

Isotopenfraktionierung im Sauerstoffzyklus der Erde

K. Wagener

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich
und Lehrstuhl für Biophysik der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 245–250 [1974] ; eingegangen am 2. November 1973)

Herrn Prof. Dr. W. Groth zum 70. Geburtstag gewidmet

Isotope Fractionation occurring in the Oxygen Cycle

The present data on isotope fractionation factors involved in the oxygen cycle are reviewed. Physical models for the isotope fractionation of respiratory processes and photosynthesis on land as well are discussed. The consistency of all data is examined on the basis of a 2 box model (atmosphere and an ocean surface layer containing 90% of marine biomass). From this balance, the O_2 exchange rate between the two reservoirs results as $1/3$ of the marine production. This seems to be too low and therefore indicate that either one figure is bad or the isotope exchange between CO_2 and O_2 is more important than expected.

1. Einleitung

Die Solarmaterie, aus der sich die Planeten gebildet haben, besteht zu über 90 Atomprozent aus Wasserstoff. Die Bildung eines Planeten mit einer Atmosphäre, die freien Sauerstoff als wesentlichen Bestandteil enthält, ist daher höchst bemerkenswert. Daß hierfür die pflanzliche Photosynthese hauptverantwortlich ist, kann eigentlich keinem Zweifel mehr unterliegen, denn geochemische Stoffbilanzen ebenso wie die Bestimmung der aktuellen Umsatzraten lassen kaum einen anderen Schluß zu. Dennoch gibt es auch in jüngster Zeit gegenteilige Ansichten, wonach die photochemische Wasserspaltung die Hauptquelle atmosphärischen Sauerstoffs sei¹. Damit in Zusammenhang steht die Frage, welche Faktoren den Sauerstoffpartialdruck festlegen; ob dieser im Verlaufe der Erdgeschichte monoton anstieg, oder ob es zu Schwankungen kam.

Unabhängig von diesen offenen Fragen ist jedoch die Tatsache, daß Sauerstoff dasjenige Element ist, welches auf der Erde den größten chemischen Stoffumsatz erfährt, und zwar in den Biozyklen. Dabei kommt es zu Verschiebungen im Isotopenverhältnis $^{18}O/^{16}O$, was im stationären Zustand zu unterschiedlichen ^{18}O -Konzentrationen in den in die Zyklen eingeschlossenen Reservoirs führt².

Historisch gesehen war die Entdeckung Doles, daß Luftsauerstoff einen wesentlich höheren ^{18}O -Gehalt zeigt, als es aufgrund des Isotopenaustausches mit dem Meerwasser zu erwarten war, und der Ver-

such, diese Erscheinung mit einer Isotopenfraktionierung bei der Respiration zu erklären^{3–5}, der Beginn eines breiteren Interesses. Im folgenden wird versucht, aus den derzeit vorliegenden Ergebnissen ein Gesamtbild der Isotopenfraktionierung im Sauerstoffzyklus zu entwerfen und die vorliegenden Daten auf Konsistenz zu prüfen.

2. Reservoirs und Reaktionswege des Sauerstoffs in den Biozyklen

Die bei der Photosynthese und der Respiration entsprechend der Bruttogleichung



jeweils in stöchiometrischen Verhältnissen umgesetzten Komponenten bilden Reservoirs, wobei die Reservoirs der drei anorganischen Komponenten des Festlandzyklus im Stoffaustausch mit ihren Analoga im marinen Zyklus stehen (Abbildung 1).

Das Meerwasser ist das größte und in seiner Isotopenzusammensetzung weitgehend konstante Reservoir. Üblicherweise wird das $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnis einer Probe mit dem von Meerwasser verglichen (standard mean ocean water, SMOW); Abweichungen gegenüber SMOW werden in der δ -Schreibweise (Promille = ppt) angegeben. Der ^{18}O -Gehalt des Süßwassers ist von seiner meteorologischen Vorgeschichte und damit vom geographischen Ort abhängig und nimmt im wesentlichen vom Äquator (-2 ppt) nach den Polen zu ab (30° : -5 ppt; 60° : -15 ppt; nähere Einzelheiten siehe^{2, 7}).

