

Geochemie der Foraminiferenschalen: Relevanz für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen

Zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Markus Meudt

aus Koblenz

2004

Tag der mündlichen Prüfung:	03.11.2004
Referentin:	Prof. Dr. Doris Stüben
Korreferenten:	Prof. Dr. Gerta Keller Prof. Dr. Wolfgang Stinnesbeck
Vorsitzender:	Prof. Dr. Dieter Burger

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig-
man muß sie nur für fertig erklären, wenn
man nach Zeit und Umständen das
Möglichste getan hat.

(Johann Wolfgang von Goethe, Italienische Reise)

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet und die Zitate gekennzeichnet habe.

Die vorliegende Dissertation wurde weder anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet, noch an einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Ich versichere, bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen zu haben.

Karlsruhe, den 06. Oktober 2004

(Markus Meudt)

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeiten, die Elementgehalte in Foraminiferenschalen für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen bieten.

Hierzu wurde zunächst das von Boyle und Keigwin (1985/86) entwickelte **Aufbereitungsverfahren für Foraminiferenschalen** an geringe Probenmassen (bis $\sim 50\mu\text{g}$) angepaßt. Das modifizierte Verfahren gestattete die effiziente Reinigung der Proben. Für alle Proben wurde ein hinreichender Analytgehalt der Spurenelemente für die massenspektrometrische Analyse (HR-ICP-MS) erreicht.

Durch die Anwendung eines **Multiparameteransatzes** und den Einsatz der Faktoranalyse gelang es, für das Profil El Kef les Pins die Identifizierung der relevanten Paläoumweltindikatoren in den Elementgehalten und Isotopenverhältnissen der Foraminiferenschalen sowie in den Elementgehalten des Gesamtgesteins zu erreichen. Gestützt auf die relevanten Paläoumweltindikatoren wurden die Umweltbedingungen für das Obere Campan und den Campan/Maastricht-Übergang im Bereich des Profils El Kef les Pins rekonstruiert.

Am Beispiel des Oberen Maastricht des Profil DSDP Site 216 des nordöstlichen Indischen Ozeans konnte mit dem Multiparameteransatz die Ableitung eines neuen Paläoindikators zur Bestimmung des hydrothermalen Einflusses auf die Elementgehalte des Ozeanwassers verwirklicht werden. Gestützt auf Cluster- und Faktoranalyse wird in dem Profil, das im Oberen Maastricht eine vulkanisch/hydrothermal hochaktive Region darstellte, die Gruppierung der Calcium-normierten Elementgehalte des Kobalts, des Kupfers, des Zinks und des Bleis in den Schalen als **hydrothermale Gruppierung sensu lato** interpretiert. Da mit den Bleiisotopenverhältnissen $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sowie den Elementgehalten im Sedimentgestein wie auch der Biostratigraphie planktonischer Foraminiferen unabhängige Milieuindikatoren zur Verfügung stehen, die ebenfalls auf eine intensive hydrothermale Phase im oberen Abschnitt der Foraminiferenzone CF3 hindeuten, stellt die Assoziation der Calcium-normierten Gehalte der Elemente der hydrothermalen Gruppierung einen gut gestützten Paläoindikator eines hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Meerwasserzusammensetzung dar. Die Elementassoziation der hydrothermalen s.l. Gruppierung (Co, Cu, Zn, Pb) sollte in Abhängigkeit vom jeweiligen **geodynamischen Regime** variieren und muß für jedes Profil im Sinne des Multiparameteransatzes durch Cluster- respektive Faktoranalyse überprüft werden.

Abstract

This thesis explores the potential of element contents in foraminiferal tests as a tool for paleoenvironmental reconstructions.

A sample **cleaning procedure** initially developed by Boyle and Keigwin (1985/86) was adapted for very small sample sizes (down to ~50µg). This modified cleaning and dissolution procedure allowed not only the efficient elimination of impurities, but also to attain analyte trace element concentrations adequate for mass spectrometry for all the samples. Element- and trace element contents could be successfully quantified in foraminifera tests by means of inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry (HR-ICP-MS).

In order to identify element-based geochemical paleoenvironmental indicators a **multi-parametric concept** was adapted. Element contents and isotope ratios of foraminifera tests as well as element contents of bulk rock samples were processed and interpreted by means of multivariate statistical methods (cluster- and factor analysis). This approach allowed a successful reconstruction of some paleoenvironmental features during the Upper Campanian and the Campanian/Maastrichtian transition in the area of El Kef, Tunisia.

Pursuing the same multiparametric concept, based on data from another section including Upper Maastrichtian deposits (DSDP Site 216, north-eastern Indian Ocean), a new paleo-indicator was established which enables the tracing of hydrothermal influences on seawater. The trace-element association Co, Cu, Zn, and Pb in the foraminifera tests, identified by means of cluster- and factor analysis represents a typical **hydrothermal element group**. This interpretation is supported by the fact that the area was volcanically highly active during the Upper Campanian. Independent proxies like Pb isotope ratios ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) and element contents in bulk rock as well as the biostratigraphy of planktonic foraminifera also indicate an intensive hydrothermal phase during the deposition of the sediments corresponding to the upper part of the foraminiferal biozone CF3. Thus the above element association in the foraminifera tests constitutes a well supported paleoindicator for the identification of hydrothermal influence (*sensu lato*) on the element composition of seawater. Nevertheless, the elements included in the hydrothermal group as in the present study, are supposed to differ from case to case, in function of the concrete geodynamic situation and therefore should be checked for any section by adapting a similar multiparametric approach using factor- and cluster analysis.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Doris Stüben, die mir die Möglichkeit zur Promotion gegeben hat, meine Arbeit betreute und mir Unterstützung beim Verfassen der vorliegenden Arbeit gewährte.

Mein besonderer Dank gilt meinen Korreferenten Prof. Dr. Gerta Keller und Prof. Dr. Wolfgang Stinnesbeck für ihre Unterstützung.

Dr. Utz Kramar und Dr. Zsolt Berner danke ich für die in jeder Weise geleistete Hilfe und für die vielen großartigen Diskussionen.

Auch danke ich Prof. Dr. Heinz-Günther Stosch, Prof. Dr. Werner Smykatz-Kloss, Dr. Ekkehard Karottke, Dr. Georg Istrate, PD Dr. Thomas Neumann und PD Dr. Detlef Eckhardt für die von ihnen gegebene Unterstützung.

Claudia Moessner, Gesine Preuss, Frau Barbara Ehlermann, Beate Oetzel, Predrag Zrinjscak, Kristian Nikoloski, Cornelia Haug sowie Stefan Unrein danke ich für die zahlreiche Hilfe, Claudia Moessner gilt darüber hinaus mein besonderer Dank für ihr großes Engagement.

Dr. Gerhard Ott und Peter Schaupp danke ich für ihre Hilfestellung bei technischen Problemen aller Art.

Dipl.-Ing. Volker Zibat vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe danke ich für die Unterstützung bei der Rasterelektronenmikroskopie.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) schulde ich Dank für die finanzielle Förderung meiner Arbeit.

Für seine Sympathie und Hilfe in allen Lebenslagen danke ich meinem guten Freund und Kollegen, Dipl.-Geol. Markus Harting.

Schließlich gilt ein letzter, sehr persönlicher Dank meiner Familie, meinen Eltern Heinrich Georg und Rosemarie Meudt und meinem Bruder Bruno.

Den beiden letzten verbliebenen Doktoranden aus „alter Zeit“, Dipl.-Geol. Frank Wagner und Res.-Eng. Frederic Pujol, wünsche ich viel Erfolg beim Abschluß ihrer Arbeit.

Geochemie der Foraminiferenschalen: Relevanz für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen

Kurzfassung	I
Abstract	II
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV-VI
Abbildungsverzeichnis	VII-IX
Tabellenverzeichnis	X
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung und Zielsetzung	1-3
2 Stand der Forschung	4-7
2.1 Elementgeochemie der Foraminiferenschalen und Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen	4-6
2.2 Diagenese und Alteration der primären Elementgehalte in Foraminiferenschalen	6-7
3 Lage und geologischer Rahmen der Untersuchungsgebiete	8-11
3.1 Profil El Kef les Pins	8-9
3.2 Profil DSDP Site 216	10-11
4 Untersuchungsgegenstand	12-20
4.1 Sedimentgestein	12-15
4.1.1 Lithologie des Profils El Kef les Pins	
4.1.2 Lithologie des Profils DSDP Site 216	
4.2 Foraminiferenschalen	16-20
4.2.1 Ausgelesene Species des Profils El Kef les Pins	
4.2.2 Ausgelesene Species des Profils DSDP Site 216	
5 Methodik	21-34
5.1. Aufbereitungsverfahren	21-28
5.1.1 Sedimentgestein	
5.1.2 Foraminiferen	

5.2 Analytische Verfahren	29-34
5.2.1 Hochauflösende Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (HR-ICP-MS)	
5.2.2 Andere analytische Verfahren	
• Carbonat/Wasser (CWA) und Kohlenstoff/Schwefelanalyse (CSA)	
• Röntgendiffraktometrie (RDA)	
• Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)	
• Gasionenmassenspektrometrie (GI-MS)	
5.3 Statistische Datenauswertung	34
6 Ergebnisse	35-59
6.1 Teufenabhängige Darstellung der geochemischen Ergebnisse des Profils El Kef les Pins	35-48
6.1.1 Calcium-normierte Elementgehalte der Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen	
6.1.2 Verhältnisse stabiler Isotope der Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen	
6.1.2.1 Kohlenstoffisotopie	
6.1.2.2 Sauerstoffisotopie	
6.1.3 Mineralogische Zusammensetzung des Sedimentgesteins	
6.1.4 Elementgehalte in Sedimentgestein	
6.2 Teufenabhängige Darstellung der geochemischen Ergebnisse des Profils DSDP Site 216	49-59
6.2.1 Calcium-normierte Elementgehalte der Schalen benthischer Foraminiferen	
6.2.2 Mineralogische Zusammensetzung des Sedimentgesteins	
6.2.3 Elementgehalte in Sedimentgestein	
6.2.4 Bleiisotopenverhältnisse in Sedimentgestein	
7 Diskussion	60-112
7.1 Beeinflussung des primären Spurenelement- und Isotopenverhältnisses in Foraminiferenschalen und Sedimentgestein durch Diagenese und Alteration	60-65
7.1.1 Profil El Kef les Pins	
7.1.2 Profil DSDP Site 216	

7.2 Ableitung der Paläoumweltbedingungen mit Multiparameteransatz	66-107
7.2.1 Fallstudie Profil El Kef les Pins	66-87
7.2.1.1 Identifizierung relevanter Paläoumweltindikatoren in Elementgehalten und Isotopenverhältnissen der Foraminiferenschalen sowie in Elementgehalten des Gesamtgesteins	
7.2.1.2 Paläoklimatologische und -oceanographische Rekonstruktion des oberen Campans und des Campan/Maastricht-Übergangs	
7.2.1.3 Zusammenfassung	
7.2.2 Fallstudie Profil DSDP Site 216	88-107
7.2.2.1 Ableitung eines neuen Paläoindikators zur Bestimmung des hydrothermalen Einflusses auf die Zusammensetzung des Ozeanwassers	
7.2.2.2 Zusammenfassung	
7.3 Schlußfolgerungen hinsichtlich der paläoökologischen Relevanz der Spurenelementgehalte in Foraminiferenschalen	108-112
7.3.1 Generelle Aspekte	
7.3.2 Magnesiumgehalte in Foraminiferenschalen als Paläotemperaturindikator	
7.3.3 Der $\Delta\text{Zn}/\text{Ca}$, der $\Delta\text{Cd}/\text{Ca}$ und der $\Delta\text{Ba}/\text{Ca}$ in Foraminiferenschalen als In-	
7.3.4 Strontiumgehalte in Foraminiferenschalen als Paläomeeresspiegelindikator	
7.3.5 Vanadiumgehalte in Foraminiferenschalen als Paläoredoxindikatoren	
7.3.6 Die Gruppierung der Kobalt-, Blei-, Zink- und Kupfergehalte in Foraminiferenschalen als Indikator des hydrothermalen Einflusses auf die Zusammensetzung des Paläomeerwassers	
8 Zusammenfassung und Ausblick	113-117
9 Literaturverzeichnis	118-125
10 Anhang	126-148
10.1 Inhaltsverzeichnis des Anhanges	126-127
10.2 Tabellen der geochemischen Daten	128-148
10.2.2 Profil El Kef les Pins	
10.2.2 Profil DSDP Site 216	

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 3.1.a:	Geographische Position des Profils El Kef (Al Kāf) les Pins. Aus: Microsoft Encarta Weltatlas, (2003), geändert	8
Abbildung 3.1.b:	Paläogeographie des nördlichen Tunesiens im Oberen Campan. Nach: Burollet (1967), Jarvis et al. (2002), Zaier et al. (1998), geändert	9
Abbildung 3.2.a:	Geographische Position des Profils DSDP Site 216 und wesentliche tektonische Strukturen im östlichen Indischen Ozean. Aus: Frey et al. in Weissel et al. (1991), geändert	10
Abbildung 3.2.b:	Plattentektonische Rekonstruktion des südlichen Indischen Ozeans zwischen Unterem Campan und Unterem Miozän. Aus: Coffin et al. (2002), geändert	11
Abbildung 4.1.1.a:	Litholog des Profils El Kef les Pins	13
Abbildung 4.1.2.a:	Litholog des Profils DSDP Site 216	15
Abbildung 4.2.1.a:	REM-Aufnahmen aufgebrochener Schalen der benthischen Foraminifere <i>Anomalinoides acuta</i> im Profil El Kef les Pins	17
Abbildung 4.2.1.b:	REM-Aufnahmen aufgebrochener Schalen der planktonischen Foraminifere <i>Pseudotextularia deformis</i> im Profil El Kef les Pins	18
Abbildung 4.2.2.a:	REM-Aufnahmen aufgebrochener Schalen der benthischen Foraminiferengattung <i>Cibicidoides spp.</i> im Profil El Kef les Pins	20
Abbildung 5.1.2.a:	Fließschema des modifizierten Aufbereitungsverfahrens für Foraminiferenschalen	23
Abbildung 6.1.1.a:	Teufenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in bent. und plankt. Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins	38
Abbildung 6.1.1.b:	Teufenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung 1)	39
Abbildung 6.1.1.c:	Teufenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung 2)	40
Abbildung 6.1.1.d:	Teufenprofil der Differenzwerte Ca-normierter Elementgehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins	42
Abbildung 6.1.1.e:	Teufenprofil der Differenzwerte Ca-normierter Elementgehalte in bent. und plankt. Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	43
Abbildung 6.1.2.a:	Teufenprofil der Verhältnisse stabiler Isotope und ihrer Differenzwerte in den Schalen bent. und plankt. Foraminiferen des Profils El Kef les Pins	45
Abbildung 6.1.4.a:	Teufenprofil der Haupt- und Nebenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils El Kef les Pins	47
Abbildung 6.1.4.b:	Teufenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils El Kef les Pins	48

Abbildung 6.2.1a:	Teufenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216	51
Abbildung 6.2.1b:	Teufenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216 (Fortsetzung)	52
Abbildung 6.2.3a:	Teufenprofil der Haupt- und Nebenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	54
Abbildung 6.2.3b:	Teufenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	55
Abbildung 6.2.3c:	Teufenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216 (Fortsetzung 1)	56
Abbildung 6.2.3d:	Teufenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216 (Fortsetzung 2)	57
Abbildung 6.2.3e:	Teufenprofil der Kohlenstoff- und Schwefelverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	58
Abbildung 6.2.4a:	Teufenprofil der Bleiisotopenverhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	59
Abbildung 7.1.1a:	Variationsdiagramme für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins	62
Abbildung 7.2.1.1a:	Faktorladungen der Isotopenverhältnisse und Ca-normierter Elementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen des unteren Abschnitts des Profils El Kef les Pins	68
Abbildung 7.2.1.1b:	Variationsdiagramme für $\delta^{18}\text{O}$ und Mg-Gehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins	70
Abbildung 7.2.1.1c:	Faktorladungen der Isotopenverhältnisse und Ca-normierten Elementgehalte in planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	72
Abbildung 7.2.1.1d:	Faktorladungen der Differenzwerte der Isotopenverhältnisse und Ca-normierten Elementgehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen unter Einschluß planktonischer Vanadiumgehalte im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	74
Abbildung 7.2.1.1e:	Variationsdiagramme für ΔZn , ΔBa und $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	75
Abbildung 7.2.1.1f:	Faktorladungen der Differenzwerte der Elementgehalte in Sedimentgestein des Gesamtprofils El Kef les Pins	78
Abbildung 7.2.1.1g:	Variationsdiagramme für Sr, $\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	79
Abbildung 7.2.1.1h:	Wesentliche Paläoumweltsignale in der Tethys und im Südatlantik in der Oberkreide; geändert nach Li et al. (2000)	81
Abbildung 7.2.1.2a:	Teufenprofil der wesentlichen Ergebnisse der Paläoumweltrekonstruktion des Profils El Kef les Pins für das Obere Campan und den Campan/Maastricht-Übergang	84
Abbildung 7.2.2.1a:	Clusteranalyse für Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216	93

Abbildung 7.2.2.1b: Variationsdiagramm für Ca-normierte Zink- gegen Cadmium- gehalte in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216	94
Abbildung 7.2.2.1c: Faktorladungen Ca-normierter Elementgehalte in Foraminife- renschalen und der Bleiisotopenverhältnisse in Gesamtgestein des Profils DSDP Site 216	97
Abbildung 7.2.2.1d: Teufenprofil der Bleiisotopenverhältnisse in Gesamtgestein und der Faktorwerte des hydrothermalen s.l. Faktors im Profil DSDP Site 216	98
Abbildung 7.2.2.1e: Variationsdiagramm der Bleiisotopenverhältnisse in Gesamt- gestein des Profils DSDP Site 216	99
Abbildung 7.2.2.1f: Faktorladungen der Elementgehalte und Bleiisotopenverhält- nisse in Gesamtgestein des Profils DSDP Site 216	101
Abbildung 7.2.2.1g: Teufenprofil planktonischer Foraminiferenpopulationen (aus Keller 2003) und der Faktorwerte der Faktoren aus benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216	104

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 5.1.2a:	Vergleichende Darstellung Ca-normierter Spurenelementkonzentrationen in Foraminiferenschalen für verschiedene Aufbereitungsverfahren	28
Tabelle 5.2.1a:	Messparameter bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Elementgehalte in Foraminiferenschalen	29
Tabelle 5.2.1b:	Messparameter bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Elementgehalte in Sedimentgestein	30
Tabelle 5.2.1c:	Übersicht der Messparameter bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Isotopenverhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Sedimentgestein	32
Tabelle 7.2.1.1a:	Pearson-Korrelationskoeffizienten der Isotopenverhältnisse und Ca-normierten Elementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	70
Tabelle 7.2.1.1b:	Pearson-Korrelationskoeffizienten der Ca-normierten Elementgehalte und Isotopenverhältnisse in planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	73
Tabelle 7.2.1.1c:	Pearson-Korrelationskoeffizienten der Differenzwerte der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen sowie Vanadium- und Strontiumgehalte in benthischen und planktonischen Schalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	76
Tabelle 7.2.1.1d:	Pearson-Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte in Sedimentgestein im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins	79
Tabelle 7.2.2.1a:	Pearson-Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen und der Bleiisotopenverhältnisse in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	95
Tabelle 7.2.2.1b:	Pearson-Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	102

Abkürzungsverzeichnis

Abb.: Abbildung

bent.: benthisch

CFi: Foraminiferenbiozone im Campan respektive Maastricht

CWA: Carbonat/Wasseranalyse

CSA: Kohlenstoff/Schwefelanalyse

Δ: Differenzwert der Elementgehalte oder der Verhältnisse stabiler Isotope in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen

DSDP: Deep Sea Drilling Project

ED-RFA: Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Gew. %: Gewichtsprozent

GI-MS: Gasionenmassenspektrometrie

HR: Hoch auflösend

ICP: Induktiv gekoppeltes Plasma

LA: Laser Ablation

MA: Millionen Jahre

MS: Massenspektrometer

NWG: Nachweisgrenze

ODP: Ocean Drilling Project

p: statistische Signifikanz (p-Niveau)

p.a.: pro analysi

plankt.: planktonisch

r: Pearsonscher Korrelationskoeffizient

R: Geräteauflösung

®: Eingetragene Marke

RDA: Röntgendiffraktometrische Analyse

REM: Rasterelektronenmikroskop

s: Standardabweichung

s.l.: sensu lato

SR-RFA: Synchrotronröntgenfluoreszenz

s.s.: sensu stricto

Tab.: Tabelle

VPDB: Vienna Pee Dee Belemnite

°C: Grad Celsius

1 Einleitung und Zielsetzung

Fossile Foraminiferenschalen stellen eine etablierte Ressource für Untersuchungen zu Paläoklima, -ozeanographie und -umwelt dar (z.B. Wefer et al. in Fischer und Wefer 1999). Während seit Emiliani (1955) die Verhältnisse der stabilen Isotope des Sauerstoffs ($\delta^{18}\text{O}$) und seit Shackleton (1977) die des Kohlenstoffs ($\delta^{13}\text{C}$) in Foraminiferenschalen für paläoklimatische und -ozeanographische Untersuchungen genutzt werden, wurden **Spurenelementgehalte in Foraminiferenschalen** erstmalig durch Boyle (1981) bestimmt. Sie ergänzen zunehmend die stabilen Isotope als Indikatoren respektive Proxies der jungkänozoischen und quartären Klimaentwicklung (z.B. Delaney et al. 1985, Lea and Boyle 1990, Nürnberg et al. 1996, Marchitto et al. 2000). Foraminiferen bauen ihre Schalen, mit Ausnahme des Magnesiums und des Strontiums, deren Inkorporation im wesentlichen temperaturgesteuert erfolgt, im Wesentlichen in einem nur durch metabolische Effekte (Elderfield et al. 1996) beeinträchtigten Lösungsgleichgewicht mit dem sie umgebenden Meerwasser auf (z.B. Lea 2004, Lynch-Stieglitz 2004). Im Vergleich zu Sedimentgestein zeigen Foraminiferenschalen damit eine hohe zeitliche Auflösung und bilden ein relativ einfaches chemisches System, das wenig durch Detritus und authigene Mineralisation gestört ist.

Elementgehalte in Foraminiferenschalen werden als Paläoindikatoren respektive -proxies auf der Basis von Foraminiferenschalen für die Umweltfaktoren Meerwassertemperatur und –salinität (z.B. Elderfield und Ganssen 2000), Meeresspiegelschwankungen (z.B. Li et al. 2000), Meerwasserredoxbedingungen (z.B. Hastings et al. 1996b) und Bioprimärproduktivität (z.B. Lea und Boyle 1989) eingesetzt. Allerdings liegen z.B. Untersuchungen des hydrothermalen Einflusses auf die Elementgehalte lebender Foraminiferenschalen nicht vor. Auch existieren nur wenige Arbeiten zur Beeinflussung der primären Elementgehalte der Schalen durch Diagenese und Alteration. Diese betrachten allerdings ausschließlich frühdiagenetische Drucklösungseffekte der Elementgehalte in den Schalen (z.B. Mc Corkle et al. 1995).

Erschwert wird der Einsatz der Elementgehalte in Foraminiferenschalen als Paläoindikator respektive -proxy auch durch die Abhängigkeit der Elementgehalte in den Schalen von verschiedenen Umweltparametern. So hängt die Strontiumaufnahme der Schalen neben säkularen Schwankungen des Meeresspiegels auch von Temperatur, pH-Wert und Salinität (Lea et al. 1999, Malone und Baker 1999) sowie Druck (Rosenthal et al. 1997) ab. Da die Aufnahme der Elemente in die Schalen meist durch unterschiedliche Umweltfaktoren gesteuert wird, sollten Untersuchungen der Paläoumwelt, die auf den Elementgehalten in Foraminiferenschalen basieren, stets die Gehalte möglichst vieler Elemente in den Schalen umfassen. Bisherige

Untersuchungen betrachten stets (neben dem $\delta^{18}\text{O}$ und dem $\delta^{13}\text{C}$) nur sehr wenige Elemente und erfassen komplexe Interdependenzen zwischen den als Paläoindikatoren respektive –proxies dienenden Elementgehalten und den sie kontrollierenden Umweltfaktoren meist unvollkommen. Ein Multielementansatz, der durch weitere Paläoumweltdaten wie Elementgehalte des Sedimentgesteins, $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ sowie biostratigraphische Informationen zum Multiparameteransatz erweitert werden sollte, ermöglicht durch den Einsatz geeigneter statistischer Verfahren wie Faktor- und Clusteranalyse eine genauere Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen. Unter günstigen Voraussetzungen können auch Elementassoziationen als neue Paläoumweltindikatoren respektive -proxies identifiziert werden.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeiten, die Elementgehalte in Foraminiferenschalen für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen bieten. Es werden hierzu im wesentlichen **zwei Hauptziele** verfolgt:

- Am Beispiel des tunesischen Profils El Kef les Pins wird mit dem beschriebenen Multiparameteransatz zunächst die Identifizierung der relevanten Paläoumweltindikatoren in den Elementgehalten und Isotopenverhältnissen der Foraminiferenschalen sowie in den Elementgehalten des Gesamtgesteins angestrebt. In einem zweiten Schritt wird mit Hilfe der relevanten Paläoindikatoren die paläoklimatologische und -ozeanographische Rekonstruktion des Oberen Campans und des Campan/Maastricht-Übergangs vorgenommen.
- Am Beispiel des Profils DSDP Site 216 des nordöstlichen Indischen Ozeans wird mit dem Multiparameteransatz die Ableitung eines neuen Paläoindikators zur Bestimmung des hydrothermalen Einflusses auf die Zusammensetzung des Ozeanwassers im oberen Maastricht angestrebt.

Um die beiden Hauptziele zu erreichen, werden **zwei Unterziele** definiert:

- Zur Bereitstellung stets hinreichender Analytgehalte in der massenspektrometrischen Analyse wird die Modifikation des Aufbereitungsverfahrens für Foraminiferenschalen nach Boyle und Keigwin (1985/86) sowie Hastings et al. (1996a) entsprechend den Erfordernissen sehr kleiner Probenmassen angestrebt.
- Um die Aussagekraft der Untersuchungsergebnisse zu stützen, wird eine vertiefte Betrachtung des Einflusses von Frühdiagenese und Alteration auf die Paläoindikatoren für die beiden Fallbeispiele angestrebt.

Die vorliegende Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit einer internationalen Arbeitsgruppe erstellt. Dieser gehören, neben Prof. Dr. Doris Stüben, Dr. Utz Kramar und Dr. Zsolt Berner (alle Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe), PD Dr. Thierry Adatte, (Institut de Géologie, Université de Neuchâtel, Schweiz), Prof. Dr. Wolfgang Stinnesbeck (Geologisches Institut, Universität Karlsruhe) und Prof. Dr. Gerta Keller (Department of Geosciences, Princeton University, USA), an. Die Proben wurden von Prof. Dr. Gerta Keller zur Verfügung gestellt.

2 Stand der Forschung

2.1 Elementgeochemie der Foraminiferenschalen

In den Kalkschalen der Foraminiferen spiegeln die Cadmiumgehalte (Boyle 1981 und Broecker 1982) und der $\delta^{13}\text{C}$ (Boyle 1986) den Phosphatgehalt des sie umgebenden Wassers wider. Aus diesen Pionierarbeiten wurde gefolgert, daß Foraminiferen ihre Schalen im Prinzip im Lösungsgleichgewicht mit den Elementgehalten des sie umgebenden Meerwassers aufbauen. Ähnlich gelagerte Untersuchungen bestätigen z.B. für Uran, (Delaney und Boyle 1983), Lithium (Delaney et al. 1985), Barium (Lea und Boyle 1990, 1991) und Zink (Marchitto et al. 2000) diese Annahme. Sie unterliegt allerdings Einschränkungen:

- So erfolgt der Elementeinbau in Foraminiferenschalen metabolisch über ein **internes Reservoir** (Elderfield et al. 1996), was zu einer bestimmten Verzerrung des Paläosignals beim Schalenaufbau führt. Der biologische Nutzen eines internen Reservoirs für die Foraminiferen besteht in der kontinuierlichen Bereitstellung des für einen raschen Kammeraufbau (~15-~20 Stunden, Hemleben et al. 1986) notwendigen Carbonats nahe der Wachstumszone (Elderfield et al. 1996). Die Ausfällung der Calciumkristallite wird entweder durch die Absenkung der Mg^{2+} - oder der H^{+} - Konzentration in der Wachstumszone ermöglicht; die Beeinflussung durch die H^{+} - Konzentration wird bevorzugt (Zeebe und Sanyal 2002).
- **Physikochemische Parameter** wie Temperatur (Lea et al. 1999), Druck (Rosenthal et al. 1997), Salinität und der pH-Wert (Lea et al. 1999, Sanyal et al. 1996) beeinflussen ebenfalls die Aufnahme der Elemente in die calcitischen Schalen. Dennoch erfolgt, mit den erwähnten Einschränkungen, der Schalenaufbau im **relativen** Lösungsgleichgewicht mit dem umgebenden Meerwasser.
- Die Meerwassergehalte des Zinks und des Bariums zeigen in der Wassersäule eine dem Cadmium und dem $\delta^{13}\text{C}$ ähnliche vertikale Nährstoffverteilung, die auf der bevorzugten Aufnahme der Nährstoffe und des leichten Kohlenstoffisotops ^{12}C durch das Plankton im oberflächennahen Wasser und deren Remineralisierung in tieferen Bereichen und am Meeresboden beim Absinken abgestorben Planktons in der Wassersäule beruht. Daraus folgt eine Abnahme der Nährstoffgehalte im oberflächennahen Wasser bei gleichzeitiger Erhöhung des $\delta^{13}\text{C}$ sowie eine Erhöhung der Nährstoffgehalte in tieferen Bereichen bei gleichzeitiger Reduktion des $\delta^{13}\text{C}$ („**Biologische Pumpe**“ sensu Broecker und Peng 1982). Allerdings folgt die vertikale Verteilung des

Zinkgehalts des Meerwassers dem gelösten Silikat, während der Meerwassergehalt des Bariums, dessen vertikale Verteilung im Meerwasser prinzipiell ebenfalls an das Silikat gebunden ist, bedingt durch eine Remineralisierung des Bariums in tieferen Meeresbereichen, der Alkalinität folgt (z.B. Lynch-Stieglitz 2004). Dies erzeugt im Meerwasser zwar untereinander abweichende Tiefenprofile der Cadmiumgehalte, die der Phosphatverteilung folgen sowie der Zinkgehalte, der Bariumgehalte und des $\delta^{13}\text{C}$; nichtsdestotrotz bestehen zwischen ihnen deutliche Korrelationen, die in den entsprechenden Elementgehalten der Foraminiferenschalen abgebildet werden. Damit können die Elementgehalte des Cadmiums, des Zinks und des Bariums im Meerwasser im Prinzip als **Paläoindikatoren der Bioprimärproduktivität** dienen.

- Auch die Aufnahme des Vanadiums in die Schalen erfolgt im Gleichgewicht mit dem Meerwasser und liefert, bedingt durch das Redoxverhalten des Vanadiums, einen Paläoindikator für die globale Ausdehnung reduzierenden Meeresbodenmilieus (Hastings et al. 1996a und b). Vanadium wird bedingt durch reduzierendes Bodenmilieu präzipitieren, was zur Absenkung der Vanadiumgehalte im Meerwasser und in den mit diesem equilibrierenden Foraminiferenschalen führt. Umgekehrt führt oxidierendes Bodenmilieu zur Freisetzung des Vanadiums aus dem Sediment, das die Hauptquelle des Vanadiums im Meerwasser darstellt. Dadurch kommt es zur Erhöhung der Vanadiumgehalte des Meerwassers und mithin der Schalen. Unter der Voraussetzung, daß die Freisetzung des Vanadiums aus dem Sediment den dominanten Kontrollfaktor des Vanadiumgehalts im Meerwasser darstellt, liefert der Vanadiumgehalt der Foraminiferenschalen einen **Paläoindikator der lateralen Ausdehnung reduzierenden Bodenmilieus**.
- Die Aufnahme des Magnesiums (z.B. Nürnberg 1995, Nürnberg et al. 1996, Toyofuko et al. 2000) und untergeordnet des Strontiums (z.B. Lea et al. 1999, Malone und Baker 1999) in die Schalen erfolgt allerdings nicht im Lösungsgleichgewicht mit dem umgebenden Meerwasser, sondern wird **überwiegend** durch die Temperatur des Wassers gesteuert. Eine Erwärmung des Wassers führt dabei zu einer Zunahme der Schalengehalte, die gleichzeitig mit einer Abnahme des $\delta^{18}\text{O}$ verbunden ist und umgekehrt. Der Zusammenhang ist allerdings nicht linear, da die Magnesiumgehalte der Schalen, relativ zum $\delta^{18}\text{O}$, mit wachsender Temperatur eine leicht exponentielle Zunahme erfahren (Anand 2003). Treten keine Überlagerungen des $\delta^{18}\text{O}$ und der Magnesiumgehalte der Schalen durch Diagenese und Alteration auf, so läßt sich prinzipiell die Salinität errechnen, da die primären Magnesiumgehalte relativ zum $\delta^{18}\text{O}$ nur wenig durch

Salinitätsänderungen beeinflusst werden (Lea et al. 1999). Moderate Veränderungen des $\delta^{18}\text{O}$, der als fluiddominiertes System relativ leicht durch Diagenese respektive Alteration verändert wird (z.B. Banner und Hanson 1990, Marshall 1992), sind in prä-quartären Sedimentprofilen häufig anzutreffen. Von diesen Prozessen sollten auch die Foraminiferen betroffen sein, so daß nur eine qualitative Ableitung der Paläomeerwassertemperaturtrends im Sinne eines **Paläoindikators** möglich ist (z.B. Pearson et al. 2001).

2.2 Frühdiagenese und meteorische Alteration der primären Elementgehalte in Foraminiferenschalen

Der Einfluß massiver Prozesse wie Versenkungsdiagenese und hydrothermale Alteration auf die primären Elementgehalte der Foraminiferenschalen ist trivial, da hohe Drücke und Temperaturen im Zusammenspiel mit den Fluiden zur vollständigen Auslöschung respektive Überprägung der Elementgehalte führen. Veränderungen der primären Elementgehalte in Foraminiferenschalen durch Frühdiagenese und meteorische Alteration treten in ähnlicher Weise wie bei den Verhältnissen stabiler Isotope auf:

- Da der Strontiumgehalt biogener Carbonate wesentlich größer als der abiotischer Carbonate ist, führt **frühdiagenetische Rekristallisation** zu einer Abnahme des Strontiumgehalts der biogenen Carbonate (Richter 1996, Richter und Liang 1993, Stoll und Schrag 2001). Dieser Prozeß sollte auch die Foraminiferenschalen betreffen. Allerdings wird die Lösung des Strontiums durch die fortschreitende Verringerung der Permeabilität des Sediments mit der Diagenese stark gebremst. Die absoluten Strontiumgehalte werden durch den Lösungsprozeß zwar verändert, der Verlauf der Hintergrundkonzentration bleibt jedoch als relativer Trend erhalten (Stoll und Schrag 2001). Die primär niedrigen Magnesiumgehalte der Foraminiferenschalen (<1%) schließen für die Magnesiumgehalte einen solchen Prozess aus.
- Obgleich in der Literatur nicht beschrieben, sollten **frühdiagenetische Rekristallisation und Zementbildung**, die mit dem Boden- respektive dem Porenwasser im Gleichgewicht stehen, zur Angleichung der Gehalte der im Meerwasser primär tiefenfraktionierten Mikronährstoff- und „scavenged“-Elemente in den planktonischen an die Gehalte in den benthischen Foraminiferenschalen führen. Dieser Prozeß wurde für die Verhältnisse der stabilen Isotope in Foraminiferenschalen in analoger Weise beschrieben (Mitchell et al. 1997 und Sakai und Kano 2001).

-
- Zu den frühdiagenetischen Präzipitaten werden auch **Mangancarbonate**, die häufig erhebliche Vanadiumgehalte (Hastings et al. 1996a und b) aufweisen, gestellt; ebenso „**Coatings**“, authigene Aufwachsungen von Eisen- und Manganoxiden (Boyle 1981, Boyle und Keigwin 1985-86), die weitere Elemente (V, Co, Ni, Cu, Zn und Cd) in großem Umfang copräzipitieren. In Abhängigkeit vom Redoxmilieu kann es auch zu **Barytaufwachsungen** kommen (Gingele et al. 1999).
 - Durch **Drucklösung** mit zunehmender Wassertiefe kommt es zur frühdiagenetischen Abnahme der Elementgehalte in Foraminiferenschalen, wie Untersuchungen für Vanadium, (Hastings et al. 1996b) Magnesium (Rosenthal und Boyle 1993), Strontium, Cadmium, Barium (McCorkle et al. 1995, Lea et al. 2000, Rosenthal et al. 2000) und Uran (Russell et al. 1994) zeigen. Carbonat der (bzgl. der Elementgehalte primär inhomogenen) Foraminiferenschalen, das an den genannten Elementen angereichert ist, wird dabei gegenüber Carbonat geringerer Elementgehalte bevorzugt aufgelöst. Allerdings ist dieser Effekt erst für Wassertiefen >1km (Rosenthal et al. 2000) relevant.

3 Lage und geologischer Rahmen der Untersuchungsgebiete

3.1 Profil El Kef les Pins

Das Profil El Kef les Pins liegt im Nordwesten Tunesiens 1km östlich des Stadtteils les Pins der Stadt El Kef (Al Kāf in Abbildung 3.1a). Unmittelbar nördlich der Straße nahe El Djebil sind ~500m einer sedimentären Abfolge des Campan und des Unteren Maastricht (Aleg-, Abiod- und El Haria Formation) aufgeschlossen (Jarvis et al. 2002). Dumon et al. (1953) geben als Endpunkte des Aufschlusses die Koordinatengitter x_1 395,50 y_1 320,25 und x_2 395,25 y_2 321,10.



Abbildung 3.1a: Geographische Position des Profils El Kef (Al Kāf) les Pins. Aus: Microsoft Encarta Weltatlas, (2003), geändert

Der geologische Rahmen des Profils El Kef les Pins wird durch die Subsidenz des Nordtunesischen Trogs während der Kreide bis zum Eozän gesetzt (Burollet 1991). Dieser Trog geht auf die Ausdünnung des nordafrikanischen Kontinentalrandes durch transtensive Tektonik im Zuge der Ausbreitung der Tethys entlang eines Spreizungszentrums nach Westen zwischen Dogger und Unterkreide zurück (Morgan 1994, Morgan et al. 1998). Dieser Prozeß wird durch die Öffnung des Zentralatlantiks gesteuert, die zu einer sinistralen Bewegung Afrikas relativ zu Europa führt. In der Oberkreide kommt es durch das Fortschreiten der Öffnung des Atlantiks nach Norden und Süden, die zu einer Verlagerung der Iberischen Platte nach Osten führt, zu einer Umkehrung der relativen Bewegung Afrikas zu Europa. Diese dextrale Bewegung führt zu transpressiver Tektonik am nordafrikanischen Kontinentalrand, die in Tunesien zur Heraushebung u.a. der Ile de Kasserine und zum Einsetzen der Faltung des Atlas führt (Burollet 1991). Die Ile de Kasserine stellt für den Nordtunesischen Trog das Hauptliefergebiet des terrestrischen Detritus dar (Zaier et al. 1998), der zusammen mit biogenem Carbonat die Kalk/Mergel-Wechsellagerungen auch des Profils El Kef les Pins bildet (Abbildung 3.1b). Die Paläogeographie im Bereich des Nordtunesischen Trogs ist im Campan und Maastricht durch eine Serie von eustatischen Meeresspiegelschwankungen geprägt (z.B. Jarvis et al. 2002, Li 1997, Li et al. 2000).

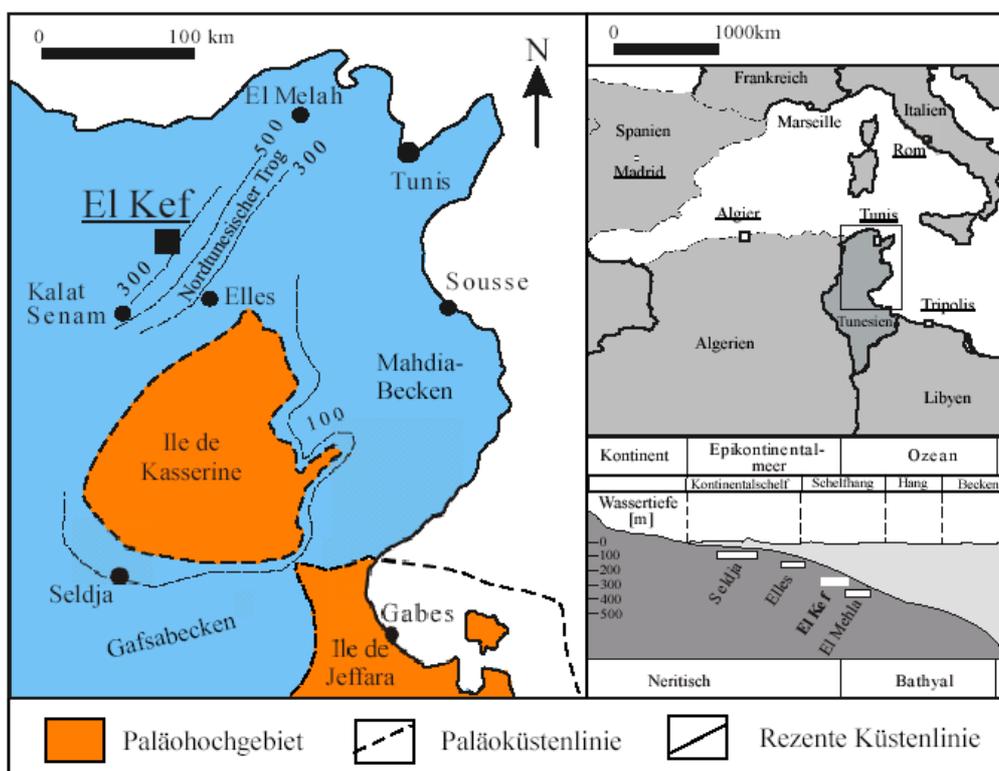


Abbildung 3.1b: Paläogeographie des nördlichen Tunesiens im Oberen Campan. Nach: Burollet (1967), Jarvis et al. (2002), Zaier et al. (1998), geändert

3.2 Profil DSDP Site 216

Das Profil DSDP Site 216 liegt wenig nördlich des Äquators im nordöstlichen Indischen Ozean auf dem Kamm des Ninetyeast Ridges (Abbildung 3.2a). Die genaue Position liegt bei $1^{\circ}27,73'N$, $90^{\circ}12,48'E$, die Profiloberkante befindet sich in einer Meerestiefe von 2237m (von der Borch et al. 1974).

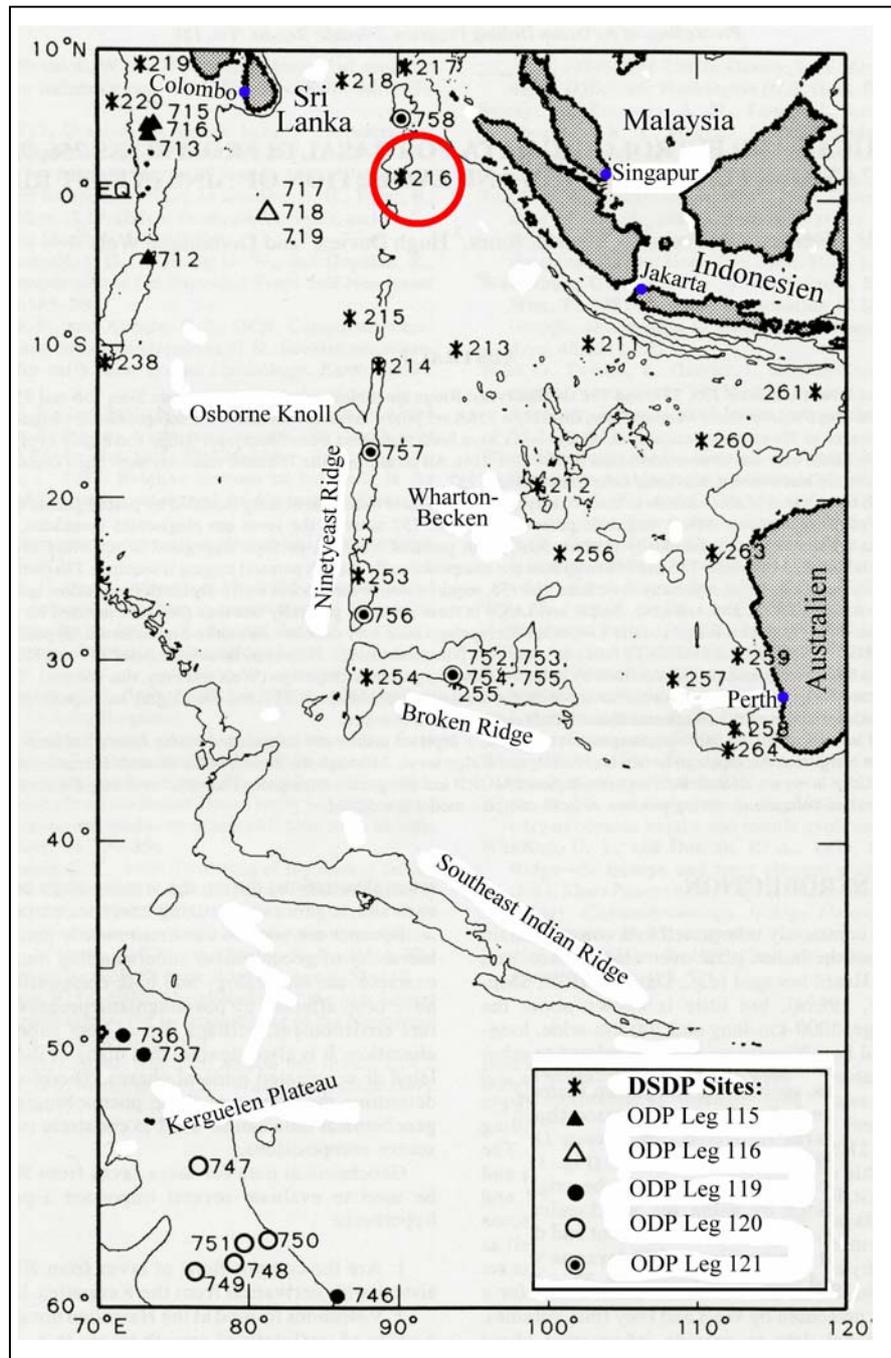


Abbildung 3.2a: Geographische Position des Profils DSDP Site 216 und wesentliche tektonische Strukturen im östlichen Indischen Ozean. Aus: Frey et al. (1991), geändert

Die Formation des Ninetyeast Ridge geht auf die nordwärts gerichtete Drift der Indischen Platte relativ zur Antarktischen Platte über den Kerguelenmantelplume ab der Unterkreide (~133 MA) zurück (Coffin et al. 2002, Frey et al. 2003). Diese führte durch die Bildung von Flutbasalten zwischen Campan (~83 MA) und Eozän (~38 MA) zur Formation des ~5000km langen Ninetyeast Ridge (A und B in Abbildung 3.2b). Die Formation des Rückensegments des Profils DSDP Site 216 setzte im Oberen Maastricht vor der Erhaltung von Nannofossilien und Foraminiferenschalen ab ~66,6 MA ein und war bei ~65,5 MA abgeschlossen (Gartner 1974, Keller 2003). Während dieses Zeitraums von ~1,1 MA kam es zu einer konkurrierenden Sedimentation biogener Carbonate und vulkanischen Materials sowie durch thermische Subsidenz zu einem allmählichen Absinken des Rückensegments des Profils von inneren neritischen Meerestiefen (oberflächennah) zu oberen bathyalen Tiefen (~350m Meerestiefe) am Ende der vulkanischen Aktivität (Keller 2004, persönliche Mitteilung). Danach subsidierte das Rückensegment rapide zu bathyalen Meerestiefen (Keller 2003). Im Eozän kam es durch die Formation des mittelozeanischen Südöstlichen Indischen Rückens (C und D in Abbildung 3.2b) zum Abscheren des Ninetyeast Ridge, des Broken Ridge und des Wallaby Plateaus vom Kerguelenplateau. Im Miozän bildete der Mantelplume das Nördliche Kerguelenplateau (D in Abbildung 3.2b).

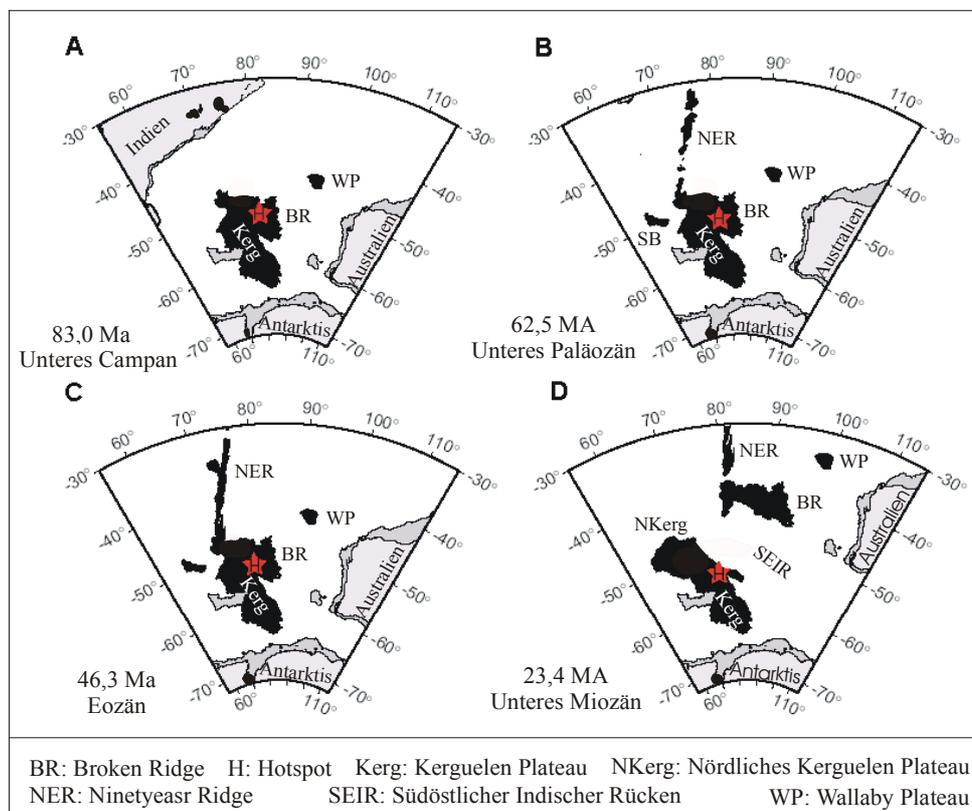


Abbildung 3.2b: Plattentektonische Rekonstruktion des südlichen Indischen Ozeans zwischen Unterem Campan und Unterem Miozän. Aus: Coffin et al. (2002), geändert

4 Untersuchungsgegenstand

4.1 Sedimentgestein

4.1.1 Lithologie des Profils El Kef les Pins

Das Profil El Kef les Pins besteht aus einer vom Liegenden zum Hangenden ~500m mächtigen sedimentären Abfolge des Oberen Campans und des Unteren Maastrichts, die den obersten Abschnitt der Aleg- bzw. El Kef-, die gesamte Abiod- und die Basis der El Haria-Formation umfaßt. In der vorliegenden Arbeit wird ein ~46m mächtiger Bereich der Abiod-Formation, die nach Burollet (1954) und Ben Ferjani et al. (1990) in das untere, von Kreidekalkstein dominierte Haraouaglied, das mehr mergelige Akhdarglied und das obere, erneut von Kreidekalkstein bestimmte Nchamglied unterteilt wird, untersucht.

Der bearbeitete Profilverein gehört dem oberen Abschnitt des Akhdarglieds an, dem insgesamt 107 Proben entnommen wurden. Der Profilverein wird von einer typischen „Kalk/Mergel“- Wechsellagerung (Abbildung 4.1.1a), die Mergel mit Einschaltungen kalkigen Mergels, mergeligen Kalksteins und Kalksteins umfaßt, gebildet. Diese geht, wie in Kapitel 3.1 dargelegt, auf die wechselnden Anteile des marinen biogenen Carbonats und des terrestrischen Detritus durch den Eintrag von der Ile de Kasserine bei der Sedimentation im Nordtunesischen Trog zurück. Mit Annäherung an das von Kreidekalksteinen dominierte Nchamglied nimmt auch der Anteil des kalkigen Mergels, des mergeligen Kalksteins und des Kalksteins gegenüber dem Mergel im oberen Abschnitt des Profilvereins zu.

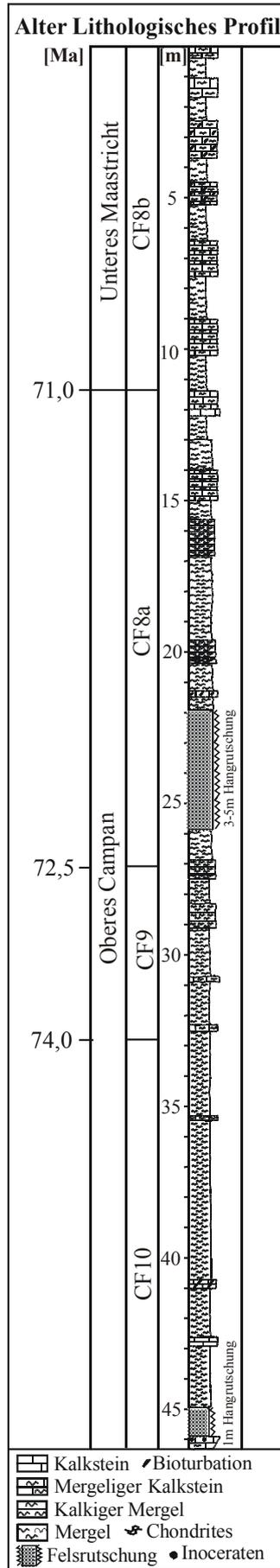


Abbildung 4.1.1a: Litholog des Profils El Kef les Pins

4.1.2 Lithologie des Profils DSDP Site 216

Das Profil DSDP Site 216 umfaßt 457m einer durch Bohrung kontinuierlich beprobten sedimentären Abfolge des Oberen Maastrichts bis zum Pleistozän. Es lassen sich drei lithologische Einheiten unterscheiden: Die Basis des Profils besteht aus tholeiitischen Basalten des Oberen Maastrichts (~66,6 MA, Gartner 1974, Keller 2003), die häufig amygdalare und Schlackentexturen zeigen. Dessen ist eine komplexe Wechsellagerung biogener mariner Carbonate, kalkiger Mergel und Mergel mit Einschaltungen vulkanischer Aschen und Gläser sowie nachgeordnet, terrestrischen Detritus und authigener Minerale (von der Borch et al., 1974) aufgelagert. Den oberen Profilabschnitt (Oberstes Maastricht bis Pleistozän) bildet Nannofossilkalkstein, der zum Hangenden hin in Nannofossil Schlamm übergeht. Der ~127m mächtige Profilabschnitt, der in der vorliegenden Arbeit untersucht wird (~66,6 MA – ~65,5 MA, Keller 2003), umfaßt die vollständige zweite lithologische Einheit (Bohrkerne 36–25) und die Basis der dritten (Bohrkerne 24–23). Wie in Kapitel 3.2 dargelegt, repräsentiert dieser Profilabschnitt die konkurrierende Sedimentation biogener Carbonate sowie vulkanischer Aschen, die auf die Aktivität des Kerguelenmantelplumes bei der Formation des Ninetyeast Ridge zurückgehen.

