

3. Material und Methoden

Die Untersuchungen für diese Arbeit konzentrierten sich auf 3 Sedimentkerne aus dem Urania-Becken, die während der METEOR-Fahrten M40/4 (1998) und M44/1 (1999) mit Schwereloten gewonnen wurden. Zwei der Kerne (3SL, 4MC) stammen direkt aus dem Becken, der dritte (6SL) von einem Sattel zwischen den Teilbecken der Urania-Depression, der nicht unter „Brine“-Bedeckung steht (Abb. 2). Zusätzlich in die Untersuchungen einbezogen wurde ein weiterer Kern aus dem Becken (LC17), der 1995 während der "Marion Dufresne"-Fahrt 81 im Rahmen des Paleoflux-Programmes (MAST II) der EU gezogen wurde. Darüber hinaus wurden Gipskristalle aus einer Kastengreiferprobe (8GK) untersucht, die 1996 während einer Fahrt mit FS „Suroit“ in der Nähe der Station 4MC gewonnen wurde (Halbach et al., 1997). Die Kernlokationen sind in Abb. 2, die Kernlogs in Abb. 4 und 5 gezeigt. Die Beprobung mariner Sedimente mit Schwerelot und Kastengreifer ist beispielsweise in Bender (1981) erläutert.

3.1 Sedimentkerne

Schwerelotkern 3SL: Der 10 m lange Kern 3SL stammt aus dem Beckentiefsten des Urania-Beckens, aus ca. 3600 m Wassertiefe (abgeschätzt nach der ausgegebenen Seillänge bei der Probenahme, die Echolotsignale in der „Brine“ sind ungenau). Es handelt sich um homogenes grünlich-graues, sehr gashaltiges (starker H₂S-Geruch, Gasblasen), in den oberen 6 m sehr wasserhaltiges Sediment, das bei der Kernbeschreibung an Bord keinerlei Unterschiede in der Farbe oder Korngröße erkennen ließ. Der Wassergehalt nimmt von oben nach unten kontinuierlich von 46 Gew.% bis auf 25 Gew.% ab. Der unterste Kernabschnitt (ca. 4 m), dessen Sedimente noch in ihrem ursprünglichen Ablagerungszusammenhang erhalten sind, wurde im 30 cm Abstand, und die darüberliegenden, durch den hohen Wassergehalt recht flüssigen Sedimente im 50 cm Abstand beprobt.

Multicorerkern 4MC: Der 60 cm lange Kern aus ca. 3430 m Wassertiefe weist ebenso wie Kern 3SL dunkelgrau-grünliche, sehr gashaltige, makroskopisch homogene Sedimente auf, die stark nach H₂S riechen. Zwischen 40-50 cm Tiefe kommen Schwefelkonkretionen von bis zu max. 2 cm Durchmesser vor. Der Wassergehalt liegt mit 40 Gew.% etwa 5 Gew.% niedriger als die Oberflächenproben des Kerns 3SL. Aus diesem Kern wurde ein Profil von Porenwasser gewonnen und auf seine chemische Zusammensetzung hin untersucht.

Kastengreiferkern 8GK: Das Sediment ähnelt stark dem des Kerns 4MC, es wurden jedoch keine S-Konkretionen beobachtet. Es kommen allerdings zwischen 0-7 und 35-40 cm bis zu 5 cm grosse, klare, idiomorphe Gipskristalle im Sediment vor.

Kolbenlotkern LC17: Dieser 18,8 m lange Kern besteht aus grauem Tonschlamm mit sehr vielen Silt- und Sandeinschaltungen. Millimetergrosse Gipskristalle und ebenso grosse, weiße und weiche Präzipitate sind in verschiedenen Kernabschnitten angereichert. Einige Proben aus dem Bereich der weißen Präzipitationen wurden untersucht, um deren Mineralogie zu klären.

