## 3.2 Geochemische Untersuchungen

# 3.2.1 Corg<sup>-</sup>, Ccarb<sup>-</sup>, S-Gehalte

## 3.2.1.1 Organischer Kohlenstoff – Corg

Die Gehalte an organischem Kohlenstoff in **Einheit A** aus allen Kernen sind in Abb.7 dargestellt. Die Messungen ergaben sehr ausgeglichene Werte innerhalb dieser Einheit.

Alle Proben zeigten  $C_{org}$ -Gehalte zwischen 0,63 und 1,3 Gew.%. Für hemipelagische Sedimente an Schelfrandbereichen und kontinentalen Hängen – also Ablagerungsbereichen, die mit den Kernen aufgrund der Entfernung zur Küste und der Wassertiefe in etwa übereinstimmen - sind  $C_{org}$ -Gehalte von 0,3 – 1,0 Gew. % zu erwarten (Rullkötter, 2000).

Tiefseesedimente haben bspw. nur einen durchschnittlichen  $C_{org}$ -Gehalt von 0,1 % (Schulz & Zabel, 2000).

**Einheit B** enthält dagegen mehr als doppelt so viel organischen Kohlenstoff. Die Werte liegen hier zwischen 1,1 und 2,8 Gew.%  $C_{org}$  (Abb.7). Nach der Defintion von Kidd et al. (1978) kann diese Schicht in allen Kernen als sapropelartig bezeichnet werden. Es ist zu beobachten, dass die Kerne mit den niedrigsten Sedimentationsraten (Kern KLG 20 und KL 40), die höchsten  $C_{org}$ -Gehalte aufweisen, während die Kerne mit den höheren Sedimentationsraten (SL 160, KL 29) weniger  $C_{org}$  enthalten. Dies ist wahrscheinlich auf einen Verdünnungseffekt durch erhöhten klastischen Eintrag zurückzuführen. Ein Berechnung zur Darstellung der Variation des Corg-Flußes in das Sediment ist unter der Berücksichtigung der Sedimentationsraten findet sich im Kapitel 3.6.. Vergleichbare  $C_{org}$ -Konzentrationen für diese sapropelartige Schicht wurden von Cagatay et al. (2000) oder Aksu et al. (2002) aus dem Marmarameer beschrieben.

**Einheit** C konnte nur in den Kernen KLG 20, KL 40 und SL 160 beprobt werden, da sie im Kern KL 29 bedingt durch die hohen Sedimentationsraten, nicht mehr durchteuft wurden.

Die  $C_{org}$ -Werte aus dieser Einheit sind mit 0.46 bis 0.65 Gew. % deutlich niedriger als in den hangenden Schichten (Abb.7). Die Messungen ergaben eine sehr homogene Verteilung.

Die Proben aus **Einheit D** zeigten die niedrigsten Werte in den Kernen KLG 20, KL 40 und SL 160. Die Werte schwanken zwischen 0.28 und 0.56 Gew. %  $C_{org}$ . Möglicherweise sind diagenetische Prozesse dafür verantwortlich, dass der organische Kohlenstoff innerhalb der Einheiten C und D im Vergleich zu den  $C_{org}$ -Gehalten der Einheiten A und B verarmt ist.

### 3.2.1.2 Karbonatischer Kohlenstoff - Ccarb

Die Messungen ergaben  $C_{carb}$ -Gehalte von 8,8 bis 14.7 Gew.% für **Einheit A** (Abb.7). Lediglich eine Probe aus dem Kern SL 160 zeigte einen leicht höheren Wert von 17,8 Gew.%  $C_{carb}$ . Es ist möglich, dass größere kalzitische Schalenbruchstücke diesen Wert verfälscht haben. Der Durchschnittsgehalt aller Proben liegt bei 12.2 Gew.% karbonatischen Kohlenstoffs.

**Einheit B** zeigt ähnliche Karbonatgehalte wie Einheit A. Werte von 7.25 bis 14.1 Gew.%  $C_{carb}$  konnten ermittelt werden (Abb.7). Der Durchschnittswert ist mit 11.4 Gew.% nur geringfügig niedriger als in der Schicht darüber. Die niedrigsten Messergebnisse stammen aus den Kernen KLG 20 und KL 40. Hohe Gehalte an  $C_{org}$  und damit verbundene erhöhte Konzentrationen von Huminsäuren innerhalb dieser Lage können karbonatische Partikel anlösen und damit den ursprünglichen  $C_{carb}$ -Gehalt leicht erniedrigen.

