

## 5. Diskussion

### 5.1 Urania-Becken Sedimente: Geochemie und Genese

Die Ablagerungen im Urania-Becken sind das Ergebnis von Stoffeinträgen aus verschiedenen Quellen, wobei die Sedimentation unter anoxischen und hypersalinen Bedingungen stattfindet, die im marinen Milieu sehr seltenen sind. Um die verschiedenen Quellen zu differenzieren und um festzustellen, für welche Elemente die Sedimente eine Senke darstellen (durch Mineralpräzipitation), werden die geochemischen und mineralogischen Daten in ein physikalisch-chemisches Sedimentationsmodell integriert, welches für verschiedene Elementkreisläufe differenziert dargestellt wird.

#### 5.1.1 Kern 3SL

Die geochemischen Profile des Kerns 3SL sind für viele Elemente sehr homogen. Die einzigen über den Fehlerbereich der Messungen deutlich hinausgehenden Schwankungen in den Profilen sind bei den hauptsächlich an das Karbonat gebundenen Elementen Ca, Mg und Sr sowie bei Co und S zu beobachten.

##### Karbonatverteilung

Die leicht erhöhten Gehalte von Ca und Mg ab 560 cm Kerntiefe werden mit einem in gleicher Tiefe sprunghaft um ca. 2 Gew.% ansteigenden Karbonatgehalt gut erklärt. Im oberen Kernbereich schwanken die Werte um ca. 36 Gew.%, während sie im unteren Teil leicht erhöht um 38 Gew.% liegen. Es kann sich hier möglicherweise um zwei verschiedene Sedimentkörper handeln, die aufgrund von submarinen Rutschungen von Material mit leicht unterschiedlichen Karbonatgehalten in das Becken gelangten. Die Meeresbodentopographie im Bereich der tiefsten Stelle des westlichen Armes des Urania Beckens zeigt deutlich steile Hänge, an denen Rutschmassen entstehen können. Dieses Material muss während und nach der Ablagerung mit den Sedimenten der anderen Quellen (hemipelagische Hintergrundsedimentation, hydrothermaler Eintrag von „Brine“ und Sediment) homogenisiert worden sein, denn die typischen Merkmale einer Rutschmasse (gradierte Schichtung, Sand- bzw. Siltlagen), wie sie in Kern LC 17 deutlich ausgeprägt sind, fehlen in Kern 3SL. Dieses Homogenisieren kann durch gasreiche Fluide geschehen, die durch das Sediment aufdringen und es dabei physikalisch durchmischen.

Tatsächlich wurde an der Probenahmestelle des Kerns 3SL in den untersten „Brine“-Schichten über mehrere Jahre hinweg suspendierter Schlamm beprobt (Corselli et al., 1998), dies lässt auf eine intensive Auf- und Durchwirbelung der Sedimente schliessen. Obwohl über die hydrodynamischen Prozesse im Urania Becken so gut wie nichts bekannt ist, lässt sich allerdings vermuten, daß sogar schlagartige Umwälzungen grösseren Ausmasses innerhalb der „Brine“ stattfinden können: im „Brine“-Körper wurden an der tiefsten Stelle des Beckens in den untersten 30 m eine warme, deutlich weniger salzhaltige „Brine“ gefunden als in den darüber liegenden 300 m, in denen die „Brine“ etwas kühler und höher salinar ist (pers. Mitt. K. Wallmann). Dies stellt eine äusserst instabile Schichtung im „Brine“-Körper dar, die grössere Durchmischungen in der „Brine“ erwarten lässt. Das Urania Becken ist durch den hydrothermalen Eintrag mit grosser Wahrscheinlichkeit ein hochdynamisches System, in welchem neben chemischen Prozessen auch physikalische Bewegungs- und Austauschvorgänge eine grosse Rolle spielen.

Die zyklisch erscheinenden Schwankungen des Karbonatgehaltes innerhalb des oberen Kernabschnittes zwischen 0-580 cm sind schwer zu interpretieren und möglicherweise nicht primärer Na-

tur. Während der Kernverarbeitung an Bord wurden die oberen, sehr flüssigen Kernbereiche z.T. stark gestört, so daß die Sedimente bis in den Zehnerzentimeterbereich durchmischt sein können. Dabei kam es möglicherweise zu lokalen Anreicherungen der Grobfraction, die zum grossen Teil aus Karbonat besteht. Im unteren Kernabschnitt dagegen sind die Schwankungen als primär anzusehen, da hier die Sedimente genügend Festigkeit besaßen, um nicht nachträglich durchmischt zu werden. Da keine makroskopischen Korngrößen- oder Materialunterschiede im Kern festgestellt werden konnten, die als einzelne Rutschungsereignisse zu deuten wären, stellen die gemessenen Schwankungen offenbar die normale Bandbreite im Karbonatgehalt der Ablagerungen dar, ohne daß sie genauer einzelnen Sedimentationsmechanismen zugeordnet werden können.

### Elementverteilung

Die Schwankungen im Gesamt-S Profil sind wahrscheinlich ebenso wie die Variationen der Karbonatgehalte eher auf physikalische Homogenisierung im Urania-Becken denn auf chemische Prozesse zurückzuführen.

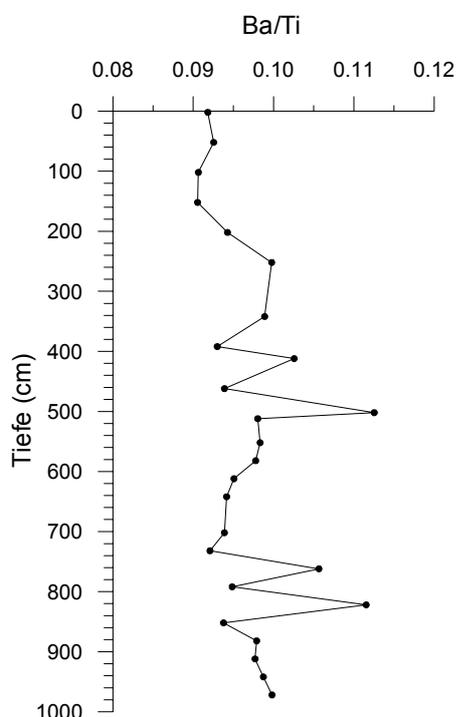


Abb. 35: Ba/Ti Verhältnis im Kern 3SL.

Die Karbonatminerale sind normalerweise die Hauptträger der Sr-Gehalte in kalkreichen marinen Sedimenten. Der Anstieg der Sr-Gehalte in Kern 3SL findet jedoch schon in einer Kerntiefe von ca. 200 cm statt und ist damit entkoppelt von den Karbonatgehalten. Neben Karbonat kommt Gips als weiterem Sr-Träger eine wichtige Rolle zu, primäre marine Gipse enthalten Sr-Gehalte von 1500-2300 ppm (Usdowski, 1973). Möglicherweise ist also eine Abnahme des Gipsgehaltes der Grund für die geringeren Sr-Gehalte im oberen Teil des Kerns. In den Röntgendiffraktogrammen von Proben aus dem oberen Kernbereich ist dies jedoch nur bedingt nachzuvollziehen, lediglich in einer Probe (in 52 cm Kerntiefe) ist eine deutliche Verringerung der Peakhöhe des Gipses zu beobachten. Die Profile von Ca und S können keinen Hinweis auf verringerte Gipsgehalte geben, weil die Gesamtgehalte der genannten Elemente von anderen Mineralen (Calcit, Dolomit,  $S_{elem}$ ) dominiert werden und somit mögliche geringere Gipsgehalte überdecken würden. Das Ba/Ti-Verhältnis kann jedoch als Indikator für marinen Baryt benutzt werden. In Kern 3SL verläuft das Ba/Ti Verhältnis in den oberen 200 cm ähnlich wie die Sr-Gehalte nach oben zu geringeren

Werten (Abb. 35). Die Gleichläufigkeit der beiden Parameter Sr und Ba/Ti kann bedeuten, daß in den obersten 200 cm des Kerns die bakterielle Sulfatreduktion sehr stark war und es damit zu einer Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes und damit zur Auflösung von Sulfatmineralen (Baryt und Gips) kam. Hohe Sulfatreduktionsraten aus den Oberflächensedimenten des Urania-Beckens wurden von Ziebis et al., (2000) beschrieben. Dabei spielt die anoxische Methanoxidation bei der Verringerung der Sulfatgehalte eine wichtige Rolle im Gegensatz zu  $C_{org}$ -Oxidation, denn das  $C_{org}$ -Profil verläuft gleichmässig über die gesamte Kerntiefe (Abb. 13).

Die Schwankungen im Co-Profil in Kern 3SL sind schwer zu interpretieren. Der Verlauf des Profils ähnelt keinem der anderen Elementprofile. Kobalt gelangt z.B. durch Prozesse des „scavenging“ an Mn-Oxidkolloide gebunden ins Sediment (z.B. Koschinsky and Halbach, 1995). Die Mn-Gehalte in Kern 3SL sind allerdings gering und die beobachteten Schwankungen eher gegenläufig zu denen der Co Konzentrationen. Eine diagenetische Umlagerung von Co ist nicht wahrscheinlich. Damit bleibt trotzdem die Frage zur Erklärung der Verteilung von Co im Kern 3SL offen.

### 5.1.2 Kern 4MC

Dieser Kern unterscheidet sich stark in der Gesamtlänge (65 cm) von Kern 3SL (10 m). Ein Vergleich der geochemischen Daten des Kerns 4MC ist daher nur mit den obersten 65 cm des Kerns 3SL zulässig, da nicht klar ist, wie der weitere Aufbau der Sedimente an der Probenahmestelle des Kerns 4MC in tieferen Bereichen aussieht.

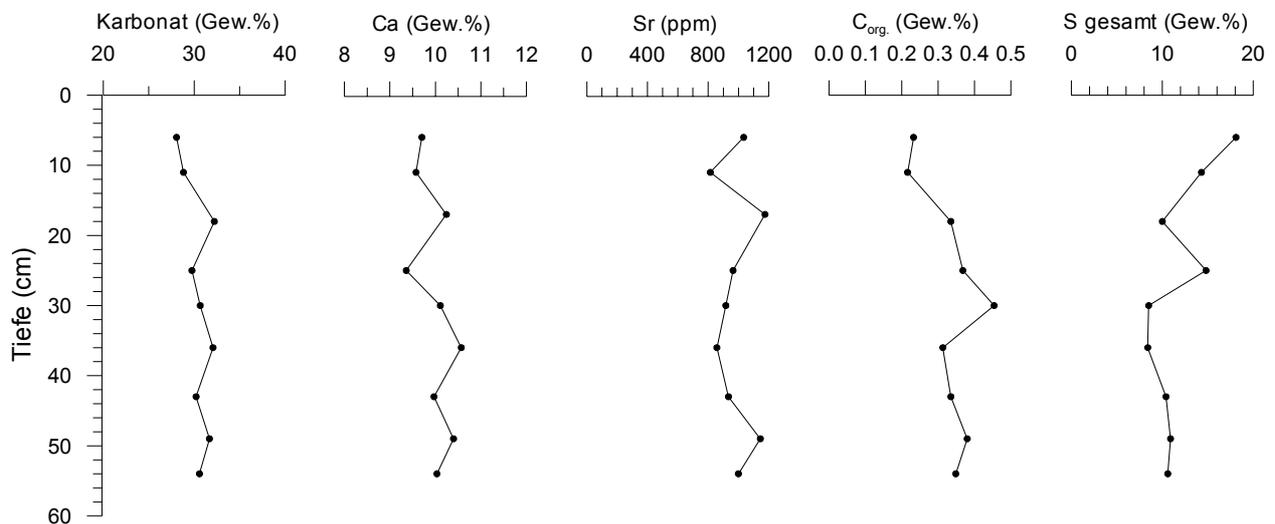


Abb. 36: Karbonat- bzw.  $C_{org}$ - und ausgewählte Element-Gehalte, Kern 4MC.

Die Elementgeochemie des Kerns 4MC (Abb. 36) unterscheidet sich vor allem in den Gehalten an Karbonat (und damit in den Gehalten an Ca und Sr) und S von der des Kerns 3SL. Die Karbonatgehalte sind um ca. 6 Gew.% geringer und die Gesamtschwefelgehalte weisen eine grössere Variationsbreite als im Kern 3SL auf. Alle anderen Elementgehalte entsprechen sich im wesentlichen. Zwischen 40-50 cm, wo grössere S-Konkretionen im Sediment auftreten (Abb. 4), lassen sich keine Unterschiede in den Gesamtgehalten an S feststellen. Das deutet auf eine Sammelkristallisation von S hin, die nicht mit einem erhöhtem S-Eintrag zusammenfällt.

### Vergleich der Urania-Becken Sedimente mit den Ablagerungen aus Kern 6SL

Die Sedimente aus dem Urania-Becken (Kerne 3SL und 4MC) zeigen, abgesehen von den genannten S-Konkretionen in Kern 4MC, keine makroskopisch sichtbaren Veränderungen gegenüber der Tiefe. Mit Ausnahme der obengenannten Unterschiede ähneln sie sich auch in den geochemischen Profilen in Bezug auf die Absolutgehalte und die nur sehr geringe Variationsbreite der Elementgehalte. Daher ist es sinnvoll, einen Vergleich der durchschnittlichen Konzentrationen mit den Sedimenten von ausserhalb des Beckens vorzunehmen, um Zusammenhänge und Unterschiede zu verdeutlichen. Zu diesem Vergleich werden die Elementkonzentrationen des Kerns 6SL herangezogen, die in diesem Fall das Endglied der normalen hemipelagischen Hintergrundsedimentation an dieser Lokation im Mittelmeer darstellen. Die Medianwerte der geochemischen Profile dieses Kerns werden in Tab. 11 in Sapropel- und Kalkschlamm (darunter sind alle Nicht-Sapropelproben des Kerns zusammengefasst) unterteilt, um eine Vergleichbarkeit dieser unterschiedlichen Sedimenttypen untereinander in Kern 6SL und mit den Urania-Becken Ablagerungen zu gewährleisten.

Es zeigt sich, daß die Elementgehalte der Kerne aus dem Urania-Becken sich vor allem in den karbonatbezogenen Elementen Ca, Sr und Mg sowie im Cr- und S-Gehalt deutlich von den Gehalten des Kerns 6SL unterscheiden (Tab. 11 und Abb. 26-29). Die Ba-Gehalte sind im Urania-Becken leicht erhöht gegenüber den Werten von Kalkschlamm im Kern 6SL. Dagegen liegen die Gehalte von Fe, Co, Cu und V im Bereich des Kalkschlammes, und die Ni Gehalte ähneln denen

der Sapropelproben. Titan, Mn und Zn nehmen mittlere Stellungen zwischen den Sedimenttypen des Kerns 6SL, Kalkschlamm und Sapropel, ein.

**Tab. 11:** Vergleich der geochemischen Daten (Medianwerte) von ausgewählten Elementen der untersuchten Kerne. Die Werte des Kerns 6SL sind in Sapropelproben und Kalkschlamm (Nicht-Sapropelproben) unterteilt. Elemente in ppm, Al\*: Al in Gew.%, Al°: Al in ppm. n=Probenanzahl, Werte in Klammern: Standardabweichung.

	Ca/Al°	Mg/Al°	Sr/Al°	Fe/Al°	Ti/Al°	Ba/Al*	Co/Al*
6SL Sapropelle (n=23)	4,33 (1,2)	0,41 (0,03)	0,019 (0,006)	0,89 (0,20)	0,050 (0,005)	239,3 (223,6)	9,0 (1,5)
6SL ohne Sap. (n=119)	3,42 (1,9)	0,41 (0,61)	0,013 (0,008)	0,60 (0,14)	0,061 (0,006)	39,1 (102,2)	4,4 (3,5)
3SL (n=26)	3,24 (0,18)	0,87 (0,04)	0,057 (0,007)	0,64 (0,03)	0,056 (0,005)	54,9 (6,4)	3,9 (1,3)
4MC (n=9)	2,85 (0,15)	0,84 (0,04)	0,028 (0,004)	0,67 (0,02)	0,054 (0,004)	44,6 (4,2)	3,3 (0,4)

	Cr/Al*	Cu/Al*	Mn/Al*	Ni/Al*	V/Al*	Zn/Al*	Zr/Al
6SL Sapropelle (n=23)	23,3 (4,6)	24,8 (19,4)	148,2 (45,6)	32,0 (14,2)	59,0 (24,3)	19,2 (3,4)	17,9 (4,4)
6SL ohne Sap. (n=119)	21,7 (4,9)	12,6 (10,9)	212,4 (189,2)	17,7 (10,7)	20,2 (6,9)	12,7 (2,2)	23,6 (4,9)
3SL (n=26)	35,5 (2,7)	7,0 (1,6)	197,4 (13,2)	27,2 (2,3)	17,2 (1,4)	16,5 (1,9)	-
4MC (n=9)	30,5 (2,0)	14,7 (4,4)	183,7 (12,0)	26,8 (2,1)	-	17,3 (1,0)	-

Es ist auf den ersten Blick erstaunlich, daß die Urania Becken Sedimente nach den Elementgehalten eher dem Kalkschlamm ähneln als den Sapropelen, obwohl letztere ebenfalls wie die Urania-Becken Sedimente unter anoxischen Bedingungen abgelagert wurden. In diesem Zusammenhang ist auch der C<sub>org</sub>-Gehalt bemerkenswert. Der erhöhte C<sub>org</sub>-Gehalt als eines der prominentesten Merkmale von Sapropelen ist in den Urania-Becken Kernen nicht vorhanden. Dies lässt sich dadurch erklären, daß im Gegensatz zu den Sapropelen die bakterielle Sulfatreduktion an der Chemokline, in der „Brine“ und in den Beckensedimenten sehr hohe Raten aufweist (Ziebis et al., 2000), so daß eine Erhaltung von C<sub>org</sub> kaum stattfindet.

De Lange and Ten Haven (1983) haben Sedimente aus dem Tyro-Becken (ein anoxisches, hypersalines Becken SE Kretas) mit Sapropelen verglichen, da die dortigen Sedimente C<sub>org</sub>-Gehalte von 1,3-3,2 Gew.% besitzen und unter stagnierenden und reduzierenden Bedingungen akkumulierten. Allerdings sind diese Ablagerungen auf die Ausdehnung des Tyro-Beckens begrenzt. Sapropelle werden in dieser Arbeit jedoch jene C<sub>org</sub>-reiche Lagen bezeichnet, die eine größere Ausdehnung, über das gesamte (tiefer) östliche Mittelmeer, besitzen. Außerdem sind die Gründe für die Bildung von großräumigen Sapropelen grundverschieden von denen, die zur Ausbildung der anoxischen Verhältnisse in den kleinräumigen, hypersalinen, anoxischen Becken des östlichen Mittelmeeres geführt haben. Deshalb wird der Begriff Sapropel (oder genauer: sapropelisches Sediment; 0,5-2 Gew.% C<sub>org</sub>) nicht auf die Ablagerungen des Urania-Beckens angewendet.

Der Vergleich der geochemischen Daten der Urania-Becken Kerne mit denen des Kerns 6SL legt nahe, daß die Beckensedimente einerseits durch die spezifische Sedimentation unter anoxischen, hypersalinen Bedingungen gekennzeichnet sind (hohe S-Gehalte, Dolomitisierung, Gipsbildung); andererseits spielt offenbar der gravitative Eintrag von oxischen Sedimenten (Kalkschlamm) durch submarine Rutschungen eine bedeutende Rolle, der für die übereinstimmenden Gehalte von einigen Elementen dieser beiden Sedimenttypen (Kalkschlamm aus Kern 6SL und Urania-Becken Sedimente) verantwortlich ist.

Zu den **beckenspezifischen Prozessen** zählen die Bildung von  $S_{\text{elem}}$ , Gips und Dolomit, deren geochemische Kreisläufe z.T. miteinander gekoppelt sind und im einzelnen beschrieben werden sollen:

### 5.1.3 Schwefel-Kreislauf im Urania-Becken

Die grosse Menge an  $S_{\text{elem}}$  ist eines der hervorstechenden Merkmale der Urania-Becken Sedimente. Dies ist sehr untypisch für rezente marine Sedimente, die Werte von bis zu 17,5 Gew.% gehören zu den höchsten Konzentrationen, die je im marinen Milieu gemessen wurden (Anderson and Pratt, 1995; Henneke et al., 1997). Elementarer S kommt in grösseren Mengen z.B. in Seen vor (z.B. Ain es Zauia, Lybien; Butlin and Postgate, 1952). Im S-Zyklus entsteht  $S_{\text{elem}}$  nur als Oxidationsprodukt (Sulfid-Oxidation), eine reduktive Bildung von  $S_{\text{elem}}$  aus Sulfat ist nicht bekannt.

Die Oxidation von gelöstem Sulfid folgt einer Vielzahl von möglichen Pfaden, bei denen intermediäre S-Spezies wie  $S_{\text{elem}}$  eine wichtige Rolle spielen (Canfield and Thamdrup, 1996, und Refs. darin). Diese intermediären Spezies werden in der Regel weiter in metabolischen Prozessen der Bakterien benutzt. Beispielsweise kommt es zu einer Disproportionierung von  $S_{\text{elem}}$  zu Sulfid und Sulfat (s. Abb. 50); dieser Prozess ist für die stark negativen  $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenwerte von sedimentären Pyriten in natürlichen Systemen im Gegensatz zu weniger negativen Werten in Laborexperimenten verantwortlich (Canfield and Thamdrup, 1994).

Da  $\text{O}_2$  und Mn-Oxide als Oxidationsmittel für die Sulfid-Oxidation in der Urania-Becken „Brine“ nicht vorhanden sind, muss davon ausgegangen werden, daß sich  $S_{\text{elem}}$  an der Chemokline „Brine“/Meerwasser bildet, wo entsprechende Oxidanzien aus dem Meerwasser über der „Brine“ zur Verfügung stehen. Dabei spielen Bakterien wahrscheinlich eine grosse Rolle, obwohl eine abio-gene Oxidation von Sulfid an der Chemokline nicht ausgeschlossen werden kann (s.u.: Isotope, und Abb. 37). Zumindest für die Sulfatreduktion ist die entscheidende Rolle von Bakterien im Urania-

Becken belegt: an der Chemokline des Urania-Beckens wurden sehr hohe Sulfatreduktionsraten gemessen, und die höchsten Raten fielen zusammen mit den höchsten Bakterienzellzahlen (Ziebis et al., 2000). Eine weitere Möglichkeit der Sulfidoxidation, bei der  $S_{\text{elem}}$  als oxidierte S-Spezies produziert wird, ist die Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit Fe(III)-Verbindungen (Pyzik and Sommer, 1981). Dabei wird  $S_{\text{elem}}$  als intermediäre Spezies von Bakterien in der Regel weiter metabolisiert (Dannenberg et al., 1992) und kann dann auch eine entscheidende Rolle bei der Pyritbildung im Sediment spielen (z.B.  $\text{FeS} + \text{S}^0 \rightarrow \text{FeS}_2$ ; Berner, 1970). Dieser Prozess ist jedoch im Urania-Becken von untergeordneter Bedeutung, da sich nur sehr geringe Mengen an Fe-Sulfiden („Fe-Monosulfide“,  $\text{FeS}_2$ ) im Sediment befinden (Abb. 26-28).

**Tab. 12:** DOP-Werte im Vergleich mit  $S_{\text{pyr}}$ - Gehalten der Kerne 3SL und 4MC.

3SL Tiefe (cm)	DOP	$S_{\text{pyr}}$ (Gew.%)
52	0.73	0.7
152	0.68	0.5
732	0.38	0.4
922	0.68	0.5
952	0.80	0.8

4MC Tiefe (cm)	DOP	$S_{\text{pyr}}$
6	0.68	0.5
25	0.83	0.8
43	0.48	0.3
49	0.44	0.4
54	0.57	0.6

Um zu überprüfen, ob die Pyritbildung im Urania-Becken Fe-limitiert ist, wurde der "degree of pyritisation", DOP (Berner, 1970) an einigen Sedimentproben bestimmt (Tab. 12).