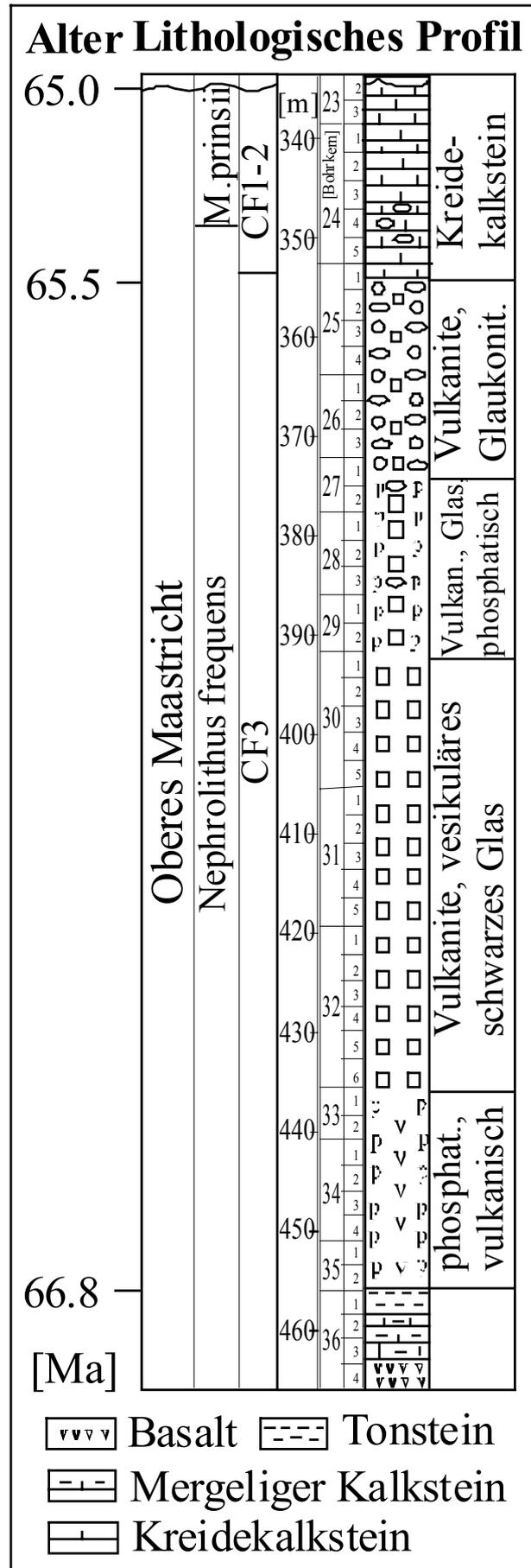


Abbildung 4.1.2a: Litholog des Profils DSDP Site 216

4.2 Foraminiferenschalen

4.2.1 Ausgelesene Species des Profils El Kef les Pins

Im Profil El Kef les Pins wurden die epibenthische Species *Anomalinoidea acuta* und die planktonischen Species *Pseudotextularia elegans* und *Pseudotextularia deformis* ausgelesen. Die ausgelesenen Schalen zeigen in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildungen 4.2.1a-b) eine moderate Rekristallisation der Calcitkristallite, die jedoch nicht zum Verlust der primären morphologischen Merkmale wie feinstrukturierte Porenkanäle (A & B in Abbildung 4.2.1a, B in Abbildung 4.2.1b) und Oberflächenskulptur (A in Abbildung 4.2.1a) führte. Ein wesentliches Merkmal stellen blockige, carbonatische Zemente (alle REM-Aufnahmen), die sekundäre Füllungen der primär leeren Kammern der Schalen bilden, dar. Diese erreichen in einzelnen Proben bis ~50% des Volumens respektive der Masse der Schalen. Diskrete sekundäre Aufwachsungen der Schalen durch Baryt, Carbonate oder Metalloxi- de lassen sich in den vorliegenden Aufnahmen nicht sicher vom unterliegenden Schalenmaterial unterscheiden.

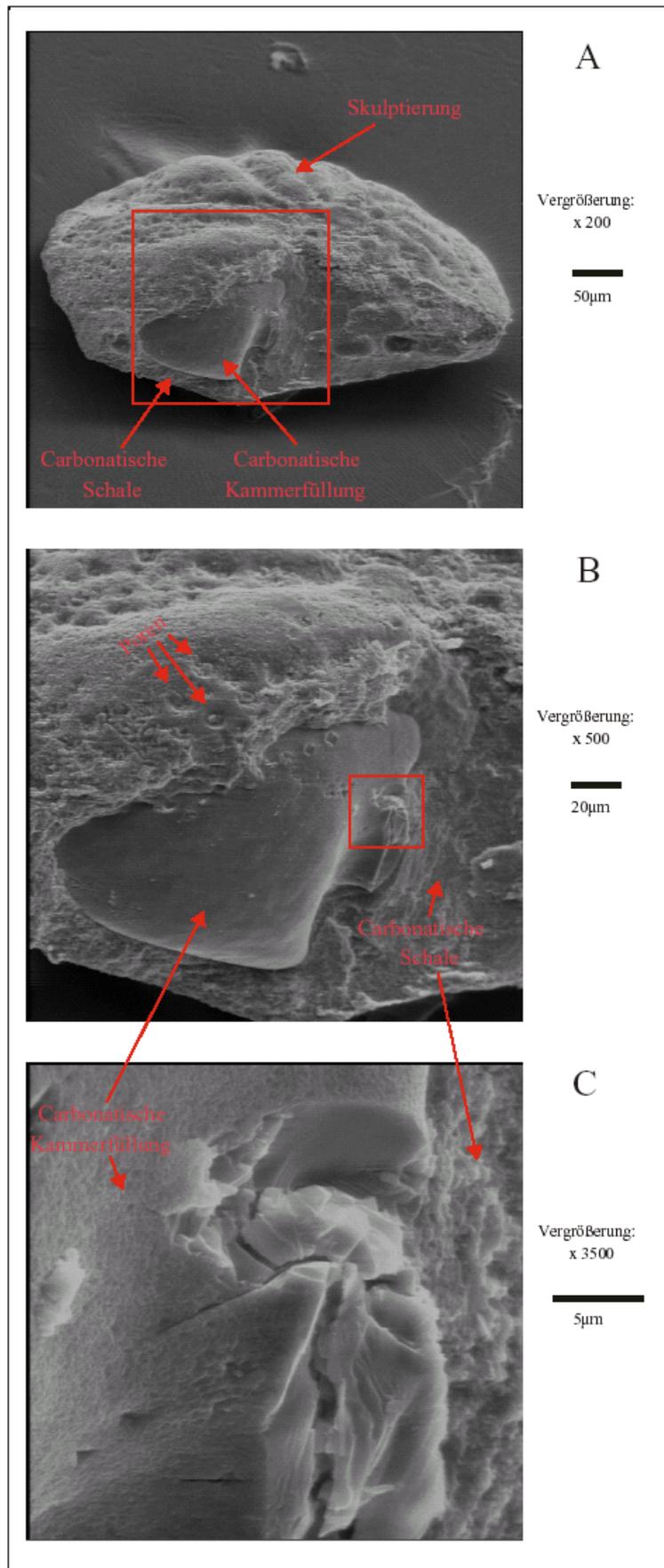


Abbildung 4.2.1a: REM-Aufnahmen aufgebrochener Schalen der benthischen Foraminifere *Anomalinoides acuta* im Profil El Kef les Pins

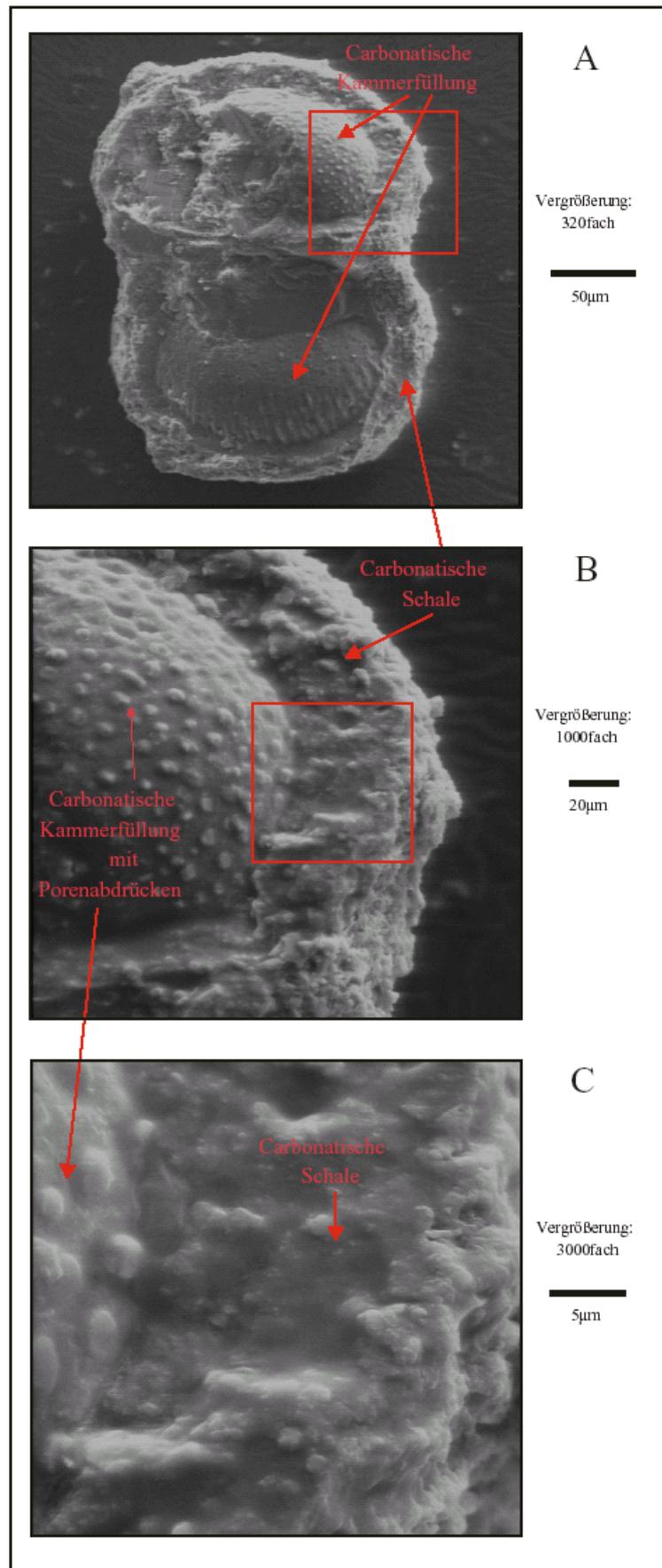


Abbildung 4.2.1b: REM-Aufnahmen aufgebrochener Schalen der planktonischen Foraminifere *Pseudotextularia deformis* im Profil El Kef les Pins

4.2.2 Ausgelesene Species des Profils DSDP Site 216

Im Profil DSDP Site 216 ist die Populationsdichte der benthischen Foraminiferen gering. Darum wurden Species zweier verschiedener Gattungen benthischer Foraminiferen ausgelesen: Im unteren, neritischen Profilschnitt *Anomalinoidea newmana*, im oberen, zunehmend pelagischen Profilschnitt *Cibicides* spp., im Wesentlichen *C. velascoensis*, *C. praecursoria* und *C. succedens*. (Keller 2004, persönliche Mitteilung).

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 4.2.2a) zeigt sich analog den Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins eine moderate Rekristallisation der Calcitkristallite der Schalen, die wiederum nicht zum Verlust der primären morphologischen Merkmale führt. Auffällig ist hier insbesondere die gute Erhaltung der primären, oberflächen-senkrechten Ausrichtung der Kristallite (C in Abbildung 4.2.2a). Die blockigen carbonatischen Füllungen der Schalenkammern (alle REM-Aufnahmen) treten im Vergleich zum Profil El Kef les Pins etwas zurück, sie werden jedoch mitunter durch Calcitnadeln (C in Abbildung 4.2.2a), die eine weitere Generation carbonatischer Zemente bilden, begleitet. Sekundäre Aufwachsungen der Schalen durch Carbonate, Baryt und Metalloxide, lassen sich, analog dem Profil El Kef les Pins, nicht sicher vom Schalenmaterial unterscheiden.

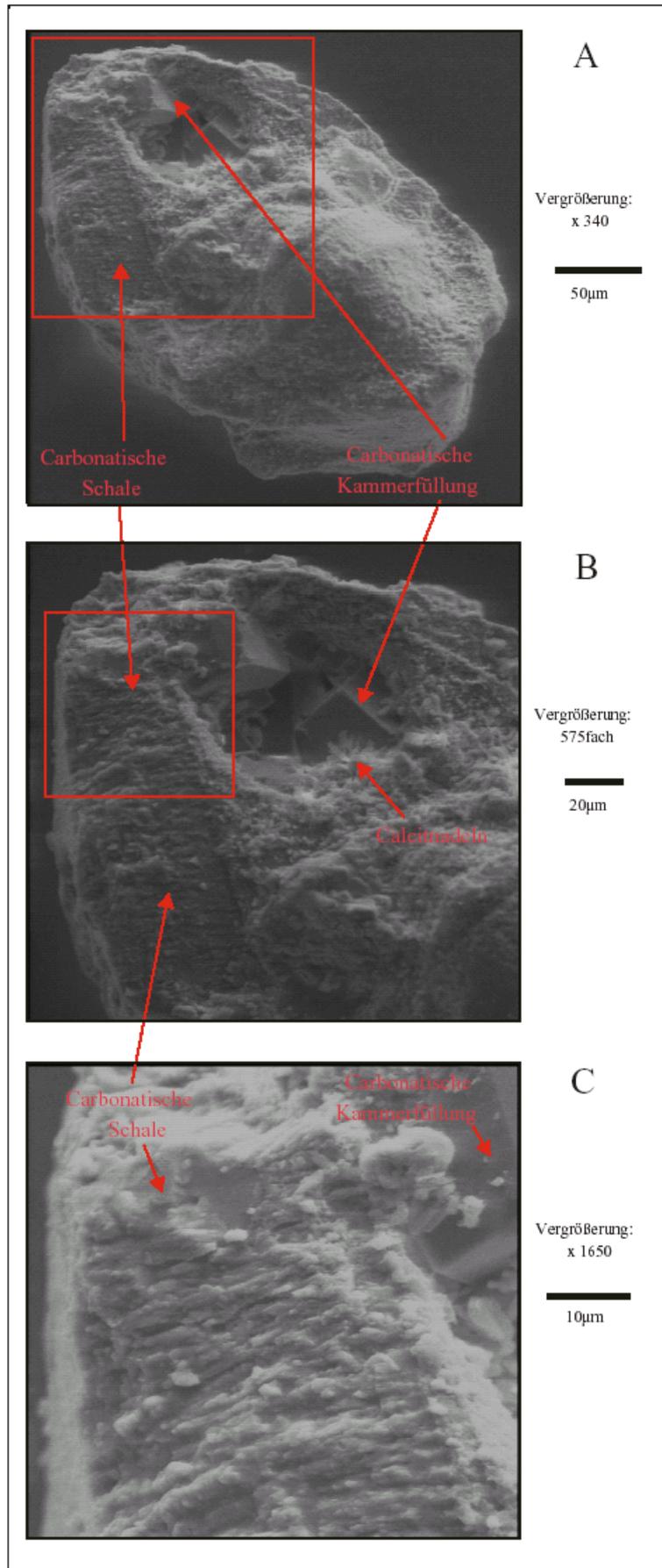


Abbildung 4.2.2a: REM-Aufnahmen aufgebrochener Schalen der benthischen Foraminiferengattung *Cibicidoides* spp. im Profil El Kef les Pins

5 Methodik

5.1. Aufbereitungsverfahren

5.1.1 Sedimentgestein

- Im Falle des Profils El Kef les Pins wurden für jede Probe ~30 g des Sedimentgesteins für die röntgenographischen Untersuchungen (RDA) und (ERFA) mittels einer Scheibenschwingmühle in einem Achateinschub analysenfein ($<10\mu\text{m}$) aufgemahlen. Der Wasseranteil des Mahlguts wurde anschließend durch eine eintägige Aufheizung im Trockenschrank bei 105°C ausgetrieben; die Proben wurden anschließend luftdicht verschlossen.
- Im Falle des Profils DSDP Site 216 stand nur eine geringe Probenmasse von ~300mg je Probe zur Verfügung. Die Proben wurden manuell in einem Achatmörser aufgemahlen und anschließend ebenfalls einer eintägigen Aufheizung im Trockenschrank unterworfen. Danach wurde das Mahlgut aufgeteilt, indem je Probe ~30 μg für die röntgendiffraktometrischen Bestimmungen (RDA) reserviert wurden, während die restliche Masse durch einen Vollaufschluß für die Massenspektrometrie verfügbar gemacht wurde. Dem Vollaufschluß ging die Einwaage des Mahlgutes der Proben in jeweils einen Teflontiegel und die Überführung der Tiegel auf eine Heizplatte ($\sim 150^\circ\text{C}$) im Laborabzug voraus. Dort wurden 4mL konzentrierte ($\sim 65\%$) Salpetersäure (HNO_3) in subboiled-Qualität und, nach Einsetzen der Oxidation des organischen Probenanteils, 2mL Perchlorsäure (HClO_4) in selectipur-Qualität hinzugegeben. Die Evaporation der Säuren wurde durch die Gabe weiterer konzentrierter HNO_3 ausgeglichen. Nach rund einer Stunde wurde ein weitgehendes Eindampfen der Probenlösung zugelassen, dem die Zugabe von ~3mL konzentrierter HNO_3 und ~3mL konzentrierter (70%) Flußsäure in selectipur-Qualität folgte. Auch hierbei wurde die Evaporation durch die Gabe weiterer konzentrierter HNO_3 ausgeglichen. Um die Flußsäure zu entfernen, wurde nach Ablauf von weiteren zwei Stunden jede Probe wiederum weitgehend eingedampft und mit 1% HNO_3 quantitativ in Meßkolben überführt. Hierzu wurde, neben der HNO_3 in subboiled-Qualität, deionisiertes Milli-Q-Wasser verwendet. Alle verwendeten Gefäße und Pipettenspitzen wurden einer gründlichen Konditionierung mit 3% HNO_3 unterzogen.

5.1.2 Foraminiferen

Die Separation der fossilen Foraminiferenschalen aus dem Sedimentgestein erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Professor Keller am Department of Geosciences der Universität Princeton und wird hier nicht behandelt.

Die Analyse der Foraminiferenschalen mit Gasionenmassenspektrometrie (GI-MS) und hochauflösender induktiv gekoppelter Massenspektrometrie (HR-ICP-MS) erforderte zwei unterschiedliche Aufbereitungsstrategien:

- Der Einsatz der GI-MS gestattet die Bestimmung des Verhältnisses der Sauerstoffisotope ^{18}O und ^{16}O respektive des Verhältnisses der Kohlenstoffisotope ^{13}C und ^{12}C in den Foraminiferenschalen (Kapitel 5.2.4). Störgrößen des primären Isotopensignals der Schalen stellen zum einen Alteration und diagenetische Prozesse dar, die zu Rekristallisation und Präzipitation carbonatischer Zemente und Aufwachsungen führen (Kapitel 2.2 und 7.1). Diese lassen sich durch Aufbereitungsprozesse jedoch nicht beseitigen. Andererseits vermag auch organischer Detritus, der sich auf den Schalen und in den Schalenkammern absetzt, einen wesentlichen Einfluß insbesondere auf das Verhältnis der Kohlenstoffisotope ^{13}C und ^{12}C auszuüben. Der organische Detritus läßt sich durch das 30 minütige Baden der Foraminiferenschalen in einer 10% Lösung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) im temperierten Ultraschallbad ($\sim 80^\circ\text{C}$) sicher entfernen. Diesem Verfahren wurden sämtliche Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins unterzogen.
- Der Einsatz der HR-ICP-MS ermöglicht die Bestimmung der Calcium-normierten Elementgehalte der Foraminiferenschalen. Die Gehalte einiger Elemente, darunter Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium (z.B. Boyle 1980, 1981, 1983, Boyle und Keigwin 1985/86, Elderfield 1996, Hastings et al. 1996a) werden in den Foraminiferenschalen häufig massiv durch die Präzipitation von Metalloxiden auf den Schalen verändert. Organischer Detritus, der sich auf den Schalen und in den Schalenkammern absetzt, trägt ebenfalls, insbesondere bezüglich der Magnesiumgehalte der Schalen, (z.B. Martin et al. 2002) zu dieser Veränderung bei. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Störgrößen durch die Anwendung eines mehrstufigen Mikroaufschlussverfahrens, das im wesentlichen auf Arbeiten von Boyle (1981), Boyle und Keigwin (1985/86) und Hastings et al. (1996a) zurückgeht, beseitigt.

Dieses Reinigungsverfahrens wird im weiteren in Form einer Laboranleitung ausführlich dargestellt. Es umfaßt die Einwaage und mechanische Zerkleinerung der Foraminiferen, die Abtrennung der Tonpartikel, einen oxidierenden, gefolgt von einem reduzierenden Lösungsschritt sowie die abschließende Auflösung der Schalenfragmente (Abbildung 5.1.2a). Modifizierungen der zitierten Vorgängerarbeiten wurden im wesentlichen durch die Verwendung des relativ nicht toxischen Hydroxylammoniumchlorids ($[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$) als Reduktionsmittel an Stelle des hochtoxischen Hydrazins (N_2H_4) sowie in der Handhabung sehr kleiner Probenmassen vorgenommen. Der Autor weist ausdrücklich darauf hin, daß die übrigen Verfahrensschritte ansonsten, mit Ausnahme von Details, den zitierten Vorgängerarbeiten entsprechen.

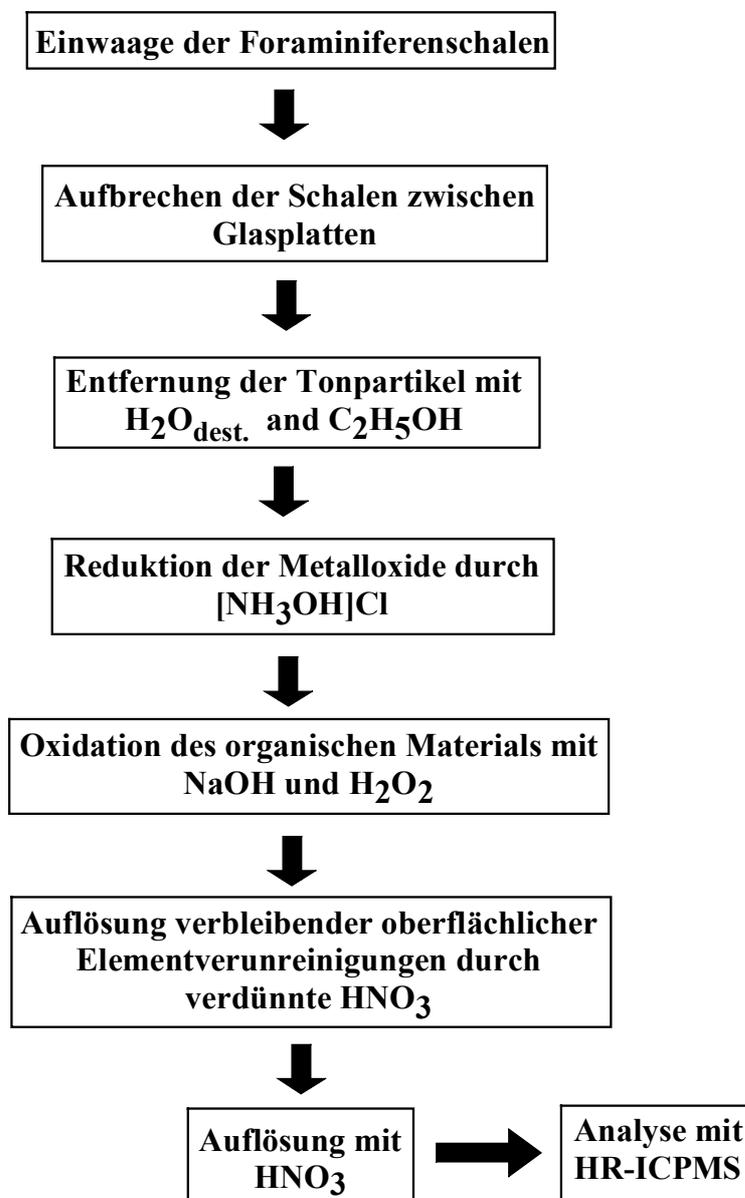


Abbildung 5.1.2a: Fließschema des modifizierten Aufbereitungsverfahrens für Foraminiferenschalen

Einwaage und Aufbrechen der Foraminiferenschalen

- a) Um eine gute statistische Absicherung zu erzielen, sollten wenigstens **zehn Foraminiferenschalen** in jeder Probe verwendet werden. Die Foraminiferenschalen werden unter dem Binokular in einer schwarzen Ausleseschale mit einem befeuchteten feinen Künstlerpinsel (~ Größe 00) ausgelesen. Hierbei sind offensichtlich alterierte Schalen zu verwerfen.
- b) Die Foraminiferen werden aus der Ausleseschale in ein Wägeschiffchen überführt, dieses mit einer Pinzette in eine Feinwaage eingebracht; das Gewicht jeder Probe wird auf 10µg genau im Laborbuch notiert. Die **Mindestgesamtmasse** jeder Probe sollte **~50µg** nicht unterschreiten, um hinreichende Konzentrationen der Spurenelemente in der Probenlösung nach Durchlaufen des Aufbereitungsverfahrens für die massenspektrometrische Analyse sicherzustellen.
- c) Das Wägeschiffchen wird von der Waage entfernt und mit dem Künstlerpinsel sanft auf eine saubere, mit Methanol gereinigte ~5 x 5cm große Glasplatte abgestrichen. Eine zweite, gleich große Glasplatte wird vorsichtig darauf gelegt und, von einer Ecke ausgehend, sanft und gleichmäßig nieder gedrückt, bis alle Kammern in jeder Schale aufgebrochen sind. Keinesfalls dürfen die Schalen dabei pulverisiert werden, da dies zum Verlust des gesamten Probengutes in den weiteren Aufbereitungsschritten führte. Die Fragmentierung wird unter dem Binokular kontrolliert.
- d) Danach werden die Fragmente mit dem Pinsel von beiden Glasplatten auf ein gefaltetes Blatt Wägepapier abgestrichen. Von diesem wird jede Probe in mit verdünnter Salpetersäure konditionierte 1,5 ml Polypropylen- Mikroreaktionsgefäße in einem Probengestell überführt.

Entfernung der Tonpartikel

- a) Um die Foraminiferen-Bruchstücke zu bedecken, wird mit einer Pipette eine geringe Menge $H_2O_{dest.}$ in jedes Reaktionsgefäß gegeben. Eventuell auftretende Luftblasen werden durch Klopfen gegen das Gestell beseitigt, die Gefäße geschlossen.
- b) Das Gestell wird für 1-2 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt.
- c) In jedes Röhrchen wird weiteres $H_2O_{dest.}$ eingespritzt, so daß die Probe und der Tonanteil vollständig durchbewegt werden. Danach wird einige Mal gegen das Gestell geklopft.
- d) Das Gestell wird eine halbe Minute stehen gelassen, damit die Schalenbruchstücke sich absetzen, danach wird das Wasser abpipettiert. Um nahezu bis zum Röhrchenboden abzusaugen, ohne dabei Schalenmaterial zu verlieren, wird hierzu eine 1000 µl Pipettenspitze, deren Auslass abgeflacht wurde, verwendet.

- e) Die Schritte a) bis d) werden zwei Mal mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$, zwei Mal mit Methanol in p.A.-Qualität und abschließend noch zwei Mal mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$, um das Methanol auszuspülen, wiederholt.

Reduzierender Lösungsschritt

Hierbei werden alle Metalloxide, die sich als Überzüge der Foraminiferenschalen sowohl des lebenden Tieres als auch während der Diagenese bilden, beseitigt.

- a) Zunächst wird eine 1-molare Lösung des Reduktionsmittels Hydroxylammoniumchlorid ($[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$) in einer 5%igen Ammoniaklösung erzeugt. Hierzu werden (**im Abzug**) in eine 50mL Teflonflasche 10mL konzentrierte Ammoniaklösung mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest.}}$ auf 50mL aufgefüllt und darin 3,6g Hydroxylammoniumchlorid gelöst. Die Reagens sollte unmittelbar vor ihrer Anwendung erzeugt werden, da ansonsten eine allmähliche Autooxidation das Reduktionsmittel zersetzt (Holleman und Wiberg 1995). Hydroxylammoniumchlorid und Ammoniaklösung müssen in p.A.-Qualität vorliegen.
- b) Es wird in jedes Probengefäß 1mL der Reagens einpipettiert und das Gefäß anschließend verschlossen.
- c) Die Gefäße werden nun in Schwimmgestelle eingesetzt, diese werden dann für 30 Minuten in ein beheizbares Ultraschallbad bei $\sim 80^\circ\text{C}$ gestellt. Nach jeweils 2-minütiger Pause wird die Ultraschallfunktion für 2 Minuten aktiviert. Durch die starke Evaporation muß regelmäßig $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ in das Ultraschallbad nachgefüllt werden.
- d) Im Anschluß wird die Reagenz fast bis zum Gefäßboden abpipettiert.
- e) Die Schritte b) bis d) werden noch 1-2 Mal wiederholt; anschließend werden die Innenseiten der Gefäßdeckel abgespült und die Gefäße mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ aufgefüllt und erneut abpipettiert.
- f) Mittels einer 100 μl Pipette wird jede Probe aufgenommen und in ein neues 1,5mL-Reaktionsgefäß überführt. Um die Verlagerung aller Bruchstücke sicherzustellen, wird mindestens drei Mal $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest.}}$ in das alte Röhrchen gefüllt und in das neue Gefäß umpipettiert. Anschließend wird das neue Gefäß noch jeweils 3 Mal mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ gespült und abpipettiert.

Oxidierender Lösungsschritt

Dieser Schritt dient der Entfernung aller organischer Substanz.

- a) 100 μl Wasserstoffperoxid (H_2O_2) werden zu etwa 30 ml 0,1 N NaOH- Lösung in ein kleines Becherglas pipettiert. Beide Reagenzien sollen hierbei p.A.-Qualität besitzen.

- b) 250µl der Reagens werden zu jeder Probe pipettiert; anschließend werden die Proben erneut verschlossen.
- c) Die Schwammgestelle werden 20 Minuten bei 80°C in das beheizbare Ultraschallbad gestellt und nach jeweils 2 Minuten Pause dem Ultraschall für 2 Minuten ausgesetzt.
- d) Danach werden die Innenseiten der Gefäßdeckel abgespült und die Gefäße mit H₂O_{dest.} aufgefüllt und nach einer 2-minütigen Absetzpause abpipettiert. Darauf werden die Gefäße noch zwei Mal aufgefüllt und abpipettiert.
- e) Im Anschluß wird jede Probe mit einer 100µl-Pipette aufgenommen und in ein 5mL-Teflonmikroreaktionsgefäß mit konischer Bodenform überführt. Mindestens drei Mal wird H₂O_{dest.} in das alte Röhrchen gefüllt und in das neue Teflongefäß umpipettiert, um die Verlagerung aller Bruchstücke sicherzustellen. Danach wird das neue Gefäß noch jeweils 3 Mal mit H₂O_{dest.} gespült und abpipettiert.

Schwache Säureauslaugung

In diesem Arbeitsschritt wird die Auflösung noch verbleibender metallischer Kontamination durch oberflächliche Säureanlösung angestrebt.

- a) 25µl 0,25%iger HNO₃ in subboiled oder ultrapur- Qualität werden zu jeder Probe pipettiert, nach 2 Minuten werden die Proben mit 1mL H₂O_{bidest.} aufgefüllt und abpipettiert.
- b) Die Proben werden noch jeweils 3 Mal mit H₂O_{bidest.} aufgefüllt und anschließend abpipettiert.
- c) Bei weitgehender Abpipettierung des H₂O_{bidest.} können die Schalenfragmente (gekühlt) unbegrenzt gelagert werden.

Auflösung der Proben

- a) 100µL 1%ige HNO₃ in subboiled oder ultrapur- Qualität werden den Proben in den Teflongefäßen zugesetzt.
- b) In Gestell werden sie dem Ultraschallbad für 15 Minuten ausgesetzt, um die Probenauflösung zu beschleunigen.
- c) Falls danach irgendwelche Fragmente sichtbar sind, werden der Probe weitere 100µL der 1%igen HNO₃ hinzugefügt und die Proben erneut ins Ultraschallbad gestellt.
- d) Mit Hilfe von Indikatorpapier wird die vollständige Auflösung des Carbonats sichergestellt.

- e) Unlösliche Rückstände, die meist auf in den Schalenfüllungen der Foraminiferen eingelangertes silikatisches Material zurückzuführen sind, könnten im Massenspektrometer zu einer Verstopfung der Kapillarschläuche führen. Durch vorsichtiges Abpipettieren der gelösten Probe über dem konischen Gefäßboden und anschließendem Verwerfen der verbleibenden Zwickelfüllung (~10mL), gefolgt von der Rückpipettierung der Probenlösung, wird dieses Problem zuverlässig gelöst.

Es sei betont, daß die erfolgreiche, d.h. **kontaminationsfreie** Durchführung des Reinigungsverfahrens stark von der Qualität aller analytischen Einflußfaktoren abhängt. Eine geeignete Einführung in die Problematik geben z.B. Howard und Statham (1993).

Wesentlich für die Vermeidung von Kontaminationen beim Reinigungsverfahren sind:

- Die Schaffung eines äußerst sauberen Arbeitsplatzes. Ab dem reduzierenden Schritt sollte in einer Flowbox gearbeitet werden, die schwache Säureauslaugung und die Probenauflösung erfordern Reinraumbedingungen
- Der Einsatz geeigneter Kleidung. Nicht fasernde Kleidung, vorzugsweise Reinraumlaborkittel und Haarnetz sowie die Verwendung von Handschuhen sind erforderlich.
- Geeignetes Labormaterial. Die verwendeten Laborflaschen, Bechergläser und Pipettenspitze sollten mit verdünnter (1-3%) HNO_3 sorgfältig konditioniert und ausschließlich für die Aufbereitung des Schalenmaterials verwendet werden. Als Material für die Laborflaschen und Bechergläser ist Teflon vorzuziehen.
- Der Einsatz hochreiner Reagentien. Für alle Verfahrensschritte ab der Entfernung der Tonfraktion ist die Verwendung von Reagentien in p.a.-Qualität zwingend erforderlich. Die schwache Säureauslaugung und die Probenauflösung erfordern HNO_3 in suprapur- bzw. subboiled p.a.-Qualität. Für die Arbeitsschritte bis zum oxidativen Schritt ist bidestilliertes Wasser geeignet, für die schwache Säureauslaugung und die Probenauflösung ist Wasser in Milli-Q-Qualität obligatorisch.

Tabelle 5.1.2a gibt eine Gegenüberstellung der Calcium-normierten Elementgehalte planktonischer Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 525 für nur mit H_2O_2 behandelte Proben, Proben die dem Boyle-Reinigungsverfahren unterworfen wurden und Proben, die mit dem modifizierten Aufbereitungsverfahren (diese Arbeit) gereinigt wurden. Mit Ausnahme der Gehalte des Strontiums und des Magnesiums, die nicht durch die Präzipitation von Metalloxiden betroffen sind, zeigen alle Calcium-normierten Elementgehalte der Schalen eine signifikante Abnahme in den mit dem Reinigungsverfahren nach Boyle und Keigwin (1985/86) wie auch in den mit dem modifizierten Reinigungsverfahren (vorliegende Arbeit) behandelten

Proben. Signifikante Unterschiede werden zwischen den Elementgehalten der Schalen, die dem Verfahren nach Boyle und Keigwin (1985/86) unterworfen wurden und den Elementgehalten der mit dem modifizierten Reinigungsverfahren behandelten Schalen nicht beobachtet.

Tabelle 5.1.2a: Vergleichende Darstellung Ca-normierter Spurenelementkonzentrationen in Foraminiferenschalen für verschiedene Aufbereitungsverfahren

	[µmol/mol Ca]									
	Probe	Mg	V	Mn	Co	Ni	Zn	Sr	Cd	Ba
Hydroxylammoniumchlorid ([NH ₃ OH]Cl) (Vorliegende Arbeit)	a	2920	0,49	68,1	0,29	7,45	44,7	2470	0,27	29,1
	b	3060	0,67	64,7	0,38	9,09	55,6	2490	0,19	25,9
	c	2680	0,59	45,3	0,45	6,76	48,4	2350	0,34	23,5
	d	3040	0,39	50,7	0,36	7,01	49,3	2450	0,30	24,7
Hydrazin (N ₂ H ₄) (Boyle und Keigwin, 1985/86)	a	2920	0,42	70,3	0,40	7,54	51,8	2480	0,29	22,2
	b	2640	0,74	63,3	0,33	5,98	49,5	2600	0,21	27,8
	c	3030	0,50	49,7	0,45	7,65	50,2	2350	0,32	22,2
	d	3080	0,43	54,2	0,47	6,34	50,5	2460	0,26	26,2
Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) 30 Minuten	a	3230	1,28	167	0,89	12,7	148	2540	4,87	32,7
	b	3090	1,19	161	0,56	11,9	189	2380	3,19	22,8
	c	2780	0,83	134	0,67	12,0	109	2370	2,47	24,9
	d	2890	0,90	150	0,99	11,4	112	2500	2,94	25,6

5.2 Analytische Verfahren

5.2.1 Hochauflösende Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (HR-ICP-MS)

Die Elementgehalte in Foraminiferenschalen der beiden Profile El Kef les Pins und DSDP Site 216 sowie die Elementgehalte und die Bleisotopenverhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216 wurden mit einem doppelt fokussierenden VG[®] Axiom Einzelkollektor-Massenspektrometer durchgeführt. Als Ionenquelle diente ein induktiv erzeugtes Plasma. Durch die Kombination eines elektrostatischen Analysators (ESA) und eines Hochleistungsmagneten in Nier-Johnson-Geometrie werden Auflösungen $R \geq 10000$ erreicht. Alle Messungen erfolgten mit einem mikrokonzentrischen Zerstäuber (Flußrate $\sim 100\mu\text{L}/\text{min}$), einer Scott-Sprühkammer und Nickel-Cones. Die Messungen der Elementgehalte wurden im Magnet-Scanmodus, der sowohl die elektrostatische als auch die magnetische Beeinflussung des Ionenstrahls nutzt, durchgeführt. Eine Übersicht der für die Bestimmung der Elementgehalte eingesetzten Meßparameter liefern die Tabelle 5.2.1a für die Foraminiferenschalen und die Tabelle 5.2.1b für das Sedimentgestein.

Tabelle 5.2.1a: Meßparameter bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Elementgehalte in Foraminiferenschalen

Isotop	Runs	Sweeps	Dwelltime [Ms]	Points per Peak Width	Peak Widths	Resolution R
Foraminiferenschalen						
^{115}In	3	1	25	20	3	500
^{111}Cd	3	1	25	20	3	500
^{137}Ba	3	1	25	20	3	500
^{208}Pb	3	1	25	20	3	500
^{209}Bi	3	1	30	20	5	4000
^{51}V	3	1	30	20	5	4000
^{63}Cu	3	1	30	20	5	4000
^{59}Co	3	1	30	20	5	4000
^{60}Ni	3	1	30	20	5	4000
^{65}Cu	3	1	30	20	5	4000
^{66}Zn	3	1	30	20	5	4000
^{68}Zn	3	1	30	20	5	5000
^{75}As	3	1	30	20	5	4000
^{169}Tm	3	1	30	20	8	10000
^{24}Mg	3	1	30	20	8	10000
^{25}Mg	3	1	30	20	8	10000
^{46}Ca	3	1	30	20	8	10000
^{48}Ca	3	1	30	20	8	10000
^{86}Sr	3	1	30	20	8	10000
^{88}Sr	3	1	30	20	8	10000
^{55}Mn	3	1	30	20	8	10000

Fett gedruckte Isotope stellen jeweils die internen Standards der unter ihnen aufgeführten Isotopengruppen dar.

Es sei betont, daß insbesondere im Falle der Elementgehalte in den Foraminiferenschalen eine Detektion des Ionenstrahls allein mit den Sekundärelektronenvervielfachern (SUV) angestrebt wurde, um deren gegenüber den Faraday-Cups höhere Empfindlichkeit bei niedrigen Analytkonzentrationen in den Probelösungen auszunutzen.

Tabelle 5.2.1b: Meßparameter bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Elementgehalte in Sedimentgestein

Isotop	Runs	Sweeps	Dwelltime [Ms]	Points per Peak Width	Peak Widths	Resolution R
Sedimentgestein						
¹¹⁵In	3	1	25	20	3	2000
⁹⁸ Mo	3	1	25	20	3	500
¹¹¹ Cd	3	1	25	20	3	500
¹²¹ Sb	3	1	25	20	3	500
¹³⁷ Ba	3	1	25	20	3	500
¹³⁹ La	3	1	25	20	3	500
²⁰⁶ Pb	3	1	25	20	3	500
²⁰⁷ Pb	3	1	25	20	3	500
²³² Th	3	1	25	20	3	1000
²³⁸ U	3	1	25	20	3	1000
¹⁰³Rh	3	1	30	20	5	5000
²⁴ Mg	3	1	35	20	8	10000
²⁵ Mg	3	1	35	20	8	10000
⁴² Ca	3	1	35	20	8	10000
⁴⁴ Ca	3	1	35	20	8	10000
⁵¹ V	3	1	30	20	5	4000
⁵² Cr	3	1	30	20	5	4000
⁵⁵ Mn	3	1	35	20	8	10000
⁵⁶ Fe	3	1	30	20	5	5000
⁵⁹ Co	3	1	30	20	5	4000
⁶⁰ Ni	3	1	30	20	5	4000
⁶³ Cu	3	1	30	20	5	5000
⁶⁵ Cu	3	1	30	20	5	5000
⁶⁶ Zn	3	1	30	20	5	5000
⁶⁸ Zn	3	1	30	20	5	5000
⁷⁵ As	3	1	35	20	8	10000
⁸⁵ Rb	3	1	30	20	5	4000
⁸⁸ Sr	3	1	35	20	8	10000

Fett gedruckte Isotope stellen jeweils die internen Standards der unter ihnen aufgeführten Isotopengruppen dar.

Im Gegensatz zu den Bestimmungen der Elementgehalte wurden die Bestimmungen der Bleiisotopenverhältnisse ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb im Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216 im ESA-Modus ausgeführt. Dieser variiert bei festgesetztem Magneten allein die Position des elektrostatischen Analysators, der damit verbundene Geschwindigkeitsgewinn gegenüber dem

Magnetscan-Modus erlaubt eine schnelle, nichtsdestotrotz sequentielle Messung verschiedener Isotope. Gegenüber Thermionenmassenspektrometern (TIM-MS) und hochauflösenden induktiv gekoppelten Multikollektor-Massenspektrometern (MC-ICP-MS), die verschiedene Isotope simultan messen, treten damit Fluktuationen des Ionenstrahls, des ESA und der Faraday-Cups auf, die zu einer schlechteren absoluten Richtigkeit (accuracy) und Wiederholgenauigkeit (precision) der Messungen führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber keine hochpräzise Bestimmung der Bleiisotopenverhältnisse, wie sie z.B. für Datierungen erforderlich ist, angestrebt. Stattdessen lag das Augenmerk auf der einfachen Unterscheidung der Bleiisotopensignaturen krustaler Sedimente und vom Erdmantel abgeleiteter Vulkanite. Tabelle 5.2.1c gibt eine Übersicht der Meßparameter bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Isotopenverhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216.

Die massenspektrometrische Bestimmung der Bleiisotopenverhältnisse wird durch den Massendiskriminierungseffekt, der auf der bevorzugten Transmission schwerer gegenüber leichten Isotopen im Plasma (Space-charge Effekt) und auf der Expansion des Ionenstrahls zwischen den Cones (z.B. Walder et al. 1993, Montaser 1998) beruht, erschwert. Eine Lösung bietet die externe Korrektur der Bleiisotopenverhältnisse in den Probelösungen mit Korrekturfaktoren (Gleichung 5.2.1a), die auf der Zugabe einer Thalliumlösung mit bekanntem Isotopenverhältnis $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ zu einer Probenlösung mit unbekanntem Bleiisotopenverhältnis beruhen (Walder et al. 1993):

Gleichung 5.2.1a: Korrekturfaktor der Bleiisotopenverhältnisse (Walder et al. 1993)

$$\mathbf{R}_{\text{real}} = \mathbf{R}_{\text{mes.}} \times (\mathbf{1} + \mathbf{C})^{\delta m}$$

R_{real} : Korrigiertes Isotopenverhältnis; $R_{\text{mes.}}$: Gemessenes Isotopenverhältnis; C: Korrekturfaktor; δm : Massendifferenz der betrachteten Isotope

Wird in dieser Gleichung der Korrekturfaktor C isoliert, so läßt er sich für das Thalliumisotopenverhältnis durch das Einsetzen des bekannten Thalliumisotopenverhältnisses der Thalliumlösung und des gemessenen Thalliumisotopenverhältnisses berechnen. Unter der Voraussetzung, daß der Korrekturfaktor allein von der Masse der betrachteten Isotope abhängt, stellt der so gewonnene Korrekturfaktor für die Thalliumisotopenverhältnisses auch einen Korrekturfaktor für die Bleiisotopenverhältnisse dar. Eingesetzt in die ursprüngliche Gleichung liefert er, zusammen mit dem gemessenen Bleiisotopenverhältnis, das korrigierte Bleiisotopenverhältnis der Probe.

Wie Hirata (1996) zeigt, ist diese Korrektur unvollkommen, da die Korrekturfaktoren für die Bleiisotope mit den Korrekturfaktoren für Thallium nicht perfekt korrelieren. Der Korrekturfaktor C für die Thalliumisotopenverhältnis wird in diesem auch in der vorliegenden Arbeit angewandten Modell zunächst mittels einer empirisch gefundenen Gleichung in Beziehung zu den mittleren Massen der beteiligten Blei- und Thalliumisotopensysteme gesetzt (Gleichung 5.2.1b), bevor er, so modifiziert, als Korrekturfaktor $C_{\text{mod.}}$ (an Stelle des Korrekturfaktors C) der Bleiisotopenverhältnisse (durch Einsetzung in Gleichung 5.2.1a) dienen kann.

Gleichung 5.2.1b: Modifizierter Korrekturfaktor der Bleiisotopenverhältnisse (Hirata 1996)

$$C_{\text{mod.}} = \frac{C \times (1,329 \times 10^{-4} \times m_{\text{mit. Pb}}) + 1,0356}{(1,329 \times 10^{-4} \times 204) + 1,0356}$$

$C_{\text{mod.}}$: modifizierter Korrekturwert; C: Korrekturfaktor; $m_{\text{mit. Pb}}$: mittlere Masse der betrachteten Bleiisotope; $m_{\text{mit. Tl}}$: mittlere Masse der betrachteten Thalliumisotope ^{202}Tl und ^{205}Tl

Tabelle 5.2.1c: Übersicht der Meßparameter bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Isotopenverhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Sedimentgestein.

Isotop	Runs	Sweeps	Dwelltime [Ms]	Points per Peak Width	Peak Widths	Auflösung R
Sedimentgestein						
^{203}Tl	5	200	7	5	1,5	400
^{205}Tl	5	200	7	5	1,5	400
^{206}Pb	5	200	7	5	1,5	400
^{207}Pb	5	200	7	5	1,5	400
^{208}Pb	5	200	7	5	1,5	400

5.2.2 Andere analytische Verfahren

- Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Foraminiferenschalen der Profile El Kef les Pins und DSDP Site 216 wurden mit einem Zeiss DSM 960 Elektronenmikroskop im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe durchgeführt. Es wurde mit einer 200–3500 fachen Vergrößerung unter einem Kippwinkel von 0–15° bei einer Beschleunigungsspannung von 15–25keV betrieben.

- Carbonat/Wasser (CWA) und Kohlenstoff/Schwefelanalyse (CSA)

Für das Profil DSDP Site 216 wurden der Schwefel- (SO_2) und der Gesamtkohlenstoffgehalt ($\text{CO}_{2\text{ges.}}$) des Sedimentgesteins mit einem Leybold CSA-5003 Gerät bestimmt. Der Carbonat- ($\text{CO}_{2\text{carb.}}$) und der Wassergehalt (H_2O) der Proben des Profils wurden mittels eines Leybold CWA-5003 Gerätes bestimmt. Die jeweilige Differenz des Gesamtkohlenstoff- und des Carbonatgehalts der Proben stellt deren organischen Kohlenstoffgehalt dar.

- Röntgendiffraktometrie (RDA)

Eine diffraktometrische Identifizierung der Mineralphasen im Sedimentgestein der Profile Profile El Kef les Pins und DSDP Site 216 wurde mit einem Siemens Kristalloflex[®] D500 Röntgendiffraktometer durchgeführt. Hierzu wurden Übersichtsaufnahmen mit monochromatischer $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung unter Beugungswinkeln 2θ zwischen 3° und 63° gemessen.

- Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)

Die Bestimmung der Haupt- (Ca, Fe), Neben- (Ti, Mn, Sr) und Spurenelementgehalte (Cu, Zn, As, Rb, Zr, Sr, Ba) des Sedimentgesteins des Profils El Kef les Pins erfolgte mit einem Tracor Spectrace[®] 5000 Röntgenfluoreszenzspektrometer. Jeweils 5g der Proben wurden in Spectrocups[®] überführt und mit Mylarfolie[®] abgedeckt. Um eine Optimierung der Fluoreszenz zu erreichen, wurden die Proben nach Kramar (1997) jeweils mit einem Aluminium-, einem Kupfer- und einem Palladium- Filter gemessen.

- Gasionenmassenspektrometrie (GI-MS)

Der $\delta^{18}\text{O}$ und der $\delta^{13}\text{C}$ in den Foraminiferenschalen der Profile Profile El Kef les Pins und DSDP Site 216 wurden mit einem an ein vollautomatisches Micromass[®] Multi-Carb Präparationssystem gekoppelten Micromass[®] Optima Massenspektrometer gemessen.

Der $\delta^{18}\text{O}$ beschreibt die Promille-Abweichung des Isotopenverhältnisses $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ einer Probe vom definierten Isotopenverhältnisse $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ eines Standards (Gleichung 5.2.2a). Der $\delta^{13}\text{C}$ ist analog definiert.

Gleichung 5.2.2a: Definitionsgleichung des $\delta^{18}\text{O}$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Probe}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Probe}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Standard}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Standard}}} \times 1000$$

Nachweisgrenzen und **Standardabweichungen** der vorgestellten instrumentellen analytischen Verfahren werden im Anhang gegeben.

5.3 Statistische Datenauswertung

Um die Interpretation der mit den analytischen Verfahren (voriges Kapitel) gewonnenen Daten zu Elementgehalten und Isotopenverhältnissen in Sedimentgestein und Foraminiferenschalen zu verbessern respektive zu ermöglichen, wurden die Daten mit Hilfe statistischer Verfahren ausgewertet. Diese Verfahren umfassen die univariate Korrelationsanalyse sowie die multivariate Cluster- und Faktoranalyse. Durchgeführt wurden die statistischen Untersuchungen mit dem StatSoft[®]-Programmpaket Statistica 6.0.

6 Ergebnisse

6.1 Teufenabhängige Darstellung der geochemischen Ergebnisse des Profils El Kef les Pins

6.1.1 Calcium-normierte Elementgehalte der Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen

Die Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte benthischer und planktonischer Foraminiferen weisen im Teufenprofil (Abb. 6.1.1a, b & c), mit Ausnahme des Mangans, sämtlich einen starken Anstieg ab der oberen Foraminiferenzzone CF8a (~12-17m Profiltiefe) respektive der unteren Foraminiferenzzone CF8b (~8-12m Profiltiefe) auf, der zu hohen, meist maximalen Werten und hoher Varianz im obersten Intervall des Profils führt.

Es zeigen sich im Teufenprofil fünf Elementgruppen mit jeweils eigenem Verteilungsmuster:

- Magnesium (Abb. 6.1.1a) zeigt im unteren Profilabschnitt bis zur oberen CF8a (~15m Profiltiefe) stetig erhöhte Konzentrationen in den planktonischen gegenüber den entsprechenden benthischen Foraminiferenschalen. Im oberen Profilabschnitt schneiden sich dagegen die beiden Konzentrationsverläufe, so daß die benthischen Foraminiferenschalen die höheren Konzentrationen aufweisen. Maxima treten in der CF8b (~2-5m Profiltiefe), Minima in der CF8a (~13 und ~18m Profiltiefe) und an der Grenze zur CF9 (~27m Profiltiefe) auf.
- Vanadium und Mangan (Abb. 6.1.1a & b) besitzen über das gesamte Profil erhöhte Konzentrationen in den planktonischen gegenüber den entsprechenden benthischen Foraminiferenschalen. Die Vanadiumgehalte benthischer und planktonischer Schalen weisen deutliche Maxima in der CF8b (~3-4 und ~8m Profiltiefe), der CF8a (~18m Profiltiefe), der CF9 (~32m Profiltiefe) und der CF10 (~35-37m Profiltiefe) auf, ausgeprägte Minima kommen nicht vor. Bemerkenswert sei, daß die gegenüber den Gehalten benthischer Schalen erhöhten Gehalte planktonischer Schalen des im Meerwasser nahezu konservativen Vanadiums (Nozaki 1996) durch die Abhängigkeit der Vanadiumaufnahme von der biologischen Spezies bedingt ist (Hastings 1996). Die Manganengehalte besitzen Maxima in der CF8a (~22m Profiltiefe), der CF9 (~28-29m Profiltiefe) sowie der CF10 (~34m Profiltiefe) und ein Minimum in der CF8a (~13m Profiltiefe) auf.
- Im gesamten Konzentrationsprofil von Strontium, Nickel, Kupfer, Arsen, Kobalt und Blei (Abb. 6.1.1a, b & c) schneiden sich häufig die Konzentrationsverläufe in

benthischen und planktonischen Schalen. Die Strontiumgehalte weisen deutliche Maxima in der CF8b (~2-4m Profildeufe), der CF8a (~15 und ~19-21m Profildeufe), der CF9 (~28-31m Profildeufe) sowie der CF10 (~38-42m Profildeufe) und Minima in der CF8a (~14 und ~16m Profildeufe) auf. Die Nickelgehalte erreichen in der CF8b (2-6m Profildeufe) Maxima, Minima liegen in der CF8a (~14-21m Profildeufe), im CF8a-CF9-Übergang (~26-28m Profildeufe) sowie in der CF10 (~38m Profildeufe) vor. Die Kupferkonzentrationen weisen Maxima in der CF8b (~1 und ~3-6m Profildeufe), der CF9 (~28 und ~30-32m Profildeufe) und in der CF10 (~34, ~37 und ~39m Profildeufe) auf, Minima existieren in der CF8a (~15m und ~26m Profildeufe), der CF9 (~30m Profildeufe), im CF9-CF10-Übergang (~33m Profildeufe) und in der CF10 (~37, ~39 und ~41m Profildeufe).

- Arsen (Abb. 6.1.1b) besitzt in der CF8b (~2-6m Profildeufe) ausgeprägte Konzentrationsmaxima, Minima liegen in der CF8a (20m Profildeufe) und in der CF10 (~36m Profildeufe) vor. Kobalt zeigt Konzentrationsmaxima in der CF8b (~2-4 und ~8m Profildeufe) und der CF10 (~40-42m Profildeufe) vor, Minima bestehen in der CF8a (~16-17m Profildeufe), im CF8a-CF9-Übergang (~26m Profildeufe) und in der CF10 (~34m Profildeufe). Die Bleigehalte erreichen in der CF8b und in der CF8a (~2-13m Profildeufe) ein plateauartiges Maximum, Minima zeigen sich in der CF8a (~16-17m Profildeufe) und im CF8a-CF9-Übergang (~27m Profildeufe).
- Zink, Cadmium und Barium (Abb. 6.1.1b & c) weisen im unteren Profilschnitt bis zur oberen CF8a (~17m Profildeufe, für Barium bis zum CF8b-CF8a-Übergang) stetig erhöhte Konzentrationen in den benthischen gegenüber den entsprechenden planktonischen Foraminiferenschalen auf. Der untere Profilschnitt stellt dabei eine zyklische Folge von Maxima und Minima dar. Im oberen Profilschnitt schneiden sich hingegen die Konzentrationsverläufe in benthischen und planktonischen Schalen. Die Zinkgehalte erreichen ein Maximum in der CF8b (~2-4m Profildeufe), Minima werden in der CF8a (~18 und ~20m Profildeufe) und zwischen der CF9 und der CF10 (~30 und ~37m Profildeufe) erreicht. Die Cadmiumgehalte besitzen in der CF8b (~4m Profildeufe) ein Maximum, Minima bestehen zwischen der CF9 und der CF10 (~30-39m Profildeufe). Die Barium-Konzentrationen zeigen ein Maximum in der CF8b (~2-6m Profildeufe), Minima bestehen in der CF8b (~10m Profildeufe), in der CF8a (~19m Profildeufe), im CF9- CF10-Übergang (~33m Profildeufe) sowie in der CF10 (~37-40m Profildeufe).

Die absoluten Elementgehalte des Vanadiums, des Mangans und des Bariums im unteren Profilabschnitt sowie aller untersuchten Elemente im von starker Zunahme der Elementgehalte betroffenen oberen Profilabschnitt überschreiten die Größenordnung der an rezenten und sub-rezenten Foraminiferenschalen bestimmten Elementgehalte (z.B. Boyle 1980, 1981, 1983, Boyle und Keigwin 1985/86, Elderfield 1996, Hastings 1996b). Die übrigen Elementgehalte entsprechen den publizierten Größenordnungen. Daten über Arsengehalte in Foraminiferenschalen liegen dem Autor, trotz intensiver Literaturrecherche, nicht vor.

