

**Karbonat- und Lignitzyklen im Ptolemais-Becken:  
Orbitale Steuerung und suborbitale Variabilität  
(Spätneogen, NW-Griechenland)**

**Sedimentologische Fallstudie unter Berücksichtigung  
gesteinsmagnetischer Eigenschaften**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

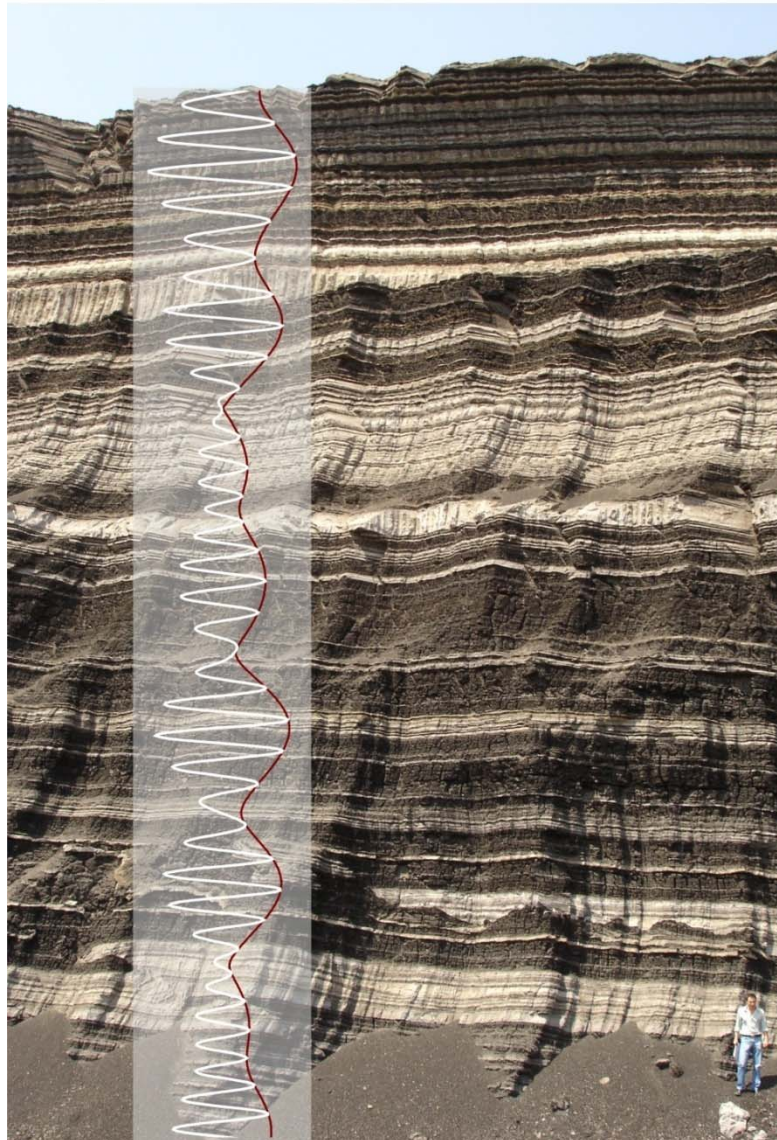
Nikolaos Tougiannidis

aus Gütersloh

Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

Berichterstatter: Prof. Dr. Werner Ricken  
PD Dr. Michael E. Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 28.4.2009



„Das Klima der Erde wurde in den letzten zwei Millionen Jahre von einem Wechsel zwischen Kalt- und Warmzeiten bestimmt. Diese periodischen Schwankungen werden von einem 100000-jahres Zyklus verursacht, der auf die Variation der Erdbahnparameter zurückgeführt wird“ (Milankovitch, 1930).

## ABSTRACT

The Miocene-Pliocene sediment of the NNW – SSE striking Monastir-Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Basin comprises the largest Lignite deposits in the Balkan area. The basin extends from Monastir (F.Y.R.O.M) in the North to the Ellassona region (Makedonia/GR) in the South and covers a total area of 120 km<sup>2</sup>. Today 71 % of the electrical power demand of capital Athens are provided through energy production in the MFPK/S-B. Besides their economical value the rhythmically bedded lignites potentially contain a detailed palaeoclimatic record of the Northeastern Mediterranean realm.

The Neogene is characterized by frequent alternations of cold and warm periods, with sometimes significantly higher temperatures than present (Bradley, 1999). Changes of orbital frequencies and concomitant insolation fluctuations which control the atmospheric-oceanic system may cause these temperature-rises. Time series analyses indicated such variations in marine (Hays et al., 1976; Imbrie & Imbrie, 1980) and continental deposits (Santarelli et al., 1988, van Vugt et al., 1998) already more than three decades ago.

Controlling mechanisms of these orbital parameters were extensively discussed by Milankovitch (1920, 1930, 1941). He considered insolation to be most relevant to long-term fluctuations. Accordingly, orbital parameters, particularly eccentricity (123 – 98 kyr cycle), obliquity (50 – 41 kyr cycle) and precession (23 – 19 kyr cycle) should be correlative with distinct seasonal variations.

Spectral analyses of climatic data confirm the influence of obliquity and precession on the seasonal-regional distribution of insolation. The former mainly controls the duration of seasons and has the greatest effect within boreal latitudes. Hence, insolation increases on the sun facing side of the earth during perihelion, while the length of summer decreases. In contrast, the other hemisphere experiences a different insolation contrast.

The aim of the present PhD-Project is to analyse the rhythmically bedded Neogene lignite-sequences (Miocene-Pliocene Komnina and Ptolemais formations) from the Ptolemais-Basin and to proof the existence of suspected periodical and quasi-periodical climatic cycles.

Palaeomagnetic results from most of the samples reveal characteristic remanent magnetization directions with either steeply reverse or flat to steeply normal inclinations. Magnetostratigraphically meaningful results were used for the correlation of the polarity pattern to the astronomical polarity time scale (APTS) (Shackleton et al., 1990, 1995, Hilgen et al., 1995). Generally the Late Neogene samples (except for the Lava-section) have relatively low magnetic intensities. This suggests a low concentration of ferrimagnetic components.

Rock magnetic results indicate a inhomogenous magnetomineralogy, composed of iron oxides (magnetite, hematite, goethite) and iron sulfides (greigite, pyrrhotite).

The variation pattern of the cycles - the astronomical series expansion and sub-Milankovitch spectra of which yield periods of 128.2 – 95, 53.6 – 39.7, and 23.7 – 18.9 ka - has been verified by time series of various, high resolution spectrophotometrical ( $L^*, a^*, b^*, \Delta E^*_{ab}, C^*, h$ ) and geophysical scalars ( $\gamma$ -ray-Log and magnetic susceptibility). Furthermore, these high resolution proxy data have been analyzed by numerical time series analyses. The resultant filtering of the data reveals a cycle hierarchy, which starts with low-frequency Milankovitch cycles and develops into higher-frequency sub-orbital climate variability. Accordingly, an interpretation of these visually recognizable light/dark-layers (Zebraschichtung) can be considered in a, predominantly, climatic context. Multiple, further proxy data (ore microscopy, XRD) provide additional palaeoclimatic and paleoenvironmental evidence.

The present results indicate, that lignite sequences can be considered loaded climatic archives - comparable to marine sections - which potentially record climatic systems down to Submilankovitch frequency bands. Accordingly, the variability of the relatively small-scaled area studied, allows for an evaluation of climate trends on a supra-regional scale.

## KURZFASSUNG

Die mio-pliozänen Ablagerungen im NNW – SSE streichenden Monastir-Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Graben beherbergen das größte zusammenhängende Braunkohlevorkommen in Bereich des Balkans. Das Becken erstreckt sich von Monastir (F.Y.R.O.M.) im Norden bis hin zur Region von Ellassona im Süden (Makedonien/GR). Es umfasst eine Gesamtfläche von ca. 120 km<sup>2</sup>. Mittlerweile werden ca. 71 % des elektrischen Energiebedarfs der Hauptstadt Athen durch die Energiegewinnung aus dem MFPK/S-G gedeckt. Diese rhythmisch entwickelten Lignitvorkommen zeigen, neben den bedeutenden wirtschaftlichen Aspekten, ein großes Potential für eine Paläoklima-Analyse des nordöstlichen mediterranen Raums.

Das Neogen zeigt einen multiplen Wechsel von Kalt- und Warmzeiten mit vereinzelt deutlich höheren Temperaturen als heute an (Bradley, 1999). Die Ursachen hierfür können u.a. auf Variationen der Erdbahnparameter zurückgeführt werden, welche Schwankungen in der Insolation verursachen und somit das atmosphärisch-ozeanische System steuern. Zeitreihenanalysen belegten bereits in den 70er bis späten 90er Jahren des letzten Jahrhunderts diese Variationen innerhalb mariner (Hays et al., 1976; Imbrie & Imbrie, 1980) und kontinentaler Ablagerungen (Santarelli et al., 1988, van Vugt et al., 1998).

Die Ursachen und Steuerungsprozesse dieser Variationen sind von Milankovitch (1920, 1930, 1941) eingehend diskutiert worden. Er nahm an, dass die Sonneneinstrahlung, die maßgebliche Ursache für längerfristige Schwankungen ist. Folgernd müssten diese orbitalen Parameter mit signifikanten Veränderungen der saisonalen Variationen einhergehen. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Exzentrizität der Erdumlaufbahn (123 – 98 ka Zyklus), die Schiefe der Ekliptik (50 – 41 ka Zyklus) und die Präzession der Erdachse (23 – 19 ka Zyklus). Spektralanalysen von Klimadaten belegen, dass die Schiefe der Ekliptik und die Präzession die saisonal-räumliche Verteilung der Insolation beeinflussen (Berger, 1988). Erstere kontrolliert vor allem die Länge der Jahreszeiten und zeigt ihren größten Effekt innerhalb borealer Breiten. Letztere hat zur Folge, dass die im Perihel sonnenzugewandte Hemisphäre im Sommer eine höhere Insolation erreicht, aber aufgrund der unterschiedlichen Erdumlaufbahngeschwindigkeiten auch einen kürzeren Sommer aufweist. Dem entgegengesetzt zeigt die übrige Hemisphäre einen stärkeren Insolationskontrast.

Zielsetzung der Dissertation ist die Untersuchung der rhythmisch entwickelten neogenen (mio-pliozänen/Komnina und Ptolemais Formation) Lignit-Abfolgen des Ptolemais-Grabens und der Nachweis der bereits erwähnten periodischen und evtl. vorhandenen, quasi periodischen Klimazyklen.

Die paläomagnetischen Resultate ergeben für den größten Teil der untersuchten Proben eine stabile Richtung mit steiler inverser und flacher bis steiler normaler Inklination. Hierbei handelt es sich überwiegend um Proben, die eine Ein- bzw. Zweikomponentenremanenz aufweisen. Wechselfeldstabilen Remanenzen, welche innerhalb aller Abfolgen zu beobachten sind, werden für die magnetostratigraphische Auswertung und die Konstruktion der Polaritätsskala und deren Korrelation an der astronomischen Polaritätszeitskala (APTS) (Shackleton et al., 1990, 1995, Hilgen et al., 1995) nicht berücksichtigt.

Generell zeigen die oberneogenen Proben, mit Ausnahme der Sektion Lava, relativ niedrige Magnetisierungsbeträge, welche eine geringe Präsenz ferrimagnetischer Komponenten belegen. Aus den Ergebnissen der Gesteinsmagnetik wird ferner eine relativ inhomogene Magnetomineralogie ersichtlich. Diese ist überwiegend repräsentiert durch die Eisenoxide (Magnetit, Hämatit) und die Eisensulfide (Greigit, Pyrrhotit).

Das Variationsmuster dieser Zyklen, welche innerhalb der astronomischen Reihenentwicklung Perioden von 128.2 – 95, 53.6 – 39.7, 23.7 – 18.9 ka und Submilankovitch-Bänder erfassen, wurde durch Zeitreihen verschiedener hochauflösender spektrophotometrischer ( $L^*, a^*, b^*, \Delta E^*_{ab}, C^*, h$ ) und geophysikalischer ( $\gamma$ -Ray-Log und Suszeptibilität) Skalare nachgewiesen. Diese hochauflösenden Proxydaten werden ferner mit einer numerischen Frequenzanalyse näher untersucht. Die hieraus resultierende Filterung der Datensets belegen eine Hierarchie von Zyklen beginnend mit den niederfrequenten Milankovitchzyklen hin zu einer höherfrequenten suborbitalen Variabilität. Folglich kann eine Interpretation dieser schon visuell erkennbaren Hell-/Dunkel-Bankungen (sog. Zebraschichtung) mit überwiegend klimatischen Kontext in Betracht gezogen werden. Eine Vielzahl weiterer Proxys (Gesteinsmagnetik, Auflichtmikroskopie, XRD) liefert ergänzende paläoklimatische- und paläoumweltbezogene Erkenntnisse.

Das vorliegende Fallbeispiel zeigt somit, dass limnische Kohleabfolgen genauso gut als terrestrische Klima-Archive angesehen werden können wie marine Sektionen. Die Variabilität dieses relativ kleinräumigen Gebietes erlaubt es folglich eine Bewertung großregionaler Klimatrends vorzunehmen.

<b>Abstract</b>	<b>I</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>II</b>
<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>1. Einführung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Geologische Gliederung von Griechenland</b>	<b>3</b>
2.1 Pelagonische Zone	4
2.2. Geologie des Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Grabens	4
2.3. Obermiozäne Lignitablagerungen	6
2.4. Pliozäne Lignitablagerungen	6
2.5. Quartäre Lignit- und Torfsequenzen	8
<b>3. Paläogeographische Entwicklung Griechenlands im Neogen</b>	<b>9</b>
<b>4. Lang- und kurzperiodische Steuerungsmechanismen zyklischer Sedimentation</b>	<b>11</b>
4.1. Orbitale Klimaschwankungen (Die Milankovitch Theorie)	11
4.2. Suborbitale Klimaschwankungen	12
<b>5. Gesteinsmagnetische Grundlagen</b>	<b>14</b>
5.1. Parameter der Hysteresekurve	15
5.2. Natürliche remanenztragende Minerale	16
5.3. Eigenschaften magnetischer Minerale	18
<b>6. Methodik</b>	<b>19</b>
6.1. Hochauflösende Geländeuntersuchungen	20
6.1.1. Spektrophotometrie	20
6.1.2. $\gamma$ -Szintillometrie	21
6.1.3. Magnetische Suszeptibilität	21
6.2. Begleitende Untersuchungen im Labor	21
6.2.1. Paläo- und Gesteinsmagnetische Untersuchungen	22
6.2.2. Theoretische Grundlagen	24
<b>7. Ergebnisse und Interpretation der XRD-, TG/DTG- und DTA- Untersuchungen</b>	<b>26</b>
7.1. Bohrung KAP-107	26
7.2. Sektion Lava	30
7.3. Sektion Vegora	32
7.4. Interpretation	34
<b>8. Ergebnisse und Interpretation der paläo- und gesteinsmagnetischen Daten</b>	<b>36</b>
8.1. Entmagnetisierungsversuche und Orthogonale Zijderveld-Diagramme	36
8.2. Interpretation der paläomagnetischen Daten	45
8.3. IRM und Backfield	51
8.4. Remanenzkoerzitivkraft (Hcr), Median Destructive Field (MDF) und R-Wert	53
8.5. Gesteinsmagnetische Untersuchungen	55
8.6. Interpretation der examinieren gesteinsmagnetischen Parameter	58
8.7. Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität (AMS)	64

<b>9. Ergebnisse und Interpretation der aufflichtmikroskopischen Untersuchungen</b>	<b>66</b>
<b>10. Ergebnisse und Interpretation der Farb-, <math>\gamma</math>-Ray-Log und Suszeptibilitäts-Parameter</b>	<b>70</b>
10.1. Sektion Lava	70
10.2. Sektion Vegora	70
10.3. Bohrung KAP-107	73
10.4. Sektion Achlada	77
10.5. Interpretation	79
<b>11. Ergebnisse und Interpretation der Evolutionären Spektral Analyse (ESA)</b>	<b>81</b>
11.1. Tuning der Sedimentären Zyklen (Sektion Lava)	81
11.2. Zeitreihenanalysen der Sektion Lava	81
11.3. Tuning der Sedimentären Zyklen (Sektion Vegora)	85
11.4. Zeitreihenanalysen der Sektion Vegora	86
11.5. Tuning der Sedimentären Zyklen (Bohrung KAP-107)	89
11.6. Zeitreihenanalysen der Bohrung KAP-107	90
11.7. Steuerungsmechanismen der zyklisch entwickelten Sedimentabfolgen	92
<b>12. Diskussion</b>	<b>94</b>
<b>13. Zusammenfassung</b>	<b>104</b>
<b>14. Danksagung</b>	<b>106</b>
<b>15. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>16. Bibliographie</b>	<b>109</b>
<b>A Anhang</b>	<b>117</b>
A.1. Legende	117
A.2. Tabellen	117
A.3. Tafel	121
<b>B Erklärung</b>	<b>122</b>

ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

	Abbildungen	Seite
1	Die geotektonischen Zonen von Griechenland.....	3
2	Geologische Übersichtskarte des Ptolemais-Grabens.....	5
3	Lage der untersuchten Bohrung KAP-107.....	7
4	Paläogeographische und palinspastische Rekonstruktion vom Oligozän bis ins mittlere Miozän.....	9
5	Paläogeographische und palinspastische Rekonstruktion vom mittleren Miozän bis ins Pleistozän.....	10
6	Die orbitalen Parameter der Erde.....	11
7	Exzentrizitätsspektren (E4/E3/E2/E1).....	12
8	Obliquitätsspektren (O3/O2/O1).....	12
9	Präzessionspektren (P3/P2/P1).....	12
10	Magnetostratigraphie und Variationen der Orbitalparameter.....	13
11	Zyklus-hierarchie.....	13
12	Darstellung der Anordnung atomarer magnetischer Momente.....	14
13	Unterschiedliche IRM-Erwerbsskurven für natürliche Ferrite.....	15
14	Idealisierte Hystereseschleife eines Ferromagnetikums.....	15
15	Ternäres System der Fe-Ti-Oxide.....	17
16	(Hc), (k), (Jrs/J <sub>s</sub> ) und (Hcr/Hc) in Abhängigkeit von der Teilchengröße.....	18
17	Fließdiagramm.....	19
18	Dreidimensionale Darstellung des L*a*b* - Raumes.....	20
19	Röntgendiffraktogramme der Bohrung KAP-107 (Probe 2, 7).....	26
20	Röntgendiffraktogramme der Bohrung KAP-107 (Probe 3).....	27
21	Röntgendiffraktogramm der Bohrung KAP-107 (Probe 7a).....	28
22	DTA, TG und DTG-Kurven der Probe L3, L2 und V9.....	29
23	Röntgendiffraktogramme der Sektion Lava (Probe 2).....	30
24	Röntgendiffraktogramme der Sektion Lava (Probe 3).....	31
25	Röntgendiffraktogramme der Sektion Vegora (Probe 2, 7).....	32
26	Röntgendiffraktogramme der Sektion Vegora (Probe 9).....	33
27	Entmagnetisierungs-Kurventypen.....	36
28	Vektordiagramm nach Zijderveld (Sektion Lava).....	38
29	Vektordiagramm nach Zijderveld (Sektion Vegora).....	40
30	Vektordiagramm nach Zijderveld (Bohrung KAP-107).....	42
31	Vektordiagramm nach Zijderveld (Sektion Achlada).....	43
32	Paläomagnetische Ergebnisse der obermiozänen Lava Sektion.....	45
33	Paläomagnetische Ergebnisse der obermiozänen Vegora Sektion.....	46
34	Paläomagnetische Ergebnisse der Bohrung KAP-107.....	47
35	Paläomagnetische Ergebnisse der obermiozäne Achlada Sektion.....	48
36	Korrelation der chronostratigraphischen Gerüste.....	50
37	Beispiele isothermaler remanenter Magnetisierung.....	52
38	H <sub>CR</sub> -, MDF- und R-Werte an IRM- und AF-Kurven.....	53
39	Korngrößen- und Remanenzträgerabschätzung (Lava, Vegora).....	55
40	Korngrößen- und Remanenzträgerabschätzung (KAP-107, Achlada).....	56
41	SIRM als Funktion der Suszeptibilität (k) für Magnetit.....	57
42	Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter (Lava Sektion).....	60
43	Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter (Vegora Sektion).....	61



## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

44	Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter (Vegora Sektion).....	62
45	Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter (Achlada Sektion).....	63
46	Flinn- und Jelinek-Diagramme (Lava und Vegora).....	64
47	Flinn- und Jelinek-Diagramme (KAP-107 und Achlada).....	65
48	BSE-Aufnahmen.....	68
49	Auflichtmikroskopische Aufnahmen .....	69
50	$L^*$ vs. $\Delta E^*_{ab}$ (Sektion Lava) .....	70
51	Korrelation univarianter Messreihen (Sektion-Lava).....	71
52	Korrelation univarianter Messreihen (Sektion-Vegora) .....	72
53	$a^*$ vs. $b^*$ (Sektion Vegora).....	73
54	$L^*$ vs. $b^*$ und $h$ vs. $\Delta E^*_{ab}$ (Bohrung KAP-107).....	74
55	Korrelation univarianter Farbmessreihen (KAP-107) .....	74
56	Korrelation univarianter Farbmessreihen (KAP-107) .....	75
57	Variation der Schwarz-weiß-Farbwerte (Bohrung KAP-107).....	76
58	$C^*$ vs. $L^*$ und $b^*$ vs. $\Delta E^*_{ab}$ (Sektion-Achlada).....	77
59	Korrelation univarianter Messreihen (Sektion Achlada).....	78
60	niedrigauflösende Tunings an den $C^*$ , $\kappa$ und $L^*$ vs. Insolation und $L^*$ vs. Obliquitätsdaten (Sektion Lava).....	82
61	hochauflösende Tunings an den $C^*$ - und Suszeptibilitätsmesswerten vs. Insolation (Sektion Lava).....	83
62	Bulkspektren und ESA der Suszeptibilitäts- und $C^*$ -Werte (Sektion Lava).....	84
63	niedrigauflösende Tunings an den $L^*$ vs. Insolation, $\gamma$ -Ray-Log vs. Obliquität und Exzentrizitätsdaten (Sektion Vegora).....	85
64	hochauflösende Tunings an den $L^*$ - und $\gamma$ -Ray-Log-Werten vs. Insolation und Exzentrizitätsdaten (Sektion Vegora).....	86
65	Sedimentationsraten.....	87
66	Bulkspektren und ESA der $L^*$ - und $\gamma$ -Ray-Log-Werte (Sektion Vegora).....	88
67	niedrigauflösende Tunings an den $h$ , $L^*$ , $a^*$ vs. Insolation und $b^*$ vs. Exzentrizitätsdaten (Bohrung KAP-107).....	89
68	Bulkspektren und ESA der $a^*$ , $b^*$ , $L^*$ und $h$ Parameter (KAP-107).....	91
69	Schematische Darstellung der Zyklenhierarchie.....	92
70	Digitales Höhenmodell des Ptolemais-Grabens.....	94
71	Karbonat-Lignitwechselfolgen der Notio mb im Amynteon Tagebau.....	95
72	Panorama Aufnahmen der Sektionen Achlada, Lava und Vegora.....	96
73	Variation der RGB-Grauwerte (Bohrung KAP-107).....	99
74	An- und Dünnschliffe aus den untersuchten Sektionen.....	100
75	3-Modell des Ptolemais-Subbeckens.....	102
76	Bulkspektren und ESA der $C^*$ -Werte (Sektion Lava).....	103
77	Legende.....	118
	Tabellen	Seite
1	Fensterfunktionen im Zeitbereich.....	25
2	MDF-, $H_{CR}$ - und $R$ -Werte .....	54
3	Charakteristische Röntgenlinien, Zählzeiten und Standards, für die Messungen der Silikatphasen.....	68
4	Ermittelte Elementgehalte an der Mikrsonde.....	118
5	Tuningpunkte der Sektion Lava.....	119
6	Tuningpunkte der Sektion Vegora und der Bohrung KAP-107.....	120
7	Analysen Bohrung KAP-107.....	121

## 1. EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG

Die klimatische Entwicklung während des gesamten Neogens ist durch eine Vielzahl von Kalt- und Warmzeiten gekennzeichnet. Bereits während des Überganges vom Paläozän zum Eozän kam es zu einer abrupten Zunahme der Temperaturen. Diesem sog. Paläozänen/Eozänen-Temperaturmaximum (PETM), mit einer Differenz von 5 – 6 °C, boreal sogar bis zu 20 °C, folgten im Miozän gemäßigte Verhältnisse. Im Zuge der Schließung des Panama-Seeweges vor 4.6 Mio. Jahren kam es zu drastischen Veränderungen der thermohalinen Zirkulation. Diese lieferte die grundlegenden Voraussetzungen für eine intensivere Golfstromaktivität, welche mit einem erhöhten Wärmetransfer in den hohen Breiten einherging. Folglich führte dies im Mittelpliozän zu einer Erwärmung sowie Feuchtigkeitszunahme, die in der späteren Nordhemisphärenvereisung (~ 2.75 Ma) resultierte. Zu Beginn des unter Pliozän (5.3 – 3.6 Ma) kam es zu einer starken Abkühlungsphase, die sich besonders im Bereich der Pole bemerkbar machte. Diese ging im Laufe des mittleren Pliozäns (3.3 – 3 Ma) in eine wärmere Phase über, welche sich mit ca. 2 – 3 °C höheren Temperaturen als heute bemerkbar machte. Die Ursache hierfür liegt in einem plötzlichen Anstieg des Greenhouse Gases Kohlendioxid (Ravelo et al., 2004) (360 – 440 ppm) in der Atmosphäre, das auf erhöhte vulkanische CO<sub>2</sub>-Emission und instabil gewordene Methanhydratvorkommen zurückgeführt werden kann. Die sich vor 4.6 Ma in extremen klimatischen Veränderungen äußernden ozeanographischen Variationen lieferten die Grundlage für den extremen Temperaturabfall während des oberen Pliozäns (3.15 Ma). Es folgte der Beginn einer glazialen Phase. Diese Ursachen in Kombination mit Variationen der Erdbahnparameter, welche signifikante Schwankungen in der Insolation (Berger et al., 1991) verursachen, haben wesentliche Auswirkungen auf das Klima und folglich auf das Sedimentationsgeschehen.

Eine Vielzahl von weiteren unterschiedlichen Prozessen hinterlässt ebenfalls ihr charakteristisches Imprinting. Diese Auswirkungen lassen sich innerhalb des Untersuchungsgebietes bereits makroskopisch in Form von sog. Hell-Dunkel-Rhythmen erkennen.

Klimatische Variationen können in den unterschiedlichsten Archiven gespeichert werden. Detaillierte Untersuchungen z.B. an marinen Sedimenten (Hays et al., 1976; Imbrie & Imbrie, 1980; Imbrie et al., 1984; Imbrie et al., 1989) und im grönländischen Festlandeis (Dansgaard et al., 1993) haben sich bereits in der Vergangenheit als sehr gute, weitgehendst von verschiedensten Störfaktoren unbeeinflusste Archive (GISP, GRIP) erwiesen. Im Laufe der letzten Dekade sind zahlreiche Erkenntnisse, nicht zuletzt im Rahmen des European Lake Drilling Program (ELDP) über die klimatischen Variationen der kontinentalen Seenarchive, erzielt worden. Basierend auf diesen z. T. erbrachten Erkenntnissen (Hilgen, 1991a, 1991b, Steenbrink, 2001, Steenbrink et al., 1999, 2000, Van Vugt, 2000, Van Vugt et al., 1998, 2001), deren Fokus überwiegend auf dem Nachweis von orbital gesteuerten Zyklen der mio – pliozänen Abfolge des mediterranen Raumes (u.a. in der neogenen Ptolemais-Abfolge) liegen, werden die vorliegenden Untersuchungen auf den Beweis orbitaler- und vor allem suborbitalgesteuerter Mechanismen in den Hell-Dunkel-Rhythmen des Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Grabens erweitert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese Variationen durch Anwendung einer spektralanalytischen Untersuchung vom Exzentrizität-Tilt-Präzession-Noise (ETPN) Signal (Oschmann et al., 1996) rückzurechnen. Hierbei werden die hochauflösenden Messreihen (cm-Maßstab) gefiltert, um so etwaige Aussagen über eine signifikante Präsenz der orbital-suborbitalen Variabilität nachzuzeichnen. Hierfür ist die genaue Alterseinstufung der Sedimente von enormer Bedeutung. Mittels der bereits erbrachten radiometrischen Fixpunkte (Steenbrink et al., 1999) und der Anwendung univarianter und bivarianter (paläo- und gesteinsmagnetischer) multiproxymativer Verfahren werden ferner diese unabhängigen Parameter mit etwaigen biostratigraphischen Befunden kombiniert. Folglich kann ein robustes chronostratigraphisches Gerüst erstellt werden, auf dessen Grundlage die numerischen Zeitreihenanalysen durchgeführt werden.

Um eine exakte Beurteilung der paläomagnetischen Befunde zu erlauben, erfolgt unter Anwendung gesteinsmagnetischer Untersuchungen eine nähere Charakterisierung des magnetomineralogischen Signals. Hier rücken besonders postdepositionale Prozesse ins Augenmerk.

Ziel der durchgeführten Untersuchungen ist, die Entwicklung der limnofluvialen Ablagerungen im Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Graben in Nordwest Griechenland für die neogene Zeitscheibe von ca. 3.3 – 6.9 Ma zeitlich hochauflösend (Messpunkte im cm-Maßstab) zu rekonstruieren. Hierbei stehen folgende Fragestellungen, die mit Hilfe der multivarianten proxymativen Methoden erschlossen werden, im Vordergrund:

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

Entsprechen die robusten Peaks dominierenden Events oder können sie als klimatische Kippvorgänge interpretiert werden?

Welcher Zyklus (bzw. welches Frequenzband) dominiert in den limnodeltaischen Abfolgen der Ptolemais-Senke?

Lassen sich aus den generierten Proxydaten zyklische Variationen im Bereich des Milankovitch-Bandes nachweisen? Zeigen diese kurzfristigen Zyklen (Tougiannidis et al., 2008) eine Parallele zum Solarforcing?

Welche paläoklimatologischen Informationen liefert das tonmineralogische Spektrum?

Führen etwaige frühdiagenetische (eodiagenetische) Prozesse zu einer Beeinflussung des magnetischen Signals?

Lässt sich ein stabiles primordiales Signal aus den orthogonalen Zijderveld Projektionen ableiten? Welche Aussagen können über Art und Größe der dominierenden Partikel getroffen werden?

Die generierten Proxydatensätze werden anschließend mit bereits generierten Proxys aus dem Florina-Ptolemais-Kozani/Servia Graben verglichen um ein insgesamt besseres Verständnis der Steuerungsmechanismen des nordwestgriechischen Raumes zu erhalten. Der Vergleich dieser Ergebnisse (zyklische Steuerungsmechanismen, Magnetomineralogie, Tonmineralogie) soll das generell bessere Verständnis der klimatischen Entwicklung während des Neogens widerspiegeln.

## 2. GEOLOGISCHE GLIEDERUNG VON GRIECHENLAND

Griechenland wird nach Aubouin (1959) aufgrund seiner Paläogeographie, der magmatischen Entwicklung, Tektonik und seiner unterschiedlichen Fazies in zwei Zonen gegliedert. Das sind (i) die Innere Zone (Parnass- bis Vardar-Zone) und (ii) die Externe Zone (Pindos- bis Präapulische-Zone) (Abb. 1). Das gesamte hellenische Orogen setzt sich aus sedimentären und magmatischen Gesteinen vorwiegend mesozoisch bis känozoischen Alters zusammen. Paläozoikum kann nur an wenigen Lokalitäten beobachtet werden.

Nach Jacobshagen (1994) handelt es sich bei den Helleniden um ein Deckengebirge, mit Ausnahme der Vardar-Zone, welches bevorzugt Vergenzen nach SW/S aufweist. Die Decken (Westhellenische-, Zentralhellenische und Innerhellenische) werden von einem Vorland im W (Präapulische Zone und Plattenkalk Serie) und einem Hinterland im NE (Serbomakedonisches Massiv und Rhodopen Kristallin) begrenzt. Es werden zwei kristalline Gürtel unterschieden. Bei dem ersten handelt es sich um das Externe Kristallin, das in den tieferen

Stockwerken der Peloponnes und des Kreta Inselbogens anzutreffen ist. Letzterer wird durch den Medianen Kristallin Gürtel (Dürr, 1975), der von West-Makedonien-Thessalien-Euböa-Attika über die Kykladen zum Menderes-Kristallin verläuft, eingenommen. Nach gegenwärtigen Vorstellungen setzten die Sedimentationsprozesse in allen Zonen während der Permotrias ein. Hiermit einhergehend begann die geotektonische Entwicklung, die mit Faltung, Deckenbewegung und Regionalmetamorphose einherging.

Jacobshagen (1986) erwähnt folgende tektonische Zyklen: neohellenischer Zyklus (Miozän), mesohellenischer Zyklus (Eozän), eohellenischer Zyklus (Unterkreide) und den kimmerischen Zyklus im Dogger.

Laut Jacobshagen (1986) führten die postorogenen Prozesse im nordostgriechischem Kristallin, der Vardarzone und in Teilen des marinen Raumes zu einer Modifikation der paläogeographisch-tektonischen Situation und damit auch zur Genese der heute kohleführenden intramontanen Becken.

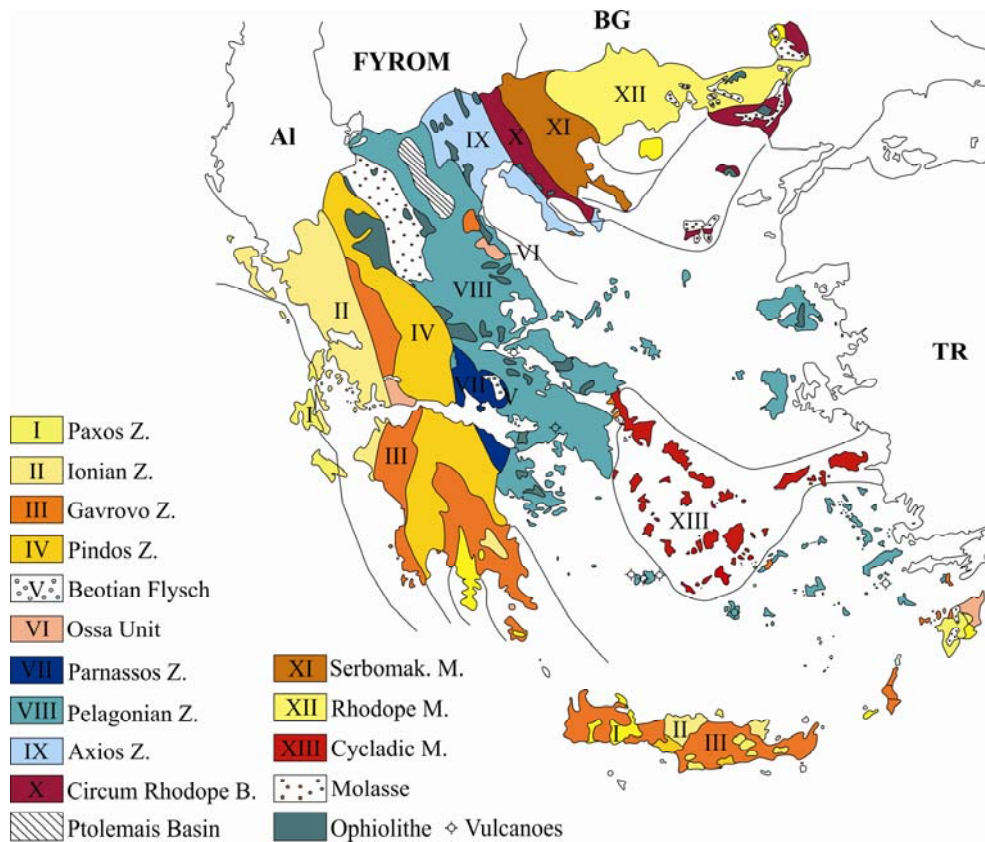


Abb. 1. Die geotektonischen Zonen von Griechenland. Der Ptolemais-Graben gibt die Lage des Arbeitsgebietes wieder. Verändert nach Rondogianni-Tziambaou et al. (1983).

## 2.1. PELAGONISCHE ZONE

In der geotektonischen Zonengliederung der Helleniden nach Aubouin (1959), Jacobshagen (1986) und Mountrakis (1985) wird das Untersuchungsgebiet, der Ptolemais-Graben, mit samt seiner sedimentär-metamorphen Umrandung (Askion, 2111 m und W-Vermion, 2061 m) der Pelagonischen Zone zugeordnet. Diese Zone, welche den größten Teil der Helleniden umfasst, wird von drei großen Einheiten aufgebaut: Den Ophiolithen, der Mesoautochthonen Kreide und den Pelagonischen Decken. Die Pelagonischen Decken bestehen an der Basis aus einem variskisch metamorphen Kristallin (Brunn, 1956), einer jungpaläozoisch bis altmesozoischen klastischen Abfolge (Trias ?) sowie einer karbonatischen Folge (Trias-Unterkreide). Das variskisch-metamorphisierte Kristallin, das auch unter der Bezeichnung Thessalisches Kristallin in der Literatur Einklang gefunden hat, tritt überwiegend in N-Griechenland auf. Diese schwach metamorphisierten grünschieferfaziellen Abfolgen bestehen hauptsächlich aus Amphibolithschiefern, Glimmerschiefern, Gneisen und Graniten. Bei den jungpaläozoischen, klastischen Ablagerungen handelt es sich um feldspatreiche Sandsteine, Schluffsteine und Tonschiefer. Das Liegende dieser Serien wird durch permokarbone Quarzkonglomerate eingenommen, die Lokal einige unwirtschaftliche Flözbänder führen. Eingeleitet werden Mitteltrias bis Unterkreide durch Flachwasserkalke und Dolomite, die bis zu einer Mächtigkeit von mehreren 1000 m anschwellen können. Die Abfolgen setzen im Ladin mit Pyroklastiten, Rhyolithen und Daciten ein. Es folgen fossilführende Serien des Lias. Den Abschluss bildet ein bauxitführender Emersionshorizont aus dem Dogger. Hydrozoenreicher Malm und Riffkalke aus dem Tithon leiten in die Unterkreide über. Die zweite große Einheit der Pelagonischen Zone wird durch die Ophiolithischen Serien eingenommen. Hierbei handelt es sich um stark mylonitisierte Ophiolithe des Vourinos und des Pindos, welche während des eohellenischen Zyklus auf die Pelagonischen bzw. die Pindos Serien aufgeschoben wurden. Die Mesoautochthone Kreide stellt die dritte Großeinheit dar. Nach der eohellenischen Tektogenese in der Unterkreide, hob sich eine Kordillere aus dem Meer, die während des Cenoman wieder versank. Eine bis ins Eozän anhaltende Akkumulation mariner Sedimente stellt gemeinsam mit den Verwitterungsbildungen das Mesoautochthon dar. Die Basis besteht aus Psephiten gefolgt von dickbankigen bzw. massigen Rudistenkalcken, die in pelagische Kalke übergehen. Den Abschluss bildet ein wechselgelagerter Flysch.

## 2.2. GEOLOGIE DES FLORINA-PTOLEMAIS-KOZANI/SERVIA-GRABENS

Der Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Graben, welcher sich 700 m ü. NN befindet, gehört zu einer intramontanen Beckenzone, die sich über Monastir (Former Yugoslav Republic of Macedonia) bis Servia in NW-Makedonien erstreckt. Die gesamte Beckenzone verläuft NNW – SSE mit einer Längsausdehnung von 120 km und einer durchschnittlichen Breite von 25 km (Abb. 2). Nach Pavlides (1985, 1986) kann für die Bildung der Grabenzone, die auf zwei älteren prämiozänen Hauptstörungslineamenten aufliegt, mittel- bis spätmiozänes Alter angenommen werden. Auf diese postmiozänen tektonischen Bewegungen ist das generelle flache Einfallen der Schichten von 5 – 10° und die über 100 m weit reichenden Versatzbeträge zurückzuführen. Die hieraus resultierenden Tröge und Schwellen führten zu einer partiellen Gliederung des Großbeckens in folgende Teilbecken von N nach S:

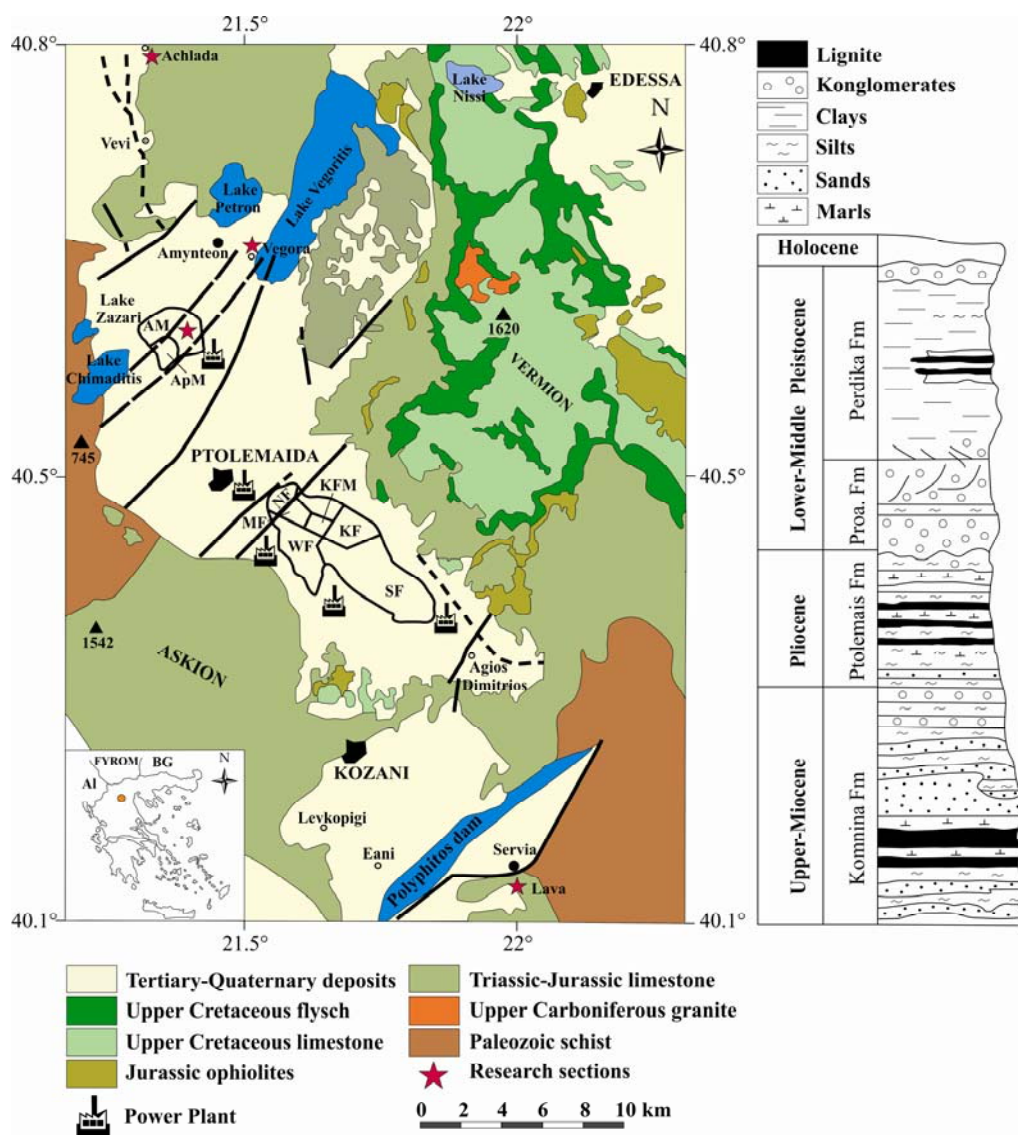
- (1) Florina-Subbecken
- (2) Ptolemais-Subbecken
- (3) Kozani/Servia-Subbecken

Gliederung des Ptolemais-Beckens (s. str.)

- (4) Amynteon-Becken
- (5) Galatias-Becken
- (6) Bordo-Höhenzug
- (7) Inneres-Ptolemais-Becken
- (8) Komanos-Schwelle
- (9) Sarigiol-Becken

Die kontinuierliche Ablagerung fluviatiler und lakustriner Sedimente folgte im mittleren Miozän und dauerte bis ins Quartär an. Ältere neogene Sedimente, die der Komnina Formation zugeordnet werden, befinden sich im Ptolemais- sowie Florina-Subbecken. Diese Sedimente wurden in einem größeren Bereich abgelagert und lassen sich mit den jüngeren neogenen Sedimenten der Ptolemais Formation sehr gut vergleichen. Die jüngsten Ablagerungen sind hauptsächlich in Teilen des Florina-Beckens wieder zu finden.

Die Sedimente des unteren Neogens, welche aus einer Wechsellagerung von Sanden, Tonen und Konglomeraten bestehen, entsprechen einer fluviatilen-lakustrinen und lokal einer telmatischen Fazies. Roter Lehm und Brekzien befinden sich hauptsächlich an der Basis. Der obere und der mittlere Teil des unteren Neogens führen Tone, Sande, Silte, Mergel und Lignitflöze, die vereinzelt stark xylitisch sind. Die Lignitflöze sind hauptsächlich im östlichen Teil des Beckens entwickelt.



**Abb. 2.** Geologische Übersichtskarte des Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Grabens mit der Position der untersuchten Bohrung und der Tagebaue: AM = Amynteon-Mine, ApM = Apophysis-Mine-, NF = Nord-, MF = Haupt-, KFM = Komanos-, KF = Kardia-, WF = West und SF = Süd-Feld-Mine. Verändert nach Papakonstantinou (1979), Steenbrink (2001) und Kolovos (2001). Die stratigraphische Säule gibt die Beckenfüllung wieder. Nach Koukouzas (1990).

Nach Koukouzas et al. (1992) nimmt ihre Mächtigkeit progressiv nach Westen ab und verschwindet an den Rändern beider Subbecken. Die Lignitlagerstätten der Komnina Formation: Lava, Anatoliko, Petres, Vegora, Vevi und Achlada sind stratigraphisch in diese unteren Neogen-Serien einzuordnen. Nach der Ablagerung der unteren neogenen Sedimente folgte eine intensive tektonische Aktivität, die in NE – SW streichenden Verfaltungen resultierte. Diese Verfaltungen durchziehen die gesamte Grabenstruktur und führen somit zu einer tektonischen Gliederung des Florina-, Ptolemais- und Kozani/Servia-Beckens. Das obere Neogen ist charakterisiert durch lakustrine und limnotelmatische Ablagerungen. Wechsellagerungen von Tonen, tonigen Sanden, Silten und seltener Mergeln befinden sich in den unteren und oberen Teilen der Member, während der

mittlere Teil aus Wechselfolgen von Mergeln, Tonen und Lignitflözen mit zwischengelagerten Kalkschlämmen besteht. Nach Koukouzas et al. (1979, 1992) sind die Lignitablagerungen von Ptolemais, Anargyri, Amynteo und Perdika in diese Serien einzustufen. Die Reaktivierung der älteren synsedimentären Verfaltungen fand während der Sedimentation, im oberen Neogen statt. Als Folge dieses Vorganges wurden Sedimente verschiedener Mächtigkeit in unmittelbarer Nähe gleichzeitig akkumuliert. Nach der Ablagerung der neogenen Sequenzen kam es im Spätquartär, welches hauptsächlich durch fluviatile Sande und Konglomerate charakterisiert ist, zur Ausbildung zahlreicher Tröge und Rücken. Innerhalb dieser Tröge folgte die Genese von quartären Seen und Sümpfen, die deutlich kleiner waren als die des Neogens.

Die Lignit- und Torfvorkommen von Ardassa, Valtonera-Pedino, Vegoritis, Chimaditis, Petres wurden während dieses Pleistozänevents geformt. Durch diese Verfaltungsevents wurden innerhalb der Tröge alte Störungssysteme reaktiviert und kreierte somit neue Störungsmuster mit einem typischen Streichen NE – SW und NW – SE.

### 2.3. OBERMIOZÄNE LIGNITABLAGERUNGEN

Obermiozäne Lignitablagerungen sind bei Lava (Kozani/Servia-Subbecken) und Vegora (Amynteon Subbecken) aufgeschlossen (Abb. 2). Die ältere Literatur (Karageorgiou, 1951, Kegel, 1939, Maratos, 1960) macht keine genauen Altersangaben für diese Abfolgen. Basierend auf neueren lithostratigraphischen, palynologischen (Ioakim, 1982, 1985 u.a. für das Hauptfeld), radiometrischen und paläomagnetischen Untersuchungen (Steenbrink, 2001) kann jedoch ein obermiozänes Alter angenommen werden. Diese obermiozänen xylitischen Lignite bestehen z.T. aus Stubben, Ästen und kleineren Holzfragmenten, welche eine Wechsellagerung mit anorganen Silt-Ton-Mergel Horizonten im dm-Bereich aufweisen. In der Achlada Sequenz lassen sich sogar mehrere bis zu 6 m hohe Sequoien in-situ vorfinden.

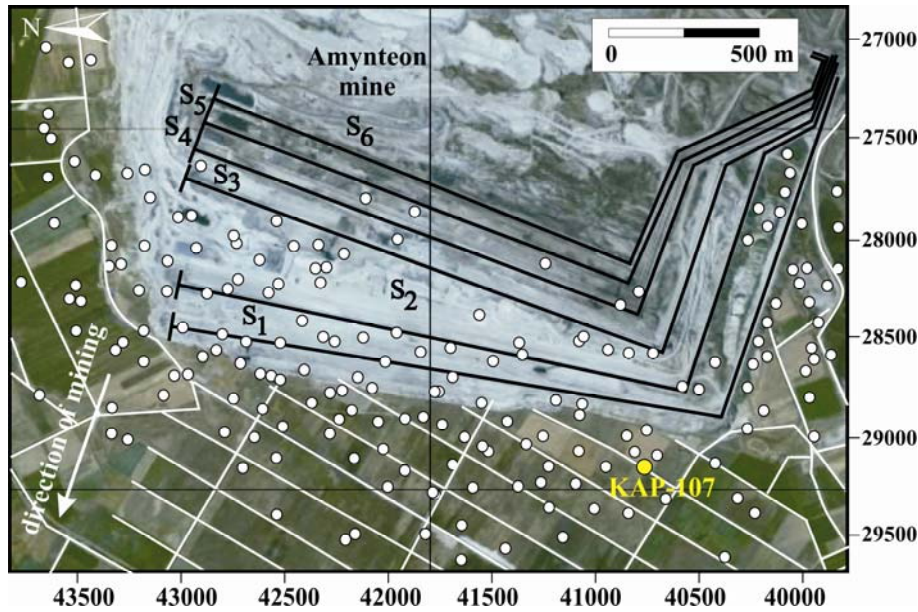
Die ins Obermiozän gestellte Lava Sektion (benannt nach der mittlerweile verlassenen Ortschaft Lava) befindet sich auf der Straße von Servia nach Larissa, 3 km westlich von Prosilion (40°14'N/22°00'E) (Abb. 2). Sie markiert den marginalen Bereich des Kozani/Servia-Subbeckens. Umrandet wird die sich 750 m ü. NN befindende Sektion durch paläozoische und mesozoische Karbonate und Metamorphite des Marathousa im N, Tsouka im E, Flambouro im S und Boursaga Gebirges im W. Bereits Sickenberg (1970) stellte diese Abfolge aufgrund dreier Funde ins Obermiozän. Hierbei handelt es sich um Geweihfragmente von *Paracervulus australis* (DE SERR.), einen Molenbruch eines generisch nicht bestimmbar Taxon eines *Proboscidiens* sowie ein Suidenzahns der Gattung *Potamochoerus* (*Propotamochoerus*) *provincialis* (GERVAIS, 1859). Palynologische Befunde sprachen hingegen für ein frühpliozänes Alter. Paläontologische Belege von de Bruijn et al. (1998) und ein neuer Fund eines rechten Schienbeinfragmentes eines *Artiodactyla* (wahrscheinlich eines *Cervidae*, pers. Mitt. Prof. v. Koenigswald), welcher im Rahmen einer Neukartierung am Top der Lava mb gemacht wurde, bestätigen die Annahme, dass die gesamte Abfolge ins Obermiozän (Lava mb/MN 13) gestellt werden kann. Diese Befunde werden durch radiometrische (Steenbrink, 2001) und paläomagnetische Untersuchungen (Steenbrink, 2001) gestützt. Die limnodeltaischen Ablagerungen der Komnina Formation überlagern hier das präneogene Basement der Pelagonischen Decke. Die gesamte Abfolge, die sich in eine ca. 100 m mächtige

Liegend- und 180 m mächtige Hangend-Serie gliedern lässt, weist laut Anastopoulos et al. (1982, 1983) eine Gesamtmächtigkeit von 280 m auf. Das Liegende wird nach Antoniadis et al. (1994) durch Grobsedimente eingeleitet, die von grüngrauen Konglomeraten und wechselgelagerten Grobsanden, glimmerreichen Tonen, Mergeln und Ligniten überlagert werden. Die Qualität der Kohlen ist von mäßigem Charakter. Analysen von Larco geben einen Aschegehalt von 10 – 20 %, bei einer Anwesenheit von ca. 48 – 56 % Wasser und ca. 1 % Schwefel an. Antoniadis et al. (1994) legen den Heizwert auf 1800 kcal/kg fest.

Die obermiozäne Vegora Sektion (Abb. 2) befindet sich am NW-Flügel des Ptolemais-Beckens auf der Straße von Vegora nach Amynteon (40°42'N/21°44'E). Dieser seit dem Jahre 2000 stillgelegte, von Biolignite betriebene Tagebau, weist eine E-W Ausdehnung von ca. 1000 m und eine N-S Ausdehnung von ca. 900 m auf. Nach Vetoulis (1957) setzt sich die Abfolge der Vegora Sektion aus lakustrinen und fluviatilen Sedimenten der Lava und Prosilio mb (Mittlere Komnina Formation) zusammen. Die Lignite von Vegora zeigen eine bessere Qualität an als die von Lava. Vetoulis (1951) gibt Aschegehalte von 13.5 %, einen Wassergehalt von 10.3 – 52.4 % und einen Schwefelgehalt von 1 – 1.4 % an. Der Heizwert variiert zwischen 2000 – 4744 kcal/kg.

### 2.4. PLIOZÄNE LIGNITABLAGERUNGEN

Das Vorkommen dieser oberneogenen Abfolgen, welche ihre maximale laterale und vertikale Ausdehnung im späten Pliozän erreichten, beschränkt sich hauptsächlich auf die Lignitsequenzen im zentralen Bereich des Ptolemais-Beckens ca. 5 km östlich von Ptolemaida und nördlich von Amynteon (Bohrung KAP-107). Für die Achlada Lagerstätte (Florina Subbecken) wird ein obermiozänes – unterpliozänes Alter postuliert (Kotis et al. 1995, Benda et al., 1979). Neuere Untersuchungen sind derzeit von Oikonomopoulos in Bearbeitung. Die ursprüngliche stratigraphische Einordnung dieser Abfolgen, die hauptsächlich auf paläontologischen Untersuchungen basiert, geht auf Arbeiten von Papastamatiou (1952,) Papastamatiou et al., (1952), Ehlers (1960, 1962) und Gramann (1960) zurück. Lithologisch handelt es sich um dünne, zum Teil bis zu mehrere dm mächtige braune bis schwarze lignitische Horizonte, die eine Wechsellagerung mit Mergeln, Tonen und Tonmergeln aufzeigen. Diese organischen Lagen weisen nach de Bruijn et al. (1998) einen TOC-Gehalt von rund 50 % auf. Die Mergel setzen sich aus ca. 70 – 95 % Karbonat und ~30 % organischen sowie humosem Material zusammen. Für das tonige Material kann dementsprechend ein Ton-/Karbonat-Gehalt von durchschnittlich 0 – 10 %/95 – 100 % angenommen werden.



**Abb. 3.** Lage der untersuchten Bohrung Kap-107 an der W-Flanke des Amynteon Tagebaus. S = Sohle. Quelle: Google Earth, 2009.

Der in der älteren Literatur gebrauchte Terminus der „Zebraschichtung“ scheint für diese Abfolgen am ehesten zuzutreffen. Diese Hell-Dunkel-Rhythmen lassen bereits makroskopisch eine orbitale bis suborbitale Steuerung vermuten.

Die Achlada Sektion (Abb. 2) befindet sich auf der Straße von Meliti in Richtung Skopos ca. 7 km südlich der Grenze von FYROM (40°55'N/21°38'E). Diese spätneogenen Ablagerungen, die im Liegenden die mesozoischen Schichtenfolgen überlagern, markieren hier die NE-Flanke des Florina-Subbeckens. Bei dem Florina Becken handelt es sich um ein Agglomerat von zahlreichen kleinen Becken unterschiedlicher Ausdehnung. In diesem Subbecken treten im östlichen marginalen Bereich hauptsächlich stark xylitische Lignite auf, welche auch Bestandteil des Vevi und Achlada Tagebaus sind. Die xylitischen Kohlen weisen mit einem Brennwert von ca. 3000 kcal/kg (Feldhaus, 1984) etwa die gleiche Qualität, wie die Lignite aus dem Ptolemais-Subbecken auf.

Die Bohrung KAP-107, die auch zur Untersuchung der Hell-Dunkel-Rhythmen herangezogen wurde, ist im Sommer 2006 von der Public Power Corporation (Abteilung Tiefenbohrungen) für Explorationszwecke abgeteuft worden. Hierbei handelt es sich um eine Kernbohrung mit einem Durchmesser von 10 cm, welche eine Endteufe von 233 m erreicht hat. Die Bohrung wurde ca. 500 m westlich der ersten Abbausohle im Amynteon-Lignit-Feld niedergebracht (Abb. 3).

Die Beckenzone ist mit 1000 m mächtigen, neogenen und quartären, Ablagerungen verfüllt (Antoniadis et al., 1995). Hierbei handelt es sich um Konglomerate, Kiese, Sande, Tone, Mergel, Kalke und z.T. xylitische Kohlen. Nach Anastopoulos et al. (1972) können diese Neogenablagerungen von Ptolemais in eine Obere, Mittlere (Flözserie) und Untere Formation gegliedert werden:

Die Obere Fm ist durch eine 190 m mächtige Wechselagerung von Mergeln, Tonen, Sanden und Konglomeraten charakterisiert. Die Basis ist durch Feinklastika gekennzeichnet. Abgeschlossen wird die Abfolge durch quartäre Deckschichten. Eingeleitet wird die Mittlere Fm (Anargyri mb, Notio mb, Theodoxus mb, Kyrio mb) durch einen 37 m mächtigen kohleführenden Abschnitt, die sog. Hauptfeld-Schichten. Hier kann eine 15 cm mächtige Feinsandlage als Leithorizont angesehen werden. Es folgt ein ca. 14 m mächtiger Abschnitt bestehend aus gelb-grauen Kalken. Diese Einheit beinhaltet nur einige dünne Braunkohllagen. Abgeschlossen wird die Mittlere Fm durch eine 40 m mächtige braunkohlführende Lage, die sog. Südfeld-Schichten, welche charakteristische Einschaltungen von Mergeln und Seekreiden aufweisen.

Die Untere Fm umfasst eine 110 m mächtige Wechselagerung von Konglomeraten, Sanden, Tonen und sandigen Mergeln. Am Top treten auffällig laminierte graugrüne Seekreiden auf.



Das Ptolemais-Becken stellt aus lagerstätten-geologischer Sicht das bedeutendste der drei Subbecken dar. Hier sind unter anderem die größten Lignitabfolgen des gesamten Beckens aufgeschlossen. Die Abbaufäche beträgt ca. 16 km<sup>2</sup>. Derzeit werden die geologischen Vorräte auf 2.25 Mrd. t geschätzt. Durchgeführte Analysen der xylitischen Lignite geben eine mäßige bis gute Qualität wieder. Die Aschegehalte variieren zwischen 8.9 und 39.3 % bei einer Anwesenheit von ca. 48.3 – 57.4 % Wasser (Tab. 7). Der Heizwert beträgt 3800 kcal/kg.

### 2.5. QUARTÄRE LIGNIT- UND TORFSEQUENZEN

Die Genese der quartäreren Lignitsequenzen vollzog sich während des Überganges vom mittleren zum oberen Pleistozän. Hier sind insbesondere die Lagerstätten nördlich von Ardassa in der Gegend des Zazarisees bei Valtonera und Pedino zu nennen. Das mögliche Abbaupotential beläuft sich auf Schätzungen des IGME auf über 100 Mio t. Der Brennwert beträgt ca. 1400 kcal/kg. Unökonomische holozäne Torfbildungen treten an allen quartären Seen der Umgebung auf. Die bedeutendsten telmatischen Systeme sind die des Chimanditis, Vegoritis, Zazaris, Petres und des Agrassees.

### 3. PALÄO GEOGRAPHISCHE ENTWICKLUNG GRIECHENLANDS IM NEOGEN

Während des Untermiozäns waren W-Griechenland und der größte Teil des epirischen Festlandes vom Meer bedeckt. Pollenanalysen von Benda et al. (1987) deuten auf eine Überflutung, welche bis in die Randbereiche der Peloponnes reichte. Ein weiterer mariner Raum erstreckt sich vom albanischen Grenzgebiet bis nach Kalambaka (Mesohellenische Senke). Eine Verbindung dieser beiden marinen Faziesräume wird zumindest innerhalb des griechischen Raumes ausgeschlossen. Diese marinen Bedingungen haben laut Steininger et al. (1983) ihren Ursprung im Oligozän und setzten sich bis ins höhere Burdigal fort. Der marine Raum erstreckt sich bis in den südöstlichen Bereich (Kykladen Region) (Abb. 4). Darüber hinaus deutet das Faunenspektrum auf festländische Verhältnisse. Das Mittelmiozän ist charakterisiert durch marine Ablagerungen, des Langhium und Serravallium. Lüttig et al. (1976) betonen, dass das Gebiet der heutigen Ägäis zum sog. griechisch-türkischen Festlandsblock gehörte. Diese kontinentalen Sequenzen konnten durch Becker-Platen (1970) lediglich im Bereich der Marmara-Region und den Dardanellen festgelegt werden.

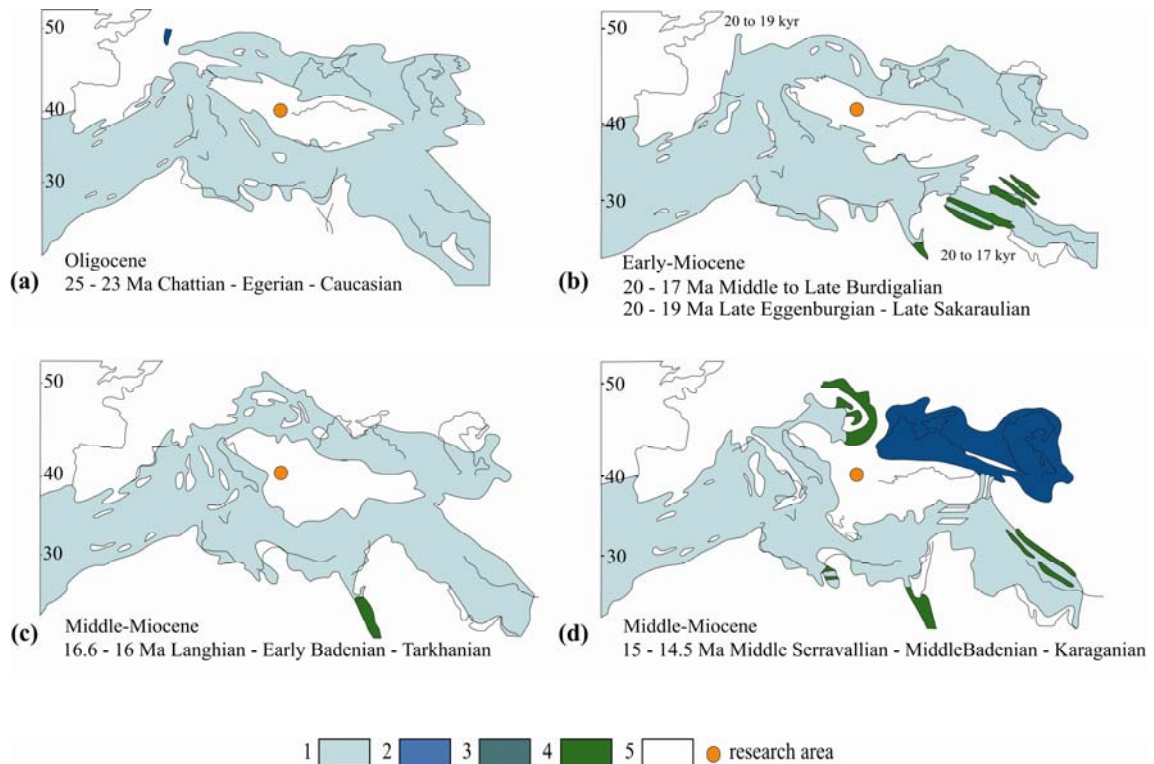
Diverse transgressive Events sind nur um Kreta nachgewiesen worden. Die Sedimentation war auf die Ge-

biete der ionischen Inseln, Lefkas, Ithaka, Kefalonia und Zakynthos beschränkt.

Während des Obermiozäns kam es zu keinen wesentlichen paläogeographischen Änderungen. Nach Benda et al. (1980) sind marine Sedimente auf dem Festland lediglich in den Bereichen um Parga (Tortonium und Messinium) und Preveza (Tortonium) aufgeschlossen. Das Auftreten von Evaporiten bei Lefka, Korfu, Kephallonia und Zakynthos führt Heimann (1977) auf die Messinische Salinitätskrise zurück.

Krijgsman, et al. (1999) setzen den Beginn dieses Mega-events bei 5.96 Ma fest. Das Event wird in zwei signifikanten Phasen gliedert: (i) Regression (5.59 – 5.50 Ma) und eine damit verbundene Akkumulation von Evaporiten in den marginalen Mittelmeerbereichen. (ii) Eine intensive Eindampfung, die zur zyklischen Entwicklung der Evaporite in allen Tiefseebecken (5.50 – 5.53 Ma) führte. Butler et al. (1999), Clauzon et al. (1996) und Duggen et al. (2003) erwähnen weitere zeitversetzte Szenarien.

Im gesamten Süd- (Peloponnes) und Nordgriechenland sind derartige evaporitische Ablagerungen, welche ins Messin zu stellen wären, nicht bekannt. Lediglich im Ägäis Bereich lässt sich eine marine Ingression über Athen, der Kykladen-Plattform über Ostmakedonien bis nach Thrakien verfolgen (Benda, 1980).



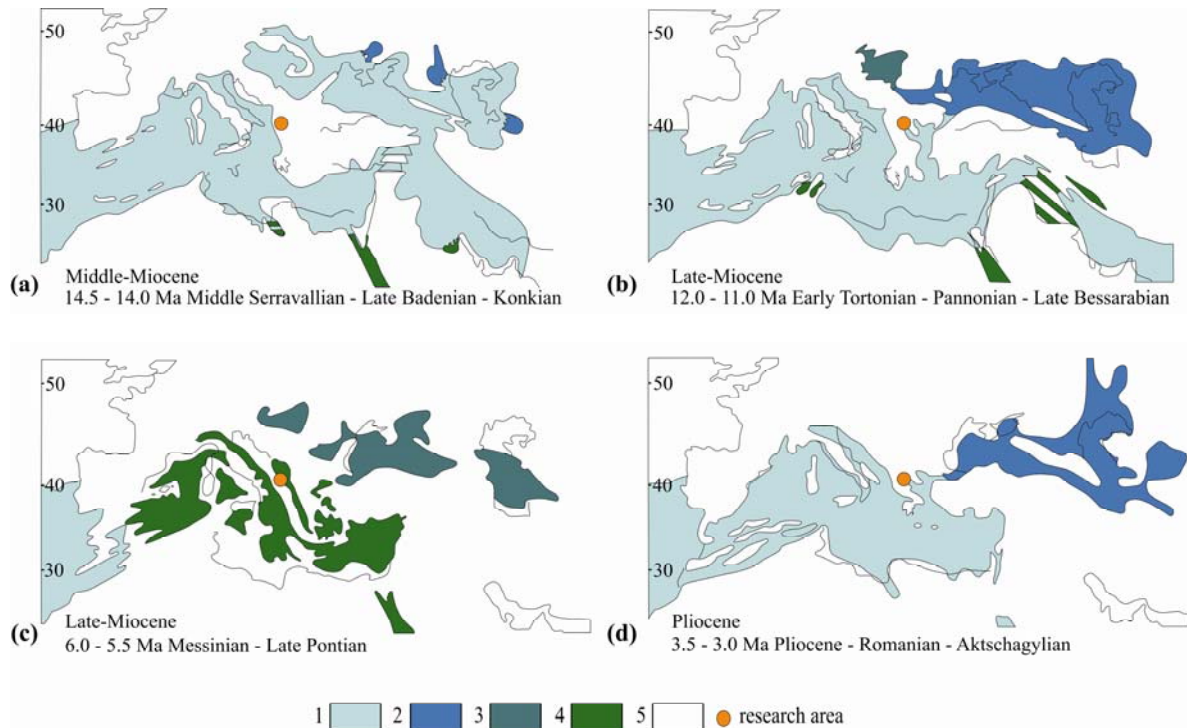
**Abb. 4.** Paläogeographische und palinspastische Rekonstruktion des mediterranen Raumes mit der Parathetys vom Oligozän (a) bis ins mittlere Miozän (d). 1 = mariner Bereich, 2 = Bereiche geringer Salinität, 3 = endemische Regionen, 4 = evaporitische Gebiete, 5 = kontinentale Regionen (verändert nach Steininger und Rögl, 1983).

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

In Nordgriechenland wurden diese marinen obermiozänen Ablagerungen mit einer Mächtigkeit von bis zu 700 m durch Tiefenbohrungen von Lalechos et al. (1977) nachgewiesen, welcher somit auf das Vordringen des Meeres in den Golf von Saloniki schließt. Diese Überflutungsereignisse reichen bis in die Gegend des Orfanischen Golfes. Nach Westen in Richtung Ptolemais sind derartige Erkenntnisse nicht vorhanden.

An der Wende Obermiozän/Untermiozän (Abb. 5) kam es in mehreren Becken zur Ablagerung kontinentaler Sedimente. Das Alter dieser kontinentalen, häufig lignitführenden neogenen Ablagerungen, zu denen auch das Untersuchungsgebiet zählt, wurde durch die Alterstellung von Sporomorphem (Kizilhisar-Spektrum/SE von Denizli/Türkei) festgelegt. Zahlreiche spätere Funde und nicht zuletzt die im Rahmen von aktuellen Untersuchungen durchgeführten radiometrischen und paläomagnetischen Untersuchungen (Steenbrink 2001, Tougiannidis et al., 2008) erlauben eine eindeutige Zuordnung ins obere Miozän bis Untermiozän.

re Pliozän. Zu Beginn des unteren Pliozäns kam es zu einer größeren Ausdehnung des marinen Fazieraumes. Heimann (1977) und Dermitzakis (1977) erwähnen die marginale bis vollständige Überflutung der ionischen Inseln, Lefkas, Peloponnens, Kythira und Kreta. Paläogeographische Befunde stützen die Annahme, dass der gesamte ägäische pliozäne Raum große Ähnlichkeiten mit dem Holozän aufweist. Lediglich im Untersuchungsgebiet, in der Gegend um Katerini im Strimon-Becken und an diversen Lokalitäten im Süden, wurden rein kontinentale Bedingungen nachgewiesen. Diese gehen hauptsächlich auf endemische Faunen zurück (Antoniadis et al., 1997, Gramann 1960, Velitzelos et al., 1990). Diese Faunenspektren sind ein Beleg für die kontinental/marinen Wechsel im südgriechischen Raum, insbesondere um Kreta. Tektonische Prozesse einhergehend mit Variationen des Meeresspiegels erklären etwaige periodische Verbindungen zum Festland.



**Abb. 5.** Paläogeographische und palinspastische Rekonstruktion des mediterranen Raumes mit der Parathetys vom mittleren Miozän (a) bis ins Pleistozän (d). 1 = mariner Bereich, 2 = Bereiche geringer Salinität, 3 = endemische Regionen, 4 = evaporitische Gebiete, 5 = kontinentale Regionen (verändert nach Steininger und Rögl, 1983).

#### 4. LANG- UND KURZPERIODISCHE STEUERUNGSMECHANISMEN ZYKLISCHER SEDIMENTATION

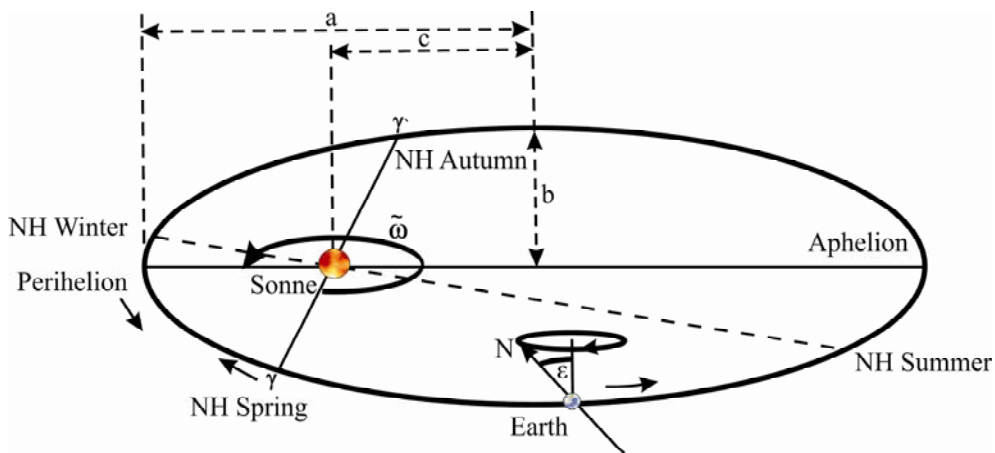
Die im Folgenden näher zur Diskussion gestellten orbital gesteuerten Milankovitchzyklen können zu den sog. langperiodischen Variationen gerechnet werden. Übergeordnet existieren weitere langperiodischere Zyklen, wie die Zyklen 1. Ordnung (>50 Ma) (continental encroachment cycles/Fischer- bzw. Sandberg-Zyklen).

Bereits Fischer (1982), Fischer et al. (1991) und Sandberg (1983) erkannten, dass während des gesamten Phanerozoikums multiple Wechsel von langfristigen Warm- (Greenhouse) und Kaltphasen (Icehouse) stattfanden. Des Weiteren kann ein Zusammenhang zwischen dem CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre den Temperaturen und dem Kalzit-/Aragonit-Verhältnis von marinen Organismen beobachtet werden. Dies erlaubt eine Differenzierung zwischen calcitic seas (Niedrigmagnesium-Kalzit) und aragonitic seas (Hochmagnesium-Kalzit und Aragonit). Die Gründe hierfür liegen in intrinsischen endogen kontrollierten Faktoren, wie der magmatischen Aktivität und dem sea floor spreading. Zyklen 2. Ordnung (50 – 3 Ma) (major transgressive-regressive facies cycles) haben ihre Ursache in der tektonischen Subsidenz, die zu einer Variation der Ozeanvolumina in Abhängigkeit von den jeweiligen Spreizungsraten führt (Vail et al., 1991). Der Grund für die Genese Zyklen 3. Ordnung (3 – 0.5 Ma) (sequence cycles bzw. depositional cycles) liegt auf relativ kurzzeitige Veränderungen der Spreizungsraten und dem Auf- und Abbau kontinentaler Eismassen, die mit der Drift

der Platten einhergeht. Erst die Zyklen 4. Ordnung (0.5 – 0.1 Ma) (parasequence cycles) werden durch die extrinsischen Milankovitchparameter gesteuert, welche ihren Ursprung in der Geometrie der Umlaufbahn der Erde um die Sonne haben. Eine weitere große Anzahl von hochfrequenten Zyklen, dessen physikalischer Mechanismus z.T. noch unklar ist, wurde im Laufe der letzten Jahre mit Hilfe nichtlinearer Zyklenuntersuchungen nachgewiesen. Diese werden grob zu den Zyklen 5. Ordnung (0.1 – 0.02 Ma) (basic cycles) und den Zyklen 6. Ordnung (<0.02 Ma) (basic cycles) gerechnet.