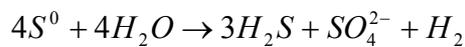
$$DOP = \frac{Fe_{\text{pyr}}}{Fe_{\text{pyr}} + Fe_{\text{extrahierbar}}}$$

$Fe_{\text{extrahierbar}}$  = mit Dithionit extrahierbares Fe der Gesamtprobe (Raiswell et al., 1994)

$Fe_{\text{pyr}}$  = Berechnet aus  $S_{\text{pyr}} \times 1,87$

In den Kernen 4MC und 3SL fallen jeweils die höchsten DOP-Werte mit entsprechend hohen Pyrit-Gehalten zusammen (Tab 12). Der durchschnittliche DOP von 0,63 zeigt, daß in den Urania-Becken Sedimenten immer noch Fe vorhanden ist, welches mit H<sub>2</sub>S reagieren kann. Canfield et al. 1992 haben jedoch argumentiert, daß DOP nur Informationen über potentiell reaktives Fe liefert, nicht aber über die tatsächliche Reaktivität von Fe. In den Porenwässern von Kern 4MC wurden hohe Gehalte an H<sub>2</sub>S von 0,8-1 mM gemessen, was zeigt, daß die Pyritbildung trotz des Vorhandenseins von potentiell reaktivem Fe durch die tatsächliche Reaktivität von Fe limitiert ist. Dies kann durch die konkurrierende Bildung von stabilen gelösten Fe-Komplexen in der hochsalinaren Urania-Becken „Brine“ bedingt sein.

Sedimentäre Pyrite weisen in den meisten Fällen S-Isotopenfraktionierungen von 40-70‰ auf (Chambers and Trudinger, 1979; Goldhaber and Kaplan, 1974), obwohl in Kulturexperimenten nur eine Fraktionierung von 4-46‰ erzielt wurde (Chambers and Trudinger, 1979). Dabei wurde die stärkste Fraktionierung bei den geringsten Sulfatreduktionsraten beobachtet. Die demgegenüber viel stärkere Fraktionierung in natürlichen Systemen wird auf die Disproportionierung von intermediären S-Spezies zurückgeführt (Canfield and Thamdrup, 1994; siehe auch Abb. 50):



Die S-Isotopenverteilungen von S<sub>pyr</sub> der Proben aus dem Urania-Becken deuten jedoch darauf hin, daß diese Disproportionierung im Urania-Becken nicht stattfindet. Die δ<sup>34</sup>S-Werte von S<sub>pyr</sub> liegen bei -6 bis -10‰ (V-CDT) (Tab. 7), welches bei einem δ<sup>34</sup>S-Wert für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in der „Brine“ von +25‰ (V-CDT) (Ziebis et al., 2000) einer Fraktionierung von 35‰ entspricht. Diese Fraktionierung ist wesentlich geringer als beispielsweise die aus dem Bannock-Becken (50‰, Henneke et al., 1997), oder dem Schwarzen Meer (40-55‰, Lyons, 1997). Dies ist wahrscheinlich auf eine Wachstumsbehinderung von disproportionierenden Bakterien durch sehr hohe H<sub>2</sub>S-Gehalte, hohe Sulfatreduktionsraten, oder eine spezielle Population von Sulfatreduzierern (halophile Bakterien) im Urania-Becken zurückzuführen.

Die δ<sup>34</sup>S-Werte von S<sub>elem</sub> in den Urania-Beckensedimenten sind sehr ähnlich den entsprechenden Werten von koexistierendem Pyrit (Tab. 13). Der Unterschied beträgt jeweils nur wenige ‰, abgesehen von der Probe aus 11 cm Tiefe in Kern 4MC, bei der die Differenz 7,41‰ beträgt. Experimentelle Daten zeigen, daß die rein chemische Oxidation von Sulfid ohne bakterielle Hilfe S<sub>elem</sub> bis zu 7,5‰ leichter als das Ausgangssulfid erzeugt. Oxidation unter Mithilfe von Bakterien dagegen produziert S<sub>elem</sub> nicht schwerer als 2‰ als die Vorläuferspezies (Fry et al., 1984; Fry et al., 1988). Die Differenz in δ<sup>34</sup>S zwischen S<sub>pyr</sub> und S<sub>elem</sub> von +7,41 bis -2,2‰ lässt keine eindeutige Schluss-

**Tab. 13:** Schwefelisotopendaten von S<sub>pyr</sub> und S<sub>elem</sub> und deren Differenz aus 3 verschiedenen Kernen aus dem Urania-Becken. cm=cm Kerntiefe, nm=nicht gemessen, alle Werte in ‰ (V-CDT)

	δ <sup>34</sup> S S <sub>elem</sub>	δ <sup>34</sup> S S <sub>pyr</sub>	Δ δ <sup>34</sup> S
<b>4MC (cm)</b>			
6	-1.895	nm	
11	-1.94	-9.35	+7.41
25	-6.245	nm	
29	-6.39	-5.93	-0.46
49	-4.4	-7.1	+2.7
54	-6.19	nm	
<b>3SL (cm)</b>			
52	-7.19	-6.29	-0.9
732	-6.305	nm	
962	-5.56	-7.57	+2.01
<b>LC17 (cm)</b>			
1680	-8.49	-6.29	-2.2

folgerung zu, ob Bakterien diese Oxidation kinetisch beeinflusst haben. Beide Prozesse erscheinen möglich: abiotische Oxidation an der oxidisch-anoxischen Grenze aufgrund hoher Konzentrationsunterschiede von Sulfid und dadurch starker Diffusion von Sulfid aus der „Brine“, oder mikrobielle Oxidation aufgrund sehr hoher Bakterienzahlen an der Chemokline. Sulfidoxidierende Bakterien sind in Kulturen aus der Chemokline bisher noch nicht nachgewiesen (Sass et al., 2001). Allerdings ist anzunehmen, daß Bakterien trotzdem Einfluss auf die Kinetik der

Sulfidoxidation ausüben, da relativ grosse Mengen von gelöstem Sulfid zu  $S_{\text{elem}}$  oxidiert werden (s. Kap. 4.5). Die Unterschiede der S-Isotopenwerte von  $S_{\text{elem}}$  und  $S_{\text{pyr}}$  im Urania-Becken sind gering im Vergleich zu rezenten Sedimenten und Sedimentgesteinen, in denen  $S_{\text{elem}}$  gegenüber  $S_{\text{pyr}}$  deutlich an  $^{34}\text{S}$  angereichert ist (max. 30‰; Anderson and Pratt, 1995, und Refs. darin).

In anderen hypersalinen Becken des Mittelmeeres (Bannock- und Tyro-Becken) unterscheiden sich die Mengen an Gesamt-S und die Verteilung der reduzierten S-Spezies stark von denen in den Proben aus dem Urania-Becken, obwohl hier ebenfalls hohe Ionenstärken und anoxische Verhältnisse in den „Brines“ vorliegen. In Sedimentkernen aus den beiden obengenannten Becken wurden S-Gesamtgehalte von nur bis zu 1,3 Gew.% gemessen,  $S_{\text{pyr}}$  macht 50-80% des gesamten S-Inventars aus und die Gehalte an  $S_{\text{elem}}$  sind mit  $<0,1$  Gew.% sehr viel geringer als im Urania-Becken (Henneke et al., 1997).

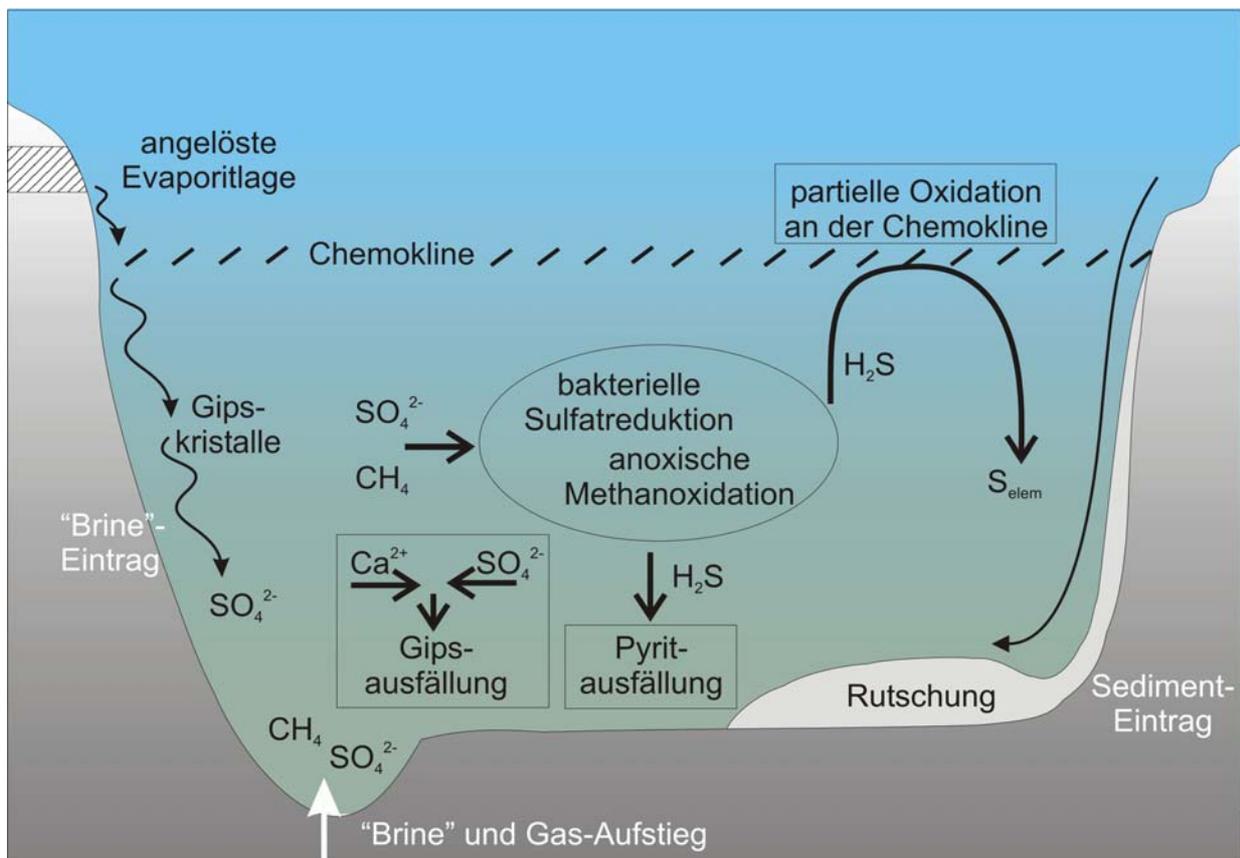
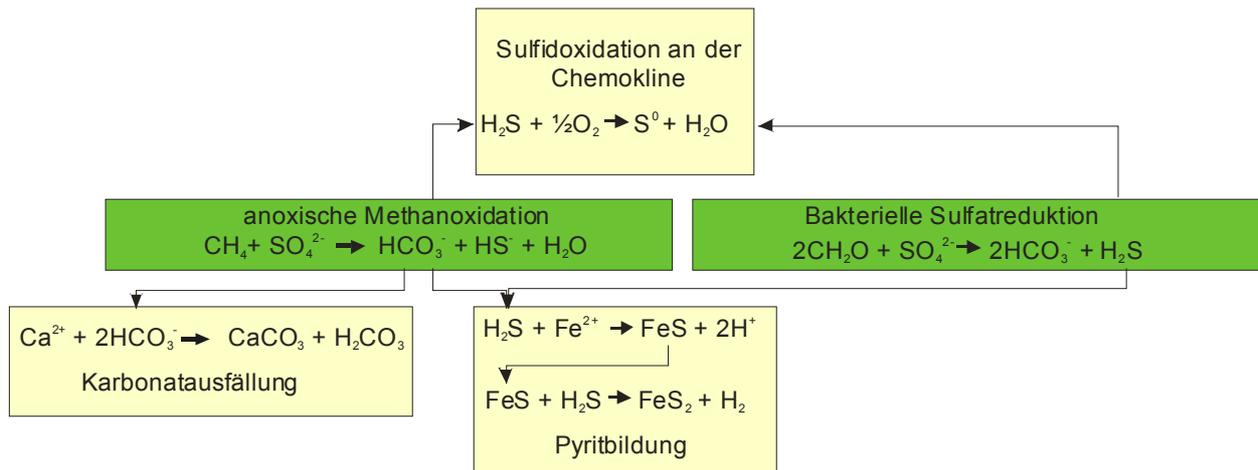


Abb. 37: Modell des Schwefelkreislaufs im Urania-Becken. Erläuterungen siehe Text.

Das Urania-Becken unterscheidet sich von den obengenannten Becken vor allem durch die aszendente Zufuhr von  $\text{CH}_4$  und „Brine“. Diese Tatsache spielt offenbar eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Differenzierung der Prozesse im Schwefelkreislauf im Vergleich mit den anderen Becken. In der „Brine“ des Urania-Beckens wurden sehr hohe Methangehalte von bis zu  $2690 \mu\text{M}$  von Karisiddaiah (2000) gemessen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Prozess der anoxischen Methanoxidation zu den hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalte der Urania-„Brine“ von bis zu  $11 \text{ mM}$  (Ziebis et al., 2000) beiträgt. Im Bannock- und Tyro-Becken sind die Schwefelwasserstoffgehalte der „Brines“ wesentlich geringer ( $3 \text{ mM}$  bzw.  $2.2 \text{ mM}$ ; Luther III et al., (1990)), was auf die Abwesenheit von hohen Methangehalten in den „Brines“ (Karisiddaiah, 2000) und deswegen fehlender Methanoxidation zurückzuführen ist. Ein nur geringer Teil des gelösten Sulfids reagiert in der „Brine“ und im Sediment mit reaktiven Fe-Mineralen zu Pyrit, der weitaus grössere Teil dagegen wird im Urania-Becken an der Chemokline zu  $S_{\text{elem}}$  oxidiert und sinkt herab (Abb. 37). Bei der Sulfidoxidation läuft



**Abb. 38:** Qualitatives Flussdiagramm der chemischen Abläufe im Urania-Becken bezogen auf den Schwefelhaushalt. Die anoxische Methanoxidation stellt dabei neben der bakteriellen Sulfatreduktion den zentralen Ausgangsprozess für die H<sub>2</sub>S-Bildung und nachfolgende Pyrit- und S<sub>elem</sub>-Bildung dar. Das entstehende CO<sub>2</sub> (bzw. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) stellt die Verbindung zum Karbonatkreislauf her (Pyritbildung nach Rickard, 1995, anoxische Methanoxidation nach Valentine and Reeburgh, 2000).

die in Abb. 38 gezeigte Reaktion ab. Die Sedimente bilden schließlich die Senke für die festen Phasen des reduzierten S.

### 5.1.4 „Brine“-Geochemie

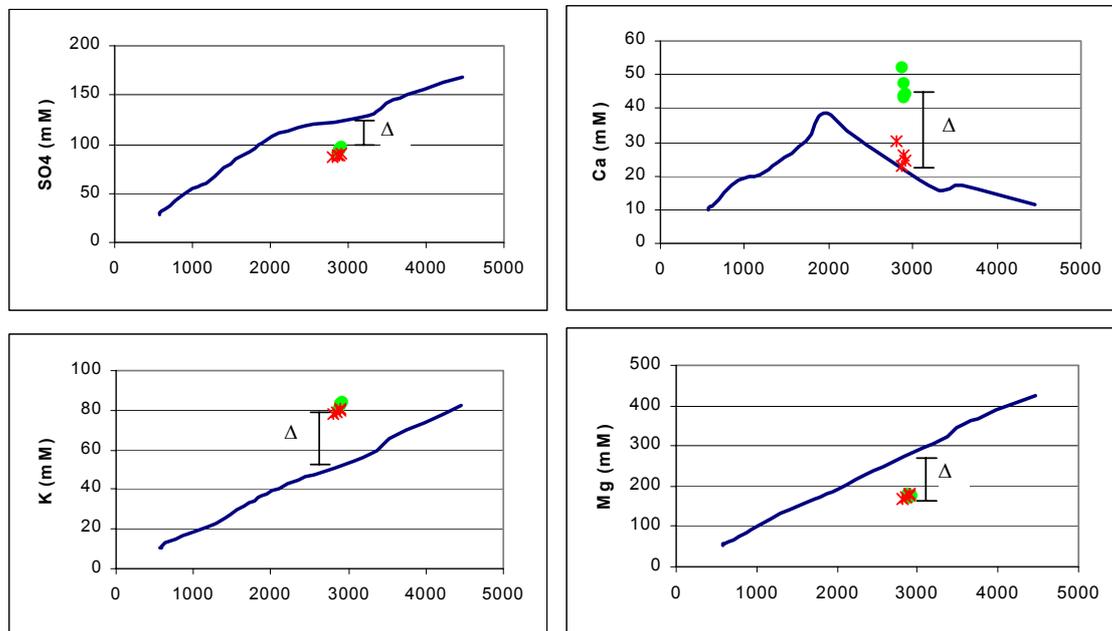
In Kap. 4.9 wurde anhand der Na/Cl Verhältniss der „Brine“ gezeigt, daß es sich um reliktsches evaporiertes Meerwasser mariner Herkunft handelt. Damit unterscheidet sie sich stark von der „Brine“ des Discovery-Beckens, ein weiteres, ca. 70 km NE gelegenes anoxisches Becken, dessen Inhalt im Wesentlichen eine konzentrierte MgCl<sub>2</sub>-Lösung ist (Wallman et al., 1997).

Im Gegensatz zu dem konservativen Element Na, welches erst spät während der Evaporationsabfolge präzipitiert und im wesentlichen in Halit vorkommt, fallen andere Elemente und Verbindungen wie Ca, Mg, K und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aufgrund der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts bestimmter Minerale aus, nehmen an bakteriellen Metabolisationsprozessen teil oder sind an Gesteins-Wasser Reaktionen während der Speicherung im Untergrund beteiligt. Um diese Prozesse qualitativ und quantitativ zu bewerten, wurden die entsprechenden Gehalte gegen Cl geplottet (Abb. 39).

Es zeigt sich, daß K in den „Brine“- und Porenwasser (PW)-Proben angereichert gegenüber evaporiertem Meerwasser ist. Magnesium und Sulfat sind dagegen deutlich verarmt (Differenz: 103 bzw. 32 mM). Kalzium zeigt in der „Brine“ einen deutlichen Überschuss gegenüber evaporiertem Meerwasser, die PW-Proben zeigen jedoch nur eine leichte Anreicherung.

Die erhöhten K-Gehalte der „Brine“ gegenüber evaporiertem Meerwasser lassen sich z.T. auf Sediment-Wasser-Wechselwirkung zurückführen. Hohe K-Konzentrationen sind von hydrothermalen Fluiden des Guaymas-Beckens im Golf von Kalifornien bekannt: sie gehören zu den höchsten, die an submarinen heißen Quellen gemessen wurden (Van Damm et al., 1985). Im Gegensatz zu den üblichen hydrothermalen Quellen an sedimentarmen Rücken des offenen Ozeans nehmen die Fluide des Guaymas-Beckens an Reaktionen mit der mehrere hundert m mächtigen Sedimentbedeckung teil. Hier spielt insbesondere K-Laugung aus detritalen Tonmineralen bei erhöhten Temperaturen eine Rolle bei der Anreicherung von K in den hydrothermalen Fluiden. Dieser Vorgang ist auch für die „Brine“ des Urania-Beckens vorstellbar und wird beispielsweise durch die hohen Temperaturen der „Brine“ von bis zu 45,3°C belegt: Fluide solcher Temperatur müssen aus einer Tiefe von 1000 m oder mehr unterhalb des Meeresbodens stammen. Auch die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der „Brine“ sprechen für eine tiefe Quelle. Die

Anwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen und der daraus resultierende C1/(C2+C3)-Quotient von 2,82 deuten auf eine thermogene Herkunft hin, d.h. auf eine Bildung durch temperaturbedingte Veränderungen des organischen Materials von Tiefsee-Sedimenten (Pflaum et al., 1985). Die biogene Methanogenese durch CO<sub>2</sub>-Reduktion von Archaea (CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) besitzt für das Methan des Urania-Beckens nur eine sehr untergeordnete Bedeutung.



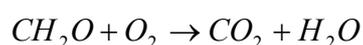
**Abb. 39:** Elementgehalte der „Brine“ (grüne Punkte) und Porenwasser (rote Kreuze) aufgetragen gegen Cl<sup>-</sup>-Gehalte (mM). Die blaue Linie repräsentiert den Konzentrationsverlauf von evaporierendem Meerwasser bei kontinuierlicher Verdampfung von H<sub>2</sub>O (Daten aus McCaffrey et al., 1987), der Beginn der Linie liegt bei normalen Meerwasserkonzentrationen. Das Abknicken der Ca-Kurve zeigt die Präzipitation von Kalzit und Gips im Zuge der Evaporation (siehe auch Verflachung der Sulfat-Kurve zwischen 2000-3300 mM Cl<sup>-</sup>: Gipsausfällung). Δ=Differenz der Proben aus dem Urania-Becken zu evaporiertem Meerwasser. „Brine“- und Porenwasser-Daten in Tab. 10.

Die Abnahme von Mg (103 mM gegenüber evaporiertem Meerwasser) lässt sich eindeutig auf eine Dolomitisierung der „Brine“ zurückführen (Kap. 5.1.6). Die Verarmung an Mg von „Brine“ und PW gleichermaßen zeigt, daß die Dolomitisierung in der „Brine“ selbst stattfindet.

Für die Gipsbildung in der „Brine“ können 21 mM Ca<sup>2+</sup> verbraucht werden, denn aus der Bilanz für Sulfat geht hervor, daß von 32 mM Differenz gegenüber evaporiertem Meerwasser (Abb. 39) bis zu 11 mM für die Bildung von gelöstem Sulfid durch anoxische Methanoxidation und bakterielle Sulfatreduktion verbraucht werden. Der verbleibende Anteil von 21 mM Sulfat steht für die Gipspräzipitation zur Verfügung, bei der aufgrund der 1:1-Stöchiometrie von Gips 21 mM Ca<sup>2+</sup> der Lösung entzogen werden können .

### 5.1.5 Lösung und Fällung von CaCO<sub>3</sub> im Urania-Becken

Die Auflösung von CaCO<sub>3</sub> am Meeresboden und in den obersten Zentimetern des Sediments hängt im allgemeinen einerseits vom Grad der Sättigung des Bodenwassers (bzw. Porenwassers) in Bezug auf Kalzit oder Aragonit und andererseits von der Art und Intensität des Abbaus von organischer Materie ab. Untersättigung von CaCO<sub>3</sub> resultiert zum größten Teil aus der Oxidation von C<sub>org</sub> durch gelösten Sauerstoff der Wassersäule, was zu Erhöhung der Gehalte von gelöstem CO<sub>2</sub> führt (z.B. (Berger, 1967):



CH<sub>2</sub>O = vereinfacht für: C<sub>org</sub>

Zusätzlich sind die Effekte von verringerter Temperatur und höherem Druck von Bedeutung für die Karbonatlöslichkeit mit zunehmender Wassertiefe. Die Effizienz der Karbonatlösung durch metabolisches CO<sub>2</sub> hängt stark von den relativen Stärken des Eintrages von C<sub>org</sub> und CaCO<sub>3</sub>, der Oxidationsrate von C<sub>org</sub>, dem Sättigungsgrad des Bodenwassers sowie der Kinetik der CaCO<sub>3</sub>-Lösung ab (Schneider et al., 2000).

In Meeresbereichen mit hohen Sedimentationsraten oder in marinen Milieus mit anoxischem Bodenwasser sind die Gehalte an gelöstem Sauerstoff im Porenwasser bzw. in der Wassersäule vernachlässigenswert klein, so daß andere Elektronenakzeptoren als O<sub>2</sub> von den Bakterien benutzt werden müssen, um die organische Substanz abzubauen. Dabei spielt die bakterielle Sulfatreduktion eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zum Abbau durch gelösten Sauerstoff, der CO<sub>2</sub> produziert, wird dabei HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> frei und wirkt begünstigend für die Erhaltung oder Ausfällung von CaCO<sub>3</sub> (Canfield and Raiswell, 1991):



Allerdings findet in einem frühen Stadium der Sulfatreduktion Karbonatlösung statt, da das Absinken des pH-Werts anfänglich eine stärkere Wirkung als die ansteigende Alkaninität hat (Morse and Mackenzie, 1990).

Anstelle der organischen Substanz kann auch in einer gekoppelten Reaktion Methan oxidiert werden, wobei ebenfalls HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> frei wird (Valentine and Reeburgh, 2000):



Im Urania-Becken spielt der oben beschriebene Abbau von C<sub>org</sub> durch gelösten Sauerstoff keine Rolle, da die „Brine“ sowie auch die Porenwässer reduzierend sind und keinen freien Sauerstoff enthalten. Im Gegensatz dazu ist die bakterielle Sulfatreduktion durch die Oxidation von C<sub>org</sub> und Methan extrem ausgeprägt (Ziebis et al., 2000). Dementsprechend sind die Gehalte von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in der „Brine“ sehr hoch (Halbach et al., 1998). Aufgrund der oben beschriebenen Prozesse kann angenommen werden, daß es im Urania-Becken zu verstärkter Erhaltung bzw. Ausfällung von CaCO<sub>3</sub> anstatt zur Kalzitlösung kommt.

