

3.8 Porenwasserdaten

Um die Wirkungen oder Ursachen einiger diagenetischer Prozesse besser beschreiben und veranschaulichen zu können, werden in diesem Abschnitt kurz Daten aus einem weiteren Kern KL 72 dargestellt. Dieser Kern wurde ebenfalls im Rahmen des MARMAFLUX-Projektes speziell hinsichtlich des Porenwassers bearbeitet und stammt aus demselben Arbeitsgebiet, direkt aus der Ganos-Störung (Abb.39). Aus diesen Ergebnissen wurden einige interessante Erkenntnisse gewonnen, in wie weit die extreme tektonische Aktivität in großen Bereichen des Marmarameeres Einfluss auf den fluidgeochemischen Haushalt der Sedimente hat (Moche, 2001; Halbach et al., 2003).

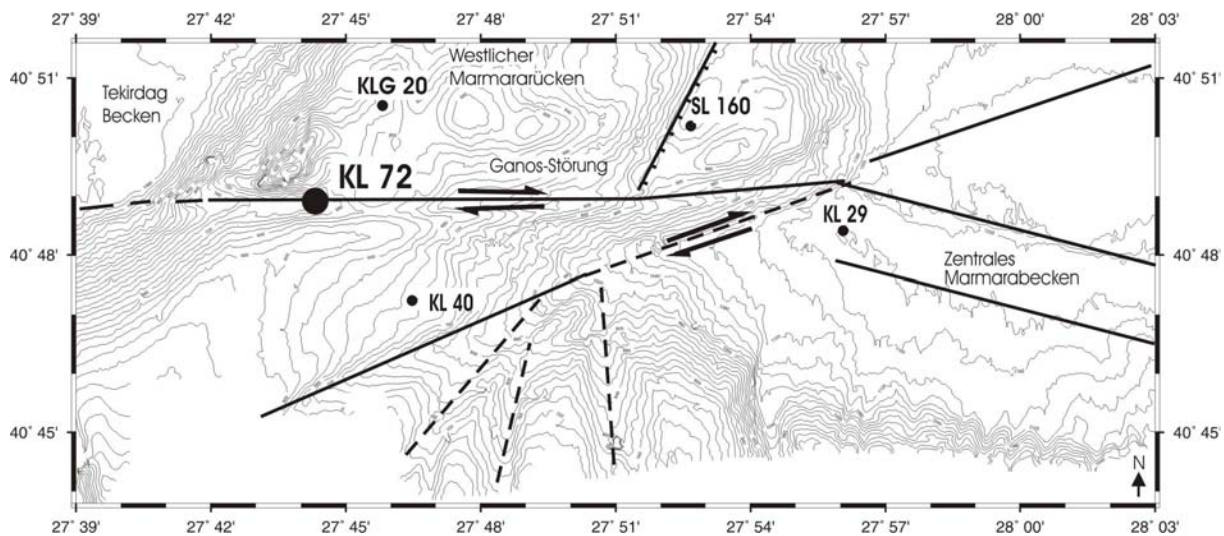


Abb.39: Bathymetrische Karte des Arbeitsgebietes im Marmarameer. Dargestellt ist zusätzlich zur Lokation der für die Paläoozeanographie bearbeiteten Kerne (KLG 20, KL 40, SL 160, und KL 29) auch der Kern KL 72, an dem die Porenwasseranalysen durchgeführt wurden.

In Halbach et al. (2003) und Moche (2001) werden die Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Vor allem die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse werden im folgenden kurz zusammengefasst (Abb.40).

Es konnten Hinweise auf einen Einfluss der Tektonik (Ganos-Störung) auf das Verhalten des fluidgeochemischen Systems innerhalb dieser Störungszone ermittelt werden.

Methan, das durch bakterielle Aktivität in den C_{org} -reichen Teilen der Sedimente entsteht, reagiert mit dem Sulfat im Porenwasser, wobei Methan oxidiert und Sulfat reduziert wird. In dem speziell hier vorliegenden Fall deutet alles auf ein dynamisches System dieser Sulfat-Methan-Reaktions-Zone (SMRZ) hin. Laut den Modellierungen, migriert die SMRZ seit ca. 950 Jahren nach oben; Auslöser hierfür war wahrscheinlich ein tektonisches Großereignis (Erdbeben). Das Modell beruht vor allem auf der Interpretation der unterschiedlichen Gradienten der Sulfatkonzentrationen oberhalb der Reaktionszone (Abb.40). Aufgrund einer deutlichen Erhöhung des Methanflusses wird SO_4^{2-} zunehmend verbraucht und die Sulfat-Methan-Reaktions-Zone wandert nach oben. An einigen Stellen im Bereich der Ganos-Störung tritt Methan sogar am Boden des Marmara-Meeres aus und diffundiert in die Wassersäule. Hier hat die Sulfat-Methan-Reaktions-Zone den Meeresboden schon erreicht. Dieses System der Migration hat zweifelsohne großen Einfluss auf die diagenetischen Prozesse in der Sedimentsäule.

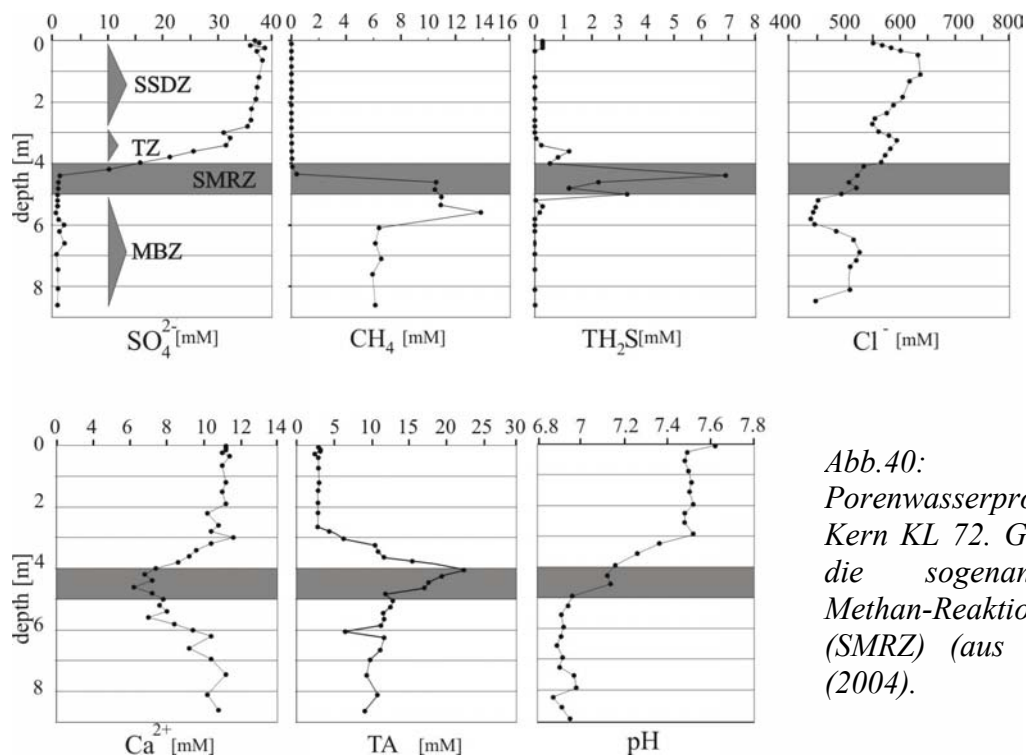


Abb.40:
Porenwasserprofile aus dem Kern KL 72. Grau unterlegt ist die sogenannte Sulphat-Methan-Reaktions-Zone (SMRZ) (aus Halbach et al. (2004).

Es ist aus den Konzentrationsprofilen ersichtlich, dass innerhalb dieser Reaktionszone (SMRZ) z.B. Kalzit präzipitiert. Genauer Erläuterungen zu dem Vorgang finden sich in Halbach et al. (2004). Die Präzipitation hat direkten Einfluss auf Diffusions- und Advektionsprozesse in der Sedimentsäule, da dadurch Transportwege für Lösungen oder Gase „verstopft“ oder „verengt“ werden. Dieser Prozess der Karbonatfällung wäre also auch denkbar für die Bildung der Karbonatreichen Lage (Einheit C) in den Kernen KLG 20, KL 40 und SL 160. Durch die Reduktion von SO_4^{2-} aus dem Porenwasser entsteht S^{2-} , was dadurch z.B. reaktiven Fe^{2+} -Ionen als Partner zur Verfügung steht. Somit begünstigt das Vorhandensein einer solchen Reaktionszone auch die Präzipitation von Sulfiden, vorwiegend von Phyrrotin (FeS) bzw. Pyrit (FeS_2). Außerdem wird aus den Cl^- -Daten deutlich das unterhalb der SMRZ Brackwasser vorhanden ist.

Desweiteren sind bereits aktive kalte Fluid-Austrittsstellen (Abb.41) aus dem Marmara-Meer bekannt, die auf niedrigthermale Aktivität im Marmarameer rückschließen lassen. Allerdings liegen zur Entdeckung der Karbonatschornsteine noch keine geochemischen Analysen vor (Henry et al., 2003).



Abb. 41:
Aufnahme aus dem tiefen Tekirdag-Becken, (Marmara-Meer). In der Mitte ist ein kleiner aktiver Karbonatschornstein erkennbar. Die Aufnahmen wurden mit dem Unterwasserschlitten ROV „Victor“ 2002 gemacht (Henry et al. 2003).

Aufgrund dieser Beobachtungen muss der Einfluss tektonischer Aktivität auf die Bewegung von Lösungen oder Gasen in den Sedimenten des Marmarameeres für die weitere Diskussion der in dieser Arbeit gewonnenen Daten in Betracht gezogen werden.

Zusätzliche Untersuchungsansätze mussten dabei verfolgt werden, um diese Prozesse in ihren Auswirkungen nachzuweisen oder gegebenenfalls sogar zu quantifizieren.

Um zu klären, ob bspw. der Karbonathorizont (Einheit C) wie bereits weiter oben in diesem Kapitel beschrieben, möglicherweise diagenetischen Ursprungs ist, wurde die Isotopenzusammensetzung der Karbonat-Phase analysiert. Dafür sind Proben aus den drei Kernen KLG 20 und SL 160, die alle die karbonatreiche Lage enthielten, entnommen und über Massenspektrometrie analysiert worden (Tab.6).

Tab.6: Ergebnisse der $\delta^{13}C$ - Bestimmung der Karbonat-Proben aus Einheit C

Kern KLG 20 (Lage innerhalb des Kerns)	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	Kern SL 160 (Lage innerhalb des Kerns)	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
oberhalb der CaCO ₃ - Lage 2.Messung (151cm)	-0,77	-4,68	oberhalb der CaCO ₃ - Lage (170cm)	-0,81	-4,41
oberhalb der CaCO ₃ - Lage (151cm)	-1,61	-5,16	oberhalb der CaCO ₃ - Lage (230cm)	-1,25	-5,05
aus der CaCO ₃ - Lage (168cm)	0,36	-7,22	aus der CaCO ₃ - Lage (302cm)	-0,92	-6,88
aus der CaCO ₃ - Lage (179cm)	-2,40	-7,06	aus der CaCO ₃ - Lage (305cm)	-1,12	-7,13
aus der CaCO ₃ - Lage 2.Messung (179cm)	-2,43	-7,15	aus der CaCO ₃ - Lage 2.Messung (305cm)	-1,19	-7,08
unterhalb der CaCO ₃ - Lage (208cm)	-4,27	-4,65	unterhalb der CaCO ₃ - Lage (208cm)	-3,97	-4,30

Karbonatschalige planktonisch lebende marine Organismen zeigen im allgemeinen eine Kohlenstoffsignatur von 0 ‰ bis -1 ‰, dies entspricht in etwa der Isotopenzusammensetzung des Meerwassers, was sehr nahe an die hier präsentierten Werte herankommt (Schulz & Zabel, 2000). Wäre die Karbonatlage ein Produkt aus den Reaktionen in der Sulfat-Methan-Reaktions Zone, so wäre eine deutlich negative Kohlenstoffisotopensignatur zu erwarten, da der bei diesem Prozess reagierende Kohlenstoff hauptsächlich aus zersetztem organischen Material stammen würde; dieses hätte $\delta^{13}C$ -Werte von mindestens -10 und -30 ‰ (Schulz & Zabel, 2000). Es ist daher auszuschließen, dass der vorhandene Karbonathorizont durch einen diagenetischen Prozess (wie oben beschrieben) entstanden ist. Es werden daher andere Ursachen für die Bildung dieses Horizonts in Betracht gezogen, die in Kapitel 3.9.8. diskutiert werden

3.9 Diskussion der Ergebnisse

3.9.1 Einleitung

In den folgenden Kapiteln werden nun die Ergebnisse aus den geochemischen, mineralogischen, mikropaläontologischen und sedimentologischen Untersuchungen interpretiert. Bevor auf die einzelnen Ergebnisse genauer eingegangen wird, soll eine kurze Zusammenfassung die wichtigsten Signale zur Rekonstruktion sedimentologischer und geochemischer Prozesse erklären. Der Leser erhält dadurch einen Überblick über den Stand der Forschung und Information darüber, welche Arbeiten zu den einzelnen Untersuchungsmethoden bereits bestehen.

3.9.2 Zusammenfassung des geochemischen Haushalts der Sedimente

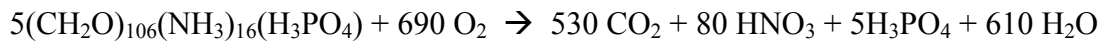
Der Elementhaushalt in aquatischen Sedimenten wird durch Prozesse wie den sedimentären Eintrag (detrital, biogen) oder durch chemische Reaktionen und Umlagerungen im Sediment (frühdiagenetisch, diagenetisch) gesteuert. Beide Prozesse erzeugen daher unterschiedliche Signale:

3.9.2.1 Primäre Signale

Diese Signale entstehen durch Prozesse des Eintrags, zu denen detritale, biogene, hydrothermale und hydrogenetische zu rechnen sind. Die Entschlüsselung solcher primären Signale gibt Auskunft über Bedingungen, Ursachen oder Quellgebiete der synsedimentären Prozesse.

In aquatischen Systemen sind sehr komplexe Zusammenhänge vorhanden. Viele Neben- und Spurenelemente sind im Wasser gelöst (marin und lakustrin). Sauerstoff spielt dabei immer eine wichtige Rolle, da er das Verhalten einzelner Elemente sehr stark beeinflusst. Herrschen z.B. sehr sauerstoffarme Bedingungen, so ist meistens auch gelöstes Sulfid (S^{2-}) in der Wassersäule vorhanden. Viele Elemente zeigen hohe Affinität zu Schwefel und können daher in solch einem extremen Milieu als Sulfid präzipitieren (z.B. Fe, Ni, Zn, Cd, Cu) (Calvert & Pedersen, 1993). Andere Elemente dagegen ändern unter sauerstoffarmen Bedingungen ihre Valenzen und verändern somit ihr Löslichkeits-, Komplexbildungs-Verhalten und ihre Bindungsfähigkeit. Mo, V werden dann z.B. sehr leicht an absinkenden Partikeln (organische Reste, Detritus) in der Wassersäule adsorbiert (Chester, 2002). Auch wurde für einige Elemente eine hohe Bioaktivität nachgewiesen. Phytoplanktonische Lebewesen nehmen diese auf und bauen sie in äußerst stabile organogene Komplexe in ihrem Körper ein (Sunda et al., 1981; Sadiq, 1992; Tessier & Turner, 1995; Chester, 2002).

