

Geochemie der Phosphorite der oberoligozänen
San Juan-Einheit aus dem südlichen
Niederkalifornien, Mexiko

Vom Fachbereich Geowissenschaften und Geographie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von
Lic. geol. Maximino Jaime Gamiño Aguilera
geboren am 15.05.1962 in Celaya, Mexiko

(2004)

Referent: Prof. Dr. R. Fischer

Korreferent: Prof. Dr. H. J. Tobschall

Tag der Promotion: 17.12.2004

“We may be able to substitute nuclear power for coal power, and plastic for wood, and yeast for meat, and friendship for isolation – but for phosphorus there is neither substitute nor replacement.”

Isaac Asimov

A mis padres Elvira y Benjamín

A mi adorada Sofía, mi querido Sebastián y mi amada Margarita

ZUSAMMENFASSUNG

Im südlichen Niederkalifornien, Mexiko, sind die Sedimente der oberoligozänen San Juan-Einheit aufgeschlossen. Die San Juan-Einheit selbst setzt sich aus phosphathaltigen, teilweise silifizierten und auch kalkhaltigen Ton/Siltsteinen, sandigen Phosphoriten, phosphatischen Sandsteinen, Schillkalksteinen, sandigen Mergeln, Konglomeraten und Tuffen zusammen.

Die Phosphorite in der San Juan-Einheit sind allochthone Einschaltungen zwischen überwiegend feinklastischen Schichten. Ihre Komponenten wurden durch hochenergetische Massentransportprozesse aus einem ursprünglichen relativ flachen Milieu in einen tieferen hemipelagischen Ablagerungsraum umgelagert.

Die Sedimentkomponenten in diesen Phosphoriten sind hauptsächlich allochthon und von mariner und detritischer Herkunft. Terrigene bestehen aus einer sandigen bis tonigen detritischen Fraktion und aus einer vulkanischen Aschenfraktion. Wichtigste marine Komponenten sind Frankolith, organische Substanz, Silica und Calcit. Mehrere Spurenelemente z.B. REE, Cr, U, Sr sind im Frankolith stark angereichert.

Die phosphatische Fraktion besteht hauptsächlich aus unterschiedlichen Körnern mit verschiedenen Genealogien. Peloide sind die zahlreichste phosphatische Komponente. Ooide kommen zahlreich vor. Andere phosphatische Körner wie Knochenfragmente, Fischzähne, Intraklasten und Koprolithe treten im Allgemeinen in einer viel niedrigeren Anzahl auf. Alle phosphatischen Körner zeigen ähnliche chemische Grundeigenschaften. Chemische Abweichungen in der Elementverteilung weisen dennoch auf Variationen in ihrer Genese und Fortentwicklung. Peloide zeigen den höchsten Reifungsgrad. Phosphatische Körner tendieren durch sekundäre Prozesse zur Peloidisierung. Phosphatische Konkretionen finden sich autochthon in einigen org. C-reichen feinklastischen Lagen.

Fällung des Phosphats und Bildung des Frankoliths fanden in einem subaeroben Milieu einer Sauerstoffminimumzone (OMZ) mit Auftriebsströmungen statt. Gelöster Phosphor wurde während dieses Prozesses insbesondere durch die Zersetzung organischer Komponenten freigesetzt. V und Ni wurden in die Sedimente der San Juan-Einheit hauptsächlich durch org. Träger verbracht. Der hohe Gehalt von V im Vergleich zum Ni deutet auf einen ursprünglichen organischen Beitrag eines reduzierten und wahrscheinlich tieferen Milieus hin. Dies unterstützt die Theorie organischer Anreicherung in marinen Flachbereichen durch upwellings.

Mehrere Ereignisse unterstützten die Bildung der Phosphorite in der San Juan-Einheit:

- 1) Upwellings reicherten flache Gewässer mit pelagischer organischer Substanz an.
- 2) Neubildung oder Ausdehnung von OMZ.
- 3) Sedimentäre Anreicherung des gelösten Phosphors überwiegend durch Zersetzung organischer Verbindungen.
- 4) Fällung des authigenen Frankoliths.
- 5) Bildung von verschiedenen phosphatischen Körnern in unterschiedlichen Milieus.
- 6) Auftauchen von neuen pelletbildenden Zonen durch eustatische Veränderungen oder Ausbreitung der OMZ .
- 7) Bildung der Phosphoritlagen durch sekundäre Umlagerung.

Schlagerworte: Phosphorite, San Juan-Einheit, Geochemie

ABSTRACT

The sediments of the San Juan Member (Upper Oligocene) are exposed in the southern part of Baja California, Mexico. The San Juan Member consists of phosphatic and partial siliceous and calcareous shales, as well as phosphatic sandstones, phosphorites, limestones, conglomerates and tuffs.

The phosphorites of the San Juan Member are allochthonous inclusions between predominant, fine sediments. The sedimentary components of the phosphorites were removed by high energetic mass transport processes from an original relatively flat environment into a more pelagic depositional place.

The sedimentary components in the layers of phosphorites are mainly allochthonous and from marine and detrital origin. Terrigenous consist of a sandy-clay detrital fraction and a volcanic-ash fraction. Francolite, organic matter, silica and calcite are the most essential marine components. Several trace elements like REE, Cr, U, Sr are strongly enriched in the francolite.

The phosphate fraction mainly consists of various grains with different genealogies. Generally, peloids are the most common phosphatic grains. Ooids also appear frequently. Other phosphatic grains like bone fragments, fish teeth, intraclasts and coprolites occur generally in much lower number. All phosphate grains show similar chemical fundamental properties. Nevertheless, chemical deviations in the element distribution indicate variations in their genesis and development. Peloids show the highest maturation degree. Phosphate grains tend towards the peloidization by secondary processes. Phosphatic concretions are autochthon, located in some layers of organically rich shales.

Phosphate precipitation and francolite formation took place in a subaerobic environment of an oxygen-minimum-zone (OMZ) with upwellings. Ionic phosphorus was supported in this process mainly from the decomposition of organic particles. V and Ni were carried into the sediments of the San Juan Member predominantly by organic transfer. The high content of V in comparison with Ni indicates a primary contribution of organic matter originating from a reduced and probably deeper area. This supports the theory of organic enrichment in flat marine areas by upwellings.

Various events caused the formation of the Phosphorites in the San Juan Member:

- 1) Upwellings enriching flat waters with pelagic organic matter
- 2) The formation or extension of OMZ.
- 3) Sedimentary enrichment of the ionic phosphorus by mainly decomposition of organic matter.
- 4) Precipitation of the authigen francolite.
- 5) Formation of the different phosphatic grains in various environments.
- 6) Appearance of new pelletal forming zones by eustatic changes or spreading of the OMZ.
- 7) Development of the phosphorite layers by secondary redeposition.

Keywords: phosphorites, San Juan Member, geochemistry

RESUMEN

Los sedimentos de la Unidad San Juan del Oligoceno Superior afloran en la parte sur de Baja California, México. La Unidad San Juan está conformada por lutitas fosfáticas y en parte silicificadas o aún calcitificadas, además de areniscas fosfáticas, fosforitas, calizas, conglomerados y tobas volcánicas.

Las fosforitas en la Unidad San Juan son inclusiones alóctonas, generalmente interestratificadas entre capas granulométricas finas. Sus componentes fueron removidos de una zona relativamente poco profunda por procesos de transporte de masas a zonas más pelágicas.

Los componentes sedimentarios en las capas de fosforita son principalmente alóctonos y de origen marino y detrítico. El material terrígeno está compuesto por una fracción arenociliosa detrítica y una fracción de ceniza volcánica. Francolita, materia orgánica, sílica y calcita son los componentes marinos esenciales. Algunos elementos traza como tierras raras, Cr, U y Sr se presentan en el mineral francolita enriquecidos.

La fracción fosfática consiste principalmente en diferentes granos con distintas genealogías. Peloides son generalmente los granos fosfáticos más comunes. Ooideos aparecen frecuentemente. Otros granos fosfáticos como fragmentos óseos, dientes de tiburón, intraclastos y coprolitos ocurren generalmente en mucho menor número. Todos los granos fosfáticos presentan propiedades químicas fundamentales similares. No obstante, desviaciones químicas en la distribución elemental indican variaciones en su genealogía y evolución. Peloides muestran el mayor grado de maduración. Los granos fosfáticos tienden a la peloidización a través de procesos secundarios. Concreciones fosfáticas se encuentran localizadas de manera autóctona en algunos estratos lutíticos altamente orgánicos.

La precipitación de fosfatos y la formación de francolita tomo lugar en un ambiente subóxico de una zona de mínimo oxígeno (OMZ) con corrientes de surgencia. Fósforo libre fue incorporado a este proceso principalmente a través de la descomposición de partículas orgánicas. V y Ni fueron aportados a los sedimentos de la Unidad San Juan principalmente por transferencia orgánica. El alto contenido de V con respecto a Ni indica que el aporte orgánico original fue principalmente de zonas de alta reducción y muy probablemente de una mayor profundidad. Esto apoya la teoría del enriquecimiento orgánico en zonas marinas someras a través de surgencias (upwellings).

Se aluden diferentes procesos en la formación de las fosforitas de la Unidad San Juan:

- 1) Surgencias enriquecieron zonas marinas someras con materia orgánica pelágica.
- 2) Formación o expansión de OMZ.
- 3) Enriquecimiento sedimentario de fósforo libre, en gran parte debido al desdoblamiento de compuestos orgánicos
- 4) Precipitación de francolita autógena.
- 5) Formación de diferentes granos fosfáticos en diversos ambientes.
- 6) Creación de nuevos ambientes de formación pelletal a través de cambios eustáticos o extendimiento de las OMZ.
- 7) Formación de las capas de fosforita a través de redepositación secundaria.

Palabras clave: fosforitas, Unidad San Juan, geoquímica

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	II
Resumen	III
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einführung	1
1.1 Geologie	2
1.1.1 Überblick der Geologie im südlichen Niederkalifornien	2
1.1.2 Regionalstratigraphische Übersicht	3
1.1.3 Die San Juan-Einheit	4
2 Stand der Forschung	5
2.1 Phosphor	5
2.2 Mechanismus der Phosphatbildung und -anreicherung	7
2.2.1 Phosphogenese	7
2.2.2 Phosphoritgenese	12
2.2.3 Zeitkonstellationen der Phosphatanreicherung	12
2.3 Phosphoritvorkommen in südlichen Niederkalifornien	13
2.4 Die San Juan-Einheit, ein Phosphoritvorkommen	15
2.5 Wirtschaftliche Bedeutung der Phosphoritvorkommen im südlichen Niederkalifornien	17
2.6 Ziel der Forschung	17
3 Analytik und Arbeitsmethodik	18
3.1 Probennahme	18
3.2 Mikroskopie	18
3.3 Aufbereitung der Proben zur chemischen Analyse	18
3.4 Bestimmung von organischem Kohlenstoff	19
3.5 Glühverlust-Bestimmung	20
3.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	20
3.6.1 Herstellung der Schmelztabletten	21
3.6.2 Analytische Messung mittels RFA	21
3.6.2.1 Eichung des Röntgenfluoreszenzspektrometers	21
3.6.2.2 Meßbereiche und Nachweisgrenzen	22
3.6.2.3 Fehlerbetrachtung	23
3.7 Mineralverteilung	26
3.7.1 Apatit	27
3.7.2 Dolomit	27
3.7.3 Calcit	28
3.7.4 Alumosilikate	28
3.7.5 Silica	29
3.7.6 Organische Substanz	30
3.8 Statistische Methoden	32
3.8.1 Mittelwert und Standardabweichung	33
3.8.2 Regressionsgerade	33
3.8.3 Korrelationsanalyse	34
3.8.4 Faktorenanalyse	35

4	Lithofazies der San Juan-Einheit	36
4.1	Phosphorite.....	36
4.1.1	Stratigraphische Auswertung	37
4.1.1.1	Phosphorit-Sturmlagen.....	37
4.1.1.2	Phosphoritlagen mit Hummocky cross-stratification.....	38
4.1.1.3	Phosphoritlagen mit Bouma-Sequenz	39
4.1.1.4	Mud flows-Phosphorite	40
4.2.	Ton/Siltsteine	41
4.3.	Kalksteine.....	42
4.4.	Konglomerate.....	43
4.5.	Vulkaniklastika	43
5	Sedimentkomponenten	45
5.1	Phosphatische Komponenten	45
5.1.1	Peloide.....	46
5.1.2	Ooide	48
5.1.3	Intraklasten.....	50
5.1.4	Koprolithe	52
5.1.5	Knochen und Zähne	53
5.1.6	Konkretionen.....	54
5.2	Phosphatisierungsgrad in den phosphatischen Sedimentkomponenten der Juan-Einheit	57
5.3	Terrigene	61
5.4	Kalziumkarbonate	62
5.5	Organische Sedimentbestandteile	63
5.6	Grundmasse.....	64
5.6.1	Phosphatischer Zement	65
6	Geochemie	66
6.1	Einleitung	66
6.2	Nebengesteine	67
6.2.1	Tonsteine	67
6.2.2	Tuffe	68
6.2.3	Kalksteine	69
6.3	Phosphorite.....	70
6.3.1	Phosphatischer Sedimentanteil.....	70
6.3.2	Nichtphosphatischer Sedimentanteil.....	71
6.3.2.1	Terrigene	71
6.3.2.2	Silica.....	74
6.3.2.3	Kalziumkarbonate	75
6.3.2.4	Organische Substanz	76
6.3.2.4.1	Mikrobiologische Aktivität	78
6.3.3	Spurenelemente	80
6.3.3.1	Mobilität und Verteilung von Spurenelementen in marinen Bereichen.....	81
6.3.3.2	Die detritischen Spurenelemente Rubidium und Zirkonium	82
6.3.3.3	Spurenelemente mit einer biologischen Funktion.....	85
6.3.3.4	Anreicherungsfaktoren der Spurenelemente	89
6.3.3.5	Strontium.....	90
6.3.3.6	Seltene Erden und Yttrium.....	92
6.3.3.6.1	Verteilung der REE in den Sedimenten der San Juan-Einheit.....	94
6.3.3.7.2	Ce-Anomalie in den Sedimenten der San Juan-Einheit.....	97

7	Hinweise auf das Bildungsmilieu der phosphatischen Körner	100
8	Literaturverzeichnis.....	105
Anhang	119
Danksagung.....	165
Lebenslauf.....	167

1 Einführung

Die vorliegende Arbeit befasst sich, unter Berücksichtigung petrographischer und stratigraphischer Sedimenteigenschaften, mit der geochemischen Zusammensetzung der oberoligozänen phosphoritführenden San Juan-Einheit aus dem südlichen Niederkalifornien (Abb. 1-1 und Abb. 1-2). Diese Sedimente bilden die ökonomisch wichtigste Phosphatlagerstätte Mexikos.

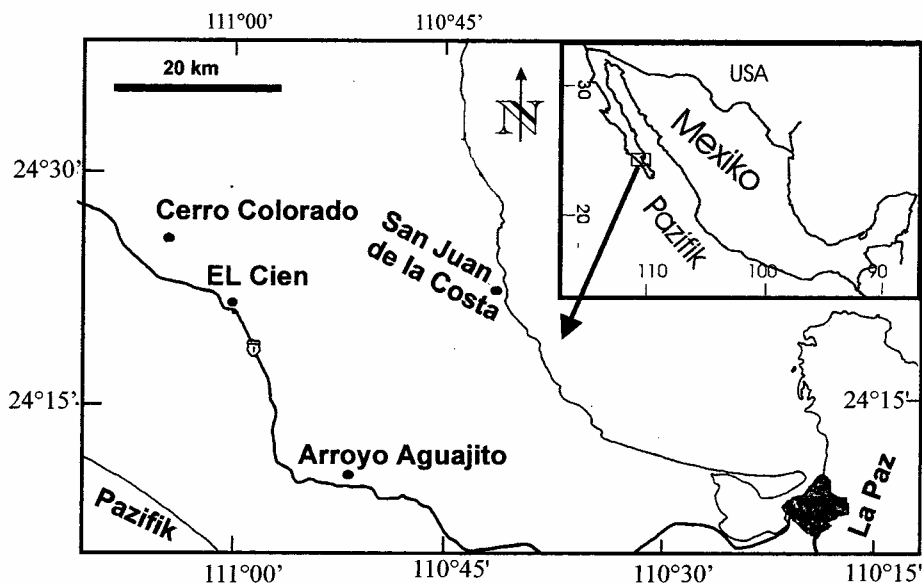


Abb. 1-1 Übersichtskarte zur geographischen Lage des Arbeitsgebietes. Die San Juan-Einheit wurde an ihrem westlichen Abschluss bei San Juan de la Costa und an ihrem östlichen Abschluss bei Cerro Colorado, El Cien und Arroyo Aguajito untersucht (s. Abb. 1-2).

Die Überdeckung der San Juan-Einheit durch die terrestrischen Schichten der Sierra de la Giganta ergibt eine Zweiteilung des Arbeitsgebietes in einen östlichen (San Juan de la Costa) und einen westlichen (Cerro Colorado/El Cien/Aguajito) Abschluss (Abb. 1-1 und Abb. 1-2).

San Juan de la Costa liegt an der östlichen Flanke der Sierra de la Giganta am Golf von Kalifornien und ist von La Paz, der Hauptstadt des mexikanischen Bundeslands Baja California Sur, etwa 50 km Luftlinie nordwestlich entfernt. Hier wird die San Juan-Einheit westlich von der Sierra de la Giganta und östlich vom kalifornischen Golf abgegrenzt (Abb. 1-2).

Das Aufschlussgebiet der San Juan-Einheit bei El Cien und Aguajito liegt an der westlichen Flanke der Sierra de la Giganta und wird östlich von der jüngeren Comondú-Formation,

westlich von der Tepetate-Formation und nördlich von Sedimenten aus dem Pliozän und Quartär begrenzt (Abb. 1-2).

1.1 Geologie

1.1.1 Überblick der Geologie im südlichen Niederkalifornien

Die N-S-verlaufende La Paz-Störung bildet im südlichen Niederkalifornien die Grenze zwischen zwei geologischen Arealen. Östlich-südöstlich der La Paz-Störung befinden sich Basement-Gesteine, die zwischen La Paz und Cabo San Lucas großflächig in der Kap-Provinz aufgeschlossen sind. Die älteste Einheit besteht aus spätpaläozoischen, metamorphen Gesteinen: Phylliten, Schieferen, Gneisen und Migmatiten (CSERNA 1989). Granitische bis tonalitische Gesteine bilden einen oberkretazischen Batholithkomplex, der im südlichen Raum der La Paz-Störung bis nach Cabo San Lucas das Feld beherrscht. Nördlich der La Paz-Störung befinden sich einige Inseln im Pazifik oder im Golf von Kalifornien, die teilweise oder hauptsächlich aus den Gesteinen dieses Basements gebildet worden sind (Abb.1-2).

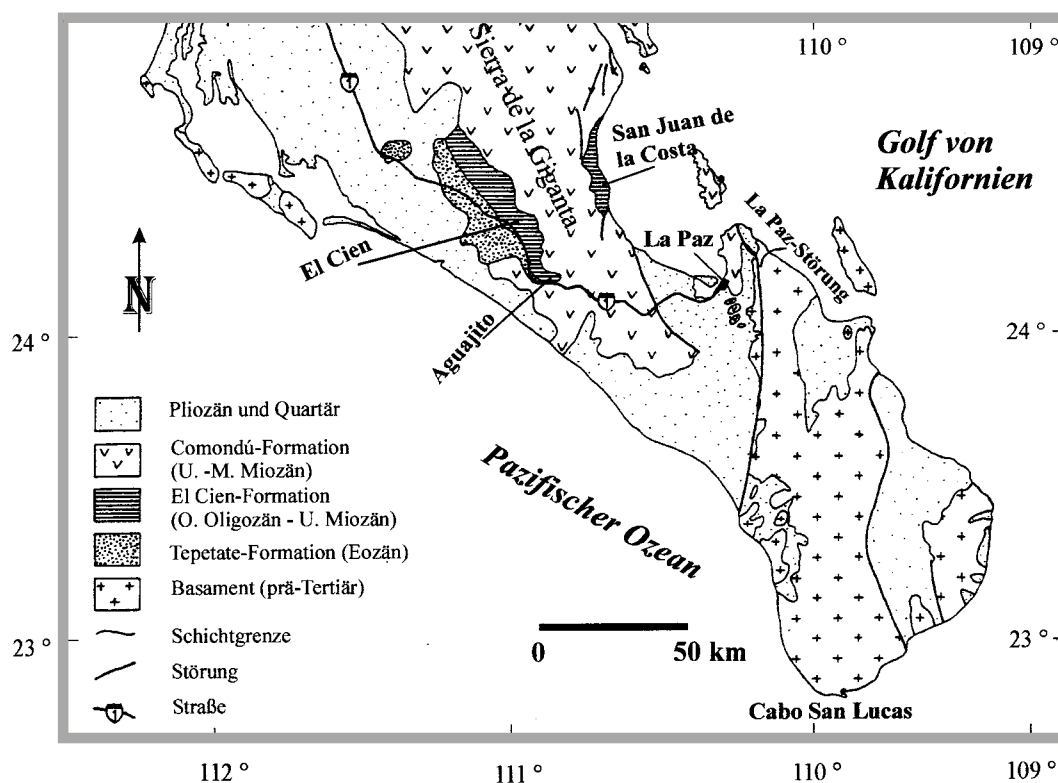


Abb. 1-2 Geologische Übersichtskarte vom südlichen Niederkalifornien, Mexiko; modifiziert nach HAUSBACK (1984) und der Carta Geológica, Blatt La Paz, 1:1.000.000 (DIRECCION GENERAL DE GEOGRAFIA DEL TERRITORIO NACIONAL 1987).