#### Corg %



Abb.7: Konzentrationsverteilungen von  $C_{carb}$  und  $C_{org}$  aus den bearbeiteten Kernen KLG 20, KL 40, SL 160 und KL 29. AL zeigt die Lage des Aschenhorizonts (22ka BP).

**Einheit** C, die nur in den Kernen KLG 20, KL 40 und SL 160 durchteuft werden konnte ist sehr karbonatreich. Die Spitzenwerte in den Konzentrationen liegen bei bis zu 37,8 Gew.%  $C_{carb}$ , was sehr gut mit mediterranen normal marinen Sedimenten übereinstimmen würde (Chester, 2002). Die Durchschnittsgehalte liegen mit 24,7 Gew.%  $C_{carb}$ , auch deutlich über den Durchschnittswerten aus den hangenden Lagen. Nicht etwa ein erhöhter Anteil an karbonatschaligen Organismen ist für diese Anomalie von  $C_{carb}$  verantwortlich, sondern feinverteilter, authigen präzipitierter Kalzit (s. Kap. 3.9.8).

In **Einheit D** nehmen die  $C_{carb}$  Gehalte wieder deutlich ab. Mit Werten von 6,2 bis 15,9 Gew.%  $C_{carb}$  (ø 10,7 Gew.%) sind sie vergleichbar mit den Karbonat-Gehalten aus den Einheiten A und B (Abb.7).

#### 3.2.1.3 S-Konzentrationen

Die Schwefelkonzentration wurde ebenfalls durch Messungen am LECO CS-225 ermittelt. Der Schwefel kommt vorwiegend in vier Valenzen vor: elementarer S (0), im reduzierenden Milieu als Sulfit (-I) und Sulfid (-II) und im oxidierenden Milieu als Sulfat (+VI). Die Sulfide können dabei als Salze des H<sub>2</sub>S aufgefasst werden. Die H<sub>2</sub>S Produktion erfolgt dabei in geringen Sedimenttiefen durch sulfatreduzierende Bakterien oder während des Prozesses der anoxischen CH<sub>4</sub>-Oxidation (Halbach et al., 2004). Im Falle der Bakterien handelt es sich um heterotrophe Organismen, die das SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aus dem Porenwasser als Elektronenakzeptoren bei der Oxidation von organischem Material verwenden (Jannasch et al., 1974). Bei der anoxischen CH<sub>4</sub>-Oxidationen handelt es sich hauptsächlich um diagenetische Prozess, wenn Methan, was durch organischen Zerfall im Sediment freigesetzt wird, beim Aufstieg in der Sedimentsäule auf Sulfat im Porenwasser trifft (Niewöhner et al., 1998; Zabel & Schulz, 2001). Stanley & Blanpied (1980) beschrieben zwar Funde von einzelnen Gipskristallen in tieferen Sedimentbereichen, wie sie auch an bereits länger geöffneten Kernen durch eigene Beobachtungen festgestellt wurden, doch dürften diese Funde auf nachträgliche Oxidationsprozesse durch die Zufuhr von Luftsauerstoff zurückzuführen sein. Es handelt sich bei den hier präsentierten Daten um den Gehalt an Gesamtschwefel-S<sub>ges</sub> (Abb.8).

Die Proben aus den Ablagerungen in **Einheit A** schwanken zwischen 0,28 und 1,14 Gew. % S. Durchschnittskonzentrationen von 0,3 bis 0,4 Gew. % S wurden in den Kernen KLG 20, KL 40 und SL 160 ermittelt. In Kern KL 29, der aus dem tiefen zentralen Marmarabecken stammt, wurden vergleichsweise hohe Gehalte von durchschnittliche 0,6 Gew. % S bestimmt. Alle Konzentrationsprofile der Kerne zeigen einen ähnlichen Trend. Die niedrigsten S-Gehalte stammen alle aus den obersten Bereichen der Einheit A. Parallel zur Tiefe innerhalb der Sedimentkerne steigen die S-Gehalte deutlich an und erreichen ihre Maximal-Konzentrationen kurz vor dem Übergang zu Einheit B.

Wie bereits durch die  $C_{org}$ -Konzentrationen bestätigt wurde, handelt es sich bei der **Einheit B** um einen sapropelartigen Horizont. Parallel zu den erhöhten  $C_{org}$ -Gehalten ist Schwefel deutlich angereichert. Der Durchschnittsgehalt liegt bei etwa 1,5 Gew. % S in allen Kernen. Maximalwerte von 2,25 Gew. % S wurden in SL 160 gemessen.



