,267	1,55	0,015	2,452	0,157	94,70
2481	52,394	36,997	0,116	0,106	0,65	0,204	0,271	1,589	0,055	2,437	0,152	94,94
2632	51,729	36,978	0,137	0,13	0,661	0,179	0,308	1,512	0,076	2,414	0,163	94,25
2782	51,915	37,285	0,108	0,12	0,664	0,202	0,271	1,485	0,002	2,489	0,168	94,67
3133	52,119	37,070	0,079	0,089	0,676	0,198	0,277	1,58	u.N.	2,549	0,145	94,75
3384	52,223	37,580	0,079	0,068	0,618	0,202	0,309	1,717	0,023	2,586	0,128	95,50
3785	52,407	35,961	0,177	0,198	0,722	0,177	0,237	2,153	0,085	2,501	0,152	94,74
3810	52,463	37,614	0,131	0,088	0,572	0,194	0,27	1,576	u.N.	2,525	0,148	95,55
3910	52,303	37,104	0,095	0,076	0,656	0,217	0,246	1,77	0,015	2,55	0,173	95,17
4261	52,317	36,947	0,136	0,082	0,646	0,21	0,294	1,631	u.N.	2,42	0,165	94,81
4787	52,230	36,715	0,117	0,103	0,678	0,195	0,303	1,553	0,01	2,487	0,16	94,52
5188	52,274	37,174	0,135	0,028	0,636	0,158	0,248	1,486	u.N.	2,489	0,155	94,75
5414	52,306	36,606	0,14	0,039	0,661	0,187	0,22	1,598	0,017	2,45	0,181	94,36
5740	52,348	36,860	0,12	0,086	0,645	0,158	0,269	1,67	0,086	2,432	0,168	94,80
6041	51,970	36,649	0,136	0,048	0,704	0,193	0,323	1,596	0,038	2,467	0,173	94,26
6492	51,965	37,324	0,121	0,087	0,599	0,214	0,267	1,623	u.N.	2,503	0,18	94,84
7093	52,237	37,040	0,106	0,055	0,615	0,169	0,284	1,662	0,058	2,461	0,182	94,83
7570	52,154	37,192	0,122	0,058	0,681	0,214	0,296	1,649	0,014	2,395	0,163	94,90
8046	51,856	37,257	0,151	0,086	0,643	0,175	0,269	1,524	0,323	2,33	0,156	94,74
8221	52,218	37,716	0,11	0,067	0,624	0,222	0,319	1,604	u.N.	2,486	0,167	95,50
8597	52,055	36,947	0,097	0,103	0,579	0,171	0,261	1,819	0,235	2,46	0,164	94,85
8848	52,076	36,484	0,11	0,152	0,623	0,223	0,237	1,603	u.N.	2,404	0,15	94,03
9099	52,175	36,160	0,121	0,057	0,664	0,21	0,293	1,624	0,001	2,304	0,149	93,72
9274	51,773	37,143	0,097	0,123	0,735	0,252	0,303	1,552	u.N.	2,349	0,134	94,43
9399	52,195	37,525	0,085	0,111	0,685	0,201	0,35	1,654	0,001	2,447	0,139	95,36
Mittelwert	52,064	36,918	0,118	0,093	0,645	0,192	0,295	1,534	0,048	2,457	0,152	94,47
Stabw	0,309	0,430	0,019	0,038	0,037	0,027	0,04	0,177	0,066	0,078	0,019	0,69

Tab. IV. 20: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Mammutzahnes
FZ MA RS 2

Gewebe	µm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
D	113	46,893	31,846	0,138	1,294	0,546	0,052	0,216	0,483	0,038	0,748	0,17	82,39
D	150	42,135	28,032	0,114	1,192	0,319	0,065	0,202	0,147	0,02	0,658	0,08	72,95
D	169	39,938	28,041	0,135	1,166	0,346	0,073	0,19	0,132	0,051	0,589	0,11	70,74
D	188	44,374	32,201	0,17	1,247	0,87	0,067	0,319	0,732	0,036	0,628	0,21	80,80
Z	206	48,673	36,949	0,257	0,743	0,936	0,056	0,078	0,026	u.N.	0,31	0,03	88,05
Z	225	48,999	37,356	0,282	0,671	0,995	0,031	0,03	0,023	u.N.	0,294	0,04	88,71
Z	281	49,435	36,75	0,241	0,342	1,048	0,019	0,056	0,028	u.N.	0,346	0,05	88,30
Z	338	49,549	38,082	0,268	0,723	1,003	0,022	0,034	0,032	u.N.	0,232	0,08	90,01
Z	450	48,736	38,27	0,279	0,784	0,964	0,04	0,077	0,024	u.N.	0,123	0,11	89,39
Z	600	49,415	39,534	0,216	0,933	0,789	0,081	0,076	0,019	u.N.	0,174	0,18	91,37
Z	788	49,927	38,709	0,345	u.N.	0,912	0,036	u.N.	u.N.	0,005	0,131	0,20	90,22
Z	1031	49,118	38,068	0,305	0,385	0,748	0,024	0,002	0,023	u.N.	0,052	0,26	88,93
Z	1163	49,994	39,702	0,246	0,225	0,738	0,077	u.N.	u.N.	u.N.	0,035	0,30	91,25
Z	1313	50,331	41,049	0,239	0,118	0,73	0,046	0,022	0,024	0,015	0,053	0,36	92,91
Z	1406	51,691	39,743	0,217	0,274	0,679	0,035	0,046	0,012	u.N.	0,008	0,42	93,03
Z	1556	51,125	39,937	0,312	0,386	0,606	0,009	0,071	0,027	u.N.	0,108	0,37	92,87
Z	1613	51,01	40,169	0,288	0,511	0,558	0,053	0,048	0,031	u.N.	0,204	0,34	93,13
Zem	1706	46,539	31,051	0,176	1,547	0,413	0,063	0,32	0,8	0,022	0,612	0,29	81,77
Zem	1725	39,744	26,961	0,134	1,276	0,21	0,029	0,253	0,548	u.N.	0,585	0,10	69,82
Zem	1763	45,419	29,651	0,188	1,344	0,448	0,071	0,26	1,204	0,022	0,598	0,30	79,43
Zem	2006	41,108	26,999	0,146	1,072	0,238	0,057	0,256	0,788	0,011	0,629	0,11	71,39
Zem	2175	48,721	32,19	0,186	1,544	0,54	0,048	0,312	1,144	0,022	0,715	0,16	85,55
Zem	2381	39,888	26,973	0,156	1,393	0,26	0,05	0,249	0,632	0,017	0,419	0,12	70,13
Zem	2831	40,714	27,097	0,137	1,285	0,272	0,07	0,323	0,713	0,008	0,529	0,14	71,25
Zem	2850	46,151	31,928	0,181	1,38	0,528	0,079	0,239	1,581	0,028	0,818	0,13	83,01
Zem	3131	45,209	30,762	0,166	1,389	0,721	0,078	0,286	1,192	0,043	0,815	0,13	80,76
Zem	3150	47,116	32,631	0,17	1,463	0,562	0,073	0,301	1,573	u.N.	0,72	0,12	84,70
Zem	3563	38,548	25,796	0,114	1,153	0,271	0,06	0,246	0,732	0,008	0,596	0,10	67,60
Zem	3675	45,907	32,437	0,141	1,371	0,858	0,062	0,316	1,113	0,028	0,733	0,14	83,08
Zem	3919	48,561	32,021	0,198	1,53	0,547	0,055	0,276	1,001	0,036	0,736	0,09	85,03
Zem	4275	46,675	32,036	0,149	1,52	0,333	0,094	0,357	1,018	0,004	0,69	0,10	82,95
Zem	4331	48,638	33,266	0,179	1,641	0,364	0,115	0,32	0,925	0,026	0,633	0,10	86,18
Z	4388	51,943	41,189	0,194	0,342	0,565	0,014	0,027	0,033	0,002	0,115	0,38	94,72
Z	4500	51,722	41,435	0,225	0,322	0,635	0,044	u.N.	0,025	0,003	0,052	0,41	94,78
Z	4594	51,041	41,165	0,228	0,212	0,734	0,01	0,032	0,006	u.N.	0,013	0,38	93,74
Z	4950	50,193	39,867	0,324	u.N.	0,757	0,017	u.N.	0,016	u.N.	0,081	0,29	91,48
Z	5288	50,201	38,387	0,243	0,383	0,956	0,056	0,073	0,019	0,026	0,048	0,17	90,52
Z	5513	51,04	37,914	0,331	0,142	0,858	0,044	u.N.	0,02	u.N.	0,146	0,18	90,63
Z	5813	50,511	38,729	0,279	0,904	0,89	0,041	0,114	0,026	u.N.	0,14	0,12	91,73
Z	6094	49,643	38,146	0,266	0,71	0,963	u.N.	0,081	0,029	u.N.	0,237	0,07	90,13
Z	6206	49,839	38,106	0,327	0,127	1,082	0,04	0,032	0,053	0,008	0,385	0,04	90,03
D	6263	48,939	33,754	0,116	1,282	0,553	0,046	0,223	0,405	0,032	1,01	0,11	86,45
D	6338	50,612	35,211	0,093	1,195	0,53	0,054	0,227	0,379	u.N.	1,182	0,13	89,58
D	6375	49,526	33,913	0,152	1,273	0,589	0,131	0,239	0,485	u.N.	1,058	0,13	87,47
D	6525	49,858	35,037	0,165	1,381	0,622	0,086	0,298	0,499	0,023	0,982	0,14	89,06
D	6938	49,963	35,004	0,122	1,263	0,486	0,087	0,348	0,424	u.N.	1,036	0,15	88,85
D	7350	48,919	34,519	0,128	1,388	0,513	0,09	0,312	0,406	0,006	1,032	0,16	87,43
D	7763	47,235	32,334	0,163	1,494	0,524	0,081	0,278	0,521	u.N.	0,792	0,16	83,54
D	8400	48,249	33,505	0,156	1,407	0,508	0,096	0,239	0,527	0,039	0,874	0,18	85,74
D	8850	47,342	31,278	0,132	1,239	0,368	0,08	0,281	0,318	0,008	0,968	0,16	82,14
D	9225	45,789	30,87	0,136	1,122	0,281	0,054	0,304	0,284	0,024	0,936	0,15	79,92
D	9713	37,876	26,971	0,162	1,173	0,414	0,064	0,261	0,623	0,049	0,415	0,26	68,21
D	9863	40,377	27,772	0,149	1,348	0,327	0,062	0,235	0,531	0,024	0,43	0,26	71,46
D	Mittelwert	46,1266	31,893	0,139	1,279	0,487	0,074	0,261	0,431	0,029	0,834	0,16	81,67
	Stabw	4,020	2,832	0,022	0,102	0,147	0,021	0,046	0,158	0,014	0,233	0,05	7,14
Z	Mittelwert	50,188	39,057	0,269	0,462	0,825	0,038	0,053	0,025	0,01	0,149	0,22	91,18
	Stabw	0,973	1,403	0,042	0,264	0,16	0,02	0,029	0,009	0,009	0,111	0,14	1,99
Zem	Mittelwert	44,5959	30,12	0,161	1,394	0,438	0,067	0,288	0,998	0,021	0,655	0,14	78,84
	Stabw	3,568	2,61	0,024	0,155	0,189	0,02	0,036	0,312	0,011	0,107	0,06	6,72