Das Gebiet westlich-nordwestlich von der La Paz-Störung besteht überwiegend aus tertiären Gesteinen (Abb. 1-2). Die Tepetate-Formation bei El Cien, mit einem oberkretazisch bis

eozänem Alter, ist die älteste Sedimentfolge des südlichen Niederkaliforniens (HEIM 1922; SMITH 1991). Sie wird von der El Cien-Formation (APPLEGATE 1986; GIDDE 1991; SCHWENNICKE 1992; FISCHER et al. 1995) diskordant überlagert.

Als Widerspiegelung der letzten tektonischen Ereignisse befindet sich entlang der Golfküste von Baja California Sur, von La Paz bis zur Grenze von Baja California Norte, die Sierra de la Giganta (Abb. 1-2), ein großflächig aufgeschlossener Gürtel aus bis zu 3000 m mächtigen tertiären und quartären Vulkaniten und vulkaniklastischen Gesteinen (GASTIL et al. 1975). Die ältesten Vulkanite bilden die Formation Comodú, eine bis zu etwa 1500 m mächtige Serie kaliumreicher, überwiegend andesitischer miozänzeitlicher Gesteine (HAUSBACK 1984).

Vom frühen Tertiär bis mittlerem Miozän entwickelte sich ein subduktionsinduzierter Kalkalkali-Vulkanismus. Zwischen dem Ende der Subduktionsbewegung und dem Anbruch der Rifftektonik des Protogolfs wurden kaliumreiche kalkalkaline und mäßig alkalische Laven gefördert (SAWLAN & SMITH 1984; HAUSBACK 1984). Mit dem Beginn der kontinentalen Riftphase und später mit der Öffnung des Golfs von Kalifornien, die vermutlich zwischen 8,3 (LYLE & NESS 1991) und 3,5 Millionen Jahren (HAUSBACK 1984) stattgefunden hat, begann die ca. 450 bis 600 km starke Verschiebung bis zur jetzigen Position Niederkaliforniens (LYLE & NESS 1991). Diese tektonische Episode förderte gleichzeitig tholeiitische und stark alkalische Deckenergüsse. Die tholeiitische Aktivität endete vor etwa 6 Millionen Jahren mit dem Übergang von Basin and Range Tektonik zu einer dextralen Seitenverschiebung Niederkaliforniens, während alkalische Ergüsse in verringerter Intensität bis zum Quartär andauerten (STOREY et al. 1989).

1.1.2 Regionalstratigraphische Übersicht

Die El Cien-Formation wird diskordant von der eozänzeitlichen Tepetate-Formation, der ältesten Sedimentfolge des südlichen Niederkaliforniens, unterlagert (Abb. 1-3). Die El Cien-Formation setzt sich aus zwei Gliedern 1) der oberoligozänen San Juan-Einheit und 2) der untermiozänen Cerro Colorado-Einheit zusammen (GIDDE 1991; SCHWENNICKE 1992; FISCHER et al. 1995) (Abb. 1-3).

Die eozänzeitliche Tepetate-Formation ist westlich von El Cien und Aguajito auf zwei Gebieten, die von Pliozän- bis Quartärsedimenten getrennt werden, aufgeschlossen (Abb. 1-2). Marine Sedimente aus dem Oligozän und dem Miozän treten im südlichen Niederkalifornien in zwei Gebieten auf. Bei La Purísima bilden diese Sedimente die oberoligozäne bis untermiozäne San Gregorio-Formation und die untermiozäne Isidro-Formation (Abb. 1-3). In den Arbeitsgebieten von San Juan de la Costa und von El Cien/Aguajito ist die El Cien-Formation erschlossen (Abb. 1-2 und Abb. 1-3).

Die San Gregorio-Formation in La Purísima und die San Juan-Einheit (El Cien-Formation) in San Juan de la Costa und El Cien zeichnen sich insbesondere durch ihre Phosphorite aus. Anhand mikropaläontologischer Untersuchungen (KIM 1987), sowie K-Ar-Datierungen (HAUSBACK 1984; MCLEAN et al. 1984), wird die Ablagerungsspanne der San Gregorio-

Formation und der San Juan-Einheit vom Oberoligozän bis zum frühen Miozän angenommen. GIDDE (1991) und SCHWENNICKE (1992) stufen die San Juan-Einheit ins Oberoligozän ein.

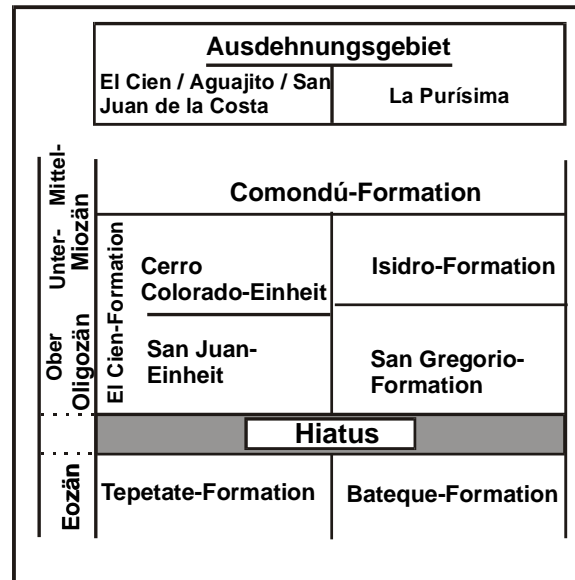


Abb. 1-3 Stratigraphische Gegenüberstellung tertiärer Gesteinsformationen aus den Gebieten von El Cien / San Juan de la Costa und La Purísima (zusammengestellt nach HAUSBACK 1984; KIM & BARRON 1986; GIDDE 1991; SCHWENNICKE 1992; GANZ 1996; KRACHT 1996).

Die miozänzeitliche vulkanische Comodú-Formation überlagert konkordant die Isidro-Formation bei La Purísima und die Cerro Colorado-Einheit bei El Cien/Aguajito und San Juan de la Costa (Abb. 1-3).

1.1.3 Die San Juan Einheit

Die San Juan-Einheit, eine oberoligozäne phosphoritführende Schichtfolge, die im südlichen Niederkalifornien in den Gebieten von El Cien/Aguajito und von San Juan de la Costa aufgeschlossen ist (Abb. 1-2), wird von einem Sedimentationsraum charakterisiert, der sich vom offenen Schelf bis zur Küste erstreckt. Die Mächtigkeit der San Juan-Einheit beträgt im Westen bei El Cien (Anhang II, Abb.II.2), wo das gesamte Schichtpaket aufgeschlossen ist, 70 m und im Osten bei San Juan de la Costa 130 m (Anhang II, Abb.II.1) (SCHWENNICKE 1992).

Die Basis der San Juan-Einheit liegt diskordant auf der spätkretazischen bis eozänen Tepetate-Formation (Abb. 1-3). In die konkordante Hangendgrenze der San Juan-Einheit geht die Cerro Colorado-Einheit über (Abb. 1-3).

2 Stand der Forschung

Aufgrund von wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interessen ist das Thema der Phosphorite in den letzten Jahrzehnten von mehreren Geowissenschaftlern weltweit ausführlich erforscht und diskutiert worden. Dies führte zu einem Wissensschub über diese Ablagerungen, vor allem zur teilweisen Klärung ihrer heutigen und früheren Bildung.

Diese wissenschaftliche Bearbeitung des Themas hat zu einem größeren Wissen auf diesem Gebiet geführt, aber auch zu seiner Teilung in drei große thematische Bereiche:

1. Geochemie der Phosphorite
2. Biologische Prozesse zur Apatitbildung und Phosphoritsedimentation
3. Sedimentologie und Stratigraphie der Phosphoritablagerungsmilieus

Alle drei Bereiche versuchen mehr oder weniger intensiv, zusammen oder jeder für sich, die authigene Formation des Frankoliths, die Sedimentation von Phosphoriten und die Entstehung phanerozoischer Phosphoritlagerstätten zu erforschen. Anhand moderner und/oder älterer Phosphorite werden die möglichen Prozesse und die Umwelteinflüsse, die zur Ausfällung und postsedimentären Entwicklung geführt haben, untersucht. Auf Herkunft und Ursprung des präfrankolithischen phosphatischen Materials wird bei diesen Untersuchungen besonders geachtet, das heißt, ob es sich hier um organisches oder anorganisches, lösliches oder unlösliches, terrestrisches oder marines Material handelt. Außerdem werden auch die morphologischen und inhaltlichen Veränderungen in den phosphatischen Komponenten, die schon bei der Bildung des Frankoliths und nachträglich durch Diagenese und Klimaeinflüsse entstehen, untersucht.

2.1 Phosphor

Phosphor ist ein essenzielles Nährelement, das vorwiegend in der Form von gelösten Phosphatverbindungen bei der Bioproduktivität neben Nitrat- und Kieselsäureverbindungen und den traditionellen Nährstoffen (Sauerstoff und Kohlenstoff) in die Prozesse der Lebensorganismen einbezogen wird. Der Weg des Phosphors unterscheidet sich von dem anderer lebensnotwendigen Nichtmetalle (H, C, N, O, und S) dadurch, dass er keine flüchtigen Verbindungen bildet, die den Phosphorzyklus auf die Atmosphäre ausweiten könnten. Neben den anorganischen Phosphaten kommt Phosphor gebunden in organischen Verbindungen von tierischen und pflanzlichen Organismen vor. Knochen bestehen aus Hydroxidapatit ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}]$).

Phosphor befindet sich in ionischer Lösung überwiegend in Form von Orthophosphaten, hauptsächlich als HPO_4^{2-} , außerdem etwas seltener als HP_2O_4^- und PO_4^{3-} , und in löslichen organischen Komplexen. Diese gelösten Phosphorverbindungen können von der Biomasse aufgenommen werden oder in neutraler Lösung als $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ausfallen. Durch chemische Umwandlung können die $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Verbindungen in weniger lösliches Hydroxidapatit ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}]$) und schließlich in Fluorapatit ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$) übergehen (CHESTER 2000).

Ungelöster Phosphor befindet sich in organischen und anorganischen festen Partikeln. Gelöster Phosphor kann eventuell von den anorganischen Verbindungen sorbiert werden. Im marinen sedimentären Milieu kommt Phosphor überwiegend als Frankolith ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}/\text{CO}_3$) vor (JARVIS et al. 1994).

VALETON (1988) definiert die Phosphoraufnahme der ozeanischen Sedimente auf ca. $8 \cdot 10^{11}$ g P/Jahr. Im Verhältnis dazu steht ein breites Spektrum von $9 \cdot 10^{16}$ g P im tiefen Meerwasser (VALETON 1988). Phosphor befindet sich mit einer Durchschnittskonzentration von 70 ppb P im Meerwasser mit hohem Phosphorzufuhr (GULDBRANSEN & ROBERSON 1973). Kontinentaler Phosphor wird in erster Linie über die Flüsse ins Meer getragen. Andere Phosphorquellen sind hydrothermale Exhalationen und äolischer Eintrag. Hydrothermale Exhalationen im ozeanischen Milieu bringen in regionalen Bereichen erhebliche Mengen an Phosphor ins Meerwasser. Im P-Zyklus gelangt anorganischer Phosphor hauptsächlich als Metallphosphat aus den kontinentalen Verwitterungsprodukten in Seen und Meere. Während dieses Transports kann Phosphor als Bestandteil der Nahrungskette im Wasser aufgenommen werden oder auch in Kombination mit anderen anorganischen Ionen im unlöslichen Zustand ausfallen.

Phosphor wird im sedimentären Zyklus hauptsächlich über die tierischen und pflanzlichen Organismen angereichert (BURNETT 1977; O'BRIEN et al. 1990; KRAJEWSKI et al. 1994). Neben Zähnen, Knochen und tierischen weichen Körperteilen wird der Phosphorzufuhr in die Sedimente hauptsächlich von marinem Phytoplankton, wie Diatomeen, Dinoflagellaten und Algen, sowie aus erheblichen Mengen an Organophosphor, der ein relativ großer Bestandteil der Kotpillen ist, zugeführt.

Die Biomasse wird in den marinen photischen epikontinentalen Zonen quantitativ von dem gelösten Phosphorgehalt geprägt und unter Umständen limitiert. Die oberste euphotische bioproduktivste Wasserschicht ist, auf Grund der rapiden Aufnahme des gelösten Phosphors vom Plankton, am phosphorärmsten im ozeanischen Wasserprofil (Abb. 2-1). Der Gehalt gelösten Phosphors steigt in ozeanischen Gewässern in den oberen 500 bis 1000 m mit Zunahme der Wassertiefe abrupt an (Abb. 2-1) (GULDBRANSEN & ROBERTSON 1973; SLANSKY 1986). Simultan nehmen die Wassertemperatur, der pH-Wert (SLANSKY 1986) und die Bioproduktivität des Planktons ab. Bei einer Wassertiefe von ca. 1000 m erreicht der gelöste Phosphor in den ozeanischen Gewässern eine maximale Konzentration (Abb. 2-1). Danach, mit weiterer Tiefenzunahme, schwankt die Phosphorkonzentration nur noch geringfügig (GULDBRANSEN & ROBERTSON 1973).

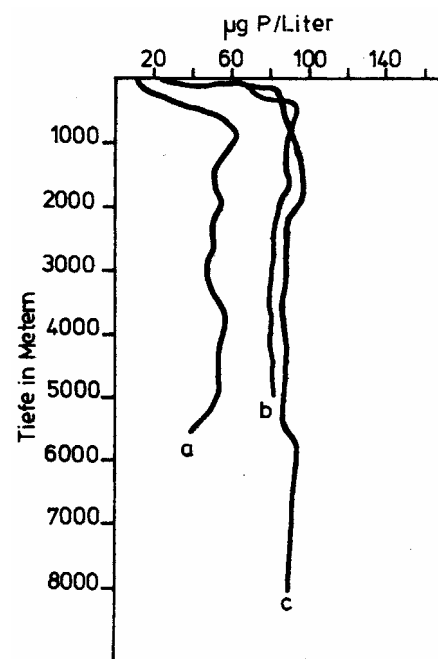


Abb. 2-1 Gehaltsvariationen des gelösten Phosphors in Abhängigkeit von der Wassertiefe im a: Nordatlantik, b: Indischer Ozean und c: Nordpazifik (nach GULDBRANSEN & ROBERSON 1973).

Phosphor ist auch ein wertvolles wirtschaftliches Element, das u. a. für die Produktion von Düngemitteln gebraucht wird. Die Phosphorgewinnung erfolgt weltweit überwiegend aus den sedimentären Phosphoriten (>80 %) (JARVIS et al. 1994). Andere P-Quellen, wie Guano und apatitreiche Magmatite haben nur eine regionale ökonomische Bedeutung. Außerdem sind marine sedimentäre Phosphatlagerstätten eine wichtige wissenschaftliche Quelle, um die geologische Entwicklung phanerozoischer Sedimente in Zonen mit Phosphogenese zu entschlüsseln.

2.2 Mechanismus der Phosphatbildung und -anreicherung

Die Entstehung phosphatreicher Sedimente wird von unterschiedlichen Prozessen gefördert. Ein wichtiger erster Schritt ist dabei die Phosphogenese, d. h. die authigene Apatitbildung im obersten Sedimentbereich, die von unterschiedlichen physikalischen und biochemischen Umweltfaktoren gesteuert wird. Bei der Phosphoritgenese können schließlich überwiegend über hydrodynamische Umlagerungsvorgänge sekundäre sandige Phosphoritlagen entstehen.

2.2.1 Phosphogenese

Die erste rein physikalisch-chemische Aufklärung zur Bildung von authigenen Phosphaten wurde von KAZAKOV (1937) mit seinem traditionellen Modell von nährstoffreichen Auftriebsströmen (upwellings) in Flachgewässern niedriger Breite vorgelegt. Aufsteigendes kaltes Meerwasser, reich an P und anderen gelösten Nährstoffen, gelangt durch Upwellingsprozesse in die höhere und damit wärmere, jedoch an Nährstoffen ärmere Wasserschicht (Abb. 2-2). Erhöhung der Wassertemperatur und Steigerung des pH-Wertes durch CO₂-Verlust führen zu einer Löslichkeitabnahme von Apatit. Meerwasser wird mit gelöstem Phosphor übersättigt. Apatit fällt aus und reichert sich im Sediment an.

Im Gegensatz zu Kazakovs rein anorganischem Upwellingsmodell deuten spätere Studien auf neue Vorgänge der Apatitbildung durch die Anreicherung des Phosphors im Sediment aus der Zersetzung der organischen Substanz, sowie aus der Sorption und Freisetzung des Phosphors durch Mg-, Fe-Oxid- und Hydroxidverbindungen hin (MCKELVEY et al. 1959; SHELDON 1963; BURNETT 1977; FROELICH et al. 1988; O'BRIEN et al. 1990; KRAJEWSKY et al. 1994; SCHUFFERT et al. 1994).

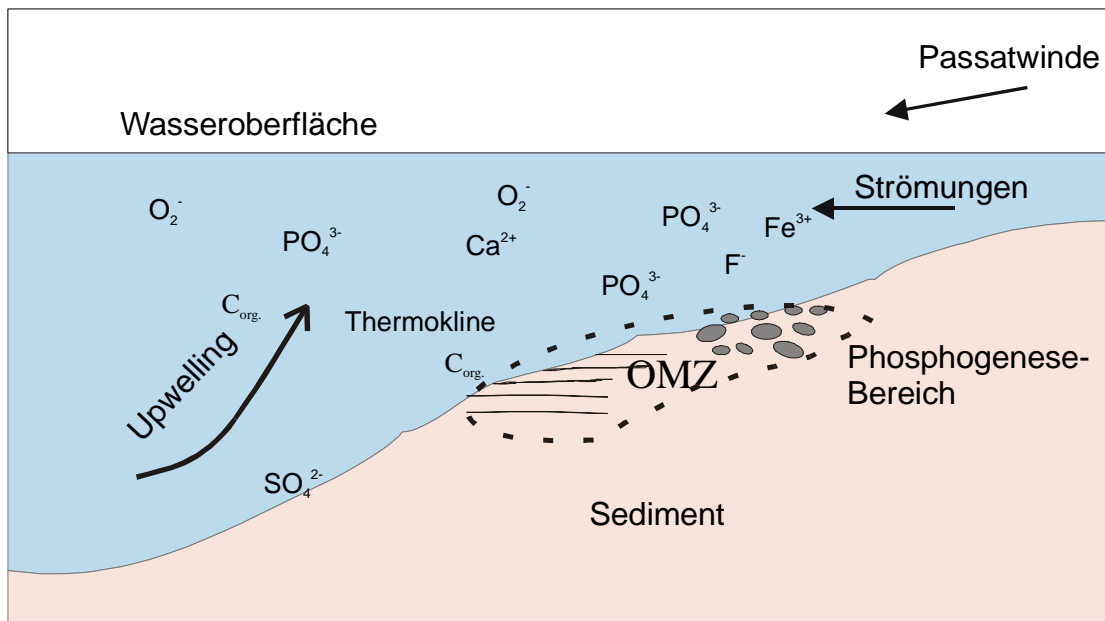


Abb. 2-2 Auftriebsströmungen liefern kaltes Tiefwasser, das reich an P und anderen gelösten Nährstoffen ist, in die oberen Wasserschichten. Dadurch steigt die Bioaktivität im euphotischen Bereich des Wasserprofils. Die neue gebildete Biomasse wird z. T. abgelagert. Nach ihrer Zersetzung kann Phosphor im Sediment/Wasser-Bereich freigesetzt und eventuell in löslicher Form angereichert werden. Die Sauerstoff-Minimum-Zone (OMZ) dehnt sich aus. Suboxische Bedingungen in der OMZ begünstigen die Phosphogenese.

