4. Ergebnisse

4.1 Stratigraphie

4.1.1 Kerne 3SL, 4MC, LC17 und 8GK

Für die Kerne aus dem Urania Becken liegen keine Altersdatierungen vor. An der Probenahmestelle des Kerns 3SL, im tiefsten Bereich des Urania-Beckens, kommt es aufgrund von submarinen Hangrutschungen zu stetigen Veränderungen der ursprünglichen sedimentären Abfolge. Dies ist besonders im Kern LC 17 zu beobachten, in dem eine Vielzahl von Silt- und Sandeinschaltungen vorhanden sind. Darüber hinaus gibt es im NW-Arm des Beckens einen hydrothermalen, aszendenten Eintrag, der nicht nur Fluide, sondern wahrscheinlich auch Partikel fördert, die sich mit dem von oben kommenden Material mischen. Aus diesen Gründen wird eine mehr oder weniger starke Umlagerung von Sedimenten in allen 4 Kernen aus dem Urania-Becken angenommen, die eine genaue stratigraphische Einordnung kaum ermöglicht. Bei Kern 3SL kommt erschwerend hinzu, daß es wegen des hohen Wassergehaltes der obersten 7 Kernmeter während der Kernbearbeitung an Bord (z.B. bei der Trennung des Kerns in 1-m Sektionen) zu einer weiteren Störung der ursprünglichen Abfolge kam. Deshalb wurde auf eine Messung der Sauerstoffisotope an Foraminiferen aus diesem Kern verzichtet. Eine Untersuchung der Fraktion >63 μm des Kerntiefsten unter dem Binokular ergab eine normale, rezente Foraminiferenvergesellschaftung. Die Untersuchung von kalkigem



Abb. 6: Sauerstoffisotopenkurve des Kerns 6SL.

Nannoplankton an dieser Probe zeigte ein sehr häufiges Auftreten von *E. huxleyi*. Demnach ist die Grenze *E. huxleyi/ E. huxleyi acme*, die mit 53 ka (Rio et al., 1990) das jüngste Datum der Nannofossilien-Biostratigraphie darstellt, im Kerntiefsten nicht erreicht. Die kalkigen Skelette zeigen eine gute bis sehr gute Erhaltung.

4.1.2 Kern 6SL

Zur zeitlichen Einordnung des Kerns konnten die Sauerstoffisotopenverteilung (Abb. 6), Nannofossilienstratigraphie, AMS¹⁴C-Daten sowie die Korrelation der Sapropele und einer Tephralage herangezogen werden. Die Veränderung der Sauerstoffisotopenverteilung in Foraminiferengehäusen in Bezug auf die Paläoklimatologie wurde zuerst von Emiliani (1955) beschrieben. Die stratigraphische Interpretation der δ^{18} O-Werte gegen die Kerntiefe beruht auf 2 Prozessen, welche die Sauerstoffisotopenverteilung in marinen Karbonaten kontrolliert: dem Temperatur- und dem Eisvolumeneffekt. Die Wassertemperatur, in dem die Organismen wachsen, bestimmt zu einem gewissen Teil das ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis in den CaCO₃-Schalen. Bei höheren Wassertemperaturen kommt es zu einer geringeren Fraktio-

Tab. 2: Daten zum Altersmodell, Kern 6SL, und berechnete Sedimentationsraten. Basis S-1: (Fontugne et al., 1994), Isotopenstadien: Martinson et al., (1987), Y5: Deino et al., (1994), Sapropele S-2 bis S-6: Lourens et al., (1996), Grenze E.huxleyi/E.huxleyi acme: Rio et al., (1990).

Alter	Tiefe		Sed. Rate
(ka)	(cm)		(cm/kyr)
6.7	11	S-1 AMS ¹⁴ C	1.6
7.9	15	S-1 AMS ¹⁴ C	2.5
8.9	17	S-1 Basis	2
17.8	42	Stadium 2.2	2.7
37	90	Tephralage Y- 5	2.5
43	110	Stadium 3.1.3	3.3
53	150	E.huxleyi/	4
		E.huxleyi acme	
55	153	S-2	
81	180	S-3	1
102	230	S-4	2.4
124	270	S-5	1.8
124	272	Stadium 5.5	
172	322	S-6	1
175	325	Stadium 6.5	

nierung zwischen Karbonat und Meerwasser: in die sich bildenden Karbonate wird ein geringerer Anteil von schwererem Sauerstoff eingebaut. Für die Sauerstoffisotopenstratigraphie des Pleistozäns ist jedoch vor allem der Eisvolumeneffekt von Bedeutung (Williams et al., 1988). Dieser hängt mit der sich ändernden Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Meerwassers in Bezug auf die Menge des vorhandenen kontinentalen Eises zusammen. Während starker Eisbildung bleibt das schwerere Isotop vorzugsweise im Ozean und verändert die Isotopenzusammensetzung. Der Eisvolumeneffekt variiert die O-Isotopenverteilung im Meerwasser in viel stärkerem Maße als die Veränderung in der Isotopenverteilung, die durch den Temperatureffekt bei der Ausfällung von Karbonat wirksam wird.

Die Sauerstoffisotopenverteilung ist, besonders in der unteren Hälfte des Kerns, nicht ganz einfach zu interpretieren (Abb. 6). Das liegt vor allem an der Lücke zwischen 177-219 cm, die auf das Fehlen von Foraminiferen in dieser Kerntiefe zurückzuführen ist. In den Radiogra-

phien ist darüber hinaus zwischen 172-177 cm eine deutliche Rutschung zu erkennen, so daß hier kein verläßlicher Sauerstoffisotopenwert erwartet werden kann.

Eindeutig zuzuordnen sind die Isotopenstadien 2.0, 2.2 und 2.21. Aufgrund der fast übereinstimmenden Tiefe von S-5 und S-6 mit den Peaks bei 272 bzw. 325 cm wurden diese Peaks mit den Ereignissen 5.5 bzw. 6.5 korreliert. Für die Biostratigraphie wurden kalkige Nannofossilien herangezogen, wobei die Zoneneinteilung nach (Rio et al., 1990) benutzt wurde. Ebenfalls erfolgte eine

quantitative Auswertung des kalkigen Nannoplanktons zusammen mit planktischen Foraminiferen, welche die Identifizierung der verschiedenen Sapropele ermöglichte. Für diese Untersuchungen wurden Ausstrichpräparate, sog. "smear slides", hergestellt; die Auswertung erfolgte mit freundlicher Unterstützung von D. Crudeli, Universität Mailand.

Das Altersmodell ist in Abb. 7 dargestellt, die Sedimentationsraten in Tab. 2. Die älteste Zeitmarke von 175.000 Jahren (Martinson et al., 1987) ist mit Stadium 6.5 in 325 cm vorhanden. Die Sedimentationsraten liegen zwischen 1-4 cm/kyr, im Durchschnitt bei 2,2 cm/kyr. Die Variabilität in den Sedimentationsraten ist eine Konsequenz aus Erosionsereignissen, die zu Hiati führen, und erhöhter Sedimentation. Die Sedimentationsraten liegen im normalen Bereich für quartäre Sedimentationsraten im östlichen Mittelmeer: Murat und Got (1987) veröffentlichten für 6 Kerne aus



Abb. 7: Altersmodell für den Kern 6SL. blau: Isotopenstadien, schwarz: Sapropele, Tephralage (Y-5) und biostratigraphische Grenze.

verschiedenen Bereichen des östlichen Mittelmeer durchschnittliche Raten von 1,5-3 cm/kyr, jedoch liegen einzelne Werte sowohl darunter als auch darüber. Der Grund für die hohe Rate von 4 cm/kyr in Kern 6SL zwischen dem Isotopenstadium 3.1.3 und der biostratigraphischen Grenze *E.huxleyi/E.huxleyi* acme ist nicht eindeutig klar. Hinweise auf einen Turbidit oder ein Rutschungsereignis fehlen. In der Radiographie dieses Bereiches sind nur leichte Laminationen ohne Schrägschichtung zu erkennen, jedoch keine drastischen Korngrößenänderungen. Zum Teil könnte die erhöhte Sedimentationsrate auf eine ungenaue Positionierung des Stadiums 3.1.3 zurückzuführen sein (s. Abb. 6).

Da die Verlängerung der Alter/Tiefe-Kurve nach oben nicht im Ursprung endet, sondern die Altersachse bei 2 ka schneidet, wird angenommen, daß die obersten 4-5 cm des Kern fehlen (Abb. 7). Dies ist durch die Probennahme bedingt und ein häufig zu beobachtendes Phänomen bei Kernen, die mit Schwere- oder Kolbenloten gewonnen werden.