D = Dentin, Z = Zahnschmelz, Zem = Zement

**Tab. IV. 21: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Mammutzahnes
FZ MA NS 8**

Gewebe	µm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SiO ₂	F	Cl	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Total
D	2904	46,132	32,804	0,769	0,914	0,97	0,111	0,28	0,001	0,121	0,13	0,01	u.N.	u.N.	82,21
D	2352	46,205	31,401	0,671	1,154	1,023	0,116	0,211	u.N.	0,146	0,151	0,00	u.N.	u.N.	81,04
D	2112	45,301	30,426	0,725	0,955	1,04	0,087	0,197	u.N.	0,126	0,192	0,00	u.N.	u.N.	79,01
D	1584	44,579	30,897	0,768	1,121	1,016	0,148	0,224	0,002	0,064	0,23	0,05	u.N.	u.N.	79,04
D	1344	44,744	31,476	0,728	0,872	0,997	0,115	0,206	0,021	0,105	0,244	0,00	u.N.	u.N.	79,45
D	1248	44,474	30,85	0,741	0,849	0,988	0,133	0,216	0,008	0,046	0,249	0,00	u.N.	u.N.	78,50
Z	984	39,21	36,613	0,422	0,065	1,226	0,057	0,052	0,001	u.N.	0,085	0,00	u.N.	0,004	77,72
Z	792	36,651	36,774	0,378	0,085	1,193	u.N.	0,095	u.N.	u.N.	0,103	0,00	u.N.	u.N.	75,26
Z	600	37,187	37,183	0,38	0,063	1,204	0,044	0,063	u.N.	u.N.	0,11	0,00	u.N.	0,001	76,21
Z	432	41,201	37,415	0,354	0,037	1,223	0,044	0,03	0,022	u.N.	0,122	0,02	u.N.	u.N.	80,46
Z	240	34,146	37,291	0,357	u.N.	1,299	u.N.	0,053	u.N.	u.N.	0,138	0,01	u.N.	u.N.	73,26
D	Mittelwert	45,239	31,309	0,734	0,978	1,006	0,118	0,222	0,008	0,101	0,199	0,010	n.B	n.B	79,88
	Stabw	0,775	0,828	0,036	0,130	0,025	0,021	0,030	0,009	0,039	0,050	0,019	n.B.	n.B.	1,44
Z	Mittelwert	37,679	37,055	0,378	0,063	1,229	0,048	0,059	0,012	n.B	0,112	0,007	n.B	0,003	76,58
	Stabw	2,671	0,345	0,027	0,020	0,041	0,008	0,024	0,015	n.B.	0,020	0,011	n.B.	0,002	2,70

D = Dentin, Z = Zahnschmelz

Tab. IV. 22: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines rezenten Haizahnes Z HAI TO