Die Erhaltung der organischen Substanz wird vor ihrer Ablagerung durch relative kurze Sink-Strecken begünstigt, z. B. in flachmarinen Bereichen (BUSHINSKY 1966). Damit wird die frühzeitige Zersetzung der organischen Substanz, die generell in den oberen Wasserschichten bei höherer Wassertemperatur schneller als in den tieferen Wasserschichten voranschreitet, verhindert.

Durch Upwellingprozesse steigt der Gehalt von organischen Schwebstoffen (organic matter, OM) im obersten Bereich der Wassersäule. Dies führt zur Steigerung der Bioproduktivität und zur Ausdehnung der Sauerstoff-Minimum-Zone (OMZ) (Abb. 2-2). Suboxische Bedingungen in der OMZ begünstigen einen langsamen organischen Zerfall und limitieren die Bioaktivität, durch die der gelöste Phosphor in die Biomasse wieder aufgenommen werden könnte. Der Zerfall organischer Partikel wird aber durch Bioaktivität heterotropher Mikroorganismen begünstigt (VAN CAPPELLEN et al. 1993). KRAJEWSKI et al. (1994) halten die mikrobielle Aktivität für die Hauptursache bei der Umwandlung von abgelagerten, nicht gelösten, phosphathaltigen Festphasen der organischen Substanz in gelösten Phosphor, der direkt an der mineralischen Apatitbildung im Porenwasser und im oberen Sediment beteiligt ist. Eine Gehaltszunahme des gelösten Phosphors begünstigt die Fällung des Apatits. Aktuelle Upwellingzonen befinden sich auf den Kontinentalrändern vor Peru/Chile, Niederkalifornien (Mexiko) und Nordwestafrika.

In den Schichten des Kontinentalsaumes vor Peru-Chile und vor dem nordwestlichen Teil Mexikos, die reich an organischer Substanz sind (bis zu über 20 Gew.% $C_{org.}$), ist die Frankolithbildung auf 5-20 cm unter der Grenzschicht Sediment/Wasser beschränkt (FROELICH et al. 1988; SCHUFFERT et al. 1994). Dies erklärt sich dadurch, dass die Karbonat-Alkalinität, die die Frankolithbildung direkt einschränkt, mit zunehmender Sedimenttiefe steigt. In diesen Sedimenten befinden sich die höchsten Konzentrationen an gelöstem PO_4^{3-} und F^- im Porenwasser der oberen 5 cm (Abb. 2-3). Danach nehmen die PO_4^{3-}

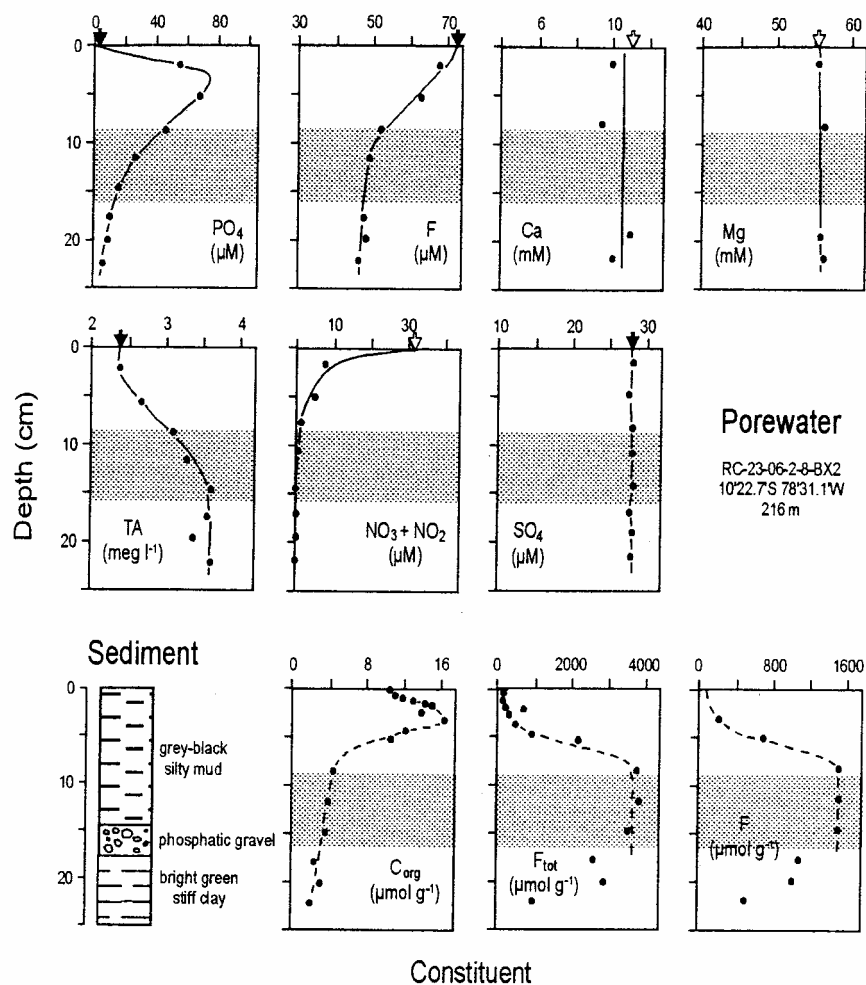


Abb. 2-3 Geochemische Darstellung der Elementverteilung im Porenwasser und fester Phase der obersten Sedimentschichten eines Upwellingsgebiets mit langsamer Sedimentation auf dem Kontinentalsaum vor Peru, etwa 230 km nordwestlich von Lima. Der Gehalt des gelösten Phosphors steigt im Porenwasser in den oberen 5 cm mit Zunahme der Tiefe an. Im weiteren Tiefenverlauf fällt er dann wieder ab. Mg^{2+} , Ca^{2+} und SO_4^{2-} bleiben fast unverändert im Profilverlauf des Porenwassers. Totale Alkalinität (TA) erreicht ihr Maximum bei etwa 15 cm Tiefe. Der gelöste F-Gehalt nimmt mit zunehmender Tiefe ab. In der festen Phase steigt der F-Gehalt in den oberen 10 cm des Sediments mit Zunahme der Tiefe, danach bleibt er bis zu etwa 15 cm Tiefe unverändert und nimmt schließlich in weiterer Tiefe ab. Organische Substanz wird rapid vor der schattierten Zone der Phosphogenese zersetzt (nach FROELICH et al. 1988; GLENN 1990; JARVIS et al. 1994).

und F^- Gehalte im Porenwasser mit zunehmender Tiefe ab (Abb. 2-3). Im Gegenteil zu dem Porenwasser steigt in der festen Phase des Sediments bis zu einer Tiefe von etwa 20 cm der Gehalt an PO_4^{3-} und F^- (Abb. 2-3). Phosphogenese findet vor allem unter einem suboxischen

Milieu statt (Abb. 2-4). Beide Gebiete der Phosphogenese vor Peru-Chile und Niederkalifornien, Mexiko, umfassen mehrere Tausende Quadratkilometer, was darauf schließen lässt, dass dieser Prozess in großen Bereichen stattgefunden haben könnte.

Die Bildung von phosphatreichen Sedimenten geschieht auch in Gebieten ohne Auftriebsprozesse. Im Gegensatz zu den rezenten Auftriebsgebieten vor Peru und nordwestlichem Mexiko kann die Ausfällung des Frankoliths in organisch ärmeren und Sauerstoff reicheren Sedimenten auch in größeren Tiefen erfolgen, da die Alkalinitäts-Gradienten geringer sind (JARVIS et al. 1994). Dies ist der Fall im östlichen australischen Schelf oder in der südafrikanischen Aguhlas Bank (GLENN et al. 1994). Phosphorreiche Ablagerungen treten auch auf Seamounts, Guyots und submarinen Tafelbergen auf (SLANSKY 1986; GLEEN et al. 1994). Phosphatisierung wird in diesen von Auftriebsströmungen freien, marinen Ablagerungen durch geringe Sedimentationsrate, erhöhten Fe-Zyklus und in einigen Fällen auch durch starke Bioturbation begünstigt.

Phosphatisierung kann bei harten Bioklasten, wie kalziumkarbonatischen und kieseligen Schalen und phosphatischen Zähnen und Knochen stattgefunden haben (TRAPPE 1998). Auch bei weichen organischen Ausscheidungen, wenn sie nicht zersetzt werden, sind weitere Phosphatisierungen zur Bildung von phosphatischen Koprolithen und Kotpellets beschrieben worden (SLANSKY 1986; GLEEN et al. 1994; BATURIN 2000). Phosphatisierung und Phosphogenese können direkt im suboxischen Bereich durch Bioaktivität von heterotrophen Mikroben begünstigt werden (LUCAS & PRÉVÔT 1984; SLANSKY 1986; KRAJEWSKY et al. 1994).

Niedrige klastische Sedimentation, die bei ariden Klimaverhältnissen des Hinterlandes favorisiert wird (D'ANGLEJAN 1963, 1967; SLANSKY 1986), verhindert eine Verdünnung des gelösten P-Gehalts im Sediment/Wasser-Bereich und begünstigt somit für längere Zeit die Erhaltung oxisch-suboxischer apatitbildender Zonen (SLANSKY 1986).

Neben der Zersetzung der organischen Substanz spielt der Fe-Redoxzyklus eine wichtige Rolle bei der Anreicherung von Phosphor im Sediment (FROELICH et al. 1988; HEGGIE et al. 1990; O'BRIEN et al. 1990; BRULAND & LOHAN 2004) (Abb. 2-4). Fe^{2+} -Ionen, die durch aufsteigendes Porenwasser in die oxische Zone überführt werden, oxidieren in dieser sauerstoffreicheren Zone. Somit erreicht Fe wieder seine dreiwertige Form. Fe^{3+} -Oxide und -Hydroxide, die im oxischen Bereich als Schwebstoffe vorliegen, nehmen den gelösten Phosphor aus diesem sauerstoffreichen Milieu zuerst auf. Feste FeOOH-PO_4 -Verbindungen entstehen und werden abgelagert (Abb. 2-4). Im suboxischen Sediment wird Eisen bei den FeOOH-PO_4 -Verbindungen reduziert. Infolge dieser Eisenreduktion werden Phosphor als PO_4^{3-} und Eisen als Fe^{2+} freigesetzt (Abb. 2-4). Schließlich kann Fe^{2+} wieder in die obere sauerstoffreiche Zone überführt werden, oder nach chemischer Verbindungsreaktion mit Schwefel in die anoxische Lage als FeS befördert werden (Abb. 2-4). PO_4^{3-} -Ionen, die nach der chemischen Spaltung der reduzierten Eisenphosphate oder aus der Zersetzung der organischen Substanz freigesetzt werden, reichern sich mit gelöstem Phosphor im suboxischen sedimentären Bereich an. Nach Übersättigung des Phosphors fällt Apatit (Frankolith) aus (Abb. 2-4). Einige Phosphorite zeigen eine Fe/P-Mineralparagenese von Glaukonit, Pyrit und Apatit (BENTOR 1980; GLENN 1990; GLENN et al. 1994). In einigen der Phosphoritlagen der San Juan-Einheit kommen Glaukonitkörner nur sehr selten und vereinzelt vor.

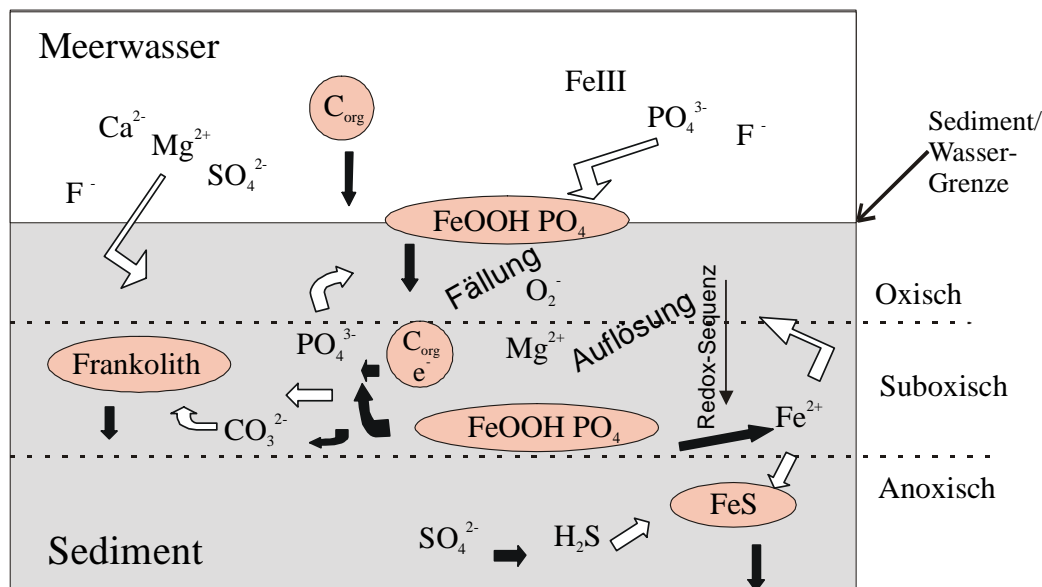


Abb. 2-4 Graphische Darstellung des marinen Fe-Redox-Zyklus mit Bezug auf sedimentäre Phosphatanreicherung. Fe^{2+} wird im oxischen Bereich zu Fe^{3+} oxidiert. Fe^{3+} -Oxidhydroxid-Verbindungen nehmen den gelösten Phosphor auf. Nach dieser chemischen Absorption entstehen feste $\text{FeOOH}\cdot\text{PO}_4$ -Verbindungen, die abgelagert werden können. Mit Erreichen des suboxischen Milieus wird Fe^{3+} aus den Eisenphosphat-Verbindungen zu Fe^{2+} reduziert. Eisenphosphate werden mit der Reduzierung des Eisens gespalten. Fe^{2+} - und PO_4^{3-} -Ionen werden freigesetzt. Gelöste PO_4^{3-} -Ionen entstehen auch nach der Zersetzung organischer Substanz. Fe^{2+} kann sich im anoxischen Bereich mit Schwefel zu FeS kombinieren, oder wieder die oxische Zone erreichen.

Nach ihrer Freisetzung können Phosphat-Ionen in die oberen sauerstoffreicheren Schichten gelangen. Dort werden sie wieder von anorganischen Eisenverbindungen oder von der Biomasse sorbiert. PO_4^{3-} -Ionen, die im sedimentären suboxischen Bereich vorliegen, ermöglichen die Phosphorübersättigung. Mit der Phosphorübersättigung beginnt die Phosphogenese und somit die Bildung eines prefrankolithischen Vorgängers. In dieser Abbildung sind die festen Verbindungen rotschattiert dargestellt. Dunkle Pfeile zeigen den Ablauf der Bildung fester Phasen. Helle Pfeile weisen auf chemische Reaktionen hin (nach JARVIS et al. 1994).

Die Apatitfällung wird in marinen Milieus durch einen niedrigen Mg-Gehalt begünstigt (MARTENS & HARRIS 1970). Die Bildung von Mg-reichen Tonmineralien senkt den Mg-Gehalt im Sedimentporenwasser (SLANSKY 1986). In einigen phosphorreichen Sedimentfolgen tauchen Mineralparagenesen von Mg-reichen Tonmineralien wie Montmorillonit, Palygorskit und Sepiolith zusammen mit Apatit auf (SLANSKY 1986). FROELICH et al. (1988) und GLENN (1990) meinen dennoch, dass eine hohe Mg-Konzentration keine fundamentalen Hindernisse zur Fällung des Apatits verursacht. Sie fanden, dass Apatitbildung bei rezenten Sedimenten auf dem Kontinentalsaum vor Peru/Chile stattfindet, obwohl sich die Mg-Gehalte des Porenwassers und des Meerwassers nur gering unterscheiden (Abb. 2-3). Im Gegenteil zu CO_3^{2-} und F^- ist der Mg-Gehalt in unverwitterten Apatiten mit einem durchschnittlichen Wert von etwa $3600 \mu\text{g g}^{-1}$ wenig variabel (JARVIS et al. 1994). Die Abnahme der Mg-Konzentration begünstigt sehr wahrscheinlich die Apatitfällung, ist für dessen Fällung aber nicht erforderlich.

Neben der direkten Apatitfällung findet auch die Phosphatisierung bei bereits vorhandenen Mineralen statt. Am häufigsten tritt diese zweite Form der Phosphatisierung bei Varietäten des Kalziumkarbonats auf. Nach AMES (1959) ist dieser Prozess unabhängig von Korngröße, pH-Wert und Phosphatangebot. Außerdem werden die schon gebildeten phosphatischen Komponenten häufig umphosphatisiert. BUSCHINSKY (1966) beschreibt die Phosphatisierung von kalkigen Pellets aus Algerien. Guanoablagerungen dienen als Phosphorquelle bei der Phosphatisierung von Kalksteinen auf Seamounts und Guyots (BURNETT et al. 1987).

2.2.2 Phosphoritgenese

Sekundäre Phosphatanreicherung erfolgt durch Aufarbeitung und selektive Umlagerung der phosphatischen Komponenten unter Einwirkung von hydromechanischen (Bodenströmungen) und biologischen (Bioturbation) Prozessen (GLENN et al. 1994). Winnowings (Ausspülung feineren Materials und Zurücklassen größerer schwererer Materials, u. a. der phosphatischen Komponenten) resultieren aus Bodenströmungen oder durch Wellen in flachmarinen Bereichen (RIGGS 1979; GLENN 1990). BUSCHINSKY (1966) stellt die Entstehung von Phosphatlagerstätten in zwei Episoden vor: 1) Primäre Apatitbildung in einem reduzierten Stillwassermilieu und 2) mechanisch hydroaktive Umlagerung der phosphatischen Komponente in einem sauerstoffreichen Milieu. Weiträumig ausgedehnte Phosphatlagerstätten sind mehr oder weniger stark von mechanischer Umlagerung geprägt. ARTUHR & JENKYN (1981) erklären die Umlagerungen phosphatischer Komponenten nach einer Apatitbildungssequenz in einem Stillwassermilieu des Epikontinentalmeeres und nachfolgende trans- und regressive Meeresspiegelschwankungen. RIGGS & SHELDON (1990) deuten darauf hin, dass sich Ablagerungsperioden großer Phosphoritvorkommen im oberen Känozoikum aufgrund von eustatischen Meeresspiegelschwankungen ereigneten.

2.2.3 Zeitkonstellationen der Phosphatanreicherung

Vom Präkambrium bis ins Holozän kam es unter bestimmten zeitlichen Konstellationen zur Bildung großer Phosphoritvorkommen (COOK & MCEHLINNY 1979; ARTHUR & JENKYN 1981; SLANSKY 1986) (Abb. 2-5).

Während große globale Veränderungen stattfanden, erfolgten gleichzeitig mehrere dieser Phosphorit-Bildungsperioden. Zu diesen weltweiten Veränderungen gehören eustatische Meeresspiegelschwankungen (RIGGS & SHELDON 1990) oder plattentektonische Ereignisse (wie während des Übergangs vom Proterozoikum zum Kambrium) (DONNELLY et al. 1990). Die Entwicklung von ausgedehnten epikontinentalen bis flachmarinen Bereichen in niedrigen Breitengraden erfolgte nach transgressiven Episoden. Aus diesem Grund begünstigten Transgressionen eine großflächige Phosphogenese. Regressionen förderten hingegen die Aufarbeitung der vorher gebildeten phosphatischen Komponenten. Nach sekundärer regressiver Phosphatanreicherung konnten Phosphoritlagen gebildet werden.