4.2 Beschreibung der Kornfraktionen und der Mineralogie

Die Gesamtfraktion der Sedimente sowie gesondert angefertigte Präparate zur Tonmineralbestimmung und zur Untersuchung der karbonatfreien Fraktion wurden mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Der Anteil der einzelnen Minerale wurde anhand der relativen Peakhöhen abgeschätzt (Tab. 3). Diese Methode ist jedoch als halbquantitativ anzusehen und gibt einen ersten allgemeinen Anhaltspunkt über die Mineralverteilung in der Probe. Darüber hinaus wurden die Proben für die Binokularuntersuchungen der einzelnen Fraktionen naßgesiebt. Die Fraktionen >63µm wurden getrocknet und die Komponenten der Streupräparate unter dem Binokular beschrieben und mengenmäßig abgeschätzt. Weiterhin wurden von der Gesamtprobe Schmierpräparate angefertigt, die unter dem Lichtmikroskop beschrieben wurden.

4.2.1 Kern 3SL

Grobfraktion: Eine Probe aus 150 cm sowie eine aus 920 cm Kerntiefe wurden mittels Nasssiebung in die Fraktionen >250 μ m, 125-250 μ m und 63-125 μ m unterteilt. Es ergab sich eine sehr deutliche Übereinstimmung in Mineralinhalt und mengenmässiger Verteilung in den beiden Proben, so daß hier exemplarisch nur die tiefere Probe beschrieben wird (Tab. 4).

Die Anteile von Gips, Foraminiferen, elementarem S (S_{elem}) und Gesteinsdetritus entsprechen in den Fraktionen 125-250 μ m und 63-125 μ m im wesentlichen denen in der Fraktion >250 μ m. Lediglich sind in diesen Fraktionen zusätzlich einige Glimmerminerale zu sehen.

Die Gipskristalle liegen als glasklare, idiomorphe Einzelkristalle mit stengelförmigem und tabularem Kristallhabitus vor (Abb. 8B). Seltener sind verwachsene Exemplare zu sehen. Die maximale Größe beträgt 2 mm.

Die Fraktionen >250 µm und 125-250 µm werden durch planktische Foraminiferen dominiert: Fraktion >250 µm: *Globigerina bulloides, Orbulina universa, Globigerinoides ruber* (weiss) *Globigerinoides sacculifer*, assoziierte Arten: *Globigerinella siphonifera, Globorotalia inflata, Neogloboquadrina dutertrei, Globorotalia siphonifera, Globorotalia truncatulinoides*; benthische Foraminiferen: *Cibicidoides robertsonianus*.

Fraktion 125-250 µm: *Globigerinoides ruber* (weiss), *Globigerina bulloides, Neogloboquadrina dutertrei*, assoziierte Arten: *Neogloboquadrina pachyderma, Globigerinella siphonifera, Globorotalia inflata, Globorotalia scitula, Globigerinita glutinata, Orbulina universa*; benthische Foraminiferen: *Bulimina aculeata*.



Abb. 8: Kern 3SL. A: Sedimentabschnitt aus dem untersten Meter des Kerns mit Rissen durch Gasaustritt, B: Streupräparat der Fraktion >250µm, C: mit Kalzit bewachsene Foraminifere, D: Kalzitkristalle, Detail aus vorigem Bild, E: Durchkreuzte Gipskristalle, F: Plattige Kristalle von elementarem S, zu einer Konkretion (Inset) verwachsen, G: Oktaedrischer Pyrit in elementarem S, H: framboidaler Pyrit, I-K: Dolomitkristalle.



Abb. 8.2: A: Kern 4MC, Grobfraktion (>250µm), bestehend fast ausschliesslich aus elementarem S. B: Gipskristall aus Kern 8GK.

Die Foraminiferen zeigen insgesamt eine gute Erhaltung und sind zum Teil sehr stark mit Kalzitkristallen überwachsen (Abb. 8C).

Elementarer S bildet blassgrünliche, gut auskristallisierte Minerale, die oft zu Aggregaten miteinander verwachsen sind (Abb. 8 F).

Im Rasterelektronenmikroskop konnten vor allem Kalzit, Dolomit, Gips und S_{elem} beobachtet werden (Abb. 8 C, D, I-K). Pyrit trat nur in sehr geringen Mengen auf. Die Karbonate treten als meist recht gut ausgebildete Einzelkristalle von Kalzit und Dolomit auf, die Aufwachsungen auf Foraminiferen bestehen jedoch fast ausschliesslich aus Kalzit, sehr untergeordnet lassen sich Dolomit (und Gips) beobachten.

	Q	K-Fsp	CC	Dol	Gips	S_{elem}	Pyr	Hal	Illit	Chl	Smek
4MC 4 cm	XXX	-	XXX	ХХ	-	XXX	-	XX	Х	Х	х
4MC 31 cm	XXX	-	XXX	ХХ	-	ХХ	-	XX	Х	Х	х
4MC 38 cm	XXX	-	XXX	XX	-	XX	-	XX	Х	Х	х
4MC 44 cm	XXX	-	XXX	XX	-	XX	-	XX	Х	Х	х
3SL 2 cm	XXX	-	XXX	xx	хх	xx	-	XX	х	Х	х
3SL 52 cm	XXX	-	XXX	XX	x(x)	X-XX	-	XX	Х	Х	х
3SL 152 cm	XXX	-	XXX	XX	ХХ	X-XX	-	XX	Х	Х	х
3SL 202 cm	XXX	-	XXX	XX	ХХ	X-XX	-	XX	Х	Х	х
3SL 252 cm	XXX	-	XXX	xx	хх	x-xx	-	XX	х	Х	х
3SL 552 cm	XXX	-	XXX	ХХ	ХХ	X-XX	-	X-XX	Х	х	х
3SL 582 cm	XXX	-	XXX	XX	хх	x-xx	-	X-XX	х	Х	х
3SL 732 cm	XXX	-	XXX	ХХ	ХХ	X-XX	-	X-XX	Х	х	х
LC17 120 cm	XXX	-	XXX	XX	ХХ	XXX	-	XXX	Х	Х	х
LC17 680 cm	XXX	-	XXX	XX	Х	XX	-	XX	Х	Х	х
LC17 1330 cm	XXX	-	XXX	xx	хх	xx	-	Х	х	Х	х
LC17 1680 cm	XXX	-	XXX	XX	ХХ	XXX	-	XX	Х	Х	х
entkarb.											
4MC 31 cm	XXX	xx	-	-	-	XXX	Х	-	ХХ	ХХ	хх
4MC 44 cm	XXX	XX	-	-	Х	XXX	Х	-	XX	XX	XX
3SL 582 cm	XXX	xx	-	-	ХХ	XXX	Х	-	XX	ХХ	xx

Tab. 3: Ergebnisse der Röntgenphasenanalytik der Sedimente (Gesamtfraktion und entkarbonisierte Fraktion). xxx: Hauptbestandteil, xx: Nebenbestandteil, x: sehr geringer Anteil **Tab. 4**: Abschätzung der Bestandteile (in %) der Grobfraktion der Sedimente aus den verschiedenen Kernen aus dem
Urania-Becken. Terr. Detritus = terrigener Detritus, S_{elem} = elementarer Schwefel.

	Gips	Foram.	S _{elem}	terr. Detritus	Pyrit	Quarz
Fraktion >250 µm						
3SL 150 cm	65	25	5	5	-	-
4MC 31 cm	-	8	90	-	2	-

Die Untersuchung des Mineralbestandes mit der Röntgenphasenanalyse bestätigt im wesentlichen die Ergebnisse der optischen Methoden (Tab. 3). Der Anteil an Quarz ist allerdings durch die Peakhöhen stark überrepräsentiert. Halit ist in den Proben aus dem Urania-Becken als sekundäres Mineral, das sich aus dem gelösten Na und Cl Gehalten des Porenwassers gebildet hat, vorhanden. Die Abnahme des Halit-Gehaltes gegen die Tiefe in Kern 3SL spiegelt dementsprechend die abnehmenden Porenwassergehalte mit zunehmender Kompaktion der Sedimente wider.

Um die Nichtkarbonatphasen in den Sedimenten näher zu charakterisieren, wurden in 2 Proben die Karbonate mit verdünnter Salzsäure gelöst und der Rückstand mittels Röntgenphasenanalyse untersucht. In Kern 3SL ergibt sich eine Mineralzusammensetzung bestehend aus Quarz, elementarem S und Gips, und untergeordnet Chlorit, Illit und Pyrit (Tab. 3).

Nach der Sedimentklassifikation von Dean et al. (1985) ist das Sediment des Kerns 3SL als schwefel- und dolomitreicher foraminiferenführender Gips-Nannofossilienschlamm zu bezeichnen.

4.2.2 Kern 4MC

Die Grobfraktion >250 μ m einer Probe aus 31 cm Tiefe ist in Tab. 4 beschrieben. Entsprechend wie in Kern 3SL sind die kleineren Siebfraktionen 125-250 μ m und 63-125 μ m in Mineralinhalt und - verteilung sehr ähnlich der gröberen Fraktion.

Auffallend in dieser Probe ist die sehr geringe Anzahl von Foraminiferen und Gipskristallen sowie die Vorherrschaft von S_{elem} . Letzterer zeigt oft eine längliche, schlangenartige Ausbildung. Diese "Schlangen" sind aus kleineren einzelnen Kristallen, die manchmal noch als solche zu erkennen sind, zusammengewachsen.