Sterben nun die phytoplanktonischen Lebewesen ab, sinken sie in der Wassersäule ab. Dabei wird die organische Materie durch Oxidationsprozesse zersetzt und wieder im Wasser gelöst. Der Abbau organischer Substanz kann bei sauerstoffreicher Umgebung nach folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



(Redfield, 1934)

Herrscht jedoch eine langanhaltende hohe Bioproduktivität vor, wie sie während der Ablagerung der Sapropel im Mittelmeer und Schwarzen Meer herrschte, so kann teilweise sehr viel organisches Material erhalten bleiben, was wiederum dazu führt, dass auch die darin enthaltenen Neben-/ Spurenelemente im Sediment fixiert werden (Rossignol-Strick, 1985; Calvert, 1990; Rohling, 1994; Sancetta, 1994; Schulz et al., 1994; Aksu et al., 1995b; Calvert & Fontugne, 2001).

3.9.2.2 Sekundäre Signale

Diese entstehen diagenetische Prozesse innerhalb des Sediments. Vor allem die Redoxverhältnisse spielen dabei eine entscheidende Rolle, die durch die Zersetzung von organischem Material gesteuert werden (Froelich et al., 1979; Berner, 1980).

Diese Zersetzungsvorgänge laufen auf Kosten verschiedener Elektronenakzeptoren ab und unterteilen das Sediment in unterschiedliche Reaktionszonen. Das mobilisierbare organische Material dient dabei immer als Elektronendonator.

Die Unterteilung der Reaktionszonen:

- Nahe der Sediment-Oberfläche wird gelöster Sauerstoff aus dem Bodenwasser durch Diffusion oder durch biologische Aktivität (Bioturbation, Bioirrigation) in das Sediment transportiert und unterstützt die Zersetzung von organischer Substanz (Schulz & Zabel, 2000). Dieser Vorgang ist der energetisch günstigste und läuft daher als erstes ab. Jedoch ist die Mächtigkeit dieser ersten Reaktionszone, die zwischen wenigen cm bis mehrere dm schwanken kann, abhängig von der Sedimentationsrate, den C_{org} -Gehalten und der Sauerstoffkonzentration (Froelich et al., 1979).
- In der nächst tiefergelegenen Zone erfolgt die Umsetzung des organischen Materials durch Mn (IV)-Oxide aus der Sedimentfestphase. Dabei werden unter anderem Mn^{2+} -Ionen in das Porenwasser freigesetzt, die ihrerseits durch Diffusion, Bioturbation oder Bioirrigation in flachere Sedimentbereiche transportiert werden können und dort wieder als Mn(IV)-Oxide fixiert werden. Erfolgt der Transport des reduzierten Mn^{2+} jedoch in tiefere Sedimentbereiche, besteht die Möglichkeit, dass Mn-Sulfide oder Mn-Karbonate präzipitiert werden. Froelich et al. (1979) und Calvert & Pedersen bezeichneten diese Vorgänge als „zone-refining“ bzw. „redox-pumping“.
- Darunter folgt die Nitratreduktionszone (NO_3^{2-}), in der im Vergleich zu den beiden oberen Zonen vergleichsweise wenig organische Substanz umgesetzt wird. Neben elementarem Stickstoff entsteht auch Ammoniak bei dieser Reaktion.
- Fe (III)-Oxide oder Fe(III)-Hydroxide fungieren in der nächsten Zone als Elektronenakzeptoren und werden in Fe(II)-Hydroxide, oder gelöstes Fe^{2+} umgewandelt. Insgesamt betrachtet spielen aber die drei letztgenannten Oxidationspartner (Mn (IV), NO_3 , Fe (III)) eher eine untergeordnete Rolle bei der Zersetzung von organischem Material.

- Rein quantitativ erfolgt ein großer Anteil des Abbaus organischer Substanz über die Reduktion von SO_4^{2-} . Neueste Publikationen zeigen jedoch auch, dass SO_4^{2-} oft durch diffusiv oder advektiv aufsteigendes Methan reduziert wird (Niewöhner et al., 1998; Cagatay et al., 2001; Halbach et al., 2003; Hensen et al., 2003; Halbach et al., 2004)
- In der tiefsten Reaktionszone erfolgt die Oxidation der Organik über die Methanfermentation. Hierbei wird die geringste Menge an Energie frei. Außer Methan entstehen unter anderem Phosphat, Ammoniak und Karbonat.

Einen Einblick in die Redox-Bedingungen innerhalb der Sedimente des Marmara-Meeres ergaben die Messungen der Eh-Werte innerhalb mehrerer vergleichbarer Kerne aus dem Marmarameer (Pätzold et al., 2000; Inthorn, 2000a; Moche, 2001; Halbach et al., 2002). In Abb.42 sind das Konzentrationsprofil von Kern KL 23 und die zugehörigen Redox-Zonen dargestellt.

In den obersten cm der Sedimente ist noch freier Sauerstoff zu erwarten. Vor allem die Braunfärbung durch Mn-Oxide in Kern KLG 20 unterstützt diese Tatsache. Hauptsächlich repräzipitiert Mn^{2+} , das diffusiv oder durch Bioaktivität ausgelöst aus der Mn-Reduktionszone nach oben transportiert wird und in Form von MnO_2 beim Kontakt mit freiem Sauerstoff unterhalb der Sedimentoberfläche ausfällt.

Wie die Ergebnisse zeigen, beginnt schon bereits bei 20 bis 40cm diese Mn-Reduktionszone, da der Eh-Wert auf unter 100 mV sinkt. Diese suboxischen Verhältnisse dürften auch in den Kernen KLG 20, KL 40, SL 160 und KL 29 vorherrschen, da die Färbung des Sediments deutlich grau-grün ist.

Ab einer Sedimenttiefe von etwa 100cm herrschen nur noch reduzierende Bedingungen vor, freier Sauerstoff ist darunter nicht mehr verfügbar. Dieser Bereich beginnt in den hier präsentierten Kernen schon innerhalb Einheit A und zieht sich bis in die sapropelartigen Lage Einheit B. Deutlich dunkel-olivgrüne Farbtöne kennzeichnen diese Zone.

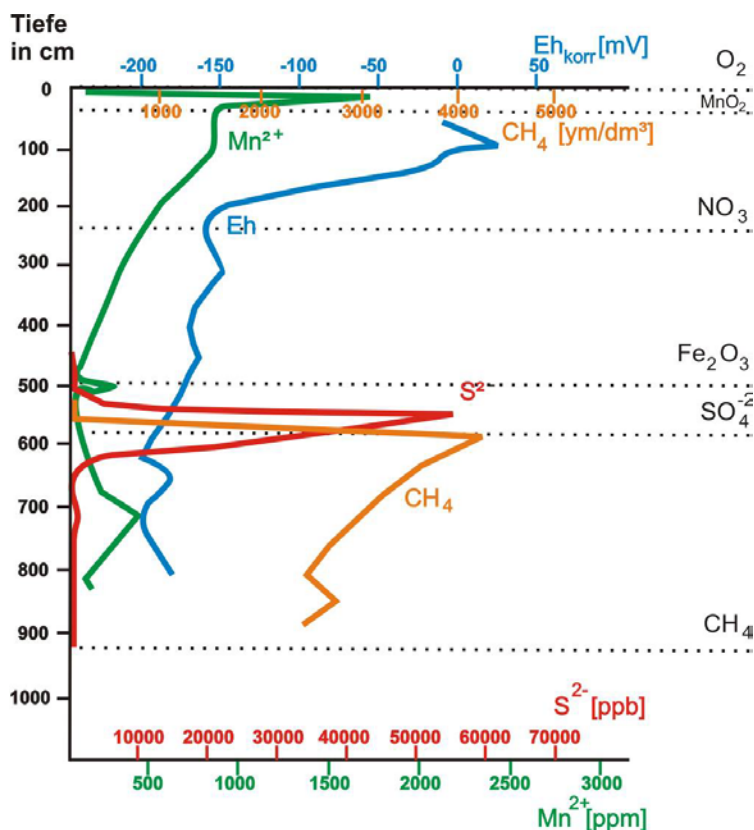


Abb.42:
Konzentrations-Profile an Kern KL 23.
Die einzelnen Diagenese-Zonen sind anhand der Konzentrationsverläufe sehr gut erkennbar (aus Halbach et al. 2002)

Vorwiegend Nitrat und Fe_2O_3 dient in diesen Bereichen als Oxidations-Partner. Knapp unterhalb Einheit B beginnt die Sulphatreduktions-Zone. Sulfidpräzipitation kennzeichnet diese Zone. In den Kernen KLG 20, KL 40, SL 160 erstreckt sie sich über die gesamte Einheit C und D. Das Sediment ist angereichert an Fe-Monosulfiden und Pyrit (FeS_2). Die Methanfermentation wird in den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Kernen nicht erreicht.

Allerdings wurde diese Zone in den Kernen KL 23 und KL 72 aus dem gleichen Arbeitsgebiet lokalisiert. Der Übergangsbereich zwischen Sulfatreduktion und Methanfermentation wird in diesen Kernen bereits in einer Sedimenttiefe zwischen 380cm und 600cm erreicht. Der Grund liegt aber im tektonisch induzierten Aufstieg des bei der Fermentierung von organischem Material entstehenden Methans. Dadurch wandern die einzelnen Reduktionszonen in flachere Sedimentbereiche (Halbach et al., 2002).

3.9.3 Diskussion der geochemischen Daten

Nach den vorliegenden Ergebnissen der geochemischen Untersuchungen sind die Elemente in unterschiedliche Gruppen einzuteilen.

Sehr hilfreich für die Zuordnung war dabei die statistische Auswertung mit Hilfe der Faktorenanalyse. Dadurch konnten Beziehungen der Elemente untereinander sehr genau ausgearbeitet werden.

Nach den Ergebnissen lassen sich 4 Gruppen unterscheiden: die terrigene Gruppe, die organische Gruppe, die karbonatische Gruppe und eine mafische Gruppe (s. Kapitel 3.7.).

3.9.3.1 Terrigene Gruppe

Die sogenannte terrigene Gruppe umfasst die Elemente Al, Zr, Ti, Si, K, und Rb.

Diese Elemente werden im Marmara Meer durch den fluviatilen und äolischen Eintrag kontrolliert, der hauptsächlich aus erosivem Gesteinsschutt und kristallinen Überresten gesteinsbildender Minerale besteht. Vorwiegend Feldspäte, Tonminerale, Glimmer und andere silikatische Komponenten stellen diesen Detritus dar. Wie aus den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen ist (Abb.20, Tafel 5 im Anhang), handelt es sich bei den Feldspäten um Anorthit und Albit. Die Glimmerkomponente besteht vorwiegend aus Muskovit. Kaolinit und Illit, vereinzelt Montmorillonit als Verwitterungsprodukt vulkanischer Asche und untergeordnet Chlorit stellen die Tonmineralkomponenten dar.

Aufgrund der relativen geringen Größe des Marmarameeres können die Al-Werte durch den Eintrag von Überresten von Landpflanzen ($C_{\text{org terr}}$), in Form von kleinen Pflanzenhäckseln oder auch Pollen und Sporen beeinflusst sein. Um diesen Einfluss abzuschätzen, wurden bereits im Kapitel 3.2.2.1 die Al/Ti – Verhältnisse dargestellt (Murray et al., 1993). Werte von bis zu 70 werden dabei erreicht, wenn starker biogener Eintrag in das Sediment herrscht. Da aber dieses Verhältnis in den hier diskutierten Proben deutlich unterhalb dieses Wertes ist (Max. 25, Abb. 9), muss Al ausschließlich der terrigenen Fraktion zugeordnet werden.

Elemente wie z.B. Rb und K zeigen sehr gute Korrelationen mit den bereits oben erwähnten Elementen Al, Zr, Ti, Si. Rubidium und Strontium ersetzen sich gegenseitig in den Kristallgittern von Feldspäten und Glimmern und korrelieren deswegen sehr gut mit der terrigenen Fraktion. Auch Zr muss dieser Gruppe zugeordnet werden, da dieses Element fast ausschließlich in dem relativ verwitterungsresistenten Mineral Zirkon vorhanden ist und daher fluviatil und untergeordnet äolisch eingetragen wird.

3.9.3.2 Organische Gruppe

In dieser Gruppe sind hauptsächlich Elemente enthalten, die über die Ablagerung von organischer Matrix aus absterbenden planktonischen Lebewesen ins Sediment eingetragen werden. Vor allem Mo, V, Cd, Co, Sb und Cu sind dieser Gruppe aufgrund der statistischen Auswertung zuzuordnen. Aber auch S gehört indirekt zu dieser Gruppe, da bei erhöhtem organischem Eintrag durch hohe Bioproduktivität sich sauerstoffreduzierende Bedingungen einstellen. Dabei wird SO_4^{2-} aus der Wassersäule reduziert und das dabei entstehende Sulfid-Ion (S^{2-}) steht anderen chalkophilen Elementen als Reaktionspartner zur Verfügung.

Mo ist z.B. in der freien Wassersäule unter oxischen Verhältnissen hauptsächlich als sehr stabiles Molybdat-Anion MoO_4^{2-} vorhanden (Calvert & Pedersen, 1993). Stellen sich aber im Laufe der Zeit sauerstoffreduzierte Verhältnisse ein, so können die Mo-Konzentrationen in der Wassersäule dramatisch abnehmen. Dieses Phänomen beruht auf der hohen Schwefel-Affinität Molybdäns unter diesen Bedingungen. Sobald unter anoxischen Verhältnissen S^{2-} vorhanden ist, kann Mo einerseits unter Kopräzipitation mit FeS ausgefällt werden oder ein schwerlösliches Sulphid in Form von MoS_3 bilden (Korolev, 1958; Bertine, 1972). Die Anreicherung von 89 ppm Molybdän in der sapropelartigen Lage gegenüber ~7ppm in den anderen Lagen zeigt, dass Mo sehr gut als Indikator für ein sauerstoffarmes Ablagerungsmilieu im Marmarameer verwendet werden kann.

Cu und Cd zeigen in aquatischen Systemen ein ähnliches Verhalten wie Mikronährstoffe, d.h. niedrige Konzentrationen im Oberflächenwasser und ein Ansteigen mit der Tiefe (Sadiq, 1992). Unter anoxischen Bedingungen präzipitieren beide Elemente in Form von schwerlöslichen Sulfiden (Calvert & Pedersen, 1993). Im Falle von Cd ist es jedoch zusätzlich möglich, dass bei sauerstoffreichen Tiefenwässern ein diffusiver Transport über das Porenwasser in das Sediment erfolgen kann. Erreicht das Element dabei anoxische Sedimentbereiche, wie sapropelartige organikreiche Lagen, so kann es als Sulfid vor Ort präzipitiert werden und reichert sich somit in diesen Lagen sekundär an. Es ist anzunehmen, dass für die Anreicherung von Cd innerhalb der sapropelartigen Lage (bis zu 1800 ppb) beide Prozesse verantwortlich sind, das in-situ Fällen in Form von Sulfid und der diffusive Transport innerhalb des Sediments, gefolgt von Sulfidfällung.

Über das Verhalten von Sb in aquatischen Systemen ist im allgemeinen relativ wenig bekannt. Sb ist unter sauerstoffreichen marinen Bedingungen als $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ im Meerwasser gelöst. Sb zeigt unabhängig vom Milieu (oxidierend oder reduzierend), im Gegensatz zu V, eine sehr schwache Affinität, sich an Partikel adsorbtiv zu binden. Die Konzentrationsverteilung in der Wassersäule (leicht abgereichert im Oberflächenwasser) deutet allerdings auf eine Einbindung in biologische Prozesse (Sadiq, 1992). Somit ist anzunehmen, dass die erhöhten Konzentration von Sb in der sapropelartigen Lage und die sehr gute Korrelation mit C_{org} , direkt durch die Einbindung dieses Elements in biologische Prozesse zustande kommt. In Sedimenten, die während der Phasen erhöhter Bio-Produktivität abgelagert wurden, ist somit Sb angereichert. Sb ist auch durch einen chalkophilen Charakter geprägt. Unter reduzierenden Bedingungen kann es zur Fällung von Sulfid kommen.