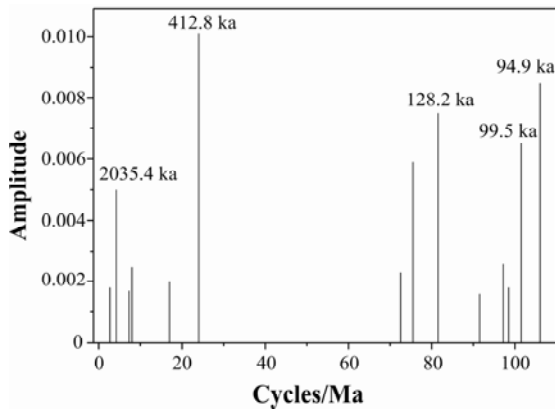
#### 4.1. ORBITALE KLIMASCHWANKUNGEN (DIE MILANKOVITCH THEORIE)

Für die Rekonstruktion der Ursachen und Steuerungsprozesse sedimentärer Zyklen ist die astronomische Theorie der Glaziale, die bereits 1842 vom französischen Mathematiker Joseph Adhèmar entworfen und Mitte der 70er des selben Jahrhunderts vom Geologen James Croll (1875) weiterentwickelt wurde, von bedeutendem Interesse. Der Mathematiker Milutin Milankovitch (1920, 1930, 1941) berechnete auf Grundlage dieser bereits erbrachten Erkenntnisse, den Einfluss der Planeten auf die Bahn der Erde um die Sonne und die damit einhergehenden Änderungen der Insolation (Abb. 10). Er kam zu der Erkenntnis, dass drei Parameter (Abb. 6) die Form der Erdbahn um die Sonne und damit die auf den Oberrand der Atmosphäre treffende Energieflussdichte der solaren Strahlung beeinflussen.



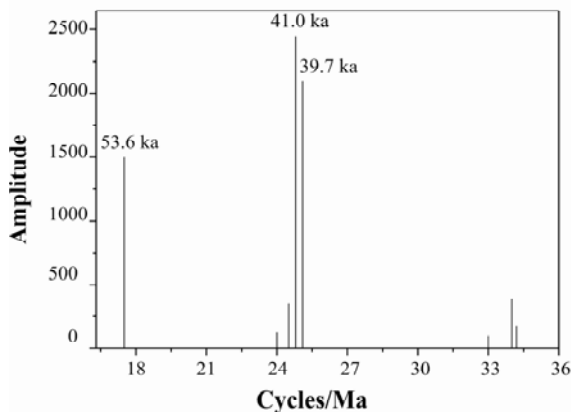
**Abb. 6.** Die orbitalen Parameter der Erde. Die Exzentrizität ( $e$ ) ist definiert als  $e = c/a$ , wobei ( $a$ ) die semi-major-Achse und  $c$  den Abstand zwischen dem FoKus und dem Zentrum der Ellipse darstellt. Die semi-minor-Achse ( $b$ ) ist gegeben durch das Pythagoras Theorem ( $a^2 = b^2 + c^2$ , wobei  $b = \sqrt{1 - e^2}$ ). Der heutige Exzentrizitätswert von  $e = 0.0167$  deutet auf die elipsoidförmige Umlaufbahn der Erde. Die Neigung der Erdachse entspricht der Umlauffläche, der sog. Obliquität bzw. Schiefe der Ekliptik ( $\epsilon$ ) (heutiger Wert  $\epsilon = 23.44^\circ$ ). Diese Neigung impliziert, dass die äquatoriale Fläche einen Schnittpunkt mit der Erdumlaufbahn bildet. Der Schnittpunkt ist definiert als die  $\gamma$ - $\gamma'$ -Linie, welche die Äquinoktienposition und die Solstitienlage widerspiegelt. In der gegenwärtigen Konfiguration befindet sich die Erde einige Wochen nach dem Winter der Nordhemisphäre (NH) um den 3. Januar am Sonnennächsten (Perihelion). Die Ermittlung dieser Position erfolgte mittels des ( $\omega$ ) Winkels. Verändert nach Paillard (2001).

Die Exzentrizität schwankt zwischen Werten um Null und etwa 0.06 mit Perioden von etwa 2.035.4, 412.8, 128.2, 99.5 und 94.9 ka. Abb. 7 zeigt deutlich, dass die höchsten Amplituden innerhalb der 412.8 und 94.9 ka Perioden erreicht werden (Berger, 1977). Die Variationen der Erdbahnellipse können die globale gemittelte Jahresinsolation bis zu einem Wert von 0.75 W/m<sup>2</sup> beeinflussen. Folglich entstehen Temperaturdifferenzen von bis zu 0.5 °C.



**Abb. 7.** Exzentrizitätsspektren (E4/E3/E2/E1). Verändert nach Schwarzacher (1993).

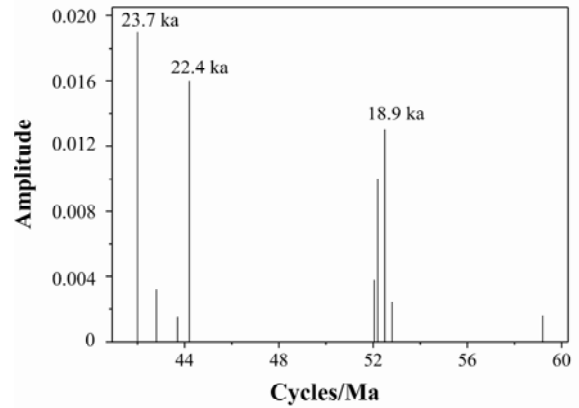
Die Schiefe der Ekliptik bzw. die Obliquität weist eine Schwankungsperiode von etwa 53.6, 41 und 39.7 ka auf. Hierbei nimmt der 53.6 ka Zyklus eine auf die Intensität bezogene untergeordnete Stellung ein. Die Ursache dieser Periode liegt in der Erdrotationsachse, die um einen bestimmten Winkel zur Ebene der Erdumlaufbahn geneigt ist. Dieser Winkel schwankt zwischen 22° und 25°. Gegenwärtig beträgt die Neigung der Erdachse 23.44° (Abb. 8) (Berger, 1977).



**Abb. 8.** Obliquitätsspektren (O3/O2/O1). Verändert nach Schwarzacher (1993).

Die Lage der Äquinoktien, begünstigt durch die Wobblebewegung des Erdkreises durchläuft mit Perioden von 23.7, 22.4 und 18.9 ka den Erdborbit. Sie weist zwei Bestandteile auf: (i) Die axiale Präzession und (ii)

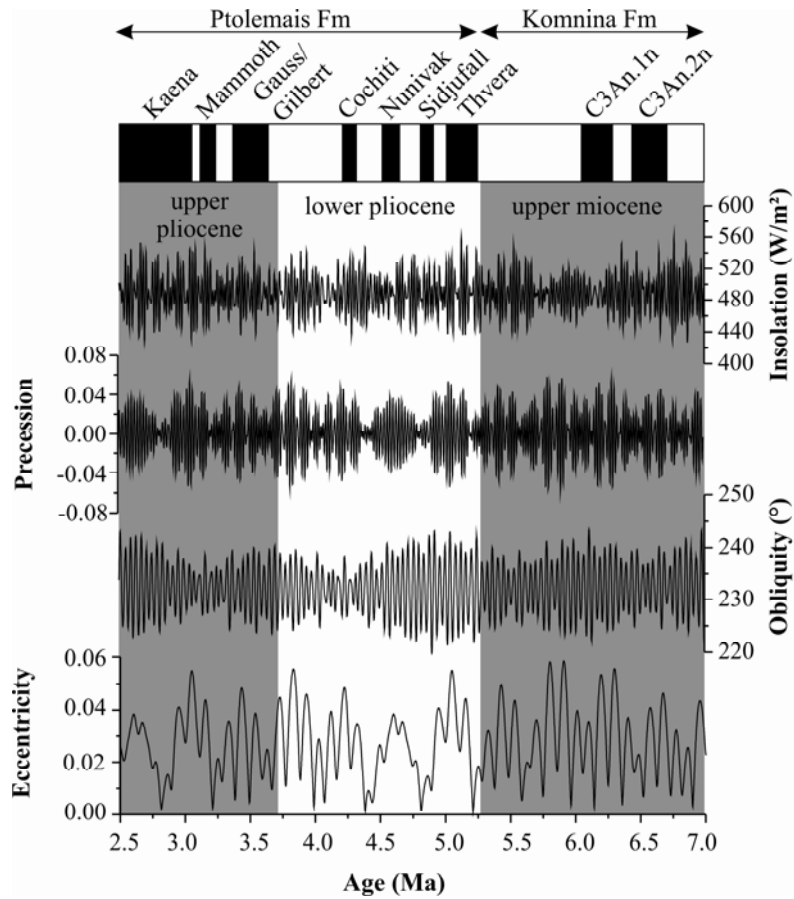
die Präzession der Erdbahnellipse. Erstere basiert auf einem Drehmoment der Erde (auf die sog. equatorial bulge) und letztere auf die Erdbahnellipsenrotation um einen Brennpunkt. Die Intensitätsmaxima bilden der 23.7, 22.4 und 18.9 ka Zyklus (Abb. 9).



**Abb. 9.** Präzessionspektren (P3/P2/P1). Verändert nach Schwarzacher (1993).

#### 4.2. SUBORBITALE KLIMASCHWANKUNGEN

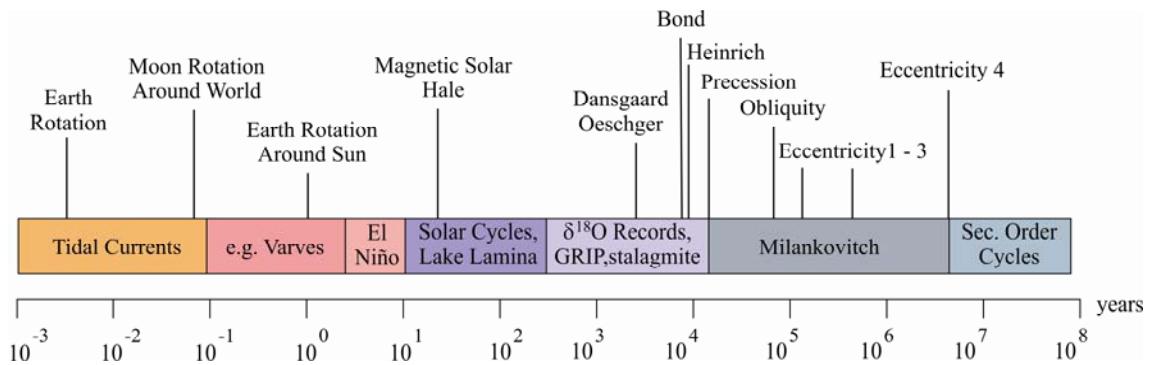
Zahlreiche numerische Untersuchungen an verschiedenen Klimamodellen haben in der Vergangenheit gezeigt, dass eine Vielzahl von weiteren kurzzeitigen Periodizitäten existieren. Bedeutende intrinsische Antriebsmechanismen sind u.a. das El-Niño-Southern-Oscillation (ENSO) Phänomen und die nordatlantische Oszillation (NAO). Aus der Fülle von zeitlich unterschiedlichen Schwankungsanteilen wird im Folgenden eine Auswahl von extrinsischen Antriebsfaktoren diskutiert zu welchen evtl. Parallelen im Rahmen der vorliegenden Studie gezogen werden können. Untersuchungen von Dansgaard et al. (1989, 1993) an GRIP-Kernen zeigen markante klimatische Variationen während des letzten Glazials. Diese sog. Dansgaard-Oeschger-Zyklen (D-/O-Zyklen) beginnen mit einem starken (warmen) Ereignis während des MIS 4 (75 – 60 ka), dem dann zunehmend schwächere (kältere) Phasen folgen. Eine solche Fünfersequenz von D-/O-Zyklen wird nach ihrem Entdecker Bond, welcher sie auch in den tiefmarinen Ablagerungen des Nordatlantiks fand, Bond-Zyklus genannt. Diese Zyklen haben eine Periode von 7 – 15 ka. (Bond et al., 1992) (Abb. 11). Eine globale Nachweisbarkeit ist durchaus denkbar (Bond et al., 1999). Jene werden von partiellen Unterbrechungen der thermohalinen Zirkulation (Broecker, 1991), den sog. Heinrich-Events (H1-H6), die zu Abkühlungsereignissen in der Nordhemisphäre führen, abgeschlossen.



**Abb. 10.** Lokale stratigraphische Bezeichnungen, Magnetostratigraphie und Variationen der Exzentrizität, Obliquität, Präzession und Insolation (40 °N, Juni) für den Zeitraum von 2.5 bis 7.0 Ma. Daten nach Laskar (1990) und Laskar et al. (1993).

Die schnell ( $\pm 750$  a) ablaufenden Heinrich Ereignisse wurden bisher lediglich, aufgrund ihrer relativ geringen zeitlichen Auflösung in der Vergangenheit, während der letzten glazialen Phase nachgewiesen. Ein weiteres Band von extrem kurzfristigen Perioden zeigt eine Korrelation mit der Sonnenfleckenaktivität. Diese Variation der solaren Konstanten wird durch sieben Zyklen unterschiedlicher Dauer charakterisiert. Von besonderem Interesse im Rahmen der vorliegenden Untersuchung ist vor allem der sog. 2.260 a Zyklus (Hallstadt-Zyklus) und der 1.470 a Zyklus (Braun et al., 2005). Das solare Spektrum setzt sich mit der von Vos et

al. (1997) nachgewiesenen Periodizität von 492 a fort. Es folgt die bekannte solare Periodizität mit dem sog. 208 a Zyklus (auch als Seuss-Zyklus oder de Vries-Zyklus bezeichnet), welcher zwischen 180 – 210 a schwankt. Die hochfrequenten Anteile werden durch den Gleisberg-Zyklus mit einer Periode von 80 – 90 a (max. 120 a) den Schove-Zyklus, welcher zwischen den Perioden von 42 und 50 a schwankt, den Hale-Zyklus (auch als magnetischer Zyklus bekannt) mit einer Periode von 22 a und den Schwabe-Zyklus mit einer Periode von 9 – 14 a ( $\sim 11$  a) eingenommen.



**Abb. 11.** Zyklenhierarchie. Die Second Order Cycles repräsentieren mit einer Dauer von 50 – 3 Ma die sogenannten Major Transgressive-Regressive Facies Cycles.

## 5. GESTEINSMAGNETISCHE GRUNDLAGEN

Die Magnetisierung geht auf besondere Merkmale der Elektronen zurück. Hierbei handelt es sich um ein Spin und magnetisches Moment, die miteinander in Wechselwirkung stehen. Eine paarweise antiparallele oder chaotische Anordnung der magnetischen Momente führt in der Regel zu einer Kompensierung und somit zur Minimalisierung von Energiezuständen. Nach Soffel (1991) kommt es bei einer unvollständigen Kompensation zur Generierung eines resultierenden magnetischen Moments (M) innerhalb eines bestimmten Volumens ( $\Delta V$ ) und somit zur Magnetisierung J, es gilt:

$$J = M / \Delta V$$

**Diamagnetismus:** Alle Stoffe unabhängig vom Vorhandensein eines magnetischen Momentes besitzen einen temperaturabhängigen Diamagnetismus. Dieser ergibt sich durch die Wechselwirkung zwischen äußerem Feld und dem Spin der Elektronen, woraus sich ein magnetisches Moment generiert, welches gemäß der Lenzschen Regel dem äußeren Feld entgegengesetzt ist. So haben diamagnetische Partikel eine niedrige negative Suszeptibilität ( $k_{\text{dia}}$ ). Diamagnetismus wird fast immer durch stärkere para- und ferromagnetische Signale überprägt.

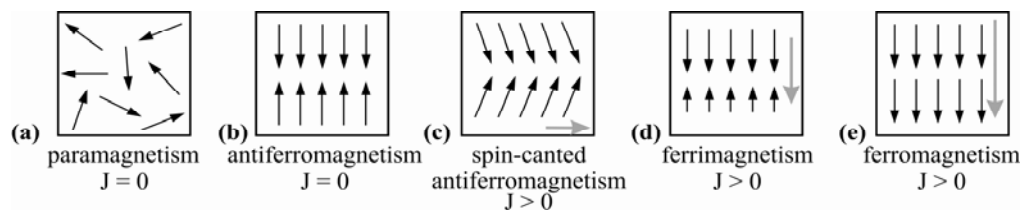
**Paramagnetismus:** Paramagnetische Mineralien, wie Biotit und Hornblende, besitzen unkompensierte magnetische Spinnomente. Diese haben unter Raumtemperatur keine Wechselwirkungen und eine statistisch ungereregte Verteilung der Richtungen. Paramagnetika weisen eine Magnetisierung von  $J = 0$  auf, wenn kein äußeres Feld  $H_a$  vorhanden ist (Abb. 12). Bei vorhandenem Feld kommt es zu einer Aufprägung einer Vorzugsrichtung, welche nach Soffel (1991) zu einem resultierenden magnetischen Moment und folglich zu einer induzierten Magnetisierung  $J_i$  in Richtung  $H_a$  führt. Folglich nimmt die schwach positive  $k_{\text{para}}$  mit steigender Temperatur gemäß des Curie-Gesetzes:  $k_{\text{para}} = C/T$  ab.

Paramagnetika liefern keine Information über etwaige Magnetisierungszustände.

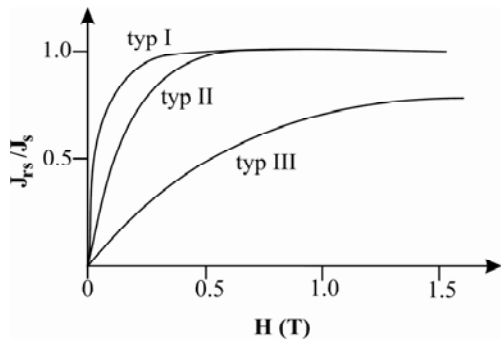
**Ferromagnetismus:** Ferromagnetische Stoffe, wie z.B. Fe, Ni und Co, zeigen starke Wechselwirkungen der magnetischen Momente auf. Sie sind durch eine perfekte Parallelisierung aller Momente charakterisiert (Abb. 12). Ferromagnetika weisen hohe positive Suszeptibilitäten ( $k_{\text{ferro}}$ ) auf. Néel (1948) wies noch zwei Varianten des Ferromagnetismus nach. Das sind (i) der Antiferro- und (ii) der Ferrimagnetismus.

**Antiferromagnetismus:** Nach Néel (1948) besitzen die magnetischen Momente eine paarweise antiparallele Anordnung. Antiferromagnetika zeigen genau wie Paramagnetika eine Magnetisierung von  $J = 0$  auf, sofern kein äußeres Feld  $H_a$  vorhanden ist. Laut Soffel (1991) besitzt  $k_{\text{antif}}$  bei  $T_n$  ein Maximum, das als Hopkinson Peak interpretiert wird, bzw. bei  $1/k_{\text{antif}}$  ein Minimum. Eine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität oberhalb der  $T_n$  kommt gemäß des Curie-Weiss'schen Gesetzes:  $k_{\text{antif}} = C/(T + T_n)$  zustande. Die Unterscheidung von Paramagnetika basiert lediglich auf der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von k. Soffel (1991) erwähnt, dass bei Paramagnetika die lineare Funktion  $1/k_{\text{para}} = f(T)$  eine Gerade durch den Nullpunkt bildet, bei Antiferromagnetika hingegen schneidet sie die Temperaturachse bei negativen Absoluttemperaturen (asymptotische Curie-Temperatur  $\theta_a$ ). Antiferromagnetika können keine Informationen über remanente Magnetisierung speichern.

**Ferrimagnetismus:** Die Momente der Ferrimagnetika sind paarweise antiparallel angeordnet und weisen unterschiedlich große Beträge auf, so dass bei Anwesenheit eines äußeren Feldes keine vollständige Kompensation auftritt (Soffel, 1991). Der Ordnungszustand ist nur unterhalb der Curie-Temperatur  $T_c$  stabil. Oberhalb der maximalen Blockungstemperatur werden die Partikel paramagnetisch. Hier gilt als Analogon zum Antiferromagnetismus das Curie-Weiss'sche-Gesetz:  $k_{\text{ferri}} = C/(T - T_c)$ . Nach Soffel (1991) erreichen Ferrimagnetika auch bei  $T = T_c$  ein Maximum (Hopkinson Peak) bzw. bei  $1/k_{\text{ferri}}$  ein Minimum.



**Abb. 12.** Schematische Darstellung der Anordnung atomarer magnetischer Momente. (a) Paramagnetismus (chaotische Anhäufung), (b) Antiferromagnetismus (streng angeordnet, kein resultierendes Moment), (c) spin-canted antiferromagnetisch, (d) Ferrimagnetismus (strenge Anordnung, resultierendes Moment), (e) Ferromagnetismus (strenge Anordnung, resultierendes Gesamtmoment); J entspricht der Magnetisierung. Verändert nach Lowrie (2007). Der graue Pfeil charakterisiert den Magnetisierungsbetrag und -richtung

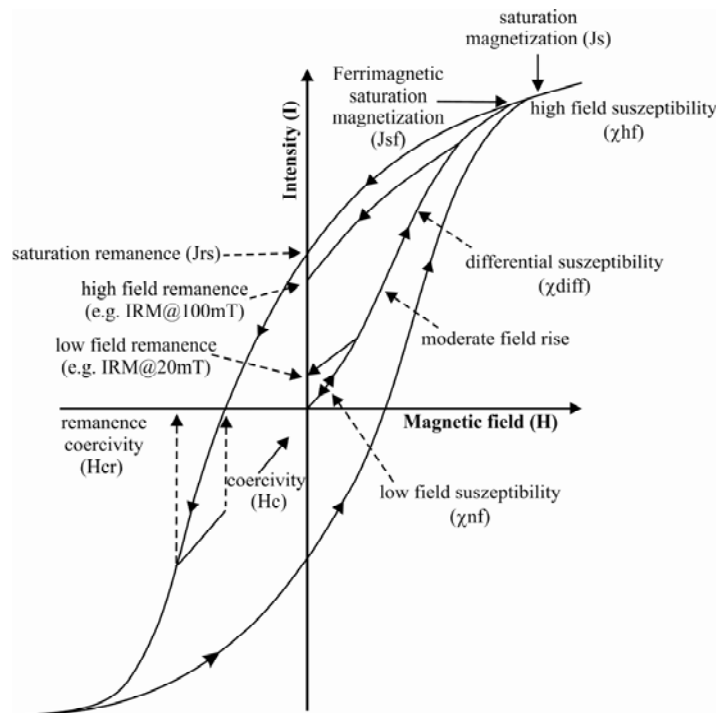


**Abb. 13.** Schematische Darstellung unterschiedlicher auf den maximalen Wert normierter IRM-Erwerbsskurven für natürliche Ferrite. Typ 1: Magnetit, Titanomagnetit, Magnetkies, Typ 2: Hämatit, Typ 3: Goethit. Verändert nach Soffel (1991).

**5.1. PARAMETER DER HYSTERESEKURVE**

Die idealisierte Hystereseschleife eines Ferro(i)magnetikums zeigt nach Dunlop & Özdemir (2001), dass die Magnetisierung bei hohen Feldern einen Sättigungswert ( $J_s$ ) erreicht, bei dem es zu einer Ausrichtung aller magnetischen Momente parallel zum äußeren Feld ( $H_a$ ) kommt (Abb. 14). Die entstandene Kurve bezeichnet man als Neukurve. Die Suszeptibilität ( $\chi$ ) ist als das Verhältnis  $J/H$  definiert. In diesem Zusammenhang unterscheidet man innerhalb der Hystereseschleife zwischen hochfeld ( $\chi_{hf}$ ), niedrigfeld ( $\chi_{nf}$ ), und differentieller ( $\chi_{diff}$ ) Suszeptibilität. Die Feldstärke ( $H$ ), die nötig ist, um eine Sättigung zu erreichen, ist materialspezifisch. Hierbei werden nach Soffel (1991) drei IRM-Erwerbstypen unterschieden (Abb. 13): (i) Typ I hat

eine Sättigungsmagnetisierung je nach Korngröße bei 100 – 200 mT (Magnetit, Titanomagnetit, Magnetkies), (ii) Typ II sättigt bei Feldstärken von 300 – 600 mT (Hämatit), (iii) Typ III weist erst bei Feldern von mehreren Tesla eine Sättigung auf (Goethit). Bei einer Reduzierung des Feldes auf Null behält der Ferrit die induzierte Magnetisierung bei. Diese Restmagnetisierung bezeichnet man als Sättigungsremanenz ( $J_{rs}$ ), wobei immer  $J_s > J_{rs}$  gilt. Um das Material zu remagnetisieren ( $J = 0$ ), legt man ein entgegengesetztes Feld (Backfield), die sog. Koerzitivfeldstärke oder Koerzitivkraft  $H_c$  an. Als Remanenzkoerzitivkraft ( $H_{cr}$ ) ( $H_{cr} > H_c$ ) bezeichnet man, die Stärke des Gegenfeldes, welche nötig ist, um bei  $H = 0$  die remanente Magnetisierung auf den Wert 0 zu reduzieren. Diese Größen sind nach Butler (1998) material- und korngrößenpezifisch. Wird die Stärke des Feldes weiter erhöht, so kommt es erneut zu einer Sättigungsmagnetisierung ( $-J_s$ ). Die Sättigungsremanenz ( $-J_{rs}$ ) wird erzeugt, wenn die Feldstärke auf Null geregelt wird. Die Ratios  $J_{rs}/J_s$  und  $H_{cr}/H_c$  liefern ferner wichtige Aussagen über Korngrößen und Domänenstände. Hieraus können folglich Aussagen über hart- und weichmagnetischen Zustände gemacht werden. Hartmagnetische Partikel mit kleinen Korngrößen verursachen schmale Hystereseschleifen, dem entgegengesetzt generieren weichmagnetische größere Partikel breite Hystereseschleifen.



**Abb. 14.** Idealisierte Hystereseschleife eines Ferromagnetikums und Definition der magnetischen Kenngrößen. Nach Maher und Thompson (1999).



## 5.2. NATÜRLICHE REMANENZTRAGENDE MINERALE

Im Folgenden werden die gesteinsmagnetischen Charakteristika für die in den Untersuchungen am häufigsten auftretenden Minerale diskutiert. Hierbei handelt es sich bis auf Ausnahme des Greigits (Sulfid) um ferromagnetische Fe-Ti-Oxide unterschiedlicher Mischreihen (Abb. 15). Dementsprechend kommt es zu starken Variationen innerhalb der magnetischen Parameter.

**Magnetit** ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ ): Ferrimagnetische Magnetite können als primäre oder sekundäre Phasen auftreten. Ihre charakteristische inverse Spinell-Struktur ist auf die Versetzung der Sauerstoffatome zurückzuführen, welche eine kubischdichte Packung bilden. Die Kationen zeigen hingegen eine tetraedrische und oktaedrische Koordination. Bereits Néel (1948) nahm an, dass die Austauschwechselwirkung zwischen den oktaedrisch und tetraedrisch mit sauerstoffkoordinierten Eisenionenplätzen stark negativ und die Wechselwirkung zwischen den Ionen auf den gleichen Untergittern schwach positiv sind. Dies bevorzugt eine antiparallele Anordnung der magnetischen Momente der Untergitter. Magnetit hat eine Curie-Temperatur von 570 – 590 °C und eine Suszeptibilität von  $9 - 25 \cdot 10^6 \cdot 10^{-6}$  [SI]. Nach Peters & Dekkers (2003) variiert die Remanenzkoerzitivkraft für die Magnetitmischglieder zwischen 8 – 69.5 mT.

**Titanomagnetit** ( $\text{Fe}_{(3-x)} \text{Ti}_x\text{O}_4$ ): Als Titanomagnetit werden die Mischglieder zwischen dem paramagnetischen Ulvöspinell ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bezeichnet. Von besonderem Interesse ist hier die Variation der Produkte mit Zu- oder Abnahme des Mischungsparameters  $x$  (Ti-Gehalt) (Abb. 15a, b).

So entspricht ein Mischungsparameter von  $x = 1$  reinem Ulvöspinell und  $x = 0$  reinem Magnetit. Diese Mischkristalle existieren unter hohen Temperaturen einphasig, bei niedrigeren Temperaturen entmischen diese in zwei Phasen (Abb.15c). Die am häufigsten vorkommenden Titanomagnetite stellen die TM60 dar. Sie zeigen eine Zusammensetzung von  $x = 0.6$  an, welche einen 60 % Ulvöspinellgehalt im Magnetit anzeigt. Durch den Einbau von weiteren Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) kommt es zu einer stärkeren Variation der Zusammensetzung. Die Curie-Temperatur von Titanomagnetit beträgt bei  $x = 0$  ~580 °C, nimmt jedoch bei  $x = 1$  auf bis zu -153 °C ab.

**Hämatit** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): Die Hämatite besitzen eine Korundstruktur mit rhomboedrischer Symmetrie und zählen zu den Ferromagnetika. Ein wichtiges Charakteristikum ist, dass die magnetischen Momente ihrer Untergitter nicht antiparallel ausgerichtet sind und somit eine Verkantung aufzeigen (spin canting), die zur Generierung eines Restmomentes führt. Diese

Verkantung führt dazu, dass unterhalb des Morin-Phasenüberganges bei -10 °C die Hämatite rein antiferromagnetisch sind und somit ihren schwachen Ferrimagnetismus verlieren, welchen sie noch bei der Verkantung oberhalb von 263 K besaßen. Es kommt zum Umklappen der Elementardipole unterhalb von 263 K in Richtung der c-Achse. Hämatitpartikel weisen eine hohe Koerzitivkraft von ca.  $10^7$  mT auf, die auf eine intensive magnetische Anisotropie zurückzuführen ist. Die Curie-Temperatur und Suszeptibilität betragen 675 °C und  $100 - 5000 \cdot 10^{-6}$  [SI]. Peters & Dekkers (2003) geben für die Hämatitmischglieder Remanenzkoerzitivkräfte zwischen 30 – 821 mT an.

**Titanohämatit** ( $\text{Ti}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_3$ ): Eine weitere wichtige Mischreihe stellen die Titanohämatite dar. Die Mischreihe variiert zwischen den Gliedern des Hämatits und des Ilmenits, woraus sich auch ihre magnetischen und strukturellen Eigenschaften ableiten lassen, welche sich nach Angenheister et al. (1972) nur teilweise stetig und ausschließlich linear ändern. Dies betrifft jedoch nicht die Sättigungsmagnetisierung. Glieder in Nähe des Ilmenits sind bei Raumtemperaturen durch den Einbau von Ti ausschließlich paramagnetisch, hämatitnahe hingegen schwach ferromagnetisch.

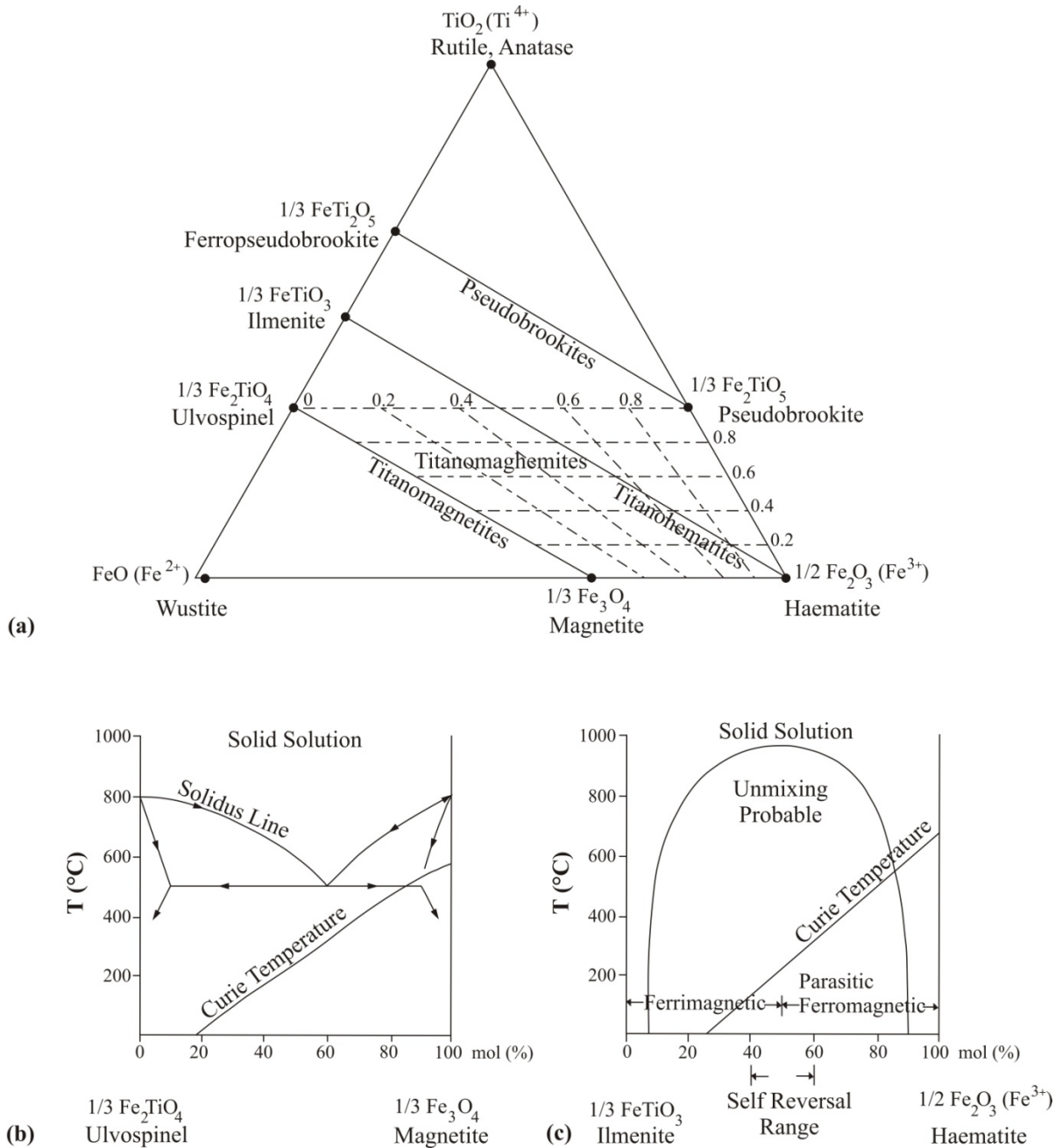
**Goethit** ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ): Bei dem orthorhombischen Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) handelt es sich um ein antiferromagnetisches Mineral. Dieses Ferromagnetikum ist durch eine Al-Substitution gekennzeichnet, welche Einfluss auf das magnetische Verhalten hat. In diesem Zusammenhang können Korngröße und Al-Substitution eine große Variabilität der gesteinsmagnetischen Parameter verursachen. Goethit entsteht bei der Verwitterung von Fe-Oxiden unter Einfluss von Wasser und Luftsauerstoff. Extrem hohe Kristallanisotropieeffekte führen zu hohen Koerzitivitäten von über 3 T. Für die Curie-Temperatur werden Werte von ca. 80 – 120 °C (Collinson, 1983) angegeben. Die Suszeptibilität liegt bei  $200 - 2000 \cdot 10^{-6}$  [SI]. Die Remanenzkoerzitivkraft schwankt zwischen 500 und 4100 mT.

**Greigit** ( $\text{Fe}^{3+}_2 \text{Fe}^{2+} \text{S}_4$ ): Das sulfidische Ferrimagnetikum Greigit (Melnikovit), welches in seinen Eigenschaften sowohl dem Bravoit als auch den Mineralen der Lineit-Gruppe ähnelt, besitzt ein kubisches Kristallsystem. Das Mineral hat ebenso wie Magnetit eine inverse Spinellstruktur. Die Genese kann auf reduzierende Verhältnisse zurückgeführt werden (Snowball et al., 1991). Die Curie-Temperatur liegt bei ca. 330 °C, die Koerzitivität bei 37 mT – 94.8 mT. Greigit zeigt Suszeptibilitätswerte zwischen  $104$  und  $105 \cdot 10^{-6}$  [SI] auf.

**Pyrrhotit** ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ): Die genaue stöchiometrische Angabe des rhomboedrischen Pyrrhotis ( $\text{FeS}_{1+x}$ ), welche zwischen  $0.10 < x < 0.14$  variiert, wird für die monokline Varietät mit  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ( $x = 0.14$ ) angegeben.

Die Sättigungsmagnetisierung ( $J_s$ ) dieses Ferrimagnetikums beträgt  $\sim 90 \text{ kA m}^{-1}$ , die Curie-Temperatur ( $T_c$ )  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  (Soffel 1991). Peters & Dekers (2003) geben für die Remanenzkoerzitivkraft ( $H_{CR}$ ) einen Wert zwischen  $10 - 124.5 \text{ mT}$  an. Auch die hexagonale Kristallform  $\text{Fe}_3\text{S}_{10}$  weist laut Dunlop & Özdemir

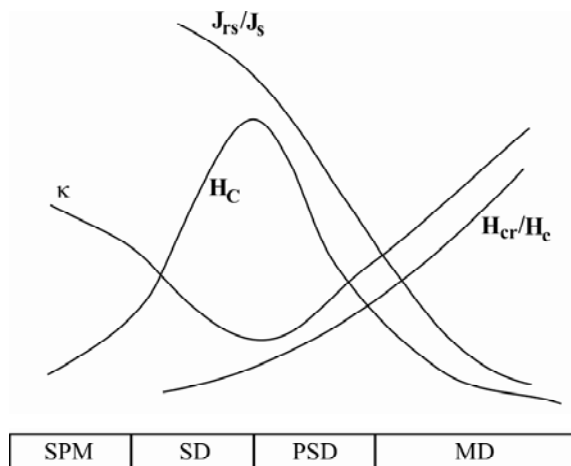
(1997) im Bereich zwischen den sog.  $\lambda$ -Übergang (ca.  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und dem Curiepunkt ( $265 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ferrimagnetische Eigenschaften auf. Etwaige Verwitterungsvorgänge führen zu einer Umwandlung in Magnetit, Hämatit oder Pyrit.



**Abb. 15.** (a) Ternäres System der Fe-Ti-Oxide mit den Endgliedern Wüstit ( $\text{FeO}$ ) Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Rutil ( $\text{TiO}_2$ ). Auf den Seitenlinien befinden sich die Mineralien Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ), Ulvöspinel ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ), Ferropseudobrookit ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ) und Pseudobrookit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{TiO}_5$ ). Aus diesen Gliedern resultieren die Mischreihen der (b) Titanomagnetite, Titanomaghemitite, (c) Hämo-Ilmenite und Pseudobrookite. Nach Dunlop & Özdemir (2001) und Tarling (1971).

### 5.3. EIGENSCHAFTEN MAGNETISCHER MINERALE

Ferromagnetika bestehen innerhalb der Kristalle aus magnetischen  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  m großen magnetischen Bereichen, den sog. Domänen oder den nach Weiss (1907) benannten Weiss'schen Bezirken. Diese Areale weisen in einigen Bereichen eine parallele Ausrichtung auf, die auch dann vorhanden ist, wenn sie keinem Magnetfeld ausgesetzt sind. Nach Bloch (1932) sind Domäne durch sog. Blochwände von ca. 30 nm Dicke voneinander getrennt. Wirkt ein äußeres Feld ( $H_a$ ) auf das Mineral, so kommt es zur Verschiebung der Blochwände in Richtung  $H_a$ .



**Abb. 16.** Schematische Darstellung der Koerzitivkraft ( $H_c$ ), der Suszeptibilität ( $\kappa$ ), der Sättigungsremanenz/Sättigungsmagnetisierung ( $J_{rs}/J_s$ ) und der Remanenzkoerzitivkraft/Koerzitivkraft ( $H_{cr}/H_c$ ) in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Verändert nach Soffel (1991).

Unter dem Barkhausen-Sprung versteht man die plötzliche Poländerung aller Weiss'schen Bezirke, die durch den Anstieg des  $H_a$  verursacht wird. Die Anzahl der Domäne steht nach Butler (1998) in enger Verbindung mit der Korngröße. Single-domain Teilchen (SD) weisen eine Größe von 0.03 bis 15  $\mu\text{m}$  auf. Die Magnetisierung dieser Einbereichsteilchen ist unterhalb der Blockungstemperatur sehr stabil, da nach Lowrie (2007) eine Ummagnetisierung die Rotation der spontanen Magnetisierung gegen die Kornanisotropie voraussetzen würde, welche eine sehr hohe Koerzitivfeldstärke verlangt. Mehrbereichsteilchen bzw. multidomain-Partikel (MD) haben eine Größe ab 10  $\mu\text{m}$  und bestehen aus mehreren Domänen. Sie weisen im Gegensatz zu SD-Teilchen eine weniger stabile Magnetisierung auf. Pseudosingle-domain (PSD) bestehen wie MD aus mehreren Weiss'schen Bezirken, verhalten sich jedoch gesteinsmagnetisch wie SD (Abb. 16). Eine weitere Variation bilden die superparamagnetische Teilchen (SPM), welche bis zu 0.03  $\mu\text{m}$  groß sein können und als

Übergangsform von Ferro(i)magnetika zu Paramagnetika zu verstehen sind. Ihr magnetisches Verhalten hängt von Kornform und Relaxationszeit ( $\tau$ ) ab.

Die Tatsache, dass die Domänenzustände eine Auswirkung auf die unterschiedlichen gesteinsmagnetischen Parameter, wie: Remanenzkoerzitivkraft, Koerzitivkraft, Sättigungsmagnetisierung, Sättigungsremanenz und Suszeptibilität haben, lässt sich anhand der Abb. 16 nachvollziehen.

## 6. METHODIK

Die vorliegenden Untersuchungen an den drei Übertage Aufschlüssen Lava, Vegora, Achlada und der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon Subbecken, werden in zwei Schritten durchgeführt. Nach der Generierung hochauflösender Proxys (Photospektrometrie,  $\gamma$ -Szintillometrie, Suszeptibilität) im Gelände folgte eine hochauflösende Beprobung (für die Paläo- und Gesteinsmagnetik, Dünn- und Anschliffe, Tonminera-

logie etc.) aller Sektionen (Abb. 17). In einem zweiten Schritt wurden dann die entnommenen Proben in den Laboren des Geologischen Institutes der Universität zu Köln, des Leibniz Institutes for Applied Geophysics (LIAG) und der National Technical University of Athens untersucht. Die Methoden werden im Folgenden dargestellt.

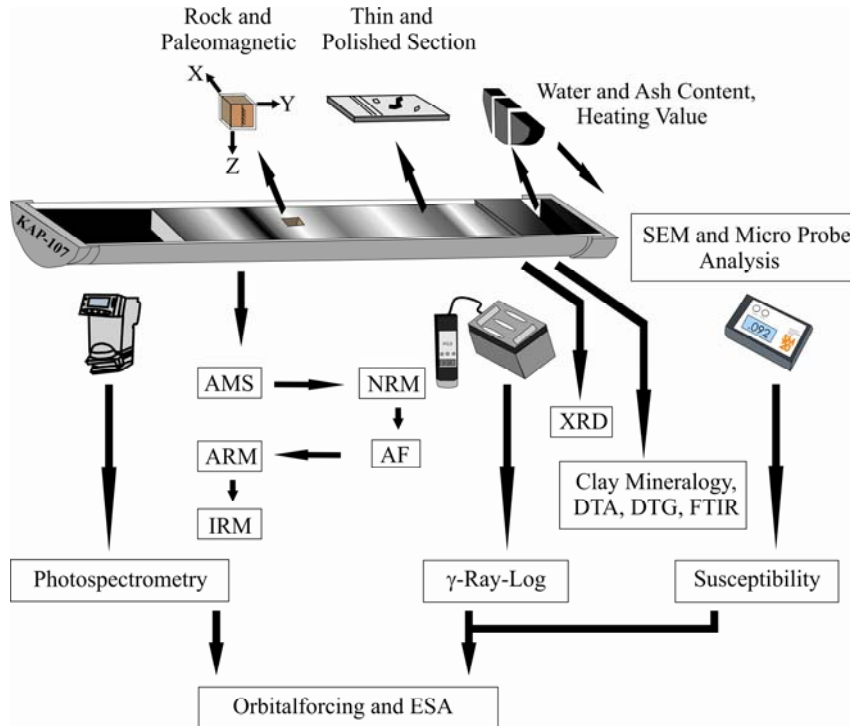


Abb. 17. Fließdiagramm mit Darstellung der angewandten Methoden.

6.1. HOCHAUFLÖSENDE GELÄNDEUNTERSUCHUNGEN

6.1.1. SPEKTROPHOTOMETRIE:

**L\*a\*b\*-System:** Die photospektrometrischen Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Minolta vom Typ CM-2002 im cm-Maßstab durchgeführt. Der Farbraum des L\*a\*b\*-Systems ist durch die Helligkeit L\* und die Farbkoordinaten a\* und b\* gekennzeichnet. Abb. 18 zeigt die zugehörige Farbkugel, in der a\* und b\* gleichzeitig den Buntton und die Buntheit einer Farbe angeben (Minolta, 2002).

Die Vorzeichen lassen die Farbrichtung erkennen: +a\* deutet auf einen Rotanteil hin, -a\* zeigt in Richtung Grün. Dementsprechend stehen +b\* für Gelb, -b\* für Blau. Im Koordinatenursprung befindet sich ein neutrales Grau ohne jede Buntheit. Mit wachsenden a\*b\*-Werten, je weiter also der Farbort von der Mitte entfernt liegt, wird die Buntheit größer. Bei der Anfertigung eines vertikalen Schnitts durch den Farbkörper entlang einer gedachten Linie zwischen der Mitte und dem Farbort, ergeben sich die Abhängigkeiten für Helligkeit und Buntheit. Für die Werte L\*, a\* und b\* gelten folgende Formeln:

Helligkeitswert L\*:

$$L^* = 116 * \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - 16$$

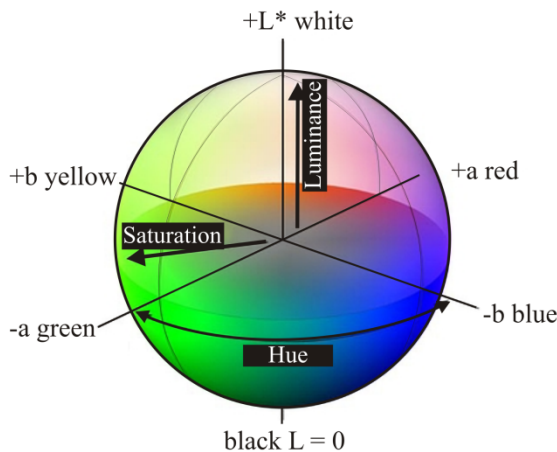


Abb. 18. Dreidimensionale Darstellung des L\*a\*b\* - Raumes. Aus Kleineder (2008).

Farbkoordinaten a\* und b\*:

$$a^* = 500 * \left[ \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 200 * \left[ \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3} \right]$$

Hierbei bedeuten X, Y, Z: Normalfarbwerte der Probe (Normalfarbwerte XYZ für 2°-Normalbeobachter oder X<sub>10</sub>Y<sub>10</sub>Z<sub>10</sub> für 10°-Normalbeobachter), X<sub>n</sub>, Y<sub>n</sub>, Z<sub>n</sub>: Normalfarbwerte eines vollkommen mattweißen Körpers (Normalfarbwerte XY für 2°-Normalbeobachter oder X<sub>10</sub>Y<sub>10</sub>Z<sub>10</sub> für 10°-Normalbeobachter). Ist der Quotient X/X<sub>n</sub>, Y/Y<sub>n</sub> oder Z/Z<sub>n</sub> kleiner als 0.008856, gelten statt den obigen Formeln die folgenden Gleichungen:

$$\left(\frac{X}{X_n}\right); \left(\frac{Y}{Y_n}\right); \left(\frac{Z}{Z_n}\right)$$

diese werden ersetzt durch:

$$7.787 * \left(\frac{X}{X_n}\right) + \frac{16}{116}$$

$$7.787 * \left(\frac{Y}{Y_n}\right) + \frac{16}{116}$$

$$7.787 * \left(\frac{Z}{Z_n}\right) + \frac{16}{116}$$

Der Farbabstand ΔE\*<sub>ab</sub> im L\*a\*b\*-Farbraum gibt nur den Betrag der Farbabweichung nicht aber die Richtung an:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Dabei bedeuten ΔL\*, Δa\*, Δb\*: Differenzen der L\*a\*b\*-Werte zwischen Proben- und Bezugsfarbe.

**L\*C\*h-System:** Dem L\*C\*h-System liegt das gleiche Diagramm, wie dem L\*a\*b\*-System zugrunde, es werden jedoch Polarkoordinaten benutzt (Minolta, 2002). Der Helligkeitswert L\* ist bei beiden System identisch, die Buntheit C\* und der Farbtonwinkel h ergeben sich aus folgenden Formeln:

Buntheit:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

Farbtonwinkel:

$$h = \frac{t}{g} * \left(\frac{a^*}{b^*}\right)$$

Dabei bedeuten a\*, b\*: Farbkoordinaten im L\*a\*b\*-Farbraum. Beim Messen von Farbabweichungen wird nicht die Winkeldifferenz Δh angegeben, sondern die Farbton-Differenzstrecke ΔH\*, die sich wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \Delta H^* &= \sqrt{(\Delta E^* * a * b)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2} \\ &= \sqrt{(\Delta a^*)^2 - (\Delta b^*)^2 - (\Delta C^*)^2} \end{aligned}$$

### 6.1.2. γ-SZINTILOMETRIE

Die γ-Ray-Log-Daten wurden mit einer digitalen γ-Handsonde der Firma Heger in 6 cm Messschritten generiert. Eine seitlich vorhandene Bleimanschette dient der Abschirmung der Umgebungsstrahlung. Durch radioaktiven Zerfall werden je nach Kernreaktion α-, β- oder γ-Strahlung freigesetzt. Aus der gemessenen γ-Strahlung, welche beim Zerfall des Kalium-, Thorium- und Uran-Isotops entsteht, kann auf eine Variation des Tongehaltes geschlossen werden.

### 6.1.3. MAGNETISCHE SUSZEPTIBILITÄT

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden an den Aufschlussoberflächen mit einem Handkappameter KT-5 (Fa. Agico Inc., Brno, Tschechien) in 6 cm Messschritten durchgeführt.

Die magnetische Suszeptibilität (κ), ist ein Maß für die Magnetisierbarkeit von Materie. Diese Proportionalitätskonstante, welche Abhängig von Ort, Frequenz und der ursprünglichen Magnetisierung ist, wird als das Verhältnis von Magnetisierung zu magnetischer Feldstärke definiert:

$$\kappa = \frac{M}{H} [SI]$$

## 6.2. BEGLEITENDE UNTERSUCHUNGEN IM LABOR

**Rasterelektronenmikroskop (REM):** Zur detaillierten mikropaläontologischen Untersuchung wurden aus allen Sequenzen Proben aus verschiedenen lithologischen Abschnitten zusammengestellt, um diese mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops, vom Typ: Cambridge Stereo 180, genauer zu untersuchen. Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Analyse taxonomischer Merkmale und eine damit verbundene biostratigraphische Einordnung der Mikroflora.

### Durchlicht und auflichtmikroskopische Präparate:

Zur mikroskopischen Gesteinsanalyse wurden Durchlichtpräparate mit den Glaträgermaßen 4.5\*2.7 cm angefertigt. Diese dienen zur Klassifizierung der Haupt- und Nebengemengteile und der Matrix. Ferner wurden polierte Anschliffe hergestellt, um so eine Identifikation der Erzphasen durchzuführen um somit etwaige gesteinsmagnetische Untersuchungsergebnisse zu untermauern. Bei dem verwendeten Mikroskop vom Typ DM RX Leica wurden sowohl Ölimmersionsojektive mit einer Vergrößerung von 50 x (~0.16 mm) als auch Normalobjektive verwendet. Der Brechungsindex des verwendeten Immersionsöls betrug 1.52. Die Anschlifffläche hat eine maximale Größe von 4 – 5 cm<sup>2</sup>.

**Röntgendiffraktometrie (RDF):** Der Mineralbestand wurde an einem Röntgendiffraktometer vom Typ D – 5000 (Ni-Filter, CuKα<sub>1</sub> Radiation (λ = 1.5405 Å)), bei 40 kV und 30 mA, der Firma Siemens bestimmt. Um texturarme Präparate zu erstellen, wurden die Proben auf eine Korngröße von 1 – 10 μm gemahlen.

### Differentialthermische (DTA) und thermogravimetrische Analysen (TG/DTG):

Wurden unter Verwendung eines Mettler Toledo 851 Instruments simultan generiert. Dabei wurden die Proben bei einer konstanten Erwärmungsrate (10 °C/min) von 20 °C auf 1200 °C aufgeheizt.

**Elektronenstrahl Mikrosonde:** Zur Analyse der detaillierten chemischen Zusammensetzung der ferro(i)magnetischen Phasen wurde eine Mikrosonde der Firma JEOL (Superprobe JXA-8900RL) eingesetzt. Bei diesem Gerät handelt es sich um eine Kombination von Rastermikroskop und Röntgenanalysator. Die Nachweisgrenze, welche elementspezifisch ist, liegt sowohl für Haupt- als auch für Nebenelemente zwischen 10 und 100 ppm. Als Messmethode dienen die qualitative und quantitative Punktmessung. Die qualitative Messung basiert auf der Anfahrung von Punkten mit einem Durchmesser von ca. 1 mm. Die Abschätzung der Zusammensetzung erfolgte nach der Impulsrate. Bei der quantitativen Punktmessung misst man die angefahrenen Punkte und den zuvor kalibrierten Chalkopyrit-Standard (CuFeS<sub>2</sub>), um anschließend die Impulsraten ins Verhältnis zu setzen. Die zuvor für die Erzmikroskopie verwendeten polierten Dünnschliffe und Anschliffe wurden mit Aceton gründlich gereinigt. Eine weitere Bedampfung mit Kohlenstoff diente der Erhöhung der Leitfähigkeit. Durch Elektronenbeschuss kommt es in der Mikrosonde anschließend zur Streuung von Röntgenstrahlen mit jeweils elementtypischen Wellenlängen.

Diese werden unter Verwendung eines Analysekrystals aufgenommen und auf die Zähler reflektiert. Der anschließende Vergleich mit dem zuvor kalibrierten Standards ermöglicht eine genauere Einordnung der chemischen Zusammensetzung.

### 6.2.1. PALÄO- UND GESTEINSMAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Messung der natürlich remanenten Magnetisierung (NRM), anhysteretisch remanenten Magnetisierung (ARM), Wechselfeldmagnetisierung (AF), isothermal remanenten Magnetisierung (IRM) und des Backfields (BF) erfolgte an orientiert entnommenen Gesteinsproben (12 cm<sup>3</sup>) anhand eines Kryogenmagnetometer (2G Enterprises, Typ 760R-SRM). Die IRM wurde an einem Typ II Pulser, die NRM, ARM und AF an einem Wechselfeld Demagnetisator Typ AFD 1.2 der Firma Magnon International generiert.

#### Anisotropie der Magnetischen Suszeptibilität (AMS):

Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität (AMS) dient der Charakterisierung der linearen und planaren Gefügeanisotropie. Sie basiert auf der richtungsabhängigen Magnetisierbarkeit para- und ferromagnetischer Minerale. Die Messung erfolgte mit einer Kappabridge KLY-2 (hergestellt von Geofyzika, Brno), die mit einem niedrigen Magnetfeld von 4\*10<sup>-6</sup> T und 920 Hz arbeitet.

Für die Durchführung der Untersuchung wurden räumlich orientierte Proben innerhalb eines 15 Richtungen umfassenden Messschemas einem Magnetfeld ausgesetzt und die daraus resultierende mittlere AMS (k) bestimmt:

$$k = \frac{k_{max} + k_{int} + k_{min}}{3}$$

Die in natürlichen Gesteinen messbare Anisotrope magnetische Suszeptibilität (AMS) resultiert aus den Anisotropieeffekten aller magnetisch wirksamen Phasen. Nach Soffel (1991) lässt sich diese Anisotropie mathematisch als Tensor zweiten Grades oder graphisch als magnetisches Suszeptibilitätsellipsoid darstellen.

Der Lineationsfaktor (L) setzt k<sub>max</sub> zu k<sub>int</sub> ins Verhältnis, während die magnetische Foliation (F) durch das Verhältnis von k<sub>int</sub> zu k<sub>min</sub> beschrieben wird:

$$L = \frac{k_{max}}{k_{int}}$$

$$F = \frac{k_{int}}{k_{min}}$$

Der Grad der Anisotropie wird dabei durch den Anisotropie- (P') und Formfaktor (T) des Ellipsoides charakterisiert. Nach Jelinek (1981) gilt:

$$P' = \exp\left(\sqrt{2} \sum_{i=1}^3 (\eta_i - \eta_m)^2\right)$$

$$T = \frac{2\eta_2 - \eta_3 - \eta_1}{\eta_1 - \eta_3} = \frac{2 \ln(k_2/k_3)}{\ln(k_1/k_3)} - 1$$

$$\eta_i = \ln k_i ; i = 1,2,3 = \text{max, int, min}$$

$$\eta_m = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \eta_i = \ln \sqrt[3]{\prod_{i=1}^3 k_i}$$

Nach Tarling & Hrouda (1993) handelt es sich bei  $k_{\max} \approx k_{\text{int}} > k_{\min}$ , um ein oblates und bei  $k_{\text{int}} \approx k_{\min} < k_{\max}$  um ein prolates Suszeptibilitätsellipsoid. Das AMS Ellipsoid hat eine undeformierte Form wenn  $k_{\max} = k_{\text{int}} = k_{\min}$ .

**Natürliche remanente Magnetisierung (NRM):** Die NRM kann schon durch einen geringen Gehalt an ferro(i)magnetischen Phasen generiert werden. Sie wird als Summe unterschiedlicher Remanenzen (DRM, CRM und VRM) angesehen. Ihre Genese ist auf die jeweils unterschiedliche Kornfraktionen und die damit einhergehenden Koerzitivkräfte/Blockungstemperaturen der ferro(i)magnetischen Phasen zurückzuführen. Generell lässt sich eine primäre, während der Ablagerung erworbene, von einer sekundären NRM unterscheiden. Da die NRM sich schon bei der Probenahme durch das Bohren bzw. das Hämmern extrem verändern kann, muss dieser Aspekt bei der Diskussion der Ergebnisse mitberücksichtigt werden.

**Anhysteretische remanente Magnetisierung (ARM):** Die anhysteretische remanente Magnetisierung (ARM) ist kein Typ der NRM. Vielmehr weist sie Eigenschaften auf, wie die TRM. Beim Erwerb dieses Typus wird die Gesteinsprobe einem Wechselfeld ( $H_{\text{ent}}$ ) ausgesetzt, welches von einem Gleichfeld ( $H_a$ ) überlagert wird. Hierbei ist die Maximalamplitude größer als die maximale Koerzitivkraft ( $H_{c,\max}$ ) der ferro(i)magnetischen Phasen. Bei Konstanthalten von  $H_a$  wird die Amplitude des Wechselfeldes auf Null herunter geregelt. Die Genese der ARM ist an folgende Bedingung geknüpft:

$$H_{\text{ent}} > H_{c,\max}$$

Hierbei wird gewährleistet, dass alle ferro(i)magnetischen Teilchen vom Einreglungsprozess der magnetischen Momente durch  $H_a$  erfasst werden.

**Isothermale remanente Magnetisierung (IRM):** Die isothermale remanente Magnetisierung (IRM) wird in starken Feldern innerhalb kurzer Zeit bei Zimmertemperaturen erzeugt. Die Generierung der IRM-Erwerbsskurven für alle Proben dient der Identifikation unterschiedlicher ferro(i)magnetischer Minerale. Das Ansteigen der Kurve bis zur Sättigungsremanenz  $J_{rs}$  wird dabei von den Koerzitivkräften der magnetischen Partikel beeinflusst.

**Remanenzkoerzitivkraft ( $H_{cr}$ ) nach Thompson & Oldfield (1986) und Ciesowski (1981):** Thompson et al. (1986) schlagen zur Bestimmung der Remanenzkoerzitivkraft ( $H_{cr}$ ) vor, die Probe nach dem Erreichen der  $J_{rs}$  in einem antiparallelen Gleichfeld dem sog. Backfield (BF) zu entmagnetisieren. Die Feldstärke, die bei der Magnetisierung einen Wert von Null er-

reicht, entspricht der  $H_{cr}$ . Eine weitere herangezogene Bestimmungsmöglichkeit bietet sich nach Ciesowski (1981) an. Die AF-Kurve wird gegen die IRM Kurve geplottet, der Schnittpunkt beider Kurven entspricht der  $H_{cr}$ . Aus dieser Methode lässt sich der sog. R-Wert ermitteln. Dieser entspricht dem Ordinatenwert und lässt nach Wohlfarth (1958) Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen magnetischen Mineralien zu. Das median destructive field (MDF) stellt ein Wechselfeld dar, welches nötig ist, um die NRM-Intensität auf die Hälfte zu verringern. Niedrige MDF-Werte treten bei hartmagnetischen, hohe MDF-Werte bei weichmagnetischen Mineralien auf.

**Wechselfeldentmagnetisierung (AF):** Unterschiedliche Koerzitivkräfte der mineralischen Partikel führen zu einer Beeinflussung der Wechselfeldentmagnetisierung. Gemessen wird diese in einem magnetisch abgeschirmten Volumenraum bei Zimmertemperatur. Die gestochenen Probendosen werden unter schrittweiser Verringerung der Intensität von  $H_{\max}$  auf  $H = 0$  einem magnetischen Wechselfeld ausgesetzt. Folglich kommt es zur Eliminierung aller Magnetisierungskomponenten, die eine Koerzitivkraft kleiner als  $H_{\max}$  aufweisen. Die Relaxationszeit ( $\tau_0$ ) wird je nach Phase des Wechselfeldes dem Anisotropiefeld  $H_c$  im Erzkorn ein Feld addiert oder subtrahiert. Nach Soffel (1991) führt diese Addition von  $\tau_0$  zu einer Stabilisierung der Remanenz, die Subtraktion hingegen zu einer Verringerung der Relaxationszeit. Die Entmagnetisierung hochkoerzitiver Proben erfolgt durch stufenweise Erhöhung der Feldstärke. Als Produkt bleibt die stabilste Komponente der NRM übrig. Aus der anschließenden Analyse der orthogonalen Projektionen wird die stabilste Richtungskomponente, welche den Zeitpunkt des Erwerbs wiedergibt, die sog. ChRM in einem Inklinations- und Deklinationswert fixiert. Aufgrund dessen, dass das Azimut des Gesteinsmaterials der Bohrung KAP-107 und der Sektion Vegora sich als nicht mehr rekonstruierbar erweisen, muss auf eine Interpretation der Deklinationswerte verzichtet werden.



6.2.2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

**Güteparameter  $S_m/M$ :** Die fraktionierte Standardabweichung der Intensität, die als Güteparameter angesehen werden kann, definiert sich nach Harrison (1980) als:

$$s_m^2 = \frac{(s_x^2 + s_y^2 + s_z^2)}{3}$$

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

mit  $s_i^2$ : Varianz der Remanenzkomponente  $M_i$

$$M^2 = 1/3 [(i_1 - M_i)^2 + (i_2 - M_i)^2$$

$$+ (i_3 - M_i)^2 + (i_4 - M_i)^2]$$

Hierbei bedeuten  $M_i$ = arithmetischer Mittelwert der i-ten Remanenz-Komponente;  $i = x,y,z$  und  $i_k$ = k-ter Messwert der i-ten Komponente;  $k = 1,4$ . Für die Messung der vorliegenden miozänen-pliozänen Sedimente wurde darauf geachtet, dass ein  $S_m/M$  von kleiner als 1.0 vorlag. Bei einer Korrelation von  $S_m/M$  vs. Standortwinkeldispersion erhält man eine lineare Korrelation mit Werten kleiner 1.0. Aus diesem Kontrollparameter können gleichzeitig die Deklination, Inklination und die Winkeldispersion berechnet werden.

**Principal Component Analysis (PCA):** Bei der Hauptkomponentenanalyse (PCA) nach Kirschvink (1980) handelt es sich um ein Verfahren der multivariaten Statistik. Sie dient dazu die umfangreichen Datensätze zu strukturieren, zu vereinfachen und zu veranschaulichen, indem eine Mehrzahl statistischer Variablen durch eine geringere Zahl möglichst aussagekräftiger Linearkombinationen genähert wird. Um aus den Zijderveld-Diagrammen eine sinnvolle Richtung abzuleiten, sollte die PCA einen Wert von 10 nicht überschreiten.

**Evolutionäre Spektral Analyse (ESA):** Die am häufigsten verwendete Methode zur Zeitreihenanalyse ist die Fourier Transformation. Dieses Verfahren wird häufig auch Spektralanalyse genannt, da ein spezieller Algorithmus (z.B. Lomb-Scargle (Buttkus, 1991) die periodischen Zeitreihen in ihre spektralen Anteile zerlegt.

Periodische Funktionen  $x(t)$  lassen sich meist in eine Fourierreihe entwickeln, falls  $x(t)$  eine eindeutige, periodische Funktion der unabhängigen Variablen  $t$  mit der Periode  $T$  ist, den Dirichlet'schen Bedingungen genügt und eine beschränkte Funktion ist:

$$\int_0^T |x(t)| dt \leq c < \infty$$

dann kann die Funktion in Form einer Fourierreihe dargestellt werden:

$$x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [\alpha_n \cos(2\pi n f_0 t) + b_n \sin(2\pi n f_0 t)]$$

$$f_0 = \frac{1}{T}$$

Wobei  $a_n$  und  $b_n$  Konstanten (Fourierkoeffizienten) sind. Durch Multiplikation mit  $e^{-i2\pi n f_0 t}$  lässt sich die Funktion  $x(t)$  in ihre spektralen Anteile zerlegen. Durch die Zerlegung erhält man ein diskretes Linienspektrum, das nur ganzzahlige Werte annehmen kann.

Folglich lässt sich eine Funktion  $x(t)$  in eine Grundfrequenz  $f_0$  und deren ganzzahlige Vielfache  $n f_0$  zerlegen (Buttkus, 1991). Die Fourierkoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  werden bis zu einer Nyquistfrequenz:

$$f_{ny} = \frac{1}{2} f \delta t$$

berechnet, wobei  $\delta t$  der Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten ist. Hieraus folgt:

$$f_{ny} = \frac{1}{2} f_{abstast}$$

Da die Nyquistfrequenz als halbe Abtastfrequenz gedeutet werden kann, ist das abgetastete Signal beliebig genau rekonstruierbar. Hierzu muss nach Whittaker-Kotelnikow-Shannon (WKS-Abtasttheorem) gelten:

$$f_{signal} < f_{nyquist}$$

Nach dem WKS-Abtasttheorem darf die Taktfrequenz des Ursprungssignals  $f_{signal}$  nicht doppelt so hoch sein wie die höchste im Ursprungssignal enthaltene Frequenz, um erkannt zu werden:

$$f_{abtast} > 2f_{signal}$$

Falls dieses Kriterium verletzt wird, entstehen nicht-lineare Verzerrungen, die sich nicht herausfiltern lassen bzw. sich gar nicht erst erkennen lassen.

Reale geologische Datenreihen haben keine äquidistanten Messpunktabstände. Für die Fourieranalyse werden die Daten daher vorher interpoliert. Unabhängig von der verwendeten Interpolationsmethode führt dies zu einer Abschwächung der hochfrequenten Komponenten eines Spektrums und damit zu dessen Verfälschung (Tiefpassfilterung) (Schulz und Stattegger, 1997). Um die durch die Transformation hervorgerufenen Verfälschungen zu minimieren, wurde der von Lomb Scargle entwickelte Algorithmus verwendet (Lomb, 1976, Scargle, 1982, 1989), auf welchem die angewandte Software ESA\_LAB (Reinsch, 2008) und REDFIT38 (Schulz

et al., 2002) basiert. Diese kombinieren die Lomb/Scargle/Fourier-Transformation (Lomb, 1976 und Scargle, 1982, 1989) mit der moving-windows Option (Tab. 1) und erlauben eine rasche Evolutionäre Spektral Analyse (ESA) auch umfangreicher Datensätze (Percival und Walden 1993). Eine äquidistante Interpolation ist somit vernachlässigbar, da Bereiche mit kleinerem Datenpunktabstand eine Analyse der hochfrequenten Anteile des Spektrums erlauben. Leck-Effekte, welche durch die Blocklänge hervorgerufen werden, wenn jene nicht ein Vielfaches der Periode des Signals ist, führen zu einer Störung des berechneten Frequenzspektrums. Zur Behebung dieses Problems werden Fensterfunktionen verwendet, die eine Abtastung des Signals der errechneten Werte definieren (innerhalb des Fensters), welche in die abschließende Berechnung einhergehen. Mit Hilfe der ESA kann schließlich die Entwicklung der einzelnen Sedimentationsperioden durch die Zeit ermittelt werden. Vorausgesetzt, dass die einzelnen Signale einen periodischen Charakter aufweisen, kann man sie hinsichtlich der durchgeführten Spektralanalyse zerlegen. So werden bei der Durchführung der Analyse die Frequenzen sichtbar, die die höchste Spektralenergie besitzen. Als Power/Magnitude bezeichnet man die Summe der quadrierten Fourierkoeffizienten:

$$s_n^2 = a_n^2 + b_n^2$$

Diese wird gegen die Frequenz (Zyklen/ka) aufgetragen.

**Tab. 1.** Die Auflistung, der von den Programmen ESA\_LAB und REDFIT38 zur Verfügung stehenden Fensterfunktionen, (t) gibt die Laufzeitvariable über die Fensterlänge (T) wieder.

Fenster	a	b	c
Boxcar Fenster: Fenster = 1	1	0	0
Hanning Fenster: Fenster = $0.5(1-\cos(2\pi t/T))$	0.5	0.5	0
Hamming Fenster: Fenster = $0.54-(0.46\cos(2\pi t/T))$	0.54	0.46	0
Blackman Fenster: Fenster = $0.42-(0.5\cos(2\pi t/T))+(0.08\cos(4\pi t/T))$	0.42	0.5	0.08
$\sin^2$ Fenster: Fenster = $\sin^2(2\pi t/T)$			

## 7. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER XRD-, TG/DTG- UND DTA-UNTERSUCHUNGEN

Die mineralische Zusammensetzung ausgewählter Proben aus den Sektionen Lava, Vegora und der Bohrung Kap-107 wurde mittels der Standardverfahren Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TG/DTG) und Differentialthermische Analyse (DTA) ermittelt.

Anhand der Ergebnisse kann auf eine Vorherrschaft von Kalzit, Dolomit, Quarz, Feldspäte, Gips und Gibbsit (Hydrargillit) geschlossen werden. Die Spektren weisen ferner folgende Phyllosilikate auf: Kaolinit, das Vierschicht-Tonmineral Chlorit, Montmorillonit, Vermiculit (?) und Muskovit. Illite können innerhalb der Mergel-Ton-Horizonte nicht beobachtet werden.

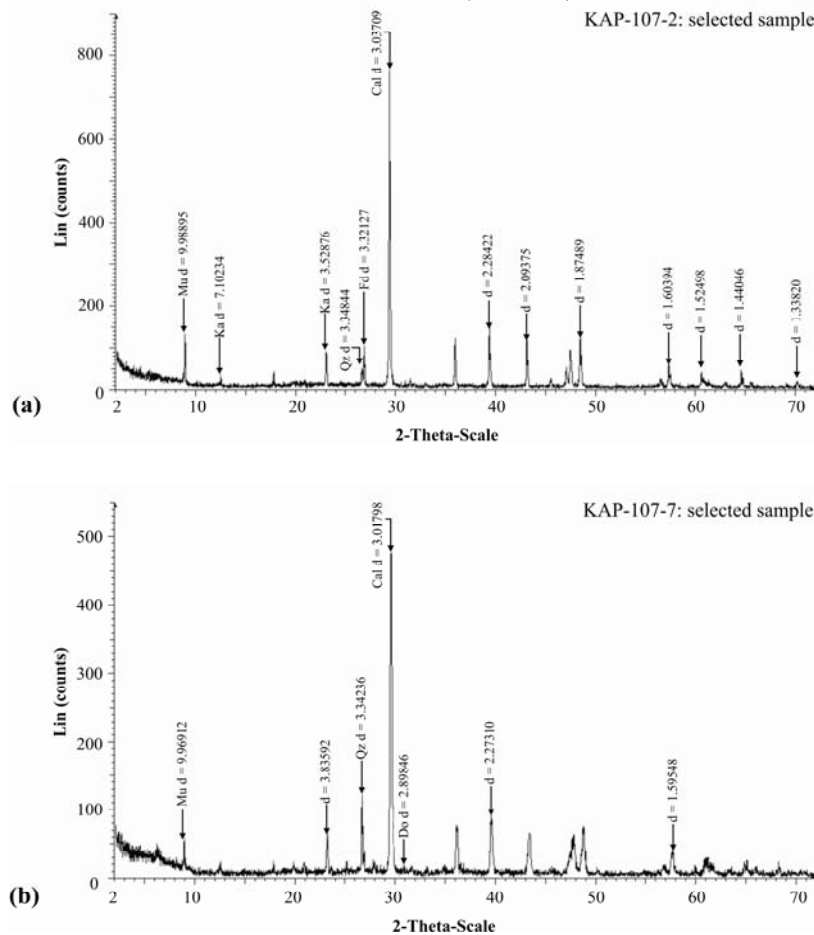
### 7.1. BOHRUNG KAP-107

Die röntgenographische Untersuchung der Proben aus dem Amynteon-Subbecken ergeben eine charakteristische Dreigliederung bezüglich ihrer mineralischen Zusammensetzung:

(i) in der ersten Subgruppe (Probe 2 und 7) dominieren Karbonate. (ii) die zweite Subgruppe weist ein breites Tonspektrum auf. Die Proben (iii) 7a und 8 zeigen hingegen eine erhöhte Präsenz von humosem Material. Desweiteren kann bei den Proben 3, 7 und 8 ein erhöhter Gips-Gehalt beobachtet werden. Im Detail lassen sich die Ergebnisse wie folgt darstellen:

**(i) Subbgruppe mit erhöhtem Karbonaten-Gehalt (Proben 2 und 7):** Die Pulverdiagramme sind durch eine Dominanz von Kalzit, mit den charakteristischen Reflexen  $d = 3.86 \text{ \AA}$  (104),  $d = 3.03 \text{ \AA}$  (102) und  $d = 2.27 \text{ \AA}$  (113) repräsentiert. Die schwache Linie bei  $d = 9.96 \text{ \AA}$  belegt das untergeordnete Auftreten des Phyllosilikates Muskovit (Abb. 19a). Quarz ist in diesen Horizonten vereinzelt nachweisbar ( $d = 3.34 \text{ \AA}$ ).

In Probe 2 (mergeliger Ton aus einer Teufe von 161.21 m) können ferner Quarz, Feldspat und das Phyllosilikat Kaolinit ( $d = 7.1 \text{ \AA}$ ) identifiziert werden. Die mergelige Probe 7 (Mergel aus einer Teufe von 183.44 m) ist durch die Phyllosilikate Muskovit ( $d = 9.97 \text{ \AA}$ ) und Kaolinit ( $d = 3.5 \text{ \AA}$ ) charakterisiert. Quarz ist in geringen Konzentration vertreten während der Dolomit-Gehalt ( $d = 2.8 \text{ \AA}$ ) außergewöhnlich hoch ist (Abb. 19b).