Von 40-50 cm kommen Konkretionen aus S_{elem} unzusammenhängend im Sediment vor. Es handelt sich dabei um feinkörnige, graue, mit Sediment verwachsene, harte, bis zu 2 cm grosse Konkretionen von unregelmässiger, flacher bis rundlicher Form. Das Röntgendiffraktogramm dieser Konkretionen zeigt fast ausschliesslich Reflektionen von elementaren S.

Die karbonatfreie Fraktion dieses Kerns zeigt mit der Dominanz von Quarz und elementarem S sowie in der Verteilung der anderen Minerale grosse Ähnlichkeit mit der des Kerns 3SL (Tab. 3). In der Probe aus 44 cm Tiefe sind jedoch zusätzlich Reflexionen von Gips zu beobachten. Da im Diffraktogramm der Gesamtfraktion derselben Probe keine Reflexionen von Gips zu erkennen sind, ist dies ein Hinweis darauf, daß die Anteile von Gips in der Gesamtfraktion zu gering sind, um noch mit der RDA aufgelöst zu werden. In der Probe aus 31 cm Tiefe sind selbst in der karbonatfreien Fraktion keine Gipsreflexionen vorhanden. Die Gipsverteilung scheint in diesem Kern zu schwanken, aber insgesamt gesehen spielt Gips nur eine sehr untergeordnete Rolle im Kern 4MC, da er in keiner der Analysen der Gesamtfraktion ermittelt werden konnte.

Das Sediment des Kerns 4MC ist als **dolomitführender Schwefel-Nannofossilienschlamm** zu bezeichnen (Dean et al., 1985).

4.2.3 Kern 6SL

Dieser Kern wird aus sehr verschiedenen Sedimenttypen aufgebaut (s. Abb. 5). Deshalb wird an dieser Stelle zuerst auf das den Kern hauptsächlich aufbauende Sediment (Kalkschlamm) eingegangen. Spezielle Bereiche wie die karbonatarme Schicht zwischen 6-10,5 cm und der dolomitreiche Kernabschnitt zwischen ca. 170-220 cm, die im Rahmen dieser Arbeit von besonderer Bedeutung sind, werden im Anschluß daran beschrieben.

Kalkschlamm

Das Streupräparat der Fraktion >125 μ m aus 4 cm Tiefe wird dominiert durch planktische Foraminiferen, daneben kommen selten benthische Foraminiferen, Pteropoden, Ostrakoden und Gipskristalle vor.

Planktische Foraminiferen: häufig, gut erhalten. Dominante Arten: *Globigerinoides ruber* ("weiss"), *Globorotalia truncatulinoides, Globorotalia inflata*. Assoziierte Arten: *Globigerina bulloides, Orbulina universa, Globorotalia scitula*

Benthische Foraminiferen: selten. Miliolinella subrotunda, Bolivina pseudoplicata

Die mikroskopische Auswertung eines **Sedimentdünnschliffes** des Gesamtsediments aus 4 cm Tiefe ergab, daß biogene Karbonate (Foraminiferen, grössere und kleinere Schalenbruchstücke anderer Kalkschaler, Coccolithen) den Hauptanteil von ca. 80% des Sedimentes ausmachen. Quarz ist daneben noch mit ca. 15% vertreten, und der Anteil von Feldspäten, Glimmern und anderem terrigenen Detritus ist dementsprechend sehr gering. Durch Mn-Oxide stark braun gefärbte, sehr feinkörnige Sedimentanteile sind ebenfalls zu sehen.

Die Auswertung des Röntgenspektrums dieser Probe bestätigt, daß Kalzit und Quarz den Hauptbestandteil des Sedimentes stellen. Dabei ist der Quarzpeak jedoch überrepräsentativ hoch, denn die Untersuchung der Grobfraktion und des Dünnschliffes zeigen eindeutig eine Dominanz von Kalzit

	Q	K-Fsp	CC	Dol	Gips	Pyr	Kaol	Illit	Chl	Smek
6SL 4 cm	XXX	х	XXX	Х	-	Х	Х	Х	Х	х
6SL 7 cm	ХХХ	х	-	ХХ	-	-	-	Х	Х	-
6SL 10 cm	XXX	х	-	-	х	х	-	Х	Х	-
6SL 51 cm	XXX	х	XXX	х	-	х	Х	Х	х	-
6SL 169 cm	ХХ	х	XXX	Х	-	-	-	Х	Х	х
6SL 174 cm	ХХ	х	XXX	х	-	-	-	Х	х	х
6SL 178 cm	XX	х	-	XXX	-	-	-	Х	Х	-
6SL 187 cm	XX	х	-	XXX	-	-	Х	Х	-	-
6SL 192 cm	XX	х	-	XXX	-	-	х	Х	-	-
6SL 198 cm	XXX	х	-	ХХ	-	х	х	Х	-	-
6SL 204 cm	ХХ	х	-	XXX	-	Х	Х	Х	-	-
6SL 211 cm	XXX	х	-	ХХ	-	-	Х	Х	-	-
6SL 219 cm	XXX	х	XXX	ХХ	-	-	х	Х	-	-
entkarb.			_							
6SL 4 cm	XXX	х	-	-	-	-	ХХ	ХХ	(?)	xx
6SL 248 cm	XXX	х	-	-	-	х	ХХ	XX	(?)	XX

Tab. 5 : Ergebnisse der Röntgenphasenanalytik der Sedimente aus Kern 6SL (Gesamt-
fraktion und entkarbonisierte Fraktion). xxx: Hauptbestandteil, xx: Nebenbestandteil, x:
sehr geringer Anteil, (?) unsichere Bestimmung

gegenüber Quarz. Als Nebenminerale sind neben den Tonmineralen noch Pyrit, Dolomit und Feldspäte zu nennen (Tab. 5). Die karbonatfreie Fraktion dieses Sediments stimmt im wesentlichen mit der unbehandelten Probe überein; es konnten keine zusätzlichen Minerale identifiziert werden. Eine weitere Probe aus dem unteren Bereich des Kerns (248 cm) wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls von Karbonat befreit und geröntgt. Es ergaben sich keine Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung im Vergleich mit dem Top des Kerns, so kann vermutet werden, daß die Bereiche des Kerns, die aus Kalkschlamm aufgebaut sind, in mineralogischer Hinsicht relativ homogen sind.

Von zwei weiteren Proben aus 21 und 42 cm Kerntiefe wurde die Grobfraktion >125µm untersucht. Beide Proben werden noch stärker als die Probe aus 4 cm Tiefe von kalkigen biogenen Komponenten geprägt (ca. 95%). Planktische Foraminiferen sind dominant, daneben kommen selten benthische Foraminiferen, Pteropoden und Ostrakoden vor. Der verbleibende Anteil besteht vor allem aus Quarz und aus wenigen Gesteinsbruchstücken. Allerdings ist die Zusammensetzung der Foraminiferenfaunen in den Proben unterschiedlich:

In 21 cm Tiefe sind dominante Arten der planktischen Foraminiferen: *Globigerinoides ruber* ("weiss"), *Globorotalia truncatulinoides, Globorotalia inflata.* Assoziierte Arten: *Globigerina bulloides, Orbulina universa, Globorotalia scitula* Benthische Foraminiferen: *Miliolinella subrotunda, Bolivina pseudoplicata*

In der Probe aus 42 cm Tiefe kommt fast ausschliesslich die planktische *Globigerinoides ruber* ("weiss") vor. Assoziierte Arten: *Globorotalia scitula, Neogloboquadrina dutertrei.* Benthische Foraminiferen: recht divers: dominante Arten: *Articulina tubulosa, Miliolinella subrotunda*; Assoziierte Arten: *Pyrgo* sp., *Quinqueloculina* sp., *Quinqueloculina patagonica, Pseudotriloculina laevigata, Cornuspira involvens, Dentalina* sp.

Der Kalkschlamm, der die Hintergrundsedimentation des Kerns 6SL darstellt, kann nach Dean et al. (1985) als **Nannofossilien-Foraminiferenschlamm** angesprochen werden.

Karbonatarme Schicht

Zwischen 5-10,5 cm Kerntiefe nimmt der Karbonatgehalt (s. Abb. 18.) im Sediment extrem ab. Dazu kommt, daß die Ablagerungen sehr feinkörnig werden und der Anteil >125 μ m sehr gering ist.



Abb. 9: Detailphoto der obersten 15 cm des Kerns 6SL. Die karbonatarme Lage umfaßt den dunkelbraunen und grauen Bereich zwischen 5-10,5 cm.

Farblich unterteilt sich die karbonatarme Schicht aufgrund diagenetischer Vorgänge im Sediment (Kap. 5.1.7) in einen oberen braunen und einen unteren grauen Bereich (Abb. 9). Aus beiden Abschnitten wurde je eine Probe untersucht.