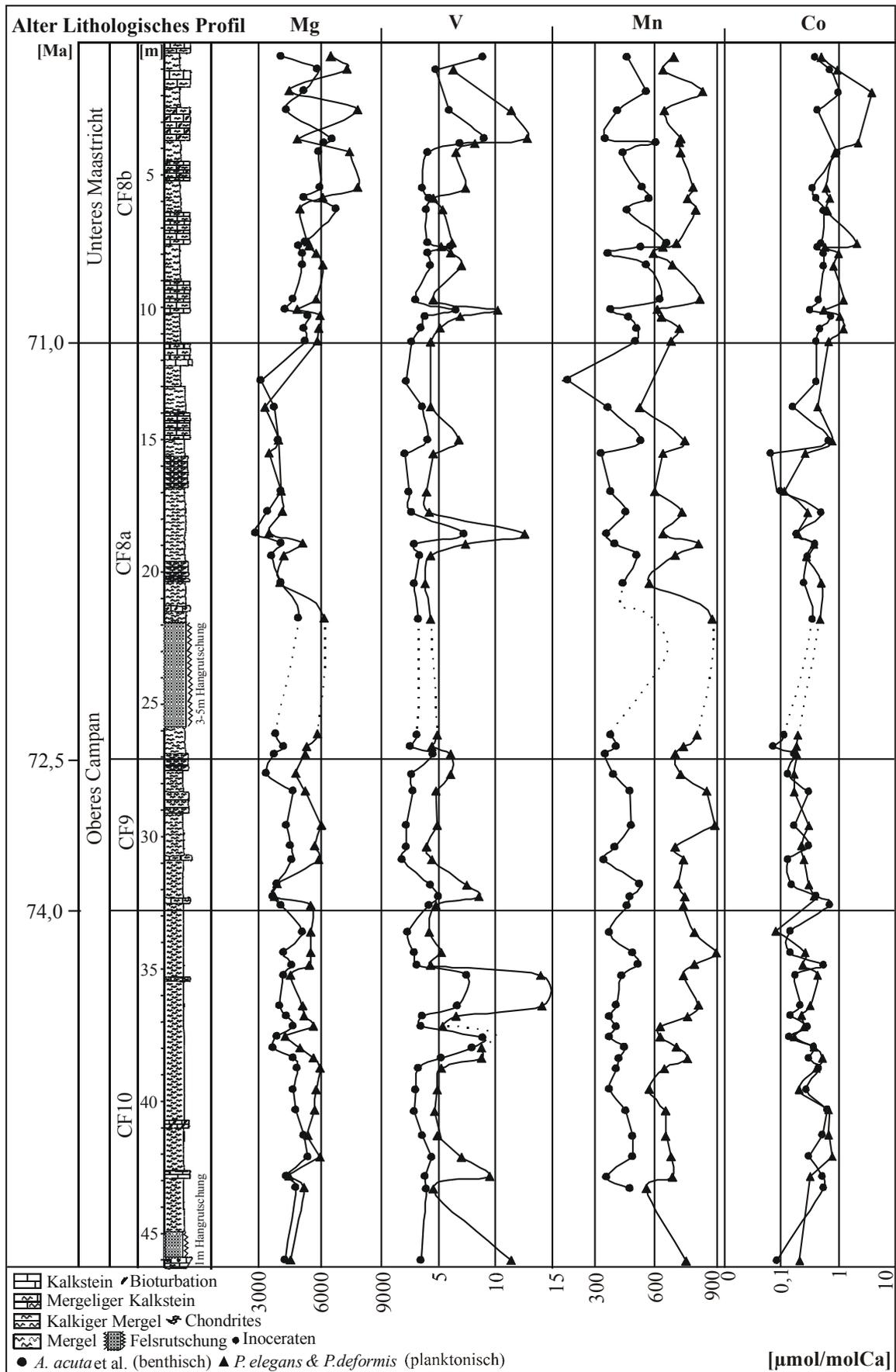


Abbildung 6.1.1a: Tiefenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in bent. und plankt. Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins

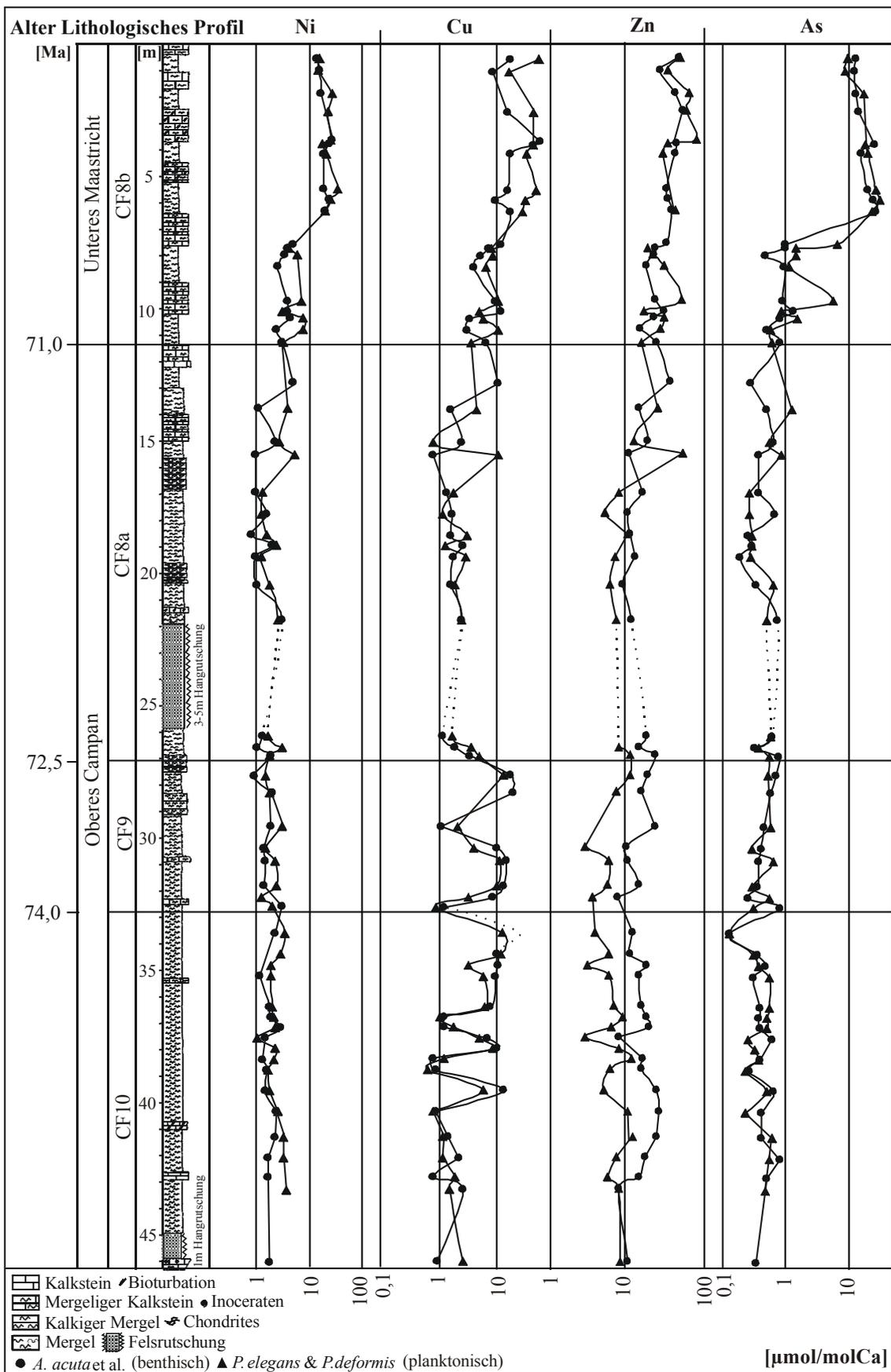


Abbildung 6.1.1b: Tiefenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung 1)

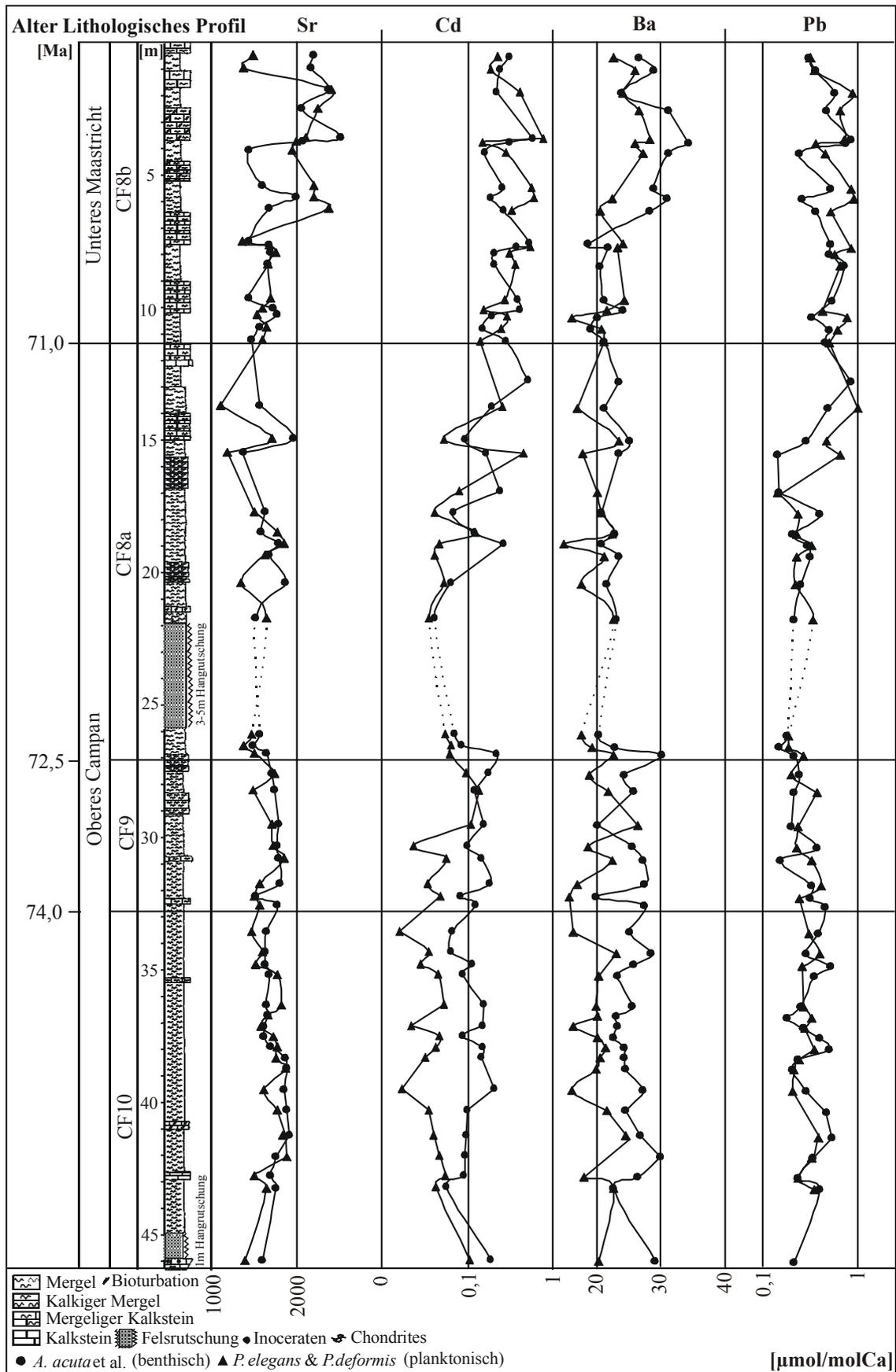


Abbildung 6.1.1c: Tiefenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung 2)

Entsprechend der Maximalwerte und hohen Varianz aller Elementgehalte (mit Ausnahme des Mangans) in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen ab der oberen CF8a (~12-18m Profiltiefe) respektive der unteren CF8b (~8-12m Profiltiefe), zeigen die Differenzen der Elementgehalte benthischer und planktonischer Foraminiferen im oberen Profilbereich gleichfalls Maximal-, respektive Minimumwerte und hohe Varianz.

Die Differenzen der Elementkonzentrationen in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen, im weiteren mit Δ bezeichnet, zeigen im Teufenprofil (Abb. 6.1.1d & e) zwei Verteilungsmuster:

- Der ΔZn , der ΔCd und der ΔBa (Abb. 6.1.1e) zeigen im unteren Profilabschnitt (~17-46m Profiltiefe) durchgängig positive Werte und haben dabei gemeinsame Maxima (~27, ~32, ~37 und ~40m Profiltiefe). Ergo übersteigen im unteren Profilabschnitt die entsprechenden Elementgehalte der benthischen stets die der planktonischen Schalen. Der ΔZn erreicht im CF8b (~8m Profiltiefe) das absolute Maximum und in der CF8b (~2 und ~10m Profiltiefe) sowie der CF8a (~16m Profiltiefe) Minima. Der ΔCd weist in der CF8b (~4 und ~10m Profiltiefe) und in der CF8a (~17m Profiltiefe) weitere Maxima und in der CF8b (~2 und ~6m Profiltiefe) sowie in der CF8a (~15m Profiltiefe) Minima auf. Der ΔBa besitzt zusätzliche Maxima in der CF8b (~3-7m Profiltiefe) und in der CF8a (~16 und ~20m Profiltiefe) sowie Minima in der CF8b (~8-10m Profiltiefe).
- Der ΔMg und der ΔMn (Abb. 6.1.1d) stimmen im gesamten Profil im Trend grob überein. Im unteren Profilabschnitt bis zur untersten CF8a (~26m Profiltiefe) nehmen die Werte ab, bis in die CF8b (~7m Profiltiefe) steigen sie an, um im obersten Profilabschnitt erneut abzusinken. Der ΔMg zeigt Maxima (~4 und ~7m Profiltiefe) sowie Minima (~1 und ~2m Profiltiefe) in der CF8b. Der ΔMn besitzt Maxima in der CF8b (~4 und ~8m Profiltiefe) und in der CF10 (~43m Profiltiefe) sowie Minima in der CF8b (~4m Profiltiefe), der CF8a (~19 und ~26m Profiltiefe), der CF9 (~30m Profiltiefe) und in der CF10 (~34 und ~36m Profiltiefe).

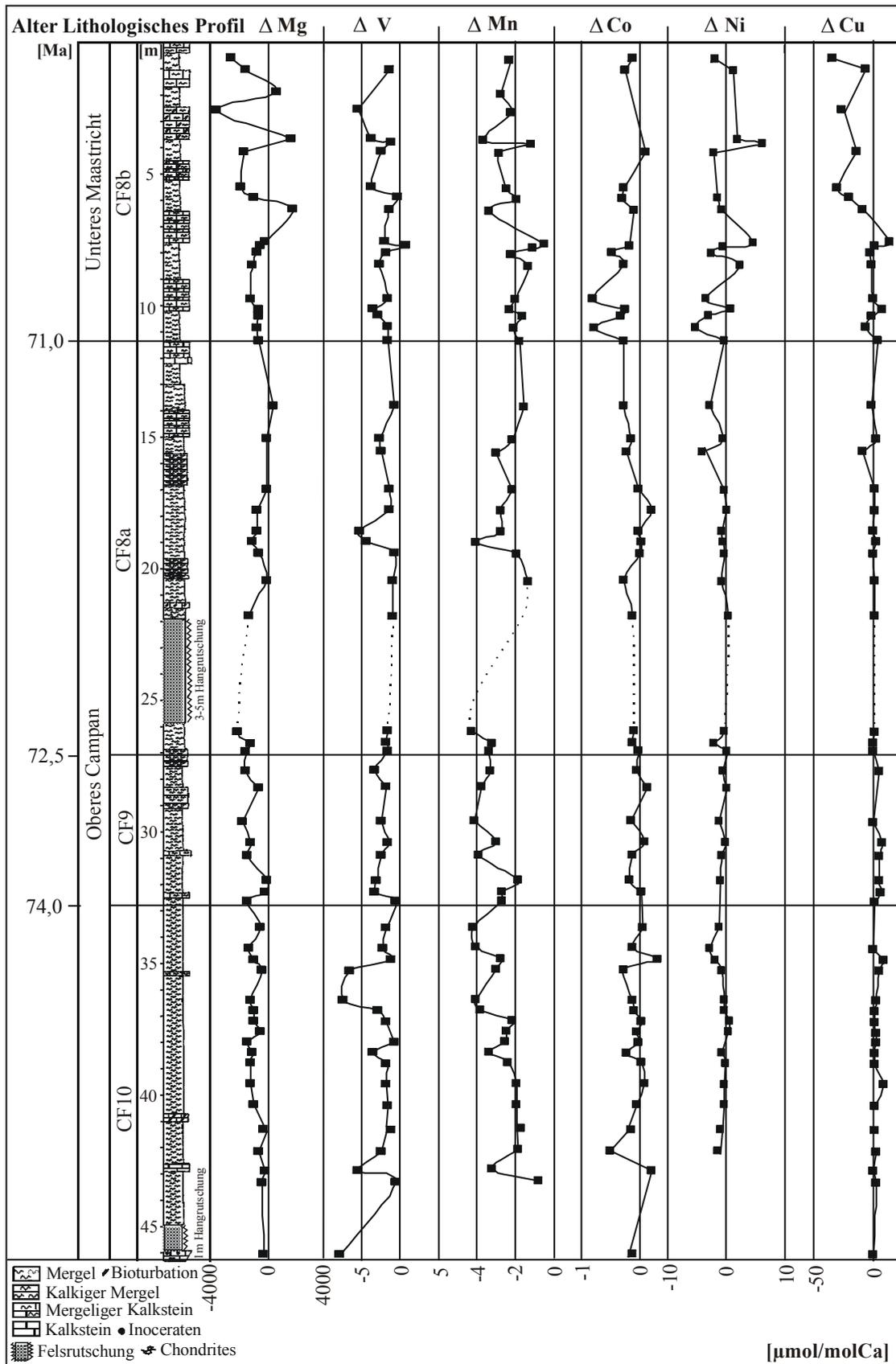


Abbildung 6.1.1d: Tiefenprofil der Differenzwerte Ca-normalierter Elementgehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins

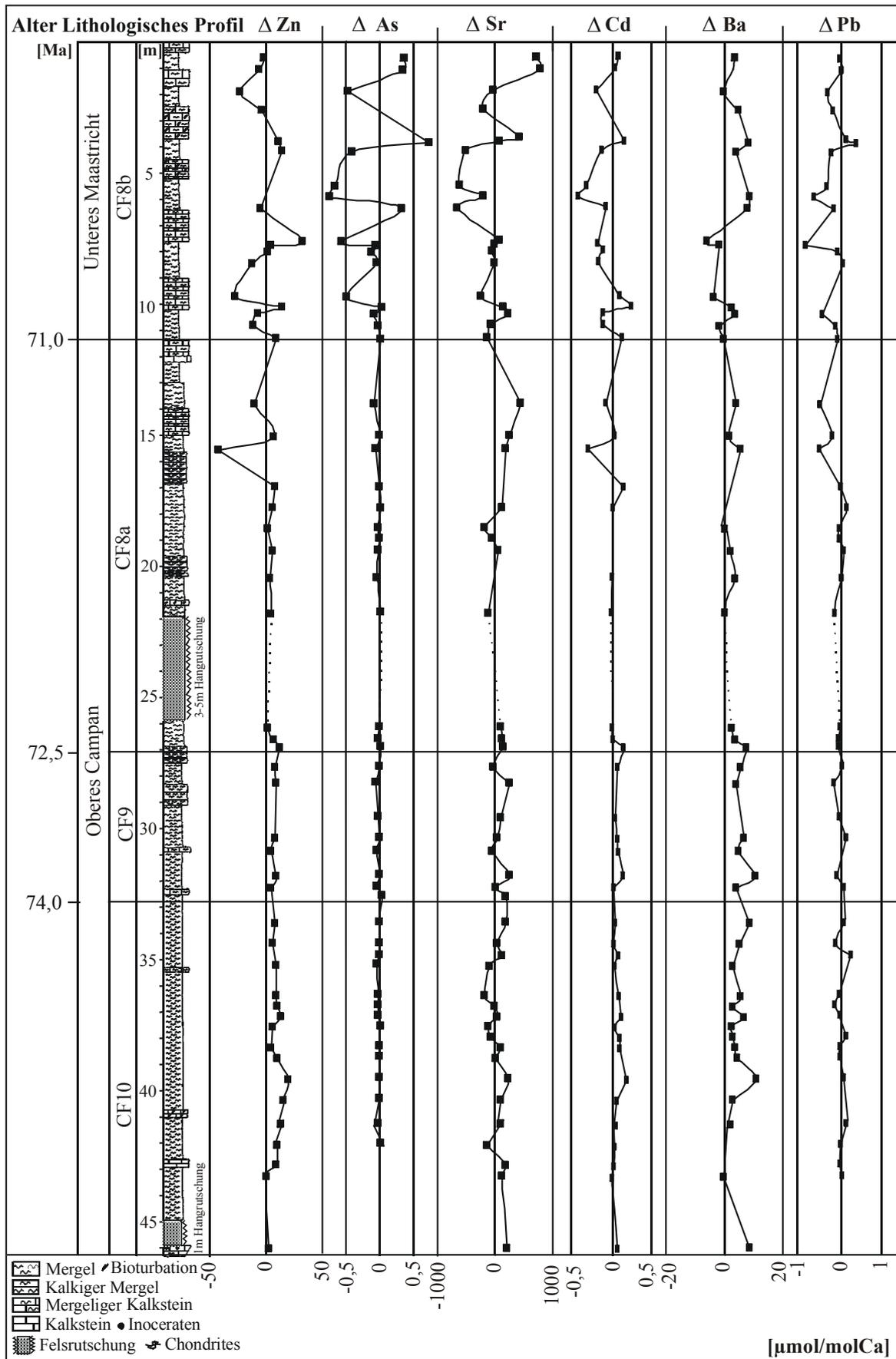


Abbildung 6.1.1e: Tiefenprofil der Differenzwerte Ca-normierter Elementgehalte in bent. und plankt. Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

6.1.2 Verhältnisse stabiler Isotope der Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen

6.1.2.1 Kohlenstoffisotopie

Der $\delta^{13}\text{C}$ benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen zeigt im Teufenprofil (Abb. 6.1.2a) vom Liegenden zum Hangenden per Saldo eine geringe Abnahme, die auch von Jenkyns et al. (1994) für das gesamte Campan beschrieben wird. Der $\delta^{13}\text{C}$ planktonischer Foraminiferenschalen weist stetig gegenüber dem entsprechenden benthischen erhöhte Werte auf. Das Profil stellt dabei für beide Gruppen eine zyklische Folge von Maxima und Minima dar. Die Differenzwerte des $\delta^{13}\text{C}$ benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen (Abb. 6.1.2.a) bilden gleichfalls eine zyklisch gesteuerte Abfolge von Maxima und Minima.

6.1.2.2 Sauerstoffisotopie

Der $\delta^{18}\text{O}$ der benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen liefert im Teufenprofil (Abb. 6.1.2a) per Saldo keinen Trend, Subtrends lassen sich jedoch identifizieren: In der Foraminiferenzone CF10 fallen die (planktonischen) Werte zunächst ab (~46-39m Profiltiefe), um danach bis in die Zone CF8a (~26m Profiltiefe) zu stagnieren. Im Hangenden tritt ein leichter Rückgang des $\delta^{18}\text{O}$ ein, der sich bezüglich der benthischen Formen bis in die CF8b (~8m Profiltiefe) fortsetzt, während er in den planktonischen Formen (ab ~18m Profiltiefe) stagniert. Im Hangenden schließlich steigt der $\delta^{18}\text{O}$ an.

Der $\delta^{18}\text{O}$ der benthischen Foraminiferenschalen weist durchgängig gegenüber dem $\delta^{18}\text{O}$ der entsprechenden planktonischen Schalen erhöhte Werte auf. Das Profil stellt dabei für die beiden Gruppen, ähnlich dem Profil des $\delta^{13}\text{C}$, eine zyklische Folge von Maxima und Minima dar.

Die Differenzwerte des $\delta^{18}\text{O}$ benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen (Abb. 6.1.2a) bilden gleichfalls eine zyklische Sequenz von Maxima und Minima, per Saldo nimmt der $\Delta\delta^{18}\text{O}$ im Profilverlauf ab.

Auffällig ist der spiegelbildliche Profilverlauf des planktonischen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ insbesondere im unteren Profilverlauf (~46-26m Profiltiefe).

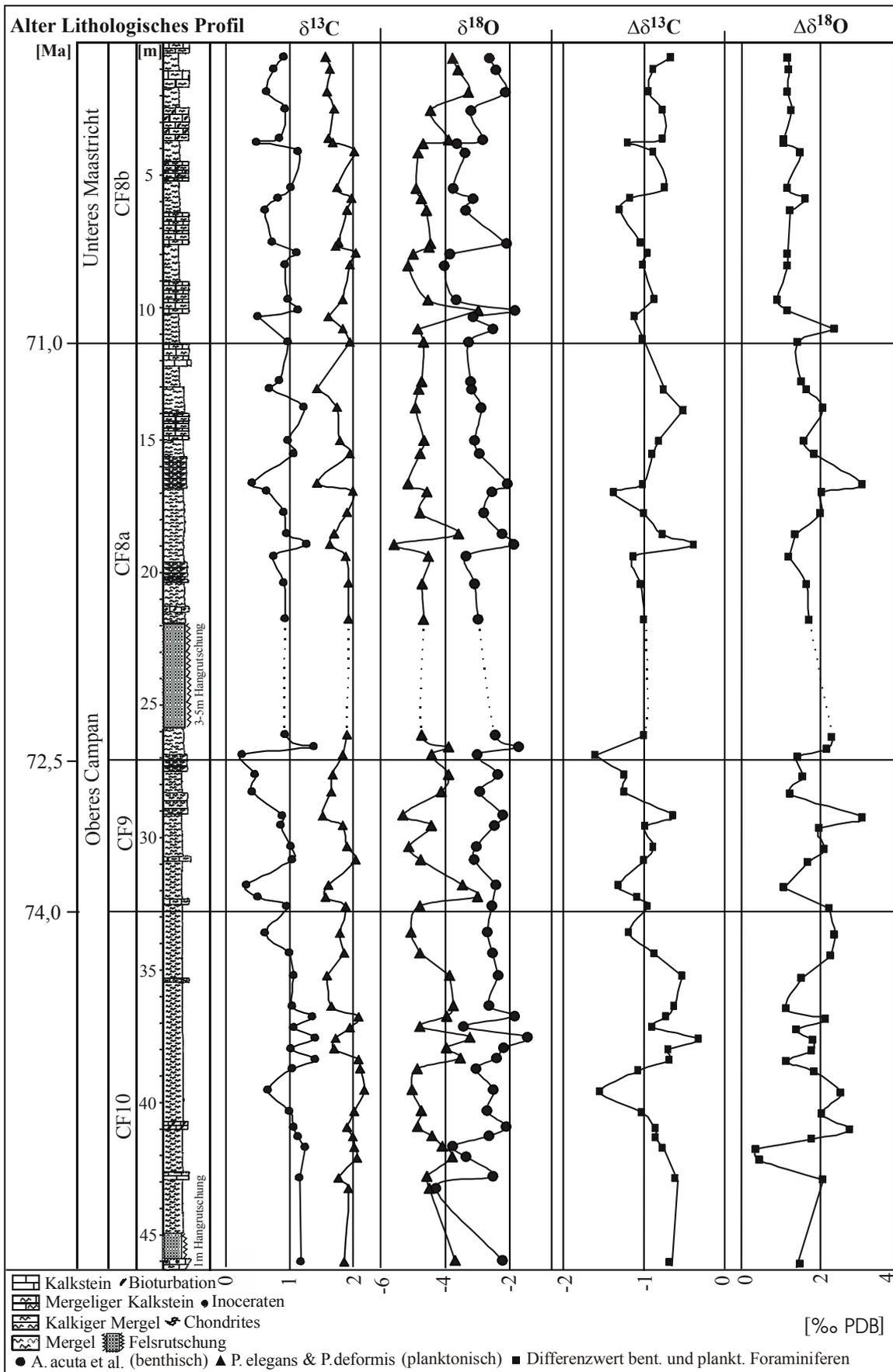


Abbildung 6.1.2a: Tiefenprofil der Verhältnisse stabiler Isotope und ihrer Differenzwerte in den Schalen bent. und plankt. Foraminiferen des Profils El Kef les Pins

6.1.3 Mineralogische Zusammensetzung des Sedimentgesteins

Das Profil stellt, wie in Kapitel 4.1.1 dargelegt, lithologisch eine Wechsellagerung biogenen marinen Kalksteins und, mit steigendem terrigenen detritischen Anteil, mergeligen Kalksteins, kalkigen Mergels und Mergels dar („Kalk/Mergel“-Wechsellagerung). Hinzu tritt ein authigener Mineralanteil (Li 1997 und Jarvis 2002).

Diffraktometrisch wurden im gesamten Profil Calcit und untergeordnet Quarz und Tonminerale ermittelt. Pyrit und Feldspäte treten akzessorisch in wenigen Proben hinzu.

Die diffraktometrisch bestimmten Phasen lassen sich der Lithologie zuordnen:

Biogener Kalkstein wird überwiegend von Calcit gebildet, in den mergeligen Kalksteinen, kalkigen Mergeln und Mergeln treten zunehmend Tonminerale, Quarz und Feldspäte hinzu. Pyrit stellt den authigenen Mineralanteil.

6.1.4 Elementgehalte in Sedimentgestein

Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte weisen im Teufenprofil (Abbildung 6.1.4a & b) zwei Verteilungsmuster aus:

- Calcium und Strontium zeigen eine Verteilung mit ausgeprägten Konzentrationsmaxima in den Kalksteinen, mergeligen Kalksteinen und kalkigen Mergeln und Konzentrationsminima in den Mergeln. Abgeschwächt läßt sich auch Mangan dieser Verteilung zuordnen.
- Titan, Eisen, Zink, Arsen, Rubidium, Zirkon und abgeschwächt Kupfer und Barium besitzen ein entgegengesetztes Verteilungsmuster mit Konzentrationsmaxima in den Mergeln und Konzentrationsminima in Kalksteinen, mergeligen Kalksteinen und kalkigen Mergeln.

Generalrends über das gesamte Profil lassen sich für kein Element der beiden Konzentrations-Verteilungsmuster ableiten.

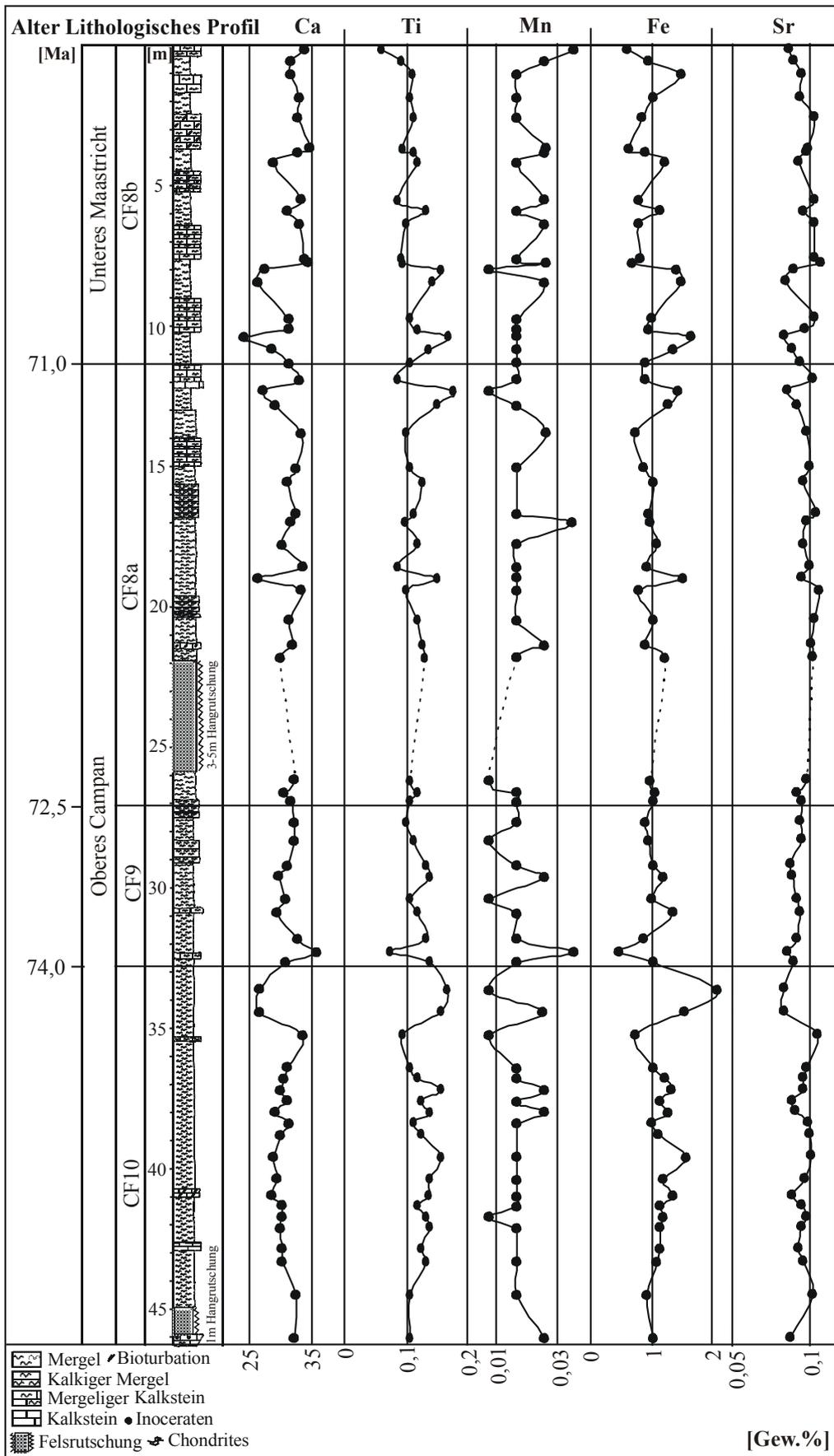


Abbildung 6.1.4a: Tiefenprofil der Haupt- und Nebenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils El Kef les Pins

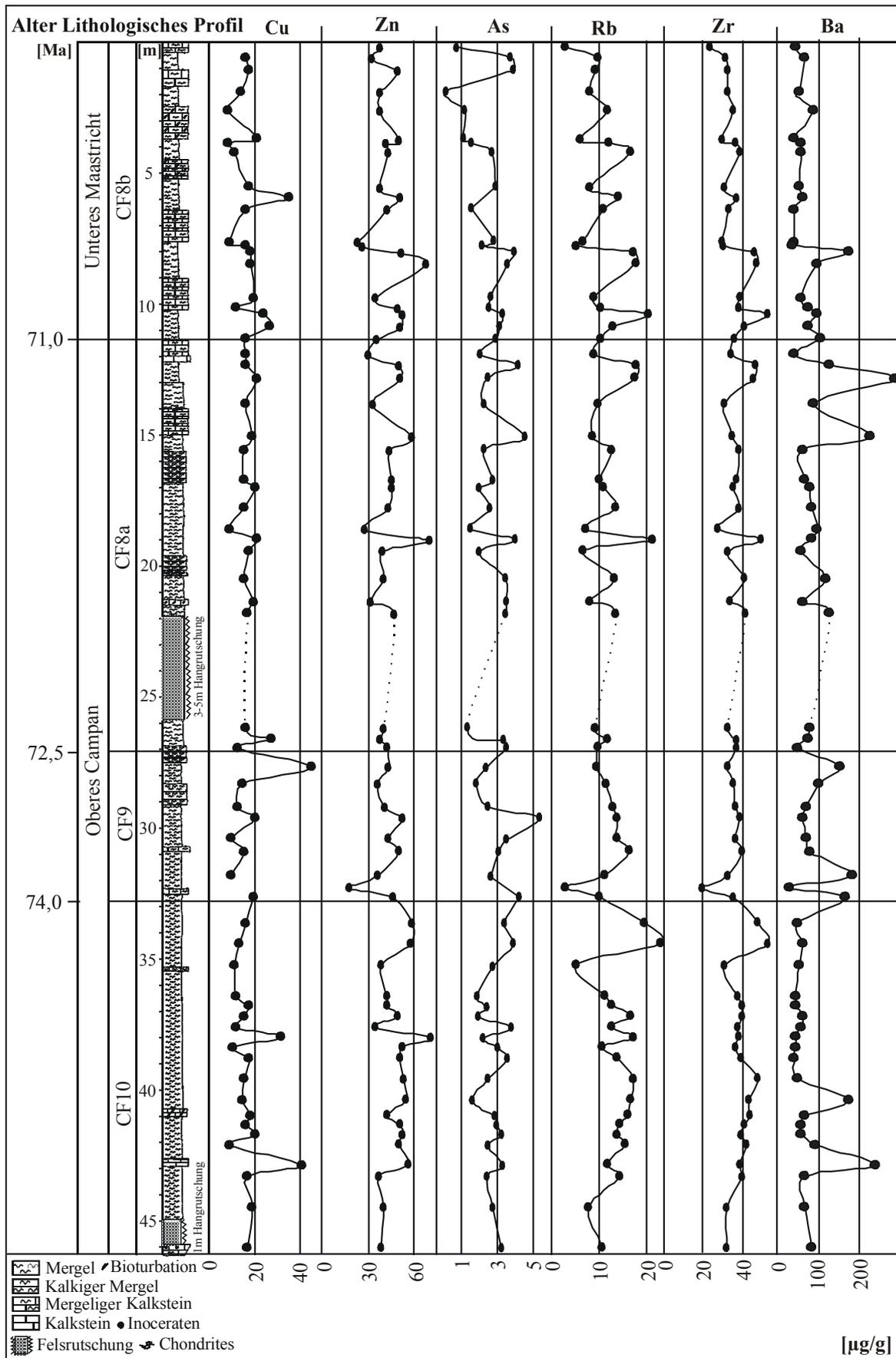


Abbildung 6.1.4b: Tiefenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils El Kef les Pins

6.2 Teufenabhängige Darstellung der geochemischen Ergebnisse des Profils DSDP Site 216

6.2.1 Calcium-normierte Elementgehalte der Schalen benthischer Foraminiferen

Die Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte benthischer Foraminiferenschalen zeigen im Profil vier typische Verteilungsmuster (Abb. 6.2.1a & b):

- Nickel und Cadmium weisen im Übergang der Foraminiferenzonen CF3 und CF2 (~350m Profiltiefe) ein deutliches und am Top des Profils (~335m Profiltiefe) ein schwächeres Maximum der Elementgehalte in den benthischen Foraminiferenschalen auf. Die Magnesiumgehalte der Schalen besitzen ein ähnliches Verteilungsmuster, das deutliche Maximum umfaßt allerdings einen größeren Profilbereich (~350-365m Profiltiefe). Im restlichen Profil stagnieren die Elementgehalte bei niedrigen Werten.
- Die Konzentrationen des Kobalts, des Kupfers, des Zinks und des Bleis in den Foraminiferenschalen besitzen ein ausgeprägtes Maximum in der CF3 zwischen ~370 und 410m Profiltiefe. Am Top des Profils (~335m Profiltiefe) zeigen auch diese Elemente einen schwachen Anstieg der Gehalte. Unterhalb von 410m Profiltiefe weisen sie monoton niedrige Konzentrationen aus. Kupfer und Zink besitzen bei ~350m Profiltiefe ein zusätzliches Maximum der Schalengehalte, das mit dem deutlichen Maximum des Verteilungsmusters des Nickels und des Cadmiums zusammenfällt.
- Die Elemente Vanadium, Arsen und Barium zeigen im oberen Bereich der CF3 zwischen ~355 und 400m Profiltiefe ein ausgeprägtes Maximum der Gehalte in den benthischen Schalen, im Hangenden und Liegenden sind die Elementgehalte konstant niedrig. Ein weiteres Maximum der Bariumkonzentrationen bei ~340m Profiltiefe, das durch einen einzelnen Datenpunkt gebildet wird, stellt wahrscheinlich ein Artefakt dar.
- Die Elementgehalte des Mangans und des Strontiums weisen ein gegenläufiges Verteilungsmuster auf, wobei die Mangangehalte mit der Teufe zunehmen, während die Strontiumgehalte mit der Teufe abnehmen. Von diesem generellen Trend abweichend zeigen die Mangankonzentrationen bei ~405m Profiltiefe ein Maximum und bei ~435m Profiltiefe ein Minimum. Auch die Strontiumgehalte besitzen bei ~365m und zwischen ~410 und 435m Profiltiefe zwei Maxima, die dem Generaltrend aufgelagert sind.

Die absoluten Elementgehalte des Magnesiums, des Nickels, des Cadmiums und des Strontiums liegen in der Größenordnung der an rezenten und subrezentem Foraminiferenschalen bestimmten

Elementgehalte (z.B. Boyle 1980, 1981, 1983, Boyle und Keigwin 1985/86, Elderfield 1996, Hastings 1996b). Eine Ausnahme bilden Mangan, Kobalt, Kupfer, Zink, Blei Vanadium und Barium, deren gegenüber den publizierten Werten erhöhte Elementgehalte durch Hydrothermalismus beeinflusst sind (z. B. von Damm 1990, 1995, Herzig und Hannington 2000). Daten über Arsengehalte in Foraminiferenschalen liegen dem Autor, trotz intensiver Literaturrecherche, nicht vor.

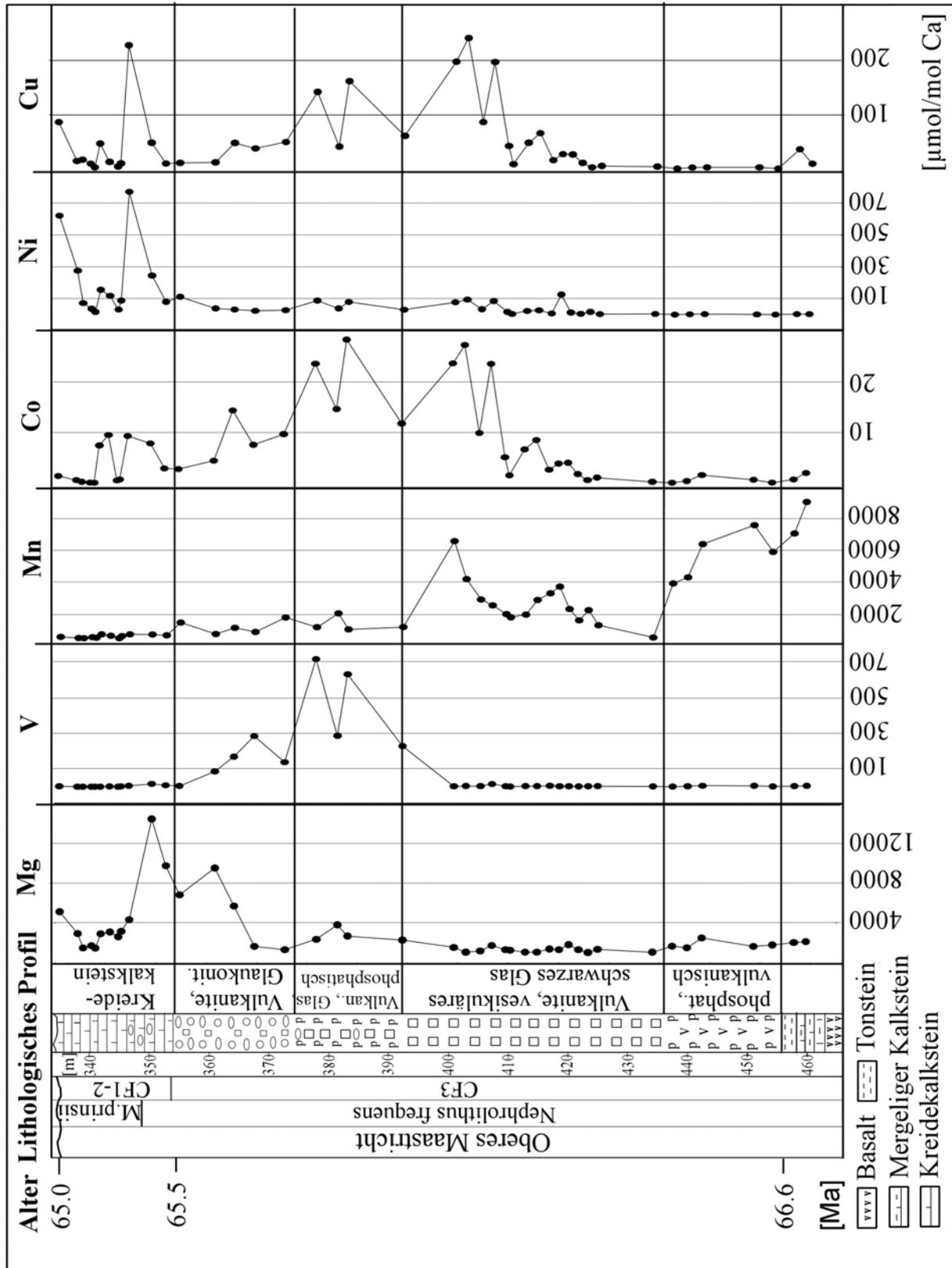


Abbildung 6.2.1a: Tiefenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216

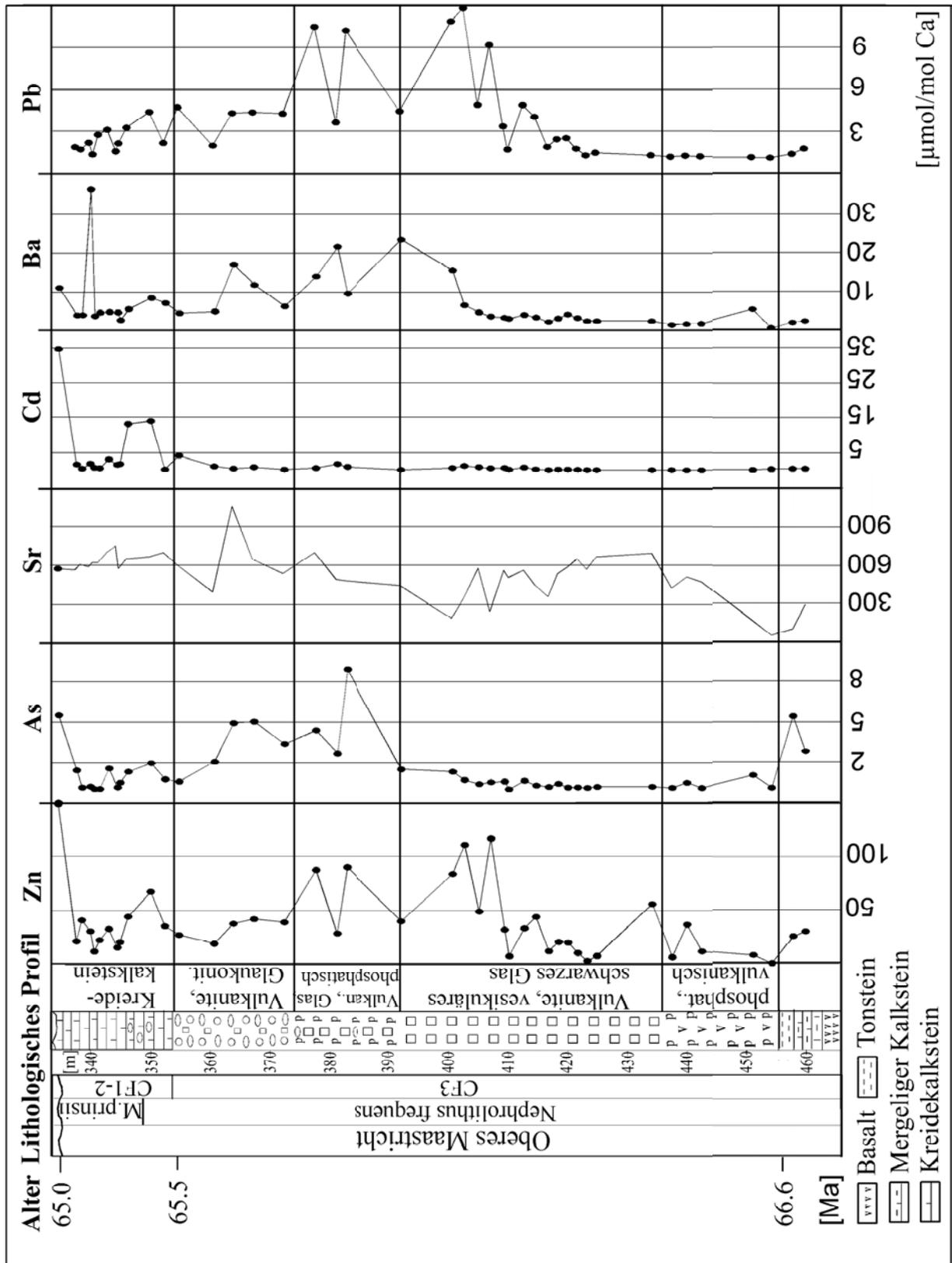


Abbildung 6.2.1b: Tiefenprofil der Ca-normierten Haupt-, Neben- und Spurenelementverteilung in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216 (Fortsetzung)

6.2.2 Mineralogische Zusammensetzung des Sedimentgesteins

Das Profil setzt sich, wie in Kapitel 4.2.2 dargelegt, lithologisch aus einer Wechsellagerung klastischer biogener mariner Carbonate, kalkigen Mergels und Mergels mit Einschaltungen vulkanischer Aschen sowie nachgeordnet, terrestrischen Detritus und authigener Minerale (von der Borch et al., 1974) zusammen.

Diffraktometrisch lassen sich im gesamten Profil Calcit und Feldspat nachweisen. Häufig sind Pyroxene und Tonminerale, untergeordnet werden Foide, Gips, Quarz und Rhodochrosit angetroffen. Ein Glasanteil gestattet keine diffraktometrische Identifizierung.

Die diffraktometrischen Phasen lassen sich der Lithologie zuordnen:

Calcit bildet die biogenen Carbonate, während die vulkanischen Aschen durch hohe Pyroxen- und Feldspatanteile gekennzeichnetes basaltisches Material darstellen. Als Alterationsprodukte der basaltischen Aschen wie auch als terrestrischer Detritus treten Tonminerale auf. Dem terrestrischen Detritus sind auch Quarz sowie ein Teil der Feldspatfraktion zuzurechnen. Als authigene Minerale treten Gips, Baryt und Rhodochrosit auf.

6.2.3 Elementgehalte in Sedimentgestein

Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte des Sedimentgesteins weisen im Profil (Abb. 6.2.3a–e) im wesentlichen vier Verteilungsmuster auf:

- Calcium, Strontium und Barium (Abb. 6.2.3a & c) zeigen ein deutliches Maximum der Elementkonzentrationen zwischen ~390 und 435m Profiltiefe sowie ein weiteres Maximum bei ~370m Profiltiefe. Im Übergang der Foraminiferenzzone CF2 zur Zone CF3 (~360–~350m Profiltiefe) steigen die Elementgehalte sprunghaft an.
- Magnesium, Eisen, Vanadium, Chrom, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und abgeschwächt Rubidium (Abb. 6.2.3a, b & c) besitzen ein entgegengesetztes Verteilungsmuster ihrer Elementgehalte mit einem Minimum zwischen ~390 und 435m Profiltiefe sowie ein weiteres Minimum bei ~370m Profiltiefe. Im Übergang der CF2 zur CF3 kommt es zu einem deutlichen Absinken der Elementgehalte.
- Lanthan und Thorium (Abb. 6.2.3d) zeigen eine Verteilung mit Konzentrationsmaxima bei ~370 und 425m Profiltiefe und einem Anstieg der Elementgehalte zur Zone CF2 hin. Obgleich Barium im wesentlichen dem Verteilungsmuster von Calcium und Strontium entspricht, läßt es sich auch dem Verteilungsmuster von Lanthan und Thorium zuordnen.

- Die Gehalte des Gesamtkohlenstoffs sowie des anorganischen und organischen Kohlenstoffs (Abb. 6.2.3e) zeigen ein Verteilungsmuster mit Maxima bei ~400m und zwischen 420 und 430m Profiltiefe, das jedoch den Verteilungsmustern der übrigen Elemente nicht entspricht.

Die restlichen Elemente (Schwefel, Mangan, Arsen, Molybdän, Cadmium, Antimon und Uran) weisen ebenfalls singuläre Verteilungsmuster der Gehalte im Sedimentgestein auf.