*Abb.8: Konzentrationsverteilungen von S in den bearbeiteten Kernen KLG 20, KL 40, SL 160 und KL 29. AL zeigt die Lage des Aschenhorizonts (22ka BP).* 

Die S-Gehalte aus **Einheit C** zeigen etwas niedrigere Konzentrationen von durchschnittlich 1,2 Gew.% S. Die Werte sind im Allgemeinen sehr homogen verteilt, lediglich KLG 20 zeigt etwas niedrigere Gehalte von etwa 1 Gew.% S.

**Einheit D** dagegen zeigt deutliche Konzentrationsunterschiede. Die normalen Silt-/Ton-Sedimente zeigen einen S-Gehalt von 0.3-0.8 Gew.% S, während gröbere Lagen in KL 40 Maximalkonzentrationen von bis zu 5 Gew.% S erreichen. Auch die Aschenlage aus den Kernen KLG 20 und KL 40 ist stark mit Schwefel angereichert. Die Konzentrationen liegen bei 3,06 bzw. 2.29 Gew. % S. Die hohen Schwankungen zwischen den einzelnen Proben sind wahrscheinlich auf diagenetische Prozesse zurückzuführen, die in Kap. 3.9.6 genauer erläutert werden.

# 3.2.2 Geochemische Untersuchungen der Haupt- und Spurenelemente

RFA/ICP-AES/AAS-Messungen lieferten die pauschalen Gehalte der Haupt- und Nebenelemente (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Zn, Ba, Mo, V, As, Sb, Co, Cu, Cd, Zr, Ni, Cr) und damit eine umfangreiche Basis für alle weiteren geochemischen Untersuchungen.

Die Verteilungen der Haupt- und Nebenelemente sind überwiegend in Form von Element/Al-Verhältnissen dargestellt. Diese Normierung dient dazu, die Variationen gegenüber dem Einfluss des terrigenen Eintrags zu verdeutlichen. Ein wichtiges Ziel der geochemischen Bearbeitung ist die Trennung von terrigenen und biogenen (meist "marinen") Einflüssen. Vor der Gesamtpräsentation der Ergebnisse dieser Arbeit ist anzumerken, dass kleine Unterschiede in der Anzahl der zu analysierenden Elemente und teilweise in den relativen Verhältnissen zu Al (vor allem in KLG 20) auftreten, da unterschiedliche Meßmethoden angewendet wurden. Die Messungen an den Proben aus KLG 20 und SL 160 erfolgten mit der RFA, in den Kernen KL 40 und KL 29 wurden sie mit der ICP-AES bestimmt. Da Kern KLG 20 und SL 160 mit der RFA untersucht wurden, sind die Konzentrationen aller Hauptelemente (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na) ermittelt worden. Die Daten von Kern KLG 20, die im Rahmen einer Diplomarbeit ermittelt wurden (Inthorn, 2000a), stammen aus Pulver-Presstabletten. Dieses Verfahren liefert keine absoluten Werte für die Gehalte der Hauptelemente, da vor allem Matrixeffekte die Al- und Si-Werte beeinflussen. Im Vergleich dazu wurden die Hauptelementkonzentrationen aus Kern SL 160 anhand von Schmelztabletten bestimmt, die sehr exakte Ergebnisse ermöglichen, da keine Matrix-Effekte die Messung beeinflussen. Vor allem die Si-Gehalte sind in den Press- bzw. Schmelztabletten sehr unterschiedlich. In Kern KLG 20 ergaben sich daher nur relativ geringe Si-Werte zwischen 13-19%, während sie in Kern SL 160 konstant bei etwa 22 % liegen. Auch die Al-Werte aus Kern KLG 20 zeigen um etwa 1,5 % geringere Konzentrationen.

Die Folge davon sind etwas niedrigere Element-Al-Verhältnisse in KLG 20. Die Ergebnisse aus den Proben aus Kern KLG 20 sind jedoch aussagekräftig genug, um die Veränderungen der relativen Verhältnisse zu Al, bestimmten Prozessen zuzuordnen.

Die Messungen an Kern KL 40 und KL 29 wurden hauptsächlich an der ICP-AES und AAS durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Konzentrationen aus Kern SL 160 überein. Die Reproduzierbarkeit der ICP/AAS-Daten wurde mit Doppelmessungen an einzelnen Proben mit der RFA (Pulvertabletten) überprüft. Der Fehler zwischen den einzelnen Methoden liegt bei den Hauptelementen bei durchschnittlich 5 %. Nur bei wenigen Proben besteht eine Differenz der ermittelten Gehalte von 8 %. Bei den Spurenelementen ist die Reproduzierbarkeit im allgemeinen genauer und liegt zwischen 2 und max. 6 %.