Probe aus 7 cm Kerntiefe

Die Fraktion >125 μ m besteht im wesentlichen aus kleinen Gesteinsbruchstücken, die bräunlich eingefärbt sind. Dabei werden ca. 20 % dieser terrigenen Fraktion von kleinen, klaren, gerundeten Quarzkristallen aufgebaut. Die braune Färbung wird durch Mn-Oxide hervorgerufen: in den geochemischen Profilen ist hier eine deutliche Mn-Anreicherung zu beobachten. Daneben wurden noch sehr vereinzelte planktische Foraminiferen (*Globigerinoides* *ruber* ("rot"), *Globigerinoides sacculifer*, *Orbulina universa*) und Pteropoden-Schalenbruchstücke beobachtet.

Im **Sedimentdünnschliff** dieser Probe sind dementsprechend so gut wie keine biogenen Karbonate zu erkennen. Der feinkörnige Anteil der Probe besteht neben Tonmineralen aus Quarz und Karbonat, das in der Röntgenphasenanalyse als Dolomit bestimmt wurde. Der Dolomit kommt in rundlichen bis länglichen, aber auch kleineren eckigen Kristallen von ca. 2-40 µm vor. Im **Röntgendiffraktogramm** ist kein Kalzitpeak zu erkennen (Tab. 5).

Probe aus 10 cm Kerntiefe

In dieser Kerntiefe sind keine Sedimentkomponenten größer als 63 μ m vorhanden. Ein Sedimentdünnschliff lies lediglich die Identifizierung von Quarzdetritus zu, der bis ca. 10 μ m groß ist. Weitere vorhandene, sehr viel kleinere Mineralkörner waren mit dieser optischen Methode nicht genauer zu bestimmen. Die Röntgenphasenanalyse ergab, daß in dieser Probe neben Quarz und den Tonmineralen noch Pyrit, Feldspäte und Spuren von Gips vorhanden sind (Tab. 5). Weder Kalzit noch Dolomit sind in der Probe zu identifizieren.



Abb. 10: Radiographie (li) und Photographie (re) des dolomitisierten Bereichs (rosa Balken) in Kern 6SL.

Dolomitreiche Schicht

Zwischen 177-218 cm Kerntiefe befindet sich ein Kernbereich, in dem kein Kalzit, jedoch Dolomit in grösseren Mengen zu finden ist. Dieser Kernbereich ist lithologisch sehr variabel: er beginnt unterhalb einer dünnen, nicht durchgehenden Sapropellage in stark gebänderten Sedimenten (Abb. 10, Radiogr.). Diese Bänderung ist jedoch auch oberhalb des Sapropels deutlich zu sehen, so daß der Übergang von Kalzit-dominierten zu dolomitreichen Ablagerungen nicht mit einem Wechsel der Sedimentstruktur zusammenfällt, sondern inmitten eines Sedimentabschnittes liegt, der deutliche Schrägschichtung aufweist. Darauf folgt Sapropel S-3, der im Hangenden und Liegenden von sehr hellen, dolomitreichen Lagen eingerahmt wird (Abb. 10). Diese hellen Lagen bestehen fast ausschließlich aus Dolomit und Quarz (Tab. 5). Dieser Kernbereich weist unregelmäßig gebogene Schichtgrenzen auf, die entweder während der Probenahme mit dem Schwerelot aufgrund von Kompetenzunterschieden zwischen der relativ weichen Sapropelschicht und den festeren hellen Lagen entstanden, oder von kleinräumigen Rutschungen des Sediments herrühren. Darunter folgt graues Sediment bis zur ersten dünnen Sapropellage des S-4 bei 218 cm. Dieser Abschnitt ist bei 198 cm von einer nicht durchgängigen grobkörnigeren Lage (Tephra?) unterbrochen und weist eine mehr oder weniger starke farbliche Bänderung verschiedener Grautöne auf, die

sich in den Radiographien als sehr schwache Änderungen der Sedimentdichte nachvollziehen lassen. Nach zwei dünnen Sapropellagen, die von grauem Sediment unterbrochen sind, setzt dann der Sapropel S-4 ein. Die Dolomitisierung endet in 218 cm Tiefe, genau oberhalb des ersten dünnen Sapropelbandes oberhalb von S-4.

Die Untersuchung der **Foraminiferenfaunen** in dem in Abb. 10 gezeigten Kernabschnitt ergab, daß es sich in den Bereichen, in denen Foraminiferen vorhanden sind, um typische Faunen des östlichen Mittelmeeres handelt. Der Bereich von 177-218 cm Kerntiefe ist fast vollständig frei von Foraminiferen, hier liegt starke Kalzitlösung vor.

4.2.4 Dolomitstöchiometrie

Das Karbonatmineral Dolomit ist gewöhnlich nicht stöchiometrisch, sondern weist einen Ca²⁺ Überschuß von Ca:Mg bis zu 58:42 auf; weniger häufig kommt auch ein Mg²⁺ Überschuß von Ca₄₈Mg₅₂ vor (Tucker, 1988). Der Effekt der Ca²⁺ Substitution bewirkt ein Aufweiten des Kristallgitters, die durch Röntgendiffraktometrie erfaßt werden kann. Durch die Messung des d_{104} -Peaks relativ zur Standardposition kann das Ca/Mg Verhältnis ermittelt werden. Dazu wird die Formel nach Lumsden (1979) verwendet:

Mol%-CaCO₃ = 333,33 x
$$d_{104}$$
 -911,99

Die Dolomite aus Kern 3SL besitzen demnach im Durchschnitt 54,0 Mol%-CaCO₃ (n=8; Standardabweichung=0,67). In einer Probe aus Kern 4MC wurden ebenfalls 54,1 Mol%-CaCO₃ im Dolomit bestimmt. Die Proben aus Kern 6SL zwischen 177-218 cm Kerntiefe besitzen im Durchschnitt 52,9 Mol%-CaCO₃ im Dolomit (n=9; Standardabweichung=1,12).

Die Röntgendiffraktometrie gewährt darüber hinaus einen Einblick in den Ordnungszustand der Dolomite. Die Probe aus 178 cm Tiefe zeigt ein Verhältnis der Höhe des Ordnungsreflexes (015) zum Diffraktionsreflex (110) von 0,38, was einem geringen Ordnungsgrad der Dolomite entspricht.

50 cm 🗖 Illit 150 cm Smektit 250 cm Chlorit 350 cm 🗆 Kaolinit 450 cm 550 cm 650 cm 750 cm Kern 3SL 850 cm 950 cm 2 cm 8 cm Kern 6SL 20 cm 0% 20% 40% 80% 60% 100% Prozent Tonminerale

4.2.5 Semiquantifizierung der Tonminerale

Da optischen mit Methoden und mit der Röntgenphasenanalyse Gesamtsediments des die Mineralogie der Tonfraktion nicht bzw. unzureichend genur klärt werden kann wurden an 10 Proben aus Kern 3SL und 3 Proben aus Kern 6SL Tonminerale die der karbonatfreien Fraktion abgetrennt und separat untersucht. Es wurde jeweils die unbehandelte sowie die glykolisierte Tonmineralprobe im Bereich von 3-40 (2θ)

Abb. 11: Verteilung der Tonminerale (normiert auf 100%) in den Kernen 3SL (obere 10 Proben) und 6SL (untere 3 Proben).

geröngt. Letzteres ist nötig, um die Anteile an Smektiten zu bestimmen, wobei die Aufweitung der Schichtabstände dieser Minerale durch die Solvation von Ethylenglycol auf etwa 17Å genutzt wird. Die semiquantitative Auswertung erfolgte über die Flächeninhalte der verschiedenen Tonminerale mit den entsprechenden Korrekturfaktoren nach Jasmund and Lagaly (1993), die Ergebnisse sind auf 100% normiert in Abb. 11 dargestellt. Der Grossteil der Tonminerale in Kern 3SL wird von Illit (52-58%) und Smektit (34-41%) gestellt. Untergeordnet kommt Chlorit in den Proben vor (4-8%), und Kaolinit besitzt nur einen Anteil von max 2,5%. Es wird aus Abb. 11 deutlich, daß sich die Proben in ihrer Tonmineralzusammensetzung nicht wesentlich unterscheiden, sondern daß die Verteilung über die gesamte Kerntiefe von 10 m sehr homogen ist. Lediglich in der Probe aus 450 cm ist der Kaolinitanteil auf Kosten des Chloritanteils leicht erhöht.

4.3 Verteilung von Karbonat und organischem Kohlenstoff



4.3.1 Kerne 3SL, 4MC und LC17

Abb. 12: Karbonatgehalt in Kern 3SL.

Abb. 13: Corg-Gehalt in Kern 3SL.

In den Kernen aus dem Urania-Becken ist die Karbonatverteilung relativ homogen über die jeweilige Kerntiefe. Unter "Karbonat" wird hier Kalzit und Dolomit verstanden, da beide Karbonatminerale in verschiedenen Anteilen in den Kernen vorkommen. Die Karbonatgehalte liegen in Kern 3SL zwischen 35,2-39,1 Gew.% Karbonat, vergleichbar mit denen des Kerns LC17 (33,1-36,6 Gew.%; Abb. 12 und 16). Im Kern 4MC liegen die Werte mit 28,0-32,2 Gew.% deutlich unter denen der obersten 2 Proben des Kerns 3SL (Abb. 14). Kern LC17 besitzt allerdings sehr viele Rutschmassen, so daß bei der geringen Probenanzahl aus diesem Kern keine generelle Aussage über den Karbonatgehalt gemacht werden kann.