Co zeichnet sich in oxischen Verhältnissen durch hydrogenetische Bindungen an Mn-Oxide aus. Ist der pH-Wert im wässrigen System >6 bleibt Co immer in Lösung (Sadiq, 1992). Verändern sich jedoch die Bedingungen zu reduzierenden Verhältnissen, interagiert Co sehr gut mit Tonmineralen und anderen festen Oberflächen und wird adsorbtiv auf diesen gebunden. Sadiq (1992) beschreibt außerdem, dass Kobalt häufig in biologische Prozesse involviert ist. Das Vitamin B12 z.B. beinhaltet Co.

Vanadium (+5) kommt in normalen sauerstoffreichen marinen Bedingungen als Vanadat (HVO_4^{2-} oder H_2VO_4^-) vor. Vanadium ist im Oberflächenwasser leicht abgereichert, was für die Einbindung in biochemische Zyklen spricht (Sadiq, 1992; Calvert & Pedersen, 1993). Somit wird V bei Phasen erhöhter Bioproduktivität vermehrt über die Ablagerung von organischem Material ins Sediment eingetragen. Vanadium (+IV, +III), das unter sauerstoffarmen Bedingungen überwiegt, zeigt zusätzlich noch ein sehr adsorptives Verhalten. Vanadium bindet sich in dem Fall sehr stark an in der Wassersäule herabsinkende Partikel (z.B. aölich eingetragene Partikel, Organismenreste). Zersetzt sich die Organik beim Absinken, wird V in die Wassersäule freigesetzt. Passiert dies während einer Phase hoher Bioproduktivität, nimmt der Sauerstoffgehalt in der Wassersäule sehr schnell ab, was wiederum V (+5) reduziert und das adsorptive Verhalten an herabsinkende Partikel erhöht.

Arsen gilt auch als Element, das in biologische Prozesse involviert ist (Howard et al., 1988). Somit wird As direkt über den Eintrag von marinen organischem Material in das Sediment kontrolliert. Allerdings ist für die As-Anreicherungen auch noch ein anderer Prozess möglich. As bindet sich in oxischen marinen Bedingungen adsorptiv an Fe-Oxide in der Wassersäule. Stellen sich aber in Perioden erhöhter Bioproduktivität reduzierende Verhältnisse ein, werden die Fe-Oxide gelöst und As wird in die Wassersäule abgegeben. As besitzt prinzipiell bei reduzierender Umgebung einen deutlich chalkophilen Charakter. Ist also freies S^{2-} in der Wassersäule vorhanden, fällt Arsen in Form von Arsen-Sulfiden aus. Auch eine Kopräzipitation mit FeS (Pyrrhotin), in dem As teilweise Fe im Kristallgitter ersetzt, ist möglich. Sehr monosulfidreiche Lagen in Kern KL 40 und SL 160 enthielten Komponenten mit einem deutlichen magnetischen Verhalten (typisch für Pyrrhotin). In Tafel 7 im Anhang (S.127) ist eine Abbildung dargestellt, die Ergebnisse eines Scans der magnetischen Suszeptibilität zeigt. Darin wird der magnetische Charakter der As-reichen Lagen in Kern SL 160 deutlich. Die EDX-Analyse dieser Komponenten am REM offenbarte ein Fe/S-Verhältnis von 0,95, mit einem Anteil von bis zu 5 % As.

3.9.3.3 Karbonatische Gruppe

In dieser Gruppe sind alle Elemente zusammengefasst, die über die Karbonatfraktion miteinander verbunden sind, Ca, Sr, und C_{carb} und untergeordnet Mg. Vor allem Sr und Ca stehen über die beiden Hauptmineralphasen dieser Gruppe, Aragonit und Kalzit in Verbindung. Sr ist im Verhältnis zu Ca deutlich in Aragonit im Vergleich zu Kalzit angereichert. Die Karbonatfraktion besteht in marinen Sedimenten zum größten Teil aus biogenem Material, wie Foraminiferengehäuse, Muschelschalen, Echinodermenbruchstücke und Gastropoden- oder Ostracodenschalen. Gastropoden (Tafel 4 im Anhang) sind Organismen, deren Schalen überwiegend aus Aragonit aufgebaut sind, während Ostracoden, Muscheln oder Echinodermen eher Kalzit-Bildner sind. Der Anteil der jeweiligen Karbonatphasen hängt sehr stark vom umgebenden Wasser (Temperatur, Salinität) ab. In tropischen Regionen, in denen allgemein das Wasser höhere Durchschnitts-Temperaturen und eine höhere Salinität zeigt, wird vorwiegend Aragonit gebildet, während in kälteren Regionen Kalzit überwiegt. Typische Werte für dieses Verhältnis liegen im Atlantik z.B. bei über 100 (PACS-III-Standard). Im Mittelmeer ist dieses Verhältnis höher, Pryusers et al. (1991) geben für das östliche Mittelmeer Werte von etwa 360 an. Die hohen Werte im Mittelmeer sind vor allem durch den hohen biogenen Karbonatanteil von über 35 % in den Sedimenten zu erklären. Das Ca/Sr-Verhältniss in den Sedimenten des Marmarameeres liegt im Durchschnitt bei etwa 300 (Abb.43). Eine Ausnahme bildet Einheit C, die relativ hohe Werte von bis zu 400 erreicht.

Dieses Ca/Sr-Verhältniss ist sehr ähnlich zu Werten aus dem östlichen Mittelmeer und charakterisiert damit den beginnenden marinen Einfluss im Marmarameer. Allerdings ist vor allem in den Einheiten A und B eine deutlich abnehmende Tendenz zu erkennen. Dies ist mit ziemlicher Sicherheit auf die äußerst komplexen paläoozeanographischen Veränderungen vor allem in den letzten 11500a zurückzuführen.

Mg steht nur untergeordnet mit der Karbonat-Gruppe in Verbindung. Erst über diagenetische Prozesse wird Kalzit teilweise zu Dolomit umgewandelt, wodurch Mg angereichert wird.

Es erfolgt keine genauere Interpretation des Ca/Sr-Verhältnisses im Marmarameer, da zu viele Einflüsse existieren. Vor allem der terrigene Eintrag, dessen Intensität sehr oft variiert stellt eine schwierige Variable dar.

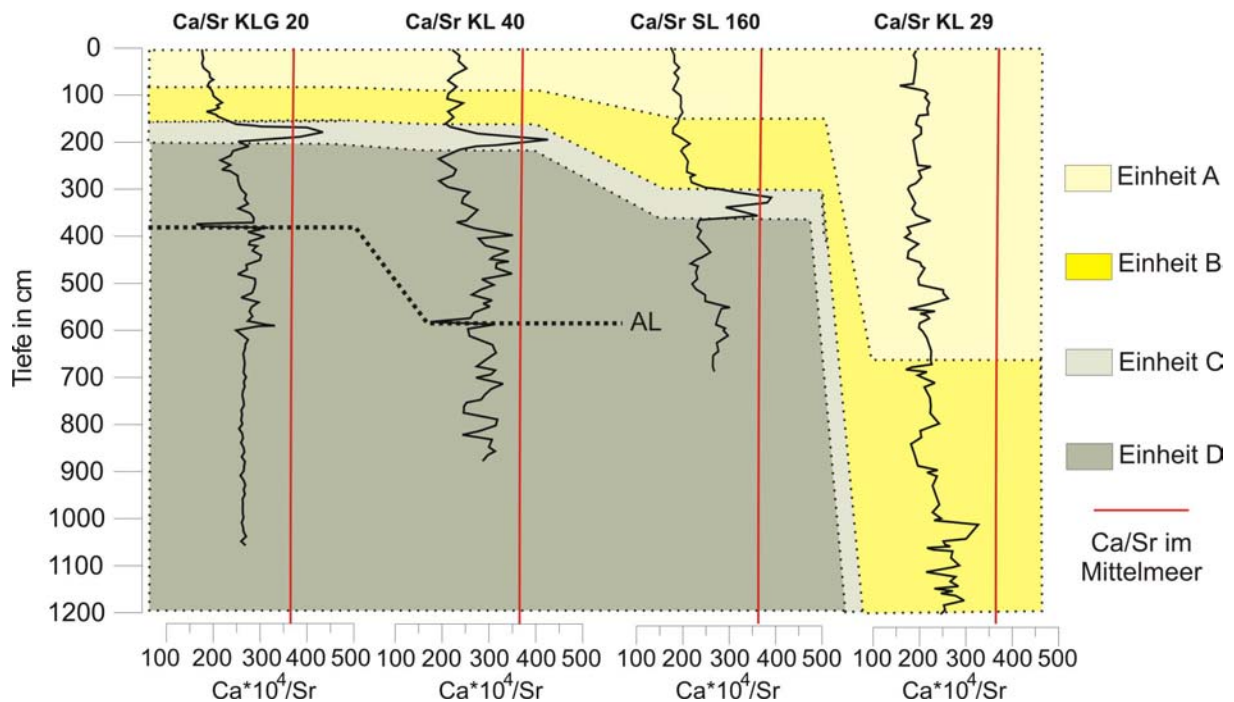


Abb.43: Ca/Sr-Verhältnisse aus allen Kernen. Die rote Line zeigt einen durchschnittlichen Vergleichswert aus dem Mittelmeer. (Al-Aschenlage)

3.9.3.4 Mafische Gruppe

Wie bereits im Kapitel „Statistische Auswertungen“ beschrieben, handelt es sich bei den Elementen dieser Gruppe um Ni, Cr und Mg.

Vergleicht man die gemessenen Ni- und Cr-Konzentrationen mit Werten aus der Literatur, so zeigt sich, dass die Sedimente des Marmarameeres deutlich höhere Konzentrationen dieser Elemente enthalten. Wedepohl (1978) gibt z.B. für Cr in pelagischen Sedimenten Gehalte von durchschnittlich 80 ppm an, Ni hingegen liegt bei etwa 40-50 ppm. Im Marmarameer liegen diese Werte jedoch für beide Elemente bei teilweise über 200 ppm.

Diese Tatsache kann einerseits auf veränderte paläoozeanographische Faktoren zurückgeführt (erhöhte Bioproduktivität), oder andererseits einer starken Beeinflussung durch terrigenen Eintrag hinweisen.

A, Klima

Am Ende der letzten Eiszeit vor etwa 17000 Jahren begann ein drastischer globaler Klimaumschwung. Durch langsame Temperaturerhöhung begannen die Gletscher abzuschmelzen. Dieser klimatische Wechsel hatte auch großen Einfluss auf die Region um das Marmarameer. Ein vorwiegend kaltes und arides Klima herrschte während des letzten Glazials (Roberts et al., 2001; Caner & Algan, 2002). Ab 17000 Jahren jedoch wurde das Klima zunehmend feuchter und wärmer, was damit auch eine Änderung der Vegetation hervorrief. Mehr und mehr Pflanzenbewuchs breitete sich aus, was durch Pollenanalysen an Seesedimenten in Zentralanatolien nachgewiesen werden konnte (Roberts et al., 2001). Dies alles intensivierte die Erosion und damit den sedimentären Eintrag in das Marmarameer. Vor allem über die Flüsse Kocasu und Koçabas aus dem Süden wurde sedimentäres Material vermehrt fluvial eingetragen. Diese Flüsse drainieren große Gebiete in Zentralanatolien, in denen ultrabasische und basische Gesteinsformationen anstehen (Wong et al., 1990). Durch die intensivere Erosion wurde auch erodiertes Material dieser Gesteinskomplexe in das Marmarameer eintransportiert. Typisch für diese ultrabasische und basische Petrographie sind Minerale wie Pyroxen, Amphibol oder Olivin.

Orthopyroxene wie Enstatit, Bronzit oder Hypersthen zeichnen sich bspw. durch sehr hohe Konzentrationen von Mg aus. Die allgemeine Formel der Pyroxene gilt als $X^{[8]}Y^{[6]}[(Si/Al)_2O_6]$. Vor allem an der Y-Position können sich $Fe^{2+/3+}$, Cr^{3+} und Mg^{2+} gegenseitig im Kristallgitter ersetzen.

Ebenso ist Olivin vor allem in basischen Vulkaniten ein Hauptbestandteil. Olivin setzt sich aus den Mineralen Fayallit und Forsterit zusammen. Dieses Fe- und Mg-reiche Inselsilikat ist charakteristisch für den diadochen Einbau von Ni^{2+} anstelle von Mg^{2+} (Matthes, 1993).

Ni gilt im allgemeinen als sehr leicht mobilisierbar bei Verwitterungsprozessen (Wedepohl, 1978). Dadurch ist es sehr wahrscheinlich, dass diese beiden Minerale, Pyroxen und Olivin, bei starker Erosion während einer feuchten Klimaperiode über den fluvialen Transport in das Marmarameer eingeschwemmt werden. Beide bereits angesprochenen Minerale Olivin und Pyroxen sind nicht sehr stabil. Dennoch konnten durch intensive Mikroskopie von Sedimentdünnschliffen Pyroxene nachgewiesen werden (Abb.44, 45).

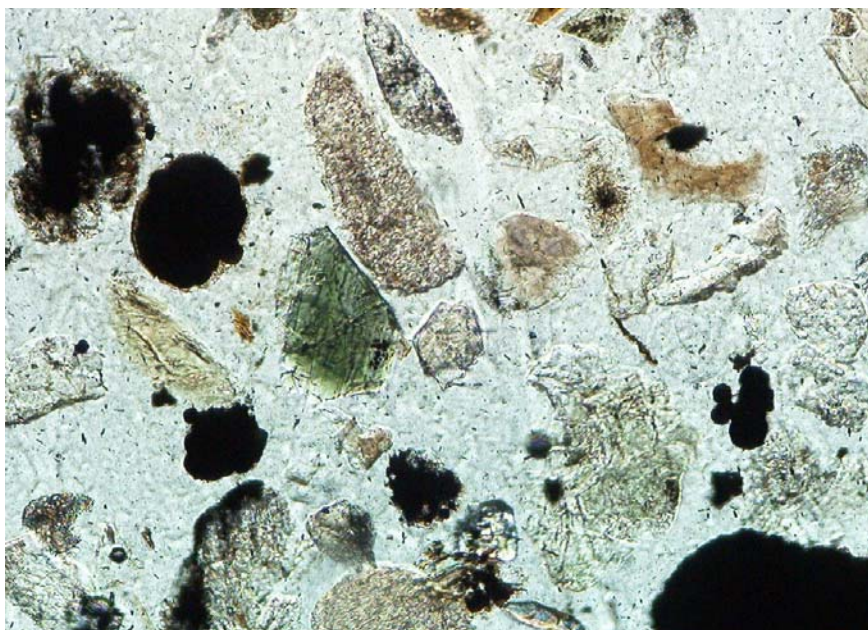


Abb. 44: Dünnschliffbild aus Kern SL 160 aus einer Sedimenttiefe von 350 cm. In der Bildmitte ist ein Pyroxen erkennbar. Weitere Dünnschliffbilder finden sich im Anhang auf Tafel 7. Die vertikale Kantenlänge entspricht 1mm

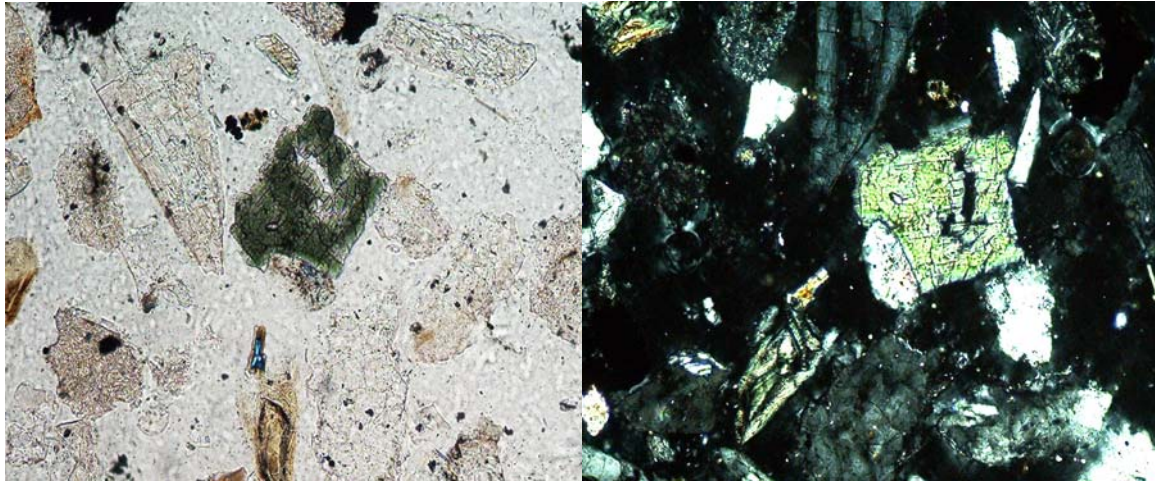


Abb.45: Dünnschliffbilder aus Kern SL 160 aus einer Sedimenttiefe von 325 cm, ohne (links), und mit gekreuzte Nickels (rechts). In der Bildmitte ist deutlich ein Pyroxenbruchstück erkennbar. Die vertikale Kantenlänge entspricht 1 mm.