Diese Annahme wird gestützt durch die häufigen, z.T. großflächigen Aufwachsungen von idiomorphen Kalzitkristallen auf Foraminiferenschalen im Kern 3SL (Abb. 8, C und D). In Kern 4MC allerdings sind die Karbonatgehalte um ca. 10 Gew.% geringer als in den das Urania-Becken umgebenden oxischen Kalkschlämmen. Darüber hinaus besteht ca. 1/3 des Karbonats aus authigenem Dolomit. Die Untersuchungen zeigten jedoch, daß die geringen Kalzitgehalte in Kern 4MC vor allem auf das fast vollständige Fehlen von größeren (>63µm) Schalenresten von z.B. Foraminiferen zurückzuführen ist, wohingegen Coccolithen in großer Anzahl vorhanden sind (Kap. 4.2.2). Im Falle von Kalzitlösung wäre zu erwarten, daß sich eher die kleineren als die grösseren Kalkpartikel komplett auflösen. Somit wird Kalzitlösung auch im Kern 4MC ausgeschlossen. Bakterielle Sulfatreduktion und damit einhergehende erhöhte Alkalinität sind auch wichtig für die Ausfällung von Dolomit in der „Brine“ (s. Kap. 5.1.6).

Im Widerspruch zu der Ausfällung von Karbonaten im Urania-Becken steht der gemessene leicht saure pH-Wert der „Brine“ von 6,5. Dieser pH-Wert kann durch die vollständige Oxidation von reduziertem S an der Chemokline entstehen, denn dabei werden H<sup>+</sup>-Ionen frei (Jørgensen, 1977). Solch ein Prozeß ist jedoch wahrscheinlich von nur untergeordneter Bedeutung, denn ein grosser Teil des gelösten Sulfides der „Brine“ wird zu S<sub>elem</sub> oxidiert, wobei keine Protonen gebildet werden (Abb. 38). Zudem kommen geringere pH-Werte regelmäßig in „Brines“ vor, ohne daß diese sulfidisch wären (Krumgalz, 1980; Sass and Ben-Yaakov, 1977; Sonnenfeld, 1984). „Brines“ aus dem Toten Meer beispielsweise variieren zwischen pH 5,9 (Tiefenwasser) und 6,7 (Oberflächenwasser) (Krumgalz, 1980).

Darüber hinaus haben Amit and Bentor (1971) gezeigt, daß der pH-Wert von „Brines“ aus dem Toten Meer bei zunehmender Verdünnung mit destilliertem Wasser gleichmäßig zunimmt. Dafür

verantwortlich ist die Abhängigkeit des pH-Wertes von der Aktivität der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen (Krumgalz, 1980):

$$pH = \text{const} + 0,5 \times \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4)$$

mit  $\text{const} = -0,5 \log K_1 K_2 = 8,34$

Da bei steigender Ionenstärke der Lösung der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$  geringer wird, sinkt laut obiger Gleichung der pH der Lösung ab. Ein wichtiger Punkt dabei ist die Komplexbildung bzw. Ionenpaarbildung von  $\text{CO}_3^{2-}$  mit beispielsweise Mg ( $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ), was bei steigenden Salzgehalten für den Anstieg von  $K_1$  und  $K_2$  verantwortlich ist (Sass and Ben-Yaakov, 1977). Demzufolge ist der pH keine exakte Meßgröße für die Azidität in „Brines“, weil die Ionenaktivität aufgrund der hohen Salzkonzentration abnimmt. Der gemessene pH nimmt mit zunehmender Salzkonzentration ab (Krumgalz, 1980) und der  $\text{H}^+$ -Aktivitätskoeffizient ( $\gamma_{\text{H}^+}$ ) steigt. In Analogie mit der „Brine“ aus dem Toten Meer ist der  $\gamma_{\text{H}^+}$  in der Urania-Becken „Brine“ gegenüber Meerwasser wahrscheinlich stark erhöht. Der gemessene geringe pH im Urania-Becken kann somit in Übereinstimmung mit sehr guter Erhaltung von karbonatischen Schalen und sogar Karbonatausfällung stehen (Sass and Ben-Yaakov, 1977).

### 5.1.6 Dolomitisierung I: Urania-Becken Sedimente

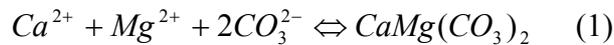
Die Herkunft von Dolomit im sedimentären Bereich wird seit seiner Entdeckung vor über 200 Jahren kontrovers diskutiert (McKenzie, 1991). Bei dieser Auseinandersetzung, die als das „Dolomit-Problem“ die Literatur durchzieht, geht es vor allem um die Tatsache, daß Dolomite weit verbreitet in fast der gesamten Erdgeschichte vorkommen, jedoch verhältnismäßig selten in rezenten bzw. Holozänen Sedimenten vorhanden sind. Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist, daß Abschätzungen der Gleichgewichtskonstante  $K$  der Dolomitbildung verglichen mit dem Ionenaktivitätsprodukt der beteiligten Ionen im Meerwasser zeigen, daß Meerwasser übersättigt an Dolomit ist. Trotzdem fällt Dolomit fast nie aus Meerwasser direkt aus, was auf kinetische Hemmung zurückzuführen ist. Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte des Meerwassers (Baker and Kastner, 1981) und die stärkere Hydratation von Mg- gegenüber Ca-Ionen (Tucker and Wright, 1990) spielen dabei neben anderen Faktoren eine wichtige Rolle.

Dolomite finden sich nur untergeordnet in marinen Sedimenten; in pelagischen Sedimenten weltweit sind durchschnittlich 1 % Dolomit vorhanden (Lumsden, 1988). Diese Dolomite bilden sich höchstwahrscheinlich fröhdiagenetisch im Sediment, ein gewisser Teil wird jedoch detritalen Quellen zugerechnet (Lumsden, 1988). Im östlichen Mittelmeer sind die Dolomitanteile im Sediment allgemein höher (bis zu 10% des Gesamtkarbonates) und hauptsächlich detritaler Herkunft (Milliman and Müller, 1973). In den Kernen aus dem Urania-Becken sind die Dolomitgehalte mit ca. 20-30% des Gesamtkarbonats demgegenüber sehr viel höher als üblich (s. Kap. 4.2). Dolomit ist in diesen Sedimenten in Form von kleinen Dolomitkristallen von bis zu einigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser vorhanden (s. Abb. 8 I-K). Oft sind deutliche Kristallflächen mit scharfen Kanten an diesen Kristallen zu beobachten, die für eine authigene Bildung und gegen eine detritale Herkunft sprechen.

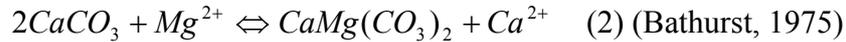
Dolomitbildung in größerem Umfang wird rezent vor allem in hypersalinen Umgebungen wie beispielsweise den Coorong Seen in Südastralien, den Lagunen von Bonaire (Niederländische Antillen) oder den Sabkhas des Persischen Golfs beobachtet. Auch in Sedimenten, in denen starke mikrobielle Sulfatreduktion stattfindet, wird Dolomit ausgefällt (Arvidson and Mackenzie, 1999, und Refs. darin). Dabei ist es wichtig, zwischen primärem Dolomit, der direkt aus der Wassersäule oder dem Porenwasser präzipitiert, und sekundärem Dolomit, der ein Verdrängungsprodukt eines vorher existierenden Feststoffes (Kalzit, Aragonit, Dolomit) ist, zu unterscheiden. Die

Differenzierung von primärem und sekundärem Dolomit ist allerdings oft nicht einfach (Morrow, 1982).

Dolomit kann primär ausgefällt werden nach der Formel:



Die sekundäre Dolomitbildung durch Verdrängung von Kalzit wird beschrieben durch:



oder



Die Änderungen der freien Standard-Energien ( $\Delta G^0$ ) der letzten beiden Reaktionen liegen bei -5,77 bzw. -54,47 kJ/mol für die Umwandlung von Kalzit zu Dolomit (Morrow, 1982), so daß Reaktion (3) noch stärker als Reaktion (2) die Dolomitierung fördert.

Für die Dolomitpräzipitation im Urania-Becken dürften nach Baker and Kastner (1981) vor allem die hohen Sulfatgehalte in der „Brine“ ein großes Hindernis darstellen. Sie belegten, daß schon wesentlich geringere  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte als die in der „Brine“ vorhandenen ausreichen, um die Dolomitbildung entschieden zu verhindern. Andererseits wird Dolomitausfällung in hypersalinen Umgebungen immer wieder beobachtet (Purser et al., 1994), insbesondere in den anoxischen, hypersalinen Becken des Mittelmeeres (Aghib et al., 1991; Aloisi et al., 2000). Dieser offensichtliche Widerspruch wird durch ein neues Modell zur Dolomitbildung aufgelöst, das sulfatreduzierenden Bakterien eine Schlüsselrolle zuweist und eine kontinuierliche Versorgung an grösseren Mengen von gelöstem Sulfat voraussetzt: das „microbial dolomite model“ (Vasconcelos and McKenzie, 1997). In diesem Modell werden Sulfat-Ionen entgegen den bisherigen Vorstellungen zu einem Katalysator der Dolomitbildung. Ein wichtiger Punkt in diesem Modell ist die Tatsache, daß gelöstes Sulfat nicht allein als  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion in wäßriger Lösung vorliegt, sondern sich gelöste Sulfatkomplexe ( $\text{MgSO}_4^0$ ) bilden. In normalem Meerwasser sind z.B. ca. 20 mol% des Sulfates mit Mg-Ionen gepaart (Gill, 1993).

Bei der Nutzung der verschiedenen gelösten Sulfat-Spezies durch sulfatreduzierende Bakterien werden nach Vasconcelos and McKenzie (1997) neben den anderen Produkten der Sulfatreduktion (Bikarbonat,  $\text{H}_2\text{S}$ ) auch überschüssige Mengen an  $\text{Mg}^{2+}$  frei. Die Zufuhr von  $\text{HCO}_3^-$  und von  $\text{Mg}^{2+}$  in Mikroenvironments um die Zellkörper der Bakterien stellt die Vorraussetzung für die Dolomitbildung in der nächsten Umgebung der Bakterien dar. Experimentelle Untersuchungen bestätigen dieses Modell (Warthmann et al., 2000), welches eine plausible Erklärung für Dolomitausfällung in anoxischen, hypersalinen Umgebungen bietet.

Im Urania-Becken sind ideale Vorraussetzungen für die Dolomitbildung entsprechend diesem Prozess vorhanden (Abb. 40): hohe Konzentrationen an gelöstem Sulfat und Mg treffen hier mit Sulfatreduktionsraten zusammen, die zu den höchsten jemals im marinen Milieu gemessenen zählen (Ziebis et al., 2000).

In den Arbeiten von Garcia Del Cura et al. (2001) sowie von Vasconcelos and McKenzie (1997) wurden oft kleine, rundliche Formen auf Dolomitkristallen beobachtet, die als dolomitierte Nannobakterienkörper interpretiert wurden und als weiterer Hinweis auf die wichtige Rolle von Bakterien bei dieser Art der Dolomitbildung gelten. Die rundlichen Formen können einzeln auf den Dolomitkristallen vorkommen, aber den Kristall auch vollständig bedecken bzw. ihn komplett aufbauen, was zu wulstigen Oberflächen oder rundlichen Kristallformen führt. Im weiteren Verlauf wird oft ein anschließendes diagenetisches Kristallwachstum beobachtet, das den Dolomiten dann ein hypidiomorphes Aussehen mit vielen gut definierten, scharfen Kanten verleiht. Ähnliche Kristallformen können in den Urania-Becken Dolomiten gefunden werden. Es wurden rundliche

Aggregate mit wulstigen Oberflächen, einzelne runde Formen von möglichen Nannobakterien auf Dolomitkristallen sowie Aggregate von Dolomiten mit scharfen Kanten, die für ein diagenetisches Wachstum sprechen (Abb. 8, I-K), beobachtet.

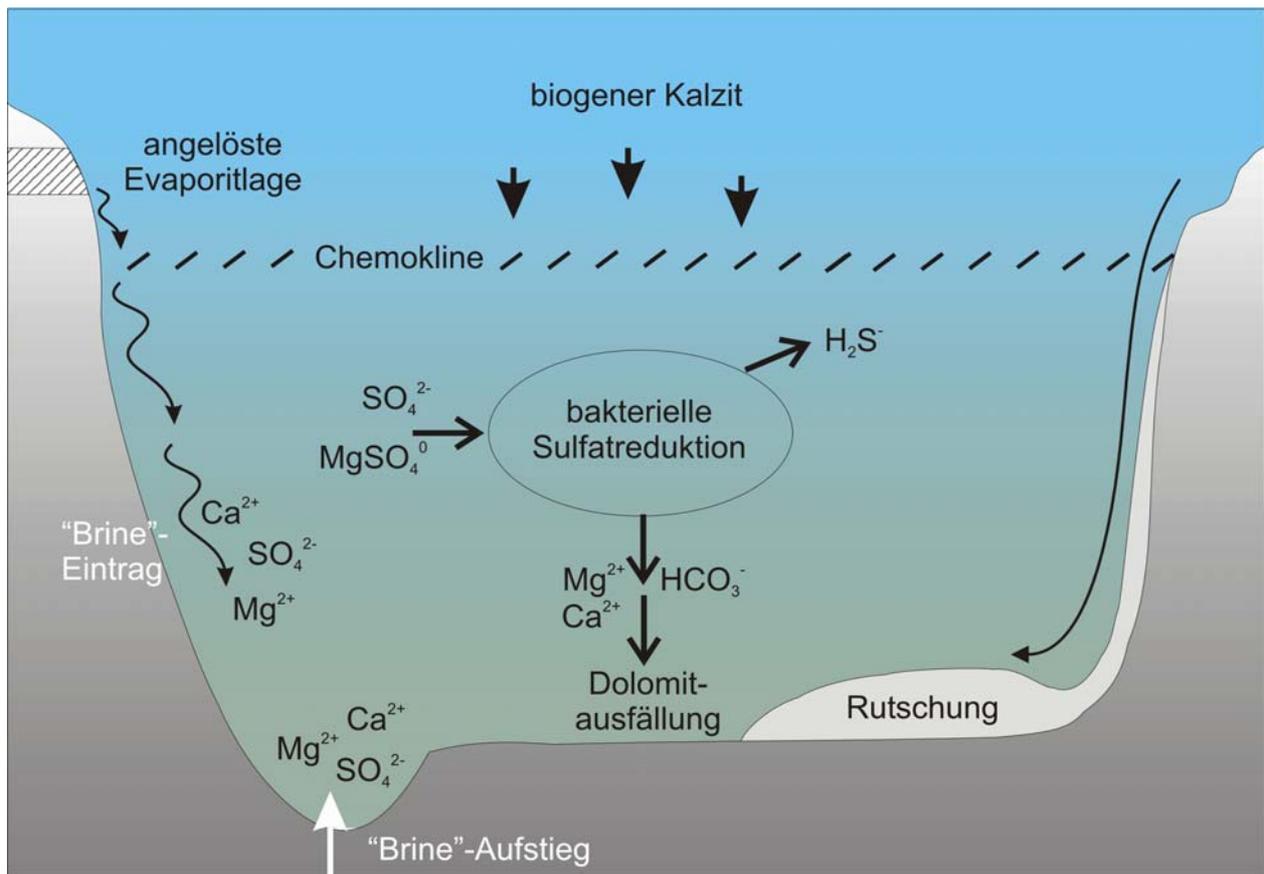
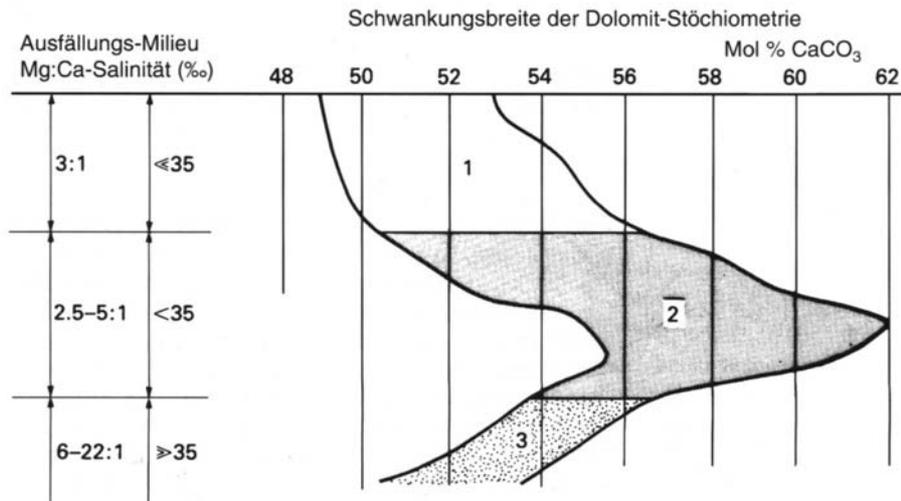


Abb. 40: Modell des Karbonatkreislaufs im Urania-Becken. Erläuterungen s. Text.

Für die direkte Präzipitation von Dolomit im Urania-Becken spricht weiterhin, daß keine Dolomitierung von Kalzitschalen stattgefunden hat. Die Foraminiferenschalen des Kerns 3SL weisen keine erhöhten Mg-Gehalte auf und die vielfach beobachteten Aufwachsungen auf diesen Schalen bestehen zum allergrößten Teil aus Kalzit. Die Dolomite in den Sedimenten sind darüber hinaus Ca-reich (s. Kap. 4.2.4), was ein oft beobachtetes Charakteristikum von primären lakustrinen Dolomiten ist (Last, 1990). Morrow (1982) untersuchte den Zusammenhang von Dolomitstöchiometrie und den damit verbundenen Ausfällungsbedingungen, seine Ergebnisse sind in Abb. 40 dargestellt. Die Dolomite aus dem Urania-Becken liegen bei einem durchschnittlichen Mg:Ca Verhältnis der Fluide von ca. 4 in der „Brine“ und von über 6 im Porenwasser des Kerns 4MC und einer Salinität von deutlich über 35 ‰ (s. Kap. 4.9) im Bereich 3 von Abb. 41. Gruppe 3 repräsentiert Stöchiometrien von jungen und alten feinkristallinen Dolomiten, die in Gesellschaft mit Evaporiten auftreten. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit der Situation im Urania-Becken, wo Evaporite im Untergrund und wahrscheinlich auch an den Hängen des Beckens anstehen, und ist ein Hinweis darauf, daß sich die Dolomite des Urania-Beckens *in-situ* bildeten.

### Isotopie

Die Dolomite im Urania-Becken besitzen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen  $-1$  und  $-2\text{‰}$  sowie  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen  $+3$  und  $+5\text{‰}$ . Die Fraktionierung der C-Isotope bei der Präzipitation von Karbonaten ist relativ unsensibel gegenüber Temperaturschwankungen, so daß aus der C-Isotopenverteilung des Karbonates auf die des Fluids geschlossen werden kann, das bei der Ausfällung beteiligt war, und



**Abb. 41:** Diagramm mit stöchiometrischen Dolomitdaten und den damit verbundenen Ausfällungsbedingungen. Gruppe 1: alte, zuckerkörnige und spätige Dolomite, Gruppe 2: alte und junge feinkörnige Dolomite, nicht mit Evaporiten zusammen auftretend, Gruppe 3: wie Gruppe 2, jedoch in Gesellschaft mit Evaporiten (aus Morrow, 1982).

umgekehrt. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Urania-Becken „Brine“ liegt bei  $-4\text{‰}$  (freundl. Mitt. G. Aloisi) und liegt damit ausreichend nah an den gemessenen Werten der Dolomite, um deren C-Isotopenverteilung durch direkte Präzipitation aus der „Brine“ zu erklären. Allerdings ist der  $\delta^{13}\text{C}$  Wert der „Brine“ überraschend hoch. Im Urania-Becken spielen drei C-Quellen eine wichtige Rolle, die sehr unterschiedliche  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte besitzen: normales Meerwasser (ca.  $+1.0\text{‰}$ ), zersetztes organisches Material (ca.  $-23\text{‰}$ ) und oxidiertes Methan ( $-100$  bis  $-30\text{‰}$ ). Abbau von  $\text{C}_{\text{org}}$  und Oxidation von Methan sind beides Prozesse, die im Urania-Becken ablaufen. Erstaunlicherweise tragen sie aber offensichtlich nur wenig zum  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der „Brine“ bei. Eine mögliche Erklärung ist die andauernde Zufuhr von Meerwasser in das Urania-Becken. Seismische Untersuchungen haben gezeigt, daß im Urania-Becken oberhalb der „Brine“-Oberfläche Evaporitsequenzen anstehen (Fusi et al., 1996). Das Anlösen dieser Schichten führt dazu, daß Meerwasser zusammen mit dichteren, salzhaltigen Lösungen von den Hängen des Urania-Beckens in die „Brine“ transportiert wird. Diese Fluide besitzen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Meerwassers und spielen offenbar eine Hauptrolle für den C-Isotopenhaushalt der Urania-Becken „Brine“.

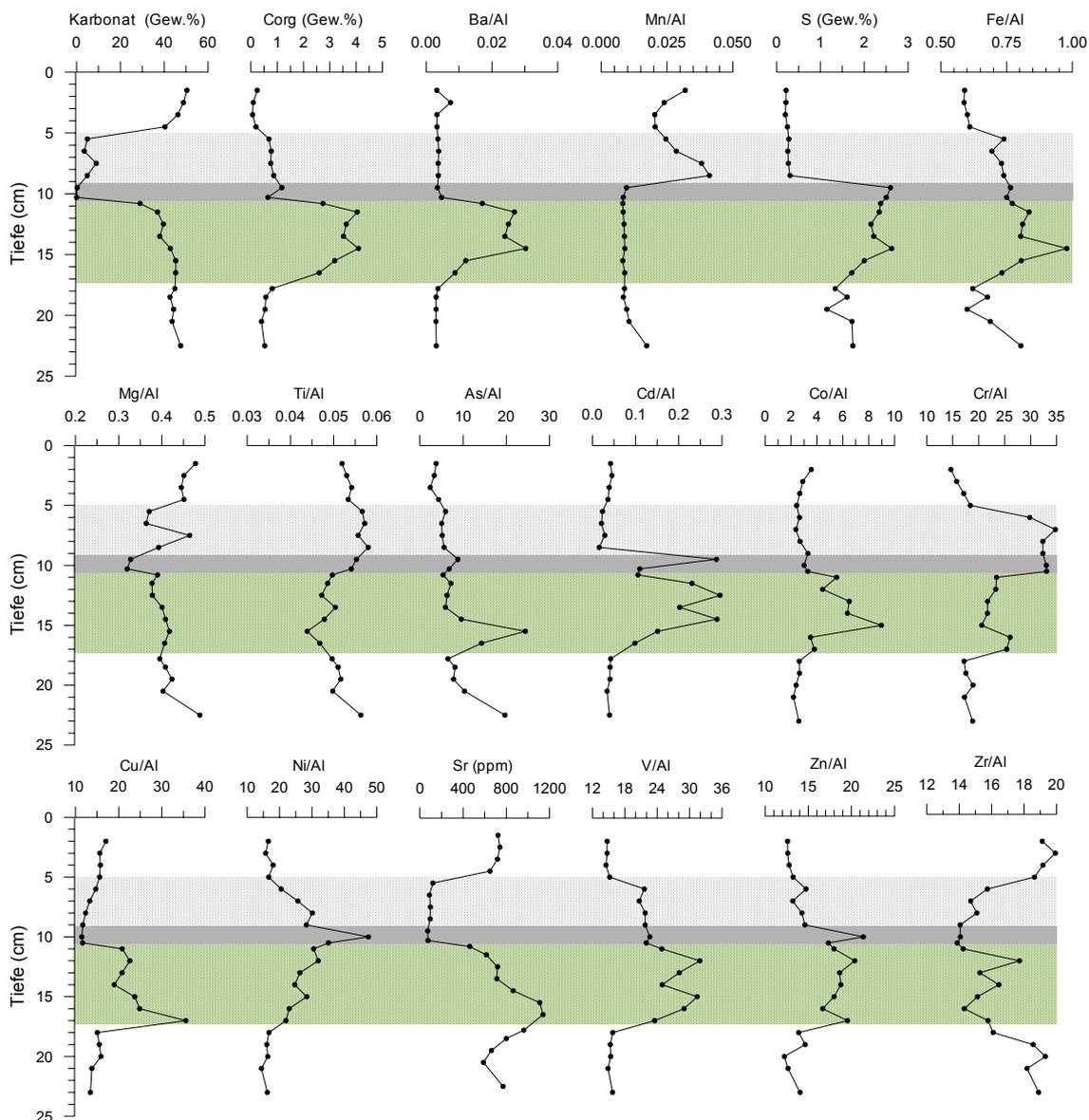
Die Isotopenfraktionierung von Sauerstoff bei der Dolomitisierung ist neben der Ausgangsisotopenverteilung im Fluid zusätzlich wesentlich von der Ausfällungstemperatur abhängig. Bei bekannter Temperatur kann also von der Verteilung der Sauerstoffisotope im Karbonat auf die entsprechende Verteilung im Fluid geschlossen werden. Die Sauerstoffisotopenverteilung der Urania-Becken „Brine“ ist nicht bekannt, und da die Temperaturen im Urania-Becken an verschiedenen Stellen sehr unterschiedlich sind ( $15\text{-}45^\circ\text{C}$ ), können die Dolomite aus dem Becken nicht für eine Abschätzung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der „Brine“ verwandt werden. Hierfür bieten sich die Dolomite des Kerns 6SL an, die in 177 bis 218 cm Tiefe vorkommen (s. Kap. 5.2.2), denn bei diesen Dolomiten besteht guter Grund zur Annahme, daß sie sich bei  $15^\circ\text{C}$ , also der Bodenwassertemperatur des Mittelmeers im Bereich des Urania-Beckens, bildeten.