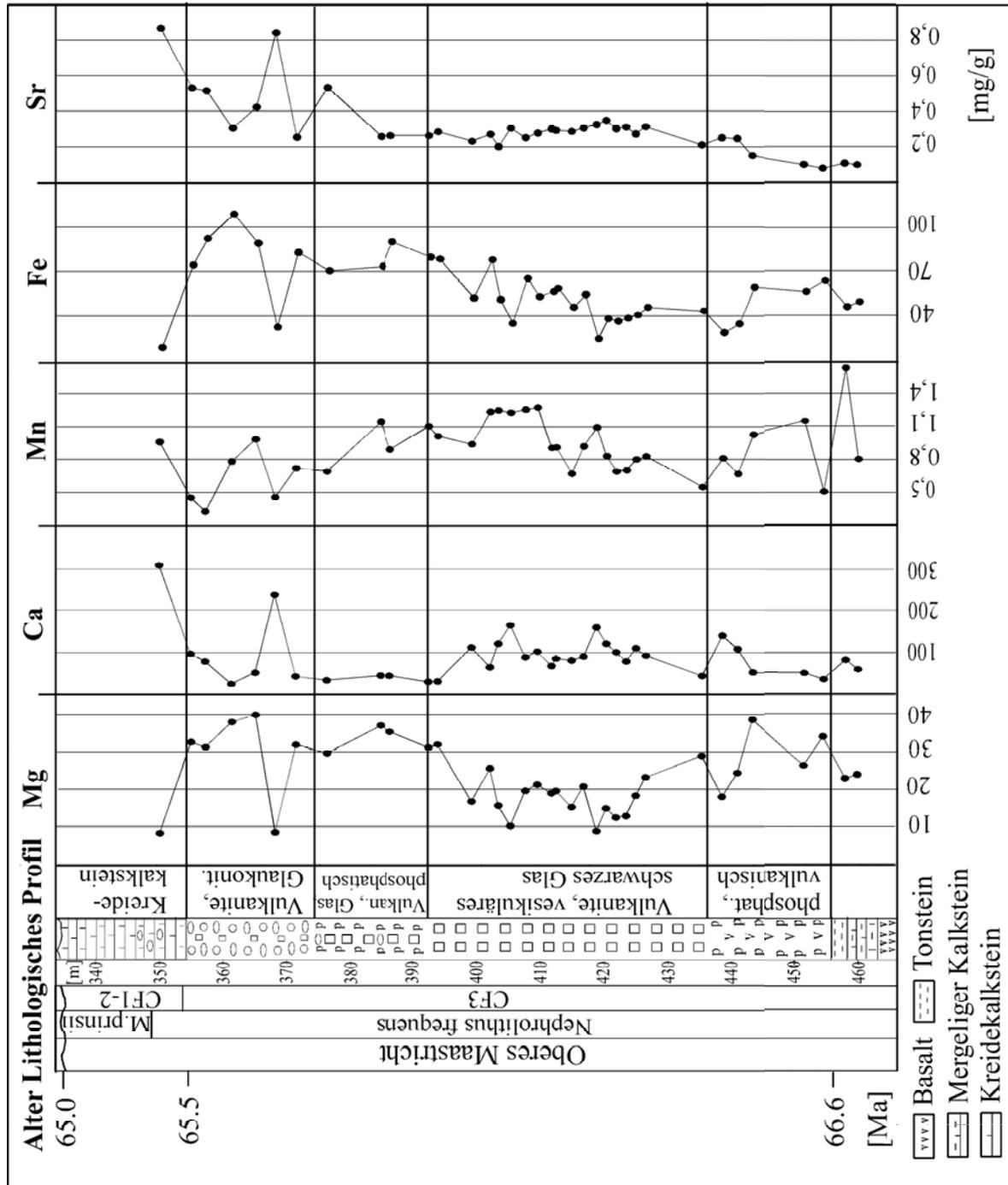


Abbildung 6.2.3a: Teufenprofil der Haupt- und Nebenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

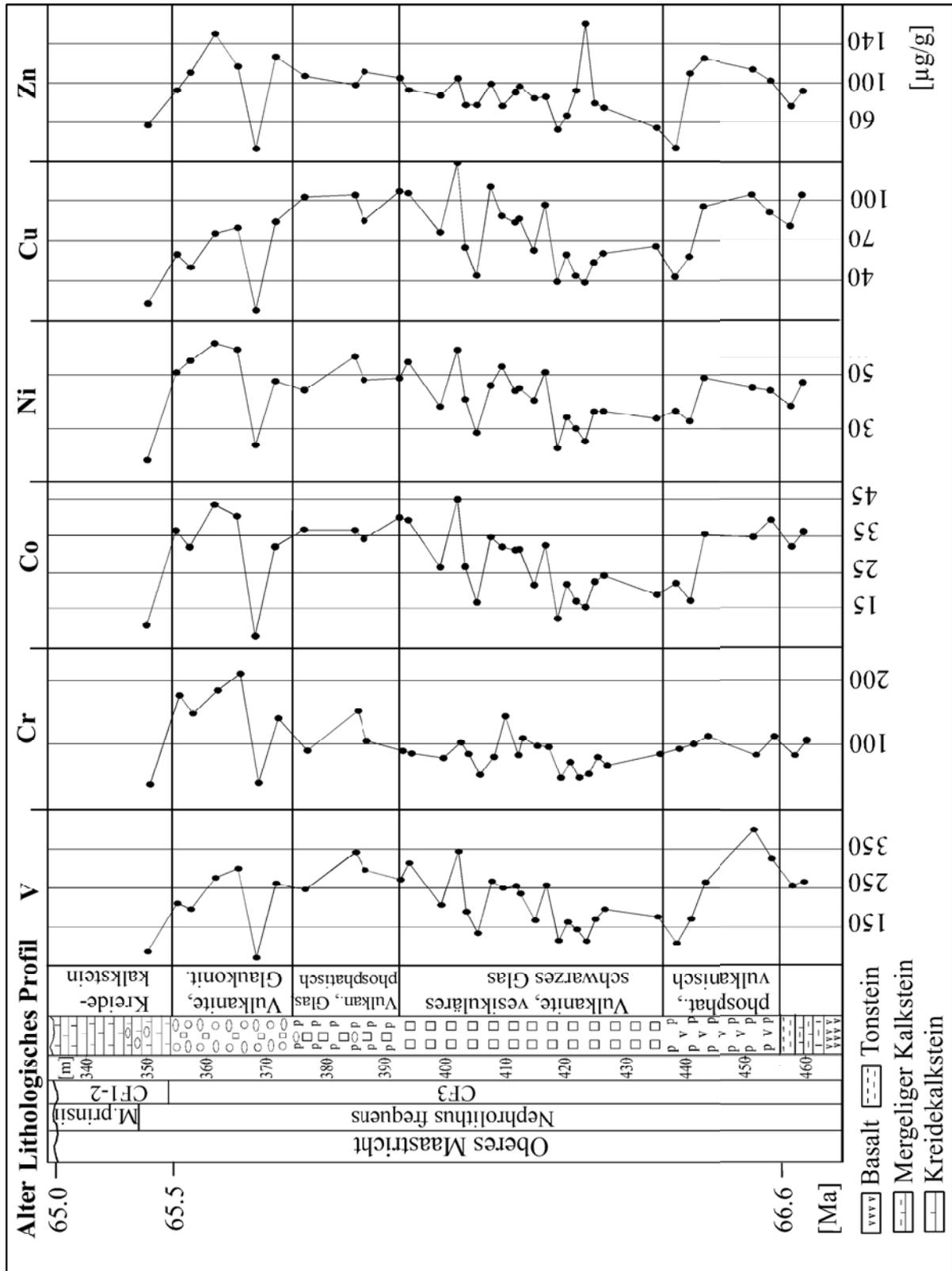


Abbildung 6.2.3b: Tiefenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

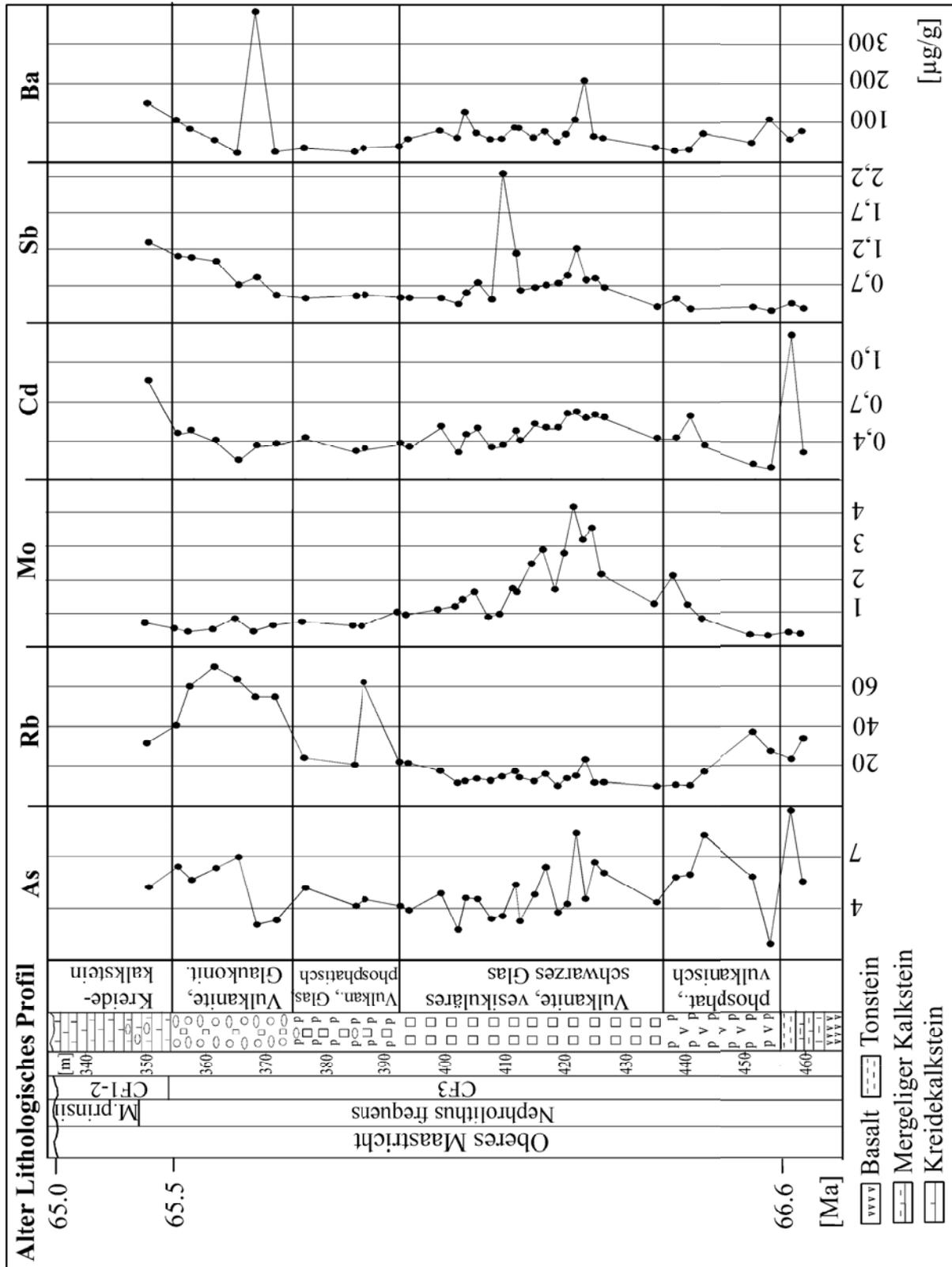


Abbildung 6.2.3c: Tiefenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216 (Fortsetzung 1)

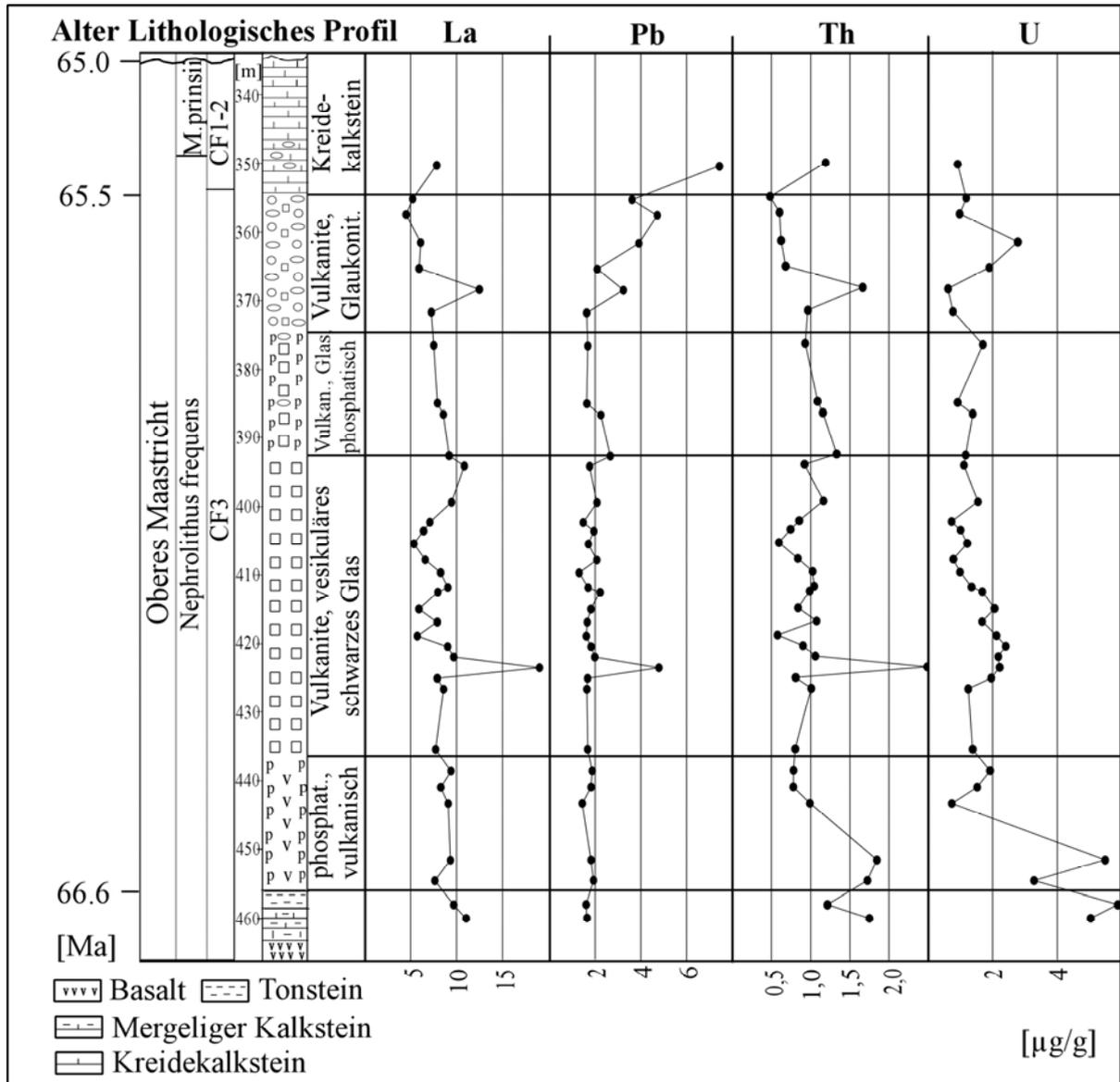


Abbildung 6.2.3d: Tiefenprofil der Spurenelementverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216 (Fortsetzung 2)

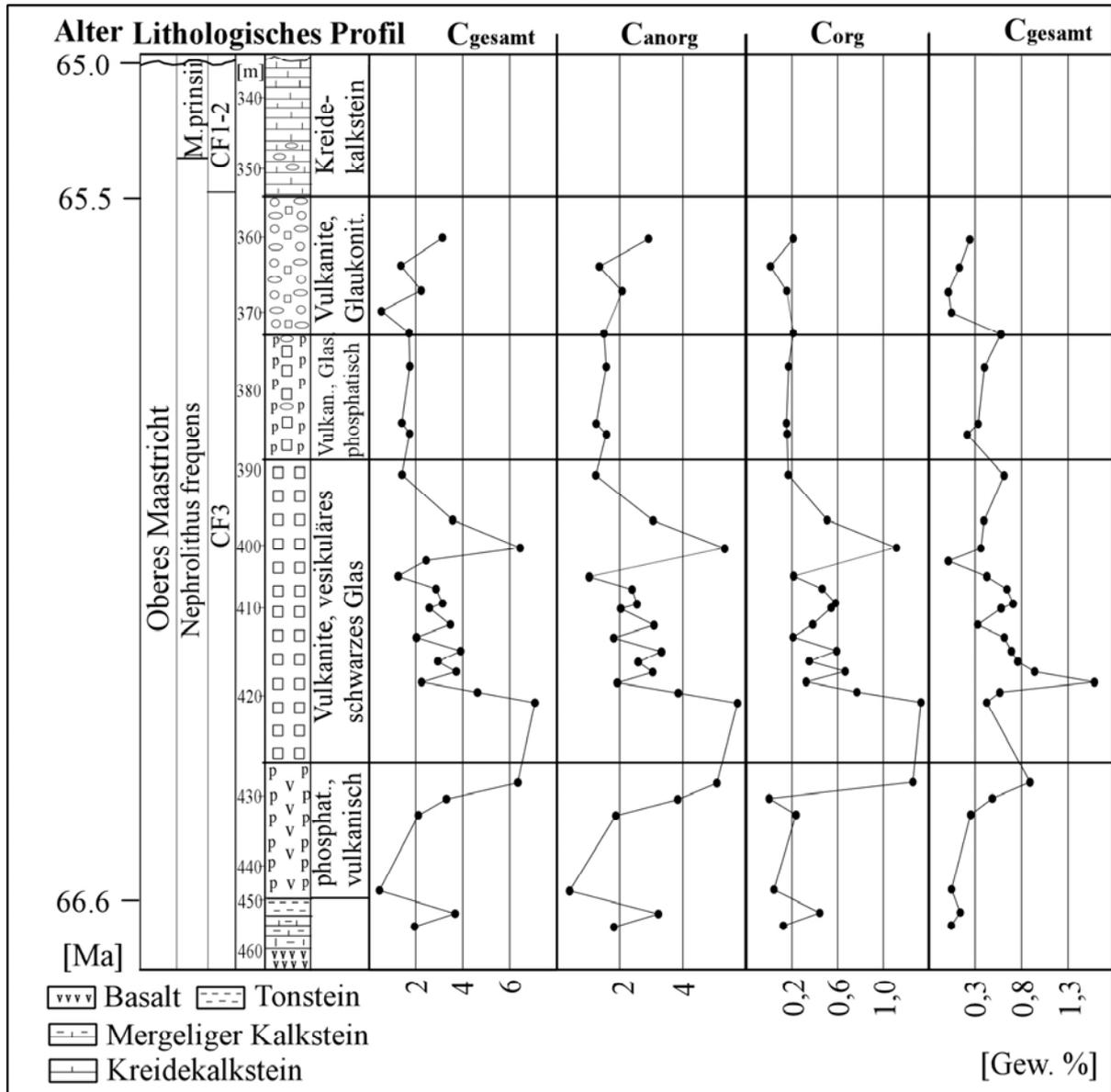


Abbildung 6.2.3e: Tiefenprofil der Kohlenstoff- und Schwefelverteilung in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

6.2.4 Bleisotopenverhältnisse in Sedimentgestein

Die Verhältnisse der radiogenen Bleisotope $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216 zeigen im Profil eine Verteilung mit einem deutlichen Maximum zwischen 380 und 410m Profiltiefe und zwei kleineren Maxima bei 425 bzw. 445m Profiltiefe (Abb. 6.2.4a). Minima weist die Verteilung bei 360, 415, 425 und 450m Profiltiefe auf. Mit dem Übergang der Foraminiferenzzone CF3 zur Zone CF2 (360–350m Profiltiefe) steigen die Bleisotopenverhältnisse an.

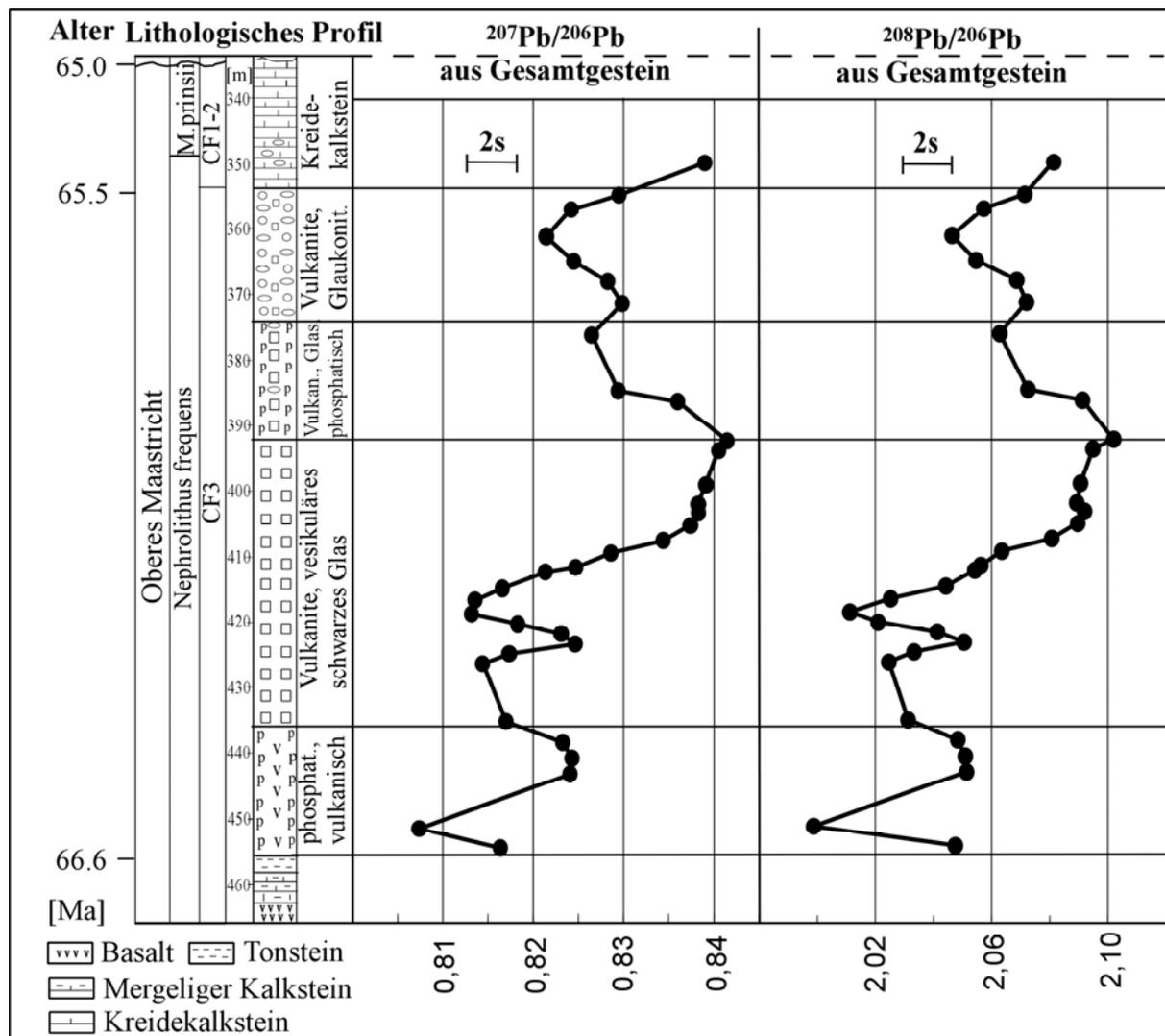


Abbildung 6.2.4a: Tiefenprofil der Bleisotopenverhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

7 Diskussion

7.1 Beeinflussung des primären Spurenelementgehalte und Isotopenverhältnisse in Foraminiferenschalen und Sedimentgestein durch Diagenese und Alteration

7.1.1 Profil El Kef les Pins

Benthische (*Anomalinoidea acuta*) und planktonische (*Pseudotextularia elegans* und *Pseudotextularia deformis*) Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins zeigen in rasterelektronischen Aufnahmen durchgängig carbonatische Füllungen der primär leeren Gehäuse sowie eine moderate Rekristallisation (Abb. 4.2.1a-b). Diese zeigt sich als Sammelkristallisation, die jedoch nicht zum Verlust der primären morphologischen Merkmale führte. Insbesondere sind die feinstrukturierten Porenkanäle sowie die Oberflächenskulptur erhalten.

Ein wesentliches Kriterium für die Beurteilung der Diagenese und Alteration in Sedimentgestein und eingeschlossenem fossilen Material ist das Verhalten des $\delta^{18}\text{O}$ und des $\delta^{13}\text{C}$. Der $\delta^{13}\text{C}$ wird als durch die Festphase dominiertes System im Allgemeinen auf Grund geringer Gehalte organischen Kohlenstoffs im Porenwasser während der Frühdiagenese und der meteorischen Alteration nur leicht hin zu kleineren Werten verändert. Dagegen wird der $\delta^{18}\text{O}$ bei diesen Prozessen als durch die fluide Phase kontrolliertes System durch Austausch mit dem Sauerstoff des Wassers wesentlich stärker hin zu niedrigeren Werten modifiziert (Banner und Hanson 1990, Marshall 1992). An Erosionshorizonten könnte auch der $\delta^{13}\text{C}$ durch Austausch mit atmosphärischem CO_2 erheblich reduziert werden (Jarvis et al. 2002). Allerdings lassen sich solche Horizonte im Profil El Kef les Pins nicht nachweisen. Auch zeigt der Vergleich mit $\delta^{13}\text{C}$ -Teufenprofilen des Gesamtgesteins (Jenkyns et al. 1994) wie auch der benthischen Foraminiferenschalen des Elles-Profiles (Li 1997, Li et al. 2000) derselben Zeitscheibe eine gute Übereinstimmung von Wertebereich und Varianz des $\delta^{13}\text{C}$. Dagegen belegt der Vergleich des $\delta^{18}\text{O}$ benthischer Foraminiferenschalen (*Anomalinoidea acuta*) des Profils El Kef les Pins im Teufenprofil (Abb. 6.1.2a) mit analogen Daten (*Anomalinoidea acuta*) des pelagischen Profils DSDP Site 525a im Südatlantik (Li und Keller 1998) für dieselbe Zeitscheibe einen $\sim 3\text{‰}$ VPDB niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ des tunesischen Profils (Abb. 7.2.1.1h). Da die Bodentemperaturen sich nicht zu stark unterscheiden sollten, muß daher eine erhebliche Verzerrung des ursprünglichen $\delta^{18}\text{O}$ im Profil El Kef les Pins angenommen werden. Ein Vergleich der planktonischen (*Pseudotextularia elegans* und *Pseudotextularia deformis*) Werte für den $\delta^{18}\text{O}$ unterbleibt, da das Teufenprofil der Isotopenverhältnisse planktonischer

Foraminiferenschalen im Profil DSDP Site 525 sich auf *Rugoglobigerina rugosa* stützt und speziesbedingte Abweichungen nicht abgeschätzt werden können.

Li (1997) stellt für höhere Abschnitte des Profils El Kef les Pins (Foraminiferenzonen CF8b-CF1) ähnliche benthische (*Anomalinoides acuta*) Werte für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ wie die vorliegende Arbeit vor, während die planktonischen (*Rugoglobigerina rugosa*) Werte für $\delta^{13}\text{C}$ ($\sim -0,5$ – $\sim -1,5$ ‰ VPDB) und für $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim -4,5$ – $\sim -6,5$ ‰ VPDB) speziesbedingt signifikant niedrigere Werte aufweisen. Li et al. (2000) verwerfen für das Profil El Kef les Pins den $\delta^{18}\text{O}$ auf Grund des jeweils vom Profil DSDP Site 525 stark abweichenden $\delta^{18}\text{O}$ in benthischen und planktonischen Foraminiferen derselben Spezies wie auch wegen der schwachen Übereinstimmung des Profilverlaufs des $\delta^{18}\text{O}$ insbesondere der planktonischen Schalen als Meerwassertemperaturindikator. Allerdings vermögen auch regionale Klimavariabilität oder Salinitätsunterschiede die Diskrepanzen im Trendverhalten des $\delta^{18}\text{O}$ im Prinzip zu erklären. Auch in dem in der vorliegenden Arbeit betrachteten Abschnitt des Profils El Kef les Pins (Foraminiferenzonen CF10-CF8b) macht die Verschiebung des $\delta^{18}\text{O}$ hin zu stärker negativen Werten zwar eine quantitative Verwendung des $\delta^{18}\text{O}$ als Temperaturproxy unmöglich. Wie Stüben et al. (2003) für das tunesische Elles-Profil, das ebenfalls einer starken Absenkung des $\delta^{18}\text{O}$ und nachrangig des $\delta^{13}\text{C}$ unterlag, demonstrieren, wird durch die Verzerrung der Isotopenverhältnisse das Trendverhalten im Teufenprofil nicht ausgelöscht, so daß ein Einsatz als qualitativer Temperaturindikator möglich bleibt. Ähnliche diagenetische Prozesse werden von Mitchell et al. (1997), Pearson et al. 2001), Sakai und Kano, (2001), Schrag (1999) und Schrag et al. (1995) betrachtet.

Ein Variationsdiagramm für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ (Abb. 7.1.1a) des Gesamtprofils zeigt für die planktonischen Foraminiferenschalen eine schwach negative ($r=-0,25$) und für die benthischen keine signifikante ($r=0,17$) Korrelation. Auch die starke Zunahme aller Elementgehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen ab der oberen Zone CF8a ($\sim 17\text{m}$ Profiltiefe) bewirkt keine signifikante Verzerrung der Korrelationskoeffizienten des Isotopensignals, wie ein auf den unteren Profilschnitt beschränktes Variationsdiagramm für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ (Abb. 7.1.1a) belegt.

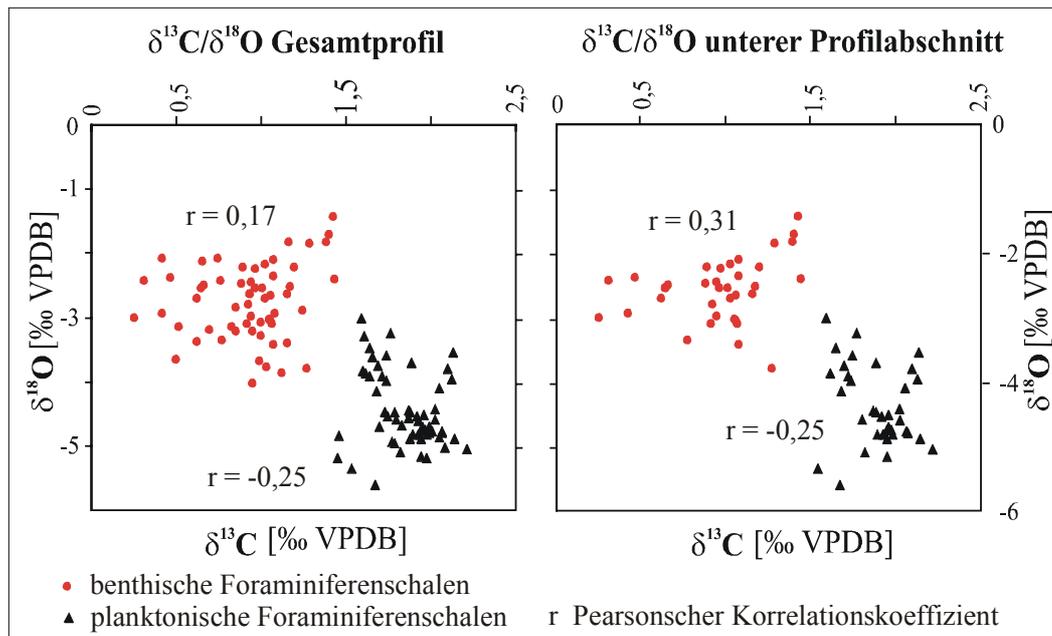


Abbildung 7.1.1a: Variationsdiagramme für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins

Obgleich nur schwach ausgeprägt, deutet die negative Korrelation der Verteilungsmuster des $\delta^{18}\text{O}$ und des $\delta^{13}\text{C}$ in den benthischen und den planktonischen Schalen prinzipiell auf einen primären Charakter des Isotopensignals hin. Allerdings legt der im Vergleich zum Profil DSDP Site 525 um $\sim 3\%$ VPDB niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ des Profils El Kef les Pins eine meteorische Alteration der Foraminiferenschalen im Sedimentgestein durch die Präzipitation carbonatischer Zemente sensu Stüben et al. (2003) nahe, da nur meteorischer Zement durch Mischsignalbildung die erhebliche Absenkung des $\delta^{18}\text{O}$ leisten kann [der $\delta^{18}\text{O}$ meteorischer Wässer liegt nach Faure (1986) für niedrige geographische Breiten (Kapitel 3.1) bei $\sim -10\%$ VPDB]. Der primäre Charakter der schwachen negativen Korrelation der Verteilungsmuster des $\delta^{18}\text{O}$ und des $\delta^{13}\text{C}$ in den benthischen und den planktonischen Schalen belegt eine im wesentlichen gleichförmige Absenkung des $\delta^{18}\text{O}$ über das Gesamtprofil, die auf eine relativ gleichmäßige Zufuhr des meteorischen Zementes in den benthischen und den planktonischen Foraminiferenschalen im Gesamtprofil hinweist. Dies bewirkt zwar eine Verzerrung der Absolutgehalte des $\delta^{18}\text{O}$, die relativen Trends bleiben jedoch erhalten.

Studien über die Auswirkungen meteorischer Alteration auf die Elementgehalte der Foraminiferenschalen existieren nicht. Es erscheint naheliegend, daß die meteorischen Zemente die Elementgehalte der Foraminiferenschalen ähnlich dem $\delta^{18}\text{O}$ durch die Bildung von Mischsignalen verändern. Es ist anzunehmen, daß, bedingt durch die über das Gesamtprofil relativ gleichmäßige Zufuhr der meteorischen Zemente, auch die Elementgehalte in den

Foraminiferenschalen, trotz Verschiebung der Absolutgehalte, primäre Trends analog dem $\delta^{18}\text{O}$ korrekt abbilden.

Eine frühdiagenetische Beeinflussung der Isotopenverhältnisse benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen durch Rekristallisation und Zementbildung, die mit dem Boden- respektive dem Porenwasser im Gleichgewicht stehen, (Mitchell et al. 1997, Sakai und Kano, 2001) führt zu einer stärkeren Absenkung des $\delta^{18}\text{O}$ und des $\delta^{13}\text{C}$ der planktonischen gegenüber den benthischen Foraminiferenschalen und dadurch zu einer Verringerung der Differenzwerte der Isotopenverhältnisse. Obgleich in der Literatur nicht beschrieben, sollten Rekristallisation und frühdiagenetische Zemente auch die Gehalte der im Meerwasser primär tiefenfraktionierten Elemente, d.h. der Mikronährstoffelemente und der „scavenged“-Elemente benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen in analoger Weise verzerren und damit ihre Differenzwerte verringern. Auf Grund der stets auftretenden Schalenfüllungen (Kapitel 4.2.1) sollte dieser frühdiagenetische Effekt folglich zu den Isotopenverhältnissen wie auch zu den Elementgehalten beitragen.

Der Charakter der Füllungen sollte vorwiegend frühdiagenetischer Natur sein, da die Permeabilität des Sediments während der Diagenese stark abnimmt, die auffällig niedrigen Werte des $\delta^{18}\text{O}$ belegen jedoch einen signifikanten Anteil meteorischen Zements.

Da der Strontiumgehalt biogener Carbonate wesentlich größer als der abiotischer Carbonate ist, führt frühdiagenetische Rekristallisation zu einer Abnahme des Strontiumgehalts der biogenen Carbonate (Richter 1996, Richter und Liang 1993, Stoll und Schrag 2001). Dieser Prozess sollte auch die Foraminiferenschalen betreffen. Allerdings wird die Lösung des Strontiums durch die fortschreitende Verringerung der Permeabilität des Sediments mit der Diagenese stark gebremst. Nach Stoll und Schrag (2001) werden durch den Lösungsprozess die absoluten Strontiumgehalte abgesenkt, das Trendverhalten bleibt jedoch erhalten. In diesem qualitativen Sinne sind daher auch die Strontiumgehalte der Schalen des Profils El Kef les Pins zu interpretieren.

Untersuchungen der frühdiagenetischen Abnahme der Elementgehalte in Foraminiferenschalen durch Drucklösung mit zunehmender Wassertiefe liegen für Vanadium, (Hastings et al. 1996b) Magnesium (Rosenthal und Boyle 1993), Strontium, Cadmium, Barium (McCorkle et al. 1995, Lea et al. 2000, Rosenthal et al. 2000) und Uran (Russell et al. 1994) vor. Carbonat der (bzgl. der Elementgehalte primär inhomogenen) Foraminiferenschalen, das an diesen Elementen angereichert ist, wird dabei gegenüber Carbonat geringerer Elementgehalte bevorzugt aufgelöst. Allerdings ist dieser Effekt nach Rosenthal et al. (2000) erst für Wassertiefen

>1km relevant, so daß das Profil El Kef les Pins mit einer Wassertiefe von ~250m (Kapitel 3.1) nicht betroffen sein sollte.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der $\delta^{13}\text{C}$ des Profils El Kef les Pins im Vergleich zu dem pelagischen Profil des Südatlantiks eine gute Übereinstimmung des Wertebereichs und der Varianz zeigt, während der $\delta^{18}\text{O}$ um ~3‰ VPDB niedrigere Werte aufweist. Dieser anomal niedrige $\delta^{18}\text{O}$ des Profils El Kef les Pins geht auf meteorische Alteration respektive Zementation zurück. Der primäre Charakter der schwachen negativen Korrelation der Verteilungsmuster des $\delta^{13}\text{C}$ und des $\delta^{18}\text{O}$ in den benthischen und den planktonischen Foraminiferenschalen belegt eine im wesentlichen gleichförmige Absenkung des $\delta^{18}\text{O}$ über das Gesamtprofil. Diese weist auf die relativ gleichmäßige Zufuhr des meteorischen Zementes in den benthischen und den planktonischen Schalen im Gesamtprofil hin. Damit wird, bei Erhaltung der Trends, durch Mischsignalbildung die Verzerrung der Absolutwerte des $\delta^{18}\text{O}$ bewirkt. In gleicher Weise sollten auch die Elementgehalte in den Foraminiferenschalen betroffen sein. Nichtsdestotrotz weist die mit dem Fortschreiten der Diagenese sinkende Permeabilität (z.B. Morse und Mackenzie 1990, Tucker und Wright 1990) den Großteil der Füllungen als frühdiagenetische Zemente aus. Die frühdiagenetische Rekrystallisation und Zementation bewirken eine Reduktion der Differenzwerte benthischer und planktonischer Isotopenverhältnisse und Elementgehalte.

Die Elementgehalte und Isotopenverhältnisse der Foraminiferenschalen lassen die Verwendung als Paläoproxies nicht zu; relative Aussagen zu Paläoklimatologie und Paläoozeanographie als Paläoindikatoren sind jedoch möglich.

7.1.2 Profil DSDP Site 216

Die benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216 (*Anomalinooides newmana*e und *Cibicidoides spp.*) zeigen analog dem Profil El Kef les Pins carbonatische Füllungen (Abb. 4.2.2a & b). Damit stellen die Spurenelementgehalte der benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216 wie die Spurenelementgehalte des Profils El Kef les Pins Mischsignale dar. Da das Profil DSDP Site 216 anders als das Profil El Kef les Pins ein pelagisches Profil darstellt, das niemals meteorischer Alteration, wie sie für das Profil El Kef les Pins nachgewiesen ist (Kapitel 7.1.1), ausgesetzt war, sind die carbonatischen Füllungen ausschließlich als frühdiagenetische Zemente anzusehen.

Analog dem Profil El Kef les Pins bewirken frühdiagenetische Rekristallisation und Zementierung eine Verzerrung der Elementgehalte der benthischen Foraminiferenschalen. Die Elementgehalte stellen damit Mischsignale der ursprünglichen Elementgehalte und der Zemente, die im Gleichgewicht mit Boden- bzw. Porenwasser stehen, dar. Rekristallisation führt, bedingt durch den kleineren Strontiumgehalt abiotischer gegenüber biogener Carbonate, zu einer Abnahme der Strontiumgehalte in den Schalen (Richter 1996, Richter und Liang 1993, Stoll und Schrag 2001). Nach Stoll und Schrag (2001) bleiben die Trends jedoch erhalten. Durch die Reduzierung der Permeabilität mit fortschreitender Diagenese wird der Prozeß limitiert. Drucklösung sensu Rosenthal und Boyle (1993) sowie McCorkle et al. (1995), die für Vanadium, Magnesium, Strontium, Cadmium, Barium und Uran beschrieben ist, sollte auf Grund der maximal bathyalen Meerestiefen (~500m) während der Frühdiagenese nur eine geringe Rolle spielen Rosenthal et al. (2000). Da keine Daten zu $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ des Profils erhoben werden konnten, ist die Abschätzung des tatsächlichen Diagenesegrades erschwert. Vier deutlich verschiedene Verteilungsmuster der Elementgehalte in den benthischen Foraminiferenschalen schließen eine Überprägung im Sinne einer diagenetischen Front, die alle Verteilungsmuster zerstören sollte, aus. Wie auch im Falle des Profils El Kef les Pins gestatten die geochemischen Daten keine quantitativen Ableitungen, d.h. die Verwendung der Spurenelementgehalte als Proxies, relative Aussagen als Paläoumweltindikatoren sind jedoch zulässig.

7.2 Ableitung der Paläoumweltbedingungen mit Multiparameteransatz

7.2.1 Fallstudie El Kef les Pins

7.2.1.1 Identifizierung relevanter Paläoumweltindikatoren in Elementgehalten und Isotopenverhältnissen der Foraminiferenschalen sowie in Elementgehalten des Gesamtgesteins

Die stabilen Isotope des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs in den Kalkschalen benthischer und planktonischer Foraminiferen stellen seit der methodischen Pionierarbeit von Emiliani (1955) ein Standardwerkzeug paläoklimatologischer und –oceanographischer Rekonstruktionen dar. Mit dem Fortschritt der instrumentellen Analytik seit Ende der 1970er Jahre, insbesondere der Entwicklung massenspektrometrischer Methoden, eröffnet sich der Zusammenhang zwischen Elementgehalten des Meeresswassers und der Schalen, die ihre Elementgehalte im Prinzip im Gleichgewicht mit dem sie umgebenden Meeresswasser aufbauen (Boyle 1981, Delaney et al. 1985, Keigwin und Boyle 1985/86). Eine Ausnahme bilden Magnesium (z.B. Nürnberg 1995, Nürnberg et al. 1996) und Strontium (z.B. Lea et al. 1999, Malone und Baker 1999), die temperaturgesteuert inkorporiert werden. Nach diesen methodischen Pionierarbeiten steht seit den 1990er Jahren, bei weiterer Verfeinerung der Methodik, zunehmend die konkrete Anwendung der Elementgehalte in den Foraminiferenschalen als Indikatoren respektive Proxies paläoklimatologischer und –oceanographischer Größen im Vordergrund. Hierzu gehören Primärproduktivität (z.B. Boyle et al. 1995, Lea (1993), Marchitto et al. 2000, McCorkle et al. 1995), Temperatur (z.B. Martin et al. 2002, Nürnberg 1996, Stüben et al 2003) und Meeresspiegelvariation (z.B. Li 1997, Stoll und Schrag 1996). Allerdings betrachten diese Studien neben den Gehalten stabiler Isotope stets die Gehalte **weniger** Elemente in den Foraminiferenschalen; ein **Multiparameteransatz** (bezüglich der Elementgehalte in den Schalen) sollte zusätzliche Informationen liefern.

In dieser Arbeit werden die Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse sowie zehn Calcium-normierte Elementgehalte benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen und deren Differenzwerte jeweils einer Faktorenanalyse unterzogen (Abb. 7.2.1.1a, b & c).

Eine Clusteranalyse der Daten unterbleibt, da diese im Gegensatz zur Faktoranalyse eine eindeutige Zuordnung der Elemente und Isotopenverhältnisse in Foraminiferenschalen zu Gruppen erzielte, so daß die im Profil El Kef les Pins überwiegende Interdependenz insbesondere der Elementgehalte nicht abgebildet würde. Auch fallen im Profil El Kef les Pins die für die Güte der Faktoranalyse grundlegenden Korrelationskoeffizienten der Isotopenverhältnisse und Elementgehalte in Foraminiferenschalen im Vergleich zu den Elementgehalten

benthischer Foraminiferen des Profils DSDP Site 216 niedriger aus (Tab. 7.2.1.1a, b & c, 7.2.2.1a). Dies ist im wesentlichen durch meteorische Alteration des Profils El Kef les Pins im Gegensatz zum Profil DSDP Site 216 bedingt (Kapitel 7.1.1). Im Ergebnis wird die Signifikanz der Zuordnung der Elemente und Isotope insbesondere zu den schwächeren Faktoren herabgesetzt, was die Interpretation dieser Faktoren erschwert.

Der starke Anstieg sämtlicher Elementgehalte in den Foraminiferenschalen (mit Ausnahme des Mangans) ab der oberen Foraminiferenzzone CF8a (Abb. 6.2.1a, b & c), der wahrscheinlich auf gesteigerte terrestrische Erosion infolge hohen Niederschlags zurückzuführen ist (Li 1997, Li et al. 2000), übersteigt die relativ schwächeren Paläoklima- und -oceanographischen Signale wenigstens der Spurenelementgehalte (Abb. 7.2.1.1b). Darum wird die Faktorenanalyse der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse sowie ihrer jeweiligen Differenzwerte auf den unteren Profilbereich zwischen der CF8a und der CF10 (< ~17m Profiltiefe) beschränkt.

Die Faktorenanalyse der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse benthischer Foraminiferenschalen dieses unteren Profilabschnitts liefert vier Faktoren (Abb. 7.2.1.1a):

- Faktor „Scavenged“-Elemente: (Mn, Co, Pb)
- Faktor Mikronährstoffe: [$-\delta^{13}\text{C}$, Zn, Cd, Ba, Sr]
- Faktor Benthische Mikronährstoffregeneration: ($\delta^{13}\text{C}$, Cu)
- Faktor Temperatur: (-Mg, V, $\delta^{18}\text{O}$)
- Der Faktor „Scavenged“-Elemente (Mn, Co, Pb) vereint Elemente, die im Meerwasser eine typische vertikale Verteilung mit einem durch terrestrischen Eintrag bedingten Maximum an der Meeresoberfläche und sinkenden Gehalten mit zunehmender Wassertiefe infolge Bindung an partikuläres organisches Material in der Wassersäule besitzen (die Verteilung des Mangans wird außerdem durch Redoxprozesse gesteuert) (z.B. Broecker und Peng 1982, Nozaki 1996). Allerdings zeigen die Elementgehalte der benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen im Teufenprofil nur für Mangan eine solche Verteilung, während die Kobalt- und Bleigehalte der Schalen keine teufenabhängige Verteilung erkennen lassen. Eine Erklärung liefert ein Hintergrund, der auf die hydrothermale Aktivität mittelozeanischer Rücken und eventueller Manteldiapire zurückgeht. Diese liefert rund 90% des Manganflusses (Glasby 1988, Lavelle et al. 1992) in die Ozeane und leistet ähnliche Flüsse unter anderem des Kupfers, des Bleis und des Kobalts (von Damm 1990, 1995). Eine prinzipielle Diskussion der geochemischen Abbildung hydrothermal/vulkanischer Aktivität in Foraminiferenschalen wird in der Diskussion des Profils DSDP Site 216 gegeben (Kapitel 7.2.2).

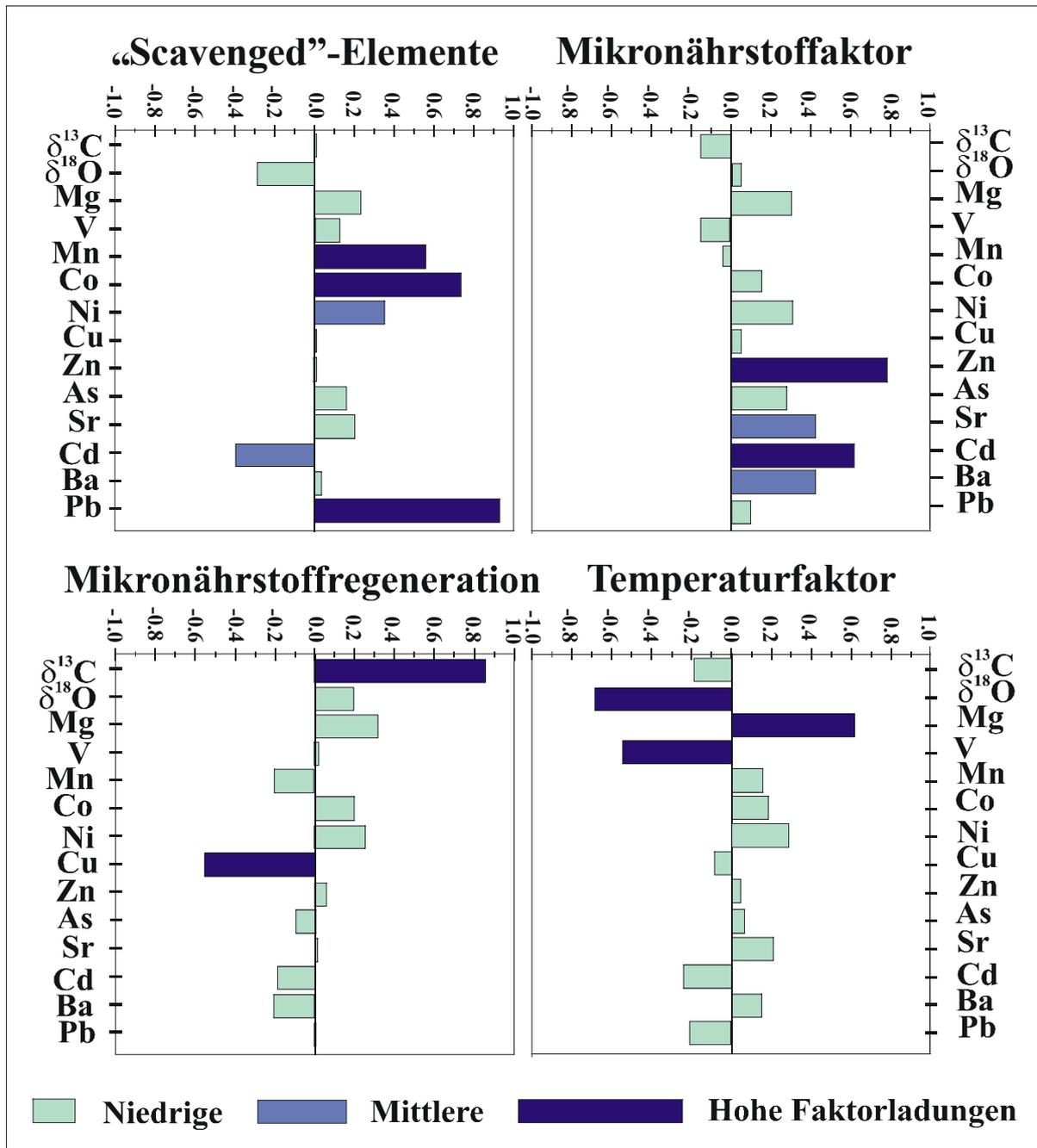


Abbildung 7.2.1.1a: Faktorladungen der Isotopenverhältnisse und Ca-normierter Elementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen des unteren Abschnitts des Profils El Kef les Pins

- Der Faktor **Mikronährstoffe** [$(-\delta^{13}\text{C})$, Zn, Cd, Ba, Sr] wird durch die typische Nährstoff- und $\delta^{13}\text{C}$ -Verteilung dieser Elemente im Meerwasser (die Tiefenverteilung des Kupfers wird auch durch partikuläre Bindung an organisches Material im Sinne des „Scavenging“ beeinflusst) bestimmt. Diese wird durch die bevorzugte Aufnahme des leichten Kohlenstoffisotops ^{12}C und der Mikronährstoffe durch das Plankton an der Meerwasseroberfläche und deren Freisetzung durch Zersetzung toten Planktons in der

Wassersäule und am Meeresboden gesteuert. Diese „biologische Pumpe“ sensu Broecker und Peng (1982) führt per Saldo zur Erhöhung des oberflächennahen und zur Herabsetzung des bodennahen $\delta^{13}\text{C}$ sowie zur Verminderung der Mikronährstoffgehalte im oberflächennahen und zum Ansteigen der Mikronährstoffgehalte im bodennahen Meerwasser. Da der Einbau der Elemente in die Foraminiferenschalen bei Vernachlässigung metabolischer Effekte im Gleichgewicht mit dem sie umgebenden Meerwasser erfolgt (eine Ausnahme stellen Mg und untergeordnet Sr dar, die überwiegend temperaturgesteuert eingebaut werden), bilden die Elementgehalte der Foraminiferenschalen die „biologische Pumpe“ ab. Die Elemente des Mikronährstofffaktors, Zink, Cadmium und Barium korrelieren allerdings nur schwach negativ mit dem $\delta^{13}\text{C}$.

- Im Faktor „**Benthische Mikronährstoffregeneration**“ ($\delta^{13}\text{C}$, Cu) stellt der $\delta^{13}\text{C}$ einen starken Indikator für Primärbioproduktivität, die jedoch nur durch eine Differenzbildung des benthischen und des planktonischen $\delta^{13}\text{C}$ unabhängig von säkularen Verzerrungen bestimmt werden kann, dar. Seine deutliche negative Korrelation mit den Kupfergehalten ($r_{\text{bent.}}=-0,47$) belegt die Remineralisierung organischen Materials mit niedrigem $\delta^{13}\text{C}$ und niedrigen Gehalten des Mikronährstoffs Kupfer am Meeresboden.
- Der Faktor **Temperatur** ($\delta^{18}\text{O}$, -Mg, V) beschreibt die Bodenwassertemperatur. Der Standardproxy $\delta^{18}\text{O}$ wird, entsprechend der Diskussion zu Alteration und Diagenese der Foraminiferenschalen (Kapitel 7.1.1), durch meteorische Zementation, in seinen Absolutwerten um $\sim 3\%$ VPDB gegenüber im Alter übereinstimmenden Schalen derselben Spezies des pelagischen Profils DSDP Site 525a im Südatlantik (Li und Keller 1998) abgesenkt, dennoch liefert er Temperaturtrends. Magnesium, dessen temperaturgesteuerte Inkorporation in die Foraminiferenschalen reziprok zur Aufnahme des $\delta^{18}\text{O}$ erfolgt (z.B. Nürnberg 1996, Nürnberg et al. 2000), zeigt entsprechend im unteren Profilabschnitt (Abb. 7.2.1.1b) eine deutliche negative Korrelation ($r_{\text{bent.}}=-0,38$). Die schwach positive Korrelation der Vanadiumgehalte mit dem $\delta^{18}\text{O}$ ($r_{\text{bent.}}=0,32$) läßt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht sicher erklären. Obwohl auch die planktonischen Schalen diese Korrelation ($r_{\text{plankt.}}=0,60$) zeigen, wird auf Grund der gegenüber publizierten Absolutgehalten bis zu zwei Größenordnungen (Hastings et al. 1996b) erhöhten Vanadiumgehalte diese Korrelation entweder als Produkt frühdiagenetischer oder meteorischer Zementation angesehen.

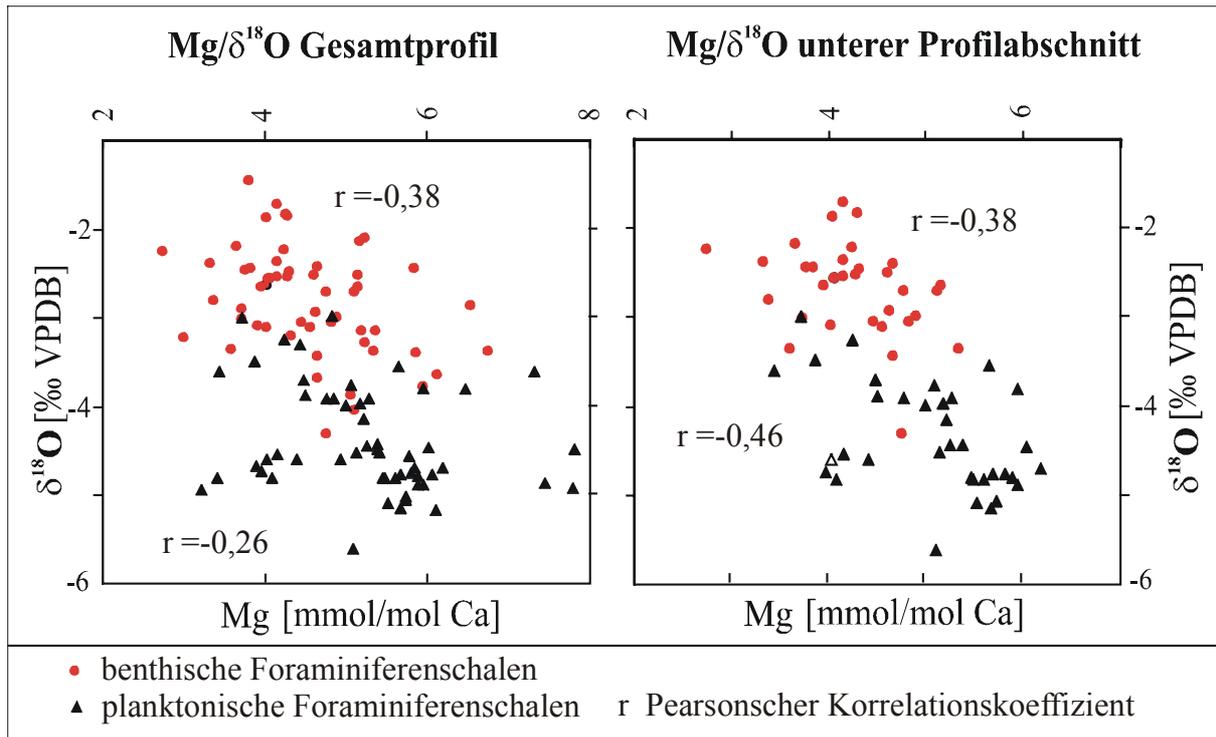


Abbildung 7.2.1.1b: Variationsdiagramme für $\delta^{18}\text{O}$ und Mg-Gehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen des Profils El Kef les Pins

Tabelle 7.2.1.1a: Pearson-Korrelationskoeffizienten der Isotopenverhältnisse und Ca-normierten Elementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

	Markierte Korrelationen der statistischen Signifikanz für $p < 0,05$													
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Mg	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Ba	Pb
$\delta^{13}\text{C}$	1,00	0,31	0,21	0,20	-0,20	0,10	0,05	-0,47	-0,14	-0,21	0,00	-0,23	-0,21	0,05
$\delta^{18}\text{O}$	0,31	1,00	-0,38	0,32	-0,31	-0,35	-0,21	0,04	0,08	-0,12	-0,25	0,26	-0,15	-0,10
Mg	0,21	-0,38	1,00	-0,36	0,15	0,27	0,51	-0,09	0,27	0,05	0,40	-0,20	0,33	0,16
V	0,20	0,32	-0,36	1,00	-0,06	-0,05	-0,15	0,03	-0,20	0,01	-0,21	-0,05	-0,04	0,24
Mn	-0,20	-0,31	0,15	-0,06	1,00	0,40	0,14	0,10	0,01	-0,02	0,17	-0,26	0,04	0,51
Co	0,10	-0,35	0,27	-0,05	0,40	1,00	0,51	-0,21	0,15	0,22	0,36	-0,24	-0,03	0,65
Ni	0,05	-0,21	0,51	-0,15	0,14	0,51	1,00	-0,21	0,31	0,31	0,00	-0,10	0,16	0,34
Cu	-0,47	0,04	-0,09	0,03	0,10	-0,21	-0,21	1,00	-0,08	0,10	0,03	0,14	0,25	0,07
Zn	-0,14	0,08	0,27	-0,20	0,01	0,15	0,31	-0,08	1,00	0,31	0,37	0,44	0,22	0,07
As	-0,21	-0,12	0,05	0,01	-0,02	0,22	0,31	0,10	0,31	1,00	-0,02	-0,01	0,29	0,09
Sr	0,00	-0,25	0,40	-0,21	0,17	0,36	0,00	0,03	0,37	-0,02	1,00	0,27	0,21	0,25
Cd	-0,23	0,26	-0,20	-0,05	-0,26	-0,24	-0,10	0,14	0,44	-0,01	0,27	1,00	0,26	-0,26
Ba	-0,21	-0,15	0,33	-0,04	0,04	-0,03	0,16	0,25	0,22	0,29	0,21	0,26	1,00	0,08
Pb	0,05	-0,10	0,16	0,24	0,51	0,65	0,34	0,07	0,07	0,09	0,25	-0,26	0,08	1,00

Auch die Faktorenanalyse der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse planktonischer Foraminiferenschalen des unteren Profilabschnitts liefert vier Faktoren (Abb. 7.2.1.1c):

- Faktor Temperatur: ($-\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg, V)
 - Faktor Mikronährstoffe: (Zn, Cd, Ba)
 - Faktor „Scavenged“-Elemente: ($-\delta^{13}\text{C}$, Mn, Cu, Pb)
 - Faktor Kobalt: [Co, (Ni), (Sr), Pb]
- Der **Faktor Temperatur** ($-\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, -Mg, V) beschreibt die Oberflächen- bzw. oberflächennahe Wassertemperatur. Der Standardproxy $\delta^{18}\text{O}$ liefert, wie auch beim Faktor Temperatur der benthischen Foraminiferenschalen, trotz Absenkung seiner Absolutwerte durch meteorische Zemente, relative Informationen als Trendindikator. Der zum $\delta^{18}\text{O}$ negativ korrelierte Temperaturproxy Magnesium zeigt im unteren Profilabschnitt (Abb. 7.2.1.1b) eine deutliche negative Korrelation ($r_{\text{plankt.}}=-0,46$). Die Einbeziehung des von starkem Anstieg der Elementgehalte in den Foraminiferenschalen betroffenen oberen Profilbereichs, der von der Faktorenanalyse ausgeschlossen wurde, zeigt zwar für die benthischen Foraminiferen eine unveränderte Korrelation, die Korrelation der planktonischen Foraminiferen (Tab. 7.2.1.1b) jedoch ist durch terrestrischen Eintrag stark gemindert ($r_{\text{plankt.}}=-0,26$). Die positive Korrelation des Vanadiums mit dem $\delta^{18}\text{O}$ ($r_{\text{plankt.}}=0,60$) wird, entsprechend der Diskussion des Faktors Temperatur der benthischen Foraminiferenschalen, der Präzipitation frühdiagenetischer oder meteorischer Zemente zugeordnet. Die negative Korrelation des $\delta^{13}\text{C}$ zum $\delta^{18}\text{O}$ ($r_{\text{plankt.}}=-0,25$) bewirkt in der Konsequenz, daß Magnesium positiv ($r_{\text{plankt.}}=0,53$) und Vanadium negativ ($r_{\text{plankt.}}=-0,51$) mit dem $\delta^{13}\text{C}$ korrelieren.
 - Die Elemente des **Faktors Mikronährstoffe** (Zn, Cd, Ba) zeigen die Aktivität der „biologischen Pumpe“ an, die zur Verarmung dieser Elemente im Oberflächenwasser führt. Ähnlich dem Faktor Mikronährstoffe der benthischen Foraminiferenschalen korrelieren die Elemente nur schwach mit dem $\delta^{13}\text{C}$.
 - Der **Faktor „Scavenged“-Elemente** ($-\delta^{13}\text{C}$, Mn, Cu, Pb) läßt sich, ähnlich seinem Pendant bei den benthischen Foraminiferenschalen, auf hydrothermale Hintergrundaktivität zurückführen. Wesentliche Unterschiede ergeben sich zum einen durch die Abwesenheit des Kobalts, das in dieser Faktorenanalyse einen eigenen Faktor prägt und zum anderen durch die negative Korrelation des $\delta^{13}\text{C}$ mit den Elementgehalten des Faktors, die auf eine den Mikronährstoffelementen ähnliche Verarmung dieser

Elemente im Oberflächenwasser hindeutet. Eine Begründung für die den Mikronährstoffelementen ähnliche Tiefenverteilung der Elementgehalte kann die Bindung dieser Elemente an partikuläres organisches Material darstellen, die im unteren Profilschnitt den Eintrag terrestrischen Materials in das Oberflächenwasser übersteigt.