Diese sind nur in den Proben, die auch die Ni-Cr-Anomalie zeigen, vorzufinden. Allerdings stellen sie mit etwa 1-2% an den Gesamtkomponenten einen so geringen Teil dar, dass diese Minerale in den Röntgendiffraktogrammen nicht erkennbar sind.

Cr-Gehalte können in ultrabasischen Gesteinen bis zu 3000ppm und darüber erreichen (Wedepohl, 1978). Auch Ni ist in diesen mafischen Gesteinen deutlich angereichert. Konzentrationen von bis zu 3000ppm sind keine Seltenheit. Diese Eigenschaft führt uns zum nächsten Indiz, dass der Eintrag von mafischen Gesteinskomponenten Ni und Cr die Sedimente des Marmarameeres stark beeinflusst.

Betrachten wir das Ni/Cr-Verhältnis in den bearbeiteten Kernen (Abb.46). Dies liegt im unteren Bereich von Einheit D und in Einheit A zwischen 0,65 und 0,75. Im oberen Bereich von Einheit D steigt dieses Verhältnis kontinuierlich an, bis es etwa in Einheit C und Einheit B Maximalwerte von > 1 erreicht. Dies zeigt, dass sich das Ni/Cr-Verhältnis der Sedimente im Marmarameer dem von Ultrabasiten sehr stark annähert. Das könnte ein Indiz dafür sein, dass ein sehr hoher Anteil an verwittertem Material aus den ultrabasischen Provinzen entstammt. Die Wahrscheinlichkeit, dass Ni, Cr und Mg durch den terrigenen Eintrag kontrolliert werden ist folglich sehr hoch. Tab.7 enthält eine kurze Übersicht zu Vergleichswerten von Ni/Cr aus der Literatur.

Tab.7: Werte aus der Literatur für Ni und Cr im Vergleich zu den Daten aus dem Marmarameer

	Ni, Cr aus dem Marmarameer (Durchschnitt aller Werte)	Ni, Cr in Ultrabasiten (aus Wedepohl, 1978)	Ni, Cr in Ultrabasiten (aus Rösler, 1974)	Ni, Cr in tonigen Sedimenten (aus Wedepohl, 1978)
Ni in ppm	Ø 185 ppm	Ø 3000 ppm	Ø 2000 ppm	Ø 50 ppm
Cr in ppm	Ø 220 ppm	Ø 3000 ppm	Ø 1600 ppm	Ø 80 ppm
Ni/Cr	0,77	1	1,25	0,625

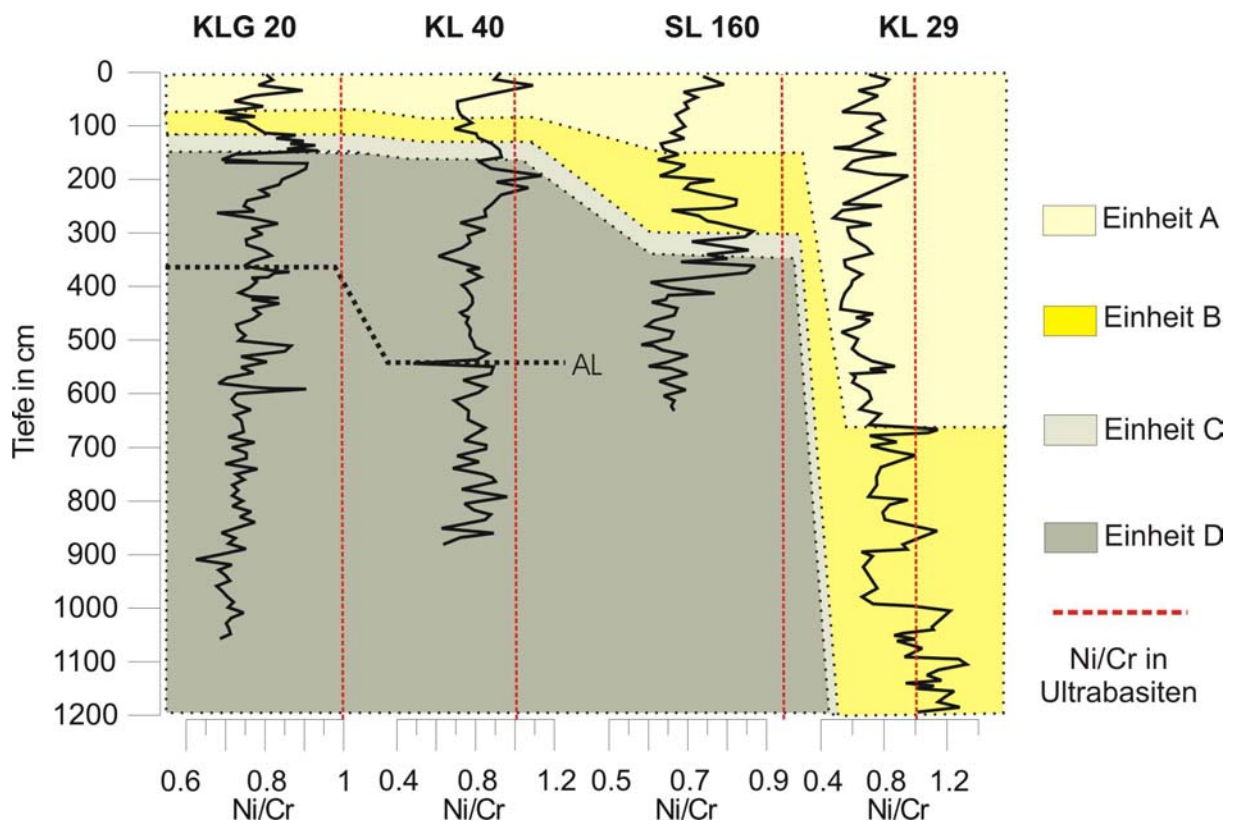


Abb.46: Ni/Cr-Verhältnisse in allen Kernen. Der Vergleichswert zu Ultrabasiten stammt aus Wedepohl (1978).

B, Bioproduktivität

In der Ozeanographie gelten Ni und Cr als Elemente, deren vertikale Konzentrationsverteilungen in der marinen Wassersäule an die eines Mikronährstoffes erinnern. Das Oberflächenwasser ist meistens an diesen Elementen abgereichert, während die Konzentrationen zum Grund hin zunehmen.

Cr kommt im Meerwasser in zwei Oxidationsstufen (+IV, +III) vor. Unter reduzierenden Bedingungen zeichnet sich Cr (+III) vor allem durch ein starkes adsorptives Verhalten an in der Wassersäule herabsinkende Partikel aus (Emerson et al., 1979).

Unter anoxischen Bedingungen zeigt Ni im Gegensatz zu Cr ein etwas anderes Verhalten. Nickel gehört zu den sogenannten chalkophilen Elementen (wie Zn oder Cu) und wird in sulfidhaltigem Milieu als Nickelsulfid ausgefällt. Diese Prozesse sind bereits sehr gut bekannt aus dem Schwarzen Meer bekannt (Calvert & Pedersen, 1993). Der Prozess des direkten Ausfallens erfolgt meistens unter Ko-Präzipitation mit Fe während der Sulfidbildung, da der Ionenradius beider Elemente sehr ähnlich ist und Ni somit Fe isomorph ersetzen kann.

Aufgrund der Ergebnisse der Faktorenanalyse kann man eindeutig erkennen, dass weder Ni noch Cr mit der organischen Fraktion im Zusammenhang stehen. Außerdem ist festzuhalten, dass die Ni-/Cr-Konzentrationen deutlich unterhalb der sapropelartigen Lage bereits ansteigen. Würden beide Elemente durch eine Phase erhöhter Bioproduktivität entstanden sein, wäre eine Anreicherung nur in der sapropelartigen Lage Einheit B zu erwarten. Auch ein nachträglicher diffusiver Transport während diagenetischer Prozesse ist unwahrscheinlich, da z.B. Ni, welches in Sulfiden oder in Schichtsilikaten gebunden ist, dem Porenwasser entzogen bleibt.

Auch fehlt eine deutlich erhöhte Anzahl lakustriner/brackischer Organismen, die möglicherweise auf eine erhöhte Bioproduktivität noch vor der marinen Ingression hinweisen würden. Somit ist es äußerst unwahrscheinlich, dass die erhöhten Ni- und Cr-Werte auf ein paläoozeanographisches Ereignis zurückzuführen sind.

3.9.4 Mangan

Vor allem in den Kernen KLG 20, KL 40 und SL 160 ist ein Anstieg des Mn/Al-Verhältnisses in den obersten 40cm der Sedimentkerne zu beobachten, was die makroskopischen Beobachtungen aus diesen Bereichen bestätigt. Die Braunfärbung des Sediments ist auf hydratisierte Mn-Oxyhydroxide zurückzuführen. Unterhalb dieser Sedimentschicht gehen diese Färbungen parallel zum Sauerstoffgehalt im Porenwasser deutlich zurück, da die Oxide aufgelöst werden und sich reduzierende Verhältnisse einstellen. Dieses Phänomen ist für hemipelagische Sedimente mit relativ hohen Akkumulationsraten von organischer Substanz sehr typisch (Calvert & Pedersen, 1993).

Mn-Anreicherungen über Sapropelen sind aus vielen Kernen aus dem Mittelmeer bekannt (Anastasakis & Stanley, 1984; Murat & Got, 1987). Teilweise äußert sich diese Anreicherung in Form eines Doppelpeaks, wobei der obere Mn-Peak durch eine nach oben zurückweichende Oxidationsfront frühdiagenetisch entsteht (Pruysers et al., 1993; Quednau et al., 1997). Allerdings gibt es andere Autoren, die diesem Modell widersprechen (Higgs et al., 1994; Thomson et al., 1995; Van Santvoort et al., 1996). Diese postulieren eine frühdiagenetische Entstehung des tiefen Mn-Peaks. Der obere Mn-Peak sollte demnach durch Präzipitation von Mn-Oxiden direkt aus der Wassersäule entstehen, wenn nach der Sapropelbildung durch das Wiedereinsetzen der thermohalinen Zirkulation das bodennahe Wasser wieder mit Sauerstoff versorgt wird.

Die Mn-Verteilungen in den Kernen des Marmarameeres zeigen jedoch keine Doppelpeaks. Die Anreicherungen oberhalb des Sapropels sind als Produkt einer Redoxfront zu deuten.

Reduziertes Mn^{2+} diffundiert aus der sapropelartigen Lage nach oben und wird am Kontakt zu Sedimentbereichen, die freien gelösten Sauerstoff enthalten, als Oxid (MnO_2) gefällt (Quednau et al., 1997). Die Mn-Anreicherung unterhalb der sapropelartigen Lage sind etwas schwieriger zu klären. Im Mittelmeer sind solche Anreicherungen durch die Oxidation mit Rest-Sauerstoff, der noch im Porenwasser in tieferen Sedimentschichten die vor dem Sapropel zur Ablagerung kamen zu erklären (Pruysers et al., 1993; Thomson et al., 1993). Allerdings kann diese Möglichkeit nicht für das Marmarameer bestehen, da bereits vor der Ablagerung des Sapropels schon reduzierende Bedingungen geherrscht haben. Dies ist einerseits durch die Anwesenheit von Sulfiden in diesen Ablagerungen (Einheit D) und andererseits durch die Ergebnisse einer Modellierung zur Entstehung der karbonatreichen Lage (Kap.3.9.8) belegt. Möglicherweise entstand die Mn-Anreicherung unterhalb des Sapropels durch die Fällung als Karbonat. Ein langsamer diffusiver Transport von reduziertem Mn^{2+} aus der sapropelartigen Lage nach unten könnte eine Fällung als Karbonat begünstigen (Thomson et al., 1986).

Es bleibt aber nach wie vor zu klären, warum Mn in den Sedimenten des Kerns KL 29 um den Faktor 3 gegenüber den anderen Kernen angereichert ist.

In der Literatur wird Mn nicht nur als Redox-Anzeiger verwendet, sondern es dient ebenfalls als Hinweis auf hydrothermale Aktivitäten. Es konnten bisher zwar keinerlei Temperaturanomalien im Marmarameer festgestellt werden. Jedoch wurde der Nachweis für aktive Fluidmigrationen entlang tektonisch hochaktiver Ganos-Störungssegmente erbracht (Henry et al., 2003). Es wäre also denkbar, dass entlang dieser Bruchzonen an Mn angereicherte Fluide aus dem Sediment austreten. Dieses in die Wassersäule freigesetzte Mn reagiert sofort mit freiem Sauerstoff und wird als Mn-Oxyhydroxid im Sediment fixiert. Somit wäre es möglich, dass vor allem am Rande der tiefen Beckenstrukturen (Tekirdag-

Becken, Zentrales Marmara-Becken, Cinarcik-Becken), die von tiefgreifenden Störungen begrenzt sind, solche Emissionen stattfinden.

Entlang der Störungen im westlichen Push-Up Bereich konnten ebenfalls Austrittsstellen lokalisiert werden, diese sind aber nur durch Methan-Emissionen charakterisiert (Halbach et al., 2002). Gas, das während der Methan-Fermentation im Sediment entsteht, steigt dabei tektonisch induziert an solchen Störungszonen auf. Mn^{2+} , das ebenfalls in Porenwasseranalysen an Kernen von dieser Störungszone gemessen wurde, zeigte jedoch bereits eine deutliche Abnahme in einer Sedimenttiefe von 30-40cm (Moche, 2001).

3.9.5 Barium

Ba gilt als wichtiger Faktor innerhalb der Paläoozeanographie zur Abschätzung der Paläobioproduktivität in Gewässern (Dymond et al., 1992; Francois et al., 1995). Ba ist ein Bestandteil der organischen Matrix und wird bei dessen Zersetzung im Sediment angereichert und in Form von Baryt ($BaSO_4$) fixiert. Somit kann Ba als konservative Größe im Sediment erhalten bleiben, während die organische Matrix durch Oxidationsprozesse bereits abgebaut wurde. Sapropel-Ablagerungen aus dem Mittelmeer sind oft durch erhöhte Ba-Konzentrationen gekennzeichnet und werden dort in vielen Studien als Produktivitätsanzeiger genutzt (Bostrom et al., 1973; Van Santvoort et al., 1996; Thomson et al., 1999; Martinez-Ruiz et al., 2000). Es kann aber aufgrund erhöhter bakterieller Sulfatreduktion in Sapropelen zur Auflösung von Baryt und einer diagenetischen Umverteilung von Ba kommen (Van Os et al., 1991). Andere Autoren jedoch beschränken diesen Prozess der Umlagerung von Ba nur auf Sedimente, die relativ geringe SO_4^{2-} Konzentrationen im Porenwasser aufweisen (Brumsack & Gieskes, 1993).

Dies könnte sehr gut auf die Sedimente des Marmarameeres anwendbar sein, da im Milieu des Marmarameeres bis heute keine normal marinen Bedingungen aufweist und daher erniedrigte SO_4^{2-} Konzentrationen vorhanden sind.