### 5.1.7 Die exotische Lage oberhalb S-1, Kern 6SL

Die obersten 23 cm des Kerns 6SL enthalten von oben nach unten a) Kalkschlamm, b) karbonatarmer Schlamm, c) karbonatfreien Schlamm (anoxisch), d) Sapropel S-1 und e) Kalkschlamm (Kap.

4.2.3). Die unter b) und c) genannten Sedimente sind aufgrund ihrer mineralogischen und geochemischen Daten sehr verschieden sowohl von denen des liegenden Sapropels als auch von den hangenden Kalkschlammablagerungen. Im Folgenden wird nachgewiesen, daß es sich bei diesen Sedimenten um eine exotische Lage handelt, die isoliert von der sonstigen Abfolge des Kerns 6SL betrachtet werden muss.

Die geochemischen Elementanalysen der obersten 23 cm des Kerns sind in Abb. 42 dargestellt. Auffällig ist vor allem die Karbonatarmut des Abschnittes zwischen 5-10,5 cm. Die Karbonatgehalte sind mit 3,5-9 Gew.% zwischen 5-9 cm bemerkenswert gering, und sinken sogar auf unter 1 Gew.% zwischen 9-10,5 cm. Die Karbonatphase in diesem Abschnitt ist Dolomit, Kalzit ist in diesem Kernabschnitt nicht vorhanden (Tab. 5). Dagegen haben die liegenden und hangenden Sedimente deutlich höhere Karbonatgehalte (29-50 Gew.%), die hauptsächlich von Kalzit aufgebaut werden.



**Abb. 42:** Geochemische Profile aus Kern 6SL, 0-23 cm Tiefe. Sapropel S-1 ist in grün hinterlegt, die karbonatarmer Schicht zwischen 5-10,5 cm ist in hell- bzw. dunkelgrau hinterlegt. Ba, Mn, Fe, Mg, Ti: in ppm/ppm, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, Zr: in ppm/Gew.%.

## **Ablagerungsmechanismen und Implikationen für die Urania-Becken Sedimente**

Die Sedimente des östlichen Mittelmeeres werden von Mergeln dominiert, die aus hauptsächlich zwei Komponenten bestehen: terrigener Detritus (karbonatisch und nicht-karbonathaltig) sowie absinkende biogene Kalkschalen. Die Karbonatgehalte dieser Sedimente liegen in der Regel zwischen 30-70 Gew.% (Venkatarathnam et al., 1972).

Um karbonatarmer Sedimente zu produzieren, wie sie zwischen 5-10,5 cm beobachtet werden, existieren mehrere Möglichkeiten: (1) Karbonatarmer Sedimente im östlichen Mittelmeer sind meistens Tephralagen, wobei die sehr schnelle Ablagerung von vulkanischem Material verhindert, dass Kalkschalen in das Sediment gelangen. (2) Ein anderer „schneller“ Sedimentationsmechanismus ist die Ablagerung von Turbiditen. Turbidite aus Regionen, in denen hauptsächlich nicht-karbonatischer terrigener Detritus abgelagert wird, können karbonatarmer Material in tiefere Meeresbereiche befördern. (3) Geringere Karbonatgehalte in Sedimenten des östlichen Mittelmeeres werden oft in Sapropelen beobachtet. Durch die Oxidation von  $C_{org}$  durch Sauerstoff sowie durch (geringfügige) Sulfatreduktion erfolgt Karbonatlösung, die allerdings in Pleistozän-Holozänen Sapropelen meistens nicht sehr stark ist (Pruysers et al., 1991). (4) Schwankungen in der Bioproduktivität und damit zusammenhängende Variabilität der Sedimentation von kalkigem Plankton kann zu karbonatarmer Lagen führen (Van Os et al., 1994; Weldeab et al., 2002). (5) Eine weitere Möglichkeit stellt der Austritt von gasreichen, karbonatarmer Schlamm aus tieferen Sedimentschichten dar. Geochemische Daten belegen, daß „Brine“ aus heißeren, tieferen sedimentären Stockwerken unterhalb der Messinianischen Schichten im Urania-Becken aufdringt (Vengosh et al., 1998; Winckler et al., 1997). Es ist also vorstellbar, daß nicht nur Fluide, sondern auch gasreiche Sedimente entlang von Wegsamkeiten an die Sedimentoberfläche gelangen. In größerem Maßstab findet das Aufdringen von gasreichen Sedimenten zum Meeresboden in Schlammvulkanen statt, die sehr häufig auf dem mediterranen Rücken vorhanden sind (Fusi and Kenyon, 1996). Dabei spielt die Expansion von Gasen, vor allem Methan, eine wichtige Rolle, um die Dichte der Sedimente herabzusetzen und einen Aufstieg zu erleichtern (Brown, 1990).

Die vier zuerst genannten Prozesse sind jedoch für die Herkunft der exotischen Lage oberhalb S-1 von untergeordneter Bedeutung oder können ganz ausgeschlossen werden. Zum einen belegt die mineralogische Untersuchung der Schicht, daß keine Tephralage vorliegt (Kap. 4.2.3). Des Weiteren wurden weder Lamination noch Korngrößenunterschiede in der karbonatarmer Schicht beobachtet, wie sie für Turbidite typisch wären. Darüber hinaus wäre das Herkunftsgebiet eines karbonatarmer Turbidites sehr fraglich. Karbonatauflösung in einem (ehemaligen) Sapropel kann ausgeschlossen werden, weil die Ba-Verteilung zeigt, daß die karbonatarmer Schicht kein ehemaliger Sapropel ist (s.u.: Diagenese). Schwankungen im Eintrag von kalkigem Plankton finden zwar im Mittelmeer statt (Wehausen and Brumsack, 1998; Weldeab et al., 2002), aber das vollständige Fehlen von Kalzit wurde bisher noch nie von Sedimenten oberhalb von S-1 dokumentiert, obwohl dieser Sapropel der am meisten und besten untersuchte Sapropel des östlichen Mittelmeeres ist (Mercone et al., 2001; Thomson et al., 1995; Thomson et al., 1999; Van Santvoort et al., 1996).

In Kap. 5.1.6 wurde schon zwischen sedimentärem Dolomit, der detritalen Ursprungs ist und von welchem geringe Hintergrundgehalte in den Sedimenten des Mittelmeeres vorhanden sind, und Dolomit, die sich authigen im Urania-Becken bilden, unterschieden. Diese detritalen Hintergrundgehalte sind im gesamten Kern 6SL in geringen Mengen vorhanden, aber für die Dolomite in der karbonatarmer Schicht zwischen 5-10,5 cm wird aufgrund der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverteilungen eine andere Herkunft angenommen. Diese Dolomite besitzen eine C/O-Isotopenverteilung, die sehr stark denen der Dolomite ähnelt, die aus dem Urania-Becken stammen (Abb. 31). Im Urania-Becken findet die Dolomitpräzipitation wahrscheinlich bei erhöhten Temperaturen zwischen 30-35°C statt (s. Kap. 5.1.6), und die Dolomite besitzen annähernd die C-Isotopenverteilung der „Brine“. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten in der C/O-Isotopenverteilung wird auf eine ge-

meinsame Herkunft bzw. auf ähnliche Bildungsbedingungen der Dolomite in der exotischen Lage und innerhalb des Beckens geschlossen.

Ein weiteres Argument für die sich ähnelnden Bildungsbedingungen der exotischen Lage in Kern 6SL und den Urania-Becken Sedimenten liefert die S-Isotopenverteilung. Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Pyrit-S in den Urania-Becken Sedimenten sind mit durchschnittlich  $-7,1\%$  bemerkenswerterweise viel positiver als die normalerweise in sedimentären Pyriten gemessenen Werte ( $-20$  bis  $-50\%$ , s. Kap. 4.6.2). Diese geringe S-Isotopenfraktionierung wird auf sehr hohe Sulfatreduktionsraten, Wachstumsbehinderung von S-disproportionierenden Bakterien oder eine spezielle Population von Sulfatreduzierern zurückgeführt (Ziebis et al., 2000). Auch wenn der Grund für die geringen S-Isotopenfraktionierung im Urania-Becken nicht genau bekannt ist, sprechen die sehr ähnlichen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Pyrite der exotischen Lage, analog zu den Isotopenwerten der Dolomite, für eine Bildung unter ähnlichen hypersalinen und extrem sulfidischen Bedingungen. Im Gegensatz dazu sind die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Pyriten aus dem Hangenden der exotischen Lage, also aus dem Sapropel S-1, geprägt von wesentlich grösseren Anteilen des leichteren Isotops  $^{32}\text{S}$  (Tab 8). Das zeigt, daß die Bedingungen der Pyritbildung sich in der exotischen Lage deutlich von denen während der Sapropelbildung unterschieden haben müssen.

Abgesehen von der S-Konzentration und der Konzentration der Elemente, die mit Karbonaten in Zusammenhang stehen (Ca, Mg und Sr), sind die Konzentrationen der Haupt-, Neben- und Spurenelemente der Urania-Becken Sedimente denen der hemipelagischen Kalkschlämme des Kerns 6SL sehr ähnlich. Das ist überraschend vor allem in Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Bildungsbedingungen der beiden Sedimenttypen (hypersalin/anoxische gegenüber normalsalin/oxische Bedingungen). Die einzige klare Ausnahme davon ist Cr (Tab. 11), dessen Konzentrationen in den Urania-Becken Sedimenten deutlich höher ist als in den Kalkschlämmen von ausserhalb des Beckens. Ähnlich hohe Cr-Konzentrationen wie im Urania-Becken kommen in der karbonatarmen Schicht in Kern 6SL vor. Chrom existiert in natürlichen Wässern in hauptsächlich 2 Oxidationsstufen, Cr(VI) und Cr(III) (Elderfield, 1970). In anoxischen Becken wird Cr(VI) verhältnismäßig schnell zu Cr(III) reduziert und der Lösung entzogen, wobei wahrscheinlich Adsorption von  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  auf Partikeloberflächen eine grosse Rolle spielt (Emerson et al., 1979). Die Reduktion von Cr(VI) kann beispielsweise durch Fe(II), organisches Material oder  $\text{H}_2\text{S}$  geschehen. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, daß hohe Konzentrationen von gelöstem Sulfid von 1mM die Reduktion zu Cr(III) signifikant beschleunigen (Pettine et al., 1994). Daraus kann gefolgert werden, daß die hohen Konzentrationen von gelöstem Sulfid im Urania-Becken (bis zu 11mM) eine Schlüsselrolle für die Reduktion und das anschließende Fixieren von Cr im Sediment gespielt haben. Die Sedimente der exotischen Lage können, wenn sie aus tieferen Schichten aufdrängen, a priori höhere Cr-Gehalte gehabt haben oder während der Versenkung unter anoxischen, hypersulfidischen Bedingungen Cr aus dem Porenwasser aufgenommen haben.

Die Tonmineralverteilung in der exotischen Lage im Vergleich mit den umgebenden Sedimenten und den Ablagerungen aus dem Urania-Becken gibt einen weiteren Hinweis auf die Herkunft der exotischen Lage. Die Proben aus 2 und 20 cm Tiefe, die aus den hemipelagischen Hintergrundsedimenten stammen, ähneln sich stark in der Tonmineralverteilung (Abb. 11). Deutlich unterschiedlich zu diesen beiden Proben ist die Probe aus 8 cm Tiefe, die etwas weniger Illit enthält, dafür aber relativ viel Smektit. Auffallend ist, daß die Tonmineralverteilung in letzterem Bereich sehr stark der Verteilung in den Sedimenten aus dem Urania-Becken ähnelt (Abb. 11).

Die mineralogischen Unterschiede der Urania-Becken Sedimente (hohe Gehalte an  $\text{S}_{\text{elem}}$  und Kalzit in den Urania-Becken Ablagerungen) und der exotischen karbonatarmen Lage in Kern 6SL können durch Rutschungen von oxischen, kalzitreichem Kalkschlamm von den Rändern des Urania-Beckens in das Becken hinein erklärt werden. Der Sauerstoff, der mit dem Porenwasser der kalzitreichen Rutschmasse in das Becken eingetragen wird, kann von Bakterien benutzt werden, um gelöstes Sulfid zu elementarem S zu oxidieren.

Die vollständige Abwesenheit von Kalzit und die nur relativ geringen Mengen an Dolomit in der exotischen Lage lassen sich am besten mit dem Austreten von Schlamm aus tieferen Schichten erklären (Abb. 43). Die Cr-Verteilung spricht ebenfalls für eine tiefe Quelle der Sedimente der exotischen Lage, weil Cr in den Urania-Becken Sedimenten angereichert ist, jedoch nicht in den hemipelagischen Kalkschlämmen des Kerns 6SL.

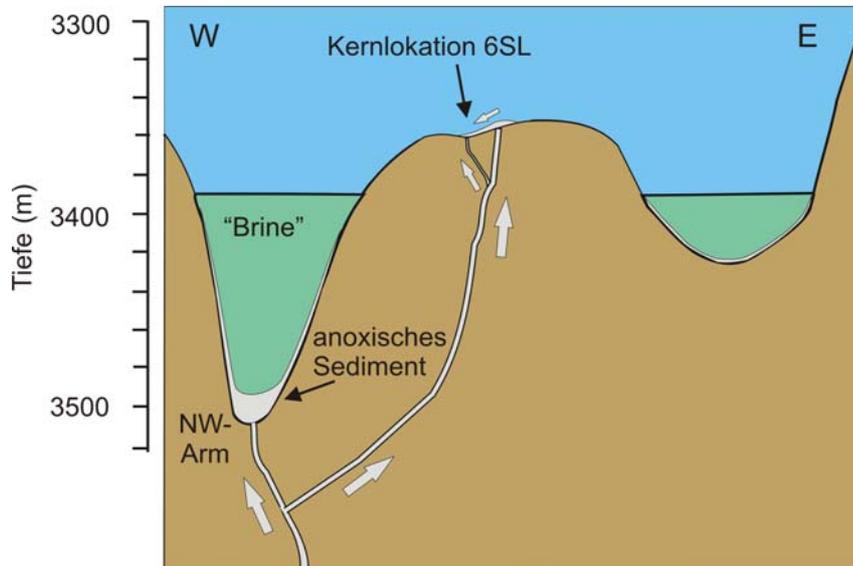


Abb. 43: Modell für die Entstehung der exotischen Schicht in Kern 6SL. Erläuterung im Text.

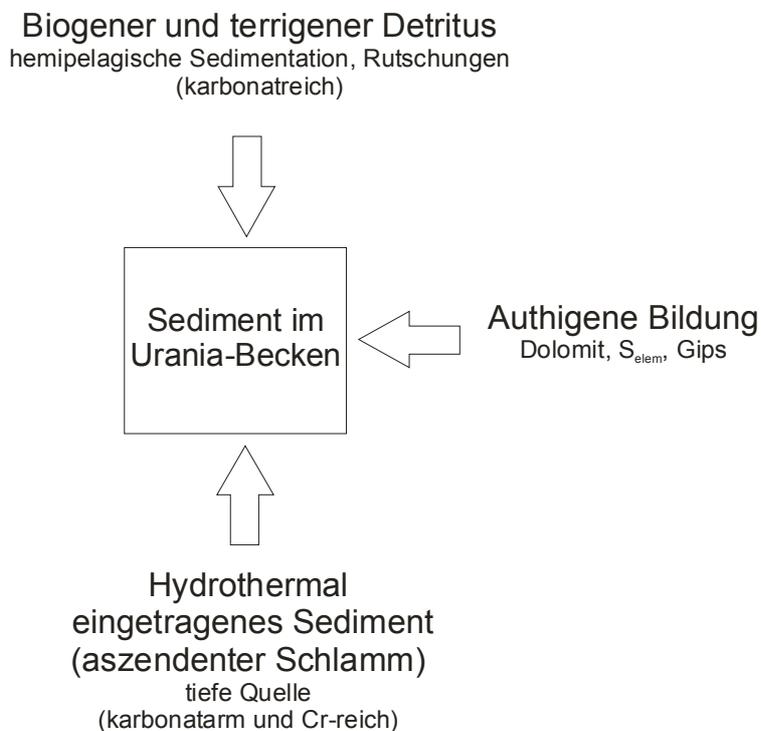


Abb. 44: Modell für die verschiedenen „endmember“-Einträge in das Sediment innerhalb des Urania-Beckens.

Zusammenfassend können die Sedimente des Urania-Beckens als Mischung aus drei verschiedenen Quellen angesehen werden: Sediment aus einer tieferen Quelle und Material, das von außen durch Rutschungen in das Becken hineingetragen wird. Dazu treten dann noch authigene Mineralbildungen (Abb. 44). Diese Mischung besitzt hohe Cr-Gehalte (tiefe Quelle), hohe Kalzitgehalte (Rutschungen) und hohe Gehalte an Dolomit,  $S_{elem}$  und Gips (authigen). Die exotische Lage in Kern 6SL kann in diesem Modell als das „tiefe Quelle“-Endglied (aszendenter Schlamm) mit erhöhten Cr-Gehalten angesehen werden, ohne Kalzitzufuhr durch Rutschungen und ohne bedeutende Bildung authigener Phasen.

## Diagenese

Der karbonatarme Sedimentabschnitt ist durch deutliche Farbunterschiede und starke Variation der S- und Mn-Gehalte in einen oberen Teil von 5-9 cm und einen unteren Teil von 9-10,5 cm unterteilt (Abb. 9). Der Mn-reiche, aber S-verarmte obere Teil ist durch die verstärkte Anwesenheit von Mn-Oxiden braun gefärbt, während der untere, S-reiche Teil durch feinkörnigen Pyrit grau gefärbt ist. Die hohen Pyrit- und Mn-Oxidgehalte in den jeweiligen Abschnitten deuten darauf hin, daß im unteren Teil anoxische Bedingungen vorherrschen, während der obere Teil oxisch ist. Der Verlauf des Mn-Konzentrationsprofils mit seinen zwischen 6-9 cm deutlich ansteigenden Werten (Abb. 42) legt allerdings nahe, daß der gesamte Bereich zwischen 6-10,5 cm, d.h. die gesamte karbonatarme Schicht, ursprünglich unter reduzierenden Verhältnissen abgelagert wurde. Nach der Sedimentation wurde der obere Teil durch nach unten diffundierenden Sauerstoff aus dem Bodenwasser oxidiert. Das Konzept der Oxidation von reduzierenden Sedimenten durch eine abwärts migrierende Oxidationsfront und seine Auswirkungen auf verschiedene redox-sensible Elemente wie Mn und S und die Bildung von mit Spurenmetallen angereicherten Schichten wurde ursprünglich an C<sub>org</sub>-reichen Turbiditen entwickelt (Wilson et al., 1986; Wilson et al., 1985). Die abwärts gerichtete Diffusion von Bodenwassersauerstoff in der Sedimentsäule an einer Oxidationsfront zehrt nicht nur den C<sub>org</sub>-Gehalt auf, sondern präzipitiert auch Mn als Hydroxid. Der Grund dafür ist, daß in anoxischen Umgebungen Mn als gelöste Mn<sup>2+</sup> oder MnCl<sup>+</sup> Spezies vorliegt, währenddessen bei der Anwesenheit von Sauerstoff die Präzipitation als hydratisiertes Mn(IV)-oxid stattfindet. Es wird davon ausgegangen, daß mit zunehmender Eindringtiefe der Oxidationsfront in das sub- bzw. anoxische Sediment, d.h. mit zunehmendem Abstand von der Sedimentoberfläche, das Voranschreiten der Oxidationsfront langsamer wird. Unter der Annahme, daß der Fluß von reduziertem Mn von unten aus der Sedimentsäule gleich bleibt, bilden sich zunehmend mehr Mn-oxide an der Oxidationsfront, je tiefer die Front wandert. Dadurch entsteht das typische Konzentrationsprofil mit langsam gegen die Tiefe zunehmenden Mn-Gehalten, bis ein Maximum an der aktuellen Oxidationsfront erreicht ist (Abb. 49).

Das redox-sensitive Element Fe reagiert in gleicher Weise wie Mn und oft wird eine Fe-Anreicherung der gleichen Form leicht unterhalb der Mn-Anreicherung in geochemischen Profilen, in denen eine Oxidationsfront aktiv war bzw. ist, beobachtet (Higgs et al., 1994; Thomson et al., 1993). Das wird in Kern 6SL nicht beobachtet und kann durch Sulfatreduktion im Sapropel S-1 erklärt werden. Dabei wird gelöstes Sulfid produziert, welches das aus unteren Sedimentbereichen heraufdiffundierende gelöste Fe abfangen und als Pyrit präzipitieren kann.

Die durchschnittlichen Fe/Al-Quotienten der obersten 4 Proben aus Kern 6SL liegen bei 0,6. Dieses Verhältnis kann als Wert der Hintergrundsedimentation (Kalkschlämme) angesehen werden (lithogene Tonminerale haben einen ähnlichen Quotienten (Chester, 1990)) und kann als Fe/Al<sub>detrital</sub> in die Berechnung von überschüssigem (=“excess“, nicht-detritalem) Fe in den Proben aus der grauen Lage eingehen:

$$Fe_{excess} = Fe_{gemessen} - \left( Al_{gemessen} * \left( \frac{Fe}{Al} \right)_{detrital} \right)$$

Mit dem erhaltenen Wert kann in Verbindung mit den S-Gehalten berechnet werden, daß ca. 50-60% des „excess“-S (Berechnung von „excess“-S analog wie bei Fe) in der grauen Lage zwischen 9-10,5 cm in Form von FeS<sub>2</sub> vorliegen. Die restlichen Anteile sind in anderer Form gebunden: entweder als andere Sulfide, organische S-Verbindungen oder einer Mischung aus diesen. Durch die Oxidation des oberen Teils der exotischen Lage wurde Pyrit-S (und S aus anderen Sulfiden oder organisch-gebundenem S) freigesetzt und als Porenwassersulfat weggeführt, aber das Fe präzipitierte sofort wieder als Fe-Oxihydroxid. Damit lassen sich die erhöhten Fe-Gehalte im oxidierten Teil des exotischen Sediments zwischen 5-9 cm als das „excess“-Fe der ehemals vorhandenen Pyrite deuten.

Aufgrund der Anwesenheit von gelöstem Sulfid in anoxischen sedimentären Umgebungen bilden die chalcophilen Elemente Cd, Cu, Ni und Zn eigene Sulfide. Andere Elemente wie Cr oder V werden aufgrund der Bildung von schwerlöslichen Oxiden dem Wasser entzogen (zur näheren Information s. Calvert and Pedersen, 1993). Obwohl sie den chalcophilen Charakter teilen, zeigen die Elemente Cd, Cu, Ni und Zn unterschiedliche Verteilungen in der exotischen Sedimentlage (Abb. 42). Die besondere Anreicherung von Cd, Ni und Zn im oberen Teil des anoxischen Abschnittes der karbonatarmen Lage wird dahingehend interpretiert, daß der reaktive Anteil dieser Elemente wiederholt an der migrierenden Oxidationsfront durch Sulfidoxidation in die lösliche Phase überführt wurde, abwärts diffundierte und direkt unter der Redoxfront wieder präzipitierte. Da gelöste Ionen grundsätzlich aufwärts als auch abwärts diffundieren können, muss der Konzentrationsgradient nach unten hin sehr viel stärker gewesen sein als der nach oben. Das heißt, daß die Elemente relativ schnell wieder aus der Lösung entfernt werden, wenn reduzierende Bedingungen unterhalb der Oxidationsfront angetroffen wurden. Die Position dieser Spurenmetallanreicherungen direkt unterhalb derjenigen von Mn bei 9 cm stimmt mit den jeweils verschiedenen Redoxpotentialen dieser Elemente überein, was zu einer bestimmten Abfolge von Konzentrationspeaks entlang eines Redoxgradienten führt (Thomson et al., 1993).