Gewebe	µm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
E	55	56,11	41,385	0,164	0,062	0,604	0,282	0,035	0,117	u.N.	3,721	0,006	102,49
E	126	55,821	42,127	0,121	u.N.	0,619	0,283	u.N.	0,103	u.N.	3,738	u.N.	102,81
E	155	56,22	41,338	0,123	u.N.	0,672	0,261	0,006	0,134	u.N.	3,345	0,008	102,11
E	240	55,971	41,961	0,115	0,021	0,73	0,26	0,053	0,141	u.N.	3,701	0,005	102,96
E	311	56,074	42,75	0,137	u.N.	0,68	0,248	0,011	0,124	u.N.	3,123	u.N.	103,15
E	453	55,766	42,396	0,159	0,02	0,73	0,268	u.N.	0,144	u.N.	2,783	0,004	102,27
E	539	54,768	42,523	0,184	u.N.	0,857	0,221	0,012	0,138	u.N.	3,173	0,002	101,88
E	710	53,965	41,866	0,203	u.N.	0,862	0,102	u.N.	0,16	0,004	2,764	0,007	99,93
E	852	54,69	42,315	0,243	0,04	1,012	0,21	u.N.	0,118	u.N.	2,539	0,013	101,18
E	1279	51,801	41,423	0,242	u.N.	1,123	0,21	u.N.	0,12	0,001	2,213	0,028	97,16
E	1378	53,201	42,174	0,275	0,01	1,068	0,15	u.N.	0,124	0,018	2,364	0,004	99,39
E	1535	53,92	41,811	0,266	u.N.	1,031	0,239	0,03	0,108	u.N.	2,491	0,008	99,90
E	1706	53,527	40,312	0,368	0,017	1,072	0,164	u.N.	0,091	u.N.	2,689	0,001	98,24
	Mittelwert	54,756	41,875	0,200	0,028	0,851	0,223	0,025	0,125	0,008	2,973	0,008	101,03
	Stabw	1,394	0,645	0,076	0,019	0,190	0,055	0,018	0,019	0,009	0,533	0,007	1,93
D	1820	32,673	32,054	0,238	u.N.	0,507	0,137	u.N.	0,164	0,003	0,144	0,14	66,03
D	1891	42,293	31,557	0,988	0,024	0,502	0,133	u.N.	0,16	0,017	0,229	0,084	75,97
D	1990	30,407	33,073	0,365	0,055	0,528	0,316	0,029	0,169	0,011	0,559	0,127	65,61
D	2161	39,917	33,107	1,362	0,021	0,585	0,249	0,034	0,162	u.N.	0,161	0,148	75,71
D	2474	36,11	36,568	0,248	0,001	0,605	0,275	0,019	0,223	0,022	0,632	0,128	74,80
D	2759	37,035	34,536	0,654	u.N.	0,556	0,229	u.N.	0,211	u.N.	0,356	0,157	73,70
D	3527	40,767	28,871	0,584	0,01	0,333	0,244	0,006	0,552	0,025	u.N.	0,101	71,47
D	3755	35,77	29,001	0,61	u.N.	0,485	0,123	u.N.	0,491	0,005	0,041	0,11	66,61
	Mittelwert	36,872	32,346	0,631	0,022	0,513	0,213	0,022	0,267	0,014	0,303	0,124	71,24
	Stabw	4,055	2,610	0,385	0,020	0,084	0,073	0,012	0,160	0,009	0,222	0,025	4,50

D = Dentin, E = Enameloid

Tab. IV. 23: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung eines fossilen Haizahnes FZ HAI MB 8

Gewebe	µm	CaO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	Na ₂ O	SrO	MnO	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Total
E	7	55,657	40,625	0,264	0,01	0,899	0,253	u.N.	0,121	0,03	2,286	0,01	100,15
E	19	55,754	42,669	0,093	0,06	0,894	0,354	u.N.	0,183	0,004	2,59	0,003	102,60
E	31	55,933	42,481	0,103	0,08	0,945	0,306	u.N.	0,139	u.N.	2,967	0,005	102,96
E	64	55,783	42,378	0,109	0,014	0,923	0,278	0,022	0,188	u.N.	3,07	0,013	102,78
E	90	56,028	43,009	0,135	u.N.	0,863	0,299	0,002	0,245	0,021	2,712	0,006	103,32
E	173	55,635	42,06	0,129	0,022	0,977	0,324	u.N.	0,207	0,007	2,402	0,006	101,77
E	220	54,537	37,716	0,198	0,447	0,648	0,455	0,007	0,794	u.N.	3,11	0,042	97,95
E	274	54,189	39,343	0,185	0,185	0,809	0,334	0,035	0,446	u.N.	2,466	0,022	98,01
E	339	53,896	40,521	0,205	0,145	0,871	0,294	0,052	0,54	u.N.	2,728	0,019	99,27
E	410	51,621	36,063	0,27	0,259	0,52	0,242	0,047	0,924	u.N.	2,727	0,061	92,72
E	453	50,341	36,112	0,26	0,314	0,618	0,509	0,046	0,997	0,039	2,813	0,052	92,09
E	Mittelwert	54,489	40,271	0,177	0,154	0,815	0,332	0,030	0,435	0,020	2,716	0,022	99,42
E	Stabw	1,905	2,614	0,068	0,147	0,151	0,082	0,020	0,331	0,015	0,267	0,021	3,97
D	477	51,038	35,648	0,257	2,787	0,61	0,457	0,065	5,372	0,042	2,51	0,045	98,82
D	517	51,632	36,441	0,264	0,387	0,575	0,486	0,062	1,204	0,036	2,995	0,054	94,12
D	558	56,632	35,41	0,293	0,385	0,502	0,448	0,05	1,111	u.N.	2,552	0,068	97,44
D	624	54,429	35,702	0,236	0,395	0,515	0,532	0,038	1,3	0,005	2,624	0,063	95,83
D	659	53,91	35,878	0,229	2,349	0,587	0,442	0,073	1,928	0,046	2,553	0,074	98,05
D	707	52,385	36,066	0,24	0,468	0,494	0,451	0,065	1,3	0,001	2,881	0,068	94,40
D	Mittelwert	53,338	35,858	0,253	1,129	0,547	0,469	0,059	2,036	0,026	2,686	0,062	96,44
D	Stabw	2,073	0,361	0,024	1,124	0,049	0,034	0,013	1,660	0,021	0,202	0,011	1,96

D = Dentin, E = Enameloid

Tab. IV. 24: Mineralgehalt und Glühverlust der mit EMPA analysierten Knochen und Zähne

Probe	EMP Summe [Gew. %]	H ₂ O Verlust (105°C) [Gew. %]	Glühverlust (550°C) [Gew. %]	C _{CO3} -Gehalt [Gew. %]	Mineral-Gehalt 100%-Glühverl. [Gew. %]	C [Gew. %]	N [Gew. %]
K HO GOE	70,4	9,0	30,6	0,0	60,4	14,7	4,2
K EQ 56	74,8	5,2	28,5	3,8	66,3	15,0	4,3
K SI 1	73,7	2,3	22,5	2,2	75,1	11,4	3,4
FK WA NS 12	67,8	3,9	28,3	3,1	67,7	14,3	4,3
FK EQ RS 5	78,0	2,4	7,9	1,9	89,8	3,6	0,1
FK MA SI 3	73,1	2,4	25,5	1,6	72,1	9,9	3,1
FK UR OH 11	92,9	3,8	19,6	1,4	76,5	10,3	3,0
FK RH RS 1	83,2	2,8	23,4	1,8	73,8	13,2	3,8
FK BI RS 1	84,2	3,3	20,3	1,4	76,3	10,3	3,1
FK EQ NS 5	78,4	3,2	19,8	1,4	77,0	n.B.	n.B.
FK MA NS 6	77,9	2,7	21,9	1,5	75,4	11,1	3,2
FK RH NS 3	73,8	2,9	22,5	1,8	74,6	11,4	3,5
FK PH NS 2	82,2	2,3	19,1	1,6	78,6	14,8	4,3
FK MA NS 10	92,6	0,9	4,5	1,8	94,7	2,3	0,1
FK RH WI 1	86,4	1,2	2,6	1,3	96,1	n.B.	n.B.
FK EQ AG 3	96,7	1,0	2,0	1,1	97,1	n.B.	n.B.
FK SI MB 1	85,9	0,5	3,5	1,6	96,0	n.B.	n.B.
FK DI JU 12	89,2	0,2	2,1	1,2	97,7	n.B.	n.B.
FK DI JU 14	94,5	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FK DI JU 8	101,1	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FZ MA RS 2	91,2	n.B.	n.B.	1,1	n.B.	n.B.	n.B.
FD MA RS 2	81,7	n.B.	n.B.	2,9	n.B.	n.B.	n.B.
FZem MA RS 2	78,8	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
FZ MA NS 8	82,9	0,2	3,4	0,9	96,4	n.B.	n.B.
FD MA NS 8	77,8	1,5	19,8	n.B.	78,7	9,7	2,9
FZem MA NS 8	80,7	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	n.B.
Z Hai TO	101,0	0,7	7,2	0,6	92,1	n.B.	n.B.
D Hai TO	71,2	2,0	24,3	n.B.	73,7	12,3	3,6
FZ HAI MB 8	99,4	0,4	2,4	n.B.	97,3	n.B.	n.B.
FD HAI MB 8	96,4	1,1	2,0	n.B.	97,0	n.B.	n.B.