Die Verteilung von C_{org} in Kern 3SL ist mit Werten um 0,4 Gew.% sehr homogen gegenüber der Tiefe (Abb. 13). Kern 4MC enthält geringfügig niedrigere Gehalte wie die Oberflächenproben von Kern 3SL (Abb. 15). Zudem ist noch ein leichter Anstieg der Gehalte von der Oberfläche bis in



Abb. 14: Karbonatgehalt in Kern 4MC.

Abb. 15: Corg-Gehalt in Kern 4MC.

30 cm zu beobachten, der sich jedoch bis zum Kernende in 60 cm Tiefe nicht fortsetzt. Die punktuellen Proben aus Kern LC17 besitzen vergleichbar geringe Gehalte an C_{org} wie die der Kerne 3SL und 4MC (Abb. 17).



Abb. 16: Karbonatgehalt in Kern LC17.

Abb. 17: C_{org}-Gehalt in Kern LC17.

4.3.2 Kern 6SL

Die Karbonatgehalte in Kern 6SL sind im Gegensatz zu den Gehalten aus dem Urania-Becken Kernen mit 0-74 Gew.% sehr variabel (Abb. 18). Die niedrigsten Gehalte sind in einer 5,5 cm mächtigen karbonatarmen Schicht am Top des Kerns, in der Tephralage bei 90 cm und im Sapropel S-3 bei 180 cm Kerntiefe vertreten, die höchsten Gehalte liegen direkt unterhalb von S-3.

Die Gehalte von organischem Kohlenstoff in Kern 6SL sind in Abb. 19 dargestellt. Es wird deutlich, daß alle Proben mit C_{org} -Gehalten >2 Gew.% in den sichtbaren Sapropelen liegen und damit



Abb. 19: C_{org}-Gehalt in Kern 6SL. Eingezeichnet sind die Sapropellagen. Gestrichelte Linie: 2 Gew.%.



Abb. 18: Karbonatgehalt in Kern 6SL. Eingezeichnet sind die Sapropellagen.

der Definition von Kidd et al. (1978) genügen. Der unterste Sapropel jedoch hat geringere C_{org}-Gehalte, die auf diagenetische Vorgänge zurückzuführen sind (s. Kap. 5.2.3). Die Verteilung von C_{org} in den Sapropelen ist unterschiedlich: in S-1 ist nach einem Anstieg der C_{org}-Gehalte vom Liegenden her ein charakteristischer Doppelpeak zu beobachten, in S-4 scheint die Verteilung relativ homogen zu sein, obwohl hier die Probendichte keine abschließende Beurteilung zulässt. In S-5 ist ein starker, stetiger Anstieg von der untersten Probe mit knapp 4 Gew.% zum Top des Sapropels mit ca. 10 Gew.% C_{org} zu beobachten. Besonders bemerkenswert ist der sehr hohe C_{org}-Gehalt von 22,7 Gew.% in S-3.

4.4 Elementgeochemie

4.4.1 Kern 3SL

Die Hauptelementgehalte der Feststoffe werden im wesentlichen von den relativen Anteilen der sedimentbildenden Minerale bestimmt. Aluminium und Ti (Abb. 20) werden hauptsächlich durch die Tonminerale bzw. durch Schwerminerale, Ca dagegen durch biogene Kalkskelette eingetragen. Außergewöhnlich sind die hohen Absolutgehalte an Mg (\emptyset : 2,9 Gew.%), die durch die Bildung von Dolomit bedingt sind (Kap. 5.1.6). Im Gegensatz dazu gibt Chester (1993) für typische kalkige Tiefseesedimente einen Mg-Gehalt von 0,8 Gew.% an. Die Fe-Gehalte in Kern 3SL (\emptyset : 2,1 Gew.%) stimmen wiederum genau überein mit dem bei Chester (1993) angegebenen Gehalt von kalkigem marinen Sediment. Bei 560 cm steigen die Ca-Gehalte von durchschnittlich 10,4 Gew.% auf 11,5 Gew.% an, wobei sie jeweils im oberen wie auch im unteren Kernabschnitt relativ wenig schwanken. Dieser Anstieg fällt zusammen mit einem Anstieg des Karbonatgehaltes (Abb. 12) in dieser Kerntiefe und wird damit gut erklärt. Da die Karbonatanalyse nicht nur CaCO₃, sondern auch Mg,Ca(CO₃)₂ mit einschließt, und der Dolomitgehalt in Kern 3SL hoch ist, steigt auch das Mg-Profil unterhalb 560 cm an, wenn auch nicht so deutlich wie das Ca-Profil.

Die Neben- und Spurenelemente zeigen einen sehr stabilen Konzentrationsverlauf gegen die Tiefe. Die Konzentrationsschwankungen in den Profilen liegen in der Regel in Bereich der Meßungenauigkeit von 6%, mit der Ausnahme von Sr, Co und Cu. Die Sr-Konzentration nimmt in den obersten 200 cm von oben nach unten leicht zu, bleibt dann aber bei annähernd gleichen Gehalten. Im Co-Profil sind von 350-850 cm Tiefe etwas geringere Gehalte vorhanden als darüber und darunter. Die Cu-Konzentrationen sind in den oberen 400 cm des Kerns ebenfalls leicht erhöht im Vergleich zu den unteren Werten. Nur die unterste Probe zeigt wieder höhere Gehalte, die denen im oberen Teil entsprechen.

4.4.2 Kern 4MC

Die Profile der einzelnen Elemente belegen generell eine sehr geringe Variationsbreite der Konzentrationen gegenüber der Tiefe (Abb. 21). Die Schwankungen liegen für die meisten Elemente im Bereich der Meßungenauigkeit, allerdings hat die Probe aus 6 cm Tiefe leicht erhöhte Gehalte an fast allen Spurenelementen. Magnesium zeigt eine geringe Anreicherung bei 17 und 30 cm Tiefe; die höhere der beiden Anreicherungen stimmt mit erhöhten Gehalten von Karbonat überein und wird als Dolomitkomponente interpretiert. Die leicht erhöhten Mg-Gehalte bei 30 cm sind allerdings etwas höher im Kern gelegen als die zweite Anreicherung an Karbonat in 36 cm Kerntiefe und daher nicht eindeutig auf Dolomit zurückzuführen.

4.4.3 Kern 6SL

Die z.T. komplexen geochemischen Profile der verschiedenen Elemente (Abb. 22-25) spiegeln die Variabilität der primären Lithologien dieses Kerns (Kalkschlamm-, Sapropel- und Tephralagen) sowie sekundäre diagenetische Veränderungen des Sediments wider. Da dieser Kern einige außergewöhnlichen Sedimentabschnitte besitzt, wurden neben der Grundbeprobung, die alle 10 cm stattfand, einige spezielle Kernbereiche besonders eng beprobt und untersucht. Diese Ergebnisse werden in den entsprechenden Kapiteln über Sapropelgeochemie (Kap. 5.2.3), exotische Sedimente aus dem Urania-Becken (Kap. 5.1.7) und Dolomitisierung (Kap. 5.2.2) mit anderen Daten im Zusammenhang dargestellt und diskutiert. An dieser Stelle soll ein genereller Überblick über die Gesamtprofile gegeben werden. Es sei darauf hingewiesen, daß die engräumige Beprobung am Top des Kerns zwischen 0-42 cm und des Sapropels S-5 zwischen 259-284 cm und die Messung der Elementgehalte sowie der Karbonat- und Corg-Gehalte dieser Proben im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt wurden. Der dabei entstandene Datensatz ist um einige Elemente umfangreicher als hier aufgeführt und wird eingehend in Dittmer (in Vorb.) interpretiert. Diese geochemischen Daten werden hier dargestellt, um die Elementgehalte insbesondere aus den oberen 42 cm Kerntiefe mit eigenen, weiterführenden Untersuchungen (S-Isotopenverteilungen) zu kombinieren und in diesem Zusammenhang zu interpretieren. In den Bereichen der engständigen Beprobungen im Kern 6SL (das sind die beiden oben erwähnten Kernabschnitte der Diplomarbeit Dittmer sowie die Bereiche zwischen 145-162 cm und 313-328 cm) stand nicht genug Probenmaterial für die RFA zur Verfügung, so daß die Elementgehalte dieser Proben nur mit der ICP und AAS bestimmt werden konnten. Für die Proben der Grundbeprobung (10 cm Probenabstand) wurden Messungen mit der RFA und der ICP durchgeführt. Diese Ergebnisse bestätigen, daß die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate gut bis sehr gut übereinstimmen. Die Korrelationskoeffizienten der Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden sind in Tab. 6 aufgeführt. Dementsprechend ergeben sich fast immer passende Übergänge in den Profilen der jeweiligen Elemente bei Probensets, die mit jeweils verschiedenen Methoden gemessen wurden. Deutlich werden die unterschiedlichen Meßmethoden im Zr-Profil: hier zeigen sich in den ICP-Gehalten etwas geringere Werte als in den RFA-Daten (Abb. 25).

