

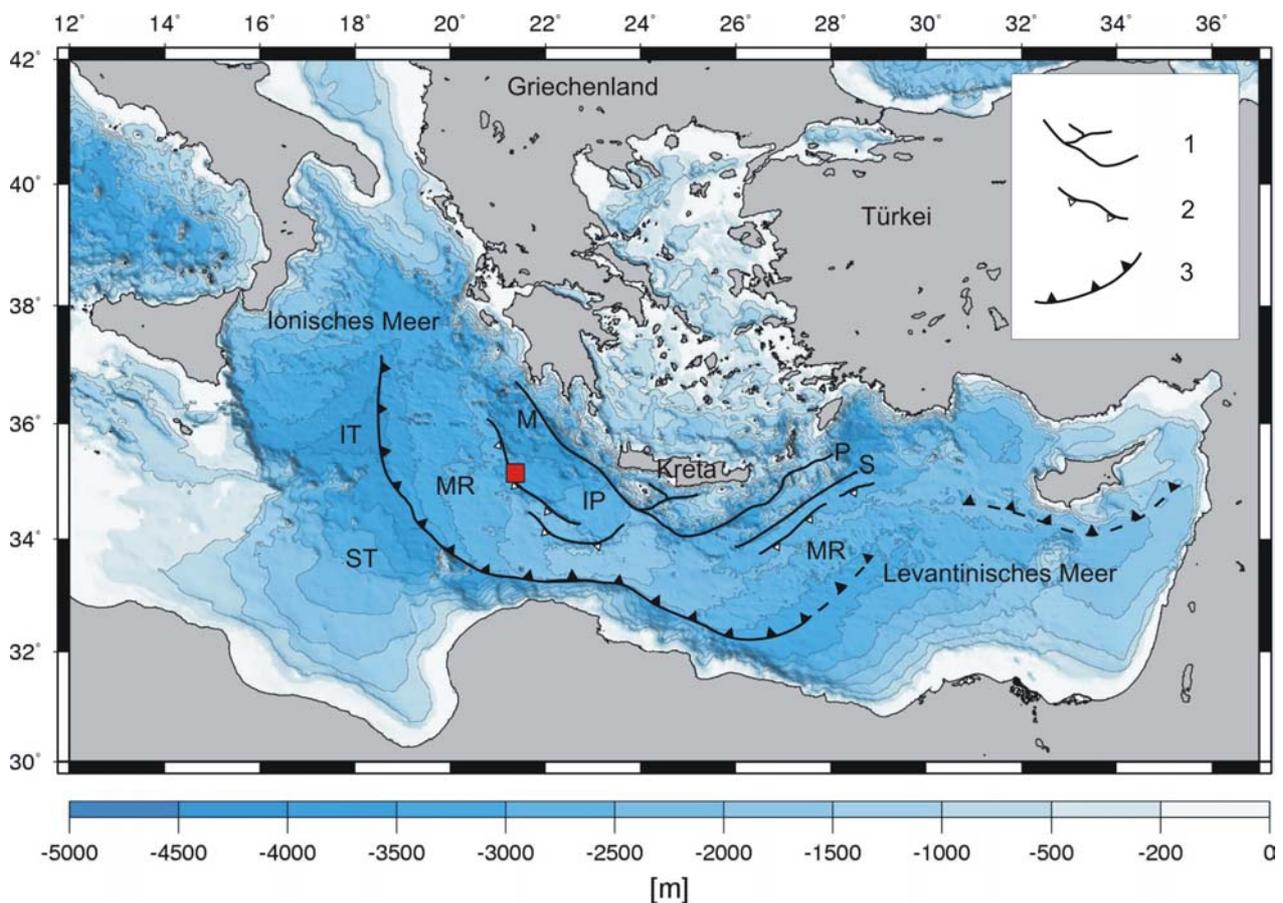
## 2. Geologischer Rahmen des Arbeitsgebietes