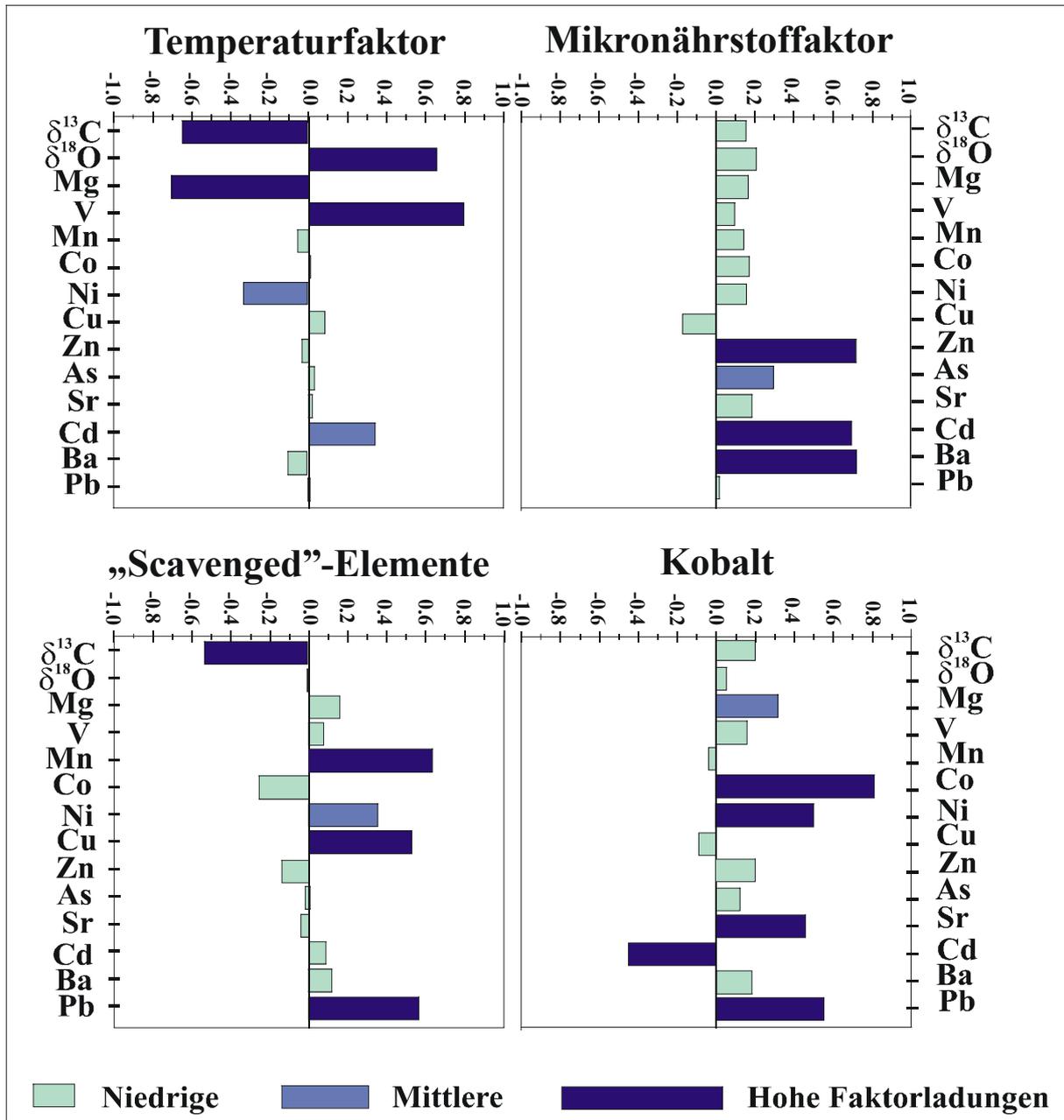


Abbildung 7.2.1.1c: Faktorladungen der Isotopenverhältnisse und Ca-normierten Elementgehalte in planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

Im **Faktor Kobalt** [Co, (Ni), (Sr), Pb] fokussiert die Faktoranalyse stark auf das Element Kobalt, dessen Gehalt im Oberflächenwasser nicht durch hydrothermale Hintergrundaktivität

(entsprechend seiner Abwesenheit im Faktor „Scavenged“-Elemente“), sondern durch terrestrischen Eintrag (mafischer Vulkanite) bestimmt wird. Die übrigen Elemente des Faktors spiegeln entsprechend ebenfalls den terrestrischen Anteil dieser Elemente wider.

Tabelle 7.2.1.1b: Pearson-Korrelationskoeffizienten der Ca-normierten Elementgehalte und Isotopenverhältnisse in planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

	Markierte Korrelationen der statistischen Signifikanz für $p < 0,05$													
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Mg	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Ba	Pb
$\delta^{13}\text{C}$	1,00	-0,25	0,53	-0,51	-0,33	0,26	0,16	-0,38	0,21	0,07	0,15	-0,32	0,19	-0,21
$\delta^{18}\text{O}$	-0,25	1,00	-0,46	0,60	-0,01	0,05	-0,18	0,10	0,15	0,17	0,01	0,33	0,10	0,06
Mg	0,53	-0,46	1,00	-0,38	0,32	0,22	0,50	-0,04	0,09	0,17	0,28	-0,28	0,22	0,18
V	-0,51	0,60	-0,38	1,00	0,08	0,08	-0,13	0,07	0,14	0,13	0,25	0,24	-0,06	0,06
Mn	-0,33	-0,01	0,32	0,08	1,00	-0,13	0,19	0,24	-0,07	0,04	-0,08	0,17	0,20	0,29
Co	0,26	0,05	0,22	0,08	-0,13	1,00	0,36	-0,40	0,29	0,24	0,45	-0,26	0,22	0,33
Ni	0,16	-0,18	0,50	-0,13	0,19	0,36	1,00	0,08	0,22	0,09	0,08	-0,19	0,26	0,56
Cu	-0,38	0,10	-0,04	0,07	0,24	-0,40	0,08	1,00	-0,17	-0,06	0,02	-0,06	-0,08	0,28
Zn	0,21	0,15	0,09	0,14	-0,07	0,29	0,22	-0,17	1,00	0,23	0,25	0,39	0,55	0,06
As	0,07	0,17	0,17	0,13	0,04	0,24	0,09	-0,06	0,23	1,00	-0,02	0,19	0,16	0,03
Sr	0,15	0,01	0,28	0,25	-0,08	0,45	0,08	0,02	0,25	-0,02	1,00	-0,08	0,29	0,23
Cd	-0,32	0,33	-0,28	0,24	0,17	-0,26	-0,19	-0,06	0,39	0,19	-0,08	1,00	0,37	-0,17
Ba	0,19	0,10	0,22	-0,06	0,20	0,22	0,26	-0,08	0,55	0,16	0,29	0,37	1,00	0,25
Pb	-0,21	0,06	0,18	0,06	0,29	0,33	0,56	0,28	0,06	0,03	0,23	-0,17	0,25	1,00

Die Faktorenanalyse der Differenzwerte der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen des unteren Profilabschnitts zeigt wiederum vier Faktoren (Abb. 7.2.1.1d):

- Faktor Produktivität: ($-\Delta\delta^{13}\text{C}$, ΔZn , ΔCd , ΔBa)
- Faktor Vanadium/Redox: ($-\Delta\delta^{13}\text{C}$, $V_{\text{plank.}}$)*
- Faktor Mangan/Temperatur: [$(-\Delta\delta^{18}\text{O})$, ΔMg , ΔMn]
- Faktor Blei/„Scavenged“-Elemente: (ΔCo , ΔCu , ΔPb)

* Die Faktorenanalyse wurde mit den Vanadiumgehalten planktonischer Foraminiferenschalen an Stelle des ΔV durchgeführt; die Begründung wird in der Diskussion des Faktors gegeben.

- Im **Faktor Produktivität** ($-\Delta\delta^{13}\text{C}$, ΔZn , ΔCd , ΔBa) eliminieren die Differenzwerte des $\delta^{13}\text{C}$ und der Zink-, Cadmium- und Bariumgehalte benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen die von der Aktivität der „biologischen Pumpe“ unabhängige Säkularvariation des $\delta^{13}\text{C}$ und der Spurenelementgehalte in den Schalen. Damit stellen

sie robuste Paläoindikatoren der Primärbioproduktivität dar. Während die Gehalte der Mikronährstoffe Zink, Cadmium und Barium in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen auf Grund ihrer Säkularvariation kaum mit dem $\delta^{13}\text{C}$ korrelieren, zeigen die Differenzwerte eine gute Korrelation (Tab. 7.2.1.1c) mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$. Abbildung 7.2.1.1e gibt hierzu Variationsdiagramme für die Differenzwerte der Gehalte des Zinks, des Bariums und des $\delta^{13}\text{C}$ in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen.

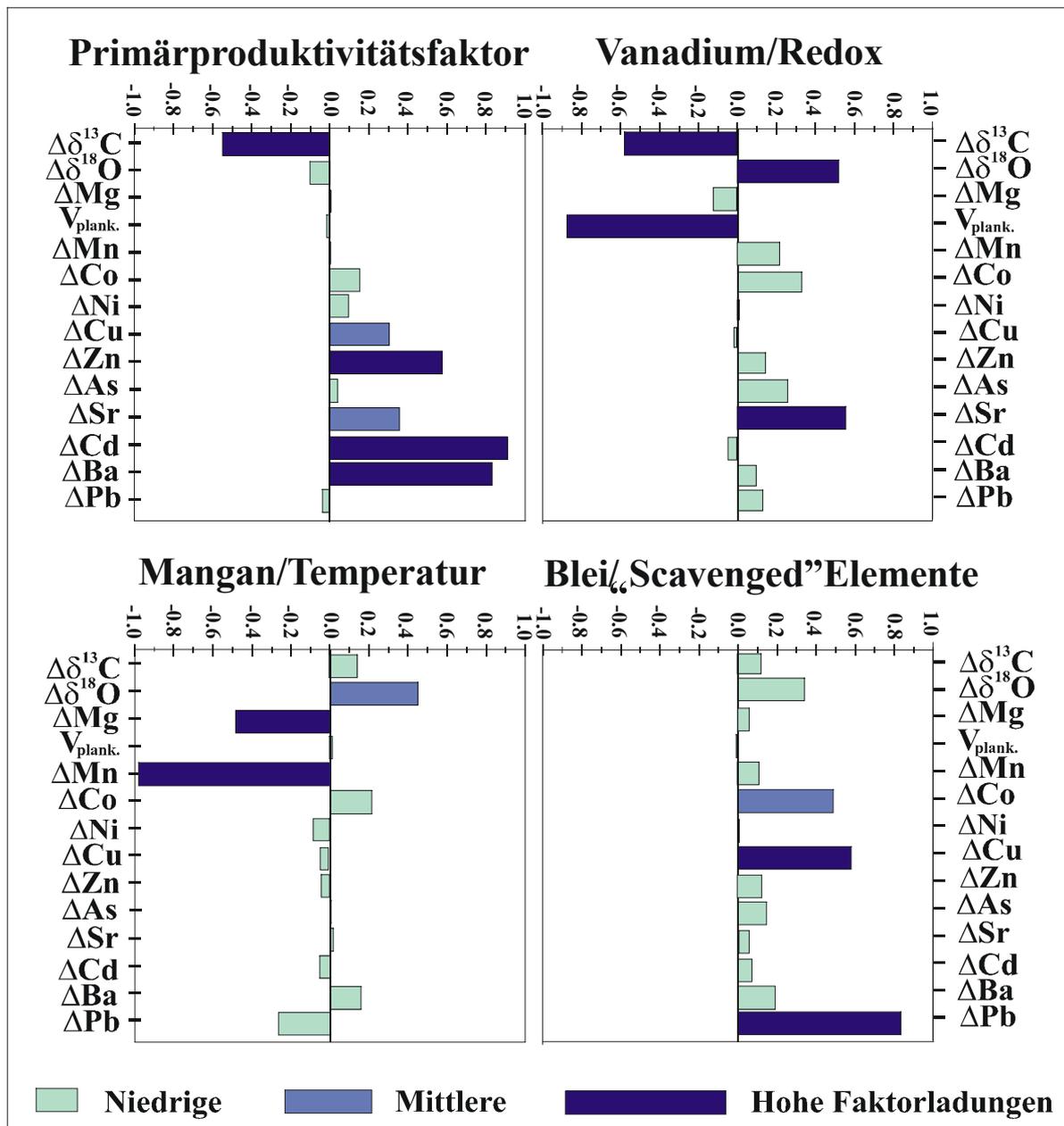


Abbildung 7.2.1.1d: Faktorladungen der Differenzwerte der Isotopenverhältnisse und Ca-normierten Elementgehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen unter Einschluß planktonischer Vanadiumgehalte im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

Während die aus den Zink- und Cadmiumgehalten abgeleiteten Differenzwerte in dieser Arbeit auf Elementgehalten der Schalen basieren und damit primäre Paläoproduktivitätsfaktoren darstellen, spiegeln die gegenüber publizierten Bariumgehalten in Foraminiferenschalen (Elderfield et al.1996, Lea und Boyle 1991) bis zu einer Größenordnung erhöhten Bariumgehalte sekundäre Signale wider. Diese gründen überwiegend auf an partikuläres organisches Material gebundenes Barium, das in Form von Mikrosphären, teilweise bereits in der Wassersäule, an die Foraminiferenschalen sorbiert wird und zu Barytaufwachsungen führt. Dieser Prozeß ist durch rezentes Schalenmaterial aus Sedimentfallen belegt (Lea und Boyle 1991). Zumindest im Profil El Kef les Pins erfolgt damit per Saldo eine gesteigerte Bindung des Baryts an benthische gegenüber planktonischen Foraminiferenschalen. Folglich wird das primäre, schalengebundene Produktivitätssignal durch ein sekundäres, partikelgebundenes Barytsignal gleichen Trendverhaltens ersetzt.

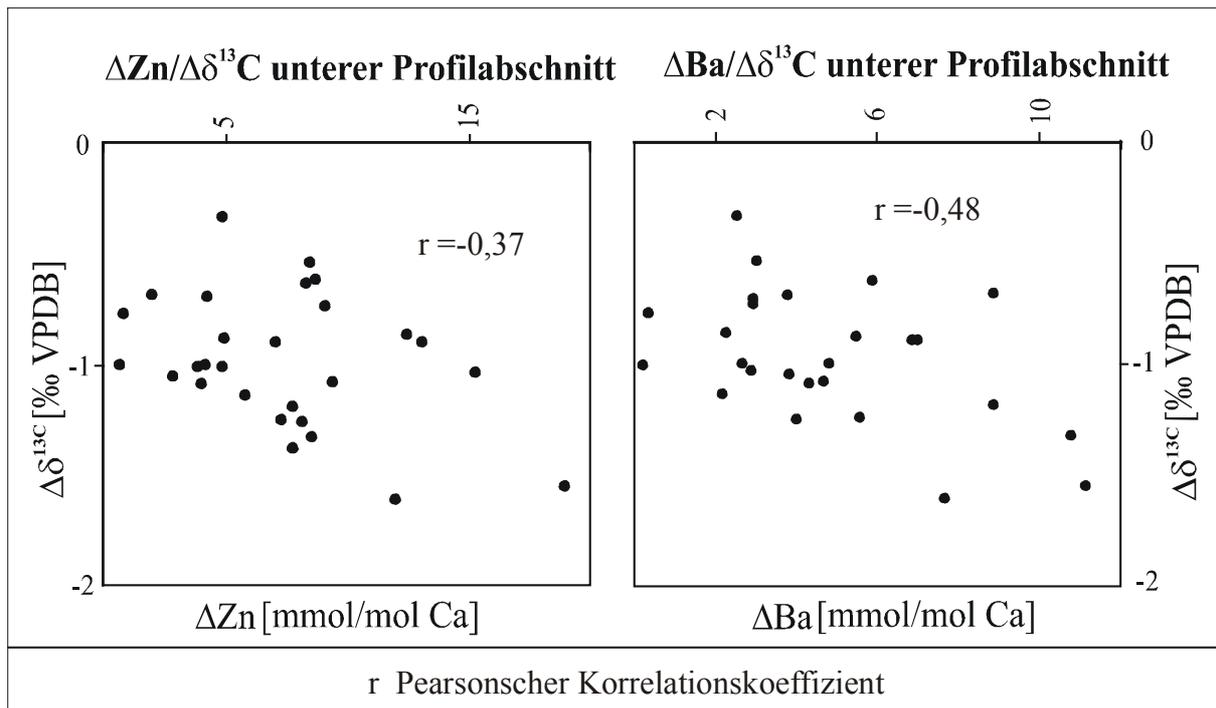


Abbildung 7.2.1.1e: Variationsdiagramme für ΔZn , ΔBa und $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

- Der Faktor „Vanadium/Produktivität“ ($-\Delta\delta^{13}\text{C}$, $V_{\text{plankt.}}$) enthält neben dem Differenzwert $\Delta\delta^{13}\text{C}$ den Vanadiumgehalt in planktonischen Foraminiferen an Stelle des Differenzwertes ΔV . Die hohe positive Korrelation der Vanadiumgehalte benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen ($r=0,80$, Tabelle 7.2.1.1.c), in Verbindung mit den gegenüber publizierten Vanadiumgehalten in Foraminiferenschalen bis zu zwei Größenordnungen erhöhten Vanadiumgehalten (Hastings et al. 1996b), lassen den Schluß zu, daß deren Differenzen das unterschiedliche Verhalten benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen während der frühdiagenetischen Rekristallisation und Zementierung abbilden und kein primäres Paläoumweltsignal darstellen. Damit erscheint die Bildung des ΔV sinnlos, die relativ gute positive Korrelation des benthischen wie auch des planktonischen Vanadiumgehalts mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$ ($r_{\text{plankt.}}=0,57$, $r_{\text{bent.}}=0,5$) jedoch eröffnet die Deutung der Vanadiumgehalte in planktonischen respektive benthischen Foraminiferenschalen als Indikator der Redoxbedingungen zur Zeit der Frühdiagenese.

Tabelle 7.2.1.1c: Pearson-Korrelationskoeffizienten der Differenzwerte der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen sowie Vanadium- und Strontiumgehalte in benthischen und planktonischen Schalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

		Markierte Korrelationen der statistischen Signifikanz für $p < 0,05$																
	$V_{\text{plankt.}}$	$V_{\text{bent.}}$	$Sr_{\text{plankt.}}$	$Sr_{\text{bent.}}$	$\Delta\delta^{13}\text{C}$	$\Delta\delta^{18}\text{O}$	ΔMg	ΔV	ΔMn	ΔCo	ΔNi	ΔCu	ΔZn	ΔAs	ΔSr	ΔCd	ΔBa	ΔPb
$V_{\text{plankt.}}$	1,00	0,80	0,25	-0,21	0,57	-0,42	0,18	-0,88	-0,19	-0,23	-0,02	-0,03	-0,12	-0,25	-0,42	0,10	0,00	-0,17
$V_{\text{bent.}}$	0,80	1,00	0,30	-0,21	0,50	-0,34	0,14	-0,42	0,12	-0,19	0,15	0,01	-0,13	0,05	-0,51	0,05	-0,28	0,01
$Sr_{\text{plankt.}}$	0,25	0,30	1,00	0,44	0,36	-0,30	-0,22	-0,14	0,03	-0,28	0,09	0,16	0,24	0,07	-0,67	0,18	-0,28	0,03
$Sr_{\text{bent.}}$	-0,21	-0,21	0,44	1,00	-0,14	-0,06	0,09	0,19	0,36	-0,19	0,01	0,14	0,41	-0,06	0,22	0,30	0,14	0,14
$\Delta\delta^{13}\text{C}$	0,57	0,50	0,36	-0,14	1,00	-0,02	0,07	-0,55	-0,22	-0,17	-0,04	-0,16	-0,37	-0,07	-0,52	-0,48	-0,48	0,00
$\Delta\delta^{18}\text{O}$	-0,42	-0,34	-0,30	-0,06	-0,02	1,00	-0,26	0,31	-0,24	0,48	-0,08	0,09	0,10	0,20	0,34	-0,16	0,08	0,19
ΔMg	0,18	0,14	-0,22	0,09	0,07	-0,26	1,00	-0,20	0,55	-0,03	-0,01	0,03	-0,06	-0,27	0,16	-0,06	0,03	0,14
ΔV	-0,88	-0,42	-0,14	0,19	-0,55	0,31	-0,20	1,00	0,40	0,17	0,06	0,04	0,12	0,33	0,25	-0,04	-0,20	0,28
ΔMn	-0,19	0,12	0,03	0,36	-0,22	-0,24	0,55	0,40	1,00	-0,12	0,16	0,10	0,15	0,18	0,09	0,09	-0,16	0,37
ΔCo	-0,23	-0,19	-0,28	-0,19	-0,17	0,48	-0,03	0,17	-0,12	1,00	0,28	0,28	0,14	0,11	0,38	0,16	0,23	0,38
ΔNi	-0,02	0,15	0,09	0,01	-0,04	-0,08	-0,01	0,06	0,16	0,28	1,00	-0,01	0,15	0,11	-0,09	0,23	-0,09	-0,09
ΔCu	-0,03	0,01	0,16	0,14	-0,16	0,09	0,03	0,04	0,10	0,28	-0,01	1,00	0,28	-0,03	0,01	0,28	0,39	0,54
ΔZn	-0,12	-0,13	0,24	0,41	-0,37	0,10	-0,06	0,12	0,15	0,14	0,15	0,28	1,00	0,13	0,22	0,61	0,47	0,06
ΔAs	-0,25	0,05	0,07	-0,06	-0,07	0,20	-0,27	0,33	0,18	0,11	0,11	-0,03	0,13	1,00	0,05	0,11	0,14	0,22
ΔSr	-0,42	-0,51	-0,67	0,22	-0,52	0,34	0,16	0,25	0,09	0,38	-0,09	0,01	0,22	0,05	1,00	0,25	0,54	0,08
ΔCd	0,10	0,05	0,18	0,30	-0,48	-0,16	-0,06	-0,04	0,09	0,16	0,23	0,28	0,61	0,11	0,25	1,00	0,72	0,04
ΔBa	0,00	-0,28	-0,28	0,14	-0,48	0,08	0,03	-0,20	-0,16	0,23	-0,09	0,39	0,47	0,14	0,54	0,72	1,00	0,06
ΔPb	-0,17	0,01	0,03	0,14	0,00	0,19	0,14	0,28	0,37	0,38	-0,09	0,54	0,06	0,22	0,08	0,04	0,06	1,00

In diesem Modell (in Anlehnung an Hastings 1994, Hastings et al. 1996a & b) führt steigende Bioproduktivität zu einer Zunahme des Flusses organischen Materials zum Meeresboden, was zum Absinken des Sauerstoffgehalts und damit zu einem reduzierenden Bodenmilieu führt. Dieses führt zur Präzipitation respektive Immobilisierung des Vanadiums im Sediment und dem auflagernden, sich zersetzenden organischen Material. Mit nachlassender Bioproduktivität wird Vanadium dann im zunehmend oxidierenden Bodenmilieu aus dem Sediment und dem sich zersetzenden organischen Material gelöst. Die frühdiagenetischen Zemente, die in den Foraminiferenschalen präzipitieren, stehen im Gleichgewicht mit dem sie umgebenden Boden- respektive Porenwasser und bilden in ihren Vanadiumgehalten stets das Redoxmilieu des Meeresbodens ab. Es sei bemerkt, daß die Studien von Hastings et al. (1996a & b) auf den Vanadiumgehalten der Schalen beruhen, die als Indikatoren der globalen Redoxbodenmilieus interpretiert werden.

- Der Faktor **„Mangan/Temperatur“** [$(-\Delta\delta^{18}\text{O})$, ΔMg , ΔMn] wird durch den Differenzwert ΔMn der Mangangehalte benthischer und planktonischer Schalen kontrolliert, der als Indikator frühdiagenetischer bzw. meteorischer Zemente dienen kann. Dagegen deutet die schwache negative Korrelation der Differenzwerte $\Delta\delta^{18}\text{O}$ und ΔMg ($r=-0,26$) im Prinzip die Temperaturdifferenzen zwischen Oberflächen- und Bodenwasser an. Die signifikante positive Korrelation des ΔMg zum ΔMn ($r=0,55$) belegt den Beitrag der frühdiagenetischen bzw. meteorischen Zemente, die häufig hohe Mangananteile zeigen (z.B. Hastings et al. 1996a, Morse 2004, Morse und Mackenzie 1990), zum $\delta^{18}\text{O}$ und den Magnesiumgehalten der Schalen. Diese stellen damit Mischsignale des primären Temperatursignals und der sekundären, frühdiagenetischen Zementbildung dar. In Verbindung mit der allgemeinen Diskussion der Alteration und Diagenese des Profils El Kef les Pins (Kapitel 7.1.1) erscheinen Ableitungen der Temperatur aus den Magnesiumgehalten und dem $\delta^{18}\text{O}$ damit schlecht gestützt und müssen ohne weitere, unabhängige Temperaturindikatoren als zweifelhaft betrachtet werden.
- Der Faktor **Blei/„Scavenged“-Elemente** (ΔCo , ΔCu , ΔPb) wird im Wesentlichen vom Differenzwert ΔPb der Bleigehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen dominiert, der positiv mit den Differenzwerten ΔCo ($r= 0,38$) und ΔCu ($r= 0,54$) korreliert. Der Faktor repräsentiert im Prinzip die Paläoteufenverteilung der „Scavenged“-Elemente, die allerdings, wie die Teufenprofile (Abb. 6.2.1.a–c) zeigen, bedingt durch häufige Überschneidungen der benthischen und planktonischen Elementgehalte, nicht gut gestützt ist.

Die Faktoranalyse der Elementgehalte des Sedimentgesteins (Abb. 7.2.1.1f) bestätigt im Wesentlichen die in Kapitel 6.2.3 vorgenommene Zuordnung diffraktometrisch bestimmter Mineralphasen zu biogenen Carbonaten und terrestrischem Detritus der „Kalk/Mergel“-Wechsellagerung. Damit weist sie das Profil El Kef les Pins als Zweikomponentensystem aus:

- Faktor Biogene Carbonate: (Ca, Sr) und
Terrestrischer Detritus: (-Ti, -Fe, -Zn, -As, -Rb, -Zr)
- Die beiden Komponenten werden durch hohe Faktorladungen wie auch Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte gestützt (Tab. 7.2.1.1d). Allerdings besitzen die Gehalte des Mangans, des Kupfers und des Bariums auf dem Faktor nur schwache Ladungen und gestatten daher keine eindeutige Zuordnung zu den beiden lithologischen Komponenten.

Eine ausgeprägte vulkanische Komponente liegt anders als beim Profil DSDP Site 216 nicht vor, damit können starke hydrothermale Phasen ausgeschlossen werden (hydrothermale Hintergrundaktivität, im Wesentlichen an den mittelozeanischen Rücken, ist unbenommen).

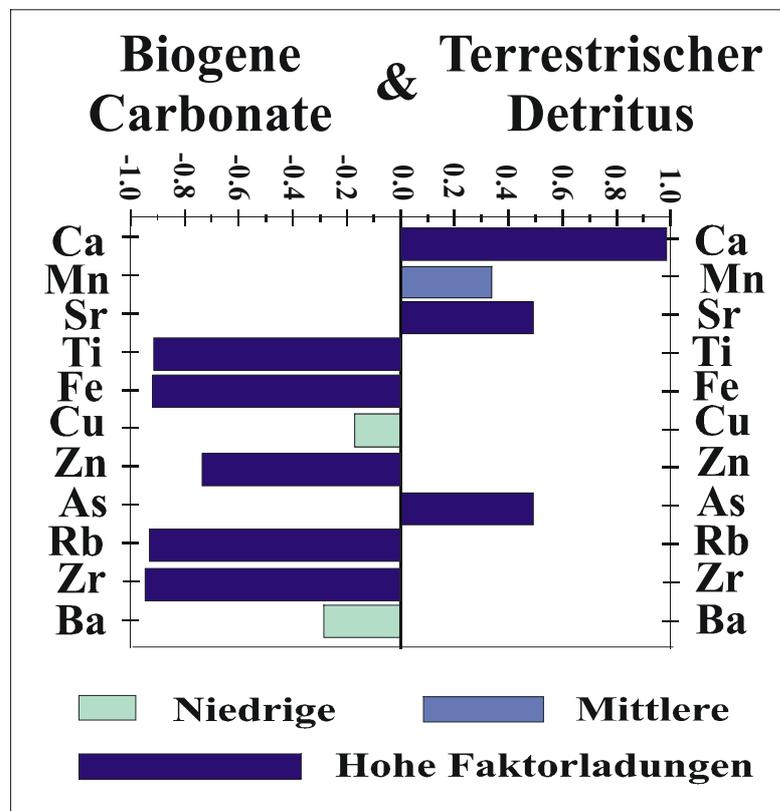
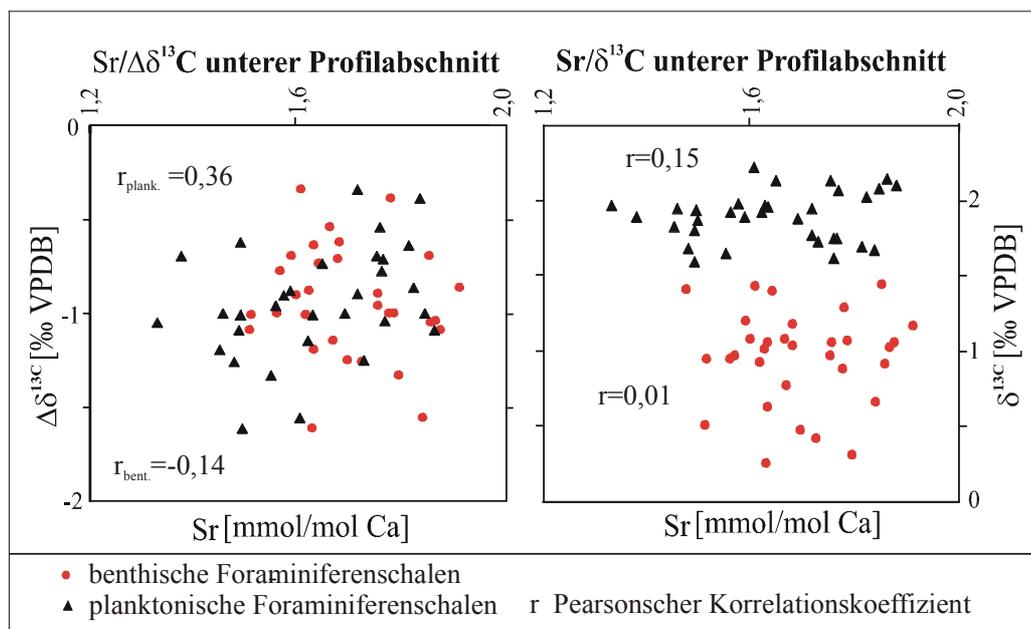


Abbildung 7.2.1.1f: Faktorladungen der Differenzwerte der Elementgehalte in Sedimentgestein des Gesamtprofils El Kef les Pins

Tabelle 7.2.1.1d: Pearson-Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte in Sedimentgestein im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

	Markierte Korrelationen der statistischen Signifikanz für $p < 0,05$										
	Ca	Tl	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Ba
Ca	1,00	-0,87	0,31	-0,91	-0,18	-0,71	-0,49	-0,92	0,56	-0,93	-0,20
Tl	-0,87	1,00	-0,37	0,83	0,13	0,65	0,44	0,87	-0,45	0,88	0,31
Mn	0,31	-0,37	1,00	-0,37	0,12	-0,16	-0,19	-0,29	-0,06	-0,38	-0,26
Fe	-0,91	0,83	-0,37	1,00	0,13	0,67	0,44	0,86	-0,49	0,86	0,13
Cu	-0,18	0,13	0,12	0,13	1,00	0,34	0,16	0,07	-0,19	0,09	0,29
Zn	-0,71	0,65	-0,16	0,67	0,34	1,00	0,35	0,70	-0,32	0,70	0,27
As	-0,49	0,44	-0,19	0,44	0,16	0,35	1,00	0,37	-0,34	0,42	0,23
Rb	-0,92	0,87	-0,29	0,86	0,07	0,70	0,37	1,00	-0,47	0,93	0,21
Sr	0,56	-0,45	-0,06	-0,49	-0,19	-0,32	-0,34	-0,47	1,00	-0,35	-0,16
Zr	-0,93	0,88	-0,38	0,86	0,09	0,70	0,42	0,93	-0,35	1,00	0,23
Ba	-0,20	0,31	-0,26	0,13	0,29	0,27	0,23	0,21	-0,16	0,23	1,00

Neben den durch die Faktoranalyse gestützten Paläoindikatoren deutet sich für den unteren Abschnitt des Profils eine schwache Korrelation zwischen den Minima des $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (sowie untergeordnet auch der übrigen Primärbioproduktivitätsindikatoren ΔZn , ΔCd und ΔBa) und den Maxima der Strontiumgehalte in den planktonischen Foraminiferenschalen ($r=0,36$), im Gegensatz zu den benthischen Schalen ($r=-0,14$) (Abb. 7.2.1.1g, Tabelle 7.2.1.1c), an.

Abbildung 7.2.1.1g: Variationsdiagramme für Sr, $\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen im unteren Abschnitt des Profils El Kef les Pins

Die Korrelation beruht auf der Remineralisierung des Strontiums aus erodiertem, aragonitischem Schelfmaterial während Meeresregressionen, die, bedingt durch Nährstoffmangel, von geringer Bioprimärproduktivität begleitet wird (Jarvis et al. 2002). In diesem Modell beenden Transgressionen die Aragoniterosion, während durch Erosion und Zersetzung des organischen Materials auf überschwemmtem Land die Bioprimärproduktivität befördert wird. Obschon die Strontiumgehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen deutlich positiv korrelieren ($r=0,44$, Tabelle 7.2.1.1c), deutet die niedrige Korrelation der Strontiumgehalte und des $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in den benthischen Schalen auf eine geringe Beeinflussung des Bodenwassers durch die Schelferosion hin.

Es sei bemerkt, daß der Strontiumgehalt der Foraminiferenschalen nicht nur durch Salinitätsänderungen, die auf der Remineralisierung des Strontiums aus aragonitischem Schelfmaterial während Meeresregressionen beruhen, gesteuert wird. Der Strontiumgehalt wird auch durch Temperatur sowie untergeordnet durch Druck, pH und metabolische Effekte kontrolliert (z.B. Lea et al. 1999, Rathburn und De Deckker 1997, Rosenthal et al. 1997, Stoll und Schrag 2001, Stüben et al. 2002). Der Anteil der Kontrollgrößen ist vom betrachteten geologischen System abhängig, das überdies säkularem Wandel unterliegt. Diese Einschränkungen führen zu einer Abschwächung der Korrelation der Strontiumgehalte in den planktonischen Foraminiferenschalen mit den Produktivitätsindikatoren ($\Delta\delta^{13}\text{C}$; untergeordnet besteht eine schwache Korrelation auch zu ΔZn , ΔCd und ΔBa), die ihrerseits deutlich mit den Vanadiumgehalten der Schalen korrelieren. Damit bilden die Strontiumgehalte und der $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (sowie nachgeordnet auch der ΔZn , der ΔCd und der ΔBa) in der Faktoranalyse keinen eigenen Faktor.

Li (1997) und Li et al. (2000) zeigen für planktonische Foraminiferenschalen des Elles- und der jüngeren Abschnitte (CF8b–P0) des El Kef les Pins- Profils eine Übereinstimmung der Minima des $\delta^{13}\text{C}$ mit den Maxima der Strontiumgehalte und umgekehrt (Abb. 7.2.1.1h). In der vorliegenden Arbeit zeigt der $\delta^{13}\text{C}$ indes keine signifikante Korrelation mit den planktonischen Strontiumgehalten ($r=0,15$).

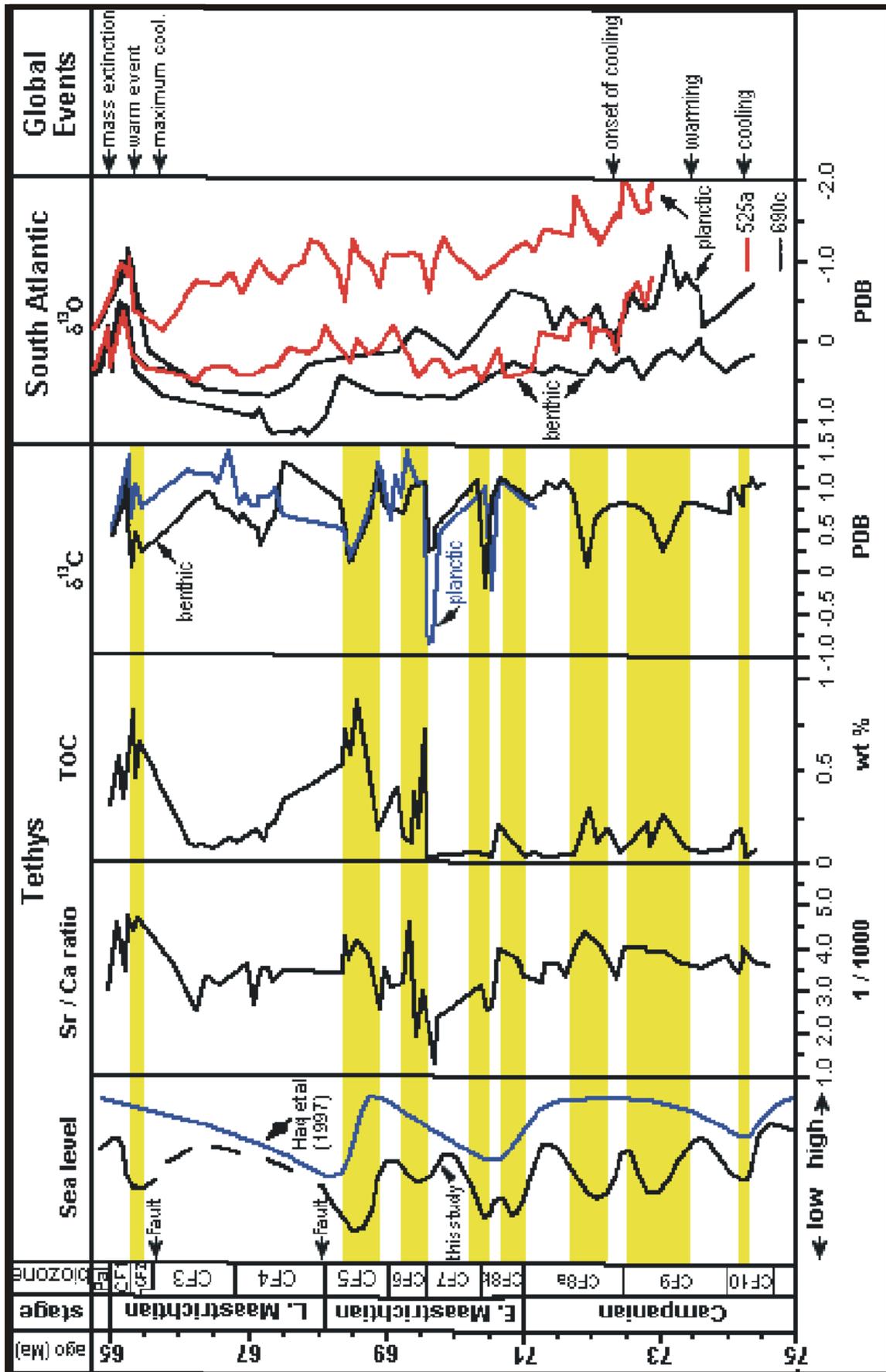


Abbildung 7.2.1.1h: Wesentliche Paläoumweltsignale in der Tethys und im Südatlantik in der Oberkreide; geändert nach Li et al. (2000)

7.2.1.2 Paläoklimatologische und -oceanographische Rekonstruktion des oberen Campans und des Campan/Maastricht-Übergangs

- Im Profil El Kef les Pins läßt sich auf der Basis des $\delta^{18}\text{O}$ und der Magnesiumgehalte in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen das Trendverhalten der Meerwassertemperaturen im unteren Profilabschnitt ableiten. Meteorische Alteration und Frühdiagenese haben durch Rekristallisation und Zementbildung jedoch einen erheblichen Einfluß auf die beiden Indikatoren. Auch sind die Magnesiumgehalte im oberen Profilabschnitt durch gelösten terrestrischen Detritus verzerrt, so daß die Ergebnisse nur schlecht gestützt sind. Mit diesen Einschränkungen lassen sich im unteren Profilabschnitt zwischen der CF10 und dem mittleren Abschnitt der CF8a (bis ~17m Profiltiefe) in $\delta^{18}\text{O}$ und Magnesiumgehalten der Schalen übereinstimmend sechs Temperaturzyklen (Maxima der Magnesiumgehalte bei ~40, ~37, ~33, ~30, ~26 und ~19m Profiltiefe) ausweisen. Maxima des $\delta^{18}\text{O}$ und Minima der Magnesiumgehalte bilden Phasen kälterer Wassertemperaturen ab und umgekehrt. Der Erwartung folgend sind Maxima und Minima in den planktonischen Schalen stärker ausgeprägt als in den benthischen. Die Temperaturmaxima zeichnen sich damit durch relativ größere Differenzen zwischen Oberflächen- und Bodenwassertemperaturen als die Temperaturminima aus.
- Von Frühdiagenese und meteorischer Alteration nur wenig betroffen, bilden $\Delta\delta^{13}\text{C}$, ΔZn , ΔCd und ΔBa in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen die Primärbioproduktivitätstrends im unteren Profilabschnitt ab, während im oberen Profilabschnitt das Produktivitätssignal durch gelösten terrestrischen Detritus übersteuert wird. Minima des $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und Maxima des ΔZn , ΔCd und ΔBa entsprechen Phasen maximaler Bioproduktivität und umgekehrt. Es lassen sich sieben Produktivitätszyklen (Maxima der Elementgehalte bei ~40, ~37, ~34, ~32, ~27, ~19 und ~17m Profiltiefe) ausweisen.
- Die primären Vanadiumgehalte der benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen werden durch die Vanadiumgehalte frühdiagenetischer Zemente überprägt. Sie hängen im unteren, nicht durch gelösten terrestrischen Detritus betroffenen Profilabschnitt im wesentlichen vom durch die Primärbioproduktivität gesteuerten Fluß organischen Materials zum Meeresboden ab. Damit gestatten sie, zusammen mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$, die Rekonstruktion der Redoxbedingungen im Boden- respektive Porenwasser während der Frühdiagenese. Die Minima des $\Delta\delta^{13}\text{C}$, die Phasen hoher Produktivität

entsprechen, fallen mit den Minima der Vanadiumgehalte, die reduktives Bodenmilieu repräsentieren, zusammen und umgekehrt. Insgesamt liegen fünf Redoxzyklen (Maxima der Vanadiumgehalte bzw. oxidatives Bodenmilieu bei ~43, ~38, ~36, ~32 und ~19m Profiltiefe) vor. Eine Ausnahme bildet die obere CF9 (~29–27m Profiltiefe), in der das Redoxbodenmilieu nicht von der Bioproduktivität abhängt. Um zu sicheren Aussagen zu gelangen, bedarf der Zusammenhang zwischen Vanadiumgehalten und $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in Foraminiferenschalen weiterer Studien.

- Auch die Strontiumgehalte der benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen sind durch Frühdiagenese und meteorische Alteration wenig betroffen und gestatten eine Interpretation des Trendverhaltens der Meeresspiegelvariation. Der durch Meeresspiegelschwankungen gesteuerte Zusammenhang zwischen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (sowie ΔZn , ΔCd und ΔBa) und den Strontiumgehalten der planktonischen Foraminiferenschalen liefert im Gesamtprofil fünf Zyklen der Meeresspiegelvariation (Maxima der Strontiumgehalte bei ~38, ~29, ~19, ~15 und ~2m Profiltiefe). Dabei fallen die Maxima des $\Delta\delta^{13}\text{C}$, die Phasen niedriger Bioprimärproduktivität repräsentieren, mit den Maxima der Strontiumgehalte der Schalen, welche die aragonitische Schelferosion abbilden, zusammen. Dieser Zusammenhang bleibt, allerdings undeutlich, auch im von der Remineralisierung terrestrischen Detritus betroffenen oberen Profilabschnitt erhalten. Die von Li (1997) und Li et al. (2000) angegebenen Phasen der Meeresregression im südlichen Tethysraum (Abb. 7.2.1.1h) entsprechen mit Ausnahme der CF8a in Anzahl und stratigraphischer Position den Phasen der Regression in der vorliegenden Arbeit. Die von Li et al. (2000) beschriebene Regression in der unteren CF8a lässt sich auf Grund fehlender Proben (in Folge von Hangrutschung) in dieser Arbeit nicht überprüfen. Von Li (1997) und Li et al. (2000) nicht beschriebene Regressionen zeichnen sich in der Mitte der CF8a (~19m Profiltiefe) und in der oberen CF8a (~19m Profiltiefe) ab. Eine Erklärung mag in einer regionalen Epirogenese liegen, welche die eustatischen Meeresspiegelschwankungen im Profil El Kef les Pins übersteuert.

Eine synoptische Darstellung der wichtigsten Ergebnisse der Paläoumweltrekonstruktion des Profils El Kef les Pins gibt Abbildung 7.2.1.2a.

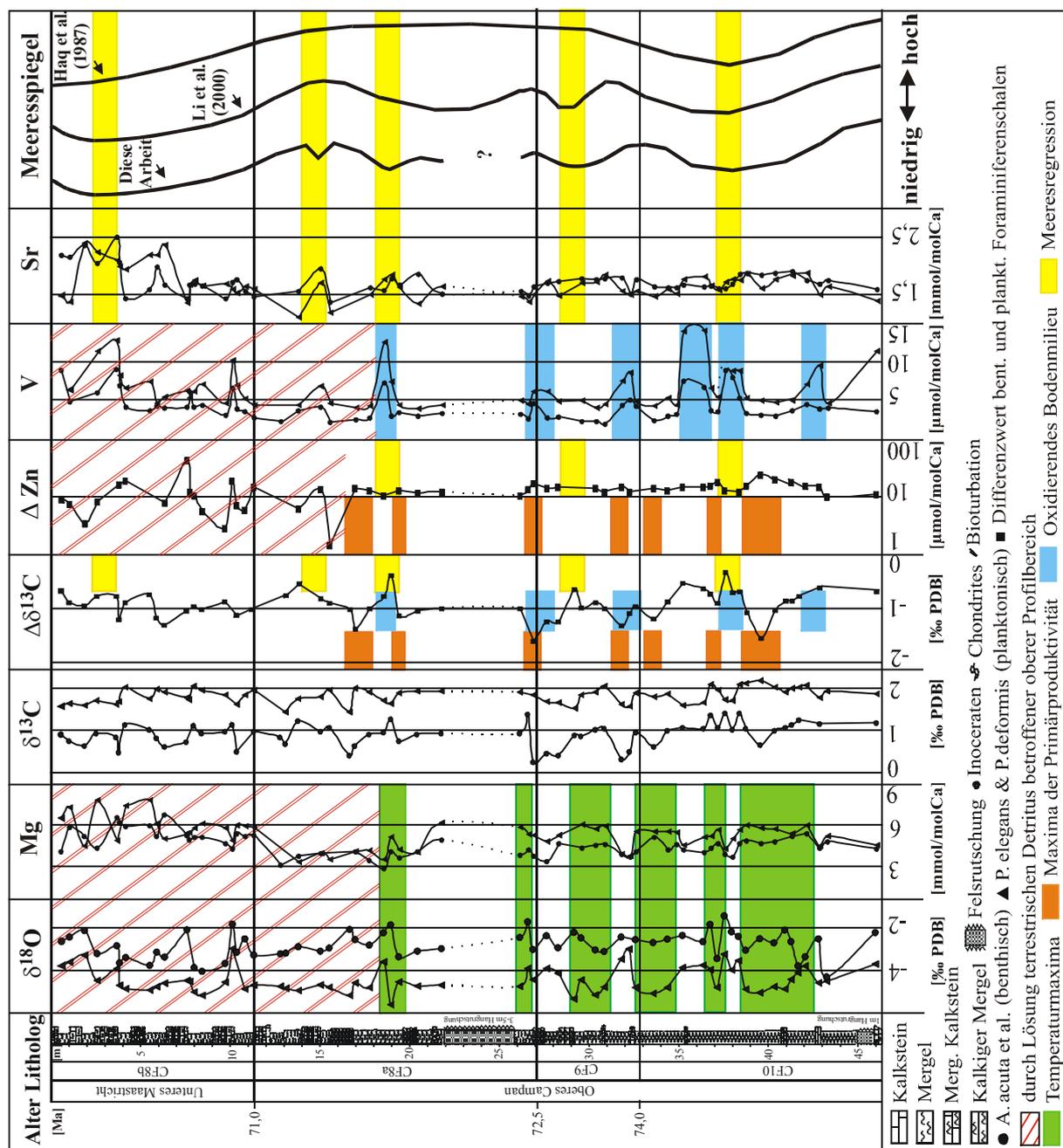


Abbildung 7.2.1.2a: Tiefenprofil der wesentlichen Ergebnisse der Paläoumweltrekonstruktion des Profils El Kef les Pins für das Obere Campan und den Campan/Maastricht-Übergang

7.2.1.3 Zusammenfassung

Die Faktoranalyse gestattet die Ableitung relevanter Paläoumweltindikatoren aus Elementgehalten und Isotopenverhältnissen in benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen sowie aus Elementgehalten des Gesamtgesteins für das Profil El Kef les Pins. Die „Kalk/Mergel“-Wechselagerung des Profils wird dabei als durch biogene Carbonate und terrestrischen Detritus dominiertes Zweikomponentensystem identifiziert. Die Elementgehalte und Isotopenverhältnisse der Foraminiferenschalen respektive die jeweiligen Differenzwerte der benthischen und planktonischen Schalen unterliegen dagegen multiplen Abhängigkeiten primärer Paläoumweltfaktoren wie Meerwassertemperatur, Bioprimärproduktivität, Redoxmilieu des Boden- respektive Porenwassers und Variation des Meeresspiegels (Es sei bemerkt, daß die Variation des Meeresspiegels in der Faktoranalyse keinen eigenen Faktor bildet). Hinzu treten Rekristallisation und Zementbildung während der Frühdiagenese und der meteorischen Alteration, von denen sowohl das Gesamtgestein als auch die Foraminiferenschalen betroffen sind. Dadurch werden quantitative Auswertungen der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse der Foraminiferenschalen als Paläoumweltproxies verhindert, eine qualitative Auswertung als Paläoumweltindikatoren ist dagegen möglich:

- Dem Umweltfaktor **Paläomeerwassertemperatur** lassen sich in planktonischen und benthischen Foraminiferenschalen $\delta^{18}\text{O}$ und Magnesiumgehalte als Indikatoren zuordnen. Diese unterliegen jedoch meteorischer Alteration und Frühdiagenese, die durch Rekristallisation und Zementbildung einen erheblichen Einfluß auf die beiden Indikatoren ausüben. Außerdem sind die Magnesiumgehalte im oberen Profilabschnitt durch gelösten terrestrischen Detritus verzerrt, so daß die Ergebnisse nur schlecht gestützt sind und nur im unteren Profilabschnitt zwischen der Foraminiferenzzone CF10 und dem mittleren Abschnitt der Zone CF8a eine Ableitung des Trendverhaltens der Paläomeerwassertemperaturen zulassen. Es lassen sich in $\delta^{18}\text{O}$ und Magnesiumgehalten benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen sechs Temperaturzyklen ausweisen, deren Interpretation den erwähnten Einschränkungen unterliegt.
- Der $\Delta\delta^{13}\text{C}$, der ΔZn , der ΔCd und der ΔBa der planktonischen und benthischen Foraminiferenschalen stellen Indikatoren des Umweltfaktors **Paläoprimärbioproduktivität** dar, die (mit Ausnahme des ΔBa) durch Frühdiagenese und meteorische Alteration wenig verändert sind. Während die aus den Zink- und Cadmiumgehalten benthischer und planktonischer Schalen abgeleiteten Differenzwerte in dieser Arbeit primäre

Paläoproduktivitätsfaktoren darstellen, stellen die gegenüber publizierten Bariumgehalten in Foraminiferenschalen (Elderfield et al. 1996, Lea und Boyle 1991) bis zu einer Größenordnung erhöhten Bariumgehalte sekundäre Barytaufwachsungen, die auf an partikuläres organisches Material gebundenes Barium zurückgehen, dar (Lea und Boyle 1991). Da dabei das primäre, schalengebundene Produktivitätssignal von einem sekundären, partikelgebundenen Barytsignal gleichen Trendverhaltens überlagert wird, bilden die Differenzwerte indirekt ebenfalls die Aktivität der „biologischen Pumpe“ ab. Remineralisierter terrestrischer Detritus überlagert im oberen Profilabschnitt das Produktivitätssignal, so daß die Indikatoren nur im unteren Profilabschnitt die Primärproduktivität abbilden. Es lassen sich im Profil sieben gut gestützte Produktivitätszyklen durch die Indikatoren nachweisen.

- Die **Paläoredoxverhältnisse des Boden- respektive Porenwassers** spiegeln sich in den Vanadiumgehalten der benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen, die vom Fluß organischen Materials zum Meeresboden abhängen, wider. Damit gestatten sie, zusammen mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$, die Rekonstruktion der Redoxbedingungen im Boden- respektive Porenwasser während der Frühdiagenese. Die Minima des $\Delta\delta^{13}\text{C}$, die Phasen hoher Produktivität entsprechen, fallen mit den Minima der Vanadiumgehalte, die reduktives Bodenmilieu repräsentieren, zusammen und umgekehrt. Sie unterliegen wiederum nur wenig der Frühdiagenese respektive der meteorischen Alteration, allerdings wird das Paläoumweltsignal im oberen Profilabschnitt auch hier durch remineralisierten terrestrischen Detritus überprägt. Es lassen sich fünf Redoxzyklen in den Vanadiumgehalten der Foraminiferenschalen im unteren Profilabschnitt nachweisen. Eine Ausnahme bildet die obere CF9, in der das Redoxbodenmilieu nicht von der Bioproduktivität abhängt.
- Die Strontiumgehalte der planktonischen Foraminiferenschalen sind durch Frühdiagenese und meteorische Alteration ebenfalls wenig beeinflußt und bilden einen Indikator des Trendverhaltens der **Paläomeeresspiegelvariation**. Diese Interpretation wird durch eine schwache positive Korrelation der Strontiumgehalte der planktonischen Schalen mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$ gestützt. Dabei fallen die Maxima des $\Delta\delta^{13}\text{C}$, welche die Phasen niedriger Bioprimärproduktivität repräsentieren, mit den Maxima der Strontiumgehalte der Schalen, welche die aragonitische Schelferosion abbilden, zusammen. Diese Eigenschaft bleibt auch im von der Remineralisierung terrestrischen Detritus betroffenen oberen Profilabschnitt erhalten. Im Gesamtprofil lassen sich damit vier deutliche Meeresregressionen als Teil von vier Zyklen der Meeresspiegelvariation

ablesen. Diese Zyklen entsprechen in Anzahl und stratigraphischer Position mit Ausnahme der CF8a den von Li (1997) und Li et al. (2000) angegebenen Phasen der Meeresregression im südlichen Tethysraum. Die von Li et al. (2000) angegebene Regression in der unteren CF8a läßt sich auf Grund fehlender Proben (in Folge von Hangrutschung) in dieser Arbeit nicht überprüfen. Zwei von Li (1997) und Li et al. (2000) nicht beschriebene Regressionen in der Mitte und in der oberen CF8a können plausibel durch eine regionale Epirogenese, welche die eustatischen Meeresspiegelschwankungen überprägte, erklärt werden.