Tab. 6: Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte, gemessen mit ICP und RFA (n=67, abzüglich von max. 4 Meßfehlern pro Element und abzüglich einiger weniger Extremwerte wie z.B. bei Mn oder Co, die den Korrelationskoeffizienten zu höheren Werten verfälschen würden).

Element	Korrelationskoeffizient
Al	0,70
Ca	0,96
Mg	0,95
Fe	0,85
Ti	0,80
Ва	0,96
Со	0,89
Cu	0,93
Mn	0,95
Ni	0,94
Sr	0,90
V	0,96
Zn	0,86

Um die hohen Extremwerte wie auch die Schwankungen in den geringeren Konzentrationen bei Mn und Co im Profil darzustellen, wurde hier zusätzlich kleine Achsen mit anderer Skalierung für den Bereich mit hohen Werten eingefügt (Abb. 23 und 24).

Schwankungen im Al-Profil lassen sich generell auf unterschiedliche terrigene Anteile im Sediment zurückführen. Dieser Eintrag ist zu Zeiten der Sapropelbildung nicht einheitlich erhöht oder erniedrigt, sondern schwankt unterschiedlich in den einzelnen Sapropellagen. Der Medianwert der Messungen in den Sapropelen liegt erkennbar niedriger als in den Nicht-Sapropelproben. Dies ist zum Teil auf die dichte Beprobung des S-5 zurückzuführen, der an Al verarmt ist und mit relativ vielen Proben in die Berechnung des Medianwertes eingeht. Die Tephralage bei 90 cm weist aufgrund ihres hohen Anteils an Alumosilikaten erhöhte Al-Gehalte auf.

Die **Fe**-Gehalte zeigen deutliche Schwankungen mit Anreicherungen u.a. im Bereich der Sapropele, was mit den Bedingungen während der Sapropelbildung und frühdiagenetischen Elementumlagerungen zusammenhängt. Das Verteilungsmuster der Fe-Anreicherungen innerhalb der Sapropele ist ungleichmäßig. In S-1, S-2 und S-5 ist eine deutliche basale Anreicherung zu erkennen, währenddessen in S-4 eher der umgekehrte Fall zu beobachten ist. In S-3 und S-6 lassen sich aufgrund der geringen Sapropelmächtigkeit keine Trends ablesen.

Titan ist in der Aschelage stark verarmt. Ebenso sind die Ti-Gehalte innerhalb der Sapropele etwas geringer. **Zr** zeigt einen gleichmäßigen Verlauf gegen die Tiefe, lediglich in der Aschelage sind die Zr-Gehalte angereichert. Die **K**-Konzentrationen verhalten sich ebenso wie Zr.

Die **Mg**-Gehalte sind sehr gleichförmig über den Kern verteilt, mit der Ausnahme zwischen 176-222 cm, wo deutlich höhere Werte auftreten. Der Hintergrunddurchschnittswert von ca. 15000 ppm ist doppelt so hoch wie der Durchschnitt eines typischen kalkreichen Tiefseesediments (7740 ppm, (Chester, 1990)) und spiegelt die Dolomitgehalte in dem Kern wider.



Abb. 20: Geochemische Profile von Kern 3SL. Auf Al normierte Werte sind in ppm/% angegeben, mit der Ausnahme von Fe und Ti: ppm/ppm.



Abb. 21: Geochemische Profile von Kern 4MC. Auf Al normierte Werte sind in ppm/% angegeben, mit der Ausnahme von Fe und Ti: ppm/ppm.

Kalzium wird zum größten Teil durch biogenes Karbonat in die Sedimente eingetragen, wie aus der guten Übereinstimmung des Ca-Profils mit dem Karbonatprofil hervorgeht. Da biogenes Karbonat ein wichtiger sedimentärer Sr-Träger ist, sind die Sr-Gehalte dort gering, wo wenig Karbonat vorhanden ist. Auch zwischen 176-222 cm, der Tiefe der Mg-Anreicherung, ist wenig Sr vorhanden, obwohl hier (Gesamt-)Karbonat z.T. mehr als die Hälfte des Sediments ausmacht. Der Grund dafür liegt darin, daß Dolomit wesentlich weniger Sr in sein Kristallgitter einbaut als Kalzit (Kretz, 1982).

Die Durchschnittsgehalte von **Mn** liegen im Bereich typischer Tiefseesedimente. Stark erhöhte Mn-Gehalte bis zu ca. 5 Gew.% treten zwischen 151-154 cm auf. Des weiteren sind Anreicherungen von Mn oberhalb der Sapropele S-1, S-3, S-4, S-5 und S-6 sowie bei 83 und zwischen 177 und 218 cm zu beobachten. Die Mn-Gehalte in den Sapropelen sind deutlich geringer als im Kalkschlamm. Die **Ba**-Gehalte zeigen Hintergrundwerte mit 90-250 ppm, die innerhalb der Sapropele bzw. oxidierten Sapropele bis auf max. 4300 ppm ansteigen. Eine weitere Ba-Anreicherung ist zwischen 173-174 cm zu beobachten. Hier liegt im Kern eine nicht durchgehende Sapropellage vor, die als umgelagert angesehen wird. Aufgrund der relativ hohen Ba-Gehalte und der Nähe zu S-3 dürfte es sich um Material von diesem Sapropel handeln.

Die Profile von **Co**, **Cu**, **Ni**, **V** und **Zn** sind sich im Verlauf gegen die Tiefe sehr ähnlich. Hervorstechendstes Merkmal ist ein einzelner hoher Wert bei 152 cm, der bei Co am ausgeprägtesten ist und außergewöhnliche 334 ppm erreicht. In Sapropelen sind typischerweise Spurenmetalle angereichert, weil sie eigene Sulfide bilden oder weil sie redoxsensitiv sind (d.h. unter anoxischen Verhältnissen als stabile Formen existieren; Calvert (1993); Pruysers (1991); Nijenhuis (1998)). Dies trifft besonders auf die genannten Elemente zu, die alle regelmäßig in den Sapropelen des Kerns 6SL angereichert sind. Ein ähnliches Verhalten zeigt Cd, obwohl hier nur ein stark verringerter Datensatz zur Verfügung steht. Das **Cr** Profil zeigt Anreicherungen oberhalb von S-1 und direkt über S-3. In den Sapropelen ist Cr jedoch nicht angereichert. Die Aschelage bei 90 cm enthält so gut wie kein Cr.



Abb. 22: Geochemische Profile von Kern 6SL. Fe/Al in ppm/ppm. Sapropele S-1 bis S-6 sind grau hinterlegt, Tephralage Y-5 ist hellgrau hinterlegt.



Abb. 23: Geochemische Profile von Kern 6SL. Ti/Al und Ba/Al in ppm/ppm, Cd/Al und Co/Al in ppm/%, Sapropele S-1 bis S-6 sind grau hinterlegt, Tephralage Y-5 ist hellgrau hinterlegt. Man beachte den Skalenwechsel im Co-Profil.



Abb. 24: Geochemische Profile von Kern 6SL. Mn/Al in ppm/ppm, Cr/Al, Cu/Al und Ni/Al in ppm/%, Sapropele S-1 bis S-6 sind grau hinterlegt, Tephralage Y-5 ist hellgrau hinterlegt. Man beachte den Skalenwechsel im Mn-Profil.



Abb. 25: Geochemische Profile von Kern 6SL. V/Al, Zn/Al und Zr/Al in ppm/%, Sapropele S-1 bis S-6 sind grau hinterlegt, Tephralage Y-5 ist hellgrau hinterlegt.

4.5 Schwefelgehalte und –spezies

Die S-Gesamtgehalte der Urania-Becken Sedimente liegen mit 8,4-18,91 Gew.% (Abb. 26-28) weit über dem Wert von Kalkschlamm aus der Umgebung des Beckens (Kern 6SL, Abb. 29) und anderer Kerne aus dem Mittelmeer (z.B. Van Santvoort et al., 1997). Sie gehören zu den höchsten je an marinen Lockersedimenten gemessenen S-Gehalten. In Kern 6SL wurde der Gesamtschwefel in 3 Kernabschnitten bestimmt (Abb. 26).

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

AVS "acid volatile sulfur", entspricht den Fe-Monosulfiden wie z.B. Mackinawit oder Sulfiden wie Fe₃S₄ (Greigit)

S_{pyr} Pyrit-Schwefel

S_{elem} elementarer Schwefel



Abb. 26: Quantitative Verteilung der Schwefelspezies in Kern 4MC.





Abb. 27: Quantitative Verteilung der Schwefelspezies in Kern 3SL.

Abb. 28: Quantitative Verteilung der Schwefelspezies in Kern LC17.



Abb. 29: S-Gesamtgehalte in Kern 6SL. Sapropele sind grau hinterlgt.