Die Isotopenzusammensetzung des Luftsauerstoffs ist erwartungsgemäß konstant über die Erdober-

Sonderdruckanforderungen an Institut für Physikalische Chemie der KFA Jülich, D-5170 Jülich.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

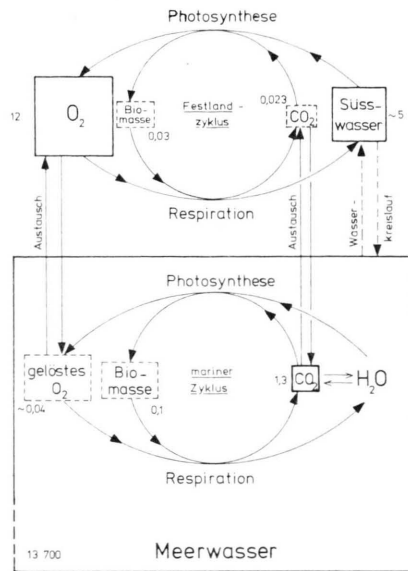


Abb. 1. Reservoir und Reaktionswege des Sauerstoffs in den Biozyklen. Die Zahlen neben den Reservoirs sind Massenangaben in 10^{14} t. Der Sauerstoff des gelösten CO_2 unterliegt einem schnellen Isotopenaustausch mit dem Wasser. Die gestrichelt umrandeten Reservoirs sind maßstäblich zu groß gezeichnet (aus ⁶).

fläche und bis in Höhen von 51 km gefunden worden⁸; diejenige des im Meer gelösten Sauerstoffs ist dagegen stark von der Tiefe abhängig^{9, 10}. Das marine O_2 kann infolge der verwickelten Transportwege des Sauerstoffs im Meer und der vertikalen Verteilung der O_2 -Quellen und -Senken nicht als ein Reservoir angesehen werden (s. Abschnitt 5). Die euphotische Zone ist Erzeuger und Verbraucher zugleich; außerdem steht sie im Gasaustausch mit der Atmosphäre. Von ihr aus erfolgt die Sauerstoffversorgung der darunter liegenden Wasserschichten durch eddy-Diffusion, während die Tiefsee auf horizontalem Wege durch die großräumigen Zirkulationsströmungen belüftet wird, die in den großen Meeresbecken (hauptsächlich) am Grunde von Süden nach Norden gerichtet sind und unterhalb der Temperatursprungschicht wieder zurückfließen (charakteristische Zirkulationsdauer: 1000 Jahre). In stratigraphisch gut ausgebildeten Situationen ist die Tiefe, bis zu der die Versorgung von der euphotischen Zone aus erfolgt, klar zu erkennen: es ist das Sauerstoffminimum, welches mit einem Maximum des ^{18}O -Gehaltes zusammenfällt. Dieser von Dole et al.⁹ sowie Vinogradov et al.¹⁰ gefundene Zusammenhang ist das Ergebnis einer Reighley-Fraktionierung infolge des Isotopieeffektes beim fort-

schreitenden Verbrauch des gelösten Sauerstoffs durch die respirativen Prozesse.

CO_2 , im Gleichgewicht mit Wasser, zeigt einen der größten bekannten Isotopieeffekte (+41 ppt). Atmosphärisches CO_2 ist mit guter Näherung im Gleichgewicht mit Meerwasser¹¹. Ob diese Tatsache für die ^{18}O -Bilanz des Luftsauerstoffs eine Bedeutung hat, ist unklar. Es ist nicht auszuschließen, daß es in den oberen Schichten der Atmosphäre zu einem photochemisch eingeleiteten Isotopenaustausch zwischen CO_2 und O_2 kommt, was eine ^{18}O -Beladung des Luftsauerstoffs bedeuten würde. Ein solcher Vorgang ist aber erst in größeren Höhen zu erwarten, und daher ist der Beitrag zur stationären Markierung des Gesamtreservoirs als klein zu vermuten.