7.2.2 Fallstudie Profil DSDP Site 216

7.2.2.1 Ableitung eines neuen Paläoindikators zur Bestimmung des hydrothermalen Einflusses auf die Zusammensetzung des Ozeanwassers

Unter der Vielzahl von Paläoindikatoren und -proxies existieren nur wenige, die eine Rekonstruktion der Paläomeerwasserzusammensetzung ermöglichen (z.B. Nameroff et al. 2002). Hierzu gehören z.B. Metallgehalte in Sedimentgestein, die jedoch häufig eher Metallgehalte der Formationswässer bzw. Redoxbedingungen während der Frühdiagenese widerspiegeln und durch Schüttung terrestrischen Detritus verzerrt werden.

Um einen solchen Paläoproxy bzw. -indikator aufzustellen, muß zum einen sichergestellt sein, daß dieser die ursprüngliche Meerwasserzusammensetzung möglichst unverzerrt aufzeichnet und zum anderen, daß dieses Proxysignal in geologischen Zeiträumen unverändert bleibt. Foraminiferenschalen sind allgemein als ein adäquates Mittel zur Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen, Paläoklima und Paläoozeanographie anerkannt (z.B. Lea 1993, 2004, Wefer et al. 1999), da sie zeitlich hoch aufgelöste Untersuchungen auf der Basis eines relativ einfachen und stabilen chemischen Systems ermöglichen. Zwar erfolgt der Elementeinbau in Foraminiferenschalen metabolisch über ein internes Reservoir (Elderfield et al. 1996), was zu einer bestimmten Verzerrung des Paläosignals beim Schalenaufbau führt. Dennoch geschieht der Schalenaufbau mit Ausnahme des Magnesiums (z.B. Nürnberg 1995, Nürnberg et al. 1996) und des Strontiums (z.B. Lea et al. 1999, Malone und Baker 1999), die überwiegend temperaturgesteuert inkorporiert werden, im relativen Lösungsgleichgewicht zum umgebenden Meerwasser. Daher spiegeln Foraminiferenschalen auch geologische Prozesse, die zu einer Veränderung der Elementgehalte im Meerwasser führen, in ihrer Schalenzusammensetzung wider.

Nichtsdestotrotz wurde bislang der hydrothermal/vulkanische Einfluß auf den Elementeinbau in die Calcitschalen lebender Foraminiferen nicht untersucht. Hydrothermalismus sensu stricto (s.s.) beruht auf konduktiver Wärmeleitung von einer flachen Magmenkammer (maximal 3–5km Tiefe unter Meeresboden) in das hangende basaltische Material, die den konvektiven Wiederaufstieg perkolierenden Meerwassers durch das basaltische Material bewirkt. Das erhitzte Meerwasser löst dabei Metalle aus dem basaltischen Material und tritt mit Temperaturen, überwiegend zwischen ~300 und ~400°C, als hydrothermales Fluid zumeist via Schlotte („Black Smokers“) in das Meerwasser aus (z.B. German und von Damm 2004, Herzig und Hannington 2000, Seibold und Berger 1996). Daneben tritt auch ein niedrig temperierter, diffuser Fluidfluss an den Rückenflanken auf (z.B. Herzig und Hannington 2000).

Typischerweise tritt Hydrothermalismus s.s. an mittelozeanischen Rücken und an Spreizungszentren ozeanischer Randbecken („Back-arc spreading centers“) auf, deren säkulare, globale Aktivität eine hydrothermale s.s. Hintergrundkonzentration einiger Elemente (z.B. Mn, Fe, Co, Mo, Ni, Cu, Zn, As, Ba, Pb) im Ozeanwasser bewirkt (z.B. Trefry et al. 1994, von Damm 1990, 1995). Hydrothermalismus s.s. tritt auch gebunden an Manteldiapirismus, der rezent gegenüber der Aktivität der mittelozeanischen Rücken von untergeordneter Bedeutung ist, auf (German und von Damm 2004). Säkularer, submariner Vulkanismus hoher Intensität, der an das Aufdringen von „Superplumes“ gebunden ist, sollte durch direkte (nicht hydrothermale) Lösungsreaktionen bei den großflächigen Eruptionen der Flutbasalte und durch die Generierung ausgeprägter Hydrothermalsysteme zu einer globalen respektive überregionalen Modifikation der hydrothermalen Hintergrundkonzentration der Elemente im Ozean führen. Direkte vulkanische Lösungsreaktionen der Lava mit dem Meerwasser werden vom Autor im weiteren mit dem Hydrothermalismus sensu stricto zum Hydrothermalismus sensu lato (s.l.) zusammengefaßt.

Da der Indische Ozean im Oberen Maastricht durch die Aktivität des Ninetyeast Ridges, des Broken Ridges, des Kerguelenplateaus und des Deccantraps (Kapitel 3.1) im Maastricht eine vulkanisch und hydrothermal hochaktive Region bildete, bietet DSDP-Site 216 geeignete Voraussetzungen, einen Paläoindikator dieses hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Meerwasserelementgehalte auf der Basis von Foraminiferenschalen zu entwickeln.

Hierzu wird zunächst die Signifikanz der aus den Verteilungsmustern der Elementgehalte in Foraminiferenschalen abgeleiteten Gruppen (Kapitel 6.3.1) durch Cluster- und Faktorenanalyse der Elementgehalte statistisch überprüft.

Die Clusteranalyse (Abb. 7.2.2.1a) bestätigt die bereits aus den Verteilungsmustern (Kapitel 6.2.1) abgeleiteten Gruppen und erlaubt darauf aufbauend deren Interpretation:

- Gruppe 1: Hydrothermal s.l. (Cu, Zn, Pb, Co)
- Gruppe 2: Teufen assoziiert (Mn, -Sr, Teufe)
- Gruppe 3: Mikronährstoffe und Temperatur (Ni, Cd, Mg)
- Gruppe 4: Hydrothermal s.l. assoziiert (As, V, Ba)
- Die Remineralisierung der Elemente der **hydrothermalen s.l. Gruppe** aus dem terrestrischen Detritus, die im Zusammenspiel mit der Bindung dieser Elemente an partikuläres, organisches Material in der Wassersäule die vertikale „Scavenged“-Verteilung der Elemente im Meerwasser kontrolliert, ist für das landferne Profil DSDP Site 216

gering und wird zumindest bzgl. der analysierten benthischen Proben durch massiven Hydrothermalismus s.l. des Ninetyeast Ridge überprägt.

Dadurch, daß für das Profil keine Daten zu $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ vorliegen, ist die Evaluation einer möglichen frühdiagenetische Beeinflussung der Elementgehalte in den Foraminiferenschalen erschwert; das regelmäßige Auftreten frühdiagenetischer Schalenfüllungen (Abb. 4.2.2.a & b) weist auf eine bestimmte diagenetische Beeinflussung der Elementgehalte in den Schalen hin. Das Verteilungsmuster der Elementgehalte der hydrothermalen s.l. Gruppe (Cu, Zn, Pb, Co) im Teufenprofil (Abb. 6.2.1a–b) in den Schalen stimmt im Allgemeinen nicht mit dem Verteilungsmuster der Gehalte dieser Elemente im Sedimentgestein im Teufenprofil (Abb. 6.2.3a–b) überein. Dies belegt den primären Charakter des Verteilungsmusters der Elementgehalte in den Foraminiferenschalen der hydrothermalen s.l. Gruppe, insbesondere während der hydrothermalen s.l. Hauptphase in der oberen Foraminiferenzzone CF3 (~425–370m Profiltiefe).

Die Zuordnung der typischen Mikronährstoffelemente Zink und Kupfer zur hydrothermalen s.l. Gruppe ist durch ihre starke Beeinflussung durch Hydrothermalismus s.l. begründet. Wird in einem Variationsdiagramm Zink oder Kupfer gegen ein eindeutig hydrothermales s.l. oder Mikronährstoffelement aufgetragen, so werden die Proben in eine hydrothermale s.l. und eine Mikronährstoffpopulation aufgespalten (Abb. 7.2.2.1b). Im Hangenden und Liegenden der hydrothermalen s.l. Hauptphase in der oberen CF3 (~370–410m Profiltiefe) besitzen Kupfer und Zink echten Mikronährstoffcharakter, während dieser im Bereich der hydrothermalen s.l. Hauptphase durch das stärkere hydrothermale Signal überprägt ist.

An dieser Stelle sollen die Gruppen zwei bis vier kurz besprochen werden. Eine bestimmte Verzerrung der Elementgehalte dieser Verteilungsgruppen durch frühdiagenetische Zementbildung und Rekristallisation muß analog der hydrothermalen s.l. Verteilungsgruppe angenommen werden. Eine qualitative Interpretation des Trendverhaltens erscheint jedoch möglich:

- Die beiden Elemente der **Teufen assoziierten Gruppe**, Mangan und Strontium, weisen im Teufenprofil (Kapitel 6.3.1) ein gegenläufiges Verhalten mit der Teufe auf, das jedoch auf verschiedene Prozesse zurückgeht: Die Ca-normierten Strontiumgehalte ähneln den in Stüben et al. (2003) für das tunesische Elles-Profil angegebenen Strontiumgehalten mit jeweils einem Maximum wenig unterhalb der CF3-CF2-Grenze (~365m Profiltiefe) und innerhalb der CF1 (~345m Profiltiefe). Allerdings fehlt das Maximum im Top der CF1, was allerdings darauf zurückzuführen ist, daß der obere

Abschnitt der CF1 in der vorliegenden Arbeit aufgrund eines ausgeprägten Hiatus nicht bearbeitet wurde. Entsprechend Stüben et al. (2003) wird das Sr/Ca-Verhältnis in den Foraminiferenschalen damit durch Schwankungen des Meeresspiegels über die Freisetzung des in Schelfbereichen aragonitisch gebundenen Strontiums gesteuert. Das Mn/Ca-Verhältnis zeigt eine starke Zunahme mit der stratigraphischen Teufe, die mit keinem anderen Calcium-normierten Elementgehalt in den Foraminiferenschalen korreliert. Aufwachsungen von Manganoxiden im Sinne von Boyle (1981) oder von Mangancarbonaten im Sinne von Hastings et al. (1996a und b) bedingten signifikant hohe Gehalte anderer Metalle wie Vanadium, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink, diese zeigen im Profil jedoch keine Zunahme mit der stratigraphischen Teufe. Eine Aufklärung des zu Grunde liegenden Prozesses kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden; eine Erklärung könnte eine hydrothermale Phase in der unteren CF3 (~455-425m Profiltiefe) darstellen, die mit Ausnahme des Mangans zu keiner signifikanten Erhöhung der Gehalte anderer Elemente im Meerwasser führte. Im Hangenden (~425-370m Profiltiefe) wird diese von der hydrothermalen s.l. Hauptphase abgelöst, welche neben den Gehalten des Mangans auch die der Elemente der hydrothermalen Gruppe (Co, Pb, Cu und Zn) im Meerwasser erhöhte. Diese Hypothese rechnet damit das Mangan zur hydrothermalen Gruppe. Im Anschluß kommt es mit dem Nachlassen der hydrothermalen Hauptphase zur Verringerung der Elementgehalte der hydrothermalen Gruppe im Meerwasser. Eine alternative Hypothese stellt die Beeinflussung des primären Mangangehalts der Schalen durch frühdiagenetische Rekristallisation und Zementbildung dar. Diese Interpretation wird zum einen durch die Übereinstimmung der Maxima der Mangangehalte in den benthischen Foraminiferenschalen und im Sedimentgestein in der CF3 wie auch durch die generelle Steigerung der Magnesiumgehalte in den Schalen und im Sedimentgestein mit steigender stratigraphischer Teufe gestützt.

- Die Elemente der Gruppe **Mikronährstoffe und Temperatur** umfassen mit Cadmium und Nickel typische Mikronährstoffe, während Magnesium konservativen Charakter besitzt und (bezüglich seiner Calcium-normierten Gehalte in Foraminiferenschalen) einen etablierten Temperaturindikator darstellt (Elderfield und Ganssen, 2000, Lea et al. 1999, Nürnberg et al. 1996). Ein Vergleich der Magnesiumgehalte mit den Teufendiagrammen des $\delta^{18}\text{O}$ des Mahajanga-Beckens in Madagaskar (Abramovic et al. 2002) und der südatlantischen ODP Site 525 (Li 1997) zeigt für das ausgeprägte Maximum im Bereich des CF2-CF3-Übergangs (~355m Profiltiefe) große

Ähnlichkeit. Magnesium kann deshalb für das Profil DSDP Site 216 als Temperaturindikator gelten, das Maximum zeigt eine warme Temperaturperiode an. Die Mikro-nährstoffelemente Cadmium und Nickel können prinzipiell als Indikator der regionalen Primärbioproduktivität dienen. Diese wird als Differenz benthischer und planktonischer Calcium-normierter Nährstoffelementgehalte in den Foraminiferenschalen bestimmt. Dadurch, daß nur benthische Foraminiferen analysiert werden konnten, muß eine Beurteilung der Primärbioproduktivität unterbleiben, da säkulare Variationen der Cadmium- und Nickelgehalte das Produktivitätssignal übersteuern können.

- Alle Elemente der **hydrothermal s.l. assoziierten Gruppe** (Arsen, Vanadium und Barium) zeigen in der oberen CF3 (~355-400m Profiltiefe) ein ausgeprägtes Maximum. Dieses läßt sich plausibel mit einer säkularen Erhöhung des Vanadium- und Arsengehalts im Meerwasser während der hydrothermalen Hauptphase erklären, wodurch die Elemente nachgeordnet zur hydrothermalen s.l. Gruppe gestellt werden. Die relativ hohen Korrelationskoeffizienten des Vanadiums und des Arsens mit den Elementen dieser Gruppe (Tab. 7.2.2.1a) stützen diese Interpretation. Allerdings zeigt das Barium nur schwache Korrelationskoeffizienten mit den Elementen der hydrothermal/vulkanischen Gruppe. Sein Maximum läßt sich eher auf ein reduktives Bodenmilieu zurückführen, was zur Freisetzung des Bariums aus dem Sediment und damit zu seiner Anreicherung im Meerwasser führt. Das reduktive Bodenmilieu seinerseits geht auf die hydrothermale s.l. Hauptphase zurück, der es im Profil mit einem zeitlichen Versatz folgt. Eine dem Profil El Kef les Pins analoge Erklärung der hohen Bariumgehalte durch an partikuläres organisches Material gebundenes Baryt, das durch Schalenaufwachsungen indirekt die Bioprimärproduktivität widerspiegelt, erscheint auf Grund der schlechten Korrelation mit den Cadmiumgehalten wenig wahrscheinlich.

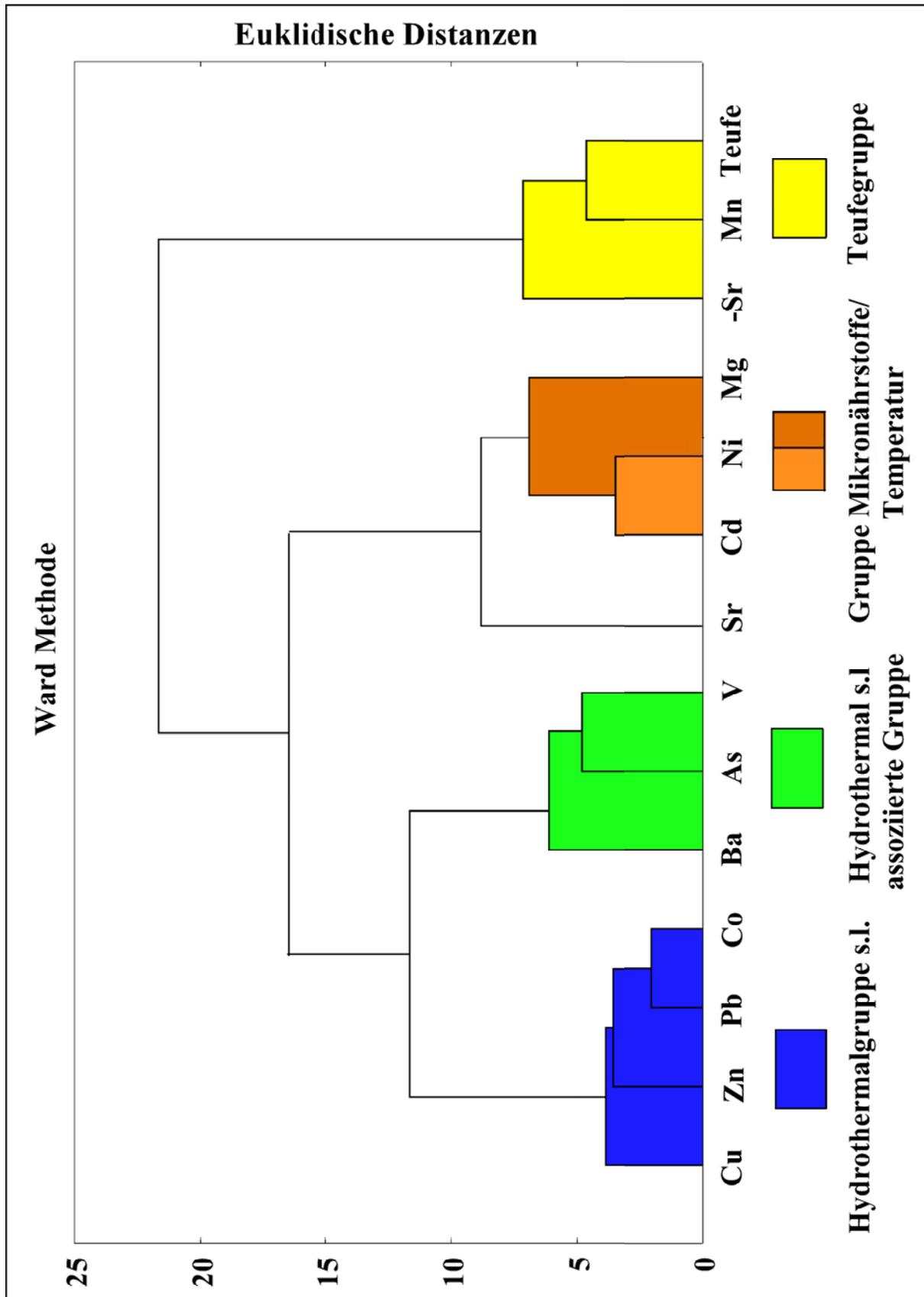


Abbildung 7.2.2.1a: Clusteranalyse für Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216

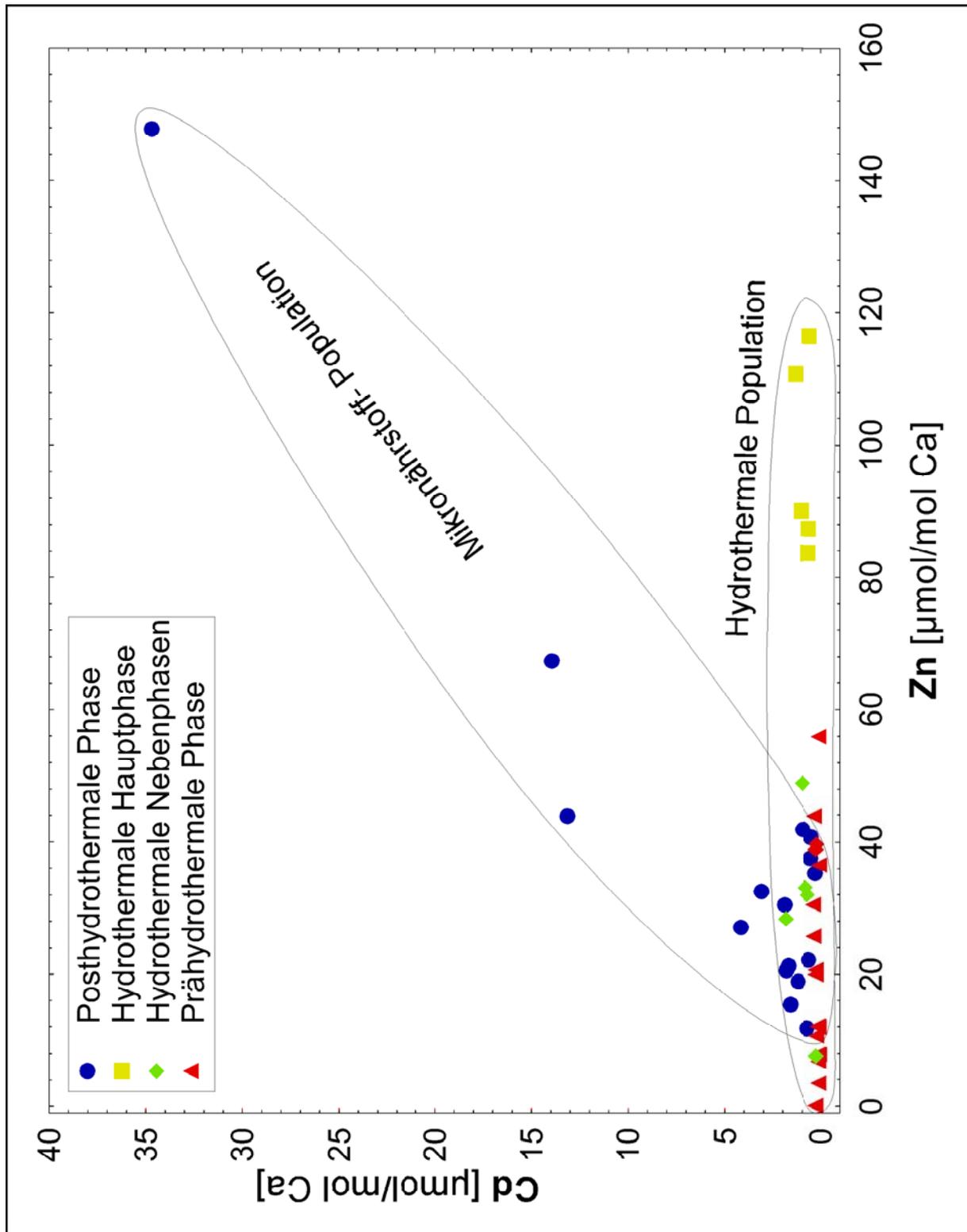


Abbildung 7.2.2.1b: Variationsdiagramm für Ca-normierte Zink- gegen Cadmiumgehalte in benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216

Eine unabhängige Validierung der Elementgruppierung der Clusteranalyse erfolgt durch eine Faktoranalyse (Abb. 7.2.2.1c). Bemerkte sei, daß sowohl die Güte der clusteranalytischen Gruppen wie auch die der faktoranalytischen Faktoren durch hohe Korrelationskoeffizienten der Elemente innerhalb der Gruppen gestützt wird (Tab. 7.2.2.1a).

Tabelle 7.2.2.1a: Pearson-Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte in benthischen Foraminiferenschalen und der Bleisotopenverhältnisse in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

	Markierte Korrelationen der statistischen Signifikanz für $p < 0,05$														
	Mg	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Ba	Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Teufe
Mg	1,00	0,02	-0,30	0,00	0,33	-0,04	0,13	0,19	0,26	0,41	0,12	-0,01	0,20	0,23	-0,46
V	0,02	1,00	-0,20	0,60	-0,06	0,32	0,32	0,69	0,15	-0,08	0,39	0,53	0,37	0,43	-0,13
Mn	-0,30	-0,20	1,00	-0,02	-0,30	0,02	-0,12	-0,03	-0,75	-0,24	-0,24	-0,01	-0,21	-0,23	0,77
Co	0,00	0,60	-0,02	1,00	0,08	0,84	0,67	0,44	-0,07	-0,05	0,33	0,95	0,64	0,66	-0,10
Ni	0,33	-0,06	-0,30	0,08	1,00	0,45	0,44	0,20	0,18	0,81	0,06	0,13	0,46	0,41	-0,49
Cu	-0,04	0,32	0,02	0,84	0,45	1,00	0,75	0,30	-0,16	0,22	0,19	0,86	0,60	0,59	-0,12
Zn	0,13	0,32	-0,12	0,67	0,44	0,75	1,00	0,47	-0,03	0,54	0,26	0,89	0,60	0,59	-0,23
As	0,19	0,69	-0,03	0,44	0,20	0,30	0,47	1,00	0,04	0,30	0,28	0,42	0,41	0,47	-0,15
Sr	0,26	0,15	-0,75	-0,07	0,18	-0,16	-0,03	0,04	1,00	0,14	0,18	-0,10	0,12	0,11	-0,57
Cd	0,41	-0,08	-0,24	-0,05	0,81	0,22	0,54	0,30	0,14	1,00	0,12	0,08	0,25	0,28	-0,39
Ba	0,12	0,39	-0,24	0,33	0,06	0,19	0,26	0,28	0,18	0,12	1,00	0,30	0,47	0,51	-0,37
Pb	-0,01	0,53	-0,01	0,95	0,13	0,86	0,89	0,42	-0,10	0,08	0,30	1,00	0,64	0,66	-0,13
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0,20	0,37	-0,21	0,64	0,46	0,60	0,60	0,41	0,12	0,25	0,47	0,64	1,00	0,97	-0,51
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0,23	0,43	-0,23	0,66	0,41	0,59	0,59	0,47	0,11	0,28	0,51	0,66	0,97	1,00	-0,52
Teufe	-0,46	-0,13	0,77	-0,10	-0,49	-0,12	-0,23	-0,15	-0,57	-0,39	-0,37	-0,13	-0,51	-0,52	1,00

Die Gruppen der Clusteranalyse werden durch die Übereinstimmung mit den Faktoren der Faktoranalyse bestätigt. Durch den Einschluß der Bleiisotopenverhältnissen des Gesamtgesteins in die Faktoranalyse wird die gute Korrelation der Bleiisotopenverhältnisse mit den Elementen des hydrothermalen s.l. Faktors belegt. Abbildung 7.2.2.1d liefert hierzu ein Tiefenprofil, das die ähnlichen Verteilungsmuster der Bleiisotopenwerte und der durch die Faktoranalyse gewonnenen Faktorwerte des hydrothermalen s.l. Faktors aufzeigt.

^{232}Th zerfällt zu ^{208}Pb , während ^{235}U zu ^{207}Pb und ^{238}U zu ^{206}Pb zerfällt. Unter Berücksichtigung, daß krustales Material relativ zum Erdmantel und davon abgeleiteten Schmelzen an ^{232}Th und ^{235}U gegenüber ^{238}U verarmt ist (Seim und Tischendorf, 1990), zeigen hohe $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -, respektive hohe $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Verhältnisse eine Mantelquelle für das gemessene Blei an, während niedrige Verhältnisse eine krustale Herkunft des Bleis erfordern.

Abbildung 7.2.2.1e weist in einem Variationsdiagramm, in dem $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ korrelieren, Populationen der Bleiisotopenverhältnisse entsprechend ihrem Anteil hydrothermalen s.l. Bleis aus. Die Bleiisotopenverhältnisse in Basalten der zu DSDP Site 216 benachbarten ODP Site 758 (Weis und Frey 1991) repräsentieren dabei das Mantelglied, welches den Proben von DSDP Site 216 mit hohen Faktorwerten des hydrothermalen s.l. Faktors in einer Mischungsreihe benachbart ist. Die Proben mit niedrigen Bleiisotopenverhältnissen entsprechen krustalen klastischen Sedimenten.

In der vorliegenden Arbeit belegt die Übereinstimmung der **Mantelsignatur**, die im Maximalbereich der Bleiisotopenverhältnisse im Gesamtgestein auftritt, mit dem Maximalbereich der durch die Faktoranalyse der Elementgehalte in Foraminiferenschalen gewonnenen Faktorwerte des hydrothermalen s.l. Faktors (Abb. 7.2.2.1d) eine hydrothermale s.l. Beeinflussung des letzteren.

Die Bleiisotopenverhältnisse im Sedimentgestein stellen somit ein unabhängiges Signal für Hydrothermalismus s.l. dar und stützen damit die Gruppierung von Blei, Zink, Kobalt und Kupfer als hydrothermalen s.l. Faktor.

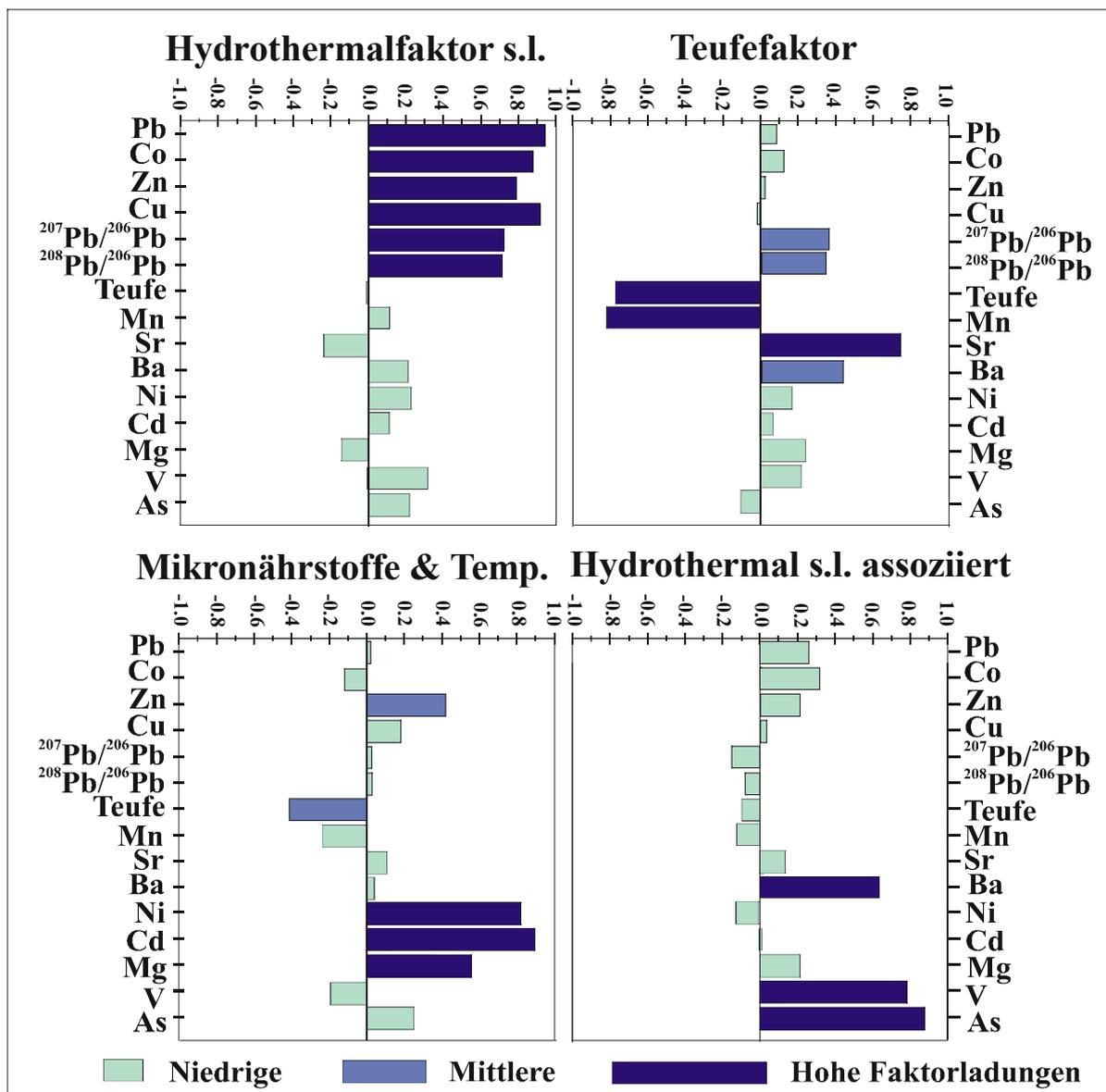


Abbildung 7.2.2.1c: Faktorladungen Ca-normierter Elementgehalte in Foraminiferenschalen und der Bleisotopenverhältnisse in Gesamtgestein des Profils DSDP Site 216

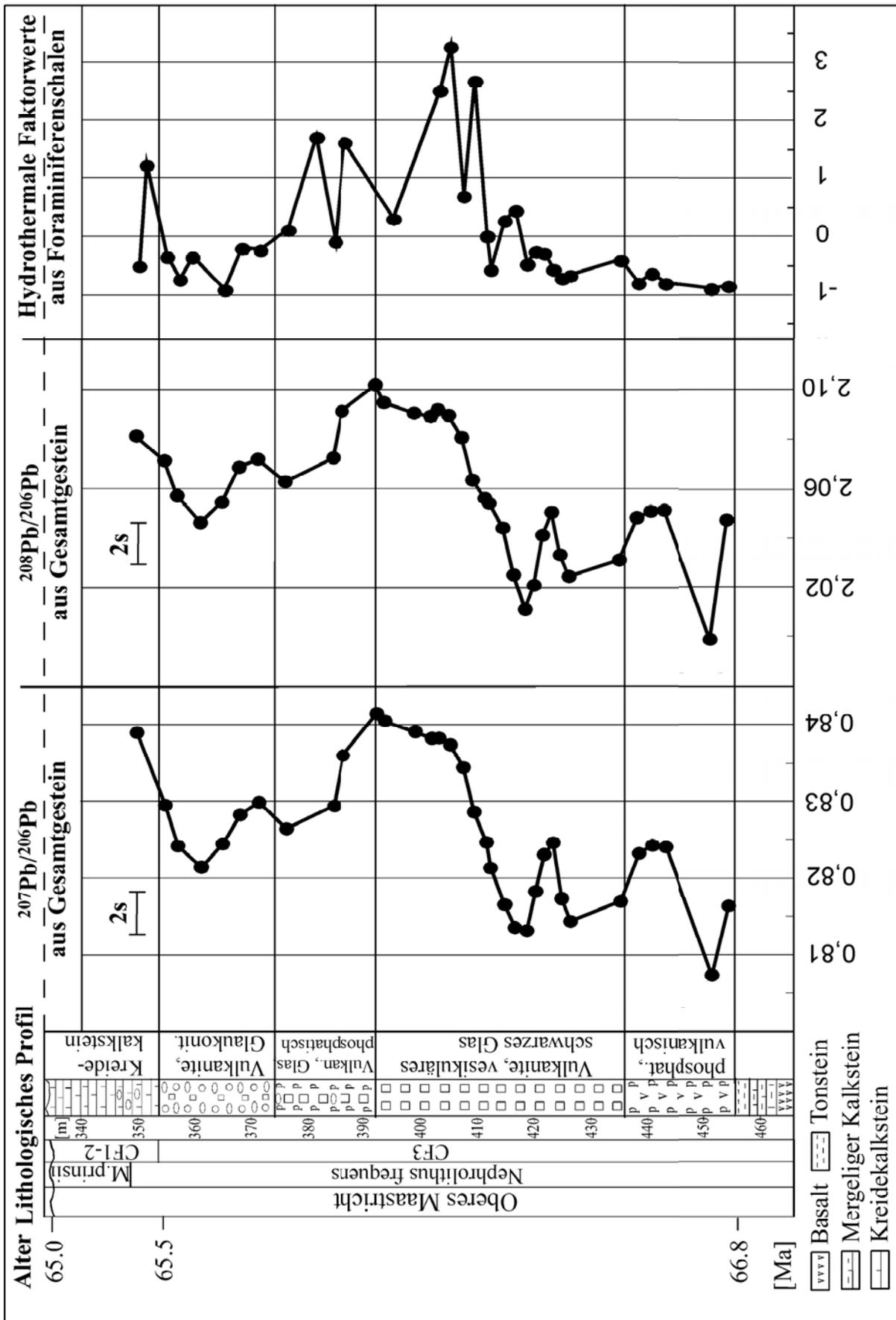


Abbildung 7.2.2.1d: Tiefenprofil der Bleiisotopenverhältnisse in Gesamtgestein und der Faktorwerte des hydrothermalen s.l. Faktors im Profil DSDP Site 216

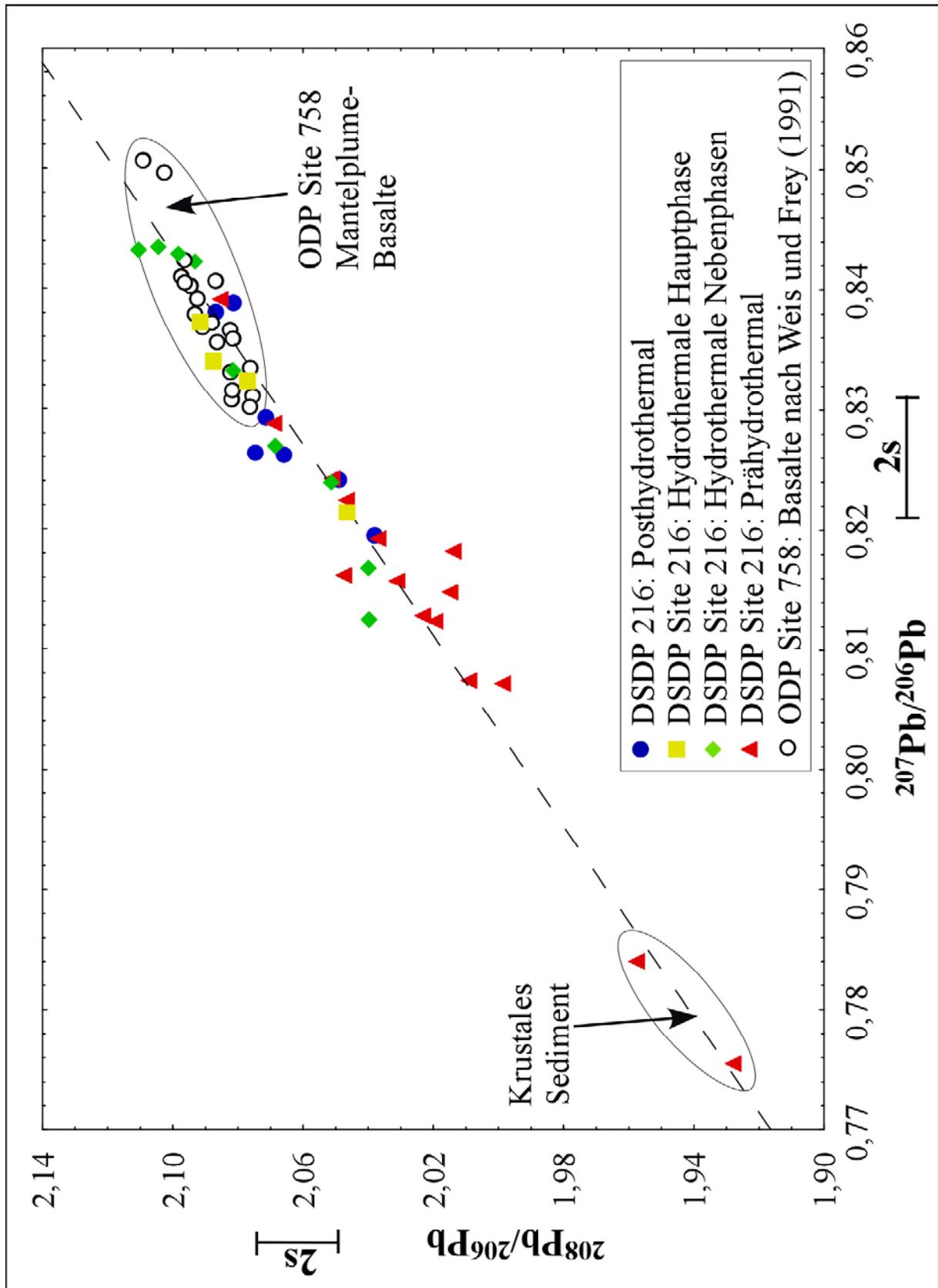


Abbildung 7.2.2.1e: Variationsdiagramm der Bleiisotopenverhältnisse in Gesamtgestein des Profils DSDP Site 216

Anders als die Foraminiferenschalen, die überregionale, im Idealfall globale Information zur Zusammensetzung des Paläomeerwassers liefern, gewährt das Gesamtgestein nur lokale bzw. regionale Informationen. Dies liegt darin begründet, daß Foraminiferen, wenn auch durch ihren Stoffwechsel beeinflußt, Elemente im wesentlichen im Gleichgewicht mit dem sie umgebenden Meerwasser in ihre Schalen einbauen, während die zahlreichen Aschenlagen des Profils auf regionalen Vulkanismus zurückgehen, der, obgleich assoziiert mit dem Kerguelen/Ninetyeast Ridge-Manteldiapirismus, keine direkten Schlüsse auf die überregionale/globale Dimension des Manteldiapirismus gestattet. Auch setzt sich das Sedimentgestein, wie in Kapitel 6.3.2 dargestellt, außer den vulkanischen Aschen und ihren Alterationsprodukten, aus biogenen marinen Carbonaten sowie untergeordnet, terrestrischem Detritus und authigenen Mineralen zusammen (von der Borch et al. 1974). Dies führt zu einer Verdünnung und damit Verzerrung der Gehalte der die vulkanischen Aschen konstituierenden Elemente.

Die in der oberen CF3 (~370–410m Profiltiefe) abgebildete Hauptphase des Hydrothermalismus s.l. kann somit an Hand von Elementgehalten des Gesamtgesteins, im Gegensatz zu solchen der Foraminiferenschalen, nicht identifiziert werden.

Nichtsdestotrotz gestattet die Faktoranalyse der Elementgehalten im Sedimentgestein (Abb. 7.2.2.1f) es, Mineralphasen an Hand typischer Elementassoziationen zu identifizieren und bestätigt respektive ergänzt damit die diffraktometrisch bestimmten Mineralphasen (Kapitel 6.3.2):

- Faktor Pyroxene: (Mg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb) und Carbonate (Ca, Corg, Mo)
- Faktor Plagioklase: [Rb, Sr, Pb, (Ca)]
- Faktor Mantelanteil: [$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, -U, (-As), (-Cd)]
- Faktor Tonminerale: [La, Th, (U)]

Hohe Korrelationskoeffizienten der Elemente innerhalb der Gruppen stützen, ähnlich der Faktor- und der Clusteranalyse der Elementgehalten in Foraminiferen, die Güte der faktoranalytischen Gruppierung der Elementgehalten und Bleiisotopenverhältnisse (Tab. 7.2.2.1.b).

Blei, dessen Isotopenverhältnisse $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sich analog der Elementassoziation des hydrothermalen s.l. Faktors verhalten, ist danach innerhalb der vulkanischen Aschen überwiegend an den Faktor Feldspäte gebunden. Mithin vermag der Verdünnungseffekt im Sedimentgestein die Bleiisotopenverhältnisse nicht, respektive nur wenig, zu verzerren. Auch korreliert Uran negativ mit den Bleiisotopenverhältnissen $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, was durch die relativ hohen Uran-Gehalte der Kruste (~2,5mg/g) gegenüber dem primitiven Mantel (~0,018mg/g) bedingt ist (Taylor und McLennan 1981, 1985).

Damit stützen auch die Elementgehalte im Sedimentgestein die Gruppierung von Kobalt, Blei, Zink und Kupfer als hydrothermalen s.l. Faktor.

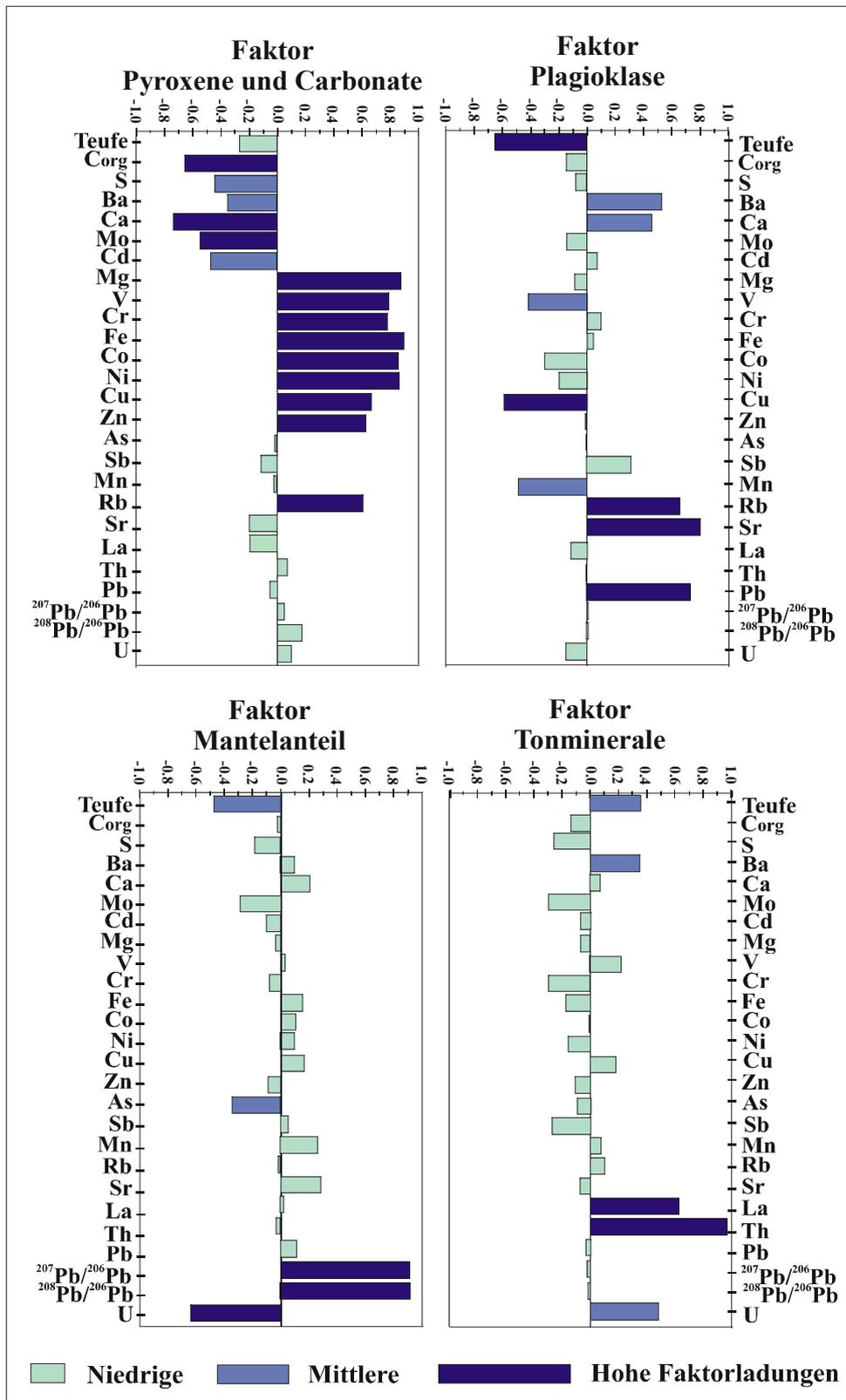


Abbildung 7.2.2.1f: Faktorladungen der Elementgehalte und Bleiisotopenverhältnisse in Gesamtgestein des Profils DSDP Site 216

Tabelle 7.2.2.1b: Pearson-Korrelationskoeffizienten der Elementgehalte in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

		Markierte Korrelationen der statistischen Signifikanz für $p < 0,05$																											
	Teufe	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Mg	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd	Sb	Ba	La	Pb	Th	U	C_{org}	S			
Teufe	1,00	-0,40	-0,41	-0,58	0,54	-0,41	-0,63	-0,02	-0,82	-0,57	-0,69	-0,29	-0,63	-0,10	-0,76	0,51	0,31	-0,13	0,31	0,47	-0,55	0,34	0,36	0,40	0,43				
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	-0,40	1,00	0,96	0,23	-0,24	0,32	0,09	0,43	0,37	0,34	0,27	0,43	0,26	-0,21	0,17	-0,15	-0,46	-0,32	-0,08	0,10	0,19	0,12	0,17	-0,58	-0,13	-0,11			
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,96	0,96	1,00	0,36	-0,41	0,46	0,20	0,33	0,48	0,48	0,39	0,54	0,36	-0,30	0,23	-0,20	-0,56	-0,47	-0,15	0,10	0,15	0,15	0,28	-0,55	-0,20	-0,27			
Mg	-0,58	0,23	0,36	1,00	-0,85	0,78	0,79	-0,19	0,86	0,81	0,79	0,50	0,75	-0,07	0,77	0,13	-0,70	-0,68	-0,16	-0,45	-0,22	0,39	0,19	-0,04	-0,58	-0,70			
Ca	0,54	-0,24	-0,41	-0,85	1,00	-0,83	-0,56	0,20	-0,84	-0,85	-0,72	-0,68	-0,81	0,13	-0,63	0,09	0,55	0,59	0,13	0,24	0,11	-0,30	-0,40	0,00	0,62	0,57			
V	-0,41	0,32	0,46	0,78	-0,83	1,00	0,59	0,18	0,75	0,89	0,78	0,85	0,66	-0,34	0,48	-0,13	-0,63	-0,77	-0,07	-0,17	-0,07	0,08	0,49	-0,14	-0,60	-0,60			
Cr	-0,63	0,09	0,20	0,79	-0,56	0,59	1,00	-0,06	0,74	0,68	0,86	0,30	0,62	0,01	0,74	0,20	-0,59	-0,61	0,18	-0,36	-0,45	0,40	-0,17	-0,04	-0,48	-0,62			
Mn	-0,02	0,43	0,33	-0,19	0,20	0,18	-0,06	1,00	-0,10	0,09	0,07	0,37	0,26	-0,25	-0,31	-0,26	-0,06	-0,22	0,17	-0,09	0,13	-0,41	-0,04	-0,42	0,18	0,16			
Fe	-0,82	0,37	0,48	0,86	-0,84	0,75	0,74	-0,10	1,00	0,87	0,87	0,53	0,84	-0,08	0,87	0,25	-0,68	-0,61	0,00	-0,23	-0,38	0,61	0,05	-0,15	-0,58	-0,67			
Co	-0,57	0,34	0,48	0,81	-0,85	0,89	0,68	0,09	0,87	1,00	0,89	0,78	0,67	-0,24	0,60	0,06	-0,66	-0,77	-0,02	-0,16	-0,18	0,35	0,32	-0,07	-0,53	-0,60			
Ni	-0,69	0,27	0,39	0,79	-0,72	0,78	0,86	0,07	0,87	0,89	1,00	0,61	0,65	-0,06	0,67	0,19	-0,58	-0,64	0,20	-0,21	-0,33	0,45	0,05	-0,21	-0,50	-0,58			
Cu	-0,29	0,43	0,54	0,50	-0,68	0,85	0,30	0,37	0,53	0,78	0,61	1,00	0,46	-0,45	0,13	-0,10	-0,51	-0,63	-0,12	-0,19	0,08	-0,11	0,51	-0,30	-0,53	-0,32			
Zn	-0,63	0,26	0,36	0,75	-0,81	0,66	0,62	-0,26	0,84	0,67	0,65	0,46	1,00	0,03	0,74	0,14	-0,53	-0,37	-0,07	-0,16	-0,30	0,49	0,07	-0,03	-0,72	-0,61			
As	-0,10	-0,21	-0,30	-0,07	0,13	-0,34	0,01	-0,25	-0,08	-0,24	-0,06	-0,45	0,03	1,00	0,10	0,40	0,54	0,52	0,15	-0,01	0,10	0,17	-0,40	0,12	0,23	0,15			
Rb	-0,76	0,17	0,23	0,77	-0,63	0,48	0,74	-0,31	0,87	0,60	0,67	0,13	0,74	0,10	1,00	0,30	-0,55	-0,46	0,03	-0,27	-0,43	0,62	-0,14	0,04	-0,49	-0,61			
Sr	-0,58	-0,15	-0,20	0,13	-0,09	-0,13	0,20	-0,26	0,25	0,06	0,19	-0,10	0,14	0,40	0,30	1,00	-0,01	0,20	0,21	-0,24	-0,35	0,36	-0,53	-0,15	-0,12	-0,03			
Mo	0,51	-0,46	-0,56	-0,70	0,55	-0,63	-0,59	-0,06	-0,68	-0,66	-0,58	-0,51	-0,53	0,54	-0,55	-0,01	1,00	0,75	0,14	0,31	0,37	-0,34	-0,10	0,24	0,50	0,66			
Cd	0,31	-0,32	-0,47	-0,68	0,59	-0,77	-0,61	-0,22	-0,61	-0,77	-0,64	-0,63	-0,37	0,52	-0,46	0,20	0,75	1,00	0,12	0,23	0,23	-0,08	-0,35	0,03	0,41	0,56			
Sb	-0,13	-0,08	-0,15	-0,16	0,13	-0,07	0,18	0,17	0,00	-0,02	0,20	-0,12	-0,07	0,15	0,03	0,21	0,14	1,00	0,12	1,00	0,19	0,01	0,06	-0,15	-0,11	0,08	0,26		
Ba	0,31	-0,10	-0,08	-0,45	0,24	-0,17	-0,36	-0,09	-0,23	-0,16	-0,21	-0,19	-0,16	-0,01	-0,27	-0,24	0,31	0,23	0,19	1,00	0,00	0,12	0,21	0,22	0,29	0,07			
La	0,47	0,19	0,10	-0,22	0,11	-0,07	-0,45	0,13	-0,38	-0,18	-0,33	0,08	-0,30	0,10	-0,43	-0,35	0,37	0,23	0,01	0,00	1,00	-0,46	0,56	0,02	0,27	0,56			
Pb	-0,55	0,12	0,15	0,39	-0,30	0,08	0,40	-0,41	0,61	0,35	0,45	-0,11	0,49	0,17	0,62	0,36	-0,34	-0,08	0,06	0,12	-0,46	1,00	-0,28	0,05	-0,29	-0,39			
Th	0,34	0,17	0,28	0,19	-0,40	0,49	-0,17	-0,04	0,05	0,32	0,05	0,51	0,07	-0,40	-0,14	-0,53	-0,10	-0,35	-0,15	0,21	0,56	-0,28	1,00	0,15	-0,18	-0,05			
U	0,36	-0,58	-0,55	-0,04	0,00	-0,14	-0,04	-0,42	-0,15	-0,07	-0,21	-0,30	-0,03	0,12	0,04	-0,15	0,24	0,03	-0,11	0,22	0,02	0,05	1,00	0,15	-0,11	-0,12			
C_{org}	0,40	-0,13	-0,20	-0,58	0,62	-0,60	-0,48	0,18	-0,58	-0,53	-0,50	-0,53	-0,72	0,23	-0,49	-0,12	0,50	0,41	0,08	0,29	0,27	-0,29	-0,18	-0,11	1,00	0,46			
S	0,43	-0,11	-0,27	-0,70	0,57	-0,60	-0,62	0,16	-0,67	-0,60	-0,58	-0,32	-0,61	0,15	-0,61	-0,03	0,66	0,56	0,26	0,07	0,56	-0,39	-0,05	-0,12	0,46	1,00			

Keller (2003) gibt, gestützt auf Untersuchungen **planktonischer** Foraminiferenschalen, eine Biostratigraphie für DSDP Site 216 (Kapitel 4.2.2), die eine Korrelation mit der auf **benthischen** Foraminiferenschalen beruhenden Chemostratigraphie ermöglicht (Abb. 7.2.2.1g). Die Verteilungsmuster der Faktorwerte der Faktoren zeigen für den hydrothermalen s.l. Faktor eine gute Übereinstimmung mit den Minima der Desaster-Spezialisten und etwas schwächer, mit den Maxima der gegenüber niedrigen Sauerstoffgehalten toleranten Foraminiferen. Die generell abnehmende Korrelation zum Hangenden hin ist durch die andauernde Subsidenz der erkaltenden ozeanischen Kruste verursacht, die von im unteren Profilabschnitt litoralen Bedingungen zu bathyalen Bedingungen überleitet und damit zu einer Entkopplung der Lebensbedingungen benthischer und planktonischer Foraminiferen führt.

Der Mikronährstofffaktor zeigt eine gute Korrelation mit den Optimum- Spezialisten, was durch die Stärkung der „biologischen Pumpe“ (Kapitel 7.2.1.1, Seite 69) mit dem Ausklingen der Stressfaktoren Vulkanismus (Tephra) und Hydrothermalismus s.l. im Übergang der Foraminiferenzone CF3 zur Zone CF2 begründet ist.