Die Ergebnisse der S-Speziesuntersuchungen für die Kerne 3SL, 4MC und LC17 sind in den Abb. 26-28 dargestellt. Aus Kern 6SL wurden 2 Proben aus dem Sapropel S-1 und eine Probe aus der direkt darüberliegenden grauen Schicht analysiert. Die Gehalte an AVS und S_{elem} lagen dabei unterhalb der Nachweisgrenze. Der gewonnene S_{pyr} wurde auf seine S-Isotopenverteilung hin untersucht (Kap. 4.6.2).

Den Hauptanteil des S in den Kernen aus dem Urania-Becken wird von Selem gebildet, S_{pyr} ist mit nur <1 Gew.% in den Sedimenten enthalten. AVS-Schwefel lag generell unterhalb der Nachweisgrenze von 1 Gew.%. In den Kernen 3SL und LC17 beträgt die max. Differenz zwischen der Summe Selem + Spyr und dem S-Gesamtgehalt ca. 2,8 Gew.%. Diese Differenz wird hauptsächlich durch Sulfat-S (Gipse) eingenommen, wie die mineralogischen Untersuchungen zeigen. Möglicherweise sind darüber hinaus noch organische S-Spezies am Gesamtpool beteiligt, die jedoch nicht bestimmt worden sind. Demgegenüber wird in Kern 4MC fast das gesamte Schwefelinventar durch Selem repräsentiert, und nur max. 2,2 Gew.% stehen noch für die Sulfat-S oder die organische S-Fraktion zur Verfügung. Die S-Konzentrationen vor allem der Gesamt-S in Kern 3SL zeigen einen deutlichen, regelmäßigen Anstieg vom Kerntiefsten zum -obersten.

4.6 Isotopenverteilung: C, O, S

Neben der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverteilung in Foraminiferengehäusen zur Altersdatierung des Kerns 6SL (s. Kap. 4.1.2) wurden die Isotopenverteilungen von C und

O an Karbonaten sowie die S-Isotopenverteilung an den S-Spezies S_{elem} und S_{pyr} bestimmt. In Proben, die Kalzit *und* Dolomit enthielten, wurde die C/O-Isotopie durch ein sequentielles Lösungsverfahren an beiden Karbonatmineralen getrennt bestimmt.

4.6.1 Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverteilung

Aus Kern 3SL wurden zwei, aus Kern 4MC drei Proben hinsichtlich der Isotopenverteilung in Kalzit *und* Dolomit derselben Probe untersucht. Die δ^{13} C Werte liegen zwischen 0 und –2‰, wobei die Werte für Dolomit der jeweiligen Probe immer 1-1,5‰ niedriger als die entsprechenden Werte für Kalzit sind (Abb. 30). Das umgekehrte trifft für die δ^{18} O Werte zu: hier sind die Dolomite jeweils ca. 1‰ schwerer als die Kalzite.



Abb. 30: C- und O-Isotopenverteilungen der Karbonate aus Kern 3SL und 4MC. Die Linien verbinden die Werte von Kalzit und Dolomit der gleichen Probe.

In Kern 6SL wurden Karbonate aus dem Bereich der karbonatarmen Schicht am Top des Kerns (6-10,5 cm) und aus deren Umgebung sowie aus dem dolomitreichen Bereich in 177-218 cm Kerntiefe analysiert (Abb. 31). Die Proben aus dem Kalkschlamm in 2 bzw. 20 cm Tiefe zeigen mit δ^{13} C-Werten von 1-2‰ und δ^{18} O-Werten von etwas über 2‰ normale marine Verhältnisse an (Tucker, 1990). Die Dolomitproben aus 6 bzw. 8 cm Tiefe weisen deutlich niedrigere δ^{13} C-Werte und leicht höhere δ^{18} O-Werte auf und sind somit den Dolomiten aus dem Urania-Becken vergleichbar (s. Abb. 30). Die Dolomite aus dem tieferen Kernbereich zwischen 178-185 cm Tiefe allerdings zeigen stark erhöhte δ^{18} O-Werte zwischen 8-9‰ bei ähnlicher C-Isotopenverteilung; nur die tiefste analysierte Probe aus 216 cm Kerntiefe besitzt einen höheren δ^{13} C-Wert von –0.4‰.

4.6.2 S-Isotopenverteilung

Die Proben aus den Urania-Becken Kernen 3SL und 4MC wurden auf ihre S-Isotopenverteilung der reduzierten S-Spezies Selem und Spyr hin untersucht; drei Proben wurden allerdings auch aus Kern 6SL untersucht. Bei letzteren handelt es sich um Proben aus der grauen Schicht bei 10 cm sowie aus dem Sapropel S-1 (15cm) und einer weiteren Probe unterhalb S-1 (20 cm). Die Ergebnisse sind in Abb. 32 und Tab. 7 dargestellt. Zusätzlich wurden noch die S-Isotopenverteilungen in Gipsen aus Kern 8GK untersucht. Die S-Isotopenverteilung der grossen Gipskristalle in Kern 8GK (s. Kap. 4.7) beträgt 20,8‰.

Die Sedimentproben aus dem Urania-Becken schwanken für S_{elem} und S_{pyr} insgesamt zwischen -1,9



Abb. 31: C- und O-Isotopenverteilungen der Karbonate aus Kern 6SL.



und –9,4‰. Ein nur wenig niedriger Wert (-11‰, S_{pyr}) wurde in Kern 6SL in der grauen Schicht bei 10 cm gemessen, die darunterliegende Probe aus dem Sapropel weist mit –34,8‰ (S_{pyr}) einen sehr viel niedrigeren Wert auf, und der am stärksten negative Wert wurde in 20 cm unterhalb des Sapropels S-1 gemessen. Der Unterschied in den δ^{34} S-Werten von koexistierendem S_{elem} und S_{pyr} in den Kernen aus dem Urania-Becken beträgt max. 7,4‰, ist in der Regel jedoch wesentlich geringer. Es lässt sich keine Systematik in Bezug auf die δ^{34} S-Werte der einzelnen S-Spezies untereinander erkennen: manchmal ist S_{pyr} leichter als S_{elem}, manchmal ist es umgekehrt.

Abb. 32: S-Isotopenverteilung von S_{elem} und S_{pyr} in Kern 4MC.

analysie	rt).		
Kern	Tiefe	$\delta^{34}S_{elem}$	$\delta^{34}S_{pyr}$
4MC	6 cm	-1,90	na
4MC	11 cm	-1,94	-9,35
4MC	25 cm	-6,25	na
4MC	30 cm	-6,39	-5,93
4MC	49 cm	-4,40	-7,10
4MC	54 cm	-6,19	na
3SL	52 cm	-7,19	-6,29
3SL	732 cm	-6,31	na
3SL	972 cm	-5,56	-7,57
LC 17	1680 cm	-8,49	-6,29
6SL	10 cm	kein S _{elem} vorhanden	-10,93
6SL	15 cm	kein S _{elem} vorhanden	-34,75
6SL	20 cm	kein Salam vorhanden	-45.59

Tab. 7: Ergebnisse der S-Isotopenverteilungen an S_{elem} und S_{pyr} der Sedimente aus dem Urania-Becken (Kerne 4MC, 3SL und LC17) und des Kerns 6SL, δ^{34} S auf CDT normiert (na=nicht analysiert).

4.7 Untersuchung der Präzipitate (Gipse)

In den Sedimenten des Urania-Beckens kommen neben den kleinen (<2mm) Gipskristallen auch grössere klare, idiomorphe Kristalle bis zu 5 cm Länge vor (Abb. 8.2 B). An den Gipsen wurden die S-Isotopenverteilung, der Sr-Gehalt und das Sr-Isotopenverhältnis bestimmt sowie mikrothermometrische Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen vorgenommen. Der S-Isotopenvert wurde mit 20,8‰ bestimmt, die Sr-Gehalte betragen 549 und 589 ppm und das ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnis der Gipse liegt bei 0,708830. Die Salinität der in Flüssigkeitseinschlüssen vorhandenen Lösungen beträgt 15-18 Gew.% NaCl-Äquivalent, was einer 5-5,6 fachen Meerwassersalinität entspricht.

4.8 Laugungsversuche

An Sedimentproben aus Kern 6SL wurden sequentielle Laugungsversuche durchgeführt, um die Bindungsverhältnisse der verschiedenen Elemente zu untersuchen.

Probe aus 152 cm: In dieser Tiefe tritt ein 1-2 mm mächtiges, dunkelbraunes Sedimentband auf. Die Analyse des Gesamtchemismus ergab einen aussergewöhnlich hohen Anteil an Mn (ca. 4 Gew.%) und anderen Elementen wie z.B. Co. Um zu überprüfen, ob der hohe Mn-Anteil und die erhöhten Spurenmetallkonzentrationen durch terrigenen Detritus eingetragen wurden oder ob eine diagenetische bzw. hydrogenetische Anreicherung von Spurenmetallen an Mn-Oxiden oder Fe-Oxyhydroxiden vorliegt, wurden an einer Probe aus dieser Schicht sequentielle Laugungsversuche durchgeführt. In Anlehnung an die Arbeiten von Chester and Hughes (1967) und Koschinsky (1994) wurden die Laugungsschritte für das Sediment ausgewählt, um die Karbonate und die Mn-Oxide (leicht reduzierbare Phase), die amorphen Fe-oxyhydroxide (mäßig reduzierbare Phase) und die verbleibende Residualfraktion sequentiell zu lösen.