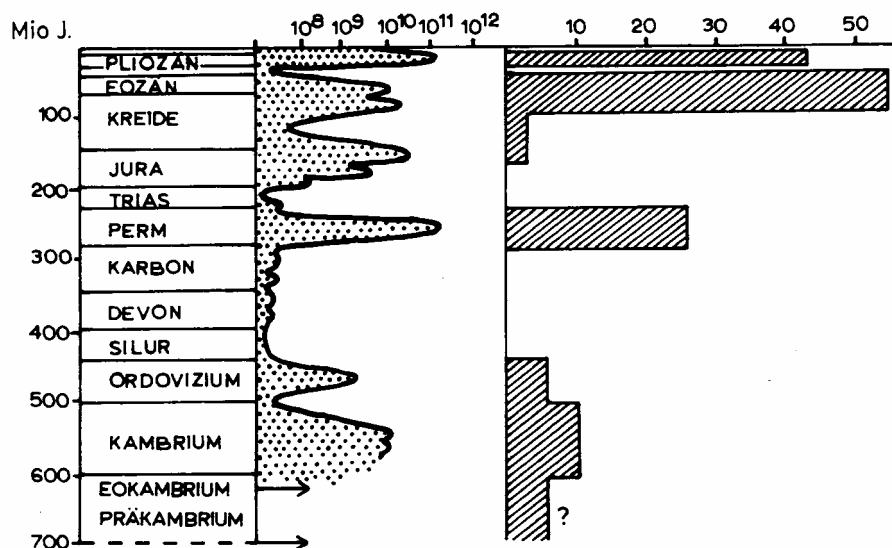


Abb. 2-5 Zeitkonstellationen zur Bildung von marinen Phosphoritvorkommen, rechts nach SLANSKY (1986) mit geschätzten Reserven in 10^9 t, links nach COOK & MCEHLINNY (1979) mit geschätzten Mengen an P_2O_5 in t.

2.3 Phosphoritvorkommen im südlichen Niederkalifornien

Mehrere Phosphoritvorkommen im südlichen Niederkalifornien sind bekannt (Abb. 2-6). Ihre Studiengeschichte geht auf Anfang dieses Jahrhunderts zurück. Von DARTON (1921) und HEIM (1922) stammen die ersten Beschreibungen der tertiären Schichten im südlichen Niederkalifornien auf dem Gebiet von La Purísima. Sie stufen diese Sedimente als miozänzeitlich ein.

Die erste vage Profilaufnahme vom Cerro Colorado bei El Cien (San Hilario) stammt von BEAL (1948). Einfache lithologische Beschreibungen aus dem Gebiet von El Cien gehen auf MINA (1957) zurück. Für die phosphathaltigen Sedimente aus dem Gebiet von El Cien vermutet OJEDA (1979, 1991) ein hypersalines Ablagerungsmilieu mit eingeschränkter Wasserzirkulation.

Die Existenz von Phosphatsanden im Bereich von Bahía Magdalena (Abb. 2-6) an der Pazifikküste ist seit 1914 bekannt (GALLI et al. 1990). FORNAS S.A. untersuchte im Jahr 1956 die Strandsande entlang von Bahía Magdalena (SALAS 1978). Dadurch wurde ihr P_2O_5 -Gehalt bei 3-5 % festgehalten.

Vor der Halbinselküste von Santo Domingo-Viscaíno (Abb. 2-6) ermittelt D'ANGLEJAN (1963, 1967) phosphatische Sedimente mit einem von ihm geschätzten Ausmaß von 1,5 bis $3 \cdot 10^9$ Tonnen P_2O_5 . Deren Alter schätzt er zwischen 10.000 und 27.000 Jahren. SCHUFFERT et al. (1994) interpretieren nach Porenwasseruntersuchungen rezente Apatitfällung in C_{org} -reichen Sedimenten vor der Westküste des südlichen Niederkaliforniens. Sie weisen auf eine maximale Tiefe von 20 cm für die Apatitfällung in diesen Sedimenten und auf Upwellingsprozesse hin.



Abb. 2-6 Geographische Lage bekannter Phosphoritvorkommen im südlichen Niederkalifornien (nach GALLI et al. 1990).

Roca Fosfórica Mexicana (ROFOMEX) startete 1977 ein Programm zur Erkundung und Einschätzung der Phosphorite in San Juan de la Costa. Frühere Erkundungen von ROFOMEX identifizierten Phosphoritvorkommen in San Hilario, San Juan de la Costa und Santa Rita (Abb. 2-6).

Die San Gregorio-Formation, deren oberoligozäne bis untermiozäne Sedimente bei La Purísima aufgeschlossen sind (Abb. 2-6), wurde sedimentologisch und sedimentpetrographisch von GRIMM (1992), LEDESMA (1992) und GANZ (1996) und geochemisch von KRACHT (1996) untersucht. GRIMM (1992), LEDESMA (1992) und KRACHT & GANZ (1997) interpretierten für die Sedimente der Gregorio-Formation einen

Ablagerungsraum in einem Auftriebsgebiet an der Übergangszone des Schelfs zum Kontinentallhang. Sie weisen darauf hin, dass die granulären Phosphorite auf Schwellen gebildet und durch Massentransportprozesse (mass flow sediments) auf den Ablagerungsraum umgelagert wurden. Die hemipelagischen Sedimente (dunkle silifizierte Tonsteine) hingegen wurden dort „normal“ abgelagert. GRIMM (1992) und LEDESMA (1992) deuten auf keine anoxischen Bedingungen zur Bildung der phosphatischen Komponente in der San Gregorio-Formation hin.

2.4 Die San Juan-Einheit, ein Phosphoritvorkommen

Die San Juan-Einheit ist in den letzten Jahrzehnten mehrmals untersucht und umbenannt worden. Wegen lithologischer Ähnlichkeiten in ihren phosphoritführenden Sedimenten wurden die San Juan-Einheit und die San Gregorio-Formation von mehreren Autoren als die gleiche stratigraphische Einheit eingestuft (DARTON 1921; HEIM 1922; MINA 1957; HAUSBACK 1984a; 1984b; KIM 1987; ALATORRE 1988). Nach jüngsten Studien von APPLGATE (1986), GIDDE (1991), SCHWENNICKE (1992), GANZ (1996), und FISCHER et al. (1995, 1997) werden beide phosphoritführenden Schichtpakete als zwei individuelle stratigraphische Einheiten betrachtet. Die San Juan-Einheit ist auf den Gebieten von San Juan de la Costa und Aguajito/El Cien aufgeschlossen (Abb. 1-1, 1-2 und 2-6). Etwa 250 km nördlicher befindet sich die San Gregorio-Formation bei La Purísima (Abb. 2-6).

Mit der gleichen stratigraphischen Einstufung wurden die Phosphoritvorkommen der San Juan-Einheit und der San Gregorio-Formation von mehreren Autoren wie folgt bezeichnet:

- 1.- DARTON (1921) benannte beide Phosphoritvorkommen als „Monterey beds“. Die Bezeichnung „Monterey Formation“ stammt von HEIM (1922), OJEDA (1979) und ALATORRE (1977; 1988). Die spanische Ausdrucksform „Formación Monterrey“ ist auf MINA (1957) zurückzuführen. Diese Bezeichnungen sind stratigraphisch inkorrekt. Sie ordnen die Sedimente der San Gregorio-Formation und der San Juan-Einheit als Sedimentfolge der US-kalifornischen phosphoritführenden Monterey Formation zu.
- 2.- HAUSBACK (1984a, b) und KIM (1987) stufen die San Juan-Einheit und die San Gregorio-Formation als die gleiche stratigraphische Einheit ein und bezeichnen beide Phosphoritvorkommen als „San Gregorio Formation“.

ALATORRE (1977), SALAS (1978), ESCANDON (1978), MAYORAL (1981), MARTINEZ (1988) FONSECA (1991) und MACHORRO (1991) referieren hauptsächlich über Wirtschaftsfaktoren der San Juan-Einheit. ALATORRE (1988) vermutet eine mögliche Korrelation isolierter Phosphoritlagen aus den Gebieten von San Juan de la Costa und El Cien. GAMIÑO (1987) und GARDUÑO (1987) stellen eine einfache Profilaufnahme und die erste petrographische Untersuchung der San Juan-Einheit bei San Juan de la Costa vor. Sie zitieren unterschiedliche phosphatische Komponenten. SCHWENNICKE (1992, 1995) beschreibt ausführlich die unterschiedlichen phosphatischen Komponenten der San Juan-Einheit. Den Ablagerungsraum der Sedimente der San Juan-Einheit gliedert SCHWENNICKE (1992) in neun verschiedene Teilabschnitte. Phosphorite sind nach seinem phosphogenetischen Modell vor allem an lagunäre bzw. Schelfareale gebunden. SCHWENNICKE (1992) korreliert

die von HAQ et al. (1987) vorgeschlagenen Meeresspiegelschwankungen des Oberoligozäns mit der Sedimentationsentwicklung und den Ablagerungsräumen der San Juan-Einheit. GALLI et al. (1986) erklären die Ablagerung der Phosphorite in der San Juan-Einheit mit Sturmlagen. GALLI et al. (1990), SCHWENNICKE (1992), GRIMM (1992) und GRIMM & FÖLLMI (1994) schildern den Bildungsraum der Phosphoritkomponente in geschützten Flachwasserbereichen sowie ihre Umlagerung auf dem Schelf durch sturminduzierte Massentransporte.

SCHWENNICKE (1992) setzt den Ablagerungsbeginn der San Juan-Einheit in Beziehung zu einem globalen Anstieg des Meeresspiegels vor etwa 29,5 Mio. Jahre (HAQ et al. 1987). Die San Juan-Einheit wurde von den Sedimenten der Cerro Colorado-Einheit konkordant überlagert. GIDDE (1991) erklärt den sedimentären Entwicklungsstart der Cerro Colorado-Einheit als Folge eines globalen Meeresspiegelanstieges vor etwa 25 Mio. Jahren (HAQ et al. 1987)

HAUSBACK (1982, 1984a, b) datierte erstmals K-Ar-radiometrisch den Biotit eines rhyolithischen Tuffs aus dem oberen Drittel der San Juan-Einheit im Arroyo San Hilario bei El Cien auf ca. $25,5 \pm 0,4$ Mio. Jahren. KIM & BARRON (1986) und KIM (1987) stuften die San Juan-Einheit auf Grund mikropaläontologischer Studien an Diatomeen und Foraminiferen in das Oberoligozän ein. Ihre mikropaläontologische Untersuchung befasst sich mit beiden Aufschlussgebieten der San Juan-Einheit, nämlich bei El Cien (Cerro Colorado und Arroyo San Hilario) und bei San Juan de la Costa. Dabei ermittelten sie ein Alter von etwa 30 Mio. Jahren für die ältesten Schichten der San Juan-Einheit. KIM (1987) schildert nach mikropaläontologischen Befunden einen Ablagerungsraum für die San Juan-Einheit, der sich vom bathyalen bis in den litoralen Bereich ausdehnt.

GAMIÑO (1987), FÖLLMI & GRIMM (1990), SCHWENNICKE (1992), GRIMM & FÖLLMI (1994) weisen auf Grabspuren von allochthonen *Thalassinoides* und *Gyrolithes* in den Schichten der San Juan-Einheit hin. GRIMM & FÖLLMI (1994) deuten darauf hin, dass die Spuren von *Thalassinoides* und *Gyrolithes* häufiger in den Sedimenten der San Gregorio-Formation als in den der San Juan-Einheit vorkommen. Sie interpretieren die Kolonisation dieser krebsartigen allochthonen Tiere in tieferen Sedimenten als Folge von gravity-flows-Umlagerungen (phosphatischen Turbiditen).

PIPER (1991) verglich zum ersten Mal rein geochemisch die San Gregorio-Formation (bei La Purísima) mit der San Juan-Einheit (bei San Juan de la Costa und El Cien). Er interpretiert für beide Phosphoritvorkommen eine Phosphogenese, die auf dem Schelf und unter Einfluss von Upwellingvorgängen stattfand. Außerdem schließt er aufgrund einer Isotopenstudie von $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ auf stärkere Auftriebsströmungen in der San Gregorio-Formation als in der San Juan-Einheit. Hieraus leitet er ab, dass in der San Gregorio-Formation eine stärkere primäre Produktivität stattfand. PIPER (1991) erkannte nach den Ergebnissen der Ce-Anomalie-Untersuchung geringfügig unterschiedliche Ablagerungsmilieus für beide Schichtfolgen, d.h. neritischer bei der San Juan-Einheit und ozeanischer bei der San Gregorio-Formation.

2.5 Wirtschaftliche Bedeutung der Phosphoritvorkommen im südlichen Niederkalifornien

Roca Fosfórica Mexicana SA de CV (ROFOMEX) begann mit der Gewinnung von Phosphatkonzentraten im Januar 1980 bei der ersten Phosphatgrube in San Juan de la Costa, Baja California Sur. Dieses Phosphat wird hauptsächlich zur Herstellung heimischer Düngemittel gebraucht. Bis dahin war Mexiko nahezu vollkommen von Phosphatimporten abhängig. Anfang der 80er Jahre musste Mexiko ca. 1,7 Mio. Tonnen p. a. Apatitgestein (phosphate rock) hauptsächlich aus Marokko und Florida, USA, importieren. Bereits 1985 konnte das Land seinen Phosphatbedarf fast vollständig aus eigenem Abbau decken. Bis zum Jahr 2000 hatte ROFOMEX in San Juan de la Costa eine durchschnittliche Förderkapazität von ungefähr 730,000 Tonnen p. a. des etwa 31 % P_2O_5 enthaltenden Phosphatkonzentrats (Tab. 2.1). Das Apatitgestein enthält dort im Durchschnitt 18 % P_2O_5 . In San Juan de la Costa wurde überwiegend die Phosphoritlage „Capa Humboldt“ abgebaut. Die „Capa Humboldt“ ist von etwa 8 bis über 140 cm mächtig und enthält durchschnittlich 20 Gew. % des P_2O_5 (GALLI et al. 1990). Außerdem sind auch andere Phosphoritvorkommen im südlichen Niederkalifornien aufgeschlossen (s. 2.3; Abb. 2-6). Im Jahr 2001 wurden die Förderung des Phosphatgesteins und die Produktion des Phosphatkonzentrats in San Juan de la Costa fortgesetzt. Aufgrund der zerstörerischen Gewalt des Hurrikans „Juliette“, der am 26. Sept. 2001 große Sachschäden bei der Phosphatgewinnungsanlage von ROFOMEX in San Juan de la Costa hinterließ, musste die Gewinnung von Phosphatkonzentraten dort eingestellt werden. Seitdem ist der Phosphatabbau in Mexiko drastisch dezimiert (Tab. 2.1).

Jahr	Mexikanische Produktion des etwa 31%igen P_2O_5 Phosphatkonzentrats in Mio. Tonnen.	Jahr	Mexikanische Produktion des etwa 31%igen P_2O_5 Phosphatkonzentrats in Mio. Tonnen.
1993	0,6174	1999	0,9547
1994	0,5364	2000	1,0524
1995	0,6203	2001	0,7872
1996	0,6821	2002	0,0047
1997	0,7195	2003	0,0055
1998	0,7563		

Tab. 2.1 Jährliche Produktion des Phosphatkonzentrats in Mexiko von 1993 bis 2003. Die Gewinnung des mexikanischen Phosphatkonzentrats wurde fast ausschließlich durch die Firma „ROCA FOSFORICA MEXICANA“ (ROFOMEX) in San Juan de la Costa, Baja California Sur, durchgeführt. Daten aus dem SECRETARIA DE ECONOMIA DE LA REPUBLICA MEXICANA, COORDINACION GENERAL DE MINERIA, PRODUCCION NACIONAL MINERO-METALURGICA, PRINCIPALES INDICADORES ECONOMICOS 1993-2003.

2.6 Ziel der Forschung

Phosphorite und Nebengesteine der oberoligozänen San Juan-Einheit aus dem südlichen Niederkalifornien werden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens geochemisch untersucht. Im Vordergrund dieser Untersuchung steht eine geowissenschaftliche Darstellung der Phosphogenese und der Bildung der Phosphorite in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit.

3 Analytik und Arbeitsmethodik

3.1 Probenentnahme

Die Entnahme der Proben mit den Nomenklaturpräfixen “311-, 324-, 340-, 349-, 382- und 390-” erfolgte direkt im westlichen Arbeitsgebiet von San Juan de la Costa aus den Bohrungen, die von der Firma ROFOMEX mit dieser Nomenklatur gekennzeichnet wurden (Anhang I, Abb. I.1). Die Proben mit den Nomenklatorsuffixen “-AA, -AAm, -mdt, -Tara, -CCo, -Ajt1 und -Ajt3” entsprechen der von SCHWENNICKE (1992) eingeführten Bezeichnung dieser Schichten. Die Suffixe -AA, -AAm, -mdt und Tara bezeichnen jeweils die Lokalitäten der Profile aus dem Arroyo Agua Amarga (-AA; -AAm), Mesa del Tesoro (-mdt) und Arroyo Tarabillas (Tara) bei San Juan de la Costa (Anhang I, Abb. I.1). -CCo, -Ajt1 und -Ajt3 kennzeichnen die Profile aus dem Cerro Colorado (-CCo), Aguajito 1 (-Ajt1) und Aguajito 3 (-Ajt3) vom östlichen Arbeitsgebiet bei Aguajito und Cerro Colorado (Anhang I, Abb. I.2).

3.2 Mikroskopie

Zur Identifizierung und Klassifizierung phosphatischer und nicht phosphatischer Komponenten, sowie der Matrix und Zemente wurden mikroskopische Untersuchungen mittels Polarisationsmikroskopie an repräsentativen Sedimentschichten der San Juan-Einheit durchgeführt. Diese mikroskopische Studie weist quantitativ und qualitativ auf sedimentpetrographische Eigenschaften hin und ist damit eine wichtige Voraussetzung, um die Daten der chemischen Analyse aussagekräftiger zu interpretieren. Die Bestimmung der prozentuellen Anteile der einzelnen Komponenten, sowie der Matrix und Zemente erfolgte nach Schätzmethode mit Vergleichsschaubildern für Häufigkeitsschätzungen aus FLÜGEL (1978).

3.3 Aufbereitung der Proben zur chemischen Analyse

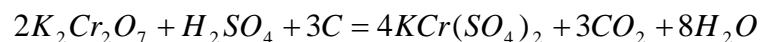
Repräsentative Bereiche der Sedimente wurden für die Röntgenfluoreszenzspektrometrie in Pulverform < 63 µm zerkleinert. Ca. 20% der Gesteinsproben wurden aufgrund ihrer Härte in geschützten Kunststofftüten mit dem Hammer in kleinere Bruchstücke zerlegt. Es wurde darauf geachtet, dass es keinen direkten Kontakt zwischen dem Hammer und den Proben gab. Dieser Vorbereitungsgang war für die restlichen etwa 80 % der Gesteinsproben nicht notwendig. Größere Gesteinsbruchstücke wurden dann mit Hilfe eines Backenbrechers (gusseiserne Backen der Firma Retsch) in kleinere Bruchstücke zerlegt. Schließlich wurde das Material mit der Planetenkugelmühle mit Achateinsatz zu Pulver mit der Korngröße < 63 µm gemahlen. Der Einsatz der Achatmühle anstatt der Scheibenschwingmühle wurde gewählt, um mögliche Kontamination mit Wolfram, Kobalt, Nickel und Chrom zu vermeiden. Um eine

Kontamination mit Luftstaub zu verhindern, wurden die pulverisierten Proben in Schraubgläsern, die zusätzlich mit Kunststoffolie abgedichtet wurden, aufgehoben.

Das Schütteln der Gläser vor der Probenentnahme gewährleistet die Homogenität der Probe für ihre Weiterverarbeitung.

3.4 Bestimmung von organischem Kohlenstoff

Der organische Kohlenstoff (C_{org}) wurde nach der Titrationsmethode von GLAUDETTE & FLIGHT (1974) bestimmt. Der im Sediment enthaltene C_{org} wird durch zwei unterschiedliche chemisch-analytische Prozesse zu seiner quantitativen Bestimmung tradiert. Oxidierbare C_{org} wird durch den Einsatz von Kaliumdichromat zu CO_2 oxidiert:



Der restliche und damit nicht oxidierte C_{org} wird durch den Einsatz von Eisenammoniumsulfat rüchtitriert. Darunter erfolgen eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} und die Reduktion von Cr^{6+} .