### 2.1 Paläogeographie und Geologie des Arbeitsgebietes

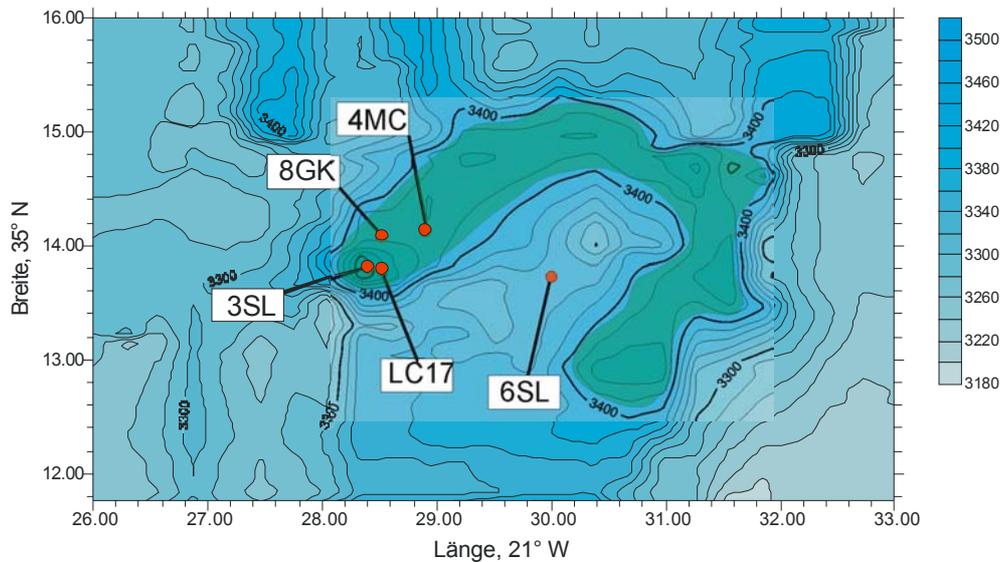
Das Mittelmeer gliedert sich durch die Strasse von Sizilien in ein westliches und ein östliches Becken. Der östliche Teil wird wiederum in vier Bereiche unterteilt, wobei die Adria und die Ägäis relativ flache Meeresbereiche sind. Das Levantinische Becken ganz im östlichen Teil (ca. 3200 m tief) ist durch den Mediterranen Rücken vom weiter westlichen Ionischen Becken abgegrenzt, das Tiefen von bis zu 4100 m aufweist (Abb. 1).

Das Mittelmeer in seiner heutigen Form wird als Überrest der Mesozoischen Tethys interpretiert. Im mittleren Miozän (vor 14-18 Mio. Jahren) kollidierte der afrikanische Kontinent mit Eurasien, dies führte zur Ausbildung eines abgeschlossenen Meeresbeckens (Tethys). Das östliche Mittelmeer und die es umgebenden Landmassen sind Reste einer südlichen Neotethys, die ein Teil der Tethys war. Der nördliche Arm, die sog. Paratethys (das heutige Schwarze Meer, das Kaspische Meer und der Aralsee) wurde abgetrennt, und in der Folge entwickelte sich daraus das Mittelmeer in seiner heutigen Form (Stanley and Wetzel, 1985)

Der Mediterrane Rücken, der das östliche Mittelmeer mit einer Länge von ca. 1300 km und einer Breite von 150–300 km durchzieht, ist ein breiter, ungewöhnlich flacher Akkretionskomplex, der durch die Konvergenz der afrikanischen und eurasischen Platten entstanden ist. Die höchsten Erhebungen dieses Rückens liegen in ca. 1500 m Wassertiefe. Er wird im Südwesten und Südosten von



**Abb. 1:** Strukturkarte des östlichen Mittelmeeres. 1 Hellenischer Trog (M = Matapan Graben, P = Pliny Graben, S = Strabo Graben), 2 Innere Deformationsfront, 3 Äussere Deformationsfront, MR = Mediterraner Rücken, IP = Inneres Plateau, IT = Ionische Tiefsee-Ebene, ST = Sirte Tiefsee-Ebene, Rotes Quadrat: Urania-Becken.