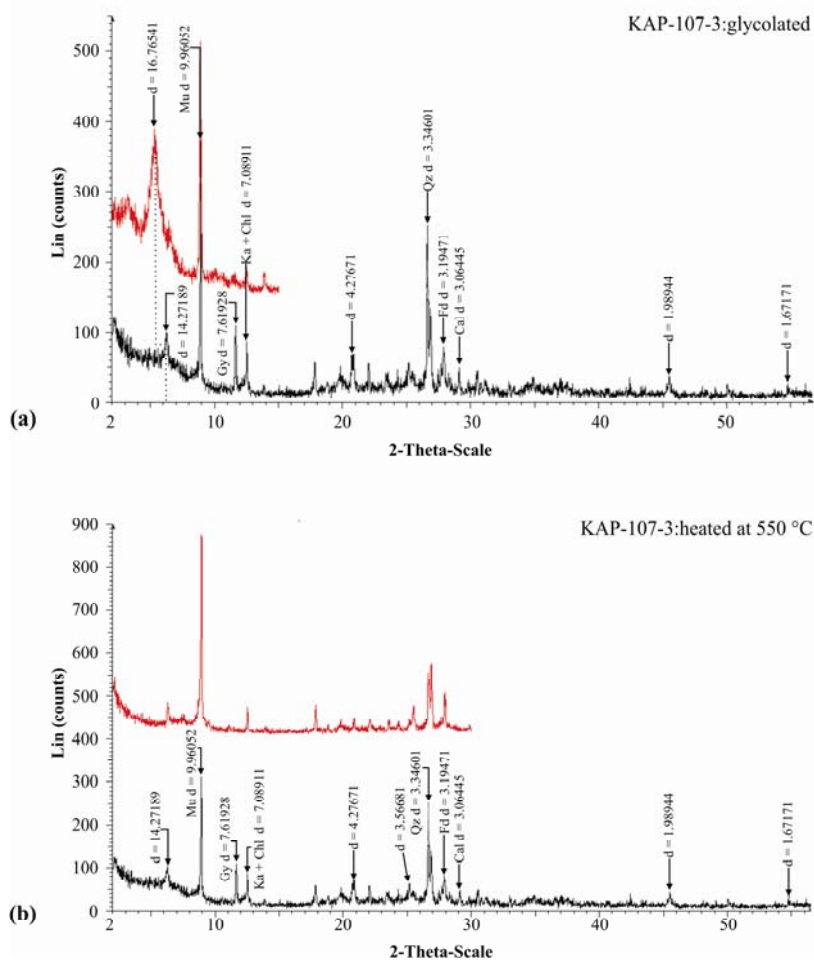


**Abb. 19.** Röntgendiffraktogramme der Bohrung Kap-107. **(a)** Probe 2, **(b)** Probe 7. Do = Dolomit, Mu = Muskovit, Ka = Kaolinit, Qz = Quarz, Fd = Feldspat, Cal = Kalzit.

(ii) **Subgruppe mit erhöhten Phyllosilikat-Gehalt (Probe 3):** Probe 3 (humoser mergeliger Ton aus einer Teufe von 166.43 m): es dominieren Muskovit und Chlorite, untergeordnet tritt auch Kaolinit auf. Im Röntgendiffraktogramm ist Muskovit durch einen starken Reflex bei  $d = 9.96 \text{ \AA}$  (001) zu erkennen (Abb. 20). Röntgenographisch wird Chlorit durch seine Linien bei  $d = 7.1 \text{ \AA}$  (002) und  $d = 14 \text{ \AA}$  (001) identifiziert. Kaolinit kann aufgrund der deutlich abgeschwächten Peaks bei  $3.5 \text{ \AA}$  (002) und  $7.1 \text{ \AA}$  (001) nachgewiesen werden. Die in Abb.20a auftretende Koinzidenz dieser Basisreflexe mit dem zweiten und vierten Basisreflex des Chlorits führte zu Schwierigkeiten bei der Kaolinitbestimmung. Durch thermische und Glykol-Behandlung der Probe lässt sich die Überlagerung der Kaolin-Chloritreflexe unterscheiden: Hierfür wird ihr thermisches Verhalten näher untersucht. Die Proben werden mit Hilfe eines statischen Ofens zwei Stunden auf eine Temperatur von  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abb. 20b) aufgeheizt und anschließend, vor der Messung, auf Zimmertemperatur abgekühlt (Jasmund, 1993).

Die beobachtete Intensitätsabnahme innerhalb der getemperten Probe spiegelt den Zusammenbruch des Kaolinitgitters wieder ( $3.52 \text{ \AA}$ ) (Abb. 20b). Nach Behandlung der Proben mit Ethylenglykol zeigt sich die Anwesenheit von quellfähigen Phasen durch eine Verschiebung der 2-Theta-Werte infolge einer Aufweitung der Gitternetzebenen von  $d = 14.17 \text{ \AA}$  nach  $16.7 \text{ \AA}$ . Auch nach einer thermischen Behandlung bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen die charakteristischen Peaks der quellfähigen und chloritischen Phasen bei  $d = 14 \text{ \AA}$ .

Quarz, die im allgemeinen sehr gering an der Zusammensetzung des Rückstandes beteiligten Feldspäte und Kalzit sind mittels der bekannten Linien  $d = 3.34 \text{ \AA}$  (101) und  $4.27 \text{ \AA}$  (100), bzw. bei  $3.19 \text{ \AA}$  (002) und  $d = 3.06 \text{ \AA}$  zu identifizieren. Gips, der durch einen Reflex bei  $d = 7.61 \text{ \AA}$  charakterisiert ist, fehlt in den bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  thermisch behandelten Proben (vgl. Probe 3).



**Abb. 20.** Röntgendiffraktogramme der Bohrung Kap-107. (a) Probe 3 glykolisiert, (b) Probe 3 getempert bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Do = Dolomit, Mu = Muskovit, Ka = Kaolinit, Qz = Quarz, Fd = Feldspat, Cal = Kalzit, Chl = Chlorite.

(iii) **Subbgruppe mit erhöhten Gehalten an humosem Material (Probe 7a):** In diesen humosen Proben dominiert Gips, welcher anhand des Reflexes bei  $d = 4.6 \text{ \AA}$  und  $d = 4.2 \text{ \AA}$  zu erkennen ist. Vereinzelt Humusproben besitzen ferner geringe mengen von Feldspat. Der Gehalt an Kalzit ( $d = 3.0 \text{ \AA}$ ), Quarz ( $d = 3.35 \text{ \AA}$ ) und Phyllosilikaten ist hingegen relativ gering.

Das Pulverdiagramm von Probe 7 (stark humoser Ton aus einer Teufe von 141.34 m) (Abb. 21) zeigt des weiteren die Präsenz von amorphem Material anhand des „Humps“ (Erhöhung des Untergrundes) zwischen  $2\theta \approx 20^\circ$  und  $2\theta \approx 26^\circ$  (Abb. 21).

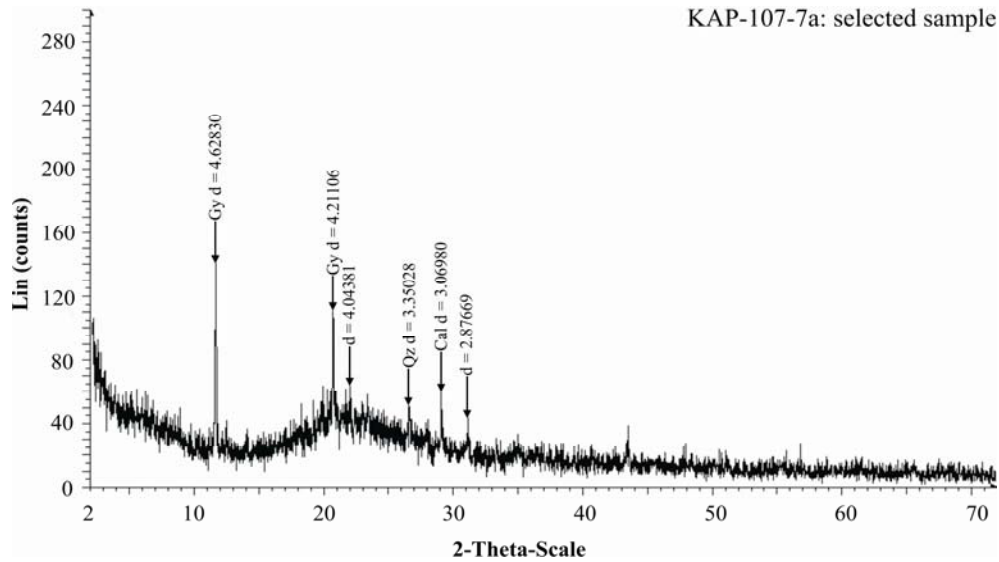
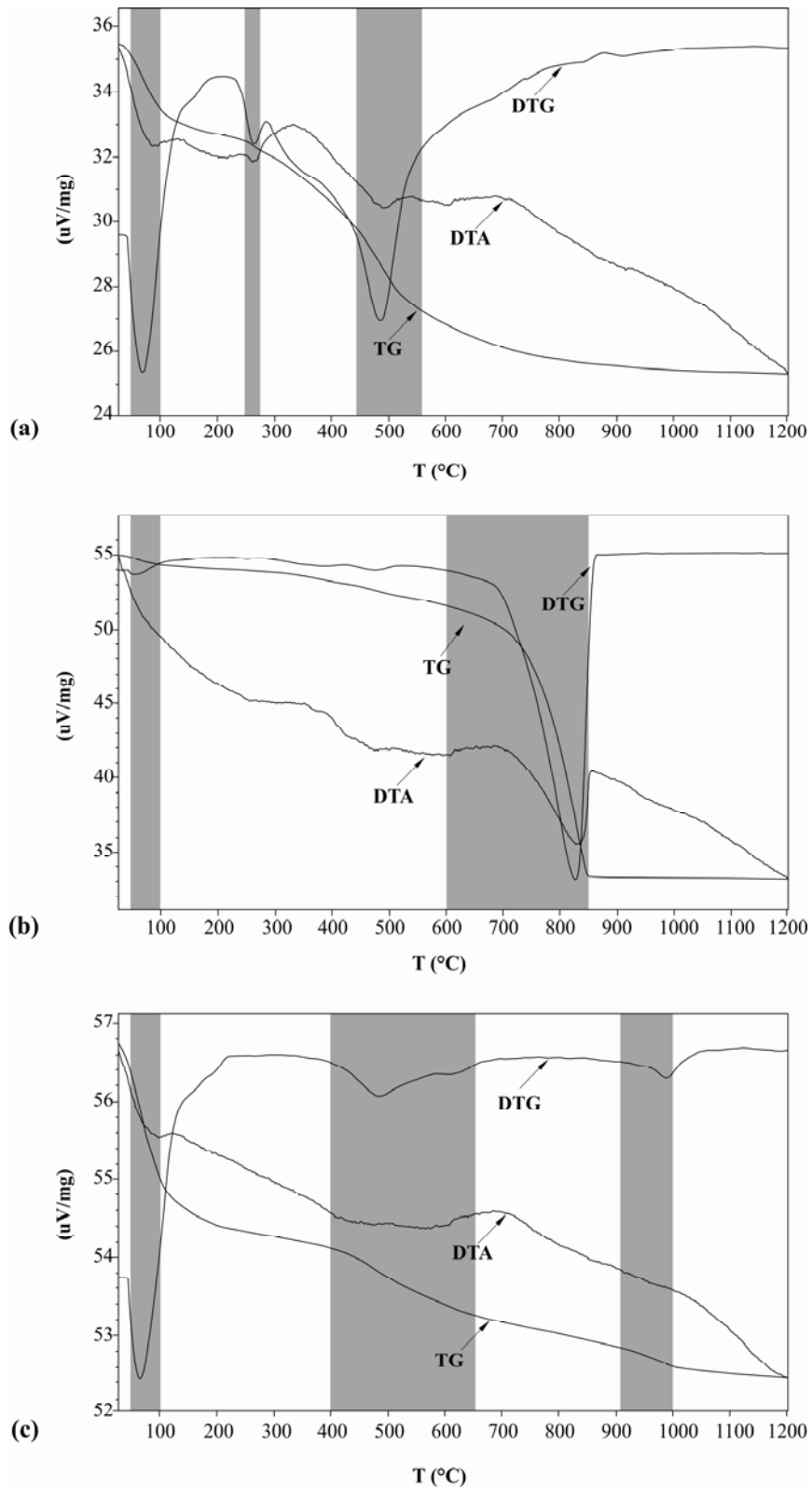
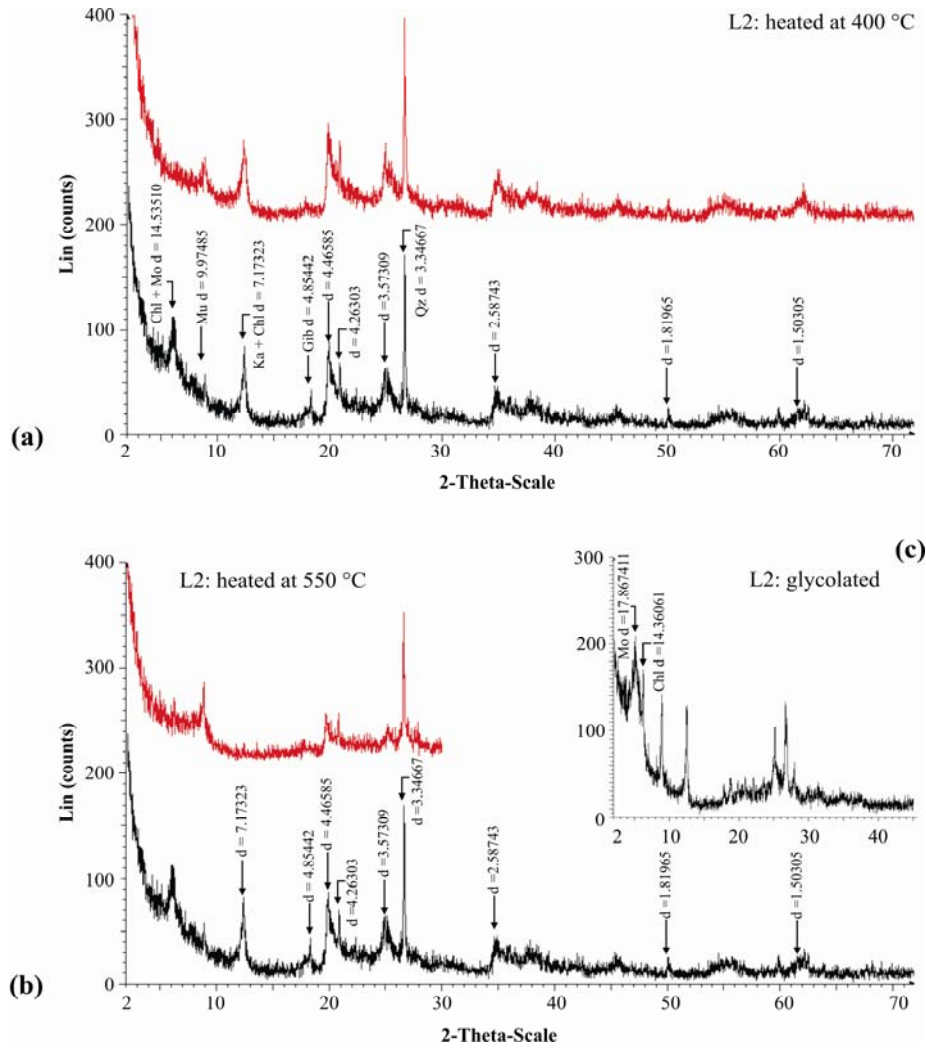


Abb. 21. Röntgendiffraktogramm der Bohrung Kap-107. Probe 7a. Qz = Quarz, Cal = Kalzit, Gy = Gips.



**Abb. 22.** (a) Probe L2 (Tonmergel aus 33.5 m), (b) Probe L3 (Mergel aus 10.5 m) und (c) Probe V9 (toniger Mergel aus 3 m). DTA: Differentialthermoanalytische Kurve. Exotherme Peaks zeigen nach oben, endotherme nach unten. TG: Die Thermogravimetrische Kurve gibt die Massenveränderung bezogen auf den theoretischen Massenverlust bei der Dehydroxylierung an. DTG: Differentialthermogravimetrische Kurve. Sie liefert Angaben über die Reaktionsrate und die Reaktionsabläufe. Grau hinterlegt sind Bereiche mit signifikanten Dehydroxylierungsreaktionen. Erklärung im Text. L = Probe der Sektion Lava, V = Probe der Sektion Vegora.



**Abb. 23.** Röntgendiffraktogramme der Sektion Lava. **(a)** Probe 2 bei 400 °C, **(b)** bei 550 °C getempert, **(c)** glykolisiert. Mu = Muskovit, Ka = Kaolinit, Mo = Montmorillonit, Qz = Quarz, Fd = Feldspat, Chl = Chlorite, Gib = Gibbsit.

**7.2. SEKTION LAVA**

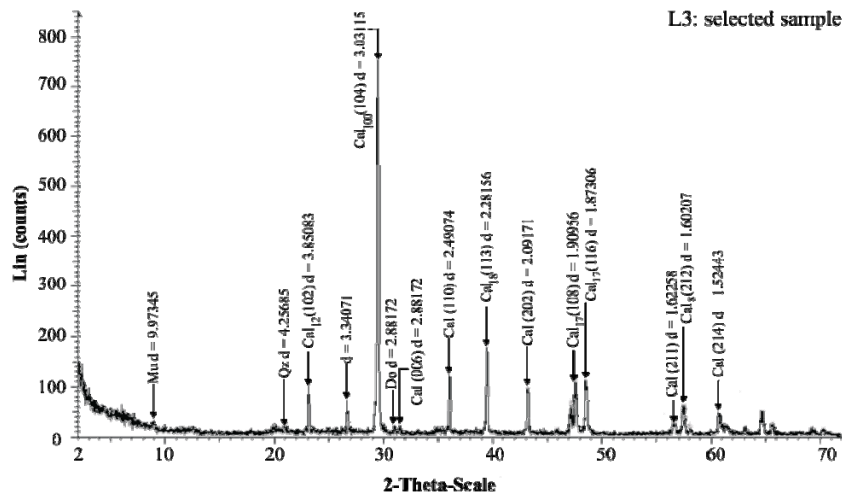
Die röntgenographisch untersuchten Proben der obermiozänen Lava Sequenz belegen die Dominanz von Kalzit und Dolomit (L2 und L3). Vereinzelt dokumentierte Proben zeigen auch eine Präsenz von Gips.

Probe L2 (Tonmergel aus 33.5 m) belegt das bevorzugte Auftreten von Phyllosilikaten. Hierbei dominieren im Besonderen Kaolinit, Chlorit, Muskovit und Montmorillonit (Abb. 23a,b,c). Wegen der Quellfähigkeit von Montmorillonit wird die Probe vor der Röntgenaufnahme mit Ethylenglykol behandelt. Die Quellung erreicht dann einen konstanten Wert und ergibt eine scharfe Linie von  $d = 14 \text{ \AA}$  nach  $d = 17 \text{ \AA}$ .

Aus dem Diffraktogramm (Abb. 23b) wird eine Koinzidenz der Basisreflexe des Kaolinites bei  $d = 3.5 \text{ \AA}$  (002) und  $d = 7.1 \text{ \AA}$  (001) mit den zweiten und vierten Basisreflexen der Chlorite ersichtlich. Um erstere Komponente zu identifizieren, wird die Probe bei 400 und 550 °C thermisch behandelt. Durch die relative Hitzeempfindlichkeit des Kaolinites wird seine Struk-

tur durch den Temperungsprozess vollständig zerstört. Das Gitter des Chlorits, und folglich auch sein Peak bleiben nach Behandlung bei 550 °C (Jasmund, 1993) erhalten. Die hier festgestellte Schwächung des  $3.5 \text{ \AA}$ -Reflexes wird dahingehend interpretiert, dass in der Probe L2 ein Gemenge von Kaolinit und Chlorit vorliegt.

Das Auftreten von Chlorit wird mit Hilfe der Verharrung des Peaks bei  $d = 14 \text{ \AA}$  deutlich (Abb. 23c). Des Weiteren lässt sich Quarz identifizieren. Kalzit fehlt gänzlich. Die TG/DTA-Kurven (Abb. 22a) zeigen in der Temperaturspanne von 25 bis 100 °C einen signifikanten Gewichtsverlust, welcher auf den Entzug des hygroskopischen Wassers (5.57 %) zurückzuführen ist. Im weiteren thermischen Verlauf (~450 – ~550 °C) zeigt sich ein rapider Gewichtsverlust, dokumentiert durch den stufenförmigen Abfall der TG-Kurve und einem signifikanten endothermischen Peak bei 500 °C innerhalb der DTA-Kurve (Abb. 22a).



**Abb. 24.** Röntgendiffraktogramme der Sektion Lava. Probe 3. Mu = Muskovit, Qz = Quarz, Cal = Kalzit, Do = Dolomit.

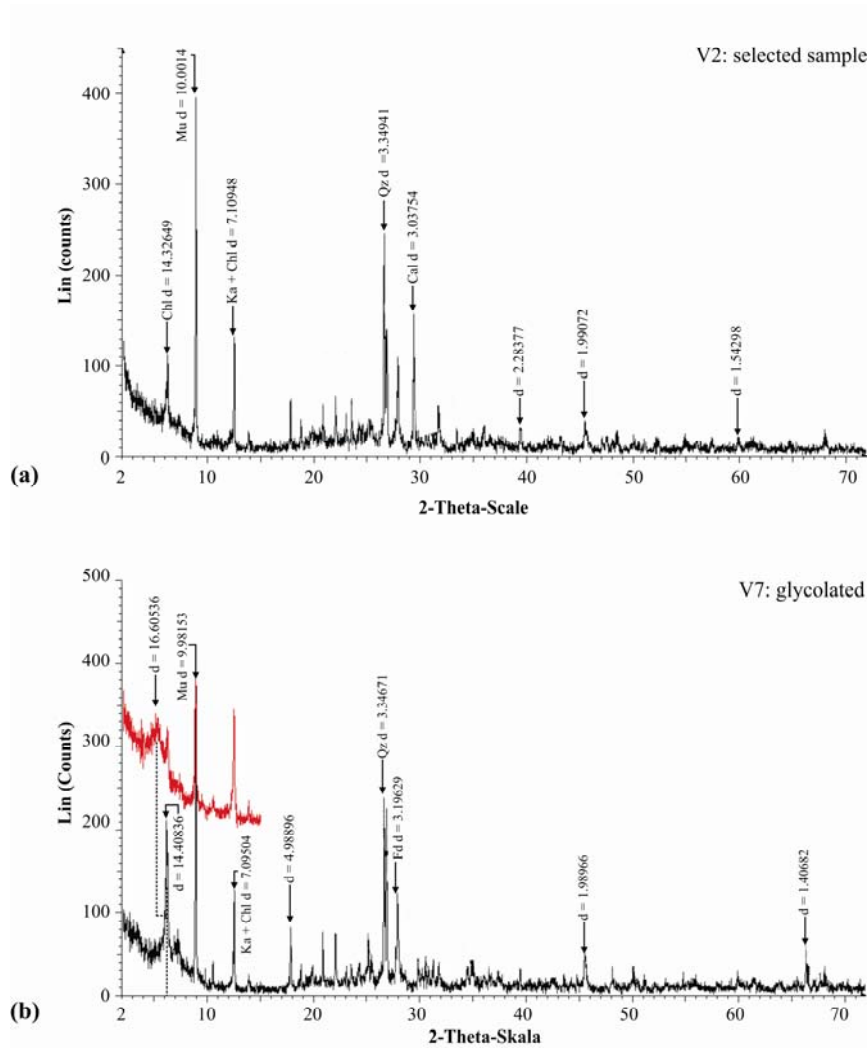
Dieser wird der Dehydroxilierung des Kaolinitis zugeschrieben (aufgrund des Verlusts von OH-Gruppen, die die Al<sup>VI</sup>-Atome umgeben) und der fortschreitenden Umwandlung von 6-fach koordiniertem Al (in Kaolinit) zu einer tetraedrischen Koordination (in Metakaolinit) (Van Jaarsveld et al., 2002).

Die Kaolinite aus dem Lava-Tagebau zeigen somit für die Dehydroxilierungsreaktionen eine Abweichung, welche innerhalb der bekannten Änderungen liegt (Jasmund, 1993).

Ein charakteristischer endothermer Peak bei ~270 °C innerhalb der DTA-Kurve belegt die Präsenz von Gibbsit. Der Glühverlust beträgt 22.46 %. Alle untersuchten Proben, mit ähnlicher Lithologie (L3), sind durch ein Vorherrschen von Quarz, Dolomit und Phyllosilikaten (Muskovit) repräsentiert. Die röntgenographischen und Differentialthermischen Analysen belegen ferner, dass in diesen Proben (L3) Kalzit (Gew. 80%) dominiert (Abb. 22b) (vgl. Probe 2 und 7, Subgruppe (i) KAP-107 mit den charakteristischen Reflexen).

In der Temperaturspanne von 25° bis 100°C, zeigt Probe 3 (Mergel aus 10.5 m) einen geringeren Gewichtsverlust, welcher auf den Entzug des hygroscopischen Wassers (1.15 %) zurückzuführen ist. Der Glühverlust beträgt 38.09 %. Der weitere thermische Verlauf zwischen 600 – 860 °C zeigt ebenfalls einen rapiden Gewichtsverlust, dokumentiert durch einen stufenförmigen Abfall der TG-Kurve und einen signifikanten endothermen Peak bei ~830 °C innerhalb der DTA-Kurve (Abb. 22b). Diese lassen sich dem Kalzitzerfall, gemäß der Reaktionsgleichung  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ , zuordnen. Die oben erwähnten Resultate der thermischen Studie der Proben 2 und 3 (Erhitzung bis 1200 °C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min) bestätigt die Anwesenheit von Kalzit.





**Abb. 25.** Röntgendiffraktogramme der Sektion Vegora. **(a)** Probe 2, **(b)** Probe 7 glykolisiert. Mu = Muskovit, Ka = Kaolinit, Qz = Quarz, Fd = Feldspat, Cal = Kalzit, Chl = Chlorite.

### 7.3. SEKTION VEGORA

Generell weisen die röntgenographisch untersuchten Proben der Sektion Vegora eine Dominanz der Phyllosilikate auf. Untergeordnet lassen sich geringe Mengen Kalzit und vereinzelt auch Gips (V2) nachweisen.

In der tonmergeligen Probe V2 (toniger Mergel aus 0.8 m) treten Phyllosilikate wie Chlorite ( $d = 14 \text{ \AA}$  (001) und  $d = 7.1 \text{ \AA}$  (001)), Muskovit ( $d = 10 \text{ \AA}$  (001)) in hohen und Kaolinit ( $d = 7.1 \text{ \AA}$  (001)) in geringen Mengen auf. Ferner ist auch Quarz ( $d = 3.4 \text{ \AA}$  (101)) vorhanden. Kalzit ( $d = 2.28 \text{ \AA}$  (113) und  $d = 3 \text{ \AA}$  (104)) stellt eine mengenmäßig bedeutende Komponente dar (Abb. 25a).

Auch Probe V7 (Tonmergel aus 42.5 m) belegt das Vorherrschen von Phyllosilikaten wie Muskovit, Kaolinit, Chlorit und quellfähigen Phasen. Letztere werden durch Behandlung mit Ethylenglykol und die damit verbundene Verschiebung des Peaks (auf Git-

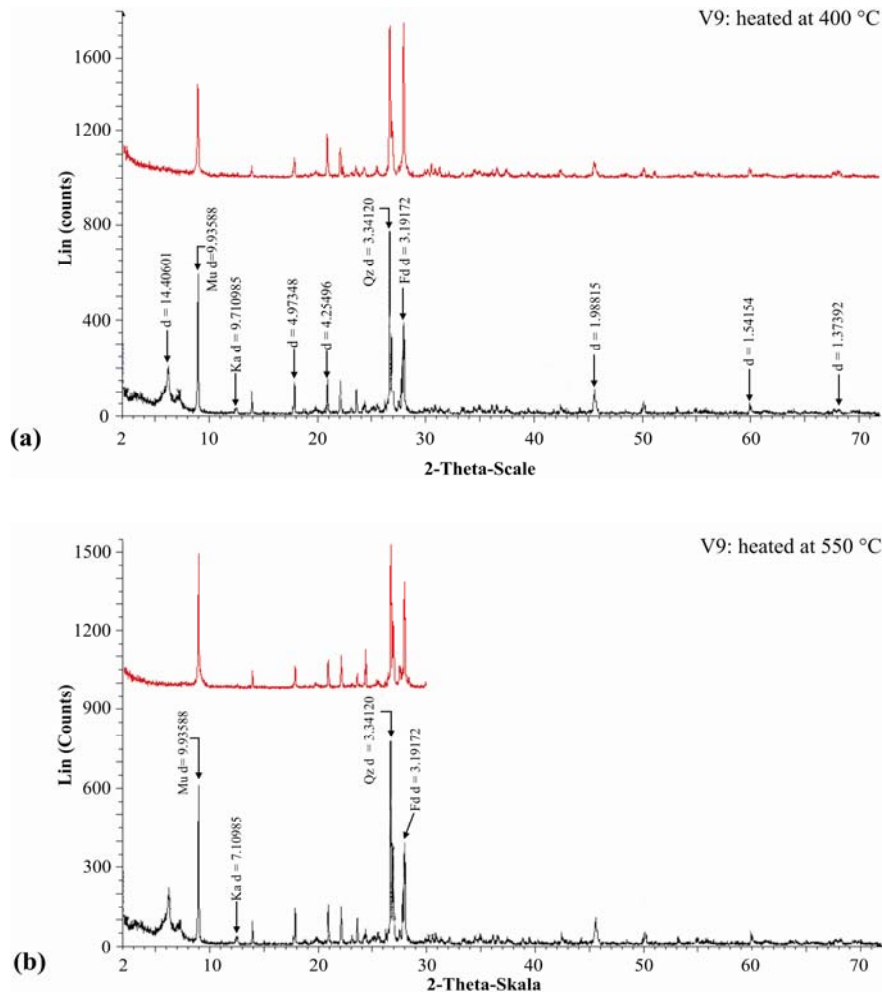
tererweiterung von  $d = 14 \text{ \AA}$  nach  $d = 16.6 \text{ \AA}$ ) veranschaulicht (Abb. 25b). Spuren von Kalzit sind durch die Beugungsreflexe bei  $3.86 \text{ \AA}$  (102) und  $3.03 \text{ \AA}$  (104) repräsentiert. Des Weiteren lässt sich Kaolinit aufgrund der charakteristischen Beugungsreflexe bei  $d = 3.5 \text{ \AA}$  (002) und  $d = 7.1 \text{ \AA}$  (001) (kombinierter Peak Ka+Chl) erkennen.

In Probe V9 (toniger Mergel aus 3 m) dominieren ebenfalls Phyllosilikate (Muskovit und Kaolinit). Die charakteristischen Linien der Chlorite ( $d = 14 \text{ \AA}$  (001) und  $d = 4.7 \text{ \AA}$  (003)), welche mit max. 5 % (pers. Mitt. Frau Prof. Perraki) an der Zusammensetzung des Rückstandes beteiligt sind, können in dieser Probe nicht beobachtet werden. Quarz ( $d = 3.3 \text{ \AA}$ ) und Feldspat ( $d = 3.1 \text{ \AA}$ ) treten mit relativ hohen Gehalten auf (Abb. 26a, b).

Nach einer Behandlung mit Ethylenglykol lassen sich quellfähige Phasen anhand der Verschiebung des Peaks von  $d = 14 \text{ \AA}$  nach  $d = 16.6 \text{ \AA}$  veranschaulichen.

Außerdem fehlt der Peak bei  $d = 14 \text{ \AA}$  ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), welcher einen guten Indikator für eine Präsenz von Vermiculit darstellt (Abb. 25b). Dieses benötigt weitere spezielle Untersuchungen, die jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten würden.

Die Differentialthermische Analyse dieser Probe weist bei  $25$  bis  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  einen mäßigen Gewichtsverlust von  $3.95 \%$  auf. Das Temperaturintervall zwischen  $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt einen Gewichtsverlust ( $1.56 \%$ ) auf, welcher durch zwei schwache endotherme Peaks charakterisiert ist. Diese sind auf den Zerfall von quellfähigen Mineralen wie Kaolinit und Chlorit zurückzuführen (Abb. 22c). Bei  $\sim 910 - \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  lässt sich ein weiterer endothermer Reaktionspunkt (Glühverlust von  $0.4 \%$ ) erkennen, der zur Freisetzung von adsorptiv gebundenen Wasser führt.



**Abb. 26.** Röntgendiffraktogramme der Sektion Vegora. **(a)** Probe 9 getempert bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , **(b)** Probe 9 getempert bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mu = Muskovit, Ka = Kaolinit, Qz = Quarz, Fd = Feldspat.

#### 7.4. INTERPRETATION

Die röntgenographische Untersuchung der Proben zeigt, dass die mineralische Zusammensetzung der untersuchten Horizonte (innerhalb aller drei Sequenzen) relativ geringen qualitativen Änderungen unterliegt. Lediglich im tonig-mergelig-humosem Material ist eine Dominanz von Phyllosilikaten wie Kaolinit und Chlorite beobachtbar. Hingegen zeigen mergelige Partien ein signifikantes Vorherrschen von Kalzit und Gips. Vor allem das tonmineralogische Spektrum lässt Rückschlüsse auf die Edukte zu, welche unter bestimmten klimatischen Bedingungen (Verwitterungs- und Bodenbildungsprozesse) entstanden sind. So deuten generell Chlorite und Illite auf kalte trockene und Kaolinite auf wärmere Klimata hin.

Es ist jedoch zu beachten, dass eine Vielzahl von Faktoren die paläoklimatologische Interpretation der Tonmineralassoziationen beeinflusst: Der chronologische Verwitterungsfaktor ist überwiegend von der tektonischen und geomorphologischen Stabilität des sedimentär-kristallinen Hinterlandes abhängig. Erosive und kinetische Prozesse können des Weiteren auch zu einer selektiven Veränderung des Tonspektrums führen. Diese Erkenntnis lässt sich auch auf die in Betracht kommenden Liefergebiete übertragen. Jene liegen jeweils an der Ostflanke des Askiongebirges und der Westflanke des Vermiongebirges. Der von Chamley (1989) errechnete kritische Wert, unterhalb dessen von einer paläoklimatologischen Interpretation der Tonmineralassoziationen abgesehen werden soll, liegt bei einer Teufe von 2.5 km. Dieser Parameter spielt für den Bereich der Ptolemais-Senke keine signifikante Rolle, da die relativ geringen Subsidenzraten sicherlich nicht zu wesentlichen Veränderungen der mineralischen Substanz geführt haben.

Die Genese der **Gibbsite** kann nach Jasmund (1993) auf die verlangsamte Hydrolyse während der Verwitterungsprozesse aluminiumhaltiger Silikate (Feldspäte) und damit freigesetzter Aluminiumionen zurückgeführt werden. Hierbei genügt es, wenn die Desilifizierung unter 0.5 mg Si/l absinkt und es so nicht mehr zur Tonmineralneubildung kommt.

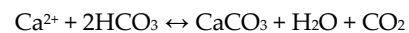
Das Auftreten von **Kaoliniten** kann nach Heim (1990) auf eine intensive chemische Verwitterung, wie sie rezent im Bereich tropischer und subtropischer Klimata angetroffen wird, zurückgeführt werden. Folgende Faktoren begünstigen die Genese: (i) eine geringe  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Konzentration in der Verwitterungslösung, welche eine Hemmung der Polymerisation begünstigt, (ii) langsame Al-Hydroxidfällungen, (iii) ein niedriges Si-/Al-Verhältnis in der Verwitterungslösung sowie (iv) ein saures Milieu mit pH-Werten von 5 und möglichst geringe Anteile von Zwei-

schichtkationen. Somit dokumentiert das Auftreten von Kaolinit humide relativ warme Perioden.

Das Vorkommen von **Montmorillonit**, welches sich auf nur eine Probe der Sektion Lava beschränkt, deutet laut Jasmund (1993) auf überwiegend tropische Klimata und einer mangelnden Drainage.

Genau wie ihr Chemismus so können Herkunft und Genese der hier auftretenden **Chlorite** im sedimentären Bereich stark variieren. Das Spektrum reicht von magmatischen, metamorphen, hydrothermalen und diagenetischen in-situ-Bildungen bis hin zu Umbildungen im Sediment (Heim, 1990). Geht man von einer Um- bzw. Neubildung aus, so können für die in den tonig, mergeligen z.T. sandigen Partien auftretenden Chloriten recht günstige chemische Voraussetzungen für ihre Entstehung angenommen werden. Diese wären nach Heim (1990): (i) hohe pH-Werte und (ii) hohe  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentrationen (bei niedrigen Oxidationspotential auch  $\text{Fe}^{2+}$ ) bereits im frühdiagenetischen Stadium, verstärkt jedoch bei relativ erhöhten P-T-Bedingungen. Sie können somit als Indikator für kalte und/oder trockene Klimata angesehen werden.

Die Genese von **Kalzit** in limnischen Systemen spiegelt die geringen Mg-Gehalte im Wasser wider. Gebildet wird Kalzit gemäß der chemischen Gleichgewichtsreaktion:



Es ist besonders zu beachten, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion mit steigender Temperatur auf die rechte Seite verlagert.

Die beobachteten **Dolomite** sind mit großer Wahrscheinlichkeit im frühdiagenetischen Stadium entstanden. Alle gängigen Vorstellungen zur Dolomitierung gehen davon aus, dass Fluide mit einem sehr hohen Mg-Ca-Verhältnis von 5 – 10 an diesem Bildungsprozess entscheidend beteiligt sind. Die von Tucker et al. (1990) erwähnte mikrobielle Entstehung von Dolomit im Zuge der Degradation von organischen Material während der Frühdiagenese, der in allen untersuchten Sequenzen vorhanden ist, kann hier als sinnvolles Modell angesehen werden. Als Mg-Quelle können im Untersuchungsgebiet die umliegenden karbonatisch/dolomitischen Serien des Vermion-Gebirges betrachtet werden. Das Magnesium wurde sicherlich über (i) Flüsse und/oder (ii) das Grundwasser in das System eingetragen.

Die Herkunft der **Quarzkörner**, welche in den säureunlöslichen Rückständen der karbonatischen Partien sehr häufig sind, ist aufgrund der hohen Stabilität des Quarzes gegenüber mechanischen und chemischen Einflüssen detritisch erklärbar.

Als Liefergebiet kommen hier vor allem die metamorph-magmatischen Abfolgen des Vermion im E, Askion im W und des Kamvounia-Gebirgszuges im SE in Betracht. Die mikroskopische Beobachtung an den Quarzen ergab keine Hinweise auf ihre alternative Entstehung durch Silifizierungsprozesse von Fossilfragmenten. Da **Feldspäte** verwitterungsempfindlich sind, wandeln sie sich bei der Anwesenheit von sauren Porenwässern teilweise in Kaolinit um. Bei den identifizierten Feldspäten handelt es sich sehr wahrscheinlich um authigene Bildungen der Albit-Orthoklas-Mischreihe mit den Endgliedern  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albit) und  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (Kalifeldspat). Kalknatronfeldspäte konnten mittels Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden.

Der Feldspat-Gehalt variiert in Abhängigkeit von der Karbonatmatrix. So weisen die karbonatreicheren Partien einen höheren Gehalt an Feldspat auf als die karbonatärmeren. Die Familie der Glimmer wird vor allem durch **Muskovit** vertreten. Diese Minerale, welche als Verwitterungsprodukte angesehen werden können, wurden mit ziemlicher Sicherheit fluvio-äolisch in die limnischen Systeme eingetragen. Die humideren Klimaphasen sind hier vor allem durch das Auftreten von **Gips** charakterisiert. Dieser entsteht als sekundäre Bildung aus Anhydrit durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  unter intensivem Verwitterungseinfluss im vorherrschenden humiden Klima.

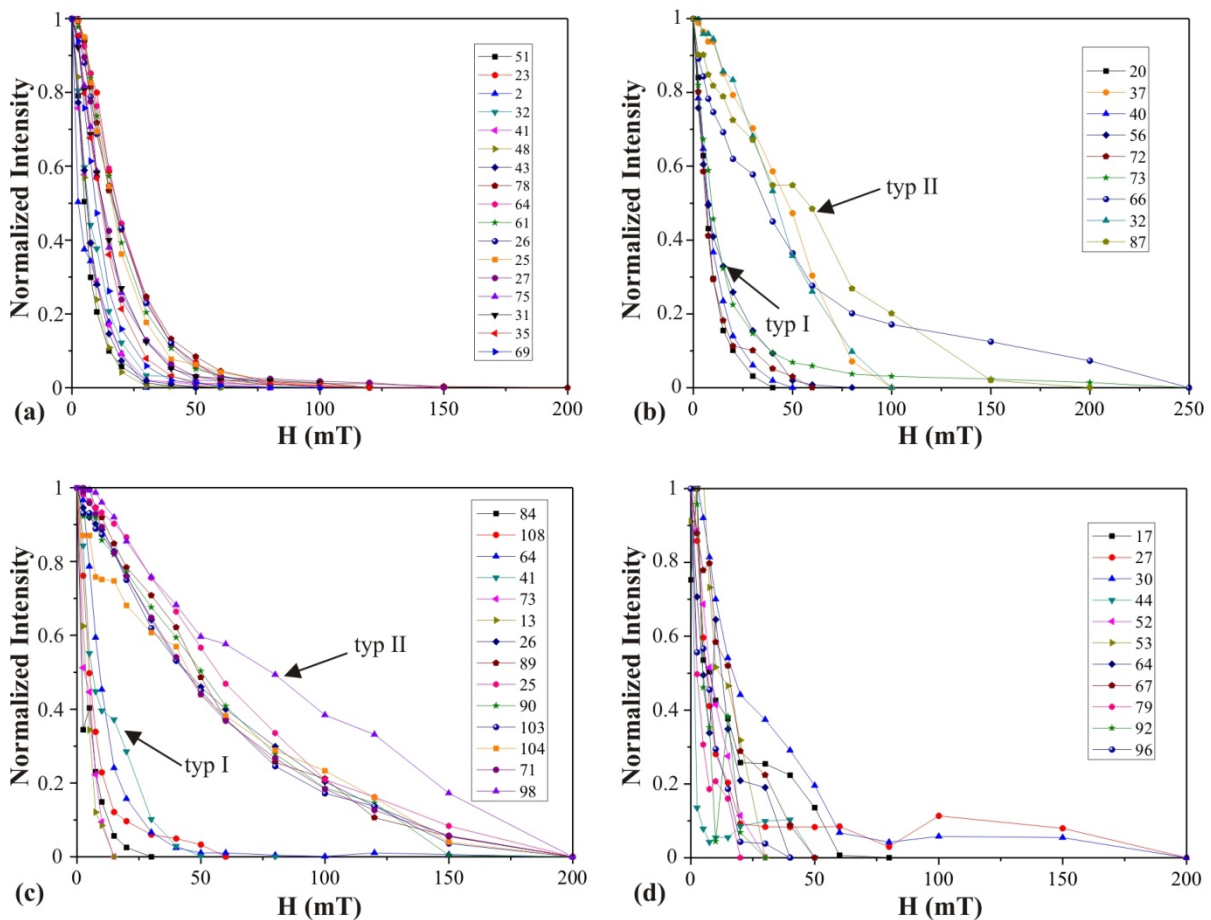
## 8. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER PALÄO- UND GESTEINSMAGNETISCHEN DATEN

### 8.1. ENTMAGNETISIERUNGSVERSUCHE UND ORTHOGONALE ZIJDERVELD-DIAGRAMME

Im Folgenden soll das Entmagnetisierungsverhalten analysiert werden, um so vorab dominierende Entmagnetisierungscharakteristika innerhalb der Sektionen herauszufiltern.

Die Entmagnetisierungsversuche in Abb. 27a zeigen einen homogenen konkaven Kurvenverlauf. In diesem Zusammenhang treten hier ausschließlich niedrige MDF-Werte von 6 – 20 mT auf. Begründet dadurch, dass die absolute Entmagnetisierung der Proben bei Feldern von 30 – 75 mT erreicht wird, kann darauf geschlossen werden, dass innerhalb der Lavaabfolge niedrigkoerzitive Minerale dominieren. Die Proben der Sektion Vegora zeigen eine deutliche

Dreiteilung der Kurventypen. Typ I (Probe: 20 (11 m), 72 (52.2 m), 40 (34.1 m) und 56 (44.7 m) besitzt einen niedrigen MDF (bis 9.3 mT) und zeigt einen konkaven Kurvenverlauf an, der mit einem großen Intensitätsabfall verbunden ist (Abb. 27b). Die absolute Entmagnetisierung wird fast immer bei ~80 mT erreicht. Kurventyp I deutet auf eine Präsenz niedrigkoerzitiver Minerale. Typ IIa (Proben 32 (17.9 m), 37 (27.7 m), 66 (49.5 m) und 87 (58.93 m) zeichnet sich durch hohe MDF-Werte von bis zu 56.5 mT aus. Die vollständige Entmagnetisierung dieser teilweise linear abfallenden Kurven wird erst bei Feldstärken von >100 mT erreicht. Die geringe Remanenzabnahme der Entmagnetisierungskurven deutet hier auf eine Dominanz hochkoerzitiver Minerale. Kurventyp III Probe 73 (52.4 m) weist ähnliche MDF-Werte und einen Intensitätsabfall wie Kurventyp I auf. Im Gegensatz zu diesem lässt sich Typ III erst bei Feldstärken von >200 mT entmagnetisieren. Diese Eigenschaften deuten auf eine hartmagnetische Magnetisierungskomponente.



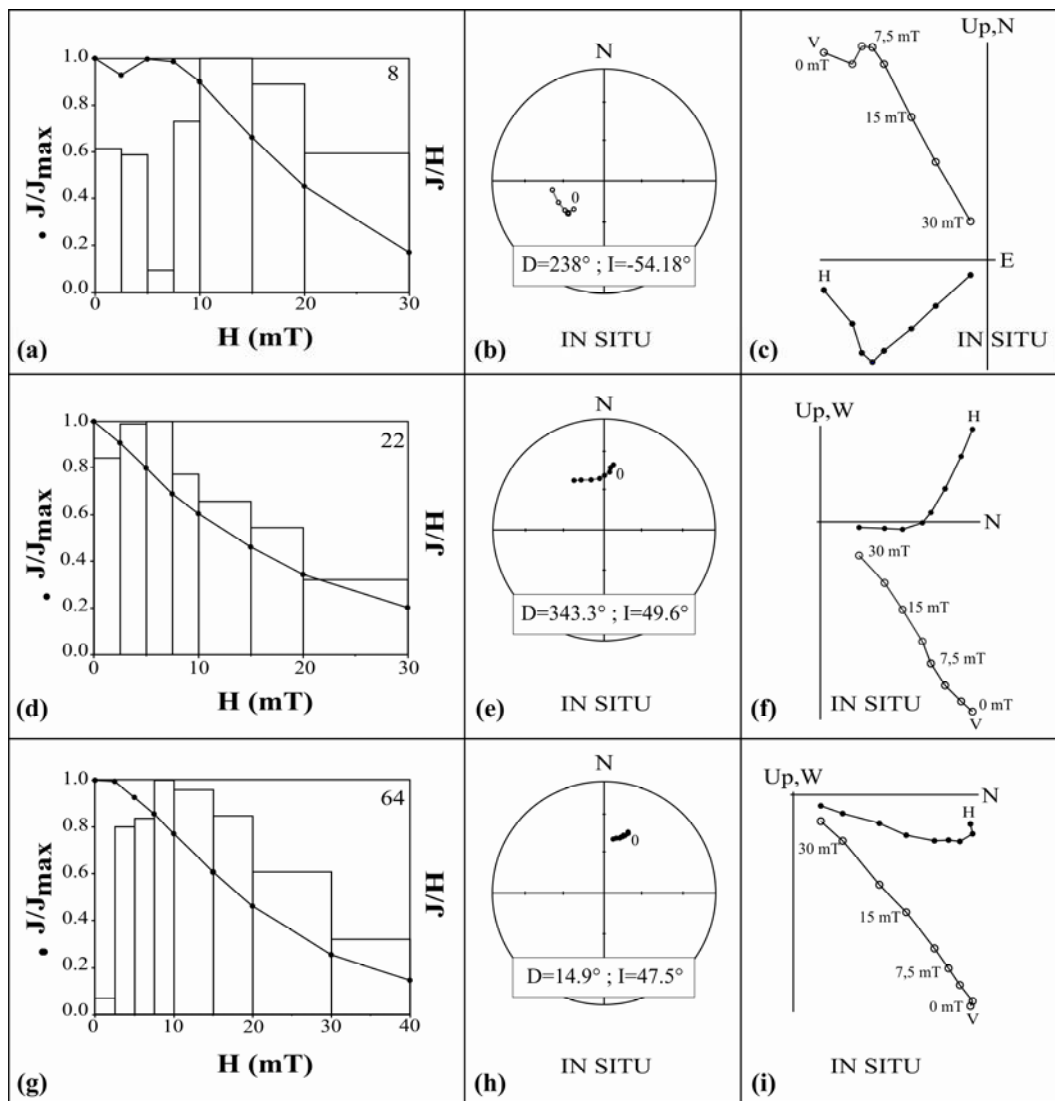
**Abb. 27.** Entmagnetisierungs-Kurventypen der Sektionen Lava (a), Vegora (b), KAP-107 (c) und Achlada (d) Normiert auf den maximalen NRM-Intensitätswert. Die dargestellten Proben repräsentieren alle innerhalb der Sektionen auftretenden Entmagnetisierungscharakteristika.

Eine Zweiteilung der Kurventypen lässt sich ebenfalls innerhalb der Bohrung KAP-107 erkennen. Die Proben 25 (147.2 m), 26 (147.25 m), 71 (184.43 m), 90 (213.22 m), 98 (215.05 m), 103 (216.46 m) und 104 (216.48 m) sind durch einen hohen MDF-Wert (40 – 80 mT) gekennzeichnet (Abb. 27c). Diese hochkoerzitativen Phasen sind Kurventyp IIb zuzuordnen und erreichen auch bei Feldstärken von 200 mT keine vollständige Entmagnetisierung. Kurventyp I (Probe 13 (142.25 m), 84 (209.15 m), 108 (217.8 m), 64 (179.65 m), 41 (160.2 m)) besitzt niedrige MDF-Werte von ~10 mT und zeigt eine Entmagnetisierung bei <80 mT.

Der größte Teil der untersuchten Proben der Achlada Sektion entspricht keinem der zuvor erwähnten Kurventypen. Die MDF-Werte zeigen eine Variation von 0 – 25 mT (Abb. 27d). Aufgrund dessen, dass zum Ende des Entmagnetisierungsvorganges die Gesamtintensität der Proben wieder zunimmt und diese somit einen Remanenzwerb aufzeigen, kann auf eine Dominanz von wechselfeldstabilen Magnetisierungskomponenten ohne stabile Richtung geschlossen werden. Dieser Sachverhalt soll mittels weiterer

Untersuchungen in Form von orthogonalen Projektionen sog. Zijderfeld-Diagrammen geklärt werden. Eine direkte Analogie zwischen den differenzierten Kurventypen und den lithologischen Horizonten ist an den Profilen von Vegora und der Bohrung KAP-107 nicht erkennbar. Die Sektionen Lava und Achlada zeigen hingegen, dass innerhalb der unterschiedlichen Lithologien jeweils ein charakteristischer Kurventyp dominiert.

Um die stabile Magnetisierungsrichtung (ChRM) zu bestimmen, wurden die Entmagnetisierungsdaten mittels der Software Palmag (Maier & Bachadse, 1994) ausgewertet. Die primordiale ChRM ist als mittlere Richtung von nachfolgenden Entmagnetisierungsschritten geringster Streuung zu verstehen. Dieser Sachverhalt ist gegeben, wenn (i) die Entmagnetisierungskurve eine kontinuierliche Abnahme der Intensität aufzeigt, (ii) die resultierenden Vektoren eine enge Gruppierung um einen Mittelwert bilden und (iii) die Horizontal- und Vertikalkomponente eine monotone Abnahme zum Nullpunkt des Zijderfeld-Diagramms aufweisen.



**Abb. 28.** Darstellung der paläomagnetischen Daten (Sektion Lava) am Beispiel der Proben 8, 22 und 64. (a, d, g) Entmagnetisierungskurve, (b, e, h) stereographische Projektion, offene Symbole repräsentieren eine negative, geschlossene Symbole eine normale Richtung, (c, f, i) Vektordiagramm nach Zijdeveld (1967), offene Symbole: Vertikalkomponente, geschlossene Symbole: Horizontalkomponente. Die dargestellten Proben sind repräsentant für alle Proben der Sektion Lava.

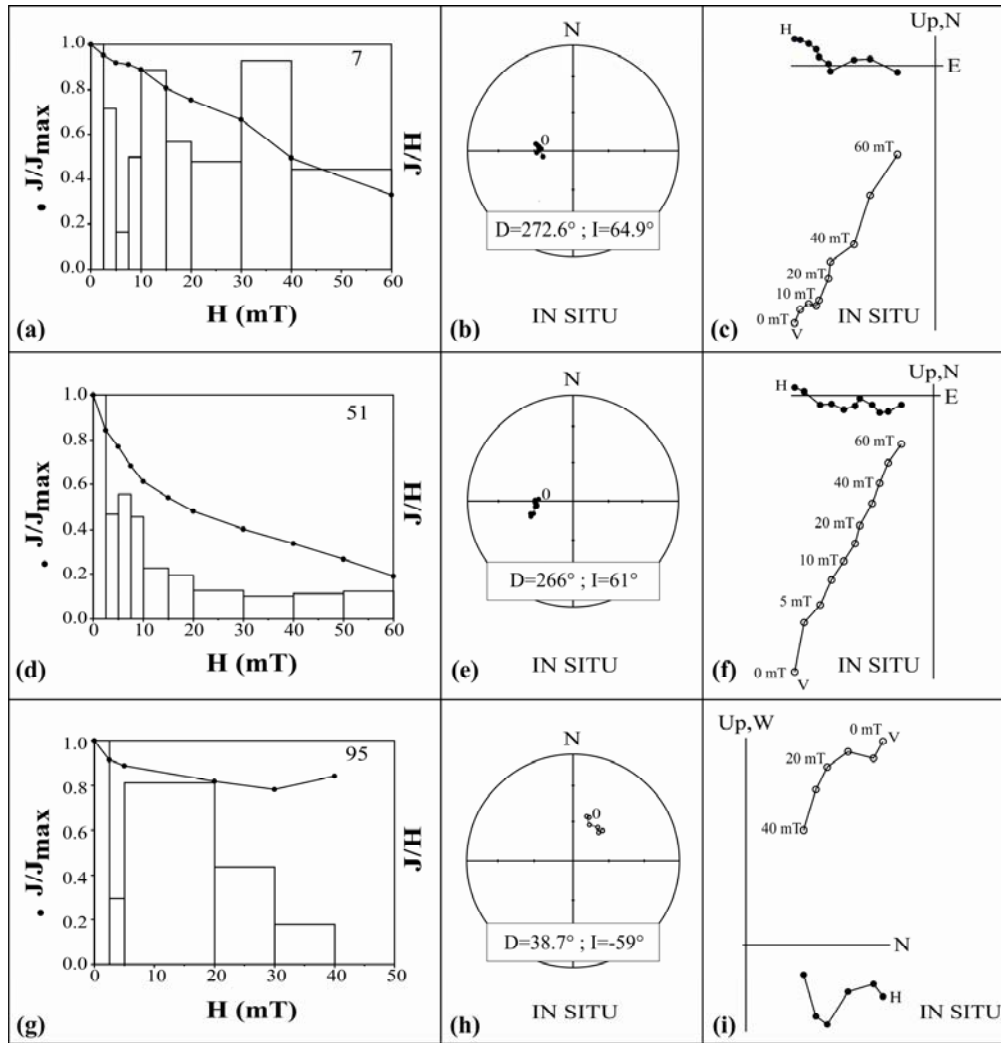
Ein Beispiel für eine Zweikomponentenremanenz ist in Abb.28 (a, b, c) dargestellt. Beide Remanenztypen sind durch eine inverse Richtung charakterisiert. Vor der Eliminierung der reversen weichen Komponente beträgt die Anfangsintensität der NRM 5.99 mA/m. Bei einem Entmagnetisierungsschritt von 2.5 mT steigt die Intensität von 5.55 mA/m auf 5.97 mA/m an. Die NRM der zweiten inversen Komponente sinkt bis 30 mT kontinuierlich auf 1.02 mA/m. Diese Zweikomponentenremanenz spiegelt sich ebenfalls in der stereographischen Projektion in einer Streuung der resultierenden Vektoren wieder. Aus der kartesischen Richtungskomponente lässt sich durch die Lage der Vektorendpunkte erkennen, dass diese gerade auf den Ursprung zulaufen. Die Inklination der ChRM zeigt eine steile negative Richtung von  $-54.18^\circ$ , die Deklination beträgt  $238^\circ$ .

Eine charakteristische stabile Einkomponentenremanenz normaler Polarität ist in Abb.28 (d, e, f) dargestellt. Die Anfangsintensität verringert sich von 17.26 mA/m nahezu linear auf 3.49 mA/m. Anhand der Lagenkugeldarstellung lässt sich eine mäßige Streuung der Magnetisierungskomponenten beobachten. Aus der orthogonalen Zijdeveld Projektion wird eine teilweise diskontinuierliche Reduktion der Horizontal- und Vertikalkomponente zum Nullpunkt des Koordinatensystems ersichtlich. Aus diesen Ergebnissen resultiert eine steile normale Inklination der ChRM von  $49.6^\circ$  und eine Deklination von  $343.3^\circ$ .

Abb.28 (g, h, i) zeigt einen ähnlichen Verlauf der Richtung und Intensität an. Diese Entmagnetisierungscharakteristik repräsentiert den größten Teil der Lava Proben.

Die Remanenz wird durch eine stabile steile normale Richtungskomponente dominiert, deren Intensität einen kontinuierlichen Remanenzabbau von 8.34 mA/m hin zu 1.22 mA/m anzeigt. Diese stabile Magnetisierungskomponente ist durch eine geringe Streuung der resultierenden Vektoren innerhalb der stereographischen Projektion gekennzeichnet. Aus der orthogonalen Vektordarstellung kann eine Abnahme der vertikalen Remanenzkomponenten entlang einer Geraden durch den Ursprung beobachtet werden. Zusammengefasst kann eine Inklination und Deklination der ChRM von  $47.5^\circ$  und  $14.9^\circ$  festgehalten werden.





**Abb. 29.** Darstellung der paläomagnetischen Daten (Sektion Vegora) am Beispiel der Proben 95, 51 und 7. (a, d, g) Entmagnetisierungskurve, (b, e, h) stereographische Projektion, offene Symbole repräsentieren eine negative, geschlossene Symbole eine normale Richtung, (c, f, i) Vektordiagramm nach Zijdeveld (1967), offene Symbole: Vertikalkomponente, geschlossene Symbole: Horizontalkomponente. Die dargestellten Proben sind repräsentant für alle Proben der Sektion Vegora.

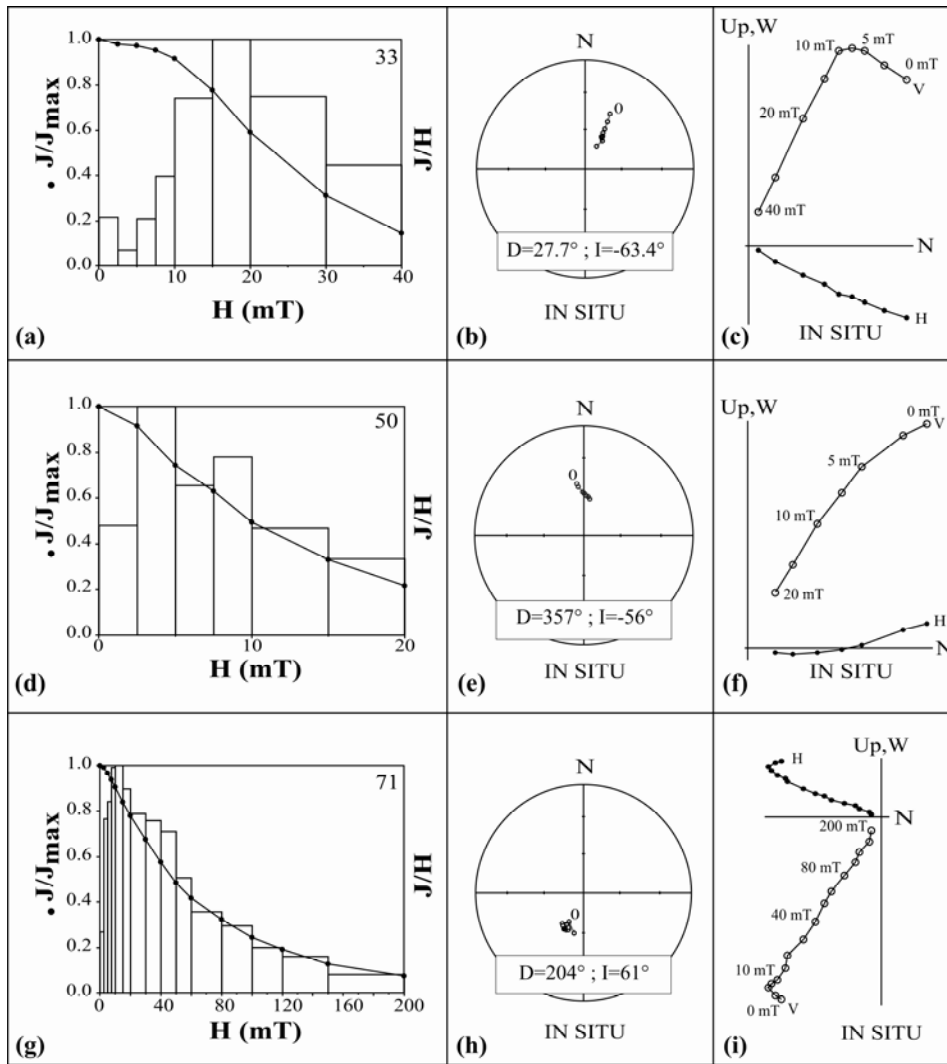
Probe 7 (22.7 m) (Abb. 29a, b, c) weist eine NRM von 0.7 mA/m auf, welche bis 60 mT nahezu linear auf 0.3 mA/m abnimmt. Hierbei handelt es sich um eine fast reine Einkomponentenremanenz mit einer Überlagerung durch eine sekundäre Magnetisierungskomponente. Alle Remanenzvektoren gruppieren in der flächentreuen Lagenkugelprojektion um eine steile normale Richtung. Eine eindeutige Abnahme der Horizontal- und Vertikalkomponente zum Nullpunkt des kartesischen Vektordiagramms ist nicht festzustellen. Die ChRM ist durch eine Inklination von  $64^\circ$  und eine Deklination von  $272^\circ$  charakterisiert.

Probe 51 (41.9 m) (Abb. 29d, e, f) weist bis 60 mT ein nahezu reines Einkomponentensystem auf. Die Anfangsintensität beträgt 0.4 mA/m und nimmt kontinuierlich bis 60 mT auf 0.08 mA/m ab. Innerhalb der flächentreuen Lagenkugelprojektion ist eine Gruppierung um eine steile normale Richtung zu erkennen.

Im Gegensatz zur Horizontalkomponente weist die Vertikalkomponente nur geringe Variationen auf und verläuft durch den Koordinatenursprung des Zijdeveld-Diagramms. Anhand dieser Resultate wurde die ChRM durch einen Inklinationswert von  $61^\circ$  und einen Deklinationswert von  $266^\circ$  fixiert.

Das Beispiel in Abb. 29 (g, h, i) repräsentiert die Probe 95 (62.93 m), welche durch eine wechselfeldstabile Remanenz inverser steiler Richtung charakterisiert ist. Die NRM beträgt 0.13 mA/m und nimmt während des Wechselfeldentmagnetisierungsschrittes 30 mT auf 0.1 mA/m ab. Bei 40 mT nimmt die Gesamtintensität erneut wieder zu und erreicht einen Wert von 0.78 mA/m. Diese Wechselfeldstabilität äußert sich ebenfalls innerhalb der stereographischen Projektion in einer mäßigen Streuung der Magnetisierungskomponenten.

Die orthogonale Projektion weist einen gekrümmten Verlauf der Horizontal- und Vertikalkomponente auf. Eine Abnahme der Remanenzkomponenten zum Ursprung des Koordinatensystems kann nicht beobachtet werden. Somit kann diese stabile Magnetisierung nicht als stabile Richtung betrachtet werden. Anhand dieser Ergebnisse konnte ein Inklinations- und Deklinationswerte der ChRM von  $-59$  und  $38.7^\circ$  ermittelt werden.



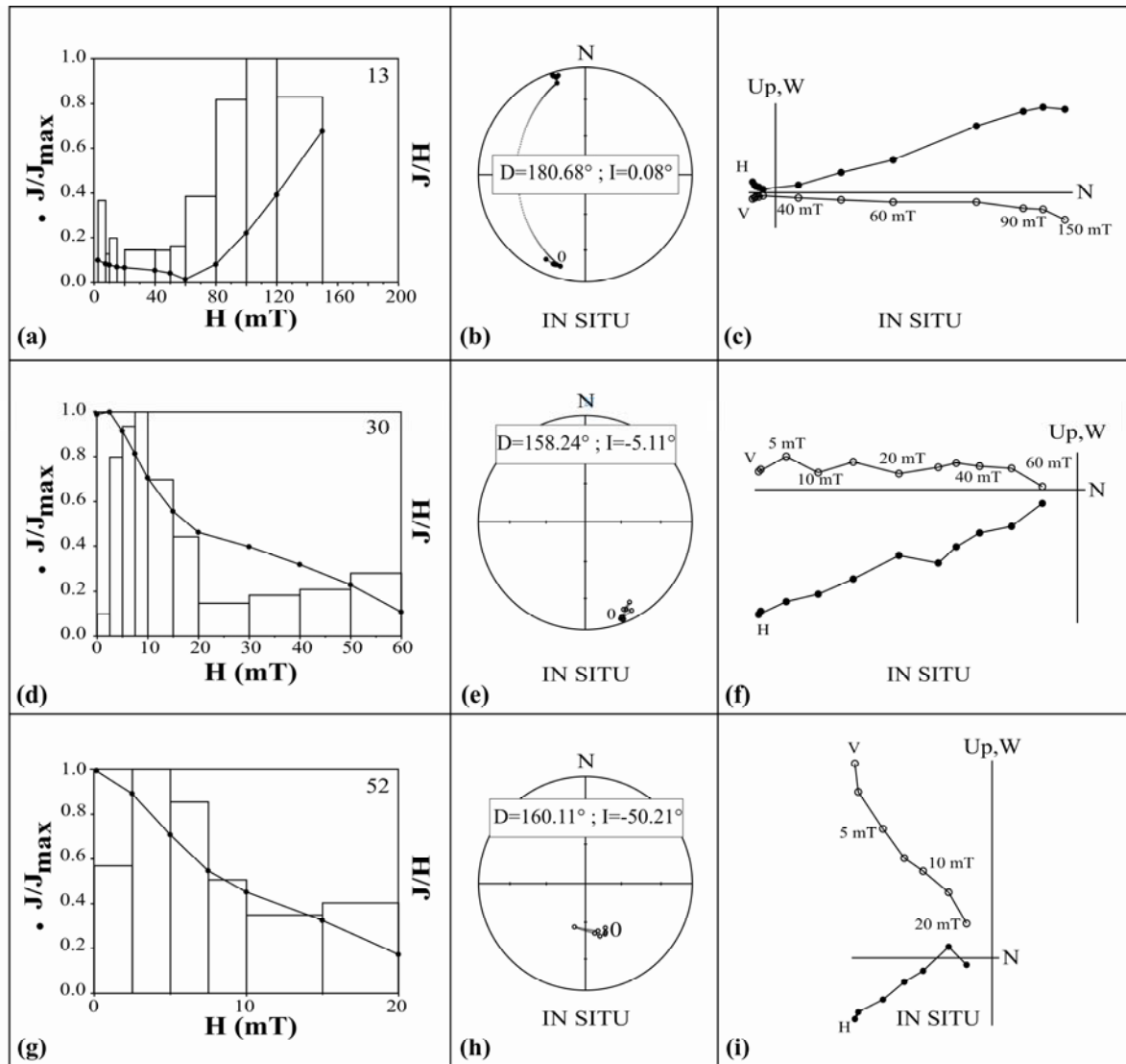
**Abb. 30.** Darstellung der paläomagnetischen Daten (Bohrung KAP-107) am Beispiel der Proben 71, 50 und 33. (a, d, g) Entmagnetisierungskurve, (b, e, h) stereographische Projektion, offene Symbole repräsentieren eine negative, geschlossene Symbole eine normale Richtung, (c, f, i) Vektordiagramm nach Zijderveld (1967), offene Symbole: Vertikalkomponente, geschlossene Symbole: Horizontalkomponente. Die dargestellten Proben sind repräsentant für alle Proben der Bohrung KAP-107.

Die Anfangsintensität der Probe 33 (-151.8 m) (Abb. 30a, b, c) beträgt 8.91 mA/m und nimmt bis 40 mT kontinuierlich auf 1.31 mA/m ab. Hierbei handelt es sich um eine Zweikomponentenremanenz inverser steiler Magnetisierungsrichtung. Diese Komponenten verursachen innerhalb der stereographischen Projektion eine deutliche Streuung und einen gekrümmten Verlauf der vertikalen Richtungen in der orthogonalen Vektordarstellung. Die Inklination der ChRM ist durch eine inverse steile Richtung von  $-63.4^\circ$  charakterisiert, die Deklination liegt bei  $27.7^\circ$ .

Probe 50 (-168.3 m) (Abb. 30d, e, f) hat eine Intensität von 6.07 mA/m, welche durch einen Entmagnetisierungsschritt von 20 mT auf 0.06 mA/m reduziert wird. Aufgrund dessen, dass es sich hierbei um eine Einkomponentenremanenz inverser Polarität handelt, weisen die Magnetisierungskomponenten innerhalb der stereographischen Projektion keinerlei Streuung

auf. Diese stabile Richtung lässt sich ebenso anhand des orthogonalen Zijderveld-Diagramms nachverfolgen. Beide kartesischen Komponenten sind durch eine nahezu kontinuierliche Abnahme zum Koordinatenursprung charakterisiert. Somit weist die Inklination der ChRM eine stabile steile Richtung von  $-56^\circ$  auf, die Deklination beträgt  $357^\circ$ .

Probe 71 (-184.43 m) (Abb. 30g, h, i) zeigt eine nahezu stabile reine Einkomponentenremanenz normaler Polarität an. Die NRM beträgt 1.02 mA/m und sinkt bei 200 mT auf eine Intensität von 0.0768 mA/m ab. Innerhalb der stereographischen Projektion ist eine Gruppierung der Magnetisierungskomponenten um eine steile Richtung zu erkennen. Das Zijderveld-Diagramm zeigt, dass die resultierenden Vektoren auf den Nullpunkt zulaufen (Abb.30 b). Resultierend aus diesen Ergebnissen beträgt die Inklination der ChRM  $61^\circ$  und die Deklination  $204^\circ$ .



**Abb. 31.** Darstellung der paläomagnetischen Daten (Sektion Achlada) am Beispiel der Proben 13, 30 und 52. **(a, d, g)** Entmagnetisierungskurve, **(b, e, h)** stereographische Projektion, offene Symbole repräsentieren eine negative, geschlossene Symbole eine normale Richtung, **(c, f, i)** Vektordiagramm nach Zijdeveld (1967), offene Symbole: Vertikalkomponente, geschlossene Symbole: Horizontalkomponente. Die dargestellten Proben sind repräsentant für alle Proben der Sektion Achlada.

Abb.31 (Probe 13, 1.7 m) (Abb. 31a, b, c) repräsentiert eine wechselfeldstabile Remanenz. Die NRM beträgt 0.47 mA/m und sinkt bis zum Entmagnetisierungsschritt von 60 mT auf 0.07 mA/m. Hieraus wird erkennbar, dass zunächst nur eine flache positive Richtung zerstört wird. Bei 80 mT steigt die Gesamtintensität auf 4.68 mA/m wieder an. Dieses Indiz deutet auf einen Erwerb einer gyroremanenten Magnetisierung. Die wechselfeldstabile Komponente ist zur ersten zerstörten Richtung gegen einen Winkel von  $\pm 160^\circ$  orientiert. Innerhalb der stereographischen Projektion lässt sich eine Streuung um zwei Magnetisierungsrichtungen erkennen. Mittels der orthogonalen Vektordarstellung kann kein Geradenverlauf durch den Koordinatenursprung festgestellt werden. Die ermittelte Inklination und Deklination der ChRM beträgt 0.08 und  $180.68^\circ$ .

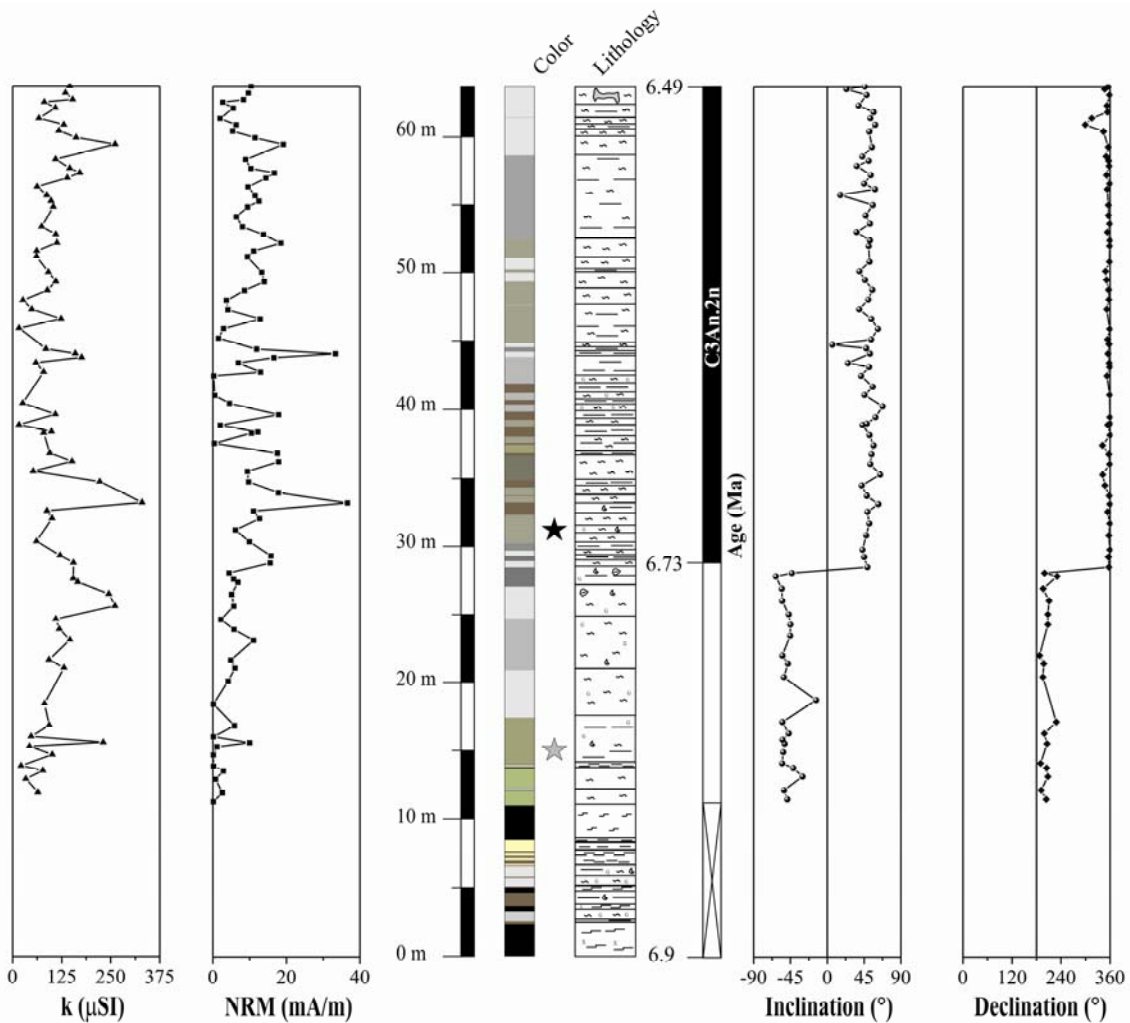
Probe 30 (Abb. 31d, e, f) stellt hingegen ein Beispiel für eine Zweikomponentenremanenz dar. Die NRM beträgt 0.16 mA/m und steigt beim ersten Entmagnetisierungsschritt von 2.5 mT auf 0.17 mA/m an. Hierbei wird die primäre inverse Richtungskomponente zerstört. Die Intensität der sekundären inversen Richtungskomponente beträgt bei 60 mT 0.02 mA/m. Aus der Lagenkugeldarstellung lässt sich jedoch nur eine geringe Streuung der Magnetisierungsrichtungen erkennen. Auch innerhalb des Zijdeveld-Diagramms sind nur geringe Krümmungen im Geradenverlauf zu beobachten. Aufgrund dieser Sachverhalte kann angenommen werden, dass beide inverse flache Richtungen nur eine geringe Abweichung aufweisen. Die Untersuchungen ergeben eine Inklination der ChRM von  $-5.11^\circ$ , die Deklination beträgt  $158.24^\circ$ .

