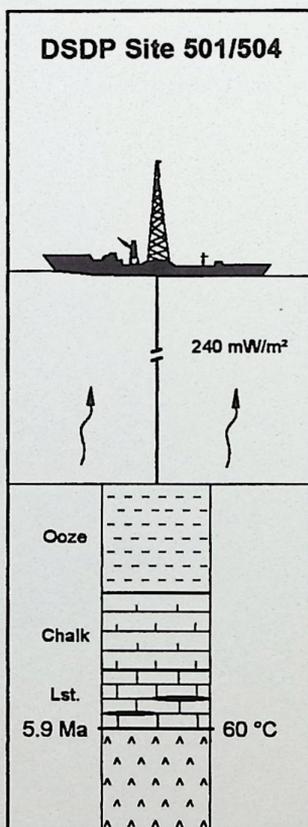


# documenta

naturae | no. 103

München 1996

## Versenkungsdiagenese pelagischer Sedimente unter erhöhtem Wärmefluß, DSDP Legs 68 - 70, Sites 501/504 und 505 (Panama-Becken, östl. Pazifik)



Ralf Grau

# DOCUMENTA NATURAE

**Nr.103**

**1996**

-----  
**ISSN**

**0732-8428**

Herausgeber:

Dr. Hans-Joachim Gregor, Palsweiserstr. 5m, D-82140 Olching

Dr. Heinz J. Unger, Nußbaumstraße 13, D-85435 Altenerding

Die Zeitschriftenreihe erscheint in zwangloser Folge mit Themen aus den Gebieten Geologie, Paläontologie, Botanik, Anthropologie, Domestikationsforschung, Vor- und Frühgeschichte, Stratigraphie, Lagerstättenkunde usw.

Die Sonderbände behandeln unterschiedliche Themen aus den Gebieten Kunst, Kochen, Reiseführer oder alte wissenschaftliche Werke usw.

Die Zeitschriftenreihe ist auch Mitteilungsorgan der Paläobotanisch-Biostratigraphischen Arbeitsgruppe (PBA).

Für die einzelnen Beiträge zeichnen die Autoren verantwortlich, für die Gesamtgestaltung die Herausgeber.

Überweisung des Heftpreises erbeten auf das Konto 1548460 bei der Sparkasse FFB (BLZ 700 530 70) - Inh. H.-J. Gregor.

Bestellungen bei Buchhandlungen und den Herausgebern.

Copyright: bei Verlag und Autoren.

Titelblatt: Dr.R.Grau

**Versenkungsdiagenese pelagischer Sedimente  
unter erhöhtem Wärmefluß,  
DSDP Legs 68 - 70, Sites 501/504 und 505  
(Panama-Becken, östl. Pazifik)**

von

**Dipl.-Geol. Ralf Grau \***

Dem Fachbereich Geowissenschaften  
der Universität Hannover vorgelegte  
Dissertation zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

---

\* Anschrift des Autors: Institut für Geologie und Paläontologie, Universität Hannover, Callinstr. 30,  
D-30167 Hannover

**Referent: Professor Dr. R. Fischer**  
**Koreferent: Professor Dr. W. Ricken**  
**Unabhängiger Referent: Professor Dr. H. Beiersdorf**  
**Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1995**

## Inhaltsverzeichnis

		Seite
	<b>Kurzfassung</b> .....	V
	<b>Abstract</b> .....	VII
<b>1</b>	<b>Einführung</b> .....	1
1.1	Forschungsstand und Zielsetzung .....	1
1.2	Geologische Verhältnisse an den Bohrlokationen .....	3
1.3	Geothermisches Regime .....	9
<b>2</b>	<b>Probenmaterial und Arbeitsmethoden</b> .....	13
2.1	Probenmaterial .....	13
2.2	Probennahme .....	14
2.3	Mikroskopische Analysen (LM, REM)	
2.4	Chemische Analysen .....	16
2.5	Definitionen und Nomenklaturen .....	18
<b>3</b>	<b>Zusammensetzung der Sedimente</b> .....	20
3.1	Primäre Komponenten .....	20
3.2	Sekundäre Komponenten .....	22
3.3	Verteilung der Komponenten .....	23
3.3.1	Bohrlokation 501/504 .....	23
3.3.2	Bohrlokation 505 .....	27
3.4	Interpretation und Diskussion .....	30
<b>4</b>	<b>Diagenese der Sedimente: I. Petrographie</b> .....	34
4.1	Petrographische Diageneseephänomene der Bohrlokation 501/504 .....	36
4.2	Petrographische Diageneseephänomene der Bohrlokation 505 .....	41
4.3	Interpretation und Diskussion .....	42
4.4	Neubewertung des Begriffs 'diagenetisches Potential' .....	49
<b>5</b>	<b>Diagenese der Sedimente: II. Geochemie</b> .....	53
5.1	Variabilität der Haupt- und Spurenelemente .....	53
5.1.1	Gesamtsediment .....	54
5.1.1.1	Bohrlokation 501/504 .....	54

## IV

5.1.1.2	Bohrlokation 505 .....	57
5.1.1.3	Interpretation und Diskussion .....	60
5.1.2	Karbonatfraktion .....	75
5.1.2.1	Gesamtkarbonat .....	75
5.1.2.2	Biogene Sedimentpartikel .....	79
5.1.2.3	Zemente .....	80
5.1.2.4	Interpretation und Diskussion .....	82
5.2	Chemische Zusammensetzung der Porenwässer .....	91
5.2.1	Bohrlokation 501/504 .....	91
5.2.2	Bohrlokation 505 .....	92
5.2.3	Interpretation und Diskussion .....	93
5.3	Sr und Sr/Ca-Verhältnisse als Indikatoren der Versenkungsdiagenese .....	96
5.3.1	Verteilung der Sr- und Sr/Ca-Daten .....	97
5.3.2	Interpretation und Diskussion .....	98
5.4	Isotopengeochemie .....	100
5.4.1	$\delta^{13}\text{C}$ -Verteilung .....	100
5.4.2	$\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung .....	100
5.4.3	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse .....	102
5.4.4	Interpretation und Diskussion .....	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Modellierung .....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>130</b>
<b>9</b>	<b>Anhang (Abbildungs- u. Tabellenverzeichnis, Tabellen, Tafeln) .....</b>	<b>131</b>

## KURZFASSUNG

Während der Deep Sea Drilling Project (DSDP) Bohrkampagnen Leg 68 bis 70 am Costa-Rica-Spreizungsrücken (Panama-Becken, E' äquatorialer Pazifik) wurden an der Bohrlokation 501/504 sehr junge Kreidegesteine (~ 2 Ma) und Kalksteine mit Hornsteinen (~ 5 Ma) in außergewöhnlich geringer Teufe (143 m bzw. 225 m) erbohrt. Aus Voruntersuchungen war bekannt, daß im Sediment hohe Wärmeflußraten (bis zu 240 mW/m<sup>2</sup>) herrschen. Temperaturmessungen ergaben für den Kontaktbereich Sediment/ozeanische Kruste in 274.50 m Teufe Werte von bis zu 60°C. Eine flache Basalttopographie und hohe Sedimentationsraten in diesem Gebiet führten zu einer frühzeitigen Abgrenzung der ozeanischen Kruste vom Meerwasser, so daß nur noch langsame, konduktive Abkühlung stattfinden konnte und sich hohe *in situ* Temperaturen und Wärmeflußraten entwickelten. Die Versenkungsdiagenese wurde durch die hohen Sedimenttemperaturen forciert.

Im Kontrast dazu steht die Bohrlokation 505. Niedrige Temperaturen im Sediment (max. 9°C) und geringe Wärmeflußraten (<100 mW/m<sup>2</sup>) haben die Versenkungsdiagenese an dieser Bohrlokation nicht beeinflußt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der thermische Einfluß auf die Versenkungsdiagenese der pelagischen Sedimente der Bohrlokation 501/504 untersucht. Die Bohrlokation 505, die in nur 80 km Entfernung weiter nördlich abgeteufte wurde und keine thermischen Einflüsse aufweist, diente als Vergleichsbohrung.

Die Sedimente der Bohrlokation 501/504 zeichnen sich petrographisch durch einen extrem frühen Wechsel von weichem Nannofossil Schlamm zu festem Kreidegestein (143 m) und hartem Kalkstein in Wechsellagerung mit Hornsteinen (227 m) aus. Die ersten authigenen Karbonatphasen wurden bereits in 30 m Teufe in Form von Überwüchsen auf Coccolithen beobachtet. Mit zunehmender Teufe bilden sich sukzessive zunächst kleine, anhedrale später größere, euhedrale Zemente aus. Die größten isolierten Zemente von 8 bis 20 µm Durchmesser erscheinen erst in Teufen > 220 m. Als Donatoren für gelöstes Karbonat treten kleine Coccolithen und Biogenbruchstücke (Foraminiferen und kalkige Nannofossilien) auf, während große, lösungsresistentere Coccolithen und vor allem Discoasteriden Akzeptoren für Überwüchse darstellen.

Die im Sediment enthaltenen kieseligen biogenen Partikel (Opal-A) werden in 230 m Teufe vollständig zu Opal-CT (Lepisphären) und Quarz (Mikroquarz und Chalcedon) umgewandelt. Die hohen Sedimenttemperaturen haben dazu geführt, daß sich die Transformation von biogenem Opal zu authigenen Phasen in einem vergleichsweise sehr engen Horizont (~50 m) vollzieht ("Telescoping-Effekt"). Aufgrund von Verdrängungsprozessen in Kalkschalen wird die Calcitneubildung verstärkt.

Der petrographische Diagenesepfad der Sedimente läßt sich anhand der charakteristischen Verteilung der Partikel Nannofossilien-Micarb-Zement darstellen. Das Sediment entwickelt sich mit zunehmender Diagenese zunächst von einem durch Nannofossilien geprägten Schlamm zu einer Kreide, die an Micarb angereichert ist. Als Endprodukt der Versenkungsdiagenese liegt ein Kalkstein vor, der überwiegend aus Zementen besteht.

Neben diesen diagenesebedingten petrographischen Veränderungen variieren auch die sedimentphysikalischen Eigenschaften der Sedimente und Gesteine. Mit zunehmender Teufe (Diagenesegrad) sinken die Porositäten. Gegenüber Sedimenten aus normal temperierten Bohrlokationen sind die Sedimente der Bohrlokation 501/504, trotz gleicher Endprodukte der Diagenese, durch höhere Porositäten gekennzeichnet. Eine Folge der frühen Zementation.

Die Erfassung der chemischen Variabilität des Gesamtsediments und der Karbonate in Kombination mit geochemischen Detailanalysen an biogenen Partikeln und Zementen ermöglichen Rückschlüsse auf Besonderheiten des geochemischen Diagenesepfades und der Versenkungsdiagenese der Sedimente: Als Konsequenz der Umkristallisation von Sr-reichen, primären biogenen Partikeln zu Sr-ärmeren, authigenen Calciten wird mit zunehmender Versenkung Sr im Porenwasser angereichert. Die Sr/Ca-Verhältnisse (auf molarer Basis) der Karbonate sind im Vergleich zu normal temperierten Bohrlokationen erhöht. Aus Einzelmessungen an biogenen Partikeln und Zementen zeigt sich, daß es im Verlauf der Diagenese zu einer starken Abreicherung an Sr und einer Anreicherung an Fe und Mn

in den primären Karbonaten kommt. Die in Einheit III auftretenden Trendänderungen der Haupt- und Spurenelemente können als Indikatoren für die Umkristallisation der biogenen Partikel gewertet werden.

Die Versenkungsdiagenese der Sedimente zeichnet sich ebenfalls in den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ab. In den völlig lithifizierten Abschnitten ist eine signifikante Trendänderung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zu beobachten, die eine Diagenese unter erhöhten Temperaturen anzeigt. Die aus den Bildungstemperaturen der Zemente abgeleiteten geothermischen Gradienten (60 bzw. 100°C/km) fallen niedriger aus als der aus *in situ* Temperaturen bestimmte Gradient von ~220°C/km.

Die Variation der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse in zementreichen Proben (0.70915 - 0.70895) liegt im Bereich von zeitgleichen Meerwasserdaten (0.70920 - 0.70890). Dadurch läßt sich eine stärkere Einflußnahme von Formationswässern basaltischen Ursprungs (~ 0.7078 - 0.7085) ausschließen. Mit Hilfe der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse lassen sich die Sedimente in zwei Abschnitte unterteilen. Im ersten Abschnitt bis 4 Ma entsprechen die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte der zeitgleichen Meerwasserkurve. Im Abschnitt zwischen 4 und 5.5 Ma liegen die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse über der zeitgleichen Meerwasserkurve und sind von der Diagenese beeinflusst.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die hohen Sedimenttemperaturen den Diagenesepfad stark verkürzen ("Telescoping-Effekt"). Dies führt bereits in sehr jungen Sedimenten bzw. in geringer Teufe zu Calcitneubildungen und stabilen Kalksteinen mit Homstein als Endprodukt der thermischen Versenkungsdiagenese. Die Endprodukte lassen erkennen, daß die Prozesse, die zu ihnen führen, sich im allgemeinen nicht von jenen normal temperierter Diagenese unterscheiden. Die wichtigsten Kriterien, die zu einem Wiedererkennen von thermischer Diagenese an anderer Stelle dienen, sind die erhöhten Sr- und Sr/Ca-Werte sowie die Erhaltung einer relativ hohen Porosität.

Durch die gewonnenen Ergebnisse können erste Modelle für die Diagenese von karbonatreichen Tiefseesedimenten unter erhöhten Temperaturen vorgestellt werden. Weiterhin wird das von SCHLANGER & DOUGLAS (1974) entwickelte Modell des diagenetischen Potentials eines pelagischen Sediments um die thermisch beeinflusste Versenkungsdiagenese erweitert.

## Abstract

During Leg 68 - 70 of the Deep Sea Drilling Project at the southern flank of the Costa Rica Rift (Panama Basin, eastern equatorial Pacific) very young chalks (~2 Ma) and limestones with chert intercalations (~5 Ma) were drilled at Site 501/504 in uncommon low burial depths (143 m and 225 m, respectively). Pre-site surveys indicated a high heat flow (up to 240 mW/m<sup>2</sup>) in the sediments. High sedimentation rates and a smooth basalt topography resulted in a rapid sealing of the underlying basaltic crust from percolating cold sea water, preventing heat loss by advection. As a consequence heat loss is entirely driven by conduction. High in situ temperatures (up to 60 °C) and a high geothermal gradient (~200 °C/km) were established leading to an enhanced burial diagenesis. DSDP Site 501/504 provides a unique setting to study the influence of temperature on burial diagenesis of pelagic carbonates in a natural system.

Site 505 is located 80 km north of Site 501/504 and shows quite different features. A rough basalt topography led to convective heat loss. In situ temperatures only reach 9 °C and heat flow is low (<100 mW/m<sup>2</sup>). Sediment cores from Site 505 serve as reference cores.

Site 501/504 shows marked lithological variations with increasing depth. The diagenetic induced transitions from soft ooze to stiff chalk and from chalk to limestone with chert occur in sediments as young as lower Pleistocene (143 m burial depth) and upper Miocene (225 m burial depth), respectively. First authigenic carbonates (overgrowth calcite) occur at a burial depth as shallow as 30 m. With increasing depth a successive development from small anhedral calcite crystals to larger individual cements with euhedral crystal faces was recognized. The dissolved carbonate which is precipitated as calcite overgrowth and intergranular cements is provided by the dissolution of small coccoliths and fragmented biogenic tests. In contrast, large coccoliths and discoasters act as seed crystals on which dissolved carbonate precipitates.

Siliceous biogenic components disappear at a burial depth of 230 m due to silica diagenesis. The opal-A of the siliceous tests are transformed to opal-CT (lepispheres) and quartz (microquartz and chalcedony). High in situ temperatures have accelerated the silica diagenesis and the transformation processes to secondary silica occur in a narrow interval.

The petrographic pathway of diagenesis is described by the characteristic distribution of three main categories of carbonate particles: (1) nannofossils, (2) micarb and (3) cements. With increasing burial depth and diagenesis the following development is recognized: nannofossil-dominated ooze, micarb-dominated chalk and cement-dominated limestone.

Despite the same diagenetic products, sediments in Site 501/504 preserve higher porosities in comparison with sediments in drill-sites with normal geothermal gradients.

Geochemical analyses have shown that the petrographic changes are paralleled by characteristic chemical trends. During the burial diagenesis of calcareous tests calcite is dissolved and re-precipitated with lesser amounts of Sr due to equilibrium recrystallization of abiogenic calcite from solution. As a result of carbonate diagenesis Sr is expelled from the original solids to the pore water. Sr/Ca ratios (on a molar basis) are enhanced in comparison to pelagic sediments lithified under normal geothermal gradients. Analyses of individual particles (original and recrystallized tests, cements) make it possible to describe the diagenetic pathway. During burial diagenesis a sharp decrease in Sr and a significant increase in Fe and Mn is obtained in abiogenic calcites with respect to primary biogenic calcites.

A significant shift of the  $\delta^{18}\text{O}$  trends in recrystallized limestones of Site 501/504 indicates burial diagenesis under elevated temperatures.  $\delta^{18}\text{O}$  values were used to calculate temperatures of formation of secondary calcite. Two geothermal gradients (60 °C and 100 °C/km) could be established due to different  $\delta^{18}\text{O}$  assumptions for the pore waters.

The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of bulk samples dominated by secondary calcites (0.70915 - 0.70895) are within the range of contemporaneous seawater (0.70920 - 0.70890). In Unit III (limestones with chert) the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of the sediments are influenced by diagenetic mobilisation of Sr-isotopes due to

## VIII

recrystallization. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios are elevated compared to contemporaneous seawater. Possible influences from basement formation water (0.7078 - 0.7085) and basalts (~ 0.7030) were estimated and can be excluded.

As a final result, burial diagenesis shows a strong dependence upon temperature. The diagenetic pathway is extremely shortened (telescoping). Due to this telescoping effect recrystallization occurs in very young sediments and a stable limestone as an endmember of burial diagenesis is established in very low burial depths. Diagenetic processes and mechanisms, such as mechanical and chemical compaction, are comparable to those involved in burial diagenesis under normal geothermal features. Finally, the model of the diagenetic potential (SCHLANGER & DOUGLAS 1974) is extended for the features of thermal influenced burial diagenesis of pelagic sediments. In addition, a new model is evolved which is based on burial depth, age of the sediments, and heat flow.

## 1 EINFÜHRUNG

Ein Drittel aller sedimentären Karbonate der Erde besteht aus pelagischen Ablagerungen. Im Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses von Sedimentologen und Geochemikern stand jedoch lange Zeit die Erforschung der Petrographie und Diagenese von Flachwasserkarbonaten. Erst mit Beginn des Tiefseebohrprogramms "Deep Sea Drilling Project" (DSDP), Ende der sechziger Jahre, rückten Tiefseesedimente mehr ins Zentrum geologischer Fragestellungen. Während der achtziger Jahre ließ die Zahl der Untersuchungen, die sich mit verschiedenen Aspekten der Versenkungsdiagenese von pelagischen Sedimenten befaßten, wieder nach. In jüngster Zeit mehrten sich erneut Forschungsansätze, die in diese Richtung weisen: zum einen stehen geochemische Modellierungen im Mittelpunkt dieser Arbeiten (RICHTER & DePAOLO 1988, DELANEY 1989, RICHTER & LIANG 1993, RICHTER 1993) und zum anderen die Opaldiagenese unter sehr niedrig temperierten Bedingungen und geringer Versenkungstiefe (BOHRMANN 1988, BOHRMANN et al. 1990, BOHRMANN et al. 1992, BOTZ & BOHRMANN 1991).

Um diagenetische Prozesse zu untersuchen, die in sehr jungen und thermisch beeinflussten pelagischen Sedimenten ablaufen, bieten sich bevorzugt die Axialbereiche von modernen Mittel-Ozeanischen-Rücken (MOR) an. In den Axialbereichen der MOR ist die Sedimentation wegen ihrer Lage über der Calcit-Kompensationstiefe (calcite compensation depth, CCD) immer karbonatreich (i.d.R. Nannofossil- und Foraminiferenschlamm). Da die Sedimentdecke über den Flanken der MOR nicht durch tektonische Prozesse gestört ist, finden sich dort zusammenhängende Folgen, an denen sich die Diagenese in Abhängigkeit von der Einbettungstiefe und Überlagerungsdruck (Versenkungsdiagenese, *sensu* FÜCHTBAUER 1988) lückenlos studieren läßt. Die von der ozeanischen Kruste ausgehende Wärmeemanation beeinflusst die Versenkungsdiagenese zusätzlich: je höher der Wärmefluß, desto eher setzt bei gleicher Einbettungstiefe und gleichem Überlagerungsdruck die diagenetische Umwandlung von Sedimentkomponenten an.

Die besondere geologische Situation am Costa-Rica-Spreizungsrücken (Costa Rica Rift, CRR), die zu sehr hohen Wärmeflüssen geführt hat, und das zur Verfügung stehende aufschlußreiche Datenmaterial von Bohrungen der Lokationen 501, 504 und 505 der DSDP-Bohrkampagnen Leg 68, 69 und 70 bilden den Anlaß, erneut Fragen der Versenkungsdiagenese karbonatreicher pelagischer Sedimente nachzugehen. Der Aspekt der thermischen Beeinflussung der Versenkungsdiagenese, der in den bisherigen Arbeiten kaum berücksichtigt wurde, soll im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen.

### 1.1 FORSCHUNGSSTAND UND ZIELSETZUNG

Bis zur Bohrkampagne Leg 68 im Jahre 1979 wurden vom internationalen Tiefseebohrprojekt DSDP viele Bohrungen in Sedimente abgeteuft, die auf bereits stark abgekühlter ozeanischer Kruste liegen. Die Bohrungen, an denen Versenkungsdiagenese studiert wurde, bestanden zum überwiegenden Teil aus karbonatreichen kretazischen bis neogenen Tiefseesedimenten. Auf diese Weise konnten die grundlegenden Prozesse der Versenkungsdiagenese pelagischer, vornehmlich karbonat- und opalreicher Sedimente geklärt werden. Richtungsweisende Arbeiten hierzu wurden von WISE & KELTS (1972), SCHLANGER et al. (1973), PACKHAM & VAN DER LINGEN (1973), DAVIES & SUPKO (1973), MATTER (1974), SCHLANGER & DOUGLAS (1974), VAN DER LINGEN & PACKHAM (1975), MATTER et al. (1975), WISE (1977) und RIECH & VON RAD (1979) publiziert.

Aus petrographischen und sedimentphysikalischen Untersuchungen an pelagischen Karbonaten haben SCHLANGER & DOUGLAS (1974) das Prinzip des diagenetischen Potentials abgeleitet, wonach ein pelagisches Sediment aus einem heterogenen Gemisch aus Einzelkomponenten besteht, die sehr unterschiedliche Suszeptibilitäten gegenüber diagenetischen Einflüssen zeigen können.

In späteren Arbeiten wurde vermehrt auf chemische Veränderungen der Sedimente und des Porenwassers eingegangen, die sich im Zusammenhang mit der Versenkungsdiagenese einstellen (SAYLES & MANHEIM 1975, GIESKES & LAWRENCE 1981, BAKER et al. 1982, ELDERFIELD et al. 1982, KILLINGLEY 1983, GIESKES 1983, STOUT 1985, DELANEY 1989). Die geochemische Variabilität der Spurenelemente, die aufgrund der Karbonatdiagenese zwischen dem Porenwasser und den authigenen Phasen neu verteilt werden, stand im Mittelpunkt dieser Untersuchungen.

Alle oben erwähnten Untersuchungen zur Diagenese pelagischer Sedimente haben die Gemeinsamkeit, daß sich die diagenetisch bedingten petrographischen und chemischen Veränderungen in den Sedimenten unter normalen geothermischen Gradienten (d.h. 30 - 35 °C/km) vollzogen haben. Es wurden jedoch bisher noch keine Sedimente einer Bohrung untersucht, in der die Versenkungsdiagenese unter erhöhten Temperaturen stattgefunden hat. Bei der Beschreibung der Rahmenbedingungen für die Versenkungsdiagenese normal temperierter Bohrlokationen findet sich immer wieder der Hinweis, daß die Diagenese durch höhere Temperaturen beeinflusst werden kann, ohne diesen speziellen Sachverhalt jemals in der Natur beobachtet zu haben.

Die Bohrungen der DSDP-Bohrkampagnen 68 - 70 wurden in einem Seegebiet mit hohen Wärme-flußraten abgeteuft, um hydrothermale Prozesse in junger ozeanischer Kruste zu analysieren. Mit diesen Bohrungen wurden erstmals Sedimente erbohrt, die auf 60 °C heißer Kruste liegen und bei denen trotz eines jungen Alters von höchstens 6 Ma (Obermiozän) Nannofossil- und Radiolarienschlamm in Kreide, Kalkstein und Hornstein umgewandelt worden ist (CANN, LANGSETH, HONNOREZ, VON HERZEN, WHITE, et al. 1983). Zwar haben BEIERSDORF & NATLAND (1983), SANCETTA (1983) und HEIN et al. (1983) eine erste Diskussion zu den diagenetischen Erscheinungen geliefert, dennoch blieben viele Fragen offen.

Daraus entstand das Ziel, die petrographischen und chemischen Veränderungen, die pelagische Sedimente aufgrund von Versenkungsdiagenese unter erhöhten Sedimenttemperaturen erfahren, zu dokumentieren und zu interpretieren. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Karbonatdiagenese gelegt. Steht die Versenkungsdiagenese von kalkiger und kieseliger Phase in engem Zusammenhang, wird auch auf die Aspekte der SiO<sub>2</sub>-Diagenese eingegangen. Die Untersuchung soll im einzelnen folgende Fragen beantworten:

- Petrographie:

Welche diagenetischen Veränderungen (Textur, Gefüge, Mineralneubildungen) gehen mit der Versenkungsdiagenese unter erhöhten Temperaturen einher? Existieren petrographische Unterschiede zur Versenkungsdiagenese unter normalen geothermischen Verhältnissen? Welches Ausmaß nehmen diagenetisch bedingte petrographische Veränderungen an? Welche Erhaltungspotentiale besitzen kalkige und kieselige Organismenreste? Geht der erhöhte Diageneseegrad der Sedimente ausschließlich auf die hohen Sedimenttemperaturen zurück? Lassen sich charakteristische petrographische Diagenesepfade für die thermisch beeinflusste Versenkungsdiagenese ableiten?

- Geochemie:

Welche geochemischen Signaturen stellen sich aufgrund der Versenkungsdiagenese unter erhöhten Temperaturen ein? Lassen sich primäre und authigene Partikel geochemisch voneinander trennen? Läßt sich ein geochemischer Diagenesepfad für diese Art der Versenkungsdiagenese herausarbeiten? Kommt es zu einem gravierenden Stoffaustausch mit der unterlagernden ozeanischen Kruste?

- Modellbildung:

Unterscheiden sich die diagenetischen Prozesse der hier untersuchten Sedimente von normal temperierten Bohrlokalationen? Lassen sich charakteristische Rahmenbedingungen für die Versenkungsdiagenese unter erhöhten Temperaturen festlegen? Ist ein Vergleich mit bestehenden Modellen der Versenkungsdiagenese von karbonatreichen pelagischen Sedimenten möglich?

## 1.2 GEOLOGISCHE VERHÄLTNISSE AN DEN BOHRLOKATIONEN

Die untersuchten Bohrlokalationen 501, 504 und 505 liegen an der Südflanke des Costa-Rica-Spreizungsrückens (Costa Rica Rift, CRR) im Panama-Becken, E' äquatorialer Pazifik (Abb. 1). Der CRR gehört zu einer Gruppe von drei E-W streichenden Spreizungsrücken, die mit dem Galapagos-Spreizungsrücken im SW beginnt, an den sich nach NE Ekuador- und Costa-Rica-Spreizungsrücken anschließen. Die einzelnen Teilstücke der Rücken sind durch Bruchzonen (Fracture Zones) voneinander getrennt. Nach LONDSDALE & KLITGORD (1978) wird diese Reihe von Segmenten als "Galapagos Spreading Zone" zusammengefaßt.

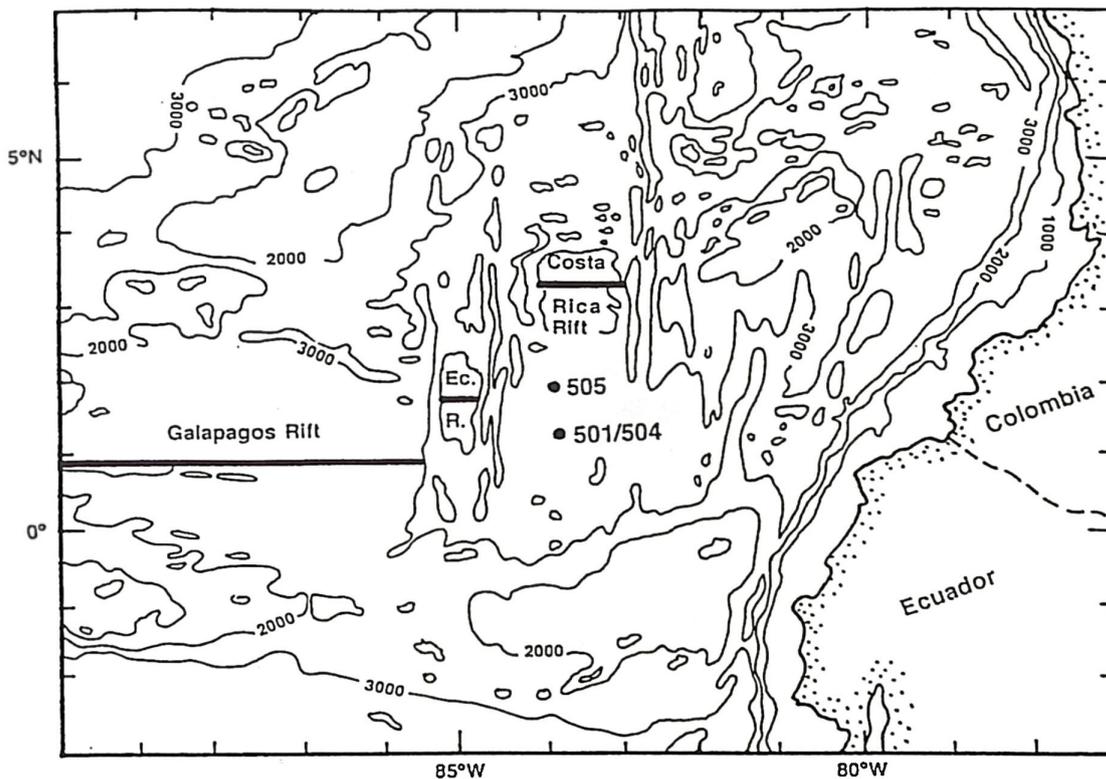


Abb. 1: Geographische Lage der DSDP-Bohrlokalationen 501/504 und 505. Ec. R. = Ecuador Rift (ER) bzw. Ecuador Spreizungsrücken (nach LANGSETH et al. 1983).

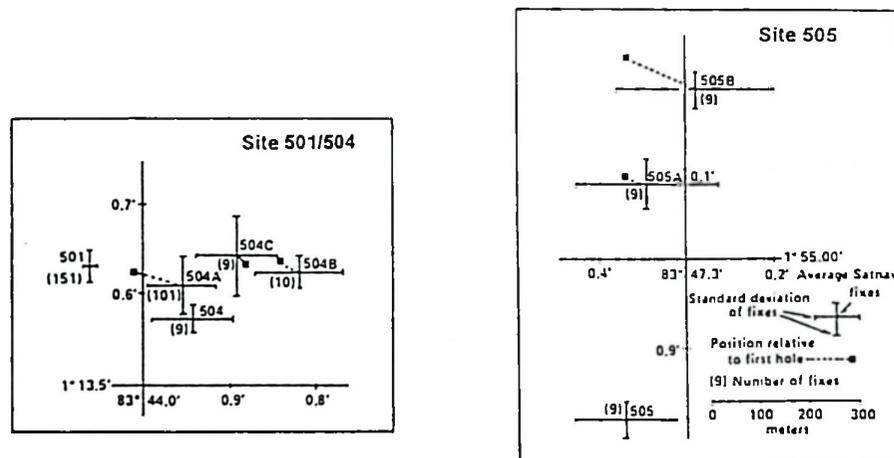
Die Ozeankruste, auf denen die erhobten Sedimente auflagern, wurde am CRR gebildet und hat nach LANGSETH et al. (1983) und KLITGORD et al. (1975) ein magnetisches Alter von 5.9 Ma (501/504) bzw. 3.9 Ma (505). Anfang der siebziger Jahre wurde von GASS (1968), MOORES & VINE (1971) sowie CANN (1970, 1974) ein ideales Ophiolith-Modell entwickelt, das den strukturellen Aufbau von ozeanischer Kruste erklärt. Nach ADAMSON (1985) und den aktuellsten Ergebnissen der neuesten Vertiefung von Bohrloch 504B (BECKER, SAKAI et al. 1989, DICK, ERZINGER, STOKKING, et al. 1992, ERZINGER, BECKER, DICK & STOKKING, 1995) entspricht die lagige Struktur der ozeanischen Kruste am CRR diesem idealen Ophiolith-Modell, zumindest bis zur ozeanischen Schicht 3. Das pelagische Sediment wird von effusiven Basalten (Kissen-Laven) unterlagert,

die nach unten in den Gangscharen-Komplex (sheeted dyke-complex) übergehen. Danach schließen sich wahrscheinlich Gabbros an.

Seit der Bildung der Ozeankruste am Rücken vor rund 6 Ma drifteten Kruste und Rücken in NE' Richtung (BEIERSDORF & NATLAND 1983). Die Paläowassertiefe des CRR zur Zeit der Krustenbildung an Bohrlokation 501/504 und 505 wird bei BEIERSDORF & NATLAND (1983; 372: Fig. 10) mit 2950 m bzw. 3150 m angegeben. Nach der Bildung am Rücken kam es zur abkühlungsbedingten Subsidenz. Für Bohrlokation 505 ist eine stark erhöhte Subsidenzrate denkbar, die mit der Anlage einer an Bohrlokation 505 existierenden Grabenstruktur in Verbindung steht. Damit ist ebenfalls die tiefere Lage der Kruste an Bohrposition 505 (3770 m) im Vergleich zur Bohrposition 501/504 (3730 m) zu erklären. Die Ausbildung der Sedimente ist eng mit der Geschichte der unterlagernden Kruste verknüpft.

Aus der plattentektonischen Gesamtsituation des Arbeitsgebiets ergibt sich eine nach NE gerichtete Drift der beiden Bohrlokationen, die sich im Laufe ihrer ca. 6 Ma bzw. 4 Ma andauernden Geschichte nicht veränderte (BEIERSDORF & NATLAND 1983). Aus den hohen Sedimentationsraten, die in diesem Seegebiet gemessen wurden, folgerten BEIERSDORF & NATLAND (1983), daß beide Bohrlokationen sich auf ihrem Weg von SW nach NE ständig im Bereich einer biologischen Hochproduktionszone bewegten. Eine Hochproduktionszone für dieses Gebiet wurde von mehreren Autoren belegt: MOORE et al. (1973) dokumentieren im Panama-Becken ein Hochproduktionsgebiet in einer Zone zwischen 2° N und 4° S, dessen Existenz allerdings nur für mehrere 100000 a BP gesichert ist. PEDERSEN et al. (1991) interpretieren ihre  $C_{org}$ - und  $\delta^{18}O$ -Daten aus dem E' Pazifik als Indikatoren für auftriebsbedingte Hochproduktionszeiträume während der Hauptvereisungen der letzten 0.5 Ma. WYRTKI (1974) und WYRTKI & KILONSKY (1984) beschränken sich bei Angaben über die Ausbildung von Auftriebsgebieten mit hoher Bioproduktion auf die äquatoriale Divergenzzone bis 10° N. SANCETTA (1983) beschreibt speziell für das Arbeitsgebiet mehrere ausgeprägte Auftriebszeiträume mit einer hohen Bioproduktion, die sie aus dem Auftreten von bestimmten Mikrofossilien (hauptsächlich Diatomeen) in den Bohrungen 501/504 und 505 ableitet.

Die CCD hatte nur einen geringen Einfluß auf die Verteilung der Sedimente. Die Sedimentationbasis lag während des gesamten Ablagerungszeitraums in Wassertiefen oberhalb der CCD, so daß es zu keinen gravierenden Schwankungen der Akkumulationsraten aufgrund von Kalklösung kam (BEIERSDORF & NATLAND 1983).



**Abb. 2:** Detailkarte der genauen Position der Bohrlokationen 501/504 und 505. Die Positionen wurden aus mehreren Satellitenmessungen (satnavigation fixes) und/oder dem dynamischen Positionierungssystem der Glomar Challenger (schwarze Quadrate) ermittelt (aus: LANGSETH et al. 1983).

Die Tabelle A1 (Anhang) gibt Auskunft über die einzelnen abgeteufte Bohrungen. Über die Ergebnisse haben CRRUST (1982) und CANN, LANGSETH, HONNOREZ, VON HERZEN, WHITE,

et al. (1983) im Detail berichtet. Aufgrund ihrer unmittelbaren Nachbarschaft (Abb. 2 u. 3) werden in vorliegender Studie die stratigraphischen Folgen der Lokationen 501 und 504 zu einer einzigen synthetischen Folge zusammengefaßt, so daß sich aus den einzelnen gewonnenen Kernen der beiden Bohrungen ein zusammengesetztes Bohrprofil ergibt.

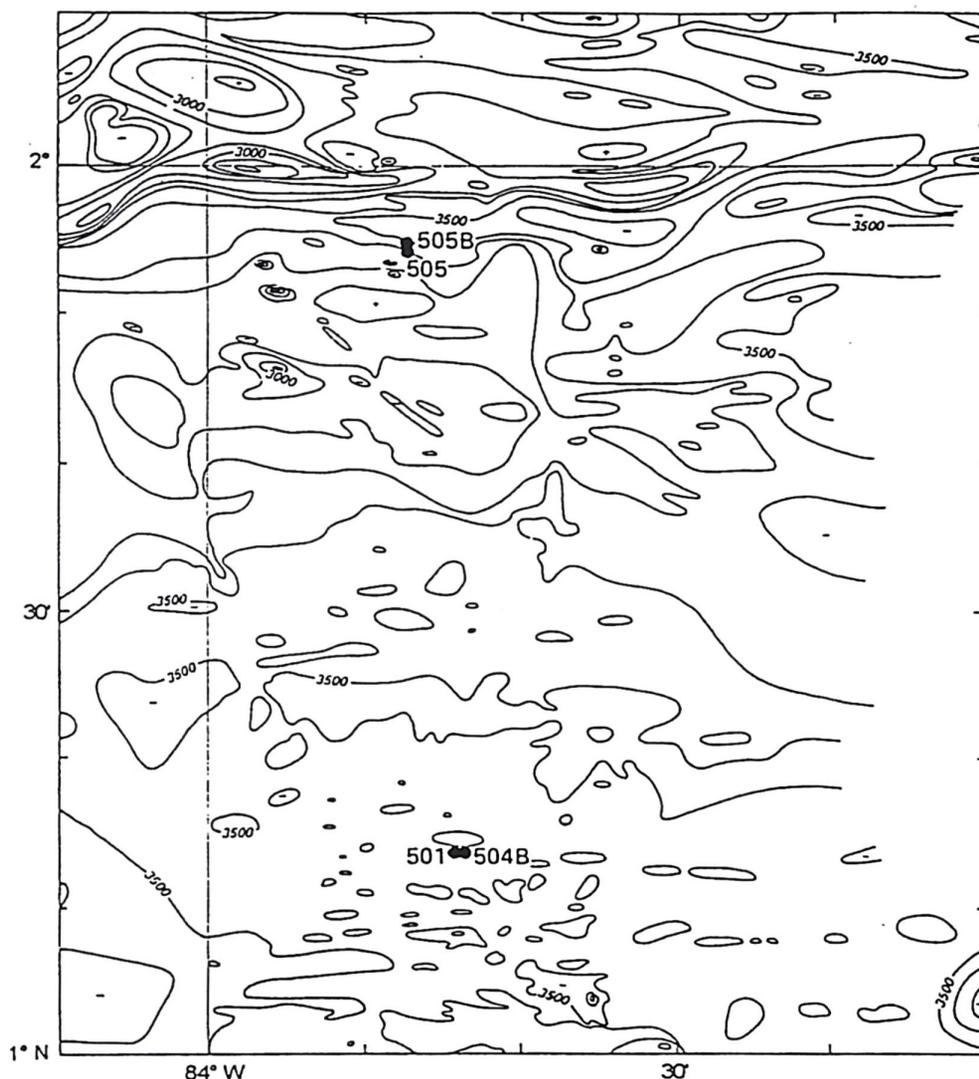


Abb. 3: Bathymetrische Übersichtskarte der Costa Rica Rift-Flanke mit der Position der Bohrlokationen 501/504 und 505 (aus: LANGSETH et al. 1983).

**Bohrlokation 501/504:** Die Bohrlokation befindet sich 200 km südlich des CRR. Die ozeanische Kruste besitzt in diesem Bereich eine sehr flache, ausgeglichene Topographie (Abb. 3). Die Bohrungen wurden in einer flachwelligen Ebene in ca. 3400 m niedergebracht, die völlig von pelagischen Sedimenten bedeckt ist und keine basaltischen Ausbisse zeigt (LANGSETH et al. 1983). An dieser Bohrlokation wurden die Bohrungen (Holes) 501, 504, 504A, 504B und 504C abgeteuft. Mit Ausnahme der Bohrung 504C, die durch die Sedimente gespült wurde, konnten in allen anderen Bohrlöchern Sedimente gewonnen werden (Tab. A1 und Abb. 2).

Bohrung 504B, die während Leg 69 begonnen und im Zuge von Leg 70, Leg 111 und Leg 140 vertieft wurde, ist mit 2000 m die tiefste Bohrung in diesem Gebiet. (BECKER, SAKAI et al. 1989, DICK, ERZINGER, STOKKING et al. 1992, ERZINGER, BECKER, DICK & STOKKING 1995). Da sie bis zu einer Tiefe von 260.50 m nur gespült wurde und der Basalt der ozeanischen Kruste in 274.50 m erreicht ist, liefert Bohrung 504B nur wenige Sedimentproben. Aufgrund der zahlreich durchgeführten

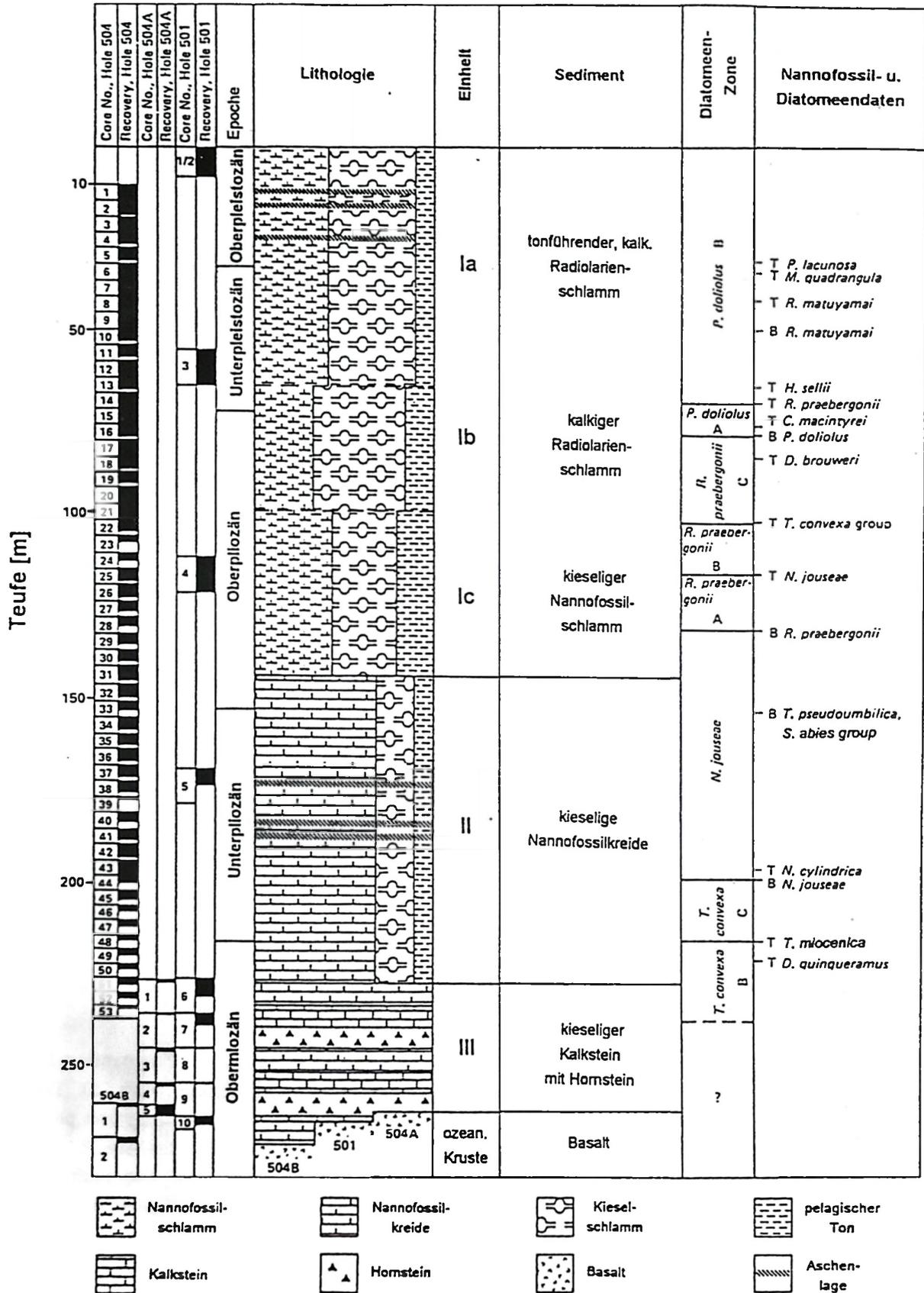


Abb.4: Übersichtsprofil der Bohrlokation 501/504 mit den wichtigsten sedimentpetrographischen und stratigraphischen Daten (nach BEIERSDORF & NATLAND 1983 und SANCETTA 1983).

Bohrlochmessungen und physikalischen Experimente ist Bohrung 504B jedoch ein wichtiger Baustein in der Gesamtinterpretation der Daten.

Eine ausführliche Beschreibung der Sedimente und ihre biostratigraphische Gliederung geben BEIERSDORF & NATLAND (1983) bzw. SANCETTA (1983); sie sind für diese Arbeit in Abbildung 4 zusammengefaßt. Aus der Synthese der oben beschriebenen Einzelbohrungen ergibt sich ein 274.50 m mächtiges Profil, dessen Sedimente überwiegend von kalkigen und kieseligen Mikrofossilien pelagischen Ursprungs aufgebaut werden. Das Profil weist keinerlei Spuren von Hiaten auf und zeigt eine kontinuierliche Sedimentation vom Obermiozän bis zum Holozän. Die Sedimentationsraten sind nach BEIERSDORF & NATLAND (1983) und SANCETTA (1983) über diesem Zeitintervall sehr einheitlich hoch mit Schwankungen von 35 bis 55 m/Ma und erreichen im Mittel 50 m/Ma (Abb. 5). Abbildung 5 beinhaltet weiterhin die Fossildaten der biostratigraphischen Gliederung nach SANCETTA (1983).

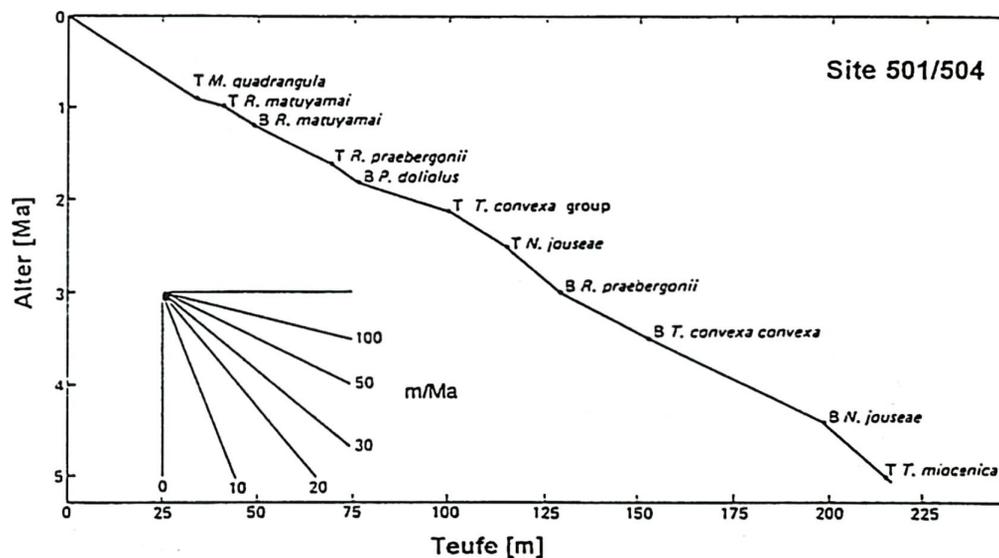


Abb. 5: Alters/Teufendiagramm der Bohrlokation 501/504. Die linearen Sedimentationsraten wurden aus den absoluten Altern der stratigraphischen Fixpunkte der Abb. 4 abgeleitet (nach BEIERSDORF & NATLAND 1983 und SANCETTA 1983).

**Bohrlokation 505:** Die Bohrungen der Bohrlokation 505 wurden in einer Wassertiefe von 3537 m abgeteuft und stehen mit ca. 120 km Entfernung näher am CRR als die Bohrungen 501/504 (s. Abb. 3). Folglich ist die unterlagernde ozeanische Kruste an Bohrlokation 505 jünger. Die Topographie des Basalts ist sehr uneben und rauh. Die Lokation 505 liegt in einer E-W streichenden und über einer Strecke von 30 km gerade verlaufenden Grabenstruktur (SEARLE 1983). Die Südflanke des Grabens besteht aus mehreren nahezu senkrecht stehenden Störungen, die vertikale Versatzbeträge von 100 - 200 m aufweisen. Nach N ist der Graben durch eine große Störung begrenzt, die nicht näher untersucht worden ist (Abb. 3). Es wurden insgesamt drei Bohrungen ( 505, 505A und 505B) niedergebracht, wovon jedoch nur aus Bohrung 505 Sedimentkerne gewonnen wurden (s. Tab. A1). Gebohrt wurde an Lokation 505 mit dem Rotary-Bohrverfahren, wodurch die Sedimentstrukturen des gewonnenen weichen Kermaterials verloren gegangen sind.