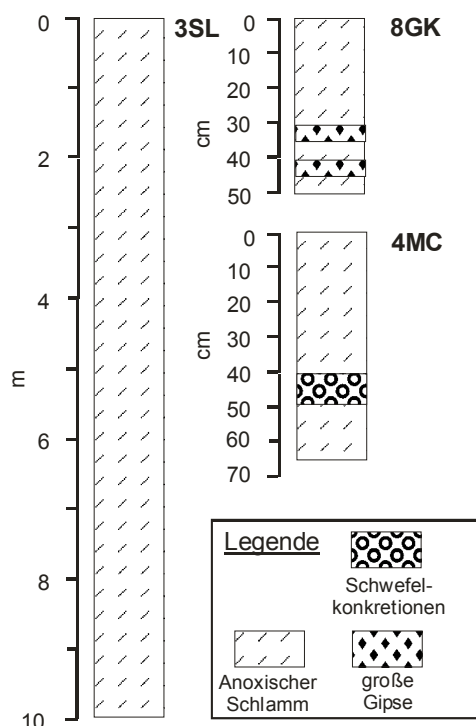


Abb. 4: Kernlogs der Kerne 3SL, 4MC und 8GK aus dem Urania-Becken. Man beachte die verschiedenen Tiefenskalen der Kerne.

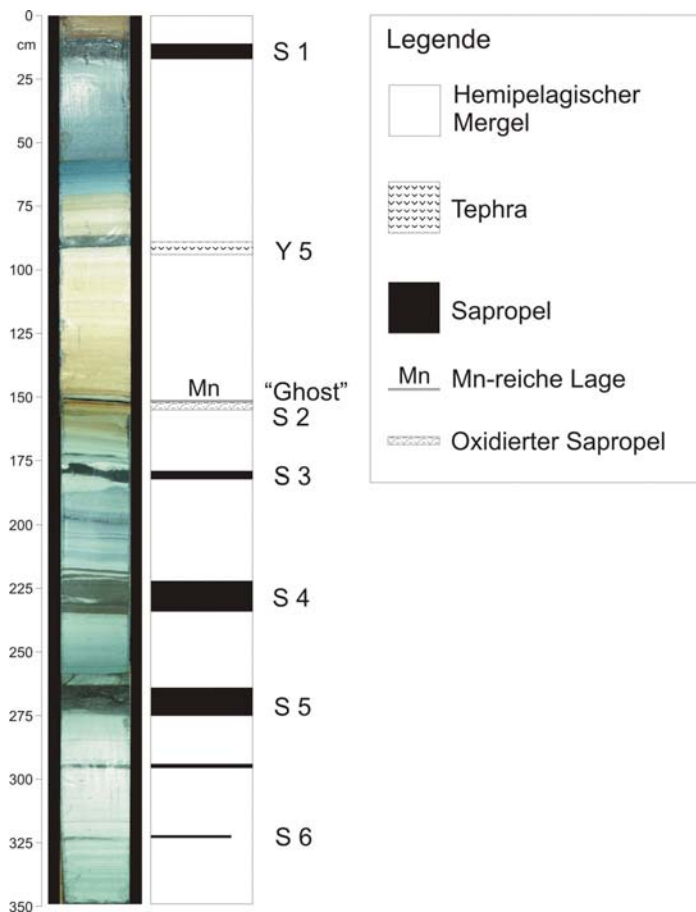


Abb. 5: Kernlog 6SL, links die Photographie des Kerns, rechts die schematisierte Kernbeschreibung. Detailaufnahmen des Kerns finden sich in Abb. 9, 10 und 51.

Außerdem wurde die S-Speziesverteilung an einigen wenigen Proben zum Vergleich mit den anderen Sedimentkernen aus dem Urania-Becken untersucht.

Schwerelotkern 6SL

Dieser Kern von der Hügelstruktur außerhalb des Beckens stammt aus ca. 3350 m Wassertiefe und besteht aus mergeligem Foraminiferenschlamm, in den eine Abfolge der Sapropetele S-1 bis S-6 und eine Tephralage eingeschaltet sind (Abb. 5). Die Sapropetele weisen verschiedene Erhaltungszustände von noch komplett erhalten über teilweise oxidiert bis vollständig oxidiert auf.