In den Biozyklen pendelt freier Sauerstoff ausschließlich zwischen den Reservoirs O_2 und Wasser; der am Kohlenstoff gebundene Sauerstoff dagegen zwischen CO_2 , organischer Substanz und Wasser²⁰:



3. Isotopenfraktionierung bei der Respiration

Freier Sauerstoff findet sich, ausgehend vom atmosphärischen Reservoir (bzw. im marinen Zyklus: vom ozeanischen), über mehr oder weniger zahlreiche Zwischenkompartimente bis zum Inneren der Einzelzellen, wo der Verbrauch in der Atmungskette stattfindet. Der verbrauchte Sauerstoff wird in Form von Wasser aus der Zelle und dem Organismus abgeführt. Die im folgenden mit R bezeichneten Sauerstoffströme beziehen sich im Falle chemischer Verbindungen jeweils nur auf den in ihnen enthaltenen Sauerstoffanteil; das Entsprechende gilt für die Reservoirs. Bei der Respiration unterscheiden wir drei Kompartimente:

1. den atmosphärischen O_2 -Vorrat,
2. den O_2 -Gehalt der Einzelzelle,
3. die Oxidationsprodukte in der Zelle.

Austausch zwischen den Reservoirs 1 und 2 erfolgt durch eine Reihe von Transportschritten, die sich in kondensierten Phasen abspielen, wie z. B.: Membrandurchtritt aus den Alveolen in die Pulmonarkapillaren, Be- und Entladung des Hämoglobins in den Erythrozyten, Diffusion aus den arteriellen Kapillaren in die umgebenden Zellschichten, Heranführung an die Struktur-gebundenen Enzyme der Atmungskette. Je nach Art der Organismen entfallen

davon ggf. einige. Alle diese Schritte sind Diffusionskontrolliert und zeigen dementsprechend beim Stoffdurchsatz eine Massenfraktionierung vom Betrage

$$\alpha_D = D^{34}/D^{32}, \quad (2)$$

wobei D^{32} bzw. D^{34} den (mittleren) Diffusionskoeffizient von $^{16}\text{O}_2$ bzw. $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in den fraglichen Medien bedeutet.

Zwischen den Reservoiren 2 und 3 liegen die etwa 30 Reaktionsschritte der Atmungskette, wobei freier Sauerstoff nur mit dem Cytochrom a/a_3 als Reaktionspartner reagiert. Enzyme gelten als echte Katalysatoren, die sowohl die Hin- wie die Rückreaktion katalysieren. Jedoch liegen die Gleichgewichte bei der Atmungskette normalerweise stark auf der oxidierten Seite, so daß die Rückreaktion von Reservoir 3 ins Reservoir 2 vernachlässigt werden kann. Hohe ATP-Konzentrationen können allerdings den Fluß der Atmungskette umkehren¹². Bei der Reaktion des freien Sauerstoffs in der Zelle (Kompartiment 2) mit dem Cytochrom a/a_3 ist eine Isotopenfraktionierung zu erwarten, die aufgrund des Isotopenaustauschgleichgewichtes zwischen den Reaktionspartnern zustande kommt (Fraktionierungsfaktor α_{23}).

Demnach sind bei der Respiration zwei Gruppen von Reaktionsschritten hintereinander geschaltet: eine Serie von Transportschritten mit kinetischer Massenfraktionierung und eine Reihe von enzymatisch katalysierten, chemischen Reaktionen in der Zelle, bei denen es zu einem Gleichgewichts-Isotopieeffekt kommt. Eine quantitative Durchführung dieses Gedankens^{12a} zeigt, daß die Fraktionierung der Sauerstoffisotopie nach diesem Modell mit steigendem Sauerstoffdurchsatz wächst.

In der Physiologie wird der Begriff der Atmungsgröße benutzt, d. i. der O_2 -Verbrauch pro Zeiteinheit, bezogen auf die Masseneinheit der lebenden Biomasse. Aufgrund der obigen Überlegungen sollte der Betrag der Isotopenfraktionierung bei der Respiration von der Atmungsgröße abhängen. In höheren Organismen gibt es allerdings stets Organe mit unterschiedlichem Sauerstoffbedarf, so daß diese Modellüberlegungen nicht ohne weiteres auf einen Gesamtorganismus angewandt werden können. Dennoch fügen sich die aus der Literatur bekannten Daten in diese Modellerwartungen ein¹³.