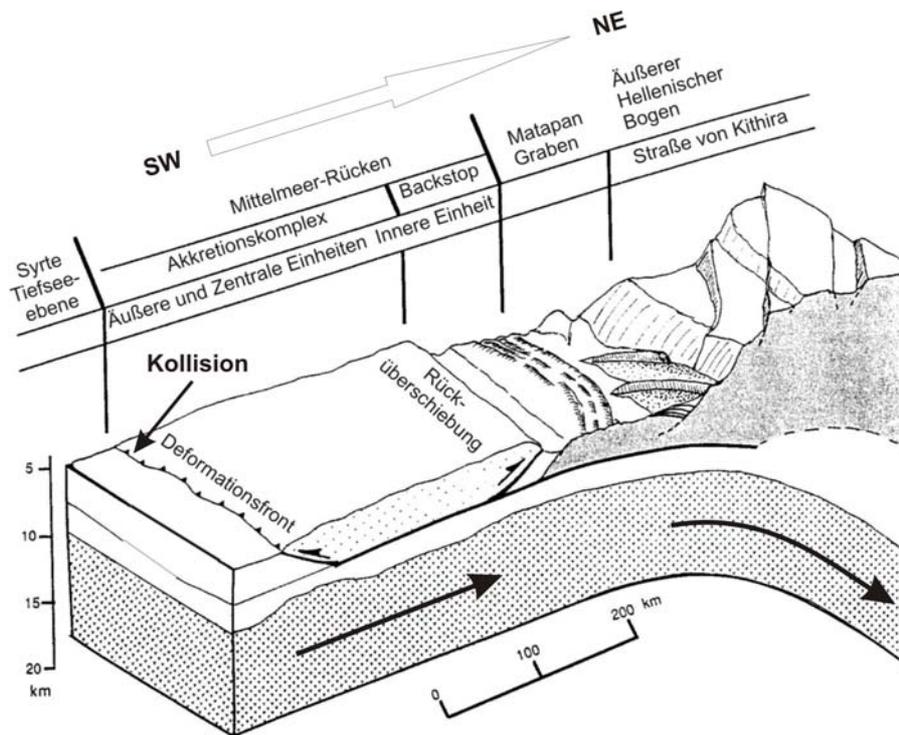


**Abb. 2:** Bathymetrische Karte des Urania-Beckens und Probenahmepunkte der untersuchten Kerne. Der mit „Brine“ gefüllte Bereich ist in grün hinterlegt.

Tiefseebenen begrenzt. Im Norden begrenzen den Rücken eine Reihe von tiefen, engen Rinnen (Hellenischer Trog, der in den Matapan Trog südlich des Peloponnes sowie die Ptolemy, Pliny und Strabo Tröge südlich von Kreta aufgeteilt ist). Der Mediterrane Rücken besteht neben neogenen Sedimenten auch aus mächtigen evaporitischen Ablagerungen, die von nahe der Meeresbodenoberfläche bis zu einigen hundert Metern Tiefe vorkommen, wodurch er sich wesentlich von anderen Akkretionskomplexen unterscheidet (Von Huene, 1997).

Die geodynamische Interpretation der Subduktionszone wurde in den letzten Jahrzehnten kontrovers diskutiert. Den Hellenischen Graben sah man z.B. bis vor wenigen Jahren noch als klassische Tiefseerinne an, an der die Subduktion der Mittelmeerbecken unter den Ägäischen Bogen stattfindet (Genthon and Souriau, 1987). Neuere Erkenntnisse belegen jedoch, daß der Mediterrane Rücken einen Akkretionskeil aus gestapelten Sedimenten darstellt, und daß die Deformationsfront südwestlich und südlich des Rückens verläuft. Das Hellenische Grabensystem wird dementsprechend heute als Gruppe von Halbgräben angesehen, die durch die Extensionstektonik des äusseren Hellenischen Bogens entstanden (Lallemant et al., 1994). Sie liegen an der landwärtigen Grenze eines breiteren „fore-arc“-Beckens. Südwestlich des Hellenischen Grabens schliesst ein sog. „backstop“ an, womit ein starrer Vorsprung (im tektonischen Sinne) gemeint ist, gegen den der Mediterrane Rücken aufgeschoben wird (Abb. 3). Der „backstop“ wird aus überschobenen Teilen des Ägäischen Inselbogens gebildet und ist somit im Gegensatz zum sedimentären Akkretionskomplex von kontinentaler Kruste geprägt. Hier schliesst sich das Kompressionsregime des Mediterranen Rückens an. Die Faltung der pliozänen-holozänen Sedimente, die dem „backstop“ auflagern, wird mit gravitativem Gleiten der oberen sedimentären Abfolgen auf dem leicht geneigten „backstop“ erklärt (möglicherweise dienen dabei Evaporite als décollement). Sie steht deshalb in keinem Zusammenhang zu einem „backthrust“-System oder genereller Kompression in diesem Gebiet (Lallemant et al., 1994).