In Sapropelen, in denen Ba nicht oder nur zu einem sehr geringen Maße umgelagert wurde, ist Ba direkt innerhalb des Sapropels angereichert (Thomson et al., 1999). Der Verlauf der Ba-Konzentrationen in den Sedimenten des Marmarameeres (Abb.13) deutet jedoch darauf hin, dass Ba umgelagert wurde. Ba ist in diesen Kernen ober- und unterhalb des Sapropels angereichert und wird dort, da SO_4^{2-} vorhanden ist, wieder in Form von Baryt gefällt.

3.9.6 Entstehung von sulfidreichen Horizonten, Pyrit

Im Laufe von makroskopischen und mikroskopischen Analysen wurden häufig Eisensulfid-Anreicherungen festgestellt. Vor allem in Einheit D treten tiefschwarze, monosulfidreiche Lagen auf. Diese Lagen kommen nicht nur im Marmarameer vor, sondern werden auch aus der Ostsee und dem Schwarzen Meer beschrieben. In Tiefseesedimenten anderer Ozeane sind solche Lagen jedoch sehr selten.

In der Einheit D in den Kernen KLG 20, KL 40 und SL 160 färben diese Sulfide das Sediment tiefschwarz. Aufgrund ihrer sehr feinkörnigen Struktur und ihrer guten Verteilung bewirken sie eine sehr starke Pigmentierung, im Gegensatz zu dem gröber auskristallisierenden Pyrit (Berner, 1974). Monosulfide lassen sich leicht durch die Zugabe von verdünnter HCl lösen, wobei H_2S -Gas freigesetzt wird. Als typisches Monosulfid gilt das Mineral Mackinawit. Dieses Mineral ist thermodynamisch sehr instabil und wird bei einem Überangebot von Sulfid (S^{2-}) während der frühen Diagenese durch „Sulfidierung“ sehr leicht in Greigit oder Pyrit umgewandelt (Berner, 1974). Die Gleichungen, die diese Reaktionen beschreiben, sind in Kapitel 3.9.6.1 dargestellt.

Unter Luftsauerstoff oxidiert Mackinawit sehr leicht, was sich bei der Öffnung der frischen Kerne durch das Verschwinden der schwarzen Färbung bemerkbar macht.

Es sind verschiedene Prozesse bekannt, die für die Entstehung sulfidreicher Horizonte in Sedimenten verantwortlich sind; die wichtigsten, die für das Marmarameer zutreffen können, werden hier diskutiert:

A, Diagenetische Prozesse

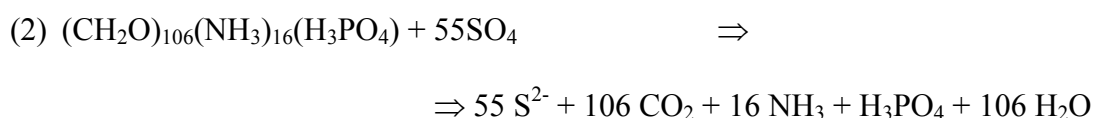
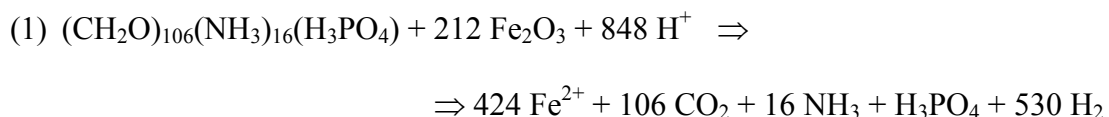
Eisensulfide können in der frühdiagenetischen Phase durch die Zersetzung von organischem Material auf Grund einer Remobilisierung und anschließender Präzipitation von Fe und S angereichert werden. Unter sogenannten „steady-state“-Bedingungen findet diese Reaktion in bestimmter Tiefe unter Abhängigkeit der Sedimentationsrate und der Tiefenlage der einzelnen Reduktionszonen statt. In der Lage, in der schließlich reduziertes Fe (+II) und S²⁻ aufeinander treffen, wird Eisen als Fe_xS_y präzipitiert. Allerdings kann nicht immer von einem „steady-state“-System ausgegangen werden. Pruyers et al. (1993) postulieren, dass die Balance zwischen Sedimentationsraten und den Stoffflüssen sehr empfindlich ist und „steady-state“-Bedingungen nicht von langer Dauer sein können.

Vor allem in marinen Sedimenten ist bei diagenetischen Prozessen Fe der begrenzende Faktor. Fe wird ähnlich wie Mn unter anoxischen Bedingungen aus Fe(+III)OOH reduziert und diffundiert entsprechend der Konzentrationsgradienten im Porenwasser.

Während mikrobieller Umwandlungsprozesse entsteht S²⁻ durch die Reduktion von SO₄²⁻ aus dem Porenwasser oder durch Mobilisierung aus organischen Komponenten.

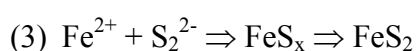
Dieses freigesetzte Sulfid reagiert mit dem reduzierten Fe²⁺ unter Fe-Sulfidbildung. Ist jedoch die Menge an verfügbarem Fe(+II) durch Sulfidfällungs- und Umwandlungsprozesse erschöpft, kann überschüssiges S²⁻ als Oxidant diffusiv in tiefere Sedimentschichten transportiert werden, wenn es den diffusiven Aufstieg Fe²⁺ und Mn²⁺ aus tieferen Sedimentbereichen übersteigt. Im Falle des Marmarameeres kommt es dabei in den limnisch-brackischen Ablagerungen, in denen die Eisensulfid-Genese durch Schwefelmangel limitiert ist, nachträglich zur Fe-Sulfid-Bildung (Middelburg et al., 1991).

Während der diagenetischen Reaktionen kommt das freiwerdende Fe zum größten Teil aus dem Sediment und der Schwefel aus dem Porenwasser und der Biomasse. Nach den diagenetischen Reaktionsstufen von Redfield (1934), in denen der organische Schwefel nicht enthalten ist, wird erst Eisen und nachfolgend Schwefel mobilisiert (1, 2):



(Redfield, 1934)

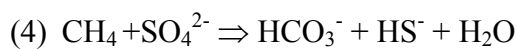
Pyrit wird dann über die Zwischenstufe FeS_x gebildet (3):



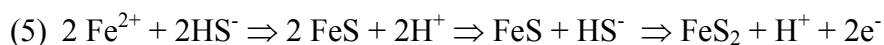
Auch im kleineren Maßstab sind solche Pyrit-Anreicherungen festgestellt worden. Einzelne Biokomponenten wie Gastropodenschalen oder Foraminiferengehäuse sind teilweise komplett in Form von Pyrit mineralisiert.

B, Methanogenese

Die Methanogenese steht in enger Interaktion mit diagenetischen Prozessen. Wie bereits im Kapitel „Sekundäre Signale“ erläutert wurde, wird Methan bei der Zersetzung von organischem Material in der letzten Reduktionsstufe nach Froehlich et al. (1979) gebildet. Das Methan steigt dabei durch advective und diffusive Prozesse im Sediment auf. Trifft es auf verfügbares freies Sulphat im Porenwasser, wird dies durch Reaktion (4) reduziert. 5-20% des globalen Methan-Flusses in die Atmosphäre werden durch die anaerobe CH₄-Oxidation verbraucht (Niewöhner et al., 1998):



Das dabei freiwerdende HS⁻ reagiert mit dem reduzierten Fe²⁺ über die Bildung von Fe-Monosulfiden zu Pyrit (5):



C, Präzipitation aus der Wassersäule

Durch hydrothermale Aktivität, Turbidit-Ströme, Eintrag von metallreichem, kontinentalen Detritus oder Belüftung (O₂-Anreicherung) von an- oder suboxischen Wasserschichten können Eisensulfide direkt aus der Wassersäule ausfallen (Kasten et al., 1998).

Auch sind komplexe Schwefelkreisläufe an der Grenzschicht zwischen oxischen und anoxischen Wasserkörpern aus dem Schwarzen Meer bekannt (Lyons, 1997). Dieser Kreislauf setzt sich aus dem Zusammenwirken der Sulfat-Reduktion, der mikrobiellen und chemischen Oxidation sowie der Präzipitation von Festphasen in Form von Eisensulfiden und elementarem Schwefel zusammen. Als Schwefelreservoir wird vorwiegend der reduzierte Sulfat-Schwefel im anoxischen Wasserkörper angegeben. Trifft nun dieser Schwefel auf das aus dem Sediment durch Diffusion aufsteigende Fe, so kann sich nahe der Sedimentoberfläche Eisensulfid direkt in der Wassersäule bilden.

3.9.6.1 Framboidaler Pyrit

Pyrite in Form von Framboiden (rundliche Aggregate) treten sehr häufig in den einzelnen Kernen auf, wobei sie meistens an die Oberfläche von biogenen Komponenten gebunden sind (Abb.47). Die Bildung solcher framboidalen Aggregate lässt sich in 4 Schritte unterteilen:

- (1) Keimung und Wachstum ursprünglicher Eisenmonosulfid-Mikrokristalle
- (2) Bildung von Greigit (Fe₃S₄) aus Eisenmonosulfid durch S-Zufuhr
- (3) Aggregation von Greigit-Mikrokristallen zu Framboiden
- (4) Umbildung und Ersetzen von Greigit-Framboiden, durch Pyrit-Framboide

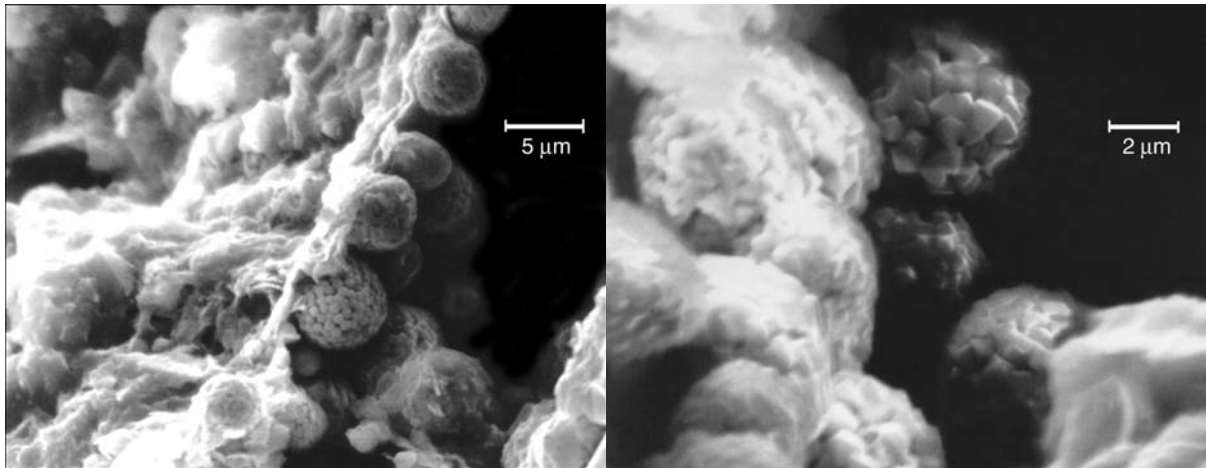
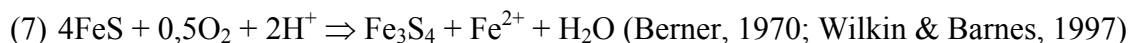
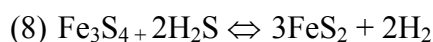


Abb. 47: Framboidaler Pyrit aus Kern SL 160, der am Schalenrest einer Gastropode aufgewachsen ist. Die Framboide erreichen eine Gesamtgröße von bis zu 5 µm, die Einzelkristalle innerhalb der Framboide zeigen Durchmesser von bis zu 0,5 µm.

Für die Umbildung von Monosulfiden zu Greigit werden folgende Reaktionen in der Literatur angegeben (Berger, 1967; Berner, 1970; Wilkin & Barnes, 1996; Wilkin & Barnes, 1997):



Die Reaktionen (6) und (7) sind für die Umbildungsprozesse von Monosulfiden zu Greigit auszuschließen, da freier Sauerstoff in den tieferen Sedimenten des Marmarameeres nicht zu erwarten ist. Unter (5) ist demnach die für das Marmarameer bestimmende Reaktion zur Greigit-Bildung dargestellt. Die Aggregation von Greigit-Framboiden wird durch magnetische Interaktion zwischen den Greigit-Kristallen erklärt (Wilkin & Barnes, 1997). Die Bildung von Pyrit-Framboiden aus Greigit-Framboiden wird von Berner (1967) durch Schwefel-Addition beschrieben:



3.9.6.2 Pyritbildung in den Sedimenten des Marmarameeres

Aufgrund der sehr umfangreichen Möglichkeiten, die für die Pyritbildung in marinen und lakustrinen Sedimenten existieren, ist es sehr schwierig, die Pyritbildungsprozesse im Marmarameer klar einzugrenzen. Vor allem der Wechsel von lakustrinen zu marinen Bedingungen vor etwa 13000 Jahren sowie die speziellen Ablagerungsbedingungen, die sich während Hochproduktivitäts-Phasen einstellten (Sapropelbildung) und die Tatsache, dass der Sedimentationsraum tektonisch sehr aktiv ist, machen die genaue Rekonstruktion im Hinblick auf die Eisenmonosulfid-Pyrit-Genese sehr schwierig.

Prinzipiell werden aber folgende Prozesse für die Pyrit-Bildung im Marmarameer als relevant angesehen:

Vermutlich gab es bei der Ablagerung von Sedimenten schon während der lakustrinen/brackischen Phase eine Bildung von Eisenmonosulfiden bzw. Pyrit.

Es ist anzunehmen, dass in der tieferen Wassersäule bereits während der lakustrinen Bedingungen suboxische-anoxische Verhältnisse existierten. Dies wird z.B. durch die benthischen Foraminiferen bestätigt, da die ersten Formen (Pionierfauna; Kap. 3.3.4) die mit der marinen Ingression in das Marmarameer einwanderten nur unter sehr sauerstoffarmen Bedingungen vorkommen. Auch eine geochemische Modellierung zur hydrogenetischen Fällung von Kalzit aus der Wassersäule, die im Kapitel 3.9.8. diskutiert wird, setzt reduzierende Bedingungen voraus.

Fe^{2+} -Ionen, die unter diesen Bedingungen vorhanden sind, reagieren wiederum mit dem im Porenwasser und in der Wassersäule vorhandenen S^{2-} aus der Sulfatreduktion und bilden Sulfid. Als Schwefelquelle dient dabei nicht nur das Sulphat aus dem Wasser, sondern auch die sich zersetzende Organik planktonischer Lebewesen und eingetragener Pflanzenreste. Vor allem Lipide, Proteine und Aminosäuren sind als Schwefelträger bekannt (Chester, 2002).

An Untersuchungen von Seesedimenten aus dem Berliner Umland konnten Konzentrationen bis zu 4% S_{ges} festgestellt werden, die zum größten Teil in den reduzierenden Bereichen als Pyrit im Sediment fixiert sind (Röper & Schwarz, 2003). Dies zeigt, dass trotz geringer Sulphatkonzentrationen (~ 40ppm) im lakustrinen Milieu durch die Zersetzungsvorgänge von organischem Material erhebliche Mengen an Sulfid freigesetzt werden, das wiederum als Pyrit präzipitiert.

Mit der Veränderung zu marinen reduzierenden Verhältnissen im Marmarameer während der Ablagerung der sapropelartigen Lage wurde vermehrt Schwefel (SO_4^{2-}) aus dem Meerwasser in das System eingebracht. Dadurch konnten sich von nun ab durch die vorher beschriebenen Prozesse der Sulfatreduktion, Sulfide im Sediment bilden. Im Verlauf der Sedimentation ist es möglich, dass durch die Erschöpfung des Fe^{2+} -Reservoirs in der sapropelartigen Lage ein diffusiver Transport von Sulfat/Sulfid aus den marinen Sedimenten in die tiefer gelegenen lakustrinen Ablagerungen begann. Dieses Phänomen wird auch „downward-sulfidization“ genannt und ist aus dem Schwarzen Meer bekannt, welches eine ähnlich paläozoanographische Entwicklung wie das Marmarameer durchgemacht hat (Calvert et al., 1996). Dadurch kann vor allem die Bildung von Eisenmonosulfiden, wie sie in den Kernen KLG20, KL 40 und SL 160 in Einheit D auftreten, intensiviert werden.