Das Profil der Lokation 505 ist in Abb. 6 dargestellt. Die Sedimentmächtigkeit beträgt 232 m und die erbohrten Ablagerungen bestehen vorwiegend aus unverfestigten kalkigen und kieseligen Biogenschlammern. Das Profil umfaßt ein stratigraphisches Intervall vom Unterpliozän bis zum Holozän. Die erbohrte Sedimentabfolge zeigt auch an dieser Bohrlokation eine kontinuierliche Sedimentation ohne Hiaten. Da sich die Lokation in einer Grabensituation befindet, liegen die durchschnittlichen Sedimentationsraten, mit 60 m/Ma sehr hoch. Es gibt einige Anzeichen von Resedimentation (BEIERSDORF

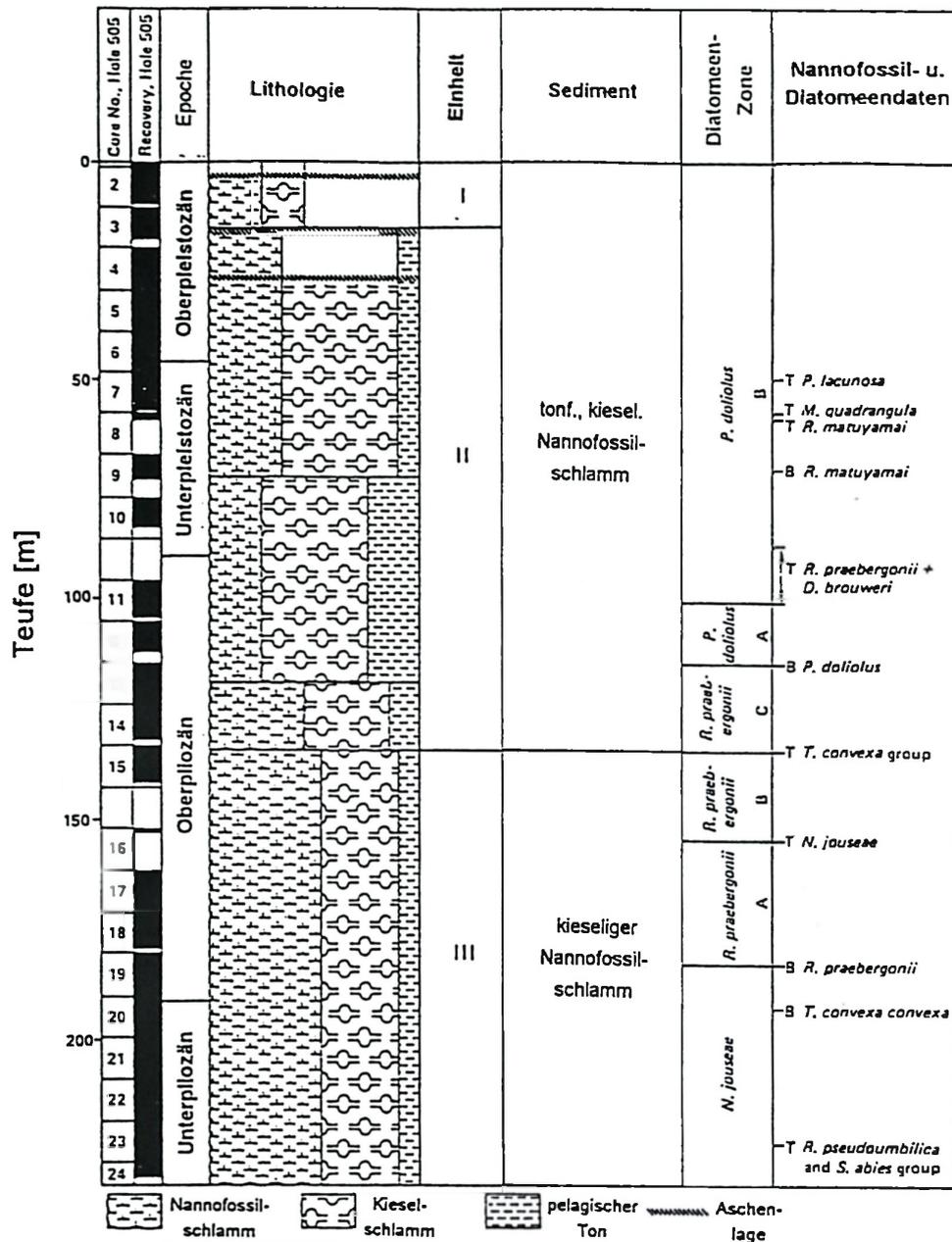


Abb. 6: Übersichtprofil der Bohrlokation 505 mit den wichtigsten sedimentpetrographischen und stratigraphischen Daten (nach BEIERSDORF & NATLAND 1983, SANCETTA 1983).

& NATLAND 1983, SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY 1983). Nach BEIERSDORF & NATLAND (1983) und SANCETTA (1983) schwanken die Sedimentationsraten im einzelnen zwischen 30 und 90 m/Ma (Abb. 7).

### 1.3 Geothermisches Regime

Die Abkühlungsgeschichte der ozeanischen Kruste im Bereich der Bohrungen 501/504 und 505 ist von Besonderheiten geprägt, die im folgenden erläutert werden.

Abkühlung von ozeanischer Kruste durch perkolierendes Meerwasser wird konvektive Abkühlung genannt. Konvektive Abkühlung ozeanischer Kruste ist eine Funktion ihrer Zugänglichkeit und Permeabilität. Letztgenannte wird durch tektonische Störungen, Abkühlungsrisse und miteinander kommunizierende Hohlräume gebildet. Die Zugänglichkeit wird durch die Rauigkeit (Relief) der

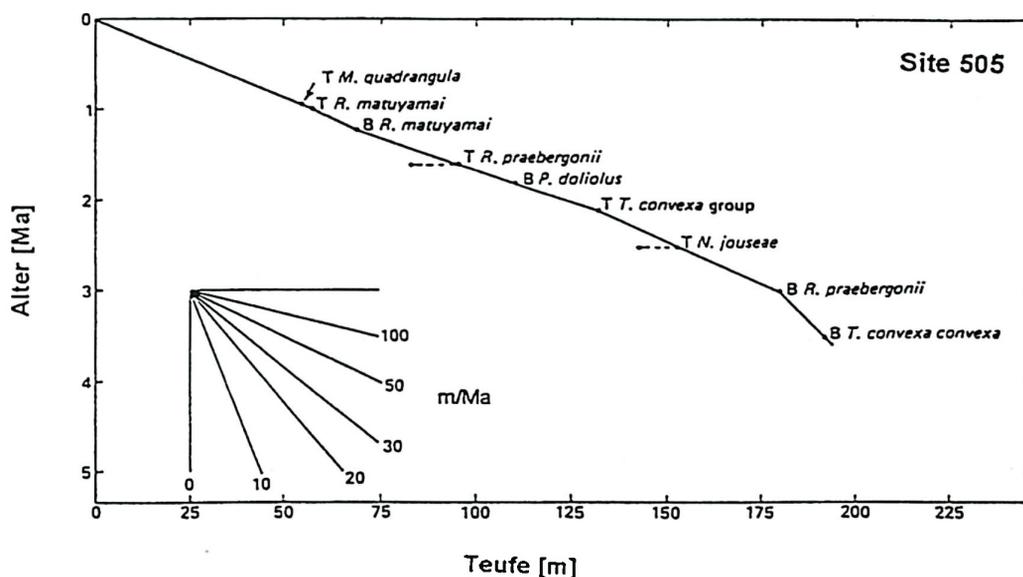
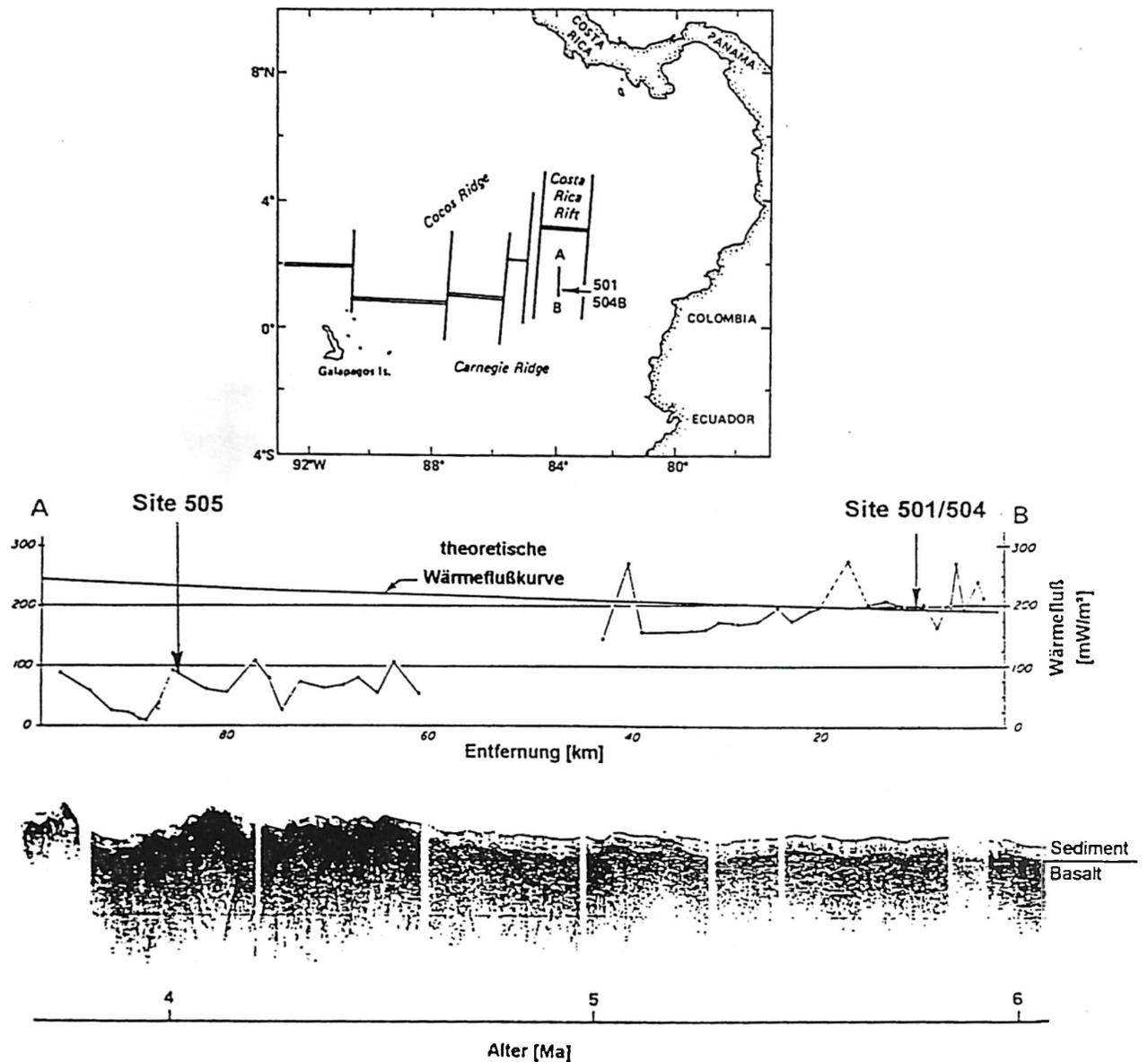


Abb. 7: Alters/Teufendiagramm der Bohrlokation 505. Die linearen Sedimentationsraten wurden aus den absoluten Alternden stratigraphischen Fixpunkte der Abb. 6 abgeleitet (nach SANCETTA 1983).

Kruste und das Ausmaß ihrer Bedeckung mit Sedimenten bestimmt (LISTER 1972, HYNDMAN et al. 1977, ANDERSON et al. 1977, 1979). Bei völlig versiegelter Kruste geht die konvektive Abkühlung gegen Null und konduktive Abkühlung, d.h. Abkühlung durch Wärmeleitung dominiert.

Ozeanische Kruste, die sich von ihrem Bildungsort, den MOR, infolge "Seafloor Spreading" weg bewegt, wird zunehmend mit Sediment beladen. Je nach Sedimentationsrate und "Spreading-Rate" sowie Rauigkeit der Kruste wird die Versiegelung zu unterschiedlichen Zeiten der Krustenwanderung erreicht. Nach ANDERSON et al. (1977) ist im Atlantischen Ozean eine 80 Ma-Isochrone existent, an der die Kruste völlig von Sediment bedeckt ist. Nur wenige basaltische Kuppen überragen die pelagische Sedimentdecke. Im Indischen und Pazifischen Ozean kann dieser Zustand bereits an der 60 Ma- bzw. 20 Ma-Isochrone erreicht sein. Es sei aber betont, daß die Dicke der Sedimentdecke stark von den regionalen Sedimentationsraten abhängt. Bei gleichem Krustentyp und gleicher "Spreading-Rate" wird in Niedersedimentationsgebieten (z.B. nährstoffarme "ozeanische Wüsten" im Zentrum der großen Stromwirbel) länger konvektiv abgekühlt, als in den Auftriebsgebieten der äquatorialen Divergenz (großes Nährstoffangebot, demzufolge große biologische Primärproduktion und starke Sedimentation). Die Akkumulationsraten in den erstgenannten Gebieten unterschreiten i.d.R.  $1 \text{ g/cm}^2/100 \text{ a}$ , während in den Hochproduktionsgebieten  $2 - 6 \text{ g/cm}^2/100 \text{ a}$  normal sind.



**Abb. 8:** N - S Profil des Wärmeflusses als Funktion der Entfernung zur Costa Rica Spreizungsachse (die Spreizungsachse schließt links an das Profil an). Eingetragen sind der theoretische Verlauf und die tatsächlich gemessenen Werte des Wärmeflusses. Die Pfeile markieren die Lage der Bohrlokationen 501/504 und 505. Darunter, im selben Maßstab, eine Profiler-Aufnahme der Topographie des Basalkomplexes mit Sedimentauflage (nach LANGSETH et al. 1983).

Die konvektive Abkühlung der sedimentfreien Kruste ist intensiver als die konduktive Abkühlung bei Sedimentbedeckung oder umgekehrt ausgedrückt: versiegelte Kruste bleibt länger warm.

ANDERSON & HOBART (1976) stellten während einer Untersuchung am CRR fest, daß etwa 100 - 200 km südlich der Spreizungsachse im Bereich der Bohrungen 501/504 und 505 die Sedimente ausreichend mächtig sind, um den konvektiven Wasseraustausch zwischen ozeanischer Kruste und Wassersäule zu verhindern. Die hohen Sedimentationsraten (bis zu 50 m/Ma, s. Abb. 5 u. 7) während des überwiegenden Teils der Ablagerungsgeschichte sind ausschlaggebend dafür, daß bereits so junge Krustenabschnitte (501/504: 5.9 Ma, 505: 3.9 Ma) von mächtigen Sedimentdecken überlagert werden.

Während mehrerer Voruntersuchungen zur Bohrkampagne Leg 69 (pre-site surveys) wurden an der Südflanke des CRR, im Bereich der Bohrlokationen, Wärmeflußaufzeichnungen durchgeführt und die Morphologie des Ozeanbodens intensiv reflexionsseismisch vermessen (KLITGORD et al. 1975, ANDERSON & HOBART 1976, LONSDALE 1977, LONSDALE & KLITGORD 1978, SEARLE 1983). Danach befinden sich die Bohrpunkte in morphologisch ganz unterschiedlichen Gebieten mit völlig voneinander differierenden thermischen Regimen. Die Unterschiede werden im seismischen Profil der beiden Bohrlokationen (Abb. 8) und in der Bathymetrie dieses Seeabschnitts (Abb. 3) deutlich.

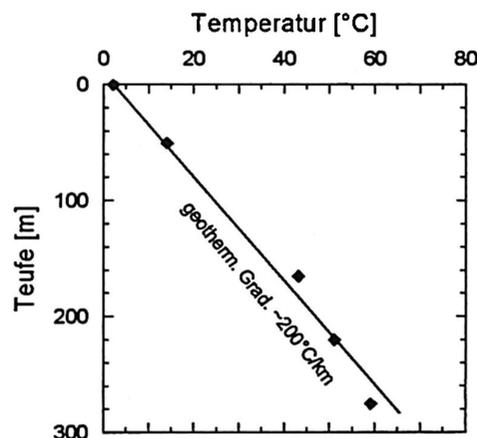


Abb. 9: Darstellung der *in situ* gemessenen Sedimenttemperaturen in Abhängigkeit zur Tiefe und daraus abgeleiteter geothermischer Gradient der Bohrlokation 501/504 (Daten aus: LANGSETH et al. 1983).

Im Bereich von **Bohrlokation 501/504** wurden außergewöhnlich hohe Wärmeflußraten von durchschnittlich  $200 \text{ mW/m}^2$  gemessen (Abb. 8). Auch die später während der Bohrung gemessenen tatsächlichen Temperaturen im Kontaktbereich Sediment/Basalt von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abb. 9) sind außergewöhnlich hoch. Die Bohrlokation 501/504 liegt in einem Gebiet, in dem die ozeanische Kruste eine flache Topographie besitzt. Aufgrund der hohen Sedimentationsraten wurde die Kruste rasch ein-sedimentiert, so daß der Austausch von Wasser zwischen Basalt und Meerwassersäule frühzeitig unterbunden wurde. Dies führte zu einem schnellen Wechsel von konvektiver zu konduktiver Wärmeübertragung, wobei letztere mit einer starken Verlangsamung der Abkühlung verbunden ist (vgl. CRRUST 1982). Hohe Sedimenttemperaturen und Wärmeflüsse konnten so erhalten bleiben.

An der **Bohrlokation 505** zeigen sich ganz andere thermische Verhältnisse. Die durchschnittlichen Wärmeflußraten liegen hier unter  $100 \text{ mW/m}^2$  (Abb. 8). Im Bereich Sediment/Basalt wurden zum Zeitpunkt der Bohrung maximal  $9 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. An Bohrlokation 505 herrscht eine rauhe

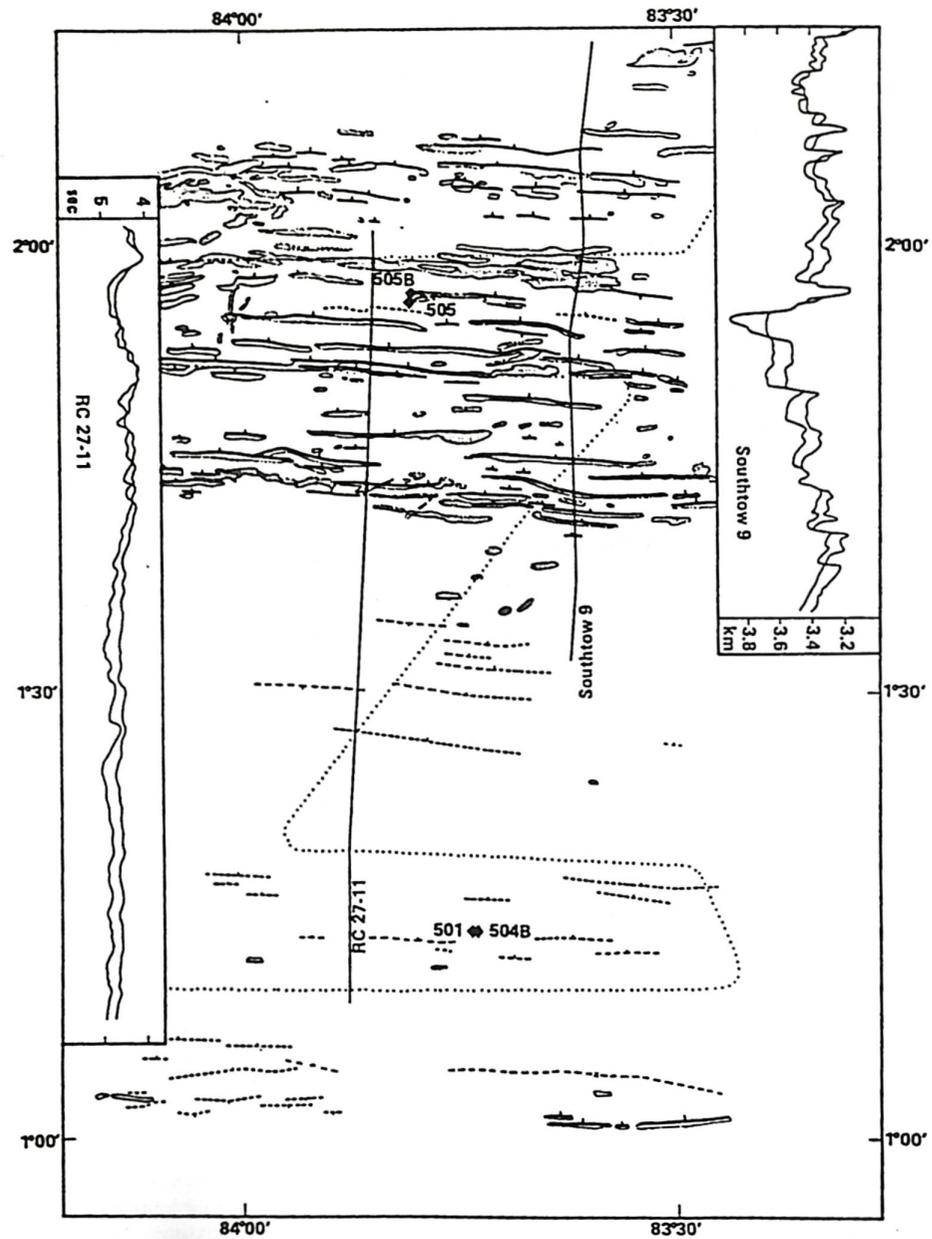


Abb. 10: Detailkarte der regionalen Tektonik am CRR im Bereich der Bohrlokation 501/504 und 505. Schattierte Fläche = Basaltaufschluß (Ausbiß); dicke Linie = steile Bruchstufen, Tick zeigt in Richtung der abgescherten Scholle; unterbrochene Linie = steiler sedimentbedeckter Hang, Tick zeigt in Richtung der abgescherten Scholle; gepunktete Linie = Spur der Profilaufnahme (aus: SEARLE 1983).

Topographie vor (Abb. 10), die durch zahlreiche Bruchstufen in der ozeanischen Kruste erzeugt wird (LANGSETH et al. 1983, SEARLE 1983). An den Verwerfungen der Bruchstufen entstehen steile basaltische Ausbisse, die die Sedimentdecke durchstoßen und auf diese Weise die Zirkulation von Meerwasser durch die obersten Krustenteile ermöglichen. Der Basalt konnte als Resultat dieser morphologischen Gegebenheiten rasch abkühlen und zeigt daher heute geringere Wärmeflußraten und Sedimenttemperaturen als an Bohrlokation 501/504.

## 2 PROBENMATERIAL UND ARBEITSMETHODEN

Die Untersuchungen am Probenmaterial beinhalten umfangreiche sedimentphysikalische und geochemische Analysenmethoden. Die angewandten Methoden werden im folgenden erläutert. Das Arbeitsschema, nach dem die Bearbeitung der Proben erfolgte, ist in Abbildung 11 dargestellt.

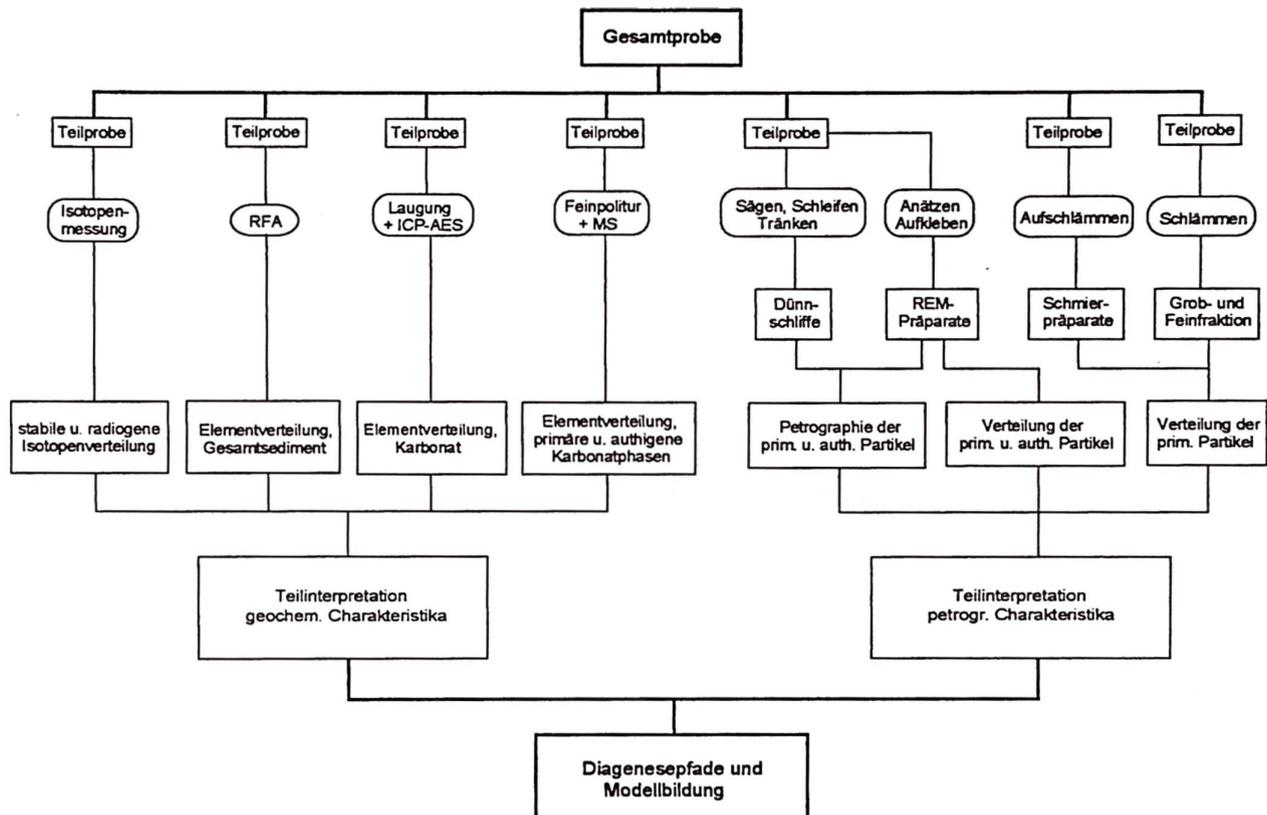


Abb. 11: Arbeitsschema zur sedimentpetrographischen und geochemischen Bearbeitung der Lockersediment- und Gesteinsproben.

### 2.1 PROBENMATERIAL

Für die vorliegende Arbeit stand Probenmaterial in Form von Tiefseebohrkernen zur Verfügung, die im Jahre 1979 während der DSDP-Bohrkampagnen 68/69/70 gewonnen wurden (CANN, LANGSETH, HONNOREZ, VON HERZEN, WHITE, et al. 1983). Die Sedimentkerne liegen als 1.50 m lange, in longitudinaler Richtung halbierte Teilstücke (Sektionen) vor, die im Scripps Institution of Oceanography (SIO) in La Jolla (Kalifornien, USA) archiviert werden.

Da die Bohrkern von Bohrlotation 504 mit dem damals neuentwickelten hydraulischen Kolbenbohrgerät (hydraulic piston corer, HPC) gewonnen wurden, sind diese Sedimente relativ ungestört und nicht homogenisiert. Dies stellte für die damaligen Verhältnisse ein absolutes Novum dar. Die Sedimente der Bohrlotation 505 sind durchweg gestört. Im SIO werden die Kerne in nahezu luftdichten, hexagonalen PVC-Röhren aufbewahrt, die in Kühlkammern bei 4 °C lagern. Trotz Kühlung und hoher Luftfeuchtigkeit waren einige Kerne ausgetrocknet, was die Ansprache der Festigkeit und die Zuordnung von Sedimentfarben erschwerte bzw. verhinderte. In diesen Fällen wurde auf vor-

handenes Datenmaterial (Kembeschreibungen, Kemphotos) im Band 69 der "Initial Reports", DSDP (CANN, LANGSETH, HONNOREZ, VON HERZEN, WHITE, et al. 1983) zurückgegriffen. Insgesamt liegen Proben aus 5 verschiedenen Kernen (501, 504, 504A, 504B, 505; s.Tab. A1) vor.

## 2.2 PROBENNAHME

Die Probenahme an den Sedimentkernen wurde vom Autor selbst in San Diego vorgenommen. Jede Kernsektion wurde begutachtet und mit den vorhandenen Kembeschreibungen und Kemphotos verglichen, um die Beprobung nach makroskopisch sichtbaren diagenetischen Veränderungen am Sediment vorzunehmen.

Die Probenmenge war durch die Richtlinien zur Beprobung von DSDP/ODP-Kemmaterial begrenzt. Pro Sektion (= 1.50 m) konnten maximal 20 cm<sup>3</sup> Lockersediment bzw. Sedimentgestein entnommen werden. Um eine möglichst enge Beprobung zu gewährleisten, wurde die Probenmenge z.T. auf 5 und weniger als 5 cm<sup>3</sup> pro Probenpunkt reduziert.

Die Beprobung der Lockersedimente Nannofossil Schlamm (Ooze) und z.T. Nannofossil Kreide (Chalk) erfolgte mit Hilfe von Kunststoffzylindern mit einem Fassungsvermögen von 5 und 10 cm<sup>3</sup>. Zur Vermeidung einer Kontamination mit Schimmelpilzen und Salzausblühungen, die durch die lange Lagerung entstanden sein könnten, wurden die obersten Millimeter der Sedimentoberflächen mit einem breiten Spatel entfernt. Nach dieser Säuberung konnte dann durch Eindrücken bzw. Einschlagen der Probenzylinder und anschließender Entnahme der gefüllten Zylinder die gewünschten Proben mit den entsprechenden Volumina gewonnen werden. Die Probenidentifikation orientiert sich an der DSDP/ODP-Norm. Die einzelnen Proben mit zugehörigen Teufenangaben sind im Anhang in Tabelle A2 im Anhang zu finden.

Härtere Proben (Kalkstein und vor allem verkieselt Material, z.T. auch Kreide) mußten mit einer Diamantsäge geschnitten werden. Die genaue räumliche Lage der einzelnen Festproben wurde auf den Handstücken vermerkt. In einigen Fällen war die Orientierung des Kemmaterials, wegen des geringen Kemgewinns, nicht mehr nachvollziehbar.

## 2.3 MIKROSKOPISCHE ANALYSEN

Zur Bestimmung und Quantifizierung von Sedimentkomponenten und diagenetischen Neubildungen wurden an ausgewählten Proben sedimentpetrographische Untersuchungen mit Hilfe eines Lichtmikroskops (LM) und eines Rasterelektronenmikroskops (REM) durchgeführt.

**Lichtmikroskopie:** Durch die Untersuchung von Schmierpräparaten (Smear Slides) läßt sich relativ schnell ein Überblick über die Verteilung der wichtigsten Komponenten eines Sediments (Biogene, terrigene Partikel, authigene Minerale) gewinnen. Von 120 Proben sind Präparate angefertigt worden (Tab. A2), deren Zusammensetzung anhand von Schätztafeln semiquantitativ ausgewertet wurde (s. Kap. 3).

Dazu wurde zunächst das grobe Verteilungsmuster der Sedimentkomponenten unter dem Mikroskop bei 550facher Vergrößerung festgestellt und anschließend mittels Schätztafeln die prozentualen Flächenanteile der einzelnen Komponentengruppen an je 3 repräsentativen Gesichtsfeldern einer Probe bestimmt. In die Darstellung der Kernlogs (Kap. 3) sind die Mittelwerte dieser drei semiquantitativ ausgezählten Felder eingegangen.

Die Schmierpräparatmethode konnte nur bei den weichen Nannofossilschlamm- und Kreideproben durchgeführt werden. Zur Untersuchung der stark verfestigten bzw. verkieselten Kreide- und Kalksteinproben sind petrographische **Dünnschliffe** von 2.8 x 3.5 cm und 5 x 5 cm Größe angefertigt worden. Um karbonatische Komponenten und Mineralneubildungen von kieseligen zu unterscheiden und um das Gefüge besser identifizieren zu können, wurden alle Proben mit Alizarin-Rot-S angefärbt. Einige Proben mußten zur Präparation imprägniert werden, wozu farbiger Kunstharz mit niedriger Viskosität benutzt wurde.

Die schnelle semiquantitative Ermittlung des Komponentenbestandes erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Schätztafeln. Zur Quantifizierung der Verteilung von biogenen Komponenten, authigener Minerale, Porenraum sowie karbonatischer bzw. silikatischer Matrix wurden zusätzliche Auszählungen mit Hilfe des Punktzähl-Verfahrens (MÜLLER 1964, FLÜGEL 1982) vorgenommen. Die statistische Signifikanz der Zählungen wurde nach van der PLAS & TOBI (1965) geschätzt. Die Summe der Gesamttrefferzahl für die Hauptkomponenten wurde so gewählt, daß die absoluten Fehler nicht größer als 5 % liegen. Dazu genügten meist Zählungen von 400 Partikeln.

**Rasterelektronenmikroskopie:** Die untersuchten Sedimente bestehen zu 90 % aus Partikeln, die einen Durchmesser von kleiner als 10 µm aufweisen und somit an die Grenzen der Auflösung des LM stoßen. Sollen mit der Analyse von Sedimentproben auch morphologische und strukturelle Details der Komponenten ermittelt werden, so ist dies mit dem LM nicht mehr zu erreichen. Die Ultrastruktur der vorliegenden Sedimentproben wurde deshalb mit Hilfe des REM analysiert. Zur Präparation wurde eine größere Teilmenge (etwa 1 cm<sup>3</sup>) der zu untersuchenden Probe getrocknet und anschließend vorsichtig mit Skalpell und Pinzette in Bruchstücke zerlegt (lithifizierte Proben wurden mit dem Hammer zertrümmert). Mit Hilfe des Binokulars wurde schließlich ein geeignetes Bruchstück ausgewählt und mit der frischen Bruchfläche nach oben auf Aluminiumträger (1.25 cm Durchmesser) geklebt. Bei einigen Proben wurde die Bruchfläche mit 10 %iger HCl angeätzt bzw. nur der säureunlösliche Rest von Proben aufgeklebt. Als Klebstoff diente Leit-C-Kohlenstoffpaste der Firma Plano/Marburg. Besonders präparierte Proben werden in der vorliegenden Arbeit gekennzeichnet; ansonsten handelt es sich um normale frische Bruchflächen.

Durch das Abtrennen der Grobfraction (>63 µm) einiger Proben, hat sich die Möglichkeit ergeben, einzelne biogene Komponenten unter dem Binokular zu selektieren und sie anschließend mit dem REM hinsichtlich ihres Erhaltungszustandes zu untersuchen. Zum Aufkleben der Einzelobjekte wurde Kohlenstoff-Klebefolie verwendet, welche im Gegensatz zur Leit-C-Kohlenstoffpaste ein Einsinken des präparierten Materials verhindert.

Alle REM-Präparate wurden mit einer 25-50 Å starken Schicht aus Gold bedampft. Aufgrund der hohen Porösität der Proben (vor allem der Ooze-Proben) mußte die Bedampfung, je nach Beschaffenheit des Sediments, mehrmals wiederholt werden, um eine ausreichende Bildqualität bei hohen Vergrößerungen zu erreichen.

Die Untersuchungen erfolgten an einem Hitachi-S-530 REM (Mineralogisches Institut, Universität Hannover) mit angeschlossener, vollautomatisierten EDS-Einheit der Firma Kevex. Die Untersuchungen erfolgten bei 25 kV und 15 nA Filamentstrom. Die Quantifizierung der Sedimentzusammensetzung wurde mit einer für das REM abgewandelten Point-Counter-Methoden erzielt. Das benutzte REM ist mit drei skalierten Feintrieben ausgestattet, die eine freie Bewegung der Probe in der Probenkammer ermöglichte. Die Feintriebe sind in Form eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit den Achsen X, Y und Z zueinander angeordnet. Auf diese Weise konnte die zu untersuchende Probe in einem 2-dimensionalen Raster mit Hilfe der X- und Y- Feintriebe in äquidistanten Schritten von 10 µm von Zählpunkt zu Zählpunkt bewegt werden.

Die Zählpunkte waren durch ein Fadenkreuz auf dem Bildschirm des REM vorgegeben. Die Zählungen wurden kontinuierlich bei einer 4000fachen Vergrößerung durchgeführt. Für die Identifikation der Mineralogie einzelner primärer und sekundärer Komponenten der Sedimente (hauptsächlich  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$ ) hat sich das EDS-System als sehr nützlich erwiesen.

## 2.4 CHEMISCHE ANALYSEN

Die chemische Zusammensetzung der Gesamtproben wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) ermittelt. An einigen ausgewählten Proben ist speziell der Spurenelementgehalt der Karbonatphasen analysiert worden. Dazu waren Laugungsgänge und anschließende Messungen mit dem Atom-Emissions-Spektrometer (ICP-AES) erforderlich. Ferner wurde zur Ermittlung der Elementverteilung in einzelnen Komponenten Messungen mit der Mikrosonde durchgeführt.

**RFA:** Die zur Messung ausgewählten Proben wurden zunächst 24 h getrocknet und anschließend im Achatmörser analysenfein gemahlen. Für die Messungen stand ein Philips PW 1480 und ein Philips PW 1400 Röntgenspektrometer zur Verfügung.

Von 95 ausgewählten Proben wurden röntgenfluoreszenzspektrometrisch 11 Haupt- und 26 Spurenelemente bestimmt. Für die Messung der Hauptelemente Si, Ti, Al, Fe (Gesamteisen), Mn, Mg, Ca, Na, K, P, S sowie der Spurenelemente Ba, Ce, Cs, La, Sc, Sn und V kam ein Philips PW 1480 Röntgenspektrometer mit einer Chrom-Anode zum Einsatz. Die Spurenelemente As, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, W, Y, Zn und Zr wurden mit dem Röntgenspektrometer Philips PW 1400 (Rhodium-Anode) bestimmt.

Für die Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente mußten Schmelztabletten hergestellt werden. Zunächst wurden 1000 mg der Analysesubstanz (AS) im Keramiktiegel für 15 Minuten bei ca. 1000 °C im Muffelofen geglüht. Bei diesem Schritt setzen sich leichtflüchtige Bestandteile ( $\text{C}_{\text{org}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) frei, deren Mengenanteil als Glühverlust (Loss on Ignition, LOI) in den Tabellen A10 und A11 im Anhang notiert ist. Die einzelnen Proben wurden danach mit 5000 mg Lithiumborat (Schmelzmittel) und einer Spatelspitze Dijodpentoxid (zur Verbesserung des Schmelzverhaltens) versetzt und im automatischen HERZOG-Schmelzofen bei Temperaturen um 1300 °C und Schmelzzeiten von ca. 20 Minuten zu Analysentabletten geschmolzen.

Die aus den Messungen resultierenden Elementkonzentrationen der Proben wurden durch den Vergleich mit simultan gemessenen internationalen Standards und durch rechnergestützte Analysen- und Matrixkorrekturprogramme berechnet.

**Extraktion und ICP-Analyse:** Zur Bestimmung der Elementverteilung in der Karbonatfraktion wurde an ausgewählten Proben das Karbonat selektiv herausgelöst. Zu diesem Zweck kam die zweite Stufe der 5-stufigen sequentiellen Extraktion nach Tessier zur Anwendung, da diese Methode das Karbonat sehr schonend bei einem pH-Wert von 5 aus der Gesamtprobe extrahiert.

Von den zur Analyse bestimmten Proben wurde nach dem Trocknen und Mörsem genau 1 g AS abgetrennt und in Reaktionsflaschen aus Teflon überführt. Als Extraktionsmittel ist bei dieser Methode eine 4-molare  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ -Lösung vorgesehen, deren pH Wert mit Hilfe von 25%iger Essigsäure auf 5 einzustellen ist. Die AS in den Reaktionsflaschen wurde mit 7.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -dest. und 2.5 ml der 4 m Natriumacetatlösung versetzt, darauf hin verschlossen und 5 h bei Raumtemperatur

(hier: 21 °C) auf der Rüttelmaschine bewegt. Nach Ablauf der Laugungszeit wurden die Reaktionsflaschen für 5 Minuten bei 4000 U/min. zentrifugiert (benutzte Zentrifuge: Heraeus SEPATEC Megafuge 1.0) und der klare Überstand (= Meßlösung) durch einen Schwarzband Rundfilter 589<sup>1</sup> in einen 25 ml Meßkolben filtriert (Wiederholung der Prozedur, wenn Überstand noch trüb!). Anschließend wurde der Rückstand in den Reaktionsflaschen nochmals mit 7.5 ml H<sub>2</sub>O-dest. gewaschen und der Zentrifugier- sowie der Filtriervorgang wiederholt. Um die Meßlösung zu konservieren, mußte 1 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub> konz.) zugegeben und mit H<sub>2</sub>O-dest. bis zur 25 ml Eichmarke des Meßkolbens aufgefüllt werden. Die Analyse der Meßlösung wurde mit einem induktiv gekoppelten Plasma-Atom-Emissionsspektrometer (ICP-AES) vom Typ Spectroflame ICP-M der Firma Spectro (Kleve) bestimmt.

**Mikrosondenanalyse:** Die geringe Größe der primären und sekundären Komponenten (Biogene und Tonminerale bzw. Überwüchse und Zemente) der untersuchten Sedimente machte es unmöglich einzelne Komponenten und Partikel in ausreichender Menge zu isolieren, um deren chemische Veränderung mit zunehmender Teufe zu bestimmen. Deshalb wurde zur Messung von Haupt- und Spurenelementen der karbonatischen Biogene und Neubildungen die Mikrosondenanalyse herangezogen.

Für die Analyse wurden petrographische Dünnschliffe im Format 26 x 45 mm von etwa 25 - 30 µm Schliffdicke angefertigt. Die Probenoberflächen der Schliffe mußten, um Reflektionseffekten vorzubeugen, mit einer Feinpolitur versehen werden. Damit die Elektronen des Meßstrahls während der Analyse gut von der Probenoberfläche abfließen können, wurde eine 250 nm dicke Schicht aus Kohlenstoff aufgedampft.

Für die Analyse stand eine Mikrosonde vom Typ CAMECA (CAMEBAX MB) zur Verfügung. Die Anregungsspannung betrug 15 kV mit einem Strahlstrom von 20 nA. Gemessen wurde mit einer Meßdauer von 20 Sekunden pro Analysenpunkt und einem Meßstrahldurchmesser von 5 µm. Nur vereinzelt sind Spotmessungen mit einem Strahldurchmesser von 2 µm durchgeführt worden.

Die Intensität der für die gemessenen Elemente charakteristischen "Peaks" wurde durch den Vergleich mit der Nettointensität von bekannten Standardsubstanzen ermittelt. Die folgenden Standards wurden dabei eingesetzt:

Mg:	Periklas
Ca:	Wollastonit
Sr:	Strontiumsulfat
Ba:	Baryt
Mn:	Mangan-Titan-Oxid
Fe:	Hämatit.

Die Matrixkorrektur für den Analysengang wurde simultan via rechnergestütztem PAP-Korrekturprogramm nach POUCHOU & PICHOR (1984) durchgeführt. Für die Ermittlung der Nachweisgrenzen wurde die Nettointensität der Meßspitzen herangezogen: Liegt die Intensität eines "Peaks" um das Dreifache der Standardabweichung des Untergrundrauschens über dem Untergrund, so ist mit 99.7%iger Wahrscheinlichkeit ein tatsächlicher Meßwert gegeben. Nach dieser Methode ergeben sich für die hier gemessenen Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Mn und Fe Nachweisgrenzen im Bereich von 200 mg/kg. Die relative Genauigkeit der benutzten Mikrosonden-Anlage liegt bei Hauptelementen unter 1 %, bei Nebenelementen unter 2 % und bei Spurenelementen um 5 %.

**Karbonatbestimmungen:** Die Karbonatgehalte der untersuchten Proben wurden auf naß-chemischem Wege mit der komplexometrischen Methode bestimmt. Als Titrationsmittel und zugleich Komplexbildner wurde eine 0.1 n-Lösung von Titriplex III eingesetzt. Der verwendete Indikator bestand aus einer Verreibung von Calconcarbonsäure mit Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 99.

**Isotopengeochemie:** Für die Bestimmung von  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalten wurden Gesamtproben ausgewählt. Die Präparation des Meßgases (Auflösen der Proben, Entzug von  $\text{H}_2\text{O}$ , Reinigung des Meßgases) wurden nach standardisierten Methoden der Isotopenbestimmung durchgeführt (Labor VEIZER; RU Bochum). Das gereinigte  $\text{CO}_2$ -Gas wurde mit einem Gasmassenspektrometer MAT 251 der Firma FINNIGAN (mit "triple collector") bestimmt. Die Meßwerte wurden auf Reaktionstemperaturen von 25 °C korrigiert und gegen PDB geeicht. Für sämtliche Reaktionen wurden die Fraktionierungsfaktoren von FRIEDMAN & O'NEIL (1977) übernommen.

An ausgewählten Proben der Bohrung 501/504 und 505 (Foraminiferen und Gesamtproben) wurde das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis bestimmt. Die Messungen erfolgten nach Standardmethoden der Sr-Isotopenbestimmung (Labor VEIZER; RU Bochum). Gemessen wurde an einem Feststoffmassenspektrometer MAT 261 der Firma FINNIGAN, das über ein variables Multikollektorsystem (dynamic-mode multicollector) verfügt. Die Meßergebnisse werden mit den entsprechenden Standardfehlern (s.e. = standard error) angegeben. Der s.e. berechnet sich aus der Standardabweichung (s.d. = standard deviation) der Mehrfach-Meßergebnisse:

$$\text{s.e.} = \text{s.d.} \cdot n^{-1/2}, \quad (2.1)$$

mit n = Anzahl der Mehrfachmessungen.

Die Sr-Standardmessungen, die zu Vergleichszwecken mit anderen Labors erforderlich sind, wurden an den Standardsubstanzen NBS 987 und USGS EN-1 durchgeführt. Die Fehlerangaben aller Messungen beziehen sich auf ein 2s.e.-Vertrauensintervall, was einer 95.4%igen Wahrscheinlichkeit der laborinternen analytischen Präzision entspricht.

Für die Zeiträume der Messungen ergeben sich folgende Daten (Tab. 1):

**Tab. 1:** Meßwerte und Standardfehler (s.e.) der Standardsubstanzen NBS 987 und USGS EN-1 für den Zeitraum der durchgeführten Messungen.

Standard	Zeitraum	Meßwert	Fehler (2s.e.)
NBS 987	August 94	0.710257	0.000008, n = 9
NBS 987	September/Oktober 94	0.710256	0.000010, n = 3
NBS 987	Februar 95	0.710242	0.000008, n = 7
USGS EN-1	August 94	0.709176	0.000009, n = 6
USGS EN-1	September/Oktober 94	0.709170	0.000007, n = 1
USGS EN-1	Februar 95	0.709167	0.000015, n = 3

## 2.5 DEFINITIONEN UND NOMENKLATUREN

In Publikationen zum Thema Karbonatdiagenese und Faziesanalyse von Karbonaten werden sedimentpetrographische Definitionen und Begriffe sehr unterschiedlich angewandt. Die Autoren versuchen, die vorhandenen Definitionen auf ihre speziellen Fragestellungen (Umgebungsbedingungen, Fazies, diagentisches Regime) anzuwenden bzw. anzupassen. Um Verwechslungen vorzubeugen wird in dieser Arbeit ebenfalls eine Anpassung von allgemein

bekannten sedimentpetrographischen Begriffen an das spezielle Problem der Versenkungsdiagenese von pelagischen Sedimenten vorgenommen. Im Folgenden sollen diese Begriffe kurz erläutert werden. Die Nomenklatur orientiert sich dabei an den gebräuchlichsten Standarddefinitionen der Sedimentologie/Sedimentpetrographie und ist auf pelagische Sedimente und deren diagenetisches Regime abgestimmt.

**Lithologie:** Die Beschreibung der Lithologie der untersuchten Sedimente basiert auf der Nomenklatur von GEALY et al. (1971), die für DSDP-Zwecke entworfen wurde. Diese Nomenklatur bezieht sich auf die Festigkeit und die Zusammensetzung eines Sediments.

Nach der DSDP-Norm werden sechs Tiefsee-Sedimenttypen (Pelagic Clay, Siliceous Biogenic Sediment, Calcareous Biogenic Sediment, Terrigenous Sediment, Volcanogenic Sediment und Hemipelagic Sediment) unterschieden, von denen jedoch nur kalkig- und kieselig-biogene Sedimente während der Bohrkampagnen 68/69/70 erbohrt wurde. Bei diesen Sedimenten handelt es sich zum überwiegenden Teil um kieseligen Nannofossilschlamm und-kreide. Die Definitionen wurden den Initial Reports DSDP, Vol. 69 entnommen. Der Verfestigungsgrad der "Calcareous Biogenic Sediments" wird nach GEALY et al. (1971) folgendermaßen eingeteilt:

- Schlamm (Ooze) umschreibt ein Sediment, das eine geringe Festigkeit aufweist und unter dem Druck eines Fingers oder eines breiten Spatels leicht verformbar ist.
- Kreide (Chalk) ist teilweise verfestigtes Sediment, das aber noch leicht mit dem Fingernagel oder einer Klinge geritzt werden kann und gegenüber Verformungen eher brüchig reagiert.
- Als Kalkstein (Limestone) wird Sediment bezeichnet, die sehr hart und nicht mehr mit dem Fingernagel ritzbar sind. Die Härte beruht auf einer guten Lithifikation bzw. Zementation des Sediments.

In den Kreide- und Kalkstein-Horizonten der bearbeiteten Kerne kommen verkieselte Sedimentgesteine vor, die in Anlehnung an Bearbeiter von DSDP-Sedimentkernen (KEENE 1975, HEIN et al. 1981) als Porzellanite und Hornsteine (Chert nach FÜCHTBAUER 1988) bezeichnet werden. Die Mineralnamen der kieseligen Phasen (Opal-A, Opal-CT, Chalzedon, Quarz) werden im Sinne von JONES & SEGNI (1971) angewendet.

Als **Porzellanite** werden sehr poröse verkieselte Sedimentgesteine angesprochen, die noch Verunreinigungen in Form von Karbonaten, Zeolithen und Tonmineralien aufweisen können und demzufolge sehr stark unglasiertem Porzellan gleichen. Die kieselige Phase in Porzellaniten ist meist Opal-CT und untergeordnet, je nach Diageneseegrad, auch Quarz..

Als **Hornsteine (Chert)** werden verkieselte, sehr harte und dichte Sedimentgesteine mit einer glasähnlichen Erscheinungsform, kryptokristallinen Aufbau und splittrigem bis muscheligen Bruch bezeichnet. Die kieselige Phase in Hornsteinen (Chert) besteht aus Quarz und Chalzedon.

### 3 ZUSAMMENSETZUNG DER SEDIMENTE

Bei den untersuchten Sedimenten der Bohrungen handelt es sich ausschließlich um Tiefseesedimente, die durch pelagische Sedimentation entstanden sind. Die wichtigsten Primärpartikel sind (1) der **Karbonatfraktion** (kalkige Mikro- und Nannofossilien, unbestimmbares Karbonat), (2) der **Opalfraktion** (kieselige Mikrofossilien) und (3) der **terrigenen Fraktion** (Tonminerale, Silikate) zuzuordnen. Hinzu kommen noch Vulkaniklastite, die jedoch in sehr geringen Anteilen im Sediment enthalten sind oder sich auf diskrete Horizonte (Aschenlagen) beschränken (BEIERSDORF & NATLAND 1983, BEIERSDORF & RÖSCH 1983).

Zusammensetzung, Textur und Gefüge der Sedimente sind durch sedimentäre und diagenetische Prozesse geprägt. Im Zuge der Diagenese kommt es zu petrographischen Veränderungen im Sediment, wodurch die sedimentär geprägten Eigenschaften verwischt werden können. Durch Kompaktion, Lösung von Partikeln und Ausfällung von authigenen Phasen verändert sich die Zusammensetzung und das Gefüge. Dabei können Mineralneubildungen (d.h. sekundäre Komponenten) in den diagenetisch umgewandelten Sedimentabschnitten erheblich am Sedimentaufbau beteiligt sein (s.u.; Kap.4). Es ist daher sinnvoll, sich zunächst einen Überblick über die Zusammensetzung der Sedimente zu verschaffen, und danach die Art und die Verteilung von authigenen Phasen zu untersuchen, die Aussagen über den Grad und den Verlauf der Diagenese erlauben.

#### 3.1 PRIMÄRE KOMPONENTEN

Wegen ihrer geographischen Nähe zueinander besitzen die erbohrten Sedimente der beiden Bohrlokationen 501/504 und 505 das selbe Spektrum an Primärkomponenten. Das Sedimentationsgeschehen beider Lokationen wird durch die gleichen ozeanographischen Parameter bestimmt, so daß man von einem identischen Eintrag an sedimentären Partikeln ausgehen kann. Die Partikel der Karbonat- und Opalfraktion, die den Hauptteil der Komponenten in pelagischen biogenen Sedimenten stellen, werden durch Karbonat- bzw. Opal-Gerüstbildner in der photischen Zone der Ozeane gebildet. Während des beträchtlichen Sedimentationsweges vom Ort der Bildung bis zum Ozeanboden in ca. 3000 m Wassertiefe sind die Gehäuse dieser Organismen Lösungsvorgängen in der Wassersäule unterworfen (BRAMLETTE 1961, PETERSON 1966, BERGER 1967, 1968, 1970, 1976, BERGER & PIPER 1972, ROTH & BERGER 1975, MIKKELSEN 1980, 1984, HURD 1983). Häufig werden nur wenige Zehntelprozent überliefert. Ein beschleunigter Transport der Partikel zum Meeresboden durch Koagulation, Aggregatbildung und Kotballen (ANGEL 1984, BATHMAN 1986, GERSONDE & WEFER 1987, HONJO 1975, HONJO 1982, BILLET et al. 1983, THUNELL & HONJO 1981) behindern die Lösungsprozesse.