Zwei Besonderheiten charakterisieren den Mediterranen Rücken: (1) das Vorkommen einer Vielzahl von Schlamm diapiren, Schlammrücken und aktiven Schlammvulkanen entlang des Rückenkammes (Camerlenghi et al., 1992; Cita et al., 1989; Fusi and Kenyon, 1996) und (2) das Vorkommen von tiefen anoxischen Becken im Akkretionskomplex, die mit hypersaliner „Brine“ (Sole) gefüllt sind (Jongsma, 1983; Scientific Staff Of Cruise Bannock, 1985; Camerlenghi, 1987; Camerlenghi, 1990; MEDRIF, 1995).



**Abb. 3:** Blockbild der Subduktionszone im Bereich des westlichen Mittelmeerrückens (umgezeichnet nach Lallemand, 1994). Das Urania-Becken liegt an der Grenze zwischen Akkretionskomplex und „backstop“.

## 2.2 Evaporitbildung im Mittelmeer am Ende des Miozäns

Gegen Ende des Miozäns (vor ca. 5-6 Mio. Jahren) kam es, wahrscheinlich als Folge einer globalen Abkühlung und daraus folgender Meeresspiegelabsenkung, zur Unterbrechung der schmalen Verbindung zwischen Mittelmeer und Atlantik (Meerenge von Gibraltar). Infolge der Isolation vom Atlantik trocknete das Mittelmeer fast vollständig aus und es kam zur Bildung von Evaporiten. Die ersten Hinweise auf Evaporitlagen unter dem Mittelmeer lieferten seismische Messungen in den 60er Jahren, in denen säulenförmige Strukturen in den seismischen Profilen vorkamen, die als Salzdome interpretiert wurden. Ausserdem wurde in den Aufzeichnungen im gesamten Mittelmeer ein seismischer Reflektor unbekannter Herkunft entdeckt, der heute als M-Reflektor bezeichnet wird. Die Existenz von Evaporiten wurde dann im Rahmen des Tiefseebohrprogramms DSDP (Deep-Sea Drilling Project) durch die Erbohrung von z.B. Anhydrit und Halit bestätigt (Hsü and Cita, 1973; Hsü and Montadert, 1978). Der M-Reflektor konnte als Obergrenze einer Evaporitschicht identifiziert werden. Allerdings bestehen bis heute kontroverse Ansichten über den genauen Ablauf der Austrocknung. Dabei geht es vor allem darum, ob sich die Salze aus einem tiefen Becken, das mit einer relativ mächtigen Wassersäule gefüllt war, ausgeschieden haben oder ob es während der Austrocknung zu einer Meeresbodenabsenkung kam und die Salze sich in einem relativ flachen Becken bildeten (Friedman, 1991; Hsü and Cita, 1973).

Marine Evaporite werden bei der Verdunstung von Meerwasser gefällt und bestehen aus dessen Hauptkationen und -anionen. Bei der Fällung entsteht aufgrund der thermodynamischen Stabilität der Salze eine charakteristische Reihenfolge. Zuerst präzipitieren schwerlösliche Salze wie Karbonate, gefolgt von Gips, Anhydrit und Halit bis zu den sog. „late-stage“-Evaporiten wie Kainit, Sylvin (KCl) und Bischofit ( $MgCl_2$ ) (Sonnenfeld, 1984). Im Mittelmeer kam es während des Miozäns nicht zu einer einzigen langen Phase der Austrocknung, sondern es wechselte das Einströmungen von Meerwasser sich mit Phasen von Austrocknung ab. Dies wird durch Salzlagen aus mehreren

Evaporationszyklen, hemipelagischen Einschaltungen und der sehr großen Mächtigkeit der Evaporitsequenzen von bis zu einigen 1000 m belegt.

Die grössten Evaporitmächtigkeiten im Mittelmeer werden mit über 4000 m in den tiefen Bereichen des Ionischen und des Levantinischen Beckens erreicht (Camerlenghi, 1990). In der Tyrrhenischen See und in der Ägäis sind die Evaporitabfolgen geringmächtiger. Die Mächtigkeit der Evaporite des mediterranen Rückens betragen im Bereich der „Brine“-Becken ca. 1500-2000 m (Le Meur et al., 1997). Seit dem Ende des Messiniens werden auf den Evaporiten hemipelagische Sedimente abgelagert, die eine typische Mächtigkeit von 100-200 m besitzen (Cita, 1991).