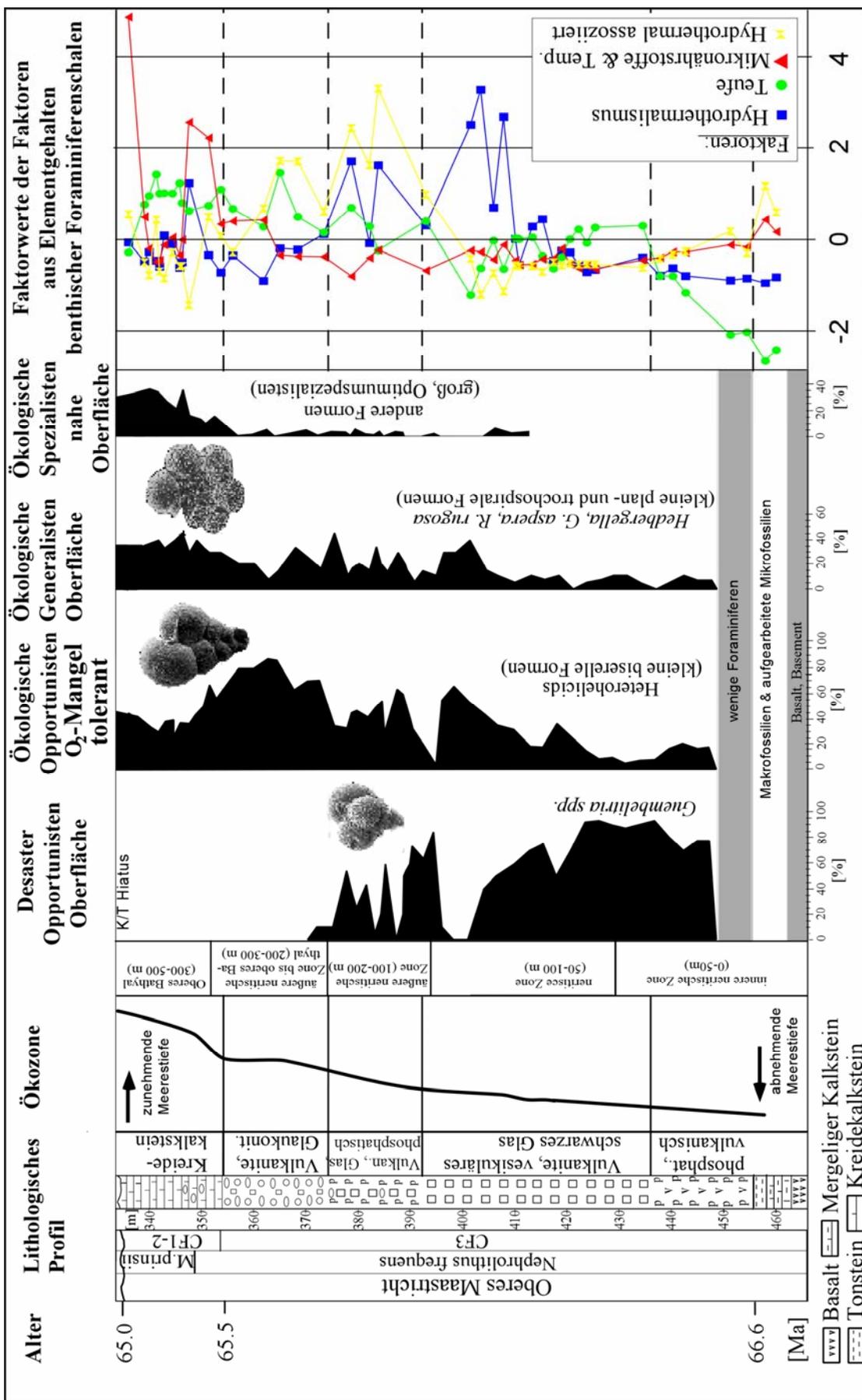


Abbildung 7.2.2.1g: Tiefenprofil planktonischer Foraminiferenpopulationen (aus Keller 2003) und der Faktorwerte der Faktoren aus benthischen Foraminiferenschalen des Profils DSDP Site 216

7.2.2.2 Zusammenfassung

Das Profil DSDP 216 bietet gute Voraussetzungen für die Entwicklung eines Paläoindikators des hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Meerwasserzusammensetzung auf der Basis Calcium-normierter Spurenelementverhältnisse in Foraminiferen, da das Profil im Oberen Maastricht eine vulkanisch/hydrothermal hochaktive Region bildete. Bedingung hierfür ist, daß Foraminiferen beim Aufbau ihrer Schalen Elemente, mit Ausnahme von Strontium und Magnesium, die temperaturgesteuert eingebaut werden, im Gleichgewicht mit dem sie umgebenden Meerwasser inkorporieren. Zur Entwicklung des Indikators werden zunächst Verteilungsmuster der Elemente in den benthischen Foraminiferenschalen aufgestellt und deren Signifikanz durch Cluster- respektive Faktoranalyse überprüft. Cluster- und Faktoranalyse liefern gleiche Gruppierungen. Im Sinne der Faktoranalyse lassen sich vier Elementfaktoren aufstellen und interpretieren:

- Faktor 1: Hydrothermal s.l. (Cu, Zn, Pb, Co)
- Faktor 2: Teufen assoziiert (Mn, -Sr, Teufe)
- Faktor 3: Mikronährstoffe/Temperatur (Ni, Cd, Mg)
- Faktor 4: Hydrothermal s.l. assoziiert (As, V, Ba)

Eine bestimmte Verzerrung der Elementgehalte der Elemente dieser Verteilungsgruppen muß aufgrund des regelmäßigen Auftretens frühdiagenetischer Rekristallisation und Zementfüllungen angenommen werden. Eine Evaluation der frühdiagenetische Beeinflussung der Elementgehalte in den Foraminiferenschalen wird dadurch, daß für das Profil keine Daten zu $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ vorliegen, erschwert. Eine qualitative Interpretation des Trendverhaltens erscheint jedoch möglich. So stimmt insbesondere das Verteilungsmuster der Elementgehalte der hydrothermalen s.l. Gruppe (Cu, Zn, Pb, Co) in den Schalen im Teufenprofil (Abb. 6.2.1a–b) nicht mit dem Verteilungsmuster der Gehalte dieser Elemente im Sedimentgestein (Teufenprofil Abbildung 6.2.3a–b) überein. Dies stützt den primären Charakter des Verteilungsmusters der Elementgehalte der hydrothermalen s.l. Gruppe, insbesondere während der hydrothermalen s.l. Hauptphase in der oberen Foraminiferenzzone CF3 (~425-370m Profiltiefe).

- Im „**Teufen assoziierten Faktor**“ wird die Variation des Strontiumgehalts der Schalen im Wesentlichen durch Schwankungen des Meeresspiegels gesteuert, während die Variation der Mangangehalte nicht eindeutig aufgeklärt werden kann. Ein zweiphasig hydrothermales s.l. Modell, das eine hydrothermale s.l. Phase in der unteren CF3, die mit Ausnahme des Mangans zu keiner signifikanten Erhöhung der Gehalte anderer

Elemente im Meerwasser führte, mit der hydrothermalen s.l. Hauptphase in der oberen CF3 verbindet, könnte eine Erklärung geben. Eine alternative Erklärung bildet die Beeinflussung des primären Mangangehalts der Schalen durch frühdiagenetische Rekristallisation und Zementbildung. Diese Hypothese wird zum einen durch die Übereinstimmung der Maxima der Mangangehalte in den Foraminiferenschalen und im Sedimentgestein in der CF3 wie auch durch die generelle Steigerung der Magnesiumgehalte in den Schalen und im Sedimentgestein mit steigender stratigraphischer Teufe gestützt.

- Im Faktor **Mikronährstoffe/Temperatur** liegt der Magnesiumgehalt in den Schalen temperaturgesteuert vor, während die Gehalte des Nickels und des Cadmiums durch die Bioprimärproduktivität bestimmt werden. Da nur die Elementgehalte benthischer Foraminiferen analysiert werden konnten, muß eine paläoozeanographische Interpretation der Nickel- und Cadmiumgehalte aufgrund einer möglichen Säkularvariation unterbleiben.
- Innerhalb des „**Hydrothermal s.l. assoziierten Faktors**“ werden die Vanadium- und Arsengehalte der Schalen durch säkulare Variation des Hydrothermalismus s.l. gesteuert, Barium spiegelt dagegen das Redoxmilieu der Sedimentoberfläche wider, das die Freisetzung des Bariums aus dem Sediment kontrolliert.
- Die Elementgehalte des „**Hydrothermalen s.l. Faktors**“ werden durch hydrothermale s.l. Prozesse, die zur Lösung dieser Elemente im Meerwasser und damit zu einer signifikanten Änderung der Meerwasserelementgehalte führen, bestimmt. Der Eintrag terrestrischen Materials, der im Meerwasser die vertikale „Scavenged“-Verteilung der Elemente des hydrothermalen s.l. Faktors dieser Elemente in der Wassersäule kontrolliert, ist für das landferne Profil DSDP Site 216 gering und wird zumindest bzgl. der analysierten benthischen Proben durch massiven Hydrothermalismus s.l. des Ninety-east Ridge übersteuert.

Die Isotopenverhältnisse $^{207}\text{Blei}/^{206}\text{Blei}$ und $^{208}\text{Blei}/^{206}\text{Blei}$ in Gesamtgestein bestätigen durch die gute Korrelation mit den Faktorwerten des hydrothermalen s.l. Faktors die hydrothermale s.l. Charakterisierung der Elemente des hydrothermalen s.l. Faktors (Blei, Zink, Kupfer und Kobalt), der seinerseits auf den Elementgehalten der Foraminiferenschalen beruht.

Indem sie die Interpretation der Bleiisotopie stützen, belegen indirekt auch die Elementgehalte im Sedimentgestein die Charakterisierung der hydrothermalen s.l. Elemente als hydrothermalen s.l. Faktor.

Die Biostratigraphie der Foraminiferen (Keller 2003) unterstützt z.T. ebenfalls diese Interpretation. Da diese Biostratigraphie aber auf planktonischen Foraminiferenschalen beruht, während die Elementgehalte auf den Schalen benthischer Foraminiferen basieren, nimmt auf Grund der thermischen Subsidenz die Entkopplung der benthischen und planktonischen Foraminiferen und damit auch die Entkopplung der planktonischen Biostratigraphie von der benthischen Chemostratigraphie zum Hangenden hin zu.

Gestützt auf unabhängige Milieuindikatoren, welche die Isotopenverhältnisse $^{207}\text{Blei}/^{206}\text{Blei}$ und $^{208}\text{Blei}/^{206}\text{Blei}$ im Sedimentgestein, die Elementgehalte im Sedimentgestein sowie die Biostratigraphie planktonischer Foraminiferen umfassen, läßt sich die Elementassoziation von Blei, Zink, Kobalt und Kupfer in benthischen Foraminiferenschalen als Paläoindikator eines auf Manteldiapirismus basierenden hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Ozeanwasserzusammensetzung für das Profil DSDP Site 216 einsetzen.

7.3 Schlußfolgerungen hinsichtlich der paläoökologischen Relevanz der Spurenelementgehalte in Foraminiferenschalen

7.3.1 Generelle Aspekte

Carbonatische Foraminiferenschalen stellen im Vergleich zu Sedimentgestein ein einfaches und stabiles geochemisches System dar. Zwar erfolgt der Elementeinbau in Foraminiferenschalen metabolisch über ein internes Reservoir (Elderfield et al. 1996), was im Zusammenspiel mit anderen „Vitaleffekten“ zu einer bestimmten Verzerrung des Paläosignals beim Schalenaufbau führt. Nichtsdestotrotz bauen Foraminiferen, mit Ausnahme des Magnesiums (z.B. Nürnberg 1995, Nürnberg et al. 1996) und des Strontiums (z.B. Lea et al. 1999, Malone und Baker 1999), die überwiegend temperaturgesteuert inkorporiert werden, Elemente im relativen Gleichgewicht mit dem umgebenden Meerwasser in ihre Schalen ein. Damit stellen die Elementgehalte der Schalen im Prinzip Proxies primärer Paläoumweltfaktoren wie Primärbioproduktivität, Wassertemperaturen, Redoxmilieu des Boden- respektive Porenwassers, Variationen des Meeresspiegels und säkulare Variationen terrestrischer Erosion und Hydrothermalismus dar. Allerdings unterliegt der Elementeinbau in die Schalen meist dem Einfluß verschiedener Paläoumweltfaktoren. Auch kommt es durch den Einfluß von (Früh-) Diagenese sowie meteorischer und hydrothermaler Alteration zu Rekristallisation und zur Bildung sekundärer Zemente, die das primäre Umweltsignal verzerren respektive überlagern.

Dadurch wird eine quantitative Verwendung der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse in Foraminiferenschalen als Paläoumweltproxies verhindert, eine qualitative Verwendung als Paläoumweltindikatoren ist dagegen möglich. Um gut gestützte Aussagen zu den Umweltfaktoren zu erzielen sind hierzu allerdings detaillierte Studien zu Diagenese und Alteration der Elementgehalte in den Schalen wie auch die Erhebung von Gehalten möglichst vieler Elemente im Sinne eines Multiparameteransatzes erforderlich. Ein Multiparameteransatz ermöglicht mittels multivariater statistischer Methoden wie Cluster- und Faktoranalyse, die ihrerseits der Kontrolle durch den geowissenschaftlichen Sachverstand unterliegen, die Zuordnung der Gehalte verschiedener Elemente zu den Umweltfaktoren und erhöht dadurch deren Signifikanz.

Diese Aussagen zu den Elementgehalten in Foraminiferenschalen gelten in Analogie auch für den $\delta^{13}\text{C}$ und den $\delta^{18}\text{O}$ der Schalen.

7.3.2 Magnesiumgehalte in Foraminiferenschalen als Paläotemperaturindikator

Die Calcium-normierten Magnesiumgehalte benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen unterliegen, wie die Untersuchung des Profils El Kef les Pins (Kapitel 7.2.1.1) zeigt, ähnlich dem $\delta^{18}\text{O}$ der Schalen, einer **starken** Beeinflussung durch Frühdiagenese und meteorische Alteration. Diese verändern das primäre Temperatursignal der Magnesiumgehalte im Schalenmaterial zum einen durch Rekristallisation, die zu einer Abnahme der Magnesiumgehalte führt. Zum anderen kommt es zur Bildung sekundärer Zementfüllungen, die mit den Magnesiumgehalten der Schalen Mischsignale bilden. Die Magnesiumgehalte und der $\delta^{18}\text{O}$ in Foraminiferenschalen, die einer solchen signifikanten Diagenese und Alteration sensu Machel et al. (1993, 1996) unterlagen, sind nur schwach gestützt; die Ableitung von Trends und Zyklen als Temperaturindikator erscheint zweifelhaft. Andererseits stellen in quartären und jungkänozoischen Foraminiferenschalen, die keiner bzw. nur insignifikanter Diagenese und Alteration ausgesetzt waren, Magnesiumgehalte zusammen mit dem $\delta^{18}\text{O}$ Temperatur- respektive Salinitätspaläoproxies (z.B. Elderfield und Ganssen 2000, Mashiotta et al. 1999) dar. Entscheidend für die Verwendung der Magnesiumgehalte und des $\delta^{18}\text{O}$ als Paläoindikatoren der Wassertemperatur ist eine präzise Untersuchung der Signifikanz der Diagenese und der Alteration der Schalen.

7.3.3 Der $\Delta\text{Zn}/\text{Ca}$, der $\Delta\text{Cd}/\text{Ca}$ und der $\Delta\text{Ba}/\text{Ca}$ in Foraminiferenschalen als Indikatoren der Paläoprimärbioproduktivität

Die Differenzwerte der Calcium-normierten Zink- und Cadmiumgehalte (wie auch der $\Delta\delta^{13}\text{C}$) benthischer und planktonischer Foraminiferenschalen bilden im Profil El Kef les Pins (Kapitel 7.2.1.1) die Aktivität der „biologischen Pumpe“ (Broecker und Peng 1982) ab. Sie sind, entsprechend der Untersuchung des Profils El Kef les Pins, im Gegensatz zu den Magnesiumgehalten nur wenig durch Frühdiagenese und meteorische Alteration verändert.

Demgegenüber stellen die im Vergleich zu publizierten Bariumgehalten in Foraminiferenschalen (Elderfield et al. 1996, Lea und Boyle 1991) bis zu einer Größenordnung erhöhten Bariumgehalte der Schalen sekundäre Barytaufwachsungen, die auf an partikuläres organisches Material gebundenes Barium zurückgehen, dar (Lea und Boyle 1991). Da dabei das primäre, schalengebundene Produktivitätssignal von einem sekundären, partikelgebundenen Barytsignal gleichen Trendverhaltens überlagert wird, bilden die Differenzwerte indirekt ebenfalls die Aktivität der „biologischen Pumpe“ sensu Broecker und Peng (1982) ab.

Damit bilden die Differenzwerte der Zink-, Cadmium und Bariumgehalte in benthischen und planktonischen Schalen, zusammen mit den Differenzwerten des $\delta^{13}\text{C}$, gut gestützte Paläoindikatoren zur Untersuchung der Bioprimärproduktivität.

7.3.4 Strontiumgehalte in Foraminiferenschalen als Paläomeeresspiegelindikator

Die Calcium-normierten Strontiumgehalte planktonischer Foraminiferenschalen sind, wie die Untersuchung des Profils El Kef les Pins belegt (Kapitel 7.2.1.1), von Frühdiagenese und meteorischer Alteration ebenfalls wenig betroffen. Sie bilden in dem Profil die säkulare Variation des Meerwasserstrontiumgehaltes, der durch Aragoniterosion auf dem Kontinentalschelf während Meeresspiegelregressionen gesteuert wird, ab. Eine Korrelation der Strontiumgehalte der planktonischen Schalen mit den Paläoprimärproduktivitätsindikatoren, insbesondere mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$ besteht ebenfalls. Diese Beziehung beruht darauf, daß Schelferosion im Allgemeinen auch mit einem Nachlassen der Bioprimärproduktivität verbunden ist (Jarvis et al. 2002). Die Korrelation ist allerdings nicht sehr signifikant und bildet mithin in der Faktoranalyse keinen eigenen Faktor. Nichtsdestotrotz läßt sich diese Korrelation im Teufenprofil identifizieren (Abb. 7.2.1.2a). Es sei bemerkt, daß Li (1997) und Li et al. (2000) für planktonische Foraminiferenschalen des Elles- und jüngerer Abschnitte) des El Kef les Pins- Profils eine Übereinstimmung der Minima des $\delta^{13}\text{C}$ mit den Maxima der Strontiumgehalte und umgekehrt (Abb. 7.2.1.1h) zeigen. In der vorliegenden Arbeit zeigt der $\delta^{13}\text{C}$ indes keine signifikante Korrelation mit den planktonischen Strontiumgehalten ($r=0,15$). Eine Klärung dieses Widerspruchs kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden, Untersuchungen an weiteren Sedimentprofilen sind hierzu erforderlich. Nichtsdestotrotz liefern die vorliegende Arbeit und die Untersuchungen von Li (1997) und Li et al. (2000) ähnliche Aussagen zu den Variationen des Meeresspiegels; auftretende Unterschiede können durch eine regionale Epirogenese erklärt werden. Sofern andere Umweltfaktoren, insbesondere die Wassertemperatur, als Steuergrößen der Strontiumgehalte in planktonischen Foraminiferenschalen ausgeschlossen werden können, stellen die Strontiumgehalte der planktonischen Schalen gut gestützte Paläoindikatoren der Meeresspiegelvariationen dar.

7.3.5 Vanadiumgehalte in Foraminiferenschalen als Paläoredoxindikator

Im Profil El Kef les Pins sind die Vanadiumgehalte der benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen durch die Vanadiumgehalte frühdiagenetischer Zemente überprägt. Diese spiegeln das Redoxmilieu des wider, das durch den Fluß organischen Materials zum Meeresboden kontrolliert wird (Kapitel 7.2.1.1).

Auch die Vanadiumgehalte der Schalen beruhen in ähnlicher Weise auf dem Redoxmilieu des Boden- respektive Porenwassers (Hastings et al. 1996 a & b); aufgrund des konservativen Charakters des Vanadiums im Meerwasser bilden die Vanadiumgehalte der Schalen, obgleich durch metabolische Effekte linear verzerrt, diese Redoxbedingungen ab.

Die Nutzung der Vanadiumgehalte in den Schalen wie auch in den frühdiagenetischen Zementen als Paläoindikator des Redoxmilieus des Boden- respektive Porenwassers ist wesentlich an den Ausschluß säkularer Variationen der Vanadiumgehalte des Meerwassers, die nicht auf Redoxbedingungen beruhen, gebunden. Zwar stellt rezent das Sediment am Meeresboden die Hauptquelle des Vanadiumgehalts des Meerwassers dar, dennoch vermögen ausgeprägte hydrothermale s.l. Prozesse diese Hintergrundkonzentration zu verändern. Untersuchungen des Vanadiumgehaltes in Foraminiferenschalen erfordern daher stets eine Evaluierung des hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Meerwasserzusammensetzung.

7.3.6 Die Gruppierung der Kobalt-, Blei-, Zink- und Kupfergehalte in Foraminiferenschalen als Indikator des hydrothermalen Einflusses auf die Zusammensetzung des Paläomeerwassers

Wie die Untersuchung des Profils DSDP Site 216 (Kapitel 7.2.2.1) zeigt, kann die Gruppierung der Kobalt-, Blei-, Zink- und Kupfergehalte in Foraminiferenschalen, falls unabhängige Milieuindikatoren, wie die Isotopenverhältnisse $^{207}\text{Blei}/^{206}\text{Blei}$ und $^{208}\text{Blei}/^{206}\text{Blei}$ in Gesamtgestein und eine Biostratigraphie der Foraminiferen zur Verfügung stehen, als Paläoindikator eines hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Meerwasserzusammensetzung dienen. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Elementassoziation der Gruppierung in Abhängigkeit vom jeweiligen geodynamischen Szenario im Allgemeinen variieren sollte. So führt genetisch unterschiedlicher Vulkanismus zur Variation dieser Elementassoziation, da sich z.B. Riftingprozesse gegenüber Manteldiapiren aus einer höheren Mantelzone speisen und ihre Eruptiva sich mithin in ihrer Elementzusammensetzung deutlich voneinander unterscheiden. Nachfolgende Lösungsprozesse der Eruptiva im Meerwasser führen zu verschiedenen

Elementzusammensetzungen, welche die lebenden Foraminiferen, wenn auch modifiziert durch ihren Metabolismus, im Gleichgewicht mit dem Ozeanwasser in ihre Schalen einbauen. Eine abweichende Elementassoziation kann und muß durch eine Cluster- respektive Faktoranalyse identifiziert werden. Ihr Einsatz ist obligatorisch, da nur sie die korrekte Aufstellung von Elementgruppierungen als Grundlage der geochemischen/ozeanographischen Interpretation gestattet. Die Bestimmung des vulkanisch/hydrothermalen Einflusses auf die Paläomeerwasserzusammensetzung ist damit nicht an eine immer gleiche Elementassoziation geknüpft, entscheidend ist vielmehr die sorgfältige statistische Auswertung, die ihrerseits dem geowissenschaftlichen Sachverstand untergeordnet ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeiten, die Elementgehalte in Foraminiferenschalen für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen bieten.

Hierzu wurde zunächst das von Boyle und Keigwin (1985/86) sowie Hastings et al. (1996a) entwickelte Reinigungsverfahren für Foraminiferenschalen an geringe Probenmassen (bis ~50µg) angepaßt. Mit Ausnahme der planktonischen Schalen des Profils DSDP Site 216 konnte für alle mit dem modifizierten Verfahren aufgearbeiteten Proben ein hinreichender Analytgehalt der Spurenelemente für die massenspektrometrische Analyse sichergestellt werden. Damit wurde die Voraussetzung für die analytische Untersuchung der Foraminiferenschalen in den beiden bearbeiteten Profilen El Kef les Pins und DSDP Site 216 geschaffen.

Durch die Anwendung eines Multiparameteransatzes und den Einsatz der Faktoranalyse gelang es, für das Profil El Kef les Pins die Identifizierung der relevanten Paläoumweltindikatoren in den Elementgehalten und Isotopenverhältnissen der Foraminiferenschalen sowie in den Elementgehalten des Gesamtgesteins zu erreichen. Gestützt auf die relevanten Paläoumweltindikatoren wurden die Umweltbedingungen für das Obere Campan und den Campan/Maastricht-Übergang im Bereich des Profils El Kef les Pins rekonstruiert. Damit wurde das **erste Hauptziel** der vorliegenden Arbeit verwirklicht. Abbildung 7.2.1.2a liefert eine synoptische Darstellung der Ergebnisse der komplexen Paläoumweltrekonstruktion, die in dieser Zusammenfassung nur angedeutet werden können.

- Die „Kalk/Mergel“-Wechselagerung des Profils stellt ein einfaches, durch biogene Carbonate und terrestrischen Detritus dominiertes Zweikomponentensystem dar. Die Elementgehalte und Isotopenverhältnisse der Foraminiferenschalen respektive ihre Differenzwerte unterliegen dagegen multiplen Abhängigkeiten primärer Paläoumweltfaktoren wie Meerwassertemperatur, Bioprimärproduktivität, Redoxmilieu des Bodens respektive Porenwassers und Variation des Meeresspiegels.
- Untersuchungen zu Frühdiagenese und meteorischer Alteration weisen Rekristallisation und Zementbildung aus, von denen sowohl das Gesamtgestein wie auch die Foraminiferenschalen betroffen sind. Dadurch werden quantitative Auswertungen der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse der Foraminiferenschalen als Paläoumweltproxies verhindert, eine qualitative Auswertung als Paläoumweltindikatoren ist dagegen möglich.

Die identifizierten Paläoumweltindikatoren lassen sich vier Umweltfaktoren zuordnen und für eine Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen verwenden:

- $\delta^{18}\text{O}$ und Magnesiumgehalte in planktonischen und benthischen Foraminiferenschalen werden dem Umweltfaktor **Paläomeerwassertemperatur** als Indikatoren zugeordnet, sind jedoch, bedingt durch meteorische Alteration und Frühdiagenese sowie durch gelösten terrestrischen Detritus, nur schwach gestützt. Damit gestatten die beiden Indikatoren eine Ableitung des Trendverhaltens der Paläomeerwassertemperaturen allein im unteren Profilabschnitt zwischen der Foraminiferenzzone CF10 und dem mittleren Abschnitt der Zone CF8a. Sechs schwach gestützte Temperaturzyklen deuten sich in dieser Zeitscheibe an.
- Der $\Delta\delta^{13}\text{C}$, der ΔZn , der ΔCd und der ΔBa in planktonischen und benthischen Foraminiferenschalen stellen Indikatoren des Umweltfaktors **Paläoprimärbioproduktivität** dar. Mit Ausnahme des ΔBa sind sie durch Frühdiagenese und meteorische Alteration wenig verändert. Nichtsdestotrotz bilden die frühdiagenetischen Differenzwerte der Bariumgehalte indirekt ebenfalls die Aktivität der „biologischen Pumpe“ ab. Gelöster terrestrischer Detritus überlagert im oberen Profilabschnitt das Produktivitätssignal, so daß die Indikatoren nur im unteren Profilabschnitt die Primärproduktivität repräsentieren. Es lassen sich in den Indikatoren sieben gut gestützte Produktivitätszyklen im unteren Profilabschnitt nachweisen.
- Die Vanadiumgehalte der benthischen und planktonischen Foraminiferenschalen bilden die **Paläoredoxverhältnisse des Boden- respektive Porenwassers**, die vom Fluß organischen Materials zum Meeresboden abhängen, ab. Damit gestatten sie im Verein mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$ die Rekonstruktion der Redoxbedingungen im Boden- respektive Porenwasser während der Frühdiagenese. Die Vanadiumgehalte der Schalen unterliegen wiederum nur wenig der Frühdiagenese respektive der meteorischen Alteration, werden im oberen Profilabschnitt jedoch durch gelösten terrestrischen Detritus überprägt. Die Minima des $\Delta\delta^{13}\text{C}$, die Phasen hoher Produktivität entsprechen, fallen mit den Minima der Vanadiumgehalte, die reduktives Bodenmilieu repräsentieren, zusammen und umgekehrt. Es lassen sich fünf Redoxzyklen in den Vanadiumgehalten der Foraminiferenschalen im unteren Profilabschnitt nachweisen. Eine Ausnahme bildet die obere CF9, in der das Redoxbodenmilieu nicht von der Bioproduktivität abhängt.
- Die Strontiumgehalte der planktonischen Foraminiferenschalen bilden im gesamten Profilverlauf einen Indikator des Trendverhaltens der **Paläomeeresspiegelvariation**. Diese Interpretation wird durch eine schwache positive Korrelation der Strontiumgehalte mit dem $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in den planktonischen Schalen gestützt. Dabei fallen die Maxima

des $\Delta\delta^{13}\text{C}$, die Phasen niedriger Bioprimärproduktivität repräsentieren, mit den Maxima der Strontiumgehalte in den Schalen, welche die aragonitische Schelferosion abbilden, zusammen. Die Strontiumgehalte der Schalen sind durch Frühdiagenese und meteorische Alteration ebenfalls wenig betroffen. Im Gesamtprofil lassen sich damit vier deutliche Meeresregressionen als Teil von vier Zyklen der Meeresspiegelvariation ablesen, die in Anzahl und stratigraphischer Position, mit Ausnahme der CF8a, den von Li (1997) und Li et al. (2000) angegebenen Phasen der Meeresregression im südlichen Tethysraum entsprechen. Die von Li et al. (2000) angegebene Regression in der unteren CF8a läßt sich auf Grund fehlender Proben (in Folge von Hangrutschung) in dieser Arbeit nicht überprüfen. Zwei von Li (1997) und Li et al. (2000) nicht beschriebene Regressionen in der Mitte und in der oberen CF8a können plausibel durch eine regionale Epirogenese, die eustatische Meeresspiegelschwankungen überprägt, erklärt werden.

Auch das **zweite Ziel der Arbeit**, die Ableitung eines neuen Paläoindikators zur Bestimmung des hydrothermalen Einflusses auf die Zusammensetzung des Ozeanwassers, konnte mit dem Multiparameteransatz und durch den Einsatz von Cluster- und Faktoranalyse am Beispiel des Profils DSDP Site 216 des nordöstlichen Indischen Ozeans für das Obere Maastricht verwirklicht werden. Das Profil DSDP 216 bietet gute Voraussetzungen für die Entwicklung eines Paläoindikators des hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Meerwasserzusammensetzung auf der Basis Calcium-normierter Spurenelementverhältnisse in Foraminiferen, da es im Oberen Maastricht eine vulkanisch/hydrothermal hochaktive Region darstellte. Gestützt auf Cluster- und Faktoranalyse wird in dem Profil die Assoziation der Calcium-normierten Elementgehalte des Kobalts, des Kupfers, des Zinks und des Bleis als **hydrothermale Gruppierung sensu lato** interpretiert:

- Durch hydrothermale s.l. Prozesse kam es in dem betrachteten oberen Abschnitt der CF3 (~66,2--~65,6 Ma) zur Lösung der Elemente der „hydrothermalen s.l. Gruppierung“ im Meerwasser und damit zu einer signifikanten Erhöhung ihrer Gehalte im Meerwasser. Da Foraminiferen ihre Schalen im wesentlichen im Konzentrationsgleichgewicht mit dem sie umgebenden Meerwasser aufbauen, speicherten ihre Schalen während der hydrothermalen Hauptphase das hydrothermale Umweltsignal.
- Der Eintrag terrestrischen Materials, der im Meerwasser die vertikale „Scavenged“-Verteilung der Elemente des hydrothermalen s.l. Faktors dieser Elemente in der Wassersäule kontrolliert, ist für das landferne Profil DSDP Site 216 gering und wird zu-

mindest bezüglich der analysierten benthischen Proben durch massiven Hydrothermalismus s.l. bei der Formation des Ninetyeast Ridge überlagert.

- Obwohl für das Profil keine Daten zu $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ vorliegen, ist eine qualitative Interpretation des Trendverhaltens der frühdiagenetische Beeinflussung der Elementgehalte in den Foraminiferenschalen möglich. So stimmt insbesondere das Verteilungsmuster der Elementgehalte der hydrothermalen s.l. Gruppierung (Cu, Zn, Pb, Co) in den Schalen im Teufenprofil nicht mit dem Verteilungsmuster der Gehalte dieser Elemente im Sedimentgestein überein. Dies legt einen primären Charakter des Verteilungsmusters der Calcium-normierten Elementgehalte der hydrothermalen s.l. Gruppierung, insbesondere während der hydrothermalen s.l. Hauptphase in der oberen CF3, nahe.
- Da mit den Bleiisotopenverhältnissen $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, den Elementgehalten im Sedimentgestein und der Biostratigraphie planktonischer Foraminiferen unabhängige Milieuindikatoren zur Verfügung stehen, die ebenfalls auf eine intensive hydrothermale Phase im oberen Abschnitt der Zone CF3 hindeuten, stellt die Assoziation der Calcium-normierten Gehalte der Elemente der hydrothermalen s.l. Gruppierung einen gut gestützten Paläoindikator eines hydrothermalen s.l. Einflusses auf die Meerwasserzusammensetzung dar.
- Die Elementassoziation der hydrothermalen s.l. Gruppierung (Cu, Zn, Pb, Co) sollte in Abhängigkeit vom jeweiligen geodynamischen Regime variieren und muß für jedes Profil im Sinne des Multiparameteransatzes durch Cluster- respektive Faktoranalyse überprüft werden.

Zwei Problemfelder erfordern **weiterführende Arbeiten**:

- Zum einen besteht ein großer Mangel an Fallstudien mit Multiparameteransatz über Elementgehalte in Foraminiferenschalen, um u.a. das Verständnis des am Profil DSDP Site 216 erstmalig vorgestellten Einflusses hydrothermalen Prozesse auf die Elementgehalte in den Schalen lebender Foraminiferen weiter zu vertiefen.
- Zum anderen besteht ein großer Aufklärungsbedarf sowohl bezüglich der Verteilung der Elementgehalte innerhalb der Schalen (ontogener und gametogener Calcit), als auch zwischen Schalen, Zementen sowie metallischen und carbonatischen Präzipitaten. Informationen hierzu sind erforderlich, um ein quantitatives Verständnis des Einflusses von Diagenese und Alteration auf die Elementgehalte der Schalen zu erlangen.

-
- Lösungsansätze hierzu bieten einerseits das hochortsauflösende Verfahren der Synchrotronröntgenfluoreszenz (SR-RFA) (z.B. Allison 2001, Henderson und Baker 2002), das im Prinzip Strukturaufnahmen der Elementverteilung in den Schalen, Zementen und Aufwachsungen ermöglicht. Allerdings wird dieses Verfahren auf Grund des enormen apparativen Aufwandes bis auf weiteres kein Routineverfahren darstellen.
 - Einen anderen Ansatz bildet ein der Chromatographie entlehntes Verfahren, das ein Elutionssystem mit der massenspektrometrischen Bestimmung (ICP-MS) der Elementgehalte der Schalen, Zemente und Aufwachsungen **während** der Auflösung verbindet (Benway et al. 2003, Haley und Klinkhammer (2002). Das Verfahren liefert zwar keine Strukturaufnahmen der Elementverteilung in den Schalen, ermöglicht aber, bedingt durch die zeitliche Auflösung der Messung, die Identifizierung typischer wie auch aberranter Elementgehalte.
 - Die Kopplung der Laser Ablation (LA) mit massenspektrometrischer Bestimmung (ICP-MS) der Elementgehalte (LA-ICP-MS) ist ein weiterer Ansatz, der eine zeitliche und räumliche Auflösung der Messung ermöglicht (Reichart et al. 2003). Das Verfahren ist allerdings, bedingt durch den Durchmesser des Laserstrahls ($\sim 25\mu\text{m}$), auf größere Foraminiferenschalen beschränkt.

9 Literaturverzeichnis

- Abramovic, S. (2002)** Age and Paleoenvironment of the Maastrichtian-Paleocene of the Mahajanga Basin, Madagascar: a multidisciplinary Approach; *Marine Micropaleontology* 47, 17-70
- Anand, P., Elderfield, H. und Conte, M.H. (2003)** Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series; *Paleoceanography* 18-2, 1050, Identifikationsnummer: 10.1029/2002PA000846
- Allison, N., Fincii, A.A., Sutton, S.R. und Newville, M. (2001)** Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: implications for the strontium paleothermometer; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1669-1676
- Banner, J. L. und Hanson, G.N. (1990)** Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3123-3137
- Ben Ferjani, A., Burolet, P.F. und Merji, F. (1990)** Petroleum Geology of Tunisia; *Entreprise Tunisienne d'Activités Pétrolières (ETAP) Memoir* 1, 1-194
- Benway, H.M., Haley, B.A., Klinkhammer, G.P. und Mix, A.C. (2003)** Adaptation of a flow-through leaching procedure for Mg/Ca paleothermometry; *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4-2, 8403, Identifikationsnummer: 10.1029/2002GC000312
- Boyle, E.A. (1981)** Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests; *Earth and Planetary Science Letters* 53, 11-35
- Boyle, E.A. (1986)** Paired carbon isotope and cadmium data from benthic foraminifera: Implications for changes in oceanic phosphorus, oceanic circulation, and atmospheric carbon dioxide; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 265-276
- Boyle, E.A. und Keigwin, L.D. (1985-86)** Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years: changes in deep ocean circulation and chemical inventories; *Earth and Planetary Science Letters* 76, 135-150
- Boyle, E.A., Labeyrie, L. und Duplessy, J.C. (1995)** Calcitic foraminiferal data confirmed by cadmium in aragonitic *Hoeglundina*: application to the last glacial maximum in the northern Indian Ocean; *Paleoceanography* 10, 881-900
- Broecker, W.S. (1982)** Glacial to interglacial changes in ocean chemistry; *Progresses in Oceanography* 11, 151-197
- Broecker, W.S. und Peng, T.-H. (1982)** *Tracers in the Sea*; Palisades, New York, Columbia University, erste Auflage, 1-690

- Burollet, P.F., Dumestre, A., Keppel, D. und Salvador, A. (1954)** Unité stratigraphiques en Tunisie centrale; Association des Services Géologiques Africains Deuxième Partie Questions Diverses et Annexes; Congrès Géologiques International Comptes Rendus de la Dix-Neuvième Session, Alger 1952, Fascicule 21. Congrès Géologiques International, Algiers, 243-254
- Burollet, P.F. (1967)** General Geology of Tunisia. Petroleum Exploration Society of Libya, 9th annual field conference, Tripoli, 51-58
- Burollet, P.F. (1991)** Structures and tectonics of Tunisia, *Tectonophysics* 195, 1-359
- Coffin, M.F., Pringle, M.S., Duncan, R.A., Gladchenko, T.P., Storey, R.D., Müller, R.D. und Gahagan, L.A. (2002)** Kerguelen hotspot magma output since 130 MA ; *Journal of Petrology* 43, 1121-1140
- Delaney M.L. und Boyle, E.A. (1983)** Uranium and thorium isotope concentrations in foraminiferal calcite; *Earth and Planetary Science Letters* 62, 258-262
- Delaney M.L., Bè, A.W.H. und Boyle, E.A. (1985)** Li, Sr, Mg, and Na in foraminiferal calcite shells from laboratory culture, sediment traps, and sediment cores; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1327-1341
- Dumon, E., Burollet, P.F. und Sainfeld, P. (1953)** Carte Géologique de la Tunisie, Feuille 14, Le Kef; Le Service Géologique de la Direction des Travaux Publics de Tunisie, Paris
- Elderfield, H., Bertram, C.J. und Erez, J. (1996)** A biomineralization model for the incorporation of trace elements into foraminiferal calcium carbonate; *Earth and Planetary Science Letters* 142, 409-423
- Elderfield, H. und Ganssen, G. (2000)** Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios; *Nature* 405, 442-445
- Emiliani, C. (1955)** Pleistocene temperatures; *Journal of Geology* 63, 538-578
- Faure, G. (1986)** Principles of isotope geology; Wiley & Sons, zweite Auflage, 1-589
- Frey, F.A., Jones, W.B., Davies, H. und Weis, D. (1991)** Geochemical and petrologic data for basalts from sites 756, 757, and 758 – implications for the origin and evolution of Ninetyeast Ridge; **In:** Weissel, J., Peirce, J., Taylor, E. und Alt, J. (1991) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 121, 611-659
- Frey, F.A., Coffin, M.F., Wallace, P.J. und Weis, D. (2003)** Leg 183 synthesis: Kerguelen Plateau Broken Ridge- large igneous province; **In:** Frey, F.A., Coffin, M.F., Wallace, P.J. und Quilty, P.G. (2003) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Leg 183, 1-48
- Gartner, S. (1974)** Coccolith and silicoflagellate stratigraphy, eastern Indian Ocean; Deep Sea Drilling Program, Initial Reports Leg 22, 601-608
- German, C.R. und von Damm, K.L. (2004)** Hydrothermal processes; **In:** Holland H.D. und Turekian K.K. (2004) Treatise on Geochemistry 6, Elsevier, erste Auflage, 181-222

- Gingele, F.X., Zabel, M., Kasten, S., Bonn, W.J. und Nürnberg, D. (1999)** Biogenic Barium as a proxy for Paleoproductivity: Methods and limitations of application; **In:** Fischer, G., Wefer, G. (1999) Use of Proxies in Paleoceanography; Springer, erste Auflage, 345-364
- Glasby, G.P. (1988)** Manganese deposition through geological time: Dominance of the post-Eocene deep-sea environment; Ore Geology Reviews 4, 135-144.
- Haley, B.A. und Klinkhammer, G.P. (2002)** Development of a flow-through system for cleaning and dissolving foraminiferal tests; Chemical Geology 185, 51-69
- Haq, B.U., Hardenbol, J. und Vail, P.R. (1987)** Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic; Science 235, 1156-1167.
- Hastings, D.W. (1994)** Vanadium in the Ocean: A Marine Mass Balance and Paleoseawater record; Ph.D. Dissertation, University of Washington, Seattle
- Hastings, D.W., Emerson, S.R., Erez, J. und Nelson, B.C. (1996a)** Vanadium in foraminiferal calcite: Evaluation of a method to determine paleo-seawater vanadium concentrations; Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 3701-3715
- Hastings, D.W., Emerson, S.R. und Mix, A.C. (1996b)** Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments; Paleoceanography 11-6, 665-678
- Hemleben, C., Anderson, O.R., Berthold, W. und Spindler, M. (1986)** Calcification and chamber formation in foraminifera; **In:** Leadbeater, B.S.C. und Riding, A. (1986) Biomineralisation in Lower Plants and Animals; 237-249
- Henderson, G. und Baker, D. (2002)** Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications; Mineralogical Association of Canada Short-Course 30, 1-178
- Herzig, P.M und Hannington, M.D. (2000)** Input from the Deep: Hot Vents and cold Seeps; **In:** Schulz, H.D. und Zabel, M. (2000) Marine Geochemistry; Springer, erste Auflage, 1-455
- Hirata, T. (1996)** Lead Isotopic Analyses of NIST Standard Reference Materials Using Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Coupled With A Modified External Correction Method For Mass Discrimination Effect; The Analyst 121, 1407-1411
- Hollemann, A.F. und Wiberg, E. (1995)** Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter de Gruyter, 101. Auflage, 1-2033
- Howard, A.G und Statham, P.J. (1993)** Inorganic Trace Analysis – Philosophy and Praxis; Wiley, erste Auflage, 1-182
- Jarvis, I., Mabrouk, A., Moody, T. J. und deCabrera, S. (2002)** Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events sea-level change and correlation of the Tethyan and Boreal realms; Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 188, 215-248

- Jenkyns, H.C., Gale, A.S. und Corfield, R.M. (1994)** Carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its paleoclimatic significance; *Geological Magazine* 131, 1-34
- Keller, G. (2003)** Biotic effects of impacts and volcanism; *Earth and Planetary Science Letters* 215, 249-264
- Kramar, U. (1997)** Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence; *Journal of Geochemical Exploration* 58, 73-80
- Lea, D.W. (1993)** Constraints on the alkalinity and circulation of glacial circumpolar deep water from benthic foraminiferal barium; *Global Biogeochemical Cycles* 7, 695-710
- Lea, D.W. (2004)** Elemental and Isotopic Proxies of Past Ocean Temperatures; **In:** Holland H.D. und Turekian K.K. (2004) *Treatise on Geochemistry* 6, Elsevier, erste Auflage, 365-390
- Lea, D.W., und Boyle, E.A. (1990)** Foraminiferal reconstructions of barium distributions in water masses of the glacial oceans; *Paleoceanography* 5, 719-742
- Lea, D.W. und Boyle, E.A. (1991)** Barium in planktonic foraminifera; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3321-3331
- Lea, D. W., Mashiotta, T.A. und Sper, H.J. (1999)** Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2369-2379
- Li, L. (1997)** The Maastrichtian: An Integrated Multidisciplinary Approach To Evaluating Climate, Sea-Level And The Biotic Changes In The Marine Realm; Ph.D. Dissertation, Princeton University, 1-223
- Li, L., Keller, G., Adatte, T. und Stinnesbeck, W. (2000)** Late cretaceous sea-level changes in Tunisia: a multidisciplinary approach; *Journal of the Geological Society* 157, 447-458
- Lynch-Stieglitz, J. (2004)** Tracers of Past Ocean Circulation; **In:** Holland H.D. und Turekian K.K. (2004) *Treatise on Geochemistry* 6, Elsevier, erste Auflage, 433-451
- Machel, H.G., Mountjoy, E.W. und Amthor, J.E. (1993)** Dolomitisierung von devonischen Riff- und Plattformkarbonaten in West-Kanada; *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie* 7/8, 941-957
- Machel, H.G., Cavell, P.A. und Patey, K.S. (1996)** Isotopic evidence for carbonate cementation and recrystallization, and for tectonic expulsion of fluids into the Western Canada Sedimentary Basin; *Geological Society of America Bulletin* 108-9, 1108-1119
- Malone, M. und Baker, P. (1999)** Temperature dependence of the strontium distribution coefficient in calcite; an experimental study from 408 degrees to 2008 degrees C and application to natural diagenetic calcites; *Journal of Sedimentary Research* 69, 216-223
- Marchitto, T.M., Curry, W.B. und Oppo, D.W. (2000)** Zinc concentrations in benthic foraminifera reflect seawater chemistry; *Paleoceanography* 15, 299-306

- Marshall, J.D. (1992)** Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological magazine* 129, 143-160
- Martin, P.A., Lea, D.W., Rosenthal, Y., Shackleton, N.J., Sarnthien, M., und Papenfuss, T. (2002)** Quaternary deep sea temperature histories derived from benthic foraminiferal Mg/Ca; *Earth and Planetary Science Letters* 198, 193-209
- Mashiotta, T.A., Lea, D.W. und Spero, H.J. (1999)** Glacial-Interglacial changes in Subantarctic sea surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ -using water using foraminiferal Mg; *Earth and Planetary Science Letters* 170, 417-432
- McCorkle, D.C., Martin, P.A., Lea, D.W. und Klinkhammer, G.P. (1995)** Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry: $\delta^{13}\text{C}$, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca results from the Ontong Java Plateau; *Paleoceanography* 10, 699-714
- Mitchell, S.F., Ball, J.D., Crowley, S.F., Marshall, J.D., Paul, C.R.C., Veltkamp, C.J. und Samir, A. (1997)** Isotope data from cretaceous chalks and foraminifera: environmental or diagenetic signals?; *Geology* 25, 691-694
- Montaser, A. (1998)** *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Wiley, erste Auflage, 1-964
- Morgan, M.A. (1994)** The structural evolution of the Zaghuan-Ressas Structural Belt, NE Tunisia. Ph.D. Dissertation, University of Kingston, London, 1-221
- Morgan, M.A., Grocott, J. & Moody, R. (1998)** The structural evolution of the Zaghuan-Ressas Structural Belt, northern Tunisia; **In:** Macgregor, D.S., Moody, R. und Clark-Lowes, D.D. (1998) *Petroleum Geology of North Africa*, Geological Society of London Special Publication 132, 405-422
- Morse, J.W. (2004)** Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments; **In:** Holland H.D. und Turekian K.K. (2004) *Treatise on Geochemistry* 7, Elsevier, erste Auflage, 67-85
- Morse, J.W. und Mackenzie, F.T. (1990)** *Geochemistry of sedimentary carbonates*; Elsevier, 1-628
- Nameroff, T.J., Balistrieri, L.S. and Murray, J.W. (2002)** Suboxic trace element geochemistry in the eastern tropical North Pacific; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66-7, 1139-1158
- Nozaki, Y. (1996)** A Fresh Look at Element Distribution in the North Pacific; http://www.agu.org/eos_elec/97025e.html
- Nürnberg, D. (1995)** Magnesium in Tests of *Neogloboquadrina Pachyderma sinistral* from high Northern and Southern Latitudes; *Journal of foraminiferal research* 25-4, 350-368
- Nürnberg, D., Bijma, J. und Hemleben, C. (1996)** Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 803-814

- Nürnberg, D., Müller, A. und Schneider, R.R. (2000)** Paleo-Sea surface temperature calculations in the equatorial east Atlantic from Mg/Ca ratios in planktic foraminifera: a comparison to sea surface estimates from UK37, oxygen isotopes, and foraminiferal transfer function; *Paleoceanography* 15-1, 124-134
- Pearson, P.N., Ditchfield, P.W., Singano, J., Harcourt-Brown, K.G., Nicholas, C.J., Olson, R.K., Shackleton, N.J. und Hall, M.A. (2001)** Warm tropical sea surface temperatures in the Late Cretaceous and Eocene epochs. *Nature* 413, 481-487
- Rathburn, A.E. und De Deckker, P. (1997)** Magnesium and strontium compositions of recent benthic foraminifera from the Coral Sea, Australia and Prydz-Bay, Antarctica; *Marine Micropaleontology* 32, 231-248
- Reichert, G.J., Jorissen, F., Anschutz, P. und Mason, P.R.D. (2003)** Single foraminiferal test chemistry records the marine environment; *Geology* 31-4, 355-358
- Richter, F.M. (1996)** Models for the coupled Sr-sulfate budget in deep-sea carbonates; *Earth and Planetary Sciences Letters* 141, 199-211
- Richter, F.M. und Liang, Y. (1993)** The rate and consequences of Sr diagenesis in deep-sea carbonates. *Earth and Planetary Sciences Letters* 177, 553-565.
- Rosenthal, Y. und Boyle, E.D. (1993)** Factors controlling the fluoride content of planktonic foraminifera: an evaluation of its paleoceanographic utility; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 335-346
- Rosenthal, Y., Boyle, E.D. und Slowley, N (1997)** Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospects for thermocline paleoceanography; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3633-3643
- Rosenthal, Y., Lohmann, P., Lohmann, K.C. und Sherrell, R.M. (2000)** Incorporation and preservation of Mg in *Globigerinoides sacculifer*: Implications for reconstructing the temperature and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of seawater; *Paleoceanography* 15-1, 135-145
- Russell, A.D., Emerson, S., Mix, A.C. und Peterson, L.C. (1996)** The use of foraminiferal uranium/calcium ratios as an indicator of changes in seawater uranium content; *Paleoceanography* 11-6, 649-663
- Sakai, S. und Kano, A. (2001)** Original oxygen isotopic composition of planktic foraminifera preserved in diagenetically altered Pleistocene shallow- marine carbonates; *Marine Geology* 172, 197-204
- Sanyal, A., Hemming, N.G., Broecker, W.S., Lea, D.W., Spero, H.J. und Hanson, G.N. (1996)** Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments; *Paleoceanography* 11-5, 513-517
- Schrag, D.P. (1999)** Effects of diagenesis on the isotopic record of late paleogene tropical sea surface temperatures. *Chemical Geology* 161, 215-224

- Schrag, D.P., DePaolo, D.J. und Richter, F.M. (1995)** Reconstructing past sea surface temperatures: correcting for diagenesis of bulk marine carbon; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2265-2278.
- Seibold, E. und Berger, W.H. (1996)** *The Sea Floor – An Introduction to Marine Geology*; Springer, dritte Auflage, 1-356
- Seim, R. und Tischendorf, G. (1990)** *Grundlagen der Geochemie*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, erste Auflage, 1-632
- Shackleton, N.J. (1977)** ^{13}C in *Uvigerina*: tropical rainforest history and the equatorial Pacific carbonate dissolution cycles; **In:** Anderson, N. und Malahof, A. (1977) *Fate of fossil fuel CO₂ in the Oceans*; Plenum, New York, 401-427
- Stoll, H.M. und Schrag, D.P. (1996)** Evidence for glacial control of rapid sea level changes in the early Cretaceous; *Science* 272, 1771-1774
- Stoll, H.M. und Schrag, D.P. (2001)** Sr/Ca variations in Cretaceous carbonates: relation to productivity and sea level changes; *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 168, 311-336
- Stüben, D., Kramar, U., Berner, Z. A., Meudt, M., Keller, G., Abramovich, S., Adatte, T., Hambach, U. und Stinnesbeck, W. (2003)** Late Maastrichtian paleoclimatic and paleoceanographic changes inferred from Sr/Ca ratio and stable isotopes; *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 3174, 1-21
- Taylor, S.R. und McLennan, S.M. (1981)** The Composition and Evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks; *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 301-381
- Taylor S.R. und McLennan S.M. (1985)** *The Continental Crust: its Composition and Evolution*; Blackwell, erste Auflage, 1-312
- Toyofuko, T., Kitazato, H., Kawahata, H., Tsuchiya, M. und Nohara, M. (2000)** Evaluation of Mg/Ca thermometry in foraminifera: Comparison of experimental results and measurements in nature; *Paleoceanography* 15-4, 456-464
- Trefry, J.H., Butterfield, D.B., Metz, S., Massoth, G.J., Trocine, R.P. und Feely, R.A. (1994)** Trace metals in hydrothermal solutions from cleft segment on the southern Juan De Fuca Ridge; *Journal of Geophysical Research* 99, 4925-4935
- Tucker, M.E. und Wright, V.P. (1990)** *Carbonate Sedimentology*; Blackwell, erste Auflage, 1-482
- von Damm, K.L. (1990)** **Seafloor hydrothermal activity:** Black smoker chemistry and chimneys; *Annual Reviews in Earth and Planetary Science* 18, 173-204
- von Damm, K.L. (1995)** Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids; **In:** Humhris, S.E. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions*; AGU Geological Monograph 91, 222-247

-
- von der Borch C.C., Sclater, J.G., Gartner, S., Hekinian, R., Johnson, D.A., McGowran, B., Pimm, A.C., Thompson, R.W., Veevers, J.J. und Waterman, L.S. (1974)** Deep Sea Drilling Program, Initial Reports Leg 22, 213-266
- Walder, A.J., Freedman, P.A. und Platzner, I. (1993)** Isotope Ratio Measurement of Lead, Neodymium and Neodymium-Samarium mixtures, Hafnium and Hafnium-Lutetium Mixtures With a Double Focusing Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* 1993-8, 19-23
- Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J. und Fischer, G. (1999)** Clues to Ocean History: a Brief Overview of Proxies; **In:** Fischer, G. und Wefer, G. (1999) Use of Proxies in Paleoclimatology; Springer, erste Auflage, 1-68
- Weis, D. und Frey, F.A. (1991)** Isotope geochemistry of Ninetyeast Ridge Basement Basalts: Sr, Nd, and Pb Evidence For Involvement Of The Kerguelen Hot Spot; **In:** Weissel, J., Peirce, J., Taylor, E. und Alt, J. (1991) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 121, 591-610
- Zaier, A., Beji-Sassi, A., Sassi, S. und Moody, R.T.J. (1998)** Basin evolution and deposition during the early Paleogene in Tunisia; **In:** MacGregor, D.S., Moody, R.T.J. und Clark-Lowes, D.D. (1998) Petroleum Geology of North Africa ; Geological Society Special Publication 132, erste Auflage, 375-393
- Zeebe, R.E., und Sanyal, A. (2002)** Comparison of two potential strategies of planktonic foraminifera for house building: Mg²⁺ or H⁺ removal?; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66-7, 1159-1169

10 Anhang

10.1 Inhaltsverzeichnis des Anhanges

Tabelle 10.2.1a:	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca- normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins	128
Tabelle 10.2.1b:	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca- normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	129
Tabelle 10.2.1c:	Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins	130
Tabelle 10.2.1d:	Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte in den Schalen planktonischer Foraminiferen (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	131
Tabelle 10.2.1e:	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins	132
Tabelle 10.2.1f:	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca- normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	133
Tabelle 10.2.1g:	Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins	134
Tabelle 10.2.1h:	Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	135
Tabelle 10.2.1i:	$\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und die Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins	136
Tabelle 10.2.1j:	$\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und die Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	137
Tabelle 10.2.1k:	Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins	138

Tabelle 10.2.11:	Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	139
Tabelle 10.2.1m:	Haupt- und Nebenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) in Sedimentgestein des Profils El Kef les Pins	140
Tabelle 10.2.1n:	Haupt- und Nebenelementgehalte in Sedimentgestein (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	141
Tabelle 10.2.1o:	Spurenelementgehalte in Sedimentgestein (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) des Profils El Kef les Pins	142
Tabelle 10.2.1p:	Spurenelementgehalte in Sedimentgestein (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)	143
Tabelle 10.2.2a:	Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils DSDP Site 216	144
Tabelle 10.2.2b:	Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils DSDP Site (Fortsetzung)	145
Tabelle 10.2.2c:	Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	146
Tabelle 10.2.2d:	Spurenelementgehalte (Bestimmung mit hochauflösender ICP-MS) in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	147
Tabelle 10.2.2e:	Bleiisotopenverhältnisse (Bestimmung mit hochauflösender ICP-MS) sowie Kohlenstoff- und Schwefelgehalte (Bestimmung mit CSA und CWA) in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216	148