Das dritte Beispiel zeigt eine Probe (52, 17.18 m) (Abb.31g, h, i) mit einer nahezu reinen Einkomponentenremanenz. Hierbei ist ein beinahe kontinuierlicher Intensitätsabfall der NRM von 0.11 mA/m auf 0.02 mA/m bei 20 mT zu vermerken. Diese Linearität lässt sich ebenfalls innerhalb der stereographischen und orthogonalen Projektion wieder erkennen. Die Lagenkugeldarstellung weist eine geringe Streuung auf. Aus der Vertikalkomponente lässt sich eine kontinuierliche Abnahme zum Nullpunkt des Koordinatenursprungs erkennen. Die Inklination der ChRM weist mit  $-50.21^\circ$  eine steile inverse Richtung auf. Die Deklination liegt bei  $160.11^\circ$ .

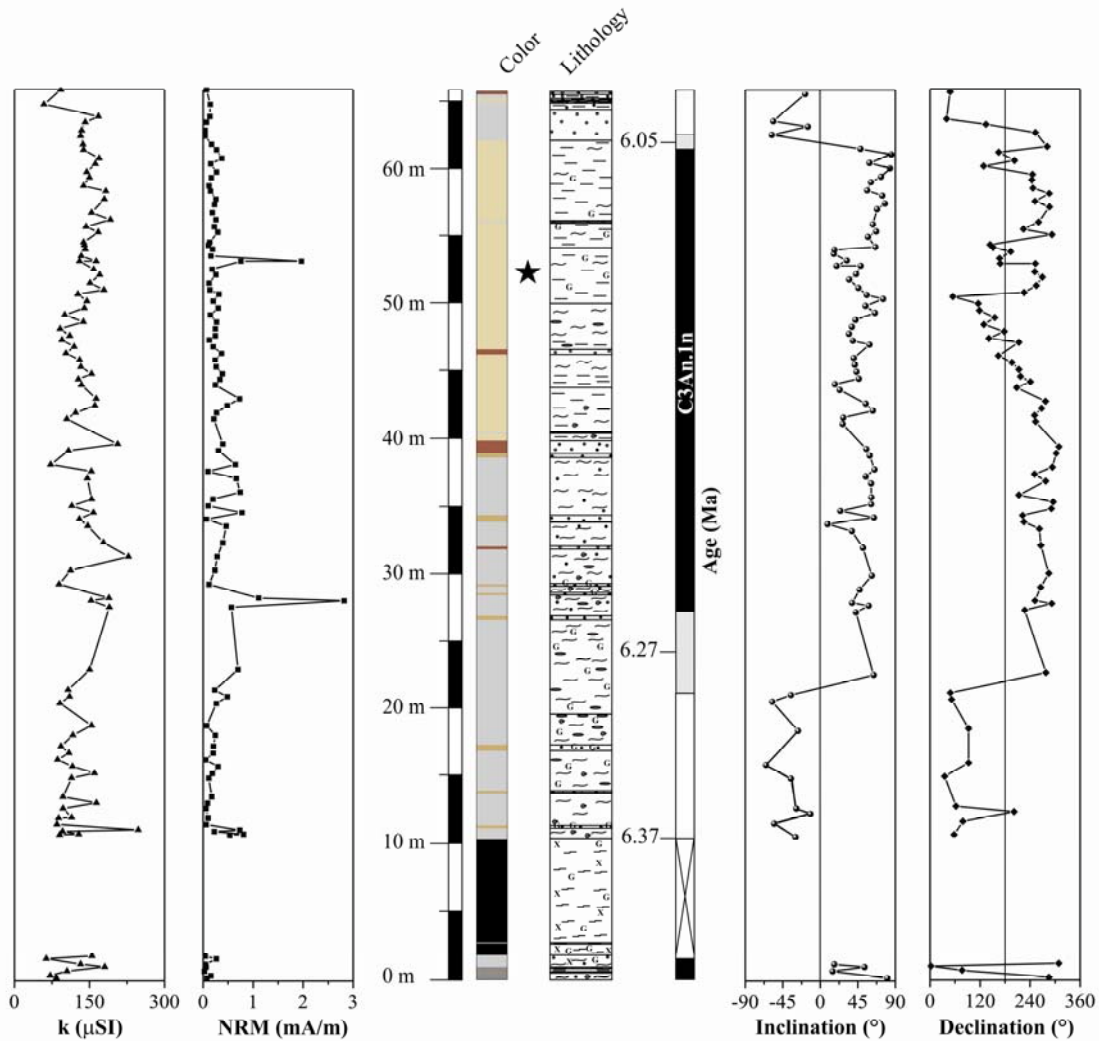
**8.2. INTERPRETATION DER PALÄOMAGNETISCHEN DATEN**

Die grundlegende magnetostratigraphische Bearbeitung des mio-pliozänen südöstlichen mediterranen Raums, geht u.a. auf Arbeiten von Hilgen (1987, 1991b, 1999) und Steenbrink (1999, 2000, 2001) zurück. Einige Proben aller Sektionen zeigen bei Feldstärken von >100 mT keine vollständige Entmagnetisierung. Eine Erklärung hierfür kann entweder in der Existenz einer Restremanenz hochkoerzitiver Phasen oder in einer viskosen Komponente liegen. Diese Annahme wird durch das Auftreten wechselfeldstabiler Remanenzen innerhalb der Vegora und Achlada Sektion bestätigt und deckt sich mit den Entmagnetisierungsergebnissen. Die Resultate ergeben für den größten Teil der Lava Proben eine stabile Richtung mit steiler inverser und flacher bis steiler normaler Inklination. Hierbei handelt es sich überwiegend um Proben, die eine Ein- bzw. Zweikomponentenrema-

nenz aufweisen, wobei die zuletzt genannte eine geringe Variation innerhalb der Intensitäten und Richtungen anzeigt. Diese Variationen sind auf eine sekundäre Überprägung unbekanntem Ursprungs zurückzuführen. Die NRM nimmt, wie bereits in Abb.29 festgestellt, kontinuierlich auf durchschnittlich 15 % ab. Bis zu einer Teufe von 26.47 m schwanken die Inklinationswerte zwischen einer flachen und steilen Richtung von -14° bis -63°. Zum Top hin dominieren ausschließlich Proben normaler Polarität zwischen 6° bis 68°. Dieser Abschnitt ist dem C3An.2n-Chron zuzusprechen (Abb. 32). Aufgrund dessen, dass die Magnetisierung durch eine einheitliche normale Polarität charakterisiert ist, kann eine in-situ Remanenz angenommen werden. Die Deklination variiert in Bereichen reverser Polarität zwischen 188 – 230° und 300 – 360° in Bereichen normaler Polarität. Die NRM-Werte schwanken bis zu einer Teufe von 26 m um ~4.4 mA/m und steigen bis zum Top hin auf Werte um ~10.74 mA/m an.



**Abb. 32.** Paläomagnetische Ergebnisse der obermiozänen Lava Sektion. Dargestellt sind neben der magnetischen Suszeptibilität (k) die NRM, Inklination und Deklination. Der schwarze und graue Stern repräsentieren stratigraphische Leitbänke (key bed und *Mammalia Apodemus* sp.3) nach de Bruijn et al. (1999). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.



**Abb. 33.** Paläomagnetische Ergebnisse der oberneogenen Vegora Sektion. Dargestellt sind neben der magnetischen Suszeptibilität ( $k$ ) die NRM, Inklination und Deklination. Der schwarze Stern gibt die vulkanische Aschelage wieder, welche von Steenbrink (2001) mittels  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  auf ein Alter von  $\pm 6.05$  Ma datiert wurde. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

Des Weiteren lässt sich eine positive Korrelation der NRM-Intensität mit der Suszeptibilität beobachten, welche Werte um  $\sim 111$  ( $\mu\text{SI}$ ) aufweist. Auffällig ist, dass die Maxima der NRM und Suszeptibilität vermehrt innerhalb toniger Partien auftreten. Diese Tatsache ist wahrscheinlich auf die Feinkörnigkeit und einen höheren Gehalt an ferromagnetischen Trägern der untersuchten Proben zurückzuführen. Anhand der magnetostratigraphischen und paläontologischen Ergebnisse (de Bruijn et al., 1999) und Korrelation des Tops sowie der Basis mit den Untersuchungsergebnissen von Steenbrink (2001), kann dem Profil der Lava Sektion ein obermiozänes Alter von 6.49 – 6.9 Ma zugewiesen werden.

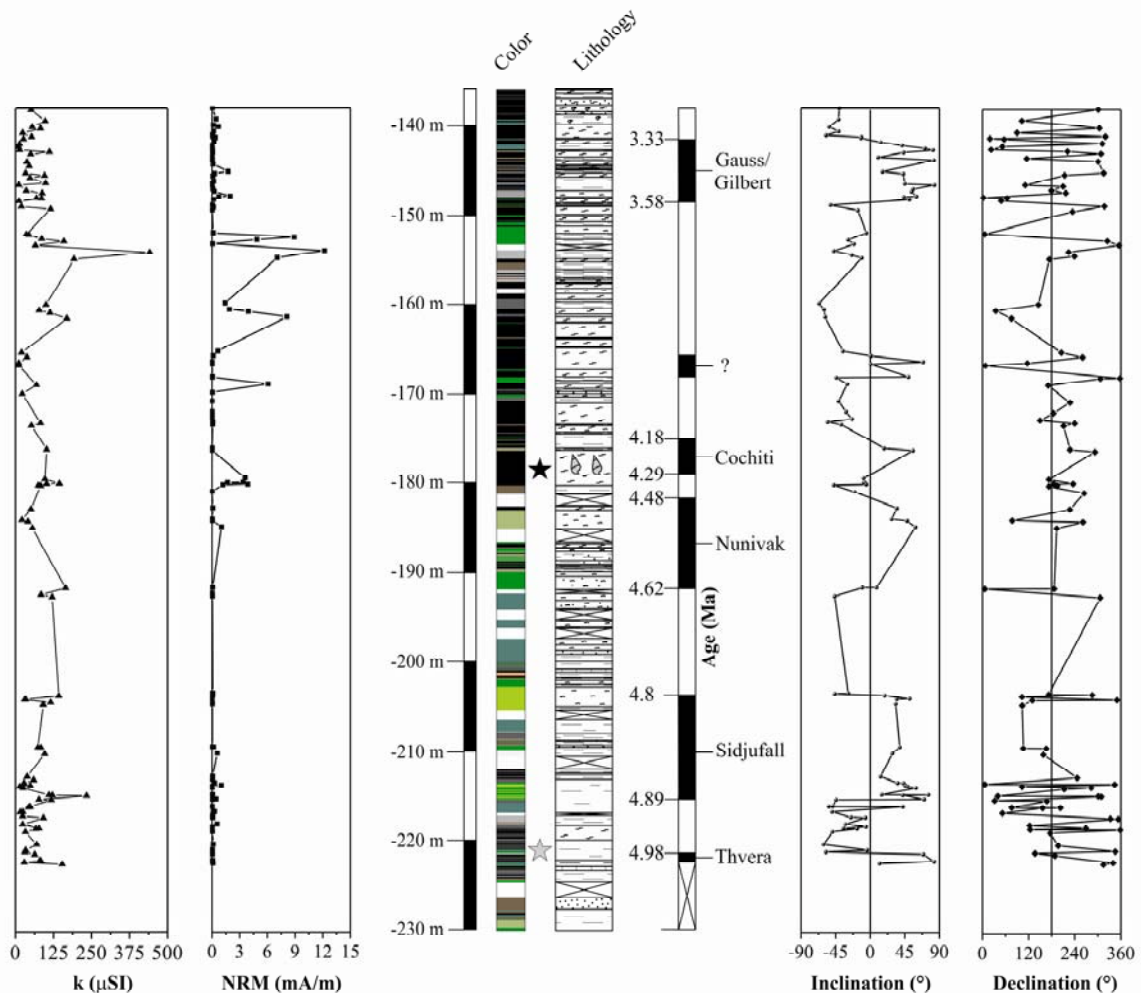
Proben aus der Vegora Sektion zeigen, neben Ein- und Zweikomponenten, ein häufiges Auftreten von wechselfeldstabilen Remanenzen an. Der zuletzt genannte Remanenztyp ist vermutlich auf die hochkoerzitativen Minerale Goethit und Hämatit zurückzuführen, welche durch eine sekundär entstan-

dene CRM generiert wurden. Für die magnetostratigraphische Auswertung und die Konstruktion der Polaritätsskala und deren Korrelation mit dem Vegora-Profil wurden lediglich Proben berücksichtigt, die eine Ein- oder Zweikomponentenremanenz aufweisen. Neben einer kontinuierlichen Abnahme (Kurventyp I) konnte ebenfalls eine seltener auftretende, diskontinuierliche Abnahme (Kurventyp II) der NRM-Intensität auf durchschnittlich 20 % beobachtet werden. Insgesamt kann nach der Wechselfeldentmagnetisierung und Interpretation der Ergebnisse auf eine große Variabilität der Inklinations- und Deklinationsdaten geschlossen werden. Inverse Inklinationswerte weisen flache bis steile Richtungen zwischen  $-13$  –  $-66^\circ$  auf. Positive Inklinationswerte variieren zwischen einer flachen Richtung von  $7^\circ$  bis hin zu einer steilen Richtung von  $83^\circ$ . Die Deklinationswerte schwanken zwischen  $308$  –  $54^\circ$  in Bereichen normaler und  $261$  –  $34^\circ$  in Abschnitten reverser Polarität.

Aufgrund der paläomagnetischen Untersuchungen kann festgestellt werden, dass markante Polaritätswechsel bei einer Teufe von 24.95 m und 61.43 m erfolgen. Somit sind die Profilabschnitte normaler Polarität dem C3An.1n- und C3An.2n-Chron (Abb. 33) zuzuordnen. Begründet dadurch, dass die xylitische Kohle einen extrem geringen Gehalt an ferromagnetischen Komponenten aufweist und somit nicht näher beprobt wurde, kann der genaue Übergang zum C3An.1n-Chron nicht ausgemacht werden. Auch hier lässt sich ein Bezug der NRM-Intensität zur Polarität herstellen. So dominieren hohe NRM-Intensitäten und damit ein höherer Gehalt an ferromagnetischen Mineralen vermehrt in Bereichen normaler Richtung. Die NRM- und Suszeptibilitätswerte weisen eine Korrelation auf. Lediglich die beiden NRM-Maxima bei 27.7 m (2.82 mA/m) und bei 52.4 m (1.96 mA/m) lassen sich innerhalb der Suszeptibilität nicht wieder erkennen. Resultierend aus den paläo-

magnetischen Daten kann dem Profil von Vegora ein obermiozänes Alter von 6.37 – 6.05 Ma zugesprochen werden.

Die Untersuchung der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon Subbecken ergab ein relativ heterogenes Bild. Es treten überwiegend Proben mit einer Ein- bzw. Zweikomponentenremanenz auf. Hier nimmt die Intensität der NRM auf durchschnittlich 14 % ab. Beide Entmagnetisierungskurventypen können beobachtet werden, so entsprechen die Proben 33 und 50 Kurventyp I, Probe 71 Kurventyp II. Des Weiteren weisen einige Proben 34 (152.08 m), 45 (165.14 m), 77 (213.15 m) und 120 (222.28 m) eine durch Rotation im Magnetfeld bedingte Gyroremanenz (GRM) auf. Eine Korrelation zwischen der GRM und der Lithologie ist demnach nicht gegeben. Besonders häufig ist diese rotationale remanente Magnetisierung bei Tiefenbohrungen anzutreffen.



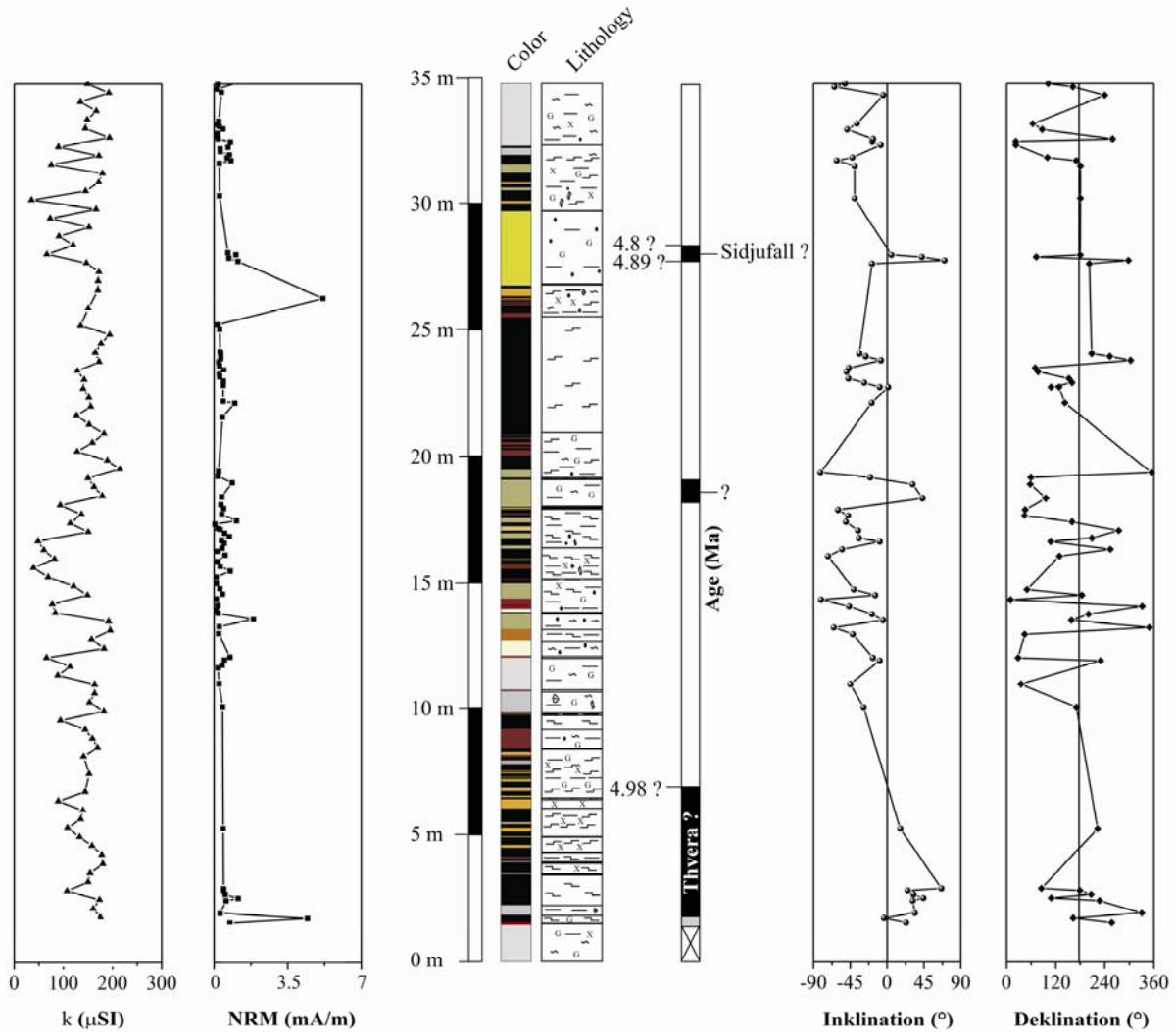
**Abb. 34.** Paläomagnetische Ergebnisse der Bohrung KAP-107. Dargestellt sind die magnetische Suszeptibilität (k), NRM, Inklination und Deklination. Der schwarze Stern repräsentiert die Neritinalleitbank, welche nach Steenbrink (2001) in die Theodoxus mb einzustufen ist und demnach ein stratigraphisches Alter von ±4.4 Ma zuzusprechen ist. Der graue Stern gibt die Lage des Glaukonithorizontes wieder, welcher ein stratigraphisches Alter von ±5 Ma aufweist. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.



## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

Hierbei wird zunächst bei 5 – 20 mT eine stabile Remanenz abgebaut. Die Aufprägung der generierten GRM lässt sich zwischen 40 und 80 mT anhand Intensitätsanstiegs erkennen. Begründet durch die Überlagerung von Remanenzen mit unterschiedlichen Koerzitivitäten führt dies zu einem kurvenförmigen Verlauf der Entmagnetisierungskurve und der kartesischen Komponenten. Dieses Verhalten deutet auf eine Präsenz des ferrimagnetischen Eisensulfides Greigit (Maher & Thompson, 1999). Die Inklination weist eine Schwankungsbreite von  $-4 - -67^\circ$  reverser Polarität und  $1 - 84^\circ$  normaler Polarität auf. Somit handelt es sich überwiegend um flache bis steile stabile Magnetisierungsrichtungen. Die Deklination variiert zwischen  $359 - 6^\circ$  innerhalb reverser Bereiche und  $358 - 3^\circ$  binnen normal gepolter Abschnitte. Markante Umpolungen sind bei einer Teufe von -141.1 m, -147.55 m, -165.14 m, -167.55 m, -172.88 m, -178.92 m, -191.24 m, -203.35 m, -215.1 m und -220.93 m zu vermerken.

Die Profilabschnitte normaler Polarität lassen sich bis auf den Abschnitt -165.14 – -167.55 m den Chronen Gauss/Gilbert, Cochiti, Nunivak, Sidjufall und Thvera (Abb. 34) zuordnen. Bei der Bohrung KAP-107 kann eine Korrelation der NRM-Intensität mit der Suszeptibilität festgestellt werden. Sie schwanken zwischen  $\sim 0.72$  mA/m und 413 ( $\mu$ SI). Besonders auffällig ist der NRM-Intensitätsabfall mit zunehmender Kerntiefe, der vermutlich auf die vermehrte Kohleführung und den damit bedingten Rückgang der Remanenzträger zurückzuführen ist. Insgesamt kann der Bohrung KAP-107 ein stratigraphisches Alter von 3.11 – 4.98 Ma (unteres – oberes Pliozän) zugerechnet werden. Die Mehrheit der Proben der Achlada Sektion weisen eine Zweikomponenten- bzw. wechselfeld-stabile Remanenz auf, die auch hier vermutlich auf die Minerale Goethit und Hämatit zurückzuführen sind.



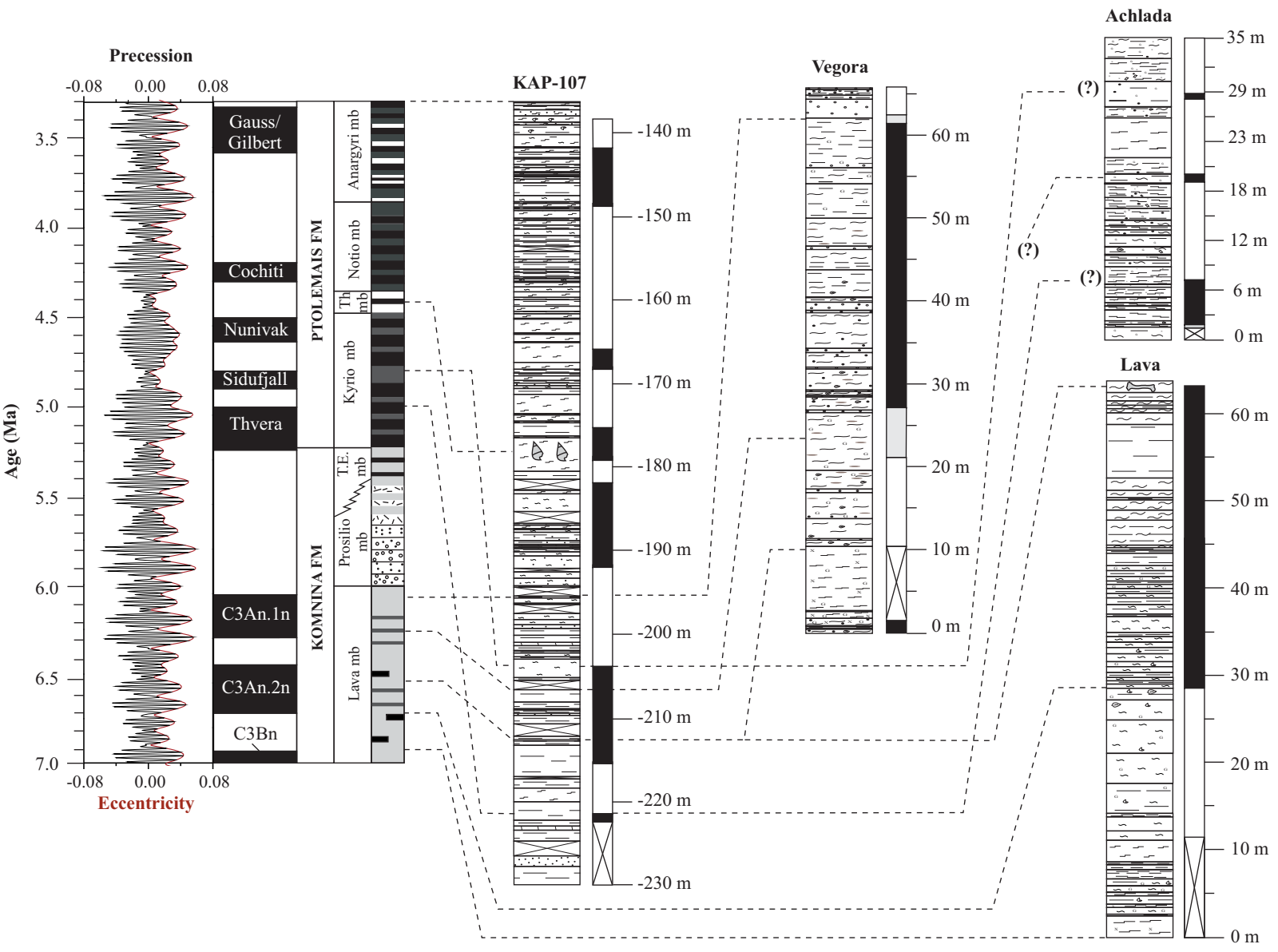
**Abb. 35.** Paläomagnetische Ergebnisse der Achlada Sektion. Dargestellt sind die magnetische Suszeptibilität (k), NRM, Inklination und Deklination. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

Nur wenige Proben sind durch ein Einkomponentensystem charakterisiert und zeigen aufgrund ihrer extrem schwach koerzitiven Komponenten keine systematischen Richtungen an. 40% der Achlada Proben konnten aufgrund ihres extrem geringen Gehaltes an ferromagnetischen Remanenzträgern nur eingeschränkt magnetostratigraphisch ausgewertet werden. Die Magnetisierungs-komponenten dieser Proben weisen eine Veränderung der Intensität und Richtung und somit keine stabile Magnetisierung auf. Nach dem letzten Entmagnetisierungsschritt liegt die Intensität der NRM bei durchschnittlich 12 %. Die Inklination zeigt eine Variation der inversen Werte von -4 bis -81° und der normalen Werte von 1 bis 70°. Die Deklinationswerte schwanken zwischen 354 – 10° bei normaler und 337 – 1° reverser Polarität. Die Achlada Sektion zeigt eine Reihe von Umpolungseignissen bei 1.9 m, 7.07 m, 18.1 m, 18.9 m, 27.26 m und 29.8 m (Abb. 35). Als äußerst problematisch erwies sich hier die Tatsache, dass sich lediglich das Liegende der Sektion zeitlich einordnen lässt. Die hier einsetzenden Mergeltone mit zwischengeschalteten xylitischen Ligniten lassen sich wahrscheinlich auf ca. 4.98 Ma datieren (Kotis et al., 1995), welche somit dem Thvera Chron zugeordnet werden können. Bezieht man die Sedimentationsraten der Lava und Vegora Sektion mit ein und interpoliert diese mit dem magnetostratigraphischen Modell der Achlada Sektion, so lässt sich dem normal gepolten Bereich zum Top der Abfolge (27.26 – 29.8 m) das Sidjufall Chron zusprechen. Da die abgeleitete Periodizität jedoch nur spärlich mit paläontologisch-stratigraphischen Erkenntnissen untermauert ist, kann davon ausgegangen werden, dass sie mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

Weitere palynofazielle Untersuchungen sind derzeit von Oikonomopoulos (in prep.) in Bearbeitung. Die NRM- und Suszeptibilitätswerte schwanken um ~0.94 mA/m und ~142 (μSI) und weisen keinerlei Korrelationen auf. Auffällig ist eine Zweiteilung der magnetischen Intensitäten. Im Liegenden der Abfolge erreichen diese Werte 28.5 – 60 mA/m, zum Hangenden gehen sie bis auf den Ausreißer bei 25.84 m (51.7 mA/m) auf Werte von 0.346 bis 18.6. mA/m zurück.

Anhand der paläomagnetischen Ergebnisse können der Bohrung KAP-107 (Amynteon-Subbecken) und den Sektionen Vegora, Lava und Achlada eine Zeitspanne von 3.3 Ma (Gauss/Gilbert) bis 6.9 Ma (C3Bn) und somit obermiozänes bis oberpliozänes Alter zugeordnet werden (Abb. 36). Aus diesen Resultaten wird deutlich, dass die Basis der Komnina Formation (Lava mb) durch das Liegende der Sektion Lava eingenommen wird. Im Hangenden der Sektion Vegora konnte die Mittlere bis Obere Komnina Fm (Prosilio mb) festgelegt werden. Der Übergang der Komnina zur Ptolemais Fm wird durch das Liegende der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon Subbecken und wahrscheinlich der Sektion Achlada markiert.

Die Variation der orbital gesteuerten Milankovitch-Zyklen (Präzession und Exzentrizität, Abb. 10) nach Daten von Laskar (1990) äußern sich auf das Sedimentationsgeschehen durch die periodischen Abweichungen der Solarkonstante. Im Folgenden wird dieses zyklische Verhalten innerhalb der Ptolemais- und Komnina Formation durch die Anwendung spektralanalytischer Verfahren näher untersucht.



**Abb. 36.** Korrelation der chronostratigraphischen Gerüste der Sektionen KAP-107 (Amynteon-Subbecken), Vegora, Lava und Achlada an die Polaritätskala nach Krijgsman (1999a) und Candé & Kent (1995), die berechnete Präzessions- und Exzentrizitätskurve nach Laskar (1990) und an das Referenzprofil des Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Grabens nach Koutos & Pavlides (1988) und Steenbrink (2001), Erklärung der Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich. Th mb = *Theodoxus* member, T.E. = Tomeas Eksi member.

### 8.3. IRM UND BACKFIELD

Im Folgenden wurden die IRM-Erwerbs- und Backfieldkurven auf die Sättigungsremanenz ( $J_{rs}$ ) normiert, um so eine Gegenüberstellung der auftretenden Typen nach Soffel (1991) vorzunehmen. Anhand dieser kann eine nähere Eingrenzung der Remanenzträger ermöglicht werden.

Etliche IRM-Erwerbskurven der Lava Proben (1, 3 und 70) sättigen bereits bei Feldstärken von 150 – 200 mT bei Intensitäten von 700 bis 2700 mA/m und entsprechen somit nach Soffel (1991) dem Kurventyp I. Diese Proben besitzen eine typische Remanenzkoerzitivkraft von 23.71 – 42.74 mT. Diverse Proben (5, 47 und 80), die dem Kurventyp II zugeprochen werden können, zeigen eine Sättigung bei Feldern zwischen 300 – 600 mT (Abb. 37a). Die auftretenden Backfieldkurven weisen Remanenzkoerzitivkräfte ( $H_{CR}$ ) von 43.5 – 67.35 mT auf.

Zahlreiche Proben der Sektion Vegora (z.B. 59) erreichen ihre IRM-Sättigung bereits bei 300 mT bei Intensitäten von 2000 mA/m und sind somit Kurventyp I zuzuordnen. Die Remanenzkoerzitivkraft dieser Proben schwankt um ~50 mT. Bei einigen IRM-Erwerbskurven (Probe 86 und 97) kann eine Sättigung erst bei Feldstärken von 1500 mT beobachtet werden. Typische Remanenzkoerzitivkräfte dieser Proben sind 68.19 – 84.56 mT. Ein dritter Teil der Proben (ca. 10 %) weist auch bei Spitzenfeldstärken von 2700 mT keine Sättigung auf und ist folglich nach Soffel (1991) Kurventyp III zuzuordnen (Abb.37b). Die Remanenzkoerzitivkräfte ( $H_{CR}$ ) der Backfieldkurven variieren zwischen 66.82 – 118.84 mT.

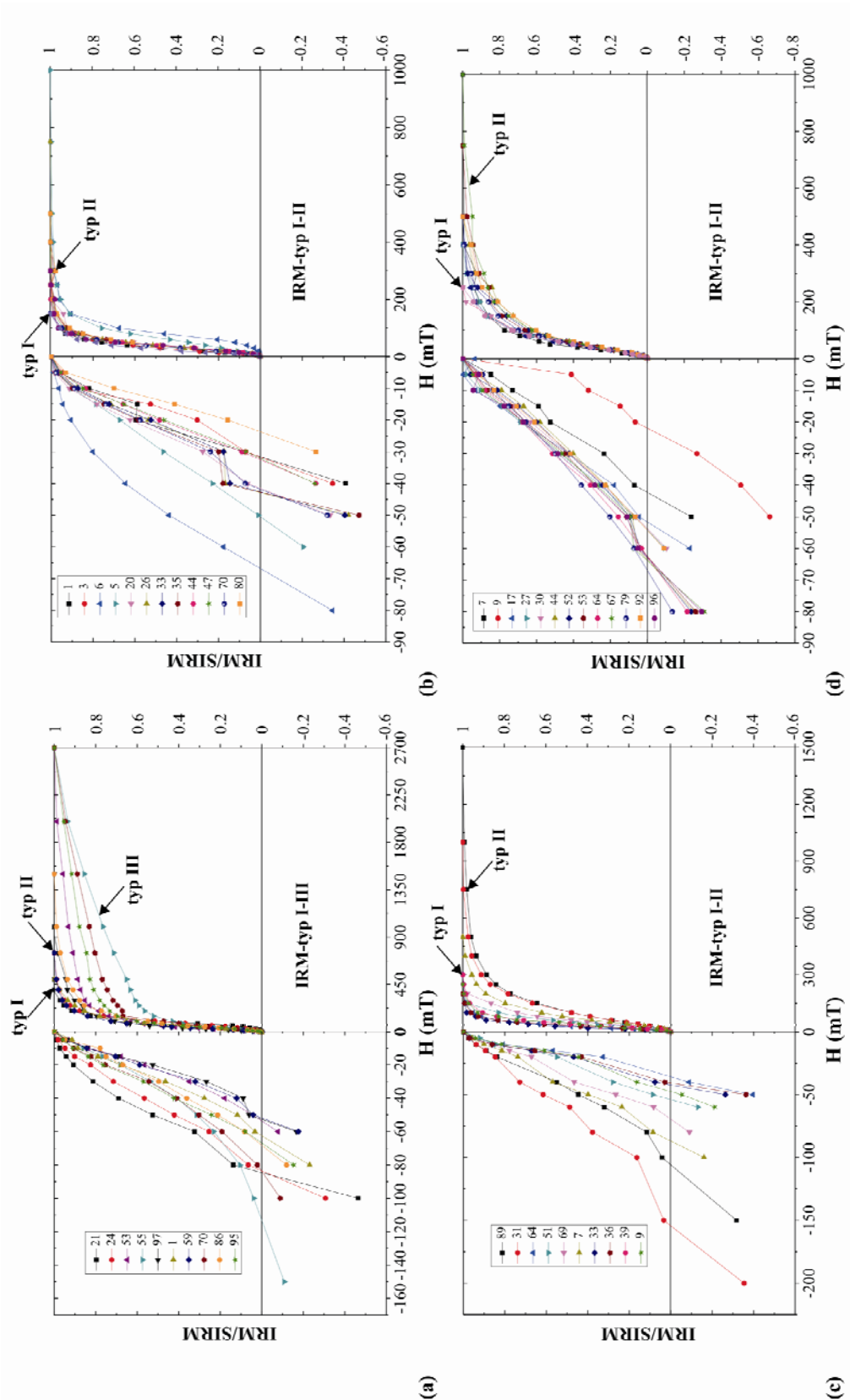
Eine Vielzahl der Proben der Bohrung Kap-107 aus dem Amynteon-Subbecken (33, 36 und 64), sättigen bereits bei Feldstärken von 200 mT und Intensitäten zwischen 40.65 und 2650 mA/m und erfüllen somit die Bedingungen des Kurventyps I. Die Backfieldkurven dieser Proben weisen eine Remanenzkoerzitivkraft von 31.81 – 32.24 mT auf. Eine Probenminderheit (ca. 20 %) (Probe 7, 31 und 89) zeigt eine Sättigungsremanenz zwischen 470 – 1000 mT und kann daher Kurventyp II zugewiesen werden. Die Backfieldkurven variieren mit Remanenzkoerzitivkräften ( $H_{CR}$ ) von 63.22 – 154.65 mT (Abb. 37c).

Ein geringes Probenspektrum der Achlada Proben (z.B. 30) wird durch IRM-Erwerbskurven repräsentiert, die in Feldern von bis zu <300 mT sättigen (Kurventyp I) (Abb.37d).

Die Remanenzkoerzitivkräfte schwanken um ~ 60 mT. Die Proben von Kurventyp II sättigen bei Pulsfeldern zwischen 400 – 700 mT und weisen Remanenzkoerzitivkräfte zwischen 22.55 – 65.75 mT auf. Die Achlada Proben sind generell durch niedrige Intensitäten von 16 – 18.19 mA/m gekennzeichnet.

Zusammenfassend kann anhand der Erwerbs- und Backfieldkurven der Lava Sektion auf eine bimodale Heterogenität des untersuchten Materials geschlossen werden. Die hieraus resultierenden Kurventypen und Remanenzkoerzitivkräfte sind nach Oldfield (1999) und Soffel (1991) typisch für die ferro(i)magnetischen Mineralien Magnetit, Titanomagnetit, Maghemit und Magnetkies (Kurventyp I) und den antiferromagnetischen Hämatit (Kurventyp II). Typ II ist gegenüber Typ I durch einen verzögerten Remanenzwerb und meist höhere Remanenzkoerzitivkräfte gekennzeichnet (Abb. 37). Die verhältnismäßig hohen Remanenzkoerzitivkräfte (>23.71 mT) des Kurventyps I deuten nach Harstra (1982) auf eine Dominanz von SD-Partikeln. Diese Ergebnisse lassen sich ebenfalls auf die Sektion Achlada und die Bohrung KAP-107 übertragen. Besonders markant sind jedoch die extrem niedrigen Intensitäten innerhalb der Achlada Sektion, welche eine hohe Verdünnung des ferro(i)magnetischen Mineralbestandes explizieren.

Innerhalb der Sektion Vegora konnte eine Streuung der IRM-Erwerbskurven beobachtet werden, welche auf eine uneinheitliche Mineralogie und somit auf hart- und weichmagnetische Träger hindeutet. Lediglich hier tritt Kurventyp III auf, welcher als Indiz für die Anwesenheit des Minerals Goethit anzusehen ist. Die hochkoerzitativen Minerale Hämatit und Goethit sind Träger einer postsedimentären chemisch remanenten Magnetisierung (CRM). Hierbei handelt es sich um Verwitterungsprodukte, die z.B. aus Magnetit (Hämatit) unter Einflussnahme von Sauerstoff und Wasser generiert werden. Goethit, das erst bei Feldern >7 T (France & Oldfield, 2000) eine Sättigung der remanenten Magnetisierung erreicht, bildet nach Soffel (1991) ein Defektmoment aus, welches durch Superaustauschwirkungen während einer Sauerstoffuntersättigung generiert wird. Auf dieser Grundlage können die vorliegenden IRM-Daten nicht als direkter Nachweis für die Präsenz des Minerals gesehen werden. Diese auf Goethit deutenden Proben, wurden aus Profilabschnitten präpariert, die markante Oxidationsschlieren aufzeigten.



**Abb. 37.** Verschiedene Beispiele isothermaler remanenter Magnetisierung (IRM). Aus den Erwerbs- und Backfeldmessungen der Sektionen (a) Vegora, (b) Lava, (c) KAP-107 Amynteon-Subbecken und (d) Achlada werden die unterschiedlich dominierenden niedrig- und hochkoerzitiven Minerale erkennbar. Gesteine mit einer Dominanz von Magnetit, Maghemit, Titanomagnetit oder Magnetkies entsprechen nach Soffel (1991) Typ I. Typ II spricht für eine Dominanz von Hämatit, Typ III für Goethit.

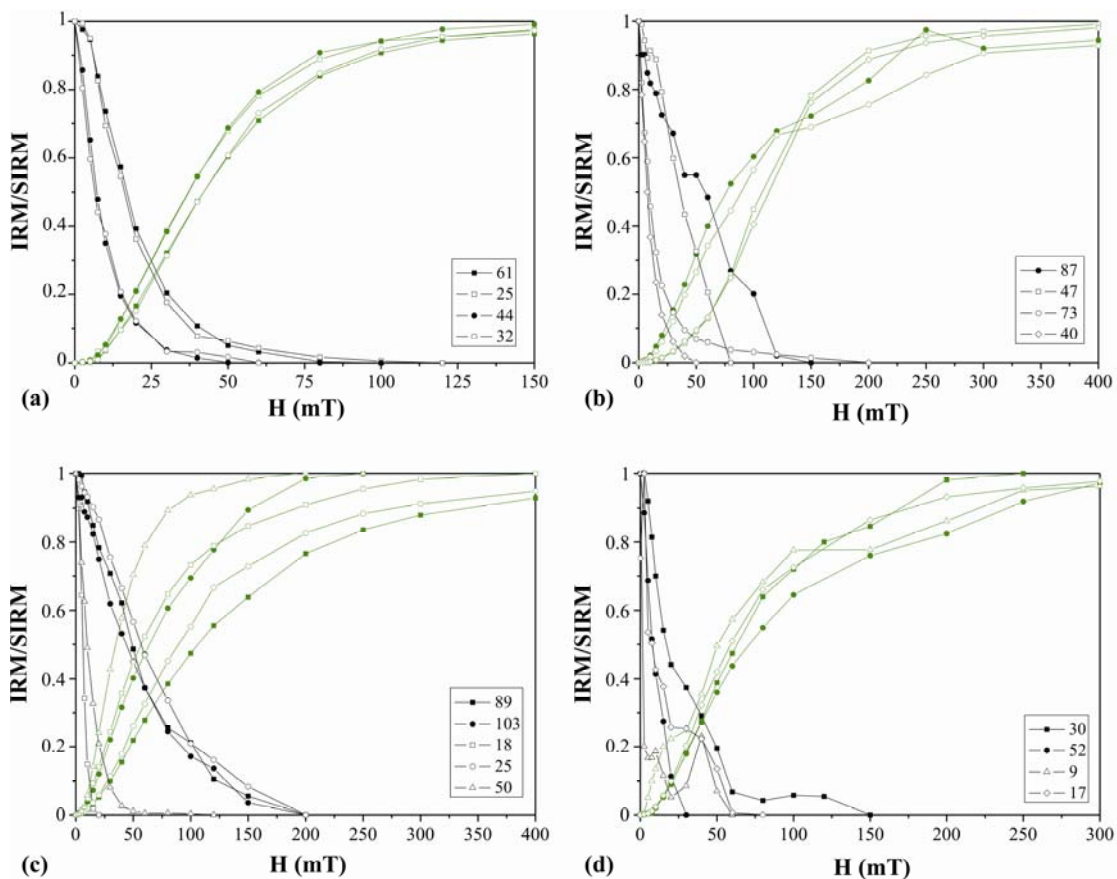
**8.4. REMANENZKOERZITIVKRAFT ( $H_{CR}$ ),  
MEDIAN DESTRUCTIVE FIELD (MDF) UND  
R-WERT**

Anhand der  $H_{CR}$ , MDF- und R-Werte (siehe Tab. 2) sollen die gesteinsmagnetischen Eigenschaften des Materials näher untersucht werden. Hierfür wurde die Methode nach Ciesowski (1981) herangezogen, welche die Darstellung der normierten IRM-Kurven zusammen mit den AF-Kurven ermöglicht.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass innerhalb der Lava Sektion überwiegend niedrige  $H_{CR}$ - (17.07 – 26.59 mT), MDF- (6.65 – 17.37 mT) und R-Werte (0.14 – 0.27) dominieren (Abb. 38a). Eine positive Korrelation mit der Teufe ist nicht gegeben. Besonders markant ist, wie bereits anhand paläomagnetischer Untersuchungen festgestellt, ein kontinuierlicher Verlauf der Kurven. Ein anders Resultat bietet die Vegora Sektion, innerhalb welcher hohe Werte repräsentant sind. So variieren die  $H_{CR}$ -Werte zwischen 32.06 – 65.04 mT (Abb. 38b). Die MDF- und R-Werte schwanken

zwischen 0 – 16.61 mT und 0.1 – 0.29. Kurven mit niedrigem MDF zeigen eine kontinuierliche Abnahme. Ein nahezu identisches Ergebnis kann innerhalb der Proben der Bohrung KAP-107 beobachtet werden. Hier herrschen vorwiegend hohe  $H_{CR}$ - (12.84 – 68.48 mT), MDF- (6.33 – 56.34 mT) und R-Werte (0.23 – 0.43) vor (Abb. 38c). Alle Kurven sind durch eine kontinuierliche Ab- bzw. Zunahme der Intensität charakterisiert. Die Werte der Achlada Sektion weisen ähnliche jedoch etwas höhere Variationen wie die Parameter der Lava Sektion auf. Die  $H_{CR}$ -Werte zeigen eine Schwankungsbreite zwischen 11.89 – 40.98 mT an. MDF- und R-Werte variieren zwischen 7.52 – 57.51 mT und 0.045 – 0.43 (Abb. 38d). Ein diskontinuierlicher Verlauf wird innerhalb der AF- sowie IRM-Kurven deutlich. Resultierend aus den Ergebnissen des Ciesowski-Tests kann davon ausgegangen werden, dass zwischen den Sektionen keine hervorstechenden Abweichungen festzustellen sind.

Lediglich die Sektion Lava weist ein niedrigeres Wertespektrum auf.



**Abb. 38.** Bestimmung der Remanenzkoerzitivkraft ( $H_{CR}$ ), des median destructive field (MDF) und des R-Werts an normierten IRM-Erwerbsmagnetisierungs- und AF-Kurven nach Ciesowski (1981) für die Sektionen Lava (a), Vegora (b), Bohrung KAP-107 (c) und Achlada (d).

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

Ferner kann keine Systematik im Auftreten hoher bzw. niedriger Werte in Abhängigkeit zur Teufe beobachtet werden. Lediglich beim R-Wert ist eine Zunahme zum Hangenden der Abfolgen zu erkennen.

Somit kann im Liegenden der Abfolgen auf größere Wechselwirkungen der magnetischen Teilchen und folglich auf MD-Partikel geschlossen werden, während zum Top hin geringere Wechselwirkungen und damit SD-Partikel dominieren. Die Schwankungen der generierten und miteinander in Korrelation ste-

henden MDF- und  $H_{CR}$ -Werte sind auf eine uneinheitliche Mineralogie der Remanenzträger zurückzuführen. So weisen die niedrigen Werte der Lava Sektion auf eine weiche Magnetisierung und somit niedrigkoerzitive Minerale wie Magnetit. Hohe Werte deuten auf eine harte Magnetisierung, welche auf hochkoerzitive Minerale wie Hämatit zurückzuführen sind.

**Tab. 2.** Median destructive field (MDF), Remanenzkoerzitivkraft ( $H_{CR}$ ) und R-Wert für verschiedene Proben der Sektionen Lava, Vegora, Achlada und Bohrung KAP-107.

Lokalität	MDF (mT)	$H_{CR}$ (mT)	R-Wert	Teufe (m)
Lava	17.37	26.59	0.27	28.12
	16.42	23.51	0.27	18.43
	7.34	17.07	0.16	28.97
	6.65	18.94	0.14	22.48
Vegora	57.51	65.04	0.43	58.93
	35.61	64.55	0.16	38.6
	10.87	32.06	0.14	52.4
	7.52	33.91	0.045	34.1
Bohrung KAP-107	49.74	68.48	0.32	213.2
	44.1	53.29	0.43	216.46
	6.33	12.84	0.07	144.65
	56.34	71.03	0.4	147.2
	9.82	19.24	0.23	168.3
Achlada	16.61	40.98	0.29	16.61
	8.15	21.08	0.1	17.18
	>0	11.89	0.16	1.05
	7.41	33.33	0.2	2.65

8.5. GESTEINSMAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Um etwaige Aussagen über den Domänenstatus der ferromagnetischen Partikel zu erhalten, wurde eine Kombination mehrerer magnetogranulometrischer Verfahren angewandt. Labormessungen, die von Peters & Thompson (1998), Bradshaw & Thompson (1985) sowie Thompson & Oldfield (1986) ausschließlich an synthetischen Magnetit Proben generiert wurden, ergeben sich in den doppeltlogarithmischen Darstellungen. Diese dienen der Bestimmung von Korngröße und Konzentration magnetischer Träger. Begründet dadurch, dass natürliches Probenmaterial eine Korngrößenvariation anzeigt, kann aus den doppeltlogarithmischen Diagrammen lediglich ein Korngrößenmittelwert ermittelt werden. Nach Butler (1998) weisen Minerale einen unterschiedlichen Domänenstatus auf. Folgernd lassen diese bivariaten Tests nur eine bedingte Abschätzung der Korngrößen zu. Durch die graphische Darstellung nach Peters & Thompson (1998) können auf Basis einer einfachen Kombination von uni- und bivariaten Proxys (unter

Zimmertemperatur) diverse Minerale charakterisiert werden.

Die Auswertung der isothermalen Sättigungsremanenz (SIRM) vs. der Suszeptibilität ( $k$ ) zeigt, dass die Lava proben eine recht homogene mittlere Magnetitgröße von 1 – 2  $\mu\text{m}$  aufweisen (Abb.41a). Nur wenige Proben besitzen eine Partikelgröße  $<1\mu\text{m}$ . Der Magnetit-Gehalt variiert zwischen 0.001 – 0.01 Vol %. Fünf Proben zeigen eine Magnetitkonzentration von  $<0.0001$  Vol %. Die Linearität innerhalb des Probenspektrums nimmt mit steigenden Remanenzwerten (1 – 3  $\mu\text{m}$ ) zu. Die doppeltlogarithmische Darstellung nach Bradshaw & Thompson (1985), welche das Verhältnis  $\text{SIRM}@1.0\text{T}/k$  vs. Remanenzkoerzitivkraft ( $H_{CR}$ ) wiedergibt, bestätigt das Vorherrschen von SD-Teilchen (Abb. 39a). Der größte Teil der Proben plottet im Übergangsbereich von MD- zu SD-Partikeln. Lediglich drei Proben zeigen ein superparamagnetisches Verhalten. Diese Superparamagnetika verringern das Verhältnis von  $\text{SIRM}/k$  und verschieben folglich die Lage im Verteilungsdiagramm nach unten.

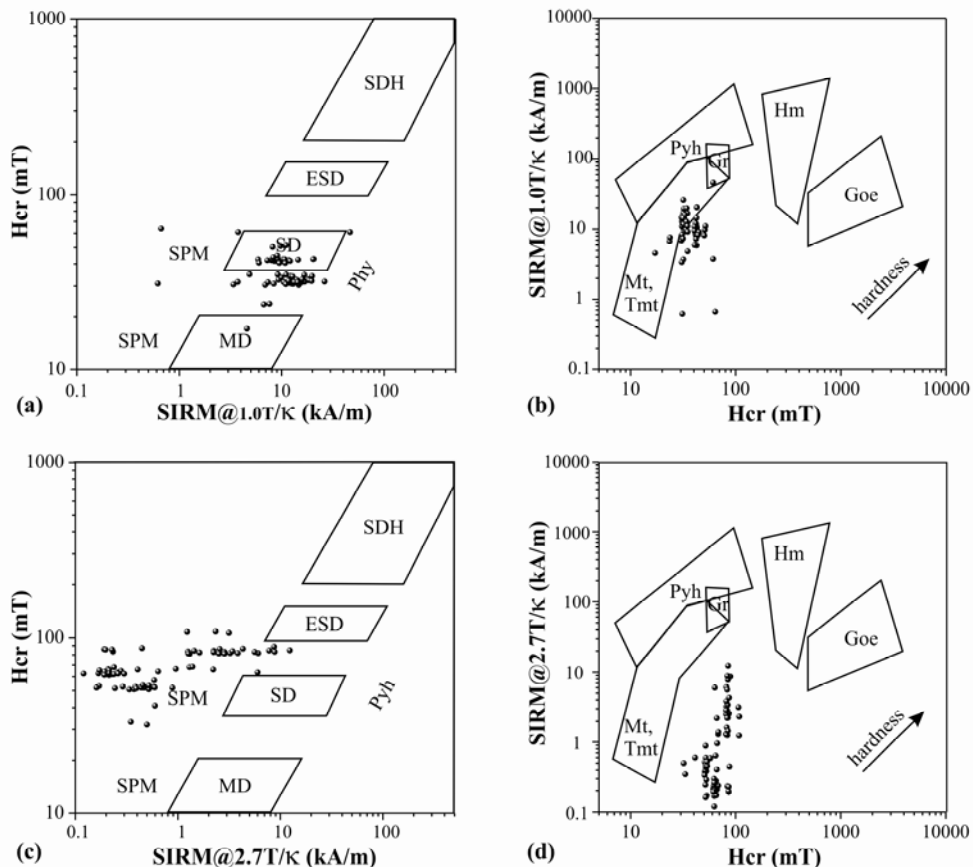
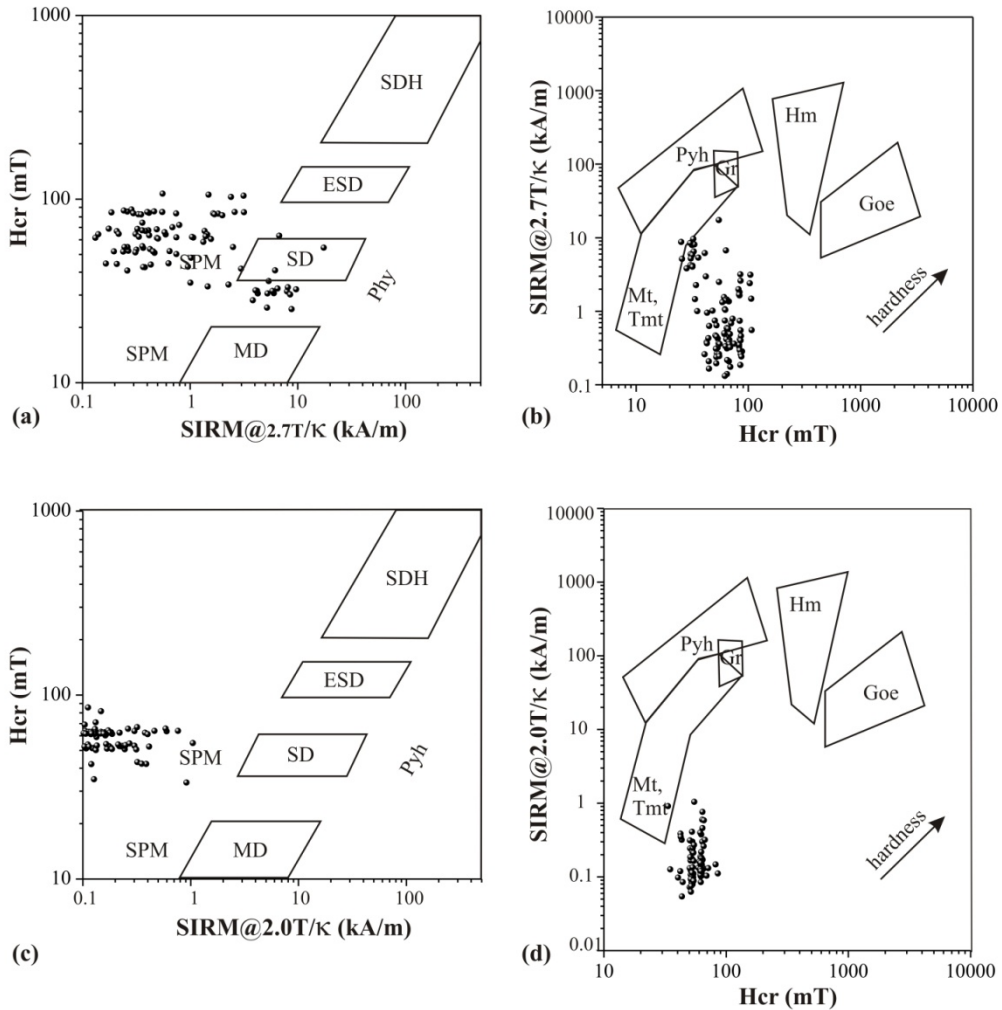


Abb. 39. Doppeltlogarithmische Darstellungen zur Korngrößen- und Remanenzträgerabschätzung für die Sektionen Lava (a, b) und Vegora (c, d). Die Felder charakterisieren jeweils unterschiedliche Bereichsstrukturen und Remanenzträger. SPM = Superparamagnetika, MD = Multi-Domain-Magnetit, SD = Single-Domain-Magnetit, ESD = elongate SD, SDH = SD-Hämatit.





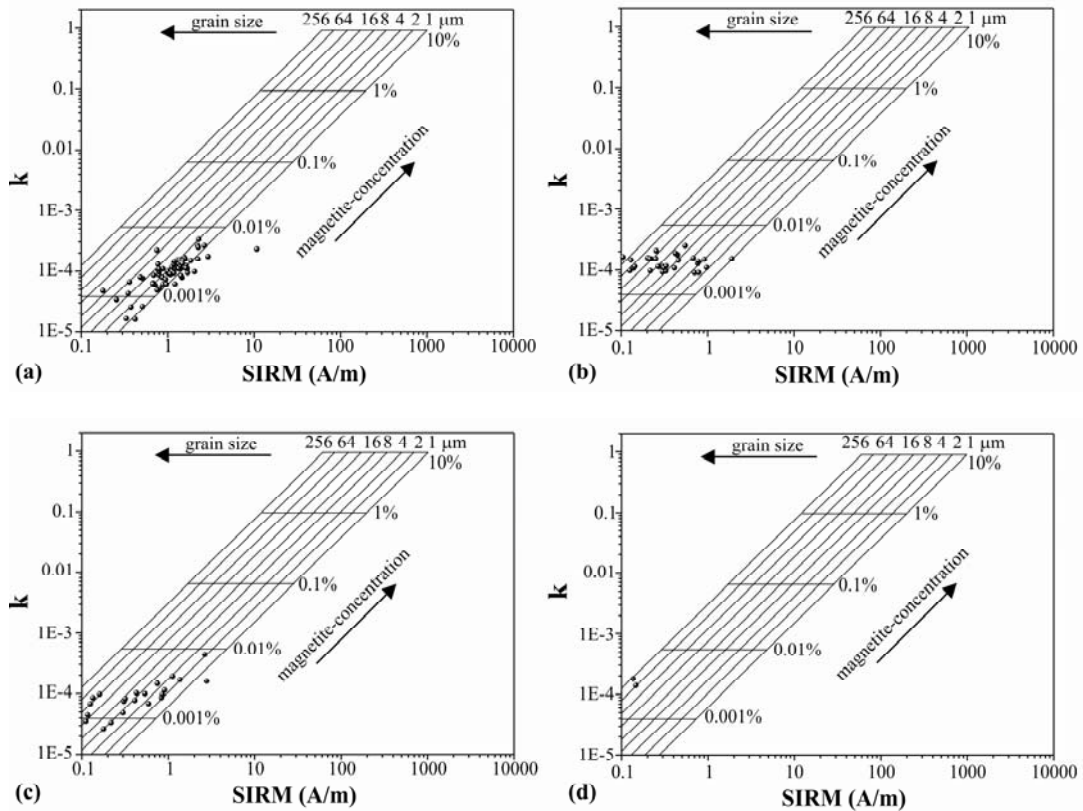
**Abb. 40.** Doppell logarithmische Darstellungen zur Korngrößen- und Remanenzträgerabschätzung für die Bohrung KAP-107 (a, b) und die Sektion Achlada (c, d). Die Felder charakterisieren jeweils unterschiedliche Bereichsstrukturen und Remanenzträger. SPM = Superparamagnetika, MD = Multi-Domain-Magnetit, SD = Single-Domain-Magnetit, ESD = elongate SD, SDH = SD-Hämatit.

Das doppeltlogarithmische Diagramm in Anlehnung an Peters & Thompson (1998) lässt mit Ausnahme einer Probe, welche im Greigit-Feld plottet, die eindeutige Dominanz von Magnetit-Titanomagnetit-Partikeln erkennen (Abb. 39b). Das restliche Proben-spektrum liegt im Übergangsbereich, zwischen 30 und 60 mT, und nicht in einem der eingrenzenden Felder.

Abb. 41b gibt einen Magnetit-Gehalt der Vegora Proben unter 0.01 Vol % an. Die ferromagnetischen Partikel weisen das gesamte hier aufgeführte Korngrößen-spektrum von 1 – 256  $\mu\text{m}$  auf. Aus der doppeltlogarithmischen Darstellung nach Bradshaw & Thompson (1985) lässt sich auf eine Dominanz superparamagnetischer Teilchen schließen (Abb. 39c). Einige Proben befinden sich im Übergangsbereich von SD- zu gestreckten ESD-Partikeln. Aus dem Diagramm in Abb 39c wird ersichtlich, dass alle Proben in einem Bereich zwischen 30 und 100 mT plotten und keinem Mineral zugesprochen werden können.

Der Thompson & Oldfield Test (1986) weist bei den untersuchten Proben der Bohrung Kap-107 aus dem Amynteon-Subbecken, ähnlich wie bei den Vegora Proben, eine Variation der Magnetit Körner zwischen 1 – 256  $\mu\text{m}$  auf (Abb. 41c). Der Magnetit-Gehalt der überwiegend superparamagnetischen Partikel liegt mit Ausnahme dreier Proben (<0.001 Vol %) unter 0.01 Vol %. Ein großer Teil der Proben plottet im Übergangsbereich von MD zu SD-Partikeln und nur drei Proben innerhalb des SD-Feldes (Abb. 40a). Wie bereits bei den Vegora Proben beobachtet, plotten alle Proben in einem Übergangsbereich zwischen 28 und 110 mT, und somit nicht in einem der eingrenzenden Bereiche. Lediglich vier Proben belegen das Vorhandensein von Magnetit-Titanomagnetit-Partikeln (Abb. 40b).

Anhand der Abb. 41d lässt sich erkennen, dass zwei Proben der Achlada Sequenz einen Magnetit-Gehalt von <0.01 Vol % bei einem Korngrößen-spektrum von 64 – 264  $\mu\text{m}$  aufweisen.



**Abb. 41.** Doppellogarithmische Darstellung der isothermalen Sättigungsremanenz (SIRM) als Funktion der Suszeptibilität ( $k$ ) für Magnetit (nach Thompson & Oldfield, 1986), die Sektionen Lava (a), Vegora (b), Bohrung KAP-107 (c) und Achlada (d). Das Konzentrations-Korngrößen-Gitter gilt streng genommen für synthetischen Magnetit.

Begründet durch die doppeltlogarithmische Darstellung nach Bradshaw & Thompson (1985) kann auf eine eindeutige Überlegenheit superparamagnetischer Teilchen geschlossen werden (Abb. 40c). Abb. 40d lässt mit Ausnahme einer Probe, welche im Magnetit-Titanomagnetit-Feld plottet, keine Mineraldominanz erkennen. Die Streuung der Proben ähnelt der Verteilung der Proben innerhalb der Vegora und Amynteon Sektion. Auch hier liegen alle Proben genau in einem Übergangsbereich zwischen 35 und 85 mT und nicht in einem der eingrenzenden Felder.

Die große Schwankungsbreite der Korngrößen (Thompson & Oldfield 1986, Bradshaw & Thompson 1985) geht auf die Tatsache zurück, dass es sich bei der geringen Konzentration magnetischer Träger um Mischkomponenten in dem jeweiligen System handelt. Die Magnetitkonzentration aller Sektionen liegt zwischen 0.001 – 0.01 Vol %, wobei die höchsten Konzentrationen innerhalb der Sektion Lava und der Bohrung KAP-107 festzustellen sind. Niedrige Magnetitkonzentrationen der Sektion Lava sind in Teufenabschnitten zwischen 17.93 – 21.78 m und 43.56 – 45.33 m, hohe dagegen bei 25.93 – 41.67 m und 45.57 – 63.72 m vorzufinden. Proben, welche eine höhere Konzentration aufweisen plotten in Abb. 39b innerhalb des Magnetit-Titanomagnetitfeldes. Des

Weiteren zeigen die paläomagnetischen Ergebnisse dieser Proben eine stabile Richtung an. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um eine primäre Magnetisierung handelt. Der lineare Trend innerhalb der Sektion Lava, welcher zu kleineren Partikeln zunimmt kann somit wahrscheinlich auf den variierenden Gehalt der Ferrimagnetika zurückgeführt werden. Diese haben einen relativ hohen Anstieg der Suszeptibilität zur Folge während die SIRM eine geringe Intensitätszunahme aufweist. Generell können niedrige Magnetitkonzentrationen der Bohrung KAP-107 lediglich innerhalb organisch reicher Lagen (z.B. 168.2 – 172.4 m) beobachtet werden. Paläomagnetische Untersuchungen an diesen Proben zeigen ein verhäuftes Auftreten einer GRM und somit einer sekundären Richtung. Die Ergebnisse der Bohrung KAP-107 in Abb. 40b deuten auf Remanenzträger wie Magnetit und Titanomagnetit.

Für die Sektionen Vegora und Achlada gestaltet sich die Eingrenzung der Minerale und Korngröße aufgrund der Tatsache, dass die untersuchten Sedimente eine sehr geringe Präsenz ferromagnetischer Partikel aufweisen, generell schwierig. Anhand der gesteins- und paläomagnetischen Ergebnisse können somit keine etwaigen Trends oder auftretenden Regelmäßigkeiten beobachtet werden.

## 8.6. INTERPRETATION DER EXAMINIERTEN GESTEINSMAGNETISCHEN PARAMETER

Die gesteinsmagnetischen Parameter der Sektion Lava korrelieren innerhalb der  $k$ , NRM und ARM sowie SIRM und  $H_{CR}$  Kurven auf (Abb. 42). Des Weiteren lässt sich eine Wechselbeziehung der  $H_{CR}$ , R- und MDF-Werte erkennen. Auffällig ist die zunehmende Variation der Kurven mit dem Polaritätswechsel ab einer Teufe von 26.85 m. In diesem Bereich des Profils lässt sich ein Anstieg des Tongehaltes erkennen.

Die NRM-, SIRM- und Suszeptibilitäts-Werte steigen bis auf ein Maximum von 36.58 mA/m, 10750 mA/m und 330 ( $\mu$ SI) an, während die SIRM-/ $k$ -Werte mit 3.38 – 26.2 kA/m verhältnismäßig niedrig sind.

Eine positive Korrelation der ARM-, AF-, SIRM-, SIRM/ $k$ -,  $H_{CR}$ -, R- und MDF-Werte der Vegora Proben kann in einem Teufenbereich von 10.9 – 20.7 m beobachtet werden (Abb. 43). Die Variationen treten im Bereich inverser Polarität auf. Dieser Abschnitt weist maximale Werte der ARM (1.26 mA/m) und AF (1.24 mA/m) Kurven auf. Eine weitere Wechselbeziehung der NRM, ARM, AF, SIRM, SIRM/ $k$ , sowie des  $H_{CR}$ -, R- und MDF-Werts ist mit dem Polaritätswechsel zum C3An.1n-Chron bei 24.95 m bis 40 m zu beobachten. Besonders markant ist das Maximum bei 27.7 m, welches lediglich bei der NRM (2.82 mA/m), ARM (0.733 mA/m) und AF (0.76 mA/m) zu erkennen ist. Diese Profilabschnitte bestehen aus tonigen fossilreichen Mergeln, welche von Feuersteinkonkretionen, Sand- und Konglomeratlagen durchsetzt sind. Ferner können hier die größten Schwankungen innerhalb des  $P'$ -Werts festgestellt werden. Eine weitere Korrelation ist innerhalb der ARM, SIRM, SIRM/ $k$  und  $H_{CR}$  Kurven anhand der Probe 82 (56.53 m) zu beobachten. Die Probe entstammt einem mergeligen Tonhorizont, der konkordant von einem Konglomeratband überlagert wird.

Die Kurven der gesteinsmagnetischen Kenngrößen der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken zeigen über das gesamte Profil hin eine relativ gute positive Korrelation. In einem Teufenbereich von -222.28 – -209.9 m weisen die  $H_{CR}$ -, R- und MDF-Werte ein Maximum von 76.7 mT, 0.5 und 77.91 mT auf (Abb. 44). Dieser Abschnitt besteht überwiegend aus tonigem Material. Die größten Schwankungen sind innerhalb einer Teufe von -184.43 – -159.09 m zu erkennen. So variieren die NRM,  $k$ , und  $H_{CR}$ -Werte zwischen 0.02 – 8.11 mA/m, 10.8 – 169 ( $\mu$ SI) und 25.18 – 85.71 mT. Die Lithologie ist hier durch eine zyklisch entwickelte Lignit-Ton-Wechselfolge gekennzeichnet. Am Top der Abfolge (-154.1 – -144.65 m) zeigen die Kurven einen nahezu parallelen maximalen Anstieg

an. Diese Partie ist durch einen Wechsel von Ton-Mergel-Lignit-Lagen charakterisiert.

Die Achlada Proben weisen im Gegensatz zu den übrigen Sektionen nur geringe Variationen zwischen den Kurven auf. Die größten Schwankungen zwischen 35.1 – 275 ( $\mu$ SI) sind innerhalb der Suszeptibilitätskurve nach zu verfolgen. Die  $P'$ , ARM, AF und SIRM Kurven erreichen ihre Maxima mit 1.157, 6.6 mA/m, 1.98 mA/m und 146.3 mA/m bei einer Teufe zwischen 1.5 – 2.65 m (Lignit-Ton-Wechselfolge). Weitere markante Variationen erfolgen innerhalb von rhythmisch entwickelten Ton-Lignit-Wechselagerungen im dm Bereich bei 13 – 17.43 m und 23.05 – 27.61 m. Dieser Profilabschnitt zeigt die höchsten NRM- und  $H_{CR}$ -Werte von 0.715 mA/m und 85.53 mT.

Aufgrund der gesteinsmagnetischen Parameter und paläomagnetischen Untersuchungen der Lava Sektion kann angenommen werden, dass der Teufenbereich ab 26.85 m auf eine Präsenz weichmagnetischer Remanenzträger wie Magnetit hindeutet. Lediglich im Liegenden des Profils (15.05 – 18.22 m) lassen sich hochkoerzitive Träger wie Hämatit vermuten.

Die Resultate der Vegora Sektion deuten auf eine heterogene Magnetomineralogie und erschweren somit eine genaue Identifikation der einzelnen magnetischen Träger. Es kann jedoch angenommen werden, dass aufgrund hoher  $H_{CR}$  (31.99 – 431.98 m) und eher niedriger NRM-Werte (0.0257 – 2.82 mA/m) sowie den paläomagnetischen Ergebnissen überwiegend hochkoerzitive Minerale wie Hämatit, Goethit sowie Greigit dominant sind. Hierbei konnte eine Zweiteilung beobachtet werden: Proben, die für eine Dominanz von Goethit sprechen, treten überwiegend ab einer Teufe von 43.40 m auf. Bis zu dieser Teufe deuten die graublau Färbung des Sediments, zahlreiche Fossilien sowie das vermehrte Auftreten gyroremanenter Proben auf eine Präsenz von Greigit hin. Die rote Färbung und die paläo- sowie gesteinsmagnetischen Untersuchungen sprechen ebenso für das Auftreten von Hämatit.

Die gesteinsmagnetischen Untersuchungen der Bohrung KAP-107 weisen im Liegenden eine homogene Magnetomineralogie auf. Hier zeigen die Werte keine großen Variationen an. Anhand der hohen  $H_{CR}$ -Werte von bis zu 107.7 mT und den paläomagnetischen Untersuchungsergebnissen kann auf eine Dominanz hochkoerzitiver Phasen wie Hämatit, Goethit und Greigit geschlossen werden. Mit zunehmender Teufe kann somit eine vollständige Auflösung des primordialen Signals beobachtet werden. Als Grund hierfür kann der zunehmende Diageneseegrad als auch die geochemische Variation des Enviroments angesehen werden.

Ab einer Teufe von -184.43 m deuten die Kurvenvariationen auf eine eher heterogene Magnetomineralogie. Die gesteins- und paläomagnetischen Ergebnisse zeigen auch hier ein Auftreten von Mineralen wie Hämatit, Magnetit, Goethit und Greigit an.

Die Achlada Sektion ist durch einen homogenen Verlauf der Kurven gekennzeichnet und deutet somit auf eine einheitliche Magnetomineralogie (Abb. 45). Die sehr niedrigen NRM- und überwiegend hohen  $H_{CR}$ -Werte (Abb. 45) sowie die Ergebnisse der gesteins- und paläomagnetischen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es sich hier überwiegend um hochkoerzitive Minerale wie Hämatit, Goethit und Greigit handelt. Diese Phasen haben auch hier durch diagenetische Prozesse und geochemische Schwankungen im Ablagerungsraum zu einer sekundären Überprägung des primordialen magnetischen Signals geführt.