3.2 Bearbeitung an Bord

Direkt nach den Probenahmen wurden die Schwerelotkerne in Sektionen geteilt. Diese wurden nacheinander geöffnet, beschrieben und beprobt. Die Kastengreiferproben wurden mit einem Plastikstechrohr entnommen. Anschließend wurde das Sediment mit einem Stempel aus dem Stechrohr zur Probenahme in definierten Abständen

herausgedrückt und verpackt. Für die erste Sedimentansprache wurden Schmierpräparate angefertigt. Die Proben, an denen eine S-Speziesbestimmung vorgenommen werden sollte, wurden für den Transport in Glasflaschen unter Stickstoffatmosphäre verpackt.

Für die Gewinnung des Porenwassers wurde eine Gasdruckporenwasserpresse in einer Handschuhbox unter Ar-Atmosphäre bei 10°C benutzt, die freundlicherweise von der Universität Bremen zur Verfügung gestellt wurde. Es konnten gleichzeitig bis zu 12 Proben mit einem Probenvolumen von je ca. 110 cm³ gepreßt werden. Das Porenwasser wurde mikrofiltriert (0.2 µm) und die Gehalte an gelöstem reduziertem S wurden sofort anschließend mit einem Photometer Perkin Elmer Lambda 2 mit der „Methylen-Blau“-Methode (Grasshoff et al., 1983) bestimmt. Für die Kationen- und Anionenanalyse im Heimlabor wurden getrennte Teilproben genommen.

Die Methan-Analyse im Porenwasser der Sedimente wurde nach der sog. „head-space“-Methode durchgeführt. Fünf ml Sediment wurden dazu direkt nach der Probenahme aus verschiedenen Horizonten des Kastengreifers in 25 ml-Probenfläschchen mit 5 ml doppelt-gesättigter NaCl-Lösung überführt. Die Fläschchen wurden sofort gut verschlossen und stark geschüttelt, bis das Sediment homogenisiert war. Die hohen Salzgehalte verhindern bakterielle Aktivitäten und vermindern die Löslichkeit der Gase auf nahezu null. Die im Porenwasser gelösten Gase sammeln sich im „headspace“, dem Raum zwischen Sediment im Probengefäß und dem Deckel, und wurden über eine Spritze in einen Gaschromatographen überführt. Methan und H₂ wurden getrennt (3m x 1/3“ Porapack Q, 80-100 mesh) und mit einem Figaro TGS 711 Solid-State Detector analysiert.

3.3 Weitere Probenbearbeitung und Analysemethoden

Für die röntgendiffraktometrische Analyse (RDA) wurden getrocknete, pulverisierte Proben des Gesamtsediments in die entsprechenden Probehälter gepresst und mit einem Phillips PW1710 mit Cu-Röhre bei 40kV und 30 mA von 5-70° 2 θ gemessen. Die Auswertung erfolgte mit dem Computerprogramm MacDiff 4 (Petschick, 2002).

Um darüber hinaus noch weitere, nur in geringen Anteilen vorhandene Mineralphasen in den Sedimenten zu identifizieren, wurde die karbonatfreie Fraktion der Ablagerungen mittels RDA untersucht. Diese Proben wurden zur Entfernung der Karbonate mit 10%iger HCl behandelt.

Für die RDA der Tonminerale wurde eine Tonmineralabtrennung (<2 μ m) vorgenommen, wobei die Proben mit Ameisensäure entkarbonatisiert und mit H₂O₂ von organischem Material befreit wurden (s. Anhang). Die Tonmineralfraktionen wurden in einem Absetzzyylinder auf Glasträger pipettiert, bei Zimmertemperatur getrocknet und zwischen 3-30° 2 θ geröntgt. Um die verschiedenen Tonminerale voneinander unterscheiden zu können, wurde zuerst die unbehandelte Tonmineralprobe geröntgt. Zur Identifizierung von Smektiten wurde die Veränderung der Schichtabstände bei der Solvation mit Ethylenglycol genutzt. Die meisten Smektite sorbieren Ethylenglycol in Doppelschichten und weiten damit auf 17Å auf. Die Proben wurden für 24 h im Exikator in Ethylenglycol-gesättigter Luft gelagert und anschließend geröntgt.

Aus einigen Sedimenthorizonten wurden Sedimentdünnschliffe zur Untersuchung unter dem Lichtmikroskop angefertigt. Dazu wurde das Sediment getrocknet, in kleine Stücke zerstoßen, in Harz eingerührt und anschließend zum Dünnschliff weiterverarbeitet.