Die Ergebnisse der Doppelbestimmung an der Probe unterscheiden sich zum Teil deutlich. Zusätzlich liegen die Gesamtsummen der einzelnen Elementgehalte der verschiedenen Laugungsschritte über denen der Gesamtanalyse. Letzteres rührt möglicherweise daher, daß die Probe der Gesamtanalyse und die für die Laugung von zwei verschiedenen Probenahmen stammen. Hier kann es, gerade in Hinblick auf die sehr geringe Mächtigkeit der dunkelbraunen Lage, zu Kontaminationen der einen oder anderen Probe mit Sediment aus der Umgebung der Mn-reichen Lage gekommen sein. Zudem wurde die Gesamtanalyse mit der RFA, die Bestimmungen an der Laugungsserie mit der ICP durchgeführt. Mangelnde Übereinstimmung zwischen den Messdaten der Laugungsschritte an der gleichen Probe können durch Messfehler, Kontaminationen oder Verlust von Probenmaterial während der zahlreichen Arbeitsschritte der Laugungsversuche entstehen (Koschinsky, 1994).

Obwohl die Qualität der Laugungsergebnisse kritisch zu sehen ist, zeigen sie dennoch Tendenzen, die als prinzipiell richtig angesehen werden und, da sie wichtige Informationen über die Elementassoziierung geben, dargestellt und interpretiert werden. Die jeweiligen Anteile der einzelnen Elemente, bezogen auf 100%, sind in Abb. 33 dargestellt.



Abb. 33: Ergebnisse der sequentiellen Laugungsversuche an Sediment aus 152 cm Tiefe, Kern 6SL.

Es zeigt sich, daß die hohen Mn-Gehalte fast ausschließlich in der leicht reduzierbaren Phase vorhanden sind. In diesem Laugungsschritt werden vor allem amorphe und kristalline Mn(IV)-Oxide, aber auch Karbonate, gelöst, so daß über 90% des Mn in diesen Phasen vorliegen. Ein geringer Anteil von Mn wurde mit den mässig reduzierbaren Phasen gelöst. Dies kann daran liegen, daß die einzelnen Mineralphasen nicht immer vollständig selektiv von dem jeweiligen Reagenz gelaugt werden, und gerade bei Mn und Fe bestehen gewisse Überschneidungen (Koschinsky, 1994). Eisen wurde zu ca. 20% in der mässig reduzierbaren Phase gelaugt. Hier liegt Fe meist als Fe-Oxyhydro-xid (FeOOH) vor. Der Grossteil des Eisens ist jedoch in der Residualphase gebunden, z.B. als Smektit (s. Kap. 4.2.5). Barium ist zu 87% an die leicht reduzierbare Mn-Phase gebunden, wird vernachlässigbar in der mässig reduzierbaren Phase mobilisiert und zeigt geringe Gehalte in der Residualphase.

Proben aus 183 und 185 cm: Um die Bindungsverhältnisse der relativ hohen Mn-Gehalte in Kern 6SL zwischen 177-218 cm (dolomitreiche Schicht) zu untersuchen, wurden 2 Proben aus 183 und 185 cm Kerntiefe und zum Vergleich dazu eine Probe aus dem Kalkschlamm in 167 cm in 2 Schritten gelaugt. Im ersten Schritt wurde die Karbonatfraktion mit Ammoniumacetatlösung bei pH 4 aufgeschlossen, der zweite Schritt löste die leicht reduzierbaren Phasen (Mn-Oxide) mit Hydroxylammoniumchlorid bei pH 2. Nach 24 h Reaktionszeit war der Dolomit in Schritt 1 vollständig aufgelöst, wie die hohen Mg und Ca Werte zeigen. Ebenso wurde der allergrösste Teil von Mn in diesem Laugungsschritt mobilisiert. Im zweiten Schritt wurden nur noch sehr geringe Gehalte der 3 untersuchten Elemente gemessen (Tab. 8).

Tiefe	Ca	Mg	Mn
183 cm			
Leicht reduzierbare Phase	99,1	99,3	99,2
Karbonatphase	0,9	0,7	0,8
185 cm			
Leicht reduzierbare Phase	98,2	98,3	99,0
Karbonatphase	1,8	1,7	1,0

Tab. 8: Laugungsergebnisse der Proben aus 183 und 185 cm Tiefe, Kern 6SL.

4.9 Wasserchemie

Die "Brine" des Urania-Beckens ist keineswegs ein chemisch homogener Wasserkörper, sondern weist eine grosse Variabilität der Elementgehalte innerhalb des Beckens auf. In diesem Kapitel werden eigene Untersuchungen zur Geochemie der "Brine" als auch Literaturdaten und bisher unveröffentlichte Daten (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von K. Wallmann, Geomar, Kiel) zusammen dargestellt, um diese Variationsbreite anhand der Na-Cl-Werte darzustellen. Aus dem Urania-Becken sind sehr unterschiedliche Salzgehalte der "Brine" bekannt. Die geringsten Werte stammen aus dem tiefsten Teil des Beckens (79‰, NW Arm, pers. Mitt. K. Wallmann), die höchsten mit 260‰ (Vengosh et al., 1998) aus dem tieferen Bereich des SO-Teils (Abb. 2). Eigene Untersuchungen an Proben aus dem oberen Bereich der "Brine" im NW Arm und dem Porenwasser (PW) aus Kern 4MC (Tab. 9) zeigen intermediäre Salinitäten von 180‰. Die "Brine"-Konzentrationen und die Porenwasserproben wurden mit einer neu entwickelten RFA-Methode gemessen (Wehausen et al., 1999).

Die graphische Darstellung von Element/Cl-Verhältnissen von eigenen "Brine"- und Porenwasserdaten im Vergleich mit evaporiertem Meerwasser bestätigt, daß "Brine" sowie Porenwasser in den Na/Cl und Br/Cl-Verhältnissen identisch mit evaporiertem Meerwasser (McCaffrey, 1987) sind (Abb. 34). Dies spricht für eine marine Herkunft dieser Wässer. Der Cl-Gehalt der am stärksten

Tab.	9 : (Jeoch	emis	che A	nalyse	daten	der	Urania-Bec	ken	"Brine"	' und	des P	orenw	ass	ers
Kern	4MC	C. na=	nich	t analy	siert.,	"Brin	e"-Pro	oben: Statio	n 76	-1CTD,	Meteo	orfahrt	M40/	4, I	Eh-
und j	pH-V	Verte	aus	Halba	ch (19	998).	Zum	Vergleich:	Mit	telmeer	wasser	(Ven	igosh	et	al.,
1998).														

	CI	Na	Mg	Са	K	Sulfat	Br	H ₂ S
	mM	mM	mM	mM	mM	mM	mM	mM
"Brine"								
3485 m	2897	2562	173	44	83	96	4,61	na
3500 m	2886	2600	180	43	83	95	4,62	na
3510 m	2877	2573	174	52	81	93	4,53	na
3520 m	2895	2556	177	47	83	94	4,62	na
3530 m	2917	2580	177	44	84	98	4,62	na
Eh: -155 bis –171 mV	pH: 6.5							
Porenwasser 4MC								
4 cm	2902	2786	182	25	81	91	4,74	1.0
18 cm	2860	2370	173	23	79	88	4,65	1.0
31 cm	2895	2413	178	26	80	88	4,69	0.8
44 cm	2809	2370	170	30	78	86	4,58	0.9
Mittelmeerwasser								
	660	568	63	12	13	33	0,97	-



Abb. 34: Na vs. Cl von Urania-Becken "Brine" und Porenwasser, evaporiertes Meerwasser aus McCaffrey (1987).

salinaren Probe lässt auf eine Evaporation von ursprünglichem Meerwasser um den Faktor 4,4 schliessen (Cl-Gehalte von Mittelmeerwasser: 660 mM (Vengosh et al., 1998)).

Der Methangehalt liegt bei 2849 nmol/cm³ Sediment. Bei einem geschätzten Wassergehalt der Probe von 80 Vol.% ergibt sich ein Methangehalt von 2,28 µmol/cm³ bzw. 2,28 mM im Porenwasser. Die Untersuchung der einzelnen Kohlenwasserstoffe der Probe ergab, daß Methan einen Anteil von 72% besitzt (Tab. 10). Der Methan/(Ethan + Propan) Quotient beträgt 2,82.

Kohlenwasserstoff	Konzentration (nmol cm ⁻³ Sediment)	Verhältnis Methan / KW
Methan	2849	1
Ethan	850	3,35
Propan	159	17,92
Butan	67	42,52
Pentan	45	63,92

Tab. 10: Ergebnisse der Kohlenwasserstoffuntersuchung an Porenwasser aus Kern 4MC. Pentan war nicht im Standard enthalten. Identifizierung und Quantifizierung sind daher unsicher.