10.2 Tabellen der geochemischen Daten

10.2.1 Profil El Kef les Pins

Tab. 10.2.1a: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca- normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins

Teufe	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Mg	V	Mn	Co	Ni
[m]	[‰VPDB]	[‰VPDB]	[$\mu\text{mol/mol Ca}$]				
0,05							
0,50	1,60	-3,79	6490		687	0,51	15,0
0,95	1,66	-3,61	7310	6,44	633	0,97	13,9
1,80	1,61	-3,30	4440		823	3,97	26,7
2,50	1,73	-4,48	7810	11,4	636		21,6
3,60	1,64	-3,91	4850	12,8	719		24,4
3,75	1,70	-4,71		8,29	712	2,22	17,5
4,10	2,05	-4,88	7430	6,57	716	0,87	20,4
5,45	1,77	-4,93	7790	7,48	776	0,62	32,7
5,85	2,01	-4,77	6060	4,70	754	0,71	24,1
6,30	1,93	-4,61	4930	5,50	796	0,64	19,6
7,55	1,79	-4,48	5380	6,32	698	2,16	
7,70	1,75	-4,53	5400	5,37	629	0,59	3,98
7,95	2,09	-5,02	5730	6,15	583	1,02	5,65
8,40	1,98	-5,18	6110	7,12	676	0,85	
9,70	1,87	-4,56	5770	4,68	815	1,26	6,99
10,10		-2,98	4830	10,2	607	0,56	2,85
10,35	1,64		5970	6,92	626	1,09	7,01
10,80	1,88	-4,89	5890	5,23	709	1,24	7,36
11,30	1,99	-4,70	5840	4,40	671	0,69	3,13
11,90							
12,30							
12,80		-4,75					
13,10	1,46	-4,85					
13,80	1,79	-4,96	3230	4,47	515	0,44	3,77
15,05	1,83	-4,69	3890	6,90	741	0,80	2,49
15,55	1,99	-4,81	3420	4,70	629	0,27	5,01
16,70	1,45	-5,18					
17,00	2,03	-4,60	4030	4,06	593	0,12	1,21
17,80	1,93	-4,82	4090	4,25	722	0,30	1,16
18,60	1,74	-3,60	3440	12,6	628	0,20	1,48
19,00	1,67	-5,62	5090	7,50	804	0,37	2,32
19,45	1,92	-4,55	4150	4,41	695	0,28	1,18
20,50	1,97	-4,75	3970	3,92	564	0,52	1,65
21,40							
21,85	1,96	-4,70	6180	4,40	873	0,48	2,43

Tab. 10.2.1b: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca- normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe [m]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰VPDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰VPDB]	Mg [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	V [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Mn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Co [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Ni [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
26,25	1,94	-4,75	5810	4,99	800	0,20	1,57
26,70		-3,91	5270	4,56	733	0,19	2,94
27,00	1,87	-4,44	5260	6,22	689	0,19	1,67
27,75	1,72	-3,91	4760	6,14	722	0,17	1,38
28,40	1,68	-4,15	5220	4,83	846	0,17	1,63
29,30	1,54	-5,34					
29,70	1,88	-4,46	6030	4,95	890	0,32	2,87
30,50	1,95	-5,16	5660	4,03	694	0,22	1,38
31,00	2,07	-4,79	5880	4,49	735	0,26	2,11
31,95	1,64	-3,48	3870	7,52	705	0,31	2,29
32,40	1,59	-3,00	3720	8,56	741	0,38	1,16
32,75	1,92	-4,82	5480	4,93	731		1,88
33,75	1,82	-5,09	5520	4,35	789	0,08	3,28
34,55	1,89	-4,81	5460	5,40	894	0,26	2,74
35,00			5430	4,42	784	0,24	1,77
35,40	1,62	-3,88	4510	14,0	734	0,44	1,79
36,55	1,69	-3,76	5080	14,1	809	0,32	1,88
36,95	2,13	-3,97	5180	6,59	755	0,23	1,96
37,35	1,98	-4,81	5600	5,43	621	0,25	2,11
37,75	1,76	-3,25	4240		615	0,17	0,98
38,15	1,74	-3,99	4990	8,82	700	0,38	2,15
38,55	2,13	-3,55	5650	8,87	753	0,52	1,99
38,95	2,14	-4,89	5950	5,35	637	0,42	1,53
39,75	2,22	-5,06	5730	4,95	562	0,20	1,68
40,55	2,06	-4,77	5680	4,80	642	0,69	2,40
41,15	1,94	-4,88					
41,50	2,02	-4,43	5380	4,99	647	0,68	3,06
41,90	2,05	-4,11					
42,30	2,10	-3,80	5940	7,10	669	0,80	3,01
43,05	1,80	-4,60	4400	9,48	678	0,32	
43,50	1,96	-4,52	5130	4,64	549		3,38
44,70							
46,25	1,89	-3,71	4480	11,4	744	0,21	
NWG	n.d.	n.d.	0,38	0,03	0,16	0,05	0,54
% s			5,85	5,07	6,22	6,45	7,78
abs. s	0,05	0,08					

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung;

abs. s: absolute Standardabweichung

Tab. 10.2.1c: Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins

Teufe [m]	Cu [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Zn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	As [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Sr [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Cd [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Ba [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Pb [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
0,05							
0,50	50,2	49,4	0,99	1470	0,22	22,5	0,32
0,95	15,6	33,6	0,91	1370	0,19	25,8	0,35
1,80		64,7	1,81	2400	0,41	23,9	0,87
2,50	41,6	58,2		2240		26,4	0,65
3,60		78,9		2090	0,76	28,1	0,73
3,75	40,5	34,1	1,85	1990	0,15	25,9	0,37
4,10	31,2	28,6	2,06	1940	0,28	27,2	0,47
5,45	45,3		2,77	2200	0,56		0,86
5,85	29,8		3,23	2190	0,59	22,3	0,90
6,30	26,6	42,7	2,40	2360	0,33	20,2	0,52
7,55			0,67	1350		23,8	
7,70	7,81	18,3	0,15	1670	0,53	23,1	0,84
7,95	8,35	21,2	0,15	1750	0,31		0,57
8,40	6,40	30,6	0,11	1650	0,36		0,65
9,70	10,2	50,9	0,58	1680	0,27	24,2	
10,10	4,98	16,3	0,09	1580	0,16	21,4	0,43
10,35	5,71	30,2	0,16	1520	0,29	15,8	0,77
10,80	10,5	27,3	0,06	1630	0,25	20,5	0,62
11,30	3,60	15,2	0,06	1590	0,14	20,9	0,51
11,90							
12,30							
12,80							
13,10							
13,80	4,49	25,0	0,13	1100	0,26	16,7	0,99
15,05	0,83	12,4	0,06	1700	0,06	23,2	0,48
15,55	10,2	52,8	0,09	1180	0,46	17,4	0,66
16,70							
17,00	1,84	7,96	0,03		0,08	19,8	0,15
17,80	1,21	5,10	0,03	1490	0,04	20,5	0,24
18,60	3,1	10,0	0,03	1760	0,13	22,3	0,23
19,00	1,3		0,03	1840	0,05	14,5	0,33
19,45	2,93	7,10	0,03	1620	0,04	21,0	0,24
20,50	1,96	6,02	0,07	1330	0,05	17,4	0,22
21,40							
21,85	2,43	7,38	0,05	1630	0,04	22,5	0,35

Tab. 10.2.1d: Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte in den Schalen planktonischer Foraminiferen (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe [m]	Cu [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Zn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	As [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Sr [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Cd [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Ba [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Pb [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
26,25	1,70		0,06	1460	0,056	17,3	0,19
26,70	3,54	7,97	0,04	1370	0,066	19,0	0,19
27,00	4,93	11,0	0,06	1500	0,064	22,4	0,27
27,75	12,9	10,9	0,05	1730	0,098	18,6	0,20
28,40		7,37		1480	0,138	21,5	0,38
29,30							
29,70	2,13		0,06	1690	0,110	26,4	0,24
30,50	3,93	2,83	0,03	1720	0,025	18,4	0,23
31,00	10,9	5,88	0,06	1850	0,058	22,3	0,33
31,95	9,76	5,52	0,03	1550	0,035	16,5	0,42
32,40	3,25	3,59	0,06	1490	0,050	15,3	0,25
32,75	0,89		0,03	1560			
33,75	12,1	3,88	0,01	1450	0,017	16,0	0,31
34,55	11,3	5,90	0,03	1590	0,037	22,9	0,40
35,00	3,21	3,12	0,04	1500	0,029		0,27
35,40	5,84	5,83	0,06	1760	0,047	20,1	
36,55	6,03	6,83	0,06	1810	0,054	19,6	0,28
36,95	1,05	8,90	0,05	1650		19,9	0,33
37,35	1,79	6,22	0,05	1580	0,023	16,1	0,28
37,75	5,00	2,82	0,03	1720	0,049	19,9	
38,15	8,60	7,71	0,03	1770	0,044	21,1	0,36
38,55	1,23	11,5	0,04	1750	0,033	20,4	0,25
38,95	0,65	5,97	0,02	1860		19,6	0,22
39,75	5,73	4,95	0,05	1610	0,018	15,8	0,21
40,55	0,81	10,2	0,02	1770	0,037	21,4	
41,15							
41,50	1,21	12,0	0,06	1820	0,042	24,4	0,39
41,90							
42,30	1,17	7,21	0,06	1880	0,049		0,33
43,05	1,93	5,61		1490	0,056	17,8	0,24
43,50	1,57	7,80	0,05	1630	0,044	22,5	0,36
44,70							
46,25	2,60	8,14		1380	0,109	20,1	
NWG	0,20	0,24	0,04	0,10	0,027	0,11	0,10
% s	4,81	5,09	10,80	7,18	6,669	7,56	4,49

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung

Tab. 10.2.1e: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca- normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins

Teufe [m]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰VPDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰VPDB]	Mg [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	V [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Mn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Co [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Ni [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
0,05							
0,50	0,93	-2,63	4020	8,95	457	0,39	13,2
0,95	0,76	-2,43	5850	4,93		0,73	15,1
1,80	0,66	-2,14	5170		548	0,99	15,7
2,50	0,95	-3,21	4320	6,03	411	0,43	
3,60	0,86	-2,85	6520	9,06	350		26,3
3,75	0,50	-3,65	6120	6,99	595		23,6
4,10	1,16	-3,40	5870	4,13	434	0,98	18,4
5,45	1,03	-3,77	5950	3,72	533	0,35	18,2
5,85	0,83	-3,14	5190	4,30	563	0,41	22,7
6,30	0,63	-3,38	6750	4,03	454	0,56	18,9
7,55	0,75	-2,10	5240	4,19	650	0,50	4,58
7,70			4910	6,17	525	0,43	3,62
7,95	1,12	-3,87	5070	4,19	360	0,56	3,26
8,40	0,95	-4,04	5110	4,41	549	0,57	2,35
9,70	0,99	-3,67	4650	3,12	618	0,46	3,65
10,10	1,16	-1,83	4270	6,60	374	0,32	3,70
10,35	0,52	-3,15	5370	3,92	462	0,77	4,13
10,80		-2,52	5160	3,55	501	0,48	2,23
11,30	1,00	-3,29	5240	2,84	494	0,42	2,88
11,90							
12,30							
12,80	0,85	-3,23	3020	2,35	139	0,41	4,58
13,10	0,70	-3,19					
13,80	1,24	-2,89	3730	3,73	360	0,16	1,05
15,05	1,00	-3,09	3920	4,24	524	0,67	2,11
15,55	1,08	-2,95		2,17	330	0,07	0,90
16,70	0,42	-2,08					
17,00	0,65	-2,56	4050	2,55	375	0,10	0,93
17,80	0,92	-2,81	3390	2,80	447	0,51	1,46
18,60	0,97	-2,24	2760	7,38	355	0,18	0,77
19,00	1,28	-1,87	4040	3,03	397	0,41	1,88
19,45	0,77	-3,36	3600	3,54	505	0,29	0,89
20,50	0,92	-3,10	4030	2,97	434	0,25	0,98
21,40							
21,85	0,95	-2,99	4900	3,39		0,36	2,84

Tab. 10.2.1f: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und Ca- normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe [m]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰VPDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰VPDB]	Mg [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	V [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Mn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Co [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Ni [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
26,25	0,94	-2,45	3760	3,28	373	0,11	1,26
26,70	1,40	-1,72	4160	2,71	406	0,07	0,94
27,00	0,25	-3,02	3740	4,68	349	0,17	1,80
27,75	0,47	-2,38	3340	2,84	391	0,13	0,85
28,40	0,42	-2,93	4630	2,89	471	0,31	1,83
29,30	0,89	-2,22					
29,70	0,88	-2,47	4310	2,38	476	0,17	1,77
30,50	1,05	-3,05	4470	2,30	394	0,31	1,28
31,00	1,07	-3,11	4560	1,98	345	0,13	1,41
31,95	0,31	-2,43	3840	4,45	519	0,15	1,30
32,40	0,50		3630	5,10	468	0,41	
32,75	0,96	-2,56	4070	4,26	460	0,70	2,88
33,75	0,62	-2,7	5110	2,44	368	0,15	2,11
34,55	1,01	-2,54	4160	3,04	485	0,15	
35,00			4540	3,26	509	0,57	
35,40	1,08	-2,37	4150	7,51	432	0,18	1,09
36,55	1,06	-2,65	3960	6,73	405	0,22	1,63
36,95	1,39	-1,84	4290	3,73	372	0,14	1,80
37,35	1,08	-3,44	4660	3,62	402	0,29	2,75
37,75	1,43	-1,43	3820	8,94	367	0,14	1,38
38,15	1,03	-2,19	3660	7,98	446	0,37	
38,55	1,44	-2,41	4660	5,37	415	0,31	1,22
38,95	1,06	-3,05	4830	3,41	402	0,46	1,43
39,75	0,66	-2,51	4620	3,11	368	0,29	1,42
40,55	1,02	-2,71	4770	3,06	447	0,66	2,21
41,15	1,08	-2,11					
41,50	1,16	-2,64	5150	3,69	481	0,53	2,07
41,90	1,27	-3,79					
42,30		-3,37	5340	4,55	484	0,32	1,57
43,05	1,18	-2,53	4280	4,01	358	0,53	1,53
43,50		-4,31	4760	4,07	473	0,55	
44,70							
46,25	1,19	-2,22	4250	3,58		0,09	1,68
NWG	0,15	0,24	0,38	0,03	0,16	0,05	0,54
% s			5,85	5,07	6,22	6,45	7,78
abs. s	0,05	0,08					

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung;

abs. s: absolute Standardabweichung

Tab. 10.2.1g: Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins

Teufe [m]	Cu [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Zn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	As [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Sr [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Cd [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Ba [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Pb [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
0,05							
0,50	16,4	47,3	1,37	2190	0,31	26,5	0,31
0,95	8,29	26,8	1,27	2150	0,24	28,8	0,37
1,80		41,8	1,33	2370	0,22	23,7	0,57
2,50	14,8	53,6	1,50	2040		31,3	0,48
3,60	52,4			2510	0,57		0,86
3,75	40,2	44,4	2,64	2070	0,31	34,5	0,75
4,10	16,2	42,0	1,67	1430	0,16	31,3	0,25
5,45	15,0	32,6	2,10	1590	0,26	28,9	0,52
5,85	9,11	33,8	2,49	1990	0,19	31,0	0,26
6,30	16,3	37,1	2,75	1660	0,27	28,2	0,37
7,55	11,6	32,4	0,10	1430	0,53	18,3	0,53
7,70	7,22	23,0	0,10	1660	0,37	21,5	
7,95	5,18	22,5	0,05	1690	0,21		0,50
8,40	4,06	18,0	0,09	1640	0,21	20,3	0,72
9,70	9,36	23,3	0,09	1430	0,38	20,8	0,55
10,10	11,3	30,4	0,13	1720	0,41	24,0	
10,35	3,36	22,7	0,08	1760	0,19	19,9	0,33
10,80	3,11	15,1	0,05	1550	0,15	18,8	0,51
11,30	6,42	24,1	0,08	1460	0,28	21,0	0,46
11,90							
12,30							
12,80	10,4	35,7	0,03		0,51	23,3	0,86
13,10							
13,80	1,65	14,2	0,05	1550	0,20	20,9	0,49
15,05	2,51	18,7	0,06	1950	0,10	25,0	0,29
15,55	0,83	10,4	0,04	1360	0,17	23,3	0,15
16,70							
17,00	1,39	15,8	0,04		0,24		0,15
17,80	1,70	10,0	0,07	1620	0,07	20,5	0,40
18,60	1,62	10,8	0,03	1570	0,12	22,7	0,21
19,00	2,57		0,03	1780	0,27	20,5	0,31
19,45	1,78	13,0	0,02	1670		23,2	0,32
20,50	1,65	8,9	0,03	1860	0,07	21,3	0,26
21,40							
21,85	2,49	11,3	0,07	1510	0,04	22,8	0,22

Tab. 10.2.1h: Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe [m]	Cu [μmol/mol Ca]	Zn [μmol/mol Ca]	As [μmol/mol Ca]	Sr [μmol/mol Ca]	Cd [μmol/mol Ca]	Ba [μmol/mol Ca]	Pb [μmol/mol Ca]
26,25	1,22	18,1	0,061	1560	0,07	20,0	0,19
26,70	1,93	14,3	0,033	1480	0,09	22,7	0,15
27,00	3,39	23,1	0,079	1630	0,22	30,2	0,22
27,75	16,5	18,2	0,071	1700	0,18	24,2	0,24
28,40	18,7	15,6	0,059	1730	0,12	25,6	0,21
29,30							
29,70	1,15	23,5	0,045	1780	0,16	19,9	0,21
30,50	9,67	9,91	0,041	1760	0,10	25,3	0,38
31,00	14,3	10,1	0,037	1790	0,15	27,1	0,16
31,95	13,1	14,1	0,035	1790	0,18	27,4	0,33
32,40	8,60	7,62	0,025	1510	0,08	19,7	0,33
32,75	1,25		0,082	1750	0,13	27,3	0,46
33,75		11,7	0,013	1630	0,07	24,9	0,39
34,55	10,0	10,9	0,036	1630	0,07	28,4	0,29
35,00	10,5	18,0	0,048	1620	0,12	25,6	0,53
35,40	9,42	14,3	0,031	1660	0,09	23,2	0,35
36,55	7,74	15,2	0,039	1630	0,16	25,5	0,25
36,95	1,27	18,0	0,038	1640		22,9	0,18
37,35	1,25	19,4	0,040	1600	0,15	23,1	0,27
37,75	6,67	7,71	0,060	1610	0,09	22,5	0,41
38,15	10,1			1680	0,15	24,1	0,50
38,55	0,82	15,8	0,039	1850	0,15	24,2	0,24
38,95	0,92	15,4	0,026	1880		24,3	0,21
39,75	13,11	23,9	0,063	1840	0,21	27,0	0,29
40,55	0,90	25,6	0,042	1870	0,10	24,3	0,47
41,15							
41,50	1,49	24,4	0,042	1910	0,10	26,7	0,54
41,90							
42,30	2,25	17,2	0,083	1750	0,10	30,0	0,34
43,05	0,82	14,4	0,050	1680	0,09	26,3	0,24
43,50	2,60	7,92		1750	0,06	22,4	0,41
44,70							
46,25	0,95	10,2	0,033	1590	0,19	29,0	0,22
NWG	0,20	0,24	0,036	0,10	0,03	0,11	0,10
% s	4,81	5,09	10,801	7,18	6,67	7,56	4,49

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung

Tab. 10.2.1i: $\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und die Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins

Teufe [m]	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ [‰VPDB]	$\Delta\delta^{18}\text{O}$ [‰VPDB]	ΔMg [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔV [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔMn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔCo [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔNi [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
0,05							
0,50	-0,67	1,16	-2470		-230	-0,11	-1,72
0,95	-0,89	1,18	-1460	-1,51		-0,24	1,27
1,80	-0,95	1,16	729		-275		
2,50	-0,78	1,27	-3490	-5,40	-225		
3,60	-0,78	1,07	1670	-3,74	-369		1,94
3,75	-1,2	1,05		-1,30	-117		6,15
4,10	-0,89	1,48	-1570	-2,44	-282	0,11	-1,99
5,45	-0,74	1,16	-1840	-3,77	-243	-0,27	
5,85	-1,18	1,63	-869	-0,39	-191	-0,30	-1,41
6,30	-1,31	1,23	1820	-1,47	-342	-0,09	-0,68
7,55	-1,04		-139	-2,13	-48,0		4,58
7,70			-488	0,80	-104	-0,15	-0,36
7,95	-0,96	1,15	-661	-1,96	-223	-0,46	-2,39
8,40	-1,03	1,14	-999	-2,71	-127	-0,28	2,35
9,70	-0,88	0,88	-1110	-1,56	-197	-0,80	-3,33
10,10		1,15	-562	-3,58	-233	-0,24	0,85
10,35	-1,13		-601	-3,01	-164	-0,33	-2,89
10,80		2,37	-731	-1,68	-208	-0,77	-5,13
11,30	-0,99	1,41	-600	-1,56	-178	-0,28	-0,24
11,90							
12,30							
12,80		1,52					
13,10	-0,76	1,66					
13,80	-0,55	2,07	502	-0,74	-154	-0,28	-2,72
15,05	-0,83	1,59	31	-2,66	-217	-0,13	-0,38
15,55	-0,91	1,85		-2,53	-299	-0,20	-4,10
16,70	-1,03	3,11					
17,00	-1,38	2,04	19	-1,52	-218	-0,02	-0,28
17,80	-1,01	2,01	-702	-1,46	-275	0,21	0,30
18,60	-0,78	1,36	-680	-5,18	-273	-0,02	-0,71
19,00	-0,38		-1060	-4,47	-407	0,03	-0,44
19,45	-1,14	1,19	-555	-0,87	-190	0,01	-0,30
20,50	-1,05	1,64	55	-0,96	-130	-0,27	-0,67
21,40							
21,85	-1,01	1,71	-1290	-1,01		-0,12	0,41

Tab. 10.2.1j: $\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (Bestimmung jeweils mit GI-MS) und die Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe [m]	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ [‰VPDB]	$\Delta\delta^{18}\text{O}$ [‰VPDB]	ΔMg [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔV [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔMn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔCo [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔNi [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
26,25	-1,00	2,30	-2050	-1,71	-427	-0,09	-0,32
26,70		2,19	-1110	-1,85	-327	-0,11	-2,00
27,00	-1,61	1,43	-1520	-1,54	-339	-0,02	0,13
27,75	-1,25	1,54	-1430	-3,30	-331	-0,04	-0,53
28,40	-1,26	1,22	-586	-1,94	-375	0,13	0,20
29,30	-0,65	3,12					
29,70	-1,00	1,99	-1720	-2,58	-413	-0,14	-1,11
30,50	-0,90	2,11	-1190	-1,73	-300	0,09	-0,09
31,00	-1,00	1,68	-1320	-2,51	-390	-0,12	-0,70
31,95	-1,33	1,05	-28,02	-3,07	-186	-0,15	-0,99
32,40	-1,09		-92,47	-3,46	-273	0,03	
32,75	-0,96	2,26	-1410	-0,68	-272		
33,75	-1,19	2,40	-409	-1,91	-421	0,07	-1,16
34,55	-0,88	2,27	-1310	-2,35	-410	-0,12	-2,74
35,00			-889	-1,16	-275	0,32	-1,77
35,40	-0,54	1,51	-358	-6,48	-301	-0,26	-0,71
36,55	-0,63	1,11	-1120	-7,35	-404	-0,10	-0,25
36,95	-0,74	2,13	-885	-2,86	-384	-0,08	-0,15
37,35	-0,90	1,38	-940	-1,81	-219	0,04	0,64
37,75	-0,34	1,82	-424		-248	-0,03	0,39
38,15	-0,71	1,80	-1340	-0,84	-255	-0,01	
38,55	-0,69	1,14	-984	-3,49	-338	-0,21	-0,78
38,95	-1,09	1,84	-1120	-1,94	-235	0,04	-0,10
39,75	-1,55	2,55	-1110	-1,84	-195	0,08	-0,26
40,55	-1,04	2,06	-910	-1,74	-195	-0,03	-0,19
41,15	-0,87	2,78					
41,50	-0,86	1,79	-230	-1,30	-167	-0,15	-0,99
41,90	-0,78	0,32					
42,30		0,43	-600	-2,55	-185	-0,48	-1,44
43,05	-0,62	2,07	-118	-5,48	-320	0,21	
43,50			-369	-0,57	-76,1		
44,70							
46,25	-0,69	1,48	-230	-7,82		-0,12	
% s			8,28	7,16	8,79	9,13	11,0
abs. s	0,07	0,11					

% s: relative, prozentuale Standardabweichung;
abs. s: absolute Standardabweichung

Tab. 10.2.1k: Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins

Teufe [m]	ΔCu [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔZn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔAs [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔSr [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔCd [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔBa [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔPb [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
0,05							
0,50	-33,8	-2,09	0,38	712	0,09	4,03	-0,01
0,95	-7,3	-6,78	0,36	785	0,05	2,98	0,02
1,80		-22,9	-0,47	-26,1	-0,18	-0,16	-0,31
2,50	-26,8	-4,63		-200		4,86	-0,17
3,60				422			0,14
3,75		10,3	0,76	79,7	0,16	8,60	0,38
4,10	-15,0	13,5	-0,40	-508	-0,12	4,05	-0,22
5,45	-30,3		-0,67	-603	-0,30		-0,34
5,85	-20,7		-0,74	-204	-0,40	8,74	-0,64
6,30	-10,3	-5,60	0,35	-660	-0,06	7,96	-0,16
7,55	11,6	32,4	-0,57	86,0		-5,58	
7,70	-0,60	4,64	-0,04	-9,13	-0,16	-1,66	-0,84
7,95	-3,17	1,29	-0,10	-62,3	-0,10		-0,07
8,40	-2,34	-12,6	-0,02	-2,47	-0,15		0,07
9,70	-0,81	-27,6	-0,49	-257	0,11	-3,40	
10,10	6,36	14,1	0,05	139	0,25	2,60	
10,35	-2,35	-7,44	-0,07	232	-0,10	4,04	-0,44
10,80	-7,43	-12,2	-0,01	-76,2	-0,10	-1,68	-0,11
11,30	2,82	8,91	0,02	-130	0,14	0,11	-0,06
11,90							
12,30							
12,80							
13,10							
13,80	-2,84	-10,8	-0,08	448	-0,06	4,18	-0,50
15,05	1,69	6,34	0,01	251	0,04	1,76	-0,19
15,55	-9,32	-42,4	-0,05	177	-0,29	5,90	-0,52
16,70							
17,00	-0,45	7,80	0,01		0,16		0,00
17,80	0,49	4,90	0,04	126	0,03		0,16
18,60	-1,44	0,82	0,00	-191		0,39	-0,02
19,00	1,23		0,00	-55,3			-0,03
19,45	-1,16	5,85	-0,01	50,1		2,24	0,08
20,50	-0,31	2,90	-0,03		0,01	3,90	0,04
21,40							
21,85	0,06	3,88	0,02	-117	0,01	0,25	-0,13

Tab. 10.2.11: Differenzwerte Ca-normierter Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer und planktonischer Foraminiferen des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe [m]	ΔCu [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔZn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔAs [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔSr [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔCd [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔBa [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	ΔPb [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
26,25	-0,47	0,68	0,001	104	0,02	2,71	-0,01
26,70	-1,61	6,35	-0,004	110	0,02	3,67	-0,04
27,00	-1,55	12,1	0,022	132	0,16	7,73	-0,06
27,75	3,53	7,34	0,018	-32,4	0,08	5,61	0,04
28,40		8,19	-0,047	246		4,06	-0,16
29,30							
29,70	-0,98		-0,015	86,6	0,05		-0,03
30,50	5,74	7,08	0,013	39,7	0,08	6,92	0,15
31,00	3,46	4,22	-0,026	-60,0	0,09	4,86	
31,95	3,31	8,62	0,006	242	0,15	10,83	-0,09
32,40	5,36	4,03	-0,031	20,5	0,03	4,39	0,08
32,75	0,36		0,052	193			
33,75		7,84	0,000	180	0,05	8,93	0,08
34,55	-1,24	4,99	0,006	37,4	0,03	5,52	-0,11
35,00	7,26		0,010	117	0,09		0,26
35,40	3,58	8,51	-0,025	-95,6	0,04	3,10	
36,55	1,71	8,38	-0,017	-180	0,10	5,92	-0,02
36,95	0,21	9,13	-0,014	-4,26		3,00	-0,15
37,35	-0,55	13,1	-0,011	24,8	0,13	7,05	-0,01
37,75	1,67	4,89	0,034	-109	0,04	2,58	
38,15	1,48			-85,4	0,11	2,97	0,14
38,55	-0,41	4,29	0,002	100	0,11	3,85	-0,01
38,95	0,27	9,45	0,003	13,5		4,73	0,00
39,75	7,38	19,0	0,013	235	0,19	11,19	0,08
40,55	0,09	15,3	0,019	96,9	0,07	2,95	
41,15							
41,50	0,28	12,5	-0,019	89,3	0,06	2,31	0,15
41,90							
42,30	1,08	10,0	0,028	-133	0,05		0,01
43,05	-1,10	8,76		190	0,04		0,00
43,50	1,03	0,12		122	0,01	-0,08	0,05
44,70							
46,25	-1,65	2,04		211	0,08	8,90	
% s	6,81	7,19	15,275	10	9,43	10,68	6,34

% s: relative, prozentuale Standardabweichung

Tabelle 10.2.1m: Haupt- und Nebenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) in Sedimentgestein des Profils El Kef les Pins

Teufe [m]	Ca [Gew. %]	Ti [Gew. %]	Mn [Gew. %]	Fe [Gew. %]	Sr [Gew. %]
0,05	34,3	0,06	0,035	0,60	0,087
0,50	32,1	0,09	0,026	0,96	0,090
0,95	32,1	0,11	0,017	1,50	0,095
1,80	33,4	0,11	0,017	1,03	0,094
2,50	33,2	0,11	0,017	0,85	0,104
3,60	35,0	0,09	0,026	0,62	0,099
3,75	33,2	0,11	0,026	0,89	0,098
4,10	29,7	0,12	0,017	1,23	0,093
5,45	33,8	0,09	0,026	0,79	0,103
5,85	31,7	0,13	0,017	1,14	0,096
6,30	33,3	0,10	0,026	0,80	0,103
7,55	34,1	0,09	0,017	0,82	0,104
7,70	34,8	0,09	0,026	0,70	0,107
7,95	28,3	0,16	0,008	1,40	0,090
8,40	27,2	0,14	0,025	1,48	0,084
9,70	31,9	0,11	0,017	1,01	0,103
10,10	31,9	0,12	0,017	0,94	0,097
10,35	25,4	0,17	0,017	1,65	0,084
10,80	29,4	0,14	0,017	1,36	0,089
11,30	31,8	0,11	0,017	0,89	0,094
11,90	33,5	0,09	0,017	0,91	0,102
12,30	28,1	0,18	0,008	1,44	0,086
12,80	29,9	0,15	0,017	1,29	0,092
13,10					
13,80	33,5	0,10	0,026	0,73	0,098
15,05	33,0	0,11	0,017	0,88	0,100
15,55	31,6	0,13		1,04	0,096
16,70	33,0	0,11	0,017	0,96	0,104
17,00	32,0	0,10	0,034	0,99	0,098
17,80	31,0	0,12	0,017	1,09	0,096
18,60	33,8	0,09	0,017	0,92	0,101
19,00	27,3	0,15	0,017	1,52	0,095
19,45	33,5	0,10	0,017	0,80	0,106
20,50	31,9	0,12	0,017	1,05	0,103
21,40	32,5	0,13	0,026	0,91	0,101
21,85	30,6	0,13	0,017	1,23	0,102

Tabelle 10.2.1n: Haupt- und Nebenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) in Sedimentgestein des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr
[m]	[Gew.%]	[Gew.%]	[Gew.%]	[Gew.%]	[Gew.%]
26,25	32,6	0,11	0,01	0,99	0,098
26,70	31,2	0,12	0,02	1,06	0,092
27,00	32,2	0,11	0,02	1,03	0,095
27,75	32,7	0,10	0,02	0,91	0,094
28,40	32,6	0,11	0,01	0,95	0,095
29,30	31,7	0,13	0,02	1,05	0,088
29,70	30,3	0,14	0,03	1,20	0,089
30,50	31,4	0,11	0,01	1,00	0,092
31,00	30,1	0,12	0,02	1,37	0,094
31,95	33,3	0,13	0,02	0,87	0,092
32,40	35,9	0,07	0,03	0,47	0,086
32,75	31,5	0,14	0,02	1,03	0,089
33,75	27,5	0,17	0,01	2,08	0,084
34,55	27,5	0,16	0,03	1,54	0,083
35,00					
35,40	34,0	0,09	0,01	0,75	0,106
36,55	31,6	0,11	0,02	1,03	0,098
36,95	31,1	0,12	0,02	1,23	0,096
37,35	30,5	0,16	0,03	1,32	0,096
37,75	31,7	0,12	0,02	1,15	0,089
38,15	30,0	0,14	0,03	1,27	0,091
38,55	32,0	0,11	0,02	1,00	0,099
38,95	30,7	0,12		1,12	0,10
39,75	29,7	0,16	0,02	1,57	0,101
40,55	30,2	0,14	0,02	1,18	0,097
41,15	29,3	0,14	0,02	1,35	0,089
41,50	30,9	0,12	0,02	1,15	0,095
41,90	30,8	0,13	0,01	1,20	0,098
42,30	30,6	0,14	0,02	1,14	0,095
43,05	31,0	0,12		1,13	0,093
43,50	31,0	0,13	0,02	1,10	0,096
44,70	33,0	0,11	0,02	0,94	0,102
46,25	32,8	0,11	0,03	1,03	0,088
NWG	0,08	0,02	0,004	0,002	0,0001

NWG: Nachweisgrenze

Tab. 10.2.1o: Spurenelementgehalte in Sedimentgestein (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) des Profils El Kef les Pins

Teufe	Cu	Zn	As	Rb	Zr	Ba
[m]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
0,05		37,0	0,65	3,11	23,6	56,6
0,50	16,4	32,3	3,74	9,89	32	75,7
0,95	17,3	48,8	3,91	9,47	33,1	
1,80	14,2	37,3	0,12	8,18	32,6	65,9
2,50	8,24	37,6	1,18	12,0	36,1	98,6
3,60	20,7	49,7	1,10	6,27	30,0	52,3
3,75	8,62	41,0	1,56	12,4	36,7	70
4,10	11,4	43,0	2,69	16,9	39,5	67,5
5,45	17,4	37,6	2,94	8,17	31,1	65,4
5,85	35,1	50,6		14,2	37,7	71,5
6,30	16,2	41,9	1,53	11,0	33,4	52,2
7,55	9,3	22,9	2,79	6,78	30,2	49,9
7,70	16,4	25,7	2,12	5,42	30,8	48,9
7,95	18,0	51,2	3,94	17,4	46,9	183
8,40	18,1	66,7	3,59	17,9	47,6	105
9,70	19,9	34,0	2,63	9,02	39,3	69,7
10,10	12,2	48,7	2,53	10,7	38,5	83,9
10,35	24,0	52,2	3,30	20,6	53,9	105
10,80	26,6	50,3	3,14	13,0	41,5	84,0
11,30	16,2	35,3	2,89	10,7	36,5	115
11,90	15,8	29,6	2,04	9,23	34,4	52,6
12,30	16,4	49,5	4,18	18,1	47,0	136
12,80	20,7	50,4	2,50	17,8	46,1	292
13,10						
13,80	16,3	33,1	2,23	10,0	31,2	96,5
15,05	18,9	57,9	4,55	8,91	35,0	233
15,55	15,5	43,1	2,28	12,9	38,5	70,5
16,70	15,5	45,3	2,77	10,3	37,4	78,2
17,00	20,4	45,1	1,96	11,0	36,0	88,4
17,80	15,2	42,5	2,60	13,7	38,4	95,7
18,60	9,06	27,1	1,47	7,51	27,5	105
19,00	21,2	69,4	4,02	21,4	50,3	94,6
19,45	17,6	39,2	1,99	6,99	33,0	67,5
20,50	15,2	39,7	3,45	13,5	41,7	128
21,40	19,4	31,3	3,53	8,28	34,1	71,9

Tab. 10.2.1p: Spurenelementgehalte in Sedimentgestein (Bestimmung jeweils mit ED-RFA) des Profils El Kef les Pins (Fortsetzung)

Teufe	Cu	Zn	As	Rb	Zr	Ba
[m]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
26,25	16,2	39,3	1,30	9,39	33,0	88,7
26,70	27,4	37,1	3,30	11,9	37,7	85,5
27,00	12,5	42,2	3,50	10,10	37,6	61,3
27,75	44,5	42,5	2,40	9,74	33,1	161
28,40	14,9	36,1	1,80	11,7	35,9	112
29,30	12,5	40,5	2,50	13,1	37,1	81,9
29,70	20,1	51,7	5,40	14,0	39,2	70,8
30,50	9,46	42,7	3,53	13,9	37,1	80,6
31,00	15,4	49,8	3,10	16,6	40,6	87,6
31,95	9,79	35,6	2,62	11,4	32,8	191
32,40		17,2		3,05	19,8	34,5
32,75	19,4	45,8	4,24	10,3	35,8	176
33,75	16,0	58,1	3,41	19,8	48,6	60,7
34,55	13,0	57,2	3,91	23,1	53,6	74,1
35,00						
35,40	11,2	37,9	2,73	5,33	31,4	61,9
36,55	11,9	41,8	1,85	11,6	38,2	56,4
36,95	17,4	41,6	2,4	13,0	40,3	57,3
37,35	15,6	49,0	1,94	16,9	40,2	72,1
37,75	11,6	34,4	3,78	12,9	38,1	66,0
38,15	31,6	70,2	2,21	17,4	38,4	56,3
38,55	10,6	51,8	3,04	10,8	36,9	56,8
38,95	17,3	50,0	3,57	14,0	39,6	50,0
39,75	15,6	52,3	2,45	17,6	48,4	59,8
40,55	14,5	54,2	1,57	16,9	44	182
41,15	18,3	42,2	2,88	16,4	44,5	78,1
41,50	16,1	50,2	2,96	14,7	41,8	68,5
41,90	20,3	51,7	3,26	14,0	40,1	68,0
42,30	9,32	49,7	2,50	15,7	42,5	103
43,05	40,9	55,6	3,31	12,0	39,2	248
43,50	16,9	36,7	2,41	14,7	40,2	76,1
44,70	19,2	39,3	2,75	7,89	32,4	77,7
46,25	16,8	38,3	3,26	10,7	32,1	95,7
NWG	4,55	3,31	1,80	0,76	1,80	2,90

NWG: Nachweisgrenze

10.2.2 Profil DSDP Site 216

Tab. 10.2.2a: Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils DSDP Site 216

Teufe [m]	Mg [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	V [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Mn [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Co [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Ni [$\mu\text{mol/mol Ca}$]	Cu [$\mu\text{mol/mol Ca}$]
8,71	5140	2,49	443	1,44	621	85,7
11,57	2970	0,37	371	0,64	276	14,2
12,42	1550	0,44	353	0,27	72,2	16,6
13,76	1760	0,41	424	0,14	36,3	9,15
14,38	1530	0,38	400	0,1	16,6	2,29
15,22	2960	0,71	606	7,39	155	46,1
16,69	3120	1,77	510	9,43	118	12,6
18,03	2640	0,61	358	0,57	31,1	4,01
18,46	3200	1,97	489	0,75	87,5	9,78
19,75	4360	5,62	611	9,27	771	226
23,33	14400	16,2	584	7,8	245	47,7
25,57	9740	8,52	537	2,91	79,6	9,47
27,78	6840	4,37	1347	2,8	112	10,8
29,65						
33,37	9510	86,6	623	4,41	38,2	11,5
36,4	5710	170	1010	14,3	31,5	47,2
39,65	1700	286	752	7,53	23,6	37,4
44,45	1360	139	1660	9,62	27,3	49,2
49,46	2400	722	1040	23,4	87,7	141
52,84	3830	288	1930	14,5	37,7	40,4
54,45	2710	635	913	28,1	79,1	161
60,46						
61,89						
63,16	2320	230	1060	11,7	30,2	60,2
67,16						
70,03						
71,3	1600	2,56	6470	23,5	76,7	196
73,2	1110	4,27	4070	27,1	94,4	240
75,5	1250	3,57	2800	9,85	33,0	85,7
77,35	1780	15,3	2420	23,4	84,8	196
79,53	1370	3,09	1870	5,09	16,2	42,0
80,24	1310	0,90	1680	1,54	3,96	8,44
82,65	1130	3,62	1850	6,64	22,8	47,5
84,5	1120	3,59	2770	8,47	26,4	65,4
86,52	1430	5,72	3190	2,67	6,74	15,8
88,04	1360	2,88	3600	3,84	125	27,0
89,56	1860	2,52	2190	4,00	12,4	26,1
91,11	1370	1,76	1480	1,78	4,66	10,8
92,61	1070	2,68	2130	0,64	16,2	2,31
94,14	1400	3,70	1170	1,10	3,00	5,06
102,88	1100	1,66	404	0,26	4,09	3,83
106,02	1720	1,02	3810	0,09	0,5	0,52
108,38	1560	3,13	4190	0,44	1,87	2,16
110,73	2530	6,71	6280	1,59	3,01	2,39
118,95	1700	5,18	7470	0,69	1,03	2,58
121,92	1820	2,31	5790	0,12	0,28	0,32
125,31	2080	3,75	6950	0,76	2,46	35,8
127,27	2170	5,51	8930	2,02	2,86	9,21
NWG	0,38	0,03	0,16	0,05	0,54	0,2
% s	5,85	5,07	6,22	6,45	7,78	4,81

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung

Tab. 10.2.2b: Ca-normierte Haupt-, Neben- und Spurenlementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in den Schalen benthischer Foraminiferen des Profils DSDP Site 216 (Fortsetzung)

Teufe [m]	Zn [μmol/mol Ca]	As [μmol/mol Ca]	Sr [μmol/mol Ca]	Cd [μmol/mol Ca]	Ba [μmol/mol Ca]	Pb [μmol/mol Ca]
8,71	147	5,65	576	34,7	11,1	
11,57	21,2	1,51	564	1,70	4,13	0,73
12,42	40,8	0,21	607	0,52	4,17	0,55
13,76	30,5	0,28	591	1,91	36,3	1,04
14,38	11,8	0,10	624	0,75	3,94	0,20
15,22	22,2	0,11	621	0,65	4,81	1,61
16,69	32,6	1,64	704	3,10	4,96	1,97
18,03	15,4	0,22	751	1,60	4,85	0,42
18,46	20,5	0,59	576	1,81	2,94	1,00
19,75	43,9	1,39	651	13,1	5,73	2,13
23,33	67,3	2,05	668	14,0	8,51	3,25
25,57	35,2	0,84	701	0,31	7,26	1,02
27,78	27,1	0,66	602	4,16	4,70	3,58
29,65						
33,37	18,9	2,16	395	1,19	5,14	0,83
36,40	37,6	5,05	1060	0,53	17,0	3,17
39,65	41,9	5,16	646	0,96	11,9	3,24
44,45	38,9	3,48	537	0,26	6,40	3,14
49,46	87,4	4,52	699	0,69	14,0	9,31
52,84	28,4	2,78	491	1,83	21,6	2,51
54,45	90,1	9,07	480	1,02	9,62	9,04
60,46						
61,89						
63,16	39,7	1,58	445	0,21	23,4	3,31
67,16						
70,03						
71,30	83,7	1,39	190	0,71	15,5	9,70
73,20	111	0,78	347	1,31	6,68	10,6
75,50	48,9	0,47	578	0,95	4,88	3,76
77,35	117	0,61	243	0,62	3,86	8,03
79,53	32,0	0,66	561	0,72	3,54	2,22
80,24	7,68	0,08	505	0,25	3,26	0,54
82,65	33,1	0,72	564	0,83	4,26	3,76
84,50	43,9	0,37	447	0,35	3,64	2,92
86,52	12,1	0,25	359	0,13	2,44	0,74
88,04	20,7	0,50	538	0,24	3,33	1,30
89,56	20,0	0,21	584	0,26	4,37	1,37
91,11	10,7	0,22	650	0,21	3,46	0,59
92,61	3,53	0,18	569	0,12	2,70	0,13
94,14	7,97	0,25	666	0,15	2,70	0,32
102,88	56,0	0,27	695	0,12	2,70	0,14
106,02	6,85	0,18	425	0,11	1,72	0,03
108,38	36,5	0,57	509	0,09	1,93	0,11
110,73	12,0	0,18	473	0,1	2,03	0,05
118,95	8,00	1,17	165	0,09	5,66	0,05
121,92	0,14	0,19	50,5	0,28	0,72	0,01
125,31	25,9	5,57	100	0,37	2,14	0,29
127,27	30,6	2,93	286	0,39	2,46	0,67
NWG	0,24	0,04	0,1	0,03	0,11	0,1
% s	5,09	10,8	7,18	6,67	7,56	4,49

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung

Tab. 10.2.2c: Haupt-, Neben- und Spurenelementgehalte (Bestimmung jeweils mit hochauflösender ICP-MS) in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

Teufe [m]	Mg [Gew. %]	Ca [Gew. %]	B_Mn [Gew. %]	Fe [Gew. %]	Sr [Gew. %]	V [µg/g]	Cr [µg/g]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]
8,71											
11,57											
12,42											
13,76											
14,38											
15,22											
16,69											
18,03											
18,46	8,33	310	0,96	18,6	0,87	84,5	36,1	10,9	18,4	22,7	57,1
19,75											
23,33	32,7	99,0	0,45	74,5	0,53	209	177	36,5	51,0	59,8	92,7
25,57	31,4	80,6	0,33	92,3	0,52	194	148	32	55,4	50,1	111
27,78											
29,65	38,0	26,7	0,78	109	0,30	276	185	43,5	62	75,7	150
33,37	40,0	53,7	0,99	89,2	0,42	299	211	40,4	59,7	79,9	117
36,4	8,6	239	0,46	32,6	0,84	69,1	38,7	7,94	23,9	17,9	33,1
39,65	32,0	44,7	0,72	82,8	0,25	261	140	32,1	47,8	84,3	127
44,45	29,6	35,8	0,69	70,6	0,54	245	89,4	36,8	44,4	103	107
49,46											
52,84	37,1	46,8	1,15	73,5	0,26	342	152	36,6	57	104,2	98,2
54,45	35,5	46,5	0,89	90,1	0,26	296	105	34,2	48,3	85,0	112
60,46	31,3	31,9	1,11	79,7	0,26	271	88,8	40	48,8	107	105
61,89	32,0	32,6	1,02	78,5	0,28	314	84,8	39,3	54,9	106	93,0
63,16											
67,16	16,8	114	0,94	52,3	0,23	205	77,6	26,5	38,3	76,5	87,1
70,03	25,7	66,3	1,23	77,9	0,27	344	102	44,9	59,5	129	105
71,3	15,7	123	1,25	51,2	0,20	188	84,1	26,7	41,0	65,0	77,5
73,2	10,2	166	1,23	35,2	0,30	132	51,4	17,1	28,6	43,8	77,5
75,5	19,7	90,3	1,26	65,6	0,25	267	79,5	34,7	46,1	110	99,3
77,35	21,3	104	1,27	53,2	0,28	249	143	32	53,2	88,7	76,7
79,53	19,0	69,4	0,91	56,5	0,30	256	82,4	31,1	44,2	83,9	90,4
80,24	19,6	87,3	0,91	58,7	0,29	234	109	31,3	45,1	86,7	96,5
82,65	15,3	82,2	0,67	46,1	0,29	165	97,1	21,8	40,6	62,7	84,4
84,5	20,8	92,0	0,92	54,5	0,31	257	95,2	32,5	51,1	97,0	85,9
86,52	8,90	161	1,10	24,8	0,32	113	46,6	12,8	22,8	39,3	52,7
88,04	14,9	123	0,83	38,3	0,35	161	71,0	22,0	34,3	59,6	66,7
89,56	12,5	103	0,69	36,6	0,30	142	46,9	17,4	30,2	43,7	92,3
91,11	12,9	80,5	0,70	38,7	0,31	112	52,7	15,8	25,4	38,7	161
92,61	18,3	112	0,80	41,0	0,27	168	78,9	22,7	36,5	53,7	79,6
94,14	23,4	94,2	0,83	46,1	0,31	194	66,1	24,4	36,6	60,6	74,8
102,88	28,9	45,9	0,55	43,6	0,21	174	84,1	19,2	33,9	65,8	54,5
106,02	18,0	142	0,81	28,8	0,25	106	92,2	22,3	36,7	42,9	33,8
108,38	24,5	110	0,67	34,7	0,25	169	100	17,6	32,9	58,2	110
110,73	38,7	54,5	1,03	59,4	0,15	264	112	35,6	49,1	95,7	125
118,95	26,4	52,1	1,15	56,5	0,10	401	82,8	34,9	45,5	105	114
121,92	34,0	36,9	0,51	64,0	0,08	326	112	39,4	44,4	91,3	103
125,31	23,0	84,1	1,63	45,8	0,11	255	82,4	32,2	38,4	80,9	76,9
127,27	23,9	61,0	0,81	49,2	0,10	265	106	36,2	47,2	104	92,2
NWG	0,006	0,01	0,0001	0,002	0,0002	0,009	0,15	0,05	0,34	0,20	0,91
%s	3,87	4,57	12,20	3,15	7,93	4,08	3,08	2,69	4,06	2,66	2,04

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung

Tab. 10.2.2d: Spurenlementgehalte (Bestimmung mit hochauflösender ICP-MS) in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

Teufe [m]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Mo [µg/g]	Cd [µg/g]	Sb [µg/g]	Ba [µg/g]	La [µg/g]	Pb [µg/g]	Th [µg/g]	U [µg/g]
8,71										
11,57										
12,42										
13,76										
14,38										
15,22										
16,69										
18,03										
18,46	5,25	31,7	0,66	0,85	1,28		7,83	7,43	1,19	0,92
19,75										
23,33	6,43	40,8	0,50	0,45	1,10	107	5,22	3,61	0,48	1,19
25,57	5,67	60,1	0,40	0,47	1,08	84,4	4,50	4,72	0,60	0,99
27,78										
29,65	6,35	70,1	0,47	0,40	1,02	56,0	6,10	3,91	0,62	2,78
33,37	6,98	63,8	0,81	0,25	0,69	23,3	5,92	2,09	0,68	1,90
36,40	3,07	55,0	0,41	0,36	0,80	383	12,50	3,24	1,66	0,62
39,65	3,33	55,0	0,60	0,37	0,55	26,3	7,25	1,63	0,96	0,78
44,45	5,21	24,2	0,71	0,42	0,51	35,6	7,53	1,68	0,93	1,70
49,46										
52,84	4,16	20,7	0,59	0,31	0,54	26,0	7,92	1,63	1,09	0,92
54,45	4,54	62,3	0,57	0,33	0,55	35,3	8,56	2,25	1,16	1,39
60,46	4,16	22,0	1,01	0,38	0,52	39,7	9,18	2,66	1,33	1,17
61,89	3,90	21,5	0,92	0,35	0,51	58,5	10,80	1,75	0,92	1,12
63,16										
67,16	4,88	17,5	1,08	0,50	0,51	79,8	9,46	2,08	1,17	1,55
70,03	2,78	11,4	1,17	0,30	0,43	61,4	7,09	1,48	0,85	0,74
71,30	4,62	12,4	1,37	0,44	0,59	128	6,41	1,94	0,74	1,01
73,20	4,56	13,5	1,60	0,49	0,72	74,3	5,36	1,70	0,60	1,22
75,50	3,41	12,6	0,85	0,34	0,49	58,1	6,59	2,07	0,84	0,79
77,35	3,57	14,6	0,94	0,36	2,24	59,2	8,25	1,30	1,02	1,00
79,53	5,40	17,3	1,71	0,47	1,13	87,9	9,04	1,70	1,05	1,35
80,24	3,27	14,1	1,60	0,40	0,62	86,5	7,97	2,21	0,99	1,68
82,65	4,82	12,3	2,45	0,52	0,65	61,8	5,90	1,81	0,84	2,06
84,50	6,39	15,9	2,87	0,50	0,69	77,9	7,88	1,65	1,08	1,68
86,52	3,78	9,8	1,68	0,50	0,72	50,6	5,73	1,61	0,58	2,12
88,04	4,27	13,6	2,76	0,60	0,82	70,9	9,02	1,82	0,90	2,41
89,56	8,37	14,9	4,13	0,61	1,20	108	9,68	1,98	1,06	2,18
91,11	4,57	23,4	3,16	0,57	0,76	208		4,78		2,22
92,61	6,68	11,6	3,50	0,59	0,78	64,9	7,89	1,67	0,81	1,97
94,14	6,07	11,7	2,13	0,57	0,65	60,8	8,58	1,63	1,01	1,25
102,88	4,37	9,7	1,25	0,42	0,39	36,8	7,72	1,67	0,80	1,38
106,02	5,83	10,4	2,09	0,42	0,50	28,2	9,40	1,87	0,78	1,92
108,38	5,97	10,1	1,22	0,58	0,36	31,3	8,28	1,82	0,78	1,53
110,73	8,24	17,1	0,80	0,36		72,0	9,09	1,43	0,99	0,74
118,95	5,83	37,3	0,30	0,22	0,38	47,0	9,33	1,82	1,85	5,48
121,92	2,00	27,7	0,27	0,19	0,33	107	7,63	1,93	1,72	3,28
125,31	9,67	23,4	0,38	1,19	0,43	55,8	9,69	1,60	1,21	5,87
127,27	5,56	34,1	0,33	0,31	0,36	77,4	11,00	1,64	1,75	5,03
NWG	0,23	3,52	0,13	0,03	0,18	0,0	0,01	0,07	0,06	0,004
% s	5,12	3,53	3,20	3,65	3,31	2,7	3,85	1,57	3,35	3,14

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung

Tab. 10.2.2e: Bleiisotopenverhältnisse (Bestimmung mit hochauflösender ICP-MS) sowie Kohlenstoff- und Schwefelgehalte (Bestimmung mit CSA und CWA) in Sedimentgestein des Profils DSDP Site 216

Teufe [m]	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Gesamt C [Gew. %]	Anorganischer C [Gew. %]	Organischer C [Gew. %]	Gesamt S [Gew. %]
8,71						
11,57						
12,42						
13,76						
14,38						
15,22						
16,69						
18,03						
18,46	0,839	2,081				
19,75						
23,33	0,829	2,071				
25,57	0,824	2,057	3,13	2,92	0,21	0,24
27,78						
29,65	0,821	2,046	1,37	1,36	0,01	0,13
33,37	0,824	2,055	2,23	2,08	0,15	0,01
36,40	0,828	2,069	0,54			0,05
39,65	0,83	2,072	1,72	1,51	0,21	0,58
44,45	0,826	2,063	1,75	1,58	0,17	0,40
49,46						
52,84	0,829	2,073	1,41	1,26	0,15	0,33
54,45	0,836	2,091	1,74	1,58	0,16	0,22
60,46	0,841	2,102	1,41	1,25	0,17	0,61
61,89	0,84	2,095				
63,16						
67,16	0,839	2,091	3,57	3,06	0,51	0,40
70,03	0,838	2,089				
71,30	0,838	2,092	6,44	5,33	1,12	0,36
73,20	0,837	2,09	2,44			0,01
75,50	0,834	2,081	1,26	1,04	0,21	0,43
77,35	0,828	2,063	2,86	2,40	0,46	0,64
79,53	0,824	2,056	3,14	2,55	0,58	0,71
80,24	0,821	2,054	2,58	2,04	0,54	0,58
82,65	0,816	2,044	3,47	3,09	0,38	0,33
84,50	0,813	2,025	2,03	1,82	0,21	0,61
86,52	0,813	2,011	3,91	3,32	0,59	0,69
88,04	0,818	2,021	2,94	2,59	0,35	0,76
89,56	0,823	2,041	3,72	3,05	0,67	0,94
91,11	0,824	2,05	2,25	1,93	0,32	1,58
92,61	0,817	2,033	4,63	3,86	0,77	0,57
94,14	0,814	2,025	7,07	5,74	1,33	0,43
102,88	0,817	2,031				
106,02	0,823	2,048	6,34	5,08	1,26	0,89
108,38	0,824	2,051	3,30	3,84	0,00	0,48
110,73	0,824	2,051	2,11	1,88	0,24	0,25
118,95	0,807	1,999				
121,92	0,816	2,047	0,46	0,42	0,04	0,05
125,31			3,67	3,23	0,44	0,14
127,27			1,95	1,82	0,12	0,04
NWG	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,01
% s	0,375	0,4				
abs. s	0,006	0,016	0,003	0,003	0,005	0,003

NWG: Nachweisgrenze;

% s: relative, prozentuale Standardabweichung;

abs. s: absolute Standardabweichung