Für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs wurde ein LECO C/S 225 Analyser benutzt. Der Kohlenstoff wurde hierbei im Sauerstoffstrom bei ca. 1200°C vollständig zu CO₂ oxidiert und in einer Infrarotzelle mittels der Absorption der IR-Strahlung quantitativ bestimmt. Der prozentuale Fehler lag bei <5%. Zur Analyse des Anteils von C, welcher in organischer Materie (C_{org} oder TOC, „total organic carbon“) gebunden ist, wurde CARLO ERBA Proteinanalyser NA1500 benutzt. Für diese Messungen wurden die Proben zuvor mit 0,01N HCl entkarbonatisiert. Dann wurde die in eine Silberkapsel eingewogene Probe unter Sauerstoffzugabe verbrannt. Helium als Trägergas transportiert die Reaktionsgase zu einer chromatographischen Trennsäule, wo sie aufgetrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert wurden. Die Flächen der Peaks wurden vom Datensystem integriert und mit den Kalibrationsdaten in Konzentrationen umgerechnet. Die Standardabweichung betrug bei 5 Messungen derselben Probe (Mittelwert C: 1,930 Gew.%) 0,61%. Die Differenz von Gesamt-C und C_{org} wurde zur Berechnung des Karbonatgehaltes der Proben benutzt (Differenz C (Gew.%) * 8,33 = Karbonatgehalt (Gew.)).

Für die Sauerstoffisotopenstratigraphie wurden 2-3 Foraminiferengehäuse pro Probe der planktischen Gattung *Globigerinoides ruber* (125-250 μ m) mit einem Finigan MAT 251 Gasmasenspektrometer mit freundlicher Unterstützung von A. Mackensen, AWI Bremerhaven, analysiert (s. u.: Isotopenanalytik). Zur Interpretation der erhaltenen Meßwerte wurde sie mit der Standardkurve von Prell et al. (1986) korreliert. Die Alter der Stadiengrenzen wurden ab Stadium 2.2 von Martinson et al. (1987) übernommen, für jüngere Stadiengrenzen sind die dort angeführten Alter sehr ungenau.

Zur Untersuchung der Nannofossilienbiostratigraphie wurden Ausstrichpräparate der Sedimente (sog. „smear slides“) hergestellt und unter dem Lichtmikroskop analysiert. Hierbei leisteten D. Crudeli und E. Erba (Universität Mailand) wertvolle Unterstützung. Zur zeitlichen Bestimmung der Nannofossilienzonengrenzen wurde die Zoneneinteilung von (Rio et al., 1990) benutzt. Außerdem wurden Ausstrichpräparate zur Einstufung von Sapropelen herangezogen, denn manche Sapropole besitzen deutliche Nannofossilien Signaturen (z.B. ist S-5 in der Regel reich an kieseligen Nannofossilien). Die Alter der Sapropole stammen aus Lourens (1996).

An 2 Proben wurden zur Altersbestimmung ^{14}C AMS (Accelerator Mass Spectrometry) Messungen am Leibniz-Labor für Altersbestimmung und Isotopenforschung in Kiel (Nadeau et al., 1997) durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben unter dem Mikroskop auf Verunreinigungen kontrolliert. Sie wurden mit 1% HCl, 1% NaOH und wieder 1% HCl bei 60°C extrahiert. Die Verbrennung erfolgte bei 900°C in einer mit CuO und Silberwolle gefüllten Quarzampulle. Das entstandene CO_2 wurde dann mit H_2 bei 600°C über einem Eisen-Katalysator zu Graphit reduziert und das Eisen-Graphit-Gemisch in einen Probenhalter für die AMS-Messung gepreßt. Die ^{14}C -Messungen wurden mit Hilfe des gleichzeitig durch AMS gemessenen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses auf Isotopenfraktionierungen korrigiert. Das angegebene „Conventional Age“ ist gemäß Stuiver and Polach (1977) definiert. Eine Korrektur für Reservoiralter wurde nicht gemacht, weil für organisches Material aus dem Mittelmeer keine Daten zur Verfügung stehen.