#### 3.2.2.1 Konzentrationen der Hauptelemente Al, Si, Ti, Ca, Mg, Fe und Rb

Die Hauptelemente der Feststoffe werden im Wesentlichen von den relativen Anteilen der sedimentbildenden Minerale bestimmt. Al und Ti werden hauptsächlich durch die Tonminerale bzw. Schwerminerale kontrolliert. Murray et al. (1993) geben jedoch auch an, dass sich anhand des Al/Ti-Quotienten neben dem terrigenen Eintrag auch biogene Einflüsse nachweisen lassen. Hohe Werte von bis zu 70 sind charakteristisch für biogenen Eintrag. Die Quotienten aus den uns vorliegenden Daten zeigen allerdings Werte von 16 bis 25 (Abb. 9). Diese sind daher sehr gut mit internationalen Literaturstandardwerten für "post archean shale" (PAAS) und "pelagic clay" (PC) vergleichbar, die zwischen 15 und 17 angegeben werden. Daraus folgt, dass Al nicht oder nur sehr untergeordnet aus einer biogenen Quelle stammt. Ca-Konzentrationen werden dagegen größtenteils durch biogene Kalkskelette und authigene Präzipitationen kontrolliert. Mg wird ähnlich wie Al und Ti hauptsächlich über den terrigenen Eintrag kontrolliert, im Ausnahmefall aber auch durch die Bildung von Dolomit, vor allem in der karbonatreichen Lage.



Abb. 9: Al/Ti Verhältnisse in allen bearbeiteten Kernen. Man beachte, dass vor allem in Kern SL 160 innerhalb der Einheit B das Verhältnis am niedrigsten ist. Dies unterstreicht den nichtbiogenen Ursprungs der Al-Werte

Die Al-Konzentrationen schwanken zwischen 5,5 und 9 %. Die Durchschnittswerte liegen bei 7,5 %. Der Si-Gehalt in Kern SL 160 mit ~ 22%, spiegelt die konkreten Werte für Sedimentmaterial aus dem Marmarameer wieder, das Si/Al Verhältnis schwankt leicht zwischen 2,6:1 und 3,0:1 (Abb.10). Variierende Gehalte an terrigenem Material, bedingt durch unterschiedlich intensive kontinentale Verwitterung und ausgelöst durch veränderte klimatische Faktoren, dürften für den Anstieg dieses Verhältnisses in SL 160 zwischen 250cm und 350cm Kerntiefe verantwortlich sein (Kap. 3.9.3.4; Abb.10). Auch in Kern KLG 20 ist ein ähnliches Phänomen in einer Sedimenttiefe zwischen 120cm und 280cm zu erkennen.

Die Titan-Konzentrationen liegen im Durchschnitt bei 0,34 Gew. %. Das Ti/Al Verhältnis nimmt kontinuierlich von 0,48 in Einheit A auf etwa 0,55 in Einheit B zu. Darunter fällt dieser Wert allerdings wieder auf teilweise unter 0,45 ab (Abb.10).

Das Ca/Al-Verhältnis ist in allen Kernen mit Ausnahme einer karbonatreichen Lage in KLG 20, KL 40 und SL 160, relativ konstant und liegt bei 0,7. In den Sedimenten der Einheiten B und A steigt das Verhältnis auf 0,8 leicht an. In der karbonatreichen Lage werden allerdings Maximal-Werte von bis zu 4,5 erreicht (Abb.10), was einer Konzentration von bis zu 16,7 Gew. % Ca entspricht. Die Durchschnittskonzentrationen liegen bei 5,2 Gew. %.

Die Mg-Konzentrationen liegen im Mittel bei 2 Gew. %. Das Mg/Al-Verhältnis ist in den Einheiten A und B in allen Kernen sehr konstant bei 0,33. Erst in den Einheiten C und D entsteht ein komplexerer Kurvenverlauf (Abb.10). Der Maximal-Wert für das Mg/Al-Verhältnis wird in Einheit C mit 0,54 erreicht. Dies ist bedingt durch eine relative Verarmung von Al bei gleichbleibenden Mg-Werten. In den oberen Bereichen von Einheit D ist dieses Verhältnis immer noch relativ hoch, bis es sich schließlich in tieferen Sedimentbereichen von Einheit D bei 0,27 einpendelt. Vor allem in den Kernen KL 40 und

SL 160 wird deutlich, dass die Werte unterhalb Einheit C deutlich langsamer zurückgehen als in Kern KLG 20 (Abb.10).