Tab. IV. 25: Mittelwerte der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der mittels EMPA gemessenen Knochenprofile

Probe	Analysen- punkte	Ca [Gew. %]	P [Gew. %]	Ca/P	Na [ppm]	Mg [ppm]	Sr [ppm]	Fe [ppm]	Mn [ppm]	Si [ppm]	S [ppm]	Cl [Gew. %]	F [Gew. %]	Total [Gew. %]
K HO GOE	n = 34	28,81	12,40	1,80	6364	3196	104	145	23	9	851	0,079	u.N.	70,37
K EQ 56	n = 35	31,20	12,74	1,90	8152	3195	264	109	45	146	1142	0,043	u.N.	74,82
K SI 1	n = 38	29,49	13,01	1,75	7238	6522	1595	69	62	11	1274	0,099	0,089	73,74
FK WA NS 12	n = 39	26,86	11,51	1,80	9224	6517	745	140	132	8	2764	0,915	0,115	67,83
FK EQ RS 5	n = 40	31,16	13,33	1,81	5707	2086	1143	13460	757	196	2237	0,181	0,043	77,97
FK MA SI 3	n = 15	29,76	12,93	1,78	4457	2949	577	2183	1361	33	1009	0,026	0,028	73,14
FK UR OH 11	n = 28	35,84	16,77	1,66	7754	1241	351	3788	234	1552	6457	0,245	0,197	92,68
FK EQ RS 1	n = 25	19,02	9,06	1,64	4710	663	461	5126	800	45	2071	0,107	0,849	50,95
FK RH RS 1	n = 11	34,04	13,83	1,91	3938	1175	853	8018	2258	78	3275	0,192	0,737	83,17
FK BI RS 1	n = 30	34,21	14,15	1,87	4173	1212	642	9675	1629	49	3487	0,151	0,677	84,24
FK EQ NS 5	n = 26	31,54	12,61	1,94	8133	4959	1656	13906	2233	125	u.N.	0,470	0,819	78,38
FK MA NS 6	n = 33	41,84	16,25	1,99	7179	5078	1103	2745	1917	10	u.N.	0,223	0,645	77,91
FK RH NS 3	n = 40	29,32	12,07	1,88	6542	4018	1124	4779	1455	12	7167	0,340	0,595	73,77
FK PH NS 2	n = 40	32,01	13,30	1,86	8893	4749	1131	16329	1251	1848	4498	0,165	0,960	82,18
FK MA NS 10	n = 26	35,78	15,88	1,74	5788	1762	1358	15288	1228	25	4335	0,084	1,670	92,61
FK RH WI 1	n = 24	31,76	16,61	1,48	3486	971	970	4411	244	94	1608	0,030	2,122	86,40
FK EQ AG 3	n = 25	36,95	17,31	1,65	6022	770	966	4261	114	385	3767	0,062	2,660	96,69
FK SI MB 1	n = 24	34,41	14,31	1,86	6931	2257	3597	2134	94	105	3721	0,018	2,049	85,94
FK DI LAG	n = 31	34,71	15,63	1,72	4948	764	1752	2582	2937	1323	u.N.	0,072	2,403	89,16
FK DI JU Qi	n = 45	37,21	16,12	1,79	4784	760	1624	720	2284	171	6141	0,152	2,457	94,47
FK DI JU 22	n = 4	39,10	17,70	1,71	1050	137	1810	72	256	3725	u.N.	0,016	3,441	101,09
FZ MA RS 2	n = 22	33,52	17,05	1,52	6119	1738	306	3264	316	13	90	0,216	0,149	91,18
FD MA RS 2	n = 15	30,80	13,92	1,71	3615	902	628	9942	2019	102	1726	0,159	0,834	81,67
FZem MA RS 2	n = 15	29,78	13,15	1,75	3247	1044	566	10835	2227	86	3995	0,141	0,655	78,84
FZ MA NS 8	n = 13	30,84	16,58	1,43	8520	2301	314	439	331	8	u.N.	0,157	0,006	82,92
FD MA NS 8	n = 10	31,82	13,14	1,88	6978	4711	935	7517	1697	16	u.N.	0,178	0,072	77,81
FZem MA NS 8	n = 5	33,00	13,37	1,91	5954	4809	1547	6745	1448	104	u.N.	0,122	1,051	80,75
Z Hai To	n = 13	39,13	18,28	1,66	6311	1294	1885	102	88	8	500	0,007	2,973	101,03
D Hai To	n = 8	26,35	14,12	1,45	3803	4082	1803	108	85	48	1067	0,124	0,265	71,24
FZ HAI MB 8	n = 11	38,94	17,58	1,72	6047	1147	2804	1085	149	43	1742	0,022	2,716	99,42
FD HAI MB 8	n = 6	38,12	15,66	1,88	4059	1638	3969	8772	456	101	8152	0,062	2,686	96,44

Tab. V. 1: Sr-, Sm- und Nd-Isotopenzusammensetzung und –Konzentration rezenter Säugetierknochen

Probe	Tierart	Herkunft/ Fundort	geologischer Untergrund bzw. Wasser	$\epsilon_{Nd}^{(0)}$ geolog. Untergrund	$\epsilon_{Nd}^{(0)}$ Knochen	Nd [ppb]	Sm [ppb]	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{87}Sr/^{86}Sr$ geolog. Untergrund/ Wasser	$^{87}Sr/^{86}Sr$ Knochen	Sr [ppm]
K DE 2	Delphin	Arabisches Meer, Oman	Meerwasser	-8 ± 2^g	$-4,6 \pm 1,2$	47	9	0,1206	0,70917 ^a	0,709204	274
K EQ 55	Pferd	Balingen, Schwäbische Alb	Jurakalkstein		$-9,7 \pm 0,3$	70	18	0,1573	0,7071 ^b	0,70834	319
K OD BBH 403	Reh	Bebenhausen, Schönbuch	Keupertonstein		$-10,0 \pm 1$	21	4	0,1141		0,711286	n.B.
K OD BTG 424	Reh	Böttingen, Schwäbische Alb	Jurakalkstein		$-13,0 \pm 0,6$	19	4	0,1144	0,7071 ^b	0,708566	n.B.
K RA GRÖ 1	Rentier	Grönland, Südwesten	präkambrische Gneise	$-21,7 \pm 3,6^c$	$-20,6 \pm 0,6$	13	n.B.	n.B.	0,72089 ^c	0,714685	n.B.
K SCH IS	Schaf	Hof Hrafnabjörg, Ost-Island	tertiäre Basalte	$+8 \pm 3^d$	$-6,0 \pm 3$	8	2	0,1534	(0,7048 - 0,9012)	0,704844	265
K SI 1	Seekuh	Arabisches Meer, Oman	Meerwasser	-8 ± 2^g	$-6,7 \pm 1$	10	n.B.	n.B.	0,70917 ^a	0,709132	2187
K SI 2	Knochen	Surinam, Marowinifluss	Flusswasser		n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	0,722875 ^e	0,722081	n.B.
K SI 9	Knochen	Tiergarten, Nürnberg	Grundwasser		n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	0,71213 ^f	0,710044	n.B.
K SI 5	Knochen	Kosseir, Rotes Meer	Rotes Meer		n.B.	n.B.	n.B.	n.B.	0,70917 ^a	0,70915	n.B.
FK WA NS 14	Finnwal	Nordsee, Atlantik	Meerwasser	-12 ± 2^g	$-11,8 \pm 0,4$	67	15	0,1387	0,70917 ^a	0,709174	777
FK WA NS 12	Schwertwal	Nordsee, Atlantik	Meerwasser	-12 ± 2^g	n.B.	136	28	0,1235	0,70917 ^a	0,709191	404
K WA NS 1	Pottwal	Nordsee, Eiderstedt	Meerwasser	-12 ± 2^g	$-12,0 \pm 0,3$	39	n.B.	n.B.	0,70917 ^a	0,709055	947