200 mg Probenpulver werden in einem Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 10 ml Dichromatlösung ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a., $m = 49,6$ g/L, Merck Nr. 4952) und 20 ml konzentrierter 95-98%iger Schwefelsäure (p.a., Merck Nr.1.00731) versetzt. Zugegeben wird nach ca. 30 min. eine Lösung aus 10 ml 85%iger H_3PO_4 (p.a., Merck Nr. 1.00573) und 0,2 g NaF (p.a., $m = 41,99$ g/mol, Merck Nr. 6449.0250), mit deion. Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Zugegeben werden 10 Tropfen des Indikators. Der Indikator ist eine Diphenylamin-Lösung, wobei 0,5 g Diphenylamin (p.a., $m = 169,23$ g/mol, Merck Nr. 3086) in 20 ml deion. Wasser gelöst und 100 ml H_2SO_4 zugegeben werden. Schließlich wird aus einer 25-ml-Bürette mit Eisenammoniumsulfatlösung (0,5 N $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) rüchtitriert. Um die Eisenammoniumsulfatlösung zu präparieren, werden 196,1 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a., $m = 392,14$ g/mol, Merck Nr. 1.03792) in 800 ml deion. Wasser gelöst, 20 ml H_2SO_4 zugegeben und schließlich auf 1000 ml verdünnt.

Der C_{org} wird mit dieser titrimetrischen Bestimmung nach folgender Formel berechnet:

$$C_{\text{org}} = 10 * (1 - T/S) * [1,0\text{N} * (0,003) * (100/W)]$$

T = Proben titration in ml

S = Blank titration in ml

1N = Normalität der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung

W = Einwaage in g

Die Farbe des Indikators ändert sich von einem tiefen Grünblau über Dunkelgrün zu Blauschwarz. Der Einsatz der Proben titration mit weiteren Tropfen Eisenlösung ergibt einen Übergang zu brillantem Grün. Durch wiederholte Messungen (Blanktitration) werden die Verunreinigung der benutzten Reagenzien und die Normalität der Eisenammoniumsulfatlösung kontrolliert.

3.5 Glühverlust-Bestimmung

Der Glühverlust (LOI = loss of ignition) wurde mittels Gravimetrie bestimmt. Von jeder Probe wurden mindestens zwei unterschiedliche LOI-Bestimmungen durchgeführt. Nur Ergebnisse, die keine großen LOI-Schwankungen bei der Doppelbestimmung aufwiesen, wurden als relativ fehlerfrei betrachtet und als Vorlage zu den weiteren Messungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) akzeptiert.

Zu der LOI-Bestimmung wurden jeweils etwa 2 g Probenpulver in einen gewichtskonstanten Porzellantiegel eingewogen. Die Proben wurden vorher mindestens 24 h lang bei 105 °C getrocknet und einschließlich im Muffelofen mindestens 12 h lang bei 1050 °C auf Gewichtskonstanz gegläht. Während des Glühens werden die leichtflüchtigen Bestandteile, wie z.B. H₂O (Kristallwasser), CO₂ aus Karbonaten, organische Kohlenstoffverbindungen und SO₂ als Restprodukt von Sulfiden, ausgetrieben. Möglicherweise ist auch ein kleiner Anteil des ursprünglichen Fluors bei diesem Glühprozess ausgetrieben worden. Eine Gewichtszunahme bzw. ein Glühgewinn kann das Material durch die Oxidation von FeO zu Fe₂O₃ erhalten. Die Massendifferenz von zuvor eingewogener und anschließend geglähter Probe bestimmt den Glühverlust. Der Glühverlust soll beim prozentualen Ergebnis nur mit einer Dezimalstelle angegeben werden.

3.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) die Gehalte der Haupt- und Spurenelemente von mehreren Gesteinsproben geochemisch analysiert (Anhang III, Tab. III.1 und III.2). Diese Gesteinsproben stellen generell die sedimentären Eigenschaften des gesamten Profils der San Juan-Einheit in den Arbeitsgebieten von San Juan de la Costa und El Cien/Aguajito dar (Anhang II, Abb. II.1 und II.2, Tab. II.1, II.2 und II.3).

Die Messungen der Proben mit den Nomenklaturpräfixen "311-, 324-, 340-, 349-, 382- und 390-" erfolgten unter der Betreuung von Markus Hemmer mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma Philips Typs PW 1480 am Institut für Mineralogie, Universität Hannover. Die Messungen der Proben mit den Nomenklatorsuffixen "-AA, -AAm, -mdt, -Tara, -CCo, -Ajt1 und -Ajt3" wurden unter Beaufsichtigung von Prof. H. J. Tobschall am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

3.6.1 Herstellung der Schmelztabletten

Als Messpräparate werden Schmelztabletten verwendet. Zu ihrer Herstellung wird eine Mischung aus 0,8 g Probenpulver (bei 105 ° C auf Gewichtskonstanz getrocknet) und 4,8 g Lithiumtetraborat (Spectromelt A 10, Merck, getrocknet bei 105 ° C) homogenisiert. Das Produkt wird in einem Pt95/Au5-Tiegel jeweils 5 Min. lang auf einer aus fünf verschiedenen Temperaturstufen (450, 550, 650, 950 und 1050 ° C) bestehenden Brennerkaskade erhitzt. Die ersten drei Stufen entfernen leichtflüchtige Bestandteile (CO₂, H₂O, I, Sulfide und organische Substanz), die bei den höheren, zum Schmelzen bringenden Temperaturen zur Inhomogenität der Schmelztabletten führen können. Die beiden letzten Stufen bilden die Aufschmelzeinheit. Um während der gesamten Schmelze konstante Temperaturen zu gewährleisten, werden die Tiegel auf den zwei letzten Brennern mit Platindeckeln abgedeckt. Der Tiegel wird auf der letzten Brennerstelle mehrmals gleichzeitig schräggestellt und geschwenkt, um durch die Entfernung von Luftblasen einen vollständigen Aufschluss zu garantieren und Homogenität zu gewährleisten. Nach dem Schmelzvorgang wird die Schmelze in eine glühende Pt95/Au5-Ausgießform überführt und unter Gebläsekühlung abgekühlt.

Von jeder Probe wurden wenigsten zwei Schmelztabletten präpariert. Gemessen wurden nur bläschen- und schlierenfreie Schmelztabletten.

3.6.2 Analytische Messung mittels RFA

Analytische Messungen mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie funktionieren auf dem Prinzip der Bestrahlung von Atomen mit Röntgenlicht. Die Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das jeweilige Element. Bei der energiereichen Bestrahlung der Röntgenröhre werden Elektronen aus den inneren Schalen entfernt. Ein Elektron aus der höheren Schale okkupiert die freigelegte Stelle. Energie wird in Form von Röntgenstrahlung elementspezifischer Wellenlänge freigesetzt. Die Bestimmung von Art und Konzentration eines Elementes erfolgt durch die Messung der Intensität dieser Fluoreszenzstrahlungen.

3.6.2.1 Eichung des Röntgenfluoreszenzspektrometers

Zur Eichung des Röntgenfluoreszenzspektrometers wurden die Messparameter Termübergänge (z.B. K α), Spannung und Stromstärke des Generators, grober und feiner Filter, Kollimator, Kristall, 2 θ Winkel, Detektor und Breite der zu messenden Impulshöhenverteilung festgelegt und eingegeben.

Bei der Messung von phosphat- und kalziumkarbonatreichen Proben wurden Monitorproben mit hohen Gehalten des jeweiligen Elements zur Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers eingesetzt.

Anhand der Impulshöhenverteilung wird der zur entsprechenden Messung gebrauchte Bereich der Spannungen und damit der Quantenenergie für die Detektoren festgelegt. Eichkurven wurden nach der Messung bekannter Zusammensetzung von Standards hergestellt und die Konzentration der jeweiligen Elemente gegen die Nettozählraten aufgetragen. Nach dem de Jong Modell wurden Berechnungen angestellt, und die Einflüsse anderer Matrixelemente, die teilweise die Fluoreszenzstrahlung absorbieren, eliminiert.

3.6.2.2 Messbereiche und Nachweisgrenzen

Die Messbereiche der Elemente, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie eingesetzt wurden, sind auf der Tabelle 3-1 angezeigt. Die Konzentrationsverteilung einiger Elemente liegt je nach Gesteinstyp in unterschiedlichen Messbereichen, die von den zur Eichung verwendeten internationalen Standards des eingesetzten Programms abhängig sind. Es wurden verschiedene Standards für die Messung von phosphat- und/oder kalziumkarbonatreichen und damit SiO₂-armen Proben verwendet (Tab. 3-1).

Haupt- elemente	Messbereich (%)	Neben- elemente	Messbereich (ppm)	Neben- elemente	Messbereich (ppm)
SiO ₂	34 – 80	Ba	20 – 2500	Sm	1 - 110
TiO ₂	0,01 – 4	Ce	8 - 2200	Sr	5 - 4000
Al ₂ O ₃	0,1 - 25	Co	2 - 200	Th	4 - 1000
Fe ₂ O ₃	0,2 - 25	Cr	2 - 2500	U	10 - 650
MnO	0,005 - 0,4	La	10 - 150	V	5 - 600
MgO	0,02 - 15	Nb	1 - 120	Y	5 - 200
CaO	0,05 - 15	Nd	1,5 - 100	Zr	10 - 1500
Na ₂ O	0,05 - 12	Ni	5 - 1200		
K ₂ O	0,01 - 15	Pr	3 - 220		
P ₂ O ₅	0,01 - 1,5	Rb	1 - 2200		
F	0,01 - 1				
CaO *	20 - 75				
P ₂ O ₅ *	1,5 – 45				
F *	0,1 - 5				

Tab. 3-1 Messbereiche für die Haupt- und Spurenelemente bei den analytischen Messungen mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Die höheren Messbereiche für CaO*, P₂O₅* und F* wurden mit Hilfe von internationalen Standards zur Kalibrierung und Eichung des Röntgenfluoreszenzspektrometers eingesetzt.

Die Nachweisgrenze ist die Konzentration eines Elementes, für deren Linienintensität die dreifache Standardabweichung des Untergrundrauschens gemessen wird.

3.6.2.3 Fehlerbetrachtung

Es wurden von jeder Probe mindestens zwei Schmelztabletten hergestellt. Die Quote der präparativen Fehler liegt bei der RFA-Analyse um ein bis zu 10-faches höher als die Summe instrumenteller und systematischer Fehler. Bei zu hohen Schwankungen der elementaren Konzentrationsbereiche eines Probenpaares wurden zwei neue Schmelztabletten hergestellt.

Bei der Herstellung von Messtabletten gibt es eine Mehrzahl verschiedener möglichen Fehler. Absorption von Luftfeuchtigkeit im Probepulver vor und während des Wiegens, Verspritzen von Substanz bei der Homogenisierung, Inkorrektheit bei der LOI-Bestimmung, die der Computer als realen Glühverlust bei der Messung der Schmelztabletten betrachtet und damit direkten Einfluss auf die Messergebnisse hat.

Weitere Fehlerquellen sind während des Schmelzvorgangs zu erwarten. Aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung und eventuell unterschiedlicher Korngröße der Proben kann die Verweildauer auf den einzelnen Positionen der Brenner-Kaskade stark variieren. Einige Proben lassen sich auf den zwei letzten Positionen nur schwer aufschließen. Dies führt hier zu einer Verlängerung der Zeitintervalle und damit sehr wahrscheinlich zur Verdampfung geringer Mengen des Schmelzmittels. Die daraus resultierenden Effekte sind kaum einschätzbar.

Mangelnde Homogenität des Probepulvers führt zu unterschiedlichen Analyseergebnissen bei der Doppelbestimmung. Die Berührung der zu messenden Seite der Schmelztablette mit bloßen Händen ist zu vermeiden, da dies eine Kontamination mit Natrium zur Folge haben kann.

Bei der RFA-Messung wurden nur Schmelztabletten gebraucht, die eine optimal glatte Mess-Seite hatten. Da Ablagerung von Staubpartikeln auf der Tablettensoberfläche zur Verfälschung der Messergebnisse führen kann, wurden die Schmelztabletten unter maximalen Schutzbedingungen des Raumklimas (Absauganlage, etc.) gelagert.

Instrumentelle Fehler traten vor allem in Form von Zählratenschwankungen auf. Die Zählraten sind individuell der einzelnen Elementlinien angepasst und über den internen Standard BAS-O korrigiert. Der relative Fehler ist bei Linien mit hoher Zählrate kleiner als bei Linien mit geringerer Zählrate. Zur Verringerung der instrumentellen Fehler wurden die Messungen nur unter kalibrierten Messbedingungen des Röntgenfluoreszenzspektrometers durchgeführt. Wiederholungsmessungen an ein und derselben Schmelztablette mussten durchgeführt werden, um zufällige Fehler statistisch erfassen zu können. Der instrumentelle Fehlerbereich wird statistisch durch die Standardabweichung (STABW) je Element der

Wiederholungsmessung an einer Standardprobe errechnet. Die Standardabweichung ist ein Maß dafür, wie weit die jeweiligen Werte um den Mittelwert (Durchschnitt) streuen. STABW ist nach folgender Formel berechnet worden:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Im Allgemeinen beträgt die Höhe der statistischen instrumentellen Fehler (Standardabweichung) bei den Hauptelementen < 0,35 % und bei den Spurenelementen < 1 % (Tab. 3-2 und Tab. 3-3).

Unter der Berücksichtigung der Fehlerbereiche der systematischen Messmethodik sowie der korrekten Arbeitsweise bei der Herstellung von Schmelztabletten, erreichen die Messergebnisse gute Übereinstimmungen, wenn z. B. bei Elementen mit einem Gehalt von > 10 ppm die relative Standardabweichung < 10 % ist. Andere systematische Fehler, wie z.B. Matrixeffekte, Linienüberlappungen und eine mögliche Gerätedrift sind statistisch nicht zu überprüfen. Überprüfung kann nur durch Messung von Monitorproben und Rekalibration geschehen.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	
Min.	73,58	0,21	13,56	1,87	0,41	
Max.	73,93	0,22	13,72	1,99	0,47	
STABW	0,175	0,005	0,08	0,06	0,03	
Mittelwert	73,755	0,215	13,64	1,93	0,44	
	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
Min.	0,23	0,96	2,93	4,87	0,051	98,671
Max.	0,28	1,02	3,13	4,97	0,058	99,788
STABW	0,025	0,03	0,1	0,05	0,0035	
Mittelwert	0,255	0,99	3,03	4,92	0,0545	99,2295

Tab. 3-2 Statistik von Standardabweichung, Minimum-, Maximum-, und Mittelwert der Hauptoxidgehalte des Standards „BAS“. Das Messverfahren wurde 6-mal nacheinander an der gleichen Schmelztablette durchgeführt.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
Min.	8,01	0,23	0,71	0,37	0,08	0,21
Max.	8,12	0,25	0,82	0,44	0,1	0,33
STABW	0,08	0,01	0,08	0,05	0,09	0,27
Mittelwert	8,07	0,24	0,77	0,41	0,01	0,08
	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	Summe
Min.	50,65	0,09	0,12	34,7	3,56	98,53
Max.	51,03	0,13	0,16	35,08	3,68	100,14
STABW	0,35	0,11	0,14	0,27	0,08	
Mittelwert	50,74	0,03	0,03	34,89	3,62	99,34

Tab. 3-3 Statistik von Standardabweichung, Minimum-, Maximum-, und Mittelwert der Hauptoxidgehalte des Phosphoritsstandards „BU-CRAA“. Nach Kalibrierung und Eichung des Röntgenfluoreszenzspektrometers zur Bestimmung höherer Messbereiche von CaO, P₂O₅ und F wurde das Messverfahren an der gleichen Schmelztablette 6-mal nacheinander durchgeführt.

3.7 Mineralverteilung

Aus den Ergebnissen der Hauptelementanalysen ist der Mineralanteil von Apatit, Dolomit, Calcit, Alumosilikat (terrigen Anteil), Silica (Siliziumdioxid) und organischer Substanz bei den Sedimenten der San Juan-Einheit berechnet worden (Anhang III, Tab. III.3). Dieses mathematische Verfahren, ähnlich wie die mathematische Prozedur von ISAACS (1983) und MEDRANO & PIPER (1992), ist für die mineralogische Schilderung von marinen Sedimenten in Bezug auf Material mit hohem Phosphorgehalt konzipiert worden. Die Formeln zu dieser Mineralberechnung sind in der Tab. 3-4 angegeben. Die tuffitischen Lagen der San Juan-Einheit sind bei dieser mineralogischen Kalkulation nicht mit einbezogen worden. Ihre chemischen Ergebnisse deuten dennoch auf saure bis intermediäre Tuffgesteine.

Voraussetzung zu dieser Berechnung des mineralogischen Sedimentanteils ist die Annahme, dass gleichartige Sedimentkomponenten eine chemisch/mineralogische identische Zusammensetzung in der gesamten Schichtfolge aufweisen. Gleichartige Komponenten zeigen in der Natur tatsächlich eine ähnliche, aber keine homogene Zusammensetzung. Es sind von daher minimale Kalkulationsfehler in unterschiedlichen Dimensionen von Schicht zu Schicht zu erwarten. Trotzdem ist dieses mathematische Verfahren aussagekräftig genug, um mineralogische Eigenschaften in den Sedimenten der San Juan-Einheit aufzuzeigen.

Apatit	$Apatit = \frac{P_2O_5 - (0,01 * Al_2O_3)}{0,406}$
Dolomit	$Dolomit = \frac{MgO - (0,15 * Al_2O_3)}{0,219}$
Calcit	$Calcit = \frac{CaO - (0,25 * Al_2O_3) - (0,555 * Apatit) - (0,304 * Dolomit)}{0,56}$
Alumosilikat	$Alumosilikat = 6,0128 * Al_2O_3$
Silica	$Silica = SiO_2 - (Al_2O_3 * 3,6781)$
Org. Substanz	$org. Substanz = 1,5 * C_{org.}$

Tab. 3-4 Formeln zur Berechnung der Mineralverteilung in den Sedimenten der San Juan-Einheit. Modifizierte Formeln für die Sedimente der San Juan-Einheit nach ISAACS (1983) und MEDRANO & PIPER (1992).

3.7.1 Apatit

Der Gehalt des Apatits (Frankoliths) in den Sedimenten der San Juan-Einheit wurde direkt unter Vorgabe der P_2O_5 -Konzentration errechnet (s. Tab. 3-4). Der gesamte P_2O_5 -Gehalt ist mit Ausnahme von 0,16 % des terrigenen Anteils, der einen Teil der Struktur der Alumosilikate ausmacht (WEDEPOHL 1969), völlig im Apatit integriert. Es wurde angenommen, dass Frankolith über ein P_2O_5 /Apatit-Verhältnis von 0,406 (SLANSKY 1986) verfügt und somit mit folgender chemischen Formel stöchiometrisch sich manifestieren lässt:



Die graphische Darstellung zwischen den P_2O_5 - und den berechneten Apatitkonzentrationen in den Sedimenten der San Juan-Einheit zeigt ein P_2O_5 /Apatit-Verhältnis von 0,4073 (Abb. 3-1). Dieser Wert stimmt mit dem Wert des P_2O_5 /Apatit-Verhältnisses der oben genannten stöchiometrischen Formel des Frankoliths überein. Außerdem lässt sich aus der hohen Korrelation der P_2O_5 /Apatit-Trendlinie ($R^2 = 0,99$) in der Abb. 3-1 feststellen, dass der größte P_2O_5 -Anteil in den Sedimenten der San Juan-Einheit sich hauptsächlich im Apatit befindet.

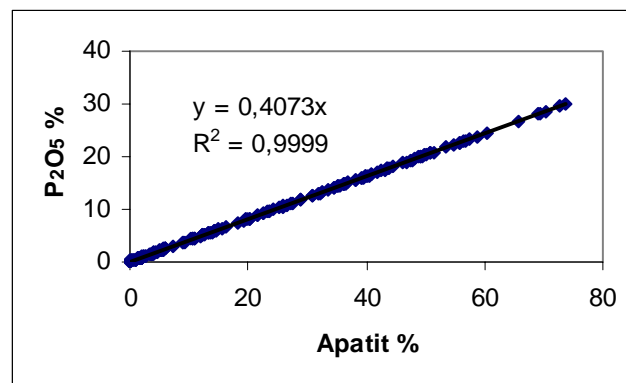


Abb. 3-1 Vergleichsdarstellung zwischen den Konzentrationen von P_2O_5 und den gerechneten Gehalten an Apatit in den Sedimenten der San Juan-Einheit.