### **2.3 Die „Brine“-Becken des Mittelmeeres**

Die hochsalinare Lösungen, „Brines“ genannt, kommen sowohl im kontinentalen Bereich, hauptsächlich im Zusammenhang mit Salzlagerstätten, als auch in marinen Umgebungen vor, z.B. im Atlantis-Tief im Roten Meer (Degens and Ross, 1969) oder im Orca-Becken im Golf von Mexico (Shokes et al., 1977). Die grösseren bisher bekannten „Brine“-Becken im östlichen Mittelmeer sind das Bannock-, Kretheus- und das Tyro-Becken (De Lange, 1983; Jongsma, 1983; Scientific Staff Of Cruise Bannock, 1985) sowie die drei im sog. „brine-lake district“ zusammengefassten Atalante-, Discovery- und Urania-Becken (MEDRIFF, 1995). Es wird allerdings davon ausgegangen, daß noch eine Vielzahl bisher unentdeckter „Brine“-Becken im östlichen Mittelmeer existiert. Erst kürzlich wurde ein kleines „Brine“-Becken (Nadir-Becken) von Aloisi et al. (2000) beschrieben.

Die Becken des östlichen Mittelmeeres liegen in Wassertiefen zwischen 3000 und 4000 m, besitzen eine vertikale Ausdehnung in der Grössenordnung von 100 m und haben typischerweise eine Oberfläche von ungefähr 10 km<sup>2</sup>. Die Übergangszone zwischen „Brine“ und normal-saliner Wassersäule ist durch extrem steile physikalische und chemische Gradienten gekennzeichnet. Innerhalb weniger Meter steigt der Salzgehalt auf ein Vielfaches der Meerwassersalinität an, während der Sauerstoffgehalt auf Null abfällt. Für die meisten Elemente und physikalischen Parameter lassen sich solche extremen Änderungen beobachten. Im Gegensatz zu den heissen „Brines“ im Roten Meer gibt es im Mittelmeer mit Ausnahme der Urania-Becken „Brine“ keine starken Temperaturanomalien.

Die Entstehung der „Brines“ in den Salzbecken des östlichen Mittelmeeres steht im Zusammenhang mit den charakteristischen Evaporitablagerungen dieses Meeres. In der Literatur werden zwei Hypothesen der „Brine“-Bildung diskutiert, die eine primäre von einer sekundären „Brine“-Entstehung unterscheiden. Das ältere Modell der sekundären „Brine“ bezieht sich auf die Anlösung von Evaporiten, die oberhalb der „Brine“ an den Hängen der Becken durch neotektonische Vorgänge freigelegt werden. Die dabei entstehenden salzhaltigen Lösungen gleiten aufgrund ihrer höheren Dichte gegenüber normalem Meerwasser an den Hängen hinab, sammeln sich in der Depression und bilden somit ein „Brine“-Becken (Camerlenghi, 1990; Camerlenghi and Cita, 1987; Corselli and Aghib, 1987; Ten Haven et al., 1985). Eine primäre „Brine“ ist im Gegensatz dazu ein Relikt eines Evaporationsprozesses während der Messinianischen Salzbildung. Nach dieser Vorstellung handelt es sich bei den „Brines“ um altes Messiniansches Meerwasser, das während der letzten 5-6 Mio. Jahren in den Evaporiten oder den post-messinianischen Sedimenten eingelagert war und nun an die Meeresbodenoberfläche gelangt ist (Vengosh and Starinsky, 1993). Ein entsprechender Transportprozess für diese primären „Brines“ sieht Advektion aus tieferen Sedimentschichten vor (Winckler, 1997; Vengosh, 1998). Weltweit werden an Akkretionskomplexen Fluidaustritte beobachtet, die aufgrund der konvergenten Tektonik im Bereich von Subduktionszonen entstehen (Le Pichon et al., 1993; Suess et al., 1998). Es stellt sich die Frage, inwieweit welcher der beiden Prozesse für das jeweilige Becken im östlichen Mittelmeer wichtig ist. Insbesondere für das Urania-Becken wird eine tiefe Fluidkonvektion als Mechanismus für die „Brine“-Entstehung postuliert (Winckler, 1997).