^a Sr-Isotopie des Meerwassers nach Elderfield (1986)

^b Sr-Isotopie des Malmkalksteins der Schwäbischen Alb bei Nördlingen nach Horn et al. (1985)

^c Gewichtetes Mittel und Variationsbreite der Sr-Isotopie der Gesteine des proterozoischen Basements (n = 5) SW Grönlands, unpublizierte Daten Halama

^d Sr-Isotopie der basaltischen Gesteine Islands nach Hémond et al. (1993)

^e Mittelwert der und Variationsbreite der Sr-Isotopie des Flusswassers des Marowiniflusses in Surinam nach Négrel et al. (2000)

^f Sr-Isotopie des Wassers aus dem Seekuhbecken des Tiergarten in Nürnberg

^g Nd-Isotopie des Meerwassers der jeweiligen Ozeanbecken nach Piepgras & Wasserburg (1980)

Tab. V. 2: Sr- und Nd-Isotopenzusammensetzung und -konzentration fossiler Knochen und Zähne

Probe	Vorbehandlung	Sr [ppm]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	Nd [ppm]	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	ϵ_{Nd}
K RS GRÖ 1	verascht 550°C	n.B.	0,714685	17	0,013	0,511581	53	-20,6
K SCH IS	verascht 550°C	265	0,704844	10	0,008	0,512330	133	-6,0
K EQ 55/16	verascht 550°C	319	0,708340	10	0,070	0,512139	16	-9,7
K OD BBH 403	verascht 550°C	n.B.	0,711286	10	0,021	0,512125	91	-10,0
K OD BTG 424	verascht 550°C	n.B.	0,708566	28	0,019	0,511972	41	-13,0
K SI 1	verascht 550°C	2187	0,709132	10	0,010	0,512294	78	-6,7
K SI 2	verascht 550°C	n.B.	0,722081	10	n.B.	n.B.		
K SI 9	verascht 550°C	n.B.	0,710044	10	n.B.	n.B.		
K SI 5	verascht 550°C	n.B.	0,70915	10	n.B.	n.B.		
K DE 2	verascht 550°C	274	0,709204	10	0,047	0,512403	60	-4,6
K WA NS 1	verascht 550°C	947	0,709055	10	0,039	0,512024	18	-12,0
FK WA NS 14	verascht 550°C	777	0,709215	8	0,067	0,512034	23	-11,8
FK WA NS 12	verascht 550°C	404	0,709191	9	0,136	0,512626	111	-0,2
FK HO KI 11	verascht 550°C	n.B.	0,710105	10	0,150	0,512062	48	-11,2
FK MA SI 1 A	keine	317*	0,713122		3,8	0,512059		-11,3
FZ HO KI 19	keine	61	0,708814	10		n.B.		
FK MA SI 1 B	keine	278*	0,712764		0,020	n.B.		
FK MA SI 21	verascht 550°C	292	0,711702	10	0,201	0,512052	11	-11,4
FK MA SI 14 A	verascht 550°C	760	0,712546	10	0,098	n.B.		
FK MA SI 14 B	verascht 550°C	285	0,713092	11	n.B.	n.B.		
FK MA LB 1	Ca-Acetat Puffer	IC	0,708536	12	0,50	0,512181	23	-8,7
FK CE NS 3 A	Ca-Acetat Puffer	1718	0,709075	11	65,4	0,512139	9	-9,5
FK CE NS 3 B	Ca-Acetat Puffer	1184	0,708993	10	0,60	0,512316	18	-6,0
FD EQ NS 4	keine	1868	0,709040	10	1,63	n.B.		
FZ EQ NS 4	keine	366	0,708768	10	0,414	n.B.		
FK EQ NS 5	Ca-Acetat Puffer	1602	n.B.	10	0,07	0,512196	155	-8,6
FK Ma NS 10	Ca-Acetat Puffer	1334	0,709278	9	3,4	0,512008	9	-12,3
FK MA NS 3 A	Ca-Acetat Puffer	1786	0,709067	10	3,6	0,512123	11	-10,1
FK MA NS 3 B	Ca-Acetat Puffer	1433	0,709081	10	0,376	0,512077	14	-10,9
FK MA NS 6 A	Ca-Acetat Puffer	1636	0,709039	10	15,5	0,512147	10	-9,6
FK MA NS 6 B	Ca-Acetat Puffer	1195	0,709152	10	0,073	0,512097	10	-10,6
FK Ma NS 7	Ca-Acetat Puffer	1223	0,709101	9	1,7	0,512364		-5,3
FZ Ma NS 8	Ca-Acetat Puffer	340	0,709033	9	0,90	0,512408	8	-4,2
FD Ma NS 8	Ca-Acetat Puffer	1221	0,708977	9	0,20	0,512335	41	-5,7
FK RH NS 3 A	verascht 550°C	1633	0,709018	10	113,7	0,512171	9	-9,1
FK RH NS 3 B	verascht 550°C	1259	0,709020	10	0,240	0,512157	22	-9,4
FK BI RS 1 A	verascht 550°C	735*	0,708860	9	79,4	0,512174	6	-9,1
FK BI RS 1 B	verascht 550°C	470*	0,708975	23	1,3	0,51219	12	-8,7
FK BI RS 1 C	keine	1095*	0,708962		0,80	0,512242		-7,7
FK CE RS 3	keine	IC	0,708901	10	n.B.	0,512162		-9,0
FK EQ RS 1 A	keine	1353*	0,709301		n.B.	0,512194		-8,7
FK EQ RS 1 B	keine	551*	0,709326		n.B.	0,512181		-8,9
FK EQ RS 1 C	keine	540*	0,709065		n.B.	0,512189		-8,8
FK EQ RS 5 B	verascht 550°C	1313	0,709675	10	0,187	0,512180	17	-8,9
FK MA RS 1	keine	470*	0,709231		n.B.	n.B.		
FD MA RS 2	keine	765*	0,708610		253	0,512206		-8,4
FZ MA RS 2	keine	264*	0,708944		0,30	0,512288		-6,8
FK RH RS 1 A	keine	992*	0,708981		187,9	0,512178		-9,0
FK RH RS 1 B	keine	594*	0,709128		0,090	n.B.		
FK RH RS 1 C	keine	546*	0,709126		5,0	0,512164		-9,2
FK UR OH 11 A	verascht 550°C	210	0,709143	10	0,453	0,512101	14	-10,5
FK MA LE 2	Ca-Acetat Puffer	1409	0,708523	10	5,156	0,51220975	9	-8,354

* Die Sr-Konzentration wurde durch isotope dilution mittels TIMS gemessen. Die anderen Sr-Konzentrationen wurden mittels ICP-OES separat bestimmt.