3.7.2 Dolomit

Die Kalkulation des Dolomitgehalts erfolgte durch die MgO-Konzentration (Tab. 3-4). Es wurde darauf geachtet, dass MgO nicht nur im Dolomit, sondern auch im detritischen Anteil der Sedimente vorhanden ist. Dolomit besteht im Durchschnitt aus 21,9 % MgO. „Worldwide shales“ führen etwa 2,5 % MgO (WEDEPOHL 1969). Dabei ist Dolomit gleich Null, wenn der MgO-Wert niedriger als „ $0,15 \cdot Al_2O_3$ “ ist. Der Wert „ $0,15 \cdot Al_2O_3$ “ errechnet sich aus dem durchschnittlichen MgO-Gehalt im Alumosilikat, d.h. „ $6,0128 \cdot 0,025 Al_2O_3$ “.

3.7.3 Calcit

Die Kalkulation des prozentualen Calcitgehalts erfolgte aus der CaO-Konzentration. Es wurden zuerst aus dem gesamten CaO-Gehalt die CaO-Anteile von Apatit (55,5 %), Dolomit (30,4 %) und Alumosilikat (3,9 %) abgezogen und schließlich die übliche CaO-Konzentration im Calcit (56% CaO) berücksichtigt (Tab. 3-4).

In der Abb. 3-2 wird das Verteilungsmuster zwischen dem Calcit- und dem gesamten CaO-Gehalt in den Schichten der San Juan-Einheit dargestellt. Die Trendlinie zeigt schematisch das CaO-Konzentrationsverhältnis im Calcit (56,3 %). Die CaO-Werte, die oberhalb der Trendlinie liegen, beziehen sich auf die CaO-Anteile in Dolomit, Alumosilikat und Apatit.

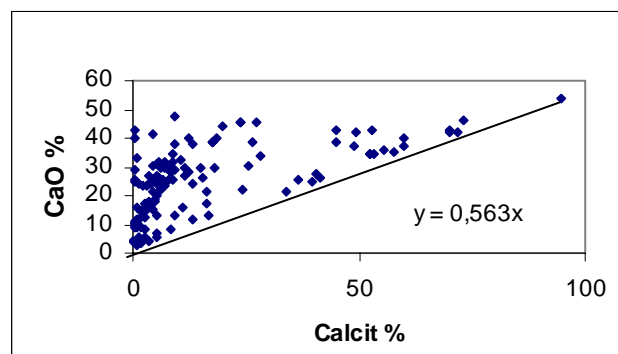


Abb. 3-2 Graphische Darstellung der prozentualen Konzentrationsverteilung von CaO und den errechneten Calcitgehalten in den Sedimenten der San Juan-Einheit. Die CaO/Calcit-Trendlinie (Minimalverhältnis) zeigt einen CaO-Gehalt im Calcit von ca. 56 %. CaO-Konzentrationswerte, die oberhalb dieser Trendlinie liegen, sind CaO-Anteile von Apatit, Dolomit und Alumosilikat.

3.7.4 Alumosilikate

Die Berechnung des terrigenen Anteils (Alumosilikate) erfolgte direkt aus dem Al_2O_3 -Gehalt (Tab. 3-4). Dazu wurde zuerst das Residuum festgesetzt. Residuum ist das proportionale Endprodukt des totalen Gesteins nach der Subtraktion der Fraktionen von Apatit, Calcit, Dolomit und organischer Substanz.

$$\text{Residuum} = 100 - (\text{Apatit} + \text{Calcit} + \text{Dolomit} + \text{org. Substanz})$$

Residuum beinhaltet die gesamte Silikatfraktion, d. h. die detritische Fraktion (Alumosilikate und detritischer Quarz) und Silica (hydrogenetisches und biogenetisches Siliziumdioxid).

$$\text{Residuum} = \text{Alumosilikat} + \text{Silica}$$

Das minimale Verhältnis zwischen dem Residuum- und dem Al_2O_3 -Gehalt (Abb. 3-3) dient als Kalkulationsfaktor („6,0128“ in den Sedimenten der San Juan-Einheit). Dieser Wert wird mit dem jeweiligen Al_2O_3 -Schichtgehalt multipliziert, um den Alumosilikatanteil in diesen Sedimenten zu erhalten (Tab. 3-4).

$$\text{Alumosilikat} = \text{Al}_2\text{O}_3 * 6,0128$$

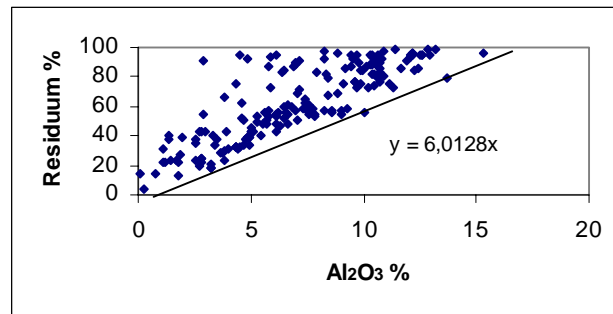


Abb. 3-3 Graphische Vergleichsdarstellung zwischen dem Residuum- und dem Al_2O_3 -Gehalt in den Sedimenten der San Juan-Einheit. Die Trendlinie zeigt das minimale Gehaltsverhältnis zwischen Al_2O_3 und Residuum in diesen Sedimenten.

3.7.5 Silica

Der Gehalt von Silica (Kieselmineralen) kann aus der Subtraktion der detritischen Fraktion vom Residuum berechnet werden:

$$\text{Silica} = \text{Residuum} - \text{Alumosilikat}$$

Der Kieselmineralgehalt kann für die Sedimente der San Juan-Einheit auch nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\text{Silica} = \text{SiO}_2 - (3,6781 * \text{Al}_2\text{O}_3)$$

Der Kalkulationsfaktor „3,6781“ wurde aus dem minimalen Verhältnis zwischen SiO_2 und Al_2O_3 in den Sedimenten der San Juan-Einheit ermittelt (ohne Tufflagen) (Abb. 3-4).

Obwohl sich beide mathematische Verfahren zur Kalkulation von Silica mit einer hohen Korrelation ($R^2 = 0,9709$) miteinander verglichen lassen (Abb. 3-5), wurde das zweite Kalkulationsverfahren „Silica = $\text{SiO}_2 - (3,6781 * \text{Al}_2\text{O}_3)$ “ in dieser Arbeit eingesetzt, um Kalkulationsfehler aus den Berechnungen von Apatit, organischer Substanz, Dolomit und Calcit, deren Werte für die Berechnung von Residuum benötigt werden, zu vermeiden.

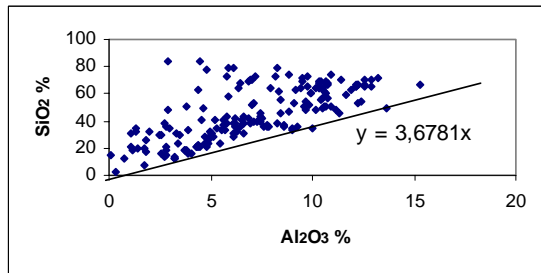


Abb. 3-4 Verteilungsmuster zwischen den prozentualen Konzentrationen von SiO_2 und Al_2O_3 in den Sedimenten der San Juan-Einheit. SiO_2 -Werte, die über der minimalen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trendlinie liegen, weisen auf Silica hin.

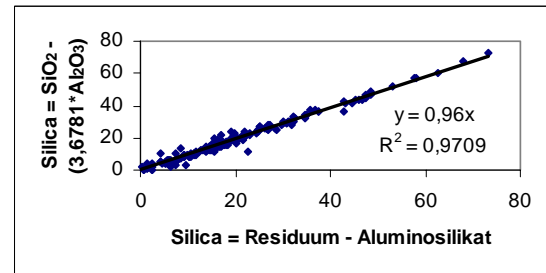


Abb. 3-5 Vergleichsdarstellung der Silica-Gehaltswerte in den Sedimenten der San Juan-Einheit nach zwei verschiedenen Kalkulationsmodellen (s. Text).

Eine Trennung zwischen hydrogenetischem und biogenetischem Silica ist aus den Ergebnissen der chemischen Analysen mathematisch nicht zu ermitteln. Die Differenzierung zwischen „Opal-A“ und „Opal-CT“ aus der SiO_2 -Mineralfraktion wäre mittels Elektronenmikroskopie oder Röntgenpulverdiffraktometrie (RDA) ausfindig zu machen.

3.7.6 Organische Substanz

Der Gehalt der organischen Substanz lässt sich durch die Multiplikation des Gehalts des analysierten organischen Kohlenstoffes (s. 3.4) mit dem Kalkulationsfaktor, der für die Schichten der San Juan-Einheit „1,5“ zutrifft, berechnen (Abb. 3-6).

$$\text{org. Substanz} = C_{\text{org.}} * 1,5$$

Der Wert „1,5“ dieses Kalkulationsfaktors wurde nach dem minimalen Verhältnis zwischen den Werten der zuerst errechneten organischen Substanz (s. u.) und des Glühverlusts (LOI) festgesetzt (Abb. 3-6). Durch Bestimmung der Massendifferenz von frisch eingewogener und dann geglühter Probe wird der LOI

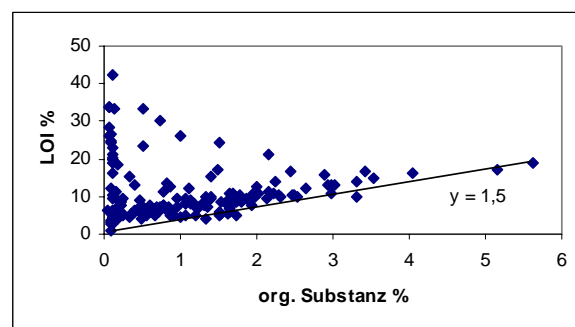


Abb. 3-6 Vergleichsdarstellung zwischen LOI und kalkulierter organischer Substanz. Die Trendlinie zeigt den Anteil der organischen Substanz bei den LOI-Werten.

ermittelt (s. 3.5). Während des Glühens werden die leichtflüchtigen Bestandteile ausgetrieben. Bei geologischem Material handelt es sich hauptsächlich um CO_2 aus den Karbonaten, C_{org} aus der organischen Substanz, H_2O_k (Kristallwasser) aus den Alumosilikaten (detritische Fraktion), SO_2 aus Sulfiden und wahrscheinlich für die phosphatreichen Sedimente der San Juan-Einheit auch ein minimaler Anteil des F aus dem Apatit. Damit lässt sich aus dem LOI-Wert, der Gehalt von organischer Substanz, anorganischem Kohlenstoff und Kristallwasser berechnen:

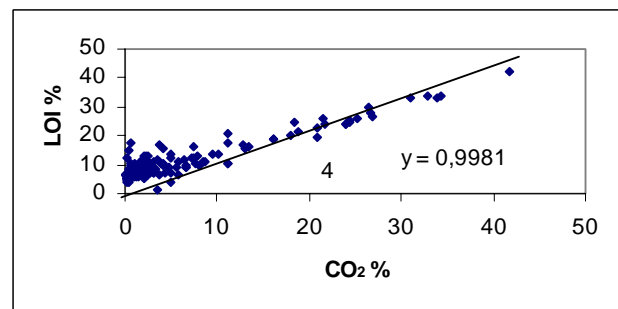


Abb. 3-7 Gegenüberstellung der Werte von LOI und CO_2 in den Sedimenten der San Juan-Einheit.

$$LOI = [(org. Substanz) + (H_2O_k) + (Karbonate)]$$

Der Gehalt der organischen Substanz lässt sich mathematisch aus der Subtraktion der LOI-Anteile von Kristallwasser und Karbonat aus den gesamten LOI-Werten errechnen. Bei den Sedimenten der San Juan-Einheit wurde folgende Formel angewendet:

$$org. Substanz = LOI - [(Al_2O_3 * 0,43) + (Dolomit * 0,47) + (Kalzit * 0,44)]$$

Die Berechnung des Karbonatgehalts bezieht sich grundsätzlich auf den CO_2 -Anteil im Dolomit und Calcit:

$$CO_2 = (Dolomit * 0,47) + (Kalzit * 0,44)$$

Der Gehalt des Kristallwassers in den marinen Sedimenten der San Juan-Einheit liegt durchschnittlich bei ca. 7 % des Anteils der terrigenen Fraktion ($\text{Al}_2\text{O}_3 * 6,0128$). Die minimale Konzentration des Kristallwassers in diesen Sedimenten liegt bei ca. 3,8 % der terrigenen Fraktion. Die durchschnittliche Kristallwasserkonzentration im detritischen Sedimentanteil dieser Sedimente lässt sich aus dem durchschnittlichen Tendenzwert (0,4271) zwischen LOI und Al_2O_3 (Abb. 3-8) mit folgender Formel berechnen:

$$H_2O_k \% = \frac{0,4271 * 100}{6,0128} \cong 7\%$$

Die mathematische Dispersion bei der Vergleichsdarstellung der LOI/ CO_2 -Werte (Abb. 3-7) ist im Allgemeinen etwas geringer als bei LOI/org. Substanz (Abb. 3-6) und LOI/ Al_2O_3 (Abb. 3-8). Insofern lässt sich aussagen, dass der anorganische CO_2 -Anteil in der überwiegenden Anzahl der untersuchten Sedimentproben den größten prozentualen Anteil des LOI verursacht. Es kommen jedoch in der San Juan-Einheit einige Lagen (überwiegend Tonsteine)

vor, die einen relativ hohen Anteil des C_{org} enthalten. In der Abb. 3-6 liegen diese Lagen am Rand der minimalen LOI/org. Substanz-Trendlinie.

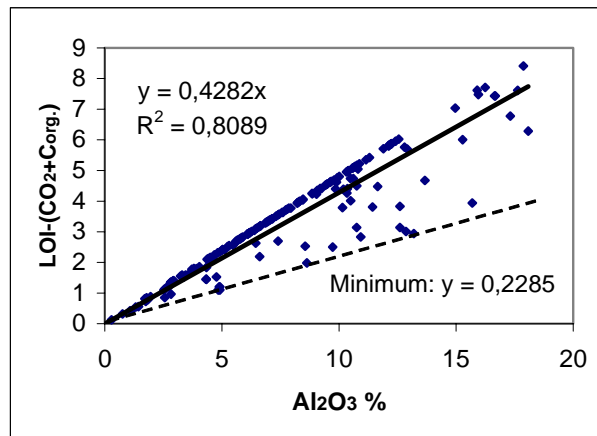


Abb. 3-8 Graphischer Vergleich zwischen dem Al₂O₃-Gehalt und den Ergebnissen aus der Anteilsabstraktion des org. und anorg. Kohlenstoffs von der gesamten LOI.

3.8 Statistische Methoden

Um die Auswertung der zahlreichen und komplexen Datensätze zu simplifizieren, wurden im Rahmen dieser Forschungsarbeit verschiedene statistische Methoden verwendet. Diese Methoden ermöglichen die Zusammenstellung der Daten zur Beschreibung, Darstellung und Analyse von Sachverhalten in den Sedimenten der San Juan-Einheit. Dazu sollen die Daten selbst messbar sein und in einer großen Anzahl vorliegen. Diese letzte Voraussetzung ist in einigen Untersuchungsfällen bei dieser Forschungsarbeit nicht erfüllt. Ihre geringe Datenanzahl bietet dabei keine formale Modellvorstellung, ermöglicht aber eine relativ zuverlässige statistische Datenanalyse.

Durch univariate, bivariate und multivariable Datenanalyse ist im Rahmen dieser Forschungsarbeit die Beschreibung und die Strukturierung des unübersichtlichen und umfangreichen Datenmaterials festgelegt worden. Die univariate Analyse untersucht die Verteilung einer einzelnen Variablen bzw. eines Merkmals über alle Merkmalausprägungen hinweg. Bei ordinal-skalierten Daten beschränkt sich die Analyse auf die Darstellung der absoluten und relativen Häufigkeiten. Mittelwert und Standardabweichung wurden bei einzelnen chemischen Daten in den unterschiedlichen Sedimenttypen der San Juan-Einheit untersucht. Das bivariate Verfahren wurde durch einfache Korrelationsanalyse durchgeführt. Außerdem ist in mehreren Diagrammen die Regressionsgerade von zwei metrischen Variablen dargestellt. Die Beziehungen zwischen mehreren Variablen wurden durch die Faktorenanalyse untersucht und interpretiert.

3.8.1 Mittelwert und Standardabweichung

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden aus einigen Schichten der San Juan-Einheit mehrfach Proben genommen und chemisch untersucht (s. 3.1). Die Schichtproben stammen selbst aus unterschiedlichen Stellen im Gebiet von San Juan de la Costa (Abb. 1-2; Anhang I, Abb. I.1). Diese Untersuchung sollte eventuelle Gehaltsvariationen im horizontalen Verlauf dieser Lagen feststellen. Es wurden aber grundsätzlich keine großen Konzentrationsabweichungen im horizontalen Verlauf dieser Lagen erkannt. Schichten, die allerdings mehrfach untersucht wurden, befinden sich im stratigraphischen Profil von Agua Amarga mit dem Nomenklatorsuffix -X dargestellt (Anhang II, Abb. II.1, Tab. II.1 und Tab. II.2). Ihre chemischen Mittelwerte wurden bei mathematischen Verfahren dieser Forschungsarbeit mit dem chemischen Datensatz anderer Schichten, die nur aus einer Stelle geprobt und analysiert wurden, einbezogen. In den meisten Fällen weichen die Mittelwerte nur geringfügig von den entsprechenden Medianwerten ab.

Der Mittelwert (auch arithmetisches Mittel genannt) ist der Durchschnittswert einer Datenreihe. Bei seiner Berechnung wird die Größe jedes Elementwertes berücksichtigt und mit folgender Formel berechnet:

$$A = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

- $x_1 + x_2 + \dots + x_n$ = Elementwerte
- n = Anzahl der Elemente

Der Median ist der Zentralwert einer Zahlenreihe. Median ermittelt somit eine Vorstellung des Zentrums von einer Gesamtpopulation. Für symmetrische Verteilungen gehen die Werte des Medians und des Mittelwerts nur wenig auseinander.

Wie weit die jeweiligen Werte um den Mittelwert (Durchschnitt) abweichen, wird von der Standardabweichung ermittelt. Die Berechnung der Standardabweichung erfolgt mit folgender Formel:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x^2 - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

3.8.2 Regressionsgerade

Auf verschiedenen graphischen Darstellungen zweier Datenreihen wird ihre lineare Regression (Trendlinie) angezeigt. Diese Regressionsgerade beschreibt die durchschnittliche lineare Abhängigkeit eines metrischen Elements (abhängige Variable) von einem anderen metrischen Element (unabhängige Variable), d. h. ihre einseitige lineare Beziehung.

Die lineare Regression wird in dieser Arbeit nach dem mathematischen Modell der kleinsten Quadrate wie folgt berechnet:

$$y = m_1x_1 + m_2x_2 + \dots + b$$

also :

$$y = mx + b$$

- y = abhängige Variable
- x = unabhängige Variable
- m = Wert, der die Neigung der Regressionsgerade darstellt
- b = Parameter, der den y -Wert für $x = 0$ angibt.

Ausgangspunkt der Regressionsanalyse ist das Eintragen der Messwerte der beiden untersuchten Variablen (x/y) in ein Streudiagramm. Die Streuung der Messwerte führt zu Punktanordnungen, die in Extremenfällen entweder einen linearen, funktionalen Zusammenhang ($R^2 = 1$) oder keinen Zusammenhang zwischen den Variablen erkennen lassen ($R^2 = 0$).

3.8.3 Korrelationsanalyse

Mit Hilfe der Korrelationsanalyse kann festgestellt werden, ob eine Beziehung zwischen zwei Elementen besteht. Gegenstand der Korrelationsanalyse ist also die Bestimmung eines Koeffizienten für den Grad der bilateralen Beziehung. Messbar wird diese Beziehung bei einer Kardinalskala mit dem Korrelationskoeffizient, der die Stärke des Zusammenhangs zwischen den beiden Elementen bestimmt. Der Wertebereich dieses Korrelationskoeffizienten sollte zwischen Null (keine Korrelation) und Eins (vollkommene Korrelation) liegen. Bei der Korrelationsermittlung ist es zu beachten, dass der berechnete Zusammenhang zwischen zwei Elementen nicht unbedingt von einem dritten Element beeinflusst wird und dies zu einer Unsinn- oder Scheinkorrelation führen kann. Einflussfaktoren von einem dritten Element können mathematisch nicht erfasst werden, sollten aber aus fachlicher Sicht vermutet werden.