Die K-Gehalte wurden nur im Rahmen der RFA-Messungen an den Kernen KLG 20 und SL 160 bestimmt. Die Werte liegen im Kern KLG 20 zwischen 1,5 und 2,5 Gew. %. Die höchsten Werte finden sich dabei vor allem unterhalb der sapropelartigen Lage Einheit B. Erst innerhalb der Einheit B sinken diese wieder ab auf Werte um 1,6 Gew. %. Kern SL 160 ergab bei den K-Konzentrationen leicht niedrigere Werte. Diese liegen in diem Kern zwischen 0,8 und 1,43 Gew. % K. Die K/Al Werte bewegen sich in Kern KLG 20 zwischen 0,26 und 0,32 und in Kern SL 160 zwischen 0,13 und 0,16 (Abb.11). Die höchsten Verhältnisse liegen in beiden Kernen am Top der Einheit D. Die Diskrepanzen in den K-Gehalten zwischen SL 160 und KLG 20 sind auf die unterschiedliche Tablettenart (Schmelz- bzw. Pulvertabletten) zurückzuführen.

Die Rb-Konzentrationen liegen im Kern KLG 20 zwischen 77 und 107 ppm. Rb gilt zwar nicht als Hauptelement, wird aber hier ebenfalls aufgeführt, da dieses Element genauso wie die meisten anderen Hauptelemente, außer Mg und Ca, hauptsächlich an Tonminerale gebunden ist. In SL 160 erreichen die Konzentrationen von Rubidium 70 bis 134 ppm. Die Aschenlage in Kern KLG 20 zeigt die niedrigsten Werte. Das Rb/Al Verhältnis schwankt in diesem Kern zwischen 13 und 18, mit einem Minimum in der Aschenlage von 11. In SL 160 ist das Rb/Al-Verhältnis etwas niedriger und zeigt Werte zwischen 12 und 15 (Abb.11). Aber ähnlich zum Konzentrationsverlauf von K liegen auch hier die höchsten Werte in Einheit D.







Abb. 11: Rb/Al und K/Al in den Kernen KLG 20 und SL 160.

Eine Besonderheit bezüglich des Gehalts an Hauptelementen stellen die Proben aus der Aschenlage in Kern KLG 20 und KL 40 dar. Si ist in dieser Lage um das doppelte angereichert (bis ~30 Gew. %), während dagegen Elemente wie Ca, Mg und Ti verarmt sind. Diese Ergebnisse stimmen mit genaueren geochemischen Untersuchungen an dieser ryolithischen Aschenlage Y2 (Santorini-Tephra) aus Wulf et al. (2002) überein. Die ICP-Analysen an den Proben der Aschenlage in KL 40, die ebenfalls dem Santorini-Y2 Tephra zugeordnet werden kann, zeigen ebenfalls sehr geringe Ca- bzw. Mg-Werte, während sich Ti neutral verhält (Abb.10). Die Si-Gehalte konnten an den Proben aus Kern KL 40 mit der ICP nicht bestimmt werden.

Die Fe/Al-Verhältnisse zeigen einen etwas komplizierteren Kurvenverlauf (Abb.10). An den Kern-Profilen sind leicht unterschiedliche Fe-Konzentrationen festzustellen. Fe/Al ist bspw. in Einheit A in Kern KL 40 am niedrigsten mit durchschnittlich 0,54. In den Kernen KL 29 und SL 160 liegt dieses Verhältnis dagegen etwas höher bei 0,58, während es im Kern KLG 20 bei über 0,65 liegt.

In der sapropelartigen Lage Einheit B, steigt die Fe-Konzentration und damit das Fe/Al-Verhältnis in allen Kernen auf Werte um 0,7 an (Abb.10). Erst in der darunter folgenden Einheit C fällt dieser Wert im allgemeinen wieder auf Werte unter 0,55 ab. In Einheit D schließlich werden die Konzentrationsprofile sehr unruhig. In Proben aus Kern KL 40 und SL 160 schwankt das Fe/Al Verhältnis zwischen 1,1 und 0,43 bzw. 0,50 und 0,87. Wie in Kapitel 3.7.6 später erläutert, ist Fe sehr stark in diagenetische Prozesse verwickelt. Es wird daher in Umlagerungsprozesse und Sulfidbildungsprozesse involviert und in bestimmten Sedimentschichten wie bspw. der Aschenlage in Kern KL 40 deutlich mit Fe angereichert. Hier werden Spitzenwerte von bis zu 7 Gew. % Fe erreicht, was damit fast doppelt so hoch ist wie die durchschnittliche Konzentration von 4,2 Gew. %. Genauere Eräuterungen zu den Prozessen der Sulfidbildung finden sich in Kapitel 3.9.6.