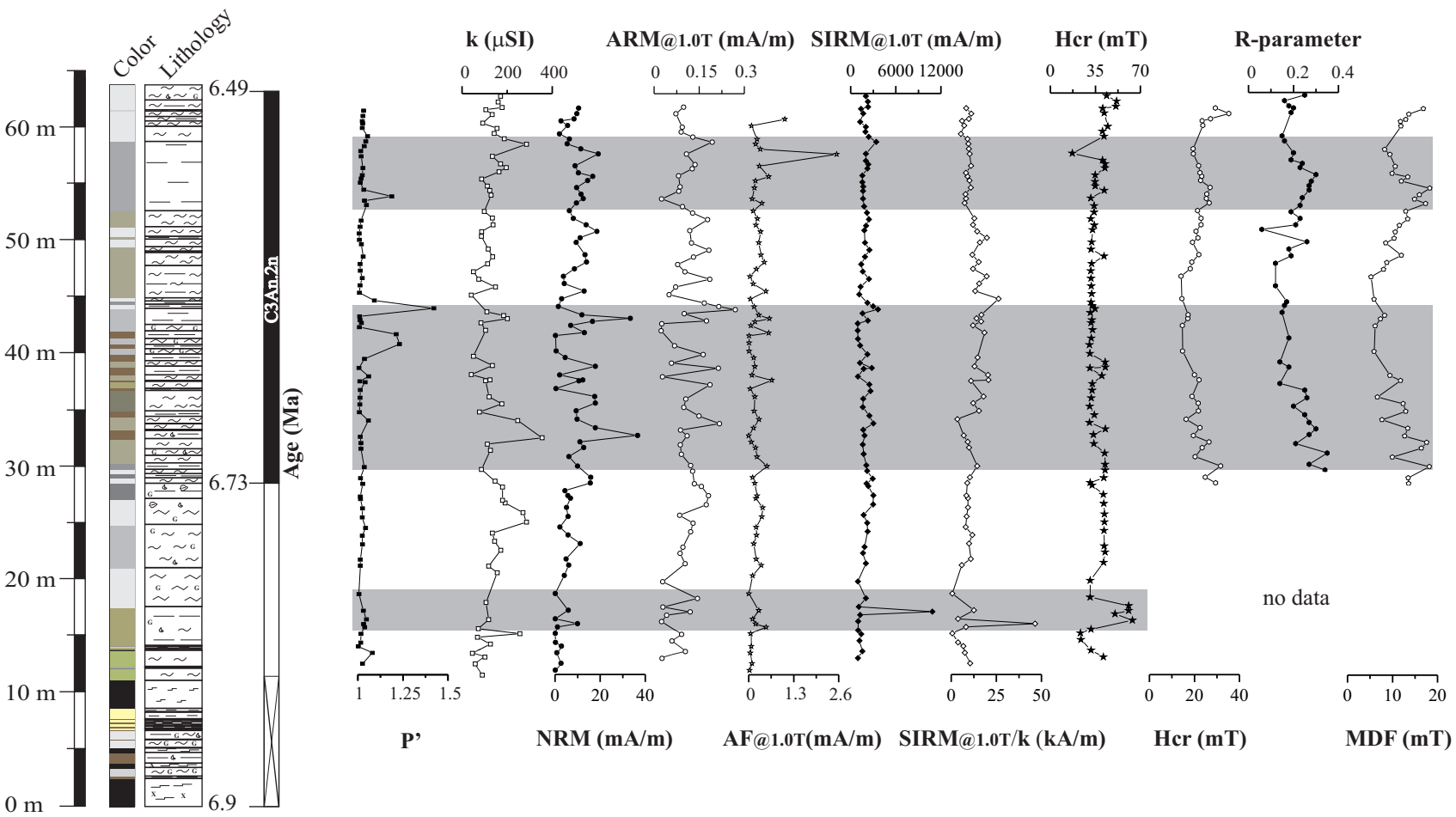


Abb. 42. Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter mit der Lithologie der Sektion Lava und dem chronostratigraphischen Gerüst. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

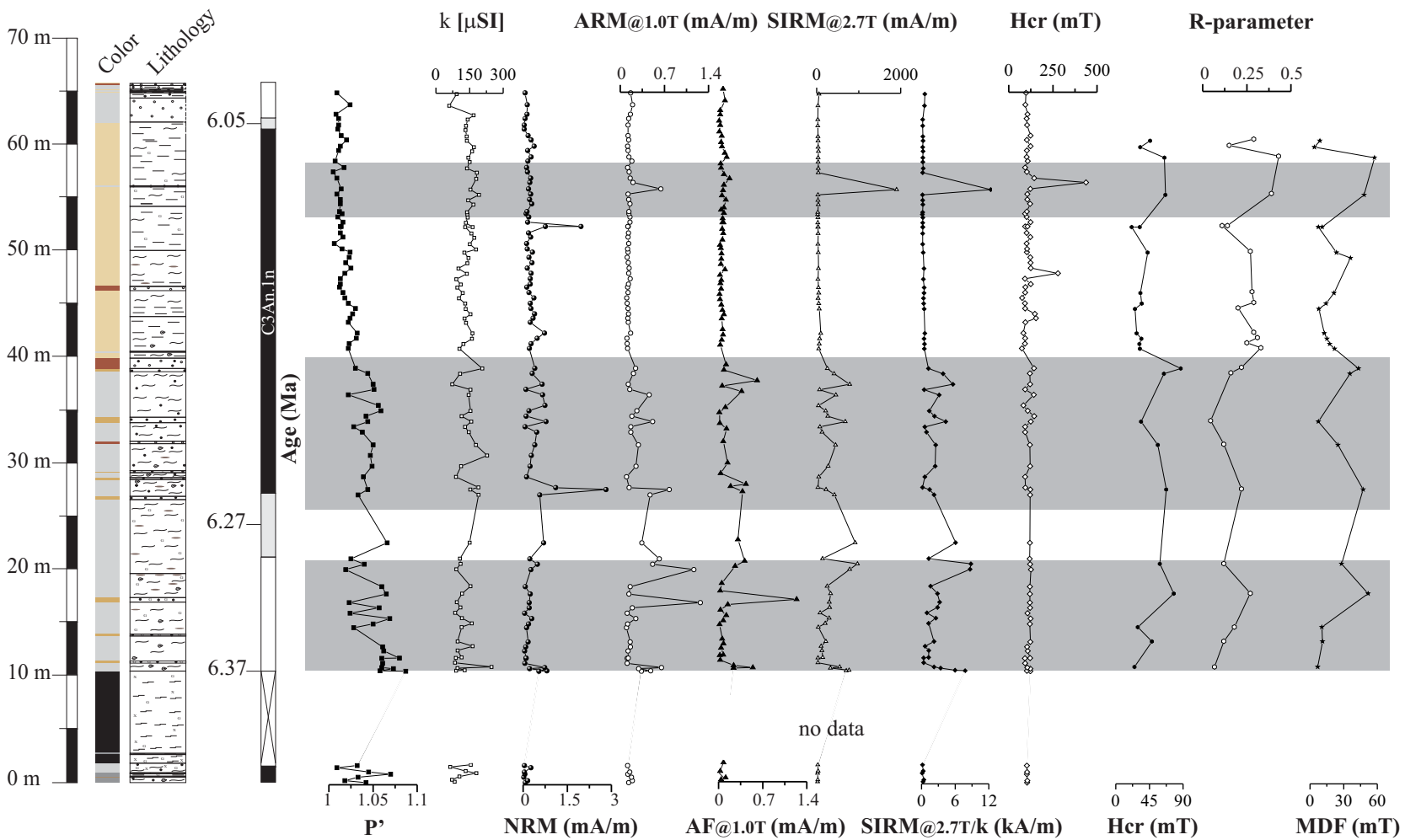


Abb. 43. Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter mit der Lithologie der Vegora Sektion und dem chronostratigraphischen Gerüst. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

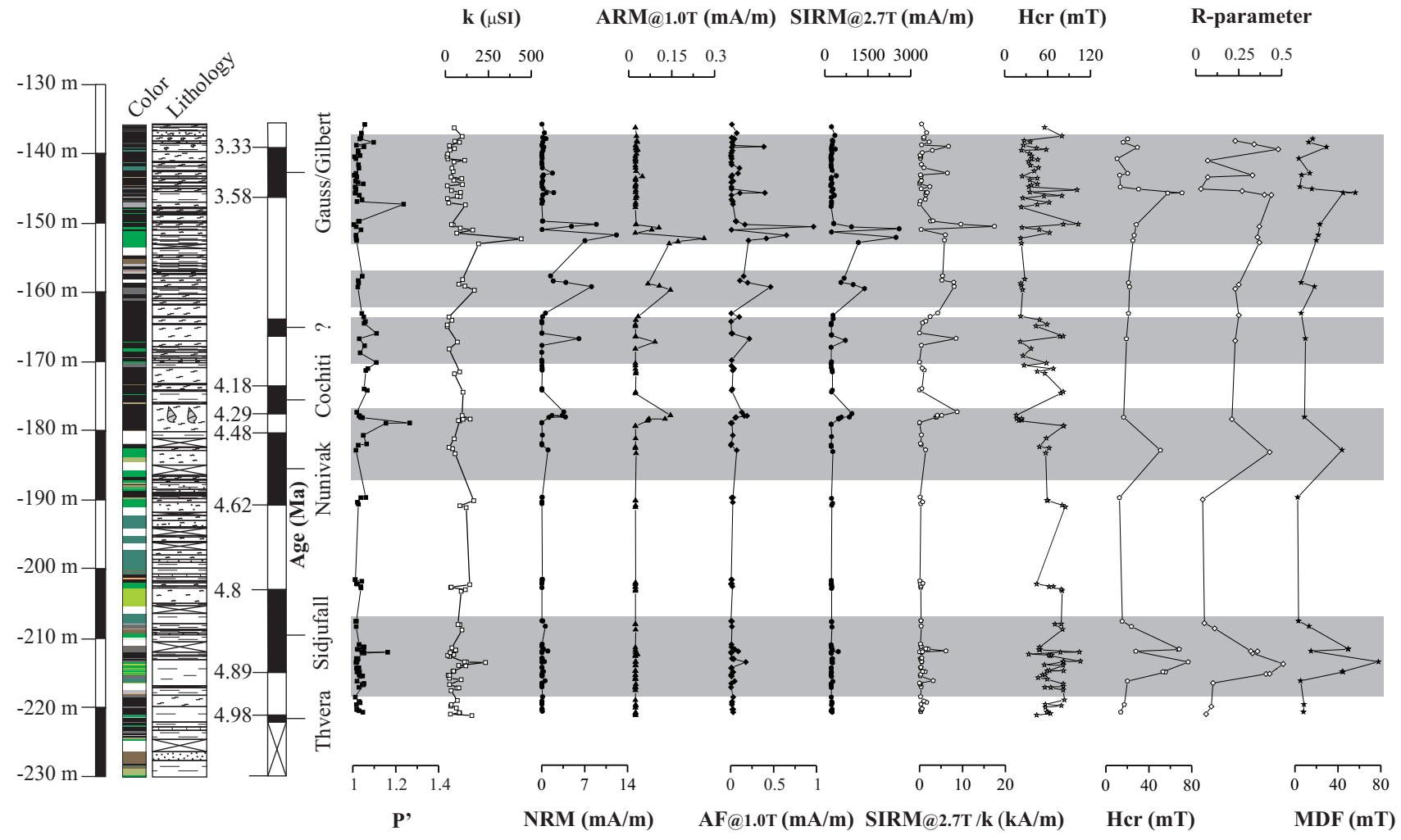


Abb. 44. Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter mit der Lithologie der Bohrung KAP-107 und dem chronostratigraphischen Gerüst. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

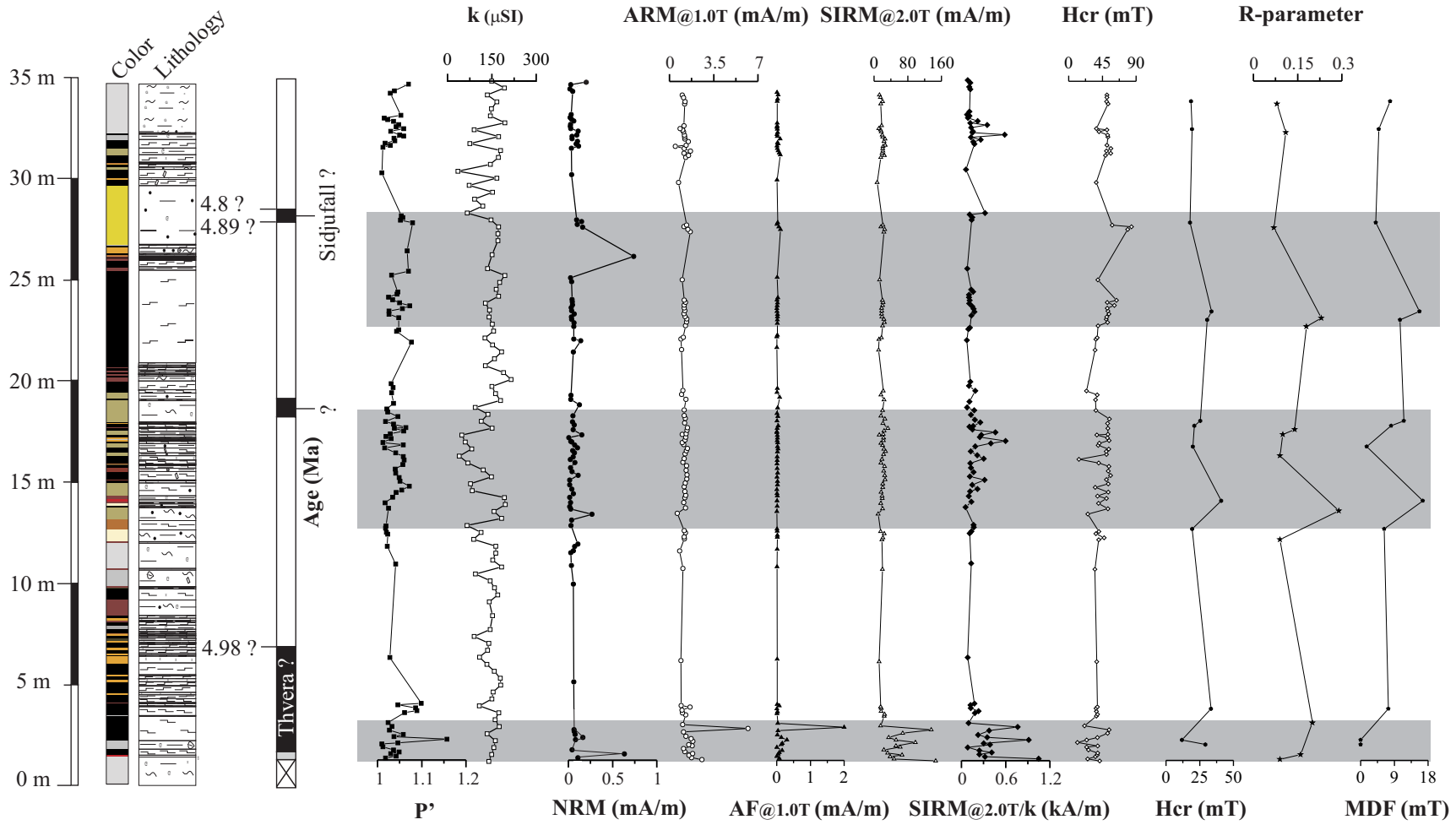


Abb. 45. Korrelation der gesteinsmagnetischen Parameter mit der Lithologie der Achlada Sektion und dem chronostratigraphischen Gerüst. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.



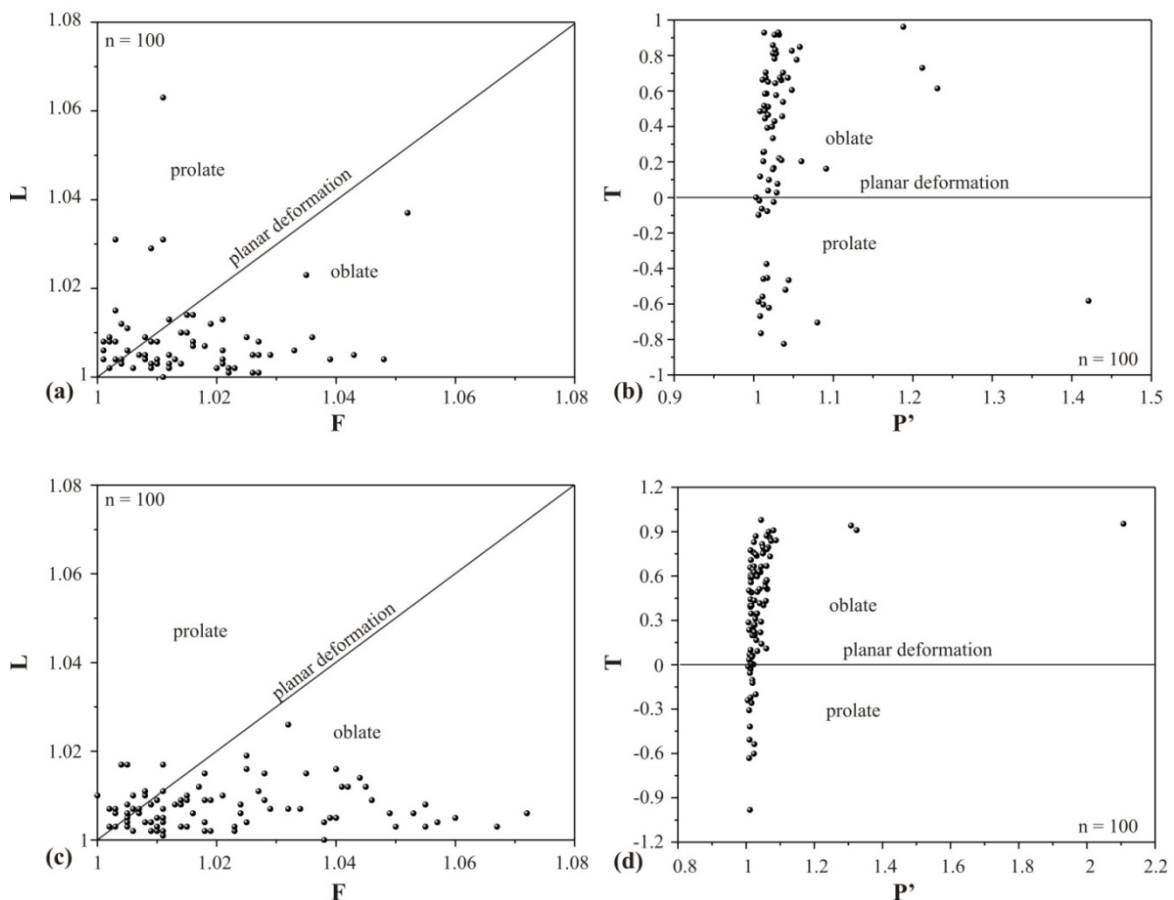
**8.7. ANISOTROPIE DER MAGNETISCHEN SUSZEPTIBILITÄT (AMS)**

Anhand der AMS kann eine Aussage über die Kornform, Kristallanisotropie und Orientierung der Minerale getroffen werden. Auf dieser Grundlage wurden die drei Achsenparameter  $k_{max}$ ,  $k_{int}$  und  $k_{min}$  ermittelt, um mittels der berechneten Parameter:  $k$  (mittlere Suszeptibilität),  $L$  (Lineation),  $F$  (Foliation),  $T$  (Formfaktor) sowie  $P'$  (Anisotropiefaktor) Angaben über die Suszeptibilitätsellipsoidsform sowie den Anisotropiegrad des magnetischen Gefüges zu ermöglichen. Aus einer Vielzahl von Klassifikations-schemata (Tarling & Hrouda, 1993) wurde für die vorliegende Untersuchung die Klassifikationen nach Jelinek (1981) und Flinn (1962) herangezogen.

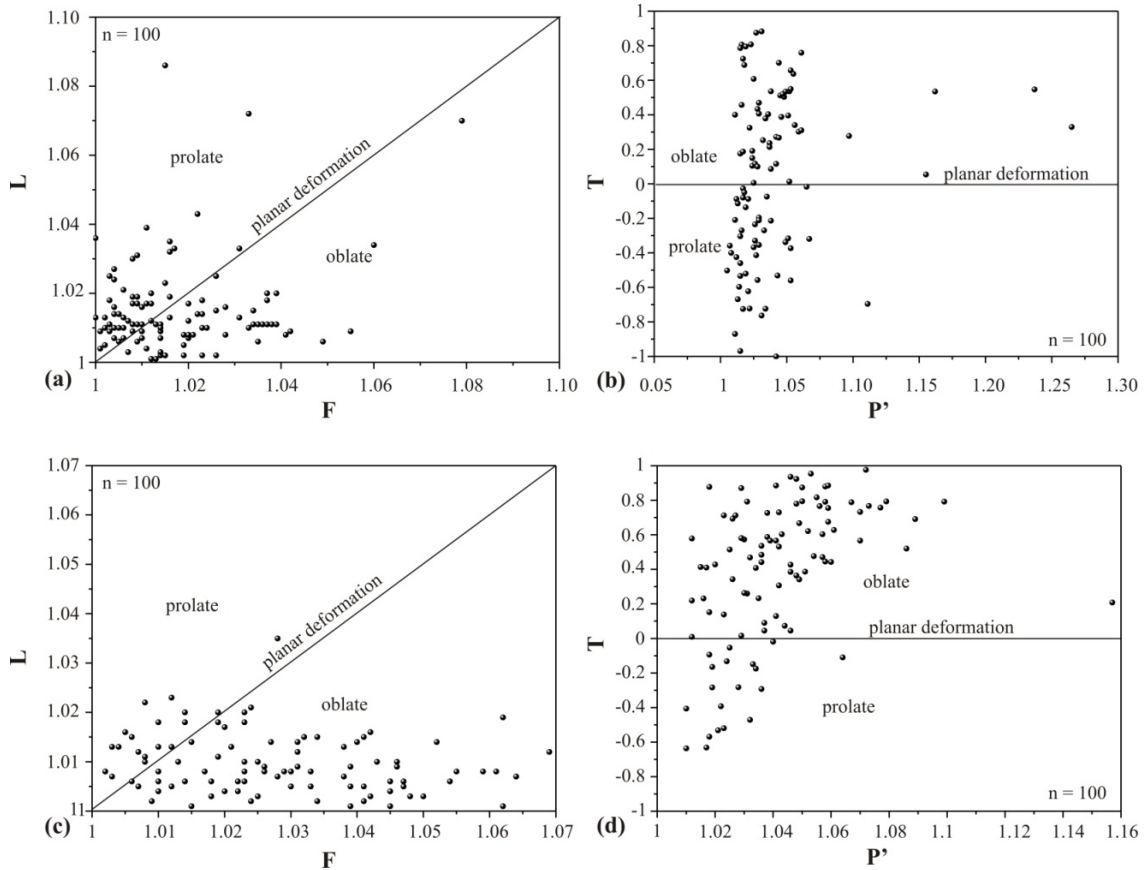
Die Auswertung der Proben der Sektion Lava belegt eine relativ eindeutige Dominanz der oblaten Suszeptibilitätsellipsoide (Abb. 46a). Diese sind durch einen Anisotropiegrad von 1.003 – 1.23 gekennzeichnet (Abb. 46b). Prolate Formen weisen einen Anisotropiegrad von 1.006 – 1.421 auf und lassen sich einem Teufenbereich von 11.27 – 54.42 m zuweisen. Somit kann eine weite Streuung prolater Formen innerhalb des untersuchten Lava-Profiles angenom-

men werden. Die mittlere Suszeptibilität variiert zwischen 16 – 330 ( $\mu$ SI).

Mit Ausnahme einiger weniger Proben aus dem Abschnitt 35 – 44.2 m, die eine prolate bzw. neutrale Form aufweisen, lässt sich aus dem Flinn- und Jelinek-Diagramm für die Vegora Sektion auf eine Dominanz oblater Suszeptibilitätsellipsoide schließen (Abb. 46c). Am Beispiel der Jelinek Klassifikation wird besonders deutlich, dass die prolaten Ellipsoide einen niedrigen Anisotropiegrad zwischen 1.005 – 1.028 aufweisen und somit einer neutralen undeformierten Form gleichen (Abb. 46d). Die Oblaten hingegen sind durch einen Anisotropiegrad von bis zu 2.11 charakterisiert. Die mittlere Suszeptibilität zeigt eine Schwankungsbreite zwischen 59.3 und 284 ( $\mu$ SI). Die Ergebnisse der Bohrproben aus der Lokation KAP-107 zeigen eine relativ homogene Verteilung der oblaten vs. prolaten Suszeptibilitätsellipsoide (Abb. 47a). Anhand der Jelinek-Klassifikation wird deutlich, dass die prolat geprägten Ellipsoide einen niedrigen Anisotropiegrad zwischen 1.005 – 1.111 besitzen, die oblaten hingegen zeigen eine Variation zwischen 1.011 – 1.265 (Abb. 47b). Die mittlere Suszeptibilität ( $k$ ) variiert zwischen 0.379 und 442 ( $\mu$ SI).



**Abb. 46.** Flinn- und Jelinek-Diagramm (1962, 1981) der Sektionen Lava (a,b) und Vegora (c,d). Dargestellt sind die Foliation vs. Lineation sowie der Anisotropiegrad vs. Formfaktor.



**Abb. 47.** Flinn- und Jelinek-Diagramm (1962, 1981) der Bohrung KAP-107 (a, b) und der Sektion Achlada (c, d). Dargestellt sind die Foliation vs. Lineation sowie der Anisotropiegrad vs. Formfaktor.

Die AMS Messungen in Abb. 47c zeigen eine Dominanz oblater Suszeptibilitätsellipsoide innerhalb der Achlada Sektion an. Die Jelinek-Klassifikation zeigt hier genau wie bei den Vegora Proben, dass die prolat geprägten Ellipsoide einen niedrigen Anisotropiegrad zwischen 1.010 – 1.064 besitzen und sich somit einer neutralen undeformierten Form annähern (Abb. 47d). Oblate Ellipsoide weisen einen Anisotropiegrad zwischen 1.01 – 1.158 auf. Die mittlere Suszeptibilitätsvariation ( $k$ ) variiert von 35.09 – 274.9 ( $\mu\text{SI}$ ).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in allen Sektionen bis auf die Bohrung KAP-107 oblate Suszeptibilitätsellipsoide gegenüber prolaten Formen vorherrschen. Eine Erklärung der Dominanz oblater Ellipsoide liegt nach Frederichs (1995) darin, dass in limnischen ruhigen Ablagerungssystemen, wie Vegora, Lava und Amynteon (Bohrung KAP-107) sich die Sedimentpartikel bevorzugt flach am Gewässergrund ablagern können. Des Weiteren weisen die prolaten Ellipsoide einen geringen Grad der Anisotropie von durchschnittlich  $\sim 1$  (Sektion Lava) auf und nähern sich daher einer neutralen undeformierten Form an. Diese Tatsache ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Korngrößen und eine damit einhergehenden fehlenden Foliationsparallelen zurückzuführen. Dieser Sachverhalt ist gegeben, wenn sich

oblate Suszeptibilitätsellipsoide um ein lineares Element anordnen und dabei ein vorgetäushtes prolaten Ellipsoid bilden.

Es ist zu beachten, dass die AMS auch die Bestandteile der para- und diamagnetischen Matrix erfasst und somit auch bei hohem Gehalt an ferromagnetischen Trägern und uneinheitlicher Magnetomineralogie einen arithmetischen Mittelwert liefert. Diese Tatsache erschwert eine etwaige Identifikation des vorliegenden magnetomineralogischen Spektrums. Der hohe Grad der Anisotropie von 2.11 in Abb. 46d in Kombination mit einem erhöhten  $\text{SIRM}@2.7\text{T}/k$ -Werten von 8.81 kA/m könnte ein Anzeichen für Pyrrhotit sein (Jelinek, 1981). Nach Dekkers (1988) jedoch liegen die  $\text{IRM}@2.7\text{T}/k$  für Pyrrhotit bei  $>100$  kA/m und die  $\text{SIRM}/k$ -Werte bei  $<500$  kA/m und dementsprechend höher. Begründet dadurch kann eine Präsenz von plattig bis nadeligen Greigitkristallen angenommen werden, welche zu einer Erniedrigung des  $\text{SIRM}/k$ -Verhältnisses führen (Snowball & Thompson, 1990b). Innerhalb aller Sektionen treten Proben auf, die einen Formfaktor  $T = \pm 0$  aufweisen. Diese Proben sind durch niedrige NRM-, ARM@1.0T- und SIRM-Werte gekennzeichnet und deuten somit auf einen erhöhten Gehalt superparamagnetischer Bestandteile.

## 9. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER AUFLICHTMIKROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Zur Identifizierung der opaken, durchlichtmikroskopisch, nicht oder nur eingeschränkt bestimmbar Phasen wurden die in Kapitel 6.2 detaillierter beschriebenen Untersuchungsverfahren eingesetzt:

- (1) Polarisationsauflichtmikroskopie
- (2) Elektronenstrahlmikrosonde

Viele der opaken bis semitransparenten Phasen besitzen Korngrößen vorwiegend  $<1 \mu\text{m}$ . Sie sind daher mit den oben genannten Methoden nicht näher charakterisierbar. Im Bereich der größeren Körner ( $>5 \mu\text{m}$ ) können folgende Minerale/Mineralgemenge identifiziert werden (Auflistung in Reihenfolge ihrer relativen Häufigkeit): Ilmenit, Rutil, Pyrit, "Leukoxen", "Limonit", "Melnikovitpyrit" (Greigit), Markasit und Magnetit.

### Ilmenit ( $\text{Fe}^{2+} \text{TiO}_3$ ) "Leukoxen"

Ilmenit weist bevorzugt hypidiomorphe, z.T. stengelige Kornformen auf. Die meisten Körner sind bezüglich ihres Internaufbaus homogen. Eine Beobachtung, die im Hinblick auf die durchgeführten gesteinsmagnetischen Messungen nicht unwichtig ist (Abb. 48 & 49c). Diesbezüglich sei darauf hingewiesen, dass aus anderen Vorkommen relative häufig (Ramdohr, 1980) folgende Verwachsungen des Ilmenits beschrieben werden:

- (3) Entmischungsgefüge mit Hämatit und Rutil (der in Hämatit/Ilmenit Entmischungsgefügen entstandene sogenannte "Hämoilmenit" ist bei erhöhten Überschussmengen an  $\text{Fe}^{3+}$  ferrimagnetisch)
- (4) Primäreinschlüsse von Sulfiden (u.a. Magnetkies)
- (5) üblicherweise durch Reduktion entstandene kleine Mengen an Magnetit als Mikroverwachsungen.

Die oben näher bezeichneten Verwachsungen und Gefüge wurden in den untersuchten Anschliffpräparaten nicht beobachtet (Vergrößerung bei der Untersuchung bis  $400 \times$ /Ölimmersion). Einschränkend bezüglich Position (3) sei darauf hingewiesen, dass Ilmenitkörner, die in den Anschliffpräparaten eine Schnittlage senkrecht zu ihrer kristallographischen c-Achse, d.h. zur optischen Achse besitzen, aufgrund dieser "isotropen Schnittlage" von Magnetit auflichtmikroskopisch nur schwer zu unterscheiden sind.

Einige auflichtmikroskopisch als Ilmenit angesprochene Körner sind bis zu  $10 \mu\text{m}$  groß und können daher bezüglich ihrer mineralchemischen Zusam-

mensetzung näher mit der Mikrosonde charakterisiert werden. Ihre halbquantitative, mikrochemische Analyse ergab neben den Elementen Fe-Ti-O einen Mn-Gehalt im unteren Prozentbereich (ca. 2–3 Gew.-% Mn). Abb. 49c zeigt ein BSE-Bild und ein typisches Elementspektrum eines auftretenden Ilmenits.

Nur wenige Ilmenit Körner weisen an ihren Kornrändern hinsichtlich ihres Reflexionsvermögens inhomogen aufgebaute Partien/Krusten mit gelben und/oder weißen Innenreflexen auf. Hierbei handelt es sich um auflichtmikroskopisch nicht näher definierbare Mineralgemenge aus Titanphasen ("Leukoxen"). Generell enthalten Leukoxene hauptsächlich Anatas, seltener Rutil oder Brookit und nur ausnahmsweise Titanit. Leukoxen ist nach einhelliger Meinung verschiedener Autoren (Ramdohr, 1980; Mücke, 1989) als Alterationsprodukt des Ilmenits anzusehen, das in unterschiedlichen geologischen Milieus (z.B. in marinen Seifen wie auch bei lateritischer Verwitterung) entsteht. Inwieweit die Verdrängung des Ilmenits durch Leukoxen dabei in einem chemisch reduzierenden (Dimanche et al., 1976) oder in einem wasserreichen, oxidierenden Milieu (Mücke, 1989) erfolgte, ist noch nicht restlos geklärt.

Tritt, wie in den vorliegenden Proben, Leukoxen in Sedimenten auf, ist aufgrund seines bruch- und transportempfindlichen Gefüges anzunehmen, dass die Leukoxenisierung der Ilmenite in ihrem finalen Ablagerungsraum stattfand (Frey et al., 1987, 1999).

### Rutil ( $\text{TiO}_2$ )

Rutil tritt in ca. 2 bis  $5 \mu\text{m}$  großen, kompakten Körnern in der Matrix aller Proben auf. Die optischen Eigenschaften von Rutil im auflichtmikroskopischen Bild (relativ homogener Kornaufbau; rötliche oder gelblich-weiße Innenreflexe; Reflexionsvermögen um 20 %) unterscheiden sich von denen der titanhaltigen Komponenten, aus denen sich die Leukoxenkrusten des Ilmenits zusammensetzen. Die von einigen Autoren für Rutil beschriebene polysynthetische Zwillingslamellierung (Ramdohr, 1980, Frey et al. 1999) kann in den vorliegenden Anschliffpräparaten nicht entdeckt werden.

## Eisensulfide

- Pyrit ( $\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$  kub.)

- "Melnikovitpyrit"/Greigit ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{S}_4$ )

- Markasit ( $\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$  orh.)

In allen auflichtmikroskopisch untersuchten Proben (Lava, Kap-107, Vegora) kann in unterschiedlicher Menge Pyrit festgestellt werden (Abb. 49a, b, d, f, g, h, i, Taf. 1). Das Mineral ist vorwiegend in Form sogenannter Framboide ausgebildet, die sowohl einzeln als auch in Nestern, meistens verwachsen mit organischen Resten (z.B. in den biogenen Gehäusen der Diatomeen, Kohleschmitzen) auftreten. Diese auch als "Himbeerpyrit" (Abb.48a - f) bezeichneten Aggregate setzen sich wiederum aus idiomorphen, überwiegend in Würfeln und Oktaedern ausgebildeten Einzelkörnern mit einer Größe  $<1$  bis  $5\ \mu\text{m}$  zusammen. Auflichtmikroskopische Beobachtungen an Einzelkörnern der Framboide zeigen, dass sie teilweise die optischen Eigenschaften von sogenanntem "Melnikovitpyrit" (Ramdohr, 1980) besitzen, d.h. sie weisen u.a. eine niedrigere Reflexion und weniger deutliche Eigenfarbe als "normaler" Pyrit auf, und laufen im Anschliffpräparat schneller an als jener. Bereits Ramdohr (1980) wies darauf hin, dass es sich bei "Melnikovit" nicht um Pyrit, sondern um Greigit, einen Thiospinell, handeln könnte.

Wesentlich seltener wurden vergesellschaftet mit Framboiden, Sphäroide (d.h. kugelige Gebilde) aus Pyrit und Greigit beobachtet (Abb.49a, b). Sie sind konkretionär, konzentrisch-schalig aufgebaut, wobei die einzelnen Schalen ein variierendes Reflexionsvermögen, meistens niedriger als das des Pyrits und in der Höhe von Greigit aufweisen.

Ähnlich wie im auflichtmikroskopischen Bild zeigen die framboidalen und konkretionären Pyrite/Greigitaggregate im Back-Scatter-Elektronenbild (BSE) der Mikrosonde differenzierbare Bereiche (Abb. 48 a, c, e). Halbquantitative mineralchemische Punktanalysen an diesen Körnern ergeben sowohl für Pyrit wie auch für Greigit als Hauptkomponenten Fe und S sowie Spuren von As (Abb. 48e). Eine exakte quantitativ-mineralchemische Charakterisierung von Pyrit bzw. Greigit mittels Mikrosondenanalyse erscheint hoffnungslos, da:

(i) die Körner bzw. Verwachsungen beider Minerale sehr feinkörnig sind und daher nur "Mischanalysen" zu erwarten sind (siehe Abb. 48a, e)

(ii) Pyrit und Greigit ein ohnehin ähnliches Fe/S-Verhältnis besitzen (siehe Abb.48 a, e) und Greigit als Thiospinell sowohl zwei- wie auch dreiwertiges Fe enthält, das aber mittels Mikrosondenanalyse nicht unterschieden werden kann (Tab. 4).

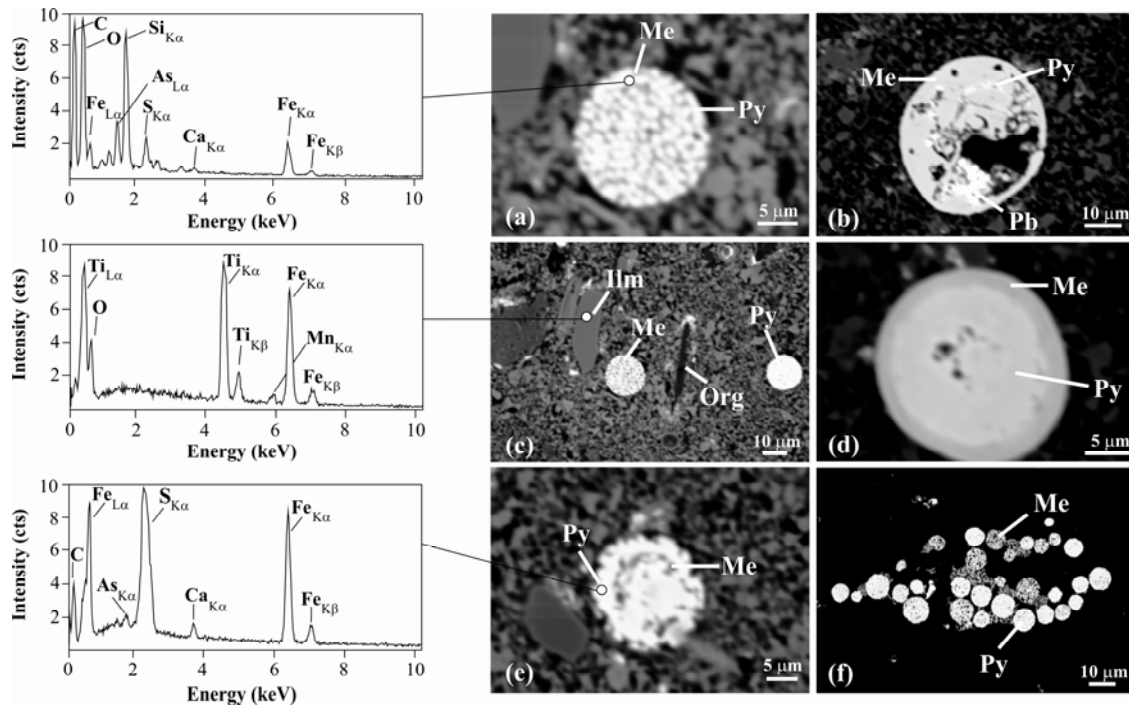
Ferner wurde mittels Auflichtmikroskopie festgestellt, dass es sich bei einigen wenigen der Einzelkörner der Framboide um Paramorphosen von Markasit nach Pyrit handelt. Der hier auftretende Markasit ist trotz seiner Feinkörnigkeit aufgrund seiner optischen Eigenschaften (Anisotropie, bräunlicher Farbstich, Zwillingslamellierung) auflichtmikroskopisch eindeutig von Pyrit zu unterscheiden (d.h. es handelt sich hierbei nicht um die aus der Literatur bekannten arsenhaltigen, optisch anomal anisotropen Pyrite).

Die Genese der Eisensulfide in den untersuchten Proben wird wie folgt gedeutet: Die Entstehung von Framboiden wurde früher von einigen Autoren (Ramdohr, 1980, Baumann et al., 1991) auf die bakterielle Umwandlung des wasserhaltigen Eisensulfids  $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Hydrotroilit) unter Mitwirkung anaerober Bakterien zurückgeführt. Sweeney & Kaplan (1973) wiesen jedoch als Erste auf die Möglichkeit der anorganischen Entstehung von Framboiden hin.

Butler und Rickard (2002) synthetisierten Pyritframboide unter Ausschluss von magnetischen und biologischen Einflüssen. Die Ergebnisse ihrer Studie lassen den Schluss zu, dass die Selbstorganisation der Materie als Resultat der Aggregation und der anschließenden Reorientation von equimorphen Nanokristallen angesehen werden kann.

Es ist allgemein akzeptiert, dass das Vorkommen von Framboiden an unter Ausschluss von Sauerstoff gebildete Sedimente geknüpft ist (Ramdohr, 1980). Diese Annahme wurde auch durch andere neuere Untersuchungen durch Vaughan (2006) bestätigt, der auch die diesbezüglichen Reaktionsmechanismen im Detail beschreibt. In den vorliegenden Proben könnte die Entstehung der Pyrite auf die Zersetzung von organischem Material (Kohleschmitzen) und des hieraus resultierenden Verbrauchs von Sauerstoff zurückzuführen sein. Die Melnikovitpyrite sind bevorzugt an Lagen mit höheren  $C_{\text{org}}$ -Gehalten gebunden.

Hingegen wurden die o.g. Konkretionen, die sich vorwiegend aus Greigit zusammensetzen, von einigen Autoren (Ramdohr, 1980, Baumann & Leeder, 1991) als typische Produkte einer Gelkristallisation bzw. "vererzten Bakterien" beschrieben. Texturelle Befunde deuten hier jedoch darauf hin, dass die Sphäroide lediglich eine texturale Variante der Framboide repräsentieren, wobei möglicherweise einige der o.g. Framboide durch Umkristallisation zu diesen Sphäroiden zusammengebacken sind.



**Abb. 48.** BSE-Aufnahmen von unterschiedlich ausgebildeten Melnikovit-Pyrit-Konkretionen der Probe L7. (a – f) Pyrit-Aggregate, teils radialstrahlig, teils konkretionär. (a) und (e) Eisensulfidkonkretion, die konzentrisch-schalig aufgebaut sind (aus Pyrit bzw. Melnikovit/Greigit). (b) Bei dem weißlich-gelblichen Relief im unteren Bereich des Kornes handelt es sich um Pb, welches als Artefakt des Polierprozesses anzusehen ist. (c), (d), (e), (f), Eisensulfid-Sphäroide „Vererzte Bakterien“ z.T. mit konzentrisch schaliger Textur. Die Eisensulfid-Kügelchen bestehen aus ca. 1 μm großen Pyrit- und Greigitkristalliten. Die Messpunkte sind im Bild eingezeichnet. Linien zeigen auf optisch und chemisch unterschiedliche Bereiche.

**Tab. 3.** Die Angaben in der Tabelle repräsentieren die zu untersuchenden Phasen mit den jeweils verwendeten Kristallen, charakteristischen Röntgenlinien, Zählzeiten (Peak/Untergrund) und Standards, die für die Messungen der Silikatphasen erforderlich sind. Alle Messungen wurden bei 15 kV und 20 mA durchgeführt. PETJ = Pentaerythritol mit hoher Reflektivität, LiF(H) = Lithium-Fluorid (H = high resolution). Bei dem Standard für die Silikatanalysen handelte es sich um einen von der Firma D & H Developments vertriebenen Geostandard. Dieser weist eine Zusammensetzung von Cu: 34.63%, Fe: 30.43% und S: 34.94% auf.

Element	Kristall	Linie	Zählzeit [s] (peak/UG)	Standard
Cu	LIF	Ka	10/5	Chalkopyrit (CHA2)
Fe	LIF	Ka	20/10	Chalkopyrit (CHA2)
S	PETJ	Ka	10/5	Chalkopyrit (CHA2)

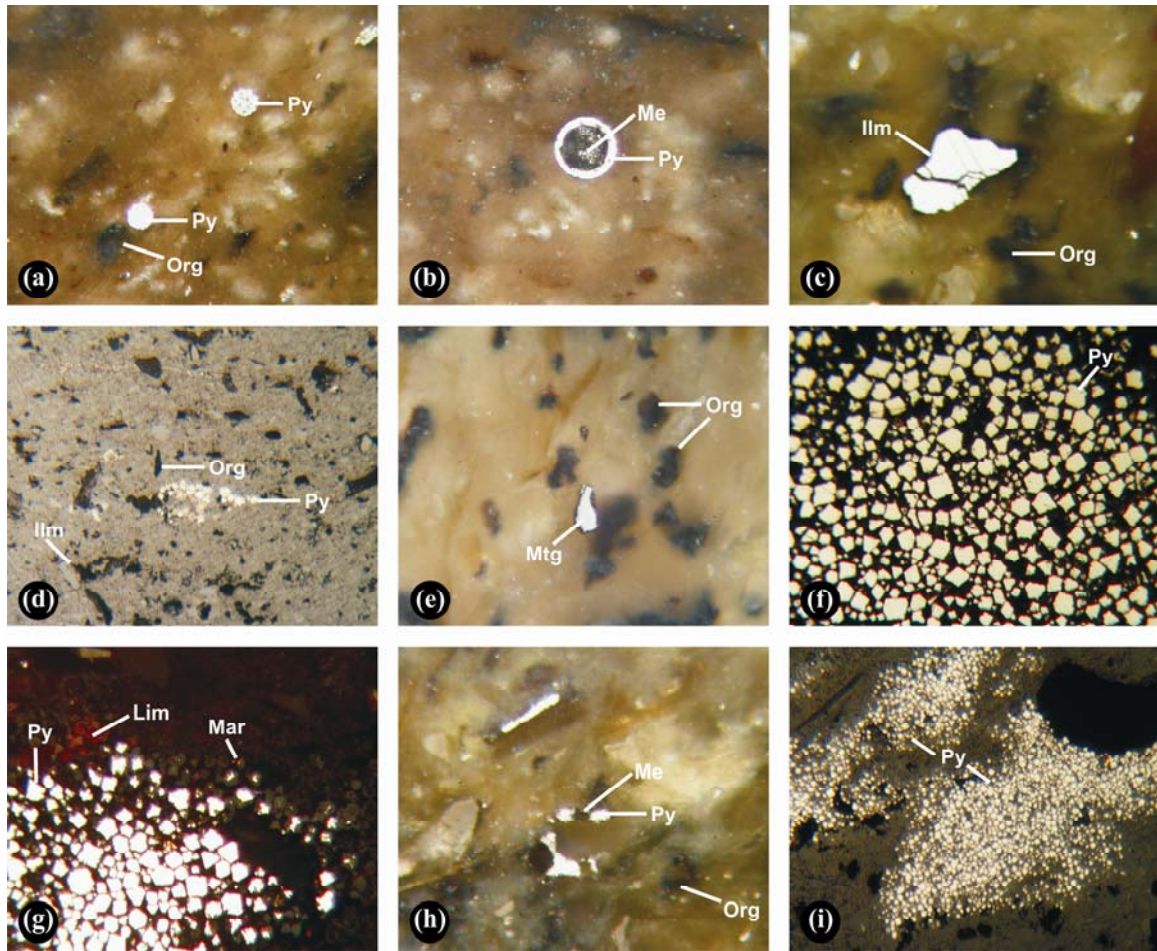
**"Limonit" (überwiegend Goethit:  $\alpha\text{-FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )**

Limonit ist kein eigenständiges Mineral, sondern ein undefinierter Kollektivname für Gemische aus Goethit und anderen Mineralen.

Einige Framboide weisen einen bräunlichen Umwandlungs-/Oxidationssaum aus Limonit auf. Dieser tritt in den Rissen des Pyrits als Umwandlungsmaterial und als Ummantelung der Framboidaggregate auf und bildet ähnlich wie Pyrit feinstkörnige idiomorphe Körner (Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit), aber seltener auch nierenartige bis kugelige Kornformen (Abb. 49g)

**Magnetit ( $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}_2 \text{O}_4$ )**

Einige opake Mineralkörner mit einer Größe von generell  $<2 \mu\text{m}$  besitzen die optischen Eigenschaften von Magnetit: Sie sind isotrop, haben ein recht mäßiges Reflexionsvermögen ( $R \sim 20 \%$ ) und ihr Farbeindruck im reflektierten Licht ist grau mit einem leicht bräunlichen Unterton. Sie werden trotz Fehlens der für Spinelle typischen Kristall-/Kornform bzw. Umwandlungen zu Hämatit (Martitisierungserscheinungen) als Magnetit (Abb. 49e) angesprochen. Die vorliegenden Magnetite könnten (i) detritischer Natur sein bzw. (ii) durch eine Rekristallisation von green rust ( $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ ) (Maynard, 1983) (als Mineral Fougerit  $\text{Fe}^{2+}, \text{Mg} \text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ) abgeleitet werden.



**Abb. 49.** (a) FeS<sub>2</sub>-Sphäroide (Framboide) in tonig-mergeliger Matrix mit organischen Einschaltungen (schwarz) (Sektion Lava Pr. L7), (b) Eisensulfidkonkretion (Atoll-Struktur). Das Reflexionsvermögen von Melnikovitpyrit (Greigit) (dunkler Nukleus) ist deutlich niedriger als das des Pyritsaums. Die Anlauffarben sind auf Luftätzung zurückzuführen. Das Korn weist eine Größe von 10 µm auf (Sektion Lava Pr. L7). (c) Xenomorphes homogenes Ilmenitkorn mit Schnittlage senkrecht zur kristallographischen c-Achse (=optische Achse), umgeben von organischen Komponenten (Sektion Vegora Pr. V8). (d) Nestartiges, ovales Framboide-Aggregat aus idiomorphen Pyrit- und Melnikovit-(Greigit) Körnern. Längsachse des Aggregats parallel ss, Xenomorphes homogenes Ilmenitkorn, teilweise verwachsen mit Kohleschmitzen (Sektion Lava Pr. L8). (e) Magnetit (?), welcher von zahlreichen organischen Komponenten umgeben ist (Sektion Vegora Pr.V8). (f) Agglomeration von idiomorphen Pyrit Körnern bevorzugt nach (100) und (111) in toniger Matrix (Sektion Vegora Pr. V6). (g) Idiomorphe Pyrit Körner bevorzugt nach (100) und (111) in toniger Matrix. Sowohl eine primäre als auch eine diagenetische Umkristallisation aus framboidalen Pyriten sind möglich. Vereinzelt Pyritkörner zeigen eine Umwandlung zu Markasit und Limonit (grau, mit rotbraunen Innenreflexen) (Sektion Vegora Pr. V6). (h) Organische Komponenten mit zwischengeschalteten Melnikovitpyriten in tonig-mergeliger Matrix (Sektion Vegora Pr. V8). (i) Agglomerat aus framboidalem Pyrit, welches an organische Schmitzen (schwarz) gebunden ist (Sektion Vegora Pr. V6). Ölimmersion, untere Bildkante des Bildes entspricht 1.5 mm.

## 10. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER FARB-, $\gamma$ -RAY-LOG UND SUSZEPTIBILITÄTS-PARAMETER

Die untersuchten Abfolgen zeigen bereits makroskopisch eine zyklische Variation innerhalb der organischen und anorganischen Lagen. Dieser rhythmische Aufbau der Lithologie lässt sich ferner in der Suszeptibilität, dem  $\gamma$ -Ray-Log und insbesondere den Farbwerten wieder erkennen. Die Farbsäule neben allen aufgenommenen Profilen (Abb. 51, 52, 55, 56, 57, 59) repräsentiert den rein subjektiven Farbeindruck, welcher signifikant durch die unterschiedliche Beleuchtung, Verteilungsform der Farbe und der Hintergrundfarbe stark beeinträchtigt wird.

### 10.1. SEKTION LAVA

Die Sektion Lava, welche das stratigraphisch liegende der obermiozänen Vegora Sektion bildet, wird durch die sogenannte Hangend-Serie eingeleitet. Diese beginnt mit einer 5 m mächtigen, schwarzen lignitischen Abfolge ( $L^* = 0 - 35$ ), die vereinzelt bräunliche, glimmerreiche Ton-Mergel-Zwischenschaltungen beinhaltet. Das zweite ca. 4 m mächtige Lignitband wird durch eine zyklisch aufgebaute, ca. 3 m mächtige bräunlich-gelbliche Mergel-Ton-Sand-Wechselagerung von der ersten getrennt ( $b^* = 12 - 33$ ). Es folgen ca. 7 m hellgrünliche bis olivgrünliche Tonmergel ( $a^* = 0.7 - 3$ ), welche einen markanten Übergang in die 12 m mächtigen, zyklisch entwickelten, gräulichen Ton-Mergel-Horizonte darstellen. Ein drittes, geringmächtiges lignitisches Band ist lediglich im östlichen Randbereich des Aufschlusses anzutreffen. Diesem folgen konkordant ca. 22.5 m wechselgelagerte, grau-grünliche Ton-Mergel Partien mit vereinzelt schwarzen lignitischen und rötlich-bräunlichen Tonzwischenschaltungen im cm bis dm Bereich (C3An.2n) (Abb. 51). Den Top der untersuchten Sequenz bildet ein ca. 9 m mächtiges überwiegend gräuliches Mergelpaket, das zahlreiche cm mächtige Tonlagen aufweist.

Der bivariate Plot (Abb. 50)  $\Delta E^*_{ab}$  (Farbabstand) vs.  $L^*$  (schwarz-weiß) belegt schon aufgrund der Richtung und Form des Konfidenz-Ellipsoids eine negative Korrelation. Dieser eindeutige Zusammenhang zwischen den beiden Variablen wird ferner auch durch einen sehr guten Korrelationskoeffizienten von  $R = -0.98$  angegeben. Das besagt, dass die Gesamtfarvariation hauptsächlich durch den Grauwert gebildet wird.

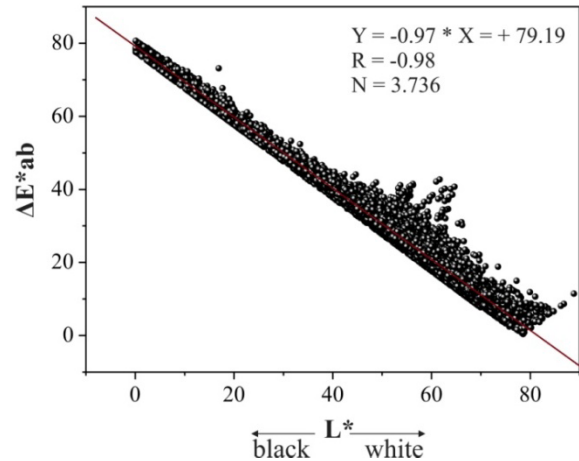


Abb. 50. Bivariater Farbplot der Sektion Lava; dargestellt sind Helligkeit ( $L^*$ ) vs. Farbabstand ( $\Delta E^*_{ab}$ ).

### 10.2. SEKTION VEGORA

Die 67 m mächtige, genauer untersuchte Vegora-Sektion besteht überwiegend aus lakustrinen und fluviatilen Mergeln, Tonen, Silten, Sanden, Konglomeraten und xylithischen Ligniten. Eingeleitet wird die Abfolge durch eine 1.50 m mächtige wechselgelagerte, graue, siltige, teilweise tonige Mergellage, welche von einem ca. 9.50 m mächtigen, überwiegend homogenem schwarzen xylithischen Lignitpaket überlagert wird ( $L^* = 0 - 50$ ) (6.37 Ma). Dieser Horizont wird von einzelnen bräunlich-schwärzlichen Tonmergelbändern im cm Bereich durchzogen. Konkordant folgt eine ca. 28 m mächtige Abfolge (C3An.1n), welche hauptsächlich aus hell- bis dunkelgrauen, glimmerreichen tonigen Mergeln ( $L^* = 32 - 87$ ) mit zwischengeschalteten beigen, sandigen - siltigen Lagen, im cm Bereich besteht. Es handelt sich um eine fossilreiche Abfolge, die von Feuersteinknollen durchsetzt ist. Den Top dieser Einheit bildet ein 1 m mächtiger orange - roter ( $a^* = \sim 8$ ), teilweise sandiger Erosionskonglomerathorizont. Im Hangenden folgen ca. 23 m bräunlich - beige ( $L^* = 47 - 86$ ,  $b^* = 7 - 38$ ) (Abb. 52) schwach glimmerführende Tonmergel, die vereinzelt von gräulich bis bräunlichen mergelig-konglomeratischen und sandigen Partien durchzogen werden.

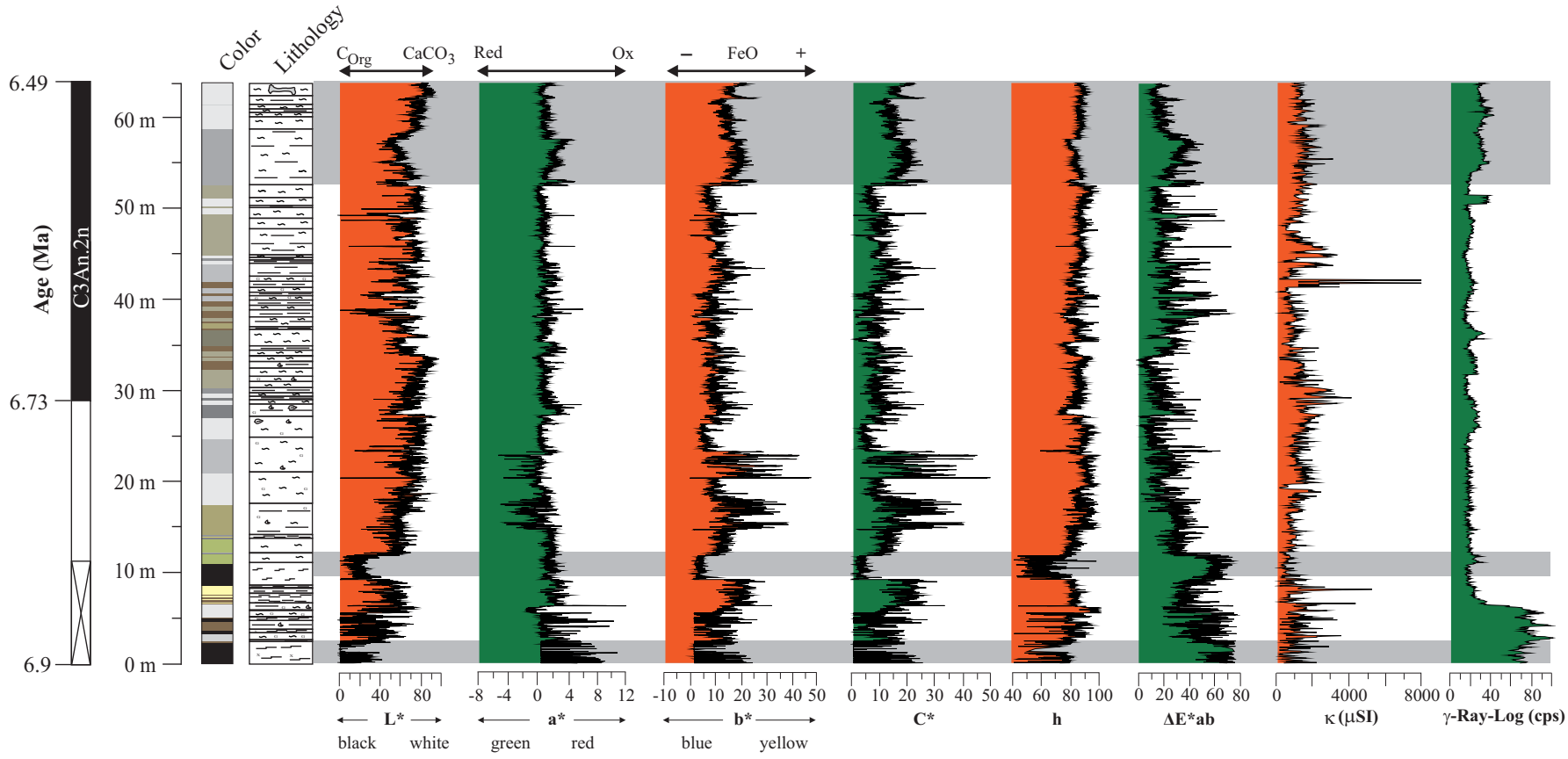


Abb. 51. Korrelation der spektrophotometrischen-, der Suszeptibilitäts und der  $\gamma$ -Ray-Log Kurve. Grau hervorgehoben sind korrespondierende Bereiche. Sektion Lava. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.



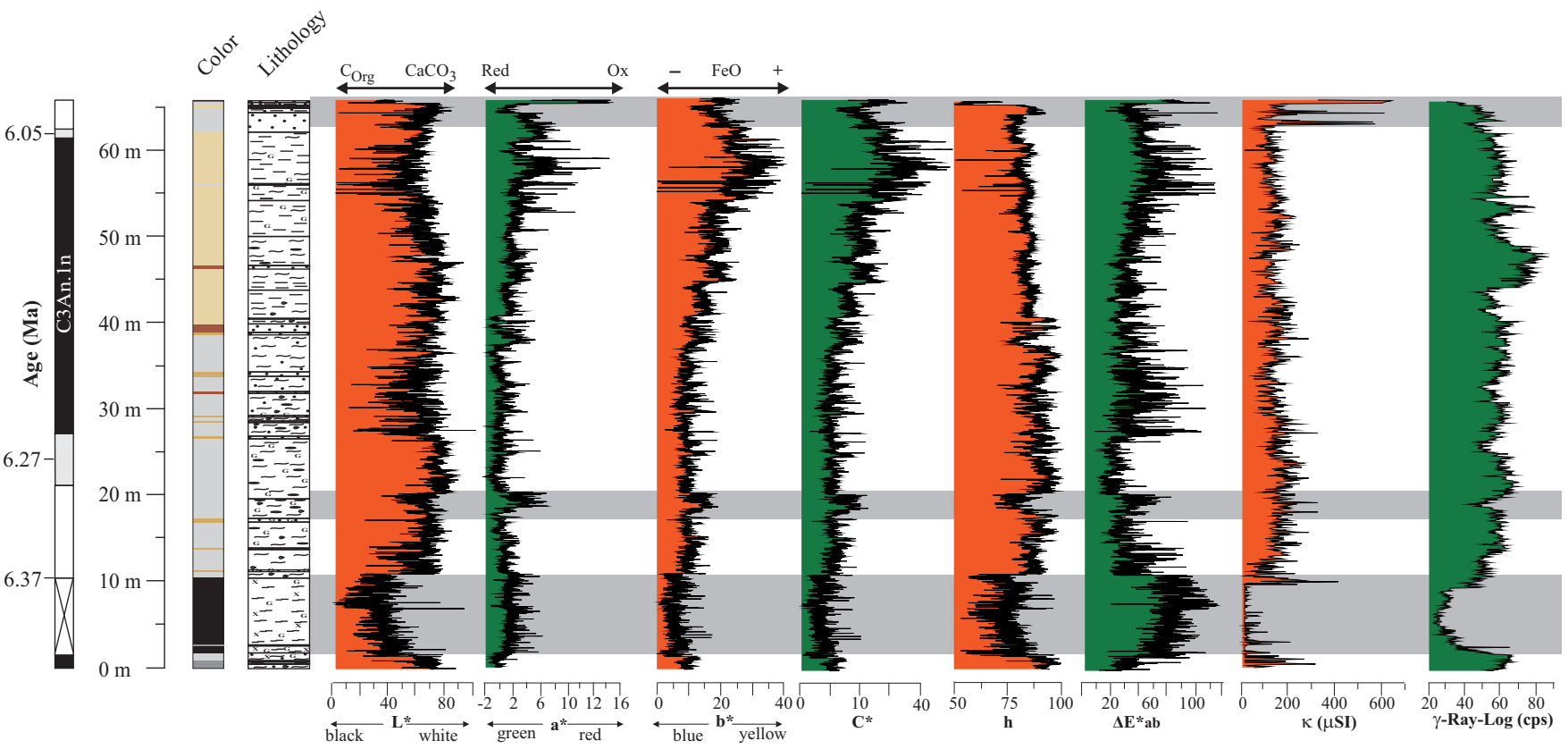
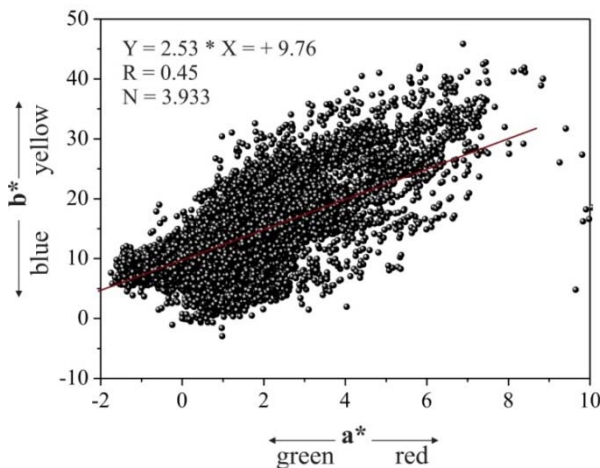


Abb. 52. Korrelation der spektrophotometrischen-, der Suszeptibilitäts- und der  $\gamma$ -Ray-Log Kurve. Grau hervorgehoben sind korrespondierende Bereiche. Sektion Vegora. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

Dieser markante Übergang von tonigen Mergeln zu Tonmergeln ist, wie bereits durch Steenbrink (2001) postuliert, durch synsedimentäre Störungsmuster gekennzeichnet. Der Top besteht aus einem 3.3 m mächtigen wechselgelagerten, fining-up-Erosionshorizont. Dieser wird durch ein 2.3 m mächtiges Konglomeratband eingeleitet und schließt mit einer roten überwiegend tonigen – sandigen Fraktion ( $a^* = \sim 16$ ) ab. Überlagert wird diese Gesteinsabfolge von einer 11.5 m mächtigen stark wechselgelagerten Sektion. Die Basis bildet ein 7.7 m mächtiges Tonpaket, welches von kleineren sandigen Bändern durchzogen wird (C3An.1n (t)). Der Top besteht aus graubeigen, grauen und roten Tonen, Sanden sowie Konglomeraten. Im Hangenden befindet sich eine 48 m mächtige, nicht genauer untersuchte Partie, welche in die Prosilio mb zu stellen ist. Diese wird durch eine 18 m mächtige Wechsellagerung von Lateriten (sog. schmutzige Tone, welche auf die intensive und lang anhaltende Verwitterung unter dem Einfluss höherer Temperaturen und Niederschlägen zurückzuführen sind), Konglomeraten und Tonmergeln im Liegenden sowie einem 30 m mächtigen, dunkelroten Tonpaket, das die Abfolge zum Top hin abschließt, gebildet.

Die Korrelationsanalyse (Abb. 53) der Variablen  $a^*$  (rotgrün) vs.  $b^*$  (blaugelb) zeigt durch Lage der Messpunkte an der Ausgleichsgeraden eine relativ breite Konfidenz-Ellipse. Die errechnete Korrelationsgüte, ausgedrückt durch den Korrelationskoeffizienten ( $R = 0.45$ ) belegt eine schwache positive Korrelation. Diese Wechselbeziehung zeigt, dass gelbere Sedimente einen variableren Rot-Bestandteil aufweisen.



**Abb. 53.** Bivariater Farbplot der Sektion Vegora; dargestellt ist der rotgrün ( $a^*$ ) vs. blaugelb ( $b^*$ ) Parameter.

### 10.3. BOHRUNG KAP-107

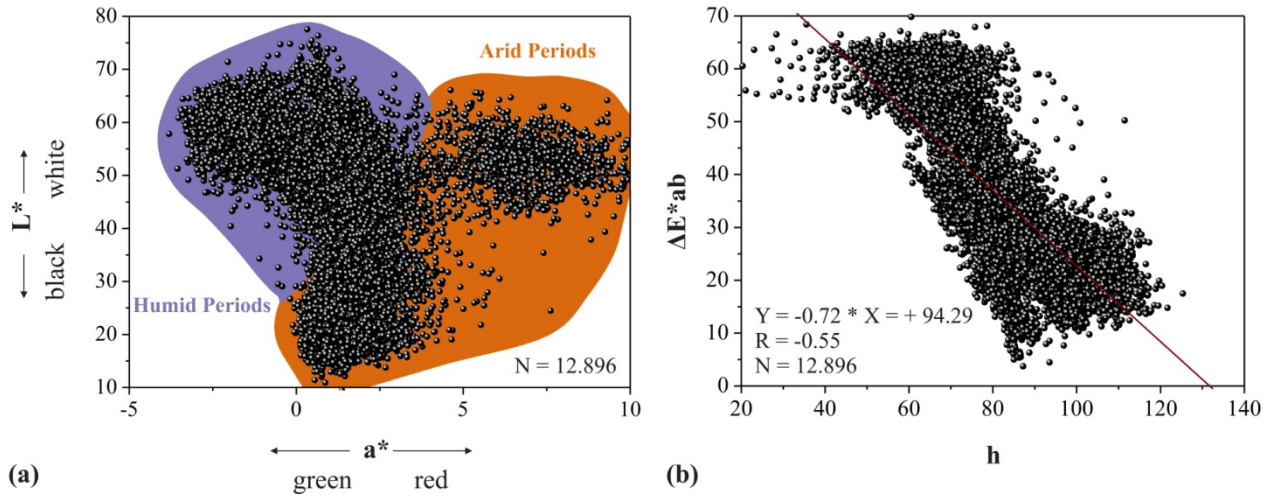
Die Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken durchteuft ein Profil vom unteren Pliozän (Ptolemais-Formation) bis ins Quartär. Die gesamte Abfolge weist Grauwerte ( $L^*$ ) zwischen 0.95 – 77.55 auf (Abb. 57).

Die Abfolge setzt im Liegenden mit grünlich-bräunlichen Tonmergeln ein, die vereinzelt grünliche Sand- und Mergel-Zwischenschaltungen aufweisen. Der konkordant folgende Abschnitt bis zu einer Teufe zwischen 223 – 216 m (Abb. 55) ist gekennzeichnet durch eine Wechsellagerung von hellen bis dunkelgrauen Tonmergeln ( $L^* = 32 - 57$ ), schwarzen massigen Ligniten ( $L^* = 30 - 50$ ) und hell bis dunkelgrünen Mergeltonen ( $a^* = \sim 4$ ). Dieses zyklische Verhalten setzt sich ins Hangende bis zu einer Teufe von 212 m fort. Die paläomagnetischen Befunde belegen hier einen Polaritätswechsel, der auch von Steenbrink (2000) nachgewiesen wurde. Folgernd kann der vorliegende Abschnitt normaler Polarität innerhalb des Gilbert Chrons dem Sidjufall-Event zugeordnet werden. Hier tritt eine markante Wechselfolge zwischen feingeschichtetem schwarzen Lignit und bräunlichen humosen Tonen auf. Oberhalb dessen dominieren erneut überwiegend dunkelgrüne Farben bis zu einer Teufe von 208 m. In diesem Teufenbereich ist ein feinkörniger leicht grün-gräulicher ca. 15 cm mächtiger Glaukonithorizont erbohrt worden. Diese durch Erosion von Vulkangesteinen entstandene Bank (Kolios et al., 1980) bildet einen stratigraphischen Leithorizont ( $\pm 5$  Ma) (Ehlers, 1960, Gramann, 1960), welcher sich innerhalb der gesamten Ptolemais-Senke weiterverfolgen lässt.

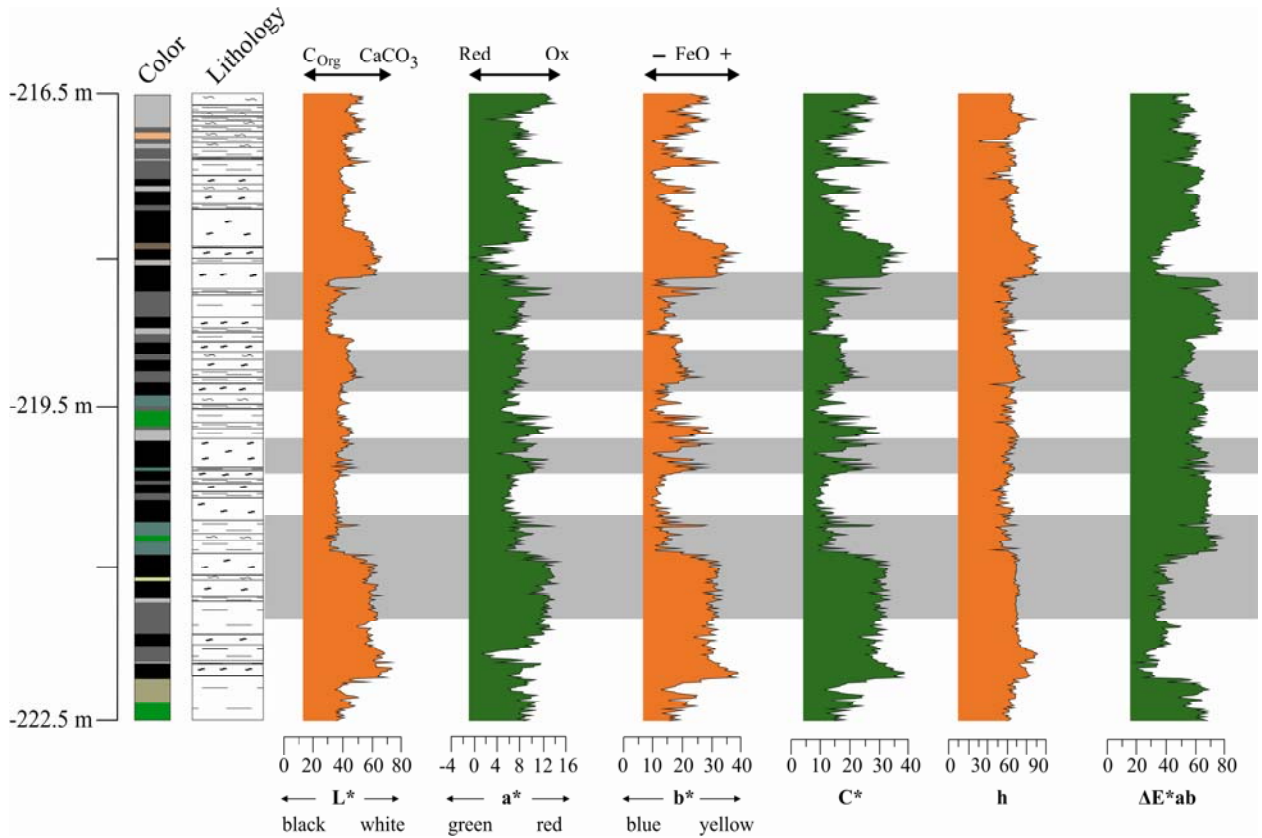
Aus dem schwarz/weiß ( $L^*$ ) vs. rotgün ( $a^*$ ) Plot (Abb. 54a) wird ersichtlich, dass die gemessenen Datenwerte innerhalb dreier signifikant voneinander abweichender Punktwolken plotten. Diese drei Gruppen erlauben eine Ableitung humider ( $>L^*$ -Werte) und arider Perioden ( $>a^*$  und  $<L^*$ -Werte). Eine Korrelation der Variablen  $>a^*$  vs.  $<L^*$  erlaubt eine positive statistische Einschätzung, gleiches lässt sich für die Punktwolke  $>a^*$  vs.  $>L^*$  ableiten. Lediglich innerhalb jener Punktwolke, die eher humiden Verhältnissen entspricht, lässt sich durch die Abnahme beider Variablen in gleicher Richtung eine schwach negative Korrelation erkennen.

Eine eindeutig negative Korrelation (Abb. 54b) wird hingegen aus dem bivariaten Plot  $\Delta E^*_{ab}$  (Farbabstand) vs.  $h$  (Buntonwinkel) ersichtlich. Die Zunahme der Variablen  $h$  begünstigt hier eine entsprechende Abnahme der Variablen  $\Delta E^*_{ab}$ . Der Korrelationskoeffizient ist negativ ( $R = -0.55$ ).

KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN



**Abb. 54.** Bivariate Farbplots der Bohrung KAP-107; **(a)** Helligkeit ( $L^*$ ) vs. blaugelb-Parameter ( $b^*$ ), **(b)** Bunttonwinkel ( $h$ ) vs. Farbabstand ( $\Delta E^*_{ab}$ ).



**Abb. 55.** Entwicklung der  $L^*$ -,  $a^*$ -,  $b^*$ -,  $C^*$ -,  $h$ - und  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte im Kern KAP-107 Amynteon-Subbecken für einen Teufenbereich von -216.5 – -223.6 m. Lithologie aus Abb. 77. ersichtlich.

Eingeleitet wird die sog. Untere Formation (Ptolemais Formation) bei einer Teufe von -230 – -180.5 m (Abb. 57). Die paläomagnetischen Befunde belegen hier den Nunivak-Event normaler Polarität innerhalb des inversen Gilbert Chrons. Im Bereich dieser Abfolge treten vereinzelte grünliche Bänder im cm Bereich auf, welche ins Hangende kontinuierlich in rhythmisch grünlich-rötliche Folgen übergehen. Einzelne Lagen weisen rötlich-bräunliche z. T. auch grünliche Spots im cm Bereich auf. Bis zu einer Teufe von -177.5 m dominiert eine Wechsellagerung zwischen schwarzem Lignit, humosen Tonen und weißem Mergel, welche von vereinzelt signifikanten dunkelgrünen Ton-Mergel-Bändern durchzogen wird.

Im Bereich von 176.35 m befindet sich die stratigraphische Neritinaleitbank (*Theodoxus* mb), welche von Steenbrink (2001) auf 4.4 Ma datiert wurde. Eingeleitet wird dieser Horizont durch ein ca. 0.80 m mächtiges lignitisches Band ( $L^* = \sim 10$ ), welches von zwei 2 m mächtigen Mergelschichten unter- und überlagert wird.

Ins Hangende ist der Bereich zwischen -150.5 und -135.68 m durch eine Wechselfolge von grünlichen Tonmergeln ( $a^* = 2 - 8$ ), schwarzen Ligniten ( $L^* = 10 - 60$ ) und grünlich bis bräunlichen humosen Tonen ( $b^* = \sim 25$ ) (Abb. 56) charakterisiert. Der Übergang von den kohleführenden Serien der Notio mb (4.3 – 3.8 Ma) und Anargiri mb (3.8 – 3.3 Ma) zu den zyklisch entwickelten anorganen neogen – quartären Deckfolgen, wird durch ein 3 m mächtiges rötliches, stark glimmerhaltiges Tonmergelpaket markiert.