Besonders auffällig erfordern einige sehr stark pyritisierte Lagen in den einzelnen Kernen (Abb.48). Nicht nur Fe und S sind in diesen Lagen angereichert, auch As zeigt teilweise immense Konzentrationsanstiege. In Kern KL 40 werden bis zu 320 ppm As erreicht, was dem Fünfzehnfachen der normalen Sedimentkonzentration entspricht.

Meistens zeichnen sich diese Lagen durch einen erhöhten Anteil von gröberen Komponenten aus. Dadurch ist die Permeabilität zum umgebenden feinkörnigeren Sediment deutlich erhöht. Fluide migrieren deshalb sehr gut in diesen Bereichen. Kommt es dann zur Ausfällung von Sulfiden, können bei der Präzipitation auch andere Elemente angereichert werden. Dies trifft sehr wahrscheinlich auf As zu, was in einzelnen Kristallgittern wie z. B. in Pyrit anstelle des S eingebaut werden kann.

In einigen Proben konnten unter dem Rasterelektronenmikroskop Kristalle entdeckt werden, die Pyrrhotin sehr ähnlich sind (Abb.48). Die Kristalle besitzen eine deutlich hexagonale Struktur und sind bis zu 5µm im Durchmesser. Pyrrhotin, oder auch Magnetkies genannt, wird im allgemeinen durch die Formel $\text{FeS-Fe}_{1-x}\text{S}$ beschrieben (Matthes, 1993), wobei x zwischen 0 und 0,2 liegen kann. Auch ein magnetisches Verhalten zeichnet dieses Mineral aus, was an den Proben aus den Sedimentkernen nachgewiesen werden konnte (Tafel 7 im Anhang).

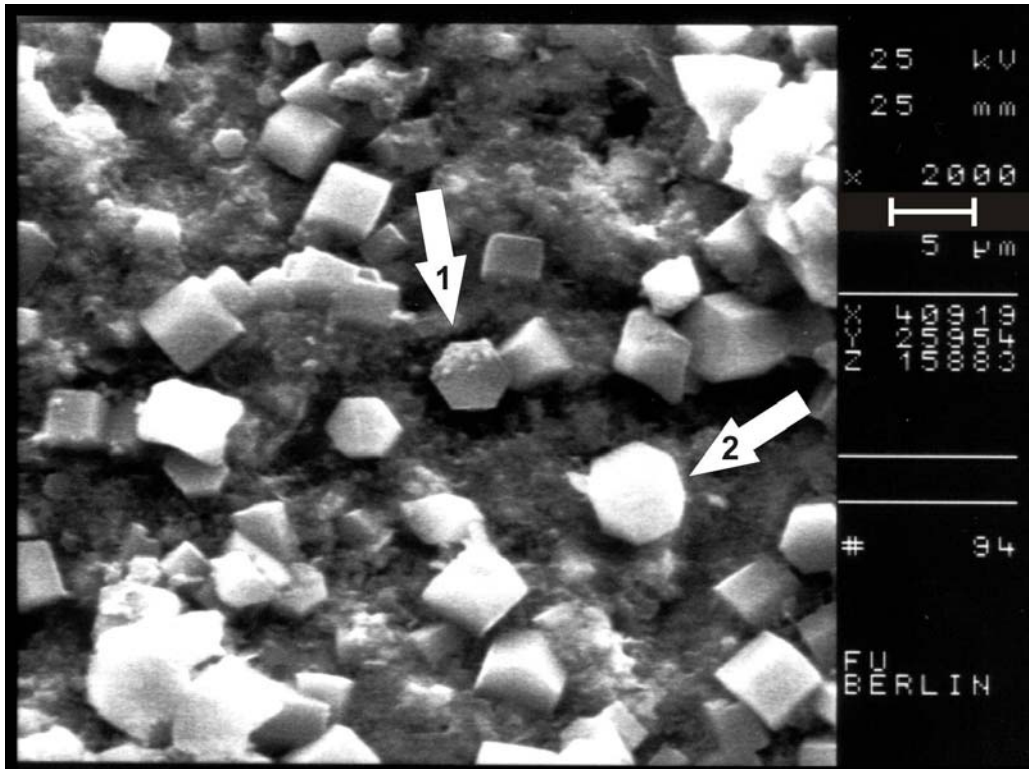


Abb. 48: Rasterelektronenaufnahme aus Kern KL 40 aus einer Sedimenttiefe von 544 cm. Die gesamte Lage war deutlich mineralisiert und zeigte viele Minerale (Pfeil 1 und 2) mit deutlich hexagonaler Struktur. Die EDX-Analysen an 1 ergaben für Fe 39,63 At. % und für S 60,37 At. % (At. %=Atomprozent).

Allerdings ergaben die EDX-Messung an diesen hexagonalen Kristallen für Fe 39,63% und S 60,37 % (Angaben in Atomprozent), was eher auf Pyrit (FeS_2) hindeutet.

Möglicherweise handelt es sich hier um Pseudomorphosen die dem Pyrrhotin ähnlich sind oder gar um eine ditrigonale Kristallstruktur des Mackinawit.

Es wäre sehr ungewöhnlich, wenn Pyrrhotin in den Sedimenten des Marmarameeres aufgetreten wäre, da dieser im allgemeinen als Hochtemperaturmodifikation ($\sim 200^\circ\text{C}$) bekannt ist, und hydrothermale Aktivitäten aus dem Marmarameer bis heute nicht bekannt sind.

Pyrrhotinähnliche Strukturen können z.B. auch andere Monosulfide bilden, die Vorläufer der Pyrit-Präzipitation sind. Diese Minerale zeichnen sich auch durch magnetisches Verhalten aus. Im Laufe der Diagenese kann schließlich bei einem Überangebot an S^{2-} die Umwandlung solcher Fe-Monosulfide in Pyrit erfolgen, wobei As den S im Pyritgitter substituiert.

Allerdings ist nicht auszuschließen, dass eine niedrigthermale Aktivität für diese As Anomalie verantwortlich ist. Im Gebiet des Marmarameeres Es wäre durchaus denkbar, dass diese Lösungen entlang der sehr tiefreichenden hochaktiven Störungssysteme innerhalb des Marmarameeres migrieren, da entlang der Nord-Anatolischen Störungszone erhöhte thermische Gradienten existieren (Woith et al., 2003).

3.9.7 Die sapropelartige Lage

Dunkel gefärbte und sehr organikreiche marine Sedimente sind sehr häufig aus der Erdgeschichte bekannt. Schwarzschieferablagerungen aus dem unteren Jura und der Kreide sind Zeugen einer Zeitperiode, in der sich sehr sauerstoffarme Bedingungen am Meeresboden in den flächendeckenden Epikontinentalemeeren Europas entwickelten. Aber auch jüngere Ablagerungen aus dem Plio-, Pleistozän und Holozän enthalten teilweise Sedimente, die in Phasen abgelagert wurden, in denen die Akkumulation und Erhaltung von organischer Substanz auf irgendeine Weise begünstigt war. Kidd et al. (1978) bezeichnen solche laminierten und sehr organikreichen pelagischen Sedimente in marinen Systemen, die mehr als 2 Gew. % C_{org} enthalten, als Sapropel bzw. pelagische Sedimente die zwischen 0,5 und 2% C_{org} enthalten, als sapropelartig. Sapropel sind u.a. aus dem östlichen Mittelmeer, der nördlichen Ägäis und dem Schwarzen Meer bekannt und können Mächtigkeiten zwischen einigen Zentimetern bis einige Meter erreichen. Es steht außer Frage, dass ozeanographische und klimatologische Mechanismen die Ablagerungen von Sapropelen bestimmen.

Es gibt zwei sich ergänzenden Hypothesen, die die Anreicherung von organischem Material in marinen Sedimenten und letztendlich die Bildung eines Sapropels erklären:

- während der Ablagerung eines Sapropels muß ein anoxisches Environment bestehen, damit die Zersetzungsvorgänge der Organik beim absinken in der Wassersäule gehemmt werden.
- gleichzeitig muß aber der Eintrag von organischem Material stark erhöht sein, z.B. in Phasen erhöhter Bioproduktivität, um extreme Anreicherungen von C_{org} zu ermöglichen.

Vor allem die Anhänger der ersten Hypothese sehen im erhöhten Zufluss von Süßwasser den Grund für die Ausbildung anoxischer Bodenwasser-Bedingungen (Luz, 1979; Van Harten, 1987; Nolet & Corliss, 1990). Aufgrund der Dichteschichtung zwischen marinen und lakustrinen Wasserkörpern und einer damit verbundenen Unterbindung von bodennahen Wasserzirkulationen können sich anoxische Verhältnisse einstellen, da der durch Abbau organischen Materials in den Oberflächenbereich verbrauchte Sauerstoff nicht wieder ersetzt wird. Der erhöhte Eintrag von Süßwasser wird dabei entweder durch Schmelzwasser nach glazialen Phasen und/oder durch intensiven fluviatilen Zufluss gesteuert.

Über diesen Zufluss werden gleichzeitig große Mengen an Nährstoffen (z.B. NO_3^- , PO_4^{3-}) ins Meer transportiert, wodurch die Bioproduktivität im Oberflächenwasser erhöht wird (Rohling, 1994; Emeis & Party, 1996; Mercone et al., 2001).

Nach der oben genannten Definition von Kidd et al.(1978) ist lediglich die an organischem Material reiche Einheit B in Kern KLG 20 als Sapropel zu bezeichnen, hier werden C_{org} -Werte von bis zu 3,1 Gew. % erreicht. In den anderen Kernen liegt der Gehalt an organischem Material meistens unterhalb von 2 %, wodurch die Einheit B in den Kernen KL 40, SL 160 und KL 29 nur als „sapropelartig“ bezeichnet werden kann. Ursache für die etwas geringeren Gehalte an organischem Material ist in den erhöhten Sedimentationsraten dieser Kerne zu suchen, die dadurch einen Verdünnungseffekt bewirken.

Vergleichbare sapropelartige Lagen wurden bereits von Cagatay et al. (2000) beschrieben. Diese Lagen wurden in Sedimentkernen vom nördlichen und südlichen Schelf und einem weiteren Kern vom Hang der westlichen Push-Up Struktur aus dem Marmarameer untersucht. Sie datierten dabei eine untere sapropelartige Lage mit Hilfe von C14-Bestimmungen auf ein Alter von 10600 bis 6400a BP und eine obere sapropelartige Lage auf 4750 bis 3200 a BP.

Die Anreicherung des organischen Materials erklären die Autoren mit starken Zuflüssen von terrestrischem organischem Material und Nährstoffen über Flusssysteme und dem Ausfluss

aus dem Schwarzen Meer über den Bosphorus. All dies geschah im Anschluss an das letzte Glazial, in einer Phase von wärmeren und feuchten Klima und einem allgemein hohen Meeresspiegelstand. Die sapropelartige Lage bildete sich schließlich aufgrund einer stratifizierten Wassersäule mit sehr sauerstoffarmem Bodenwasser im Marmarameer. Allerdings konnten Cagatay et al. (2000) keine Anreicherungen von chalkophilen Elementen in der sapropelartigen Lage festgestellt werden, was die Autoren zusammen mit einem Mn-Peak oberhalb dieser Lage als Indiz für die Existenz von freiem Sauerstoff im Bodenwasser interpretierten.

In Einheit B der bearbeiteten Kerne konnten jedoch eindeutig die Anreicherungen von chalkophilen Elementen nachgewiesen werden (Vergl. Kap. 3.2.2.), was auf eine sehr schlechte Durchlüftung des Bodenwassers und des Sediments in größerer Wassertiefe (>500m) zurückzuführen ist.

Desweiteren wurde z.B. in Kern KL 40 bei der Auszählung der benthischen Foraminiferen eine Zone von etwa 15cm Mächtigkeit lokalisiert, die keinerlei benthische Organismen enthält. Es ist daher anzunehmen, dass sich aufgrund von Unterschieden in den Sedimentationsbedingungen und -räumen in bestimmten Bereichen anoxische Bodenwasserbedingungen einstellten.

Die C^{14} -Datierungen an den hier in dieser Arbeit vorgestellten Kernen ergaben außerdem einen Ablagerungszeitraum der sapropelartigen Lage zwischen 11500 a und 7800 a BP.

Eine jüngere sapropelartige Lage konnte in keinem der Kerne nachgewiesen werden.

Nach neuesten Erkenntnissen gibt es keinerlei Hinweise auf einen aktiven Ausfluss brackischen Wassers aus dem Schwarzen Meer in das Marmarameer während der Ablagerung der sapropelartigen Lage Einheit B. Sperling et al. (2003) konnten durch Messung der $\delta^{18}O$ -Werte von planktonischen Foraminiferen (z.B. *Turborotalia quinqueloba*), und Alkenon-Analysen keine Abnahme der Salinität im Oberflächenwasser des Marmarameeres nachweisen (Abb.49). Allerdings konnten sie eine erhöhte Bioproduktivität durch eine deutliche Zunahme der planktonischen Foraminiferen innerhalb der sapropelartigen Lage belegen.

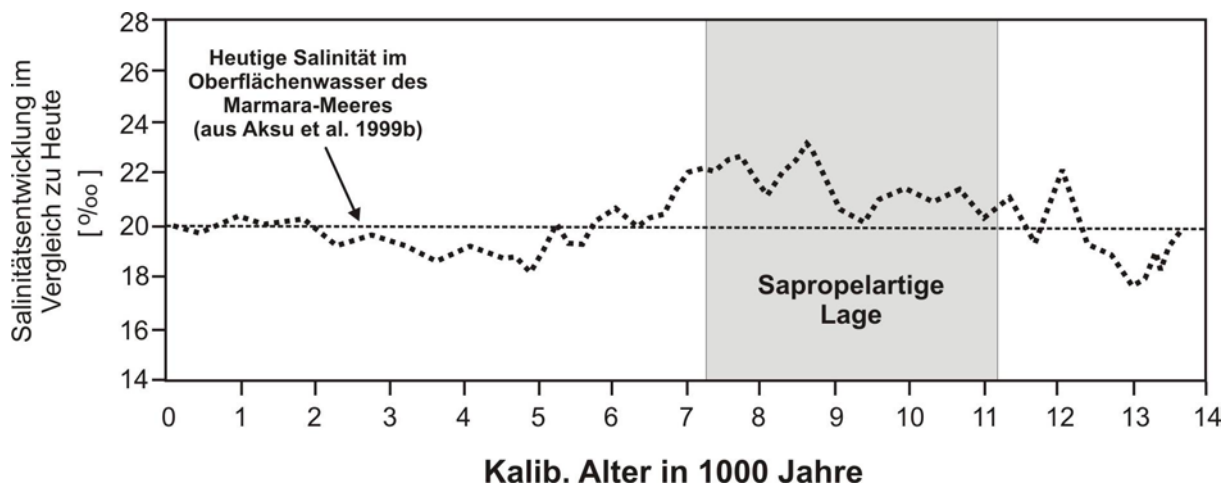


Abb.49: Entwicklung der Salinität im Oberflächenwasser des Marmarameeres im Vergleich zu heute. Die Analysen erfolgten an $\delta^{18}O$ -Analysen an planktonischen Foraminiferenschalen (aus Sperling et al. 2003).

Es stellt sich nun aber die Frage, wodurch letztendlich die Ablagerung der sapropelartigen Lage ausgelöst wurde.

Sperling et al. (2003) geben als Ursache für die Ablagerung der sapropelartigen Lage eine Reorganisation der biochemischen Zyklen an, die durch die marine Transgression ins Marmarameer ausgelöst wurde. Diese Theorie ist allerdings sehr allumfassend formuliert und nicht konkret belegt.