Die geochemische Zusammensetzung der Sedimentproben wurde mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) an Preßtabletten sowie mit der ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) und der AAS (Atomic absorption spectroscopy) an Totalaufschlüssen bzw. Kaltaufschlüssen bestimmt. Für die RFA stand ein PHILIPS PW 1404 an der TU Berlin zur Verfügung. Die Genauigkeit der Messungen wurde durch Kontrollmessungen des internationalen Standards PACS-1 auf besser als 6% für alle Elemente außer Cr (10%) bestimmt. Für die Analyse der Proben mit der ICP-AES wurde ein Leeman Labs Inc. Modell PS 1000 benutzt. Ca. 250 mg der Proben wurden mit $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{HF}$ unter Druck bei 180°C aufgeschlossen und in einer HNO_3 -Matrix aufgenommen. Die Genauigkeit der Analysen war generell besser als 7%. Die Analyse der Co- und Cd-Gehalte erfolgte an der Graphitrohr-AAS (Perkin-Elmer Zeeman/3030) aus der Druckaufschlußlösung. Arsen und Sb wurden mit einem „Atom Absorption Spectrometer-2100“ mit Hydrid-Technik der Firma Perkin-Elmer analysiert. Für die Messung dieser leicht flüchtigen Elemente wurde ein Königswasser-Kaltaufschluß aus ca. 1 g Probensubstanz hergestellt.

Für die sequentielle Laugung der Sedimente wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Chester (1967) und Koschinsky (1994) die Laugungsschritte ausgewählt, um die Karbonate, die Mn-Oxide (leicht reduzierbare Phase), die amorphen Fe-oxyhydroxide (mäßig reduzierbare Phase) und die verbleibende Residualfraktion aus 1 g Probenmaterial sequentiell zu lösen (Tab. 1). Da sich Dolomite unter den gegebenen Bedingungen des ersten Laugungsschrittes nur schlecht lösen, wurde für diese Laugung der pH abweichend von der Vorschrift auf 4 eingestellt. Kontrolluntersuchungen ergaben, daß sich auch bei pH 4 die Mn-Oxide noch nicht auflösen.

Tab. 1: Laugungsschritte und -bedingungen für die sequentielle Mineralauflösung in Sedimenten.

Mineralphase	Laugungsschritt
Karbonatphase	1M Acetatpuffer, pH 5, 5 h, 25°C
Leicht reduzierbare Phasen (Mn-Oxide)	0,1M Hydroxylamin-Hydrochlorid, pH 2, 24 h, 25°C
Mäßig reduzierbare Phasen (Fe-Oxide)	0,2M Oxalatpuffer, pH 3, 12 h, 25°C
Residualfraktion	Säure-Druck-Totalaufschluß mit $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{HF}$, 12 h, 180°C

S-Analytik

Der Gesamtschwefelgehalt der Sedimentproben wurde mit einem LECO C/S 225 Analyser bestimmt. Hierbei wird der Schwefel bei ca. 1200°C im Sauerstoffstrom vollständig in SO_2 umgewandelt und in eine Infrarotzelle geleitet. Hier wird die Absorption der IR-Strahlung gemessen und ins Verhältnis zur Einwaage umgerechnet. Der Messfehler betrug max. $\pm 0,2$ Gew.% S.

Um den Anteil der verschiedenen reduzierten S-Spezies am Gesamtschwefel zu beurteilen, wurde folgende Spezies auf nasschemischen Weg abgetrennt:

- AVS „acid volatile sulfur“, entspricht Fe-Sulfiden wie z.B. Mackinawit (Fe_9S_8) oder Sulfiden wie Fe_3S_4
- S_{pyr} Pyrit-Schwefel
- S_{elem} elementarer Schwefel, auch S^0 oder S_8

Alle S-Speziesbestimmungen wurden doppelt ausgeführt, um eine Kontrolle über die Reproduzierbarkeit dieser besonderen Ergebnisse zu erhalten.