Bis zu einer Teufe von -130 m (Gauss/Gilbert) dominiert eine Wechsellagerung von rötlich-orangen, grünen (-92.5 – -94.5 m) Ton-Mergeln und sandigeren sowie lignitischen Partien. Der bis zu einer Teufe von -72 m spektrophotometrisch untersuchte Teil, welcher durch dunkelgrüne Mergeltone mit vereinzelt klastischen Zwischenschaltungen in cm Bereich aufgebaut wird, wird von einem gelblichen Sandpaket überlagert. Zum Top hin dominieren wechselgelagerte grau-grünlich gefärbten Torfe und Konglomerate mit einer Mächtigkeit von 6 m.

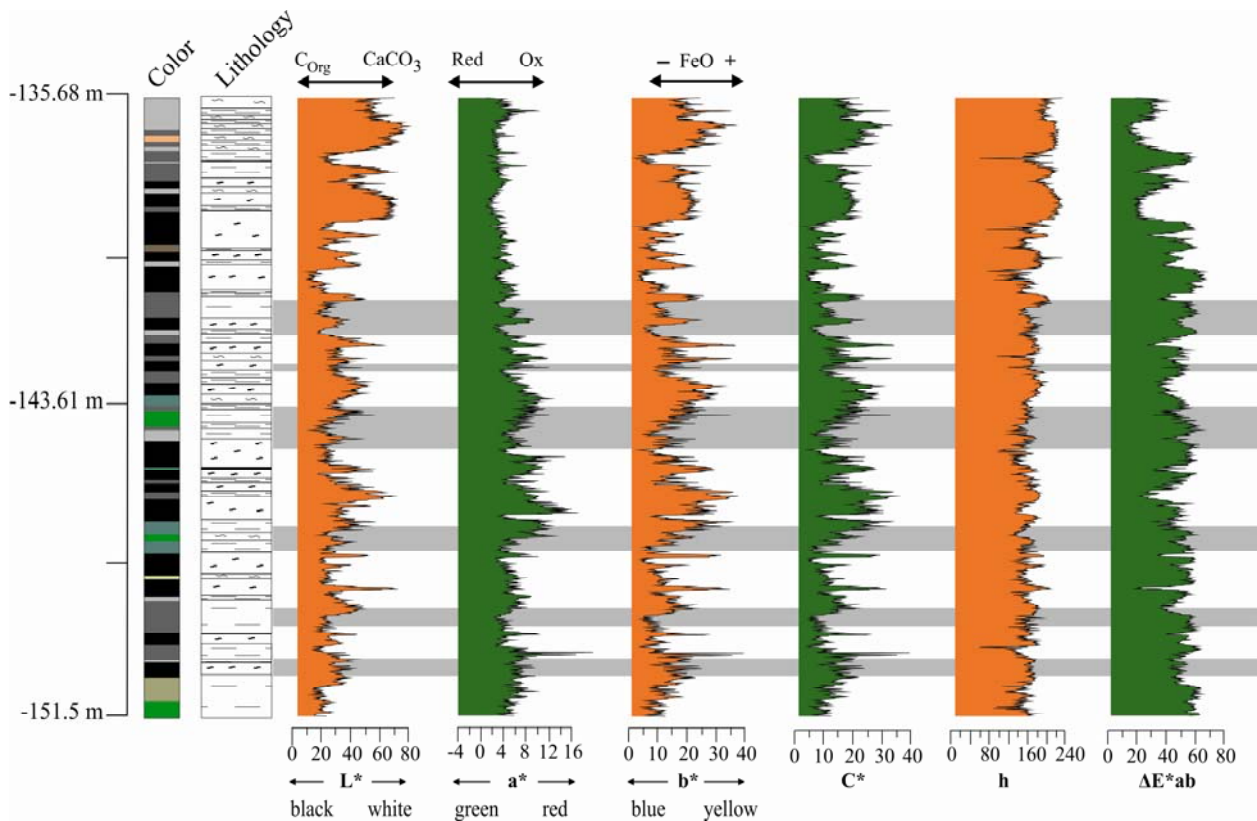


Abb. 56. Entwicklung der  $L^*$ -,  $a^*$ -,  $b^*$ -,  $C^*$ -,  $h$ - und  $\Delta E^*_{ab}$ -Werte im Kern KAP-107 des Amynteon-Subbeckens im Teufenbereich von -135.68 – -150.5 m. Lithologie aus Abb. 77. ersichtlich.

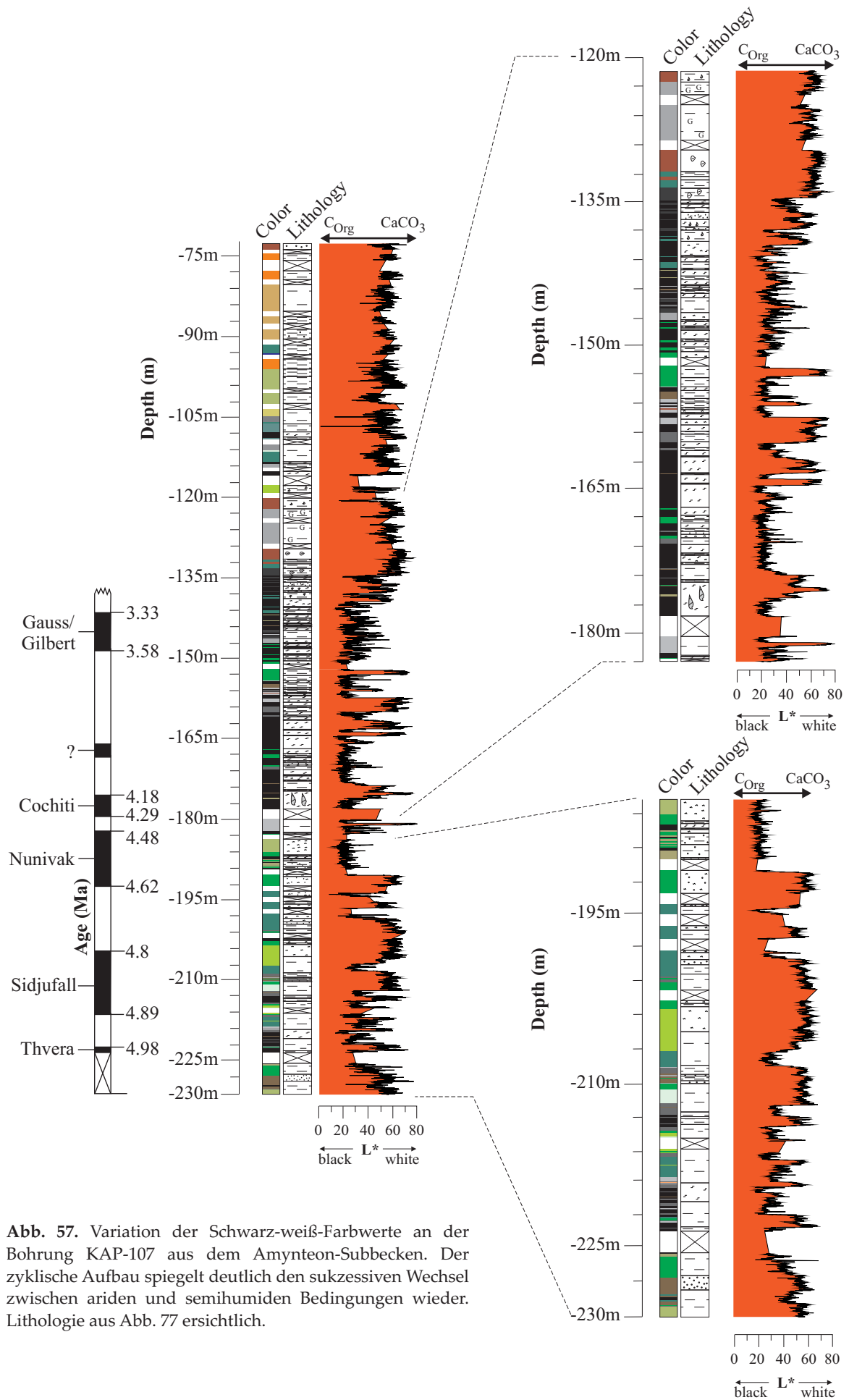


Abb. 57. Variation der Schwarz-weiß-Farbwerte an der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken. Der zyklische Aufbau spiegelt deutlich den sukzessiven Wechsel zwischen ariden und semihumiden Bedingungen wieder. Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

10.4. SEKTION ACHLADA

Die an der Westflanke des Tagebaus Achlada aufgeschlossene Sequenz erfasst eine Gesamtmächtigkeit von 38 m. Die Abfolge zeigt einen rhythmischen Aufbau, sowohl der anorganen (Mergel, Tone, Tonmergel und Silte) als auch der organen Horizonte (Lignite und Xylith in Wechsellagerung).

Eingeleitet wird der untersuchte Teil der Abfolge durch ein ca. 2 m mächtiges, homogenes, glimmerreiches, grüliches Mergelband ( $L^* = \sim 60$ ), das am Top von einem 20 cm mächtigen Xylithband ( $L^* = \sim 5$ ) überlagert wird. Oberhalb dessen beginnt die erste xylithführende Serie, die eine zyklische Wechsellagerung mit bräunlichen Tönen ( $a^* = \sim 8$ ) und graugrünlischen Mergeltonen ( $a^* = \sim -2.5$ ) im cm Bereich aufzeigt (Thvera ?). Konkordant folgen zyklisch aufgebaute graue, grüne und gelbe ( $b^* = \sim 26.5 = C^*$ ) Ton-Tonmergel-Sand-Lagen, welche erneut von einem organischen Paket überlagert werden. Dieses ca. 12 m mächtige stark xylithische Band ( $L^* = 7 - 40$ ) zeigt einen extrem zyklischen Aufbau von grau bis braunen glimmerreichen Tonmergeln und grünlichen glimmerreichen Sanden mit Mächtigkeitsvariationen im cm Bereich. Im Hangenden folgt ein ca. 4 m mächtiges grünliches (Sidjufall ?), teilweise sandiges, glimmerreiches Tonpaket ( $a^* = \sim -2.5$ ) (Abb. 59). Den Abschluss bildet ein inhomogener 3 m mächtiger, grau bis brauner Tonmergelhorizont, der vereinzelte Einschaltungen von lignitischen Bändern im cm Bereich enthält.

Zusammenfassend lassen sich folgende Beobachtungen machen: (i) Im Liegenden der Abfolge kann eine vermehrte Akkumulation von organischen Horizonten beobachtet werden, die zum Top hin an zyklischem Verhalten zunehmen. (ii) Zwischen den xylithischen Horizonten im Teufenbereich 9.7 – 15 m sind rhythmische anorganische (Mergel, Tone und Tonmergel) Zwischenmittel zu beobachten (Mächtigkeit im dm Bereich). Die Korrelationsanalyse der Variablen  $C^*$  (Buntheit) vs.  $L^*$  (schwarz-weiß) (Abb. 58a) erlaubt eine positive statistische Einschätzung des Zusammenhanges zwischen diesen beiden Größen. Ferner belegt der Korrelationskoeffizient von  $R = 0.62$  eine starke positive Korrelation. Eine niedrigere Wechselbeziehung wird aus den bivariaten Plot  $\Delta E^*_{ab}$  vs.  $b^*$  ersichtlich. In Abb. 58b wird durch die elliptisch angeordnete Lage der Messpunkte an der Ausgleichgeraden sowie durch den Korrelationskoeffizienten ( $R = -0.67$ ) eine negative Korrelation belegt. Eine Zunahme des Gelbanteils begünstigt somit die variable Abnahme des Farbabstandes.

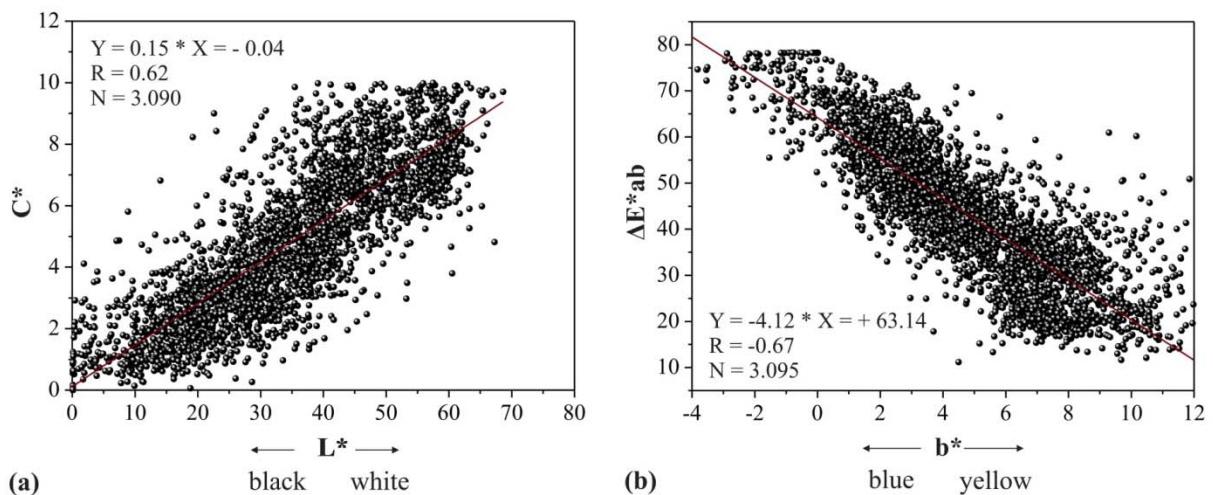
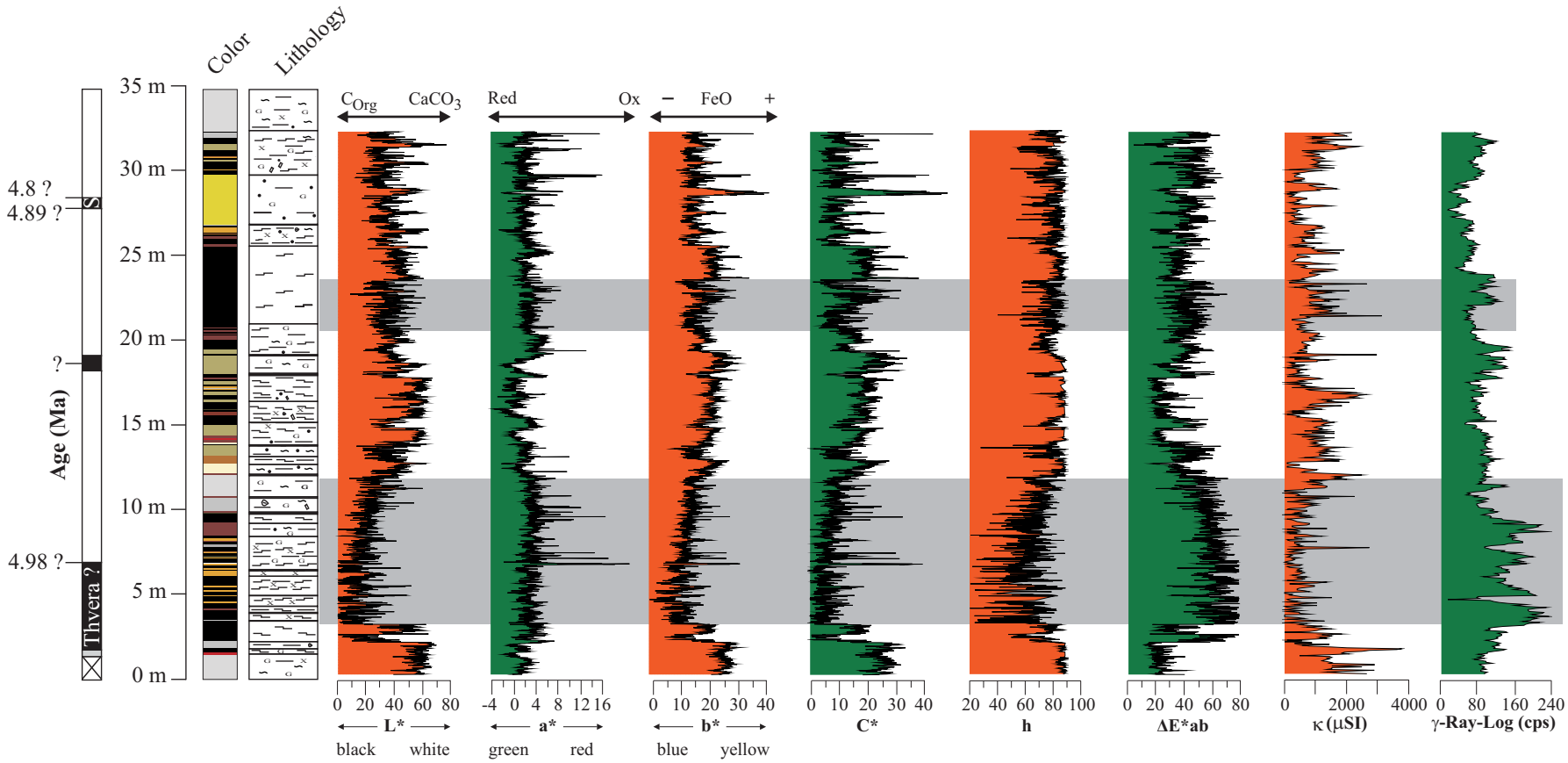


Abb. 58. Bivariate Farbplots der Sektion Achlada; (a) Buntheit ( $C^*$ ) vs. Helligkeit ( $L^*$ ), (b) blaugelb-Parameter ( $b^*$ ) vs. Farbabstand ( $\Delta E^*_{ab}$ ).



**Abb. 59.** Korrelation der spektrophotometrischen-, der Suszeptibilitäts und der  $\gamma$ -Ray-Log Kurve. Grau hervorgehoben sind korrespondierende Bereiche. Sektion Achlada (S = Sidjufall). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

## 10.5. INTERPRETATION

Die Sedimente der oberneogenen Ptolemais und Komnina Formation unterlagen einer Vielzahl von geochemischen Prozessen, welche durch den Einfluss von in-situ-Prozessen und Wassermigrationen hervorgerufen wurden. Diese saisonalen Variationen werden bereits durch feinste Änderungen in der Sedimentfarbe angezeigt. Das veränderte Farbmuster ist in allen vier untersuchten Sektionen deutlich ausgeprägt. Eine genauere Betrachtung der vier untersuchten Sequenzen zeigt, dass alle Abfolgen eine einheitliche Farbcharakteristik aufweisen. Dieses überwiegend limnofluviale Ablagerungsgebiet ist durch zahlreiche Fluktuationen innerhalb der mio-pliozänen Zeitspanne und unterschiedliche Eh- und pH-Verhältnisse charakterisiert. Dies führt zu unterschiedlich gefärbten Horizonten, die auf Pigmente der Elemente der vierten Periode zurückzuführen sind. Hierbei handelt es sich insbesondere um Eisen, Mangan, Chrom, Kupfer, Nickel und Kobalt. Vorzufinden sind diese Elemente u.a. in diversen oxidischen (Hämatit =  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Goethit =  $\alpha$ -FeOOH) und sulfidischen (FeS<sub>2</sub> = Pyrit) Phasen. Neben diesen chromophoren Elementen bestimmen noch Faktoren wie (i) Korngröße, (ii) Kompaktion und (iii) Feuchtigkeitsgrad die Intensivierung der Sedimentfarben. Die untersuchten Sedimentabfolgen Lava, Vegora, Achlada und die Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken zeigen hauptsächlich eine Farbvariation von schwarzbraun und grau-grün an. Vereinzelt lassen sich bläuliche und rötliche Zwischenschaltungen innerhalb dieser rhythmisch entwickelten Folgen erkennen. Niedrige a\*-Werte der Farben entsprechen den grau-grünlichen Mergeln. Dagegen entsprechen hohe a\*-Werte dunkelrot-rotbraunen Tönen. Zwei Faktoren begünstigen die Genese der Graufärbung, welche sich in erniedrigten a\*-Werten äußert. (i) Organische Verbindungen führen aufgrund ihrer Lichtabsorbierenden Eigenschaften zu einer Erhöhung der dunklen Komponente, selbigen Effekt (ii) können auch feinverteilte Eisensulfide wie Pyrit und Markasit hervorrufen. Es ist jedoch zu betonen, dass zwischen diesen beiden Variablen kein eindeutiger linearer Zusammenhang besteht. Dies äußert sich in unterschiedlich intensiv ausgebildeten Grautönen. Die untersuchten Sequenzen zeigen ein großes Grauspektrum an. Vereinzelt lassen sich Tendenzen mit Übergängen zu schwarz erkennen. Die Präsenz dieser niedrigen Grautöne innerhalb der Sedimente, welche vereinzelt sichtbare organische Einschlüsse beinhalten, deutet auf relativ niedrige Eh-Bedingungen hin. Diese haben zu einer Konservierung der organischen Substanz geführt und somit oxidative Vorgänge weitgehend blockiert. Eine etwaige grünliche Färbung, welche ebenfalls durch niedrige Werte angege-

ben wird, kann auf eine Präsenz von Tonmineralen wie Chlorit und Illit zurückgeführt werden. Diese als Spots innerhalb der Tonmergellagen auftretenden Strukturen variieren mit einer Größe von einigen cm bis hin dazu, dass sie einheitlich farbgebende weit-aushaltende Horizonte bilden. Die bereits von Gramann (1960) und Ehlers (1960, 1962) erwähnte grünliche Glaukonitbank innerhalb der Untere Formation (Thvera (o)) kann aufgrund ihrer grünlichen Ausprägung sehr gut zur beckenweiten Korrelation herangezogen werden. Es ist jedoch zu beachten, dass mit zunehmender Distanz laterale Farbänderungen eine Korrelation zunehmend erschweren. Diverse lokale Farbvariationen, die sich vereinzelt auch in helleren Tönen äußern, sind vor allem auf stärker bioturbate Bänder zurückzuführen.

Hohe a\*-Werte, die dunkelrot-rotbraunen Tönen entsprechen, können auf oxidierende Verhältnisse zurückgeführt werden, welche einen trocken gefallenen Bereich anzeigen, innerhalb dessen Oxidationsvorgänge begünstigt wurden. Diese Bänder, welche vereinzelt als cm bis dm mächtige Zwischenschaltungen in allen Sequenzen zu beobachten sind, belegen signifikante Unterbrechungen der paläoklimatischen Verhältnisse. Hämatit in feindisperser Form kann hier als farbgebendes Pigment angesehen werden. Für die Bildung dieses Sediments kann ein überwiegend heißes arides Klima angenommen werden. Denkbar ist auch eine sekundäre Neubildung von Hämatit aus Ilmenit. Literaturangaben (Heim, 1990) geben für eine Mindestrotfärbung des Sediments Werte von 0.1 – 0.3 % an. Hinze et al. (1968) betonen jedoch, dass unter Einwirkung von organischem Material amorphe Fe (III)-Hydroxide generiert werden, welche nicht genau einem Klimamilieu zugerechnet werden können.

Die b\*-Werte (gelb-blau) zeigen eine sehr gute Korrelation mit den L\*- und C\*-Werten. Niedrige b\*-Werte entsprechen den blau-violetten Tönen. Dagegen entsprechen hohe b\*-Werte gelben Sand-Mergelbändern. Die Genese der blau-violetten Farbnuancen kann auf Eisensulfide, wie Pyrit und Greigit oder auf organisches Material zurückgeführt werden. Dementsprechend deuten niedrige b\*-Werte auf ein reduzierendes Milieu. Hohe b\*-Werte hingegen sprechen für eine Präsenz von Eisenoxiden (Limonit) und somit für oxidierende Bedingungen.



## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

Die überwiegend wärmeren Perioden zeichnen sich durch eine Dominanz von schwarz-braunen ( $L^*$ -Werte) Sedimentfarben aus, welche durch die Präsenz von lignitischen und stark humosen Bändern charakterisiert sind. Sie belegen ruhige, gleichmäßige anoxische Bedingungen. Zunehmende  $L^*$ -Werte haben ihre Ursache in der Verdünnung farbgebender Pigmente durch einen hohen Karbonatgehalt. Sie korrelieren mit grauen Tonmergeln und reflektieren semihumide Phasen mit relativ hohen Seespiegelständen. Auffällig ist außerdem ein antizyklisches Verhalten der  $L^*$ - vs.  $\gamma$ -Ray-Log-Messdaten und  $\Delta E^*_{ab}$  (Abb. 51, 52, 59).

## 11. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION DER EVOLUTIONÄREN SPEKTRALANALYSE (ESA)

In der folgenden Untersuchung soll der Nachweis des Frequenzinhaltes an einer Vielzahl von generierten Proxys hergestellt werden. Die Theorie der zugrundeliegenden Software ANALYSERIES (Paillard et al., 1996), ESALAB (Reinsch, 2008a) und REDFIT (Schulz et al., 2002) wird in Kap. 6.2.2 beschrieben. Um eine Korrelation der hochauflösenden spektrophotometrischen und geophysikalischen Parameter mit den berechneten orbitalen Variationen nach Laskar (2004) herzustellen, werden zunächst die ermittelten magnetostratigraphischen Alter (Tab. 5, 6) als Ankerpunkte verwendet. Im nachfolgenden Tuning der z. T. geglätteten Kurven werden weitere Fixpunkte innerhalb der paläomagnetischen Grenzen erzeugt. Die hieraus resultierende Zeitreihe liefert nicht nur Informationen über etwaige dominierende orbitale Steuerungsmuster innerhalb der spätneogenen Hell-Dunkel-Rhythmen der Ptolemais-Senke, sondern auch über vorherrschende Sedimentationsraten, welche einen wichtigen Faktor für die Verifizierung der Zyklenanalyse darstellen.

### 11.1. TUNING DER SEDIMENTÄREN ZYKLEN (SEKTION LAVA)

Die Korrelation der C\*,  $\kappa$ - und L\*-Werte (Sektion Lava) ergeben mit der berechneten Insulationskurve nach Laskar (2004) eine gute Übereinstimmung (Abb.60). Besonders auffällig ist das Auftreten von Zyklen im suborbitalen Bereich. So lassen sich pro Insulationszyklus meist 2 bis >6 Maxima festhalten, wobei in Abb. 60b die höchste Anzahl an Subzyklen zu beobachten ist. Diese können einer Dauer von ~12 bis < ~3 ka zugesprochen werden. Am häufigsten sind in diesem Zusammenhang 4 Zyklen zu beobachten, die einer Spanne von ~6 – ~5 ka entsprechen. Eine ähnliche Entwicklung weisen die Obliquitäts- und die L\*-Kurve auf. Lediglich innerhalb der Abschnitte 6.49 – 6.51, 6.58 – 6.59, 6.71 – 6.725 und 6.74 – 6.79 Ma kann kein einheitlicher Trend beobachtet werden. Ab 6.86 – 6.9 Ma scheinen die Kurven einem zeitlichen Versatz zu folgen. Das Alter-Teufe-Modell zeigt einen mehr oder weniger kontinuierlichen Verlauf an. Besonders im Abschnitt 6.5 – 6.88 Ma sind Schwankungen innerhalb der Sedimentation zu erkennen. Die mittlere Sedimentationsrate für die Sektion Lava beträgt 15.4 cm/ka. Demnach entspricht ein Exzentrizitätszyklus einer Mächtigkeit von 15 m, Obliquität 6 m und Präzession 3 m in der Lava Abfolge. Abb. 65a gibt die nach dem Tuning resultierenden Sedimentationsraten wieder. Die Raten weisen eine Schwankungsbreite von 5 – 37 cm/ka auf.

### 11.2. ZEITREIHENANALYSEN DER SEKTION LAVA

Um eine Verbindung zwischen der Anzahl der Insolationsspeaks und den auftretenden lithologischen Zyklen herzustellen, wird des Weiteren ein hochauflösenderes Tuning an den C\*- und Suszeptibilitätsmesserten durchgeführt (Abb. 61). Dabei wird jedem Insolationsmaximum und -minimum ein Tuningpunkt zugewiesen, so dass man eine detailliertere Zeitreihe erhält. In einem weiteren Schritt wird die Entwicklung der Perioden durch die Zeit mittels einer ESA dargestellt und näher analysiert. Hierbei soll die Untersuchung der suborbitalen Variabilität im Vordergrund stehen.

In Abb. 62a ist das Bulkspektrum der kompletten Suszeptibilitätsmesswerte dargestellt. Dieses wird von einem 184.1 und 65 ka Zyklus dominiert, welche bis zu einer Frequenz von  $f = 0.3$  anzutreffen sind. Die suborbitale Variabilität wird ferner durch ein hochfrequentes Band eingenommen, das durch Peaks mit Perioden von 1.8, 1.2, 1, 0.99, 0.87 und 0.78 ka charakterisiert ist.

Diese Zyklen umfassen einen Frequenzbereich von  $f = 0.58 - 1.13$  und zeigen einen Frequenzverlauf mit ausgeglichenen Intensitäten. Lediglich der 1.0 ka Zyklus sticht mit einer erhöhten Intensität hervor. Dagegen zeigt der Datensatz in Abb. 62b, dass Peaks mit Perioden von 50/25/20/16/9.1/6.9/5.5/4.5/3.8/3.7/3.4/3.2/ und 2.6 ka dominieren. Der niederfrequente Anteil überwiegt in einem Frequenzbereich von  $f = 0.0 - 0.1$ , der hochfrequente hingegen von  $f = 0.1 - 0.4$ . Die Auswertung der photospektrometrischen C\*-Messwerte (Abb. 62d), innerhalb des Frequenzbereiches  $f = 0 - 1.0$ , ergab ein Bulkspektrum, in dem hochfrequente robuste Submilankovitchzyklen dominieren. Im einzelnen können aus dem Periodogramm, Zyklen mit einer Periodendauer von 12.3/7.3/4.6/3.1/2.7/2.5/2.3/1.9/1.7/1.6/1.4/1.3/1.2 und 1 ka nachgewiesen werden. Die errechneten Zyklen überschreiten signifikant das 99 % Sicherheitsintervall und können somit als statistisch gesichert betrachtet werden.

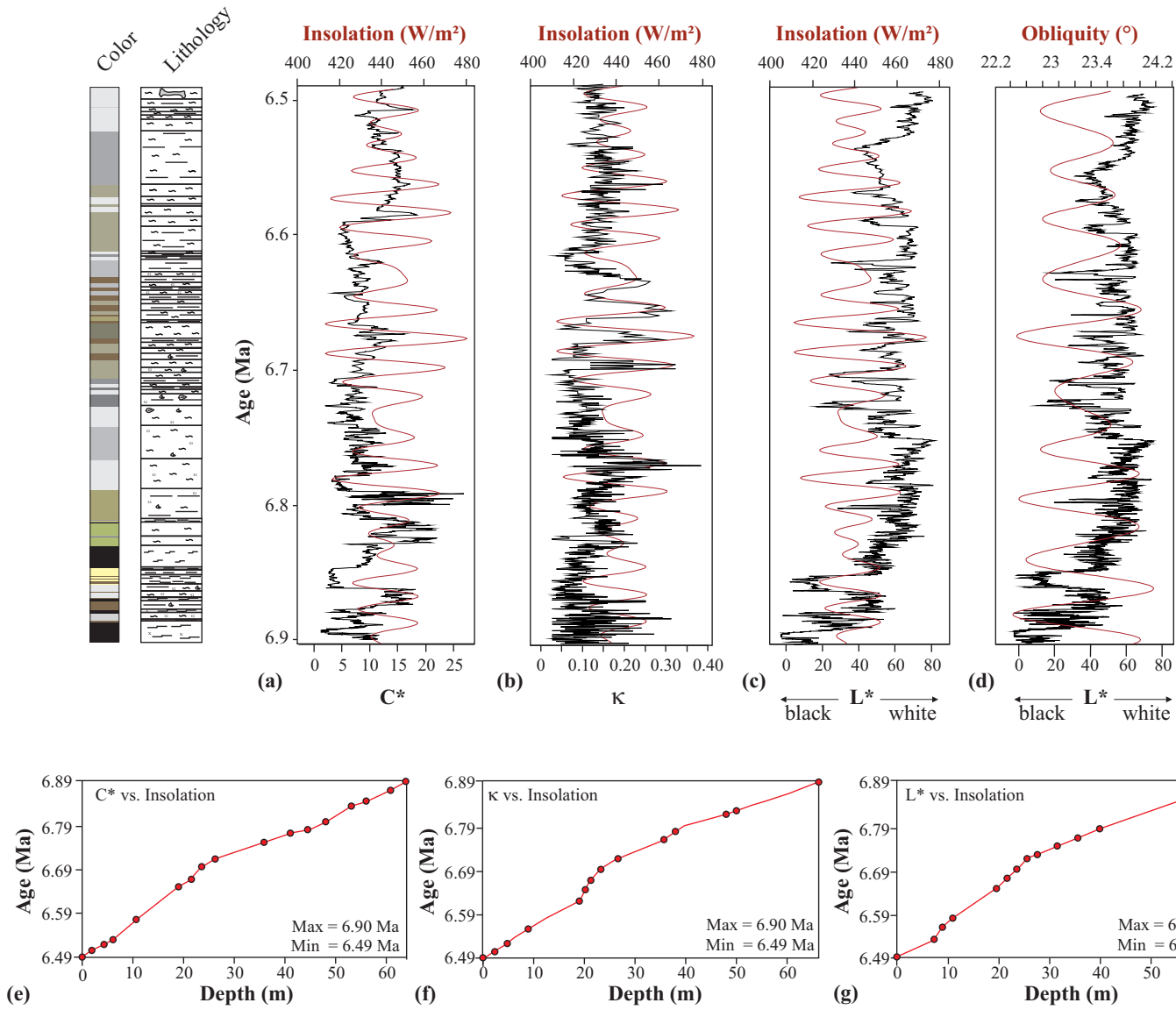
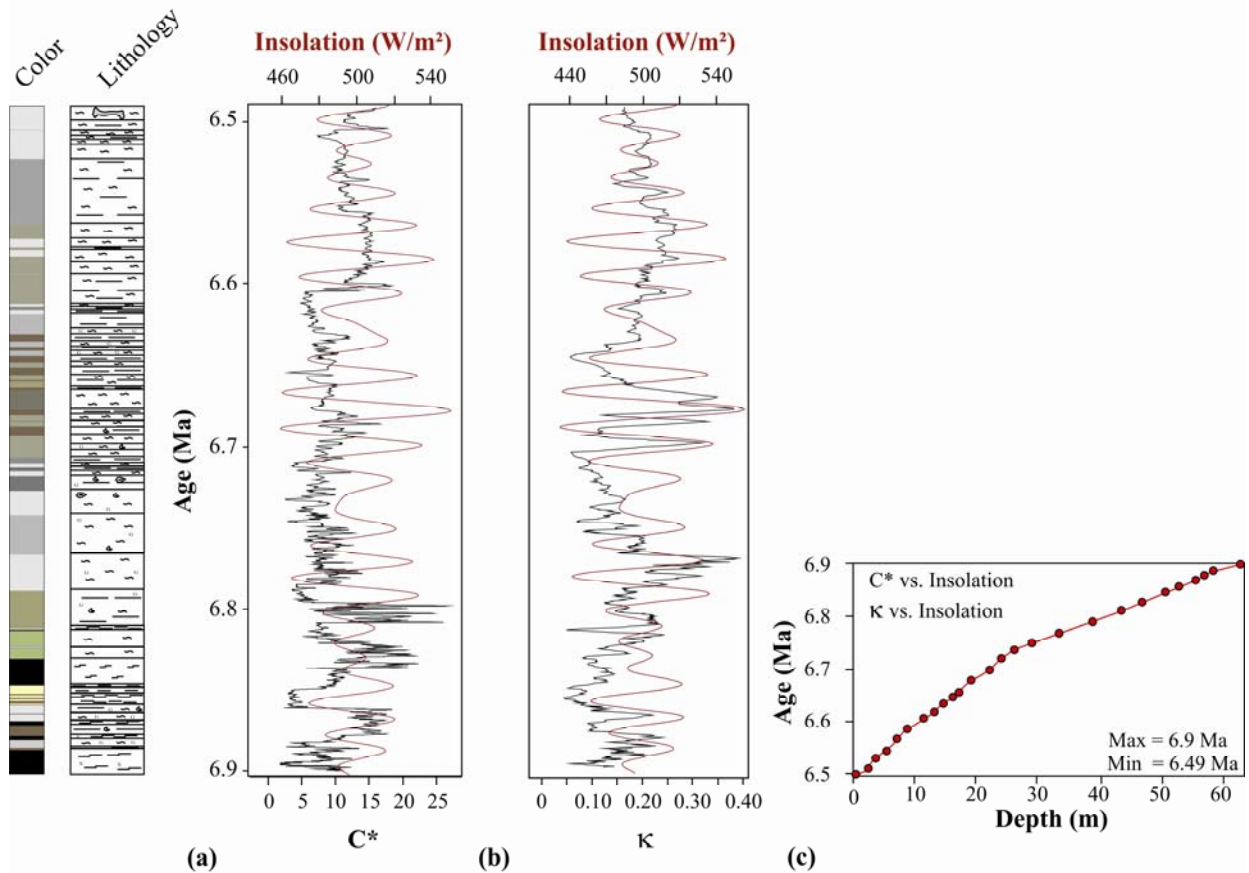


Abb. 60. (a) C\* vs. Sommerinsolation (40. Breitengrad), (b) κ vs. Insolation, (c) L\* vs. Insolation und (d) L\* vs. Obliquität. Errechnetes Alter-Tiefe-Modell basierend auf dem orbitalen Tuning von (e) C\*, (f) κ und (g) L\* vs. Insolation. Tiefe invers aufgetragen. Daten nach Laskar (2004). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

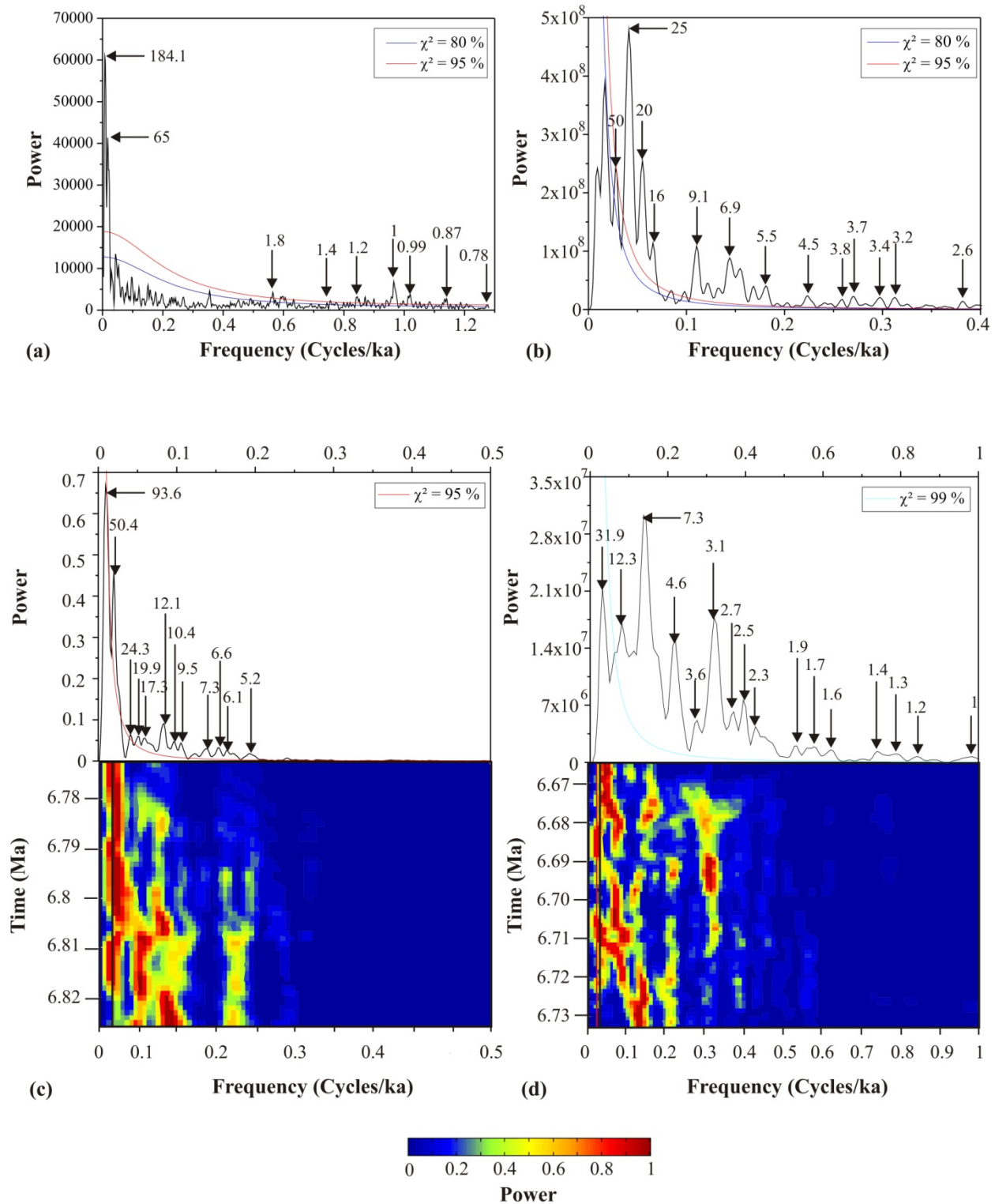


**Abb. 61.** Ergebnisse des hochauflösenden Tunings an den (a) C\*- und (b) Suszeptibilitätsmesserten vs. Insolation der Sektion Lava. (c) Das Alter-Teufe-Modell gibt die Lage der definierten Fixpunkte wieder. Teufe invers aufgetragen. Daten nach Laskar (2004). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

Die ESA der C\*-Messdaten in Abb. 62d weist die höchsten Amplituden innerhalb der Frequenzspanne von  $f = 0.03$  und  $f = 0.05 - 0.32$  Zyklen/ka auf. Die spektralanalytischen Untersuchungen ergeben für die erste hohe Amplitude eine Schwankung von 31.9 ka. Diese hochfrequente Fluktuation, welche aus marinen Zeitserien bekannt ist und nicht eindeutig einem genetischen Prozess zugeordnet werden kann, unterschreitet jedoch das 99 % Konfidenzniveau. Die höherfrequenten Anteile werden durch Perioden von 12.3/7.3/4.6 und 2.7 ka eingenommen. Diese weisen gemeinsam mit dem 3.1 ka Zyklus ein markantes zeitlich paralleles Auftreten (6.69 – 6.7 Ma) auf. Letztere zwei (7.3 und 4.6 ka) zeigen innerhalb des Abschnittes von 6.72 und 6.75 Ma ein erneutes paralleles Auftreten mit signifikant hohen Intensitäten an.

Das Bulkspektrum der Suszeptibilitätsmessdaten (Abb. 63d), welches ein Zeitintervall von 6.75 bis 6.85 Ma repräsentiert, weist mit Ausnahme des 12.1 ka Zyklus einen konstanten Abfall der Intensitäten zu hohen Frequenzen hin. Die höchste errechnete Intensität, die sich jedoch im Bereich des Sicherheitsintervalles befindet, lässt sich einen Zyklus von 93.6 ka zuweisen. Sukzessive treten weitere ro-

buste Peaks mit Perioden von: 50.4/24.3/19.9/17.3/12.1/10.4/9.5/7.3/6.6/6.1 und 5.2 ka auf. Alle hier genannten Perioden überschreiten signifikant das 95 % Sicherheitsintervall und können somit als gesichert betrachtet werden. Innerhalb der ESA lassen sich die höchsten Intensitäten bei  $f = 0.04 - 0.1$ ,  $f = 0.14$  und  $f = 0.22$  Zyklen/ka ableiten. Besonders markant ist das fast durchgängige Auftreten (6.75 – 6.82 Ma) des 93.6 und 50.4 ka Bandes mit einer hohen spektralen Intensität. Das Frequenzband bei  $f = 0.08$  (24.3 ka),  $f = 0.085$  (19.9 ka) und  $f = 0.1$  (17.3 ka) Zyklen/ka ist auf einen Zeitraum von 6.807 bis 6.85 Ma beschränkt, wobei eine Zunahme der maximalen Spektralintensität zum Liegenden der Abfolge zu beobachten ist. Diese Tatsache lässt sich auch auf die 6.1 ka Periode übertragen.



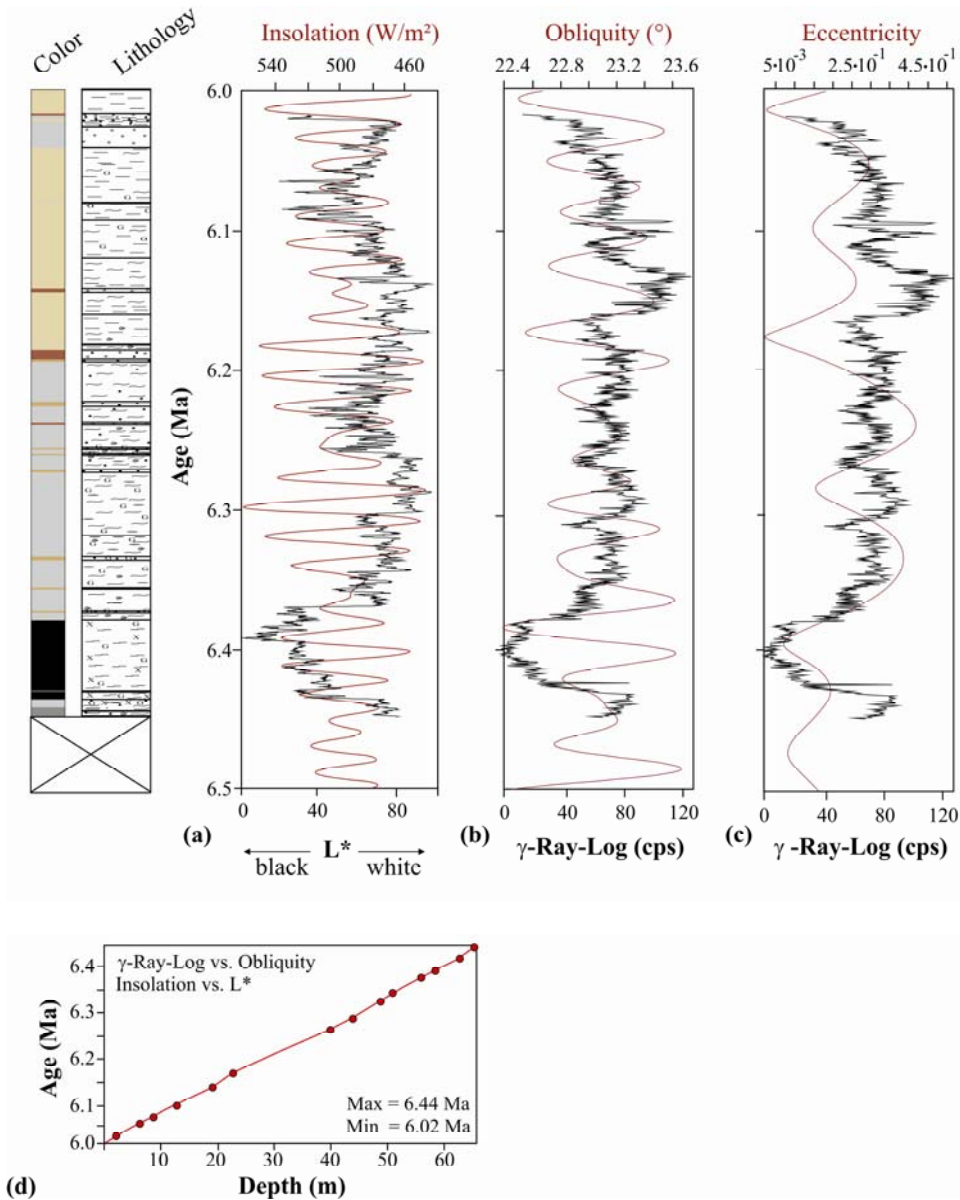
**Abb. 62.** Bulkspektren der Suszeptibilitäts- (a) und photospektrometrischen C\*-Werte (b) der Sektion Lava. Pfeile deuten auf unterschiedliche Perioden. Evolutionäre Spektral Analyse (ESA) mit den jeweiligen Bulkspektren der Suszeptibilitäts- (c) und C\*-Messungen (d) für einen Zeitraum von 6.75 – 6.85 Ma (c) und 6.65 – 6.75 Ma (d). Die Power ist gegen die Frequenz-Zeitebene aufgetragen, wobei die maximale spektrale Intensität auf den Wert 1 normiert ist. Blaue, rote und türkise Linien geben die Konfidenzintervalle bei 80, 95 und 99 % an.

### 11.3. TUNING DER SEDIMENTÄREN ZYKLEN (SEKTION VEGORA)

Die L\*- und  $\gamma$ -Ray-Log-Messdaten der Sektion Vegora weisen eine gute Korrelation mit den definierten orbitalen Parametern auf (Abb. 63). Das Tuning Inso-lation vs. L\* zeigt, dass beide Kurven einen ähnlichen Verlauf aufweisen und suborbitale Zyklen in der Hemipräzessionskala auftreten.

Innerhalb der Abb. 63b ( $\gamma$ -Ray-Log-Kurve vs. Obliquität) kann keine gute Übereinstimmung der Parameter festgestellt werden. Beide Kurven scheinen bis auf die Bereiche 6.05 – 6.1, 6.13 – 6.2, 6.24 – 6.29, 6.38 – 6.39 Ma einem zeitlichen Versatz zu unterliegen. Diese Abschnitte sind durch 3 – 6, jedoch meist durch 4 Subzyklen mit einer Länge von ~13 bis ~7 ka charakterisiert.

Die Korrelation der  $\gamma$ -Ray-Log-Daten vs. Exzentrizität zeigt eine sehr gute Übereinstimmung im Verlauf der Kurven. Lediglich die Minima bei 6.1 und 6.3. Ma lassen keine genaue Korrelation zu. Pro Exzentrizitätszyklus können 7 – 15 Zyklen mit einer Periodendauer 14 – 7 ka erfasst werden. Diese Beobachtungen korrespondieren sehr gut mit den Ergebnissen der Korrelation  $\gamma$ -Ray-Log vs. Obliquität. Besonders markant ist der nahezu lineare Trend des Alter-Teufe-Modells in Abb. 63d. Die mittlere Sedimentationsrate beträgt 20.5 cm/ka. Somit entspricht ein Exzentrizitätszyklus einer Profilmächtigkeit von 21, Obliquität 8 und Präzession 4 m. In Abb. 65b kann zwischen den Altersfixpunkten des niedrigauflösenden Tunings eine geringe Variation der Sedimentationsrate von 13 – 17 cm/ka festgestellt werden.



**Abb. 63.** (a) L\* vs. Sommerinsolation (40. Breitengrad), (b)  $\gamma$ -Ray-Log vs. Obliquität, (c)  $\gamma$ -Ray-Log vs. Exzentrizität. Errechnetes Alter-Teufe-Modell basierend auf dem orbitalen Tuning von  $\gamma$ -Ray-Log vs. Obliquität. und  $\gamma$ -Ray-Log vs. Exzentrizität (d). Teufe invers aufgetragen. Daten nach Laskar (2004). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

11.4. ZEITREIHENANALYSEN DER SEKTION VEGORA

Wie bereits in der Sektion Lava wird auch hier ein höchauflösenderes Tuning an den L\*- und  $\gamma$ -Ray-Log-Messdaten durchgeführt um so eine Verbindung zwischen den in der Lithologie sichtbaren Zyklen und ihren Steuerungsfaktoren herzustellen (Abb. 64). Im Folgenden werden ausgewählte Bereiche dieser detaillierten Zeitreihe mit einer Dauer von 100 ka in Hinsicht auf suborbitale Variationen mittels einer ESA visualisiert und näher untersucht.

Das Bulkspektrum des L\*-Farbwertes (Abb. 66c), welches über die gesamte Messreihe generiert wurde, zeigt robuste Peaks bei einer Frequenz von  $f = 0.04$ ,  $f = 0.064$  und  $f = 0.075$ . Diese entsprechen einer Periodendauer von 24.6, 15.6 und 13.2 ka. Ein Frequenzverlauf mit ausgeglichenen Intensitäten lässt sich ebenfalls im hochfrequenten Bereich bei  $f = 0.09$ ,  $f = 0.097$ ,  $f = 0.12$ ,  $f = 0.13$ ,  $f = 0.15$  und  $f = 0.17$  mit den Perioden 11.3/10.3/8.7/7.5/6.51 und 5.8 ka beobachten.

Das Bulkspektrum der  $\gamma$ -Ray-Log-Messwerte, das den gesamten Datensatz erfasst, wird von drei markanten Peaks bei einer Frequenz von  $f = 0.007$ ,  $f = 0.01$  und  $f = 0.02$  mit einer Periodendauer von 137.6, 77 und 50 ka dominiert (Abb. 66d). Die beiden zuerst genannten Zyklen weisen eine beinahe identische Intensität auf. Der 50 ka Zyklus verfehlt zwar das 99 % Sicherheitsintervall, überschreitet jedoch das 80 % Sicherheitsintervall deutlich und kann somit als gesichert angenommen werden. Innerhalb des hochfrequenten Bereichs ist lediglich ein Peak anzutreffen, mit einer Periodendauer von 3.5 ka bei  $f = 0.28$ , der das 80 % Sicherheitsintervall überschreitet. Alle weiteren Peaks liegen deutlich unterhalb des 99 und 80 % Sicherheitsintervalls und sind somit zu vernachlässigen.

Das Powerspektrum der L\*-Farbwerte, welches ein Zeitintervall von 6.15 bis 6.25 Ma umfasst, weist einen 32, 11.4 ka Zyklus sowie eine Reihe von hochfrequenten Peaks (7/5.3/4.4/3/2.5/1.9/1.8/1.6/1.3/1.2/1.1) im Suborbitalbereich auf (Abb. 66c).

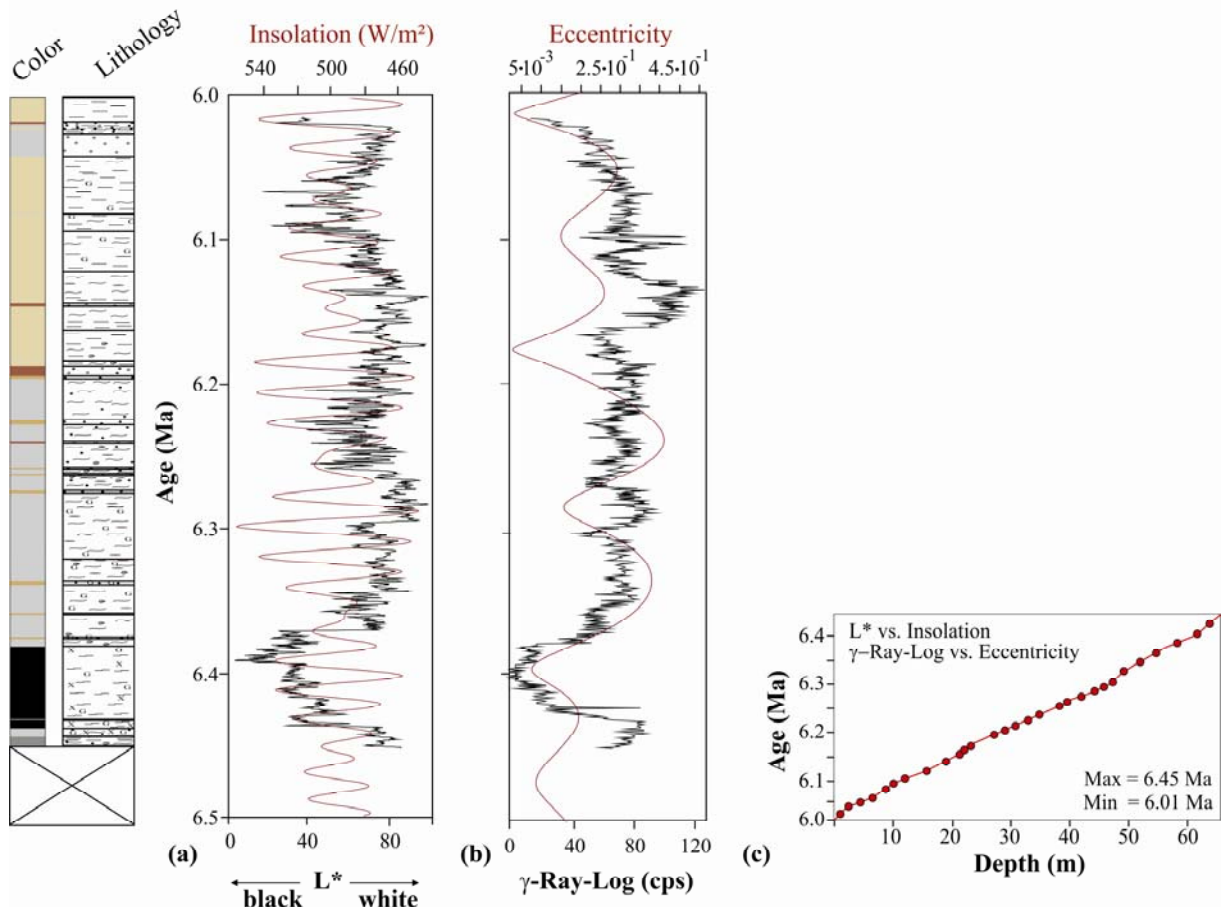
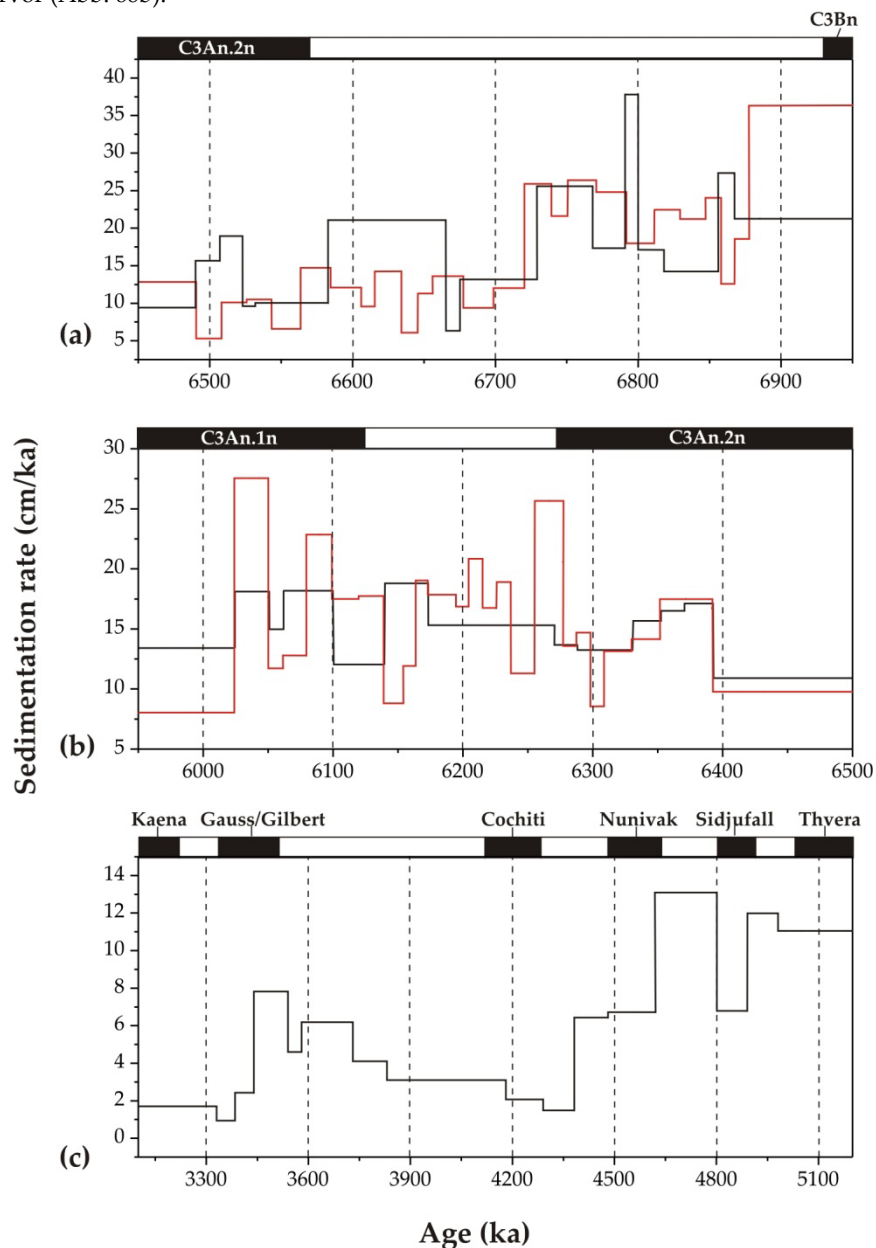


Abb. 64. Ergebnisse des hochauflösenden Tunings an den (a) L\*- und (b)  $\gamma$ -Ray-Log-Werten vs. Insolation und Exzentrizität der Sektion Vegora. (c) Das Alter-Teufe-Modell gibt die Lage der definierten Fixpunkte wieder. Teufe invers aufgetragen. Daten nach Laskar (2004). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

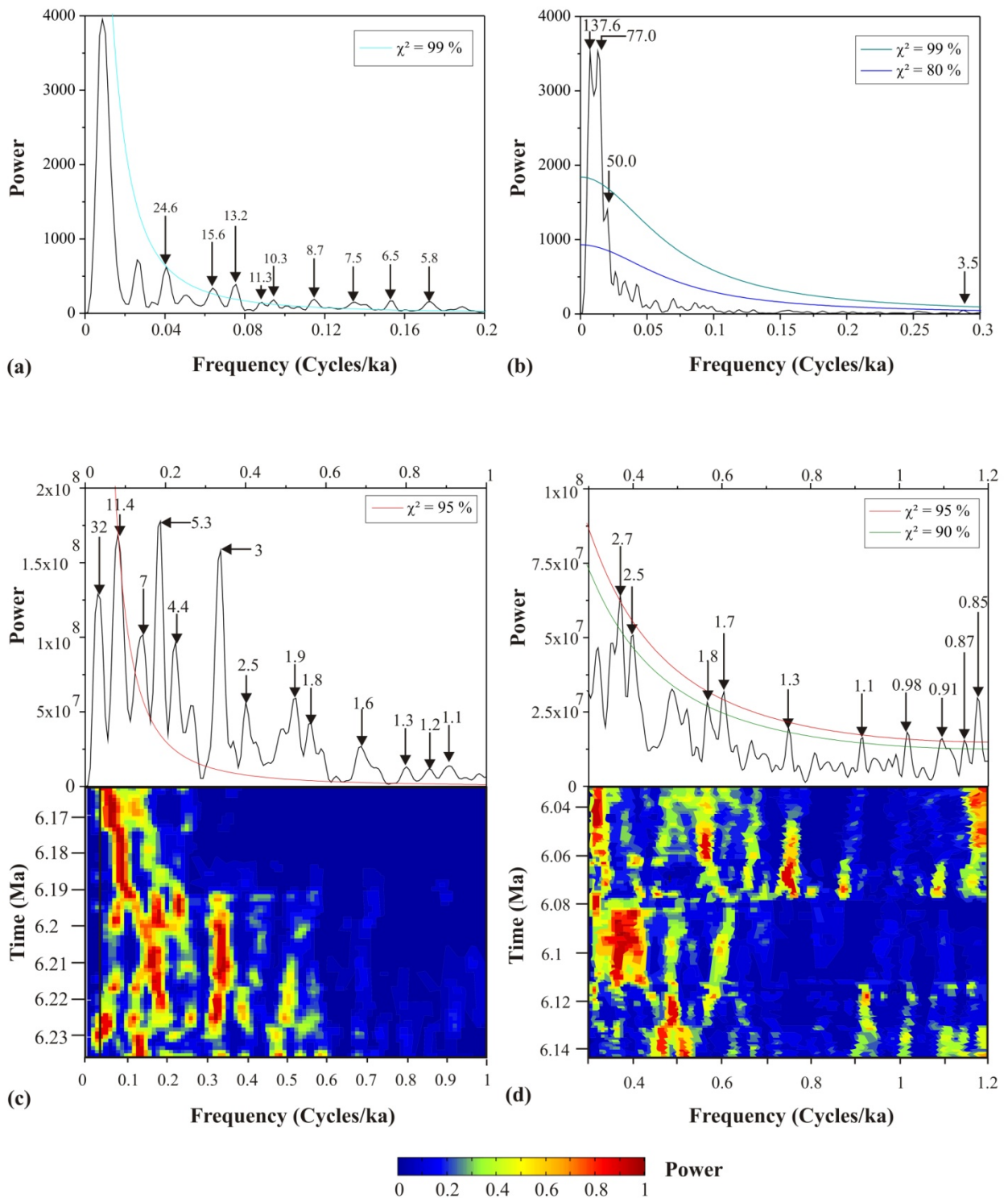
Durch das überschreiten des 95 % Sicherheitsintervalls können alle Peaks mit Ausnahme des 32 ka ( $f = 0.03$ ), welcher das Konfidenzlevel unterschreitet, als signifikant angesehen werden. Die Zyklen mit der höchsten Intensität werden bei einer Frequenz von  $f = 0.08$ ,  $f = 0.18$  und  $f = 0.32$  Zyklen/ka beobachtet. Hierbei handelt es sich um die Zyklen mit einer Periode von 11.4/5.3 und 3 ka. Anhand der ESA wird deutlich, dass der 11.4 ka Peak innerhalb eines Zeitintervalls von 6.173 bis 6.193 Ma mit sehr hohen Intensitäten vertreten ist. Die Zyklen von 5.3 und 3 ka weisen eine hohe Intensität im Bereich von 6.193 bis 6.23 Ma auf. Aus dem Bulkspektrum innerhalb des Zeitintervalls von 6.013 bis 6.163 Ma der  $\gamma$ -Ray-Log-Messwerte geht deutlich eine Dominanz der Suborbitalfrequenzen hervor (Abb. 66b).

Die signifikanten Peaks, welche das 95 % Konfidenzintervall überlagern, entsprechen Periodendauern von 2.7/2.5/1.8/1.7/1.3/1.1/0.98/0.91/0.87 und 0.85 ka. Die zugehörige ESA in Abb. 66c weist die höchsten Amplituden innerhalb der Frequenzspanne von  $f = 0.36$ ,  $f = 0.37$ ,  $f = 0.58$ ,  $f = 0.76$ ,  $f = 1.17$  Zyklen/ka auf. Besonders markant ist das Auftreten (6.08 – 6.117 Ma) des 2.7 und 2.5 ka Bandes mit einer hohen spektralen Intensität. Die 1.8, 1.3 und 0.85 ka Zyklen weisen ein zeitparalleles Auftreten bei konstantem Intensitätsverlauf innerhalb eines Zeitintervalls von 6.013 bis 6.117 Ma auf.



**Abb. 65.** Sedimentationsraten der Sektionen Lava (a), Vegora (b) und Bohrung KAP-107 (c). Schwarze Linie: niedrigauflösendes Tuning, rote Linie: hochauflösendes Tuning. Polaritätsskala nach Cande & Kent (1995).



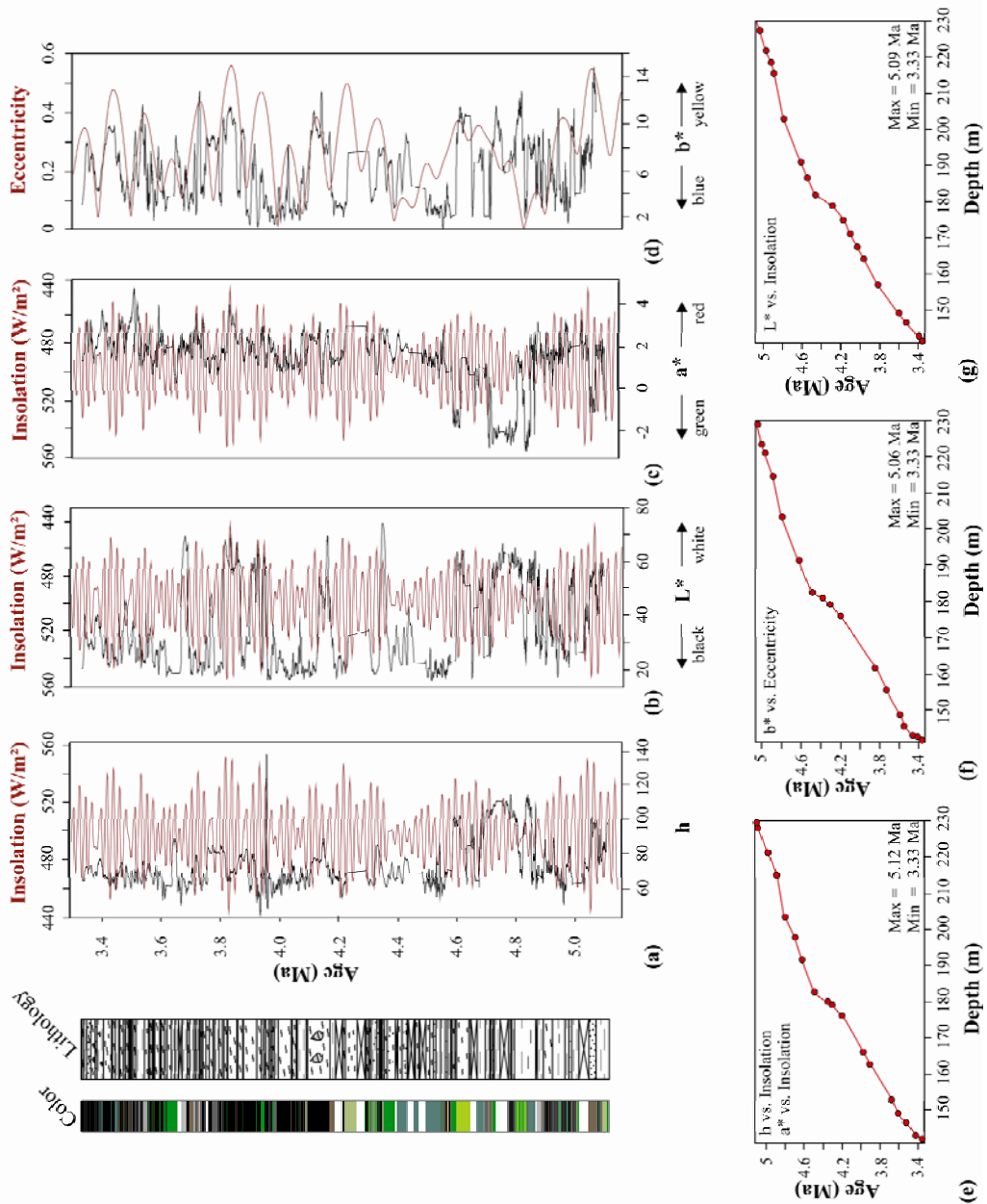


**Abb. 66.** Bulkspektren der L\*- (a) und  $\gamma$ -Ray-Log-Werte (b) der Sektion Vegora. Pfeile deuten auf unterschiedliche Perioden. Evolutionäre Spektral Analyse (ESA) mit den jeweiligen Bulkspektren der L\*- (c) und  $\gamma$ -Ray-Log-Messungen (d) für einen Zeitraum von 6.15 – 6.25 Ma (c) und 6.013 – 6.163 Ma (d). Die Power ist gegen die Frequenz-Zeitebene aufgetragen, wobei die maximale spektrale Intensität auf den Wert 1 normiert ist. Blaue, Grüne, Rote und Türkise Linien geben die Konfidenzintervalle bei 80, 90, 95 und 99 %.

**11.5. TUNING DER SEDIMENTÄREN ZYKLEN (BOHRUNG KAP-107)**

Anhand der Abb. 67 lässt sich erkennen, dass die berechnete Insolation nach Laskar (2004) und die spektrophotometrischen Größen  $h$ ,  $L^*$  und  $a^*$  gute Vergleichparameter darstellen. Eine Dominanz suborbitaler Variationen, wie in den zuvor beschriebenen Sektionen Lava und Vegora, können nicht festgestellt werden. Zwar sind hier ebenso bis zu 5 Subzyklen pro Insolationsmaxima wie z.B. in Abb. 67c (Wert- $a^*$ ) bei 4.8 Ma zu erkennen, diese treten jedoch untergeordnet auf.

Die Korrelation der Exzentrizität mit dem  $b^*$ -Wert zeigt einen einheitlichen Trend auf. Zudem lassen sich hier bis zu 4 Subzyklen pro Exzentrizitätsmaximum zählen. Diese können einer Periodendauer von 25 ka (Präzession) zugerechnet werden. Die Alter-Teufe-Modelle in Abb. 67e, f, g geben zwischen 170 – 215 m eine größere Variation der Sedimentationsrate wieder. Geht man von einer kontinuierlichen Sedimentationsrate aus, so ergibt sich für die Bohrung KAP-107 ein Wert von 4.8 cm/ka (vgl. auch Abb.65c). Daraus abgeleitet entspricht ein Exzentrizitätszyklus 5, Obliquität 2 und Präzession einer Mächtigkeit von 1 m innerhalb der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken.



**Abb. 67.** (a)  $h$  vs. Sommerinsolation (40. Breitengrad), (b)  $L^*$  vs. Insolation, (c)  $a^*$  vs. Insolation, (d)  $b^*$  vs. Exzentrizität. Errechnetes Alter-Teufe-Modell basierend auf dem orbitalen Tuning von (e)  $h$ ,  $a^*$  vs. Insolation, (f)  $b^*$  vs. Exzentrizität und (g)  $L^*$  vs. Insolation. Daten nach Laskar (2004). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

## 11.6. ZEITREIHENANALYSEN DER BOHRUNG KAP-107

Abb. 68a gibt die Ergebnisse der Zyklenanalyse an den photospektrometrischen  $a^*$ -Werten wieder. Das relative Maximum innerhalb des untersuchten Zeitintervalls von 3.7 – 4.2 Ma liegt bei einem Frequenzbereich von  $f = 0.009$  und entspricht somit einer Periodendauer von 108.7 ka. Innerhalb der gesamten Zeitreihe lässt sich, wie zu erwarten, eine fast konstante Abnahme der Intensitäten zu höheren Frequenzen hin erkennen. Im niederfrequenten Bereich, bei  $f = 0.02, f = 0.038, f = 0.045, f = 0.05, f = 0.06$  und  $f = 0.08$ , dominieren weiterhin noch signifikante Zyklen mit einer Periodendauer von 38.6, 26.2, 21.8, 18.8, 15.3 und 12.5 ka.

Zwischen  $f = 0.128$  und  $f = 0.27$  treten weitere Peaks im hochfrequenten Bereich auf, welche das 99 % Sicherheitsintervall überschreiten (7.8, 6.6, 5.4, 4.5 und 3.6 ka) und somit als signifikant angesehen werden können. Aus der ESA wird deutlich, dass der 108.7 ka Zyklus während der Zeitspanne von 3.7 bis 3.87 und 3.97 bis 4.02 Ma mit maximalen Intensitäten repräsentant ist während der 38.6 ka Zyklus in den Zeitintervallen von 3.75 – 3.85 Ma, 3.9 – 3.92 Ma und 3.96 – 4.02 Ma signifikante Maxima aufzeigt. Markant ist das Auftreten des 6.6 ka Zyklus, welcher durchgängig mit hohen Intensitäten vertreten ist.