Laut den Ergebnissen aus dieser Arbeit ist ein Zusammenhang zwischen paläoklimatologischen und den paläoozeanographischen Veränderungen und der Ablagerung der sapropelartigen Lage offensichtlich.

Durch die erhöhten Niederschlagsraten nach dem letzten Glazial wurde vermehrt erosives Material und damit Nährstoffe (z.B. Si, PO_4^{3-} , NO_3^{2-}) in das Marmarameer eingetragen. Dieser Prozess begann etwa vor 17000a BP, wie man aus den Sedimentationsraten und der Tiefenlage der beginnenden Ni/Cr-Anomalie folgern kann. Vermehrt traten in den Sedimenten die während dieser Phase abgelagert wurden auch Radiolarien auf (Kieselsäureschaler, Tafel 3, Abb.I), was einen erhöhten Eintrag von Si bestätigt. Die höchsten Erosionsraten wurden parallel zum Beginn der marinen Ingression vor etwa 13000a BP erreicht und dauerten bis etwa zu Beginn der Ablagerung der sapropelartigen Lage vor 11500a BP. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte aber auch die Durchmischung des Wasserkörpers im Marmarameer. Dabei gelangten nährstoffreiche und salinare Tiefenwässer durch Umwälzungsprozesse an die Wasseroberfläche, was die erhöhten rekonstruierten Salinitäten bei Sperling et al.(2003) erklärt. Das Zusammentreffen all dieser Prozesse (erhöhte Erosion, Vermischung mit nährstoffreichen Tiefenwässern, höhere Salinität) löste eine Phase von stark erhöhter Bioproduktivität im Oberflächenwasser aus.

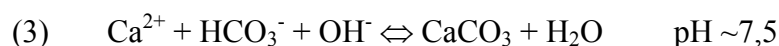
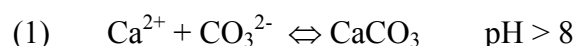
Das Absterben und Absinken der planktonischen Organismen führte schließlich durch die Zersetzung des organischen Materials zu reduzierenden Verhältnissen in der tieferen Wassersäule und damit zur Ablagerung sapropelartigen Materials.

Erst vor etwa 6500a BP kam es zum Ausfluss brackischen Oberflächenwassers aus dem Schwarzen Meer, was Sperling et al. (2003) an planktonischen Foraminiferen nachgewiesen haben.

3.9.8 Genese der karbonatreiche Lage Einheit C

Im vorangegangenen Kapiteln wurden die geochemischen und sedimentologischen Charakteristika dieser besonderen Lage in den Sedimenten des Marmarameers ausführlich dargestellt. Viele Anzeichen deuten darauf hin, dass es sich um ein authigen präzipitiertes Karbonat handelt (REM, $\delta^{13}\text{C}$). Allerdings besteht nach wie vor die Frage nach der Ursache für die Präzipitation des Kalzits. Um dies zu klären wurde umfangreiches Datenmaterial über die Karbonatpräzipitation gesammelt und ausgewertet. Verschiedene Ansätze zur Genese wurden dabei verfolgt, die Hinweise auf den Ursprung dieses Horizonts geben könnten.

Zuerst ein paar einleitende Worte zur Karbonatpräzipitation nach folgenden Reaktionen:



Bei diesen Gleichgewichtsreaktion sind im wässrigen System in Gegenwart von CO₂ als Gasphase folgende Ionen beteiligt: Ca²⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, H⁺, OH⁻. Daneben spielt der Partialdruck von CO₂ (P_{CO2}), die Temperatur und der Druck eine entscheidende Rolle. Jeder Prozess der den Anteil an CO₂ und damit den p(CO₂) im wässrigen System anwachsen lässt, vergrößert die Lösung von CaCO₃, während jede Verminderung des p(CO₂) die Ausfällung von CaCO₃ unterstützt. Auch die Wirkung der Wasserstoffionen-Konzentrationen (pH-Wert) ist erheblich. Niedrige pH-Werte unterstützen die Lösung, hohe pH-Werte fördern die Präzipitation. Reaktion (1) beschreibt die Kalzitpräzipitation wie sie bei einem pH-Wert von 8 und höher stattfindet. Reaktionen (2) und (3) laufen vor allem unter Bedingungen ab, die durch einen pH-Wert von 8 und darunter gekennzeichnet sind. Vor allem Reaktion (3) könnte für die Kalzit-Fällung in der karbonatreichen Lage (Einheit C) zutreffen, da der pH-Wert-Bereich (~7,5) bei diesem Prozess, in etwa den in der nachfolgenden Modellierung (Kap. 3.9.8.3) simulierten Bedingungen die eine Karbonatpräzipitation auslösen, nahe kommt. Auch die Temperatur hat erheblichen Einfluss auf die Lösung von Kalzit. Bei steigenden Werten nimmt der CO₂-Partialdruck und die Löslichkeit ab, was es damit von den meisten anderen Salzen unterscheidet.

Marines Wasser ist im allgemeinen an Kalzit gesättigt, vor allem in warmen, z.B. tropischen Gebieten. Allerdings ist die Präzipitation reaktionskinetisch gehemmt und man betrachtet die daraus resultierenden übersättigten Lösungen als metastabile Zustandsform des CaCO₃-CO₂-H₂O – Systems (Seim & Tischendorf, 1990). Viele Ionen, unter anderem Mg²⁺, SO₄²⁻ und PO₄²⁻ sowie gelöster organischer Kohlenstoff blockieren oder verlangsamen die Karbonatfällung extrem (Chave & Suess, 1970; Zhong & Mucci, 1993; Zuddas & Mucci, 1994; Zuddas & Mucci, 1998; Müller et al., 2003). Erst die Anwesenheit von Keimen (wie z.B. feinste karbonatische Schalenreste von planktonischen Lebewesen), oder eine deutliche Übersättigung (12fach), kann die Karbonatfällung auslösen (Matthes, 1993; Zuddas & Mucci, 1998).

3.9.8.1 Grundlagen zur $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ Isotopie in Karbonaten

3.9.8.1.1 Sauerstoffisotopie

Sauerstoff tritt in der Natur in drei stabilen Isotopen auf (¹⁸O: 0,1995%; ¹⁷O: 0,0375%; ¹⁶O: 99,763%). Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung eines Karbonats wird von der Isotopenzusammensetzung der Lösung (Wasser) und der Temperatur während der Bildung bestimmt. Generell wird bei einer Kristallisation im thermodynamischen Gleichgewicht ¹⁸O im Kalzitgitter angereichert (ca. 25 - 30‰; (Marshall, 1992). Dieser thermodynamische Fraktionierungseffekt nimmt bei steigender Temperatur ab. Die resultierende relative Anreicherung von ¹⁶O in Karbonaten bei höheren Bildungstemperaturen kann für paläothermometrische Untersuchungen verwendet werden (Epstein et al., 1953; Anderson & Arthur, 1983).

$$(a) T (C^\circ) = 16,0 - 4,14 (\delta_c - \delta_w) + 0,13 (\delta_c - \delta_w)^2$$

Wobei δ_c dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (PDB) des Kalzits und δ_w der $\delta^{18}\text{O}$ -Zusammensetzung (SMOW) der Lösung entspricht (Anderson & Arthur, 1983). Die Gleichung basiert auf Daten aus biogenen Kalzitschalen (Epstein et al., 1953).

$$(b) 10^3 \ln \alpha = 2,78 (T(K)^{-2} 10^6) - 2,89$$

Diese Gleichung bezieht sich auf die anorganische Fällung von Kalzit über einen Temperaturbereich von 0-500°C (O'Neil et al., 1969). In α entspricht dabei weitgehend der Beziehung δ_c (SMOW) - δ_w (SMOW).

Beide Gleichungen implizieren eine Veränderung des $\delta^{18}\text{-O}_{\text{Calcit}}$ -Wertes von ca. -1‰ (PDB) für etwa 4 °C Temperaturanstieg. Aus Gleichung (A) ist ersichtlich, dass der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert eines Karbonates neben der Bildungstemperatur auch von der Isotopenzusammensetzung der Lösung bestimmt wird, die unter anderem in natürlichen Wässern unter Umständen stark variieren kann (vgl. Anderson & Arthur, 1983).

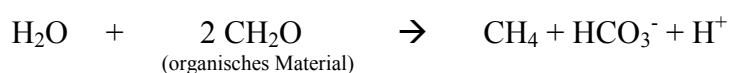
3.9.8.1.2 Kohlenstoffisotopie

Das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis eines Karbonates hängt von der Mineralogie der Karbonatphase und dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Wasser gelösten Bikarbonats (HCO_3^-) ab. Die Fraktionierung zwischen Bikarbonat und Kalzit (1‰ \pm 0,1‰) bzw. Aragonit (2,7‰ \pm 0,2‰) ist im Bereich sedimentärer Temperaturen nicht signifikant temperaturabhängig (Romanek et al., 1992; Grossman, 1994). Da die Isotopie von Bikarbonat nicht direkt ermittelt werden kann, wird $\delta^{13}\text{C}$ von Karbonaten auf die Isotopie des gelösten anorganischen Kohlenstoffs („dissolved inorganic carbon“: $\text{DIC} = \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) bezogen.

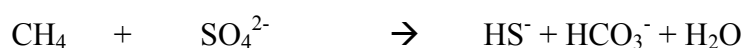
Diese Isotopenzusammensetzung des DIC wird jedoch von der Bioproduktion und der Wassertiefe beeinflusst. Organischer Kohlenstoff autotrophen Planktons ist sehr stark an ^{12}C angereichert, dies führt parallel zu einer Anreicherung von ^{13}C im DIC der photischen Zone des marinen Oberflächenwassers. Da absinkender organischer Kohlenstoff über die Zersetzung von organischer Materie wieder in das DIC-Reservoir eingeht, existiert in rezenten marinen Systemen ein Gradient zwischen höheren $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werten im Oberflächenwasser (ca. +1,2‰ bis +2,2‰) und niedrigeren Werten im Tiefenwasser (-1‰ bis + 1‰). Diese „von der primären Bioproduktion in der photischen Zone gesteuerte Kohlenstoffisotopendifferenz zwischen Oberflächenwasser und Tiefsee wird als „interne ozeanische Fraktionierung“ oder „biologische Kohlenstoffpumpe“ bezeichnet (Grossman, 1994). Daneben kann sich das durchschnittliche $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des gesamten gelösten Kohlenstoffs im Ozean durch „externe Fraktionierung“ (Corfield, 1994) verändern. Hierbei werden Verschiebungen der Kohlenstofftransferraten zwischen der Lithosphäre (Sedimente, Kruste, Mantel), Atmosphäre und dem Ozean angenommen.

3.9.8.2 Diagenetische Fällung von Kalzit in der Sedimentsäule

Innerhalb der Sedimentsäule kann es während der Diagenese zur Präzipitation von Kalzit kommen. Entscheidend ist dabei die Verwesung von organischem Material, was vereinfacht durch die Reaktion



dargestellt werden kann (Schulz & Zabel, 2000). Dieses Methan reagiert mit dem Sulfat aus dem Porenwasser nach:



Das entstandene HCO_3^- reagiert wiederum mit Ca^{2+} unter Karbonatfällung. Dies Fällung passiert allerdings nicht bei $\text{pH} < 7$.

Dieser Kohlenstoff, der aus der Methan-Fermentation über die gerade beschriebenen Reaktionen über HCO_3^- -Bildung in den Kalzit eingebaut wird, zeigt aufgrund seiner organischen Herkunft ein sehr leichtes $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignal von im allgemeinen $< -25\text{‰}$ (Schulz & Zabel, 2000). Durch die Zersetzung von organischem Material beginnen bereits synsedimentär diagenetische Prozesse (bakterielle Oxidation, Nitrat- und Sulfatreduktion; Froelich et al. 1979) und setzt sich bis in die tiefe Versenkungsdiagenese fort. Bei all diesen Reaktionen wird isotopisch leichtes CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$: ca. -25‰) freigesetzt. Bei der Methan-Fermentation tritt schließlich noch isotopisch leichterer Kohlenstoff in Form von CH_4 auf ($\delta^{13}\text{C}$: -75‰).

Die Ergebnisse der Kohlenstoffisotopenmessung an der karbonatischen Phase (Tab.8) ergaben jedoch deutlich schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen $0,36$ und $-4,27\text{‰}$. Eine diagenetische Entstehung der karbonatreichen Lage durch eine Methan-Sulfat-Reaktionszone innerhalb der hier bearbeiteten Kerne muss daher ausgeschlossen werden. Die gemessenen Werte von -4‰ könnten lediglich geringfügig darauf hinweisen, dass der in der Lösung vorhandene DIC durch die Zersetzung von organischem Material leicht erniedrigt gewesen ist. Die anderen gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ($< -2\text{‰}$) entsprechen in etwa normal marinen Werten.

3.9.8.3 Modellierung zur Entstehung der karbonatreichen Lage

Da die Ursache für die Entstehung der karbonatreichen Lage nicht durch diagenetische oder post-sedimentäre Reaktionen zu erklären ist, muss ein anderer Prozess dafür verantwortlich sein. Daher wurde der Vorgang der Mischung von unterschiedlichen Wasserkörpern (lakustrin/marin) berücksichtigt.

Durch mikropaläontologische Analysen an Ostracoden ist bekannt, dass das Marmarameer bis vor etwa 13000a BP ein Süßwasser-See war (Caner & Algan, 2002). Der Anstieg des globalen Meeresspiegels nach dem Ende der letzten Eiszeit führte schließlich dazu, dass marines Wasser über die Schwelle der Dardanellen in das Marmarameer eindrang. Dadurch kam es zur langsamen Vermischung zweier unterschiedlicher Wasserarten.

Es wurde dabei der Gedanke verfolgt, dass unter bestimmten Bedingungen der Kontakt von bikarbonatreichem (HCO_3^-) und relativ kühlen lakustrinem Wasser mit wärmerem Ca^{2+} -reichen marinen Wasser zur synsedimentären Ausfällung von Kalzit aus der bodennahen Wassersäule führen kann. Um diesen Mischungs-Vorgang und die möglichen Randbedingungen für diese Reaktion zu bestimmen, wurde eine Modellierung mit dem Programm PHREEQC durchgeführt, die diesen Mischungsprozess simuliert. Mit diesem Programm werden sowohl geochemische Faktoren als auch thermodynamische Zustandsgrößen bei der Modellierung berücksichtigt.

3.9.8.3.1 Model Set-Up

Für die Mischung wurden zwei Ausgangslösungen definiert; lakustrines Wasser, das die Bedingungen vor dem Beginn der marinen Ingression um 13000a BP widerspiegelt und normal-marines Wasser, das der heutigen durchschnittlichen Zusammensetzung des Ägäis- bzw. Mittelmeerwassers entspricht.

Die Zusammensetzung der Ausgangslösungen ist in Tab.8 angegeben. Die für die Reaktionen wichtigen Ionen und Parameter wurden berücksichtigt (Ionenkonzentrationen, pH-Wert, Eh-Wert und die Temperatur). Der Partialdruck von CO_2 wurde bei dieser Reaktion nicht berücksichtigt, da dieser erst bei Wassertiefen von über 1000m signifikanten Einfluss auf das Kalzit-Gleichgewicht hat (Seim & Tischendorf, 1990).

Tab.8: Zusammensetzung der in der Modellierung vorgegebenen Flüssigkeiten, deren Mischung ein extremes Ansteigen des Sättigungsindizes (SI) für Kalzit ergaben.