Fortsetzung Tab. V.2

Probe	Vorbehandlung	Sr [ppm]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	Nd [ppm]	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	ϵ_{Nd}
FK WA BE 4	keine	1619	0,708848	10	10,907	0,512003691		-12,37
FZ HAI BE 9	keine	n.B.	0,708270	10	34,579	0,51197473		-12,93
FK WA BE 6	keine	1143	0,709149	10	4,44	0,512022		-12,0
FZ HAI BE 4	Leachate	1841	0,709048	10	32,7	0,512010		-12,3
FK SI BE 1	Ca-Acetat Puffer	1811	0,708481	10	5,9	0,512011	9	-12,2
FK WA BE 1	keine	3377*	0,708922	10	IC	0,512022		-12,0
FZ HAI BE 1	keine	2004*	0,708595	10	3,9	0,512057		-11,3
FZ HAI AW 1	Ca-Acetat Puffer	1914	0,708465	10	71,8	0,511974	9	-13,0
FZ HAI AW 2	Ca-Acetat Puffer	n.B.	0,708916	10	39,9	0,511994	8	-12,6
FK SI WI 1 A	Ca-Acetat Puffer	1083	0,708836	10	7,9	0,512216	14	-8,2
FK SI WI 1 B	Ca-Acetat Puffer	952	0,708832	10	3,1	0,512198	25	-8,6
FK RH WI 1 A	Ca-Acetat Puffer	1215	0,708923	10	125,2	0,512228	11	-8,0
FK RH WI 1 B	Ca-Acetat Puffer	851	0,708784	9	0,615	0,512165	25	-9,2
FK MA AG 1	Ca-Acetat Puffer	1213	0,709035	10	12,8	0,512194	10	-8,7
FK SI WH 1	Ca-Acetat Puffer	1032	0,708324	10	1,2	0,512266	10	-7,3
FK SI FL 6	Ca-Acetat Puffer	1860	0,708019	10	358,5	0,512277	7	-7,0
FK SI MB 1	Ca-Acetat Puffer	2860	0,709197	10	2,3	0,512175	9	-9,0
FK SI MB 8	Ca-Acetat Puffer	1656	0,709411	10	168,2	0,512166	9	-9,2
FK SI MB 10	Ca-Acetat Puffer	5150	0,709515	9	14,6	0,512197	7	-8,6
FK SI MB 11	Ca-Acetat Puffer	1953	0,709035	10	10,2	0,512177	8	-9,0
FZ HAI MB 2	Ca-Acetat Puffer	2030	0,708644	10	11,8	0,511996	9	-12,5
FD HAI MB 2	Ca-Acetat Puffer	2517	0,7088	10	48,1	0,512025	8	-12,0
FZ HAI MB 3	Ca-Acetat Puffer	1477	0,708174	10	23,5	0,512117	8	-10,2
FZ HAI MB 4	Ca-Acetat Puffer	n.B.	0,708173	10	26,4	0,512108	7	-10,3
FZ HAI MB 8	keine	n.B.	0,708458	10	n.B.	0,512164	9	-9,2
FK ME SD 2	keine	n.B.	0,709157	10	1138	0,512407		-4,5
FK DI FR 1	keine	50233*	0,707910		100,2	0,512137		-9,8
FK DI JU 6 A	keine	1531*	0,706814		2716	0,512632		-0,1
FK DI JU 10 A	keine	1328	0,706698		n.B.	0,512560		-1,5
FK DI JU 10 B	keine	n.B.	0,706723		n.B.	n.B.		
FK DI JU 12 (6)	Ca-Acetat Puffer	1482	0,706633	10	291,2	0,512552	5	-1,7
FK DI JU 2	Ca-Acetat Puffer	1282	0,706654	9	918,7	0,512567	9	-1,2
FK SÄU JU 1	Ca-Acetat Puffer	1272	0,706477	11	2150	0,512643	8	0,4

* Die Sr-Konzentration wurde durch isotope dilution mittels TIMS gemessen. Die anderen Sr-Konzentrationen wurden mittels ICP-OES separat bestimmt.

Tab. V. 3: Sr- und Nd-Isotopenzusammensetzung und -konzentration der fossilführenden Sedimente und Gesteine

Probe	Vorbehandlung	Sr [ppm]	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	±2σ	Nd [ppm]	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2σ	εNd
SED SI 1	keine	178	0,715376	10	32,6	0,511996	7	-12,5
SED SD 2	keine	311	0,709483	10	8,8	0,512276		-7,1
SED NS 1	keine	398	0,709702	10	15,2	0,512126		-10,0
SED JU 1	keine	192	0,708231	9	37,5	0,512549	33	-0,5
SED JU 2	keine	519	0,707387	10	31,3	0,512585	8	-0,8
SED JU 4	keine	311	0,708293	10	22,3	0,512577	5	-1,2
SED RS 2	keine	227	0,717418	22	26,8	0,512198		-8,3
SED RS 3	keine	243	0,710828	10	18,8	0,51215	9	-9,5
SED BE 1	Ca-Acetat Puffer	511	0,713548	10	26,5	0,51199		-12,6
SED BE 3	keine	54	0,722929	10	33,8	0,51196		-13,2
SED BE 2	keine	97	0,723033	10	30,7	0,51199		-12,6
SED BE 4	keine	n.B.	0,709067	10	3,5	0,51202		-12,1
SED BE 13	keine	n.B.	0,708610	9	n.B.	n.B.		
SED WI 2	keine	1144	0,708872	10	10,7	0,512229	9	-8,0
SED AG 1	keine	618	0,709164	10	26,4	0,512215	8	-8,2
SED LE 1	keine	856	0,709072	10	5,4	0,512208	10	-8,4
GEST FL 1	keine	368	0,707840	10	n.B.	n.B.		
SED MB 1	keine	172	0,718844	10	16,0	0,512221	9	-8,1
GEST MB 1	keine	161	0,720023	12	29,2	0,512241	8	-7,7
SED MB 4	keine	201	0,717247	10	20,6	0,512229	8	-8,0
GEST MB 4	keine	75	0,726587	10	12,9	0,512259	7	-7,4
SED MB 6	keine	n.B.	0,709719	10	n.B.	n.B.		
SED MB 5	keine	n.B.	0,710808	9	23,1	0,512129	12	-9,9
SED OH 1	keine	192	0,709910	10	10,6	0,512091	10	-10,7
GEST OH 2	keine	257	0,708238	10	n.B.	n.B.		

Die Sr-Konzentration wurde mittels ICP-OES separat bestimmt.

Tab. V. 4: Nd- und N-Konzentration pleistozäner Großsäugerknochen aus Sibirien und rezenter Säugetierknochen

Probe	Nd [ppm]	N Gew. %	¹⁴ C-Alter BP
FK EQ SI 13	0,371	4,05	34800
FK EQ SI 19	0,188	4,31	26500
FK EQ SI 23	0,154	3,93	35100
FK EQ SI 6	0,367	3,82	41000
FK EQ SI 8	0,240	3,74	20100
FK MA SI 1 B	0,044	4,67	n.B.
FK MA SI 14 A	13,173	3,39	39600
FK MA SI 14 B	0,122	4,02	39600
FK MA SI 21	0,198	3,12	40200
FK MA SI 26	0,607	4,66	32000
FK MA SI 3	0,173	4,02	47000
FK MA SI 32	0,395	4,4	22100
FK MA SI 7	0,056	4,02	28000
FK RH SI 17	0,338	4,15	28700
FK RH SI 25 A	2,339	3,34	33300
FK RH SI 25 B	0,531	4,36	33300
FK RH SI 31	0,295	5,49	19940
Mittelwert	0,272	4,09	FK SI

Probe	Nd [ppm]	N Gew. %	Alter
K EQ SI 50	0,029	4,67	rezent
K EQ SI 51	0,052	3,92	rezent
K RA SI 52	0,037	4,24	rezent
K EL Stutt 1	0,050	4,61	rezent
K DE 2	0,051	2,87	rezent
K SCH IS	0,096	n.B.	rezent
K SI 1	0,029	3,24	rezent
K SI 3	0,081	4,08	rezent
K SI 4	0,072	4,14	rezent
K SI 6	0,034	3,39	rezent
K WA NS 1	0,071	4,44	rezent
K EQ 56	0,125	4,2	rezent
Mittelwert	0,061	3,98	rezent

Tab. VI. 1: Sollwerte und externe Reproduzierbarkeit der C-, N-, S-, O-, Sr- und Nd-Isotopenverhältnisse der im Laufe der Analysen gemessenen internationalen und internen Isotopenstandards