Der Korrelationskoeffizient wird nach Pearsons linearer Korrelation gemäß folgender Formel berechnet:

$$r = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{[n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2][n \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

- r = Korrelationskoeffizient
- x und y = Wertepaare
- n = Anzahl der Wertepaare

3.8.4 Faktorenanalyse

Durch die Faktorenanalyse werden größere Mengen von Variablen auf eine kleinere Zahl voneinander unabhängiger Größen, den sogenannten Faktoren, reduziert. Durch die Reduzierung der Datenmenge entsteht eine einfache mathematische Struktur, die die Zusammenhänge zwischen den beobachteten Elementen über Faktorenladungen erklärt. Im mathematischen Sinne sind Faktorladungen also nichts anderes als Maßgrößen zwischen Variablen und Faktor oder anders ausgedrückt: Sie sind der Korrelationskoeffizient zwischen Faktor und Variablen. Ihre Werte liegen zwischen +1 und -1, wobei bei Null keine Korrelation vorliegt. Positive und negative Werte bilden zwei getrennte Gruppen innerhalb eines Faktors.

4 Lithofazies der San Juan-Einheit.

Die San Juan-Einheit besteht grundsätzlich aus fünf verschiedenen Lithofazies:

- 1) sandigen Phosphoriten und phosphatischen Sandsteinen,
- 2) phosphathaltigen, teilweise silifizierten und auch kalkhaltigen Ton-Siltsteinen,
- 3) Schillkalksteinen und sandigen Mergeln,
- 4) Konglomeraten mit überwiegenden vulkanischen Geröllen und
- 5) Tuffen/Tuffiten (Vulkaniklastika)

Feinklastische Lagen erscheinen am zahlreichsten in der unteren Hälfte der Sedimentfolge der San Juan-Einheit (Anhang II, Abb. II.1 und Abb. II.2). Ihre Bildung fand grundsätzlich zwischen dem Schelf und der Übergangszone Schelf/Vorstrand in einem relativ ruhigen Ablagerungsmilieu statt. Eingebettet zwischen diesen Feinsedimenten kommen mehrere Phosphorite und Sandlagen vor. Im Vergleich zu den Feinsedimenten sind diese sandigen Sedimente unter höheren energetischen Ablagerungsbedingungen entstanden, die für den Schelfbereich als anormal gelten können. Phosphorite erscheinen etwas häufiger im mittleren Profilbereich der San Juan-Einheit. Sandlagen sind im unteren Profilbereich überwiegend fein und mit einem hohen siltigen Anteil. Im oberen Profilbereich erscheinen die Sandlagen häufiger und im Allgemeinen mit einem niedrigeren Siltanteil. Schillkalklagen kommen in der San Juan-Einheit überwiegend im obersten Drittel des Profilbereichs vor. Im unteren Profilbereich tritt eine geringe Anzahl von dünnen kalkigen Lagen auf. Konglomerate, die im horizontalen Verlauf der San Juan-Einheit nicht überall auftreten, finden sich ausschließlich im Top der San Juan-Einheit. Mehrere saure bis intermediäre Tuffe liegen in der San Juan-Einheit zwischen den marinen Sedimenten, hauptsächlich eingebettet zwischen den Feinsedimenten. Somit erscheinen diese vulkaniklastischen Lagen überwiegend in der unteren Hälfte der San Juan-Einheit.

4.1 Phosphorite

Das geologische und wirtschaftliche Wahrzeichen der San Juan-Einheit sind ihre sandigen Phosphorite, die sich hauptsächlich aus der Ablagerung allochthoner Sedimentkomponenten zusammensetzen. Diese Phosphorite bestehen zum großen Teil aus phosphatischen Körnern (Peloiden, Ooiden, Intraklasten, Knochen und Koproolithen) (s. 5.1), die relativ oft, aber in viel geringerer Anzahl auch in den anderen Sedimenttypen (im Weiteren auch als Nebengesteine bezeichnet) der San Juan-Einheit auftreten.

SLANSKY (1986) schlägt einen minimalen 18 % P_2O_5 -Gehalt für Phosphorite vor. Der durchschnittliche P_2O_5 -Gehalt von den „worldwide shales“ liegt bei 0,16 % (WEDEPOHL 1969). Oberhalb dieses Gehalts dürfte der Begriff „phosphatisch“ verwendet werden. Nach diesen beiden Prinzipien wären die sandigen phosphatischen Lagen der San Juan-Einheit in zwei Gruppen aufzugliedern: 1.- Phosphorite ($\geq 18\% P_2O_5$) und 2.- phosphatische Sandsteine ($> 0,16\% - < 18\% P_2O_5$).

Eine Trennung zwischen Phosphoriten und phosphatischen Sedimenten nach dem 18 % P_2O_5 -Gehalt ist aber an sich wenig relevant, um die Phosphoritgenese in der Sedimentfolge der San

Juan-Einheit zu erklären. Insofern werden im Rahmen dieser Forschungsarbeit als „Phosphorit“ sandige phosphathaltige Sedimente mit einem minimalen P-Gehalt von etwa 6 % P_2O_5 und aufwärts bezeichnet. Der gemessene P-Gehalt in den sandigen Sedimenten der San Juan-Einheit schwankt zwischen 0,47 % und 29,60 % P_2O_5 (Anhang III, Tab.III.1; Anhang IV, Abb. IV.1).

4.1.1 Stratigraphische Auswertung

Phosphorite in der San Juan-Einheit sind prinzipiell sandige Massentransportsedimente, die hauptsächlich aus allochthonen umgelagerten Komponenten bestehen. Die Umlagerung dieser Komponenten geschah in der Regel offwärts und im dynamischen Sinne gestartet aus einem flachmarinen Milieu. Infolgedessen bestehen die Phosphorite in der San Juan-Einheit hauptsächlich aus Sedimentkomponenten, die ursprünglich in einem flachmarinen Milieu zuerst sedimentiert oder gebildet wurden, die aber schließlich durch Massentransportprozesse in tiefere marine Bereiche verfrachtet wurden. Die meisten von diesen Phosphoritlagen liegen selbst in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit zwischen hemipelagischen feinklastischen Sedimenten.

In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Dichte turbiditischer Ströme, sowie ihrer zeitlichen Variationen in ihrer Geschwindigkeit und Aktionsräumlichkeit gibt es weite Aufbauvariationen in vertikalem Sinne von Massentransportsedimenten (KNELLER & McCAFFREY 2003). Die Mächtigkeit der Phosphoritlagen schwankt in der San Juan-Einheit von nur einigen cm bis zu über 2 m (Anhang II Abb.II.1 und II.2). In diesen Phosphoritlagen finden sich unterschiedliche Gefüge, deren Analyse auf diverse Transportvorgänge und Ablagerungsbedingungen, die die Bildung der Phosphorite begünstigten, hindeuten.

4.1.1.1 Phosphorit-Sturmlagen

Mehrere Phosphoritlagen in der San Juan-Einheit wurden höchstwahrscheinlich durch Sturmereignisse entwickelt (GALLI et al. 1986, SCHWENNICKE 1992). Diese phosphatischen Sturmlagen (Abb. 4-1) sind im Allgemeinen arm an Matrixanteil und normalerweise nur wenige cm dick. Sie sind durchweg schlecht sortiert und in den meisten Fällen nicht oder nur leicht gradiert. Sedimentkörner sind in diesen Lagen schlecht orientiert. Schrägschichtung, wie sie bei Sturmsandlagen oft zu erkennen ist, erscheint generell in den Phosphorit-Sturmlagen der San Juan-Einheit nicht. Postsedimentäre Aufarbeitung (z. B. Bioturbation) könnte aber die originale Schichtung in diesen Lagen ausradiert haben. Die phosphatischen Sturmlagen liegen auf Erosionskontakt an ihrer Basis diskordant zum Top der unterliegenden feinklastischen Schicht. Überdeckt wurden diese Phosphorit-Sturmlagen in der Regel von unverwühlten feinklastischen Lagen, die möglicherweise in einigen Fällen auch z. T. aus der Endphase der gleichen Suspensionswolke der sandigen Sturmlage stammen.

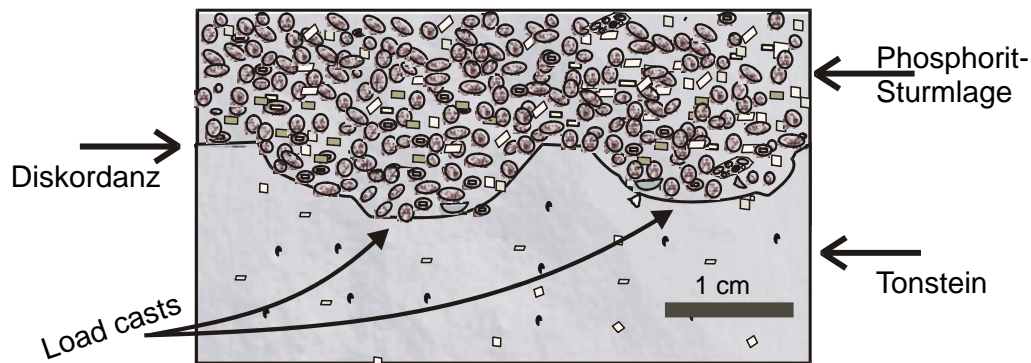


Abb. 4-1 Darstellung einer Phosphorit-Sturmlage, die auf einer Tonlage diskordant abgelagert wurde. Die Sedimentkomponenten dieser Sturmlage erscheinen generell wenig orientiert und gradiert. Phosphatische Intraklasten und Knochenfragmente kommen generell in diesen Lagen zahlreich vor. Im Top des Feinsediments kommen load casts vor, die durch das Einsinken des Materials der schnell abgelagerten Sandlage in die tonige Unterlage entstanden sind.

4.1.1.2 Phosphorite mit Hummocky cross-stratification

Hummocky cross-stratification (HCS) wurde aus einem Aufschluss mit Phosphoriten der San Juan-Einheit beschrieben (GALLI et al. 1990, SCHWENNICKE 1992). Phosphoritlagen mit möglicher HCS sind in der San Juan-Einheit relativ selten und erscheinen normalerweise in phosphatischen Sandpaketen, deren Mächtigkeit in der Regel einige dm erreicht. Die idealisierte HCS-Sequenz setzt sich aus verschiedenen Gliedern zusammen. Sie beginnt diskordant mit einer Bearbeitungslage mit Sohlmarken. Nach diesem Erosionskontakt kommt die eigentliche Hummocky-Zone mit unterschiedlichen Schrägschichtungssets (lamina sets), d.h. Laminen, die in der Hummocky-Zone in unterschiedlichen Richtungen liegen und bis zum Top horizontal (F flat laminae) hingelegt werden. Oszillationsrippeln (X cross laminae) und durchwühlte Schlammschicht (M Mudstone) sind die zwei klassischen Endglieder einer HCS-Sequenz. Nach HARMS et al. (1982) wird HCS gewöhnlich von überdimensionalen oszillierenden Wasserbewegungen zwischen unterem Vorstrand und innerem Schelf gebildet. DUKE (1985) führt die Erzeugung von HCS zu 75% auf Hurrikane und zu 25% auf Winterstürme zurück.

Allerdings ist aus meiner Sicht das Auftreten von HCS-Strukturen innerhalb der Turbiditabfolgen wenig wahrscheinlich. Möglich wäre, dass es sich bei den als HCS-Strukturen beschriebenen Phänomen um stehende Wellen handelt, die in Turbiditen vorkommen können (mündliche Mitteilung U. Winsemann).

4.1.1.3 Phosphoritlagen mit Bouma-Sequenz

Die Bouma-Sequenz erscheint meist unvollständig in einigen Phosphoritlagen der San Juan-Einheit (SCHWENNICK 1992). Diese Phosphorite sind sedimentäre Lagen, die durch Suspensionsströme (turbidity currents) formiert wurden. Die vollständige Bouma Sequenz setzt sich aus den bekannten A-D Gliedern zusammen (Abb. 4-2). Das Ende der Bouma Sequenz wird von der Lage E festgelegt (Abb. 4-2). Die Lage E besteht aus dem feinklastischen hemipelagischen Sediment und ist in diesem Sinne nicht mehr Glied der Bouma-Sequenz.

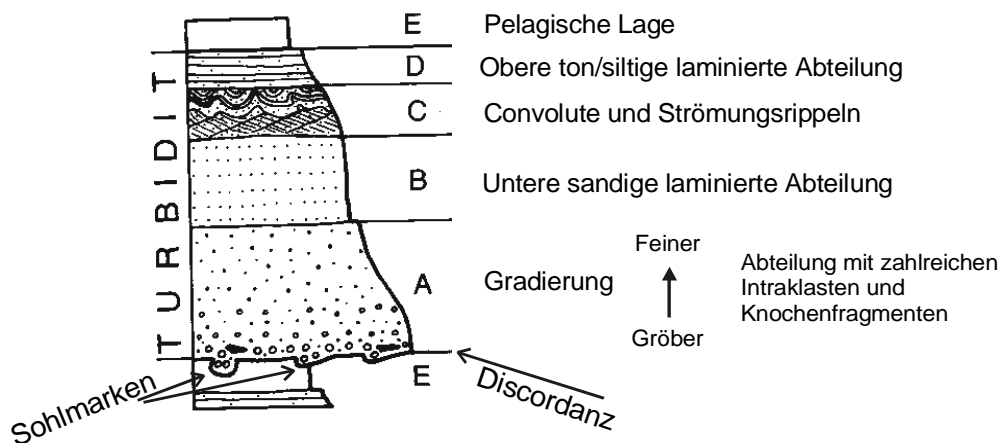


Abb. 4-2 Darstellung der vollständigen Bouma-Sequenz mit ihren Gliedern (nach BOUMA 1962). Der Idealturbidit setzt sich aus den A-D Gliedern zusammen. Die Bouma-Sequenz in den Phosphoritlagen der San Juan-Einheit ist meist unvollständig. Es fehlt generell das D-Glied und in einigen Fällen fehlen die C- und D-Glieder. Die Anzahl der phosphatischen Körner verringert sich im Allgemeinen von A bis E. Intraklasten und Knochenfragmente erscheinen am zahlreichsten im Glied A. Im Glied „B“ befinden sich hauptsächlich phosphatische Peloiden, Ooide und eine große Anzahl von Terrigenen.

Die Bouma Sequenz stellt sich als eine rapide Sedimentation dar. Im Gegensatz dazu entspricht die Lage E der normalen langsamen hemipelagischen Ablagerung. Jedes Glied der Bouma Sequenz hat bestimmte sedimentäre Aufbaueigenschaften. An der Basis des Glieds A befinden sich für gewöhnlich Sohlmarken, die durch das erosive Eindringen in unterliegende Schichten entstanden sind. Das Glied A ist selbst eine gradierte Abteilung, in der die sedimentären Komponenten nach oben feiner werden (Abb. 4-2). Diese Korngradierung geht für gewöhnlich von Grobsand bis Feinsand. Dabei variiert die Größe von Peloiden und Ooiden relativ wenig (leichte Korngradierung) im Vergleich zu der intensiveren Korngradierung von Intraklasten, Koprolithen und Knochenfragmenten. Das Glied A ist im Allgemeinen die phosphatreichste Abteilung der Bouma-Sequenz in diesen Phosphoriten. Das Glied B ist eine sandige laminierte Abteilung. Im Glied B sinkt generell die Anzahl von Intraklasten und Knochenfragmenten im Vergleich zum Glied A rasant ab. Dennoch erscheinen im Glied B phosphatische Ooide und Peloiden generell zahlreich. Im Glied C erscheinen convolute bedding und Strömungsrippeln. Im obersten Teil der Bouma Sequenz (falls vollständig) steht das Glied D, eine laminierte und feinklastische Abteilung. In den Gliedern C und D kommen phosphatische Komponenten für gewöhnlich nur in einer relativ

geringen Anzahl vor. Der Matrixanteil steigt generell mit Abnahme der Ablagerungsenergie von Glied A bis zum Glied D.

4.1.1.4 Mud flow-Phosphorite

Es kommen in der San Juan-Einheit auch einige vereinzelte Phosphoritlagen mit einem relativ hohen Matrixanteil vor. Höchstwahrscheinlich wurde das sedimentäre Material dieser Schichten in tieferen Zonen durch mud flows umgelagert (SCHWENNICKE 1992). Mud flows können sich durch Erdbeben (FIELD et al. 1982) oder auch als Folge von Stürmen (FÜCHTBAUER 1988) entwickeln. Mud flow-Ablagerungen erscheinen auch in deltaisichen Bereichen. Mit Abnahme der Sedimentstabilität können mud flows durch Rutschungen entstehen und sich durch zusätzliche Wasseraufnahme in fluidal flows verwandeln (FÜCHTBAUER 1988).

Bei den phosphatischen mud flow-Lagen der San Juan-Einheit handelt es sich im Allgemeinen um plastisches abgetragenes Sedimentmaterial (Abb. 4-3). Durch die relativ hohe Plastizität des Sediments wurde die feinere Matrix während der Umlagerung konserviert. Im Gegensatz zu den anderen Phosphoritlagen in der San Juan-Einheit, die durch höhere energetische Vorgänge formiert wurden, liegt generell die Basis dieser mud flow-Phosphorite mit der darunterliegenden Schicht konkordant. Klastische Komponenten schwimmen in den mud flow-Phosphoriten der San Juan-Einheit weitgehend unabgestützt in der feineren Matrix. Die Klasten sind in diesen Schichten schlecht sortiert und nicht immer orientiert. Mud flow-Phosphoritlagen in der San Juan-Einheit erreichen eine maximale Mächtigkeit von bis zu einigen dm.

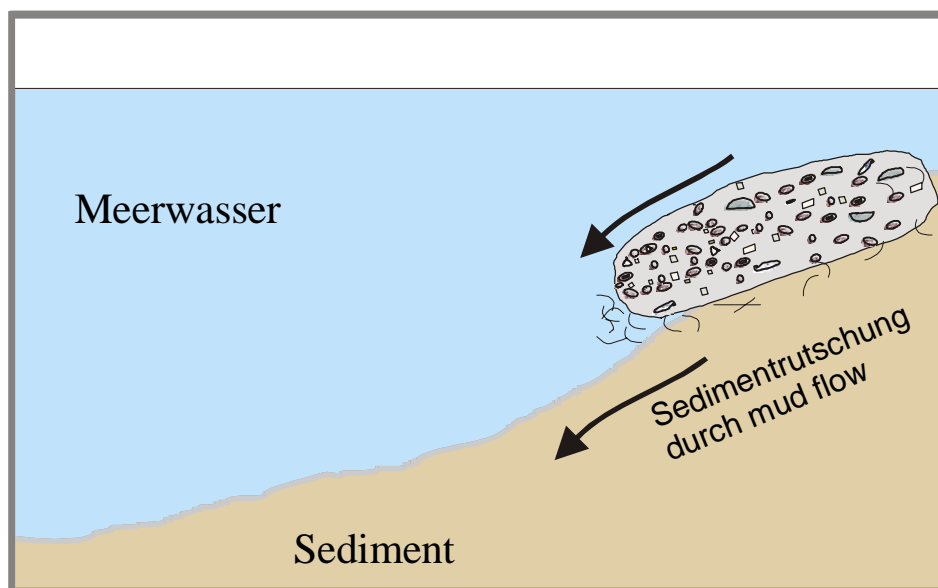


Abb. 4-3 Bildung eines mud flow-Phosphorits durch Sedimentrutschung. Mud flow-Phosphorite enthalten in der San Juan-Einheit einen hohen Matrixanteil. Ihre klastischen Sedimentkomponenten sind generell schlecht sortiert und orientiert. Die hohe Massenplastizität des Sediments ermöglicht eine hohe Materialadhäsion, die den Abgang der Matrix während der Umlagerung verhindert.

4.2 Ton/Siltsteine

Feinklastische Sedimente kommen in der San Juan-Einheit überwiegend in der unteren Hälfte dieser Sedimentfolge vor (Anhang II, Abb.II.1 und II.2). Ihre Bildung geschah überwiegend in einem Ablagerungsraum vom Schelf bis in die Übergangszone Schelf-Vorstrand (SCHWENNICKE 1992).