Der Nutzen einer solchen Beziehung besteht darin, daß man bei der Berechnung des globalen Mittelwertes der Isotopenfraktionierung bei der Respiration

unbekannte Fraktionierungsfaktoren aufgrund der zahlreich vorliegenden Daten von Atmungsgrößen abschätzen kann. Die Hauptanteile der globalen Respiration (Mikroorganismen des Bodens, die die tote organische Substanz abbauen; sie sind zu etwa 70% an der Respiration auf dem Festland beteiligt) müssen direkt bezüglich ihrer Fraktionierung untersucht werden; erste neuere Ergebnisse in¹⁴. Insgesamt erhält man aufgrund der wenigen derzeit noch vorliegenden Messungen und ergänzenden Schätzungen nach¹³ für den globalen Mittelwert: $\alpha_{13} = \gamma_3/\gamma_1 \approx 0,983$, d. h. es wird bei der Respiration bevorzugt das leichte Molekül, $^{16}\text{O}_2$, verbraucht.

4. Die Photosynthese auf dem Festland

Der freie atmosphärische Sauerstoff entstammt (praktisch) ausschließlich der Photosynthese, und zwar überwiegend der auf dem Festland. Der jährliche Umsatz im Festlandzyklus beträgt etwa $1 \cdot 10^{11}$ t CO_2 , im marinen Zyklus rund $0,5 \cdot 10^{11}$ t¹⁵. Der im marinen Zyklus erzeugte Sauerstoff gelangt nur teilweise in die Atmosphäre (s. Abschnitt 5), und zwar im Austausch gegen atmosphärisches O_2 .

Wären andere Prozesse der Sauerstofferzeugung von vergleichbarer Ergiebigkeit, so müßte es anorganische Oxidationsprozesse von gleicher Umsatzrate geben, da andernfalls der Sauerstoffvorrat der Atmosphäre rasch ansteigen würde. Der Biozyklus auf dem Festland setzt den atmosphärischen Sauerstoff in etwa 10 000 Jahren einmal um, und zwar können sich Photosynthese- und Respirationsrate hierbei (im Mittel) nur um etwa 1/100% unterscheiden, wie aus geochemischen Stoffbilanzen hervorgeht^{15a}. In den Sedimenten finden sich etwa $(1 - 2) \cdot 10^{16}$ t an unoxidiertem organischem Kohlenstoff¹⁶, und der Überschuß an nicht respiriertem Sauerstoff wurde bei der Verwitterung von Urgestein bzw. der Oxidation juveniler Gase verbraucht¹⁷. Es sind zwar weitere Prozesse der O_2 -Freisetzung denkbar (z. B. photochemische Wasserdampfsplaltung in den oberen Schichten der Atmosphäre mit Entweichen des Wasserstoffs in den Weltraum¹⁸ oder sensibilisierte Wasserphotolyse an der Erdoberfläche¹⁹), doch können sie umsatzmäßig nur in präbiologischer Zeit von Bedeutung gewesen sein, denn der Stoffumsatz in den anorganischen Oxidationsprozessen ergibt sich zu weniger als 10^{-4} des heutigen Umsatzes im Biozyklus, wenn man sich die errechneten

Sauerstoffverluste der Atmosphäre¹⁷ gleichmäßig auf die letzten 1,5 Milliarden Jahre verteilt denkt. Für die Betrachtung der Isotopenfraktionierung braucht also nur die pflanzliche Photosynthese als Sauerstoffherzeuger berücksichtigt zu werden.

Der bei der Photosynthese freigesetzte Sauerstoff entstammt dem Wasser²⁰, und es kommt dabei zu keiner merklichen Isotopenverschiebung²¹. Das mag der Grund dafür sein, daß die erhebliche Sauerstoff-Isotopenfraktionierung, die mit der Photosynthese auf dem Festland verbunden ist, erst relativ spät bemerkt wurde²².

Die Photosynthese auf dem Festland findet überwiegend in transpirierenden Blättern statt, in denen es infolge des Dampfdruckunterschieds zwischen schwerem und leichtem Wasser zu einer Anreicherung des schwerer flüchtigen Moleküls $H_2^{18}O$ kommt. Der Grad der Anreicherung hängt dabei in erster Linie von den meteorologischen Bedingungen, in zweiter von den physiologischen Eigenschaften der Pflanze ab, wobei periodische Schwankungen im ^{18}O -Gehalt des Blattwassers um 1–2‰ im 24-Stunden-Rhythmus beobachtet werden²³.