##### **Karbonatfraktion:**

Die **kalkigen Nannofossilien** sind innerhalb der Karbonatfraktion der dominierende Bestandteil und werden durch **Coccolithen** repräsentiert. Die **kalkigen Mikrofossilien** setzen sich aus Gehäusen von planktonischen und benthonischen **Foraminiferen** zusammen, wobei benthonische Arten jedoch sehr selten sind. Zur Karbonatfraktion wird auch das **unbestimmbare Karbonat** gerechnet. Die unbestimmbaren Karbonatpartikel gehen auf den mechanischen und durch Lösungsreaktionen verstärkten Zerfall von kalkigen biogenen Partikeln im Sediment zurück. Welche Partikel zur Gruppe der unbestimmbaren Karbonate gerechnet werden, hängt vom Auflösungsvermögen der Untersuchungsmethode (LM, REM) ab. Bei der Auswertung der Schmierpräparate werden alle Karbonatpartikel, die sich mit dem LM nicht mehr eindeutig einer biogenen Partikelgruppe zuordnen lassen als unbestimmbares Karbonat gewertet. Bei der REM-Analyse konnte die Partikelgruppe des unbestimmbaren Karbonats weiter differenziert werden. Auf die Besonderheiten des unbestimmbaren Karbonats wird in Kapitel 3.2.1 im Detail eingegangen.

Mineralogisch bestehen die **Coccolithen** aus Niedrig-Mg- Calcit (**low-magnesian-calcite**, LMC), der nach der Definition von CHAVE (1954) maximal 4 Mol %  $MgCO_3$  enthält. VEIZER (1983b) gibt für die Gruppe der Coccolithen einen  $MgCO_3$ -Gehalt von <1 Mol% an. Damit bestehen die Coccolithen aus einer Karbonatphase, die im marinen Milieu relativ stabil ist. Die Anfälligkeit der Coccolithen gegenüber Lösung und Überwachsen durch Calcitneubildung wird in erheblichem Maße von ihrer Bauform mitbestimmt. Zu den wichtigsten Parametern gehören (1) Kristallgröße, (2) Kristallform und (3) die räumliche Lage der c-Achsen in den einzelnen Kristallen.

- (1) Geringe spezifische Oberflächen von Kristallen begünstigen die Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösung, weil dadurch die freie Enthalpie des Kristalls geringere Werte annimmt. Daher sind größere Kristalle bzw. Bauelemente von Coccolithen resistenter gegenüber Lösung als kleine Bauelemente (BERNER 1971, BATHURST 1975, ADELSECK et al. 1973).
- (2) Durch die Kristallform wird nach NEUGEBAUER (1974) die Bildung von syntaxialen Zementen begünstigt oder erschwert. Kristallflächen, die den idealen Flächen der Mineralkristallographie entsprechen, werden bevorzugt von Zementen überwachsen.
- (3) Das Wachstum eines Calcitkristalls ist in Richtung der c-Achse am größten, während die Lösung an Kristallflächen parallel zur c-Achse am stärksten ist (BAIN 1940, BLACK 1963, ADELSECK et al. 1973). Innerhalb eines Coccolithen können Kristalle mit unterschiedlich orientierten c-Achsen auftreten (BLACK 1963, 1972, YOUNG 1992)

Die Partikelgruppe der **Mikrofossilien** wird hauptsächlich von Globigerinacea gebildet. Der ultrastrukturelle Schalenbau der Globigerinacea zeigt typische konzentrische Laminae aus Calcitkristallen, deren c-Achsen senkrecht zur Gehäusewand angeordnet sind. Nach MILLIMAN (1974) und LOWENSTAM & WEINER (1989) sind Foraminiferenschalen aus LMC aufgebaut.

#### **Opalfraktion:**

Zu dieser Partikelgruppe gehören Gehäuse und Skelette von Radiolarien, Diatomeen, Silicoflagellaten und Schwammnadeln. Alle kieseligen biogenen Komponenten besitzen Gehäuse bzw. Skelette aus der amorphen Mineralphase Opal-A (Nomenklatur nach JONES & SEGNET 1971). Opal-A, mit einem durchschnittlichen Kristallwasser-Gehalt von 9 %, stellt im Gegensatz zu den meisten Sedimentpartikeln im pelagischen Bereich eine metastabile Phase dar (RIECH & von RAD 1979), die durch früh- und spätdiagenetische Prozesse in recht unterschiedliche Produkte (Opal-CT, Quarz, Zeolithe, Tonminerale) umgewandelt werden kann. Als metastabile Phase stellen die Opalpartikel der kieseligen Mikrofossilien somit ein diagenetisches Potential für die Opaldiagenese dar und können im Zuge der Versenkungsdiagenese zu stabilen Phasen wie Klinoptilolith, Smektiten und Quarz reifen.

#### **Nichtbiogene Bestandteile:**

**Tonminerale** sind die wesentlichen nichtbiogenen Sedimentkomponenten. Nach BEIERSDORF & RÖSCH (1983) besteht die Tonfraktion aus einem Gemisch von Smektit, Illit und Kaolinit, wobei Smektit dominiert. Illit und Kaolinit sind nur in geringen Mengen vorhanden. Die Tonminerale können authigenen oder terrigenen Ursprungs sein.

Bei REM-Untersuchungen wurden keine authigen gebildeten Tonminerale gefunden. Es treten weder durch Tonminerale ersetzte Schalen von Biogenen (Tonmineral-Pseudomorphosen) auf, noch sind Zwickel zwischen größeren Sedimentpartikeln durch authigene Tonminerale verfüllt. BEIERSDORF &

RÖSCH (1983) führen jedoch einen Teil der Smekтите auf authigene Bildung aus amorphen Mineralphasen (Opal-A, Gläser) zurück, die sie aus einer negativen linearen Korrelation zwischen den Gehalten an amorpher kieseliger Phase und Smektiten ableiten.

Der überwiegende Teil der Tonminerale stammt aus der terrigenen Verwitterung in Landgebieten Süd- und Mittelamerikas. Als mögliche Liefergebiete für Kaolinit und Illit werden von BEIERSDORF & RÖSCH (1983) Ekuador, Kolumbien und der Süden Panamas genannt. Da sich die prozentuale Verteilung aller drei Tonmineralgruppen in den gewonnenen Kernen gleich verhalten, schlußfolgern die Autoren, daß der größte Teil des Smektitis ebenfalls aus diesen Liefergebieten stammt.

Kieselsäurereiche (rhyolithische) vulkanische Gläser kommen in einigen Aschenlagen vor. Daneben existiert im gesamten Profil ein geringer Prozentsatz an dispers verteilten Gläsern. Bei allen Gläsern handelt es sich um gut erhaltene Partikel, die nur wenig zur Diagenese beigetragen haben (BEIERSDORF & NATLAND 1983).

Es treten weitere nichtbiogene Komponenten auf, jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen (z.T. nur in Spuren). Es handelt sich um organischen Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) und terrigenen Detritus (Feldspäte, Quarze und Glimmer). Die Gruppe dieser Sedimentpartikel hat keinen oder nur einen untergeordneten Einfluß auf die Versenkungsdiagenese der Sedimente und wird daher in der vorliegenden Arbeit nicht im Detail untersucht.

### 3.2 SEKUNDÄRE KOMPONENTEN

Vor allem im unteren Abschnitt der Bohrlotation 501/504 sind sekundäre Komponenten am Aufbau der Sedimente bzw. der Gesteine beteiligt. Mit zunehmender Teufe steigt ihre Beteiligung an der Sedimentzusammensetzung ständig an. Da die sekundären Sedimentpartikel in Kapitel 4 im Detail beschrieben werden, soll sie hier nur kurz aufgezählt werden.

#### **Karbonatische Partikel:**

Als sekundäre karbonatische Partikel treten Überwüchse und Zemente auf. Die Überwüchse stellen syntaxiale calcitische Aufwüchse auf einen Wirtskristall dar. Zemente wachsen frei in den Porenraum und stehen in keiner optischen Abhängigkeit zu ihrem Substrat. Mit zunehmender Teufe (d.h. Diagenesegrad) verändert sich Habitus und Durchmesser der sekundären Partikel (vgl. Kap. 4).

#### **Kieselige Partikel:**

Die Partikelgruppe der kieseligen Komponenten besteht aus Opal-CT-Lepidosphären, Mikroquarz, Chaolcedon und Zeolithen. Opal-CT und Quarz entstehen direkt aus der Lösung und Wiederausfällung der metastabilen amorphen Phase Opal-A (d.h. kieseligen biogenen Partikeln). Als Ausgangsprodukte der Zeolithbildung sind Opal-A, Vulkaniklastite und Smektit zu nennen. Das einzige in den Sedimenten gefundene Zeolithmineral ist Klinoptilolith, der sich auf den Sedimentschnitt 245 - 270 m beschränkt (s.a. BEIERSDORF & NATLAND 1983). Die Zusammensetzung der sekundären kieseligen Partikel werden bei weitem von Opal-CT und Quarz dominiert.

#### **Sonstige Partikel:**

Weitere sekundäre Sedimentpartikel, die unter 'Sonstige Partikel' zusammengefaßt werden, sind opake Metalloxyde, Pyrit und Markasit. Diese Partikelgruppe ist zum überwiegenden Teil frühdiagenetisch gebildet worden und wird deshalb nicht im Detail diskutiert. Pyrit und Markasit kommt eine Sonderrolle zu, da sie besondere thermische Verhältnisse und pH-Werte anzeigen (s. Kap. 5.1.1.3).

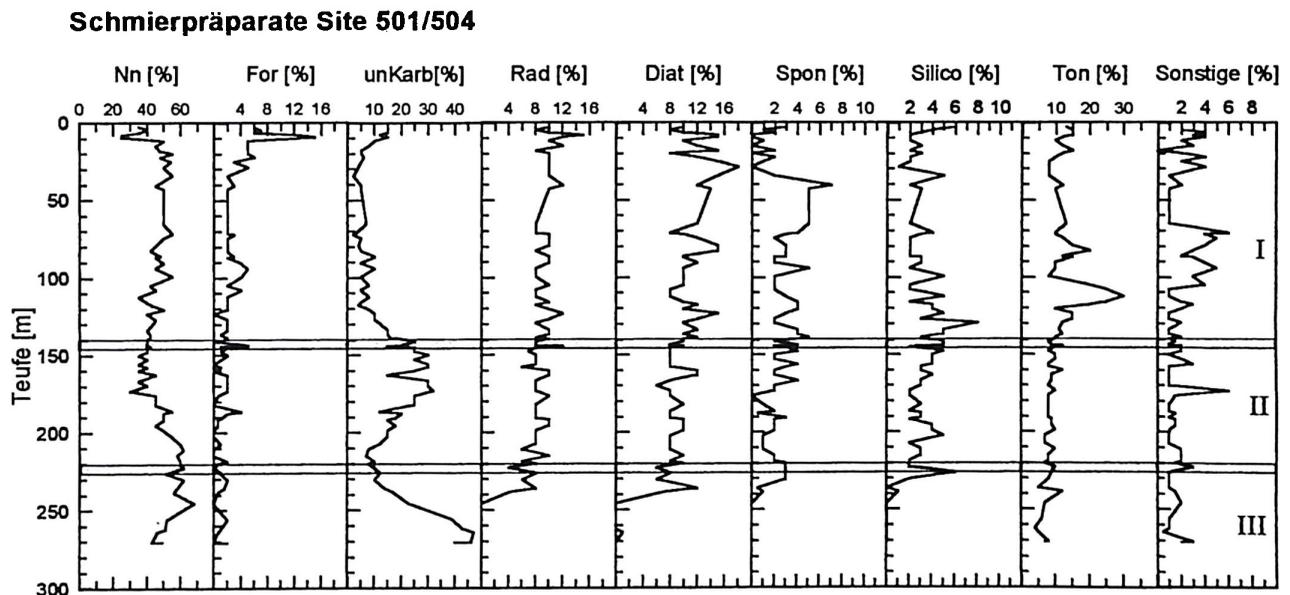
### 3.3 VERTEILUNG DER KOMPONENTEN

Trotz ihrer geringen Entfernung voneinander unterscheiden sich die erbohrten Sedimentfolgen der Bohrlokation 501/504 und 505 deutlich. Diese Unterschiede sind auf unterschiedliche Sedimentationsraten, Alter und diagenetische Reaktionen der Sedimente zurückzuführen. Die Analyse der Zusammensetzung der Sedimente wird aus diesem Grund für jede Bohrlokation gesondert durchgeführt.

Bei der Beschreibung der Sedimente wird in diesem Kapitel der Schwerpunkt auf die Verteilung von Partikeln gelegt. Die mikroskopische Beschreibung der Petrographie der Sedimente beider Bohrlokationen wird im Kapitel 4 gemeinsam mit der Beschreibung von Diageneseprodukten vorgelegt.

#### 3.3.1 BOHRLOKATION 501/504

Lithologisch handelt es sich bei den untersuchten Proben der Bohrung 501/504 um Nannofossil-Schlamm, Nannofossil-Kreide und Kalkstein mit Porzellaniten und Homsteinen (Chert). Das erbohrte Profil wurde von den Erstbearbeitern (SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY 1983) dementsprechend in drei lithologische Einheiten (I - III) untergliedert, wobei die Kriterien Festigkeit und Zusammensetzung des Sediments eingingen (s. Kapitel 1.2, Abb. 4 u. 6). Die Lithologie spiegelt grob den Grad der Diagenese wider und die lithologischen Grenzen der Sedimentkerne können nach BEIERSDORF & NATLAND (1983) als diagenetische Grenzen aufgefaßt werden: mit zunehmender Teufe wächst der Grad der Diagenese.



**Abb. 12:** Verteilung der an Schmierpräparaten quantifizierten Sedimentpartikel der Bohrlokation 501/504 in Abhängigkeit zur Teufe (eigene Zählungen). Zusätzlich angegeben sind die diagenetischen Grenzen und die lithologischen Einheiten I - III. Nn = Nannofossilien, For = Foraminiferen, unKarb = unbestimmbares Karbonat, Rad = Radiolarien, Diat = Diatomeen, Spon = Spongien, Silico = Silicoflagellaten.

In Tabelle A3 und Abbildung 12 sind die Gehalte an primären Partikeln in Abhängigkeit der Teufe dargestellt. Die Karbonatfraktion der untersuchten Sedimentproben wird von kalkigen Nannofossilien (Nn) dominiert (25 - 68 %). Die Gehalte an Foraminiferen (For) und unbestimmbarem Karbonat (unKarb) liegen zwischen 0 - 15 % bzw. 2 - 47 %. In 120 m Teufe wächst der Anteil an unbestimm-

barem Karbonat stark an, erlangt in etwa 150 - 180 m für diesen Sedimentabschnitt maximale Werte und tritt unter diesem Abschnitt wieder stark zurück (s. Abb. 12). Ein erneuter Anstieg zu Werten zwischen 40 - 50 % ist im unteren Abschnitt der Einheit III zu verzeichnen.

In der Opalfraktion überwiegen Diatomeen- (Diat) und Radiolarienreste (Rad) mit einem Anteil von 10 - 20 % bzw. 6 - 15 % (Abb. 12). Die Häufigkeiten von Schwammnadeln (Spon) und Silicoflagellaten (Silico) liegen jeweils um 5 %. Allen kieseligen biogenen Komponenten ist gemein, daß ihre Gehalte im oberen Bereich der lithologischen Einheit III stark zurück gehen und sie im unteren Bereich der Einheit III fehlen.

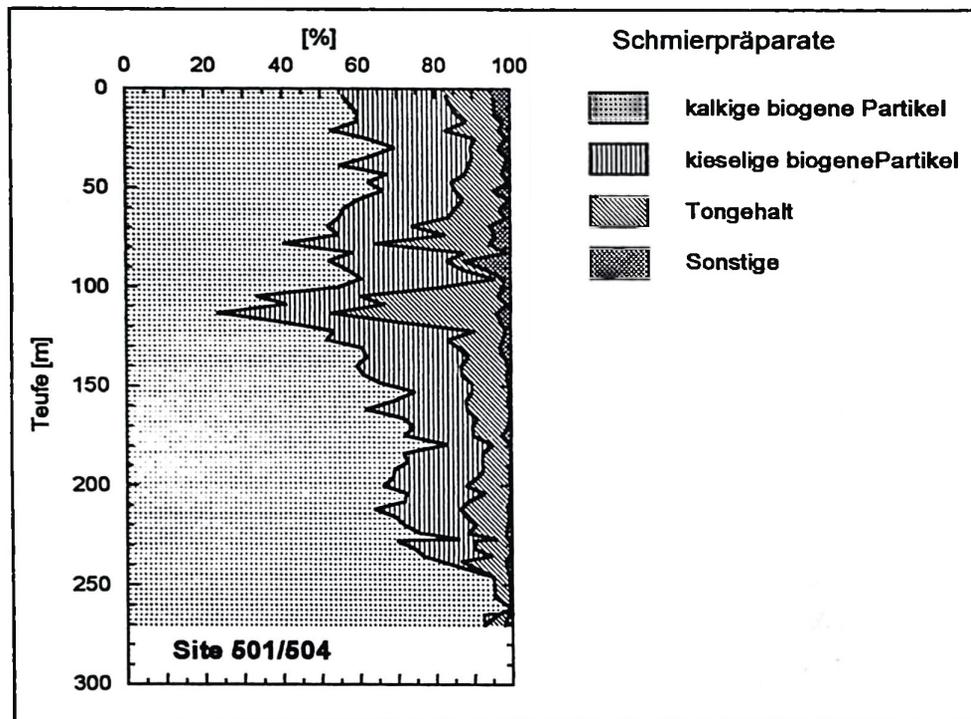


Abb. 13: Verteilung der an Schmierpräparaten quantifizierten Partikelgruppen der Bohrlokation 501/504 in Abhängigkeit zur Teufe. Alle zur Verfügung stehenden Daten (BEIERSDORF & NATLAND 1983 und eigene Zählungen) wurden pro Kern gemittelt.

Die anhand der Auswertung von Schmierpräparaten gewonnenen Gehalte an Sedimentkomponenten wurden zu Partikelgruppen zusammengefaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A4 aufgelistet und in Abbildung 13 als Mittelwerte pro Kern aller verfügbaren Daten (SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY 1983 und eigene Zählungen) dargestellt. Unter der Bezeichnung 'Sonstige' werden vulkanische Gläser, Pyrit und gröber klastisches Material (z.B. Quarz, Feldspäte, etc.) zusammengefaßt.

Die Gruppe der kalkigen biogenen Partikel hat den größten Anteil an der Zusammensetzung der Sedimente der Bohrlokation 501/504. Die Gehalte schwanken im Profil zwischen den Extremwerten 23 und 100 %. Mit zunehmender Teufe steigen die Gehalte der Karbonatfraktion an und erreichen in Einheit II und III meist Werte, die über dem Mittelwert von 66 % liegen.

Die zweitgrößte Fraktion des Sediments besteht aus kieseligen biogenen Partikeln. Im Gesamtprofil werden Gehalte zwischen 0 und 37 % Biogenopal erreicht; der Mittelwert liegt bei 21 %. Ab einer Teufe von 227 m, dies entspricht etwa der Grenze zur Einheit III, wurden nur noch vereinzelt kieselige Organismen gefunden. Der gesamte Gehalt an Biogenopal ist ab dieser Teufe, bis auf einige spezielle Horizonte (vgl. Kap. 4), zu authigenen Phasen (Opal-CT, Mikroquarz) umkristallisiert worden (Verteilung der authigenen Kieselphasen: s.u., Abb. 13).

Die Tongehalte des Sediments liegen im Durchschnitt bei 10 % und schwanken i.a. zwischen 8 und 15 %. Absolute Maxima von ca. 30 bzw. 44 % liegen in 75 - 80 m und 100 - 120 m Teufe. In diesen tonigeren Abschnitten der Bohrung treten die Prozentanteile der Karbonat- und Opalfraktion entsprechend zurück (Abb. 12 u. 13).

Mit Hilfe der Schmierpräparat-Analyse lassen sich keine bzw. nur wenige diagenetisch gebildete Phasen erfassen. Zum einen sind die authigenen Phasen zu klein, so daß sie nicht mehr mit dem LM identifiziert werden können. Zum anderen lassen sich von den stark verfestigten Proben nur unzureichende Schmierpräparate herstellen. Um dennoch Aufschluß über die Verteilung von authigenen Phasen zu erhalten, wurde die Sedimentzusammensetzung zusätzlich mit Hilfe des REM bestimmt. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Tabelle A5 im Anhang aufgelistet und in Abbildung 14 dargestellt. Die prozentuale Verteilung der Biogene unterscheidet sich von den Ergebnissen der Schmierpräparate, da unter dem REM noch weitere, hauptsächlich authigene Partikel gezählt wurden und sich dadurch das Spektrum an quantifizierten Partikeln erweitert. Weil die Verteilung der primären Partikel schon oben kommentiert wurde, wird hier nur auf die Verteilung der sekundären, d.h. diagenetisch neugebildeten Phasen eingegangen. Primäre Komponenten werden nur dann einbezogen, wenn ihre Häufigkeitsverteilung den Verlauf der Diagenese wiedergibt.

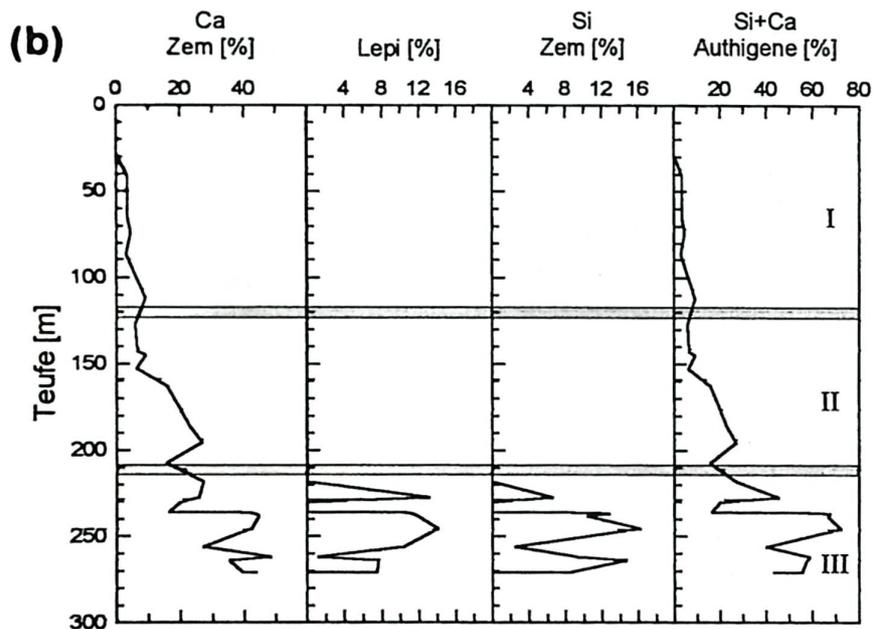
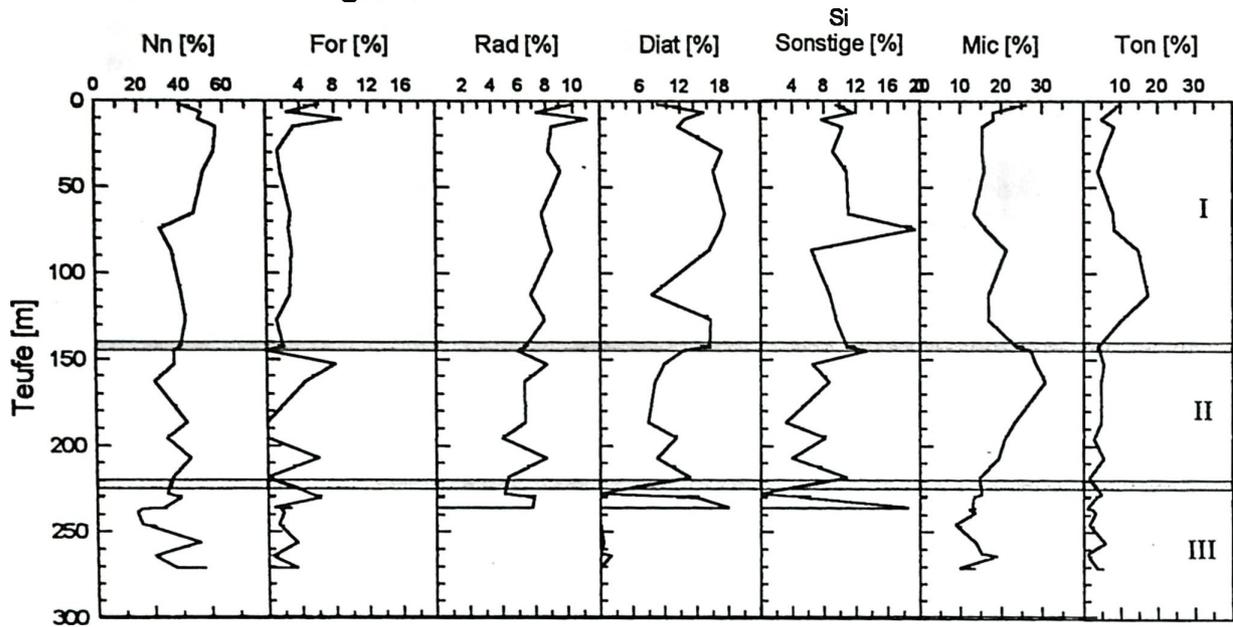
Die augenfälligsten Häufigkeitsänderungen mit zunehmender Teufe sind bei calcitischen Neubildungen (CaZem), Biogenopal (Rad, Diat, SiSonstige), Opal-CT-Lepidosphären (Lepi) und Quarzementen (SiZem) zu beobachten (Abb. 14b). Die Verteilung dieser Partikel kann zur Beschreibung des Diagenesegrades herangezogen werden.

Die ersten deutlich ausgebildeten Zemente (bzw. Überwüchse) wurden in Probe 504-5-1, 113 in ca. 30 m Teufe gefunden. Der Anteil an Calcizementen ist bis in ca. 160 m Teufe sehr gering und übersteigt nur einmal geringfügig 10%. Die Zementgehalte wachsen bei zunehmender Versenkung stetig an und erreichen im unteren Abschnitt der Bohrung maximale Werte von rund 49 %. In Abbildung 15 sind die einzelnen Sedimentpartikel der REM-Analyse zu Partikelgruppen zusammengefaßt. Es wird ersichtlich, daß nicht die gesamten primären Karbonatpartikel von der Diagenese erfaßt werden, sondern ein Teil der Gehäuse und Skelette erhalten bleibt. Die authigenen Karbonatphasen erreichen innerhalb der Karbonatfraktion maximal 62 % (s. Tab. A5).

Mit Hilfe des REM konnten die lichtmikroskopisch unbestimmbaren Karbonatpartikel weiter differenziert werden. Es handelt sich dabei hauptsächlich um 0.2 bis 4 µm große Calcitkristalle mit anhedralem Habitus. Nur in Einzelfällen sind ideale Kristallflächen ausgebildet. Diese Partikel werden nach MATTER (1974) als Micarb (microcrystalline carbonate) bezeichnet und gehen auf den mechanischen und lösungsbedingten Zerfall von kalkigen biogenen Komponenten zurück. Ein weiterer Teil des unter dem LM unbestimmbaren Karbonats besteht aus Calcitneubildungen, die sich aufgrund ihrer idealer ausgebildeten Kristalle (sub- bis euhedraler Habitus) von den Micarb-Partikeln unterscheiden.

Die Verteilung der Micarb-Partikel (Mic) zeigt eine deutliche Teufenabhängigkeit (Abb. 14a) und gleicht damit der Verteilung von unbestimmbaren Karbonat in den Einheiten I und II: geringe Gehalte in Einheit I und hohe Gehalte zwischen 150 und 200 m Teufe. Deutliche Unterschiede ergeben sich für Einheit III. Die Gehalte an Micarb liegen in diesem Sedimentabschnitt meist um 10 % während die Gruppe der unbestimmbaren Karbonate die höchsten Gehalte erreicht (Abb. 12 u. 14a). Es zeigt sich damit, daß der überwiegende, als unbestimmbare Karbonatpartikel bezeichnete Teil (Schmierpräparat-Analyse) der kleinen Calcitkristalle der Einheit III neugebildet wurde.

**(a) Verteilung der Sedimentpartikel Site 501/504  
REM-Auswertung**



**Abb. 14:** Verteilung der am REM quantifizierten Sedimentpartikel der Bohrlokation 501/504 in Abhängigkeit zur Teufe. (a) Verteilung der primären Partikel. (b) Verteilung der authigenen Partikel. Zusätzlich angegeben sind die diagenetischen Grenzen und die lithologischen Einheiten (I - III). Nn = Nannofossilien, For = Foraminiferen, unKarb = unbestimmbares Karbonat, Rad = Radiolarien, Diat = Diatomeen, Mic = Micarb, Ca Zem = calcit. Zemente, Lepi = Lepisphären, Si Zem = kiesel. Zemente.

In 227 m Teufe gehen die Anteile an kieseligen Mikrofossilien stark zurück und gleichzeitig tritt in dieser Teufe erstmals Opal-CT in Form von Lepisphären auf (Abb. 14). Im weiteren Verlauf der Bohrung nehmen die authigenen kieseligen Neubildungen (Lepisphären sowie Zemente aus Quarz und Chalcidon) schnell zu. Allerdings erst unterhalb einer Kerntiefe von 236 m bleiben die Gehalte an Biogenopal nahe bzw. konstant 0 %, während in diesen Proben die authigenen Phasen mit erhöhten Gehalten vertreten sind. Probe 504A-4-1, 100 und 501-10-1, 3 in 256 bzw. 264.13 m Teufe enthalten zwar geringe Gehalte an Opal-A, daneben aber auch noch erhebliche Anteile an Opal-CT

und Quarz. Das Auftreten von Opal-A in diesen Teufen deutet auf eine besondere Form der Erhaltung hin (s. Kap. 4.3). In den meisten Fällen schließen sich Opal-A und Opal-CT bzw. Quarz jedoch gegenseitig aus. Eine Ausnahme stellt die kreidige Probe 504B-2-1, 78 in 270.78 m Teufe dar, in der weder Biogenopal noch authigene Kieselphasen vorhanden sind. Die Gehalte an Opal-CT-Lepidosphären und kieseligen Zementen erreichen maximal 14 % bzw. 16% (Abb. 14b).

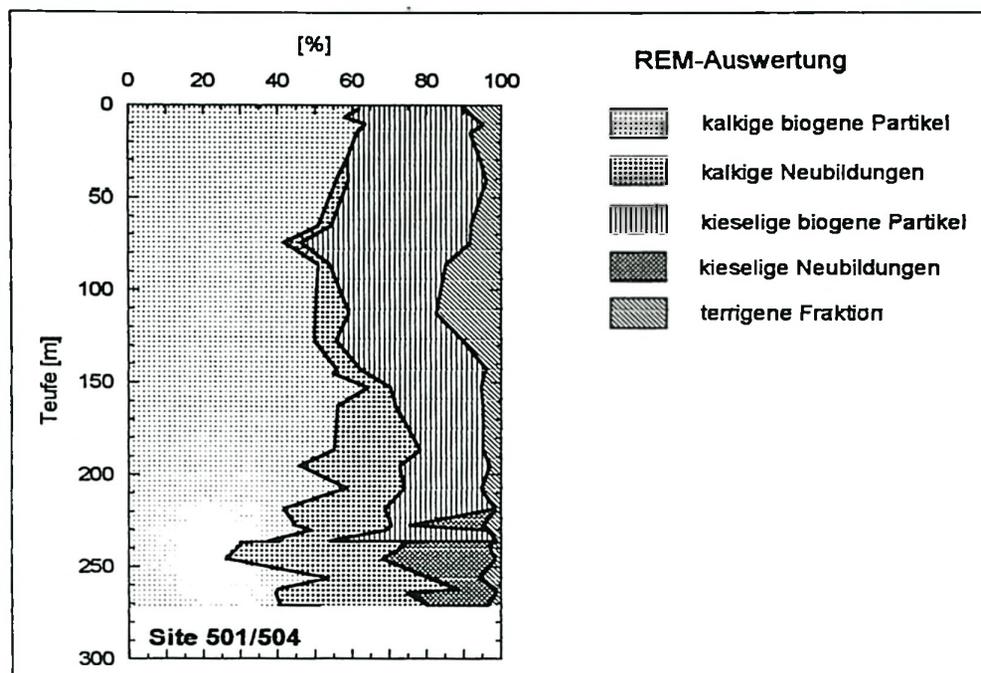


Abb. 15: Verteilung der am REM quantifizierten Partikelgruppen der Bohrlokation 501/504 in Abhängigkeit zur Teufe.

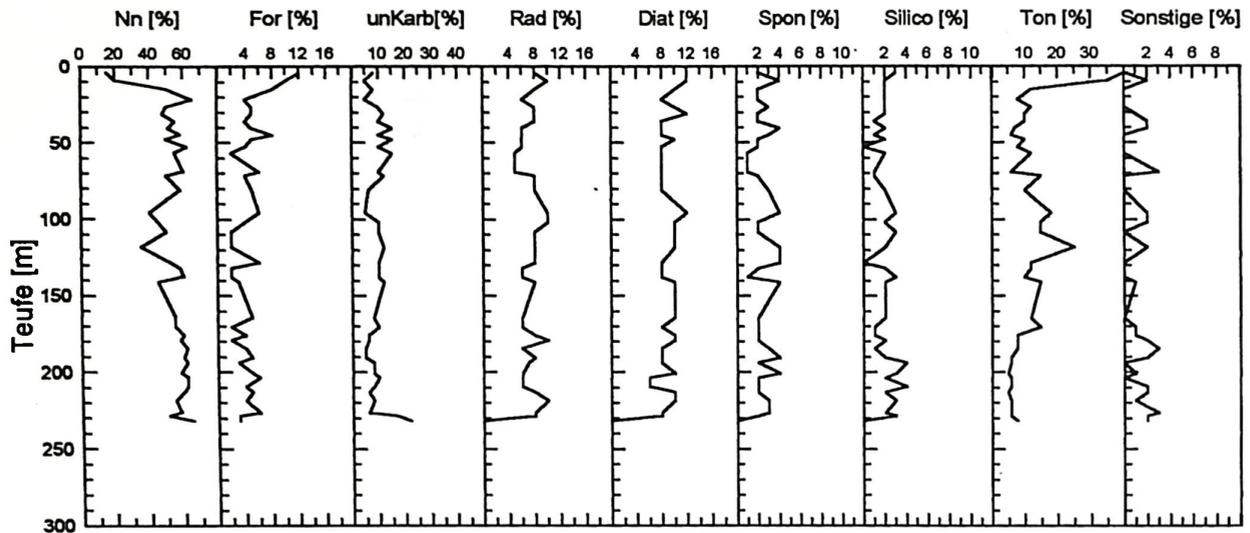
Der prozentuale Anteil der verschiedenen kieseligen Phasen am Gesamtsediment ist in Abb. 15 in Abhängigkeit zur Teufe dargestellt. In der Fraktion der kieseligen Partikel ist im Sedimentabschnitt der Einheit III der Anteil an Neubildungen meist 100 %, d.h. die Opaldiagenese hat alle primären Opalkomponenten erfaßt.

### 3.3.2 BOHRLOKATION 505

Die Sedimente der Bohrlokation 505 bestehen ausschließlich aus unverfestigtem pelagischen Tiefseeschlamm. Nur unmittelbar über der ozeanischen Kruste ist Kreide gewonnen worden. Aufgrund der Zusammensetzung wurden die Sedimente dieser Bohrlokation in drei lithologische Einheiten (I - III) gegliedert (SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY 1983). Die lithologischen Einheiten wurden in Kap. 1.2 beschrieben und sind in Abbildung 7 dargestellt.

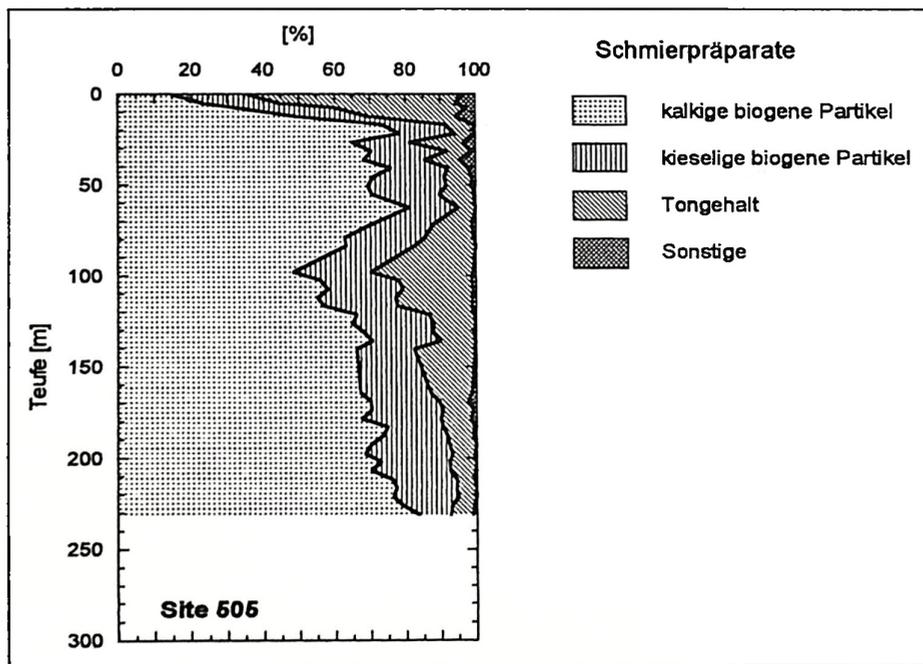
Tabelle A6 (im Anhang) und Abbildung 16 geben einen Überblick über die Verteilung der einzelnen Partikel in den untersuchten Sedimentproben in Abhängigkeit zur Teufe. Die Karbonatfraktion wird, wie schon bei Bohrlokation 501/504, von Nannofossilien (Nn) dominiert, die Gehalte von 15 - 65 % erreichen. Foraminiferenreste (For), die Anteile zwischen 2 und 12 % besitzen, spielen nur in den obersten 20 Profilmetern mengenmäßig eine stärkere Rolle. Das unbestimmbare Karbonat (unKarb) ist mit durchschnittlich 9,6 % i.a. homogen über das Profil verteilt und erreicht erst an der Basis der Bohrung steigende Gehalte (maximal 22 %).

## Schmierpräparate Site 505



**Abb. 16:** Verteilung der an Schmierpräparaten quantifizierte Sedimentpartikel der Bohrlokation 505 in Abhängigkeit zur Teufe (eigene Zählungen). Nn = Nannofossilien, For = Foraminiferen, unKarb = unbestimmbares Karbonat, Rad = Radiolarien, Diat = Diatomeen, Spon = Spongien, Silico = Silicoflagellaten.

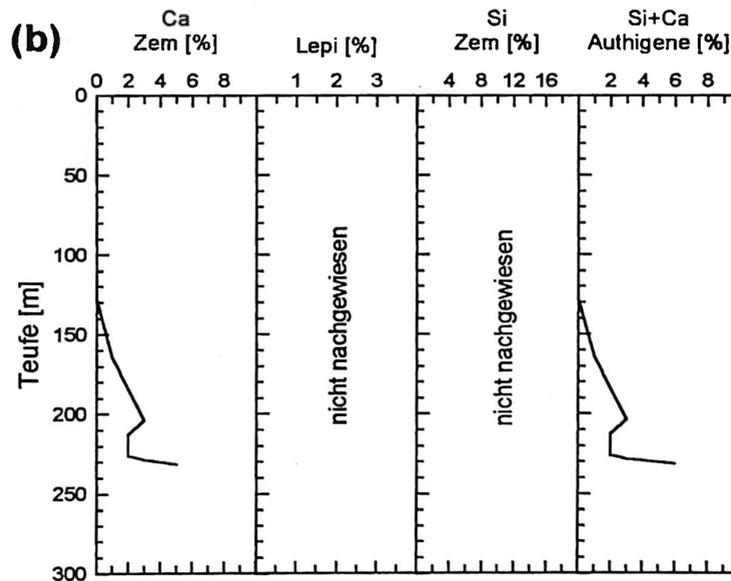
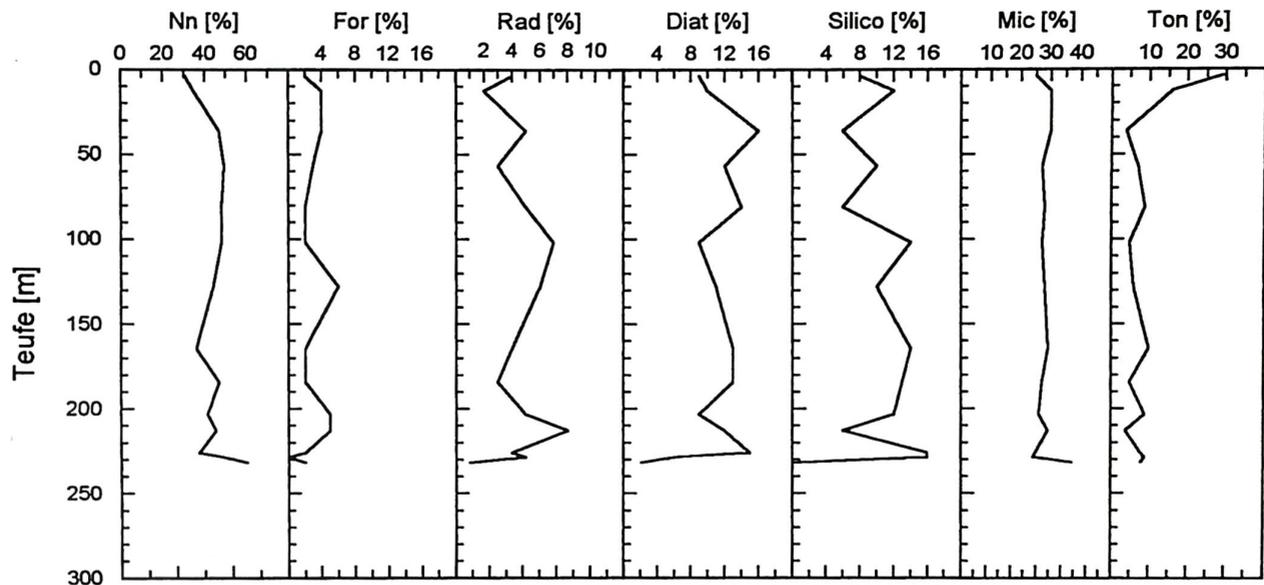
Die Opalfraktion wird von den in gleichen Anteilen enthaltenen Resten von Radiolarien (Rad) und Diatomeen (Diat) (0 - 10 % bzw. 0 - 12 %) charakterisiert. Schwammnadeln (Spon) und Silicoflagellaten (Silico) spielen nur eine untergeordnete Rolle (Abb. 16). Auffällig ist, daß im Gegensatz zur Bohrlokation 501/504 erst in der tiefsten Probe (231.68 m Teufe) die Anteile an kieseligen Biogenen stark zurückgehen.



**Abb. 17:** Verteilung der an Schmierpräparaten quantifizierte Partikelgruppen der Bohrlokation 505 in Abhängigkeit zur Teufe. Alle zur Verfügung stehenden Daten (BEIERSDORF & NATLAND 1983 und eigene Zählungen) wurden pro Kernhälfte gemittelt.

Tabelle A7 und Abbildung 17 zeigen die Verteilung der drei wichtigsten Partikelgruppen der Sedimente der Bohrlokation 505, dargestellt als Mittelwerte pro Kernhälfte in Abhängigkeit zur Teufe. Auch in Bohrung 505 dominieren im Sediment die **kalkigen biogenen Partikel** mit Gehalten zwischen 15 und 85.7 % (Mittelwert von 65.4 %). Die geringen Gehalte an kalkigen Partikeln im obersten Sedimentabschnitt gehen auf eine Verdünnung der Karbonatfraktion durch Tonminerale zurück.

**(a) Verteilung der Sedimentpartikel Site 505  
REM-Auswertung**



**Abb. 18:** Verteilung der am REM quantifizierten Sedimentpartikel der Bohrlokation 505 in Abhängigkeit zur Teufe. (a) Verteilung der primären Partikel. (b) Verteilung der authigenen Partikel. Nn = Nannofossilien, For = Foraminiferen, unKarb = unbestimmbares Karbonat, Rad = Radiolarien, Diat = Diatomeen, Mic = Micarb, Ca Zem = calcit. Zemente, Lepi = Lepisphären, Si Zem = kiesel. Zemente.

Die Verteilung der **kieseligen biogenen Partikel** zeigt im obersten Abschnitt keine Auswirkungen auf diese erhöhten Tongehalte. Biogenopal ist über das gesamte Profil gleichmäßiger verteilt und schwankt zwischen 9 und 27.6 %. Die niedrigsten Werte wurden an der Basis des Gesamtprofils gezählt.

Die Tongehalte der Sedimente sind im obersten Abschnitt höher als in Bohrung 501/504. Es werden Gehalte von bis zu 60 % erreicht. Darunter ist die Tonverteilung ähnlich wie in der Bohrlokation 501/504 und schwankt zwischen 5 und 38.3 %. Auch in der Bohrlokation 505 ist eine Gegenläufigkeit der Verteilungskurven von Karbonat und Ton festzustellen (Abb. 18 u. 19).

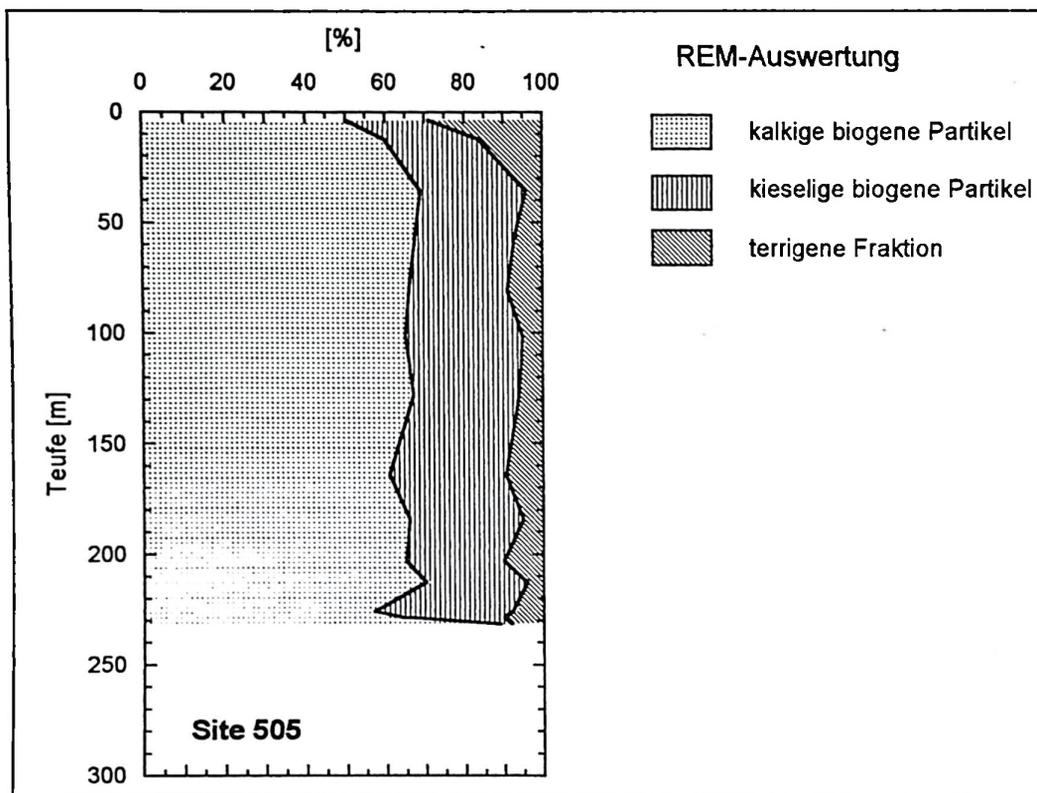


Abb. 19: Verteilung der am REM quantifizierten Partikelgruppen der Bohrlokation 505 in Abhängigkeit zur Teufe.

Die Abbildungen 18 und 19 zeigen die Ergebnisse der REM-Auswertung und verdeutlichen, daß die Sedimente der Bohrlokation 505 sich signifikant in den Gehalten an Calcit- und Quarzementen von Bohrlokation 501/504 unterscheiden. Calcitneubildung tritt erst in 140 m auf und erreicht maximal 5 %. Opal-CT-Lepisphären und Quarzemente konnten keine nachgewiesen werden. In Abbildung 18 wird deutlich, daß die kalkigen Authigene nur einen geringen Anteil am Gesamtsediment ausmachen.

### 3.4 DISKUSSION UND INTERPRETATION

Die Auswertung der Zusammensetzung der untersuchten Sedimente und die Verteilung der primären und sekundären (d.h. authigen gebildeten) Partikel der beiden Bohrlokationen geben erste Hinweise auf das Ausmaß der Versenkungsdiagenese. Sie bestätigen und erweitern die Ergebnisse der Arbeiten von BEIERSDORF & NATLAND (1983), BEIERSDORF & RÖSCH (1983) und WETZEL (1989).

Im Ablagerungsraum Panama-Becken steht für die Diagenese im wesentlichen ein Drei-Stoffsystem aus Karbonat, Opal und Tonmineralen zur Verfügung. Die Fraktionen Karbonat und Opal können als monomineralisch betrachtet werden. Zwischen den beiden Bohrlokationen bestehen keine Unterschiede in der Zusammensetzung der primären Partikelgruppen, denn Lösungsvorgänge und Vor-

sortierung der Partikel in der Wassersäule sind für beide Bohrlokationen gleichermaßen wirksam. Deutliche Unterschiede bestehen jedoch in den Sedimentationsraten, dem Grad der Diagenese und dem Alter der Sedimente.

Da sich Bohrlokation 505 in einer Grabensituation befindet, sind die Sedimentationsraten hier größer als in Bohrlokation 501/504 (s. Kap. 1.2). Dies hat zur Folge, daß die Sedimentsäulen der beiden Lokationen nahezu gleiche Mächtigkeiten aufweisen, obwohl die ältesten Sedimente der Bohrlokation 505 mit 3.9 Ma deutlich jünger sind als jene der Bohrlokation 501/504 (5.9 Ma). Eine Teufe von 150 m in Bohrlokation 501/504 entspricht einer Teufe von 230 m in Bohrlokation 505. Die Sedimentauflast pro Altersstufe war demnach in Bohrlokation 505 größer als in 501/504. Die Verteilung der primären und authigenen Partikel zeigt, daß in Bohrlokation 501/504 der Grad der Diagenese erheblich größer ist als in Lokation 505. Die hohen Temperaturen in den Sedimenten der Bohrlokation 501/504 haben die Diagenese forciert. Die niedrigen Temperaturen, die in den Sedimenten der Bohrung 505 herrschen, konnten nicht durch eine höhere Sedimentauflast kompensiert werden.

Der Unterschied zwischen den beiden Bohrlokationen wird an der Verteilung einiger Partikel besonders augenfällig. Dazu zählen unter dem LM unbestimmbare Karbonatpartikel, Micarb, Calcit-zemente, Biogenopal und kieselige Neubildungen (Lepispähren, Quarzzemente).

