

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Studiengang Diplom-Chemie

Diplomarbeit

Hochauflösende geochemische Bearbeitung eines Sedimentkernes aus  
dem Schwarzen Meer

überarbeitete Fassung

vorgelegt von: Holger Lüschen

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Rullkötter

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Brumsack

Oldenburg, Dezember 1998

# 1 Einleitung

Kenntnisse der Klimageschichte der erdgeschichtlichen Vergangenheit sind aufgrund möglicher Parallelen zur heute stattfindenden, globalen Erwärmung hilfreich, um die steuernden Prozesse klimatischer Vorgänge zu verstehen. Die Erwärmung in der Kreide, die verbunden war mit einem hohen Meeresspiegelstand, eisfreien Polen und einer eingeschränkten Ozeanzirkulation, bedingt durch einen hohen CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre, führte zur Verarmung an Sauerstoff in der Wassersäule der Ozeane. Während dieser sogenannten anoxischen Events kam es zur Ausbildung von TOC-reichen (Total Organic Carbon = C<sub>org</sub>) Sedimenten (Schlanger und Jenkyns, 1976). Im Mittelmeer kommt es in Intervallen von ca. 23000 Jahren durch regelmäßige Schwankungen der Erdbahnparameter ebenfalls zur Ablagerung TOC-reicher Sedimente (Wehausen, persönl. Mittl.).

TOC-reiche Sedimente weisen häufig sehr starke Anreicherungen der redoxsensitiven bzw. sulfidbildenden Elemente auf (Brumsack, 1980; Brumsack, 1989; Calvert, 1990). Unter anderem für Re und Mo stellt die Einbettung in anoxische Sedimente eine sehr effektive Senke dar (Colodner et al., 1993; Colodner et al., 1995). Es ist deshalb wichtig, die Mechanismen, die zur Elementanreicherung in anoxischen Sedimenten führen, benennen und verstehen zu können.

Da geochemische Signaturen meist nicht nur ein primäres Signal widerspiegeln, sondern durch Umlagerungsprozesse sekundär überprägt werden können, dürfen diagenetische Prozesse bei der Interpretation nicht vernachlässigt werden.

Nur wenn Ablagerungs- und Umlagerungsmechanismen von Elementen verstanden werden, können geochemische Signaturen älterer Sedimente, z.B. das Auftreten sporadischer Anoxia, richtig interpretiert werden. Anhand der geochemischen Signaturen sollte es möglich sein, Kenntnisse über den Meerwasserchemismus gewinnen zu können.

Die vorliegende Arbeit ist in Zusammenarbeit des Institutes für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM, Oldenburg) mit dem Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie (Bremen) entstanden.

Hauptgegenstand der Arbeit war die Untersuchung der geochemischen Signaturen und der Entwicklung der Ablagerungsbedingungen während der Bildung von Sedimenten eines Kernes aus dem Schwarzen Meer sowie die Umlagerung der Signale durch frühdiagenetische Prozesse in den holozänen und pleistozänen Sedimenten.

Das Schwarze Meer ist das gegenwärtig größte anoxische Meer der Welt (Ross und Degens, 1974), in dem man die Ablagerung TOC-reicher Sedimente beobachtet. Infolge des starken Flußeintrags und des beschränkten Wasseraustausch mit dem Mittelmeer über den Bosphorus konnte sich ein, aufgrund unterschiedlicher Salinität und Dichte der Wassermassen, permanent geschichteter, anoxischer Wasserkörper ausbilden (Grasshoff, 1975). Das Schwarze Meer ist, wegen der stagnierenden Bedingungen, ein typisches anoxisches System (Glenn und Arthur, 1985) und deshalb ein hervorragend geeignetes Untersuchungsgebiet zur Erforschung geochemischer Prozesse unter anoxischen Bedingungen.

Während der Würmeiszeit waren das Mittelmeer und das Schwarze Meer nicht miteinander verbunden (Ross und Degens, 1974). Mit dem postglazialen Meeresspiegelanstieg konnte aber vor ca. 9800 Jahren Meerwasser über den Bosphorus in den pleistozänen See eindringen. Etwa 2500 Jahre nach dem Anschluß an das Mittelmeer konnte die Bildung eines Sapropels beginnen (Jones und Gagnon, 1994). Ein Sapropel zeichnet sich durch einen sprunghaften Anstieg der TOC-Konzentration auf mehr als 2% und eine typische schwarze Färbung aus (Kidd et al., 1978).