Das Cd-Profil zeigt deutlich die Präzipitation von gelöstem Cd an der Obergrenze der grauen Lage bei 9,5 cm, ohne das Adsorption an oder Ko-Präzipitation mit Mn- oder Fe-Oxiden stattfand. Demgegenüber ist Zn im oxidierten Teil der karbonatarmen Lage an Fe gebunden, wie aus den übereinstimmenden Profilverläufen deutlich wird. Bei Ni ist diese Tendenz, wenn auch weniger deutlich, ebenso zu erkennen. Die Tatsache, daß Co und Cu weder im oxidierten noch im anoxischen Teil der karbonatarmen Lage eine Anreicherung zeigen, deutet darauf hin, daß diese Elemente von vorneherein in den exotischen Sedimenten nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden waren. Entweder waren die Konzentrationen während der Ablagerung der karbonatarmen Schicht im Wasser und Porenwasser sehr gering, oder das (Poren-)Wasser hatte eine andere Salinität als Meerwasser, was möglicherweise die Ausfällung von Sulfiden aufgrund veränderter Löslichkeitsprodukte und Stabilitäten verhindert hat oder zur Bildung stabiler gelöster Komplexe geführt hat. Die Verteilung von V innerhalb der exotischen Sedimente ähnelt stark dem Fe-Profil und zeigt damit die geochemische Affinität von V zu Fe-Phasen.

## **5.2 Kern 6SL: Geochemie und Genese**

Obwohl die exotische Sedimentlage zwischen 5-10,5 cm in Kern 6SL strenggenommen in diesem Kapitel diskutiert werden müsste, wird sie schon weiter oben im Rahmen der Urania-Becken Sedimente besprochen (s. Kap. 5.1.7), da sie genetisch zu diesen gehören.

### **5.2.1 Konzentration und vertikale Verteilung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente**

Der Kern 6SL repräsentiert mit seinen hemipelagischen Kalksedimenten und darin eingeschalteten Sapropellagen sowie der Tephralage die typischen Lithologien des östlichen Mittelmeeres. Dabei wird der Elementhaushalt einerseits durch unterschiedliche Eintragungsprozesse und andererseits durch syn- und postsedimentäre diagenetische Elementumlagerungen bestimmt.

Die verschiedenen Arten des Eintrages, der aus terrigenen, biogenen oder hydrothermalen Quellen stammen kann, bilden zusammen den primären Elementbestand eines Sediments aus. Die primären Signale im Sediment können beispielsweise zur Entschlüsselung verschiedener Ablagerungsbedingungen benutzt werden.

Sekundäre Elementumlagerungen werden durch die unterschiedliche Stabilität einiger Elemente unter verschiedenen Redoxbedingungen im Sediment möglich. Außerdem kann die Änderung der Porenwasserchemie zu Auflösung von Mineralen oder zu authigenen Mineralausfällungen führen. Die Umlagerung der redoxsensiblen Elemente wird durch den Abbau des organischen Kohlenstoffs

im Sediment gesteuert. Dabei spielen bakterielle Prozesse eine große Rolle, die die Oxidation des  $C_{org}$  mittels verschiedener Sauerstoffspender (Elektronenakzeptoren) katalysieren. Besonders in und in der Nähe von Sapropellagen spielen sich verstärkt diagenetische Elementumlagerungen ab, die anhand der geochemischen Profile charakterisiert werden können. Die Deutung dieser sekundären Elementverteilung kann im vorliegenden Fall dazu beitragen, den Redoxzustand der Sedimente zu charakterisieren sowie teilweise und vollständig oxidierte Sapropelle in der Sedimentsäule zu identifizieren. Letzteres spielt für die Paläozeanographie des östlichen Mittelmeeres eine wichtige Rolle.

### **Herkunft und Verteilung der terrigenen Fraktion**

Änderungen der detritalen Elementkonzentrationen können auf Änderungen in den Paläoumweltbedingungen oder des Paläoklimas zurückzuführen sein. Zyklische Variationen von Element/Al-Konzentrationen der terrigenen Elemente in Kernen aus dem östlichen Mittelmeer konnten von Wehhausen and Brumsack (1998) als Veränderungen des Sedimenteintrags aus verschiedenen Quellen (äolischer vs. fluvialer Eintrag) interpretiert werden. Zeiten verstärkten fluvialen Eintrages des Nils (bedingt durch starke afrikanische Monsoonregen) konnten mit erhöhter Primärproduktion korreliert werden, was wiederum zur Bildung von Sapropellagen beitrug. Dies war besonders im äußersten Osten des Mittelmeer (Erathostenes Seamount) gut zu beobachten, im Ionischen Becken gelang der Nachweis dieses Zusammenhanges nicht so eindeutig.

In den Konzentrationsprofilen des Kerns 6SL ist dieser Zusammenhang nur begrenzt nachvollziehbar. Der terrigene Eintrag in das Gebiet um das Urania-Becken wird hauptsächlich durch fluvialen Transport vom griechischen Festland und aus der Ägäis gespeist. Neben fluvialen Quellen existiert ein wichtiger äolischer Beitrag in das östliche Mittelmeer (Ganor and Mamane, 1982). Regelmäßige Schwankungen im K/Al und Mg/Al Profil während Zeiten der Sapropelbildung, die auf unterschiedliche Illit- und Chlorit-Einträge hindeuten, können im Kern 6SL nicht nachgewiesen werden. Dort, wo die Ba-Gehalte hoch sind, d.h. in den Sapropellagen, zeigen allerdings die Ti/Al und Zr/Al Konzentrationen einen deutlichen Trend zu geringeren Werten. Das Element Zr tritt vor allem im Mineral Zirkon auf, das aufgrund seiner Verwitterungsresistenz in Saharasand angereichert vorkommt (Rachold, 1991). Titan tritt ebenfalls als Verwitterungsrückstand in Form von Schwermineralen auf. Der Rückgang des Ti- und Zr-Gehaltes während der Sapropelbildung ist ein Hinweis auf verringerten äolischen Eintrag von Wüstensanden (Wehausen and Brumsack, 1998).

Die Untersuchung der Tonmineralogie gibt weiteren Aufschluß über die Herkunft der Ablagerungen in Kern 6SL. Smektiten werden im östlichen Mittelmeer vor allem durch den Nil eingetragen, während Illit und Chlorit bevorzugt aus den nördlich angrenzenden adriatischen und ägäischen Räumen stammen (Dominik and Stoffers, 1978; Venkatarathnam and Ryan, 1971). Kaolinit wird vor allem durch äolischen Eintrag aus der Sahara in die Sedimente eingetragen (Venkatarathnam and Ryan, 1971). Dementsprechend stellt die Tonmineralverteilung in den hier untersuchten Kernen grundsätzlich eine Mischung aus den südlichen, smektitreichen und den nördlichen, chlorit- und illitreichen Quellen dar.

Ein direkter Vergleich der absoluten Zahlen der Tonmineralverteilungen der hier analysierten Kerne mit Literaturdaten ist ungenau, da die durchweg älteren Publikationen zu diesem Thema (s. o.) die Tonmineralanteile unter Verwendung der sog. Biscaye-Faktoren (Biscaye, 1965) berechnet haben. Inzwischen werden jedoch die genaueren Faktoren aus Jasmund and Lagaly (1993) verwendet, wobei der Illit-Anteil im Gegensatz zu den mit Biscaye-Faktoren berechneten Proben etwas größer wird, die Kaolinit- und Chloritanteile jedoch kleiner werden. Deshalb wurden die Tonmineralverteilungen mit den Biscaye-Faktoren erneut berechnet (s. Anhang) und mit den Daten aus (Venkatarathnam and Ryan, 1971) verglichen, die Tonmineralverteilungskarten für das östliche Mittelmeer erarbeitet haben. Die Verteilungen der Proben aus 2 und 20 cm Tiefe in Kern 6SL decken sich sehr gut mit den für das Gebiet des Urania-Beckens von Venkatarathnam and Ryan

(1971) angegebenen Verhältnissen der Tone, so daß diese Proben offenbar die Normalsituation des Eintrags aus den oben beschriebenen Quellen widerspiegeln.

Die Verteilungen in der Probe aus 8cm Tiefe in Kern 6SL und alle Proben aus Kern 3SL weisen jedoch einen höheren Smektitanteil auf, der vor allem auf Kosten von Kaolinit, weniger auf Chlorit geht. Sedimentäre Smektite können verschiedener Herkunft sein: Smektite bilden sich als primäre detritale Verwitterungsprodukte auf den Kontinenten, als sekundäre Schichtsilikate aus Illit oder Chlorit und als *in-situ* Produkte der submarinen Verwitterung von vulkanischen Gläsern. Die ersten beiden Formen des Minerals können als Hintergrundeintrag in die Sedimente angesehen werden. Über diesen Hintergrund hinausgehende Gehalte werden oft als *in-situ* Bildungen aus vulkanischem Material interpretiert. Im Falle der Urania-Becken Sedimente kann der erhöhte Smektitanteil durch einen zusätzlichen, aszendenden Schlammeintrag von Smektit-reichem Material erklärt werden (s. Abb. 44). Möglicherweise wurden Fluide und Sedimente aus Schichten, die größere Anteile von Tephra besitzen, gefördert.

## 5.2.2 Dolomitisierung II: Dolomitbildung ausserhalb des Urania-Beckens

Im Abschnitt zwischen 177-218 cm des Kerns 6SL werden die Karbonatgehalte allein durch Dolomit aufgebaut, was in drastischem Gegensatz zur Dominanz von Kalziumkarbonat als Karbonatträger in den übrigen Sedimentabschnitten dieses Kerns steht (mit einer Ausnahme: s. Kap. 5.1.7). Zur Beurteilung der Entstehung dieses mineralogisch außergewöhnlichen Abschnitts sind neben den geochemischen Profilen (Abb. 45) vor allem die Sauerstoffisotopenwerte von grosser Bedeutung.

In den geochemischen Profilen wird die Dolomitgehalte durch erhöhte Mg-Gehalte und der Gleichläufigkeit der Profile von Ca und Mg nachgezeichnet (Abb. 45). Geringere Sr-Gehalte in der dolomitreichen Schicht sind dadurch begründet, daß Sr vor allem das Ca-Ion und weniger das Mg-Ion in Karbonaten ersetzt (Kretz, 1982).

Da die Sedimentation von biogenen Kalkschalen in dem Zeitabschnitt der Ablagerung der dolomitreichen Schicht, also ungefähr zwischen der Ablagerung von Sapropel S-3 und S-4, im Mittelmeer nicht unterbrochen war, muss es sich bei der Dolomitbildung zumindest teilweise um Rekristallisation von ursprünglichem  $\text{CaCO}_3$  handeln. Bemerkenswerterweise beträgt aber der Karbonatgehalt im Sapropel S-3, der im dolomitierten Abschnitt liegt, fast Null, so daß hier Kalzit vollständig aufgelöst wurde, aber kein Dolomit präzipitierte.

Einen entscheidenden Hinweis auf die Art des dolomitisierenden Fluides gibt die Sauerstoffisotopenverteilung: die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aller Proben aus diesem Bereich liegen in einem engen Bereich zwischen +8,3 bis +9‰ (Abb. 31). Solche hohen Werte werden nur erreicht, wenn das Ausgangsfluid bei gegebener Temperatur einen entsprechend positiven  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert besitzt (Abb. 48). Für die Rückrechnung auf den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Fluids muss man den Fraktionierungsfaktor  $\alpha_{(\text{Wasser-Dolomit})}$  bei gegebener Temperatur und unter Annahme eines Gleichgewichts kennen.

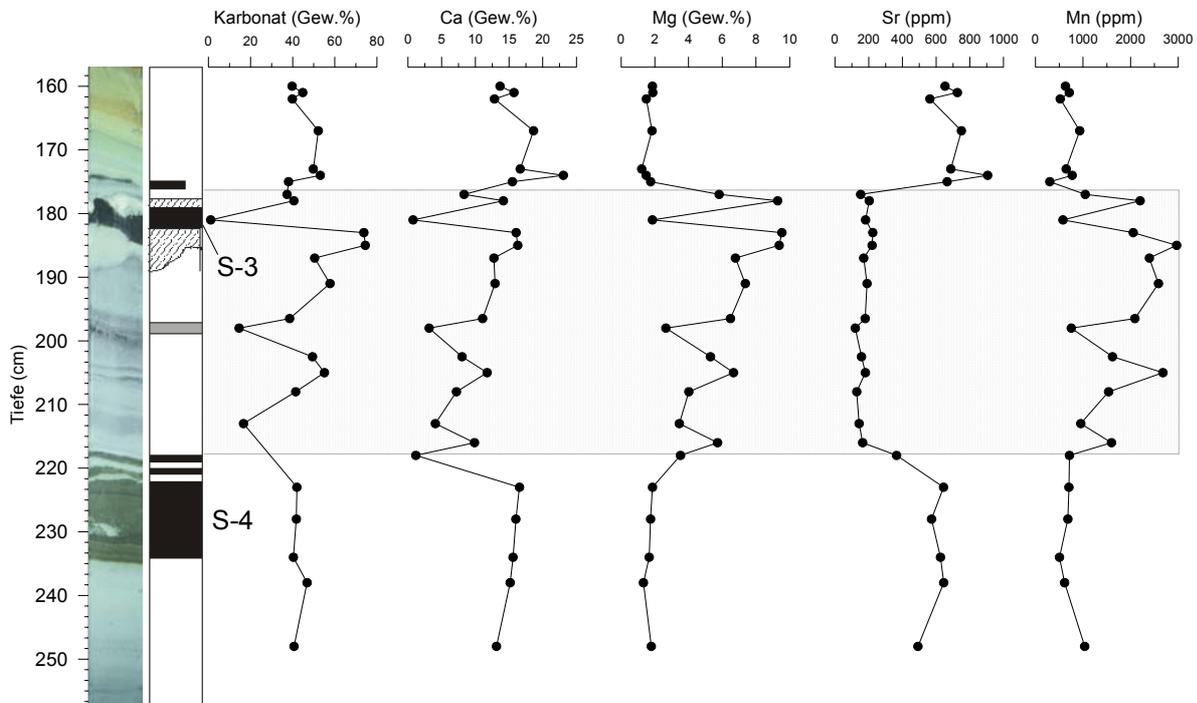
Die Temperaturabhängigkeit wird beschrieben durch

$$10^3 \ln \alpha = AT^{-2} + BT^{-1} + C$$

wobei A, B und C experimentell bestimmte oder errechnete Koeffizienten sind und T die absolute Temperatur in Kelvin ist. In der Literatur werden Koeffizienten angegeben, die zu recht gut übereinstimmenden Resultaten führen (Fritz and Smith, 1970; Matthews and Katz, 1977; Zheng, 1999). Dieser Zusammenhang ist unter der gegebenen Voraussetzung, daß der Fluid-Pool von Sauerstoff sehr groß ist gegenüber dem in den präzipitierten Karbonaten und somit Gleichgewichtsbedingungen angenommen werden können, auch auf „Brines“ anzuwenden.

Eine kritische Annahme in den folgenden Berechnungen ist die Ausfällungstemperatur der Dolomite, da sie grossen Einfluss auf die Fraktionierung der Isotope hat. Die Bodenwassertemperatur im Bereich des Urania-Beckens beträgt ca. 15°C. Gründe für eine höhere Temperatur wären einerseits

Versenkung der Sedimente und andererseits schneller Aufstieg der dolomitisierenden Fluide aus grösseren Tiefen. Versenkung spielt keine Rolle, da die Sedimente sich in nur 2 m Tiefe befinden, aber ein Aufstieg von warmen Fluiden kann nicht völlig ausgeschlossen werden. Einerseits kommen erhöhte Temperaturen an einer Stelle im Urania-Becken vor, und andererseits wird der Aufstieg von Schlamm aus tieferen sedimentären Stockwerken in Kap. 5.1.7 in Zusammenhang mit einer exotischen Sedimentschicht in Kern 6SL diskutiert. Um den realistischen Bereich möglicher Ausfällungstemperaturen zu bestimmen, wird eine Fallunterscheidung für 15°C und für 45°C vorgenommen:



**Abb. 45:** Karbonatgehalte und ausgewählte geochemische Profile des Kerns 6SL (158-258 cm). Grau hinterlegt: Bereich der Dolomitisierung. Links sind die Photographie und eine schematische Abbildung des Kernabschnitts dargestellt.

Für eine angenommene Temperatur von 15°C des Fluids bei der Dolomitisierung ergeben sich mit den Koeffizienten nach Zheng (1999):

$$10^3 \ln \alpha = \underline{34,23}$$

Für den gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 8,6‰ (PDB) für den Dolomit aus 178 cm und den Fraktionierungsfaktor von Zheng (1999) ergibt sich dann folgender  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für das Fluid:

$$+8,6\text{‰}_{\text{Dolomit}}(\text{PDB}) - 34,23 = \underline{-25,63\text{‰}_{\text{Fluid}}(\text{PDB})}$$

Die Umrechnung von PDB zu SMOW erfolgt nach der Gleichung:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW}) = 1,03086 * \delta^{18}\text{O}(\text{PDB}) + 30,86 \quad (\text{Hoefs, 1997})$$

und ergibt einen errechneten Wert für das Fluid von:

$$\underline{+4,4\text{‰}_{\text{Fluid}}(\text{SMOW})}$$

Für eine Temperatur von 45°C ergibt sich ein  $\delta^{18}\text{O}$  Wert von +11,7‰.

Moderne Meerwasser  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen nahe bei 0‰ (SMOW) und variieren nur in sehr engen Grenzen. Im Mittelmeer wurden dagegen Werte von +1,4‰ (V-SMOW) gemessen (Stenni and Longinelli, 1990). Deutlich positivere Werte werden in hochsalinaren Lösungen gemessen: bei der Evaporation wird das schwerere Isotop angereichert, und die entstehenden Lösungen weisen positive  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf (Sofer and Gat, 1975). Die „Brines“ aus den Bannock- und Tyro-Becken liegen bei +2,0‰ (Stenni and Longinelli, 1990), zusätzliche Werte anderer „Brines“ sind in Tab. 14 aufgeführt.

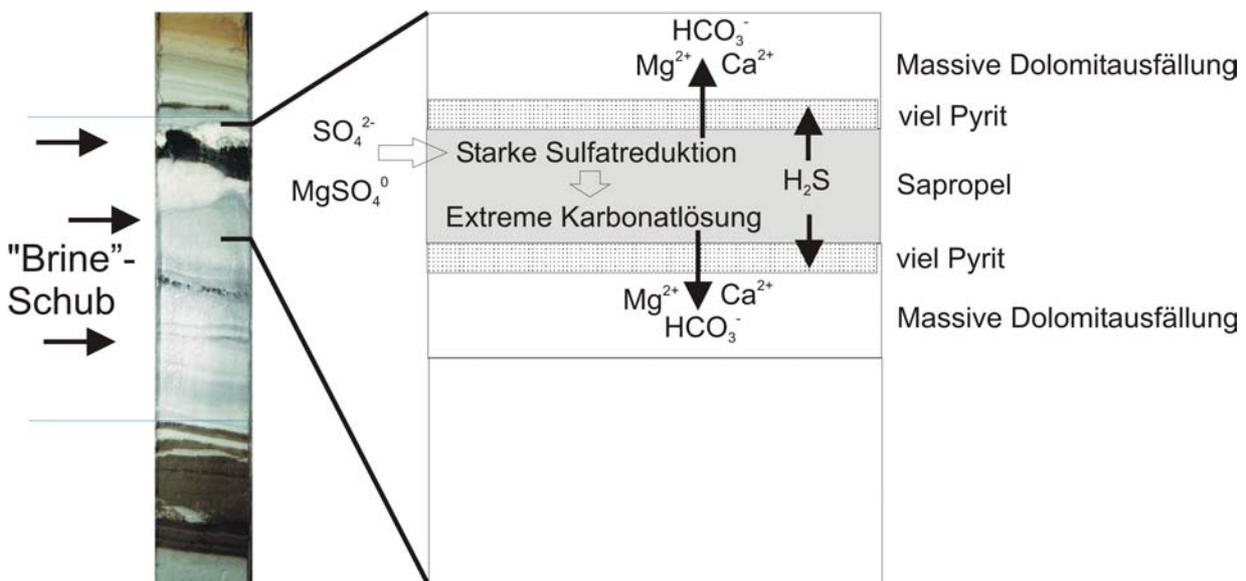
**Tab. 14:** Sauerstoffisotopenverteilung verschiedener „Brines“ 1-2: Sofer and Gat (1972); 3: Stenni and Longinelli (1990).

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) (SMOW)
Totes Meer (Bodenwasser)	+4.39
Salton Sea Geothermale "Brine"	+3.2
Tyro/Bannock Becken (Mittelmeer)	+2

Der errechnete  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für das Fluid bei 15°C von +4,4‰ ist vergleichbar mit denen der in Tab. 14 angegebenen „Brines“, der Wert von +11,7‰ (45°C) dagegen liegt in einem Bereich, der kaum von evaporierenden Salzlösungen erreicht wird (Tab. 14 sowie Sofer and Gat, 1975). Da es sich bei der Urania-Becken „Brine“ um reliktsches evaporiertes

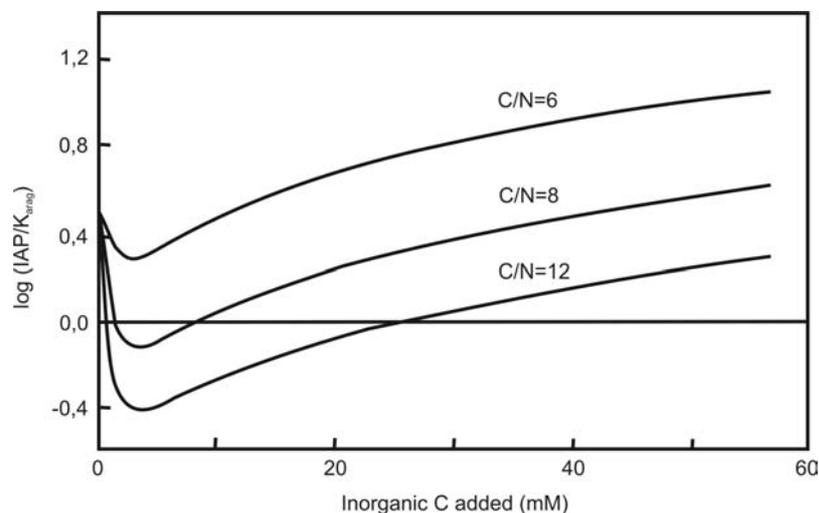
Meerwasser handelt, könnte sie als das Fluid angesehen werden, welches für die Dolomitisierung in Kern 6SL verantwortlich war. Die Temperatur lag dabei bei 15°C oder nur wenige Grad darüber. Diese Temperaturabschätzung wird auch durch die Verwendung des errechneten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werts für die Interpretation der Dolomite von innerhalb des Urania-Beckens bestätigt (s.u.).

Die Dolomitbildung innerhalb des Urania-Beckens (Kap. 5.1.6, Kerne 3SL und 4MC) wurde mit dem „microbial dolomite model“ (Vasconcelos and McKenzie, 1997) erklärt. Für die Dolomite in Kern 6SL kann dieses Modell teilweise ebenfalls herangezogen werden. Vorher muss jedoch die extreme Karbonatarmut des Sapropels S-3 diskutiert werden, denn dieser Befund spielt für den Prozess der Dolomitisierung eine wichtige Rolle. Abweichungen der Karbonatgehalte von Sapropelen zu höheren und geringeren Werten gegenüber den sie umgebenden Sedimenten werden oft beobachtet, allerdings selten interpretiert (Van Os et al., 1994; Weldeab et al., 2002). Verdünnung durch erhöhten Eintrag von terrigenem Material, Änderung der Paleoproduktivität sowie Diagenese sind die drei Möglichkeiten, den Karbonatgehalt zu erklären. Die Tatsache, daß der Karbonatgehalt nicht nur um einige Gew.% geringer als im umgebenden Sediment ist, sondern daß Karbonat fast vollständig abwesend in S-3 ist, weist darüber hinaus darauf hin, daß tiefgründige Karbonatlösung stattgefunden haben muss (Abb. 46).