### 3.2.2.2 Konzentrationen der Neben- und Spurenelemente

Die Konzentrationen der Neben- und Spurenelemente (Sr, Mn, Ba, As, Sb, Cu, Cd, Co, Mo, V, Ni, Cr, Zn, Zr) werden nicht nur von den Veränderungen in den relativen Anteilen der sediment-bildenden Minerale bestimmt, sondern auch durch paläoozeanographische, klimatologische und diagenetische Prozesse beeinflusst. Es sind dadurch unterschiedliche Muster in den einzelnen Konzentrationsverläufen zu erkennen. Im späteren Verlauf dieser Arbeit werden statistische Auswertemethoden (Korrelationen, Faktorenanalyse) einzelne Zusammenhänge verdeutlichen (s. Kap. 3.7).

Das Sr/Al-Verhältnis zeigt Werte um 0,4 in Einheit A, die dann in Einheit B etwas absinken (Abb.12). Einheit C ist jedoch von einem markanten Sr-Peak gekennzeichnet. Eine Konzentration von bis zu 400 ppm Sr wird hier erreicht, die mehr als das dreifache über dem gemittelten Sr-Werten innerhalb der Kerne liegt. Unterhalb dieser Schicht nimmt Sr wieder deutlich ab und das Sr/Al Verhältnis pendelt sich bei etwa 0,3 ein (Abb.12). Außer zu Ca und  $C_{carb}$  zeigt Sr eine gute Korrelation mit Mg. Bemerkenswert ist auch eine relativ gute Korrelation mit Mn nur innerhalb des Sapropels.



Abb.12: Sr/Al Werte in den bearbeiteten Kernen. Um die deutliche Korrelation mit  $C_{carb}$ hervorzuheben, wurden diese Daten ebenfalls eingetragen. Die Aschenlage(AL) ist durch eine gestrichelte Linie in Einheit D dargestellt.

Betrachtet man den durchschnittlichen Mn-Gehalt, so steigt dieser mit zunehmender Wassertiefe deutlich an (Abb.13). Die Mn-Konzentrationen liegen in den flacheren Kernen KLG 20 und KL 40 bei 834 ppm bzw. 858 ppm. Aber bereits in einer Wassertiefe von 890 m (SL 160) steigt der Durchschnittswert von Mn auf 1042 ppm und in KL 29 (1220m) auf über 1700ppm. Diese Mn-Konzentrationen in den tieferen Wasserbereichen sind fast doppelt so hoch wie die eines durchschnittlichen Krustengesteins ( $\emptyset$ -Konz.: 850 ppm; (Wedepohl, 1978).

In den Kurvenverläufen fällt auf, dass Mn oberhalb und unterhalb der sapropelartigen Lage und am Top der einzelnen Kerne angereichert ist. Ähnliche Verteilungsmuster für Mn sind z.B. in Sedimentkernen aus dem östlichen Mittelmeer bekannt (Hübner, 2002).Welche Prozesse für dieses Mn-Verteilungsmuster verantwortlich sind, wird in Kap.3.9.4. ausführlicher erläutert.

Aus den Messungen ergab sich in allen Kernen eine gemittelte Ba-Konzentration von 350 ppm. Das Ba/Al Verhältnis zeigt in allen Kernen einen ähnlichen Kurvenverlauf (Abb.13). In Einheit A sind die Werte auf einem relativ niedrigen Niveau. Erst am Übergang zu Einheit B, also noch vor der sapropelartigen Lage, steigen diese deutlich an. Die Maximalwerte liegen bei 514 ppm. Der zentrale Bereich der sapropelartigen Lage ist wiederum durch niedrige Verhältnisse gekennzeichnet. Am Übergang zu Einheit C steigen die Ba-Gehalte wieder an, bevor sie in den tieferen Sedimentbereichen wieder zurückgehen (Abb.13). Lediglich einige Proben in Kern KLG 20 (500cm) und KL 40 (280cm) zeigen etwas außergewöhnliche Anomalien, was aber sehr wahrscheinlich auf Messfehler zurückzuführen ist. Genauere Erläuterungen zu dieser Problematik sind in Kapitel 3.9.5. dargestellt.