Die Verteilung von Spurenelementen in den Sedimenten kann Hinweise auf die Beschaffenheit der Wassersäule zur Zeit der Ablagerung der Sedimente liefern (Brumsack, 1989; Calvert, 1990; Crusius et al., 1996; Kennedy und Elderfield, 1987).

In den limnischen Sedimenten können Umlagerungsprozesse unter dem Einfluß brackischer Porenwässer verfolgt werden. Die homogenen, limnischen Sedimente erfahren infolge frühdiagenetischer Mineralneubildungen charakteristische geochemische Überprägungen. Da die Porenwässer limnischer Sedimente relativ geringe Sulfatgehalte aufweisen, kann die Zufuhr von Sulfat mit brackischem

Porenwasser verstärkt zum oxidativen Abbau von organischem Material oder von Methan beitragen. Die Sulfatreduktion durch Mikroorganismen führt zur Bildung von gelöstem Carbonat und Schwefelwasserstoff. Schon aus den Porenwasseranalysen, die an Bord des Schiffes „Petr Kottsov“ durchgeführt wurden, ging u.a. hervor, daß die Methanoxidation unter Verbrauch von Sulfat diagenetische Fe-Sulfidbildung und Mn-Carbonatbildung ermöglicht. Die hochauflösende geochemische Analyse der Festphasen ermöglicht ein Nachvollziehen der diagenetisch wirksamen Prozesse in den zunächst wenig beeinflussten limnischen Sedimenten.

Die Gehalte der detritisch gebundenen Elemente liefern Hinweise auf die Zusammensetzung der Hintergrundsedimentation. Eine vergleichende Gegenüberstellung der ermittelten Elementkonzentrationen mit publizierten Werten für mittleren Tonschiefer (Wedepohl, 1971) ermöglicht Aussagen über An- und Abreicherung der Elemente im Sediment.

## 2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit „Hochauflösende geochemische Bearbeitung eines Sedimentkernes aus dem Schwarzen Meer“ ist in Zusammenarbeit des Institutes für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM, Oldenburg) mit dem Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie (Bremen) durchgeführt worden.

Es wurde ein 485 cm langer Sedimentkern vom nord-westlichen Hang des Schwarzen Meeres aus einer Tiefe von 1176 m hochauflösend untersucht.

Das Schwarze Meer ist ein typisches anoxisches System und deshalb ein hervorragend geeignetes Untersuchungsgebiet zur Erforschung geochemischer Prozesse unter anoxischen Bedingungen.

Besonders intensiv wurde die Entwicklung der Ablagerungsbedingungen während der Bildung der Sedimente im Schwarzen Meer und die Umlagerung primärer Signale durch frühdiagenetische Prozesse in den holozänen und pleistozänen Sedimenten betrachtet.

### 1. Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen:

Der Sedimentkern Station 7 durchteuft die Basis des holozänen Sapropels (Einheit 2), sowie die holozänen und pleistozänen limnischen Sedimente (Einheit 3). Während die obersten 10 cm von bituminösen Tonschiefern (Sapropel) gebildet werden, stellen sich die unterlagernden Sedimente als Mischung von tonschieferähnlichem Material mit unterschiedlichen Carbonatgehalten (Mergel) dar. Die untersten limnischen, diagenetisch nicht überarbeiteten, Sedimentlagen zeichnen sich durch eine chemisch sehr einheitliche Zusammensetzung aus. In diskreten Lagen unterbrechen grobkörnige Schwerminerallagen, vermutlich Turbiditbasen, die vorherrschenden tonigen Sedimente.

- Anhand von I- und Br-Konzentrationen können limnische von brackischen Sedimenten unterschieden werden. Die parallelen ansteigenden Kurvenverläufe von I und Br sowie die deutlich erhöhte Varianz in den TOC-, Ca- und Sr-Konzentrationen oberhalb von 200 cm Teufe deuten auf den zunehmenden marinen Einfluß hin. Eindringendes Meerwasser stellt

vermutlich die Quelle für I, Br, Ca und Sr im Sediment dar. Die limnische Sedimentation wird wahrscheinlich langsam, ab einer Teufe von 200 cm, von der marinen Sedimentation abgelöst. Die Einheit 3 kann deshalb in eine unter limnischen und eine unter brackischen Bedingungen abgelagerte Untereinheit geteilt werden.