Für die Bestimmung von AVS wurde 3-4 g Feuchtsediment mit 10 ml Ethanol und 20 ml 6N HCL bei Zimmertemperatur versetzt. Das sich bildende H_2S wurde im Stickstoffstrom über eine Kühlschlange in 0,05 M CuCl_2 -Lösung geleitet und als CuS gefällt. Die Konzentration von Cu in der CuCl_2 -Lösung nach der Reaktion der Probe wurde mit der ICP-AES bestimmt und über die Differenz zur ursprünglichen Konzentration wurde die umgesetzte S-Menge berechnet. Vorversuche an 6 Proben aus den Kernen 3SL und 4MC ergaben, daß die Menge an umgesetzten S weniger als 1 Gew.% beträgt. Da diese Destillationsmethode bei der Benutzung von Nassediment einen Fehler von ca. 1% besitzt, und da es sich möglicherweise bei dem freigesetztem S anteilig oder komplett um Reste von porenwassergelöstem H_2S handelt, gilt der Anteil an AVS in den Sedimenten des Urania-Beckens als vernachlässigbar klein (<1 Gew.%). Ähnlich geringe Konzentrationen von AVS in Urania-Becken Sedimenten veröffentlichten Ziebis et al. (1998).

Die Gehalte an S_{elem} und S_{pyr} wurden in einem sequentiellen Verfahren ermittelt. Es wurden ca. 2 g gemahlene Sediment mit 30 ml Dichlormethan (CH_2Cl_2) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 24 h Reaktion in einem geschlossenen Zentrifugenröhrchen wurde die Lösung zentrifugiert und in einen Glassbecher abdekantiert. Die Lösung verflüchtigte sich bei Raumtemperatur und elementarer S präzipitierte am Gefäßboden. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt (10-15x), bis das abzentrifugierte CH_2Cl_2 rückstandslos verdunstete. Die gewonnene Menge an S_{elem} wurde durch auswiegen bestimmt.

S_{pyr} der verbliebenen Probensubstanz wurde mit heißer reduzierter Chromchloridlösung destilliert (leicht verändert nach Canfield et al., 1986). Wie bei der AVS-Bestimmung wurde die Menge des umgesetzten S über den Verbrauch von Cu in der Lösung der Fallen berechnet. Die durchschnittliche relative Differenz der Doppelmessungen lag bei 0,48% für S_{elem} und 0,17% für S_{pyr} .

Für die Bestimmung des „degree of pyritisation“ (DOP) wurden 0,5 g feuchtes Sediment mit 80 ml 1M HCl für 24 h in einem Schüttler reagiert. Nach dem Absetzen der Probe wurden 10 ml der Lösung filtriert (0,2 μm), auf pH 2 eingestellt und mit der AAS auf Fe hin untersucht. Der Meßwert wurde auf das Probenvolumen bezogen und ging als „extrahierbares Fe“ in die Berechnung des DOP ein. Der Anteil an Pyrit-gebundenem Fe wurde aus den S_{pyr} -Gehalten errechnet. Der DOP wird berechnet nach Berner (1970):

$$\text{DOP} = \text{Fe}_{\text{pyr}} / (\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{extrahierbar}})$$

Fe_{pyr} = Pyrit-gebundenes Fe

$\text{Fe}_{\text{extrahierbar}}$ = mit HCl lösliches Fe

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Zeiss DSM 960A durchgeführt. Daran angeschlossen war ein Gerät zur energiedispersen Röntgenanalyse (EDAX DX-4), mit dem punktgenau Elementgehalte in der Probe mit einer Nachweisgrenze von ca. 1% gemessen werden können.

Isotope: S, C, O und Sr

Schwefelisotopenverteilungen wurden an Gipskristallen aus Kern 8GK sowie an den S-Spezies S_{pyr} und S_{elem} aus den Kernen 4MC, 3SL, LC17 und 6SL bestimmt. Die Messungen wurden an der Universität Karlsruhe in Routineverfahren durchgeführt. Die Probenmenge richtete sich nach dem S-Gehalt: für die Analyse wurden 0,1 mg S benötigt. Der S wurde bei ca. 1000°C oxidiert, das gewonnene SO_2 wurde gereinigt und mit einem Micromass Optima Massenspektrometer auf seine

Isotopenzusammensetzung hin untersucht. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war besser als ± 0.4 ‰. Die Meßwerte werden in der δ -Schreibweise angegeben und sind auf den Standard „Canyon Diablo Troilite“ (CDT) normiert.