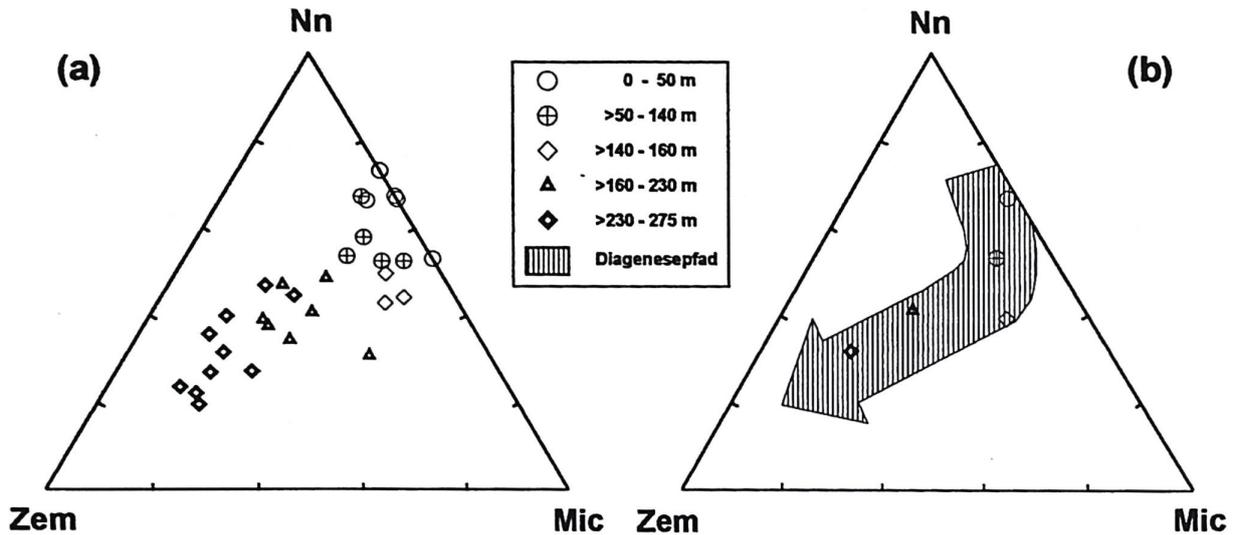
Die Verteilungskurve des unbestimmbaren Karbonats der Sedimente aus Bohrlokation 501/504 (Abb. 12) zeigt einen für die Karbonatdiagenese pelagischer Sedimente typischen Verlauf: Nach ADELSECK et al. (1973), SCHLANGER & DOUGLAS (1974) und GARRISON (1981) zerfallen kleine Coccolithen und Foraminiferen durch diagenetische Lösung zunächst zu Micarb-Partikeln. Im Zuge der Diagenese wird Micarb dann gelöst und als Zement wieder ausgefällt.

Im Gegensatz dazu deutet sich bei den Sedimenten der Bohrlokation 505 erst unmittelbar über der ozeanischen Kruste ein Maximum in der Verteilung von unbestimmbaren Karbonatpartikeln an. Der Anteil an authigenen Karbonatpartikeln und damit der Grad der Diagenese bleibt sehr gering (s. Abb. 16).

Die Verteilung des Biogenopals und der kieseligen Zemente gibt Auskunft über die  $\text{SiO}_2$ -Diagenese. Ab einer Teufe von 227 m gehen in den Sedimenten der Bohrlokation 501/504 die Gehalte an Biogenopal stark zurück und in Teufen >236 m sind nur noch in Ausnahmefällen kieselige biogene Komponenten erhalten. Die kieseligen Organismen sind diagenetisch weggelöst worden und fallen an anderer Stelle wieder als Opal-CT oder Quarz aus. Die authigenen kieseligen Phasen (Opal-CT-Lepispähren und Quarzzement) markieren mit ihren Häufigkeitsverteilungen ganz deutlich das Einsetzen der Opaldiagenese (Abb. 12 - 15).

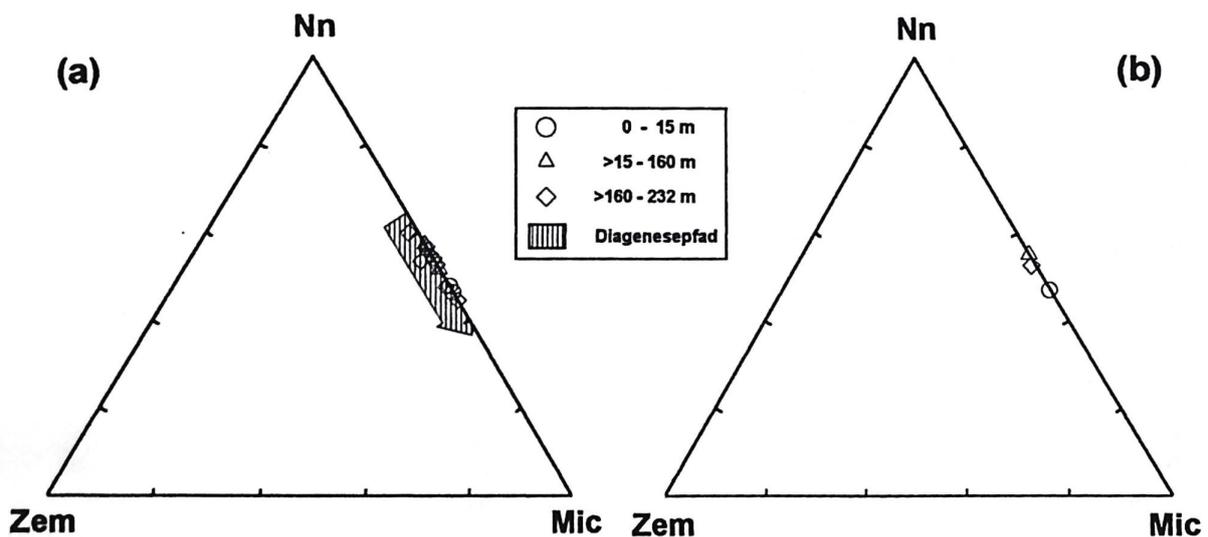
In Sedimenten der Bohrlokation 505 wurden bis zur Endteufe kieselige Mikrofossilien gefunden und die Gehalte an Opal-CT-Lepispähren sind minimal (Abb. 16 -19).

Mit zunehmender Teufe wächst die Quantität der Mineralneubildungen. Das Verteilungsmuster der primären und authigenen Partikel Nannofossilien (Nn), Micarb (Mic) und Zement (Zem) gibt Aufschluß über den Diagenesepfad der Sedimente (Abb. 20). Die im ternären Diagramm dargestellten Punkte der Partikelgehalte zeigen eine deutliche, nach Teufenintervallen gestaffelte Verteilung (Abb. 20a). Das Sediment der Bohrlokation 501/504 entwickelt sich von einem weichen Schlamm, der von Nannofossilien dominiert wird, zunächst zu einer zähen Kreide, die an Micarb angereichert ist. Als Endprodukt der Versenkungsdiagenese entwickelt sich die Kreide hin zu einem harten und diagenetisch stabilen Kalkstein, der überwiegend Zemente enthält. Einzelne Proben können aufgrund ihrer Zusammensetzung oder ihres Gefüges (z.B. Bioturbation) von diesem Trend abweichen. Die Mittelwerte der Konzentrationsverteilungen für jedes Intervall verdeutlichen jedoch den Verlauf des Diagenesepfads der Sedimente der Bohrung 501/504 (Abb. 20b).



**Abb. 20:** Ternäre Darstellung der Sedimentpartikel Nannofossilien-Micarb-Zement (Nn-Mic-Zem) der Bohrlokation 501/504. Die einzelnen Partikelgehalte wurden aus den REM-Analysen abgeleitet und auf eine Summe von 100 % normiert. Die Probenpunkte sind nach Teufenintervallen gegliedert. (a) Verteilung der einzelnen Meßwerte. (b) Verteilung der pro Teufenintervall gemittelten Meßwerte. Der Diagenesepfad wird durch den Pfeil veranschaulicht.

In Abbildung 21 sind die Verteilungsmuster von Nannofossilien (Nn), Micarb (Mic) und Zementen (Zem) der Bohrlokation 505 im ternären Diagramm dargestellt. Die Probenpunkte der lithologischen Einheit I (0 - 14.50 m) sind sehr stark an Nannofossilien abgereichert bzw. an Micarb angereichert. Dies ist nicht auf verstärkte Diagenese in diesem Intervall zurückzuführen, sondern auf einen erhöhten Toneintrag (s.o.). Zum einen verdünnt ein erhöhter Eintrag an Ton den Anteil an Karbonatpartikeln und führt zu niedrigeren Gehalten an Nannofossilien. Zum anderen erhöht sich der Micarbanteil durch mechanische Kompaktion aufgrund des erhöhten Kompaktionsverhalten der mergeligen Sedimente.



**Abb. 21:** Ternäre Darstellung der Sedimentpartikel Nannofossilien-Micarb-Zement (Nn-Mic-Zem) der Bohrlokation 505. Die einzelnen Partikelgehalte wurden aus den REM-Analysen abgeleitet und auf eine Summe von 100 % normiert. Die Probenpunkte sind nach Teufenintervallen gegliedert. (a) Verteilung der einzelnen Meßwerte. (b) Verteilung der pro Teufenintervall gemittelten Meßwerte. Der Diagenesepfad wird durch den Pfeil veranschaulicht.

Unterhalb der Einheit I verfolgen die darstellenden Punkte der Partikelgehalte den zu erwartenden Diagenesepfad. Mit zunehmender Teufe nimmt der Gehalt an Micarb zu. Wegen der nur geringen Karbonatdiagenese fallen die darstellenden Punkte alle in die Nähe der Kante Nn-Mic des ternären Diagramms.

WETZEL (1989) hat die Prozentanteile an Zement der Bohrlokationen 501/504 und 505, und damit den Grad der Diagenese, aus Überlagerungsstreß, Kompressionsverhalten der Sedimente und Porosität berechnet. Ein Vergleich von kalkulierten (WETZEL 1989) und am REM ausgezählten Zementgehalten (vorliegende Studie) führt im Fall der Bohrung 501/504 zu einer relativ guten Übereinstimmung (s. Tab. 2). Die ausgezählten Zementgehalte der Bohrung 505 liegen jedoch deutlich niedriger als die von WETZEL (1989) kalkulierten Werte.

Tab. 2: Vergleich von kalkulierten (WETZEL 1989) und am REM ausgezählten (vorliegende Studie) Zementgehalten der Bohrungen 501/504 und 505.

	Zementgehalt (%) (WETZEL 1989)	Zementgehalt (%) (diese Studie)
Bohrlokation 501/504 100 m Teufe	11	10.7
Bohrlokation 501/504 200 m Teufe	33	26.8
Bohrlokation 505 100 m Teufe	7	nicht nachgewiesen
Bohrlokation 505 200 m Teufe	21	3

Ein Grund für diese Diskrepanz könnten die in Bohrung 505 herrschenden höheren Sedimentationsraten sein, durch die sich pro Alterstufe eine höhere Auflast ergibt (s.o.). Dies könnte zur Folge haben, daß die in die Berechnung einfließenden sedimentphysikalischen Parameter beeinflußt wurden und somit zu überhöhten kalkulierten Zementgehalten führen. Geringere Porositäten und höhere Scherfestigkeiten, die sich aufgrund stärkerer mechanischer Kompaktion einstellen, täuschen eine Zementation durch chemische Kompaktion vor. Weiterhin wird das Rotary-Bohrverfahren, das beim Abteufen der Bohrung 505 angewendet wurde, zu einer Verfälschung der kalkulierten Zementgehalte geführt haben.

#### 4 DIAGENESE DER SEDIMENTE: I. PETROGRAPHIE

Von den drei Hauptbestandteilen der Sedimente der Bohrungen 501/504 und 505 sind biogenes Karbonat und biogener Opal die wichtigsten Partikelgruppen, die aufgrund der Diagenese petrographische Veränderungen erfahren. Die Tonminerale sind an der Diagenese nur in geringem Maße beteiligt und werden daher nicht näher petrographisch untersucht. Damit reduziert sich das Ausgangsmaterial für die Versenkungsdiagenese auf ein relativ einfaches System aus biogenem Karbonat und biogenem Opal. Selbst diese beiden Gruppen von Sedimentpartikeln sind mineralogisch sehr homogen aufgebaut und bestehen aus Niedrig-Magnesium-Calcit (LMC) bzw. Opal-A (vgl. Kap. 3). Da in den untersuchten Sedimenten der Anteil an Karbonat bei weitem überwiegt, soll in erster Linie die Versenkungsdiagenese der Karbonate untersucht werden.

Die Diagenese umfaßt alle Vorgänge im Sediment, die vom Zeitpunkt der Einbettung der primären Komponenten im Sediment bis zum Beginn der Anchimetamorphose ablaufen. Dabei werden durch biologische, physikalische und chemische Prozesse Gefüge, Textur, Porosität und Mineralogie der ursprünglichen Primärkomponenten bzw. des Sediments verändert. Es wird keine Unterscheidung zwischen prä- und postsedimentärer Lösung gemacht, da dies nach erfolgter Diagenese ohnehin nicht mehr feststellbar ist.

Die Veränderungen, die sich während der Diagenese eines karbonatreichen pelagischen Sediments einstellen, werden nach SCHOLLE (1977) und SCHOLLE & HALLEY (1985) von zwei sich gegenseitig unterstützenden Hauptprozessen geprägt:

- (1) Bei der **mechanischen Kompaktion** kommt es infolge von Auflast zur Entwässerung des Sediments, zur Neuorientierung von Sedimentpartikeln und zum Zerschneiden von einzelnen Komponenten, wodurch die Porosität des Sediments herabgesetzt wird. Es dominiert ein Korn-gestütztes Gefüge mit offenem Porenraum.
- (2) Bei der **chemischen Kompaktion** kommt es zur Lösung und Drucklösung kalkiger Partikel. Aus den Porenlösungen kann Calcit an Porenwänden z.B. in Form von syntaxialen Überwüchsen auf bestimmten Coccolithophoriden und als einzelne, frei in den Porenraum wachsende Zemente ausgefällt werden. Dieser Prozeß ist von der Thermodynamik des Reaktionssystems Calcit/Porenwasser abhängig. Die chemische Kompaktion wird in der Literatur häufig auch als chemische Diagenese oder Rekristallisation bezeichnet. Der Begriff chemische Kompaktion wurde zum erstenmal von LLOYD (1977) angewendet und stand für den Porositätsverlust in Kalksteinen, der ausschließlich auf Rekristallisation im Porenraum zurückzuführen ist. Es werden keine "allochthonen", gelösten Karbonatphasen herbeigeführt.

Durch die **mechanische Kompaktion** kann die Porosität eines frisch abgelagerten Tiefseesediments von anfänglich 80 - 90 % auf 60 - 70 % reduziert werden (SCHLANGER & DOUGLAS 1974, SCHOLLE & HALLEY 1985), was ungefähr der Hälfte der durchschnittlichen Gesamtreduktion der Porosität, die sich im Verlauf der Versenkungsdiagenese einstellen kann, entspricht. Insgesamt geht damit eine leichte Verfestigung des Sediments einher, wobei jedoch die Plastizität erhalten bleibt. Die Stabilität des Sediments wird durch Verschachteln und Verzahnen von Partikeln erreicht.

Auf den Prozeß der **chemischen Kompaktion**, der auch den Chemismus des Sediments verändert, wird hier detaillierter eingegangen. Das Ausgangsmaterial für die Karbonatdiagenese besteht aus LMC, der stabilsten marin gebildeten Karbonatphase. In einem System, das aus Feststoff und Lösungsmittel besteht (hier: Karbonat/Porenwasser) wird unter normalen Umständen immer das

thermodynamische Gleichgewicht der chemischen Lösungs- und Fällungsreaktion angestrebt. Im Fall der Karbonate lautet die chemische Reaktion folgendermaßen:



Die biogenen Karbonatpartikel wurden jedoch in der photischen Zone von Planktonorganismen aus physiologischen Lösungen ausgefällt. Nach eventuellen Vorsortierungen durch Lösung und Fragmentierung in der Wassersäule und im Grenzbereich Wasser/Sediment werden die Partikel abgelagert und schließlich eingebettet. Im Sedimentverband stehen die einzelnen Partikel zunächst in Kontakt mit dem Porenwasser. Die einzelnen Karbonatpartikel sind nunmehr völlig anderen thermodynamischen Gegebenheiten ausgesetzt, als am Ort ihrer Entstehung. Das Resultat ist ein thermodynamisches Ungleichgewicht der o.g. chemischen Reaktion, das durch Lösungs- und Ausfällungsreaktionen zu einem Gleichgewicht ausbalanciert wird. Die Lösung der biogenen Calcitkristalle wird durch das Streben nach der geringsten Freien Enthalpie ( $\Delta G$ ) in Gang gehalten. Die Änderung der gesamten Freien Enthalpie ( $\Delta G_T$ ) wird durch die thermodynamische Formel

$$\Delta G_T = G_r^\circ - G_s \quad (4.2),$$

angegeben (MORSE & MACKENZIE 1990), wobei  $G_r^\circ$  für die Standard-Freie Enthalpie der stöchiometrisch verlaufenden Reaktion im Standardzustand (d.h. bei 25 °C = 298 K und 1 bar, sowie auf einer molaren Basis) und  $G_s$  für die Freie Enthalpie in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Feststoffs steht. Je größer die spezifische Oberfläche eines Karbonatpartikels ist, desto größer ist  $G_s$  und desto stärker ist das Bestreben zur Lösung von Karbonat. Daraus folgt, daß bevorzugt kleine Karbonatpartikel (hohe spezifische Oberfläche) in Lösung gehen, während größere Karbonatpartikel (kleine spezifische Oberfläche) als Kondensationskeime fungieren und durch Aufnahme von Überwachsen wachsen. Dieses Donator-Akzeptor-Prinzip bewirkt, daß größere Karbonatpartikel auf Kosten von kleineren Partikeln wachsen (vgl. SCHLANGER & DOUGLAS 1974, MATTER et al. 1975, SCHOLLE 1977, WISE 1977).

In das Lösungsverhalten von Karbonat fließen neben der spezifischen Oberfläche eines Kristalls weiterhin noch die chemische Zusammensetzung der Calcitkristalle und Baufehler im Kristallgitter ein (MORSE & MACKENZIE 1990). Forciert wird die Lösung darüber hinaus durch Stressaufbau an Kom/Kom-Kontakten der Partikel (Drucklösung) infolge von Kompaktion durch erhöhten Überlagerungsdruck (zunehmende Versenkung). Es kommt zur Verschiebung des oben beschriebenen thermodynamischen Gleichgewichts. Durch Drucklösung und sofortiges Ausfällen (Taf. 1/8) wird der Stress und das daraus resultierende Ungleichgewicht abgebaut. Die Drucklösung ist im wesentlichen vom wirksamen Stress sowie von der Zusammensetzung des Porenwassers abhängig (NEUGEBAUER 1975). Demzufolge sind die Karbonatpartikel nach der mechanischen Kompaktion verstärkter Lösung ausgesetzt, die zur Ausfällung des gelösten Calcits an Ort und Stelle führt.

#### 4.1 PETROGRAPHISCHE DIAGENESEPHÄNOMENE DER BOHRLOKATION 501/504

In stark verkürzter Form sind die wichtigsten bereits vorhandenen petrographischen Ergebnisse der Untersuchungen von BEIERSDORF & NATLAND (1983), BEIERSDORF & RÖSCH (1983), SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY (1983), SANCETTA (1983), HEIN et al. (1983) und WILKENS & LANGSETH (1983) in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: Zusammenfassung der bereits vorliegenden petrographischen Ergebnisse der Bohrlokation 501/504.

	Einheit I	Einheit II	Einheit III
<b>Mächtigkeit</b>	0 - 143.50 m	143.50 - 227 m	227 - 274.50 m
<b>Lithologie</b>	opalführender Nannofossil Schlamm	Nannofossilkreide	Kalkstein mit Porzellanit und Hornstein
<b>Sedimentphysikal. Eigenschaften</b>	$\emptyset = 63.8 - 86 \% (79.8 \%)$ $\rho = 1.21 - 1.57 \text{ g/cm}^3 (1.32)$ $k = 0.69 - 0.95 \text{ W/m}^2\text{K} (0.80)$	$\emptyset = 57.7 - 77.4 \% (68.6 \%)$ $\rho = 1.29 - 1.56 \text{ g/cm}^3 (1.45)$ $k = 0.94 - 1.45 \text{ W/m}^2\text{K} (1.16)$	$\emptyset = 59.8 - 69.1 \% (64.5 \%)$ $\rho = 1.43 \text{ g/cm}^3$ $k = 1.27 - 1.43 \text{ W/m}^2\text{K} (1.34)$
<b>Farbe</b>	oliv-braun, beige, je nach Karbonatgehalt	hellbeige bis cremeweiß	weiß, beige (ver kieselt), grau (Porzellanit), schwarz (Hornstein)
<b>Härte</b>	weich	zäh bis fest	hart
<b>Sedimentstrukturen</b>	z.T. deutliche Schichtung, Überwiegend <i>Zoophycos</i> -Bauten, vertikale Grabbauten mit rötlichen Redox-Säumen	Schichtung ist nicht zu erkennen, <i>Zoophycos</i> , vertikale Grabbauten mit rötlichen Redox-Säumen	z.T. deutliche Schichtung, <i>Zoophycos</i> kompaktiert, Linsen und Knollen aus Hornstein
<b>Petrographie / Gefüge / Textur</b>	schlechter Erhaltungszustand aller Mikrofossilien (Kompaktion); deutliche Zunahme der Festigkeit im unteren Drittel der Abfolge	erste Überwuchse (ÜW) ab 152 m; Wachstum der ÜW mit zunehmender Teufe; ab 190 m dicke ÜW auf Discoasteriden; ab 168 m stark korrodierte Forams; mit der Teufe ansteigende Gehalte an unbestimmbaren Karbonatpartikeln	80%ige Kompaktion; kollabierte Forams; erste Hornsteine in 227 m; höchster Grad der ÜW; ab 245 m Klinoptilolith; ab 234 m alle Diatomeen u. Radiolarien weg gelöst; Verkieselung beginnt meist in Bioturbationsgängen, von dort aus fleckenartige, unregelmäßige Ausbreitung ins Gastgestein; Radiolarien u. Forams in Bioturbationsgängen durch Qz ersetzt und mit Chalcedon gefüllt;
<b>Mineralneubildungen</b>	Calcit, Pyrit	Calcit, Opal-CT (Lepidosphären), Pyrit, Markasit	Calcit, Opal-CT (Lepidosphären), Quarz (Mikroquarz, Chalcedon), Klinoptilolith, Pyrit, Markasit

$\emptyset$  = Porosität

$k$  = Wärmeleitfähigkeit

$\rho$  = Feuchtraum-Dichte

( ) = Mittelwerte

Die in Tabelle 3 aufgelisteten petrographischen Eigenschaften sind das Ergebnis von makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen, die von den Erstbearbeitern an Sedimenten und Schmierpräparaten durchgeführt wurden. Eine ausführliche Analyse der petrographischen Diagenese-Phänomene, vorallem der Karbonate, fehlen. Um zusätzlich auch submikroskopische petrographische Veränderungen der Sedimentpartikel zu dokumentieren, wurden petrographische Untersuchungen mit dem REM durchgeführt.

Die Sedimente der lithologischen Einheit I sind sehr porös und besitzen einen hohen Anteil an inter- und intrapartikulärem Porenraum. Das Gefüge der Sedimente ist sehr locker. Ab etwa 80 m Teufe ist das Gefüge etwas dichter und es mehren sich zerbrochene kalkige und kieselige Gehäuse. Die Komponenten besitzen einen engeren Kontakt zueinander. Einige Horizonte wirken dagegen sehr porös und in ihrem Gefüge sind sie kaum von den stratigraphisch jüngsten Schichten zu unterscheiden. Sie grenzen sich jedoch gegenüber jenen durch den höheren Anteil an Überwuchsen ab.

Der Hauptanteil der Foraminiferen- und Radiolariengehäuse ist leer oder nur unvollständig mit Internsediment gefüllt. Die einzelnen Schalen besitzen noch ihre ursprüngliche Ultrastruktur (Taf. 1/1). Die Matrix des Sediments besteht ausschließlich aus Coccolithen und deren Bruchstücken, Tonmineralen sowie Gehäuseresten von Diatomeen. Im unteren Abschnitt weisen Coccolithen Lösungsspuren an lateralen Teilen ihrer Schilde (meist der proximale Schild) auf und besitzen offene Zentralflächen. Durch Anlösung entlang von Suturen werden die Coccolithen instabil. Sie brechen bevorzugt entlang dieser Suren und zerfallen in einzelne Segmente, wodurch sich der Anteil an mikrokristallinem Calcit (Micarb) erhöht. Von diesem Phänomen sind bevorzugt kleine Coccolithen betroffen. Foraminiferen, die lösungsanfälliger sind als Coccolithen, werden im ganzen angelöst. Im ersten Schritt dieses beginnenden Lösungsprozeß geht der Glanz von porzellanschalenigen Formen verloren.

Ab 40.55 m Teufe (Probe 504-7-3, 115) steigt der Matrixanteil aus anhedralen mikritischen Calcitpartikeln, die aus der Korrosion von biogenen Partikeln hervorgehen, erheblich an (vgl. Kap. 3, Abb. 12 u. 14). Poren und Hohlräume größere Biogenschalen (Diatomeen-, Radiolarien-, Foraminiferengehäuse und große Coccolithen) werden von dieser feinen mikritischen Fraktion verfüllt. Weiterhin verstärkt sich die Lösung an lateralen Skelettelementen der Coccolithen. Es fehlen häufig ganze Elemente des distalen oder proximalen Schilds kleinerer Coccolithen. Überwüchse auf Coccolithenelementen sind zunächst selten, nehmen jedoch mit der Teufe zu.

Erste authigene Calcitneubildungen in Form von Überwüchsen auf Biogenen wurden bereits in 30 m Teufe gefunden und damit in deutlich geringeren Teufen als bisher (vgl. Tab. 3). Es handelt sich dabei um syntaxiale calcitische Neubildungen, die in optischer Kontinuität zu ihren Wirtskristallen (Teile von Coccolithen und bevorzugt Discoasteriden) aufwachsen (Taf. 1/2). Unterhalb einer Teufe von 112.16 m (Probe 504-31-1, 54) nimmt der Gehalt an Überwüchsen auf Coccolithen und Discoasteriden deutlich zu.

Ab 40 Teufe treten erste frei in den Porenraum wachsende Zemente auf, die in keiner optischen Abhängigkeit zu ihrem Untergrund stehen. Es handelt sich um isoliert auftretende, subhedrale Calcitkristalle von 0.2 - 2 µm Durchmesser mit nur unvollständig ausgebildeten Kristallflächen (Taf. 1/2), die wahrscheinlich noch kleinere Biogenbruchstücke als Kondensationskeime besitzen. Häufigkeit und Größe dieser Kristalle wachsen mit zunehmender Teufe. Ab 86 m Teufe (Probe 504-18-1, 131) kommt es zu Veränderungen des Habitus der Zemente. Es treten nun einzelne Zemente auf, deren Kristallflächen besser ausgebildet sind. Die Durchmesser dieser sub- bis euhedralen Zemente beträgt 2 - 4 µm (Taf. 1/3). Die Calcitrhomboeder der Zemente sind alle gleich geformt und besitzen, falls euhedral ausgebildet, gleichlange Kristallkanten. Fibröse Kristallformen sind nicht vorhanden. Ein Teil dieser neuen Form der Zemente ist wahrscheinlich durch Wachstum aus den kleineren Zementen hervorgegangen.

Der lithologische Wechsel zur **Einheit II** ist fließend und am Gefüge nicht unmittelbar nachzuvollziehen. Ein wichtiges Kriterium zur gegenseitigen petrographischen Abgrenzung der beiden Einheiten (neben der auffälligen Veränderungen der sedimentphysikalischen Eigenschaften, vgl. Tab. 3 und Abb. 22) besteht darin, daß im Kreide-Intervall vermehrt Calcitzemente zu finden sind, die einzelne Partikel zusammenschweißen und auf diese Weise vernetzen (Taf. 1/3). Dadurch wird der Komverband verstärkt. Es entstehen Anhäufungen aus Biogenschalen, mikritischen Biogenresten und neugebildeten, subhedralen Zementen. Das Gefüge wirkt dadurch etwas dichter als im vorhergehenden Intervall. Der Anteil an neuentstandenen, kalkigem Bindemittel reicht allerdings nicht aus, um den Porenraum vollständig zu verfüllen. Foraminiferengehäuse sind zum überwiegenden Teil nicht gefüllt. Im unteren Abschnitt des Intervalls treten vereinzelt euhedrale Zemente in Gehäusen von Foraminiferen auf, die aber nur einen Saum an den Innenwänden der Schalen bilden und nicht größer als 8 µm werden (Taf. 1/4). Durch Umkristallisation ist weiterhin eine Vergrößerung der Foraminiferenschalen zu beobachten, die ebenfalls erst im unteren Kreideabschnitt anteilmäßig an Bedeutung gewinnt (Taf. 1/5).

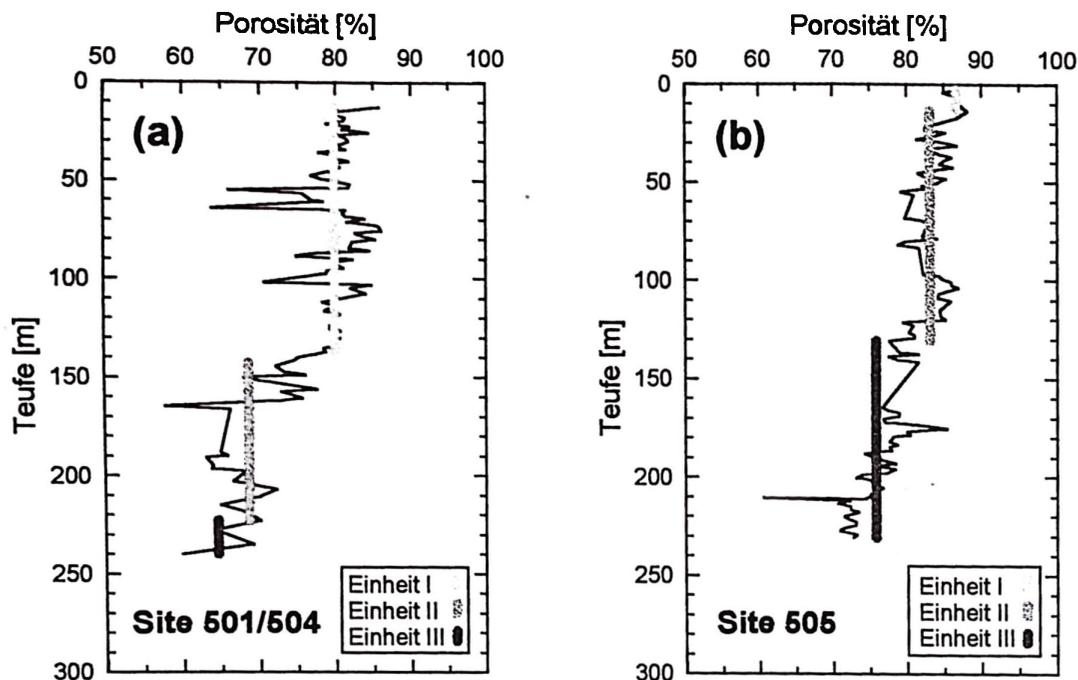


Abb. 22: Porosität der Sedimente in Abhängigkeit zur Tiefe. Die Mittelwerte wurden für die einzelnen lithologischen Einheiten (I - III) kalkuliert. (a) Bohrlokation 501/504 (b) Bohrlokation 505 Daten aus: WILKENS & LANGSETH (1983).

Durch Kompaktion sind die größeren Partikel zum überwiegenden Teil kollabiert. Vor allem die Gehäuse von Diatomeen und Radiolarien sind hiervon betroffen. Aufgrund der überwiegend filigranen Bauweise der kieseligen Mikrofossilien ist der Fragmentierungsgrad höher als bei kalkigen Gehäusen. Durch Lösung und Kompaktion ist der Anteil an Micarb stark erhöht, was sich in den hohen Gehalten an unbestimmbar Karbonat in der Auswertung der Schmierpräparate widerspiegelt (vgl. Abb. 12 in Kap. 3). Vor allem Segmente von kleineren Coccolithen sind an dieser Partikelfraktion beteiligt, wodurch sich die Häufigkeit von kleinen Coccolithen im untersuchten Material der Bohrlokation 501/504 reduziert. Die kleinen Formen, die noch vorhanden sind, zeigen meist Lösungserscheinungen an randlichen Elementen und Suturen der Schilde, sowie am Zentralfeld (Taf. 1/2, 1/7, 2/2). Parallel dazu kommt es zur Ausfällung von authigener Karbonatphase. Größere Coccolithen nehmen Calcit in Form von Überwüchsen auf. Einzelne Elemente, meist des distalen Schilds und der Zentralfläche, werden durch Überwüchsen stark verdickt (Taf. 1/6, 2/2). Die davon betroffenen Teile der Coccolithen erhalten dadurch Kristallbegrenzungen von nahezu euhedralen Calcitkristallen. Solche sekundär entstandenen, idealen Kristallflächen sind am anschaulichsten an überwachsenen Discoasteriden zu beobachten (Taf. 1/6, 2/1, 2/2).

Im Gegensatz zu biogenen Karbonatpartikeln sind an biogenen Opalpartikeln erst ab 150 m Tiefe diagenetische Veränderungen in Form von Lösungserscheinungen zu erkennen. Einsetzende Lösung wird immer durch eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit des angelösten Opalskeletts begleitet (HURD et al. 1981, BOHRMANN 1988). Die Gehäuseoberflächen von Diatomeen und Radiolarien erscheinen durch Lösung globulös und zeigen eine blumenkohlartige Ultrastruktur (Taf. 1/7). In den meisten Fällen geht mit dem Phänomen der Vergrößerung auch der Verlust von feinen Gehäusestrukturen (Borsten, Dornen und Siebplatten) einher. Die mit zunehmender Tiefe ansteigende Opallösung läßt sich am Verlauf der zunehmenden Si-Gehalte im Porenwasser verfolgen (Abb. 53, Kap. 5.2), die im Sedimentabschnitt zwischen 150 und 200 m Tiefe am höchsten sind. Trotzdem sind selbst in größerer Tiefe noch feine Siebplatten von Diatomeen erhalten. Es kommt also zu einer differenzierten Opallösung, bei der nicht alle primären Kieselorganismen gleichmäßig angelöst

werden, wie es in anderen Bohrungen der Fall ist (BOHRMANN 1988). Dies kommt auch in ganz unterschiedlichen Erhaltungsmustern in ein und der selben Probe zum Ausdruck.

Im Dünnschliff sind die Gesteine der lithologischen **Einheit III** nicht von den Nannofossilkreiden der Einheit II zu unterscheiden. In beiden Abschnitten sind die Gesteine als biogenführende Mikrite (od. Biomikrite) anzusprechen, deren Matrix aus Nannofossilien und mikrokristallinen Calciten besteht. Unterschiede ergeben sich jedoch aus der Festigkeit der Gesteine und dem Anteil an Biogenopal (der in Einheit III gegen Null tendiert). Erst in REM-Untersuchungen zeichnen sich deutliche Unterschiede in Petrographie und Gefüge der beiden Intervalle ab. Die Komponenten in Einheit III sind dicht gepackt und lassen wenig Porenraum in Form von Zwickeln frei. Einige Partikel (Foraminiferenschalen, Coccolithen und deren Bruchstücke) sind deformiert oder zeigen Drucklösungsspuren an Kornkontakten (Taf. 1/8). Es hat eine weitere Auslese der Coccolithen stattgefunden. Die Coccolithenassoziation besteht fast ausschließlich aus gleichgroßen Individuen von durchschnittlich 8 µm Durchmesser (Taf. 2/1). Lösungsmerkmale an Coccolithen sind nicht mehr so häufig zu registrieren, da nur noch die lösungsresistentesten Formen (Gattungen) übriggeblieben sind. Die Schilde und Zentralfelder der Coccolithen werden von Überwachsungen aus Calcit besiedelt, wodurch sich die einzelnen Elemente verdicken und die Form von abiogen gebildeten Calcitkristallen erhalten (Taf. 1/6, 2/2). Überwüchse auf großen Coccolithen und Discoasteriden tragen durch Vernetzung und Brückenbildung zwischen den einzelnen Partikeln zur weiteren Stabilisierung der Gesteine bei. Der Überwuchs von Coccolithen ist nicht einheitlich. Es liegen Individuen vor, die nur im zentralen Bereich oder überhaupt keine Überwachsungen aufweisen, während in der selben Probe unmittelbar daneben Individuen existieren, bei denen gleich mehrere Elemente meist des distalen Schilts überwachsen sind (Taf. 2/2). Auch größere intergranulare Zemente können mit einer Kristallfläche an Coccolithenelemente angeschweißt sein (Taf. 2/4).

Die Gehäuse von Foraminiferen sind oft vollständig durch kieselige Verbindungen ersetzt. In Calcit-Erhaltung vorliegende Foraminiferen zeigen eine Vergrößerung ihrer Schale in Folge von Umkristallisation. Die Kammern der Foraminiferenschalen sind meist durch kieselige Phasen und einem geringen Anteil an calcitischen Zementen vollständig ausgefüllt. In der gesamten lithologischen Einheit III treten euhedrale Zemente in Foraminiferengehäusen auf, die sich mit 8 - 20 µm Durchmesser deutlich von den kleineren intergranularen Zementen abheben (Taf. 2/3).

Die Verkieselung des überwiegend kalkigen Sediments der Einheit III orientiert sich an Bioturbationshorizonten (vgl. Tab. 3 und HEIN et al. 1983). Ab 227 m Teufe tritt Verkieselung der Sedimente auf. Opal-A der kieseligen Mikrofossilien wird gelöst und fällt als Opal-CT-Lepispähren aus dem Porenwasser aus. Im Dünnschliff zeigen sich die Verkieselungen als unregelmäßige Flecken (patches), die keine Färbung durch Anätzen mit Alizerin-Rot-S annehmen. Im oberen Drittel der Einheit III tritt eine Sonderform der Verkieselung auf: Nannofossilkreidelagen, die von Lepispähren imprägniert sind (Taf. 2/2). Die vorhandenen Lepispähren stellen die an Ort und Stelle umgewandelten Reste des Biogenopals dar und tragen zur Festigkeit der Kreidelagen bei. Die Menge an Lepispähren reicht jedoch noch nicht aus, das Gestein als Porzellanit zu bezeichnen.

Mit dem Einsetzen der Opaldiagenese tritt eine weitere Variante an Zementen auf, die im intergranularen Porenraum mit Lepispähren vergesellschaftet ist (Taf. 2/4). Ihre Durchmesser schwanken zwischen 4 - 8 µm. Solche großen intergranularen Zemente sind in anderen Bohrungen bisher nicht beobachtet worden (vgl. SCHLANGER & DOUGLAS 1974, VAN DER LINGEN & PACKHAM 1975, MATTER et al. 1975).

In den untersuchten Proben wurden zwei verschiedene Lepispähren-Gruppen gefunden, die an unterschiedlichen Stellen im Sediment auftreten:

In Foraminiferenschalen erscheinen die Lepispähren immer in Gruppen von mehreren Sphärolithen. Die einzelnen Mineralplättchen der Lepispähren sind sehr dünn (0.02 - 0.2 µm) und die einzelne

Lepisphäre erhält dadurch eine feine, zerbrechliche Gestalt. Die Durchmesser der Lepisphären betragen im Mittel 4.5  $\mu\text{m}$  und schwanken zwischen 2 - 6  $\mu\text{m}$  (Taf. 1/5, 2/3).

Lepisphären, die im offenen Porenraum zwischen den Sedimentpartikeln und an Komkontakten von Zementen entstanden sind, kommen als einzelne Sphärolithe vor, die einen sehr unregelmäßigen Aufbau ihrer Ultrastruktur besitzen. Die Mineralplättchen der Lepisphären sind mit 0.2 - 0.4  $\mu\text{m}$  deutlich dicker als in Schalenhohlräumen und erscheinen als gebogene Plättchen. Oft sind die Plättchen auch unregelmäßig begrenzt. Einige dieser Lepisphären bestehen nur aus wenigen Mineralplättchen (Taf. 1/8, 2/2).

Weiterhin kommt es ab einer Teufe von 236 m zu einem starken Anstieg an kieseligen Zementen, die in der lithologischen Einheit III zwischen 2.5 und 16 % erreichen. Es ist oft schwierig kieselige von kalkigen Zementen zu unterscheiden, besonders wenn beide Zementformen ein dichtes Mosaik aus Kristallen bilden (Taf. 1/6, 2/1). In angeätzten Proben, aus denen die Karbonatphasen herausgelöst wurden, ist zu erkennen, daß die Verkieselung in einigen Bereichen sehr stark ist (Taf. 2/5). In solchen stark verkieselten Proben (Porzellaniten) wird nur ein geringer Teil des Porenraums von Calcit ausgefüllt. Der Großteil des ursprünglich vorhandenem Karbonats wurde von Kieselphase verdrängt.

Neben Opal-CT und Quarz konnte weiterhin Klinoptilolith als Si-reiche Mineralneubildung im Sediment der Bohrlokation 501/504 identifiziert werden. Allerdings wurde Klinoptilolith nur in einer Probe beobachtet. BEIERSDORF & RÖSCH (1983) haben jedoch eine breitere Verteilung (245 - 270 m, max. <1 %) an Klinoptilolith röntgenographisch nachweisen können (s.a. Tab. 3).

In der lithologischen Einheit III sind neben harten Kalksteinen und verkieselten Kalksteinen mit Hornsteinen auch kreidige Gesteine, mit höherer Porosität und niedrigerer Festigkeit zwischengeschaltet. Eine Besonderheit solcher Nannofossilkreiden ist, daß sie weder primäre noch sekundäre kieselige Phasen enthalten, obwohl im ursprünglichen Sediment Biogenopal vorhanden war. Diese kreidigen Horizonte kommen nur in geringer Zahl vor und zeichnen sich durch ein offenes Gefüge aus Coccolithen und sehr hohen Anteilen an sub- bis euhedralen Calcizementen aus (Taf. 2/6). Die einzelnen Sedimentpartikel berühren sich alle an Kristallkanten und -ecken, wodurch sich ein stabiles Gerüst ergibt. Ein ähnliches Gefüge wurde in verkieselten Kreidelagen im oberen Drittel der lithologischen Einheit III gefunden (vgl. Taf. 2/2). Dort wird die Kreide jedoch von Lepisphären imprägniert und die Coccolithen sind besser erhalten.

#### 4.2 PETROGRAPHISCHE DIAGENESEPHÄNOMENE DER BOHRLOKATION 505

Die wichtigsten petrographischen Ergebnisse der von den Fahrtteilnehmern durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Sie zeigen bereits, daß die Sedimente der Bohrung 505 deutlich weniger verändert sind als jene der Bohrung 501/504. Die folgenden Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen bestätigen dies.

Tab. 4: Zusammenfassung der bereits vorliegenden petrographischen Ergebnisse der Bohrlotation 505.

	Einheit I	Einheit II	Einheit III
<b>Mächtigkeit</b>	0 - 14.50 m	14.50 - 133.50 m	133.50 - 232 m
<b>Lithologie</b>	kalkiger Mergel	tonführender Nannofossil- bis Kiesel Schlamm	kieseliger Nannofossil-schlamm
<b>Sedimentphysikal. Eigenschaften</b>	$\emptyset = 84.9 - 88.1 \% (86.7)$ $\rho = 1.23 - 1.25 \text{ g/cm}^3 (1.24)$ $k = 0.67 - 0.75 \text{ W/m}^2\text{K} (0.72)$	$\emptyset = 77.6 - 86.8 \% (83.7)$ $\rho = 1.21 - 1.37 \text{ g/cm}^3 (1.29)$ $k = 0.71 - 1.86 \text{ W/m}^2\text{K} (0.74)$	$\emptyset = 60.6 - 85.3 \% (75.8)$ $\rho = 1.30 - 1.53 \text{ g/cm}^3 (1.41)$ $k = 0.48 - 1.09 \text{ W/m}^2\text{K} (0.92)$
<b>Farbe</b>	dunkeloliv bis braun	hell- bis dunkeloliv	helloliv
<b>Härte</b>	sehr weich	weich	weich; im unteren Drittel Zunahme der Festigkeit, zäh
<b>Sedimentstrukturen</b>	durch Rotary-Bohrung stark verwischt bis unkenntlich	durch Rotary-Bohrung stark verwischt bis unkenntlich	durch Rotary-Bohrung z.T. stark verwischt bis unkenntlich; vertikale Grabbauten mit rötlichen Redox-Säumen
<b>Petrographie / Gefüge / Textur</b>	hoher Anteil an zerbrochenen Foramschalen;	erste Überwuchse (ÜW) ab 152 m; Wachstum der ÜW mit zunehmender Teufe;	Zunahme der zerbrochenen Mikrofossilien; ab 220 m Zunahme der Anteile an unbestimmbaren Karbonaten
<b>Mineralneubildungen</b>	Pyrit	Calcit, Pyrit	Calcit, Pyrit

$\emptyset$  = Porosität

$k$  = Wärmeleitfähigkeit

$\rho$  = Feuchtraum-Dichte

( ) = Mittelwerte

In REM-Untersuchungen macht sich der hohe Tonanteil der lithologischen **Einheit I** durch starke Aufladung der Proben negativ bemerkbar. Das Gefüge des Sediments ist locker und die einzelnen Partikel schwimmen in einer Matrix aus Tonmineralen und wenigen Coccolithen (Taf. 2/7). Durch die Verschachtelung der Tonminerale erscheint der Porenraum sehr dicht. Die hohen Porositäten widerlegen diesen Eindruck (s. Tab. 4 und Abb. 22).

Das mikroskopische Gefüge der Sedimente der **Einheit II** ist mit Einheit I vergleichbar. Ein lockerer Verband aus Biogenen und Tonmineralen überwiegt. Im unteren Abschnitt herrscht ein dichteres Gefüge vor. Die Komponenten sind durch zunehmende Kompaktion enger zusammengerückt und bilden einen Komverband, in dem sich die einzelnen Körner gegenseitig abstützen.

Selbst in **Einheit III** herrscht noch ein aufgelockertes Gefüge aus biogenen Partikeln und Matrix vor (Taf. 2/8). Die einzelnen Partikel stützen sich gegenseitig ab. Die groben Partikel (Foraminiferen-, Radiolarien-, Diatomeengehäuse) sind jedoch im Vergleich zu den vorherigen Einheiten häufiger und stärker zerbrochen sowie angelöst. Der Porenraum ist offen und ab 140 m Teufe sind vereinzelt authigene Neubildungen in Form von Überwüchsen auf Discoasteriden zu beobachten. Davon sind jedoch nicht alle Discoasteriden betroffen. Obwohl in 226 m Teufe Diagenese durch brückenbildende Zemente auf Coccolithen angezeigt wird (Taf. 2/8), sind Discoasteriden frei von Überwüchsen. Nur im untersten Horizont, unmittelbar über der basaltischen Kruste, treten Zemente und Überwüchse häufiger auf. Es herrschen subhedrale Kristallformen vor. Der Anteil an Micarb steigt erst ab einer Teufe von 228 m an und erreicht in der tiefsten genommenen Probe 37 % (vgl. Kap. 3, Abb. 18). Die kalkigen Biogenschalen sind bis zur Endteufe gut erhalten.

Biogenopal zeigt in einer Teufe von rund 230 m deutliche Zeichen von Lösung in Form von globulösen Oberflächenstrukturen (Taf. 2/8). Unmittelbar über der basaltischen Kruste (Probe 505-24-3, 18, 232 m) sind die Gehalte an kieseligen Biogenschalen in Folge von Umlösung stark reduziert. Im Gegensatz zu Bohrlotation 501/504 sind bis zur Endteufe kieselige Gehäuse zu finden. Opal-CT oder aughtiger Quarz wurden nicht beobachtet.

### 4.3 INTERPRETATION UND DISKUSSION

Kompaktion der Sedimente, Neuorientierung von Partikeln, Lösung bestimmter Komponenten und Ausbildung von authigenen Phasen im Porenraum sowie auf einzelnen Partikeln sind die wichtigsten petrographischen Veränderungen, die sich bei der Umwandlung vom Nannofossilschlamm zum Kalkstein aufgrund der zunehmenden Diagenese eingestellt haben. Der Grad der Diagenese läßt sich aus den petrographischen Veränderungen der biogenen Karbonat- und Opalpartikel der Sedimente ablesen. Die petrographischen Veränderungen werden durch mechanische Kompaktion, selektive Lösung von kalkigen Biogenresten, Calcitneubildung (syntaxiale Überwüchse, intergranulare Zemente), vollständige Lösung von kieseligen Biogenresten sowie Migration und Wiederausfällung von kieseliger Phase bestimmt.

#### Karbonatdiagenese

Die mechanische Kompaktion von Sedimenten der Bohrung 501/504 ist an kollabierten Mikrofossilgehäusen, der Bildung eines komgestützten Gefüges und der schichtparallelen Deformation von Bioturbationsgängen zu erkennen. BEIERSDORF & NATLAND (1983) geben für die untersten Kalksteinhorizonte der lithologischen Einheit III, dort wo die Kompaktion an *Zoophycos*-Bauten meßbar ist, eine vertikale Deformation von 80 % an.

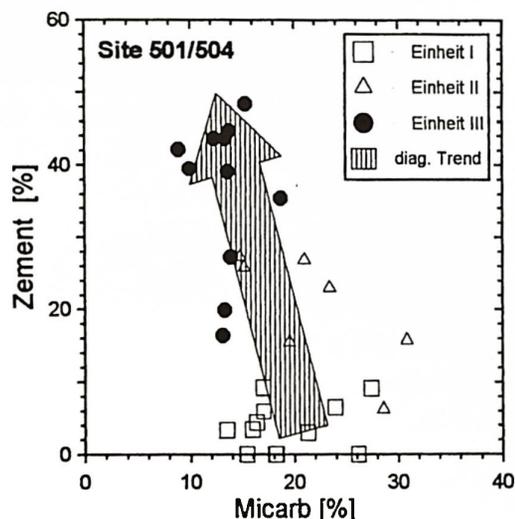


Abb. 23: Zementverteilung in Abhängigkeit zum Gehalt an Micarb. Die Meßwerte sind nach der Teufe (Einheiten I - III) gegliedert.

Die diagenetisch wirksamen Prozesse der Karbonatdiagenese (mechanische Kompaktion, Lösung und Rekristallisation) laufen simultan nebeneinander ab. Die Quelle für gelöstes Karbonat, das zur Zementation der Sedimente notwendig ist, befindet sich im Sediment selbst. Mengenabschätzungen von Anlösung und Calcitneubildung führen zu diesem Schluß. Durch chemische Kompaktion (Lösungs-Fällungsprozeß) wird der diagenetische Prozeß in Gang gehalten. Während einerseits kleine Coccolithen und Foraminiferegehäuse entlang von Suturen gelöst werden und dadurch zu Micarb zerfallen, scheidet sich auf großen Coccolithen und Discoasteriden Calcit in Form von Über-

wüchsen ab. Die Umwandlung von primären, biogenen Karbonatpartikeln zu Zementen erfolgt demnach an Ort und Stelle ohne längere Migrationswege für die gelösten Stoffe. Im Bereich von Hornsteinlinsen und -lagen, wo  $\text{CaCO}_3$  verdrängt wird, sind die Migrationswege für  $\text{CaCO}_3$  sicherlich länger. Diffusive Prozesse in den Porenlösungen stehen im Vordergrund der diagenetischen Reaktionen.

Die Lösung der einzelnen kalkigen Sedimentpartikel ist selektiv. Große Karbonatpartikel wachsen auf Kosten von kleinen. Die Konzentrationen an Micarb und Zement sind aus diesem Grund negativ miteinander korreliert (Abb. 23). Die zunächst durch Lösungsvorgänge und mechanische Kompaktion gebildeten Micarb-Partikel werden im Zuge der Diagenese bevorzugt gelöst und als Zemente ausgefällt.