Mo und V zeigen in ihren Konzentrationsverläufen ein sehr ähnliches Verhalten. In allen Kernen sind diese Elemente genau innerhalb der sapropelartigen Lage angereichert (Abb.14). Die höchsten Mo-Konzentrationen wurden innerhalb des Sapropels (Einheit B) mit bis zu 89 ppm gemessen. Außerhalb des Sapropels liegen die Werte deutlich niedriger (Ø 7ppm) und teilweise wie in Kern KLG 20 unter der Nachweisgrenze (5 ppm, RFA-Pulver).



*Abb.13: Mn/Al und Ba/Al Werte. Die Aschenlage(AL) ist durch eine gestrichelte Linie in Einheit D dargestellt.* 



Abb.14:Mo- und V- Konzentrationsprofile der bearbeiteten Kerne. An Kern SL 160 konnte kein Mo bestimmt werden, da dieses Element nicht routinemäßig an der RFA in Potsdam an Schmelztabletten gemessen wird.

Vergleichbare Tendenzen sind auch im Mo/Al Verhältnis zu erkennen. Dieses ist in den Einheiten A, C und D durchschnittlich  $\sim 1$ . In der sapropelartigen Lage steigt es jedoch extrem an und erreicht Spitzenwerte von bis zu 15 in Kern KLG 20 (Abb.14).

Die höchsten V-Konzentrationen finden sich, ähnlich wie Mo, in der sapropelartigen Lage. Die höchsten Werte liegen bei über 200 ppm, während sich der Durchschnitt bei 110 ppm einpendelt. Das V/Al-Verhältnis ist in den Einheiten außerhalb der sapropelartigen Lage bei 12 bis 15, innerhalb signifikant höher bei etwa 17 bis 25.

Auch Sb, Cu, Co, Cd und As sind in der sapropelartigen Lage angereichert und korrelieren sehr gut mit dem  $C_{org}$ -Gehalt (Abb.15). Lediglich As zeigt weiter Anomalien in tieferen Schichten vor allem in den Kernen KL 40 und SL 160 (Abb.15). In gröberen Lagen ergaben die Messungen maximale Konzentrationen von bis zu 314 ppm. All diese Elemente dienen in der Geochemie als gute Parameter zur Interpretation paläoozeanographischer Prozesse (Middelburg et al., 1988; Calvert, 1990; Sadiq, 1990; Sadiq, 1992; Calvert & Pedersen, 1993). Es liegen keine Ergebnisse zu diesen Elementen aus Kern KLG 20 vor, da im Rahmen der Diplomarbeit (Inthorn, 2000) keine AAS-Messungen durchgeführt wurden. Da aber die Tendenzen aus den anderen drei Kernen eindeutig sind, wurde es nicht als notwendig erachtet, die aufwendigen und teueren AAS-Messungen an KLG 20 noch zusätzlich durchzuführen.

Der Durchschnittsgehalt von Sb liegt bei 814 ppb in allen Proben. Allerdings steigen die Werte innerhalb von Einheit B auf bis zu 3000 ppb an. Das Sb/Al Verhältnis zeigt ein ähnliches Verhalten. Im qllgemeinen liegt dieses Verhältnis (Sb/Al\*1000) in den Einheiten A, C und D zwischen 50 und 100. In Einheit B jedoch steigt dieses beträchtlich an und erreicht Spitzenwerte von über 400 (Abb.15). Als Besonderheit sind die relativ hohen Werte innerhalb der Aschenlage von KL 40 zu erwähnen.

Hohe Gehalte von Cd konnten innerhalb der Einheit B mit bis zu 1800 ppb in KL 29 gemessen werden. Die Durchschnittskonzentration liegt mit etwa 400ppb in dieser Lage aber deutlich darunter. In Einheit A, C und D erreichen die Konzentrationen lediglich ~200 ppb. Das Cd/Al Verhältnis ist im allgemeinen außerhalb der sapropelartigen Lage bei >25, innerhalb jedoch <35 (Abb.15).