**Abb. 46:** Modell zur Dolomitbildung in Kern 6SL. Links ist die Photographie des entsprechenden Kernabschnitts zwischen 157-235 cm Tiefe dargestellt (vgl. Abb. 5 und 45).

Eine zentrale Rolle dabei spielt der Sulfatreichtum einer dolomitisierenden „Brine“. Die hohen Sulfatgehalte können die Sulfatreduktion im Sapropel S-3 extrem verstärkt haben bzw. extrem stark wieder aufleben lassen, denn neben Sulfat ist  $C_{org}$  im Sapropel in grossen Mengen vorhanden. Die Auflösung und Erhaltung von Karbonaten wurde schon in Kap. 5.1.5 diskutiert. Dabei wurde festgestellt, daß bei beginnender Sulfatreduktion das Löslichkeitsprodukt von Kalzit unterschritten wird, während starke Sulfatreduktion zur Erhöhung der Alkalinität und damit zur Übersättigung von Kalzit führt (Canfield and Raiswell, 1991). Morse and Mackenzie (1990) zeigten jedoch, daß das C/N-Verhältnis von  $C_{org}$  einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit von  $CaCO_3$  (Aragonit) während der Sulfatreduktion hat: höhere C/N-Verhältnisse führen zu einer Unterschreitung des Löslichkeitsprodukts nicht nur bei beginnender, sondern auch bei stärker fortgeschrittener Sulfatreduktion (Abb. 47). Die C/N-Verhältnisse in Sapropelen des östlichen Mittelmeeres sind mit Werten zwischen 10 - 22 deutlich erhöht gegenüber den Werten der umgebenden oxischen Sedimente (Bouloubassi et al., 1999). Die Probe aus dem Sapropel S-3 liegt mit C/N=22 am oberen Ende dieses Bereichs. Demnach kann es trotz sehr starker Sulfatreduktion im Sapropel S-3 zur Auflösung anstatt zur Erhaltung von Karbonaten gekommen sein.

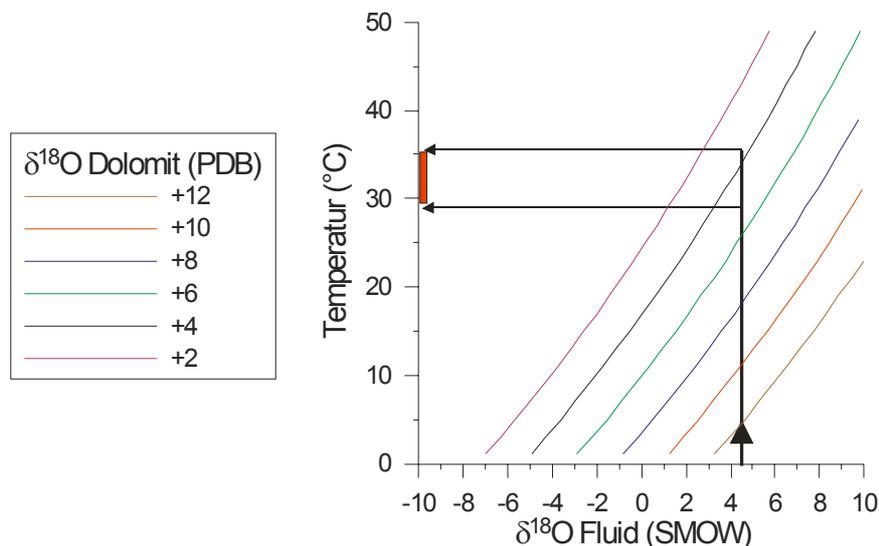


**Abb. 47:** Berechnete Sättigung von Aragonit in marinem Porenwasser während anoxischer Diagenese als Funktion des C/N-Verhältnisses des organischen Materials (aus Morse and Mackenzie, 1990).

Die dabei entstehenden Gehalte an gelöstem  $Ca^{2+}$  und  $HCO_3^-$  sowie  $Mg^{2+}$  (aus  $MgSO_4^0$ -Ionenpaaren, s. „microbial dolomite model“, Kap. 5.1.6) migrierten aus der Zone der Karbonatlösung heraus und präzipitierten direkt ober- und unterhalb des Sapropels als feinkörniger Dolomit. Gleichzeitig wurden die vorhandenen Kalzitskelettreste in diesem Bereich durch die hohen  $Mg^{2+}$ -Konzentrationen dolomitisiert, so daß keine biogenen Kalkschalen mehr in diesen Zonen zu erkennen sind. Für eine zusätzlich zur Kalzitverdrängung stattfindende primäre Dolomitpräzipitation sprechen die erhöhten Karbonatgehalte von über 70 Gew.% direkt unterhalb von S-3, die die höchsten Karbonatgehalte im gesamten Kern darstellen. Darüber hinaus liegen in Übereinstimmung damit die höchsten Gehalte von Mg im gesamten Kern und die höchsten Gehalte an Ca innerhalb des dolomitreichen Kernabschnittes auch direkt unterhalb von S-3 (Abb. 45), was für eine Dolomitneubildung spricht. Hohe Mg-Gehalte (bezogen auf den Gesamtkern) und Ca-Gehalte (innerhalb des dolomitreichen Kernabschnittes) sind auch in der Probe direkt oberhalb S-3 vorhanden. Allerdings sind hier die Karbonatgehalte gegenüber den darüber liegenden Proben nicht erhöht. Trotzdem kann hier direkte Dolomitpräzipitation zusätzlich zur Kalzitverdrängung stattgefunden haben, nämlich dann, wenn die ursprünglichen Karbonatgehalte (vor der Dolomitisierung) relativ gering gegenüber den hangenden Proben waren. Die Kernbereiche mit hohen Mg- und Ca-Gehalten direkt über und unter dem Sapropel S-3 unterscheiden sich auch makroskopisch von den hangenden und liegenden Sedimenten: sie weisen eine deutlich hellere Färbung auf (Abb. 46).

Bei 177 cm Kerntiefe, also nur ca. 2 cm oberhalb der oberen hellen dolomitreichen Lage endet die Dolomitisierung der Sedimente im Hangenden von S-3. Im Liegenden ist Dolomit bis in eine Tiefe von 219 cm die einzige Karbonatphase, d.h. die Dolomitisierung reicht noch ca. 32 cm unter die helle, dolomitreiche Lage direkt unterhalb von S-3. Auch in diesem tieferen Bereich sind die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Dolomits erhöht (Abb. 31). Dieses Karbonat muss deshalb ebenfalls in Kontakt mit der „Brine“ entstanden sein. Die Karbonatgehalte sind in diesem unteren Kernabschnitt jedoch sehr variabel und spiegeln wahrscheinlich die ursprünglichen Gehalte an Kalzitskeletten in einer leicht umgelagerten Abfolge wider. Hier hat wahrscheinlich nur die Verdrängung von Kalzit zur Dolomitbildung geführt, ohne daß es zu einer primären Dolomitausfällung gekommen wäre. Eine direkte Dolomitpräzipitation hat nach diesem Modell nur in der Region der extremen Sulfatreduktion, d.h. im Bereich des Sapropels S-3 stattgefunden (Abb. 46). Gegen eine direkte Dolomitbildung spricht auch der erhöhte  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Dolomitprobe aus 216 cm Tiefe: Während die Dolomite direkt am Sapropel S-3 die gleichen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wie die Dolomite von innerhalb des Urania-Beckens besitzen und die C-Versorgung aus der „Brine“ anzeigen, zeigt diese Probe deutlich eine Tendenz zu den positiven  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von biogenem Kalzit des Kerns 6SL (Abb. 31).

Neben den Mg-Gehalten sind die Mn-Konzentrationen im dolomitierten Kernabschnitt deutlich erhöht (Abb. 45). Aufgrund der Laugungsversuche von Proben aus 183 und 185 cm Tiefe konnte festgestellt werden, daß diese erhöhten Mn-Gehalte aus den Dolomiten selbst stammen, d.h. daß Mn in das Kristallgitter der Dolomite eingebaut wurde, und nicht aus eigenständigen Mn-oxiden, die möglicherweise zusammen mit den Dolomiten vorliegen, stammt (Tab. 8). Berechnungen zeigen, daß der Anteil an Mn in den Dolomiten weniger als 1 Mol% beträgt. Spurenelementgehalte in Karbonaten hängen von den absoluten Konzentrationen der Spurenelemente im Fluid sowie vom Verteilungskoeffizienten für das jeweilige Element ab. Beide Faktoren begünstigen im vorliegenden Fall Einbau von Mn ins Kristallgitter des Dolomits: einerseits sind die Mn-Gehalte der anoxischen „Brine“ mit  $3\mu\text{M}$  (Halbach et al., 1997) um ein Mehrtausendfaches höher als normales Meerwasser, und andererseits ist der Verteilungskoeffizient  $k_{dol}^{Mn}$  größer als 1 (Tucker and Wright, 1990).



**Abb. 48:** Sauerstoffisotopenverteilung von Dolomiten bei gegebener Sauerstoffisotopenverteilung des Fluids in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Abbildung zeigt den Temperaturbereich (roter Balken), bei dem sich die Dolomite innerhalb des Urania-Beckens gebildet haben können. Für diese Abschätzung werden die gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Dolomite (+3,5 bis +5,1‰) und der berechnete  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für die „Brine“ (+4,4‰) benutzt.

Mit dem oben errechneten  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für die „Brine“ von +4,4‰ (SMOW) können auch die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Dolomite aus dem Urania-Becken (Kerne 3SL und 4MC) interpretiert werden (Abb. 48). Da bei zunehmender Temperatur die Isotopenfraktionierung abnimmt, sind die Dolomite, die sich im Becken selbst gebildet haben, bei höheren Temperaturen präzipitiert (unter der Voraussetzung eines unveränderten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werts des Fluids). Erhöhte Temperaturen von bis zu  $45^\circ\text{C}$  sind im Bodenwasser an der Probenahmestelle des Kerns 3SL gemessen worden. Eine Abschätzung

der Ausfällungstemperatur dieser Dolomite kann mittels der Darstellung in Abb. 48 erfolgen: ausgehend von den errechneten +4,4‰ „Brine“ (SMOW) und gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Dolomite zwischen +3,5 bis +5,1‰ (PDB) ergibt sich eine Temperatur von ca. 30 – 35°C, die gut in den Rahmen der beobachteten Temperaturen von 15-45°C im Urania-Becken passt.

Zusammenfassend sind die wichtigsten Argumente für eine Dolomitgenese im Zusammenhang mit einer „Brine“:

- Hohe  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den Dolomiten aus Kern 6SL zwischen 177-218 cm Tiefe.
- Die laterale Bewegung von „Brine“-Fronten im Sediment wird durch das kompressive tektonische Regime an der Rücküberschiebungsfront der Subduktionszone bedingt.
- Die Dolomite von innerhalb des Urania-Beckens weisen weniger starke Fraktionierung der O-Isotope aufgrund höherer Temperaturen im Becken auf.

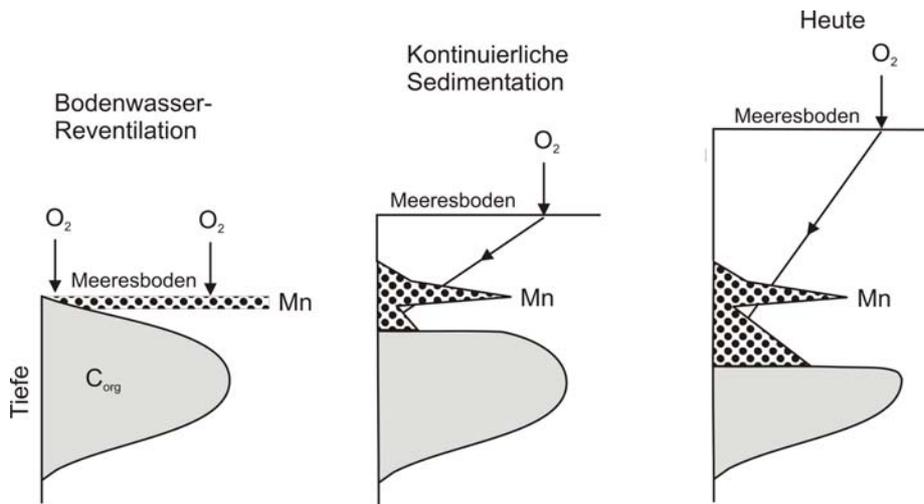
### 5.2.3 Sapropelgeochemie

Das Auftreten von Sapropelen in der Sedimentsäule ist der prägnante Ausdruck großräumiger klimatischer Schwankungen, die letztendlich durch zyklische Veränderungen der Erdbahnparameter verursacht werden (Hilgen, 1991; Rossignol-Strick, 1983). Die geochemischen Besonderheiten dieser „Abweichung“ von der normalen marinen Fazies sollen hier ausführlicher dargestellt werden.

Erhöhter Gehalt an organischem Kohlenstoff ist der augenfälligste Parameter, um Sapropete makroskopisch zu identifizieren, weil dadurch eine auffallende dunkelgrün-schwarze Sedimentfarbe entsteht. Die Gehalte der Sapropete in Kern 6SL liegen alle bis auf eine Ausnahme zwischen 2,3 – 8,9 Gew.%; dies entspricht typischen Werten von Pleistozänen-Holozänen Sapropelen (Warning and Brumsack, 2000). Die  $C_{\text{org}}$ -Gehalte eines Sapropels können leicht durch in das Sediment diffundierenden Sauerstoff oxidiert werden, so daß dieses wichtige Primärsignal (zusammen mit der dunkelgrünen Sedimentfarbe) verschwindet (Thomson et al., 1995; Jung et al., 1997).

Eng verbunden mit  $C_{\text{org}}$  ist Ba, das aus terrigenen Quellen stammen kann, vor allem aber in Form von marinem, biogenem Baryt abgelagert wird. Dieser Baryt bildet sich in der Wassersäule in Mikroenvironments bei der Zersetzung organischen Materials, wobei Ba und S freigesetzt werden (Bishop, 1988; Dehairs et al., 1987). Die mögliche Eignung dieses marinen Barytes als Paläoproduktivitätsanzeiger in Sedimenten wird seit langem diskutiert (z.B. Dymond et al., 1992; Paytan et al., 1996). Die Sapropete im östlichen Mittelmeer sind in aller Regel angereichert an Ba (Calvert, 1983; Higgs et al., 1994; Thomson et al., 1995) und der Ba-Gehalt wird in vielen Studien als Produktivitätsanzeiger genutzt (Bostrom et al., 1973; Martinez-Ruiz et al., 2000; Thomson et al., 1999; Van Santvoort et al., 1996). Es kann aber aufgrund erhöhter bakterieller Sulfatreduktion in Sapropelen zur Auflösung von Baryt und diagenetischer Umverteilung von Ba kommen (Van Os et al., 1991), jedoch laut Brumsack and Gieskes (1993) nur unter Bedingungen von sehr geringen  $\text{SO}_4^{2-}$  Konzentrationen im Porenwasser. Ein Hinweis auf mögliche Ba-Umlagerungen gibt die Form der Ba-Anreicherung im geochemischen Profil: In Sapropelen, in denen Ba nicht oder nur zu sehr geringem Teil umgelagert wurde, wird die Ba-Anreicherung als mehr oder weniger exakte Glockenkurve mit langsam ansteigenden und zum Ende der Sapropelbildung langsam sich verringern den Gehalten beschrieben (Thomson et al., 1999). Eine diagenetische Front würde als scharfer Ba-Peak im Profil in Erscheinung treten. Die Ba-Anreicherung ist gegen Oxidation unempfindlich und damit ein wesentlich stabilerer Indikator als  $C_{\text{org}}$ , so daß sie im Kern 6SL eingesetzt werden kann, um teilweise bzw. vollständig oxidierte Sapropete (sog. "ghost sapropels") zu identifizieren. Dies ist für die Sapropete S-2 (vollständig oxidiert), S-5 und S-6 (teilweise oxidiert) möglich.

Mangan-Anreicherungen über Sapropelen sind aus vielen Kernen aus dem Mittelmeer bekannt (z.B. Murat and Got, 1987; Anastasakis and Stanley, 1984), und manchmal wird sogar ein Doppelpeak über dem Sapropel beobachtet (z.B. Pruyers et al., 1993). Letztgenannte Autoren schlugen vor, daß der obere Mn-Peak durch eine nach oben zurückweichende Oxidationsfront entsteht. Dieser Sicht wurde von Higgs et al. (1994), Thomson et al. (1995) und Van Santvoort et al. (1996) widersprochen, die postulierten, daß der tiefere Mn-Peak sich durch frühdigenetische Prozesse bildet. Der obere Mn-Peak soll sich demnach durch die Präzipitation von Mn aus der Wassersäule auf der Sedimentoberfläche bilden, zu Zeiten, wenn die Sapropelbildung durch das Wiedereinsetzen der thermohalinen Zirkulation und damit verbundener Reventilation der anoxischen Wassersäule beendet wird (Higgs et al., 1994; Abb. 49).



**Abb. 49:** Schematische Darstellung der Prozesse zur Bildung der Mn-Anreicherungen an einer Oxidationsfront (nach Thomson and Mercone, 1999). Erläuterungen siehe Text.

Mangini et al. (1991) schlugen als weitere Möglichkeit für die Bildung dieser „oberen“ Mn-Anreicherung die Ausfällung von frühdigenetisch mobilisiertem Mn auf der Sedimentoberfläche durch Restsauerstoffgehalte im Bodenwasser vor. Diese obere Mn-Anreicherung ist, wie im folgenden bei den einzelnen Sapropelen gezeigt wird, bei den meisten Sapropelen

des Kerns 6SL zu erkennen und zeigt bei teilweise oder vollständig oxidierten Sapropelen die ursprüngliche Sapropelobergrenze an. Allerdings konnte bei keinem der Sapropelen des Kerns 6SL die „klassische“ Form der Mn-Verteilung oberhalb einer abwärts wandernden Oxidationsfront, nämlich die kontinuierliche Zunahme von Mn-Oxiden mit zunehmender Tiefe bis zu maximalen Konzentrationen direkt an der Oxidationsfront, gefolgt von einer abrupten Abnahme im reduzierenden Bereich, beobachtet werden (Abb. 49). Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß mit zunehmender Versenkung der älteren Sapropelen in Kern 6SL wieder suboxische, d.h. leicht reduzierende Verhältnisse sich im Porenwasser ausbildeten, die für eine Auflösung dieser frühdigenetischen Mn-Oxide verantwortlich sind (Van Santvoort et al., 1997).

Die Fe- und S-Gehalte in Kern 6SL zeigen eine Anreicherung in allen sichtbaren Sapropellagen. Dies ist auf das Vorhandensein von Pyrit in den Sapropelen zurückzuführen. Als Teil des komplexen Redoxsystems in Zusammenhang mit der Oxidation organischen Materials spielt die bakterielle Sulfatreduktion eine wichtige Rolle: durch Sulfatreduktion entstandenes Sulfid reagiert mit dem reaktiven Anteil detritalen Eisens und/oder frühdigenetisch freigesetztem  $Fe^{2+}$  über die Bildung von „Fe-Monosulfid“ zu Pyrit (Berner, 1984; Wilkin and Barnes, 1997).

Auf dem gleichen Mechanismus wie beim Mn beruhend kann frühdigenetisch mobilisiertes Fe an einer Oxidationsfront als Fe-Oxidphase fixiert werden. Der Konzentrationsverlauf gegen die Tiefe ähnelt im Prinzip dann dem des Mn (Thomson et al., 1995).

Sedimente mit erhöhten Gehalten an  $C_{org}$  beinhalten generell höhere Gehalte an Spurenelementen als die sie umgebenden Sedimente (z.B. (Calvert and Pedersen, 1993; Pruyers et al., 1991; Ten Haven et al., 1987; Warning and Brumsack, 2000). Entweder bilden diese Elemente ihre eigenen

Sulfide (z.B. Cd, Zn), kopräzipitieren mit Sulfiden (z.B. Co, Ni) oder bilden andere stabile Phasen unter anoxischen Bedingungen (z.B. Cr, V) (Calvert and Pedersen, 1993).

Die Karbonatgehalte in Sapropelen aus dem östlichen Mittelmeer zeigen im Vergleich mit den darüber- und darunterliegenden Sedimenten keine einheitliche Verteilung. In machen Sapropelen sind die Karbonatgehalte sehr ähnlich denen der umgebenden Ablagerungen, jedoch werden oft auch Abreicherungen von wenigen % bis zu mehreren Zehnerprozenten sowie Anreicherungen an Karbonat beobachtet (Calvert and Fontugne, 2001; Van Os et al., 1994; Wehausen and Brumsack, 1998; Weldeab et al., 2002). An- und Abreicherungen können unterschiedlich in verschiedenen Sapropelen des gleichen Kerns vorkommen, andererseits können gleich alte Sapropelen von verschiedenen Lokationen ebenfalls stark unterschiedliche Karbonatgehalte haben (Weldeab et al., 2002).

Variationen im Karbonatgehalt können auf Verdünnung, Auflösung, diagenetische Ausfällung und/oder Veränderungen in der Karbonat-Paläoproduktivität zurückzuführen sein. (Van Os et al., 1994; Weldeab et al., 2002) zeigen, daß letztes der dominierende Prozess ist, um Karbonatschwankungen in den von ihnen untersuchten Sapropelen zu erklären, und daß Verdünnung und Auflösung nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

### **S-1: Ein vollständig erhaltener Sapropel**

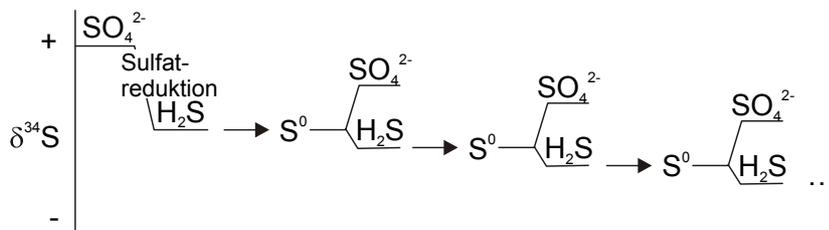
Innerhalb des Sapropels S-1 ist ein Doppelpeak in den Ba- und C<sub>org</sub>- Profilen vorhanden. Dieses Phänomen des doppelten Ba-Peaks wurde bereits an einem anderen Sapropel S-1 aus dem östlichen Mittelmeer beschrieben (De Lange et al., 1999). Diese Autoren bringen den oberen Peak in den C<sub>org</sub> und Ba-Gehalten aufgrund einer annähernden zeitlichen Übereinstimmung mit dem Übergang des Schwarzen Meeres von einem Frischwassersee zu einem Nebenmeer mit marinen Verhältnissen in Verbindung. Dabei vermutet man, daß es beim Wechsel von lakustrinen zu marinen Verhältnissen zu einem starken Frischwasser- bzw. Nährstoffeintrag über den Bosphorus in das östliche Mittelmeer kam, der erneut die Sapropelbildung aufleben ließ. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß ein Klimaumschwung bei ca. 8200 ka zu kälteren, trockeneren und windigeren Bedingungen hin, der in vielen paläoklimatischen Rekonstruktionen zu erkennen ist (Alley et al., 1997), zur zeitweilig intensivierter Ventilation der Wassersäule und damit zu geringeren Gehalten von C<sub>org</sub> und Ba während der Sapropelbildung führte (Mercone et al., 2000).

Die Fe-Anreicherung einige cm unterhalb von S-1 wird auf das Vordringen einer nach unten wandernden Sulfidfront gedeutet. Passier et al. (1996) haben gezeigt, daß es in Sapropelen zu Fe-limitierenden Bedingungen kommen kann, die dazu führen, daß Sulfid aus dem Sapropel nach unten diffundiert und sich dementsprechend dort Pyrit bilden kann. Diese Interpretation wird durch die hohen Konzentrationen an S direkt unter dem S-1, zwischen 17-23 cm, bestätigt.