N - Standards	Material	N [Gew. %]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰] (Sollwert)	$\delta^{15}\text{N}$ [‰] $\pm 1\sigma$	n
IAEA 305 A	Ammoniumsulfat	21,21%	40	$40 \pm 0,3$	23
Acetanilid	Acetanilid	10,36%	-1	$-1 \pm 0,3$	26
Sigma Kollagen	Rinderkollagen	$15 \pm 2\%$	7,2	$7,3 \pm 0,4$	8
C - Standards	Material	C [Gew. %]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰] (Sollwert)	$\delta^{13}\text{C}$ [‰] $\pm 1\sigma$	n
Laser Marmor	Calziumkarbonat (CaCO_3)	12%	1,25	$1,26 \pm 0,2$	19
USGS 24	Graphit	100%	-16	$-16 \pm 0,2$	19
Acetanilid	Acetanilid	71,09%	-30,2	$-30,2 \pm 0,2$	24
Sigma Kollagen	Rinderkollagen	$37 \pm 4\%$	-13,2	$13,3 \pm 0,1$	8
S - Standards	Material	S [Gew. %]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰] (Sollwert)	$\delta^{34}\text{S}$ [‰] $\pm 1\sigma$	n
IAEA S-1	Silbersulfid (Ag_2S)	12,94%	-0,3	$-0,3 \pm 0,3$	52
IAEA S-2	Silbersulfid (Ag_2S)	12,94%	21,7	$21,7 \pm 0,3$	48
IAEA S-3	Silbersulfid (Ag_2S)	12,94%	-30,7	$-30,7 \pm 0,3$	22
NBS 123	Zinksulfid (ZnS)	32,90%	17,1	$17,1 \pm 0,3$	17
NBS 127	Bariumsulfat (BaSO_4)	13,73%	20,3	$20,6 \pm 0,2$	7
BaSO_4	Bariumsulfat (BaSO_4)	13,73%	8,25	$8,22 \pm 0,3$	29
O - Standards	Material	O [Gew. %]	$\delta^{18}\text{O}_p$ [‰] (Sollwert)	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] $\pm 1\sigma^c$	n
HAP ¹⁾	Hydroxylapatit	n.B.	17,4 ^a	$17,2 \pm 0,2^d$	24
GW 1 ²⁾	Haizähne (Weißer Hai)	n.B.	22,65 ^b	$21,8 \pm 0,4^e$	11
NBS 120 c	Florida Phosphatgestein	n.B.	22,58 ^b	$21,7 \pm 0,4^f$	4
YR 1a	Ag_3PO_4 synthet. aus K_2HPO_3	n.B.	-5,2 ^b	$-3,0 \pm 0,03$	2
YR 3.1	Ag_3PO_4 synthet. aus K_2HPO_3	n.B.	34 ^b	$31,08 \pm 0,12$	2
TU 1	Ag_3PO_4 synthet. aus K_2HPO_3	n.B.	21,1 ^b	$21,48 \pm 0,09$	2
TU 2	Ag_3PO_4 synthet. aus K_2HPO_3	n.B.	5,45 ^b	$6,89 \pm 0,07$	2
Sr - Standard	Material	Sr [Gew. %]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Sollwert)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 1\sigma$	n
NBS 987	Sr-Carbonat (SrCO_3)	n.B.	0,710248	$0,710253 \pm 16$	9
Nd - Standard	Material	Nd [Gew. %]	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Sollwert)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 1\sigma$	n
AMES Metall	Nd-Metall	n.B.	0,51213	$0,512119 \pm 16$	16

¹⁾ HAP ist ein synthetischer Hydroxylapatit von Merck (Nr. 102 196), der als interner Standard für die Phosphatpräparation benutzt wurde.

²⁾ GW-1 ist ein interner Laborstandard für die Phosphatsauerstoffisotopenanalyse, hergestellt aus Haizähnen eines Individuums des Weißen Hais, die pulverisiert und homogenisiert wurden (Vennemann et al., 2001; 2002).

^a Sollwert für den HAP nach Stephan (1999).

^b $^{18}\text{O}_p$ Sollwerte nach Vennemann et al. (2002) sind mittels der Silikanlage in Tübingen gemessenen worden.

^c $^{18}\text{O}_p$ Werte wurden mittels der nach Stephan (2000) modifizierten O'Neil Methode (O'Neil et al., 1994) gemessen.

^d Mit einer neuen Charge von Quarzglas wurde ein $^{18}\text{O}_p$ Wert von $18,0 \pm 0,15$ ‰ (n = 5) gemessen.

^e Mit einer neuen Charge von Quarzglas wurde ein $^{18}\text{O}_p$ Wert von 22,8 ‰ (n = 1) gemessen.

^f $^{18}\text{O}_p$ Werte nach Vennemann et al. (2002). Mit einer neuen Charge von Quarzglas wurde ein $^{18}\text{O}_p$ Wert von 22,95 ‰ (n = 1) gemessen.

Tab. VI. 2: Nachweisgrenzen und externe Reproduzierbarkeit der ICP-OES-Messungen der Haupt- und Spurenelementzusammensetzung des IAEA animal bone Standards H 5

Element	zertifizierter ^{a)} Mittelwert * [µg/g]	Konfidenzintervall ^{a)} 95% * [µg/g]	H 5 * [µg/g]	H 5 * [µg/g]	H 5 * [µg/g]	Mittelwert * (n= 3)	relative Stabw. [%]
Ca	212000	204000 - 220000	203765	210886	211875	208842	1,48
P	102000	93000 - 110000	97063	94582	100497	97381	4,52
Na	5000	4700 - 5300	4795	4948	5100	4948	1,04
Mg	3550	3460 - 3640	3861	3633	3712	3735	5,22
Sr	96	88 - 105	98	95	92	95	1,21
Ba	79	67 - 92	81	79	78	80	0,76
Zn	89	84 - 95	89	86	85	87	2,46
Si	n.B.	n.B.	48	72	93	71	n.B.
Al	n.B.	n.B.	24	14	7	15	n.B.
Fe	79	73 - 85	69	74	64	69	12,52
Mn	n.B.	n.B.	1	0	0	0,19	n.B.
Pb #	3,1	2.6 - 3.7	2,873	3,1	2,6	2,84	8,23
Nd #	n.B.	n.B.	0,012	0,000	0,000	0,00	n.B.
U #	n.B.	n.B.	0,014	0,014	0,011	0,01	n.B.

^{a)} = Tierknochenstandard H5 zertifiziert von der IAEA, 1982.

* = Bezogen auf das unveraschte Trockengewicht des Knochens. Gemessen mittels ICP-OES bzw. ICP-MS (#) an 1:1000 verdünnten Aufschlusslösungen von 50 mg Knochenasche.

Tab. VI. 3: Nachweisgrenzen und externe Reproduzierbarkeit der ICP-MS-Messungen der Seltenen Erdelementzusammensetzung für den NIST animal bone Standards SRM 1400

Element	Nachweis- grenze im Knochen [ppm]	SRM-1400 Sollwert [ppm]	SRM 1400 Mittelwert [ppm]	Stabw. [ppm]	relative Stabw. vom Mittelwert [%]
La	0,009	0,386	0,415	0,027	7,55
Ce	0,014	0,821	0,803	0,049	2,22
Pr	0,004	0,086	0,085	0,004	0,71
Nd	0,017	0,316	0,306	0,020	3,20
Sm	0,016	0,060	0,066	0,006	10,59
Eu	0,005	n.B.	0,031	0,004	n.B.
Gd	0,014	0,064	0,065	0,006	0,80
Tb	0,003	0,010	0,009	0,001	3,06
Dy	0,014	0,048	0,053	0,005	10,02
Ho	0,002	n.B.	0,011	0,001	n.B.
Er	0,011	0,025	0,032	0,003	24,84
Tm	0,002	0,003	0,005	0,001	33,49
Yb	0,009	0,018	0,026	0,003	42,92
Lu	0,003	n.B.	0,005	0,001	n.B.