Die gemittelten Co-Konzentrationen liegen in allen drei Kernen sehr konstant bei 20 ppm. Höhere Gehalte von etwa 27 ppm wurden wiederum in der sapropelartigen Lage gemessen. Die höchste Konzentration an Co stammt aus Kern SL 160 mit über 62 ppm. Das Co/Al Verhältnis zeigt leider keine so deutlichen Unterschiede in den einzelnen Kernen (Abb.15). Nur in KL 29 ist eine eindeutigere Tendenz zu erkennen. In Einheit A ist dieses  $\emptyset$  2,5, in der sapropelartigen bei  $\emptyset$ 3,5. Ähnlich ist dieses Verhältnis in Kern KL 40 zwischen Einheit D (2,5) und Einheit B (3,5). Einheit A fällt allerdings durch erhöhte Werte im Co/Al ( $\emptyset$ 3,0) auf. Kern SL 160 zeigt ein vergleichbares Verhalten wie Kern KL 29, mit jedoch niedrigeren Werten in Einheit A, C und D ( $\emptyset$ 1,5) und in Einheit B mit  $\emptyset$  2,0.

Die Spurenelemente Ni und Cr zeigen einen deutlich anderen Konzentrationsverlauf als alle anderen Spurenelemente. Beide Elemente zeigen die höchsten Werte knapp unterhalb der sapropelartigen Lage Einheit B und nicht wie z.B. Mo und V genau innerhalb dieser Lage (Abb. 16, 17). Die Maximalkonzentrationen von Ni liegen bei bis zu 233ppm ( $\emptyset$ -Konz. in allen Kernen 131 ppm). Die Höchstwerte für Cr sind denen von Ni sehr ähnlich und liegen bei maximal 284 ppm, die in Kern SL 160 erreicht werden. Der Durchschnittswert ist 179 ppm. Beide Elemente zeigen in fast allen Kernen ein sehr gute Korrelation (Ni/Cr ~ 0,7) und bemerkenswerterweise auch mit dem Hauptelement Mg (Ni/Mg ~0,6, Cr/Mg ~0,7) (vergl. Korrelationstabellen im Anhang, S.128-131)

Ni/Al, Cr/Al und Mg/Al ist im allgemeinen in Einheit A niedrig, steigt aber innerhalb der sapropelartigen Lage an und erreicht Maximalwerte am Übergang zu Einheit C (Abb.16, 17). In Einheit D sind die Werte zu Beginn noch relativ hoch und nehmen dann in den tieferen Bereichen erst nach und nach ab.



Abb. 15: Konzentrationsprofile von Sb, Cu, Co, As, und Cd aus den Kernen KL 40 und SL 160 und KL 29. Daten aus Kern KLG 20 liegen nicht vor, da keine AAS Messungen an diesen Proben erfolgten (Inthorn, 2000)



Ni/Al, Cr/Al und Mg/IL in KL 40



*Abb. 16: Ni/Al und Cr/Al aus den Kernen KLG 20 und KL 40, Mg/Al wurde ebenfalls dargestellt wegen der außergewöhnlich guten Korrelation. (Al = Aschenlage)* 



*Abb.* 17: Ni/Al und Cr/Al aus den Kernen SL 160 und KL 29. Auch hier wurden die Mg/Al Werte aufgrund der sehr guten Korrelation zusätzlich dargestellt.

Die Zn-Werte lassen in allen gemessenen Proben keine besondere Tendenz erkennen (Abb.18). Lediglich in der sapropelartigen Lage sind die Werte leicht erhöht. Die Konzentrationen liegen im Durchschnitt zwischen 75 und 120 ppm. Es bestehen auch nur sehr diffuse Korrelationen mit anderen Elementen. Die Zn/Al-Verhältnisse schwanken zwischen 10 und 18, in KL 29 werden Spitzenwerte von bis zu 35 erreicht. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Zn/Al in den Kernen KLG 20 und SL 160 tendenziell in tieferen Bereichen abnimmt, während es in KL 40 eher zunimmt.

Die Zr-Konzentrationen zeigen einen Durchschnittswert von 101 ppm (Abb.19). Maximalwerte von bis zu 191 ppm werden vor allem in gröberen Lagen und in der Aschenlage erreicht. Auffallend sind auch die etwas erhöhten Zr Werte genau am Übergang zu Einheit C in Kern KL 40 und SL 160, sowie in Einheit C in Kern KLG 20. Dieses Verhalten tritt auch bei Ni, Cr und Mg auf. Wahrscheinlich besteht auch hier ein mineralogischer Zusammenhang (vergl. Kap. 3.3)



*Abb.* 18: Zn/Al Konzentrationen in den bearbeiteten Kernen. (AL= Aschenlage)



*Abb.19: Zr/Al-Verhältnisse aus allen Kernen. Man beachte die Konzentrationspeaks unter der Einheit und die Maximalwerte in der Aschenlage (AL).*