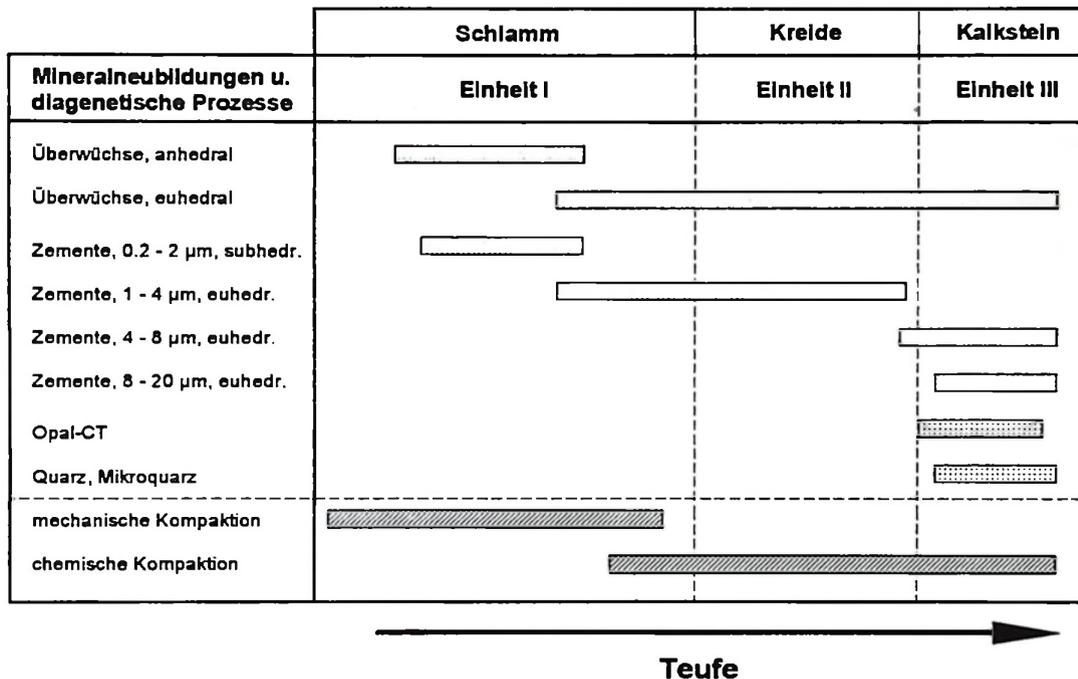


Abb. 24: Nach der Teufe gestaffeltes Auftreten von Mineralneubildungen und diagenetischen Prozessen.

Im Gegensatz zu bisherigen Angaben der Erstbearbeiter (BEIERSDORF & NATLAND 1983, SHIPBOARD SCIENTIFIC PARTY 1983, SANCETTA 1983; s. Tab. 3), die erst in ca. 150 m Teufe Überwüchse beobachtet hatten, tritt Calcitneubildung bereits in 30 m Teufe bzw. in 0.6 Ma alten Sedimenten auf. Nach dem Berechnungsmodell von WETZEL (1989) sollen bereits in 20 m Teufe Zemente auftreten (vgl. Kap. 3), was jedoch durch die hier durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden kann. Wie in Kapitel 3.2 dargestellt wurde (Abb. 14), wächst mit zunehmender Teufe der Anteil an Zementen. Innerhalb der Calcitneubildungen ist eine Abfolge zu erkennen, die nach der Teufe gestaffelt ist (Abb. 24). Zunächst treten nur syntaxiale Überwüchse auf, die mit zunehmender Teufe wachsen und dadurch idealere Kristallflächen ausbilden. Es folgen (ab ~40 m) frei in den Porenraum wachsende intergranulare Zemente mit unterschiedlichen Durchmessern. In Abb. 25 sind die Prozentanteile und Schemazeichnungen der verschiedenen Zementvariationen dargestellt. Am weitesten häufigsten treten euhedrale, intergranulare Neubildungen auf, die sich zwischen den primären Sedimentpartikeln bilden und so dem Sediment bzw. dem Gestein Festigkeit verleihen. Die Durchmesser der neugebildeten Kristalle sind positiv mit der Teufe korreliert (Abb. 26). Je fortgeschrittener die Diagenese ist, desto idealer und größer sind die authigenen Calcitkristalle ausgebildet. Dieser Befund steht mit der Ausfällungsrate der Zemente in Verbindung, die sich im Verlauf der Diagenese verlangsamt, weil sich das diagenetische Potential der Sedimente erniedrigt. Langsam gewachsene

und nur aus gering übersättigten Lösungen ausgefällte Zemente bestehen aus großen, euhedralen Kristallen, vorausgesetzt es ist genügend Porenraum vorhanden (SCHOLLE & HALLEY 1985).

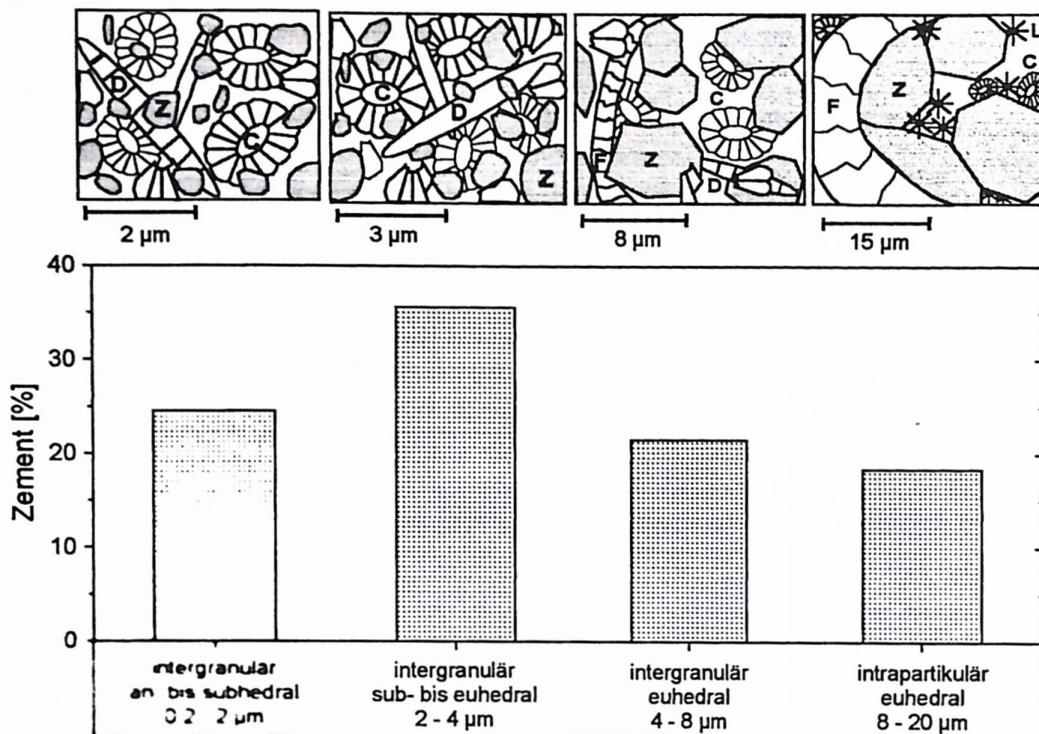


Abb. 25: Prozentuale Verteilung der einzelnen beobachteten Zementklassen. Der Anteil an Zementen mit Durchmessern  $\leq 4 \mu\text{m}$  liegt deutlich über 50%. Schemazeichnungen veranschaulichen die petrographischen Veränderungen der Zemente. C = Coccolithen, F = Foraminiferenschalen, D = Diatomeengehäuse, Z = Zemente, L = Lepisphären.

Die petrographische Umwandlung der Sedimente der Bohrlotation 501/504 werden von signifikanten Änderungen der Porosität, Feuchtraum-Dichte und Wärmeleitfähigkeit begleitet (vgl. Tab. 3). Die deutlichste Veränderung in den sedimentphysikalischen Eigenschaften vollzieht sich zwischen lithologische Einheit II und III (s. Tab. 3 und WILKENS & LANGSETH 1983). In allen drei lithologischen Einheiten schwanken die Porositäten sehr stark (Abb. 22). Die einzelnen Schwankungen lassen sich

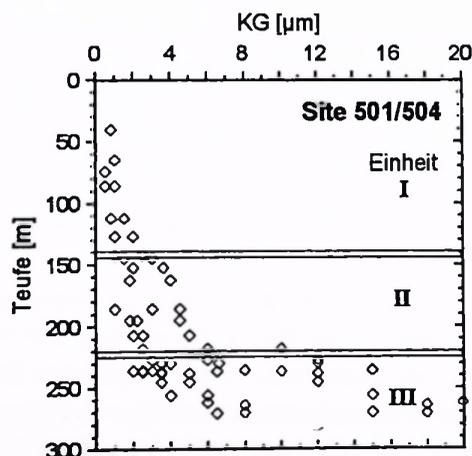
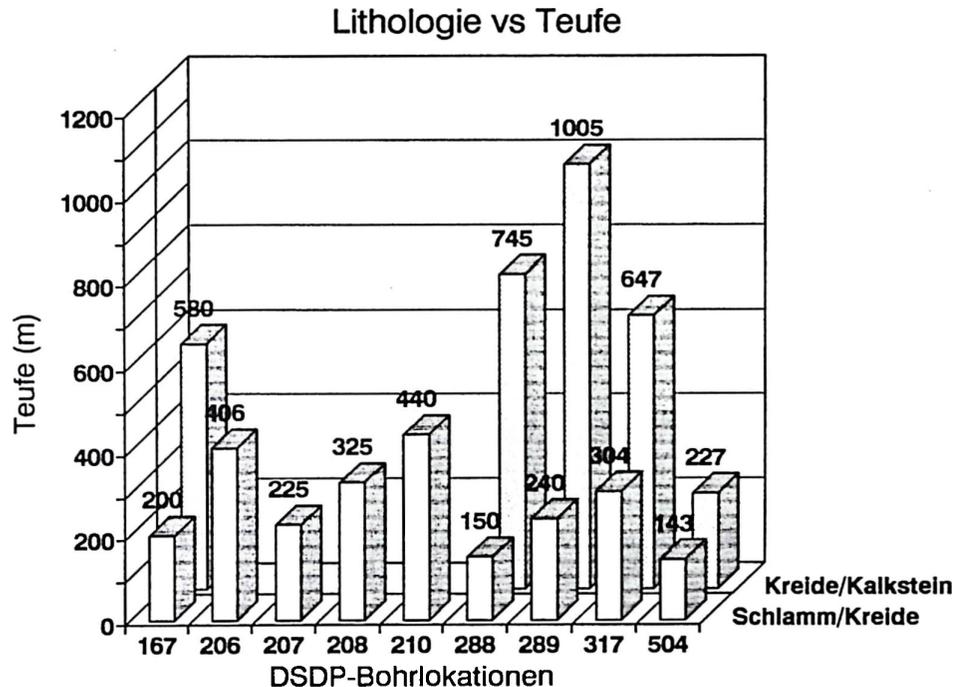


Abb. 26: Durchmesser der beobachteten Zemente (KG) in Abhängigkeit zur Teufe. Mit zunehmender Teufe werden die gemessenen Durchmesser größer.

durch Wechsel in der primären Komposition, unterschiedliche Art und Intensität von Bioturbation und Fluktuation in der Nicht-Karbonatfraktion der Sedimente erklären. Durch diese Wechsel kann es zu

unterschiedlichem Kompaktionsverhalten innerhalb des Sediments kommen, wodurch die Porositäten beeinflußt werden (RICKEN 1986, HERBERT et al. 1986, SAVRDA & BOTTJER 1989, ERBA et al. 1992, HERBERT 1993).

Im Kontrast dazu stehen die Sedimente der **Bohrung 505**, die keine oder nur geringfügige petrographische Veränderungen aufgrund von Diagenese erfahren haben. Die Sedimente der lithologischen Einheiten I - III der Bohrlokation 505 sind sich in ihren sedimentphysikalischen Eigenschaften sehr ähnlich (s. Tab. 4). Die Einteilung der Sedimente in die drei lithologischen Einheiten beruht nicht auf diagenetischen Veränderungen, wie es in der Bohrlokation 501/504 der Fall ist, sondern ausschließlich auf dem Wechsel in der primären Zusammensetzung der Sedimente.



**Abb. 27:** Teufenvergleich der lithologischen Grenzen Schlamm/Kreide und Kreide/Kalkstein verschiedener DSDP-Bohrlokationen mit jenen in Bohrlokation 501/504. Literaturdaten aus GARRISON (1981).

In keiner bisher abgeteuften ODP/DSDP-Bohrung wurden Diageneseprodukte gefunden, die in vergleichbar geringen Einbettungstiefen (Versenkungstiefen) und vergleichbar jungen Sedimenten gebildet wurden. Die Einzigartigkeit der Diagenese an Bohrlokation 501/504 innerhalb von ODP/DSDP-Bohrungen veranschaulicht der Vergleich der Tiefenlagen bzw. des Alters der lithologischen Grenzen zwischen Nannofossil Schlamm, Nannofossil Kreide und Kalkstein in benachbarten Bohrlokationen (Abb. 27 und 28). Zum Vergleich wurden DSDP- und ODP-Bohrlokationen herangezogen, die in unmittelbarer Nähe bzw. in derselben Region abgeteuft wurden und eine vergleichbare Sedimentzusammensetzung aufweisen wie die untersuchten Sedimente der Bohrlokationen 501/504. In Tabelle 5 sind die einzelnen Bohrlokationen und die zugehörigen Rahmendaten aufgeführt. Die ausgewählten Bohrungen weisen normale geothermische Gradienten auf, die sich zwischen 30 - 50 °C/km bewegen, während der Gradient in der Bohrung 501/504 bei ca. 220 °C/km liegt. Bei diesem Vergleich zeigt sich, daß die Grenze Nannofossil Schlamm/-kreide der Bohrlokation 501/504 die geringste Tiefenlage aufweist (Abb. 27). Noch gravierender wird der Unterschied bei der Betrachtung der Grenze Nannofossil Kreide/Kalkstein, die bei Bohrlokation 501/504 schon in 227 m Teufe erreicht ist, jedoch in einigen anderen Bohrlokationen (206 - 208, 210) trotz großer Endteufe nicht erbohrt wurde. Die lithologische Grenze von Nannofossil Schlamm und -kreide liegt bei Bohrung 288 in einer ver-

gleichbaren Teufe wie in Bohrlotation 501/504 (Abb. 27). Vergleicht man jedoch das Alter der betrachteten Grenze (Abb. 28), so stellt sich heraus, daß sich der entsprechende lithologische Wechsel bei Bohrlotation 288 in deutlich älteren Sedimenten vollzieht und somit das Sediment tiefer versenkt war und mehr Zeit zur diagenetischen Reifung hatte.

Tab. 5: Stationsdaten der zum Vergleich herangezogenen DSDP-Bohrlotationen (vgl. Abb. 27, 28)

Leg	Site	Ort	Länge	Breite	WT [m]	Lithologie	ET [m]	Stratigraphie
17	167	Magellan Rise	7° 40' N	156° 50' W	3166	pelag. Sed., CaCO <sub>3</sub> - dominiert	1185	Tithion - Berrias
21	206	New Caledonia Basin	31° 45' S	165° 30' E	ca. 1800	pelag. Sed.	734	Oberkreide
21	207	Lord Howe Rise	36° 58' s	165° 25' E	ca. 680	pelag. Sed.	513	Maastricht
21	208	Lord Howe Rise	26° 07' S	161° 14' E	1533	pelag. Sed., an der Basis Tonstein	540	Maastricht
21	210	Coral Sea Basin	-	-	ca. 4500	pelag. Sed.	711	Apt
30	288	Onton-Java Plateau	05° 58' S	161° 50' E	3000	pelag. Sed., CaCO <sub>3</sub> - dominiert	989	Apt
30	289	Onton-Java Plateau	00° 30' S	158° 31' E	2206	pelag. Sed., CaCO <sub>3</sub> - dominiert	1271	Apt
33	317	Manihiki Plateau	11° 01' S	162° 16' W	2625	pelag. Sed., CaCO <sub>3</sub> - dominiert	944	Apt

WT = Wassertiefe  
ET = Endteufe

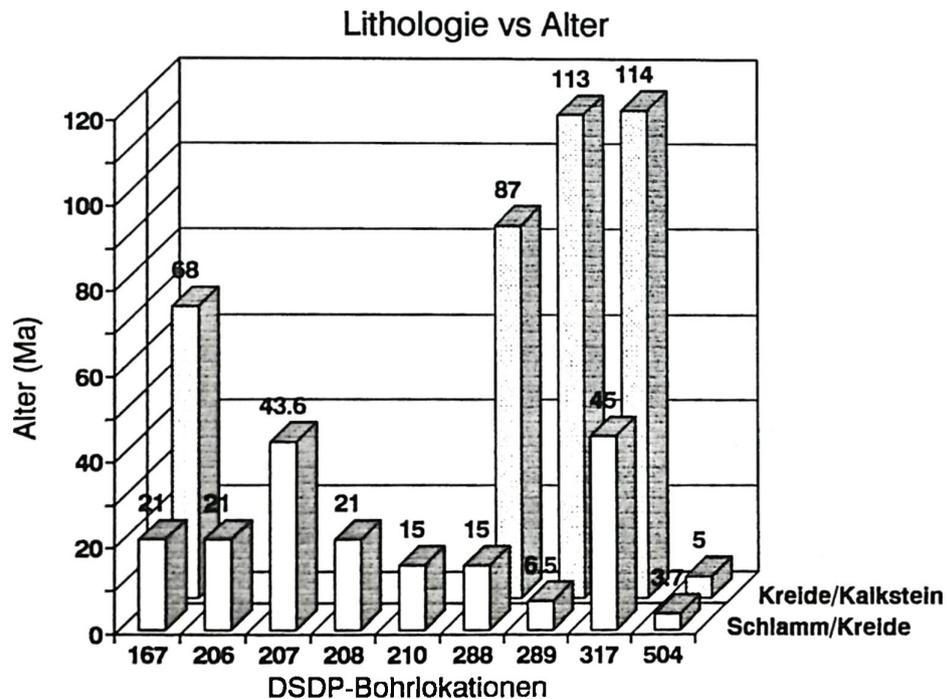


Abb. 28: Altersvergleich der lithologischen Grenzen Schlamm/Kreide und Kreide/Kalkstein verschiedener DSDP-Bohrlotationen mit jenen in Bohrlotation 501/504. Literaturdaten aus GARRISON (1981).

Abbildung 28 verdeutlicht weiterhin, in welchen jungen Sedimenten sich der Übergang von Nannofossilkreide zu Nannofossilkalkstein in Bohrlotation 501/504 im Vergleich zu anderen Bohrlotationen befindet.

### Opaldiagenese

Die Opallösung und Wiederausfällung als Opal-CT und Quarz wird von der Thermodynamik des Systems gesteuert, die eine Funktion von Zeit, Druck, Temperatur und der Konzentration an  $H_4SiO_4$  ist (RIECH & VON RAD 1979, BROECKER & PENG 1982, WILLIAMS & CRERAR 1985, WILLIAMS et al. 1985). Die Umwandlung der metastabilen Opal-A-Phase zu stabilen Endphasen verläuft generell nach der OSTWALD'schen Stufenregel (WILLIAMS & CRERAR 1985), d.h. der Lösungsdruck ist von der Entropie der Mineralphase bestimmt. Die amorphe Phase Opal-A besitzt etwa die Entropie von Glas (198.3 cal/mol/°K). Mit zunehmender Diagenese wird Opal-A zu Opal-CT (Entropie von Cristobalit, 181.6 cal/mol/°K) und schließlich zu Quarz, der stabilsten Phase mit der geringsten Entropie (172.2 cal/mol/°K), umgewandelt.

Die Umwandlung des Biogenopals (Opal-A) der Sedimente der Borhlokation 501/504 in authigene kieselige Phasen vollzieht sich schlagartig in einer Teufe von 227 m. Bis unmittelbar an die ersten authigenen Kieselphasen heran lassen sich Diatomeen- und Radiolariengehäuse verfolgen (s.a. SANCETTA 1983). Das gesamte biogene Opalmaterial ist von der einsetzenden Diagenese betroffen. In Teufen größer als 236 m sind Opal-CT, Chalcedon und Quarz die dominierenden kieseligen Phasen und es tritt nur in Ausnahmen Biogenopal (Opal-A) auf: In 256 m und 264.13 m Teufe sind geringe Anteile an Diatomeen enthalten (s. Abb. 12 u. 14, Kap. 3). HEIN et al. (1983) beschreiben ebenfalls Biogenopal aus vergleichbaren Teufen (z.B. bei 262 m) und schlußfolgern, daß Überzüge aus Metalloxiden auf den Opalskeletten bzw. -gehäusen zur Erhaltung des Opal-A in diesen Proben beigetragen haben.

Als weitere kieselige Neubildung der Sedimente der Borhlokation 501/504 wurde Klinoptilolith in sehr geringen Mengen beobachtet. BEIERSDORF & RÖSCH (1983) deuten die Vorkommen an Klinoptilolith als Folge von diagenetischer Umwandlung rhyolithischer Gläser oder Smektit im Beisein von Biogenopal. Die Annahme, daß Opal-A an der Klinoptilolithbildung beteiligt ist, wird von BEIERSDORF et al. (1995) gestützt, die eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Verteilung von Diatomeen und Klinoptilolith in Sedimenten vom Manihiki Plateau (zentr. äquat. Pazifik) festgestellt haben. Bei der Ausscheidung von Si-reichen Mineralen kommt der Opal-CT- und Quarzbildung eine weitaus größere Bedeutung zu, als der Bildung von Klinoptilolith.

Die Temperatur im Sediment spielt eine entscheidende Rolle bei der Transformation von Opal-A zu Opal-CT und weiter zu Quarz. In der Literatur wird ein breiter Temperaturbereich von 18 bis 56 °C diskutiert, in dem die Reifung von Opal-A zu Opal-CT theoretisch am ehesten möglich sein soll (PISCIOTTO 1981, HEIN et al. 1978, HEIN et al. 1981). Für die Transformation im sedimentären Milieu werden von vielen Autoren Temperaturen um 50 °C favorisiert (ERNST & CALVERT 1969, KASTNER et al. 1977, HEIN et al. 1978, WILLIAMS et al. 1985). Geht man von den heute herrschenden Temperaturenverhältnissen im Sediment der Bohrlokation 501/504 aus, so sind diese Temperaturen von 50 °C exakt in der Teufe der Opaldiageneseffront von 227 m erreicht. Nach Isotopenmessungen zu urteilen, die von HEIN & YEH (1983) durchgeführt wurden, lagen zur Zeit der Entstehung der ältesten Porzellanite und Homsteine der Einheit III, die Temperaturen ebenfalls im Bereich von 50 °C ( $\pm 2$  °C).

Die initiale Ausfällung von kieseligen Neubildungen erfolgt überwiegend in Bioturbationsgängen und Schalenhohlräumen, von wo aus dann die Verkieselung ins umgebende Sediment fortschreitet. In Bioturbationsgängen ist der Diageneseegrad der kieseligen Phasen immer höher als im umgebenden Sediment. Aus Untersuchungen an vielen DSDP-Bohrkernen ist bekannt, daß sich die Umwandlungsrate von Opal-A zu Opal-CT und Quarz einerseits in karbonatreichen Sedimenten beschleunigt (GREENWOOD 1973, LANCELOT 1973, 1974, CALVERT 1974, KEENE 1975), andererseits in tonreichen Sedimenten verlangsamt (ISAACS 1980, 1981, 1982, MURATA & LARSEN 1975, RIECH & VON RAD 1979, WILLIAMS et al. 1985). Homsteinlinsen und -lagen der Bohrlokation 501/504 kommen zwar in Gastgesteinen vor, die sehr hohe Karbonatgehalte aufweisen, aber diese Karbonatgehalte sind teilweise nicht primär, sondern durch die Phasenseparation von Opal-A und Karbonat im

Zuge der Diagenese entstanden. Eine Erklärung für die bevorzugte Fällung sekundärer Kieselphasen in Bioturbationsgängen und Schalenhohlräumen ist dies nicht. Die angesprochene Entmischung (Phasenseparation) könnte jedoch einen selbstverstärkenden Effekt auf die Opaldiagenese ausüben. Ausschlaggebend für die ortsabhängige Ausfällung von gelöstem  $\text{SiO}_2$  ist das chemische Mikromilieu, das in Gängen und Schalenhohlräumen herrscht. Die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  ist stark abhängig vom Gehalt an  $\text{Mg}^{2+}$  im Lösungsmittel (WILLIAMS & CRERAR 1985). Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) steigert die Keimbildungsrate (Nukleation) von Opal-CT und dadurch die Rate der Transformation von Opal-A zu Opal-CT (KASTNER et al. 1977, KASTNER & GIESKES 1983). Die von BEIERSDORF & NATLAND (1983) beobachteten und als diagenetisch verfärbte Sedimentbereiche interpretierten Säume um *Zoophycos*-Bauten zeugen von solchen Mikromilieus in Bioturbationgängen. In Foraminiferenschalen ist die Porenlösung vollständig von Calcitkristallen umgeben, die ein einheitliches Lösungsverhalten aufweisen und im Zuge der Diagenese umkristallisieren. Durch Rekristallisation des Schalenmaterials könnte Mg freigesetzt werden und auf diese Weise die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  im Porenwasser herabsetzen. Daß der Chemismus der Porenlösungen auf die Mineralogie der ausfallenden Kieselphasen Einfluß nimmt, konnte KEENE (1983) nachweisen. Es ist also durchaus denkbar, daß ein spezieller Chemismus, der in Bioturbationgängen und Schalenhohlräumen herrscht, dort eine Opal-CT-Bildung induziert.

Vergleichbare Prozesse haben zur Ausbildung zweier unterschiedlicher Lepisphären-Typen in Schalenhohlräumen und im offenen Porenraum der Sedimente der Einheiten III (Bohrlokation 501/504; s. Kap 4.2) geführt. Durch Unterschiede in der Konzentration an gelöster Kieselsäure konnte die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusst werden, was zu langsamerem bzw. schnellerem Kristallisationsverlauf führte. Höhere Mg-Konzentrationen in Schalenhohlräumen sowie unterschiedliche Wegsamkeiten für  $\text{SiO}_2$ -führende Porenwässer könnten die ausschlaggebenden Faktoren für die Genese zweier Lepisphären-Typen sein. Auf ähnliche Prozesse sind die bekannten Unterschiede im Opaldiagenesegrad zwischen karbonatreichen (verstärkte Opaldiagenese) und tonreichen (verlangsamte Opaldiagenese) Tiefseesedimenten zurückzuführen (s. WILLIAMS & CRERAR 1985, WILLIAMS et al. 1985, THEIN & VON RAD 1987, HOBART & WETZEL 1989).

Die Reifung des Opal-CT zu endgültig stabilen Quarzphasen (Chalcedon und Mikroquarz) erfolgt in einem Teufenbereich von 230 - 240 m. HEIN et al. (1983) und HEIN & YEH (1983) werten die Reifung in einem so engen Abschnitt als Indiz für eine schnell ablaufende, durch die hohen Temperaturen beschleunigte Opaldiagenese.

### **Verknüpfung von Karbonat- und Opaldiagenese**

Wie eng Karbonat- und Opaldiagenese miteinander verknüpft sind, zeigt sich am Beispiel der Genese von verkieselten und reinen Kreidelagen der lithologischen Einheit III (s. Kap. 4.2), deren Genese möglicherweise in Zusammenhang steht. Die reinen Kreidelagen sind wahrscheinlich aus den verkieselten Kreidelagen hervorgegangen.

Bei der Umwandlung von Opal-A bis hin zum Endprodukt Quarz ist eine ausgeprägte Phasenseparation im Sediment zu verzeichnen. Es kommt in einzelnen Lagen zur vollständigen Entmischung von kalkiger und kieseliger Phase, so daß entweder reine Kalksteine oder reine Homsteinlagen entstehen. Dabei zeigt sich die kieselige Phase mobiler und migriert in diskrete Horizonte. Die Migration (Phasenseparation) kann während der Transformation von Opal-A zu Opal-CT oder von Opal-CT zu Quarz stattfinden.

Bei der Genese der reinen Kreide hat die Migration der kieseligen Phase erste bei der Opal-CT-Transformation zu Quarz stattgefunden. Zunächst führt die Opal-A-Transformation zu der verkieselten Kreide, deren Porenraum durch Opal-CT-Lepisphären ausgefüllt wird und damit nicht

mehr für Calcitneubildungen zur Verfügung steht (Taf. 2/2, Abb. 29). Aus diesem Grund beschränkt sich die Zementation durch Calcitneubildung auf Überwüchse und brückenbildende Zemente. Bei der Opal-CT-Transformation migriert die kieselige Phase in diskrete Horizonte (Phasenseparation) und

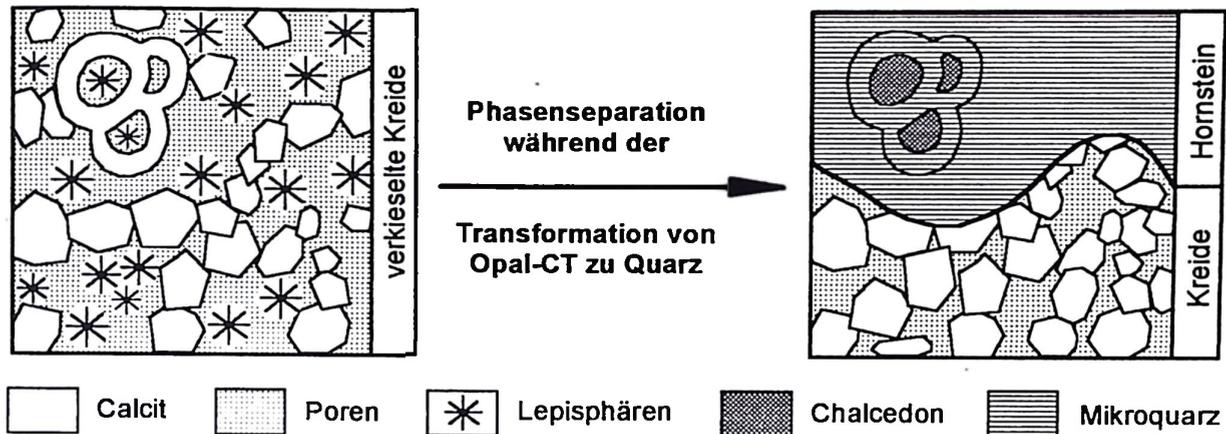


Abb. 29: Schemazeichnung der Phasenseparation während der Transformation von Opal-CT zu Quarz. In der verkieselten Kreide nehmen die Lepisphären einen Großteil des Porenraums ein. Während der Opal-CT-Transformation kommt es zur Phasenseparation zwischen kalkiger und kieseliger Phase. Es entsteht Hornstein und Kreide.

wandelt sich unter Hornsteinbildung in die stabile Quarzphase um. Zurück bleiben reine Kreidelagen mit einem hohen Anteil an Porenraum und euhedralen Zementen sowie sich nur an Ecken und Kanten berührenden Karbonatpartikeln (Taf. 2/6, Abb. 29). Zur Bildung dieser reinen Kreidelagen muß die Opaldiagenese über einen längeren Zeitraum im Opal-CT-Stadium verharren und erst in einem relativ späten Stadium der Diagenese zur Umwandlung in Quarz führen. In diesem späten Stadium der (Karbonat-) Diagenese ist die Zementation aufgrund des geringeren diagenetischen Potentials der Sedimente nicht mehr so wirksam und der Porenraum bleibt offen: es bilden sich Kreidelagen mit einer hohen Porosität und geringer Festigkeit aus.

#### 4.4 NEUBEWERTUNG DES BEGRIFFS 'DIAGENETISCHES POTENTIAL'

Für die Versenkungsdiagenese pelagischer Sedimente entwickelten SCHLANGER & DOUGLAS (1974) ein Diagenesemodell. Als Modellannahme gilt ein Nannofossilschlamm mit 80 % Porosität und gleichen Anteilen an Foraminiferen und Coccolithen, der während der Versenkungsdiagenese durch mechanische Kompaktion und Rekristallisation zu einem Kalkstein von 40 % Porosität und Anteilen von 30 % Zement, 25 % Coccolithen und 5 % Foraminiferen umgewandelt wird. Da für die thermisch beeinflusste Versenkungsdiagenese der gleiche diagenetische Prozeß der Lösung und Wiederausfällung von Karbonatphase (Rekristallisation) wirksam ist, wie für die normal temperierte Versenkungsdiagenese, kann das Modell von SCHLANGER & DOUGLAS (1974) ebenfalls für Karbonatdiagenese unter erhöhten Sedimenttemperaturen zugrundegelegt werden. Es sind jedoch einige Rahmenbedingungen zu ändern, da durch eine Zementation unter geringer Überlagerung die Endporosität der thermodiagenetisch entstandenen Kalksteine höher ist und die diagenetischen Grenzen der lithologischen Einheiten in niedrigeren Versenkungstiefen liegen, als in vergleichbaren normal temperierten Bohrlokationen.

Die Temperatur hat einen starken Einfluß auf das diagenetische Potential. Das diagenetische Potential eines Sediments läßt sich als Diagenesepfad beschreiben, den ein Gemisch aus primären Partikeln noch zurückzulegen hat, bis aus ihm ein diagenetisch inerter Kalkstein entsteht

(SCHLANGER & DOUGLAS 1974). Eine lithologische Abfolge mit einem großen diagenetischen Potential weist noch einen höheren Anteil an metastabilen Sedimentkomponenten auf, als eine Sequenz mit einem niedrigen diagenetischen Potential.

Das diagenetische Potential eines Sedimentabschnitts wird von Prozessen bestimmt, die in den Bereichen der Karbonatproduktion (photische Zone) und Sedimentation bis hin zum Bereich der Einbettung im Sedimentverband (Überlagerung durch jüngere Sedimente) auf die einzelnen Karbonatpartikel einwirken und damit deren Suszeptibilität gegenüber diagenetischen Reaktionen voreinstellen. Die Sedimentkomponenten werden beispielsweise durch Lösungsprozesse während der Sedimentation vorgeprägt, wodurch sie gegenüber der Versenkungsdiagenese besonders anfällig (hohes Potential) bzw. widerstandsfähiger (niedriges Potential) werden. Variationen in der Produktivität von kalkigem Plankton, der Wassertiefe und der Tiefenlage der CCD wirken sich am stärksten auf die Höhe des Potentials aus (SCHLANGER & DOUGLAS 1974). Durch günstige ozeanographische Bedingungen kam es z.B. während des Oligozäns im südlichen Atlantik zu einer Blüte der diageneseanfälligen Nannofossilien *Braarudosphaera*, wodurch innerhalb einer unverfestigten Abfolge von Nannofossil Schlamm ohne *Braarudosphaera* die sogenannte verfestigte *Braarudosphaera*-Kreide auftritt (WISE & HSÜ 1971, WISE & KELTS 1972, WISE 1977). Durch die Versenkungsdiagenese wird das diagenetische Potential, je nachdem welche Eigenschaften und Zusammensetzung das betreffende Sediment durch die genannten Einflüsse angenommen hat, schnell oder langsam abgebaut: aus einem unverfestigten Nannofossil Schlamm wird sehr früh bzw. erst sehr spät ein stabiler Kalkstein.

Die Zusammensetzung der hier untersuchten Sedimente und auch die Sedimentationsprozesse, die zur Sedimentbildung führten, unterscheiden sich nicht gravierend von anderen pelagischen Sedimenten gleicher Milieus (Auftriebsgebiete). Ein ungewöhnlich hohes diagenetisches Potential der untersuchten Sedimente kann nicht nachgewiesen werden. Eine Beschleunigung der Karbonatdiagenese aufgrund eines erhöhten diagenetischen Potentials der Sedimente der Bohrung 501/504 kann damit ausgeschlossen werden. Vielmehr sind die diagenetischen Veränderungen in den sehr jungen Sedimenten ausschließlich auf die hohen Sedimenttemperaturen zurückzuführen, die die Diagenese beschleunigen. Die einfache Schlußfolgerung, daß ein Sediment mit einem hohen diagenetischen Potential zwangsläufig den höheren Diageneseegrad erlangt, wird durch den Temperatureinfluß relativiert. Ein Sedimentabschnitt, der über einen relativ kurzen Zeitraum erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist, wird selbst dann lithifiziert werden, wenn die Sedimentpartikel ein sehr geringes diagenetisches Potential besitzen.

SCHLANGER & DOUGLAS (1974) haben weiterhin ein Schema der diagenetischen Bereiche entworfen, in dem sie detailliert die petrographischen und sedimentphysikalischen Eigenschaften eines pelagischen Sediments von der Bildung der primären Komponenten in der photischen Zone bis zum stabilen Kalkstein beschreiben. Alle Bereiche, von der Produktion bis hin zur Metamorphose, sind in dieser Darstellung berücksichtigt (Tab. 6). Ausmaß des diagenetischen Potentials, Wassertiefe, Teufe und die Verweildauer der einzelnen Sedimentpartikel und Sedimentabschnitte in bestimmten Produktions-, Sedimentations- und Diagenesestadien vervollständigen das Bild der diagenetischen Bereiche.

Aufgrund der erhöhten Sedimenttemperaturen ist eine Verschiebung der von SCHLANGER & DOUGLAS (1974) eingeteilten diagenetischen Bereichsgrenzen erforderlich. In wieweit solche Temperatureinflüsse eine signifikante Größe darstellen und in welchem Umfang die petrographischen und zeitlichen Grenzen aufgrund forcierter Versenkungsdiagenese verschoben werden müssen, konnte an Sedimenten bzw. Gesteinen aus der Bohrung 501/504 geeicht werden. Infolgedessen wurde das von SCHLANGER & DOUGLAS (1974) entwickelte Schema der diagenetischen Bereiche für die Belange der Versenkungsdiagenese unter erhöhten Temperaturen verändert und ergänzt (s. Tab. 6).

Tab. 6 Abstimmung des Diagenesemodells (diagenet. Potential) von SCHLANGER & DOUGLAS (1974) auf thermisch beeinflusste Diagenese.

normaler geotherm. Gradient (SCHLANGER & DOUGLAS 1974)

Bereich	Wassertiefe bzw. Teufe	Verweildauer	Porosität Schallgeschw.	Petrographie
I	0 - 200 m	Wochen	-	Produktion
II	200 m bis Meeresboden	Tage bis Wochen	-	Sedimentation
III	3000 - 5000 m	abhäng. von Sed.-Rate	~80 % 1.45 - 1.5 km/s	Sedimentbildung
IV	0 - 1 m	50 ky bei 20 m/Ma	75 - 80 % 1.45 - 1.6 km/s	leichte Kompaktion, Bioturbation
V	1 - 200 m	10 Ma bei 20 m/Ma	75 - 60 % 1.6 - 1.8 km/s	Nannofossilschlamm, gravitative Kompaktion, Stabilität durch Kornkontakte der Partikel, Einsetzen von Lösung und Überwachsen
VI	200 - 1000 m	bis zu 120 Ma	60 - 35 % 1.8 - 3.3 km/s	Kreide, Bildung von intergranularen Zementen u. Überwachsen, Übergang zu Kalkstein, Lösung von Foraminiferen, Zunahme der Zementation, Drucklösung
VII	1 - 10 km	10 - 100 Ma	40 - 5 % 3 - 6 km/s	Umkristallisation zu einem Gefüge aus sich berührenden Calcitkristallen (pavement mosaic)

erhöhter geotherm. Gradient (Site 501/504)

Bereich	Wassertiefe bzw. Teufe	Verweildauer	Porosität Schallgeschw.	Petrographie
I	0 - 200 m	Wochen	-	Produktion
II	200 m bis Meeresboden	Tage bis Wochen	-	Sedimentation
III	3000 - 5000 m	abhäng. von Sed.-Rate	~80 % 1.45 - 1.5 km/s	Sedimentbildung
IV	0 - 1 m	50 ky bei 20 m/Ma	75 - 80 % 1.45 - 1.6 km/s	leichte Kompaktion, Bioturbation
Va	1 - 90 m	1.8 Ma bei 50 m/Ma	86 - 75 % 1.48 - 1.53 km/s	Nannofossilschlamm, überwiegend mech. Kompaktion u. Entwässerung, ab >30 m Überwachsen, ab >40 m an - subhedrale Zemente
Vb	>90 - 225 m	2.2 Ma bei 50 m/Ma	76 - 63 % 1.50 - 1.66 km/s	verfestigter Schlamm, ab 143 m Kreide, Zunahme der chem. Kompakt., Brückenbildung zw. Coccolithen, an - bis euhedrale Interpartikelzemente, beginnende Umkristallisation der Foraminiferen
VI	225 m - 275 m	1 Ma bei 50 m/Ma	68 - 60 % 1.55 - 1.58 km/s	Kalkstein, z.T. mit Chert, stark überwachsene Coccolithen, hoher Anteil an euhedr., Interpart. u. Intrapart. Zementen, umkristallisierte Forams; Opaldiagenese mit Hornsteinbildung, Verdrängung von Karbonat
VII	-	-	-	-

Ein Vergleich von Petrographie und Teufen zwischen normal temperierten (SCHLANGER & DOUGLAS 1974) und thermisch beeinflussten Bohrlokationen (501/504) verdeutlicht die Notwendigkeit einer Erweiterung der diagenetischen Bereiche um die Diagenese unter erhöhten Temperaturen. Beispielsweise sind die Kreidesteine aus 143 bis 220 m Teufe der Bohrlokation 501/504 nach dem bereits vorliegendem Schema von SCHLANGER & DOUGLAS (1974) in den Teufenbereich V "shallow burial" einzuordnen, der allerdings nur durch den Diageneseegrad eines Nannofossil-schlammes gekennzeichnet ist.

Die Neueinteilung der diagenetischen Bereiche orientierte sich an den in Bohrlokation 501/504 beobachteten sedimentphysikalischen und petrographischen Veränderungen der Sedimente. Die Ergänzungen sind in Tabelle 6 dem Modell von SCHLANGER & DOUGLAS (1974) gegenübergestellt und betreffen hauptsächlich die Bereiche V und VI. Bereich V läßt sich anhand der petrographischen Befunde in die Teilbereiche Va und Vb unterteilen, die sich zusätzlich auch in den sedimentphysikalischen Parametern gegeneinander abgrenzen. Die Bildung von kalkigen und kieseligen Authigenen in jungen Sedimenten und unter geringer Überlagerung führt zu Kalksteinen mit hohen Porositäten. Die diagenetischen bzw. lithologischen Grenzen Schlamm/Kreide und Kreide/Kalkstein sind bereits in geringen Versenkungstiefen zu finden. Die beiden Diagenesemodelle unterscheiden sich hauptsächlich in der Porosität und Tiefenlage der Diageneseprodukte (Kreide- und Kalksteine) sowie der Verweildauer der Sedimente in den einzelnen Bereichen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Diagenese der Sedimente in Bohrlokation 501/504 durch die hohen Temperaturen stark forciert wurde und der Diagenesepfad durch diesen "Telescoping-Effekt" auf ein enges Intervall von ~200 m zusammengeschoben worden ist. Die vollständige Opaldiagenese (bis zum Hornstein) ist ebenfalls auf einen sehr eng begrenzten Sedimentabschnitt von 50 m zusammengedrängt, worin sich eindrucksvoll die thermisch bedingte Verkürzung des Diagenesepfades äußert.

Die hier untersuchte thermisch beeinflusste Versenkungsdiagenese zeigt im Vergleich mit normal temperierter Diagenese an anderen Bohrlokationen im Bezug auf die diagenetischen Veränderungen von Petrographie und Gefüge der Sedimente keine Unterschiede. Die Prozesse, die zur Bildung von authigenen Phasen führen und die Petrographie der Sedimente sowie der neugebildeten Mineralphasen beeinflussen, sind die gleichen, die auch bei normal temperierten Bohrlokationen wirksam sind (s.a. SCHLANGER & DOUGLAS 1974, VAN DER LINGEN & PACKHAM 1975 und MATTER et al. 1975). Mechanische und chemische Kompaktion haben zu den diagenetischen Veränderungen der Sedimente geführt. Ein gravierender Unterschied liegt allerdings in der Porosität, der Tiefenlage und dem Alter der diagenetischen Grenzen sowie in den bereits unter geringer Bedeckung auftretenden Diageneseprodukten. Trotz gleicher Diageneseprodukte werden in thermisch beeinflussten Sedimenten, im Vergleich zu normal temperierten Sedimenten, als Resultat der frühen Zementation höhere Porositäten erhalten. Die Temperatur hat die diagenetischen Grenzen und Bildung von Diageneseprodukten in erheblich geringere Teufen und jüngere Sedimente verschoben.

## 5 DIAGENESE DER SEDIMENTE: II. GEOCHEMIE

Die Versenkungsdiagenese verändert die Sedimente nicht nur textuell und petrographisch sondern auch chemisch. Welche chemischen Veränderungen sich aufgrund der Diagenese vor allem bei den Karbonaten einstellen, soll hier näher betrachtet werden.

Die während der Diagenese ablaufende Transformation von primären Partikeln zu authigenen Partikeln vollzieht sich über die wässrige Phase (BATHURST 1975, BERNER 1978, VEIZER 1983a). Während dieses Prozesses werden die primären, metastabilen Karbonatphasen zu stabilen authigenen Karbonatphasen umgewandelt. Dabei kommt es zwischen Primärpartikeln und Porenflüssigkeiten zum Austausch von Spurenelementen (s. LAWRENCE 1973, MATTER et al. 1975, BAKER et al. 1982, STOUT 1985, JØRGENSEN 1986, DELANEY 1989). Die Porenflüssigkeiten sind aus dem Meerwasser hervorgegangen. Durch chemische Austauschvorgänge an den Porenwänden wird die ursprüngliche Zusammensetzung des Meerwassers verändert. Bei der diagenetischen Umkristallisation werden chemische Elemente der gelösten Karbonate mit denen des Porenwassers vermischt und während der Wiederausfällung zwischen Porenwasser und Zementen neu verteilt. Der Grad der Neuverteilung hängt von den chemischen Unterschieden zwischen marinem und diagenetischem Porenwasser, der Offenheit des Diagenesesystems (Grad der Wasser/Gesteins-Interaktion) und den sogenannten Verteilungskoeffizienten  $k_{Me}$  in Calcit ab (VEIZER 1983a,b).

Der Verteilungskoeffizient  $k_{Me}$  definiert sich nach dem homogenen Verteilungsgesetz (MCINTIRE 1963, KINSMAN 1969, KATZ et al. 1972). Für ein offenes thermodynamisches Gleichgewichtssystem gilt (MCINTIRE 1963, KINSMAN & HOLLAND 1969):

$$k_{Me} = (mMe / mCa)_s / (aMe^{2+} / aCa^{2+})_{aq} \quad (5.1),$$

wobei  $mMe$  und  $mCa$  die molaren Konzentrationen des für Ca substituierenden Ions und von Calcium in der Karbonatphase und  $aMe^{2+}$  und  $aCa^{2+}$  die Aktivitäten der entsprechenden Ionen im Porenwasser darstellen. Die Indizes  $s$  und  $aq$  stehen für die feste (solide) und für die flüssige (aquatische) Phase. Aus dieser Gleichung läßt sich ableiten, wie stark ein Spurenelement in einem authigenen Calcit im Vergleich zum Porenwasser an- bzw. abgereichert wird. Die Gleichung

$$(mMe / mCa)_s = k_{Me} * (aMe^{2+} / aCa^{2+})_{aq} \quad (5.2),$$

verdeutlicht, daß bei einem Verteilungskoeffizienten  $>1$  die ausgefällten Karbonatphasen höhere Me/Ca-Verhältnisse aufweisen, als die Flüssigkeit mit der sie im Gleichgewicht stehen. Umgekehrtes gilt für  $k_{Me} <1$ . Die Verteilungskoeffizienten für den Einbau von Spurenelementen in Calcit und Aragonit werden experimentell bestimmt und für die wichtigsten Spurenelemente liegen Literaturdaten vor (KINSMAN & HOLLAND 1969, KATZ et al. 1972, BAKER et al. 1982, MUCCI & MORSE 1983, BOLES & RAMSEYER 1987, MUCCI 1988, PINGITORE et al. 1988, MORSE & BENDER 1990, DROMGOOLE & WALTER 1990).

Für die Bohrungen der Lokationen 501/504 und 505 wird versucht, die Prozesse der Lösung und Wiederausfällung zu rekonstruieren und den Diagenesepfad zu beschreiben. Dabei wird besonders berücksichtigt, daß es während der Diagenese zur Neuverteilung von Spurenelementen kommt.

### 5.1 VARIABILITÄT DER HAUPT- UND SPURENELEMENTE

Zunächst wird die chemische Zusammensetzung des Gesamtsediments und der Karbonatfraktion von Bohrlokation 501/504 und 505 analysiert und verglichen. Um zu bestimmen, ob sich die im Sediment gemessenen Porenwässer und das Meerwasser in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und

welchen Einfluß sie auf die chemische Zusammensetzung der Sedimente ausüben, folgt eine Darstellung der Porenwasserchemie. Ferner soll geklärt werden, ob die beiden großen chemischen Reservoirs, Meerwasser und ozeanische Kruste, Auswirkungen auf das Porenwasser und damit auf die chemische Zusammensetzung der authigenen Phasen haben. Dazu werden Untersuchungen an der reinen Karbonatphase durchgeführt sowie die stabile und die radiogene Isotopie der Sedimente gemessen und ausgewertet.

### 5.1.1 GESAMTSEDIMENT

Die chemische Zusammensetzung der Sedimente wurde von BEIERSDORF & NATLAND (1983) an 35 Proben ermittelt (Tab. A9 im Anhang). Zur Ergänzung wurden 88 weitere Proben (501/504: 62 Proben; 505: 26 Proben) für diese Arbeit analysiert (Tab. A10). Aus den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA, 37 Elemente) wurde eine Auswahl an Elementen getroffen, die sich zur Charakterisierung von Sediment und Diagenese eignen (im Text werden Kürzel der Elemente bzw. deren Oxide verwendet, wie sie von der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie vorgeschlagen wurden; IUPAC 1984). Calcium (Ca) Silicium (Si) und Aluminium (Al) repräsentieren die sedimentären Hauptkomponenten Karbonat, Opal/Quarz und Ton der Sedimente. Desweiteren wurden Neben- und Spurenelemente ausgesucht, die bevorzugt in Calcitkristalle eingebaut werden können und sich während der Umkristallisation von Calcit mobil verhalten. Zu den divalenten Kationen, die die Ca-Position im Calcitgitter einnehmen können (sog. Ca-Isotypen), gehören Magnesium (Mg), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Nickel (Ni) und Zink (Zn). Ionenradien und Elektronenkonfiguration sind ausschlaggebend für die Häufigkeit von Substitutionen. Spurenelemente wie Strontium (Sr), Barium (Ba), Natrium (Na) und Kalium (K) können zudem zwischen den Gitterebenen oder adsorbiert an Gitterebenen, als feste oder fluide Einschlüsse, und als Platzhalter in Gitterdefekten auftreten.

#### 5.1.1.1 BOHRLOKATION 501/504

Die Verteilung der Oxide und Spurenelemente ist in Tabelle A10 und Abbildung 30 - 31 dargestellt. Die CaO-Konzentrationen steigen mit zunehmender Teufe an und erreichen im Sedimentabschnitt zwischen 240 bis 270 m Teufe ihre höchsten Werte mit 30 bis 35 %. Dieser generelle Trend ist von einigen Schwankungen begleitet. Am auffälligsten ist ein starker Rückgang an CaO im Bereich zwischen 70 - 105 m und eine hohe Schwankungsbreite im Abschnitt der lithologischen Einheit III. Umgerechnet auf die Karbonatfraktion ( $\text{CaCO}_3$ ) ergibt sich aus den CaO-Konzentrationen Werte von 11.65 - 88.08 % Karbonat (vgl. Tab. A10). Die kalkulierten Karbonatgehalte stimmen mit stichprobenartig im Labor durchgeführten Karbonatbestimmungen (Titration) überein.

Einer relativ gleichmäßigen Abnahme an  $\text{SiO}_2$  in Einheit I und II stehen stark fluktuierende  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen in Einheit III gegenüber, die auf den jeweiligen, recht ungleichmäßigen Grad der Verkieselung der einzelnen Proben zurückzuführen sind (Abb. 30). In tonreichen Abschnitten des beprobten Profils (vgl. Kap. 3) herrschen erhöhte  $\text{SiO}_2$ -Gehalte vor. Die  $\text{SiO}_2$ -Verteilungskurve verhält sich gegenläufig zur CaO-Kurve.