- Anhand der I/TOC- und Br/TOC-Verhältnisse ist wahrscheinlich keine Analyse der Redoxbedingungen während der Ablagerung möglich. Für die Bestimmung der I-Konzentrationen in den Festphasen TOC-reicher Sedimente ist eine korrekt durchgeführte Salzkorrektur notwendig. Die Hypothese, der Sapropel sei unter oxischen Bedingungen abgelagert worden (Calvert, 1990), kann beim gegenwärtigen Kenntnisstand über das diagenetische Verhalten von I in den anoxischen Sedimenten im Schwarzen Meer nicht bestätigt werden.
- In den sapropelischen Sedimenten von Einheit 2 gibt es Hinweise auf eine Ausfällung von Pyrit aus der Wassersäule während der Ablagerung des Sapropels. Die S-Isotopensignatur zeigt im Sapropel die am stärksten negativen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (ca. -30‰). Weiterhin ist der Sapropel stark an Re, Mo, Cd, U, Cu, Bi, Ni, V, Tl, Zn und Co gegenüber mittlerem Tonschiefer angereichert. Diese Elemente akkumulieren bevorzugt unter einer sulfidischen Wassersäule im Sediment. Eine Ablagerung des Sapropels unter einer anoxischen Wassersäule erscheint deshalb wahrscheinlich. Unterhalb des Sapropels (Einheit 3a) findet man eine leichte Anreicherung von Re gegenüber der durchschnittlichen oberen Erdkruste. Dies könnte als Hinweis auf suboxische Bedingungen im Bodenwasserkörper zur Zeit der Ablagerung gewertet werden. Ein plötzliches „Umkippen“ infolge des stetigen Verbrauchs von Oxidationsmitteln, wie molekularem Sauerstoff und Nitrat, und ein gleichzeitiger Beginn der Sapropelbildung im Sedimentbecken, unabhängig von der Wassertiefe, könnten so erklärt werden. Dies stünde im Einklang mit den Ergebnissen von Arthur und Dean (1998) sowie Jones und Gagnon (1994), widerspräche jedoch denen von Calvert (1990). Die z.T. sehr hohen, von Calvert (1990) und Rhomba (1996) beschriebenen, Mn-Konzentrationen im Sapropel, sind möglicherweise auf

Umlagerungsprozesse zurückzuführen und würden dann kein Primärsignal widerspiegeln.

- Unterhalb des Sapropels konnten in 18 cm Teufe Foraminiferen der Art *E. huxleyi* entdeckt werden. Hay (1991) berichtet von einem ersten Auftreten knapp unterhalb der Basis von Einheit 1. Wahrscheinlich spiegeln die Coccolithophoriden-Funde deshalb kein primäres Signal wider. Ein Eintrag mit dem Mittelmeerwasser und eine anschließende pelagische Sedimentation erscheint möglich.
- Infolge des mikrobiellen Abbaus von organischem Material ergeben sich diagenetische Überprägungen in den brackischen und limnischen Sedimenten. Angetrieben werden diese hauptsächlich von der mikrobiellen Methanogenese in den limnischen Sedimenten. Beim Aufeinandertreffen von aufsteigendem Methan und abwärtsdiffundierendem, dem Brackwasser entstammendem  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen findet Methanoxidation unter Verbrauch von Sulfat statt. Da die Chlorinität im Porenwasser mit zunehmender Teufe linear abnimmt, läßt sich die Diffusion brackischer Porenwässer in die limnischen Sedimente hinein nachweisen. Die Methanoxidation geht mit der Bildung von  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HS}^-$  einher. In den limnischen Sedimenten werden außerdem infolge der Oxidation von  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$   $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mobilisiert. Es können daher, nach der Diffusion von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in höhergelegene Sedimentlagen, diagenetische (Ca,Mn)-Carbonate, und oberhalb 263 cm Teufe, diagenetische Fe-Sulfide angereichert werden.
- Infolge des mikrobiellen Abbaus von organischem Material in den limnischen Sedimenten findet die Produktion von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und Methan statt. Bei Zufuhr von  $\text{S}^{2-}$ , welches aus der Methanoxidation unter Verbrauch von Sulfat hervorgeht, wird FeS ausgefällt. Die Abfolge in den Festphasen, ausgehend von oxidierten Fe-Verbindungen über FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  hin zu  $\text{FeS}_2$ , führt zu der Schlußfolgerung, daß die Pyritisierung wahrscheinlich über die stufenweise erfolgende Sulfidisierung von FeS über das Intermediat  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  unter Beteiligung von elementarem S vonstatten geht. Die in Laborversuchen nachgewiesene konkurrierende, direkte Pyritisierung von FeS mit  $\text{H}_2\text{S}$  ist

vermutlich im limnischen Sediment des Schwarzen Meeres, aufgrund der pH-Wert-abhängigen freien  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ -Konzentration, kinetisch gehemmt.