Reproduzierbarkeit der SEE-Messungen (n = 18) des NIST Tierknochenstandards SRM 1400 (Hinners et al., 1998) gemessen mittels ICP-MS an 1:1000 verdünnten Aufschlusslösungen (2% HNO₃) von 50 mg Knochenasche.

Tab. VI. 4: Messbedingungen und Nachweisgrenzen für die Haupt- und Spurenelementmessungen von Knochen mit der EMPA

Element	Kanal	Analysator-kristall	Strahlung	Standard (Standardträger)	Nachweisgrenze (1 σ)*	Messzeit peak [sec]	Messzeit background [sec]
F	1	LDE1	K α	Fluorit(Astimex)	~250 ppm	60	30
Sr	2	TAP	L α	SrTiO ₃ (Astimex)	~200 ppm	30	15
Si	2	TAP	K α	Diopsid (Astimex)	~200 ppm	16	8
P	3	PETJ	K α	Apatit (MAC)	~1500 ppm	30	15
Mn	3	PETJ	K α	Rhodonit (Astimex)	~300 ppm	30	15
Ca	4	PETH	K α	Apatit (MAC)	~350 ppm	16	8
Fe	3	LIF	K α	Hämatit (Astimex)	~300 ppm	16	8
Cl	4	PETH	K α	Tugtupit (Astimex)	~50 ppm	30	15
S	4	PETH	K α	Molybdänit (Astimex)	~80 ppm	30	15
Na	2	TAP	K α	Albit (Astimex)	~150 ppm	16	8
Mg	2	TAP	K α	Olivin (Astimex)	~90 ppm	16	8

* Nachweisgrenzen berechnet für einen typischen pleistozänen fossilen Knochen mit ähnlich hohem Kollagengehalt wie rezente Knochen

Tab. VI. 5: Externe Reproduzierbarkeit der Haupt- und Spurenelementmessung eines natürlichen Hydroxylapatitstandards für EMPA-Messungen

Oxid/ Element	Sollwert [Gew. %]	Mittelwert [Gew. %]	Stabw [Gew. %]
CaO	53,30	54,22	0,44
P₂O₅	40,95	40,42	0,81
MgO	n.B.	0,00	0,01
FeO	n.B.	0,02	0,03
Na₂O	n.B.	0,06	0,04
SrO	n.B.	0,23	0,04
MnO	n.B.	0,00	0,00
PbO	0,04	n.B.	n.B.
SO₃	n.B.	0,33	0,08
SiO₂	0,09	0,95	0,05
Y₂O₃	n.B.	0,22	0,04
Ce₂O₃	0,89	0,94	0,05
Nd₂O₃	n.B.	0,47	0,04
F	3,55	3,62	0,21
Cl	0,02	0,01	0,00
Summe	99,85	100,14	0,79

Der Apatitstandard ist ein natürlicher Apatit der Firma Micor Analysis Consultants Ltd. (MAC), dessen Elementzusammensetzung teilweise zertifiziert ist. Die Standardabweichung der Standardanalysen (n = 29, außer für die SEE Oxide: n = 6) setzen sich zusammen aus dem Fehler der Analysen und der Probeninhomogenität des Standards. Es stellte sich im Laufe der EMPA Messungen heraus, dass der Standard nicht in allen Bereichen homogen zusammengesetzt ist. Die geringe Standardabweichung trotz mehrfach neuer Einstellung der Geräteparameter über den Zeitraum eines Jahres, in dem die Analysen vorgenommen wurden, zeigt allerdings die gute Reproduzierbarkeit der Messungen.

Tab. VI. 6: Nachweisgrenzen, Standardfehler und kalibrierter Bereich für die Elementbestimmung mit der RFA

Oxid/ Element	Standardfehler	Nachweisgrenze	Kalibrierter Konzentrationsbereich
SiO₂	0,52%	1,08%	33,7 – 75,7 %
TiO₂	0,02%	0,03%	0,012 – 3,77 %
Al₂O₃	0,21%	0,38%	0,3 – 59,2 %
Fe₂O₃	0,29%	0,51%	0,075 -25,65 %
MnO	0,01%	0,01%	0,004- 0,35 %
MgO	0,21%	0,36%	0,03 – 38,5 %
CaO	0,11%	0,18%	0,040 – 20,71 %
Na₂O	0,09%	0,15%	0,013 – 10,59 %
K₂O	0,05%	0,09%	0 - 15,35 %
P₂O₅	0,02%	0,03%	0,01 – 1,39 %
Ba	40 ppm	70 ppm	7,7 – 4000 ppm
Cr	40 ppm	74 ppm	0 – 24000 ppm
Nb	2 ppm	4 ppm	0 – 270 ppm
Ni	9 ppm	17 ppm	1,5 – 2200 ppm
Rb	5 ppm	9 ppm	0 – 3600 ppm
Sr	11 ppm	19 ppm	0 – 1370 ppm
V	6 ppm	11 ppm	0 – 313 ppm
Y	2 ppm	4 ppm	0 – 184 ppm
Zn	5 ppm	9 ppm	8 – 1300 ppm
Zr	12 ppm	21 ppm	0 – 1300 ppm

Die Kalibration erfolgte mit 29 internationalen RFA-Standards

Name: Thomas Tütken
Geburtsdatum und -ort: 19.01.1972 in Göttingen

1978 - 1982 Grundschule Herberhausen
1982 - 1984 Orientierungsstufe Weende Nord
1984 - 1991 Hainberg-Gymnasium Göttingen
28/5/1991 Allgemeine Hochschulreife

6/1991 - 8/1992 Zivildienst bei der Archäologischen Denkmalpflege, Landkreis Göttingen

Studium und wissenschaftlicher Werdegang:

10/1992 - 7/1998 **Studium der Geologie/Paläontologie**
an der Georg-August Universität Göttingen

8/1994 - 6/1996 **Wissenschaftliche Hilfskraft**
Institut für Geologie und Dynamik der Lithosphäre, Universität Göttingen
2/1997 - 7/1997 Geochemisches Institut, Universität Göttingen

7/1996 - 10/1996 **Diplomkartierung**
Proterozoischer Kristallingesteine in SW Schweden

1/1997 - 6/1998 **Diplomarbeit**
Geochemische Untersuchung der klimaabhängigen Sedimentprovenienz
im Arktischen Ozean anhand der Sr- und Nd-Isotopie der Siltfraktion

10/7/1998 **Diplom Geologie/Paläontologie**

11/1998 - 1/1999 **Praktikum im geologischen Ingenieurbüro BGU, Göttingen**

seit 1/5/1999 **Doktorarbeit im Fach Geologie-Paläontologie**
am Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen

Thema der Arbeit: **„Die Bedeutung der Knochenfrühdigenese für die
Erhaltungsfähigkeit *in vivo* erworbener Element- und
Isotopenzusammensetzungen in fossilen Knochen**

Betreuung durch: Prof. Dr. Hans-Ulrich Pfretzschner
Prof. Dr. Torsten W. Vennemann

5/1999 - 4/2001 **wissenschaftlicher Angestellter im DFG-Projekt PF 219/11-1**
Institut für Geologie und Paläontologie

5/2001 - 6/2001 **geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft**
Institut für Geologie und Paläontologie

7/2001 - 4/2002 **wissenschaftlicher Angestellter im DFG-Projekt PF 219/11-2**
Institut für Geologie und Paläontologie

6/2002; 8/2002 **geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft**
Institut für Geowissenschaften, Lehrstuhl für Geochemie
2/2003 Institut für Geowissenschaften, Arbeitsbereich Paläontologie

seit 1/5/2003 **wissenschaftlicher Angestellter (Postdoc)**
am Institut de Minéralogie et Géochemie, Université de Lausanne