Konzentrationen	Lakustrines Tiefen- Wasser (ppm) (Rösler & Lange, 1975)	Mittelmeerwasser (ppm) (Parkhurst & Appelo, 1999)
Ca	50	460
Mg	10	1480
Na	40	11090
K	10	430
Si	10	2,58
SO ₄ ²⁻	20	3000
Cl	50	22109
HCO ₃ ⁻ (Alkalinität)	400	100
Parameter		
pH	7,2	8,2
Eh (mV)	-130	100
Temperatur	8	16

Die Modellierung setzt voraus, dass der Mischungsprozess in den tieferen Regionen des Marmarameeres (> 500m) stattfindet, was auf das Absinken des spezifisch schwereren (höhere Salinität) marinen Oberflächenwassers aus der Ägäis bedingt ist. Aufgrund der tieferen Wasserbereiche ist davon auszugehen, dass ein deutlicher Unterschied in der Temperatur zwischen dem ursprünglichen lakustrinen Wasserkörper des Marmarameeres und dem Oberflächenwasser aus der Ägäis herrschte. Es wurden für die Modellierung daher möglichst realistische Temperaturwerte vorgegeben. Für das tiefere Wasser aus dem Marmarameer werden 8°C festgesetzt und für das wärmere marine Oberflächenwasser aus der Ägäis 16°C. Es ist anzunehmen, dass die Wassertemperaturen im Marmarameer relativ niedrig waren. Durch den Zufluss von kaltem Schmelzwasser aus den Gebirgen südlich des Marmarameeres seit dem Ende des letzten Glazials (~20000a) kühlte sich das lakustrine System zunehmend ab.

Dieser Temperaturunterschied wurde nicht willkürlich bestimmt, sondern wird begründet durch die Unterschiede im $\delta^{18}\text{O}$ des Kalzits aus der karbonatreichen Lage und den darunterliegenden lakustrinen Schichten. Wie bereits weiter oben im Text beschrieben, sind Differenzen in der Isotopie des Sauerstoffs hauptsächlich auf Temperatureffekte zurückzuführen. Ein Abfall der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um -1‰ (PDB) entspricht einem Temperaturanstieg von etwa 4°C (Epstein et al. 1953). Der Unterschied in den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten beträgt 2‰ und entspricht daher einer Erwärmung von ca. 8 °C während der Präzipitation der karbonatreichen Lage.

Die Mischung der einzelnen Wasserarten wurde schließlich in unterschiedlichen Verhältnissen gemacht, was etwa den Bedingungen an der Übergangszone zwischen lakustrinem und marinem Wasser entspricht.

Dem lakustrinen Wasser wird in 10% Schritten marines Wasser zugemischt. Das Programm PHREEQC berechnet daraufhin die einzelne Speziesverteilung der angegebenen Ionen in den Ausgangs- und Mischlösungen und berücksichtigt dabei die thermodynamischen Bedingungen der Mineralphase Kalzit.

Der entscheidende Wert, der uns Hinweise auf eine Ausfällung von Kalzit gibt, ist dessen Sättigungsindex (SI) in der Lösung, der durch das Programm ermittelt wird.

3.9.8.3.2 Ergebnis der Modellierung

Der „Output-File“, der die Ergebnisse der Modellierung enthält ist im Anhang (S.148-166) dargestellt.

Durch PHREEQC werden zuerst die Verteilungen der einzelnen Ionen und deren Spezies in den Ausgangslösungen kalkuliert. Diese Berechnungen sind ebenfalls im Anhang ab S.148 zu finden. Wichtig dabei ist der SI für Kalzit in den einzelnen Lösungen. Dieser Wert ist im Output-File logarithmisch dargestellt. Ein Wert um 0 ist demnach den Übergang zur Übersättigung. Die Ausgangslösung der lakustrinen Phase zeigt einen SI-Wert von $-0,22$, das bedeutet nur eine 0,6 fache Übersättigung. Das marine Wasser hingegen zeigt einen SI von $0,53$ was einer 3,4 fachen Übersättigung entspricht. Dieser berechnete Wert ist mit publizierten Literaturwerten konform, und entspricht rezenten Bedingungen im marinen System (Holland, 1978). Mischt man also beide Ausgangslösungen unter oxidischen Bedingungen ($Eh > 0mV$) so pendelt sich der SI des Kalzit zwischen $-0,22$ und $0,53$, entsprechend dem Mischungsverhältnis ein. Bei der Mischung zweier oxidierender Ausgangslösungen mit unterschiedlicher Temperatur und Salinität ist also eine direkte authigene Präzipitation von Kalzit aus der Wassersäule sehr unwahrscheinlich.

Es wurde dann versucht, die Ausgangsbedingungen so realistisch wie möglich zu verändern, um einen Anstieg des SI im Mischungsprodukt zu erzielen, der deutlich über dem des Meerwasser liegt und daher eine authigene Ausfällung des Kalzits aus der Wassersäule bewirken könnte.

Eine Veränderung der Temperaturen zeigte dabei sehr geringen Einfluss und kann daher nicht als Ursache für eine Kalzitfällung in Betracht gezogen werden. Auch Veränderungen der Konzentrationen (z.Bsp. HCO_3^- , Ca^{2+}) bewirkte relativ wenig.

Erst als die Redox-Bedingungen und damit der Eh-Wert in der lakustrinen Lösung verändert wurde, gab es einen dramatischen Anstieg im SI von Kalzit bei der Mischung mit Meerwasser. Ab einem Eh-Wert von $-130 mV$, erreichte der SI bei einer Zumischung von 10% Meerwasser einen Maximalwert von $1,75$, was einer 56fachen Übersättigung an Kalzit in der Lösung entspricht (Abb.50). Dieser SI sinkt dann bei der weiteren Zumischung von Meerwasser ($> 10%$) wieder ab.

Als entscheidender Faktor, der die Kalzitfällung hier begünstigt ist nicht direkt der niedrige Eh-Wert der lakustrinen Lösung, sondern die daraus folgende Speziesverteilung anderer Elemente, insbesondere von Schwefel. SO_4^{2-} gilt, wie bereits erwähnt, als Kalzit-Präzipitationshemmer.

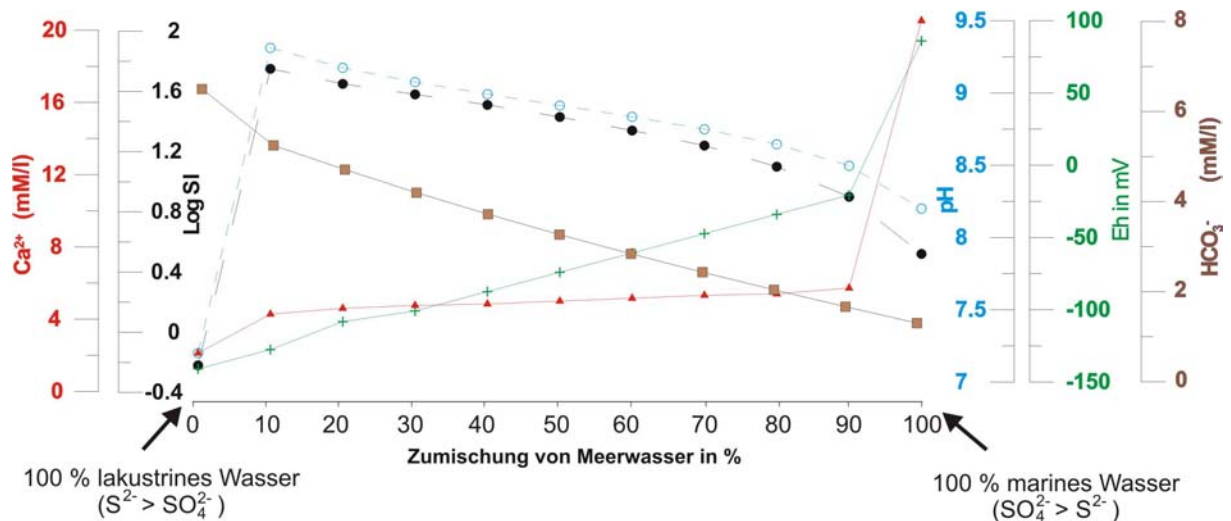


Abb.50: Modellierte Mischung von lakustrinen Wasser mit Meerwasser. Angegeben sind die Ca^{2+} -, HCO_3^- -Konzentration (mM/l), sowie der Eh-(in mV), pH-Wert und der Sättigungsindex (Log SI) in den modellierten Mischungslösungen.

Unter oxidischen Verhältnissen ist S im aquatischen System hauptsächlich in Form von SO_4^{2-} vorhanden. Dieser Überschuss von Sulfat steht im Gleichgewicht mit einem Teil von Ca^{2+} und unterbindet damit eine Ausfällung von Kalzit.

Sobald sich reduzierende Bedingungen in dem aquatischen System einstellen verschiebt sich die Speziesverteilung von S (vergl. Abb.51). Anstelle von SO_4^{2-} treten nun H_2S bei niedrigen pH-Werten (< 7) und HS^- bei höheren pH-Werten (> 7). Dies verändert die Bedingungen für die Kalzitpräzipitation, da nun aufgrund des Sulphat-Mangels mehr gelöstes Ca^{2+} für die Kalzit-Fällung zur Verfügung steht.

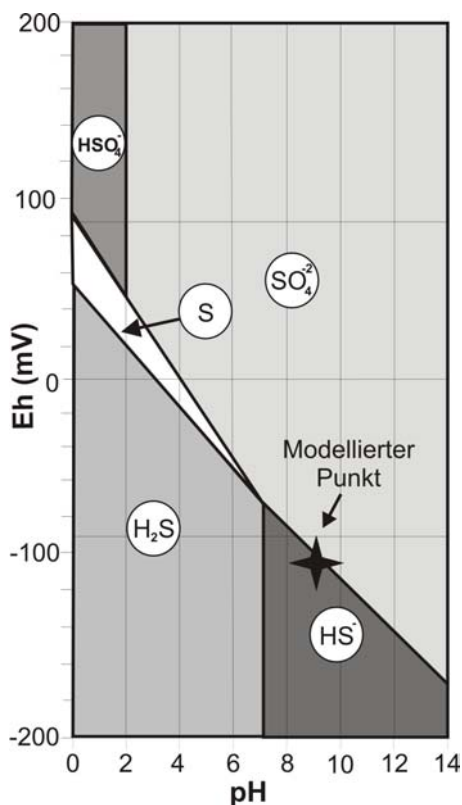
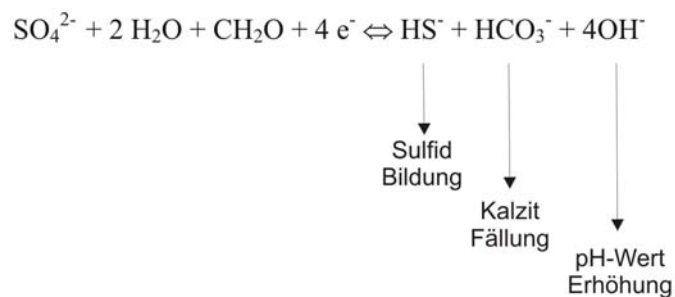


Abb.51: Eh-pH Diagramm für das S-O-H System bei 25°C und 1 bar. Der schwarze Stern markiert die aus der Modellierung entstandene Mischlösung. (nach Stumm & Morgan, 1981)

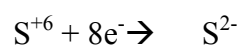
Die Modellierung ergab für S bei einem Eh-Wert von -130mV eine Speziesverteilung zu Gunsten von HS⁻. HS⁻ erreicht in der Mischlösung bei einer Zumischung von 10% Meerwasser in das reduzierende lakustrine System eine Molalität von 2,76*10⁻³, während SO₄²⁻ nur 5,01*10⁻⁴ erreicht.

Bei der Zugabe von Meerwasser in das anoxische lakustrine Wasser kam es zu einem deutlichen Anstieg des pH-Wertes. Außerdem wurde durch die marine Ingression Sauerstoff in das anoxische Marmarameer eintransportiert, welcher aber durch Oxidationsprozesse (mit gelöstem organischem Kohlenstoff, S²⁻) sehr schnell dem System wieder entzogen wird.

Es ist weiter anzunehmen, dass der im anoxisch-lakustrinen Milieu gelöste organische Kohlenstoff nach dem Verbrauch des freien Sauerstoffs, mit dem SO₄²⁻ aus dem Meerwasser reagiert. Bei dieser Reaktion wird das Sulfat-S(+VI) durch den organischen Kohlenstoff zu S(-II) reduziert und der gelöste organische Kohlenstoff oxidiert. Dabei entsteht HS⁻, HCO₃⁻ und insbesondere OH⁻, was den pH-Wert der Misch-Lösung auf Werte pH ~9 erhöht. Der hohe pH-Wert unterstützt die Stabilität des präzipitierten Kalzits. Ca²⁺, das mit dem Meerwasser zugeführt wird, reagiert mit dem Bikarbonat und führt zur Kalzitfällung. In Abb.50 äußert sich dieser Vorgang durch abnehmenden Konzentrationen von HCO₃⁻ und relativ niedrige konstante Ca²⁺-Werte. Folgende stark vereinfachte Modell-Reaktion beschreibt diesen Vorgang, wobei der gelöste organische Kohlenstoff als CH₂O angegeben ist:



Der Elektronenübergang kann wie folgt dargestellt werden:



Der Einfluß von freiem Sauerstoff der durch das Meerwasser in das anoxische lakustrine System eintransportiert wird, ist bei dieser Modellbetrachtung vernachlässigt worden.

Es ist davon auszugehen, dass im lakustrinen Milieu der Anteil an gelöstem organischem Kohlenstoff stark erhöht ist. Der eintransportierte Sauerstoff durch die marine Ingression wird daher durch Oxidation des gelösten organischen Kohlenstoffs im anoxischen Seewasser verbraucht.

Auch die Mg-Konzentration spielt eine nicht unerhebliche Rolle während der Kalzitbildung. Es gilt im allgemeinen wie SO₄²⁻ als Präzipitationshemmer (Zuddas & Mucci, 1994). Mg ist allerdings nur in höheren Konzentrationen im Meerwasser vorhanden, in rezenten lakustrinen Systemen kommt dieses Element nur in geringen Konzentrationen von bis 0 bis 50 ppm vor (Rösler & Lange, 1975).

Am Übergang an der Mischungszone vom marinen Wasser aus der Ägäis zum lakustrinen Wasser des „Marmara-Sees“ nimmt die Mg-Konzentration im Gegensatz zum Meerwasser deutlich ab, was den störenden Einfluss des Mg-Ions bei der Kalzitpräzipitation verringert.

Zusammenfassung der Gründe die für die authigene Bildung von Kalzit in der Wassersäule verantwortlich sind:

- A, mehr als 10fache Übersättigung (bis max. 56fach) an Kalzit in der Mischungslösung
- B, Der durch die marine Ingression eingebrachte Sauerstoff wird sofort durch Oxidationsprozesse verbraucht, so dass anschließend nur noch SO_4^{2-} als Oxidationspartner zur Verfügung steht
- C, Abnahme des Mg-Gehaltes an der Mischungsfront
- D, Speziesverteilung von S im Meerwasser (SO_4^{2-}) ändert sich im reduzierenden Milieu zu Gunsten von S^{2-} , dadurch Aufhebung der Hemmung von Kalzitbildung aus einem übersättigten System durch SO_4^{2-}
- E, Temperaturerhöhung durch Zumischung von warmem marinem Oberflächenwasser
- F, Ca^{2+} -Eintrag durch das Meerwasser
- G, HCO_3^- entsteht bei der Oxidation von gelöstem organischem Kohlenstoff durch Sulfatreduktion. Dadurch entsteht ein Überangebot von Bikarbonat, das für die Kalzitfällung zur Verfügung steht.

Durch diese Modellierung konnte nun ein chemischer Prozess ermittelt werden der die Entstehung der karbonatreichen Lage Einheit C in den hier bearbeiteten Kernen beschreibt. Sicherlich sind einige Annahmen noch spekulativ, z.B. die Ionenkonzentrationen, Temperaturverteilungen oder der Einfluss des Partialdruckes von CO_2 in den tiefen Regionen des Marmarameeres. Dennoch muss dieser Prozess als eine plausible Erklärung für die Karbonatanreicherung gesehen werden, Kalzit wurde bei der Mischung zweier Wasserarten vor 13000a BP im Marmarameer authigen gebildet und „regnete“ langsam auf das Sediment nieder. Unter Beachtung der Sedimentationsraten muss dieser Vorgang zwischen 500 und 1000 Jahre angedauert haben.