### **S-Isotope**

An 3 Proben aus Kern 6SL wurde eine Schwefelspeziesabtrennung vorgenommen, um den Pyrit-Schwefel (S<sub>pyr</sub>) für eine Schwefelisotopenanalyse zu gewinnen. Eine Probe stammt aus dem Sapropel S-1 (14-15 cm), eine andere wurde unmittelbar darunter, zwischen 19-21 cm genommen. Außerdem wurde eine dritte Probe direkt oberhalb des S-1, aus der karbonatarmen, exotischen grauen Tonlage zwischen 10-10,5 cm genommen. Das Resultat der Messung dieser letzten Probe wird in Kap. 5.1.7 diskutiert, an dieser Stelle soll auf die Ergebnisse der ersten beiden Proben, aus dem Sapropel S-1 und von direkt darunter, eingegangen werden.

Beide Proben zeigen stark negative  $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$  Werte von -34,75‰ im Sapropel bzw. -45,95‰ direkt darunter.  $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$  steht in direktem Zusammenhang mit dem  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfides, aus dem sich der Pyrit gebildet hat, da nur eine sehr geringe Fraktionierung stattfindet, wenn gelöstes Sulfid in Pyrit umgewandelt wird (Price and Shieh, 1979). Das Sulfat des Mittelmeerwassers hat einen  $\delta^{34}\text{S}$  von +20,6‰ (De Lange et al., 1990), so daß die Fraktionierung der Schwefelisotope 55,4 bzw. 66,6‰ beträgt. Diese Werte stellen hohe Fraktionierungen dar; maximale Fraktionierungen von 40 – 70‰ sind bei sedimentären Pyriten üblich (Chambers and Trudinger, 1979; Goldhaber and Kaplan,



**Abb. 50:** Schematische Darstellung der Entwicklung der S-Isotopenverteilung von gelöstem Sulfat und Sulfid bei der wiederholten Disproportionierung von intermediären S-Spezies ( $\text{S}^0$ ) (verändert nach Canfield and Thamdrup, 1994). Die Reaktionsgleichung für die Disproportionierung lautet:  $4\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2$ .

1974). In Laborkulturen zur S-Isotopenfraktionierung zwischen Sulfid und Sulfat wurden bisher in der Regel nur geringe Werte zwischen 10 und 30 ‰ erzielt; maximale Werte betragen bis zu 46 ‰ (Kaplan and Rittenberg, 1964). Die viel grössere Fraktionierung unter natürlichen Bedingungen wird durch Disproportionierung

von elementarem Schwefel und/oder Thiosulfat erklärt, welches beide intermediäre Reaktionsprodukte im biologischen Schwefelkreislauf sind (Jørgensen, 1990). Diese Disproportionierung zu Sulfid und Sulfat kann eine zusätzliche Fraktionierung im oxidativen Teil des Schwefelkreislaufs verursachen (Abb. 50; Canfield and Thamdrup, 1994).

Wenn nicht genügend Fe am Ort der Sulfidbildung im Sapropel für die Reaktion mit Sulfid zur Verfügung steht, d.h. das System Fe-limitiert ist, kann Sulfid aus dem Sapropel nach unten diffundieren und in den unter dem Sapropel liegenden Sedimenten diagenetischen Pyrit bilden (Passier et al., 1996). Andererseits kann Sulfid auch nach oben in das Bodenwasser diffundieren und, im Falle von anoxischen Bodenwasser während der Sapropelbildung, an der Chemokline von oxisch/anoxischem Wasser (teilweise) oxidiert werden. Die dadurch entstehenden intermediären S-Spezies sinken auf das Sediment zurück und werden dort von Bakterien disproportioniert, wobei stärker negative S-Isotopenwerte im so entstehenden gelösten Sulfid erzeugt werden (Abb. 50). Während Zeiten der Fe-Limitierung (bzw. starker Sulfidproduktion) im Sediment wird also Sulfid mit stärker negativen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten gebildet, welches wiederum an der diagenetischen Pyritisierung unterhalb des Sapropels teilnimmt und so zu stärker negativen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten der dortigen Pyrite führt (Passier et al., 1997).

Die Verteilung der Spurenelemente in Sapropel S-1 zeigt eine Anreicherung von As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V und Zn, aber die normierten Konzentrationsverläufe der genannten Elemente sind z.T. sehr unterschiedlich (Abb. 42). Die Verteilung von V ähnelt sehr stark der  $\text{C}_{\text{org}}$ -Verteilung. Da V unter anoxischen Bedingungen eine stabile reduzierte Phase bildet (Emerson and Huested, 1991), wird es wahrscheinlich mit der absinkenden Biomasse zusammen ins Sediment eingetragen und dort immobilisiert (Piper, 1994). Hohe Spurenelementkonzentrationen von Cd und Co in 14,5 cm lassen sich mit hohen Fe- und S-Gehalten in dieser Tiefe korrelieren, dies lässt auf eine Bindung dieser Elemente an Sulfide schliessen. Nach Morse and Luther III (1999) ist Co dabei im Pyritgitter integriert, Cd dagegen eher als eigenes Sulfid vorhanden. Pyrite enthalten oft erhöhte Gehalte an As (Huerta-Diaz and Morse, 1992), allerdings fällt die stärkste As-Anreicherung in S-1 nicht mit den höchsten Fe- bzw. S-Gehalten zusammen, sondern liegt im unteren Teil von S-1. Da kein anderes gemessenes Element in dieser Tiefe eine Anreicherung zeigt, bleibt die Speziation von As in dieser Tiefe unklar.

Die chalkophilen Elemente Cu, Ni und Zn gehören zu den Elementen, die in Anwesenheit von freiem gelöstem Sulfid mit S reagieren, ohne die Valenz zu verändern. Kupfer ist im Sapropel angereichert, jedoch ist hier die stärkste Anreicherung an der Basis des Sapropels, um dann zum Top hin generell weniger zu werden. Nickel verhält sich umgekehrt mit steigenden Konzentrationen von der Basis zum Top. Zink wiederum ist an der Basis des Sapropels angereichert; die Konzentrationen gehen dann zurück, um nach oben hin wieder leicht anzusteigen. Die unterschiedliche Verteilung dieser Elemente in S-1 kann durch einen verschieden grossen Anteil von unreaktivem Cu, Ni bzw. Zn bestimmt sein, da nur der reaktive Anteil der Gesamtkonzentration eines Elementes neue chemische Verbindungen eingehen kann. Chrom zeigt ein eigenes Verteilungsmuster, welches keinem der

anderen Elemente ähnelt, allerdings geht die stärkste Anreicherung an der Basis von S-1 mit hohen Konzentrationen von Cu und Zn einher. Die reduzierte Form Cr(III) ist kinetisch inert gegenüber Reaktionen mit Sulfid und bildet daher nur sehr schwer eigene Sulfide aus, noch wird sie leicht in Pyrit eingebaut (Morse and Luther III, 1999). Offenbar waren die Bedingungen zu Beginn der S-1 Bildung vorteilhaft für die Fixierung von Cr im Sediment, ohne allerdings den genauen Mechanismus bestimmen zu können. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich das Cr/Al-Verhältniss des terrigenen Anteils der Sedimente zu Beginn der S-1 Bildung verändert hat.

## Alter

Extrapolation der beiden  $^{14}\text{C}$  AMS-Radiokarbonalter aus S-1 (Tab. 2) zur Basis des Sapropels in 17 cm Tiefe führen zu einem berechneten Alter von 8,89 ka BP für den Beginn der Bildung von S-1. Dies stimmt sehr gut mit anderen Altern für die Basis von S-1 überein, die in einer Vielzahl von Kernen im gesamten östlichen Mittelmeer gemessen wurden (durchschnittlich 8,97 ka BP ( $n=7$ ), (Fontugne et al., 1994); 8,9 ka BP (Thomson et al., 1995); ~9,5 ka BP (Merccone et al., 2000)). Diese gute Übereinstimmung für den Beginn der S-1 Bildung steht im Gegensatz zu den vielen verschiedenen Altern, die für das Ende der Sapropelbildung von S-1 vorgeschlagen wurden. Dunkles,  $\text{C}_{\text{org}}$ -reiches Material vom Top verschiedener S-1 wurde auf 6,37-8,05 ka BP datiert (Fontugne et al., 1994). Diese grosse Bandbreite wurde dem unterschiedlichen Fortschritt der Oxidation von organischem Material im oberen Teil des Sapropels durch abwärts migrierenden Sauerstoff nach dem Ende der Sapropelbildung zugeschrieben (Fontugne et al., 1994; Pruyssers et al., 1991).

Das Ende der anoxischen Bodenwasserverhältnisse haben Rohling et al. (1997) aufgrund der Untersuchung von benthischen Foraminiferen in einem adriatischen Kern auf 6,3 ka festgelegt. Andererseits wurde aufgrund der Interpretation der Mn-, Fe-, und Ba-Profile in und oberhalb von S-1 und der Datierung des „upper Mn/Al peak maximum“ das Ende der S-1 Bildung von Thomson et al. (1995) auf ~5,3 ka datiert. Neue Untersuchungen datieren das Ende von erhöhten Ba/Al Konzentrationen des S-1 auf 6,0 ka bei schnell akkumulierenden Sedimenten und auf 5,3 ka bei langsamer akkumulierenden Abfolgen (Merccone et al., 2000). Dabei wird von letzteren Autoren der Altersunterschied durch Bioturbation der langsamer abgelagerten Sedimente erklärt, deren Alter damit verfälscht (künstlich verjüngt) werden.

Das Alter von 6,67 ka, das für den Top des Sapropel S-1 in Kern 6SL gemessen wurde, ist etwas älter als die bisher veröffentlichten Alter für das Ende der S-1 Bildung (s.o.). Normalerweise würde diese Diskrepanz durch die Reduktion der Mächtigkeit des Sapropels durch Frühdiagenese erklärt werden. Im vorliegenden Fall kann jedoch keine Oxidation von  $\text{C}_{\text{org}}$  am Top des S-1 festgestellt werden, denn der Verlauf des  $\text{C}_{\text{org}}$ - und des Ba-Profils in S-1 sind identisch. Beide Profile zeigen am oberen Ende des sichtbaren Sapropels einen Rückgang zu geringen Werten. Merccone et al. (2000) unterscheiden schnell akkumulierte Sapropel (S-1) mit Sedimentationsraten von  $>14$  cm/kyr von langsamer abgelagerten Abfolgen ( $< 5$  cm/kyr). Nach dieser Unterscheidung gehört der S-1 des Kerns 6SL zur Gruppe der langsamer akkumulierten Sedimente (Tab. 2) und müßte demnach ein Ende von S-1 von ca. 5,3 ka aufweisen.

Im Falle von Kern 6SL kann jedoch folgendes Modell für das Ende der S-1 Bildung aufgestellt werden: Der Rückgang des  $\text{C}_{\text{org}}$ - und des Ba-Profils zu geringeren Werten im obersten Teil des S-1 zeigt an, daß die Bildung von S-1 in ihrem Endstadium angelangt war, wenn auch noch nicht ganz abgeschlossen. Dementsprechend liegt das Alter für das Top von S-1 mit 6,67 ka BP etwas unter dem Alter von 6,0 ka BP für nicht-bioturbirte S-1 von Merccone et al. (2000). Zum Ende der S-1 Bildung in Kern 6SL wurde ein gleichermaßen anoxischer Sedimentkörper, nämlich die karbonatarmer Lage (s. Kap. 5.1.7), direkt auf dem S-1 abgelagert, was eine Besiedlung des Meeresbodens mit benthischen Organismen und damit Bioturbation an dieser Stelle verhinderte. Auf diese Weise kann erklärt werden, warum ein „langsam“ akkumulierender Sedimentkern sensu Merccone et al. (2000) aus grossen Wassertiefen trotzdem ein Ende der S-1 Bildung zeitlich nahe bei

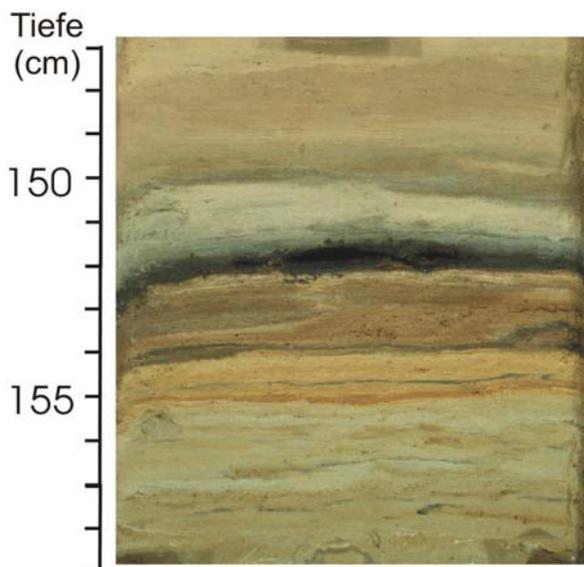
6,0 ka BP zeigen kann. Zusätzlich ist die Ablagerung der anoxischen Lage auch für den Schutz des S-1 vor Oxidation durch Sauerstoff aus dem Bodenwasser verantwortlich: Nach der Rückkehr der oxischen Bodenwasserverhältnisse ist Sauerstoff in die Sedimente eingedrungen, aber die Redoxfront ist nur bis in eine Tiefe von 9 cm vorgedrungen und hat somit einen Teil der karbonatarmen, exotischen Lage oxidiert, den Sapropel jedoch nicht berührt. Damit ist in diesem Kern der seltene Fall gegeben, daß der jüngste Sapropel in einem Kern aus grösseren Wassertiefen vollständig unoxidiert vorliegt.

## S-2: Ein vollständig oxidierter Sapropel

In den meisten Kernen aus dem östlichen Mittelmeer ist die Sapropelabfolge aufgrund von Sedimentumlagerungen und/oder frühdiagenetischer Alteration nicht mehr vollständig. So genannte „ghosts“ stellen dabei die Reste von vollständig oxidierten Sapropelen dar, die aufgrund des Fehlens ihrer prominentesten Eigenschaften, die dunkle Farbe und die hohen  $C_{org}$ -Gehalte, schwer zu identifizieren und in der Sedimentabfolge leicht zu übersehen sind. Bestimmte geochemische Signale, allen voran die Ba- und Mn-Verteilungen, können dazu benutzt werden, um solche vollständig oxidierten Sapropel zu identifizieren (Thomson et al., 1999; Van Santvoort et al., 1997).

Eine vollständige Sapropelabfolge von S-1 bis S-12 wurde von Vergnaud-Grazzini et al. (1977) in Kern RC 9-181 vom Mittelmeer südlich Kretas beschrieben. Eine Besonderheit in diesem Kern (und auch in Kern Alb 189, dokumentiert in derselben Publikation) war das Vorhandensein von Sapropel S-2. Seit dieser Publikation wurde dieser Sapropel allerdings fast überhaupt nicht mehr in der Literatur erwähnt. Der Grund dafür könnte sein, daß S-2 generell eine geringe Mächtigkeit von <5 cm aufweist und damit anfälliger für Umlagerung oder vollständige Oxidation ist als andere Sapropel von größerer Mächtigkeit. In Kern 6SL kann das Vorkommen dieses seltenen Sapropels S-2 als „ghost-sapropel“ nachgewiesen werden.

In 152 cm Tiefe sticht eine Mn-reiche Lage mit bis zu 4 Gew.% Mn besonders hervor. Die Sedimente direkt darunter sind angereichert an Ba,  $C_{org}$  ist in diesem Kernbereich jedoch nur noch als refraktiver Residualanteil vorhanden. Die erhöhten Ba-Gehalte sind genau unterhalb der biostratigraphischen Grenze *E.huxleyi/E.huxleyi acme* (150 cm Tiefe, Tab. 2) vorhanden, welche auf auf 53 ka datiert wurde (Rio et al., 1990). Sapropel S-2 hat ein Alter von 55 ka (Lourens et al., 1996). Durch diese sehr gut passende zeitliche Einordnung der Ba-Anreicherung (nur wenig älter als 53 ka) wird klar, daß sie mit grosser Wahrscheinlichkeit zu einem reliktschen Sapropel S-2 gehört.



**Abb. 51:** Detailphoto des Kernbereichs zwischen 147-159 cm aus Kern 6SL. Deutlich zu erkennen ist die dunkelbraune Mn-reiche Lage in 152 cm Tiefe.

Die Lage des Mn-Peaks direkt oberhalb der Ba-Anreicherung läßt auf eine Mn-Anreicherung aufgrund der Reventilation der Wassersäule nach der Sapropelbildung schliessen. Jedoch ist der Gehalt von 4 Gew.% Mn ca. 10-fach gegenüber anderen Mn-Anreicherungen über Sapropelen erhöht, die in der Regel einige Tausend ppm beträgt (Pruysers et al., 1991; Pruyers et al., 1993; Thomson et al., 1995; Van Os et al., 1991). Höhere Mn-Konzentrationen von „oberen“ Mn-Anreicherungen über Sapropelen von ca. 1 Gew.% wurden von Van Santvoort et al. (1996) und von „>3Gew.%“ von Mercone et al. (2001) veröffentlicht. Für die hohen Mn-Gehalte in 152 cm Tiefe kommen drei Bildungsmechanismen in Frage: (1) hydrothermale Emanation, (2) frühdiagenetische Anreicherung und (3) hydrogenetische Präzipitation.

(1) Mangan-Konzentrationen von bis zu 1 Gew.%, die als hydrothermal angesehen werden, sind in Sedimenten vom Hellenischen Vulkanbogen vorhanden (Cronan et al., 1995; Varnavas, 1989). In Sedimenten vom Eratosthenes Seamount (südlich von Zypern) sind bis zu 5 Gew.% Mn hydrothermalen Herkunft (Varnavas et al., 1988). Der Mediterrane Rücken, von dem der Kern 6SL stammt und der als Akkretionskeil interpretiert wird, ist aber eine Region, in der keine vulkanische Aktivität auftritt. Demnach ist eine hydrothermale Herkunft des Mn in Kern 6SL wenig wahrscheinlich.

Eine dünne Sedimentlage mit stark variierenden Mn-Gehalten von 3-23 Gew.% wurde in einigen Kernen von S-SW Kreta beprobt (De Capitani and Cita, 1996). Diese Lagen, die als „Marker Bed“ bekannt sind, haben möglicherweise eine hydrothermale Herkunft. Sie kommen aber fast immer in einer definierten stratigraphischen Stellung oberhalb von Sapropel S-1 vor, so daß es sich in Kern 6SL nicht um ein Äquivalent handeln kann.

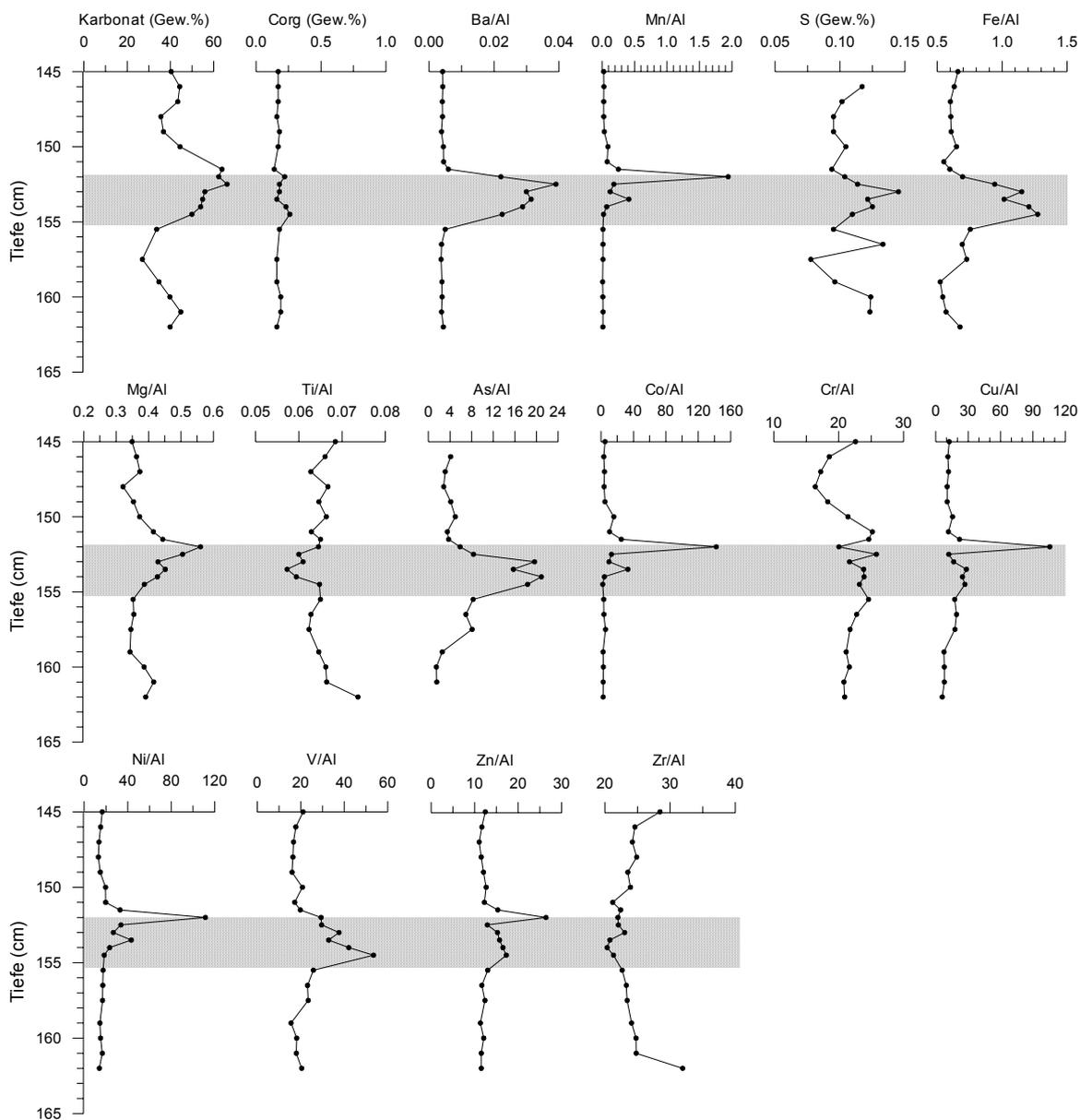
(2) Eine frühdiagenetische Anreicherung von Mn in dieser Größenordnung in Zusammenhang mit Sapropelen ist nicht bekannt. Darüber hinaus ist die Position der Mn-reichen Schicht am oberen Ende der Ba-Anreicherung damit nicht zu erklären: Eine Mn-Anreicherung infolge einer nach unten migrierenden Oxidationsfront wäre, da der S-2 komplett oxidiert ist, am unteren Ende der Ba-Anreicherung zu erwarten. Damit ist auch dieser Prozess wenig wahrscheinlich für die Bildung der hohen Mn-Konzentration in 152 cm.

(3) In der Regel wird die Bildung eines Mn-Peaks am Ende einer Phase hoher Bioproduktivität, die zur Bildung von Sapropelen führt, durch einen hydrogenetischen Prozess erklärt. Dabei wird zur Zeit des Wechsels von anoxischen zu oxischen Verhältnissen im (Boden-)Wasser gelöstes Mn durch Durchmischung mit sauerstoffreichem Wasser innerhalb eines relativ kurzen Zeitraumes präzipitiert (Higgs et al., 1994; Thomson et al., 1995; Van Santvoort et al., 1996).

Die Hypothese von vollständig anoxischem Bodenwasser während der Sapropelbildung im östlichen Mittelmeer wurde während ODP Leg 160 bestätigt (Emeis and Sakamoto, 1998). Es gibt sogar Hinweise darauf, daß der größte Teil der Wassersäule, bis hinauf in die photische Zone, sulfidisch war (Bosch et al., 1998; Nijenhuis et al., 1999). Allerdings trifft das nicht auf die flacheren Schelfbereiche des Mittelmeeres zu, wo geringste Gehalte an Sauerstoff im Bodenwasser während der Sapropelbildung noch vorhanden gewesen sein müssen (De Rijk et al., 1999; Mercone et al., 2001; Rohling et al., 1997). Auch in den Sedimentkernen aus dem Schelfbereich wurde jeweils oberhalb des S-1 eine Mn-Anreicherung beobachtet, die sogar in einem Kern >3 Gew.% betrug und mit einer Anreicherung von Karbonat und von Mg einherging. Die Mn-Anreicherung wurde den obigen Ausführungen entsprechend hydrogenetisch interpretiert (Mercone et al., 2001). In derselben Kerntiefe wurde auch eine Zunahme von Karbonat und Mg beobachtet, die durch die Bildung von Kutnahorit,  $(Ca, Mn)CO_3$ , erklärt wird: dieses Mineral der Mischkristallreihe Kalzit-Rhodochrosit kann neben Fe auch beträchtliche Mengen an Mg in sein Kristallgitter aufnehmen. Ca-haltiger Rhodochrosit bildet sich rezent z.B. auch in der Ostsee in dünnen Lagen im Sediment (Huckriede and Meischner, 1996). Diese Lagen bilden sich aufgrund von kurzen Episoden von Sauerstoffanreicherung im Bodenwasser durch einfließendes Nordseewasser in das normalerweise anoxische Bodenwasser der Ostsee. Dabei wird das in der Wassersäule der Ostsee gelöste Mn als Mn-Oxid gefällt, welches sich, nachdem die anoxischen Verhältnisse im Bodenwasser wiederhergestellt wurden, in relativ kurzem Zeitraum zu Ca-Rhodochrosit umwandelt.