Der Effekt kann quantitativ als reiner Transpirations- und Austauscheffekt verstanden und in Modellversuchen mit Filterpapierblättern nachgeahmt werden^{23, 24}. Wesentlich ist nun, daß Transpiration und Photosynthese in den Blättern zeitlich korreliert sind, so daß es in Zeiten hoher $H_2^{18}O$ -Konzentration in den Blättern auch zu intensiver Photosynthesetätigkeit kommt, durch die das ^{18}O -Konzentrat in den freigesetzten Sauerstoff übertragen wird. Eine Hochrechnung für den globalen Mittelwert der ^{18}O -Überhöhung im Photosynthese-Sauerstoff des Festlandes (gegenüber SMOW) läßt nach bisherigen Daten etwa +7 ppt erwarten²³. Dabei ist das globale Verteilungsmuster der Primärproduktion²⁵ sowie der lokale ^{18}O -Gehalt des Regenwassers⁷ (demgegenüber die Pflanzen ja anreichern) berücksichtigt worden. Da mehr als 60% der Primärproduktion des Festlandes in tropischen Zonen steckt, ist deren Untersuchung in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung²⁶.

5. Die stationäre Isotopenzusammensetzung der Reservoirs

Sofern neben Photosynthese und Respiration andere Prozesse am Sauerstoffumsatz vernachlässigt werden können, muß die stationäre Markierung der

Reservoirs quantitativ verstanden werden, wenn die globalen Mittelwerte der Isotopenfraktionierung bekannt sind, die mit diesen biochemischen Prozessen verbunden sind.

Hinsichtlich des marinen O_2 -Reservoirs stellen wir eine ^{18}O -Bilanz für die oberste Meeresschicht auf, deren Dicke so bemessen sein soll, daß sie 90% der marinen Biomasse enthält (BM 90-Schicht). Diese Schicht (im offenen Ozean, der 75% der marinen Primärproduktion enthält¹⁵, ist sie von der Größenordnung 100 m²⁷ und ist im wesentlichen mit der euphotischen Zone identisch) kann bezüglich des O_2 -Austausches als gut gerührtes Reservoir angesehen werden: bei fehlendem Gasaustausch mit der Atmosphäre wäre die mittlere Lebensdauer eines O_2 -Moleküls in dieser Schicht etwa 5 Jahre, wenn wir eine O_2 -Konzentration von 6 ml/l Meerwasser und eine Durchschnittsproduktion von 12,5 ml O_2 pro cm² Meeresoberfläche und Jahr¹⁵ annehmen. Da die Vermischungszeit in dieser Schicht klein gegen 5 Jahre ist, kann diese Schicht für den O_2 -Austausch mit der Atmosphäre als homogenes Reservoir angesehen werden.

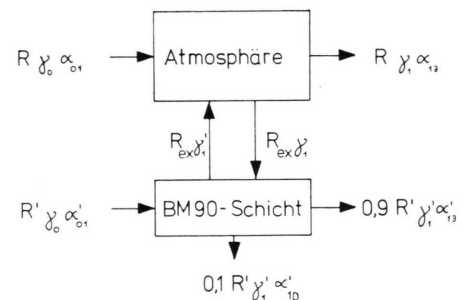


Abb. 2. Kompartimentmodell und stationäre ^{18}O -Ströme, aus deren Bilanz sich die stationäre Isotopenzusammensetzung der Reservoirs ergibt. BM 90-Schicht = Oberflächenschicht des Meeres, die 90% der Biomasse enthält; 10% der erzeugten Biomasse und des Sauerstoffs verlassen die Schicht nach unten. Gestrichene Größen (') beziehen sich auf den marinen Biozyklus.

Abbildung 2 zeigt das Kompartimentmodell für die ^{18}O -Bilanz der beiden Sauerstoffreservoirs. Im stationären Zustand muß dann gelten (Bezeichnungen s. Tabelle 1):

Atmosphäre:

$$R(\gamma_0 \alpha_{01} - \gamma_1 \alpha_{13}) + R_{ex}(\gamma_1' - \gamma_1) = 0, \quad (3)$$

BM 90-Schicht:

$$R'(\gamma_0 \alpha_{01}' - 0,9 \gamma_1' \alpha_{13}' - 0,1 \gamma_1' \alpha_{1D}') + R_{ex}(\gamma_1 - \gamma_1') = 0. \quad (4)$$

Tab. 1. Zusammenstellung der für die ^{18}O -Bilanz nach Abb. 2 benutzten Daten (IFF = Isotopen-Fraktionierungs-Faktor).