Sr Isotopie in Gipsen: Ca. 10 mg Gips wurden eingewogen und mit 5 ml 2,5 N HCl in Lösung gebracht. Dann wurden die Proben auf Austauschersäulen gegeben, um das Sr von anderen Elementen abzutrennen und danach die Sr-Isotopenverhältnisse im Massenspektrometer (MAT 262 der Fa. Finnigan) gemessen. Zur Eichung des Massenspektrometers wurde der internationale Standard NBS 987 verwandt. Der Fehler der Messungen betrug maximal $\pm 0,000055$.

Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverteilungen von Karbonaten wurden am Alfred-Wegener-Institut (AWI) in Bremerhaven mit freundlicher Unterstützung von A. Mackensen und am Council for Geoscience, Pretoria, Südafrika gemessen.

Im AWI wurden neben Gesamtsedimentproben auch planktische Foraminiferen (*Globigerinoides ruber*) für die Sauerstoffisotopenstratigraphie untersucht. Dafür wurden 3-5 vollständige Exemplare der Foraminifere aus der Größenfraktion 125 – 250 μm mit der Hand ausgelesen. Die Proben wurden in einer automatischen Karbonat-Präparationseinheit (Kiel I) mit Phosphorsäure aufgelöst und das sich bildende CO_2 wurde im Stickstoffstrom in ein Gasmassenspektrometer (Finnigan MAT 251) zur Messung der stabilen Sauerstoffisotope überführt. Die Genauigkeit der Methode liegt bei 0,02 ‰. Die Ergebnisse werden in der δ -Schreibweise angegeben und sind auf den PeeDee Belemniten (PDB) normiert.

Die Messungen in Südafrika wurden ebenfalls mit einem Finnigan MAT 251 Gasmassenspektrometer durchgeführt, allerdings wurden hier die Karbonate Kalzit und Dolomit getrennt analysiert. Es wurden Gesamtproben aus den Kernen 3SL, 4MC und 6SL untersucht, die entweder Kalzit, Dolomit oder beide Karbonate enthielten. Proben, die nur eine Karbonatspezies enthielten (Kalzit oder Dolomit), wurden mit 100%iger Phosphorsäure für 1h (Kalzit) bzw. 20h (Dolomit) bei 25°C bzw. 50°C reagiert. Das erhaltene CO_2 wurde gereinigt und dem Massenspektrometer zugeführt. Proben, die Kalzit und Dolomit enthielten, wurden mit einem sequentiellen Lösungsverfahren untersucht (Al-Aasm et al., 1990). Die Probe wurde für 1h bei 25°C mit Phosphorsäure reagiert. Das dabei entstandene CO_2 -Gas wurde extrahiert und auf seine Isotopenzusammensetzung hin gemessen. Dieser Wert wurde als die Isotopensignatur des Kalzites in der Probe interpretiert. Die Reaktion wurde eine weitere Stunde unter gleichen Bedingungen weitergeführt und das dabei entstandene Gas wurde verworfen. Die Probe wurde danach für weitere 20h bei 50°C reagiert und das dabei entstandene Gas wurde der Dolomit-Fraktion zugerechnet. Proben, die Sulfide oder elementaren S enthielten, wurden speziell behandelt. Vor der Messung des entsprechenden Gases wurde es über einen Ag_3PO_4 -Kühlfinger von H_2S gereinigt. Die Messungen wurden gegen hausinterne Standards kalibriert und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse liegt bei $\pm 0,1$ ‰. Die Ergebnisse werden in der δ -Schreibweise angegeben und sind auf den „Vienna“-PeeDee Belemniten (V-PDB) normiert, der in der Zusammensetzung identisch mit dem PDB-Standard ist.

Die Elementzusammensetzung der „Brine“ und des Porenwassers des Kerns 4MC wurde mit einer an der Universität Oldenburg neuentwickelten RFA-Methode mit freundlicher Unterstützung von R. Wehausen bestimmt (Wehausen, 1999). Für diese relativ schnelle Analysenmethode wird die Probe vor der Analyse mit Ultraschall behandelt, um Blasenbildung zu verhindern und bei Bedarf angesäuert, um Mineralausfällung durch Radiolyse auszuschließen. Die Genauigkeit der Methode ist für die analysierten Elemente besser als 2% (Na, K: besser als 5%).