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen nehmen mit zunehmender Teufe stark ab. Bereits an der Basis der Einheit I sind nur noch 50 % der ursprünglichen Ausgangswerte von rund 8 % vorhanden. Dieser Trend wird im tonreichen Intervall von 75 bis 105 m Teufe durch erhöhte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen unterbrochen.

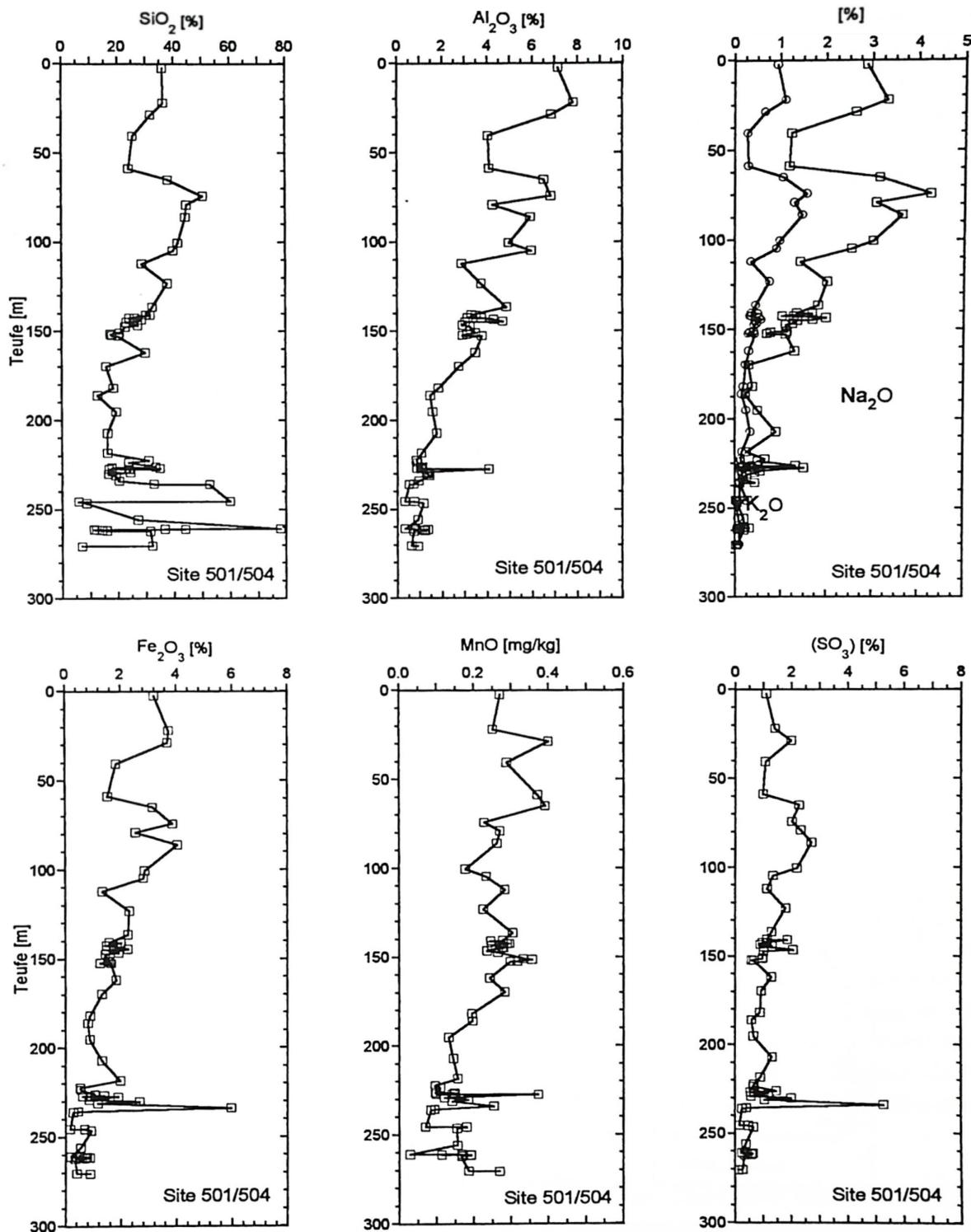
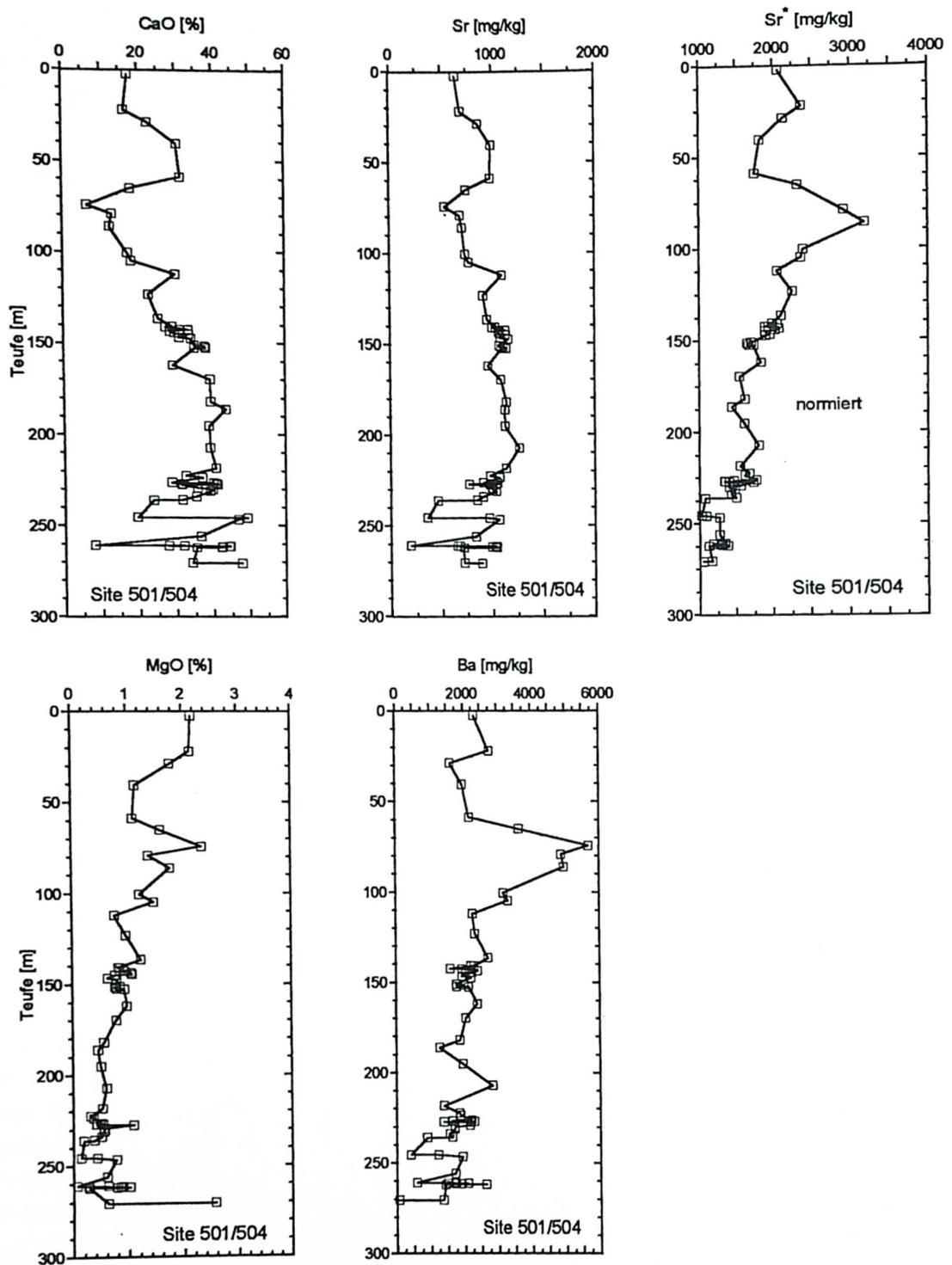


Abb. 30: Verteilung der chemischen Komponenten in Abhängigkeit zur Teufe (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 501/504).  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  und  $(\text{SO}_3)$ .

Wie schon die Oxide der Hauptelemente zeigt auch die Verteilung der Elemente und Oxide der Neben- und Spurenelemente charakteristische Trends in Abhängigkeit zur Teufe (Abb. 31). Die Kurvenverläufe von Sr,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$  gleichen z.T. stark jenen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ , weil sie gemeinsam mit diesen in entsprechende Mineralphasen eingebaut werden.

Die Verteilungskurven von Sr und  $\text{CaO}$  sind sich sehr ähnlich (Abb. 31), weil biogene Karbonate die wichtigste Phase im Sediment darstellen, die Sr bindet. Damit sind die Sr-Gehalte des Gesamt-



**Abb. 31:** Verteilung der chemischen Komponenten in Abhängigkeit zur Teufe (Gesamtanalyse RFA, Bohrlotation 501/504). CaO, Sr, Sr\*, MgO und Ba. Sr\*: Sr wurde auf 100%  $\text{CaCO}_3$  normiert.

sediments nicht sehr aussagekräftig. Sie spiegeln nur Fluktuationen in der Karbonatverteilung wider. Um Sr-Variationen unabhängig von Schwankungen in der Karbonatkonzentration aufzeigen zu können, wurde Sr auf 100 %  $\text{CaCO}_3$  normiert (Abb. 31). Mit zunehmender Teufe nehmen die normierten Sr-Konzentrationen von 2000 mg/kg auf 1000 mg/kg ab.

Die Verteilung der chemischen Komponenten  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{SO}_3)$  und MgO zeigen alle Ähnlichkeiten zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verteilung (Abb. 30). Mit zunehmender Teufe besitzen diese Elemente und

Oxide alle einen generellen Trend zur Abreicherung. Besonders deutlich wird die Abhängigkeit von der Verteilung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei den Oxiden  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verteilung zeigt einige Abweichungen von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verteilung. Auffällig ist ein Extremwert von 5.96 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in 234 m Teufe. Die Variation und der Trend zur Abreicherung der  $(\text{SO}_3)$ -Verteilungskurve ist nicht so deutlich ausgeprägt wie bei den anderen chemischen Komponenten. In 234 m Teufe weist die  $(\text{SO}_3)$ -Kurve ein Maximum von 5.28 mg/kg auf und zeigt damit eine Parallelität zur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verteilung. Auch der MgO-Gehalt nimmt mit der Teufe ab. Eine Ausnahme bildet die tiefste Probe in unmittelbarer Nähe zur ozeanischen Kruste, die mit 2.57 % MgO ein Maximum darstellt.

Die Verteilung von MnO und Ba scheint unabhängig von der Verteilung der Oxide der Hauptelemente zu sein. Die MnO-Konzentration variiert in den obersten 170 m um einen Mittelwert von 0.28 mg/kg. Darunter kommt es bis in 220 m Teufe zu einer Abreicherung. In der dann folgenden Einheit III zeigen die MnO-Konzentrationen eine große Schwankungsbreite.

Die Ba-Verteilung besitzt zwischen 70 und 100 m Teufe sehr hohe Werte mit einem Maximum von 5675 mg/kg. In 110 m Teufe ist der Ausgangswert an Ba von rund 2500 mg/kg wieder erreicht, und im weiteren Verlauf der Kurve wird dieser Wert nicht signifikant unter- oder überschritten. Erst ab 230 m Teufe kommt es zu stärkeren Fluktuationen und die Ba-Konzentrationen gehen in der tiefsten Probe bis auf Spuren zurück. Dadurch ist die Ba-Verteilung im Sediment durch eine extreme Schwankungsbreite von 62 bis 5695 mg/kg gekennzeichnet.

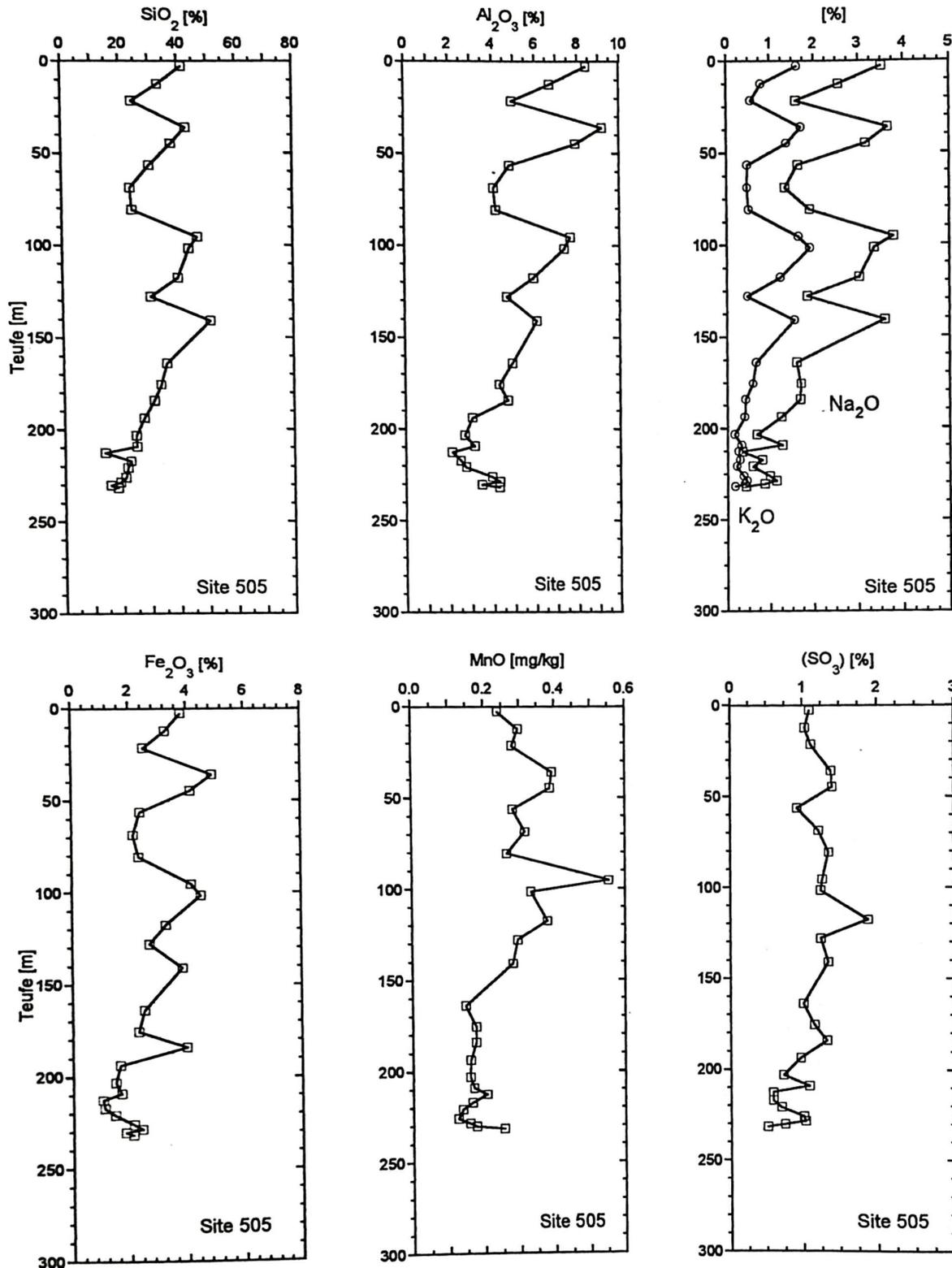
#### 5.1.1.2 BOHRLOKATION 505

Zu Vergleichszwecken wurden ebenfalls Messungen an einer Serie von Proben der Bohrlotation 505 vorgenommen. Mit dieser Probenserie soll geklärt werden, ob wesentliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Sedimente der beiden Bohrlotationsstellen bestehen. Zur Analyse wurden 26 Proben aus allen Teufenbereichen des Bohrprofils ausgewählt. Die gemessenen Elemente und Oxide sind in Tabelle A11 und Abbildung 32 - 33 gegen die Teufe dargestellt.

Die Fluktuation der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Konzentrationen ist im Teufenbereich von 0 - 170 m sehr ausgeprägt. Dadurch kommt die Gegenläufigkeit der Verteilungskurven sehr gut zum Ausdruck. Ab einer Teufe größer als 170 m stellt sich ein einheitlicher Trend zu abnehmenden ( $\text{SiO}_2$ ) bzw. zunehmenden ( $\text{CaO}$ ) Gehalten ein. Die ausgeprägten Schwankungen der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Konzentrationen, die im unteren Sedimentabschnitt der Bohrung 501/504 auftreten, fehlen in den Sedimenten von Bohrlotation 505.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in den Sedimenten der Bohrlotation 505 in einigen Proben stärker vertreten als in 501/504 und die Konzentrationen sinken nie unter 2 %.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  besitzen eine sehr ähnliche Verteilung: jedem Maximum der  $\text{SiO}_2$ -Kurve entspricht ein Maximum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kurve.

Die Verteilungskurve der Sr-Konzentrationen folgt dem Verlauf der  $\text{CaO}$ -Kurve mit einer starken Fluktuation im oberen Abschnitt (0 - 170 m) und zunehmenden Konzentrationen im unteren Abschnitt der Bohrung (Abb 33). Die normierten Sr-Konzentrationen weisen im Gegensatz zur Bohrlotation 501/504 mit zunehmender Teufe keinen eindeutigen Trend zu abnehmenden Werten auf.

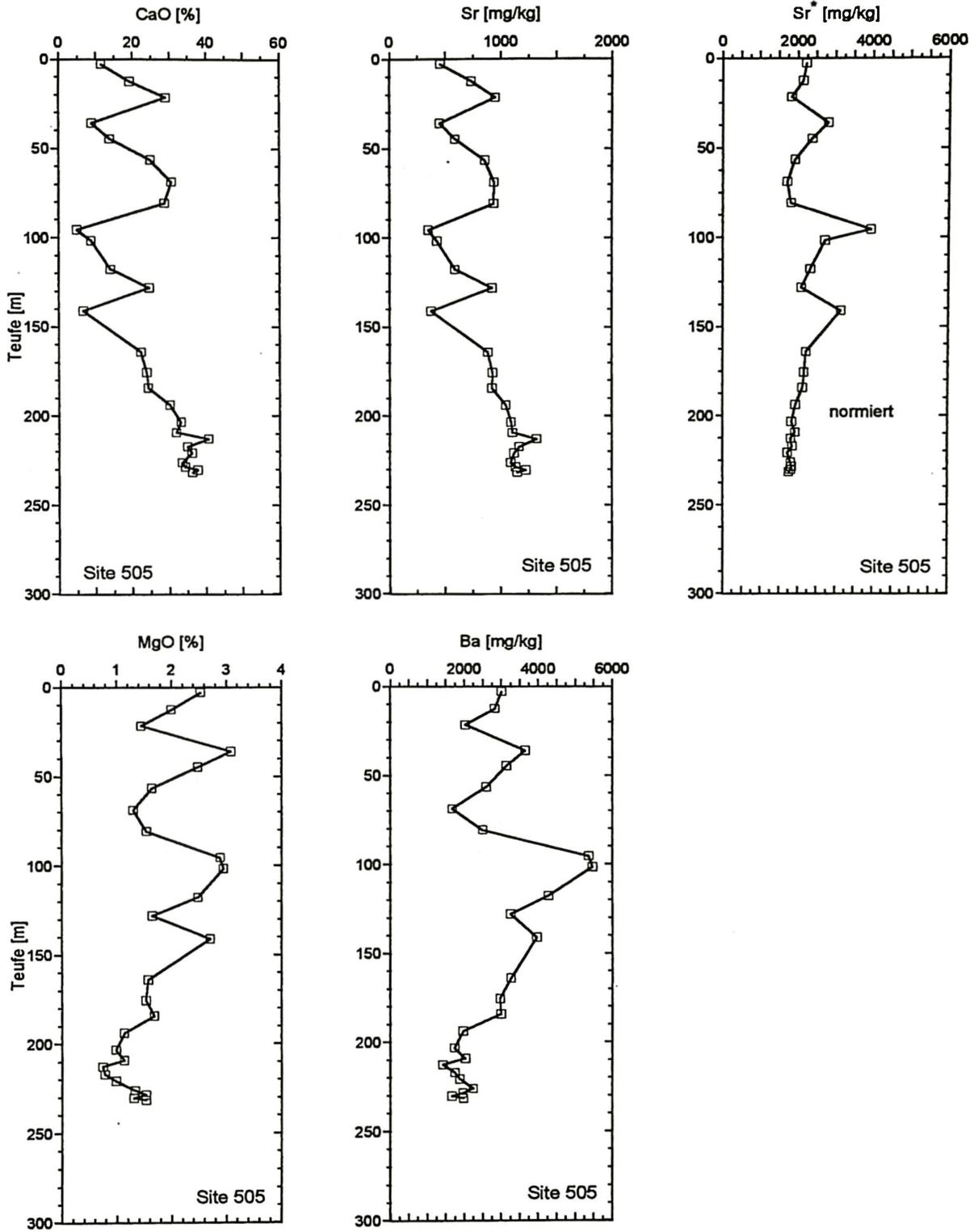
Die Gehalte an  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und MgO weisen gemeinsam mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den gleichen Horizonten Maxima bzw. Minima auf. Obwohl die Verteilungskurven dieser Oxide großen Schwankungen unterliegen sind, tendieren sie mit zunehmender Teufe zu niedrigeren Werten. Ba kann ebenfalls zu dieser Gruppe von Verbindungen gezählt werden, obwohl die Ähnlichkeiten zwischen den Verteilungskurven von Ba und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geringer sind.



**Abb. 32:** Verteilung der chemischen Komponenten in Abhängigkeit zur Teufe (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 505).  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  und  $(\text{SO}_3)$ .

$(\text{SO}_3)$  ist sehr gleichmäßig über das Profil verteilt. Im unteren Sedimentabschnitt gibt es einige Parallelen zur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kurve, die allerdings nicht sehr ausgeprägt sind.

Die Mn-Gehalte variieren im oberen Drittel der Bohrung stark. In rund 95 m Tiefe wird ein markanter Peak erreicht. Im unteren Teil der Bohrung wirkt die Mn-Kurve ausgeglichener und die gemessenen Konzentrationen fluktuieren kaum.



**Abb. 33:** Verteilung der chemischen Komponenten in Abhängigkeit zur Teufe (Gesamtanalyse RFA, Bohrlotation 505). CaO, Sr, Sr\*, MgO und Ba. Sr\*: Sr wurde auf 100% CaCO<sub>3</sub> normiert.

### 5.1.1.3 INTERPRETATION UND DISKUSSION

Die für diese Arbeit ermittelten Gehalte an chemischen Komponenten bestätigen die Analysen-Ergebnisse von BEIERSDORF & NATLAND (1983) (vgl. Tab. A9 und A10). Die Elementverteilung im Gesamtsediment der beiden Bohrlokationen wird von den drei Partikelgruppen Karbonat, Opal und Ton bestimmt. Die Oxide CaO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spiegeln die Verhältnisse dieser sedimentären Komponenten wider. Gemeinsam mit dem Glühverlust der Messungen (Loss on Ignition, LOI) besitzen sie immer deutlich mehr als 80 % der chemischen Gesamtzusammensetzung (s. Tab A10, im Anhang). Im folgenden wird erläutert, worauf Konzentrationsschwankungen der Elemente und Oxide zurückzuführen sind und ob sich diagenetisch induzierte Trends erkennen lassen. Zum besseren Verständnis der Elementabhängigkeiten im Profil der beiden Bohrungen werden ausgesuchte Elemente und Oxide miteinander korreliert (Abb. 34 - 41).

#### CaO

Der Anteil an CaO, der in Tonmineralen eingebaut wird, spielt bei den hohen Konzentrationen an Karbonat keine gewichtige Rolle. Folglich ist CaO auch negativ mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> korreliert (Abb. 34). Die stark negative Korrelation zu SiO<sub>2</sub> ist zudem auf die augenfällige Gegenläufigkeit von Karbonat und Opal zurückzuführen (s.u.). Die Abnahme der CaO-Werte bis auf Minimumgehalte um 4 % im Sedimentabschnitt von 70 - 105 m Teufe fällt mit dem in Kapitel 3 beschriebenen tonreichen Intervall zusammen und zeichnet die Verteilungskurve der Karbonatpartikel im Sediment nach. Im Bereich der lithologischen Einheit III ist der Gehalt an CaO stark von der Lithologie geprägt. Die Schwankungen, die in diesem Abschnitt auftreten, werden durch unterschiedliche Verkieselungsintensitäten der Sedimente bzw. der Gesteine hervorgerufen. Dies zeigt die exakte Gegenläufigkeit der CaO- und SiO<sub>2</sub>-Kurven dieses Teufenbereichs.

#### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in pelagischen Sedimenten nahezu vollständig an die Schichtsilikate gebunden. Die durchschnittliche Verteilung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte in unterschiedlichen Tonmineralen ist in Tabelle 7 festgehalten. Die moderaten Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Gesamtsediment sprechen für eine Tonmineral-Zusammensetzung im Smektit/Illit-Bereich (WEAVER 1989).

Tab. 7: Durchschnittliche Zusammensetzung einiger wichtiger Tonminerale (aus: WEAVER 1989).

	Kaolinit %	Halloysit %	Illit %	Smekтите	
				Beidellit %	Montmorillonit %
SiO <sub>2</sub>	44.15	44.08 - 45.20	50.55	59.3 - 48.03	62.30 - 48.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.99	39.20 - 38.96	26.14	36.11 - 20.50	15.97 - 23.50
H <sub>2</sub> O+	12.96	14.74 - 15.35	4.59	0 - 12.10	9.12 - 6.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	0.1 - 0.21	0.67	0.5 - 6.85	7.25 - 0.21
FeO	-	-	0.65	-	0.07 - 0.37
TiO <sub>2</sub>	0.62	0.05	0.42	0.1 - 2.21	0.2 - 0.75
MgO	0.14	1.84	4.25	0.02	1.88 - 5.56
CaO	1.59	-	0.60	3.98	3.72 - 0.31
Na <sub>2</sub> O	-	-	0.19	0.11	0.41 - 0.04
K <sub>2</sub> O	-	-	10.29	-	0.84 - 0.03

- = keine Angaben

In beiden Bohrlokationen besteht eine positive Korrelation zwischen MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Abb. 35). Nach DEGENS (1965) soll eine positive Korrelation zwischen MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das Vorhandensein von Chlorit belegen. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von BEIERSDORF & RÖSCH (1983), die in allen analysierten Proben neben geringen Mengen an Illit und Kaolinit hauptsächlich

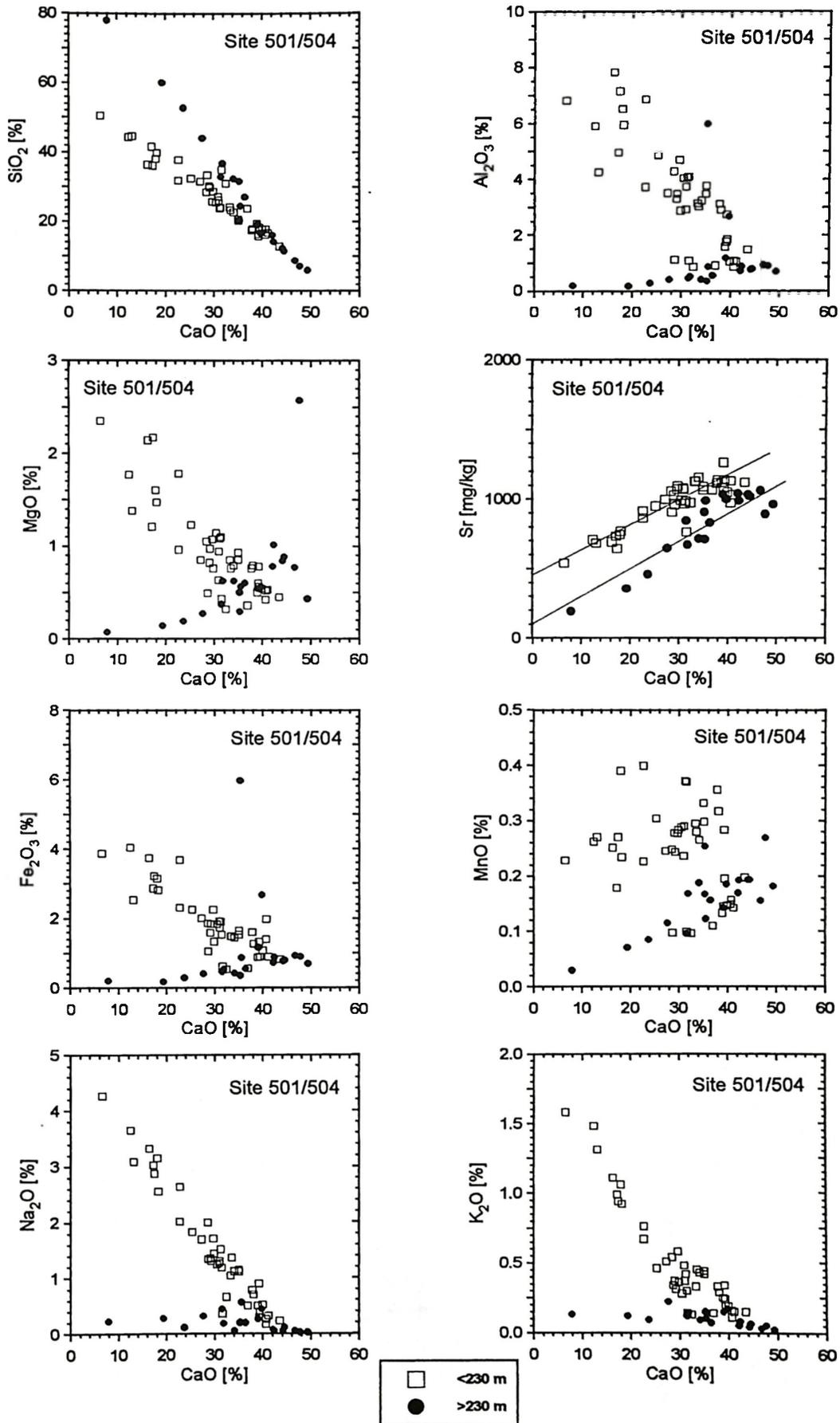


Abb. 34: Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 501/504). Korrelation zwischen CaO und SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Sr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>O sowie K<sub>2</sub>O.

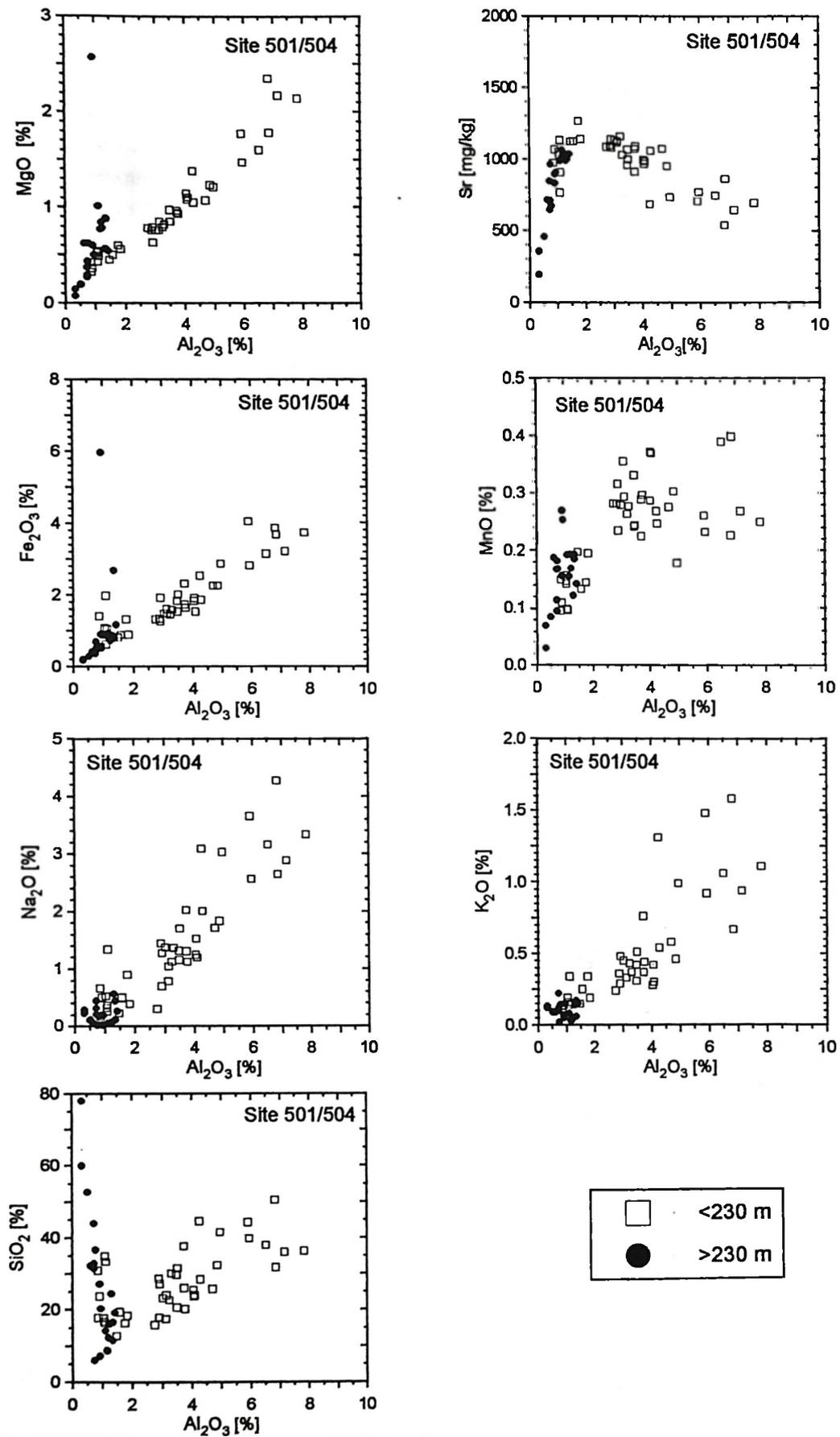


Abb. 35: Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 501/504). Korrelation zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO, Sr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O sowie SiO<sub>2</sub>.

Smektit gefunden haben. Aufgrund der negativen Korrelation von Smektit und amorphem  $\text{SiO}_2$  wird von BEIERSDORF & RÖSCH (1983) ein Teil des bestimmten Smektitgehalts als authigen angesehen.

Neben dem Vorkommen in Tonmineralen ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weiterhin noch in Feldspäten und Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) zu erwarten. Diese Minerale, die nur selten in nennenswerten Anteilen in pelagischen Sedimenten auftreten, wurden in geringen, geochemisch unbedeutenden Mengen in den Sedimenten der beiden Bohrlokationen gefunden (BEIERSDORF & NATLAND 1983, BEIERSDORF & RÖSCH 1983). Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte in den untersuchten Sedimenten der Bohrlokation 501/504 und 505 sind als überwiegend detritisches Signal zu werten und werden von der Verteilung der Tonminerale bestimmt.

### $\text{SiO}_2$

Die  $\text{SiO}_2$ -Verteilung in den Sedimenten beider untersuchter Bohrprofile geht in erster Linie auf Biogenopal zurück. In den diagenetisch veränderten Sedimenten der Einheit III der Bohrlokation 501/504 tragen Opal-CT und Quarz zur  $\text{SiO}_2$ -Konzentration im Sediment bei. Die Korrelation von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 35) verdeutlicht den Einbau von  $\text{SiO}_2$  in Schichtsilikate. Vulkaniklastite und detritische Partikel, wie individuelle Quarzkörner und Feldspäte, kommen nur in untergeordneten Anteilen in den vorliegenden Sedimenten vor (BEIERSDORF & NATLAND 1983) und tragen nur wenig zum  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Sedimente bei.

Die Konzentrationen der chemischen Hauptkomponenten in Abhängigkeit zum Alter sind in den Bohrlokationen 501/504 und 505 sehr ähnlich, was zunächst angesichts der gleichen Ablagerungsmilieus nicht verwunderlich ist. (Abb. 42). Die Konzentrationsänderungen der Oxide der Hauptelemente werden in beiden Fällen von den selben Primärkomponenten bzw. Mineralparagenesen hervorgerufen. Vergleicht man allerdings die Korrelationen der betrachteten Oxide von Bohrlokation 501/504 und 505 (Abb. 34 - 41), so zeigt sich, daß die Korrelationen der Verbindungen in Bohrlokation 505 offensichtlich höher ausfallen. Dies trifft auch für andere Element- bzw. Oxidpaare zu (Tab. 8).

Als Beispiel kann das Oxidpaar  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  herangezogen werden. Wie oben erläutert, sollen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wegen ihres gemeinsamen Aufbaus von Tonmineralen positiv miteinander korreliert sein. Aus Abbildung 35 und 39 ist jedoch ersichtlich, daß dies nur für Bohrlokation 505 zutrifft. Für Bohrlokation 501/504 ergibt sich eine Aufspaltung der darstellenden Punkte in zwei Populationen unterschiedlicher Korrelation und damit eine niedrigere Gesamtkorrelation. Weiterhin geht aus den Abbildungen 34 - 37 hervor, daß die Aufspaltung in Proben aus Bohrlokation 501/504 von der Teufe abhängig ist: Probenpunkte <230 m sind positiv korreliert, während Probenpunkte >230 m trotz hoher  $\text{SiO}_2$ -Gehalte stets niedrige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte besitzen. Der Grund für dieses Phänomen ist die Opaldiagenese, die in Bohrlokation 501/504 auftritt und die Trends aller Elemente mitbestimmt. Durch die Diagenese weichen die Korrelationen zwischen den beiden Bohrlokationen voneinander ab und innerhalb von Bohrlokation 501/504 kommt es ab einer Versenkungstiefe von 230 m zu einer Aufspaltung der Korrelationen. Die Teufe von 230 m ist zugleich die Grenze zwischen Nannofossil-Kreide und Kalkstein mit Homstein. Die negative Korrelation von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Teufen >230 m wird durch die starke Verkieselung in diesen Proben hervorgerufen. In stark verkieselten Horizonten verhalten sich alle Elemente, die nicht in  $\text{SiO}_2$ -Minerale eingebaut werden, gleich und sind deshalb auch positiv korreliert. Deutlich wird dies ebenfalls am Paar  $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb 34).  $\text{CaO}$  zeigt bis in Teufen von 230 m eine negative Abhängigkeit zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In Proben aus noch größeren Teufen zeichnet sich eine schwach positive Korrelation ab. Die Stärke und die Richtung (positiv bzw. negativ) der Korrelationen beschreiben den Grad der Verkieselung.

Die Korrelationen von Neben- und Spurenelementen zu  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der beiden Bohrlokationen ist in Abbildung 34 - 36 dargestellt. Darüberhinaus werden die Abhängigkeiten einiger Neben- und Spurenelemente in Abbildung 38 abgebildet. Die Korrelationen der Elemente und Oxide

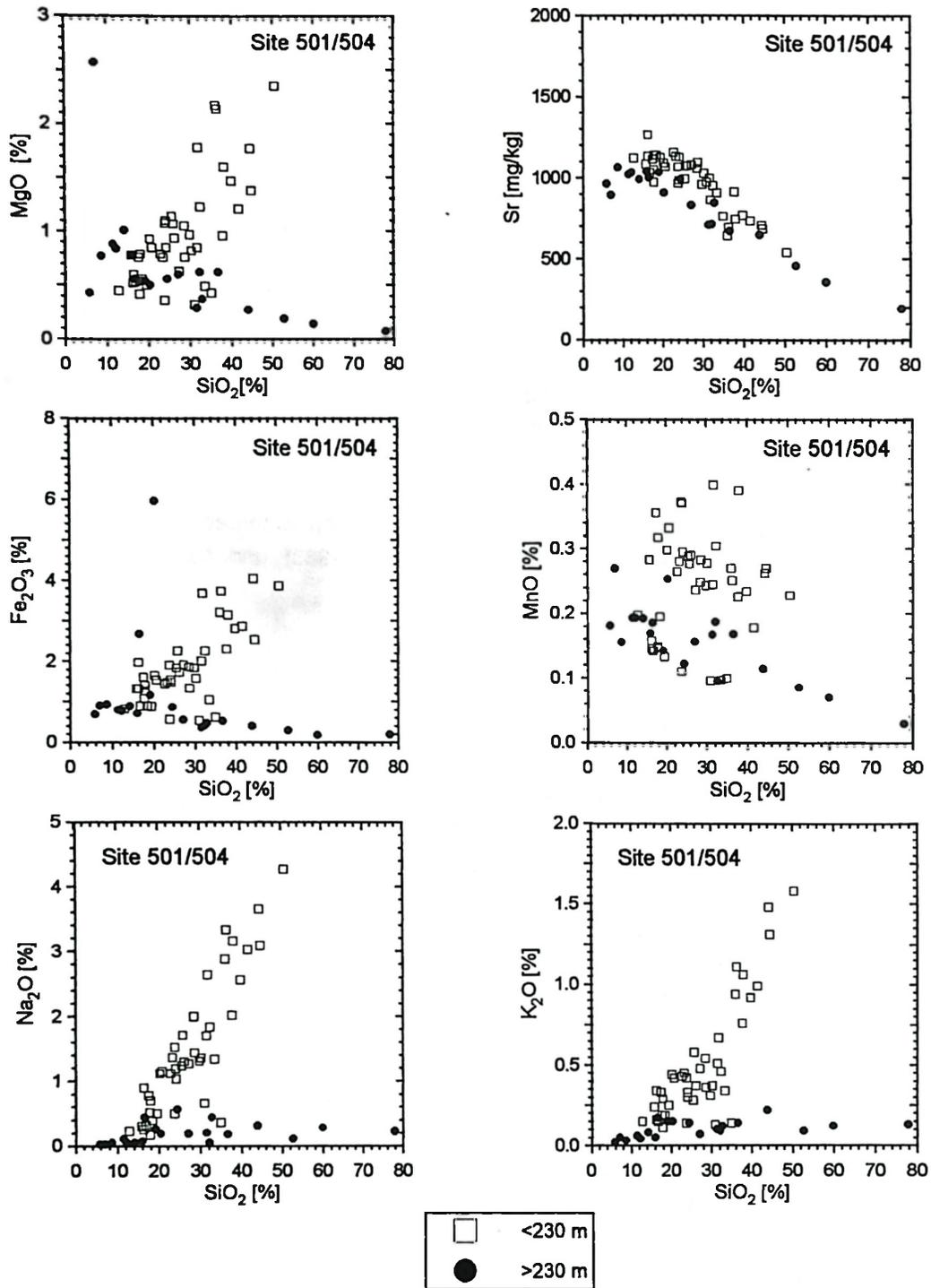


Abb. 36: Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 501/504). Korrelation zwischen SiO<sub>2</sub> und MgO, Sr, Fe, MnO, Na<sub>2</sub>O sowie K<sub>2</sub>O.

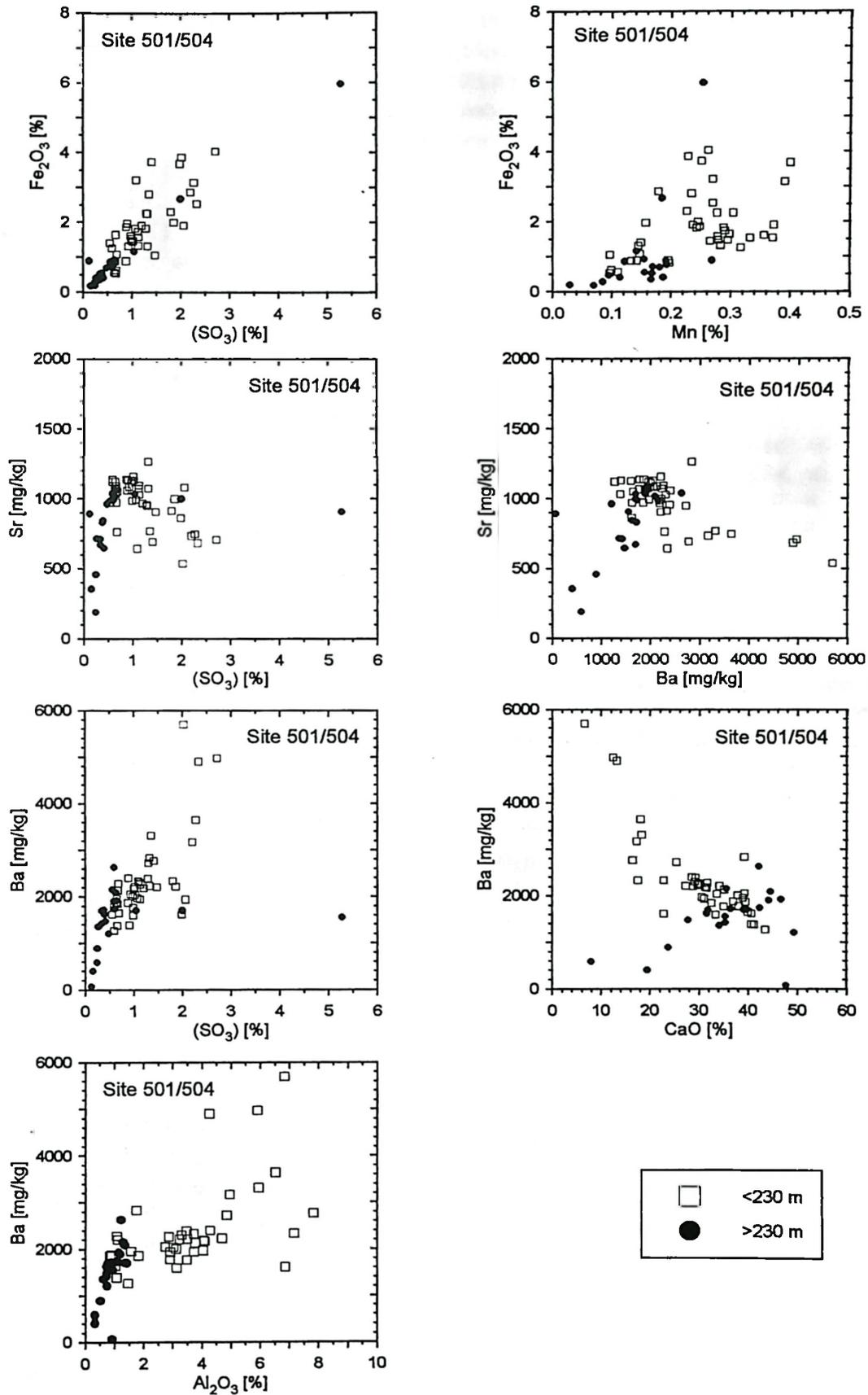


Abb. 37: Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 501/504). Korrelation zwischen den Elementepaaren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(SO<sub>3</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO, Sr-(SO<sub>3</sub>), Sr-Ba, Ba-(SO<sub>3</sub>) sowie Ba-CaO.

in den Sedimenten der Bohrlotation 501/504 zeigen alle mehr oder weniger die oben erläuterte Aufspaltung der darstellenden Punkte in zwei Populationen mit unterschiedlichen Korrelationskoeffizienten. In Tab. 8 sind die Koeffizienten für die verschiedenen Teufenbereiche und Elemente bzw. Oxide zusammengefaßt. Aus den differierenden Gesamtkorrelationen der chemischen Komponenten zwischen Bohrlotation 501/504 und 505 (501/504 < 505) ist abzuleiten, daß auch die Neben- und Spurenelemente der Bohrlotation 501/504 durch die Diagenese (Opaldiagenese) beeinflußt sind.

Tab. 8: Korrelationskoeffizienten ausgewählter Elementepaare.

Site 501/504				Site 505							
>230 m				alle Daten				alle Daten			
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaO				CaO				CaO			
SiO <sub>2</sub>	-0.98			SiO <sub>2</sub>	-0.80			SiO <sub>2</sub>	-0.96		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	-0.61		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.39	0.06		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.80	0.66	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	-0.09	0.09	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.22	0.01	0.53	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.82	0.70	0.88
MnO	0.62	-0.65	0.26	MnO	0.01	-0.05	0.50	MnO	-0.52	0.39	0.53
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.09	0.01	Na <sub>2</sub> O	-0.60	0.18	0.84	Na <sub>2</sub> O	-0.96	0.87	0.85
K <sub>2</sub> O	0.30	0.19	0.01	K <sub>2</sub> O	-0.59	0.23	0.74	K <sub>2</sub> O	-0.88	0.79	0.82
MgO	0.37	-0.36	0.14	MgO	0.15	0.00	0.63	MgO	-0.89	0.78	0.90
SO <sub>3</sub>	0.01	0.05	0.07	SO <sub>3</sub>	0.13	0.01	0.21	SO <sub>3</sub>	0.51	0.45	0.37
Sr	0.84	-0.91	0.80	Sr	0.48	0.72	0.00	Sr	0.98	-0.92	-0.83
Ba	0.19	0.23	0.50	Ba	-0.29	0.05	0.44	Ba	0.81	0.77	0.56

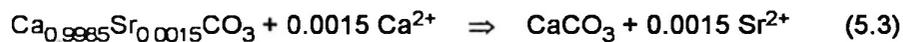
#### Interpretation der Sr-Verteilung

Sr ist das einzige Element, das positiv mit CaO korreliert ist. Foraminiferen und Coccolithophoriden bauen Sr in höheren Konzentrationen in die Calcitkristalle ihrer Skelette bzw. Schalen ein, als es dem thermodynamischen Gleichgewicht der Kristallisationsreaktion von CaCO<sub>3</sub> im Meerwasser entspricht (LOWENSTAM & WEINER 1989, CARPENTER & LOHMAN 1992). Dieser Prozeß wird nach VEIZER (1983b) als biologische Fraktionierung der Spurenelemente während der Biomineralisation bezeichnet. Die Organismen sind zum einen in der Lage gegenüber bestehenden Konzentrationen im umgebenden Meerwasser Spurenelemente in ihren Zellen anzureichern (biologische Fraktionierung). Zum anderen erfolgt die biogene Fällung innerhalb der Zelle erheblich schneller als die abiogene Fällung von Calciten aus natürlichen Lösungen bzw. Porenwässern. Die erhöhte Fällungsrate in der Zelle hat nach LORENS (1981) und MUCCI (1986) zur Folge, daß der Verteilungskoeffizient für Sr ansteigt, wodurch der Einbau von Sr in den Calcitkristall begünstigt wird. Ein natürlicher, abiogener Calcit enthält ca. 500 mg/kg Sr, wenn er aus Meerwasser mit einem durchschnittlichen Sr/Ca-Wert von 0.0088 und einem  $K_{Sr}$  von 0.055 ausfallen würde (VEIZER 1983a, BAKER et al. 1982). Diese Ausfällungsreaktion entspricht einer chemischen Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht. Dagegen enthalten biogen produzierte Calcite des pelagischen Bereichs Sr-Konzentrationen von 1000 bis 1800 mg/kg (Milliman 1974, MATTER et al. 1975). Diese Werte entsprechen den Beobachtungen von CARPENTER & LOHMAN (1992), die eine systematische Abweichung zwischen biogen und abiogen gebildeten Calciten aus dem marinen Bereich von durchschnittlich 1200 mg/kg festgestellt haben.