Mit der Diffusion von sulfathaltigem Porenwasser wird die Methanoxidationszone und die Zone der FeS-Fällung zunehmend weiter in die limnischen Sedimente verlagert. Der erweiterte Porenraum in den Schwerminerallagen kann offensichtlich als bevorzugter Ort für das Kristallwachstum von authigenen Mineralien dienen. Demnach kann das, in einem „non-steady-state“-System postulierte, kontinuierliche Fortschreiten der  $\text{H}_2\text{S}$ -Front vorübergehend an Schwerminerallagen verharren. Außergewöhnlich starke Anreicherungen von Fe und S sind die Folge.

- In den diagenetischen Eisensulfiden sind As, Mn, Zn, Sb und Mo stark angereichert.
- Die hohen Alkalinitäten, bedingt durch Oxidation von organischem Material sowie von Methan, führen zur Bildung von authigenem  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  in Einheit 3a-c. Sowohl die niedrige Sr-Konzentration in der Carbonatphase als auch das Auftreten rhomboedrischer Carbonatkristalle sprechen für ein Gemisch aus umgelagerten und authigenen Calciten als vorherrschende Carbonatkomponente. Möglicherweise findet man auch biogene Carbonate (z.B. Seekreiden). Die hohen Sr-Konzentrationen in der Sapropelbasis werden durch eine Aragonitlage hervorgerufen.
- Die Anreicherung von Ba in den TOC-reichen Sedimenten spricht für einen, mit dem organischen Material gekoppelten Eintrag von Ba in Analogie mit den Mittelmeer-Sapropelen. Eine erhöhte Bioproduktion, wahrscheinlich aber auch erhöhte Erhaltungsgrade von organischem Material in einem anoxischen Wasserkörper, können für die Anreicherung von Ba im Sapropel verantwortlich gemacht werden. Die Ursache für die starke Anreicherung von Ba zwischen 5 und 8 cm Teufe ist unklar und erfordert eingehendere Untersuchungen. Obwohl die S-Isotopensignatur der Fe-Sulfide keine Sulfatlimitierung zur Zeit der Ablagerung anzeigt, kann die Ausbildung einer Barytfront zur Zeit nicht vollkommen ausgeschlossen werden.
- Anhand der Re/Mo-Verhältnisse ist im Schwarzen Meer keine zuverlässige Analyse der Sedimentationsbedingungen möglich, da die heute ermittelten

Re- und Mo-Konzentrationen aus dem restriktivem Wasseraustausch des Bodenwassers und der starken Akkumulation von Re und Mo im Sapropel resultieren. Eine Vergleichbarkeit mit den Bedingungen zur Zeit der Sapropelbildung ist daher nicht gewährleistet.

- Mit der hochauflösenden geochemischen Analyse können Stoffumsätze und Trends wesentlich besser nachvollzogen werden als bei einer Beprobung in grobem Raster. Die Turbiditbasen, die u.a. starke Anreicherungen von Fe und S aufweisen, die teilweise extremen Anreicherungen von As in Fe-Sulfiden, die Anreicherung von Ba in der Sapropelbasis sowie die starke Varianz in den Gehalten der Fe-Sulfide hätten bei geringerer Probenzahl leicht übersehen werden können.

## 2. Methodischer Teil:

- Schwefel kann sowohl mit der ICP-OES auf der Linie  $\lambda=182.563$  nm als auch mit der Verbrennungsmethode bestimmt werden. Die Messung von S an der ICP-OES ist ungeeignet, wenn eine große Probenzahl untersucht werden muß, da das Aufschließen der Sedimente aufwendig ist und viele mögliche Fehlerquellen beinhaltet. Hier stellt die Verbrennungsanalyse die schnellere Methode dar. Zudem sind unabhängige Mehrfachbestimmungen leichter zu realisieren. Die Messung mit der ICP-OES ist geeignet, wenn die Proben an einem Simultangerät gemessen werden und auch die Konzentrationen anderer Elemente aus Aufschlußlösungen parallel ermittelt werden sollen. Ausgehend von einem Verdünnungsfaktor von 1:500 in der Aufschlußlösung können Schwefelkonzentrationen von 0.25-2.5% sicher bestimmt werden.
- Die Ergebnisse der Salzkorrektur stimmen gut mit denen der RFA-Analyse, der in Wasser suspendierten und getrockneten Proben, überein. Lediglich für Na können größere Abweichungen festgestellt werden.