Festlandzyklus	Umsatzrate	R	$1,16 \cdot 10^{11} \text{ t O}_2/\text{Jahr}$	15
Festlandzyklus	IFF (Resp.)	α_{13}	0,983	(s. Abschnitt 3)
Festlandzyklus	IFF (Ph.S.)	α_{01}	1,007	(s. Abschnitt 4)
Luftsauerstoff	rel. ^{18}O -Gehalt (gegen SMOW)	γ_1/γ_0	1,0235	sa
mariner Zyklus	Umsatzrate	R'	$0,64 \cdot 10^{11} \text{ t O}_2/\text{Jahr}$	15
mariner Zyklus	IFF (Resp.)	α_{13}'	0,99	9, 10
mariner Zyklus	IFF (Ph.S.)	α_{01}'	1,000	21

Nach Tab. 1 ist $\alpha_{01}' = 1$. Im folgenden wird $\alpha_{1D}' = 1$ gesetzt, da eddy-Diffusion kein molekularer Prozess ist. Die Isotopenfraktionierung beim Lösungsgleichgewicht des O_2 zwischen Atmosphäre und Meer ist nicht berücksichtigt worden, da sie kleiner als 1 ppt ist²⁸. Zur Bilanz der BM 90-Schicht ist zu sagen, daß definitionsgemäß 10% der in ihr erzeugten Sauerstoffmenge nicht dort verbraucht werden, sondern in die Tiefe diffundieren.

Sofern alle Größen in (3) und (4) unabhängig voneinander bestimmt werden können, lassen sich die Gleichungen zur Konsistenzprüfung der Daten (und damit des zurgrunde gelegten Kompartiment- und Reaktionsmodells) heranziehen. Die spärlichsten bzw. uneinheitlichsten Angaben liegen zur Zeit über die mittlere Isotopenzusammensetzung des in der BM 90-Schicht gelösten Sauerstoffs vor. Die übrigen Daten sind nach dem derzeitigen Stand der Kenntnis in Tab. 1 zusammengestellt.

Formell lassen sich die beiden fehlenden Größen (γ_1' und R_{ex}) anhand der Gln. (3) und (4) unter Benutzung der Daten der Tab. 1 berechnen. Man erhält auf diesem Wege: $\gamma_1'/\gamma_0 = 1,014$ und $R_{\text{ex}}/R' = 0,36$. Die letztere Zahl kann nicht ohne weiteres mit Gasaustauschraten verglichen werden, wie sie etwa mittels Rn-222 bestimmt werden. Sie würde bedeuten (im Rahmen der Gültigkeit der benutzten Daten), daß die Chance für ein O_2 -Molekül (gemittelt über die gesamte BM 90-Schicht), in die Atmosphäre zu gelangen, $0,36 : 1,36 = 25\%$ ist. Diese Zahl erscheint sehr niedrig, wenn man berücksichtigt, daß (ohne Austausch) die mittlere Lebensdauer eines O_2 -Moleküls in dieser Schicht 5 Jahre

sein sollte. Das Ergebnis läßt vermuten, daß die benutzten Zahlenwerte noch zu unsicher sind; vielleicht aber auch, daß die Bedeutung des Isotopenaustausches zwischen CO_2 und O_2 doch größer als vermutet ist. Auch der Wert von γ_1'/γ_0 ist niedriger als der in ⁹ gemessene. Das könnte ein weiterer Hinweis dafür sein, daß die vorliegenden Daten unsicher sind. Weiterhin kann aber auch folgender Sachverhalt mitverantwortlich sein: die in der Modellrechnung benutzten Daten für die marine Produktivität sind globale Mittelwerte, die sich aus sehr fruchtbaren Schelfzonen und sehr unfruchtbaren Hochseegebieten zusammensetzen. Die in ⁹ benutzte Meßstation liegt offenbar bereits außerhalb der fruchtbaren Zone, so daß die Produktivität dort geringer sein könnte als der globale Mittelwert. Falls das zutrifft, ist der Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs an dieser Stelle größer als in der Mittelwertrechnung. Das würde aber bedeuten, daß dort der ^{18}O -Gehalt im marinen Sauerstoff dichter an den atmosphärischen Wert herankommt.