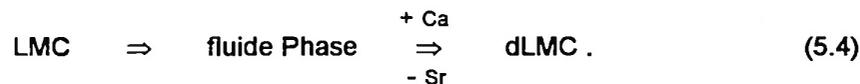
Für Bohrlotation 501/504 ergeben sich für das Paar Sr-CaO, entsprechend der nach Teufe (230 m) getrennten Probenpunkten, zwei unterschiedlich positive Korrelationskoeffizienten (Abb. 34). Die Abweichung der Sr-CaO-Meßergebnisse aus Proben >230 m Teufe vom Trend der Proben <230 m ist nicht auf Verkieselung zurückzuführen. Sonst müßte sich erstens ein Trendwechsel und nicht eine zweite Punktvolke ähnlicher Korrelation der Sr-CaO-Werte abbilden; zweitens müßte die Darstellung der Sr-Gehalte in Abhängigkeit zur SiO<sub>2</sub>-Verteilung ebenfalls einen Trendwechsel aufweisen (Abb. 36). Für die Aufspaltung der Sr-Verteilung in Abhängigkeit zur CaO-Konzentration in zwei Punkt-

gruppen ist eine systematische Abreicherung der Sr-Gehalte mit zunehmender Teufe verantwortlich, die einer Zunahme der CaO-Werte entgegen steht. Dies wird auch aus der genormten Sr-Verteilung des Gesamtsediments in Abhängigkeit zur Teufe ersichtlich, wo eine deutliche Verringerung der Sr-Konzentration mit zunehmender Teufe zu beobachten ist (Abb. 31). Die Sr-Konzentrationen der normierten Meßwerte werden von anfänglich ca. 2200 mg/kg in 0 - 30 m Teufe auf rund 1100 mg/kg in 260 - 274 m Teufe reduziert. Die Abreicherung besitzt in Einheit III, wo nach den petrographischen Befunden die stärkste Karbonatdiagenese stattgefunden hat, den steilsten Gradienten und ist von der Diagenese der kalkigen Partikel abhängig. Mit zunehmendem Diageneseegrad erhöht sich der Anteil an authigen gebildetem, abiogenem Calcit in Form von Überwüchsen und Zementen (vgl. Kap. 4). Folglich kommt es mit einer Zunahme an authigenen Karbonatphasen zur Abreicherung an Sr im Gesamtsediment, eine Beobachtung, die auch an anderen pelagischen Sedimenten gemacht wurde (BAKER et al. 1982, GIESKES 1983, STOUT 1985, CARPENTER & LOHMAN 1992).

Das Phänomen der Sr-Abreicherung während der Versenkungsdiagenese pelagischer Karbonate wurde von MORSE & MACKENZIE (1990) als eine Art Reinigungsreaktion beschrieben, bei der die primären, biogenen Karbonate, während ihrer diagenetischen Umwandlung zu abiogenen Karbonaten, an Spurenelementen abgereichert werden. Für Sr drückt sich dies in der Reaktion



aus In pelagischen Sedimenten entspricht diese Reaktion der Rekristallisation von Mineralphase 1 über die aquatische Phase hin zur Mineralphase 2, wobei sich Ausgangsmaterial und Diagenese-Produkt mineralogisch nicht oder nur geringfügig unterscheiden: aus einem biogenen LMC wird ein abiogener, diagenetisch gebildeter LMC (häufig auch als dLMC = diagenetic low-Mg-calcite bezeichnet, VEIZER 1983). Als schematische Reaktion könnte folgende Gleichung gelten:



Die diagenetisch bedingte Sr-Abreicherung, die sich in der Karbonatphase vollzieht, ist trotz der Einflußnahme durch Sr aus Tonmineralen in der chemischen Zusammensetzung des Gesamtsediments erkennbar. Damit stellt Sr ein wichtiges Tracerelement für die Versenkungsdiagenese von Karbonaten dar.

Aus der Extrapolation der Regressionsgeraden des Paares CaO-Sr bis zum Bereich von karbonatfreien Proben (CaO = 0 %) lassen sich die Gehalte an Sr abschätzen, die aus nichtkarbonatischen Verbindungen stammen. Die Regressionsgerade der Sr-CaO-Relation für Proben <230 m Teufe schneidet bei ca. 450 mg/kg Sr die Ordinate (s. Abb 34). Dieser Schnittpunkt mit der Ordinate definiert den Gehalt an Sr, der in der Fraktion der Nicht-Karbonate (hauptsächlich Tonminerale) gebunden ist. Mit rund 450 mg/kg liegt dieser Wert im Vergleich zu Literaturwerten von 120 - 280 mg/kg (WEDEPOHL 1978) etwa doppelt so hoch.

Die Regression der CaO- und Sr-Werte aus Proben > 230 m verläuft unterhalb der oben erwähnten Regressionsgeraden (d.h bei systematisch geringeren Sr-Gehalten) und schneidet die Ordinate nahe dem Ursprung des Koordinatensystems. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß in diesen Proben hauptsächlich diagenetisch gebildetes Karbonat als Sr-Träger auftritt. Abiogenes Karbonat enthält zum einen weniger Sr als das Primärmaterial (biogene Karbonate) und zum zweiten verdünnt es die Konzentration an Tonmineralen pro Volumeneinheit, wodurch sich der Einfluß der Tonminerale verringert.

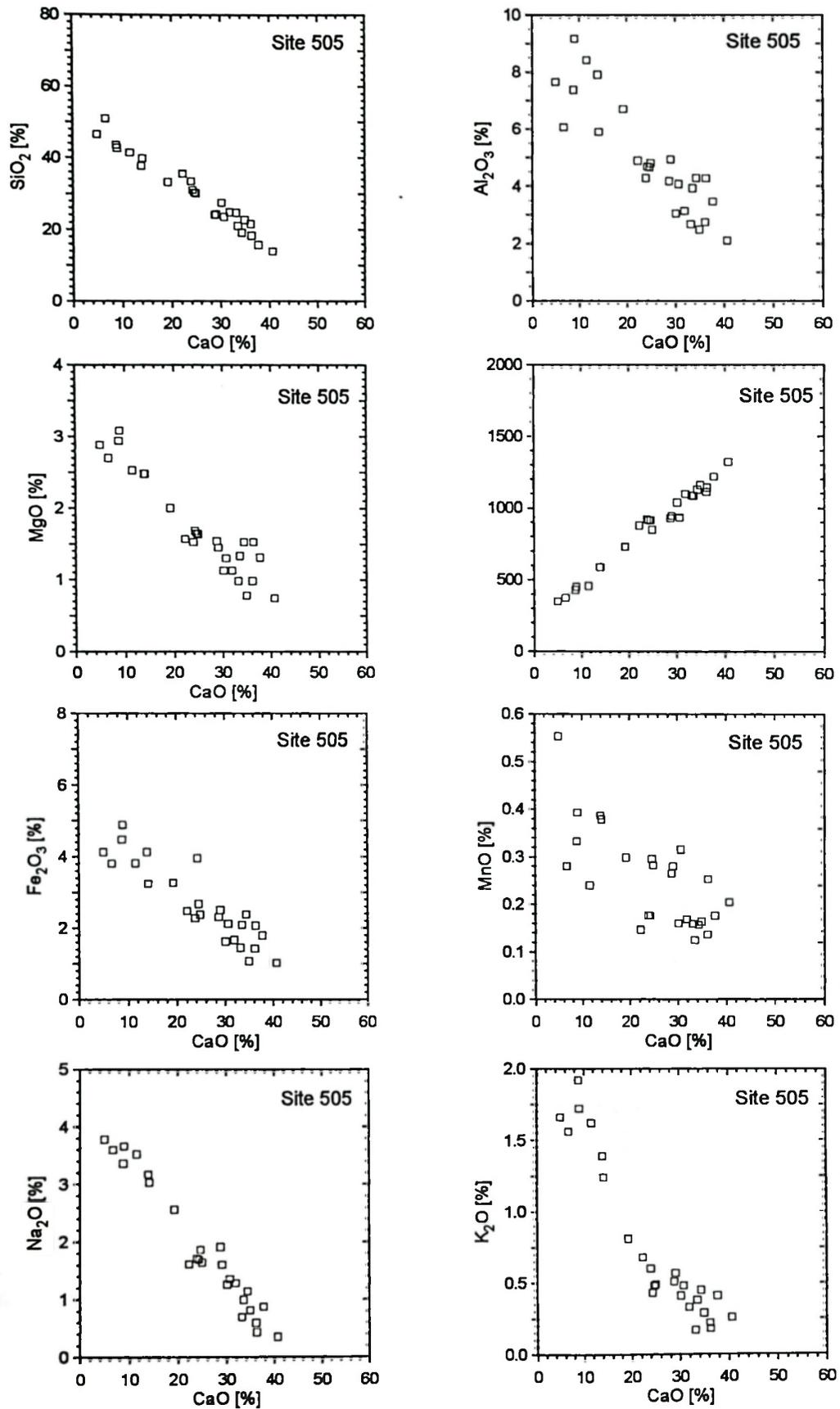


Abb. 38: Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 505). Korrelation zwischen CaO und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, Sr,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{Na}_2\text{O}$  sowie  $\text{K}_2\text{O}$ .

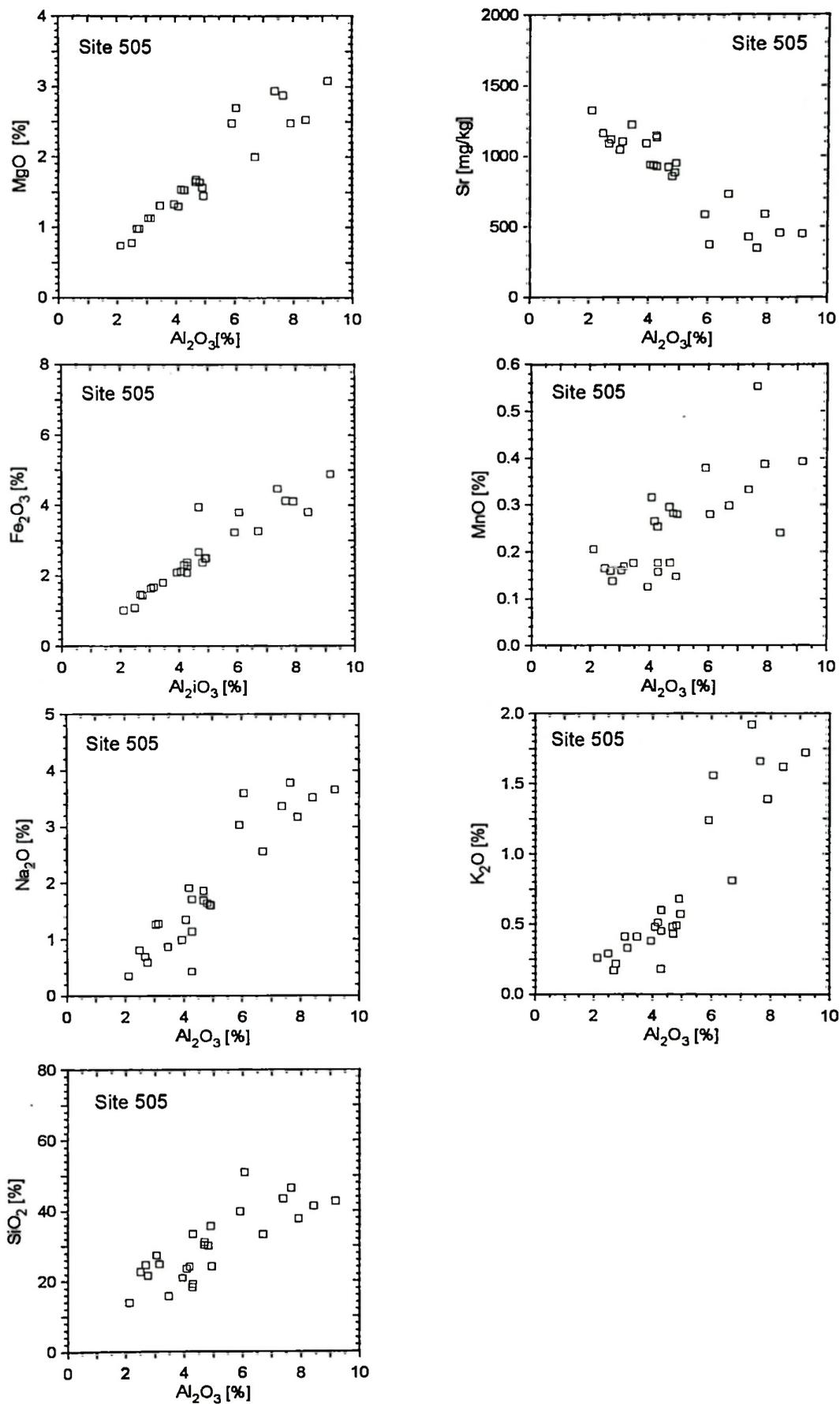
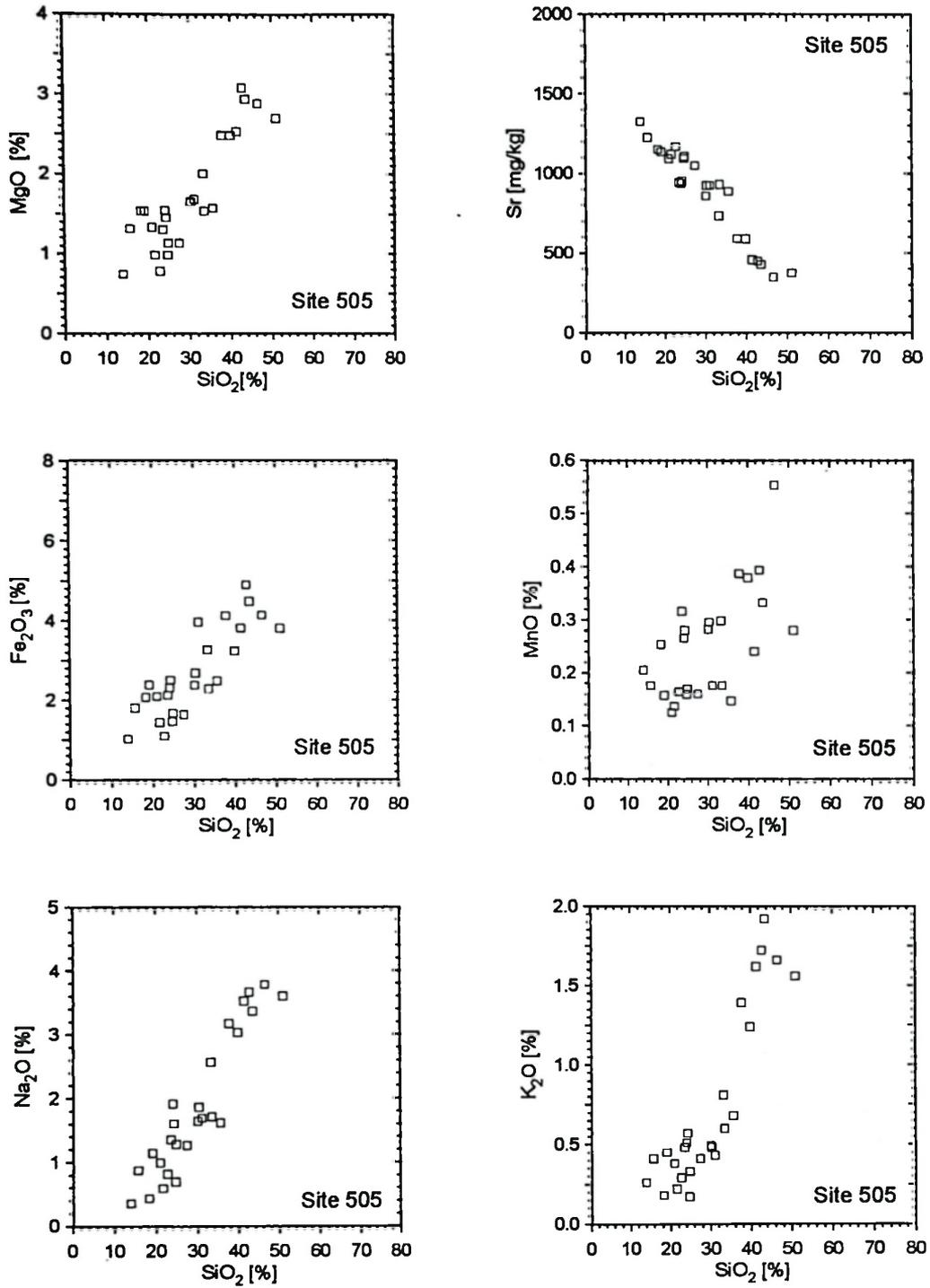


Abb. 39: Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 505). Korrelation zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  sowie  $\text{SiO}_2$ .



**Abb. 40:** Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 505). Korrelation zwischen SiO<sub>2</sub> und MgO, Sr, Fe, MnO, Na<sub>2</sub>O sowie K<sub>2</sub>O.

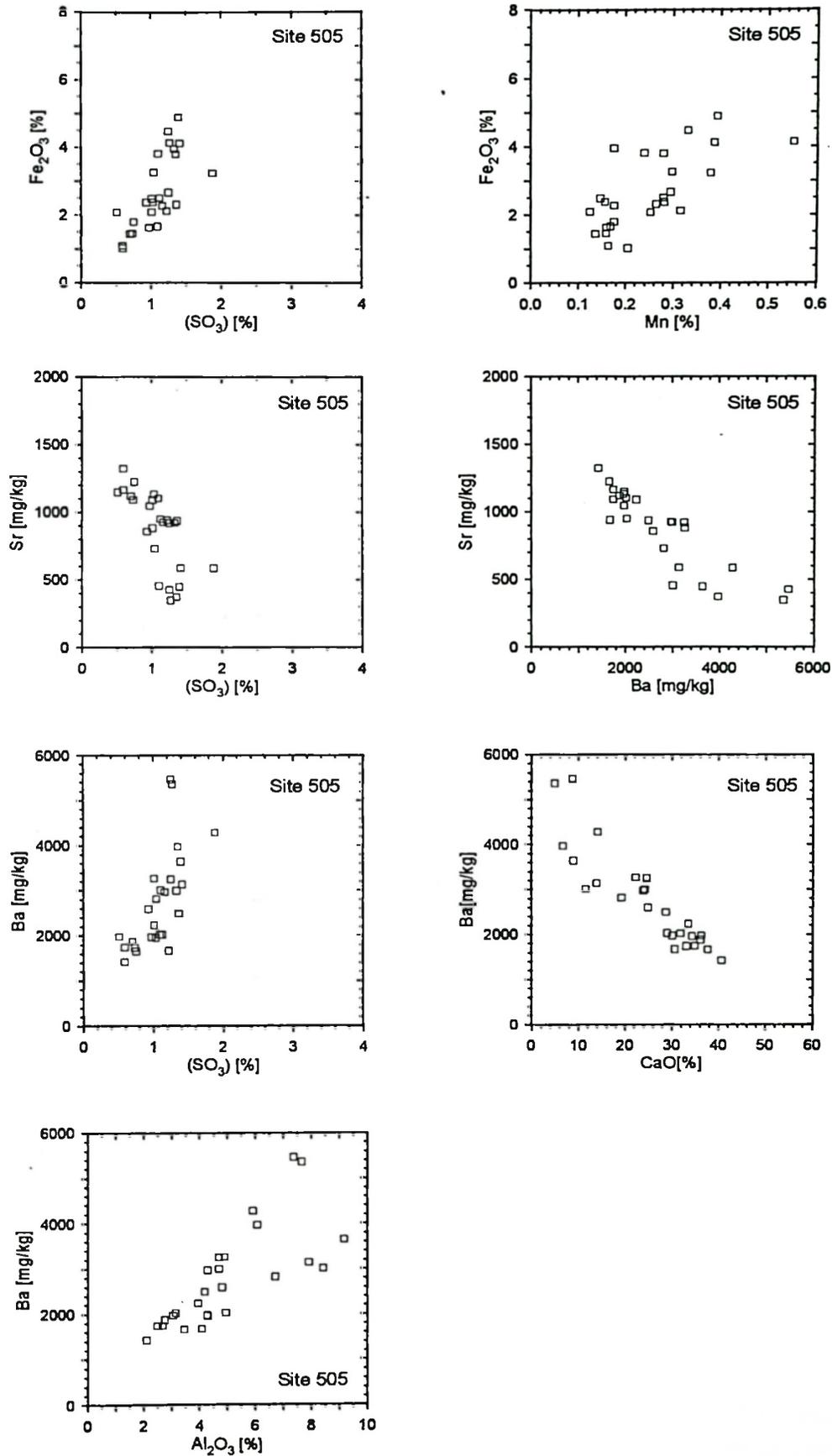


Abb. 41: Kovarianz-Diagramme (Gesamtanalyse RFA, Bohrlokation 505). Korrelation zwischen den Elementpaaren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $(\text{SO}_3)$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MnO, Sr- $(\text{SO}_3)$ , Sr-Ba, Ba- $(\text{SO}_3)$  sowie Ba-CaO.

Eine weitere Mineralphase, die Sr bindet sowie die Sr-Variabilität mitbestimmt und neben Karbonat und Tonmineralen in Tiefseesedimenten vorkommt, ist Coelestin ( $\text{SrSO}_4$ ). Dieses Mineral ist in pelagischen Sedimenten zwar sehr selten, aber unter bestimmten Voraussetzungen, wie hohen Sedimentationsraten und genügend stark konzentrierten Sr- sowie  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen im Porenwasser, kann es in Form von Konkretionen und Knollen im Sediment ausfallen (BAKER & BLOOMER 1988). In Bohrlokation 501/504 sind die Voraussetzungen z.T. erfüllt: die Akkumulationsraten für Karbonat sind hoch, die Rekristallisationsraten von biogenem Karbonat reichen aus, um im Porenwasser erhöhte Sr-Konzentrationen zu erzeugen und hohe Gehalte an Sulfationen im Porenwasser sind ebenfalls

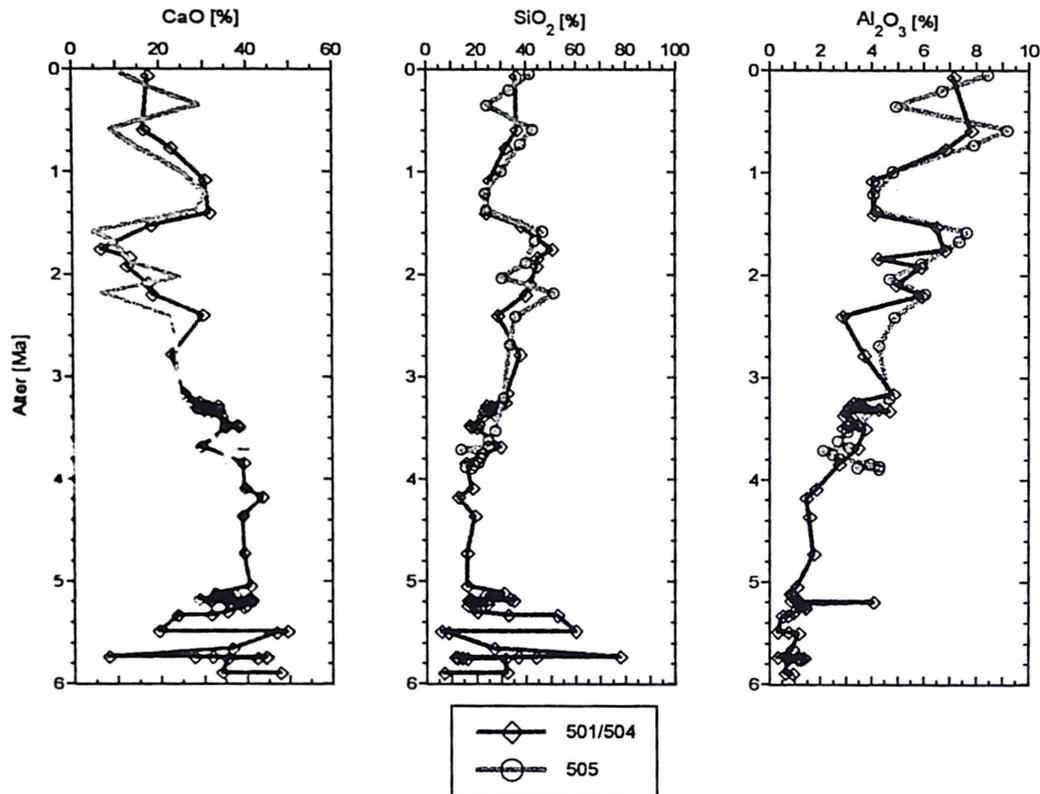


Abb. 42: Vergleich der Variabilität der Hauptelemente in Abhängigkeit zum Alter. Dargestellt sind Analyseergebnisse aus Sedimenten der Bohrlokation 501/504 und 505 (Gesamtanalyse RFA). Der Kurvenverlauf zeigt gute Übereinstimmung in der Elementeverteilung der beiden Bohrlokationen.

vorhanden (vgl. Kap. 5.2). Dennoch kommt Coelestin in den Sedimenten der Bohrlokation 501/504 nicht vor. BEIERSDORF & RÖSCH (1983) haben ihn bei ihren RD-Analysen nicht gefunden und er ist auch wegen der fehlenden Korrelation zwischen Sr und ( $\text{SO}_3$ ) nicht zu erwarten (s. Abb. 37). Auf den Grund dafür verweisen die hohen Gehalte an Pyrit, die im Sediment vorkommen. Durch die bakterielle Sulfatreduktion, die wegen der hohen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte im Sediment sehr umfassend verlief, wurde das vorhandene Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) zu Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ) reduziert und als Pyrit gebunden. Die Sulfatkonzentrationen reichten somit nicht mehr zur Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Coelestin aus.

#### Sonstige chemische Komponenten

Alle anderen Elemente zeigen eine negative bzw. keine Korrelation mit CaO (s. Abb. 34 u. 37). Selbst MgO ist schwach negativ mit CaO korreliert, weil der Hauptanteil der MgO-Konzentration in den Sedimenten vom Gehalt an Mg in Tonmineralen getragen wird. Hier macht sich die Mineralogie der Karbonate in den untersuchten Sedimenten bemerkbar. Die ausschließlich aus biogen gebildetem LMC bestehenden Karbonate weisen nur einen extrem geringen Mg-Gehalt auf (max 1.5 mol%).

Zusätzlich wirkt sich in diesen diagenetisch beanspruchten Sedimenten der Einheit III aus, daß die Calcite mit höheren Mg-Anteilen unter pelagischen Bedingungen weniger stabil und am anfälligsten gegenüber Umkristallisation sind (CARPENTER & LOHMANN 1992; TOYODA & MASUDA 1990). Es kommt also in den am stärksten diagenetisch beeinflussten Proben zu einer Verschiebung in der Häufigkeitsverteilung der Calcitvarietäten zugunsten von Calciten mit niedrigen Mg-Gehalten.

Der größte Teil der chemischen Komponenten ist positiv zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  korreliert (Abb. 35), so auch  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Diese Komponenten sind an Schichtsilikate geknüpft und haben damit gleichzeitig auch zu  $\text{SiO}_2$  eine positive Korrelation (s. Abb. 36).

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist darüber hinaus noch an anderen Verbindungen beteiligt, die z.T. authigen entstanden sind. Deshalb verhält sich die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kurve nicht in allen Abschnitten des Bohrprofils gleichsinnig zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kurve. Die detritische Komponente der Tonminerale macht sicherlich den größten Teil der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen in den Sedimenten aus, aber Pyrit, Vulkaniklastite und hydrothermal bzw. hydrogenetisch gebildete Metalloxidhydrate steuern ebenfalls zum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil im Sediment bei. Aus den schwachen Korrelationen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  sowie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Mn (Abb. 36, 37) läßt sich ableiten, daß Vulkaniklastite und Metalloxidhydrate davon den geringsten Teil ausmachen. Eine deutlich positive Korrelation zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $(\text{SO}_3)$  belegt, daß Pyrit als Fe-haltige Phase im Sediment vorkommt. In allen Schmierpräparaten und REM-Proben wurden Spuren von Pyrit nachgewiesen (s.a. BEIERSDORF & NATLAND 1983, BEIERSDORF & RÖSCH 1983). Der Peak der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentration in 234 m Teufe (Abb. 30) ist auf erhöhte Pyritgehalte in dieser Probe und nicht etwa auf Rostpartikel aus dem Bohrgestänge zurückzuführen. Es existiert in der selben Probe ein entsprechender Extremwert in der  $(\text{SO}_3)$ -Verteilung (s. Abb. 30).

Markasit wurde von BEIERSDORF & RÖSCH (1983) nur in Bohrung 501/504 nachgewiesen. Nach ihrer Auffassung ist der limitierende Faktor zur Markasitbildung der pH-Wert, der in Bohrlokation 501/504 ( $\text{pH} = 7.0$  bis  $7.1$ ) niedriger ist als in Bohrlokation 505 ( $\text{pH}$  immer  $> 7.1$ ). Nach BEIERSDORF & RÖSCH (1983) ist es sehr wahrscheinlich, daß die in Bohrlokation 501/504 herrschenden hohen Temperaturen für die Bildung dieser speziellen Bedingungen verantwortlich sind.

Ba zeigt keine Korrelation zu den Oxiden der Hauptelemente. Obwohl die maximalen Ba-Konzentrationen im tonreichen Intervall der beiden Bohrlokationen zu verzeichnen sind (s. Abb. 31), ist Ba nicht an Schichtsilikate gebunden (fehlende Kovarianz zwischen Ba und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Abb. 37), weil sein Ionenradius (135 - 147 pm) dafür zu groß ist. Ba liegt als Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) vor. BEIERSDORF & RÖSCH (1983) stellten für die von ihnen bearbeiteten Proben meist Gehalte von 1 - 6 % Baryt fest. Die zu erwartende positive Korrelation von Ba und  $(\text{SO}_3)$  ist in beiden Bohrlokationen vorhanden (Abb. 37 u. 41). Gesteuert wird der Ba-Gehalt in pelagischen Sedimenten über die biologische Produktion in der photischen Zone der Wassersäule (LEA & BOYLE 1990) und ist im Idealfall stark positiv mit dem  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalt korreliert. Ba gilt daher auch als Produktivitätsanzeiger. Die fehlende Korrelation von Ba zu CaO und Sr zeigt (Abb. 37), daß Ba nicht mit den Karbonaten ins Sediment gelangt. Im Gegensatz zum Coelestin ( $\text{SrSO}_4$ ), kann sich Baryt bei den gegebenen Konzentrationen im Sediment bilden, da das Löslichkeitsprodukt (bei  $25^\circ\text{C}$ , vgl. KÜSTER & THIEL 1985) von  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{LP} = 1 \cdot 10^{-10}$ ) um ca. drei Zehnerpotenzen niedriger liegt als das von  $\text{SrSO}_4$  ( $\text{LP} = 2.8 \cdot 10^{-7}$ ). Die Ausfällung von Baryt ist abhängig von der Sulfat-Konzentration im Porenwasser, die wiederum durch die Sulfatreduktion und anschließende Pyritbildung erniedrigt wird. Die Barytbildung gehört demnach zu den frühdiagenetischen Reaktionen, die vor der Pyrit- bzw. Markasitgenese und der damit verbundenen Sulfatniedrigung am begünstigsten ablaufen kann. Das Auftreten von Baryt in der Fraktion  $>20 \mu\text{m}$  in Einheit III der Bohrlokation 501/504 (BEIERSDORF & NATLAND 1983) spricht für ein authigenes Weiterwachsen. Wahrscheinlich wird Baryt vor der Pyritisierung angelegt und wächst später, wenn noch Ba und  $(\text{SO}_4^{2-})$  nach der Pyritisierung übrig ist, weiter.

**MnO** ist hauptsächlich an authigene Komponenten gebunden, die nicht mit der Diagenese von Karbonat oder Opal in Verbindung stehen. MnO zeigt weder zu CaO noch zu SiO<sub>2</sub> eine Kovarianz (Abb. 34 und 36). Als authigene Phasen, die Mn enthalten, kommen Metalloxidhydrate in Frage, die durch (1) hydrogenetische, (2) diagenetische, (3) halmyrolytische oder (4) hydrothermale Prozesse gebildet werden (TOYODA & MASUDA 1990). Wegen der Nähe zum CRR und Ekuador-Spreizungsrücken überwiegt wahrscheinlich die hydrothermale Komponente (s. BEIERSDORF & NATLAND 1983). Dafür sprechen auch die z.T. erhöhten Mn-Konzentrationen (Tab. A10) in den Sedimenten der näher an beiden Spreizungsrücken liegenden Bohrung 505 (Abb. 1). Nach ADRIANIAZY & RENARD (1985) sind die Gehalte an Mn in pelagischen Sedimenten von vier Faktoren abhängig: (1) von der Spreizungsrate an divergenten Plattengrenzen, (2) vom Redox-Verhältnis im Wasser- und Sedimentkörper, (3) von der Verdünnung durch Karbonat (d.h. von der Akkumulationsrate der Karbonate und indirekt von der Lage der CCD) und (4) von der Entfernung zum Spreizungsrücken. Für die geringen Unterschiede der MnO-Verteilung in den Sedimenten der Bohrlokationen 501/504 und 505 (s. Tab. A10 u. A11) ist die Entfernung zum Spreizungsrücken am entscheidendsten, da alle anderen Faktoren für beide Bohrlokationen gleichermaßen zutreffen oder nur wenig differieren.

Im Vergleich zu anderen Bohrlokationen ist die Einflußnahme der Akkumulationsrate von Karbonat auf die Mn-Verteilung in den untersuchten Proben nachvollziehbar. An beiden Bohrlokationen herrschen hohe Sedimentationsraten. Die gemessenen MnO-Konzentrationen der beiden Bohrlokationen erreichen durchschnittlich 0.21 - 0.25 % und liegen damit wie zu erwarten im unteren Bereich der von LANGE (1974) für den Pazifik angegebenen Durchschnittswerte pelagischer Sedimente von 0.23 - 1.29 % MnO.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Variabilität der Elemente in Abhängigkeit zur Teufe bzw. zum Alter von der Verteilung an Karbonat, Opal/Quarz und Tonmineralen im Sediment diktiert wird. Die **Tonminerale** beeinflussen das Verhalten von MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und z.T. auch SiO<sub>2</sub>. **Karbonat** ist in erster Linie für die CaO- und Sr-Verteilung in den Sedimenten verantwortlich. Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Bohrlokationen ergeben sich in der **Sr-Verteilung** im Gesamtsediment. In den Sedimenten der Bohrlokation 501/504 charakterisieren abnehmende Sr-Konzentrationen eine starke Versenkungsdiagenese. Dieser Trend fehlt in Sedimenten der Bohrlokation 505. Die Gehalte an **Opal** bzw. Quarz, die in den Sedimenten quantifiziert wurden, haben nur auf die Verteilung von SiO<sub>2</sub> einen direkten Einfluß. Durch das massive Auftreten dieser Mineralphasen verschieben sich in (Opal-)diagenetisch veränderten Sedimenten der Bohrlokation 501/504 die Konzentrationsverhältnisse der Elemente und Oxide (vor allem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Sr), so daß es in verkieselten Sedimentabschnitten zu charakteristischen Korrelationen zwischen den Elementen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO und SiO<sub>2</sub> kommt. Mit einsetzender Verkieselung von Sedimenten infolge der Opaldiagenese sinken die Korrelations-Koeffizienten insbesondere des normalerweise stark positiv korrelierten Oxidpaares SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Korrelationskoeffizienten werden als Diagenese-Indikatoren für die Opaldiagenese genutzt. In Sedimenten der Bohrlokation 505 tritt keine Aufspaltung der Korrelationskoeffizienten auf.

Der Einfluß der Versenkungsdiagenese auf die chemische Zusammensetzung des Gesamtsediments läßt sich am Verhalten von Sr in Abhängigkeit zur Teufe (Indikator für Karbonatdiagenese) und der Beeinflussung der Kovarianz der Elemente durch die Verkieselung der Sedimente (Indikator für Opaldiagenese) abschätzen.

## 5.1.2 KARBONATFRAKTION

Die Karbonate eignen sich besonders gut zur Analyse von geochemischen Veränderungen während der Versenkungsdiagenese, weil die primären Partikel sehr früh und empfindlich auf physiko-chemische Zustandsänderungen im Sediment und Porenwasser reagieren. Um den Diageneseverlauf anhand der geochemischen Zusammensetzung der primären und authigenen Karbonatphasen zu klassifizieren ist es notwendig die Elementverteilung in der gesamten Karbonatfraktion und den einzelnen kalkigen Partikeln in unterschiedlichen Teufen zu kennen. Die chemische Variabilität der Karbonate wurde mit Hilfe von Laugungsreihen analysiert, wobei die gesamte Karbonatfraktion schonend aus den Gesamtproben herausgelöst wurde (vgl. Kap. 2). Um Aufschluß über die Elementverteilung in einzelnen individuellen primären und authigenen Partikeln zu erhalten, wurden einige Proben mit der Mikrosonde analysiert.

### 5.1.2.1 GESAMTKARBONAT

Gemessen wurden die Elemente Al, Ca, Sr, Mg, Fe, Mn, Ba, Zn, Cd, Cu und Li (Tab. A12 u. A13, im Anhang). Davon werden Ba, Zn, Cd, Cu und Li im folgenden nicht berücksichtigt, weil die Analysen keine relevanten bzw. diskussionsfähigen Ergebnisse lieferten (Werte liegen in der Nähe der Nachweisgrenzen; keine Relevanz für die Diagenese).

Tab. 9: Variationsbreite der wichtigsten Elemente und Besonderheiten ihrer Verteilung, Bohrlokation 501/504 (AES-Analyse, Karbonat).

Elemente im Gesamtkarbonat, 501/504 (s.a. Abb. 43)		
Ca	Minimum	5.7 %
	Maximum	13.6 %
	Mittelwert	10.2 %
	<b>Besonderheiten:</b> gleichmäßige Verteilung der Konzentrationen; die geringsten Werte werden zwischen 70 bis 120 m erreicht	
Sr	Minimum	241 mg/kg
	Maximum	580 mg/kg
	Mittelwert	404 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> ähnlicher Kurvenverlauf wie Ca; in Einheit III sinken die Konzentrationen im Gegensatz zur Ca-Verteilung deutlich ab	
Mg	Minimum	0.03 %
	Maximum	0.28 %
	Mittelwert	0.14 %
	<b>Besonderheiten:</b> Mg-Konzentrationen nehmen mit der Teufe ab; diese nahezu lineare Abhängigkeit wird durch höhere Konzentrationen in 70 bis 120 m Teufe unterbrochen	
Al	Minimum	4.0 mg/kg
	Maximum	39.7 mg/kg
	Mittelwert	13.2 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> Al ist nur in geringen Konzentrationen im Gesamtkarbonat enthalten; die höchsten Konzentrationen werden in 70 bis 120 m erreicht	
Fe	Minimum	0.3 mg/kg
	Maximum	38.7 mg/kg
	Mittelwert	5.0 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> Fe ist nur in geringen Konzentrationen im Gesamtkarbonat enthalten; die höchsten Konzentrationen (bis zu 39.7 mg/kg) werden in 70 bis 120 m erreicht; die meisten Werte liegen jedoch zwischen 0.3 und 2 mg/kg	
Mn	Minimum	323 mg/kg
	Maximum	1855 mg/kg
	Mittelwert	951 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> Nach geringen Anfangskonzentrationen steigen erreichen die Mn-Konzentrationen zwischen 30 und 170 m Teufe sehr hohe Werte; darunter sinken die Mn-Gehalte auf die Anfangswerte von 300 - 400 mg/kg	

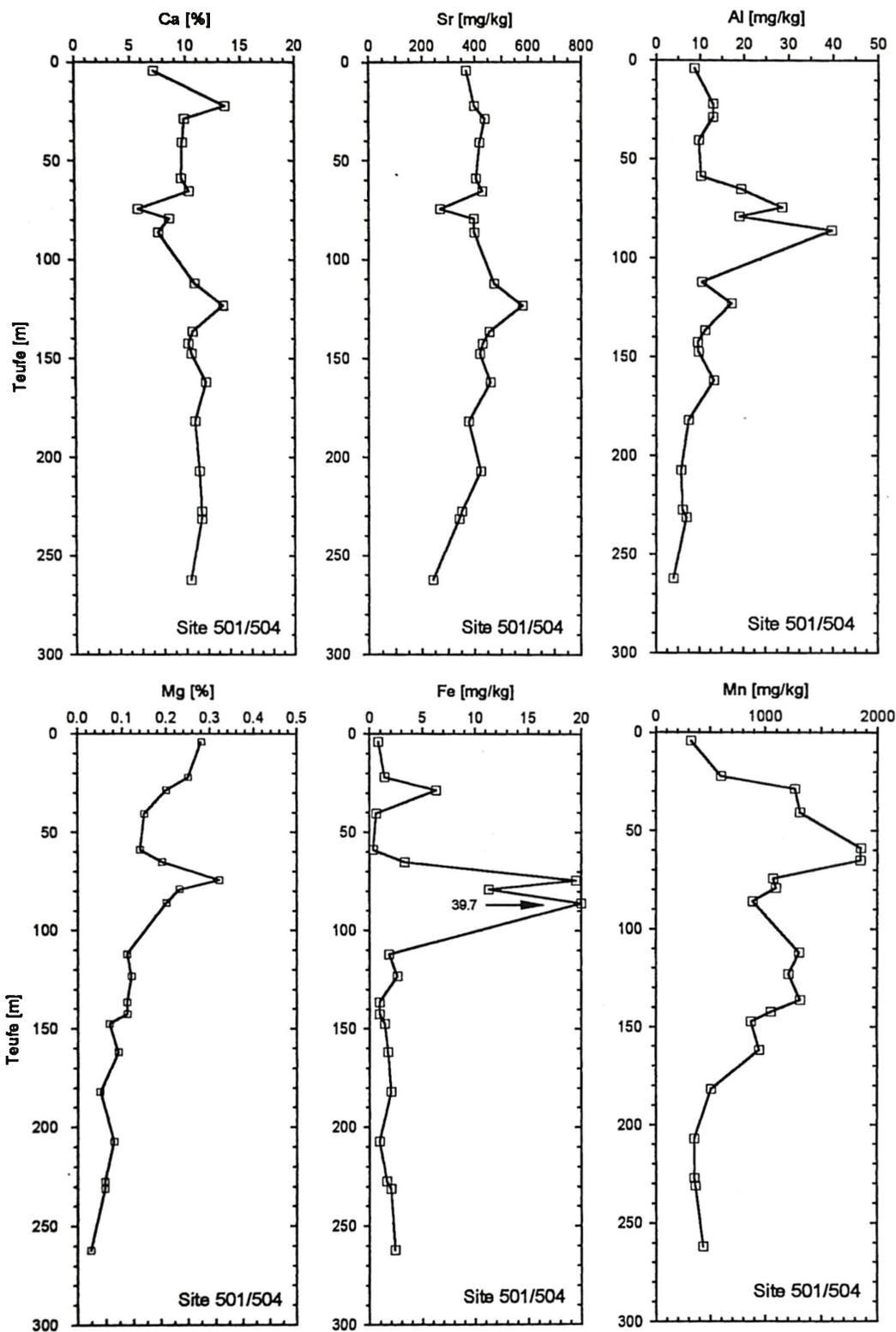


Abb. 43: Elementverteilung in der Gesamtkarbonatphase der Bohrlokation 501/504 in Abhängigkeit zur Teufe (AES-Analyse).

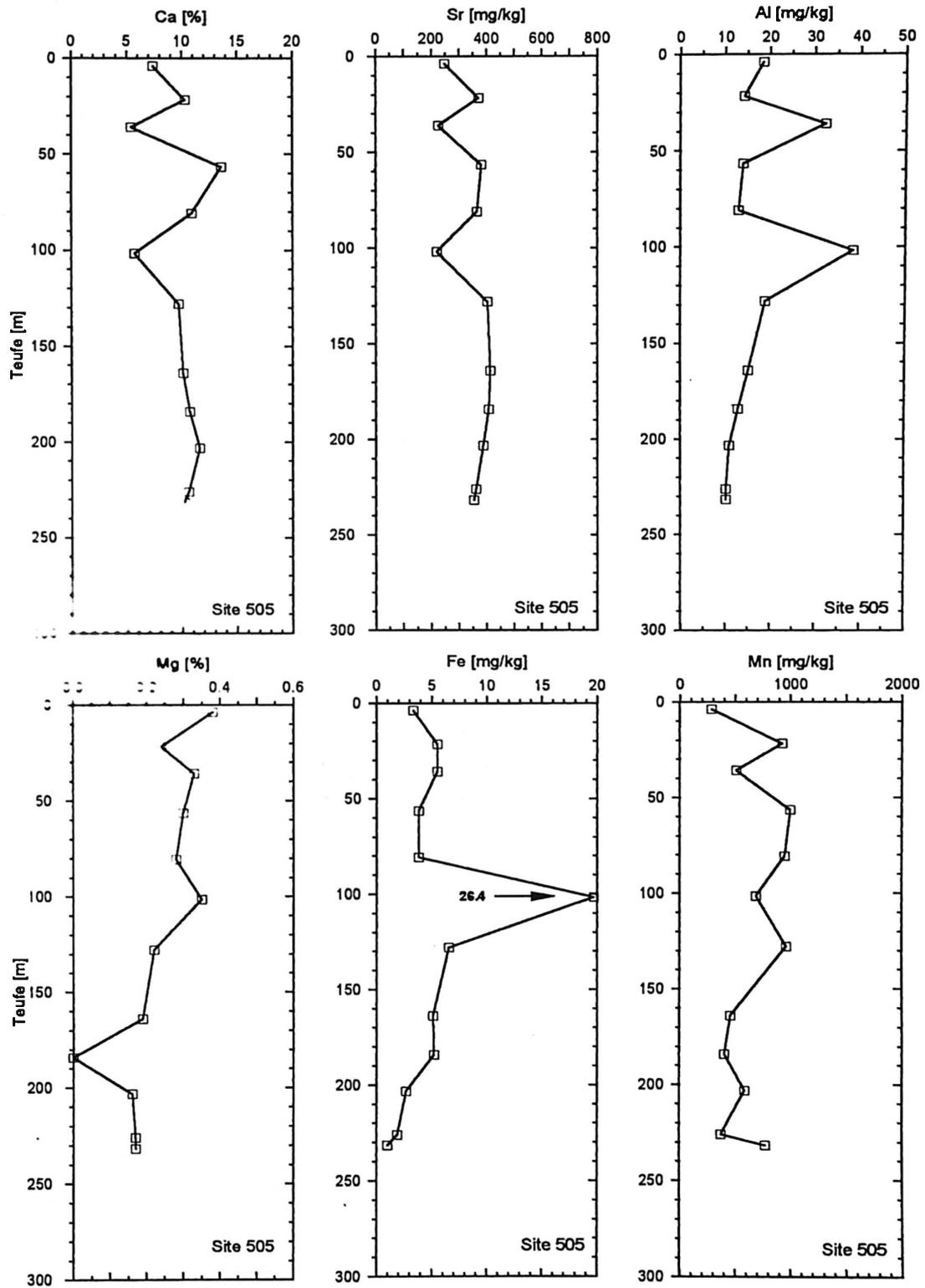


Abb. 44: Elementverteilung in der Gesamtkarbonatphase der Bohrlokation 505 in Abhängigkeit der Teufe (AES-Analyse).

Die Veränderungen der wichtigsten Elementkonzentrationen wurden in Abhängigkeit zur Probenteufe aufgetragen, um charakteristische Trendwechsel in bestimmten Sedimenthorizonten zu erfassen (Abb. 43 u. 44). Die Besonderheiten der Verteilungskurven sind in Tabelle 9 und 10 zusammen gefaßt.

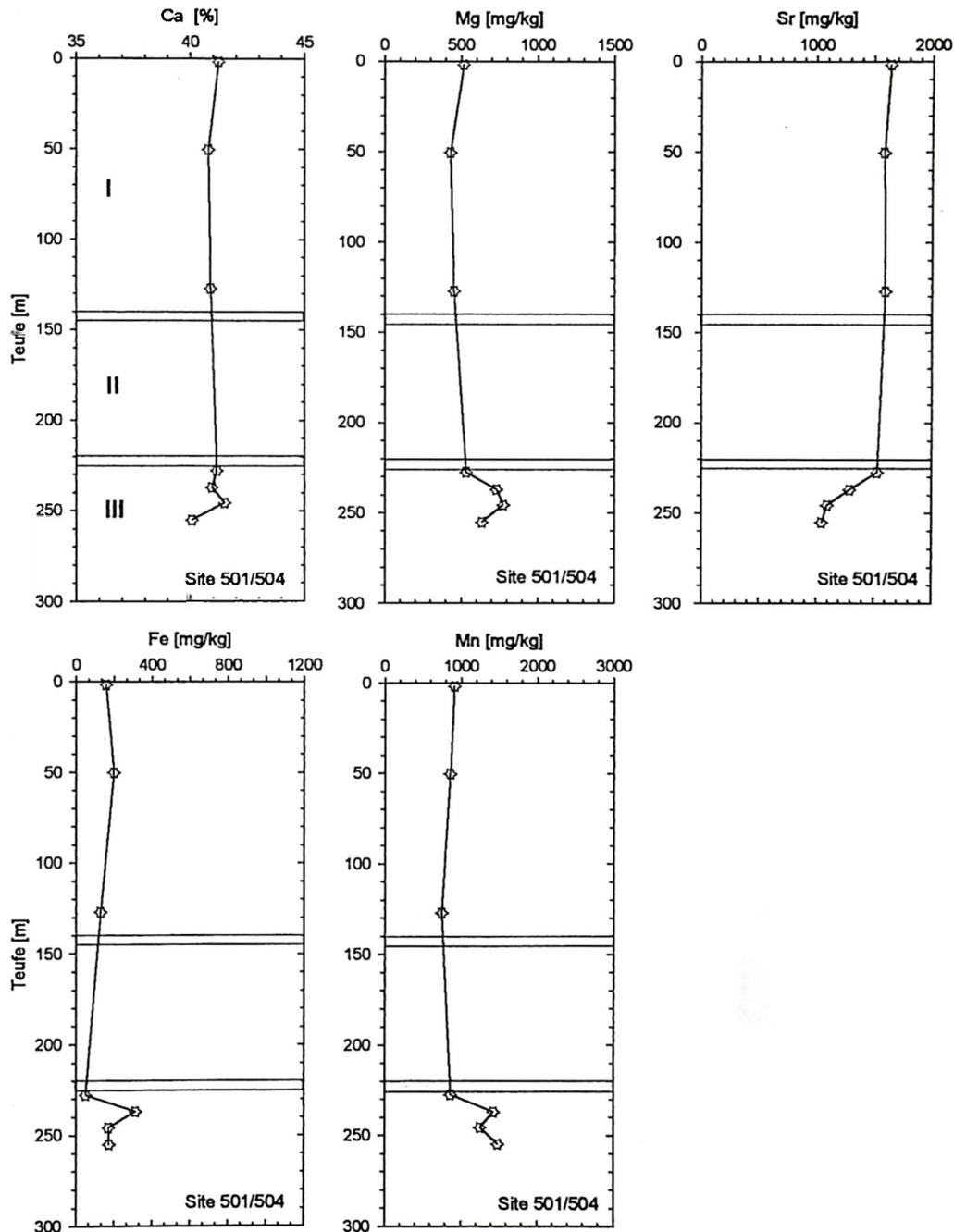
**Tab. 10:** Variationsbreite der wichtigsten Elemente und Besonderheiten ihrer Verteilung, Bohrlokation 505 (AES-Analyse, Karbonat).

<b>Elemente im Gesamtkarbonat, 505 (s.a. Abb. 44)</b>		
Ca	Minimum	5.4 %
	Maximum	13.6 %
	Mittelwert	9.7 %
	<b>Besonderheiten:</b> Fluktuation der Ca-Konzentrationen im oberen Teil des Bohrprofils; ab 120 m Teufe gleichmäßige Verteilung	
Sr	Minimum	220 mg/kg
	Maximum	445 mg/kg
	Mittelwert	346 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> ähnlicher Kurvenverlauf wie Ca	
Mg	Minimum	0.0 %
	Maximum	0.38 %
	Mittelwert	0.23 %
	<b>Besonderheiten:</b> Fluktuation im oberen Teil und ausgeglichene Elementverteilung im unteren Teil der Bohrung; die höchsten Werte werden in ca. 36 und 102 m Teufe erreicht	
Al	Minimum	10.3 mg/kg
	Maximum	38.5 mg/kg
	Mittelwert	17.5 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> Fluktuation im oberen Teil und ausgeglichene Elementverteilung im unteren Teil der Bohrung; die höchsten Werte werden in ca. 36 und 102 m Teufe erreicht	
Fe	Minimum	1.0 mg/kg
	Maximum	26.4 mg/kg
	Mittelwert	5.9 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> Fluktuation im oberen Teil und ausgeglichene Elementverteilung im unteren Teil der Bohrung; der Kurvenverlauf gleicht jenem von Al	
Mn	Minimum	285 mg/kg
	Maximum	1000 mg/kg
	Mittelwert	661 mg/kg
	<b>Besonderheiten:</b> die Mn-Konzentrationen fluktuieren über das gesamte Bohrprofil; trotzdem ist mit der Teufe ein Trend zu abnehmenden Konzentrationen festzustellen	

Die Elementverteilung in der Karbonatfraktion der Bohrlokationen 501/504 und 505 unterscheiden sich nur wenig. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich in den Gehalten an Sr, die in Bohrlokation 501/504 mit der Teufe deutlich abnehmen (vgl. Abb. 43 u. 44).