Das Urania-Becken liegt ca. 180 km westlich von Kreta am SW Rand des "Inneren Plateaus", einer Verflachung zwischen dem Mittelmeer-Rücken und dem Matapan-Graben (Lallemant et al., 1994). Diese hufeisenförmige Depression von ca. 6 km Breite ist gefüllt mit einer salzreichen „Brine“, deren Oberfläche in ca. 3400 m Tiefe liegt und die zwischen 80 m im südöstlichen Arm und ca. 200 m im nordwestlichen Arm mächtig ist. Dem Becken werden rezent bis 45°C warme Fluide (und möglicherweise Sedimente) durch hydrothermalen Eintrag an der tiefsten Stelle des Beckens am Ende des nordwestlichen Armes zugeführt (Corselli et al., 1998).

## **2.4 Sapropelle im Mittelmeer: Eigenschaften, Bildung und Vorkommen**

An organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ )-reiche Lagen kommen relativ häufig in marinen Sequenzen vor, die bekanntesten davon sind die kretazischen Schwarzschiefer und die plio- bis holozänen Sapropelle in semi-abgeschlossenen marinen Becken wie dem Mittelmeer oder dem Schwarzen Meer. Kidd et al. (1978) definierten Sapropelle als eigenständige Lagen in den Sedimenten, die mächtiger als 1 cm sind und mehr als 2 Gew.%  $C_{org}$  enthalten. Die ältesten Sapropelle aus dem Mittelmeer sind pliozänen Alters, und es wurden mehr als 80 Sapropellagen bis hin zum jüngsten Sapropel (9,5- ca. 6 ky; Mercone et al., 2000) in den Ablagerungen des östlichen Mittelmeers gezählt (Sakamoto et al., 1998). Noch ältere Sapropelle sind von Aufschlüssen miozäner Sedimente z. B. in Griechenland bekannt (Nijenhuis et al., 1996; Schenau et al., 1999).

Die vollständigsten Sapropelsequenzen stammen aus dem östlichen Mittelmeer, aber auch in der Tyrrenischen See und anderen Bereichen des westlichen Teils sind Sapropelle in teilweiser grosser Zahl vorhanden (Comas et al., 1996; Emeis et al., 1991). Die Ablagerung von Sapropelen im Mittelmeer beruht zwar auf weniger spektakulären Ereignissen als wie die Evaporitbildung am Ende des Miozäns (vollständige Austrocknung des Beckens), hängt aber ebenso mit globalen Klimaänderungen zusammen, deren Verzahnung komplex und bis heute nicht vollständig enträtselt ist.

Die wiederkehrende Ausbildung von  $C_{org}$ -reichen Lagen im Mittelmeer ist auf klimatische Veränderungen zurückzuführen, die wiederum von zyklischen Schwankungen der Erdbahnparameter abhängen. Diese Schwankungen treten regelmäßig, aber in verschiedenen Zeitintervallen auf: die Exzentrizität der Erdumlaufbahn um die Sonne hat einen Zyklus von ca. 100 und von 400 ky, die Neigung der Erdachse zur Sonne verändert sich im Zyklus von 42 ky und die Präzession der Erdachse ändert sich periodisch über 21 ky (Milankovich, 1930). Diese sog. Milankovich-Zyklen sorgen in ihrem Zusammenspiel für eine Veränderung der Sonneneinstrahlung auf der Erde, welche heute als Schrittmacher der Sapropelbildung angesehen werden: während der letzten 250 ky wurden Sapropelle immer dann abgelagert, wenn die Einstrahlung in den Tropen während des Sommers in der nördlichen Hemisphäre einen (hohen) Grenzwert überschritten hat (Rossignol-Strick, 1983). Daran gekoppelt ist die Ausbildung eines sehr starken afrikanischen Monsuns, der sich so weit nach Ost-Nordost ausdehnte, daß es zu starken Regenfällen in Nord-Ost Afrika kam. Aufgrund dessen kam es über den Nil zu einer stark erhöhten Süßwasserzufuhr in das östliche Mittelmeer mit nachfolgender Ausbildung einer Dichteschichtung. Mangelnde vertikale Durchmischung aufgrund dieser Schichtung führte dann zu anoxischen Verhältnissen im Tiefenwasser. Allerdings gibt es auch Hinweise darauf, daß im Pliozän erhöhte Temperaturen im Oberflächenwasser zumindest teilweise für die Ausbildung der Dichteschichtung mitverantwortlich waren (Emeis et al., 2000).