In Kern 6SL geht die Mn-Anreicherung ebenfalls mit einer Karbonat- und Mg-Anreicherung einher, und in Analogie zu der Situation auf dem Ägäischen Schelf kann auf die Ausfällung von Mn-Oxiden aus einer anoxischen Wassersäule zum Ende der S-2 Bildung mit anschließender Bildung von Mg-reichem Kutnahorit geschlossen werden. Die Bildung eines stark ausgeprägten Mn-Peaks oberhalb des S-2 wurde bisher nicht beschrieben, deshalb ist davon auszugehen, daß es sich hierbei um ein lokales Phänomen handelt. Eine Anreicherung der Mn-Oxide durch Bodenströmungen in einer

Depression am Meeresboden wäre eine mögliche Erklärung. Einen weiteren Hinweis auf die hydrogenetische Bildung der Mn-reichen Lage liefern die Spurenelementverteilungen. Zusammen mit den sehr hohen Mn-Gehalten treten starke Anreicherungen von Co, Cu, Ni und Zn auf (Abb. 52). Die bevorzugte Bindung der genannten Spurenelemente an negativ geladene Mn-Oxidoberflächen über Adsorption oder Ionenaustausch wurde von Koschinsky and Halbach (1995) an Fe-Mn-Knollen und Krusten belegt. Daß diese Metalle auch im vorliegenden Fall tatsächlich an die Mn-Phase gebunden sind, wurde durch Laugungsversuche an der Mn-reichen Schicht festgestellt (Abb. 33). Besonders auffällig in der Spurenelementverteilung sind einerseits die hohen Absolutgehalte an Co in der Mn-reichen Schicht sowie andererseits die stärkere Anreicherung von Co gegenüber den Metallen Cu, Ni und Zn. Die Quotienten von Co/Cu, Co/Ni bzw. Co/Zn sind in der grossen Mehrzahl der marinen Sedimente geringer als 1, (z.B. Chester, 1990). Obwohl frühdiagenetische Spurenelementumverteilungen stattfinden können, liegen die Co/Spurenelement Quotienten in frühdiagenetischen Mn-Anreicherungen über Sapropelen ebenfalls bei unter 1. Dies zeigt, daß in allen Fällen mehr Cu, Ni und Zn als Co in den Mn-reichen Lagen vorhanden ist (Pruysers et al., 1991; Thomson et al., 1995). Die Co/Spurenelement-Quotienten haben ihr Maximum in Kern 6SL in der Mn-reichen Lage und belegen eine bevorzugte Akkumulation von Co ge-



**Abb. 52:** Geochemische Profile aus Kern 6SL, 145-162 cm Tiefe. Die ehemalige Mächtigkeit des Sapropels S-2 ist in grau hinterlegt. Ba, Mn, Fe, Mg, Ti: ppm/ppm; As, Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, Zr: ppm/Gew. %.

genüber Cu, Ni und Zn in dieser Lage. Es ist bekannt, daß in Fe-Mn-Knollen und -Krusten die höchsten Co-Konzentrationen in hydrogenetischen Präzipitaten auftreten, während Ni und Cu in diagenetischen Knollen angereichert sind (Halbach and Puteanus, 1988). Der Grund dafür liegt in einem effektiveren „Abfangen“ von Co in der Wassersäule durch Mn-Oxid-Partikeloberflächen, als daß bei Cu und Ni der Fall ist: die Sorption von Co(II) ist mit einer Oxidation zu Co(III) verbunden (Murray and Dillard, 1979). Aufgrund der stark erhöhten Co-Gehalte gegenüber den anderen Spurenmetallen in der Mn-reichen Lage stellt die hydrogenetische Anreicherung den wahrscheinlichsten Entstehungsprozeß dar.

Zusammenfassend wird folgendes Modell für die Bildung der Mn-reichen Lage aufgestellt: Die Reventilation der Wassersäule am Ende der Sapropelbildung präzipitierte das gelöste Mn in der anoxischen Wassersäule. Bodenströmungen sorgten für eine lokale Anreicherung von ausgeflockten Mn-Oxidpartikeln. Die hohen Co-Gehalte in der Mn-reichen Lage unterstützen die hydrogenetische Bildung der Mn-Phasen. Im Sapropel S-2, der direkt unterhalb der Mn-reichen Lage liegt, findet auch kurz nach dem Ende der Sapropelbildung bakterielle Sulfatreduktion statt, was zur Produktion von  $\text{HCO}_3^-$  führt. Ein Teil der Mn-Oxide der Mn-reichen Lage kann aufgrund der steigenden Alkalinität an der Oberkante des Sapropels zu Mg-haltigen Ca-Mn-Karbonaten rekristallisieren. Nachfolgende Diffusion von Bodenwassersauerstoff in das Sediment führt zur vollständigen Oxidation des Sapropels S-2, der aber aufgrund seiner erhöhten Ba-Gehalte noch als „ghost-sapropel“ zu identifizieren ist.

### **S-3: Ein Sapropel mit außergewöhnlich viel $C_{\text{org}}$**

Sapropel S-3 weist einen außergewöhnlich hohen  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von 22,7 Gew.% auf. Diese Größenordnung wird in der Regel nur von Pliozänen Sapropelen erreicht (max: 28 Gew.%; Nijenhuis et al., 1998), wie sie z.B. auf LEG 160 im östlichen Mittelmeer erbohrt wurden (Robertson et al., 1998). Hohe Gehalte an  $C_{\text{org}}$  kommen jedoch auch in Pleistozänen Sapropelen vor: 11 bzw. 18,5 Gew.% wurden für S-7 bzw. S-5 von Ten Haven et al. (1987) beschrieben, ohne daß allerdings ein Grund für die hohen  $C_{\text{org}}$ -Gehalte angegeben ist. Der hohe  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von S-3 in diesem Kern kann vor allem auf die Auflösung von ursprünglich vorhandenem Karbonat zurückgeführt werden (Kap. 5.2.2).

Die Mn-Gehalte sind in S-3 gering und vergleichbar beispielsweise mit denen des Sapropels S-1. Im Hangenden und vor allem im Liegenden von S-3 sind die Mn-Gehalte allerdings stark erhöht. Dies wird mit der Dolomitisierung in diesem Kernbereich in Zusammenhang gebracht (Mn-Einbau in Dolomitgitter) und dementsprechend in Kap. 5.2.2 diskutiert.

Die Fe-Gehalte sind im S-3 angereichert, dies spricht für die Anwesenheit von Pyrit. Ebenso zeigen die Spurenelemente Co, Cu, Ni, V und Zn deutliche Anreicherungen in diesem Horizont. Diese Anreicherungen lassen sich durch Bindung dieser Elemente an Pyrit oder durch die Bildung eigener Sulfide oder schwerlöslicher Oxide erklären (s.o.).

### **S-5: Ein teilweise oxidierter Sapropel**

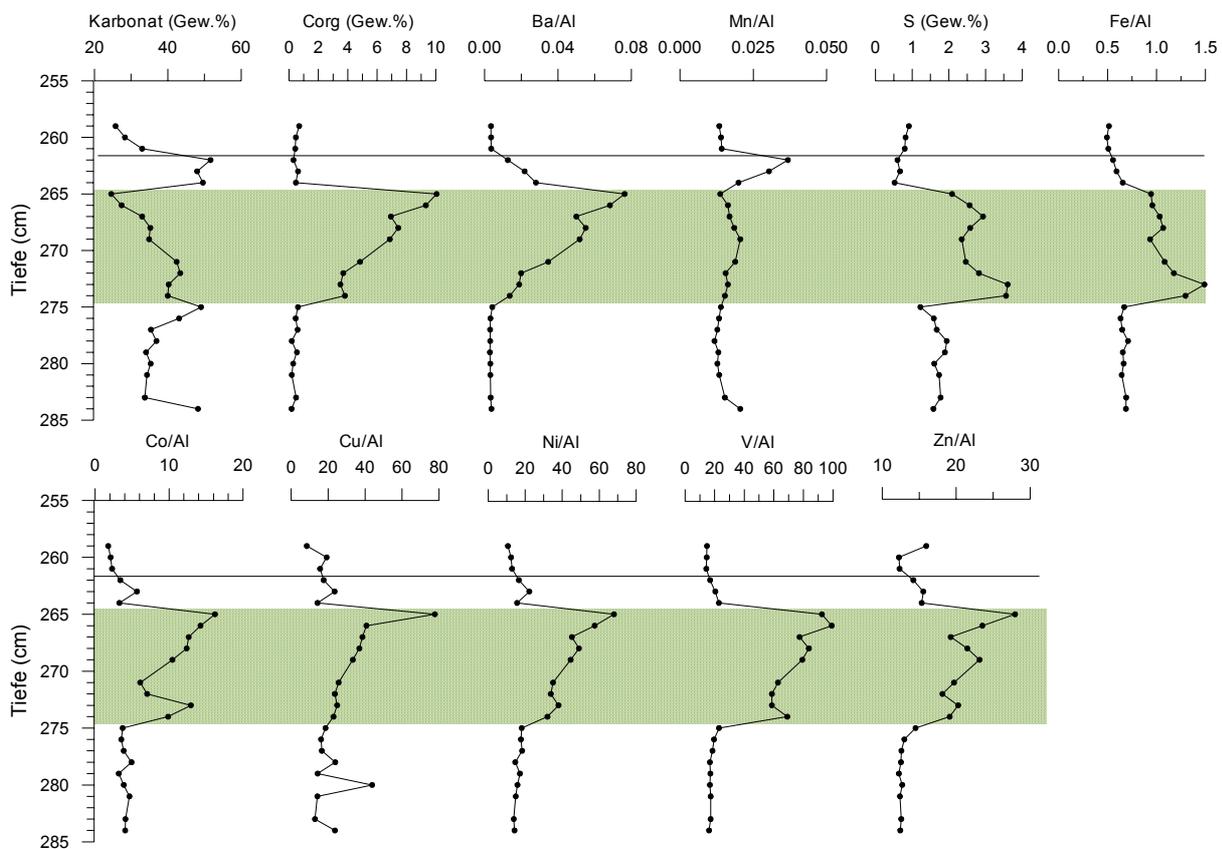
Die Ba-Gehalte im Sapropel S-5 sind wie in allen Sapropelen der Kerns 6SL erhöht, darüber hinaus zeigt das Ba-Profil aber noch in den hangenden 3 cm erhöhte Gehalte (Abb. 53), ohne daß die typisch dunkle Farbe von Sapropelen dort zu sehen ist. Die  $C_{\text{org}}$ -Gehalte zeigen zwischen 265-274 cm Tiefe einen sehr ähnlichen Profilverlauf wie die Ba-Gehalte; in den darüber liegenden 3 cm sind allerdings nur noch residuale  $C_{\text{org}}$ -Gehalte vorhanden. Wie in Sapropel S-2 und S-7 wird die Ba-Anreicherung als Indikator für die ehemalige Mächtigkeit des Sapropels benutzt, die geringen Gehalte an  $C_{\text{org}}$  werden als Ergebnis der Sapropeloxidation interpretiert.

Die Gehalte von Fe und S sind aufgrund der Pyritbildung im gesamten sichtbaren Sapropel hoch. Sie zeigen eine basale Anreicherung und einen kleineren Peak bei 267 cm. Die basale Anreicherung

von Pyrit könnte auf erhöhte bakterielle Sulfatreduktion im unteren Sapropelbereich zurückzuführen sein. Dadurch entstehendes Sulfid steht dabei für die vermehrte Pyritbildung zur Verfügung.

In S-5 steigen die Karbonatgehalte im oxidierten Teil des Sapropels stark an. Für diesen Anstieg kommen nur Veränderungen in der Produktion von kalkigem Plankton oder diagenetische Ausfällung in Frage. Aufgrund der ansteigenden oder hohen Karbonatgehalte direkt über dem nicht oxidierten Teil der Sapropole (S-7, S-5), und der ansteigenden Karbonatgehalte im vollständig oxidierten S-2 ist es verlockend anzunehmen, daß es im Zuge der Sapropeloxidation zur Karbonatausfällung kam. Allerdings tritt beim Abbau von  $C_{org}$  durch Sauerstoff gerade das Gegenteil ein: es entsteht  $CO_2$ , welches zur Lösung von Karbonaten beiträgt (Canfield and Raiswell, 1991; Drever, 1988). Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung einer Probe aus 263 cm Tiefe, direkt oberhalb des sichtbaren S-5, ergab zudem, daß keine Zementierung des Sediments mit Kalzit oder Aufwachsungen auf Schalen oder Schalenresten zu beobachten war. Aufgrund dieser Tatsachen lassen sich die erhöhten Karbonatgehalte nur mit verstärkter Produktion von kalkigem Plankton erklären.

Weldeab et al. (2002) folgerten aus ihren Untersuchungen an Sapropelen aus verschiedenen Bereichen des östlichen Mittelmeers, daß ein starker Anstieg der Paleoproduktivität während der Ablagerung von S-5 südwestlich und südöstlich von Kreta mit einer Abnahme der Bildung von kalkigem Plankton einherging. Andererseits wurde ein geringerer Anstieg der Paleoproduktivität in S-5 aus dem östlichen Levantinischen Becken errechnet, der mit verstärkter Karbonatbildung zusammenfällt. Diese Veränderungen hängen mit der Art des sich bildenden Planktons zusammen: in rezenten Bereichen hoher Bioproduktivität oder während saisonaler Planktonblüten ist der Eintrag von biogenem Opal in die Sedimente sehr hoch und zeigt eine Dominanz von Plankton mit  $SiO_2$ -



**Abb. 53:** Geochemische Profile aus Kern 6SL, 259-284 cm Tiefe. Sapropel S-5 ist in grün hinterlegt, die ehemalige Oberkante des Sapropels ist mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Ba, Mn, Fe: ppm/ppm, Co, Cu, Ni, V, Zn: ppm/Gew.%.

Schalen an (Romero et al., 1999; Welling et al., 1992). In S-5 aus dem Kern 6SL sind möglicherweise beide Prozesse in verschiedenen Sapropelteilen dokumentiert. Im mittleren Bereich des Sapropels sind die Ba-Gehalte sehr hoch, dies lässt auf hohe Primärproduktion im Oberflächenwasser schliessen, und dementsprechend sind die Karbonatgehalte gering. Beim Rückgang der Produktivität auf moderate Werte während des Abklingens der Sapropelbildung kommt es dann wieder zu verstärkter Bildung von kalkigem Plankton.

Die Mn-Verteilung zeigt in Übereinstimmung mit den weiter oben erläuterten Mechanismen einen Peak hydrogenetischer Herkunft genau dort, wo die Ba-Gehalte an der ehemaligen Oberkante des Sapropels wieder auf Hintergrundwerte zurückgehen. Durch die nachfolgende Oxidation des Sapropels sollte sich eine Mn-Konzentrationskurve ergeben, die mit zunehmender Tiefe steigende Gehalte unter dem Mn-Peak zeigt (Abb. 49). Im vorliegenden Fall verläuft das Mn-Profil im ehemaligen Sapropel jedoch genau umgekehrt, mit geringen Werten im unteren Teil und regelmäßig zum ehemaligen Sapropeltop ansteigenden Gehalten. Solch ein Kurvenverlauf ist nur durch einen nachlassenden Fluss von gelöstem Mn aus dem Sapropel während des „burn-down“ des Sapropels zu erklären. Die Alternative, daß die Geschwindigkeit der Oxidationsfront beim Wandern in den Sapropel hinein zunimmt, ist äusserst unwahrscheinlich.

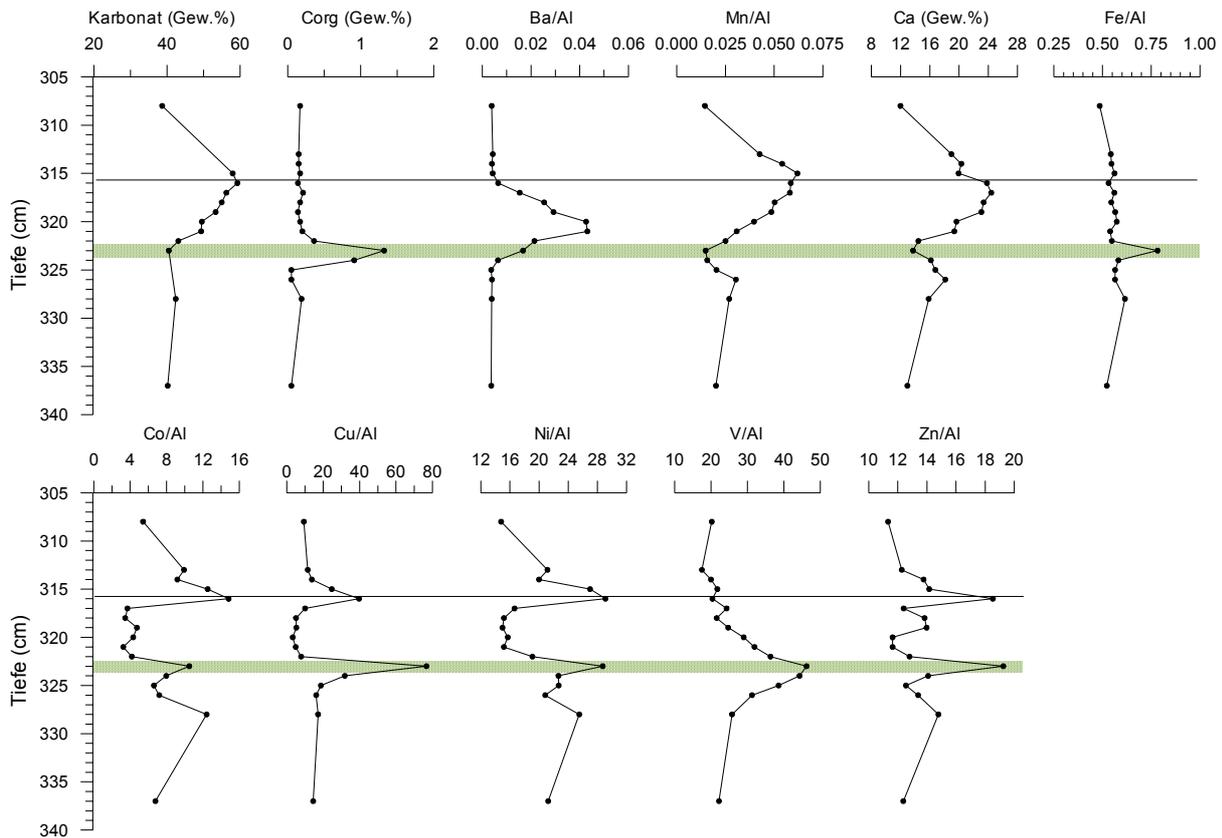
Die Spurenmetallgehalte von Co, Cu, N, V und Zn sind im Sapropel erhöht. Sie zeigen dort, entsprechend den Ba- und  $C_{org}$ -Profilen, einen mehr oder weniger gleichmäßigen Anstieg von unten nach oben. Im Falle dieses Sapropels spielt die Bindung dieser Metalle an  $C_{org}$  eine dominante Rolle im Gegensatz zur Bildung von eigenen Sulfiden oder Kopräzipitation mit Pyrit. Im oxidierten Teil des Sapropels verlaufen die Spurenmetallkonzentrationen mit Ausnahme von V wie die von Mn und zeigen damit eine Bindung an die Mn-Oxidphase an (Hem et al., 1989; Koschinsky and Halbach, 1995).

### **S-6: Ein teilweise oxidiertes Sapropel**

Die dünne  $C_{org}$ -reiche Lage in 323 cm Tiefe ist der Rest eines Sapropels, der fast vollständig oxidiert wurde. Die typische Verteilung von einer glockenförmigen Ba-Anreicherung, die die ehemalige Sapropelmächtigkeit auf 8 cm abschätzen lässt, ist am oberen Ende, wo die Ba-Gehalte wieder auf Hintergrundwerte zurückgehen, überlagert von einer Mn-Anreicherung. Wie oben beschrieben, zeigt die Mn-Anreicherung die ehemalige Sapropeloberfläche an und ist hydrogenetischer Herkunft. Zusammen mit den hohen Mn-Gehalten am ehemaligen Top des Sapropels kommen Spurenelementanreicherungen von Co, Cu, Ni und Zn vor, die mit dem Mn gemeinsam abgelagert wurden (Adsorption oder Kopräzipitation). Darüber hinaus sind diese Spurenmetalle auch deutlich im noch sichtbaren Rest des Sapropels in 323 cm Tiefe angereichert, wo sie als eigene Sulfide oder in Verbindung mit Pyrit bzw.  $C_{org}$  vorliegen. Das Vorhandensein von Pyrit im Restsapropel wird aus den hohen Fe-Gehalten in der Sapropelschicht gefolgert, die deutlich die terrigenen Hintergrundgehalte übersteigen.

Im Zuge der Sapropeloxidation durch eine abwärtsmigrierende Oxidationsfront wurden die  $C_{org}$ -Gehalte bis auf einen Residualanteil von ca. 0,3 Gew.% abgebaut. Pyrit und die Spurenmetalle, die ursprünglich im Sapropel angereichert waren, wurden ebenfalls oxidiert, so daß die Gehalte an Fe, Co, Cu, Ni und Zn im ehemaligen Sapropel gering sind. Die Gehalte dieser Metalle wurden an der sich nach unten bewegenden Oxidationsfront durch wiederholtes Ausfällen und Wiederauflösen angereichert, und da die Oxidationsfront offenbar kurz vor der kompletten Oxidation des Sapropels nicht mehr weiter voranschritt, ist die ursprüngliche Metallanreicherung im Rest-Sapropel durch diesen Prozess noch verstärkt worden.

Der Verlauf der Mn-Konzentration mit geringer werdenden Werten von der ehemaligen Sapropeloberkante zur aktuell sichtbaren Sapropeloberfläche entspricht dem des Sapropels S-5. Dieser Verlauf wurde dort mit nachlassendem Fluss von Mn aus dem Sapropel während der Sapropeloxidation



**Abb. 54:** Geochemische Profile aus Kern 6SL, 308-337 cm Tiefe. Sapropel S-6 ist in grün hinterlegt, die ehemalige Oberkante des Sapropels ist mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Ba, Mn, Fe: ppm/ppm, Co, Cu, Ni, V, Zn: ppm/Gew.%.

in Zusammenhang gebracht (s. o.); möglicherweise ist dieser Prozess auch hier für die beobachtete Mn-Verteilung verantwortlich. Andererseits ist hier jedoch eine deutliche Übereinstimmung des Mn- mit der  $\text{CaCO}_3$ - und Ca-Verteilung zu beobachten, die auf eine Verbindung von Mn und Karbonat hindeutet.

Vanadium bildet in anoxischen Umgebungen stabile, schwerlösliche Verbindungen, und ist deshalb im Rest-Sapropel angereichert. Allerdings wäre aufgrund der Sapropeloxidation zu erwarten, daß sich im Bereich des ehemaligen Sapropels wenig V, entsprechend den Verteilungen von Co, Cu, Ni und Zn, vorhanden ist. Der Konzentrationsverlauf in diesem Bereich mit nach unten zunehmenden Gehalten kann möglicherweise durch das Wandern der Oxidationsfront erklärt werden. Die Oxidationsfront wanderte von der Oberfläche des Sapropels nach unten, bis sich in 323 cm Tiefe die Bewegungsrichtung wieder umkehrte. Dabei waren die oberen Abschnitte des ehemaligen Sapropels länger dem Bodenwassersauerstoff bzw. den oxidierenden Verhältnissen ausgesetzt als die unteren Teile des Sediments. Da die im anoxischen stabile Form von V (V(III):  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}(\text{OH})_3$ ; Wanty and Goldhaber, 1992) wesentlich weniger reaktiv als z.B. Mn ist, muss die V(III)-Spezies möglicherweise länger oxidierenden Verhältnissen ausgesetzt sein, um sich wieder zum fünfwertigen Vanadatoxyanion aufzuoxidieren und dabei zu mobilisieren. Der Verlauf des V-Profiles wäre demnach kinetisch kontrolliert.