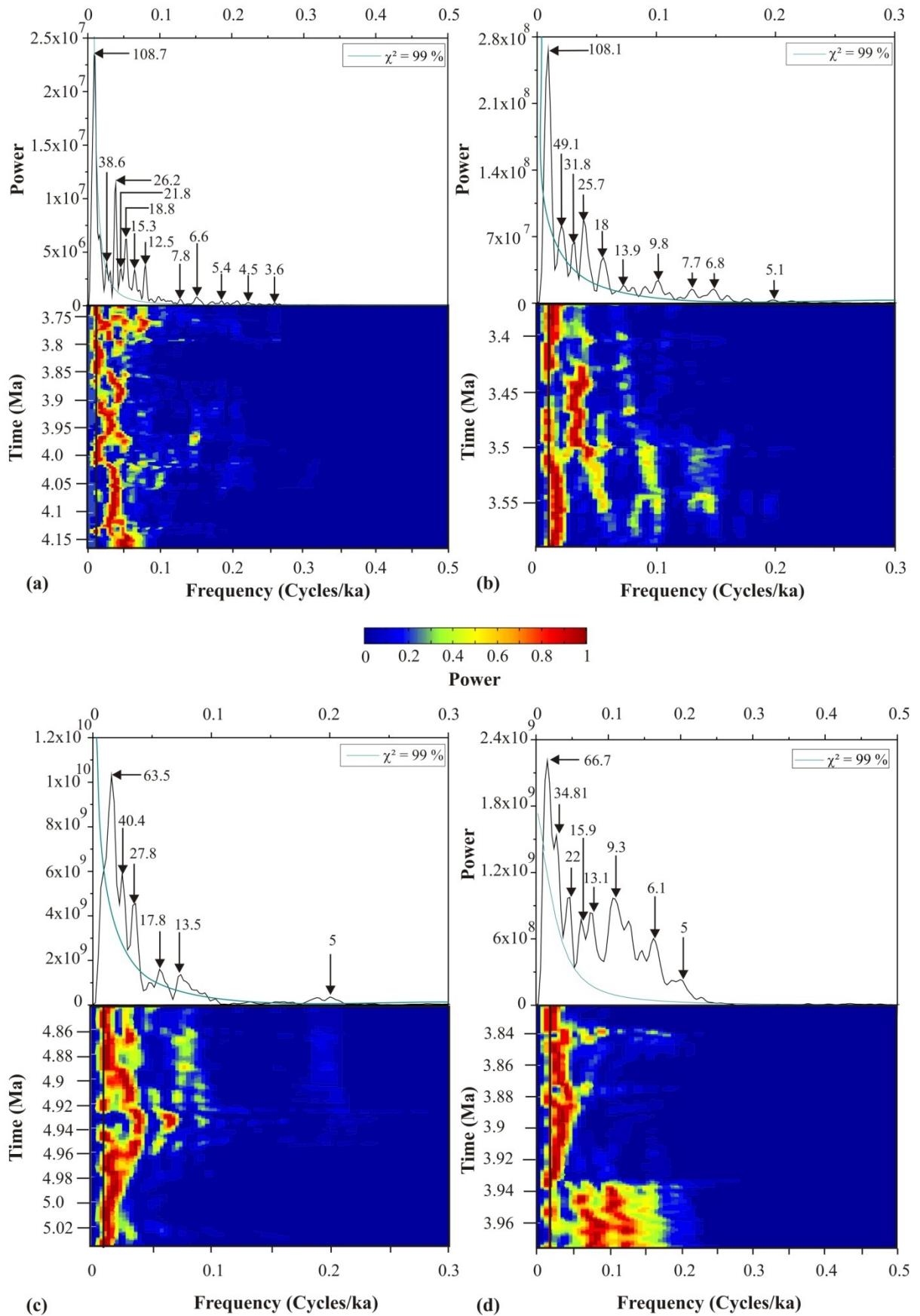
Im Powerspektrum der photospektrometrischen  $b^*$ -Werte setzt sich die signifikante Dominanz der hochfrequenten gegenüber niederfrequenten Zyklen fort (Abb.68b). Das relative Maximum von 108.1 ka, welches in einem Frequenzbereich von  $f = 0.009$  liegt, lässt sich mit Ausnahme des Zeitintervalls von 3.44 bis 3.46 Ma über die gesamte Frequenzspanne mit hohen Amplituden nachverfolgen. Obwohl alle Peaks mit den Periodendauern von 49.1/31.8/25.7/18/13.9/9.8/7.7 und 6.8 ka eine Abnahme ihrer Intensitäten zum hochfrequenten Bereich hin anzeigen, überlagern sie signifikant das 99 % Konfidenzintervall. Die ESA zeigt deutlich, dass der 108.7 ka Zyklus mit Ausnahme der Zeitspanne von 3.44 bis 3.46 sich über das gesamte untersuchte Zeitfenster mit durchgehend hohen Intensitäten nachverfolgen lässt. Der 49.1 ka Zyklus hingegen zeigt die höchsten Intensitäten innerhalb des Zeitfensters von 3.56 bis 3.6 Ma. Die 31.8 und 25.7 ka Zyklen deuten ein parallel dominantes Auftreten innerhalb der Zeitscheibe von 3.5 bis 3.56 Ma an. Selbiges gilt für den noch höher frequenten Teil, welcher durch Perioden von 18, 9.8 und 6.8 ka gekennzeichnet ist.

Das Powerspektrum der photospektrometrischen  $L^*$ -Werte in Abb. 68c umfasst das Liegende der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken. Auch in-

nerhalb dieses Zeitfensters von 4.8 – 5.15 Ma lässt sich eine konstante Abnahme der Intensitäten zu höheren Frequenzen hin erkennen. Im niederfrequenten Bereich dominieren Zyklen mit Periodendauern von 63.5 ( $f = 0.01$ ), 40.4 ( $f = 0.02$ ) und 27.8 ( $f = 0.03$ ) ka. Der 63.5 ka Peak lässt sich abgesehen von dem Zeitabschnitt 4.9 bis 4.94 Ma mit einer signifikanten Intensität über das gesamte Zeitfenster beobachten. Der 40.4 ka Zyklus zeigt die höchsten Intensitäten innerhalb des Zeitfensters von 4.8 – 4.9 und 4.94 – 5.15 Ma an. Ein zyklisches Verhalten hierzu zeigt das 27.8 ka Band, das die maximalen Intensitäten innerhalb von 4.86 – 4.87 und 4.92 – 4.96 Ma aufweist. Lediglich die Präsenz des 13.5 und 5 ka Bandes beschränkt sich innerhalb der ESA auf ein Zeitfenster von 4.86 – 4.92 Ma.

Die Ergebnisse der Zyklenanalyse (Abb. 68d) an den photospektrometrischen  $h$ -werten zeigt ähnliche Intensitäten wie die zuvor generierten Parameter  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$ . Auf der Abszisse können im niederfrequenten Bereich Zyklen mit einer Periodendauer von 66.7 ( $f = 0.01$ ), 34.81 ( $f = 0.02$ ) und 22 ( $f = 0.04$ ) ka beobachtet werden. Innerhalb des höherfrequenten Bereichs lassen sich Zyklen mit vergleichbarer Periodendauer wie in Abb.68a und b erkennen. Hierbei handelt es sich um den 15.9 ( $f = 0.06$ ), 13.1 ( $f = 0.07$ ), 9.3 ( $f = 0.05$ ), 6.1 ( $f = 0.16$ ) und 5 ( $f = 0.2$ ) ka Zyklus. Aus der ESA wird die eindeutige Präsenz der niederfrequenten Spektren mit ihren Maxima zwischen 3.8 – 3.94 Ma ersichtlich. Auffällig ist die Intensitätszunahme der Perioden 15.9, 13.1 und 9.3 ka innerhalb einer Frequenz von 0.06 – 0.1, welche ein zeitlich paralleles Auftreten in einer Zeitspanne von 3.93 – 4 Ma aufweisen.

Lediglich der 66.7 ka Zyklus zeigt ein lokales Maximum im Bereich von 3.97 Ma an, das sich mit den zuvor erwähnten höherfrequenten Spektren korrelieren lässt.



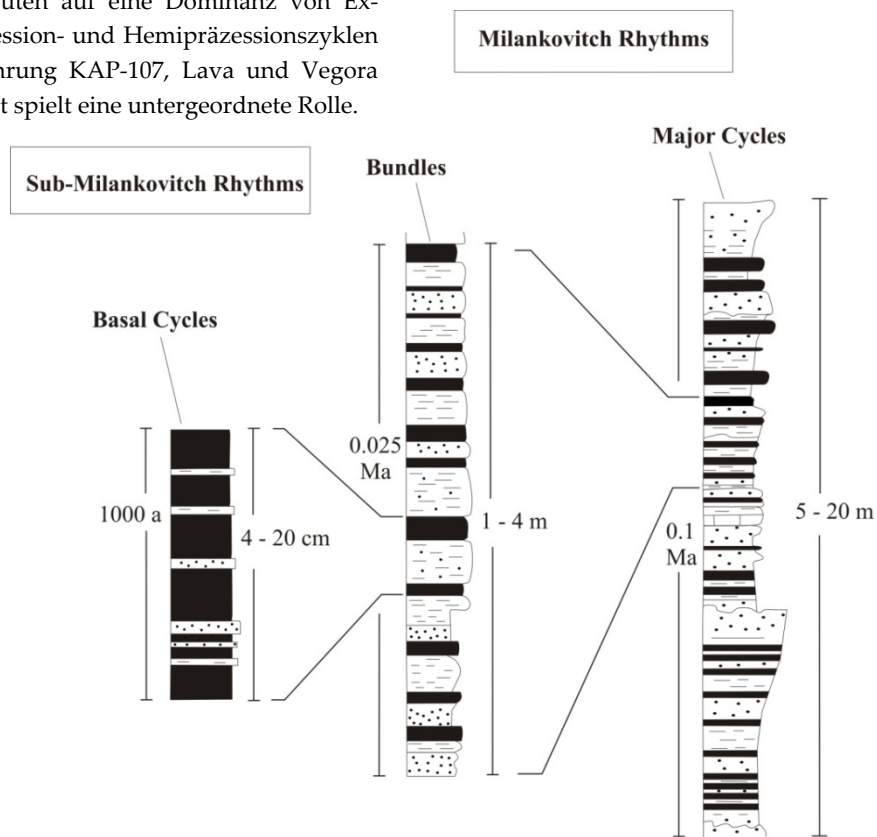
**Abb. 68.** Bulkspektren mit den jeweiligen Evolutionären Spektral Analysen (ESA) der photospektrometrischen a\***(a)**, b\* **(b)**, L\* **(c)** und h **(d)** Parameter der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon Subbecken. Die untersuchten Abschnitte umfassen jeweils Zeiträume von **(a)** 3.7 – 4.2 Ma, **(b)** 3.3 – 3.6 Ma, **(c)** 4.8 – 5.15 Ma und **(d)** 3.8 – 4 Ma. Die Power ist gegen die Frequenz-Zeitebene aufgetragen, wobei die maximale spektrale Intensität auf den Wert 1 normiert ist. Türkise Linien geben die Konfidenzintervalle bei 99 % an.

### 11.7. STEUERUNGSFAKTOREN DER ZYKLISCH ENTWICKELTEN SEDIMENTABFOLGEN

Die untersuchte Profillinie entlang der Ptolemais-Senke (Sektionen Lava, Vegora, Amynteon) erlaubt eine detaillierte Analyse des gesamten mio-pliozäns (Komnina Formation, Ptolemais Formation) im NW-griechischen Raum. Anhand der symmetrisch entwickelten Hell-Dunkel-Rhythmen in der neogenen Ptolemais-Abfolge, welche durch eine numerische Frequenzanalyse näher untersucht wird, können Zyklen aller drei Hierarchien im Sinne Milankovitchs nachgewiesen werden. Diese langfristigen Änderungen, welche sich über größere Bereiche verfolgen lassen, stellen allozyklische Prozesse dar (Einsele 1991). Bereits de Bruijn et al. (1998) erwähnt, dass einzelne Zyklen über einem Abstand von bis zu 40 km innerhalb der Grabenzone weiterverfolgt werden können. Aus dieser Entwicklung ist es somit möglich auf ein hierarchisches Ablagerungsschema aus gebündelten Klein-, und Großzyklen, die beckenweite zeitabhängige Prozesse darstellen, zu schließen. Die vorliegenden Untersuchungen belegen sogar eine Korrelation von Kleinzyklen innerhalb der untersuchten Sequenzen. Orbitales Tuning und weitere Frequenzanalysen deuten auf eine Dominanz von Exzentrizitäts-, Präzession- und Hemipräzessionszyklen innerhalb der Bohrung KAP-107, Lava und Vegora Abfolge. Obliquität spielt eine untergeordnete Rolle.

Dieses Faktum ist darauf zurückzuführen, dass sich die Untersuchungsregion innerhalb des 40. – 41. Breitengrades befindet. In diesen niederen Breitengraden führt ein kleinerer Neigungswinkel zur Eindämpfung des Obliquitätssignals während der Einfluss der Präzession besonders ausgeprägt ist. Die vorliegenden Untersuchungen belegen, dass die Variation des Meeresspiegels im Bereich einer Lignit-Mergel-Folge hauptsächlich durch den 21 ka Zyklus gesteuert wird (Abb. 69).

Es kann als gesichert angenommen werden, dass diese dominanten allozyklisch gesteuerten Mechanismen etwaige vorhandene autozyklisch gesteuerte Signale überprägen können. Nachgewiesene Zyklen im Suborbitalbereich zeigen eine Ähnlichkeit zu den aus dem marinen Raum beobachteten kurzfristigen Dansgaard-Oeschger-Ereignissen, welche mit einer Periode von 1 – 3 ka auftreten. Die Ursachen dieser kurzfristigen Klimavariationen beruhen wahrscheinlich auf einem lokalen Klimaphänomen unbekannter Genetik. Ferner lassen sich spektrale Bänder mit einem Maximum bei 1.4 ka identifizieren. Diese gehen nach Vos et al. (1997) auf eine Präsenz solarer Periozitäten zurück.



**Abb. 69.** Schematische Darstellung der Beziehung zwischen den zyklisch entwickelten Lignit-Mergelton-Sand-Horizonten und der Präzession, Obliquität und Exzentrizität. Anhand der ermittelten Sedimentationsraten der Sektionen Lava, Vegora und Bohrung KAP-107 entsprechen ~5 – 20 cm Sedimentmächtigkeit dem basalen Zyklus (250 – 1000 a), ~3 – 4 m der Präzession (0.025 Ma) und ~15 – 20 m der Exzentrizität (0.1 Ma). Lithologie aus Abb. 77 ersichtlich.

Die Spektraluntersuchungen innerhalb der obermiozänen Lava mb (Komnina Formation) ergeben die höchsten spektralen Intensitäten bei 184.1 und 93.6 ka, welche der orbitalen Exzentrizität (E3? und E1) entsprechen. Ein weiteres spektrales Maximum mit einer Periodendauer von 65 ka, bei einer Frequenz von  $f = 0.03$ , kann keinem Milankovitchzyklus zugeordnet werden. Der Präzessionspeak (25 – 24.3 ka = P3, 20 ka = P2, 16 ka = P1?) folgt innerhalb derselben Zeitreihe dem Obliquitätspeak mit einer Periodendauer von 50 ka (O3). Die untersuchten  $L^*$ - und Suszeptibilitätsmesswerte weisen eine ausgeprägte Periodizität im Bereich der Hämipräzession von 10.4 und 9.1 ka auf (Vollmer et al., 2008). Die suborbitale Variabilität wird durch ein hochfrequentes Band eingenommen, welches durch Perioden von 7.3 – 0.87 ka gekennzeichnet ist. Hier ist vor allem der 1.4 ka Zyklus (Abb. 62d) von besonderem Interesse. Dieser lässt sich mit einer solaren Aktivität in Verbindung bringen.

Das spektrale Maximum innerhalb der Vegora-Abfolge, welches der Exzentrizität (E3) entspricht, liegt bei einer Frequenz von  $f = 0.007$  und kann einer Periodendauer von 137.6 ka zugewiesen werden. Auffällig ist die dominante Präsenz des 50 ka Zyklus (O3), dem nach Schwarzacher (1993) innerhalb der Reihenentwicklung in Bezug auf den 41 ka Zyklus eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

Die Lage der Äquinoktien, welche durch die Präzession des Erdkreises hervorgerufen wird, ist durch den 24.6 ka (P3) Zyklus ausgeprägt. Ein weiteres Signal tritt mit einer Periode von 31.7 ka auf. Diese bereits im marinen Bereich nachgewiesene Periodizität ermöglicht keine genaue genetische Zuordnung. Innerhalb der photospektrometrischen  $L^*$ -Werte lassen sich ferner Hemipräzessionszyklen von 11.3 und 10.3 ka diagnostizieren. Die suborbitale Variabilität wird durch ein weiteres hochfrequentes Band, das sich in allen Sequenzen nachweisen lässt eingenommen. Diese robusten Peaks im Suborbitalbereich weisen Perioden von 8.7 bis 0.85 ka auf.

Die an verschiedenen photospektrometrischen ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ,  $h$ ) Parametern generierten Periodogramme der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken belegen ebenfalls die deutliche Entwicklung der orbitalen und suborbitalen Zyklizität innerhalb der Ptolemais Abfolge. In Abb. 68a. und b. wird die maximale spektrale Intensität durch den 108 ka (E1?) Zyklus belegt. Die Obliquität wird auch hier durch extrem geringe Intensitäten (Abb. 68 a, b und c) mit Perioden von 49.1, 40.4 und 38.6 ka repräsentiert. Die nicht genau einzuordnende Periode von 31.8 ka wurde auch innerhalb der  $b^*$ -Zeitreihe nachwiesen. In allen vier generierten Periodogrammen lässt sich die spektrale Evolution der Präzessionszyklen, mit den Perioden von 27.8, 26.2, 25.7, 21.8, und 18.8 ka eindeutig innerhalb der ESA nachverfolgen. Der höherfrequente Teil der Bulkspektren ist durch submilankovitch Bänder mit Periodendauer von 15.3, 13.9, 13.5, 13.1, 12.5, 9.8, 9.3, 7.8., 7.7, 6.8, 6.6, 6.1, 5.4, 5, 4.5 und 3.6 ka charakterisiert.

Die Annahme, dass intrinsische Parameter, wie z.B. orogenetische Vorgänge und Subsidenz, das steuernde Medium in der Ptolemais-Abfolge sind, kann weitgehend ausgeschlossen werden. Durch die nachgewiesenen Perioden in der Milankovitchhierarchie und im Submilankovitchspektrum kann als Steuerungsfaktor ein überwiegend klimatologischer Kontext angenommen werden.

Die hochauflösenden photospektrometrischen und geophysikalischen Messreihen ( $\gamma$ -Ray-Log und Suszeptibilitätsmessungen) erwiesen sich als stabile Datensätze, welche eine gute Aufzeichnung des Frequenzsignals aufzeigen.

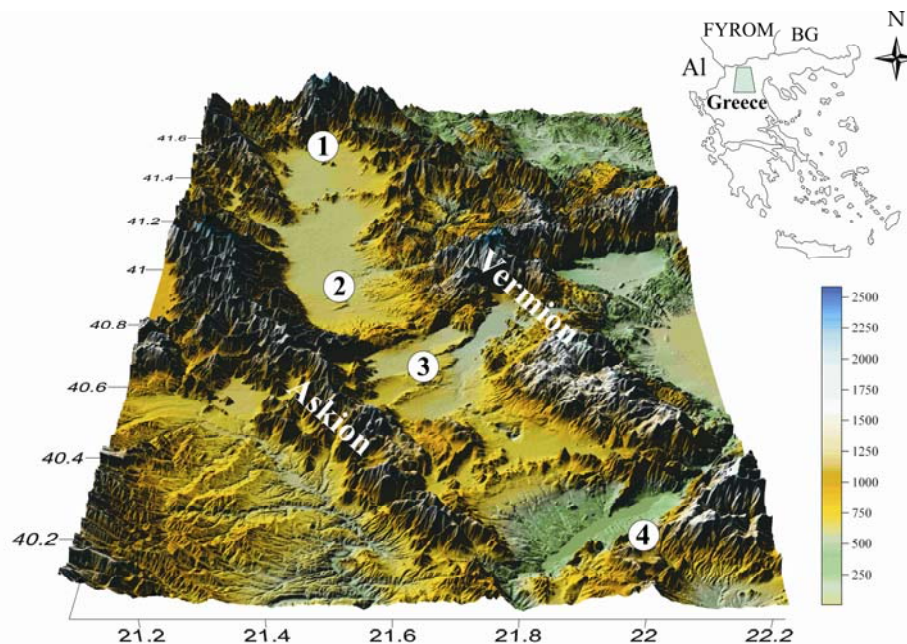
## 12. DISKUSSION

Die Genese von Braunkohlelagerstätten kann auf Gesetzmäßigkeiten wie: (i) klimatischen Vorgänge, welche die Entstehung der Ausgangssubstanz steuern, (ii) das Äquilibrium der Sedimentationsgeschwindigkeit ( $V_s$ ) vertikale Grundwasserbewegungen ( $V_g$ ) und (iii) der Überdeckung der Schichtfolgen zurückgeführt werden (Lüttig, 1971). Erstere Annahme bildet den Fokus der vorliegenden Arbeit.

Eine Vielzahl von Studien belegt, dass mit Ausklang der Kreide am Übergang zum Neogen ein Greenhouse World Zustand existierte, welcher in die quartäre Icehouse-Phase überleitete. Dieser Vorgang geht nicht zuletzt mit signifikanten paläogeographischen Variationen einher (z.B. Schließung des Mittelmeeres „Messinische Salinitätskrise“ und der Panama-Landbrücke, orogenetische Vorgänge innerhalb der Helleniden) (Bruch et al., 2006, Ravello et al., 2004). Vor allem letztere begünstigten die Entstehung von Senken innerhalb derer es anschließend zu einer Akkumulation von organischer und/oder anorganischer Substanz gekommen ist (Abb. 70). Während das Miozän in Teilen Mittel- und Südeuropas durch ein steppenartiges Klima charakterisiert war, kam es bei der Übergangsphase zu Beginn des unteren Pliozäns (5.3 – 3.6 Ma) zu einer starken Abkühlungsphase. Diese ist u.a. auf die sukzessive Flutung des Mittelmeeres zurückzuführen und äußerte sich besonders im Bereich der Pole und weniger im zentralen neothetalen Raum (40° 31' N, 21° 41' E).

Im Laufe des mittleren Pliozäns (3.3 – 3 Ma) folgte eine deutlich wärmere Phase, welche sich mit ca. 2 – 3 °C höheren Temperaturen als heute bemerkbar machte. Palynologische (van de Weerd, 1980, 1983), paläomagnetische und radiometrische Befunde belegen, dass innerhalb dieser Zeitscheibe die Lignitgenese in dem intramontanen Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Graben einsetzte. Weyland & Pflug (1957, 1960) postulieren hierfür basierend auf paläobotanischen und palynologischen Befunden ein „rein“ limnisches Milieu pliozänen Alters. Detaillierte Untersuchungen in den folgenden Jahren konnten jedoch belegen, dass einzelne Bereiche wie der Tagebau von Lava, Vegora und Achlada auch fluviatile Einflüsse aufweisen (Steenbrink, 2001, de Bruijn, 1998, Oikonomopoulos et al., 2008). Ferner wurde durch die Abwesenheit von signifikanten Florenspektren ein rein tropisches Klima ausgeschlossen (Weyland & Pflug, 1957, 1960).

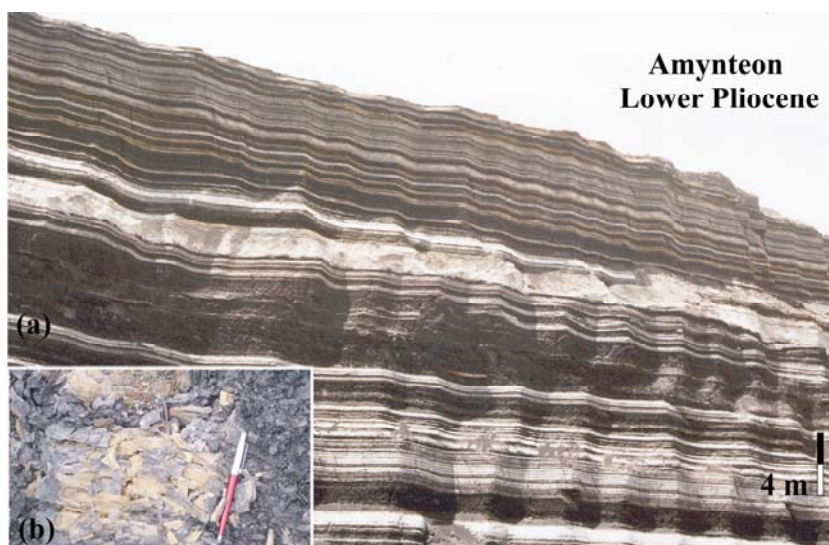
Palynofazielle Befunde von Antoniadis et al. (1994) belegen für die obermiozäne (C3An.2n) Lava Sektion (Abb. 72c) das Vorkommen von *Osmundaceae*, *Piniaceae* sowie *Taxodiaceae*. Diese Florenspektren wurden als eindeutige Bestandteile eines Bruchwaldes angesprochen. Untergeordnet treten auch *Gaminieae*, *Cyperaceae*, *Stratiotes* und *Nymphaea* auf, die Indikatoren einer Riedmoorfazies darstellen. Die in-situ vorkommenden Stubben sind ein Beleg für den autochthonen Charakter der Kohlen. Des Weiteren weisen nach de Bruijn (1998) zahlreiche Gastropoden- und Ostrakodenfunde auf ein subaquatisches Flachwassermilieu (< 1 m ?) hin.



**Abb. 70.** Digitales Höhenmodell des Ptolemais-Grabens. (1) Florina-Subbecken (Sektion Achlada), (2) Amynteon-Subbecken (Sektion Agioi Anargyri), (3) Amynteon-Vegora-Subbecken (Sektion Vegora), (4) Kozani-Servia-Subbecken (Sektion Lava). Das variskisch metamorphisierte Askion Gebirge bildet die Westbegrenzung des Beckens. Die Ostbegrenzung wird durch das Vermion Gebirge eingenommen. Daten aus CGIAR-GSI (2004).

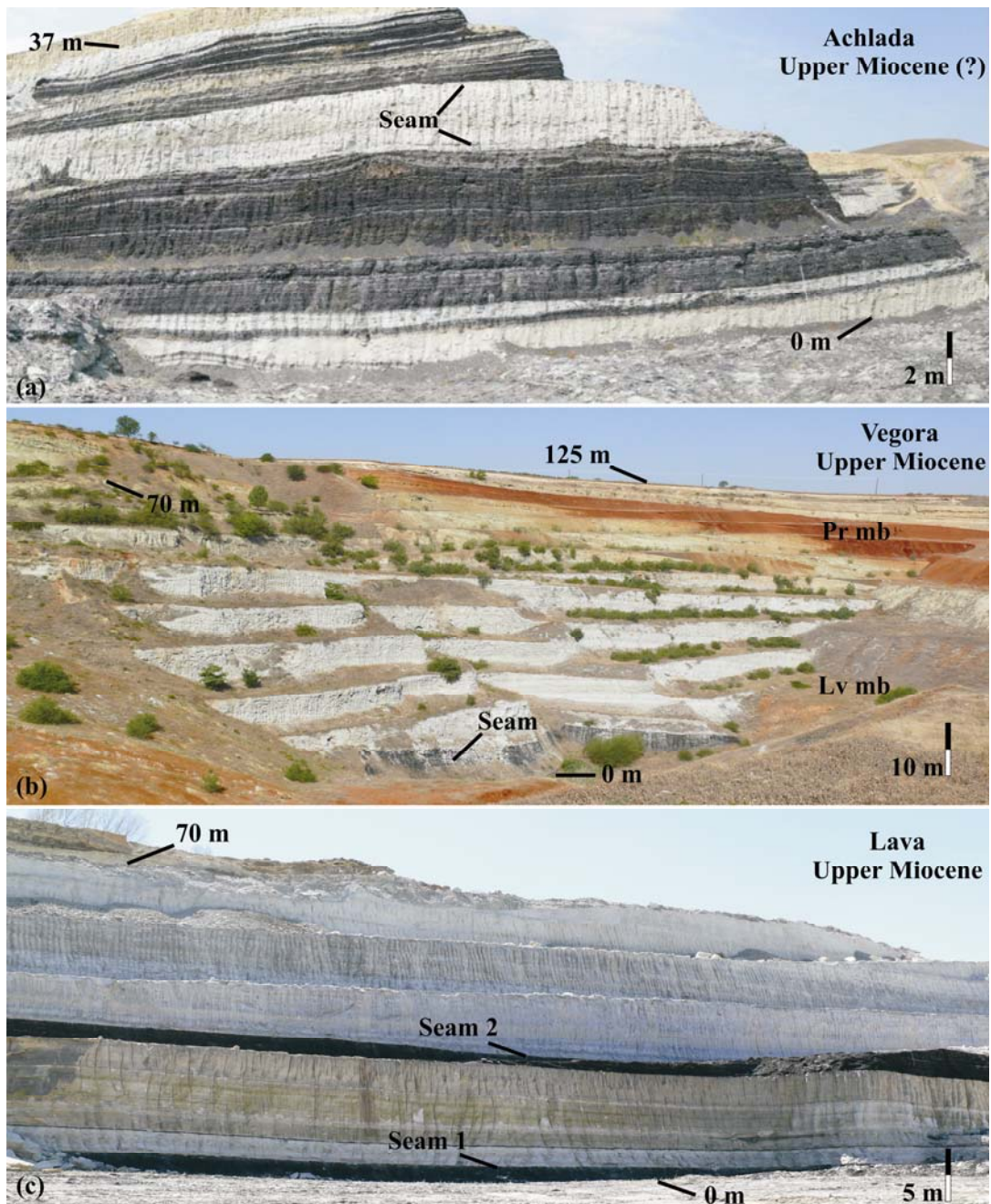
Die von Velitzelos et al. (1990) beschriebenen Pflanzen-, und Stielfragmente (Vegora Sektion) können im Hangenden des Xylites (C3An.1n) beobachtet werden. Regelrechte Taphozönosen von Diatomeentaxa (Taf. 1) (*Thalassiosira Lengitenosa* sp.), wie sie bereits von Gersonde et al. (1978) beschrieben wurden, sind innerhalb der gesamten obermiozänen Sektion (Abb. 72b) nachgewiesen worden. Untersuchungen der Makroflora in den mergeligen Partien (Velitzelos, 1977, Velitzelos et al., 1979, Kleineder, 2008) ergaben, dass die zahlreichen Funde von Koniferen (*Taxodium dubium*, *Sequoia spec.*, *Pinus spec.*) und Blätter verschiedener arktotertiärer Gattungen (*Pterocarya*, *Betula*, *Carpinus*, *Platanus*, *Ulmus*, *Zelkova* und *Acer*) auf humid – gemäßigte Klimabedingungen deuten. de Bruijn et al. (1998) erwähnt, dass ein geringer Anteil nachgewiesener Formen wie *Pseudotsuga* sp., *Daphnogene* sp., *Cupressus* sp., *Pinus vegorae* MAI & VELITZELOS und vor allem *Fagus* und *Quercus* sp., warme subhumide Verhältnisse (de Bruijn et al., 1998) während des späten Neogens anzeigen. Hydrophile Floren, wie *Glyptostrobus europaeus* und *Pterocarya* können ferner als Indikatoren für eine sumpfige, feuchte Uferlandschaft angesehen werden. Für die autochtone Entwicklung der xylitischen Kohle führt Velitzelos (1977) Argumente wie eine gute Erhaltung der fossilen Fundstücke und die Dominanz feuchtigkeitsliebender Formen auf. Nach Velitzelos et al. (1979) sind die im Hangenden der Sektion gefundenen Fischreste und die überwiegend bentischen Diatomeentaxa ein Indiz für ein flaches, nährstoffreiches, lakustrines Milieu. Somit lässt sich eine Parallele zu den von de Bruijn (1998) postulierten Ergebnissen für Lava ziehen.

Detaillierte mikropaläontologische Untersuchungen, die von Gramann (1960) innerhalb des Ptolemais-Grabens durchgeführt wurden, zeigen eine Dominanz von Faunen, wie z.B. Ostrakoden der Gattung *Iliocypris*, Gastropoden der Gattungen *Prosotenia*, *Planorbis*, sowie *Theodoxus macedonicus* WENZ (Neritina). Die sog. Neritinaleitbank stellt einen stratigraphisch bedeutenden Horizont innerhalb der Bohrung KAP-107 dar. Aufgrund einer lateralen Ausbreitung von Gastropoden und Ostrakoden kann ein flaches (de Bruijn, 1998), < 1m (?) tiefes, stark von Schilfrohr bewuchertes Ablagerungsmilieu für das gesamte Ptolemais-Becken angenommen werden. Organisch-geochemische Analysen der gesättigten Hydrokarbonfraktion belegen eine Präsenz von Diterpenoiden, die gute Anzeiger für eine Vorherrschaft von Koniferen darstellen. Diese treten zwar global auf, bevorzugen jedoch temperierte Gebiete der nördlichen Hemisphäre. In diesem Zusammenhang postuliert Papanikolaou (1992) ein saures Ablagerungsmilieu in einem feuchten Waldsumpfgebiet. Die palynologischen Ergebnisse belegen ferner die Alternation zwischen Steppenelementen in den organisch reichen Lagen, wie *Asteraceae*, *Chenopodiaceae* und *Artemisia* und Waldvegetationselementen wie *Cedrus*, *Pinus* und *Abies* (de Bruijn, 1998) in den anorganischen Ton-Mergel Horizonten. Diese Änderungen in der regionalen Vegetation können auf unterschiedliche Niederschlagsmengen zurückgeführt werden. Hierbei repräsentieren die Steppenelemente trockenere Phasen als die Waldvegetationselemente.



**Abb. 71. (a)** Karbonat-Lignitwechselfolgen der Notio mb im Amynteon Tagebau (4. Sohle) zeigen eine ausgeprägte Rhythmik im dm-Bereich an. **(b)** Geringgradig inkohlte Stubbe.





**Abb. 72.** (a) Obermiozäne (?) Achlada Sektion. Zu erkennen sind die zwei zyklisch entwickelte Kohleflöze, welche von Ton-Mergel-Zwischenmittel getrennt sind. (b) Obermiozäne Vegora Sektion. Überlagert wird das Flöz von den rhythmisch entwickelten hellgrauen, tonigen Mergeln (Lava mb), welche sich deutlich von den beigeen Tonmergeln unterscheiden. Die Prosilio mb wird durch die dunkelroten Tone repräsentiert. (c) Die obermiozäne Lava Sektion, im stratigraphisch Liegenden der Vegora-Abfolge. Deutlich zu erkennen sind die beiden Flöze, die durch zyklisch entwickelte Ton-Mergel-Wechselfolgen voneinander getrennt sind. Pr mb = Prosilion member, Lv mb = Lava member, Seam = Flöz.

Die gesamte Achlada-Abfolge (Obermiozän ?) ist durch Stubben und mehrere in-situ Stämme charakterisiert, welche den autochthonen Charakter der Kohlen belegen. In diesem Aufschluss lassen sich drei unterschiedliche Paläoenvironments differenzieren, die ein zusammenhängendes Event darstellen: Paläogeographische Befunde von Oikonomopoulos et al. (2008) postulieren einen mäandrierenden Flusslauf, der im marginalen Bereich (östlich des Hauptstroms) charak-

teristische Altarmstrukturen (oxbows) aufweist. Nach der Abtrennung dieses Altarmes kam es wahrscheinlich zu einer Akkumulation von Tonen sowie Torflagen auf anorganischen Sedimenten (miozänen bis unterpliozänen Alters). Etwa zeitgleich folgte die Genese eines oxbow lakes, in welchem heute die gesamte zyklisch entwickelte lignitführende Serie aufgeschlossen ist.

Der fazielle Wechsel von kohlig zu karbonatischer bzw. toniger Fazies (Abb. 72a.) deutet einen Übergang von telmatischen zu limnischen Verhältnissen an. Generell kann angenommen werden, dass über die Karstwässerzufuhr aus dem Vermion das Karbonat in das fluviolimnische System eingetragen wurde (Papakonstantinou, 1979). Dieser Sachverhalt kann als Erklärung für die mächtig ausgebildeten karbonatischen Partien innerhalb des gesamten Ptolemais-Grabens angesehen werden. Die bitykischen Verhältnisse werden vielfach durch sandig-siltigere Partien unterbrochen, welche ein Indiz für relativ kurze Phasen mit erhöhter Wasserzufuhr darstellen und laut Kaouras (1989) nach S hin auskeilen. Im Gegensatz dazu deutet das organische Spektrum eine generelle Abnahme der Mächtigkeiten nach N hin an. Schlussfolgernd kann eine Schüttungsrichtung aus N-NNW angenommen werden, die einen flachen Ablagerungsraum im S und einen relativ tieferen Bereich dazu im Norden zur Folge hat. Ferner belegen beckenweite laterale Ausdehnungen von z.T. geringmächtigen Bändern einen relativ ungegliederten Seeboden.

Bereits die Untersuchungen von Steenbrink (2001) und Van Vugt (2000) belegen, dass die rhythmisch entwickelten Abfolgen des Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Grabens ein „fast“ lückenloses, ungestörtes paläoklimatologisches Archiv repräsentieren. Zur paläoklimatologischen Rekonstruktion dieses neogenen Archives ist es von enormer Bedeutung, die limno-fluvialen Abfolgen stratigraphisch näher einzuordnen. Hierfür dienen orthogonale Projektionen, sog. Zijderfeld-Diagramme, aus denen die charakteristisch remanente Magnetisierung (ChRM) ermittelt wird. Neben einer Einkomponenten-, können auch Zweikomponenten- und wechselfeldstabile Remanenztypen beobachtet werden. Die Magnetisierungsbeträge der NRM zeigen eine extrem geringe Schwankungsbreite, welche auf den geringen Gehalt der ferro(i)magnetischen Partikel zurückzuführen ist. Diese Erkenntnisse bestätigen etwaige Messungen von Steenbrink (2001) für den Ptolemais-Graben sowie durch Van Vugt (2000) für das Becken von Megalopolis. Das auf den paläomagnetischen Ergebnissen basierende chronostratigraphische Gerüst wird mit biostratigraphischen und z.T. bereits erbrachten radiometrischen Befunden kalibriert. Dieses robuste Gerüst stellt die Grundlage für die numerischen Zeitreihenanalysen dar. Magnetostratigraphisch kommen die Bereiche zwischen dem Gauss/Gilbert-Chron (oberes Pliozän) und C3An.2n Event (oberes Miozän) der Epoche 5 in Frage. Die paläomagnetischen Ergebnisse der Bohrung Kap-107 sowie der Achlada Sequenz weisen ferner mehrere fraglichen

Kryptochrone auf, die jedoch keine nähere Datierung erlauben.

Die im Zuge der vorliegenden Untersuchung an einer Bohrung und drei Übertageaufschlüssen angewandten uni- und bivariaten gesteinsmagnetischen Verfahren sollen eine (i) detaillierte Bestimmung des Korngrößenspektrums und (ii) Identifizierung des Hauptträgers des magnetischen Signals liefern. Von besonderem Interesse ist hier die Frage, inwieweit sich das magnetische Signal in Abhängigkeit von diagenetischen Prozessen, welche durch Zunahme der Temperatur begünstigt werden und somit zur Lösung der magnetischen Eisenoxide führen, verändert. Die gesteinsmagnetischen Untersuchungen zeigen eine recht uneinheitliche Magnetomineralogie, die das Vorhandensein von verkantet-antiferro-magnetischen (Hämatit und Goethit), ferrimagnetischen Eisenoxiden, (Magnetit/Titanomagnetit) und Eisensulfiden (Greigit) belegt. Thermische Experimente von Steenbrink (2000) deuten durch kontinuierliche Verläufe des Blockungstemperaturspektrums (~ 500 °C) der isothermalen remanenten Magnetisierung und des IRM-Erwerbsverhaltens auf eine Präsenz von relativ reinem Magnetit. Ein Zusammenhang zwischen Fazies und Dominanz der ferrimagnetischen Partikel lässt sich nur vereinzelt nachweisen. So kommen Eisensulfide bevorzugt in reduzierenden (hohe TOC-Gehalte,  $\langle L^* \rangle$ - und  $\langle \Delta E^*_{ab} \rangle$ -Werte) Bereichen vor (Iordanidis, et al., 2003). Hierbei kann es durch einen Abbau von Magnetit zur Entstehung von ferrimagnetischen Eisensulfiden wie Greigit (sog. Melnikovitpyrit) und/oder Pyrrhotit kommen (Ramdohr, 1980). Anzeichen für ein Auftreten letzterer erbringen Untersuchungen der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität (hohe  $P'$ -Werte). Der in allen auflichtmikroskopisch untersuchten Proben (Lava, Kap-107, Vegora), in unterschiedlicher Menge vorhandene Pyrit (in Form sogenannter Framboide), ist durch thermische Experimente oberhalb von 400 °C von Van Vugt (2000) nachgewiesen worden.

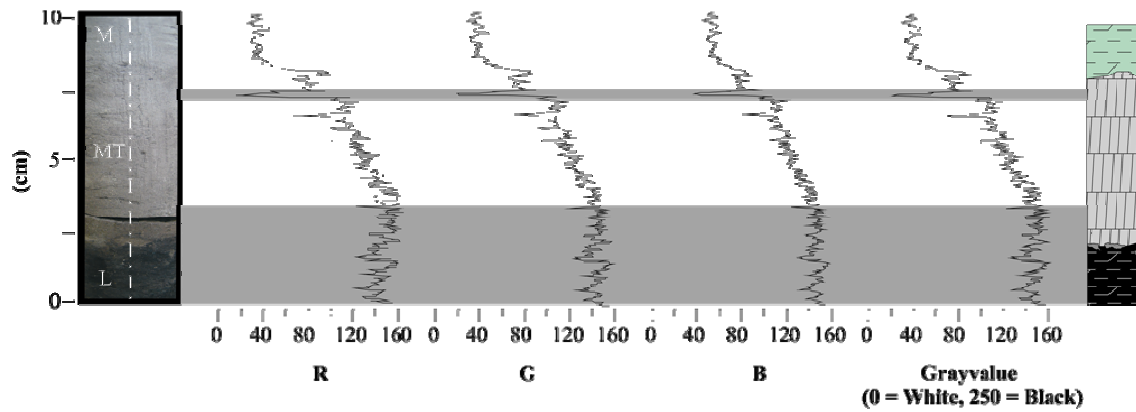
Zusammenfassend zeigen die multiproxymativen paläo- und gesteinsmagnetischen Verfahren, dass hochkoerzitive, verkantet-antiferro-magnetische Partikel (Hämatit und Goethit) zu einer Überprägung der ferrimagnetischen Eisenoxide (Magnetit/Titanomagnetit) geführt haben und es somit zu einer Eliminierung des primordialen Signals gekommen ist. Die Konservierung der ChRM wird von drei verschiedenen Remanenztypen getragen. Phase I ist durch die Präsenz von Magnetit/Titanomagnetit gekennzeichnet, welche die Remanenz in Form einer (P)DRM tragen, die während des sedimentären Transportes fixiert wurde. Canfield et al. (1987) geben hierfür eine Zeitspanne von einigen 1000 a an.

Die authigen gebildeten Melnikovitpyrit-Partikel (Greigit), welche vereinzelt eine Koexistenz mit Magnetit-Körnern ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ) aufweisen, repräsentieren metastabile Zustände des eodiagenetischen Stadiums (Phase II) während dessen in einem Zeitraum von einigen Dekaden eine Überprägung der (P)DRM durch eine CRM erfolgte. Ähnliche Beobachtungen machte bereits Port (2001) an pleistozänen Sedimenten (ODP Site 963) des südöstlichen Mittelmeeres. Er erkannte, dass dort ein Rückgang der magnetischen Suszeptibilität zu beobachten sei, welcher auf das Auftreten der paramagnetischen Matrix und des Pyrits zurückzuführen ist. Ein durchaus denkbares Szenario, welches sich jedoch nicht auf alle untersuchten Abschnitte übertragen lässt. Diese frühdiagenetischen Bildungen können chemoremanent in Richtung des Paläofeldes magnetisiert sein. Als Pseudomorphosen nach Pyrit ist jedoch der Zeitpunkt ihrer Magnetisierung nicht zu fassen. Zu demselben Schluss kam Van Vugt (2000) innerhalb der Sequenzen von Megalopolis. Ferner zeigen die nachgewiesenen Intensitäten der NRM, ARM und IRM innerhalb der Megalopolis-Abfolgen deutlich niedrigere Werte als in Ptolemais. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie bestätigen, dass die nachgewiesenen Magnetite (i) entweder in-situ entstanden sind oder (ii) äolisch aus dem benachbarten Vourinos-Zug eingetragen wurden. So sind die höheren Magnetit-Gehalte innerhalb der Lava Proben mit ziemlicher Sicherheit auf eine geringe laterale Sedimentalteration zurückzuführen. Hier bietet sich mit dem Vourinos Zug im Südwesten ein ideales Liefergebiet detritischer Magnetite. Studien im Rahmen von Diplomkartierungen im Gebiet von Paliouria belegen dies (Reinsch, 2008b). Bei den übrigen Sektionen kann die Ursache des geringen magnetomineralogischen Spektrums in einer diagenetischen Überprägung liegen.

Eine Beeinflussung der univarianten magnetischen Kenngrößen wie NRM, ARM und IRM wird durch die Magnetitlösung bereits durch Port (2001) im marinen Bereich diskutiert. Hämatit und Goethit, die auf eine Oxidationsverwitterung von Eisen-Mineralien wie Magnetit und Pyrit zurückzuführen sind, repräsentieren Phase III. Es ist zu betonen dass, das gesteinsmagnetische Signal (ausgenommen die Bohrung KAP-107) generell keine progressive Veränderung mit Zunahme der Teufe anzeigt. Vielmehr kann ein bereits durch Oldfield et al. (1973) erwähnter Zusammenhang zwischen magnetischer Suszeptibilität und Korngröße festgestellt werden. Weitere Ergebnisse (Heller et al., 1996) belegen eine Korrelation der Suszeptibilitätswerte mit den Sauerstoffisotopenkurven (MIS 1). Jedoch wurde innerhalb dieser Proben ein relativ höherer Gehalt an Ferrimagnetika wie Magnetit nachgewiesen.

Demnach können vereinzelte Trends innerhalb der Suszeptibilitätskurve als klimatische Induktionen angesehen werden. Folgernd würden hohe Werte mit relativ kalten Perioden einhergehen, da die Trockenheit und die überwiegend niedrigen Temperaturen, die Vegetations- und Bodenentwicklung hemmen, während die kryoklastische Erosion die terrigene Sedimentation bevorzugt und hohe Suszeptibilitäten verursacht (Heller et al., 1998). Dem entgegengesetzt kommt es während Warmzeiten zu einer Vegetationszunahme und folglich zu einer Erosionshemmung. Die erhöhten  $C_{\text{org}}$ -Produktivitäten führen ferner zu einer selektiven Auflösung der ferro(i)magnetischen Substanz und reflektieren somit niedrige Suszeptibilitäts-Werte. Die Anwendung auf das vorliegende neogene Spektrum erlaubt eine vorsichtige Parallelisierung. Demnach zeigt die Sektion Lava, welche innerhalb der gesteinsmagnetischen Parameter den höchsten Gehalt an Ferrimagnetika aufweist, relativ hohe Suszeptibilitäts-Werte innerhalb der organischreichen Lagen. Diese hochfrequenten Fluktuationen sind besonders in der lignitführenden Serie ab 19 – 22 m zu beobachten. Lediglich die Vegora-Abfolge zeigt ein völlig antizyklisches Verhalten. Hier treten die niedrigsten Suszeptibilitäts-Werte innerhalb des ca. 9.5 m mächtigen Lignitpaketes im Liegenden auf. Ein Vergleich mit Sauerstoffisotopendaten, wie von Shackleton et al. (1990), der eine Parallelisierung von  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten aus dem ODP Site 677 vs. der Suszeptibilität vom chinesischen Lössplateau durchgeführt hat, wäre hier sinnvoll.

Die zwei grundlegenden Faziestypen („Karbonat“-Lignit) zeigen extrem zyklische Farbvariationen auf. Steenbrink (2001), Nederbragt et al. (1999), Lyle et al. (2000) und Schaaf (1995) wiesen jeweils im kontinentalen und marinen Bereich nach, dass anhand dieser ausgeprägten Farbdifferenzierungen (schwarz-graubraun) beckenweite Korrelationen möglich sind. Diese können u.a. auf hydrochemische Variationen zum Zeitpunkt der Genese oder unmittelbar danach zurückgeführt werden. Ferner betont Nederbragt et al. (1999), dass Farbveränderungen (Abb. 73) innerhalb sedimentärer Abfolgen als gute Proxies angesehen werden können, welche eine Ableitung externer klimatischer Faktoren ermöglichen und somit ein gutes Abbild der regionalen und (oder) globalen Klimaänderungen bieten.



**Abb. 73.** Variation der RGB-Grauwerte. L = Lignit, MT = Mergelton, M = Mergel. KAP-107, 224.5 m Teufe. Verwendete Software: BMP-Tool nach Reichelt (2007).

Abgesehen von den Mechanismen der Farbgenese, welche in der vorliegenden Studie erstmals für das Ptolemais-Becken andiskutiert werden, kann anhand von Vergleichsmessungen während unterschiedlicher Wetterverhältnisse (Sonnenschein und Regen) gezeigt werden, dass der gemessene Farbtrend nahezu identisch ist. Unter Einbeziehung phasenanalytischer Erkenntnisse kann so ein gutes Abbild der paläoklimatologischen Verhältnisse gewonnen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen ein generell recht inhomogenes Tonmineralspektrum, welches einen Wechsel zwischen ariden und humiden Phasen anzeigt.

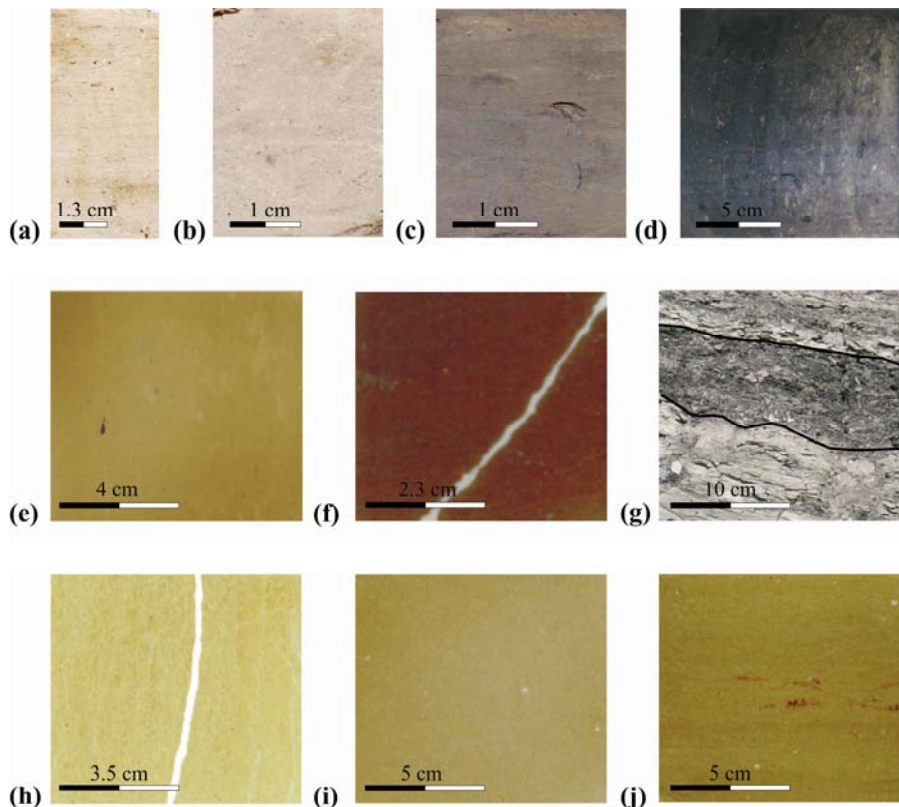
So konnte Kiritopoulos (1984) im Kern (KDP-31) aus der Komnina Formation (Teufenbereich 150 – 220 m) die Minerale Quarz, Kalzit und Siderit nachweisen. Zum Liegenden zeigen die Spektren einen graduellen Rückgang. Siderit tritt lediglich am Top (154 – 174 m) und sporadisch auch im Liegenden auf (186 – 199 m). Das Tonspektrum der Sektion Vegora ist nach Untersuchungen von Werle et al. (1979) durch Montmorillonit, Illit und Chlorit charakterisiert. In der Bohrung KP 26 werden ferner noch in signifikanten Mengen Halloysite mit konstanten Gehalten zum Liegenden hin beobachtet. Das Auftreten von Siderit wird

(<10 %) nach Kiritopoulos (1984) auf einen Wechsel zwischen fluktuierenden (Sideritgenese) und stagnierenden Bedingungen (Sideritabwesenheit) innerhalb des Ablagerungsraumes zurückgeführt.

Das „Fehlen“ des Zweisichtminerals Halloysit in den untersuchten Proben ist relativ leicht zu begründen. 7 und 10 Å Halloysite gehören zu den Kaolin-Mineralen und treten als Verwitterungsbildungen innerhalb von zahlreichen Sedimenten auf. Eine eindeutige Differenzierung dieses Phyllosilikates wäre nur durch eine Behandlung mit Glycerin oder Harnstoff möglich, da eine Koinzidenz mit dem Basisreflex von Kaolinit (7 Å) besteht (Jasmund, 1989).

In der Arbeit von Kiritopoulos (1984) fehlt die Diskussion für das Auftreten der aus paläoklimatologischer Sicht aussagekräftigen Illite. Dennoch ist das gänzliche Fehlen in den vorliegenden Proben verwunderlich, da die Genese u.a. aus den röntgenographisch nachgewiesenen Feldspäten und Glimmern vonstatten gehen kann. Heim (1990) erwähnt, dass eine derartige Verwitterung von Glimmern, im Gegensatz zur Kaolinitentstehung, ein höchstens schwach saures und nicht zu K<sup>+</sup>-armes Milieu mit mäßiger Entwässerung erfordert. Derartige Bedingungen sind Anzeiger für gemäßigte bis kühle Klimata der mittleren und hohen Breiten (Heim, 1990).

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN



**Abb. 74.** Auswahl einiger An- und Dünnschliffe aus den untersuchten Sektionen. Eine signifikante Abnahme des  $L^*$ -Wertes lässt sich innerhalb der Aufnahmen von (a) nach (d), (e) nach (g) bzw. (h) nach (j) beobachten. Diese Proben repräsentieren eine kleine Auswahl der zu beobachtenden Farbvariationen innerhalb der Ptolemais- und Komnina-Formation. (a) Anschliff eines Mergels, (b) Mergelton, (c) Tonmergel, (d) schwarzer massiger Lignit mit karbonatischen Zwischenschaltungen (Bohrung KAP-107), (e) Mergelton, (f) Tonmergel (Sektion Vegora), (g) Übergang von stark humosem Ton zu Lignit (Sektion Achlada), (h) Mergel, (i) toniger Mergel, (j) Tonmergel (Sektion Lava).

Das wesentliche Anliegen der vorliegenden Studie ist die Ergründung der Steuerungsfaktoren der Karbonat-Lignit-Schichtungsrythmen aus dem Ptolemais-Graben. Wie die Ergebnisse der Zeitreihenanalysen zeigen, entsprechen die robusten Peaks überwiegend signifikanten Events. Vereinzelt können jedoch auch als evtl. klimatische Kippvorgänge interpretiert werden (Abb.76). Diese Variationen können nach Ricken et al. (1982) durch das Alternieren beider übergeordneter lithologischer Zufuhren entstehen. Ferner nennt Einsele et al. (1991) die Möglichkeit eines sog. Produktivitätszyklus. Hier variiert im Wesentlichen der Karbonatanteil. Zusätzliche Schwankungen in der Tonzufuhr werden hingegen als Verdünnungszyklen zusammengefasst. Übertragen auf die untersuchten neogenen Abfolgen kann ein Zusammenspiel von Produktivitäts- und Verdünnungszyklen angenommen werden. Bereits makroskopisch (Abb. 71) lassen sich übergeordnete Zyklen (in der vorliegenden Studie als Bündel und Großzyklen angesprochen), welche eine Modulation des höherfrequenten Anteils hervorrufen, durch eine extreme lithologische Verstärkung erkennen. Die Zeitreihenanalyse der generierten hochauflösenden

Proxys liefert des Weiteren einen numerischen Beleg der Steuerungsfaktoren.

Bereits Steenbrink (2001) erstellte ein Modell, welches die Dominanz einzelner Frequenzbänder innerhalb der Ptolemais-Senke (Vorio-Komanos-Tomeas Eksi) belegt. Zur Begründung seines Vorgehens bei dem essentiellen orbitalen Tuning erwähnt er, dass die mediterranen Sapropelsequenzen und die rhythmisch entwickelte Rossello-Abfolge (Hilgen, 1987, 1991a, 1991b, Lourens et al., 1996) eine Korrelation zwischen grau-organischreichen Schichten oder Sapropelen mit den Insolationsmaxima aufzeigen (warme, niederschlagsreiche Sommer) (Langereis et al., 1991, Van Vugt et al., 1998). Folgernd entsprechen Insolationsminima relativ kalten, niederschlagsarmen Phasen, die durch eine Präsenz von homogenen oder beigen Bändern charakterisiert sind. Neuere Ergebnisse des internationalen Tiefseebohrprogramms (Wehausen et al., 2000, 2003) belegen, dass die Mechanismen der Sapropelgenese im östlichen Mittelmeer weitgehendst von Einflüssen glazialer Phasen unbeeinflusst blieben (20 ka-Steuerung).

Vielmehr zeigen die Daten, dass die Sapropelle sowohl während Warm- als auch Kaltphasen entstehen können. Ferner betont Steenbrink (2001), dass es sich bei den oberneogenen Ptolemais-Ablagerungen und den rezent telmatischen Systemen der Umgebung (Agras See), die von Botema (1974) und Loh (1992) untersucht wurden, vs. den Sapropelablagerungen des östlichen Mittelmeeres um nicht äquivalente paläoklimatische Systeme handelt. Diese Erkenntnisse wurden durch Untersuchungen von Kloosterboer van Hoeve (2000) gestützt. Sie zeigen, dass primär eine Vermehrung der Fungi innerhalb der Lignite zu beobachten ist, während die grauen Mergeltonne durch ein erhöhtes Algenspektrum charakterisiert sind. Folgernd postuliert Kloosterboer van Hoeve (2000) kühlere Phasen während der Lignitgenese und feuchtere während der Entstehung der Mergeltonne. Kaouras (1989) vermutet ebenfalls aufgrund der gut erhaltenen, wenig zersetzungsresistenten Angiospermen relativ kühle Sommer und humide Verhältnisse während der Lignitgenese. Untersuchungen über etwaige Abbauraten der organischen Substanz könnten hier einen weiteren Beleg erbringen, da diese in relativ kälteren Phasen niedriger sind als in Warmphasen. Auf diesen Grundlagen wurden von Steenbrink (2001) die Lignite zum einen auf die Minima und zum anderen auf die Maxima der Insolation getunt. Folglich ergab sich für erstere Variante eine „bessere“ Übereinstimmung, welche den Ligniten kältere Sommer mit überwiegend ariden Phasen zuspricht.

In der vorliegenden Studie wird das Kriterium einer besseren Übereinstimmung zwischen Proxy vs. Berger'schen Datensatz (2004) angewendet (Abb. 75). Des Weiteren wurden paläobotanische und tonmineralogische Befunde herangezogen. Folgernd korrespondieren innerhalb der obermiozänen Sektion Lava die Insolationsminima mit den Lignitbändern, während die Sektion Vegora und die Bohrung KAP-107 ein hierzu antizyklisches Verhalten aufweisen (Insolationsmaxima vs. Lignit) (Abb. 75). Die letztere Variante führt zu dem Schluss, dass warme Sommer mit der Akkumulation von Ligniten einhergehen. Amplitudenschwankungen zwischen den Maxima entsprechen somit den Übergangsbereichen. Die Minima wurden folglich auf die Mergeltonne getunt und sind somit eher kühleren, humiden Sommern zuzusprechen. Zur stratigraphischen Einhängung wird ein chronostratigraphisches Gerüst, basierend auf Magnetostratigraphie, Biostratigraphie und Radiometrie (Steenbrink, 2001), verwendet.

Die in der Einleitung gestellte Frage, ob sich Zyklen im Bereich des Milankovitch-Spektrums nachweisen lassen bzw. ob diese eine Parallele zum Solarforcing anzeigen, lässt sich in folgenden Absätzen wie folgt aufklären: Die Frequenzspektren der hochauflösenden photospektrometrischen und geophysikalischen Datensets zeigen einen abgeschwächten, aber dennoch signifikanten 50 ka Zyklus. Obwohl die Schiefe der Ekliptik den bedeutendsten Anteil an der Verteilung der Insolation aufweist, ist ihr größter Effekt innerhalb der hohen Breiten vorzufinden. Folglich tritt innerhalb der Reihenentwicklungen der niederen Breiten der abgeschwächte ~53 ka Zyklus auf (Williams, 1993). Die intensivste Ausprägung innerhalb der orbitalen Hierarchie lässt sich den Präzessionsbändern ( $21.03 \pm 3$  ka) (Berger, 1984) zuordnen. Jene begünstigen auf der Halbkugel, welche der Sonne zugewandt ist, eine erhöhte Insolation während der Sommerzeit. Folglich kommt es zu signifikanten Temperaturvariationen innerhalb der Wassersäule und der Landoberfläche.

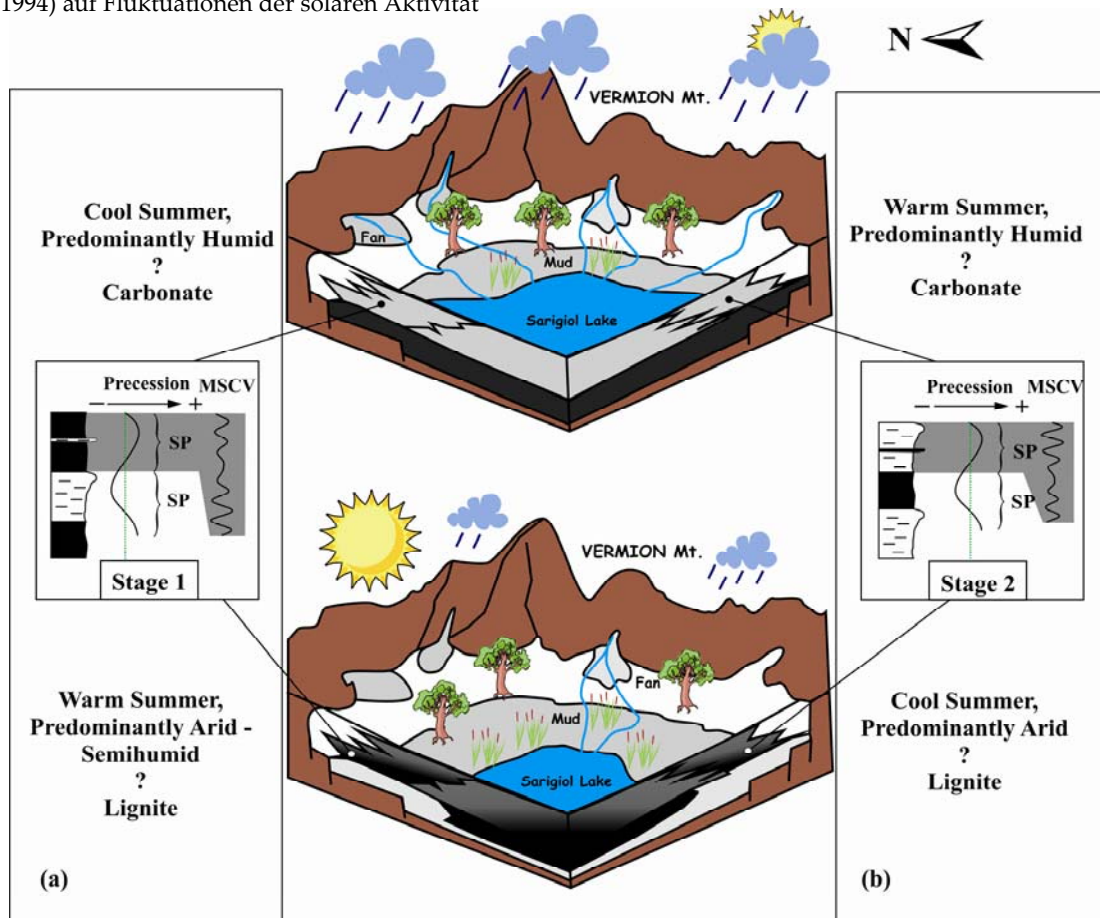
Weitere Paradigmen einer orbitalen Steuerung (Berger et al., 1992, 1993) können u.a. in dem miozänen, rhythmisch entwickelten Orera-Composite vom Calatayud-Becken in NE-Spanien studiert werden. Hierbei handelt es sich um eine zyklische Wechsellaagerung zwischen Seekreiden und Mergel-/Lehmschichten, die nach Abdul Aziz et al. (2000) durch den 19 – 23 ka Zyklus gesteuert werden. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Large et al. (2002) im Rahmen von Untersuchungen an Kohleabfolgen aus der Wyodak Zone (oberes Paläozän, Tongue River Member, USA) und Santarelli et al. (1988) für die spät-miozänen Dinoflagellaten führenden Abfolgen von Kreta.

Die generelle Erklärung der hochfrequenten Anteile ist darauf zurückzuführen, dass unsere Erde ein in hohem Maße nichtlineares System darstellt. Solche nichtlineare Systeme zeigen rhythmische Oszillationen, welche sich auf das Klimageschehen übertragen lassen. Diese äußern sich auch in hochfrequenten Periodizitäten mit z.T. signifikanten Amplitudenschwankungen und zeigen eine Varianz zwischen dem 12.5 – 9.1 und 2.7 – 0.85 ka Zyklus. Steenbrink (2001) hat diese Fluktuationen innerhalb des ~11 und ~0.7 ka Zyklus nachgewiesen. Einen weiteren Beleg erbrachte Kloosterboer van Hoeve (2000) (10, 2.8 – 2.5 und 1.5 – 1.2 ka) anhand von Zeitreihenanalysen, welche auf palynofaziellen Untersuchungen basieren.

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

Verschiedene Modelle belegen, dass intern gesteuerte Mechanismen, wie z.B. die Eisschilddynamik (Sakai & Peltier, 1997), zu signifikanten Variationen im jahrtausendjährigen Klimawechsel führen. Aufgrund dessen, dass eine flächendeckende Vereisung der Nordhemisphäre erst im oberen Pliozän (~ 2.75 Ma) (Shackleton et al., 1999) eingesetzt hat, kann diese nicht als entscheidender Mechanismus während der Zeitscheibe des späten Neogens (5 – 3.3 Ma) angesehen werden. Zahlreiche o. g. Belege zeigen, dass zu jener Zeit innerhalb des Untersuchungsgebietes aride – semihumide Verhältnisse herrschten (de Bruijn et al., 1998). Die Genese der nachgewiesenen, extrem hochfrequenten Anteile mit Perioden von 2.260-1470 a Braun, 2005) – 870 a kann nach Erkenntnissen von Haigh (1994) auf Fluktuationen der solaren Aktivität

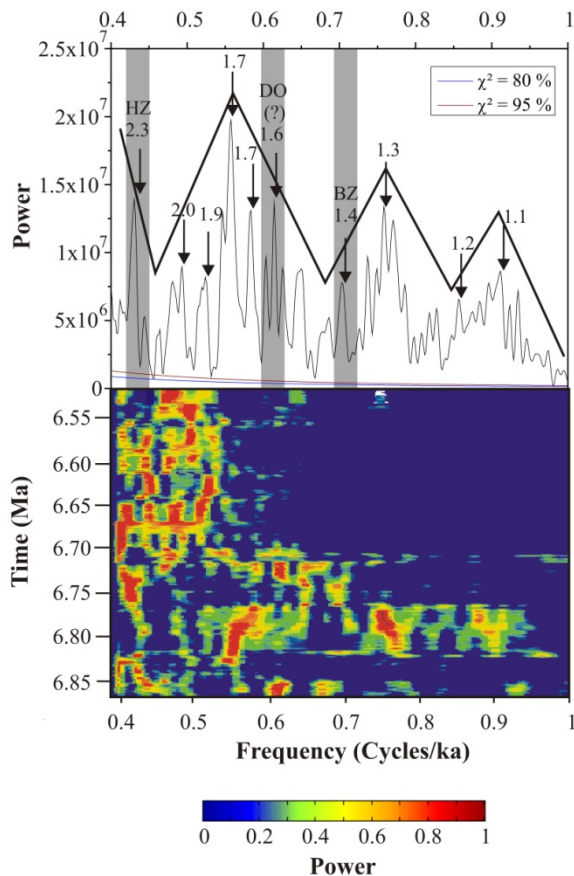
zurückgeführt werden. Diese erzeugt periodische und quasiperiodische Muster bereits im dekadischen Maßstab und hat erheblichen Einfluss auf das atmosphärische Zirkulationsmuster (Haigh, 2001). Nachweise solarer Aktivität wurden bereits durch <sup>10</sup>Be-Konzentrationen am GRIP Eisbohrkern durch den solaren Modulationsparameter nachgewiesen. Vonmoos (2005) betont jedoch, dass mit zunehmendem Alter die Messungen dieses sog. direkten solaren Proxys ungenau und lückenhaft sind. So speichern Eisschilde Radionuklid Konzentrationen lediglich über Zeiträume von mehreren hunderttausend Jahren ab. Bei einer Halbwertszeit von  $1.51 \pm 0.06 \cdot 10^6$  Jahren wären solche <sup>10</sup>Be-Messungen gut zur Rekonstruktion der solaren Aktivität geeignet.



**Abb. 75.** D-Modell des Ptolemais-Subbeckens. **(a)** Wärmere Sommer mit überwiegend ariden – semihumiden Verhältnissen begünstigen die Akkumulation von Ligniten, während kühlere humidere Sommer mit einer maximalen Karbonatproduktion einhergehen (Vegora, Bohrung KAP-107). **(b)** Kühlerer Sommer mit überwiegend trockenen Verhältnissen fördern die Akkumulation von Ligniten, während wärmere, feuchtere Sommer mit der Karbonatgenese einhergehen (Lava). SP = Semipräzession (Berger et al., 1997), MSCV = Millennial-Scale-Climate-Variability.

Die hochauflösenden photospektrometrischen und geophysikalischen Datensätze der untersuchten Sektionen belegen wie die Ergebnisse von Steenbrink (2001), dass eine Millennial-Scale-Climate-Variability innerhalb des Obermio- bis Unterpliozäns NW-Griechenlands nachweisbar ist. Vereinzelt zeigen Zeitreihen ferner einen asymmetrischen Sägezahn ähnlichen Verlauf.

Dieser ähnelt in gewisser Weise einer längeren glazialen Aufbauphase, der eine kürzere abrupte Warmphase folgt. Eine Möglichkeit diese Dansgaard-Oeschger vergleichbaren Zyklusmuster (Abb. 76) näher einzuordnen, ist eine Heranziehung von Sauerstoffisotopen.



**Abb. 76.** Bulkspektrum und Evolutionäre Spektral Analysen (ESA) des photospektrometrischen C\*-Parameters der Sektion Lava. Der untersuchte Abschnitt umfasst einen Zeiträume von 6.5 – 6.9 Ma. Die Power ist gegen die Frequenz-Zeitebene aufgetragen, wobei die maximale spektrale Intensität auf den Wert 1 normiert ist. Die türkise Linie gibt das Konfidenzintervall bei 80 und die rote bei 95 % an. HZ = Hallstätter-Zyklus, D-O-Z (?) = Dansgaard-Oeschger-Zyklus, BZ = 1470 Jahres Zyklus nach Braun et al. 2005.

Nach Rahmstorf (2004) sind nicht nur wie früher gedacht (Berger, 1988) die orbital gesteuerten Milankovitchzyklen für klimatischen Variationen verantwortlich. Vielmehr kommt den im marinen Bereich nachgewiesenen klimatischen Kippvorgängen innerhalb des annualen Bereiches eine erhöhte Bedeutung zu. Gerade diese kurzfristigen Ereignisse bestätigen die große klimatische Instabilität innerhalb der Zeitspanne von 5 – 3.3 Ma.

Eine weiteres Szenario, welches zu drastischen Änderungen des klimatischen Geschehens führen kann, sind die von Sirocko (2003) ausführlich diskutierten klimatischen Fernverbindungen, die sog. Teleconnections. Es wird angenommen, dass z.B. Variationen im marinen Haushalt, welche u.a. auch zur Vereisung der Nordhemisphäre führten, einen klimatischen Link zwischen unterschiedlich weit entfernten Orten auf der Welt herstellen. Dieser Link wird über (i) die

atmosphärische und/oder (ii) ozeanische Zirkulation erstellt. Variabilitäten der de Vries- (210 – 180 a) und Gleisberg-Zyklen (80 – 90, max. 120 a) (Wilson, 2006) sind bisher lediglich aus pleistozänen Maarseen (Garcin et al., 2006) und holozänen Archiven nachgewiesen (Theissen et al., 2008). Es wäre von besonderem Interesse, durch einen erneuten höchstauflösenden multiproxymativen Ansatz Aussagen über solche centennialen und dekadischen Variabilitäten zu erhalten, wie sie bereits vielfach in marinen und o. g. kontinentalen, überwiegend quartären Bereichen durchgeführt wurden.

Resümierend können die Ursachen für die optimalen klimatischen Bedingungen und die damit Verbundene Lignit-Mergel-Genese nicht alleine durch die Insolationsvariationen erklärt werden. Das klimatische System im Neogen muss durch zusätzliche, positive Rückkopplungseffekte zu einer intensiven Verstärkung der Insolation geführt haben. Hierbei handelt es sich um einen (i) plötzlichen Anstieg des Greenhouse Gases Kohlendioxid (360 – 440 ppm) (Biogeochemische Rückkopplung) in der Atmosphäre (Hansen et al., 2008), welcher auf erhöhte vulkanische CO<sub>2</sub>-Emission und instabil gewordene Methanhydratvorkommen zurückgeführt werden kann. Ein weiterer Rückkopplungseffekt (ii) geht aus einer abgeschwächten Albedo hervor. Umgekehrt begünstigt eine intensive Albedo eine extreme Abnahme der Temperaturen. Folglich änderten sich Analog zu den klimatischen Bedingungen die Florengesellschaften, welche das Edukt für die Lignit Genese darstellten. Der Einfluss des Klimas auf den Wasserhaushalt führte ferner dazu, dass während relativ geringer Verdunstungsraten überwiegend anoxische Verhältnisse dominierten. Hingegen korrespondieren erhöhte Verdunstungsraten mit Seetiefständen. Eine permanente Wassersättigung hemmte weitgehendst den organischen Abbau zu Humus und begünstigte somit die Genese von Torf, welcher unter relativ geringer Zunahme der P-T-Bedingungen zu Lignit umgewandelt wurde. Das kohleführende Stadium endet innerhalb der untersuchten Zeitscheibe (oberes Pliozän) im Bereich der Anargyri mb (Gauss-Chron, Mammoth-Event (o) ?). Die Ursachen dieser langsamen, aber dennoch stetigen Abnahme der Temperatur, können auf die Schließung des Panama-Seeweges vor 4.6 Mio. Jahren zurückgeführt werden, welche zu drastischen Veränderungen der thermohalinen Zirkulation führte. Diese sich mittlerweile in extremen klimatischen Veränderungen äußernden ozeanographischen Variationen, lieferten die Grundlage für den extremen Temperaturabfall (Nordhemisphärenvereisung) während des oberen Pliozäns (~ 2.75 Ma) (Ravello et al., 2004).



### 13. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen von Explorationsbohrungen, welche von der Public Power Cooperation (Ptolemaida) im gesamten Florina-Ptolemais-Kozani/Servia-Graben abgeteuft wurden, sind für das vorliegende Projekt eine 233 m lange Kernbohrung aus dem Amynteon-Subbecken (Lokation Kap-107) sowie drei Übertage-Aufschlüsse mit Mächtigkeiten von 65 m (Sektion Lava), 67 m (Sektion Vegora) und 38 m (Sektion Achlada) näher untersucht worden. Das Alter der Schichtenfolgen reicht vom oberen Miozän bis ins obere Pliozän.

Die generierten hochauflösenden Zeitreihen wurden zur Rekonstruktion der pliozän/miozänen kontinentalen Entwicklungsgeschichte und ihrer Steuerungsmechanismen herangezogen.