Gegenwärtig existiert ein anti-ästuarines Zirkulationsmuster im Mittelmeer: im östlichen Teil überwiegt die Verdunstung gegenüber dem Niederschlag, was zum Einfließen von Oberflächenwasser aus dem Atlantik führt. Dieses Wasser salzt im östlichen Mittelmeer auf, sinkt ab und fließt als Zwischenwasser in ca. 1000 m Tiefe zurück in den Atlantik. Zu Zeiten des erhöhten Süßwassereintrages im östlichen Mittelmeer kehrt sich die Zirkulation zu einem ästuarines Muster um, d.h., Oberflächenwasser fließt zurück in den Atlantik. Ein weiterer Faktor für die Sapropelbildung ist

erhöhte Bioproduktivität im Oberflächenwasser (Calvert et al., 1992; Nijenhuis et al., 1999; Wehausen and Brumsack, 1998).

Die seit Jahrzehnten andauernde Diskussion, ob der verstärkte Eintrag von biogener Materie der ursächliche Grund für die Ausbildung der anoxischen Verhältnisse ist, oder ob  $C_{org}$  aufgrund besserer Erhaltung in Sapropelen angereichert ist und die anoxischen Bedingungen durch vermehrten Süßwassereintrag entstanden, hat inzwischen an Signifikanz verloren: heute weiß man, daß beide Faktoren für die Sapropelbildung wichtig sind (Emeis and Sakamoto, 1998).

Dieses grundlegende Muster der Sapropelbildung durch klimatische Veränderungen in niedrigen Breiten (Änderung der Monsunstärken) sind vor allem für pliozäne Sapropel sehr gut belegt (Emeis et al., 2000; Rossignol-Strick, 1985). Während der letzten 0,9 my treten Sapropel nicht immer exakt wie theoretisch erwartet während starker Monsune auf. Ein Grund dafür ist, daß sich ab dem mittleren Pliozän die arktischen Eisschilde ausbildeten, was Einfluß auf das regionale und globale Klima hatte. Damit wurde das grundlegende Pliozäne Sapropelbildungsmuster, welches weiterhin aktiv war, durch einen Einfluß aus den höheren Breiten moduliert. Änderungen der geographischen Position des meteorologischen Äquators (auch: „intertropical convergence zone“, ITCZ) beeinflussten die Monsunstärke, und veränderte Feuchtigkeit in der Atmosphäre führte zu verringerter Evaporation und damit zur Variation der Hydrologie des Mittelmeeres. Zusätzlich wurde möglicherweise die Stabilität der Wassersäule direkt über Temperaturänderungen im Oberflächenwasser variiert (Emeis et al., 2000).

Ein weiterer Grund für die verringerte Sapropelabfolge in den quartären Ablagerungen ist die verstärkte Oxidation von Sapropelen im Rahmen der Frühdiagenese. Bei diesem Vorgang werden die erhöhten  $C_{org}$ -Gehalte in den Sapropelen nach deren Bildung durch Sauerstoff im Bodenwasser teilweise oder vollständig aufgebraucht. Nach der Reventilation der Wassersäule dringt dabei Sauerstoff in einer Diffusionsfront in die obersten cm des Sediments ein. Als Ergebnis liegen Sapropel, die von diesem Prozess betroffen wurden, in verringerter Mächtigkeit vor oder weisen, bei vollständiger Oxidation, überhaupt keine dunkle Färbung mehr auf. Im letzten Fall spricht man von sog. „ghost“-Sapropelen (Higgs et al., 1994; Pruyssers et al., 1991; Van Santvoort et al., 1997; Van Santvoort et al., 1996). Der Grad der Oxidation hängt u.a. von der Sedimentationsrate und der ursprünglichen  $C_{org}$ -Menge im Sapropel ab (Jung et al., 1997).

Zusammenfassende Darstellungen über den Stand der Sapropelforschung geben Cramp and O'Sullivan (1999), Emeis et al. (2000), Rohling (1994) und Thomson et al. (1999) .