### 5.1.2.2 BIOGENE SEDIMENTPARTIKEL

Auch bei der schonenden Extraktion des Karbonats aus der Gesamtprobe ergibt sich die Gefahr der Kontamination durch mitgelöste Bestandteile der Nicht-Karbonate (s.a. Kapitel 5.1.2.4). Weiterhin besteht nicht die Möglichkeit differenzieren zu können, in welchen Karbonatphasen sich Elemente an- bzw. abreichern. Die an der Extraktionslösung gemessenen Gehalte stellen immer eine Mischung der chemischen Zusammensetzung unterschiedlichster primärer (= biogener) und authigener (= diagenetischer) Sedimentkomponenten dar. Deshalb wurden zusätzlich die Elementgehalte in einzelnen Sedimentpartikeln gemessen.



**Abb. 45:** Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse (ausschließlich Bohrlokation 501/504). Dargestellt sind die pro Dünnschliff (d.h. pro Probe) gemittelten Meßwerte der **biogenen Partikel**. Zusätzlich angegeben sind die diagenetischen Grenzen und die lithologischen Einheiten I - III. Die einzelnen Punktmessungen sind in Tab. A14 im Anhang verzeichnet.

Bei den analysierten biogenen Partikeln handelt es sich ausschließlich um Foraminiferen. Es wurde darauf geachtet, Probenmaterial aus verschiedenen Teufen mit unterschiedlicher Lithologie (Schlamm/Kreide/Kalkstein) als Dünnschliffe (DS) zu präparieren. Pro Schliff wurden mehrere Objekte vermessen und auch pro Objekt mehrere Messungen durchgeführt (Tab A14 u. A15, Taf. 1/4), so daß insgesamt 115 Punktmessungen an 36 verschiedenen Gehäusen zusammenkommen.

Ca ist in allen analysierten biogenen Partikeln sehr gleichmäßig verteilt. Weder die einzelnen Punktmessungen (Tab. A14) noch die daraus resultierenden Mittelwerte pro Probe (Abb. 45) weisen größere Fluktuationen der Ca-Verteilung auf. Die pro DS (d.h.pro Probe) gemittelten Konzentrationen besitzen in den lithologischen Einheiten I und II sehr einheitliche Werte, während in Einheit III zunächst ein Anstieg und dann ein Abfall der Ca-Konzentration zu verzeichnen ist (s. Abb. 45).

Die Sr-Gehalte sind in Abhängigkeit zur Teufe von häufig wechselnden Konzentrationen geprägt. Die biogenen Partikel enthalten durchschnittlich 1400 mg/kg Sr, wobei die Konzentrationen zwischen 500 und 2600 mg/kg schwanken. Die Konzentrationen nehmen mit der Teufe ab, wenn auch einige Meßpunkte von diesem Trend abweichen (s. Tab. A14).

Aus der Darstellung der Mittelwerte pro DS in Abhängigkeit zur Teufe (Abb. 45) ist die Abnahme der Sr-Konzentrationen in Calciten der biogenen Partikel ersichtlich. Die gemittelten Sr-Gehalte reduzieren sich von durchschnittlich 1640 mg/kg in den jüngsten Proben unter geringer Überlagerung auf 1050 mg/kg in den tiefsten Proben.

Mg ist in den untersuchten biogenen Partikeln mit einer Variation von 100 bis 1200 mg/kg enthalten. Innerhalb einer Probe kann es zu Schwankungen zwischen 100 und 1100 mg/kg kommen (Tab. A14), wobei der größte Teil der Meßergebnisse deutlich unter 1000 mg/kg bleibt.

Die Mittelwerte der DS-Daten liegen meist um 500 mg/kg bei einer Variationsbreite von 430 bis 780 mg/kg (Abb. 45). Mit zunehmender Teufe zeigt sich kein eindeutiger Trend der Mg-Konzentrationen. In Einheit III ist ein geringer Anstieg der Mg-Werte zu verzeichnen.

Fe und Mn zeigen sehr große Schwankungen in ihrer Elementverteilung. Es sind häufig Einzelmessungen vorhanden, in denen kein Fe bzw. Mn nachzuweisen ist. Die Fe-Werte variieren zwischen 0 und 1000 mg/kg, wobei in 46 von 115 Einzelmessungen kein Fe festzustellen war (Tab. A14). Die gemittelten Fe-Gehalte der lithologischen Einheiten I und II nehmen mit der Teufe leicht ab (Abb. 45). In Einheit III steigen die Gehalte wieder an.

Die Mn-Konzentrationen weisen Schwankungsbreiten von 0 - 3800 mg/kg auf. Im Gegensatz zu Fe ist Mn in nur 11 Einzelmessungen nicht nachgewiesen worden. Im Bereich der Einheit III ist eine deutliche Zunahme der Mn-Konzentrationen zu verzeichnen (Abb. 45).

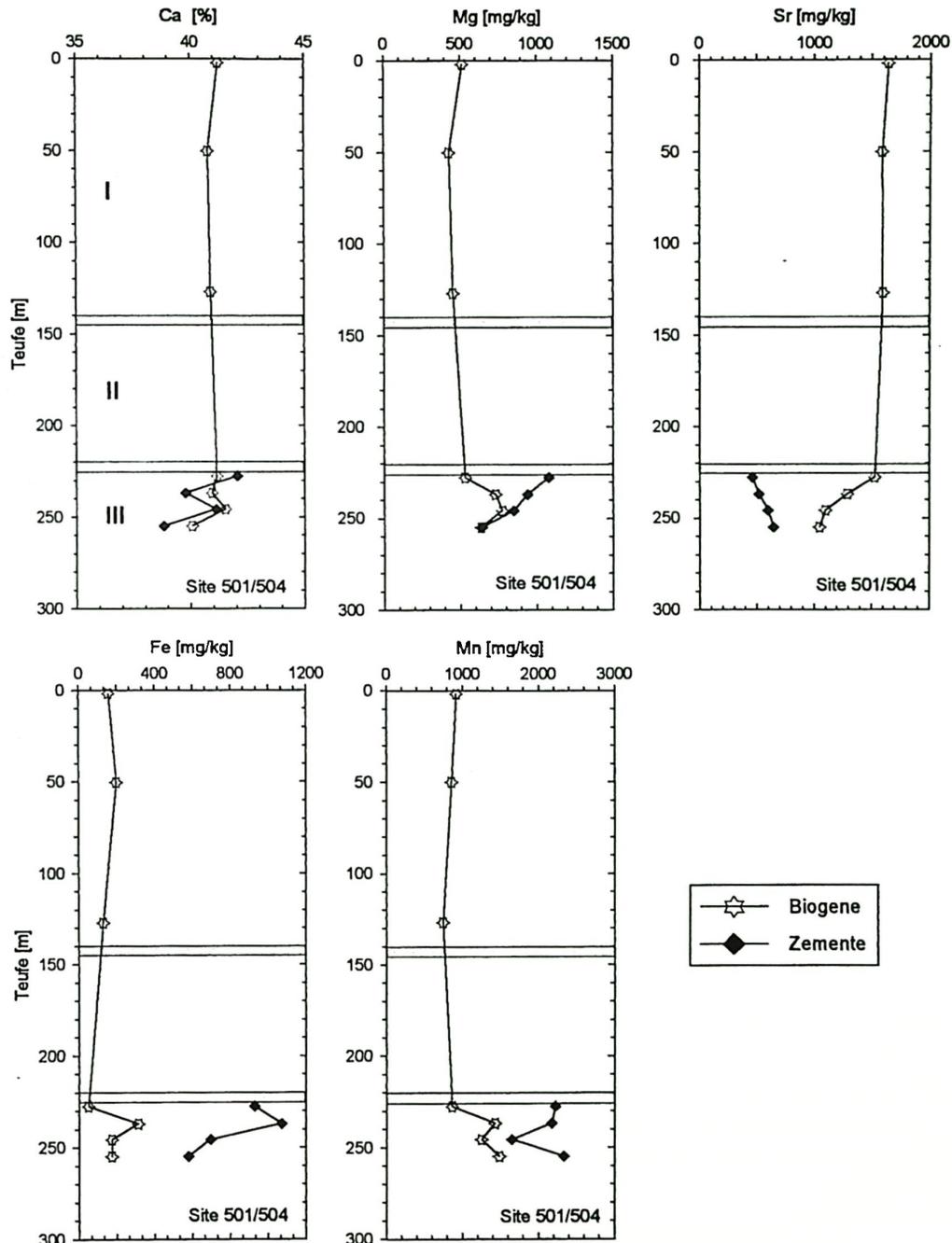
### 5.1.2.3 ZEMENTE

Bei den untersuchten authigenen Phasen handelt es sich ausschließlich um frei in den Porenraum wachsende Zemente. Deshalb sind nur authigene Partikel aus Proben der Einheit II (unterer Bereich) und Einheit III gemessen worden.

Die analysierten Zemente befinden sich alle im intrapartikulären Porenraum. An der Innenseite von Foraminiferenschalen sind sie ideal ausgebildet (Taf. 1/4, 2/3). Die Durchmesser der Zemente variieren von 1 bis 15 µm. An größeren Kristallen sind Mehrfachmessungen durchgeführt worden. Insgesamt wurden 62 Messungen an 20 verschiedenen Kristallen vorgenommen, die sich auf insgesamt vier Proben (DS) verteilen.

Die Ca-Gehalte der Zemente bewegen sich zwischen den Grenzen von 34.65 bis 44.50 %. Die Schwankungen, denen die Ca-Konzentrationen der Zemente unterworfen sind, fallen deutlich höher aus als im primären Karbonat (Tab. A14 u. A15).

In Abb. 46 sind die Mittelwerte der gemessenen Ca-Gehalte in Abhängigkeit zur Teufe dargestellt. Die Ca-Konzentrationen nehmen mit der Teufe ab. Ihre Variationsbreite ist größer als jene der biogenen Partikel (Tab. A15).



**Abb. 46:** Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse (ausschließlich Bohrlokation 501/504). Dargestellt sind die pro Dünnschliff (d.h. pro Probe) gemittelten Meßwerte der **Zemente**. Zum Vergleich sind die Werte der biogenen Partikel ebenfalls abgebildet. Zusätzlich angegeben sind die diagenetischen Grenzen und die lithologischen Einheiten I - III. Die einzelnen Punktmessungen sind in Tab. A15 im Anhang verzeichnet.

Die Mg-Konzentrationen schwanken zwischen 300 und 3300 mg/kg. Trotz stark variierender Einzelmeßwerte ist mit zunehmender Teufe eine Abnahme der Mg-Konzentrationen in den Zementen festzustellen (Tab. A15).

Die pro Dünnschliff gemittelten Mg-Gehalte verdeutlichen diesen Trend (Abb. 46). Weiterhin besitzen die in jüngeren Proben enthaltenen Zemente im Durchschnitt höhere Mg-Konzentrationen als die biogenen Partikel. Dieser Unterschied in der Konzentration nimmt mit der Teufe ab. Die gemittelten Mg-Gehalte in Zementen und (umkristallisierten) biogenen Partikeln der am tiefsten versenkten Probe sind identisch.

Sr variiert zwischen Konzentrationen von 0 und 1800 mg/kg. Es wurde nur eine einzige Sr-freie Probe nachgewiesen. Die Mehrzahl der Sr-Konzentrationen liegt in den jüngeren Proben um 400 bis 500 mg/kg, während im unteren Abschnitt höhere Gehalte von 600 bis 700 mg/kg erreicht werden. Die Verteilungskurve der pro DS gemittelten Sr-Konzentration weist mit der Teufe eine Zunahme auf (Abb. 46). Im Gegensatz zum Mg ist Sr in den Zementen niedriger konzentriert als in den biogenen Partikeln. Beide Partikelgruppen scheinen im unteren Bereich der Bohrung einem Idealwert an Sr von ca. 900 mg/kg anzustreben. Für die biogenen Partikel bedeutet dies eine Abreicherung für die Zemente eine Anreicherung an Sr.

Die Mittelwerte (pro Dünnschliff) der Fe- und Mn-Gehalte in den analysierten Zementen liegen deutlich über den gemittelten Gehalten dieser Elemente in den biogenen Partikeln (Abb. 46). In Relation zur Teufe besitzt Fe eine abnehmende Tendenz, während bei Mn - abgesehen von einem Minimumwert - eine leichte Zunahme der Konzentrationen zu registrieren ist.

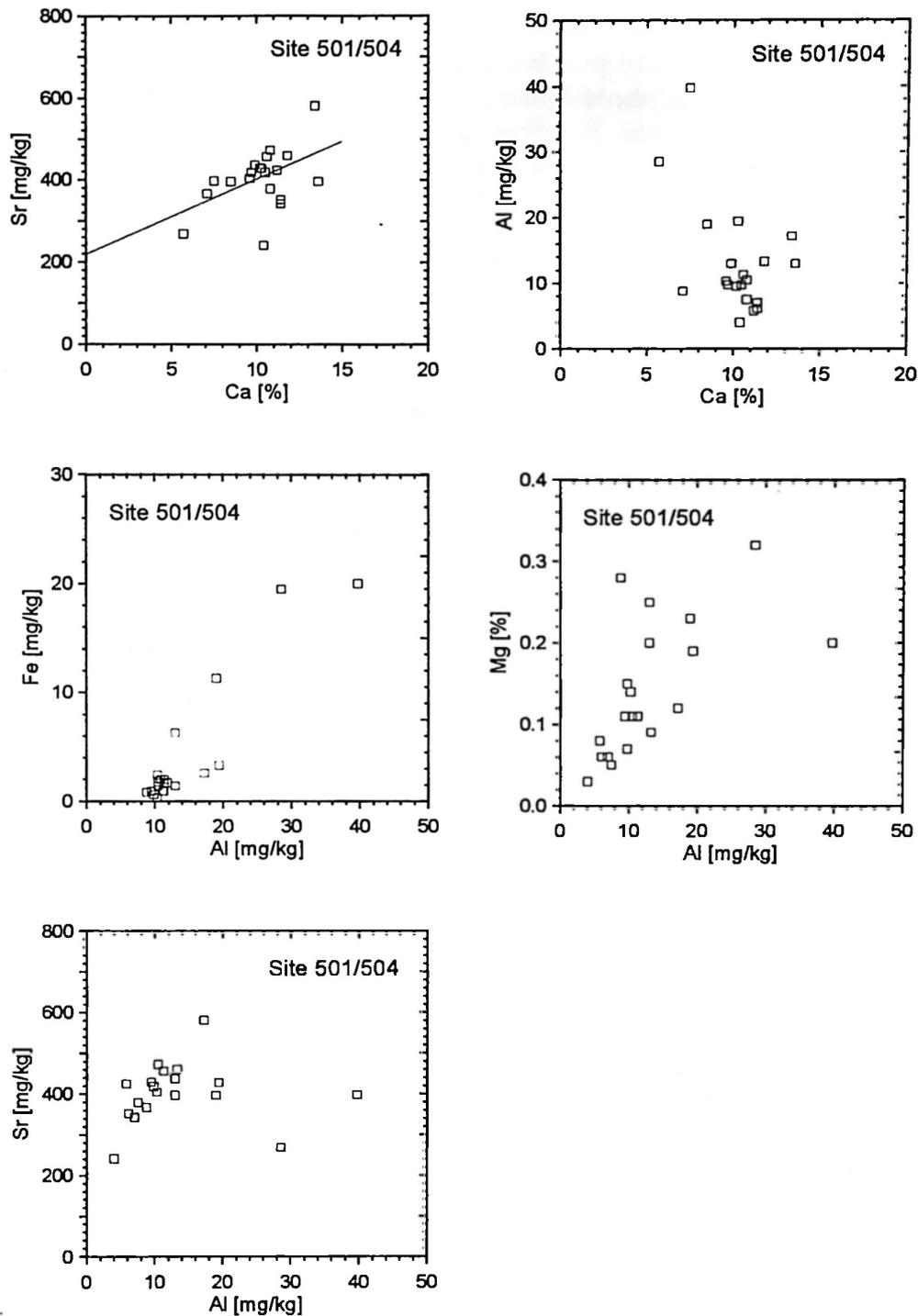
Die Ergebnisse der Einzelmessungen von Fe (Tab. A15) variieren zwischen 400 und 3600 mg/kg (Mittelwert 2000 mg/kg), die von Mn zwischen 600 und 4600 mg/kg bei einem Mittelwert von 2800 mg/kg

#### 5.1.2.4 INTERPRETATION UND DISKUSSION

Die mit Hilfe der Extraktion gewonnene Elementverteilung im Gesamtkarbonat zeigt für einige Elemente Parallelen zur chemischen Signatur der Vollanalyse (RFA). Vor allem die Elemente Ca, Sr, Al, Mg und Fe sind im Gesamtkarbonat ähnlich verteilt wie im Gesamtsediment, wenn auch die Absolutwerte voneinander abweichen (vgl. Abb. 30 - 31 und Abb. 43 - 44).

Die in Kapitel 5.1.1 nachgewiesene starke Einflußnahme des Nichtkarbonats (hauptsächlich Ton) auf die Elementverteilung ist in den Gesamtproben sehr markant. Durch die Extraktion der Karbonate sollte dieser Effekt ausgeschlossen bzw. reduziert werden. Die Verteilung der Elemente in den Karbonaten (Abb. 43 - 44) zeigt jedoch, daß der Einfluß der Tonminerale auch in den gelaugten Proben vorhanden ist. Die gemessenen Al-Konzentrationen beweisen, daß ein geringer Teil der Tonfraktion aus der Gesamtprobe bei der Laugung mitgelöst wurde. Die Al-Konzentrationen sind in einer Teufe von 70 bis 100 m am höchsten. Dieser Teufenbereich stimmt mit den Sedimentabschnitten überein, in denen die höchsten Tongehalte diagnostiziert wurden (Kap. 3, Abb 13). Elemente wie Mg und Fe werden davon stark beeinflusst, da sie in Tonmineralen sehr häufig sind. Wie in Abbildung 43 und 44 zu erkennen ist, zeigt die Mg- und Fe-Verteilung im Verlauf der Bohrung den selben Trend wie die Al-Kurve.

Auf die Ergebnisse der Ca- und Sr-Messungen hat die geringe Mitlösung von Tonmineralen keine so große Bedeutung. Ca und Sr kommen hauptsächlich in der Karbonatphase vor. Wie sich im Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate der Darstellung Ca vs Sr (Abb. 47) zeigt, ist der Anteil an Sr aus mitgelöstem Nichtkarbonat im Vergleich zu Werten des Gesamtsediments (Abb. 47) erheblich reduziert worden. Nach der graphischen Analyse der Daten stammen 220 mg/kg Sr aus nichtkarbonatischen Verbindungen. Auch die Sr/Ca-Verhältnisse (auf molarer Basis) der jeweils gemessenen Substanzen beweisen dies (Tab. A12): Aufgrund des geringeren Anteils an Sr aus dem Nichtkarbonat fallen die Sr/Ca-Verhältnisse der Gesamtkarbonat-Analyse kleiner aus als entsprechende Sr/Ca-Verhältnisse des Gesamtsediments (vgl. Kap. 5.3).



**Abb. 47:** Kovarianz-Diagramme (AES-Analyse) zwischen den Elementen Sr-Ca, Al-Ca, Fe-Al, Mg-Al sowie Sr-Al (Bohrlokation 501/504).

Sr ist das einzige Element, das sich bei der Analyse der Gesamtkarbonatfraktion zur Beschreibung der Versenkungsdiagenese der pelagischen Karbonate eignet. Die mit der Teufe eintretende Sr-Abreicherung ist auf die bekannte Tatsache zurückzuführen, daß abiogen gebildeter bzw. umkristallisierter Calcit eines pelagischen Sediments weniger Sr aufnimmt als in biogenen Calciten enthalten ist. Das überschüssige Sr wird vom Porenwasser aufgenommen (s. Kap. 5.2).

Mg nimmt ebenfalls mit der Teufe ab (Abb. 43 u. 44). Dieser Trend ist aber nicht mit der Bildung von authigenen Karbonaten verknüpft. Wie die Darstellung von Mg und Sr in Abhängigkeit zum Al-Gehalt zeigt (Abb. 47 u. 48), ist Mg eindeutig positiv mit Al korreliert, während Sr keine signifikante Abhängigkeit gegenüber Al besitzt.

In den Karbonaten der Bohrung 505 ist kein vergleichbarer Sr-Trend festzustellen (s. Abb. 44). Damit wird der petrographische Befund der geringen diagenetischen Überprägung dieser Sedimente durch die Ergebnisse der Karbonatanalysen untermauert. Die Korrelationen der restlichen Elemente der Bohrlotation 505 unterscheiden sich nicht von jenen der Bohrlotation 501/504 (Abb. 48). In den Sedimenten der beiden Bohrungen sind die Elemente von den gleichen Abhängigkeiten geprägt.

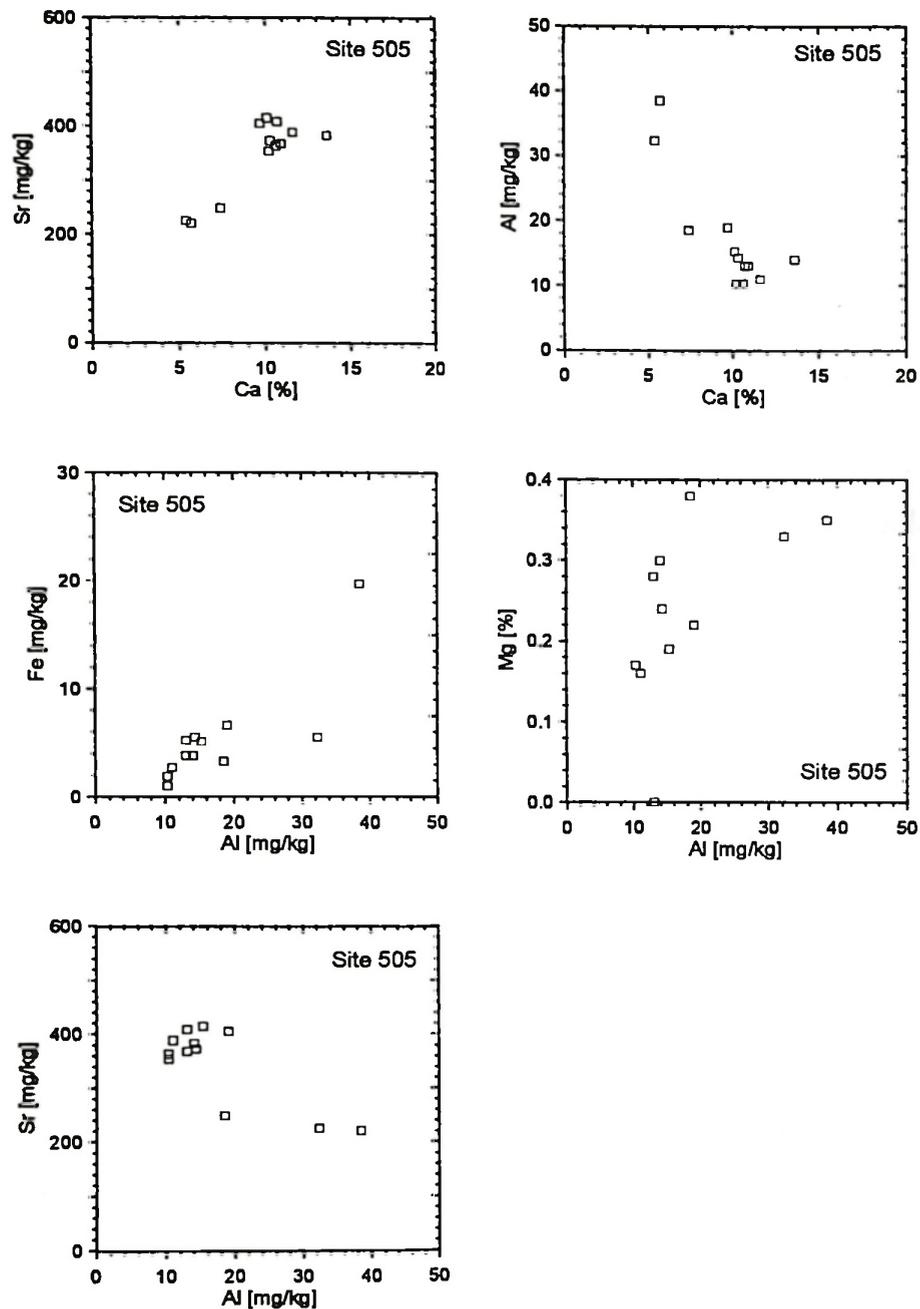
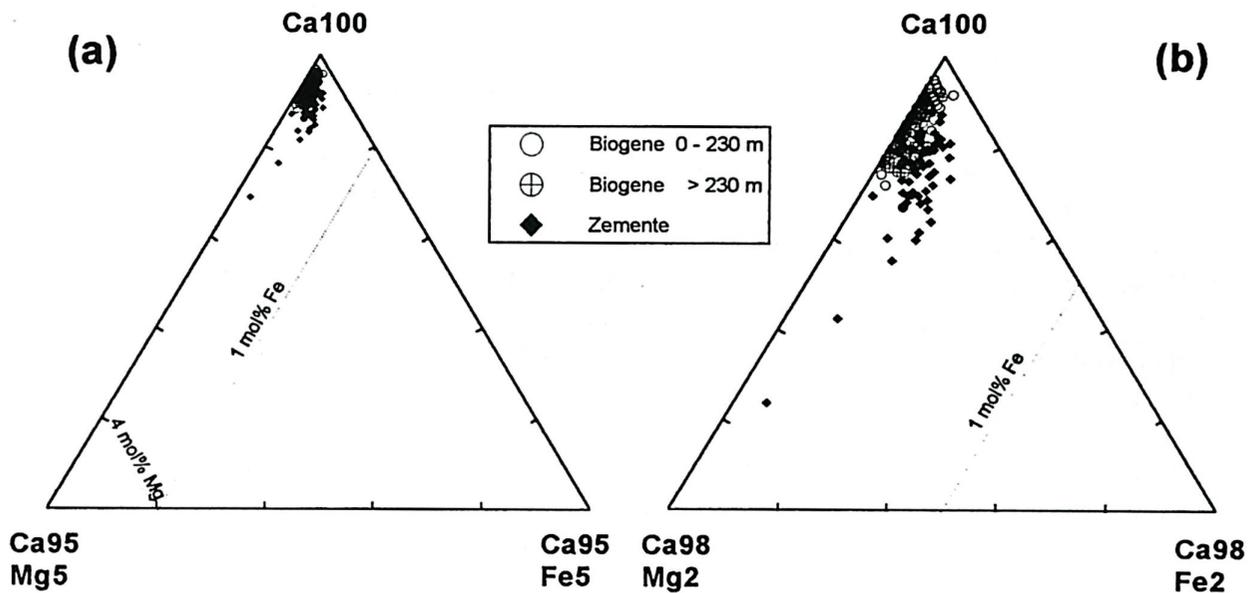


Abb. 48: Kovarianz-Diagramme (AES-Analyse) zwischen den Elementen Sr-Ca, Al-Ca, Fe-Al, Mg-Al sowie Sr-Al (Bohrlotation 505).

Die mit Hilfe der Mikrosonde ermittelten Konzentrationen an Ca, Mg und Fe der Sedimente aus Bohrlotation 501/504 zeigen eine für pelagische Karbonate typische Verteilung. Um den Anteil an  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{FeCO}_3$  in den Calciten zu veranschaulichen, wird die Elementkonzentrationen von Ca, Mg und Fe zu mol% umgerechnet, auf eine Summe von 100 % normiert und im Konzentrationsdreieck Ca-Mg-Fe dargestellt (Abb. 49). Die einzelnen Meßwerte liegen alle dicht beieinander im Feld für LMC.

Im vergrößerten Ausschnitt der Abbildung (Abb. 49b) wird deutlich, daß die **Zemente** höhere Fe-Konzentrationen aufweisen als die biogenen Partikel und z.T. auch relativ hohe Mg-Konzentrationen (>1.5 mol%) erreichen, die aber weit unter der Grenze zum HMC bleiben. Die **biogenen Partikel** sind demgegenüber Mg- und Fe-ärmer. In den biogenen Partikeln aus größerer Teufe macht sich aufgrund der zunehmenden Umkristallisation der Gehäuse eine Verschiebung zu höheren Fe und Mg-Konzentrationen bemerkbar. Die Spurenelementgehalte aller kalkigen Partikel bleiben trotz einer deutlichen Fe- und Mg-Zunahme weit unterhalb der Konzentrationsgrenzen zum Fe-haltigen Calcit (ferroan calcite) und zum HMC (s. Abb. 49).



**Abb. 49:** Darstellung der Meßergebnisse der Mikrosondenanalyse im ternären Diagramm Ca-Fe-Mg. Zusätzlich wurden die Grenzwerte an Fe und Mg zum "ferroan calcite" und zum HMC eingetragen. Die Elementkonzentrationen an den Eckpunkte des Diagramms betragen: (a) 100 mol% Ca, 5 mol% Fe und 5 mol% Mg. (b) 100 mol% Ca, 2 mol% Fe und 2 mol% Mg.

Aus der Verteilung der Spurenelemente in den Zementen läßt sich bereits eine Aussage bezüglich des Zeitpunkts und des Orts der Diagenese der Karbonate machen: Die gebildeten Zemente grenzen sich in ihren  $\text{MgCO}_3$ -Gehalten deutlich von frühdiaogenetisch entstandenen Neubildungen in pelagischen Hartgründen ab, die nach MILLIMAN (1974) durchschnittlich >10 mol%  $\text{MgCO}_3$  enthalten. SCHLAGER & JAMES (1978) berichten allerdings von frühdiaogenetisch verfestigten Periplattform-Sedimenten aus dem Tongue of the Ocean (Bahamas), die als Zemente LMC aufweisen und sich dadurch von anderen Hardgroundzementen unterscheiden. Die von SCHLAGER & JAMES (1978) beschriebenen Zemente enthalten jedoch mit 3.5 bis maximal 5 mol% mehr  $\text{MgCO}_3$  als in den hier analysierten Zementen enthalten ist. Demnach sind alle in der Bohrung 501/504 analysierten Proben durch spätdiaogenetische Prozesse beeinflusst worden. Dies wird auch durch die Ergebnisse der  $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen bestätigt (s. Kap. 5.3).

Die an den biogenen Sedimentpartikeln gemessenen Elementkonzentrationen zeigen mit zunehmender Versenkung eine charakteristische Verteilung auf. Von der Sedimentationsbasis bis in 230 m Teufe treten nur geringe Variationen zwischen den gemittelten Elementkonzentrationen auf. Erst in Einheit III (>230 m) fluktuieren die gemessenen Werte. Der Grund für dieses Verhalten liegt im Erhaltungszustand der biogenen Partikel. Aus Untersuchungsergebnissen mit dem REM konnte abgeleitet werden, daß erst unter größerer Versenkung eine signifikante Umkristallisation der Biogenschalen stattfindet. In den lithologischen Einheiten I und II überwiegt noch der Anteil an ursprünglichen,

biogen gebildeten Calciten als Schalenmaterial. Eine vollständige Rekristallisation der Gehäuse zu authigenen, jedoch strukturerhaltenden Calciten erfolgt erst in Einheit III (vgl. Kap. 4). Die in Einheit III auftretenden Trendänderungen der Haupt- und Spurenelemente können als Indikatoren für die Umkristallisation der biogenen Partikel gewertet werden.

In Einheit III bestehen zwischen rekristallisierten biogenen Partikeln und Zementen deutliche Unterschiede in der Elementverteilung, die sich mit der Teufe verringern. Nur für Ca besitzen biogene Partikel und Zemente nahezu identische Konzentrationen.

Für die direkt aus dem Porenwasser ausgefallenen Zemente ist im wesentlichen die Zusammensetzung des Porenwassers verantwortlich. Die chemische Zusammensetzung der umkristallisierten biogenen Partikel hingegen scheint stark von der Zusammensetzung des primären Schalenmaterials abzuhängen, in denen noch ererbte Gehalte an Spurenelemente der ursprünglichen biogenen Partikel den Einbau von Elementen in die rekristallisierte Phase steuern. Nach BATHURST (1975) und CHAVE (1965), die diesen Umkristallisationsprozeß unter dem Begriff "Neomorphismus" zusammenfassen, wird Kristall nach Kristall der biogenen Partikel sukzessive über die aquatische Phase umkristallisiert. Der Einbau von Elementen in die neugebildeten Calcite erfolgt dabei über einen dünnen, an der Kristalloberfläche adsorbierten Wasserfilm, wodurch die primäre Struktur und chemische Zusammensetzung der gelösten Mineralphase z.T. von den sich ausscheidenden Calciten übernommen wird (BRAND & VEIZER 1980, PINGITORE et al. 1982). In solchen Mikroenvironments wird der Chemismus des Porenwassers durch Auflösung und Ausfällung der Karbonatphase kontrolliert.

Aus dem Vergleich der chemischen Zusammensetzung von rekristallisierten biogenen Partikeln und Zementen lassen sich zwei Elementgruppen - (1) Sr und Mg sowie (2) Fe und Mn - mit verschiedenen Trends ihrer Elementverteilung gegeneinander abgrenzen:

#### **Sr- und Mg-Verteilung**

Die Verteilungskurve der **Sr- und Mg-Konzentrationen** der biogenen Partikel und Zemente verhalten sich gegenläufig, d.h. die Elementkonzentrationen der beiden authigenen Phasen bewegen sich aufeinander zu, so als ob eine Idealkonzentration an Sr und Mg zu erreichen sei. Für beide Karbonatphasen gelten die gleichen äußeren Rahmenbedingungen (Porenwasser, Temperatur, Druck). Ihre Reaktionen darauf sind jedoch unterschiedlich.

Mit zunehmendem Diagenesegrad werden die Sr-reichen biogenen Partikel durch den oben beschriebenen Prozeß der Umkristallisation an Sr abgereichert. Die Zemente hingegen werden mit zunehmender Teufe Sr-reicher, da mit zunehmender Temperatur der Verteilungskoeffizient von Sr ( $k_{Sr}$ ) steigt (BAKER et al. 1982). Mit steigender Temperatur nimmt auch die Reaktionskinetik im System zu und damit einhergehend die Fällungsrate von Zementen. Da der Verteilungskoeffizient  $k_{Sr}$  positiv mit der Fällungsrate von Calciten verknüpft ist (LORENZ 1981, MUCCI & MORSE 1983, MUCCI 1986), wirkt sich dies ebenfalls positiv auf die Sr-Gehalte der entstehenden Zemente aus. Die biogenen Partikel besitzen primär so hohe Sr-Konzentrationen, daß sie im Zuge der Diagenese in jedem Fall an Sr abgereichert werden.

Die Mg-Konzentrationen der authigenen Phasen (umkristallisierte und neugebildete Calcite) konvergieren ebenfalls, jedoch sind hier die Zemente gegenüber den biogenen Partikeln an Mg angereichert. Die Mg-Gehalte leiten sich aus der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $k_{Mg}$  von der Temperatur, dem  $CO_2$ -Druck ( $PCO_2$ ) und der Konzentration an  $SO_4^{2-}$  ab. Nach MUCCI & MORSE (1983), BURTON & WALTER (1987, 1991) und CARPENTER & LOHMANN (1992) besteht zwischen Temperatur und  $k_{Mg}$  eine positive Kovarianz, während  $SO_4^{2-}$ - und  $PCO_2$ -Gehalt negativ mit  $k_{Mg}$  korreliert sind.

Beide authigenen Phasen streben einen Idealgehalt an Mg an. Die zuerst entstehenden Umkristallisationsprodukte der biogenen Partikel nehmen wegen des niedrigen Mg-Gehalts biogener Calcite und

des geltenden  $k_{Mg}$  steigende Mg-Werte an. Die Mg-Konzentrationen der Zemente nehmen mit zunehmender Versenkungstiefe ab, weil sich ab 230 m Teufe die  $SO_4^{2-}$ -Gehalte im Porenwasser erhöhen (s. Kap 5.2, Abb. 53).

Die Mg-Konzentrationen der umkristallisierten biogenen Partikel und der Zemente nehmen in der tiefsten Probe geringfügig ab (Abb. 45 u. 46), obwohl die Sedimenttemperatur steigt. Dafür sind zwei Ursachen verantwortlich, die beide mit der Zusammensetzung des Porenwassers zusammenhängen. Im unteren Sedimentabschnitt steigen zum einen die  $SO_4^{2-}$ -Gehalte immer stärker an und behindern den Mg-Einbau in sich bildende Calcite. Zum zweiten wird durch die Basaltalteration in der unterlagernden Kruste ein steiler, negativer Mg-Gradient im Porenwasser erzeugt, der zu sehr geringen Mg-Konzentrationen im untersten Abschnitt des Porenwasserprofils führt (s. Kap. 5.2). Dadurch werden umkristallisierte und neugebildete Calcite beeinflusst.

### Fe- und Mn-Verteilung

Die Fe- und Mn-Gehalte der biogenen Partikel und Zemente zeigen ähnliche Verteilungsmuster, die von ausgeprägten Fluktuationen gekennzeichnet sind (Abb. 45 u. 46). Für beide Elemente gilt, daß sie in den authigenen Phasen der Einheit III stärker angereichert sind, als in den biogenen Partikeln der Einheit I und II. Fe und Mn sind nach MILLIMAN (1974) nur in geringen Konzentrationen in diagenetisch unveränderten biogenen Partikeln enthalten (Foraminiferen: 200 mg/kg Fe und 20 mg/kg Mn). Demgegenüber sind die hier analysierten biogenen Partikel mit durchschnittlich 800 mg/kg bereits sehr reich an Mn. Darüberhinaus werden in den analysierten Proben nach der Umkristallisation der biogenen Partikel und bei der Zementbildung noch höhere Mn- und auch Fe-Konzentrationen erreicht.

Nach DROMGOOLE & WALTER (1990) besitzen beide Elemente Verteilungskoeffizienten mit Werten  $>1$  und werden daher verstärkt in sich neubildende Calcite eingebaut. Weiterhin zeigen die Verteilungskoeffizienten  $k_{Fe}$  und  $k_{Mn}$  eine negative Korrelation zur Fällungsrate von Calcit und eine positive Korrelation zur Temperatur (LORENS 1981, DROMGOOLE & WALTER 1990, MACHEL & BURTEN 1991). Veränderungen der Temperatur oder der Fällungsrate bewirken demnach eine Zu- oder Abnahme der Konzentrationen an Fe und Mn in den authigenen Calciten. Um jedoch die beobachtete starke Anreicherung und vor allem die markante Fluktuation der Fe- und Mn-Konzentrationen in den authigenen Calciten ausschließlich mit der Änderung der Verteilungskoeffizienten zu erklären, müßten sich unrealistisch hohe Schwankungen der Temperatur bzw. der Fällungsraten für Calcit eingestellt haben. Für solche gravierenden Veränderungen der äußeren Rahmenbedingungen der Diagenese gibt es keine Anzeichen. Daher wird davon ausgegangen, daß die Veränderungen der Fe- und Mn-Signaturen zusätzlich auf Schwankungen in der Porenwasser-Chemie zurückzuführen sind. Hohe Bioproduktion und dadurch bedingte hohe Akkumulationsraten an Bohrlotation 501/504 führen zu anaeroben Bedingungen im Sediment, wodurch es zur  $H_2S$ -, Pyrit- und Markasitbildung kommt (CANN, LANGSETH, HONNOREZ, VON HERZEN, WHITE et al. 1983, BEIERSDORF & RÖSCH 1983). In pelagischen Sedimenten kommt es unter solchen Umständen zur Ausbildung von charakteristischen Reduktions-Zonen des  $C_{org}$ -Abbaus (CLAYPOOL & KAPLAN 1974). Neben anderen Reagenzien dienen Fe- und Mn-Verbindungen ab einem bestimmten Redoxpotential zur Oxidation des organischen Materials. Durch diese Redox-Reaktionen gehen Fe (III) und Mn (IV) in die Oxidationsstufen Fe (II) und Mn (II) über. In diesen veränderten Oxidationsstufen bilden Fe und Mn meist leicht lösliche Verbindungen, wodurch sich die Aktivitäten (bzw. Konzentrationen) für  $Fe^{2+}$  und  $Mn^{2+}$  im Porenwasser erhöhen. Nach FROELICH et al. (1979) und BERNER (1980) stellen sich unter diesen Umständen charakteristische Elementverteilungen des Porenwassers ein (Abb. 50). Die Elemente Fe und Mn können so aufgrund ihrer erhöhten Mobilität verstärkt in Zemente eingebaut werden. Die enge Verknüpfung von Redoxpotential und Fe- und Mn-Konzentration im Porenwasser sowie die Bildung von Pyrit steuern die Gehalte an Fe und Mn in den authigenen Phasen.

Als weiterer Steuerungsparameter der Fe- und Mn-Budgets in Porenwasser und Karbonaten kommt der hydrothermale Eintrag in unmittelbarer Umgebung der Spreizungsachsen des CRR und ER in

Frage. In solchen hydrothermalen Gebieten erreichen die Fe- und Mn-Konzentrationen im Bodenwasser eine 3 bis 90fache Anreicherung gegenüber niedrig-temperierter hydrothermalen Gebiete

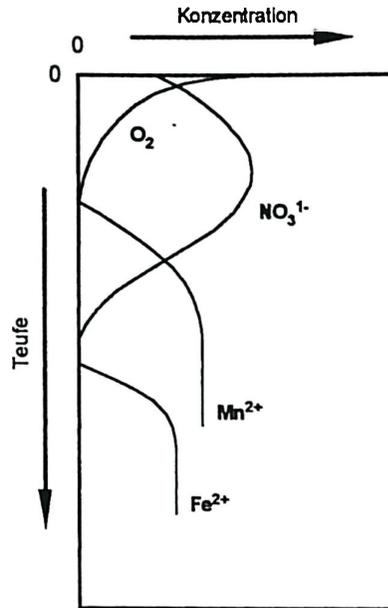


Abb. 50: Schematisches Diagramm der teufenabhängigen Verteilung an gelöstem  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{2+}$  und  $Mn^{2+}$  im anoxischen Milieu (verändert nach FROELICH et al. 1979 und BERNER 1980).

(BAKER et al. 1993). Der auf krustenspezifische Faktoren zurückgehende Eintrag an Fe und Mn kann für den Zeitraum der hier betrachteten diagenetischen Prozesse als konstant angesehen werden. Weder starke Änderungen der Spreizungsrate noch verstärkte hydrothermale Tätigkeit wurden im Seegebiet der Bohrlokationen registriert (CANN, LANGSETH, HONNOREZ, VON HERZEN, WHITE et al. 1983). BEIERSDORF & NATLAND (1983) diskutieren einen hydrothermalen Eintrag an Fe und Mn und kommen zu dem Schluß, daß dieser gering war.

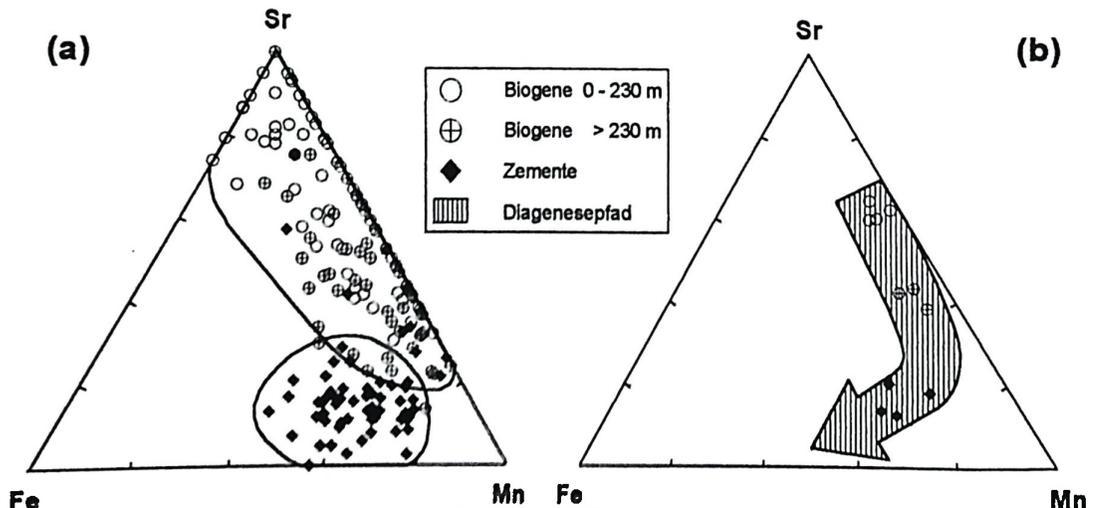


Abb. 51: Darstellung der Meßergebnisse der Mikrosondenanalyse im ternären Diagramm Sr-Mn-Fe. (a) Die Einzelwerte der Punktanalysen spalten in die Felder biogene Partikel und Zemente auf. Die Meßergebnisse aus biogenen Partikeln weisen zusätzlich noch eine Teufenabhängigkeit auf. (b) Aus den pro Dünnschliff gemittelten Meßwerten läßt sich ein deutlicher Diagenesepfad (Pfeil) ableiten.

Mit zunehmender Teufe ergeben sich aus den Elementkombinationen Sr-Fe-Mn und Sr-Mg-(Fe+Mn) charakteristische Verteilungsmuster der primären und authigenen Partikel, woraus sich ein Diagenesepfad der Sedimente ableiten läßt (Abb. 51 u. 52):

Im Konzentrationsdreieck Sr-Fe-Mn ergibt sich eine Aufspaltung der darstellenden Punkte in eine Biogen- und eine Zementgruppe (Abb. 51a). Die Variationbreite der Elementkonzentrationen der biogenen Partikel ist sehr groß und beinhaltet eine teufenabhängige Streuung. Die Gruppe der biogenen Partikel (0 - 230 m), in der viele unveränderte Biogenschalen enthalten sind, ist durch hohe Sr- und relativ niedrige Fe- und Mn-Konzentrationen gekennzeichnet. Mit zunehmendem Überlagerungsdruck werden die Biogenschalen umkristallisiert, was mit einer Sr-Abreicherung und einer Mn-Anreicherung verbunden ist. Im Vergleich zu den biogenen Partikeln sind die Zemente an Sr abgereichert und an Fe und Mn angereichert.

In der Darstellung der gemittelten Einzelmeßwerte wird dieser Trend deutlicher sichtbar (Abb. 51b). Die Biogenschalen mit ihren primär hohen Sr-Konzentrationen bilden sich aufgrund der Rekristallisation in größeren Versenkungstiefen zu umkristallisierten biogenen Partikeln um, die an Sr abgereichert und an Mn angereichert sind. Zemente, die sich direkt aus dem Porenwasser bilden, besitzen noch weniger Sr in ihren Kristallen und sind durch hohe Mn- und vor allem hohe Fe-Gehalte charakterisiert. Der Diagenesepfad der Versenkungsdiagenese ist in Abbildung 51b durch einen Pfeil markiert.

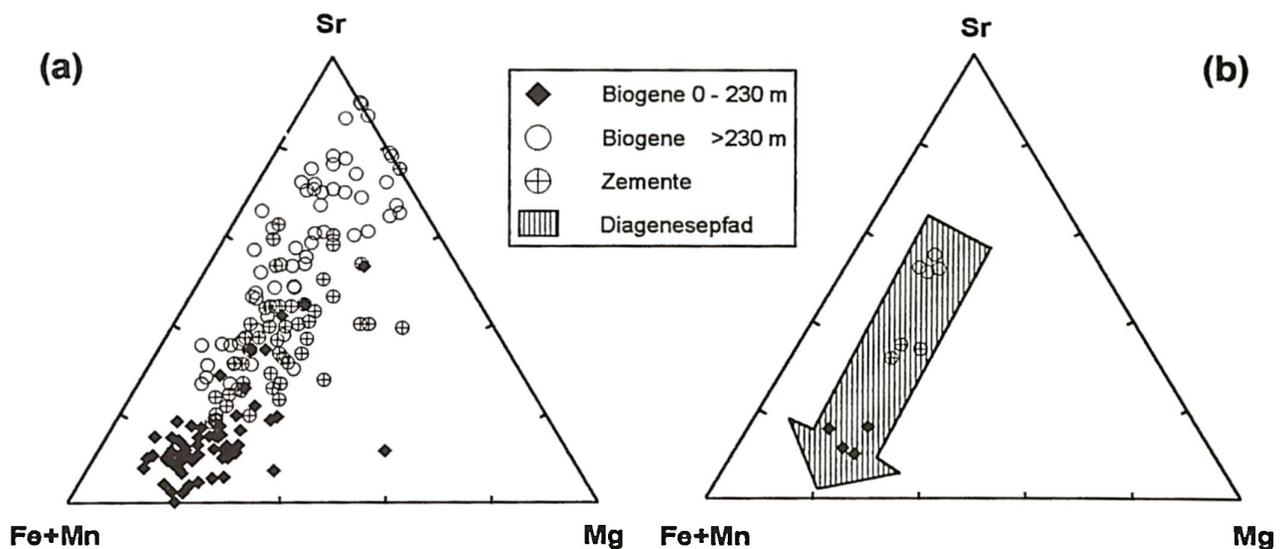


Abb. 52: Darstellung der Meßergebnisse der Mikrosondenanalyse im ternären Diagramm Sr-Mg-(Fe+Mn). (a) Die Einzelwerte der Punktanalysen spalten ebenfalls in die Felder biogene Partikel und Zemente auf und besitzen eine Teufenabhängigkeit. (b) Aus den pro Dünnschliff gemittelten Meßwerten läßt sich ein deutlicher Diagenesepfad (Pfeil) ableiten.

Um der Frage nachzugehen, wie sich Mg während der Versenkungsdiagenese der Sedimente verhält, wurden alle Meßwerte von Sr, Mg, Fe und Mn gemeinsam im Dreieck Sr-Mg-(Fe+Mn) dargestellt (Abb. 52). Die sich mit zunehmender Versenkungsdiagenese einstellenden Trends der Sr-Abreicherung und Mn- und Fe-Anreicherung kommen hier ebenfalls zum Ausdruck. Primäre (biogene) Partikel, umkristallisierte biogene Partikel und Zemente lassen sich anhand ihrer Elementverteilungen gegeneinander abgrenzen. Dabei spielt Mg eine untergeordnete Rolle. Die überwiegende Zahl der Einzelmessungen - ob nun an biogenen Partikeln oder Zementen durchgeführt - bewegen sich in dieser Darstellung um 20 % Mg. Wie oben diskutiert führen Basaltalteration mit

Neubildung von Tonmineralen und die Verteilung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen zu diesen homogenen Mg-Gehalten.

Die gemessenen Elementkonzentrationen in den primären und authigenen Karbonatphasen der Bohrlotation 501/504 zeigen, daß während der Diagenese unter erhöhten Temperaturen eine enge Verflechtung verschiedener kinetischer, thermodynamischer und chemischer Prozesse bei der Neuverteilung der einzelnen Elemente zwischen Porenwasser und Diageneseprodukten wirksam ist. Der Einbau von Spurenelementen in die authigenen Calcite ist nicht von einem einzigen Prozeß bestimmt, sondern definiert sich nach BURTON (1993) über eine Vielzahl unterschiedlichster, z.T. nicht quantifizierbarer Reaktionen und Prozesse, die sich zusätzlich noch gegenseitig überlagern. Vor allem die experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten für den Einbau von Metallatomen in das Calcitgitter variieren je nach Versuchsanordnung sehr stark. Sie können deshalb nicht im Sinne von thermodynamischen Konstanten angewendet werden, da die Reaktionen des Fremdatomeinbaus in Calcite nicht in jedem Fall im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen (MORSE & BENDER 1990). Die Verteilungskoeffizienten sollten mit Vorsicht angewendet werden und die Schlußfolgerungen, die mit ihrer Hilfe gezogen werden, sind nur Näherungen an die tatsächlich in der Natur ablaufenden chemischen Reaktionen.