Da auch andere Konsequenzen mit dem Dole-Effekt zusammenhängen (z. B. die zu erwartende Abhängigkeit vom Entwicklungsstand und der Ausbreitung der Biosphäre⁶), wäre es sehr wünschenswert, besser gesicherte und umfassendere Daten der Isotopenfraktionierung im Sauerstoffzyklus zu erhalten.

Herr Kollege H. E. Suess, La Jolla, hat mich vor Jahren mit dem Problem des Dole-Effektes bekanntgemacht. Auch eine Reihe der hier behandelten Fragen ist durch Diskussionen mit ihm sehr gefördert worden. Die erzielten experimentellen Fortschritte sind meinen Mitarbeitern in Jülich zu verdanken.

¹ (An.), Chem. & Eng. News **50**, 21 [1972].

² G. D. Garlick, in: K. H. Wedepohl (Hsg.): Handbook of Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin 1969, Bd. II-1, 8-B.

³ M. Dole, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2731 [1935].

⁴ E. I. Rabinowitch, Interscience (N. Y.) **1**, 10 [1945].

⁵ A. Lane u. M. Dole, Science **123**, 574 [1956].

⁶ K. Wagener, Rheinisch-Westf. Akad. Wiss., Vorträge N 233, Westd. Verlag, Opladen 1973.

⁷ IAEA (Wien), Technical Reports Series, Wien **96** [1969], No. 1.

⁸ M. Dole, G. A. Lane, D. P. Rudd u. D. A. Zaukelies, Geochim. Cosmochim. Acta **6**, 65 [1954].

⁹ N. M. Rakestraw, D. P. Rudd u. M. Dole, J. Amer. Soc. **73**, 2976 [1951].

¹⁰ A. P. Vinogradov, V. M. Kuturyn u. I. K. Zadorozhnyi, Geokhimiya **3**, 195 [1959].

- ¹¹ H. Craig u. C. D. Keeling, *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 549 [1963].
- ¹² siehe Lehrbücher der Biochemie.
- ^{12a} K. Wagener (Veröffentlichung in Vorbereitung).
- ¹³ H. Förstel, H. D. Freyer u. K. Wagener, CACR-Symp., Heidelberg 1969.
- ¹⁴ G. Schleser, Dissertation, Aachen 1974.
- ¹⁵ H. Lieth u. R. W. Whittaker, (eds.): *The primary Productivity of the Biosphere*. Springer-Verlag, Berlin (im Druck).
- ^{15a} D. H. Welte, *Naturwiss.* **57**, 17 [1970].
- ¹⁶ W. W. Rubey, *Bull. Geol. Soc. Amer.* **62**, 1111 [1951]. — Siehe auch: F. E. Wickman, *Geochim. Cosmochim. Acta* **9**, 136 [1956].
- ¹⁷ H. D. Holland, *Geol. Soc. Amer. Buddington* **1962**, 447. — Siehe auch ^{15a}.
- ¹⁸ H. C. Urey, in: S. Flügge (Hrsg.) *Handbuch d. Physik* **52**, 363 [1959], Springer-Verlag, Berlin.
- ¹⁹ G. O. Schenck, persönl. Mitteilung.
- ²⁰ Literaturhinweise s. in ²².
- ²¹ A. P. Vinogradov u. R. V. Teis, *Dokl. Acad. Sci. URSS* **56**, 59 [1947]. — Siehe auch: V. W. Kutyurin, *Israel Sci. Transl. Problems of Geochemistry* **1969**, 661.
- ²² G. Dongmann, H. Förstel u. K. Wagener, *Nature New Biology* **240**, 127 [1972].
- ²³ G. Dongmann, Dissertation, Aachen 1973. — Weitere Mitteilungen in Vorbereitung.
- ²⁴ G. Dongmann u. K. Wagener, in Vorbereitung.
- ²⁵ E. Box, l. c. ¹⁵.
- ²⁶ G. Dongmann, H. Förstel, K. Wagener u. G. Zundel, *An. Acad. Brasileira Sci.*, im Druck.
- ²⁷ E. Steemann Nielsen, in: M. N. Hill (ed.): *The Sea*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York 1963, S. 129 ff.
- ²⁸ P. Croopnick u. H. Craig, *Science* **175**, 54 [1972].