Tonmineralogische Analysen repräsentieren anhand dominant auftretender Minerale, wie Gibbsit, Montmorillonit und vor allem Kaolinit tropische bis subtropische, saure Ablagerungsbedingungen. Das untergeordnete Auftreten von Gips deutet hingegen auf eine Zunahme der Aridität innerhalb dieser generell warm humiden Perioden hin. Das untergeordnete Vorkommen von Kalzit kann eine Temperaturerhöhung und/oder Druckerniedrigung innerhalb der Wassersäule aufzeigen, welche zu einer Erniedrigung der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit führt und somit die Karbonatfällung begünstigt. Die Photosynthese treibenden Diatomeen, die in allen Proben nachgewiesen werden konnten, belegen des Weiteren eine Beteiligung am CO<sub>2</sub>-Entzug, der die Fällung von Karbonat zur Folge hat. Derzeit noch laufende palynofazielle Untersuchungen erbrachten keinen Beleg für eine etwaige marine Ingression.

Auf kältere und/oder trockenere Klimata deutet lediglich das vereinzelte Auftreten von Chlorit hin. Die Präsenz von Feldspat und Quarz zeigen den Einfluss der umgebenden terrestrischen Sedimentation. Diese Minerale wurden mit ziemlicher Sicherheit fluvio-äolisch in das limnische System eingetragen.

Das mineralogische Spektrum innerhalb der vier untersuchten Lokalitäten zeigt keine besonderen räumlichen Variationen an. Vielmehr spiegelt es den geologischen Aufbau der sedimentär-magmatischen Abfolgen der unmittelbaren Umgebung wieder. Hier können vor allem die Kristallgebiete im Westen (Askiongebirge), Süden (Vourinos) und die karbonatischen Serien des Vermions (Osten) in Betracht gezogen werden.

Basierend auf der ermittelten charakteristischen remanenten Magnetisierung (ChRM) der ca. 500 Proben erfolgte die Generierung des magnetostrati-

graphischen Gerüsts, welches mit Hilfe von biostratigraphischen, paläontologischen und radiometrischen (Steenbrink, 2000) Methoden geeicht wurde. Die Ergebnisse belegen die normale und reverse Polarisierung der Proben, welche mit dem Gauss/Gilbert-Chron eingeleitet werden (KAP-107) und sich bis zum Top des C3Bn (Sektion Lava) weiterverfolgen lassen.

Durchgeführte gesteins- und paläomagnetische Messungen umfassen die Bestimmung der AMS, NRM, AF, ARM und IRM. Curiewaagemessungen an ausgewählten Proben mit einer relativ hohen NRM führten zu keinen nennenswerten Ergebnissen, so dass sie nicht auf das gesamte Probenspektrum ausgeweitet wurden. Die Magnetisierungsbeträge innerhalb der überwiegend niedrigen NRM belegen eine extrem niedrige Schwankungsbreite, welche auf geringe Gehalte ferro(i)magnetischer Partikel zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Gesteinsmagnetik verifizieren eine recht uneinheitliche Magnetomineralogie, welche das Vorhandensein von verkantet-antiferromagnetischen Eisenoxiden (Hämatit und Goethit), ferrimagnetischen Eisenoxiden, (Magnetit/Titanomagnetit) und Eisensulfiden (Greigit) belegt. Hochkoerzitive verkantet-antiferromagnetische Partikel (Hämatit und Goethit) überprägen innerhalb einiger Proben die ferrimagnetischen Eisenoxide (Magnetit/Titanomagnetit) und verändern somit das primordiale Signal.

Anhand von auflichtmikroskopischen Untersuchungen konnten die Minerale Greigit, Limonit und Magnetit nachgewiesen werden und unterstützen damit die gesteinsmagnetischen Ergebnisse. Ferner zeigen die auflichtmikroskopischen Beobachtungen an Framboiden, dass sie teilweise die optischen Eigenschaften von so genanntem "Melnikovitpyrit" besitzen. Bereits Ramdohr (1980) wies darauf hin, dass es sich hierbei nicht um Pyrit, sondern um Greigit, einen ferimagnetischen Thiospinell, handelt.

Die Farbcharakteristik der limnofluvialen Abfolgen belegt makroskopisch sowie nach der spektrophotometrischen Vermessung eine auffällig zyklische Variation bereits im cm-Bereich. Die signifikanteste Zyklizität ist innerhalb der L\*-Werte (schwarz-weiß) zu erkennen. Hier lassen niedrige L\*-Werte, welche mit schwarz-braunen Farbnuancen einhergehen, überwiegend wärmere Perioden vermuten. Hohe L\*-Werte korrelieren mit grauen Tonmergeln und reflektieren humidere Phasen mit relativ hohen Seelevelständen.

Die Ergebnisse der Spektraluntersuchungen belegen eine rein klimatisch-limnologische Steuerungsgenetik. Demnach wird der basale Zyklus, der auf Grundlage der hochauflösenden geophysikalischen und photospektrometrischen Daten errechnet wurde, durch Submilankovitch-Variationen unbekannter Genetik gesteuert. Dieser weist Sedimentmächtigkeiten zwischen ~ 4 – 20 cm auf. Die orbitale Präzession (P1, P2, P3), welche den sog. Bündeln-Zyklen entspricht, wird durch Sedimentmächtigkeiten von ~1 – 4 m abgebildet. Die niederfrequenten Anteile (Großzyklen), die durch eine Frequenz von 51 – 39 ka (O3 und O1) und 95.9 – 99.5 und 128.2 ka (E1 und E2) dominiert werden, entsprechen der orbitalen Obliquität und Exzentrizität. Die Sedimentmächtigkeiten schwanken zwischen ~ 5 – 20 m.

Die Alters-Teufen-Modelle zeigen einen mehr oder weniger kontinuierlichen Verlauf. Vereinzelt zeigen Bereiche eine intensivere Schwankung innerhalb der Sedimentation an. Die mittlere Sedimentationsrate für die Sektionen Lava, Vegora und der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon-Subbecken betragen jeweils 15.4, 20.5 und 4.8 cm/ka.

Folgernd deutet dieser Beleg aus ESA, dass die Entwicklung der Sedimentationsperioden durch die Zeit innerhalb der Ptolemais-Senke an den marginalen Beckenbereichen (Lava und Vegora) höher sind als im zentralen Bereich (Amynteon-Subbecken).

Der direkte Vergleich mit bereits publizierten Literaturdaten belegt den multiplen klimatischen Wechsel zwischen Kalt- und Warmphasen innerhalb der Ptolemais-Senke.

Alle Parameter, die näher untersucht wurden, erlauben etwaige Rückschlüsse über die regionale Klimavariabilität während des Spätneogen.

Die Ursachen hierfür liegen in einem Zusammenspiel von geographischer Lage, direkter Nähe zum Ozean und vor allem den Niederschlagsmengen. Die Ergebnisse zeigen somit, dass der berechnete Frequenzinhalt eine relativ gute Parallelisierung zu den extrinsisch gesteuerten Milankovitch-Zyklen erlaubt. Die Frequenzspektren belegen ferner höherfrequente Anteile periodischer und quasi periodischer Natur. Der physikalische Auslöser dieser Zyklen bleibt vorerst im Verborgenen, jedoch können etwaige multiple periodische Schwankungen in der solaren Aktivität als steuernder Mechanismus in Betracht gezogen werden. Ferner können auch Änderungen innerhalb der Meeresströmungen, wie jene des Atlantiks, die zur Nordhemispärenvereisung führten, in Form von sog. teleconnections zu drastischen klimatischen kurz bis lang anhaltenden Kippprozessen führen.

Gleichaltrige zyklisch entwickelte Lignit-Archive im griechischen Raum zeigen, dass hier nicht nur eine reine Abbildung des Lokalklimas vorhanden ist, sondern dass es sich wahrscheinlich vielmehr um übergeordnete klimatische Verhältnisse im zentralen neothetalen Raum handelt. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie belegen, dass auch lignitische Archive eine erhöhte Sensibilität und Rückkopplungsfähigkeit im Hinblick auf das klimatische Geschehen aufzeigen.

## 14. DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Ricken (Universität zu Köln). Ihm gilt mein besonderer Dank für die ständige Diskussionsbereitschaft und jede erdenkliche Art der Unterstützung. Ohne die Hilfe von Herr Prof. Dr. P. Antoniadis (NTU-Athens) wäre wahrscheinlich dieses Projekt nicht zustande gekommen. Durch seine persönlichen Kontakte ermöglichte er den Zugang zu Bohrungen und Aufschlüssen. Herrn PD Dr. M. Weber (Universität zu Köln) danke ich für seine Unterstützung bei der Auswertung sowie für die jahrelange gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima. Freundlicherweise übernahm er auch die Zweitbegutachtung der Arbeit. Frau Dipl.-Geol. Maja Kleineder (Universität zu Köln) gebührt hier ein besonderer Dank, ohne sie wären die Arbeiten im Gelände, Labor und später am PC nicht realisierbar gewesen.

Ferner möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken für die moralische und vor allem finanzielle Hilfe während der ganzen Jahre. Sie haben mich während der gesamten Phase motiviert. Mein Dank richtet sich auch an alle Mitarbeiter der Public Power Cooperation (Δ.E.H.-A.E.), hier insbesondere dem Direktor der Abteilung für Tiefenbohrungen Dipl.-Ing. N. Makris sowie den Herren Dipl.-Geol. A. Nikou (Sektion Tiefenbohrungen), Dipl.-Geol. N. Tzakiris (Sektion Tiefenbohrungen), Dipl.-Geol. P. Kalaitzopoulos (Sektion Tiefenbohrungen) und Dipl.-Geol. K. Sachanidis (Sektion Hydrogeologie). Die Probennahme innerhalb des Lava-Tagebaus konnte nur durch die Erlaubnis von Dr. T. Apostolikas (LARCO) realisiert werden. Des Weiteren ermöglichte er auch den Zugang zu unveröffentlichter Literatur. Ich möchte mich weiterhin bei ihm für seine Gastfreundschaft bedanken. Herr Dr. i.R. S. Semertzidis-Griebel (OSK-Universität Bielefeld) stellte so manchen Kontakt nach Griechenland her. Herr Dipl.-Geol. K. Nikolaidis (ANKO) überlies mir freundlicherweise zahlreiches Kartenmaterial. Im Rahmen der analytischen Arbeiten konnte ich auf große Unterstützung auch von auswärtiger Seite bauen. Mein besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. C. Rolf (Leibniz-Institut für Angewandte Geophysik Grubenhagen). Er war es, der den Zugang zum paläomagnetischen Labor ermöglichte und des Weiteren mit Rat und Tat zur Seite stand. An dieser Stelle sei auch den Mitarbeitern des Leibniz-Institutes für Angewandte Geophysik in Grubenhagen gedankt, hier insbesondere Techn. Ang. K. Worm und Herrn G. Notbohm. In gleicher Weise möchte ich mich bei Herrn PD Dr. M. Urvat (Universität zu Köln) bedanken, welcher mir die Möglichkeit gab, die Gerätschaften des Magnetiklabors der Uni

Köln zu nutzen und für fachliche Diskussionen stets ein offenes Ohr hatte.

Mein besonderer Dank gilt ferner Dr. M. Frey (Universität zu Köln), der die auflichtmikroskopischen Untersuchungen ermöglichte und zugleich eine große Unterstützung beim Mikroskopieren war. Herr Prof. R. Kleinschrodt (Universität zu Köln) ermöglichte den Zugang zur Mikrosonde am Geologisch-Mineralogischen Institut. Des Weiteren stand er mit Rat und Tat zur Seite. Herrn Prof. em. Dr. G. Lüttig (BGR/Hannover) danke ich für die Bereitstellung von z.T. schwer zugänglicher Literatur. Prof. em. Dr. Becker-Platen (†) und Dr. i.R. F. Gramann (BGR/Hannover) leisteten durch stratigraphische Informationen ihren Beitrag zum Gelingen der Arbeit. Meinem Kollegen und Mitstreiter Herrn Dipl.-Geol. I. Oikonomopoulos (NTU-Athens) danke ich für die Bereitstellung unveröffentlichter Ergebnisse seiner Doktorarbeit sowie für die Durchführung der röntgendiffraktometrischen Analysen am Lehrstuhl für Tonminerologie von Frau Prof. Dr. T. Perraki (NTU-Athens). Für die tatkräftige Unterstützung bei jeglichen Fragen zum „Ptolemais-Graben“ sei Herrn Dr. G. Kaouras (NTU-Athens) gedankt.

Herzlich danken möchte ich auch Herrn Prof. i.R. Dr. W. Riegel (Universität Göttingen), welcher Ergebnisse aus dem „Griechenland Projekt“ bereitstellte. Prof. i.R. W. v. Koenigswald (Universität Bonn) half bei der Bestimmung eines Knochenfundes aus der Sektion Lava. Prof. Dr. S. Paulides (University Thessaloniki), Prof. Dr. E. Velitzelos (University of Athens) und Prof. Dr. C. Tzedakis (University of Leeds) überließen Literatur über die Geologie und Tektonik des nordwestgriechischen Raumes. Der gesamten Arbeitsgruppe Sedimentgeologie des Geologisch-Mineralogischen Institutes der Universität zu Köln danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit in den zurückliegenden Jahren. Hier gilt der Dank den vielen Diplomanten und Studenten: Herrn „Oberhiwi“ cand.-Geol. Andreas Holzapfel, Herrn Dipl.-Geol., Dipl.-Phys. Thomas Reinsch (GFZ-Potsdam), Herrn Dipl.-Geol. Thomas Seidler, Frau Dipl.-Geol. Nadja Bertram, Herrn Dipl.-Geol. Reinhold Kohl und Herrn cand.-Geol. Christian Illing. Euch allen ein „Herzliches Dankeschön“. Herr Dr. B. Censarek (ehemals AWI) half bei der Diatomeen-Bestimmung. Großer Dank gebührt auch Frau Techn. Ang. H. Cieszynski (Universität zu Köln) für die Anfertigung der zahlreichen Rasterelektronenaufnahmen sowie Herrn P. Garzia (Universität zu Köln) für die Anfertigung der polierten Anschliffe. Zum Gelingen der Arbeit trug auch mein Freund A. Garalios (Kozani) bei, da er während meiner sechs Geländeaufenthalte kostenlose Unterkunft bot.

15. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Ampere	Gib	Gibbsit
Å	Ångström	GISP	Greenland Ice Sheet Project
a	Jahre	Goe	Goethit
a*	Rot-grün Variation	Gr	Greigit
a <sub>n</sub>	Fourierkoeffizient	GRID	Greenland Ice Core Project
AF	Wechselfeldentmagnetisierung	GRM	Gyroremanenz
Al	Aluminium	Gy	Gyps
AMS	anisotrope magnetische Suszeptibilität	h	Buntonwinkel
API	American Petroleum Institute	H	Feldstärke
APTS	Astronomische Polaritäts Zeit Skala	H <sub>c</sub>	Koerzitivkraft
ARM	Anhysteretische remanente Magnetisierung	H <sub>cr</sub>	Remanenzkoerzitivkraft
BF	Backfield	H <sub>ent</sub>	Feldstärke des Wechselfeldes
b*	Blau-Gelb Variation	χ <sup>2</sup>	Signifikanzintervall
b <sub>n</sub>	Fourierkoeffizient	H <sub>max</sub>	maximale Feldstärke
C*	Buntheit	i	Index
Cal	Calzit	IRM	isothermale remanente Magnetisierung
Chl	Chlorit	J	Magnetisierung
ChRM	charakteristische remanente Magnetisierung	J <sub>r</sub>	Sättigungsremanenz
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage	J <sub>rs</sub>	Sättigungsmagnetisierung
cm	Zentimeter	J <sub>sf</sub>	ferromagnetische Sättigungsmagnetisierung
C <sub>org</sub>	organischer Kohlenstoff	K <sup>+</sup>	Kalium
cps	counts per second	χ	magnetische Suszeptibilität
CRM	chemische remanente Magnetisierung	χ <sub>diff</sub>	differentielle Suszeptibilität
d	Gitterabstand	χ <sub>hf</sub>	hochfeld Suszeptibilität
Do	Dolomit	χ <sub>nf</sub>	niedrigfeld Suszeptibilität
d <sub>g</sub>	Abstand zwischen parallelen Gitterebenen	k	anisotrope magnetische Suszeptibilität
ΔE* <sub>ab</sub>	Farbabstand	Ka	Kaolinit
ΔH*	Farbtondifferenz	ka	Kilojahre
DRM	dedritische remanente Magnetisierung	k <sub>dia</sub>	anisotrope magnetische Suszeptibilität diamagnetischer Phasen
δt	Abtastintervall	k <sub>ferro(i)</sub>	anisotrope magnetische Suszeptibilität fer- ro(i)magnetischer Phasen
E1	94.900 Jahres Exzentrizitäts-Zyklus	k <sub>ges</sub>	anisotrope magnetische Suszeptibilität aller Phasen
E2	99.000 Jahres Exzentrizitäts- Zyklus	k <sub>int</sub>	Ellipsoidachse mittlerer Suszeptibilität
E3	128.000 Jahres Exzentrizitäts-Zyklus	k <sub>max</sub>	Ellipsoidachse maximaler Suszeptibilität
E4	412.000 Jahres Exzentrizitäts-Zyklus	k <sub>min</sub>	Ellipsoidachse minimaler Suszeptibilität
E5	2.035.000 Jahres Exzentrizitäts-Zyklus	k <sub>para</sub>	anisotrope magnetische Suszeptibilität paramagnetischer Phasen
EDH	elongated single-domain	λ	Wellenlänge
ELDP	European Lake Drilling Drilling	L	Lineation
ESA	Evolutionäre-Spektral-Analyse	L*	Luminanz
ETPN	Exzentrizität-Tilt-Präzession-Tilt	Lin	Intensität
f	Frequenz des Signals x	M	Magnetisierung
f <sub>Ny</sub>	Nyquist-Frequenz	m	Meter
F	Foliation	μ	10 <sup>-6</sup>
Fd	Feldspat	MD	multi-domain
FFT	Fast-Fourier-Transformation	Ma	Millionenjahre

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

MDF	median destructive field
Mg <sup>2+</sup>	Magnesium
Mo	Montmorillonit
M <sub>r</sub>	remanente Magnetisierung
Mt	Magnetit
Mu	Muskovit
n	Anzahl von Datenpunkten in einer Zeitreihe
NGR	Natürliche $\gamma$ -Ray-Strahlung
NRM	natürlich remanente Magnetisierung
Tmt	Titanomagnetit
P	Anisotropiegrad
ODP	Ocean Drilling Programm
O1	39.700 Obliquitäts-Zyklus
O2	41.000 Obliquitäts-Zyklus
O3	53.600 Obliquitäts-Zyklus
P1	18.900 Präzessions-Zyklus
P2	22.400 Präzessions-Zyklus
P3	23.700 Präzessions-Zyklus
P'	Anisotropiefaktor
PCA	Principal Component Analysis
(P)DRM	postdetritische remanente Magnetisierung
PETN	Paläozenes/Eozänes-Temperaturmaximum
PSD	pseudosingledomain
Pyh	Pyrrhotit
Qz	Quarz
REM	Rasterelektronenmikroskop
SD	single-domain
SDH	Hämatit single-domain
SI	Standard Unit
SIRM	Sättigungsmagnetisierung
Sm/M	Güteparameter
S <sub>n</sub> <sup>2</sup>	Summe der quadrierten Fourierkoeffizienten
SPM	superparamagnetisch
SRM	superconducting rock magnetometer
T	Formfaktor, Tesla (Einheit der Feldstärke)
t	Zeit
$\tau$	Relaxationszeit
Th	Thorium
U	Uran
V	Volumen
VRM	viskose remanente Magnetisierung
WKS-A	Whittaker-Kotelnikow-Shannon- Abtasttheorem
X <sub>i</sub>	Zeitintervall
XRD	X-Ray Diffractometer
Y <sub>i</sub>	Amplitude

---

16. BIBLIOGRAPHIE

- Abdul Aziz H., Hilgen F.J., Krijgsman W., Sanz E. and Calvo J.P., 2000. Astronomical forcing of sedimentary cycles in the Middle to Late Miocene continental Calatayud Basin (NE Spain). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **177**: 9 – 22.
- Adhémar, J., 1842. Révolutions de la mer : déluges périodiques. Carillan-Goeury et V. Dalmont, Paris.
- Anastopoulos, J., Koukouzas, C.N., 1972. Economic geology of the southern part of the Ptolemais lignite basin (Macedonia, Greece). *Geol. Geophys. Res.*, **16** (1), 1 – 189.
- Anastopoulos, J., Koukouzas, C.N., 1983. Das Lignitführende Becken von Prosilion-trigonikon (Kozani). *IGME Report*, **43**: Athen.
- Angenheister, G. & Soffel, H., 1972. Gesteinsmagnetismus. Studienhefte Zur Physik des Erdkörpers 1. Gebrüder Borntraeger 110 pp., Berlin.
- Antoniadis, P.A., 1992. Περί του κοιτάσματος λάβασσερβίων. Δομή, Μορφή και παλαιογεογραφία της λεκάνης βάσει ιζηματολογικών στοιχείων. *Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά*. **2**: 87-107. [In Griechischer Sprache].
- Antoniadis, P.A., Blickwede, H. und Kaouras, G., 1994. Petrographical and Palynological analysis on a part (36,0m-51,0m) of a Borehole of the Upper Miocene lignite deposit of Lava-Kozani, NW.Greece, *Mineral wealth*, **91**:7 – 17, Athen.
- Antoniadis, P.A., and Lambropoulou, E., 1995. Geology of the Amynteon main lignite deposit. A preliminary report. *Documenta naturae*, **96**: 35 – 43, München.
- Antoniadis, P.A., und Rieber, E., 1997. Zum Fossilinhalt, Kohlegenese und Stratigraphie des Kohlebeckens von Lava in Nordgriechenland. *Acta Palaebot.* **37**: 61 – 80.
- Aubouin, J., 1959. Contribution a l'étude géologique de la Grèce septentrional: les confins de L'Épire et de la Thesalie. *Annales géologiques des pays helléniques*. **9**: 1 – 484.
- Baumann, L. & Leeder, O., 1991. Einführung in die Auflichtmikroskopie. -Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 408 pp., Leipzig.
- Beaufort L., 1994. Climatic importance of the modulation of the 100 Kyr cycle inferred from 16 m.y. long Miocene records. *Paleoceanography* **9**: 821 – 34.
- Becker-Platen, J. D., 1970. Lithostratigraphische Untersuchungen im Känozoikum Südwest-Anatoliens (Türkei). *Beih. Geol. Jb.*, **97**: 244 pp.
- Benda, L., 1980. DFG Abschlussbericht über das Forschungsvorhaben "Stratigraphische Gliederung, Korrelation verschiedener Faziesbereiche und paläogeographische Entwicklung des Jungtertiärs in der östlichen Ägäis". 73 pp., Hannover.
- Benda, L., Meulenkamp, J.E., 1979. Biostratigraphic correlations in the Eastern Mediterranean Neogene. 5. Calibration of sporomorph associations, marine microfossil and mammal zones, marine and continental stages and the radiometric scale. *Ann. Géol. Pays Hellen.*, fasc. I, 61 – 70.
- Benda, L., van der Meulen, A. J., Meyer, K. J., & van de Weerd, A., 1987. Biostratigraphic correlations in the Eastern Mediterranean Neogene. 8. Calibration of sporomorph- and rodent-associations from the Megalopolis Basin (Peloponnesus, Greece). *News. Stratigr.*, **17**: 129 – 141.
- Berger, A.L., 1977. Support for the astronomical theory of climatic change. *Nature* **269**: 44 – 45.
- Berger, A.L., 1988. Milankovitch Theory and Climate, *Reviews of Geophysics*, **26**: 624 – 657.
- Berger, A.L., Imbrie, J., Hays, J., Kukla, G., Saltzman, B. (Eds.), 1984. Milankovitch and Climate 1, Reidel, 895 pp., Dordrecht.
- Berger A.L., Loutre M.-F., 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quat. Sci. Rev.* **10**: 297 – 317.
- Berger A.L., Loutre M.-F., 1997. Intertropical latitudes and precessional and half-precessional cycles. *Science* **278**:1476 – 78.
- Berger A.L., Loutre M.-F., Laskar J., 1992. Stability of the astronomical frequencies over the Earth's history for paleoclimatic studies. *Science*, **255**: 560 – 566.
- Berger A.L., Loutre M.-F., Triscot, C., 1993. Insolation and Earths Orbital Periods. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **98**: 10341 – 10362.
- Bloch, E., 1932. Zur Theorie des Austausch- problemes und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika. *Z. Phys.*, **70**: 295 – 335.
- Bottema, S., 1974. Late quaternary vegetation history of Northwestern Greece. Ph.D. Thesis, 190 p., Groningen.
- Bradshaw, R., Thompson, R., 1985. The use of magnetic measurements to investigate the mineralogy of Icelandic lake sediments and to study catchment processes. *Boreas*, **14**: 203 – 215.
- Braun, H., Christl, M., Rahmstorf, S., Ganopolsky, A., Mangini, A., Kubatzki, C., Roth, K., & Kromer, B., 2005. Possible solar origin of the 1.470-year glacial climate cycle demonstrated in a coupled model. *Nature*, **438**: 208 – 211.
- Bruch, A.A., Utescher, T., Mosbrugger, V., Gabrielyan, I., Ivanov, D.A., 2006. Late Miocene climate in the circum-Alpine realm– a quantitative analysis of terrestrial palaeofloras. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **238**: 270 – 280.

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

- Butler, R. F., 1998. Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes. Electronic Edition, 238 pp., Arizona.
- Butler, R.W.H., McClelland E. & Jones R.E., 1999. Calibrating the duration and timing of the Messinian salinity crisis in the Mediterranean: linked tectono-climatic signals in thrust-top basins of Sicily. *J. Geol. Soc.*, **156**: 827 – 835.
- Buttkus, B., 1991. Spektralanalyse und Filtertheorie in der angewandten Geophysik. Springer Verlag, 650 pp., Arizona.
- Brunn, J. H., 1956. Contribution a l'étude géologique du pinde septentrional et d'une partie de la macedoine occidentale. *Annales géologiques des pays helléniques*. **7**: 1 – 358.
- Cande, S.C., und Kent. D. V., 1995. Revised calibration of the geomagnetic polarity time scale for the Late Cretaceous and Cenozoic. *J. Geophys. Res.*, **100**: 6093 – 6095.
- Canfield, D. and Berner, R., 1987. Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 645 – 659.
- CGIAR-GSI, 2004. [www.srtm.csi.cgiar.org/Selection/inputCoord.asp](http://www.srtm.csi.cgiar.org/Selection/inputCoord.asp).
- Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer Verlag, 623 pp., Berlin.
- Ciesowski, S. M. 1981. Interacting versus non-Interacting SD behavior in natural and synthetic samples. *Phys. Earth Plan. Inter.*, **26**: 55 – 62.
- Clauzon, G., Suc, J.P., Gautier, F., Berger, A., Loutre, M. F., 1996. Alternate interpretation of the Messinian salinity crisis: Controversy resolved?. *Geology*, Bd. 24, Nr. 4, 363 – 366.
- Collinson, D. W., 1983. Methods in rock magnetism and paleomagnetism. Chapman and Hall, 503 pp., London - New York.
- Croll, J., 1875. Climate and time in their geological relations. *Dalry Isbister*, 557 pp, London.
- de Bruijn, H., Doukas, C., Hilgen, F.J., van Hove, M.L., Langereis, C.G., Meulenkamp, J.E., Steenbrink, J., Theocharopoulos, C., Velitzelos, E. & van Vugt., 1998. Exkursion Guide to the Late Neogene lacustrine sediments of the Florina-Ptolemais-Kozani Basin. *Terra Nostra*, **6**: 9 – 24.
- de Bruijn, H., Saraç, G., van den Hoek Ostende, L. & Roussiakis, S., 1999. The Status of the genus name *Parapodemus* Schaub, 1938 ; new data bearing on old controversy. *Deinsea*, **7**: 95 – 112.
- Dansgaard, W., White, J.W.C. & Johnsen, S.J., 1989. The abrupt termination of the Younger Dryas climate event. *Nature*, **339**: 532 – 533.
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Hvidberg, C. S., Steffensen, J. P., Sveinbjornsdottir, A. E., Jouzel, J., und Bond, G. C., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, **364**: 218 – 220.
- Dekkers, M.J., 1988. Magnetic properties of natural pyrrhotite part 1: behaviour of initial susceptibility and saturation-magnetisation-related rock-magnetic parameters in a grain-size dependent framework. *Phys. Earth. Planet. Inter.*, **52**: 376 – 393.
- Dermitzakis, M.D., 1977. Stratigraphy and sedimentary history of the Miocene of Zakynthos (Ionian Islands. Greece). *Ann. Géol. Pays Hellen.* **29**: 47 – 186.
- Dimanche, F. and Bartholome, P., 1976. The alteration of ilmenite in sediments. *Miner. Sci. Eng.* **8**: 187 – 200.
- Dunlop, D. J. & Özdemir, Ö, 2001. Rock Magnetism. (1<sup>st</sup> edition), 573 pp., Cambridge University Press.
- Dürr, S., 1975. Über Alter und geotektonische Stellung des Menderes-Kristallins/SW-Anatolien und seiner Äquivalente in der mittleren Ägäis. *Habilitations-Schrift*, 106 pp., Universität Marburg.
- Ehlers, E., 1960. Bericht über die bisher im Rahmen der Expertise Ptolemais durchgeführten geologischen und paläontologischen Untersuchungen. *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, (unveröff.), 1-36.
- Ehlers, E., 1962. Expertise: Ptolemais, Hauptprojekt, Hauptfeld, Bandbetrieb, Zeichnungen, Zugbetrieb, *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, 21 Bände, (unveröff.).
- Einsele, G., Ricken, W., Seilacher, A., (eds.) 1991. Cycles and Events in Stratigraphy, Springer-Verlag, 955 pp., Heidelberg.
- Fischer, A.G., 1982. Long-Term Oscillations Recorded In Stratigraphy. In: Berger, W. & Crowell, J. C., (editors): *Climate In Earth History*, 97 – 104, Nat. Ac. Press., Washington.
- Fischer, A.G. and Bottjer, D.J., 1991. Orbital forcing and sedimentary sequences. *J. Sed. Petrol.*, **61**: 1063 – 1069.
- Flinn, D., 1962. On folding during three-dimensional progressive deformation. *Q.J. Geol. Sc.*, **118**: 385 – 434.
- France, D.E., & Oldfield, F., 2000. Identifying goethite and hematite from rock magnetic measurements of soils and sediments. *J. Geophys. Res.*, **105**: 2781 – 2795.
- Frey, M. J., Saager, R. & Buck, S. G., 1987. Heavy mineral distribution and geochemistry related to sedimentary facies variation within the uraniumiferous Intermediate Reefs Placers, Witwatersrand Supergroup, South Africa. -In: Uranium deposits in Proterozoic quartz pebble conglomerates. IAEA-TECDOC, 427:313 – 334, Wien.

- Frey, M. J., Grigo, M., Kasper, H. U. und Sefkow, E., 1999. Mikroskopische Untersuchungen an Goldführenden Mineralkonzentraten aus jungtertiären und altquartären Ablagerungen der südlichen Niederrheinischen Bucht. In: Becker-Haumann, R. und Frechen, M., (editors): *Terrestrische Quartärgeologie*, 222 – 236. Logabook, Köln.
- Garcin, Y., Williamson, D., Taieb, M., Vincens, A., Mathé, P. E. and Majule, A., 2006. Centennial to millennial changes in maar-lake deposition during the last 45,000 years in tropical Southern Africa (Lake Masoko, Tanzania): *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **239**: 334 – 354.
- Gersonde, R. und Velitzelos, E., 1978. Diatomeenpaläoökologie im Neogen-becken von Vegora N-W Makedonien (vorläufige Mitteilung). *Ann. Géol. Pays Hellen.*, **30**: 373 – 382.
- Google Earth, 2009. <http://earth.google.de/>.
- Gramann, A., 1960. Die Fossilien des Braunkohlenbeckens von Ptolemais, Komanos. *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, (unveröff.), 1 – 12.
- Haigh, J. D., 1994. The role of stratospheric ozone in modulating the solar radiative forcing of climate. *Nature*, **370**: 544 – 546.
- Haigh, J. D., 2001. Climate variability and the role of the Sun. *Science*, **294**: 2109-2111.
- Hansen, J., Sato, M., Kharecha, P., Beerling, D., Berner, R., Masson-Delmotte, V., Pagani, M., Raymo, M., Royer, D. L. and Zachos, J.C., 2008. Target atmospheric CO<sub>2</sub>: Where should humanity aim? *Open Atmos. Sci. J.*, **2**: 217 –231.
- Harrison, C.G.A., 1980. Analysis of the magnetic vector in a single specimen. *Geophys. J. R. Astr. Soc.*, **60**: 489 – 492.
- Harstra, R.L., 1982. Grain-size dependence of initial susceptibility and saturation magnetization-related parameters of four natural magnetites in the PSD-MD range. *Journ. R. astr. Soc.*, **71**: 477 – 495.
- Hays, J.D., Imbrie, J., Shackleton, N.J., 1976. Variations in the Earth's orbit: pacemaker of the ice ages. *Science*, **194**: 1121 – 1132.
- Heim, D., 1990. *Tone und Tonminerale*. Enke Verlag. 157 pp., Stuttgart.
- Heimann, K. O., 1977. Die Fazies des Messins und untersten Pliozäns auf den Ionischen Inseln Zakynthos, Kephallinia, Korfu (Griechenland) und auf Sizilien. Ph.D. Thesis, 158 pp., Ludwig-Maximilians-Universität, München.
- Heller, F., und Evans, M.E., 1996. Magnetoklimatologie: Mineralmagnetismus und Eiszeiten, *Naturwissenschaften*, **83**: 97 – 102.
- Heller, F., Forster, Th., Evans, M.E., Bloemendal, J. and Thouveny, N., 1998. Gesteinsmagnetische Archive globaler Umweltänderungen, *GeoArchaeoRhein*, **2**: 151 – 162.
- Hilgen, F.J., 1987. Sedimentary cycles and high-resolution chronostratigraphic correlations in the Mediterranean Pliocene. *Newsletters on Stratigraphy*, **17**: 109 – 127.
- Hilgen, F.J., 1991a. Astronomical calibration of Gauss to Matuyama sapropels in the Mediterranean and implication for the geomagnetic polarity time scale. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **104**: 226 – 244.
- Hilgen, F.J., 1991b. Extension of the astronomically calibrated (polarity) time scale to the Miocene=Pliocene boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **107**: 349 – 368.
- Hilgen, F.J., Krijgsman, W., Langereis, C.G., Lourens, L.J., Santarelli, A., Zachariasse, W.J., 1995. Extending the astronomical (polarity) time scale into the Miocene. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **136**: 495 – 510.
- Hilgen, F.J., Krijgsman, W., Wijbrans, J., 1997. Direct comparison of astronomical and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar ages of ash beds: potential implications for the age of mineral standards. *Geophys. Res. Lett.*, **24 (16)**: 2043 – 2046.
- Hinze, C. & Meischner, D., 1968. Gibt es rezente Rotseimente in der Adria?. *Marine Geology*, **6**: 53 – 71.
- Imbrie, J., Hays, J. D., McIntyre, A., Mix, A. C., Morley, J. J., Pisias, N. G., Prell, W. L., & Shackleton, N. J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine δ<sup>18</sup>O record. In: Milankovitch and Climate. A. Berger, A., Imbrie, J., Hays, J., Kukla, G. J., & Saltzman, E., (editors): 269 – 305, D. Reidel, Boston.
- Imbrie, J. & Imbrie, J. Z., 1980. Modeling the Climatic Response to Orbital Variations. *Science*, **207**: 943 – 953.
- Imbrie, J., McIntyre, A; Mix, A., Alan, C., 1989: Oceanic response to orbital forcing in the late Quaternary: observational and experimental strategies. In: Berger, A; Schneider, S H & Duplessy, J C., (editors): *Climate and Geosciences, A Challenge for Science and Society in the 21th Century*, 121 – 164. Kluwer Academic, Boston.
- Ioakim, C., 1982. Palynological study of the core P7 of Proastio Ptolemais. *Strat. Res. Greek Lignites, IGME 5*: 1 – 21. [In Griechischer Sprache].
- Ioakim, C., 1985. Analyse palynologique des Depots lacustres du Pliocene de Ptolemais /Grece septentrionale). *Paleobiologie continentale*, **XIV, N°2** : 315 – 332.
- Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., 2003. Pliocene lignites from Apofysis mine, Amynteon basin, Northwestern Greece: petrographical characteristics and depositional environment. *International Journal of Coal Geology*, **54**: 57 – 68.
- Jacobshagen, V., 1986. *Geologie von Griechenland*. Gebr. Bornträger, 363 pp., Berlin.



## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

- Jacobshagen, V., 1994. Orogenic evolution of the Hellenides: new aspects. *Geol. Rundschau*, **83**: 249 – 256.
- Jasmund, K., Lagaly, G., 1993. Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopff Verl., 490 pp., Darmstadt.
- Jelinek, V., 1981. Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics*, **79**: 63 – 67.
- Kalaitzidis, S., Bouzinos, A. et al., 2004. A Short establishment of forest fen habitat during Pliocene lignite Formation in the Ptolemais Basin, NW Macedonia, Greece. *International Journal of Coal Geology*, **57**: 243 – 263.
- Kaouras, G., 1989. Kohlenpetrographische, Palynologische und Sedimentologische Untersuchungen der Pliozänen Braunkohle von Kariochori bei Ptolemais/NW Griechenland. *Ph.D. Thesis*, 258 pp., Georg-August-Universität, Göttingen.
- Karageorgiou, E., 1951. Geologiki anagnorisis ton lignitophoron Lekanon Kozanis-Servia-Sarantaporon-Elassonos. *Γεωλ. Αναγνωρίσεις, IGME*, **11**: 1-31 [In Griechischer Sprache].
- Kegel, K., 1939. Beurteilung der Kohlenlagerstätten im Gebiet zwischen Kozani und Achlada, insbesondere im Gebiet von Proastion-Sarigiol. *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, (unveröff.), 1 – 86.
- Kirittopoulos, P., 1984. Neogene lacustrine deposits in the inland basins of northern Greece: stratigraphy, paleoenvironment, paleomagnetism and industrial usefulness. *Ph.D. Thesis. Medd. Stockhoms Univ. Geol. Inst.*, No. **261**: 96 pp., Stockholm.
- Kleineder, M., 2008. Orbitale bis suborbitale Steuerungsmuster in limnischen Sedimenten des Amynteon-Vegora-Subbeckens (oberes Miozän, NW-Griechenland). Paläomagnetik, Zyklusstratigraphie und Zeitserienanalysen. Unpubl. Dipl. Arbeit, 100 pp., Universität zu Köln.
- Kloosterboer-van Hove, M.L., 2000. Cyclic changes in the late Neogene vegetation of northern Greece. *Ph.D. Thesis*, 131 pp., Utrecht University.
- Kolios, N., Innocenti, F., Manetti, P., Peccerillo, A., Giliari, O., 1980. The Pliocene Volcanism of the Voras Mts (Central Macedonia, Greece). *Bull. Volcanol.*, **43** (3): 553 – 568.
- Kolovos, N.I., 2001. The lignite deposit of Notio Pedio, Ptolemaida Basin. *Ph.D. Thesis*, Geology Department, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 142pp. [In Griechischer Sprache].
- Kotis, K., Ploumidis, M., Metaxas, A. and Varvaroussis, G., 1995. Κοιτασματολογική Έρευνα Λιγνιτικών κοιτασμάτων Ανατολικών περιθωρίων Λεκανής Φλώρινας (Αχλάδα – Μελίτη). *IGME*, 63 pp. [In Griechischer Sprache].
- Koufos, G.D., Pavlides, S.B., 1988. Correlation between the continental deposits of the lower Axios Valley and the Ptolemais Basin. *Bull. Geol. Soc. Gr.*, **20** (2): 9 – 19.
- Koukouzas, C. N., 1990. Geologische Karte von Ptolemais, 1:50.000, *IGME*, Athen.
- Koukouzas, C., Kotis, Th., Ploumidis, M., Metaxas, A., 1979. Coal exploration of Anargyri Area, Amynteon (W. Macedonia). *Miner. Deposit Research*, **9**: 1 – 69.
- Koukouzas, C., Kotis, Th., Ploumidis, M., Metaxas, A., Dimitriou, O. and Varvarousis, G., 1992. Ligintedeposit of the Ptolemais basin. *Proceedings Symp.*, "Lignite and Energy Balance", Kozani [In Griechischer Sprache].
- Krijgsman, W., Hilgen, F.J., Langereis, C.G., Santarelli, A., Zachariasse, W.J., 1995. Late Miocene magnetostratigraphy, biostratigraphy and cyclostratigraphy in the Mediterranean. *Earth planet. Sci. Lett.*, **136**: 475 – 494.
- Krijgsman, W., Hilgen, F.J., Raffii, I, Sierros, F.J., Wilson, D.S., 1999. Chronology, causes and progression of the Messinian salinity crisis. *Nature*, Bd. **400**: 652 – 655.
- Langereis, C.G., Hilgen, F.J., 1991. The Rossello composite: a Mediterranean and global reference section for the Early to early Late Pliocene. *Earth planet. Sci. Lett.*, **104**: 211 – 225.
- Large, D. J., Jones, T.F., Somerfield, C. & Goringe, M.C., 2002. High-resolution terrestrial record of orbital climate forcing in coal. *Geology*: Vol. **31**: No.4, 303 – 306.
- Laskar, J., 1990. The chaotic motion of the Solar System. A numerical estimate of the size of the chaotic zones. *Icarus*, **88**: 266 – 291.
- Laskar, J., Joutel, F. and Buodin, F., 1993. Orbital, precessional, and insolation quantities for the Earth from -20 Myr to +10 Myr. *Astron. Astrophys.*, **270**: 522 – 533.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M., & Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy and Astrophysics*, **428**: 261 – 285.
- Loh, H., 1992. Die Genese und Fazies der quartären Torf-Lagerstätte von Agras (Griechisch-Makedonien). Untersuchungen zur Bildung von Mazeralen und Lithotypen der Braunkohle. *Ph.D. Thesis*, 49 pp., Georg-August-Universität, Göttingen.
- Lomb, N.R., 1976. Least squares frequency analysis of unequally spaced data. *Astrophys. Space. Sci.*, **39**: 447 – 462.

- Lourens, L.J., Antonarakou, A., Hilgen, F.J., Van Hoof, A.A.M., Vergnaud-Grazzini, C., Zachariasse, W.J., 1996. Evaluation of the Plio-Pleistocene astronomical timescale. *Paleoceanography*, **11** (4): 391 – 413.
- Lowrie, W. 2007. Fundamentals of Geophysics. Cambridge University Press, pp. 392, Cambridge.
- Lüttig, G., 1971. Typen von Braunkohlen-Lagerstätten. *Geol. Jb.*, **89**: 407 – 417.
- Lyle, M., Koizumi, I., Richter, C., and Moore, T. C., 2000. Color Records from the California Margin: Proxy Indicators for Sediment composition and Climatic Change. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. **167**: 319 – 329.
- Maher, A.B., Thompson, R., [Hrsg.], 1999. Quaternary Climates, Environments and Magnetism, 402 pp., University of Cambridge.
- Maier, F. J. & Bachadse, V., 1994. Paleomagnetic data analysis software package. Unpubl. (LMU).
- Maratos, G., 1960. Lignitiferous basin of Amynteon-Vevi-Florina. *Γεωλ. Αναγνωρίσεις*, No 29: 1-46; *IGME*, Athen. [In Griechischer Sprache].
- Maynard, J. B., 1983. Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits. Springer Verlag, 305 pp., New York.
- Milankovitch, M., 1920. Theorie Mathematique des Phenomenes Thermiques produits par la Radiation Solaire. Gauthier-Villars, Paris.
- Milankovitch, M., 1930. Mathematische Klimalehre und Astronomische Theorie der Klimaschwankungen, Handbuch der Klimatologie Band 1 Teil A, Gebr. Borntraeger, 1 – 176, Berlin.
- Milankovitch, M., 1941. Kanon der Erdbestrahlungen und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem, 1 – 633, Belgrad.
- Minolta [Hrg.]. Handbuch des Spektrophotometers CM-2002, Exakte Farbkommunikation, Ahrensburg.
- Mountrakis, D., 1985. Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press, 207 pp., Thessaloniki [In Griechischer Sprache].
- Mücke, A., 1989. Anleitung zur Erzmikroskopie mit einer Einführung in die Erzpetrographie.- Enke Verlag, 187 pp., Stuttgart.
- Néel, I., 1948. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism. *Ann. Phys.*, **3**: 137 – 198.
- Nederbragt, A. J. and Thurow, J. W., 2004. Digital Sediment Colour Analysis as a Method to Obtain High Resolution Climate Proxy Records. In: Francus, P., (editors): Image Analysis, Sediments and Paleoenvironments Developments in Paleoenvironmental Research, **7**: 105 – 124.
- Oschmann, W., Roessler, J. & Hüssner, H., 1996: Manipulationen an Insulationsdaten (nach Berger & Loutre 1991) zur Simulation "geologischer Realsituationen". *Zbl. Geol. Paläont.*, **I (1/2)**: 317 – 333.
- Oikonomopoulos, I., Kaouras, G., Antoniadis, P., Perraiki, T. & Gregor, H. J., 2008. Neogene Achlada lignite deposits in NW Greece. *Bulletin of Geosciences*, **83**: (3), 335 – 348.
- Oikonomopoulos, I., (in prep.). Lagerstättenkundliche und paläobotanische Untersuchung der Sektion Achlada, Präfektur Florina. PhD Thesis, National Technical University of Athens.
- Oldfield, F. and Thompson, R., 1973. Rapid measurements of magnetic susceptibility of long cores of sediments. *Nature*, **237**: 42 – 43.
- Paillard, d., 2001. Glacial cycles: toward a new paradigm. *Reviews of geophysics*, **39.3**: 325 – 346.
- Paillard, D., Labeyrie, L., and Yiou, P. 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *EOS Trans. AGU*, **77**: (39) 379.
- Papakonstantinou, A., 1979. Die hydrogeologischen Verhältnisse im Raum der Ptolemais-Senke und des westlichen Vermiongebirges in Griechisch-Makedonien. *Berliner Geowiss. Abh.*, **13**: 1 – 79.
- Papastamatiou, J.N., 1952. Geologic survey on the Ptolemais lignite Basin. *The Mineral Wealth of Greece*, **Vol. 2**: 7 – 96.
- Papastamatiou, J.N. und Vetoulis, D., 1952. Geologiki ilikia ton limnogenon potheseon tis lekanis Kozanis-Servia-Lavas. *Εκθεσεις*, (unveröff.), 1 – 28.
- Pavlidis, S.B., 1985. Neotektonik Evolution of the Florina-Vegoritits Ptolemais Basin (W. Makedonia, Greece). Ph.D. Thesis, Geological School, 265 pp., Univ. of Thessaloniki/Greece. [In Griechischer Sprache].
- Pavlidis, S.B., Mountrakis, D.M., 1986. Neotectonics of the Florina-Vegoritits-Ptolemais Neogene Basin (NW Greece): an example of extensional tectonics of the greater Aegean area. *Ann. Géol. Pays Hellen.* **33** (1): 311 – 327.
- Pavlidis, S.B., Mountrakis, D.M., 1987. Extensional tectonics of northwestern Macedonia, Greece, since the late Miocene. *Journal of Structural Geology*, **9**: 385 – 392.
- Peters, C., Thompson, R., 1998. Magnetic identification of selected natural iron oxides and sulphides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **183**: 365 – 374.
- Port, G., 2001. Climatic Signals recorded in rockmagnetic Properties of Pleistocene Mediterranean Sediments. PhD Thesis, Tectum Verlag, 105 pp., Universität zu Köln.
- Rahmstorf, S., 2004. Abrupte Klimawechsel. *Wetterkatastrophen und Klimawandel*, Münchner Rück, 71 – 75.
- Ramdohr, P., 1980. The ore minerals and their intergrowth 2nd Edition. Pergamon Press, 1205 pp., Oxford.

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

- Ravelo, A.C., Andreasen, D. H., Lyle, M., Olivarez Lyle, A., Wara, M. W., 2004. Regional climate shifts caused by gradual global cooling in the Pliocene epoch. *Nature*, **429**: 263-267.
- Reichelt, L., 2007. Entwicklung neuer Methoden zur hochauflösenden Untersuchung von Umweltvariationen an spätquartären Sedimenten aus dem Weddellmeer (Antarktis). Unpubl. Dipl. Arbeit, 123 pp., Universität zu Köln.
- Reinsch, T., 2008a. Evolutionary Spektral Analysis software package (ESALAB. Unpubl. (Uni Köln).
- Reinsch, T., 2008b. Erläuterungen zur Geologischen Karte der Kontaktzone Ophiolit-Pelagonikum im Bereich des Ortes Paliouria (NW Griechenland). Unpubl. Dipl. Kartierung, 76 pp., Universität zu Köln.
- Ricken, W. & Hemleben, C., 1982. Origin of marl-limestone alternation (Oxford 2) in southwest Germany. In: Einsele, G. & Seilacher, A. (editors): *Cyclic and Event Stratifikation*, 63 – 71. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- Rondogianni-Tziambaou, T., Bornovas, J., 1983. Geologische Übersichtskarte von Gr., 1:500.000, IGME, Athen.
- Sakai, K. & Peltier, W. R., 1997. Dansgaard-Oeschger oscillations in a coupled atmosphere-ocean climate model. *Journal of Climate*, **10**: 949 – 970.
- Santarelli, A. et al., 1988. Orbital signatures in a late Miocene dinoflagellate record from Crete (Greece). *Mar. Micropaleontol.*, **33**: 273 – 297.
- Scargle, J.D., 1982. Studies in astronomical time series analysis II. Statistical aspects of spectral analysis of unevenly spaced data. *Astrophys. J.*, **263**: 835 – 853.
- Scargle, J.D., 1989. Studies in astronomical time series analysis III. Fourier transforms, autocorrelation functions, and cross-correlation functions of unevenly spaced data. *The Astrophysical Journal*, **343(2)**: 874 – 887.
- Schaaf, M., 1995. Digital Sediment Color Analysis. Ph.D. Thesis, Fakultät für Geowissenschaften der Ruhr-Universität, 243 pp., Bochum.
- Schulz M, & Mudelsee M., 2002. REDFIT: estimating red-noise spectra directly from unevenly spaced paleoclimatic time series. *Computers & Geosciences*, **28**: 421 – 426.
- Schulz M, & Stattegger, K., 1997. SPEKTRUM: Spectral analysis of unevenly spaced paleoclimatic time series. *Computers & Geosciences*, **23(9)**: 929 – 945.
- Schwarzacher, W., 1993. Cyclostratigraphy and the Milankovitch theory. *Developments in Sedimentology* 52, Elsevier, 225 pp., Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- Shackleton, N.J., Berger, A., and Peltier, W.R., 1990. An alternative astronomical calibration of the lower Pleistocene timescale based on ODP site 677. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*, **81**: 251-261.
- Shackleton, N.J., Crowhurst, S., Hagelberg, T., Pisias, N.G., and Schneider, D.A., 1995. A new Late Neogene time scale: application to leg 138 sites. *Proc. Ocean Drill. Prog., Sci. Results*, **138**: 73 – 97.
- Shackleton, N.J., Crowhurst, S., Weedon, G.P. and Laskar, J., 1999. Astronomical calibration of Oligocene-Miocene time. *Phil. Trans. R. Soc. Lond., A* **357**: 1907 – 1929.
- Sickenberg, O, 1970. Braunkohlen von Servia (Teilbecken des Beckens von Ptolemais), Griechenland. *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, (unveröff.), 1p.
- Sirocko, F., 2003. What drove past teleconnections?. *Science*, **301**: 1336 – 1337.
- Snowball, I. F., 1991. Magnetic properties of greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) and a new occurrence in Holocene sediments from Swedish Lapland. *Phys. Earth. Planet. Inter.*, **68**: 32 – 40.
- Snowball, I. F. & Thompson, R., 1990b. A mineral magnetic study of Holocene sedimentation in Lough Catherine, Northern Ireland. *Boreas*, **19**: 127 – 146.
- Soffel, H., 1991. *Paläomagnetismus und Archäomagnetismus*, Springer Verlag, 276 pp., Berlin.
- Steenbring, J., 2001. Orbital signatures in lacustrine sediments. Ph.D. Thesis, *Geol. Ultraiectina*, No.205, 167 pp., Utrecht University.
- Steenbring, J., van Vugt, N., Hilgen, F.J., Wijbrans, J.R., Meulenkamp, J.E., 1999. Sedimentary cycles and volcanic ash beds in the lower Pliocene lacustrine succession of Ptolemais (NW Greece): discrepancy between <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar and astronomical ages. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **152**: 283 – 303.
- Steenbring, J., van Vugt, N., Klosterboer-van Hoeve, M.L. and Hilgen, F.J., 2000. Refinement of the Messinian APTS from sedimentary cycle patterns in the lacustrine Lava section (Servia Basin, NW Greece). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **181**: 161 – 173.
- Steininger F., Rögl F., 1983. Paleogeography and palinspastic reconstruction of the Neogene of the Mediterranean and Paratethys. In: Dixon, J. E. & Roberstson, A. H. F., (editors): *The Geology Evolution of the eastern Mediterranean*, 659 – 668. Blackwell, Oxford-London-Edinburgh.
- Sweeney, R. E. and Kaplan, I.R., 1973. Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments. *Econ. Geol.*, **68**: 618 – 634.
- Tarling, D. H., 1971. Principles and applications of paleomagnetism. Chapman & Hall, pp. 164., London.
- Tarling, D., Hroudá F., 1993. Magnetic Anisotropy of Rocks. Chapman & Hall, pp. 232., London.

- Theissen, K.M., Dunbar, R.B., Rowe, H. D. and Mucciarone, D.A., 2008. Multidecadal- to century- scale arid episodes on the northern Altiplano during the middle Holocene, *Palaeogeography Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **257**: 361 – 376.
- Thompson, R. & Oldfield, F., 1986. Environmental magnetism. Allen & Unwin, 1 – 127, London.
- Tougiannidis, N., Kleineder, M., Weber, M.E., Antoniadis, P., Ricken, W. & Rolf, C., 2008. Klimagesteuerte zyklische Sedimentation und Steuerungsfaktoren im kontinentalen Faziesbereich des Vegora Subbeckens (Ptolemais-Becken, NW-Griechenland). *Schriftenreihe dt. Ges. für Geow.*, **60**: 349, Aachen.
- Tucker, M. E., and Wright, V. P., 1990. Carbonate Sedimentology. Blackwell Science, 482 pp., Oxford.
- van de Weerd, A., 1980. Palynology of some upper Miocene and Lower Pliocene sections in Greece. *Ann. Géol. Pays Hellen. hors ser.*, 1253 – 1261.
- van de Weerd, A., 1983. Palynology of some Upper Miocene and Pliocene Formations in Greece. *Geol. Jahrb. B*, **48**: 3 – 63.
- van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., 2002. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, **89**: 1 – 3.
- van Vugt, N., 2000. Orbital forcing in late Neogene lacustrine basins from the Mediterranean. Ph.D. Thesis, *Geol. Ultraiectina*, No.189, 168 pp., Utrecht University.
- van Vugt, N., Langereis, C.G., Hilgen, F.J., 2001. Orbital forcing in Plio-Pleistocene Mediterranean lacustrine deposits: dominant expression of eccentricity versus precession. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **172**: 193 – 205.
- van Vugt, N., Steenbrink, J., Langereis, C.G., Hilgen, F.J., Meulenkamp, J.E., 1998. Magnetostratigraphy-based astronomical tuning of the early Pliocene lacustrine sediments of Ptolemais (NW Greece) and bed-to-bed correlation with the marine record. *Earth planet. Sci. Lett.*, **164**: 535 – 551.
- Vaughan, D. J., (ed.) 2006. Sulfide Mineralogy and Geochemistry. *Mineralogical Society of America*, RiMG Vol. **61**: 714 pp., Washington.
- Velitzelos, E., 1977. Beiträge zur neogenen Flora Nordwest-Makedonien. Die Makroflora aus dem blauen Mergel des b-Komplexes im Becken von Vegora und die Frage der Braunkohlengenese. *Ann. Géol. Pays Hellen.*, fasc. III, 1155 – 1158.
- Velitzelos, E., und Gregor, H.J., 1979. Nucopsis Vegorae nov. gen. Et spec.-Ein Problematikum aus der Neogenen Braunkohle von Vegora (West/Makedonien) Griechenland). *Ann. Géol. Pays Hellen.*, fasc. III, 1231 – 1242.
- Velitzelos, E., und Gregor, H.J., 1990. Some aspects of the Neogene floral history in Greece. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **62**: 291 – 307.
- Vetoulis, D.G., 1951. Lignitführendes Becken Amynteon-Vegora. *Γεωλ. Αναγνωρίσεις Υπ. Συντονισμού. Υπηρεσία Έρευνών Υπεδάφους*. [In Griechischer Sprache].
- Vetoulis, D.G., 1957. Beiträge zur Kenntnis der Geologie des Ptolemais-Beckens, Makedoniens. *Ann. Géol. Pays Hellen.* **8**: 48 – 79.
- Vollmer, T., Ricken, W., Weber, M.E., Tougiannidis, N., Röhling, H.-G., Hambach, U., 2008. Orbital control on Upper Triassic Playa cycles of the Steinmergel-Keuper (Norian): A new concept for ancient playa cycles. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **267**: 1 – 16.
- Vonmoss, M. V., 2005. Rekonstruktion der solaren Aktivität im Holozän mittels Beryllium-10 im GRIP Eisbohrkern. Ph.D. Thesis, No.16224, 131 pp., EHZ.
- Vos, H., Sanchez, A., Zolitschka, B., Brauer, A. und Negendank, J.F.W., 1997. Solar activity variations recorded in varved sediments from the crater lake of Holzmaar - a maar lake in the Westeifel Volcanic Field, Germany. *Surveys in Geophysics*, **18**: 163 – 182.
- Wehausen, R., & Brumsack, H. J., 2003. Earth's Orbit and the Mediterranean. In: White, K. (editor): ODP Highlights, Examining Stratigraphic Records of Environmental Cycles, 14 pp., University Press, Cambridge.
- Wehausen, R., Warning, B. & Brumsack, H. J., 2000. Die Klima- und Umweltgeschichte des Mittelmeeres. *Einblicke*, **31**: 12 – 15.
- Weiss, P., 1907. L' hypothese du champ moléculaire et le propriété ferromagnétique. *J. Physique.*, **6**: 661 – 690.
- Werle, B., und Velitzelos, E., 1979. Sedimentpetrographische und Geochemische Untersuchungen an einem Profil im Nebengestein des Braunkohlentagebaus Vegora/N-Griechenland. *Ann. Géol. Pays Hellen.*, fasc. III, 1275 – 1278.
- Weyland, H. und Pflug, H.D., 1957. Die Pflanzenreste der Pliozänen Braunkohle von Ptolemais in Nordgriechenland I, *Palaeontographica Abt. B* Vol. **102**: 96 – 109.
- Weyland, H. und Pflug, H.D. und Müller, H., 1960. Die Pflanzenreste der Pliozänen Braunkohle von Ptolemais in Nordgriechenland II, *Palaeontographica Abt. B* Vol. **106**: 71 – 98.
- Williams, G. E., 1993. History of the Earth's Obliquity, *Earth-Science Reviews*, **34**: 1 – 45.
- Wilson, I.R.G., 2006. Possible Evidence of the de Vries, Gleisberg and Hale Cycles in the Sun's Barycentric Motion. *17th National Physics Congress, Brisbane*, 4 pp.

## KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

Wohlfahrt, E. P., 1958. Relations between different modes of acquisition of remanent magnetisation of ferromagnetic particles. *J. Appl. Phys.*, **29**: 595 – 596.

Zijderveld, J.D.A., 1967. Demagnetisation of rock: analysis of results. In: Collinson, D. W. et al., (Eds.), *Methods in paleomagnetism*. Elsevier. 254 – 386, Amsterdam.

A ANHANG

A.1 LEGENDE

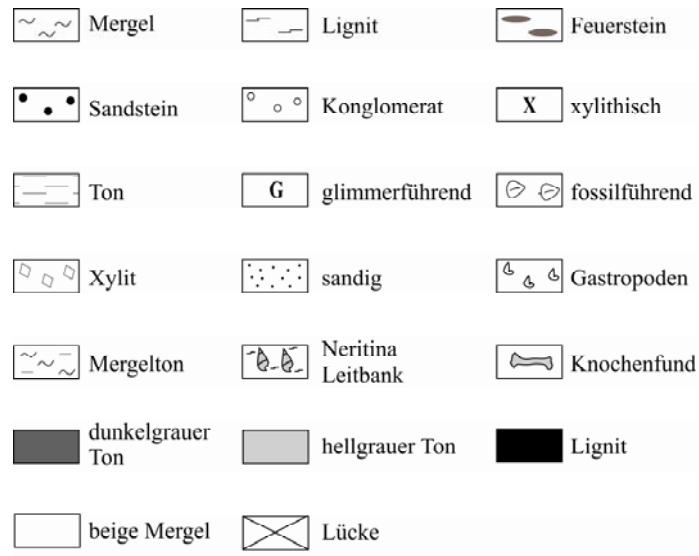


Abb. 77. Legende aller verwendeten Signaturen.

A.2 TABELLEN

Tab. 4. Ergebnisse der Mittels Elektronenstrahlmikrosonde bestimmten Elementgehalte (Cu, S und Fe).

	Cu (%)	S (%)	Fe (%)	Total (%)
1	0.030	55.285	49.268	104.583
2	34.404	34.171	30.656	99.238
3	0	54.413	48.705	103.118
4	0.019	52.357	46.168	98.544
5	0	52.527	46.682	99.209
6	0.101	51.997	46.526	98.624
7	0	36.638	33.193	69.835
8	0.03	43.857	39.449	83.336
9	0.041	39.195	34.633	73.869
10	0.07	44.198	39.245	83.513
11	0.019	51.453	42.565	94.037
12	0	52.215	44.347	96.562
13	0.11	51.63	43.13	94.771
14	0	47.74	39.76	87.5
15	0.096	53.769	47.064	100.929
16	0	54.274	48.398	102.672
Minimum	0	34.171	30.656	69.835
Maximum	34.404	55.285	49.268	104.583
Average	2.176	48.482	42.487	93.146
Sigma	8.594	6.787	5.814	10.537

KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN

Tab. 5. erwendete Alters-Tiefen Daten der Sektion Lava (niedrigauflösendes Tuning: L\* vs. Insolation, C\* vs. κ Insolation, hochauflösendes Tuning: κ vs. Insolation, C\* und κ vs. Insolation)

Sektion Lava L* vs. Insolation		C* vs. Insolation		κ vs. Insolation		C* und κ vs. Insolation	
niedrigauflösendes Tuning				hochauflösendes Tuning			
Teufe invers (m)	Alter (Ma)	Teufe invers (m)	Alter (Ma)	Teufe invers (m)	Alter (Ma)	Teufe Invers (m)	Alter (Ma)
0	6.49	0	6.49	0	6.49	0	6.49
1.81	6.507	1.6	6.507	2.28	6.507	2.23	6.507
6.59	6.542	4.1	6.523	4.32	6.531	3.16	6.525
8.63	6.562	5.8	6.532	8.58	6.56	4.93	6.542
9.31	6.573	10.7	6.583	18.54	6.632	7.04	6.563
11.34	6.594	18.9	6.665	19.14	6.654	8.41	6.584
13.62	6.615	21.01	6.675	20.28	6.675	11.56	6.605
17.33	6.645	23.111	6.708	22.26	6.697	12.7	6.615
19.33	6.665	26	6.73	26	6.73	14.5	6.633
23.07	6.698	35.72	6.768	34.44	6.769	16.13	6.645
25.07	6.719	40.92	6.791	36.36	6.79	16.76	6.655
26	6.73	44.32	6.8	45.6	6.827	19.18	6.677
35.98	6.77	47.42	6.818	47.7	6.836	22.02	6.698
40.03	6.790	52.83	6.856	63.62	6.9	24.05	6.719
52.46	6.846	55.53	6.867			26.3	6.738
58.23	6.867	60.43	6.885			29.2	6.749
61.80	6.886	63.62	6.9			33.6	6.77
63.62	6.9					39.08	6.791
						43.92	6.81
						47.14	6.828
						51.15	6.846
						53.28	6.856
						55.75	6.867
						57	6.877
						58.74	6.886
						63.62	6.9

**Tab. 6.** Verwendete Alters-Tiefen Daten der Sektion Vegora (niedrigauflösendes Tuning: L\*und  $\gamma$ -Ray-Log vs. Insolation und Exzentrizität, hochauflösendes Tuning: L\*und  $\gamma$ -Ray-Log vs. Insolation und Exzentrizität) und der Bohrung KAP-107 aus dem Amynteon Subbecken (niedrigauflösendes Tuning: h und a\* vs. Insolation, b\* vs. Exzentrizität und L\* vs. Insolation).

Sektion Vegora L*und $\gamma$ -Ray-Log vs. Insolation und Exzentrizität		L*und $\gamma$ -Ray-Log vs. Insolation und Exzentrizität		KAP-107 h und a* vs. Insolation		b* vs. Exzentrizität		L* vs. Insolation	
niedrigauflösendes Tuning		hochauflösendes Tuning		niedrigauflösendes Tuning					
Teufe invers (m)	Alter (Ma)	Teufe invers (m)	Alter (Ma)	Teufe invers (m)	Alter (Ma)	Teufe invers (m)	Alter (Ma)	Teufe invers (m)	Alter (Ma)
0.8	6.023	0.8	6.023	141.1	3.33	141.1	3.33	141.1	3.33
4.29	6.05	2.34	6.042	141.86	3.38	142	3.384	142.418	3.387
6.26	6.061	4.29	6.05	145.52	3.483	142.54	3.439	145.6	3.503
11.88	6.099	6.26	6.061	148.18	3.58	144.928	3.538	148.18	3.58
22.93	6.172	8.37	6.079	151.85	3.648	148.18	3.58	157.16	3.81
40.77	6.27	9.75	6.089	161.86	3.889	155.069	3.729	161.83	3.923
43.35	6.287	11.88	6.099	165.1	3.956	161.226	3.829	167.97	4.04
49.11	6.329	15.51	6.119	175.54	4.18	175.54	4.18	170.67	4.096
52	6.351	18.89	6.138	178.92	4.29	178.92	4.29	175.54	4.18
54.82	6.37	21.02	6.154	179.82	4.335	180.819	4.381	178.924	4.29
58.32	6.391	21.84	6.163	182.27	4.48	182.27	4.48	181.071	4.417
61.82	6.412	22.93	6.172	191.26	4.62	191.26	4.62	182.27	4.48
65.11	6.442	27.07	6.194	197.74	4.69	203.35	4.8	191.26	4.62
		28.88	6.204	203.35	4.8	215.1	4.89	203.15	4.8
		30.67	6.214	215.1	4.89	221.2	4.98	215.1	4.89
		32.91	6.225	221.2	4.98	223.683	5.0	218.023	4.923
		34.8	6.236	228.26	5.089	229.4	5.052	221.555	4.979
		38.21	6.255	229.93	5.116			227.571	5.057
		39.52	6.266						
		42.2	6.277						
		44.28	6.287						
		45.77	6.298						
		47.3	6.308						
		49.11	6.329						
		52	6.351						
		54.83	6.371						
		58.32	6.391						
		61.82	6.412						
		63.76	6.432						

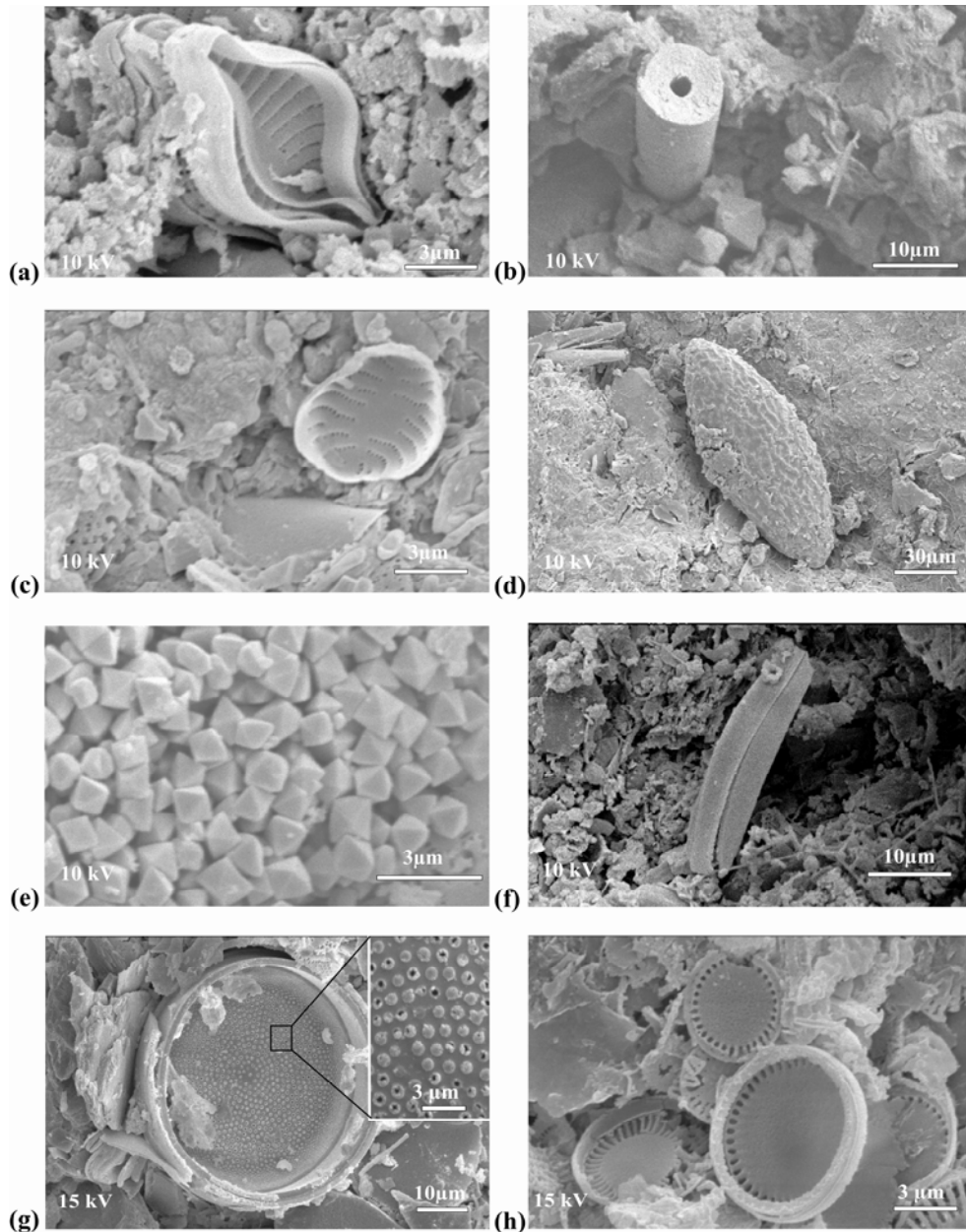


**KARBONAT- UND LIGNITZYKLEN IM PTOLEMAIS-BECKEN**

**Tab. 7.** Ermittelte Feuchtigkeits-, Aschegehalte und Brennwerte der Proben aus dem Amynteon-Subbecken.

<b>Proben- nummer</b>	<b>Teufe (m)</b>	<b>Mäch- tigkeit (m)</b>	<b>Feuch- tigkeit (%)</b>	<b>Tephra (%)</b>	<b>Tephra trocken</b>	<b>CO<sub>2</sub> trocken</b>	<b>KCAL/KGR</b>		<b>KCAL/ KGR trocken</b>
82754	138.7 – 139.2	0.5	49.0	25.2	49.4	2.3	1467	1112	2876
755	139.7 – 140.2	0.50	53.6	17.4	37.6	1.3	1774	1384	3823
756	140.7 - 142.0	1.50	49.0	24.2	47.5	16.9	1042	685	2044
757	143.0 – 144.6	1.60	50.5	19.8	40.0	7.9	1588	1214	3209
758	145.7 – 147.1	1.40	51.0	20.3	41.5	5.1	1557	1183	3177
759	149.3 – 150.3	1.00	53.0	16.9	36.0	1.9	1825	1436	3884
760	151.1 – 153.0	1.90	57.2	10.5	24.5	1.6	1953	1533	4564
761	153.0 – 155.5	2.50	55.3	13.4	29.9	2.7	1864	1458	4171
762	159.2 – 160.0	0.80	54.6	14.5	32.0	2.7	1797	1396	3959
763	162.6 – 163.0	0.40	57.4	8.9	21.0	1.3	2072	1648	4865
764	163.9 – 164.3	0.40	59.9	9.3	23.1	1.3	1892	1461	4718
765	165.1 – 166.0	0.90	58.1	11.6	27.8	0.5	1906	1486	4550
766	166.0 – 168.0	2.00	57.4	11.1	26.1	0.5	1954	1535	4587
767	168.0 – 169.0	1.00	55.0	14.4	32.1	0.9	1900	1498	4222
768	169.0 – 170.5	1.50	55.6	13.4	30.2	1.0	1915	1508	4313
769	170.5 – 172.2	1.70	56.9	14.1	32.7	0.6	1796	1387	4168
770	175.3 – 178.0	2.70	54.1	14.1	30.8	0.5	1996	1596	4348
771	178.4 – 179.6	1.20	55.2	11.1	24.7	2.4	2021	1609	4511
772	180.0 – 181.0	1.00	56.5	11.1	25.6	0.5	2056	1640	4726
773	181.0 – 182.5	1.50	57.2	11.6	27.2	0.5	1976	1559	4616
774	182.5 – 184.0	1.50	52.4	17.5	36.7	0.6	1872	1486	3933
775	184.0 – 185.2	1.20	53.3	14.3	30.7	0.8	2042	1645	4373
776	193 – 190.4	0.40	49.5	20.5	40.6	0.7	1834	1466	3631
777	212 – 214	2.00	44.2	39.3	70.4	1.7	845	543	1514
778	216.4 – 217	0.60	50.6	20.1	40.7	1.0	1817	1444	3678
779	218 – 219	1.00	48.3	28.2	54.5	1.2	1397	1053	2702
82780	220.1 – 221.6	1.50	48.3	30.9	59.8	1.6	1195	851	2312

A.3 TAFEL



**Taf. 1.** (a) Die Raphe der Centrales (Gürtelansicht) weist eine starke Verkrümmung auf. Die Zellwände lassen sich sehr gut erkennen (Ton). (b) Säulenartiges Stielfragment einer Crinoidea (?) (Lignit). (c) Centrales (Hypotheka ?), am linken Rand der Aufnahme lässt sich ein weiteres Fragment einer zerbrochenen Frustel erkennen (Ton). (d) Inaperturate Polle mit prolater (T -1 bis 0) Symmetrie in äquatorialer Sicht (Lignit). (e) Dipyramidale Markasit (Kohlenpyrit) Kristalle (Lignit). (f) *Navicula* sp. (Pennales) mit längsverlaufender Raphenschale. Der Endknoten der Raphe lässt sich sehr gut erkennen. Sie verläuft fadenförmig und gerade bis kurz vor den Polen, wo sie gleichseitig abbiegt. Die raphenlose Schale fehlt gänzlich. Am unteren Bildrand lassen sich zahlreiche "Stachel" diagnostizieren (stark humoser Ton). (g) *Thalassiosira Lentigenosa* sp. (Centrales) mit sehr gut erkennbaren Feinstrukturen auf der Innenseite der Schale (Tonmergel). (h) Taphozöonose von *Thalassiosira* cf. *Lentigenosa* (Tonmergel).

**B ERKLÄRUNG**

Gemäß der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln vom 1.04.2006 erkläre ich hiermit, dass ich weder einen erfolgreichen noch erfolglosen Versuch zum Erwerb eines Doktorgrades unternommen habe, dass ich mich nicht in einem schwebenden Promotionsverfahren befinde und dass mir kein Doktorgrad entzogen wurde.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit -einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen und Tagungsbeiträgen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. W. Ricken betreut worden.