Ton/siltige Lagen sind in der San Juan-Einheit überwiegend horizontal fein laminiert. Dies stellt ruhige Ablagerungsbedingungen dar. Rippeln und siltige Linsen kommen in diesen Lagen gelegentlich vor. Hervorgerufen ist die Feinschichtung in diesen Lagen durch alternierenden Materialwechsel, der vor allem in zwei Varianten vorkommt: 1) durch Korngrößenwechsel mit alternierenden siltig/feinsandigarmen und –reichen Horizonten, und 2) durch Materialwechsel von organisch reichen und organisch armen Horizonten. Letztes erscheint in der San Juan-Einheit vor allem in einigen Feinsedimenten, die einen sehr hohen organischen Gehalt enthalten (z. B. Lagen „382-8“ und „340-6“; Anhang II, Abb. II.1). Die Anreicherung des C_{org} in bestimmten Lagen stellt eine starke biologische Aktivität dar. Nährstoffreiche Auftriebsströme könnten ein überdurchschnittliches biologisches Wachstum in der biotischen oberen Schichtzone des Meereswassers gefördert haben. Die organische Substanz erscheint in diesen Feinsedimenten diffus in der Grundmasse oder in Form von linsenförmigen Mikroanhäufungen. In der San Juan-Einheit finden sich im Allgemeinen die höchsten Gehalte an organischer Substanz in ihren feinklastischen Sedimenten.

Bioturbation in Form von Spurentypen von *Thalassinoides*- und *Gyrolithes*-Baue (GAMIÑO 1987; SCHWENNICKE 1992; GRIMM & FÖLLMI 1994) erscheint in der San Juan-Einheit nur im oberen Bereich einiger feinklastischen Lagen, die generell von Phosphoritlagen überdeckt wurden (Abb. 4-4). Als Erzeuger dieser Ichnofossilien vermuten GRIMM & FÖLLMI (1994) allochthone Krebse aus einem flacheren Milieu, die im Zusammenhang mit dem allochthonen Material der oben liegenden Phosphoritlage durch hochenergetische Prozesse in diese tiefere Zone verfrachtet wurden. Höchstwahrscheinlich handelt es sich um die Überlieferung autochthoner Organismen, deren Baue durch schnelle Füllung mit dem allochthonen Material der oben liegenden Phosphoritlage erhalten wurden. Die spiralförmigen Röhren der *Gyrolithes*-Baue und die stollenartigen Gänge der *Thalassinoides*-Baue reichen von der Basis der Phosphoritlagen in das untere Feinsediment hinein. Sie kommen aber in den Phosphoritlagen nicht vor. Dies deutet, nach einer rasanten und kräftigen Überdeckung durch die Ablagerung allochthonen Materials der oben liegenden Phosphoritlage, auf ein mögliches Massensterben der Erzeuger dieser Ichnofossilien durch schnelles begraben hin.

Der Matrixanteil in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit ist dominierend tonig, seltener kalkig (Mikrit). Der Zementanteil in diesen Lagen ist im Allgemeinen im Vergleich zu dem Matrixanteil relativ gering. Zemente sind vor allem phosphatisch, kieselig und kalkig.

Ton/siltige Lagen charakterisieren sich in der San Juan-Einheit durch ihren relativ geringen Anteil an sedimentklastischen Komponenten, die generell in den Siltschichten etwas größer und erscheinungshäufiger als in den Tonsteinen vorkommen. Die siltigen bis feinsandigen Körner finden sich in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit überwiegend schlammgestützt. Somit sind die Ton/Siltsteine der San Juan-Einheit überwiegend Mudstone (in Analogie zu der Kalksteinklassifikation von DUNHAM 1962). Als Wackestone kommen nur einige leicht feinsandige Siltlagen vor. Sedimentkörner sind in diesen Feinsedimenten vor allem detritisch (70–90 %) und etwas seltener phosphatisch (10–30 %). Andere Sedimentkörner, z. B. Bioklasten, Hämatit- oder Pyritkörner, treten nur gelegentlich und vereinzelt auf.

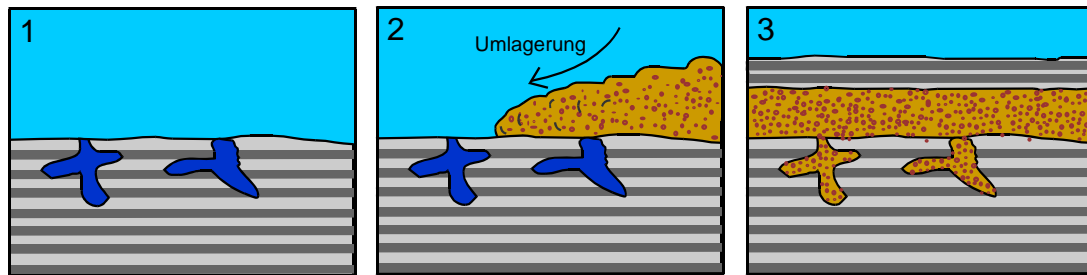


Abb. 4-4 Graphische Darstellung der Bildung von Ichnofossilien im Top einer feinklastischen Lage, die vom allochthonen Sedimentmaterial überdeckt wurde. Der gesamte Bildungsprozess besteht aus drei Phasen: 1.- Ruhige normale hemipelagische Ablagerung mit Bildung der *Gyrolithes*- und *Thalassinoides*-Baue. 2.- Verfrachtung des allochthonen Materials in einen tieferen Bereich durch Massentransport-Prozesse. 3.- Erhaltung der Ichnofossilien durch ihre Füllung mit dem Sedimentmaterial der oben liegenden Phosphoritlage.

Wegen ihrer geringen Größe sind die detritischen Körner in diesen Feinsedimenten nicht immer einwandfrei mittels Polarisationsmikroskopie zu identifizieren. Dennoch, ähnlich wie bei den Phosphoareniten, setzen sich diese Körner überwiegend aus Feldspaten und Quarzen zusammen.

Unter den phosphatischen Körnern kommen Pelloide generell in den feinklastischen Sedimenten der San Juan-Einheit am häufigsten vor. Ooide tauchen nur sporadisch auf. Pelloide und Ooide sind in diesen Feinsedimenten im Allgemeinen etwas kleiner (am häufigsten < 0,04 mm) als in den Phosphoritlagen. Andere phosphatische Körner wie Knochenfragmente, Zähne, Intraklasten und Koprolithen, die in den Phosphoritlagen der San Juan-Einheit relativ häufig erscheinen, treten in diesen Feinsedimenten nur selten und vereinzelt auf. Die extrem größere Anzahl der Pelloide gegenüber anderen phosphatischen Körnern in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit weist darauf hin, dass höchstwahrscheinlich einige Pelloide in diesen Lagen authigen gebildet sind. Authigen gebildete phosphatische Konkretionen treten in einigen Feinsedimenten der San Juan-Einheit autochthon auf (s. 5.1.6). Feinklastische Lagen mit phosphatischen Konkretionen zeichnen sich in der San Juan-Einheit im Allgemeinen durch ihren relativ hohen organischen Gehalt aus. Einige Bioklasten, wie Schälchen von Foraminiferen und Diatomeen, erscheinen in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit z. T. phosphatisch umgewandelt (s. 5.1.1). Phosphatische Fischschuppen, die generell in den Phosphoritlagen nicht vorkommen, treten in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit mit mehr oder weniger großen Häufigkeit auf.

4.3 Kalksteine

Schillkalklagen treten vorwiegend im obersten Profilbereich der San Juan-Einheit auf (Anhang II, Abb. II.1 und II.2). SCHWENNICKE (1992) interpretiert diese Lagen als Ablagerungen des trockenen und des nassen Strandes. Der Schillanteil besteht hauptsächlich aus Schalenfragmenten von Bivalven, seltener von Gastropoden und Balaniden. Vollständige Schalen kommen nur selten vor. Schill zeigt im Allgemeinen keine eindeutige Phosphatisierung. Schalenfragmente sind bis zu ein paar cm groß und stellen bis zu 80 % des

Sedimentanteils dar. Der restliche Sedimentanteil besteht hauptsächlich aus fein- bis mittelsandigen detritischen Körnern (vorherrschend Felspate und Quarz). Seltener treten aber auch phosphatische Peloiden und Ooide auf, die aus älteren Phosphoritlagen stammen. Dies deutet darauf hin, dass nach ihrer Bildung einige Phosphoritlagen in der San Juan-Einheit zumindest partiell erodiert wurden. Verschiedene Karbonat-Zemente kommen in diesen Schill-Lagen vor. Ihre Bildung geschah postsedimentär durch die partielle Auflösung des karbonatischen Schillmaterials und schließlich durch die Zementation des gelösten Karbonatmaterials. Als frühdiagenetischer Karbonatzement tritt Sparit auf. Spätdiagenetischer palisadenartiger calcitischer Rindenzement kommt in diesen Lagen auch vor (SCHWENNICKE 1992).

Im mittleren Profilbereich der San Juan-Einheit kommt ein feinlaminiertes kalkiger Tonstein vor (Lage: 324-2b, s. Anhang II, Abb. II.1 und Tab. II.1). Diese Lage enthält eine leichte siltig-feinsandige Kornfraktion (Mudstone nach DUNHAM 1962) mit sporadisch auftretenden Peloiden. Grundmasse ist überwiegend mikritisch bis mikrosparitisch.

4.4 Konglomerate

Konglomerate kommen in der San Juan-Einheit zum Vergleich mit anderen Sedimenttypen relativ selten vor. Sie erscheinen ausschließlich im Top dieser Sedimentfolge, tauchen aber nicht an jeder Stelle auf (Anhang II, Abb. II.1 und II.2). Die Konglomerate in der San Juan-Einheit sind an der Küste gebildete Sedimente, deren Gerölle oft west/nordwestlich zur ehemaligen Seewärtsrichtung schwach geneigt sind. SCHWENNICKE (1992) beschreibt diese Sedimente als Ablagerungen des nassen Strandes mit planarer Schrägschichtung. Konglomerate in der San Juan-Einheit bestehen durchschnittlich aus 30–60 % Geröll. Der Geröllanteil erreicht aber in bestimmten Stellen bis zu etwa 80 %. Es handelt sich um oligomikte Konglomerate, deren Gerölle überwiegend intermediäre bis saure vulkanische Gesteinsfragmente, d. h. Andesite, Rhyolithe und Dazitite mit unterschiedlichen Texturen, sind. Das Liefergebiet dieser Vulkanite war der tertiäre Vulkanismus des aktuellen Sierra Madre Occidental-Gebirges aus dem kontinentalen nordwestlichen Mexiko. Metamorphite und Plutonite kommen in den Konglomeraten der San Juan-Einheit nur akzessorisch vor.

Die Gerölle stützen sich ab oder schwimmen in einer siltigen bis sandigen Sedimentfraktion. Diese Lagen sind zum großen Teil kieselig zementiert. Denkbar ist eine Silifizierung aus dem vulkanischen Glas und Calcitisierung aus der Umwandlung von Felspaten. Der kieselige Zement ist an einigen Stellen grün gefärbt, wahrscheinlich durch Seladonit oder Klinoptilolith (GIDDE 1991). In der oberen Sedimentfolge der Cerro Colorado-Einheit, deren marine Sedimente im Allgemeinen in flachen Bereichen abgelagert wurden, kommen Konglomerate häufiger als in der San Juan-Einheit vor.

4.5 Vulkaniklastika

Vulkaniklastische Lagen, die überwiegend aus sauren bis intermediären Pyroklastika bestehen, treten in der San Juan-Einheit als Tuff- und Tuffitlagen auf. Ihre vulkanischen Komponenten wurden in einem marinen Milieu zwischen den marinen Sedimenten der San Juan-Einheit abgelagert. Am häufigsten kommen sie in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit zwischen den feinklastischen Lagen vor. Einzelne vulkaniklastische Horizonte erscheinen aber auch zwischen Phosphoritlagen eingebettet. Mindestens zwei dünne Tuffitlagen finden sich in der „Capa Humboldt“ (FONSECA 1991), der wirtschaftlich

wichtigsten Phosphoritlage in der San Juan-Einheit. Tuffmaterial (Biotit) aus der San Juan-Einheit wurde nach radiometrischer Datierung von HAUSBACK (1984a, b) mit einem Alter von ca. $25,5 \pm 0,4$ Mio. Jahren ins Oberoligozän eingestuft.

Tufflagen sind in der San Juan-Einheit Fallablagerungen (Falloutschichten) mit leichter Gradierung. Ihre Komponenten sind überwiegend vulkanische Gläser und Aschen. Nicht vulkanische Komponenten kommen kaum in diesen Lagen vor. Tufflagen treten in der San Juan-Einheit etwas seltener als die Tuffitlagen auf.

Tuffitlagen sind gemischte pyroklastisch-epiklastische Gesteine, d. h. sie bestehen z. T. auch aus nicht vulkanischen Komponenten. Pyroklasten der Tuffitlagen wurden ursprünglich wie bei den Tufflagen durch Falloutmechanismen subaquatisch abgelagert, schließlich aber durch marin hydroaktive Bodentransportmechanismen mehr oder weniger stark mit anderen nicht vulkanischen Komponenten vermischt. Korngradierung kommt in diesen Lagen nicht vor. Eine interne Parallel- bis Rippelschichtung in den Tuffitlagen weisen auf die Umlagerung dieser Lagen hin (SCHWENNICKE 1992). In der San Juan-Einheit gibt es verschiedene Übergänge zwischen den reinen Fallout-Ablagerungen (Tufflagen) und Ablagerungen, die durch Fallout/Vermischmechanismen (Tuffitlagen) entstanden sind.

5 Sedimentkomponenten

Dieser Abschnitt befasst sich mit den sedimentären Bestandteilen (Komponenten + Grundmasse) in den Phosphoriten der San Juan-Einheit. Es werden aber auch andere Sedimentkomponenten wie die phosphatischen Konkretionen in den Tonsteinen beschrieben, um ein generelles sedimentpetrographisches Konzept der Phosphoritbildung in den Sedimenten der San Juan-Einheit aufzeichnen zu können.

Die Sedimentkomponenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit sind allochthon, vielfältig und setzen sich aus marinen und detritischen Bestandteilen zusammen (GALLI et al. 1990; PIPER 1991). Die wichtigsten mineralogischen Gehaltsvariationen in diesen Phosphoriten liegen zwischen den detritischen, karbonatischen und phosphatischen Komponenten und sind nicht stratigraphisch bedingt. Eine mehr oder weniger starke Komponentendominanz in bestimmten Lagen konnte durch ein eingeschränktes Liefergebiet oder durch Transportsortierung während der Umlagerung des Sedimentmaterials gefördert werden.

Phosphatische Körner sind die wichtigsten marinen Sedimentkomponenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit. Bioklasten kommen seltener vor. Andere marine Komponenten, wie Glaukonit- und Dolomitmörner, treten fast nur akzessorisch (< 1%) auf. Im Vergleich zu anderen Phosphoritvorkommen weltweit enthalten die Phosphorite in der San Juan-Einheit einen hohen Anteil an detritischen Komponenten.

5.1 Phosphatische Komponenten

Es kommen unterschiedliche phosphatische Sedimentkomponenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit vor. Darunter treten Peloiden am häufigsten auf. Ooide erscheinen in der Regel zahlreich. Andere phosphatische Körner wie Intraklasten, Koprolithe, Knochenfragmente und Zähne tauchen generell etwas seltener auf. Peloiden sind im Allgemeinen auch die zahlreichsten phosphatischen Komponenten in den Nebengesteinen der San Juan-Einheit. Phosphatische Konkretionen und Fischschuppen kommen in der San Juan-Einheit nur in einigen der feinklastischen Lagen vor.

Eine ausführliche sedimentpetrografische Beschreibung der phosphatischen Komponenten in den Sedimenten der San Juan-Einheit findet sich bei SCHWENNICKE (1992). Zusammengefasst sind in der Tab. 5.1 die wichtigsten phosphatischen Komponenten aus SCHWENNICKE (1992). Mehr oder weniger intensiver als bei SCHWENNICKE (1992) sind in diesem Abschnitt mehrere sedimentpetrografische Merkmale der phosphatischen Komponenten aus der San Juan-Einheit dargestellt worden. Im wesentlichen stimmt die sedimentpetrografische Darstellung dieser Arbeit mit den mikroskopischen Beobachtungen von SCHWENNICKE (1992) überein. Die Sedimentpetrografie spielt im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Rolle. Sie ermöglicht einen besseren Einblick in die Interpretation des chemischen Datensatzes. Dadurch konnten mehrere chemische Eigenschaften in den unterschiedlichen phosphatischen Komponenten festgestellt werden, die zur Aufklärung ihrer Bildung von Bedeutung sind.

1.	Peloide
a.	Typ A (kern- und texturlose Peloide)
b.	Typ B (Peloide mit undeutlicher Längstextur)
c.	Typ C (Peloide mit internem Mikrofossilschutt)
d.	Typ D (Peloide mit einem oder mehreren Kernen)
e.	Typ E (Peloide mit einer Glasscherbe als Kern)
f.	Typ F (Peloide mit Mikrofossilkern)
2.	Ooide
3.	Onkoide und Oo-oide
4.	Aggregate
5.	Intraklasten
a.	Typ A (stark phosphatische Intraklasten)
b.	Typ A1 (diatomeenreiche Intraklasten)
c.	Typ A2 (Intraklasten ohne Mikrofossileinschlüsse)
d.	Typ A3 (Intraklasten mit oder ohne eingeschlossene Partikel)
e.	Typ A4 (packstone- und wackestone-Intraklasten)
f.	Typ B (gering phosphatisierte Intraklasten)
g.	Typ C (große phosphatische packstone-Intraklaste)
6.	Koprolithen
7.	Knochen und Zähne
8.	Konkretionen

Tab. 5-1 Wichtigste phosphatische Komponenten aus der San Juan-Einheit, die von SCHWENNICKE (1992) sedimentpetrografisch beschrieben worden sind.

5.1.1 Peloide

Peloide besitzen eine rundlich-ovale Form (bis zu 2:1 Länge/Breite-Verhältnis). Ihre Größe beträgt 0,01 – 0,07 mm (am häufigsten 0,03-0,05 mm). Peloidkörner verfügen in der San Juan-Einheit über unterschiedliche innere Gestaltungen (Abb. 5-1), die in der Regel mit ihrer Entwicklungsgeschichte kongruieren. Am häufigsten erscheinen struktur- und kernlose Peloide. Seltener sind in diesen Sedimenten Peloide, deren innerer Bereich über einen oder mehrere Kerne oder über eine diffuse Längstextur verfügt.

In der San Juan-Einheit befinden sich in-situ nur in den Tonsteinen einige authigen gebildete Peloide. In den Phosphoriten sind Peloide, genauso wie die anderen Sedimentkomponenten, allochthon. Mehrere von diesen in den Phosphoriten allochthon vorkommenden Peloiden konnten ursprünglich unter einem ruhigen Ablagerungsmilieu einer Sauerstoff-Minimum-Zone (OMZ) authigen gebildet werden. Weitere Peloide stammen aus früheren phosphatischen und nicht phosphatischen Körnern. Durch intensive Phosphatisierung und Peloidisierung kann die ursprüngliche Struktur des originalen Kornes bis zur kompletten Umwandlung umgeformt werden. Bei einer vollständigen Strukturumwandlung ist die originale Kornstruktur nicht mehr erkennbar.

In den Sedimenten der San Juan-Einheit tauchen mehrere Peloiden mit dem Gehäuse eines Mikrofossils als Kern auf (Abb. 5-2). Es handelt sich vor allem um Foraminiferenschälchen. Da ihr innerer Bereich von externen Faktoren geschützt ist, können diese Schälchen unter Umständen ein optimales Mikromilieu für die Apatitfällung in einem mit Phosphor angereicherten Sedimentationsraum schaffen. In den Sedimenten der San Juan-Einheit zeigen kalkige Foraminiferen- oder kieselige Diatomeenschälchen unterschiedliche Phosphatisierungsstufen, von nur wenig bis vollständig phosphatisiert. Bei dieser Form der Peloidisierung beginnt möglicherweise zuerst die Phosphatisierung mit der Fällung des Apatits im inneren Schälchenbereich. Danach wird auch z. T. am äußeren Schälchenrande phosphatisiert. Schließlich kann das originale Schälchenmaterial durch Apatit ersetzt werden. Die organische Zersetzung des ursprünglichen Weichkörpers im inneren Schälchenbereich kann unter Umständen bei der Anreicherung von gelösten Phosphaten, die die anorganische Apatitbildung begünstigen, beitragen.

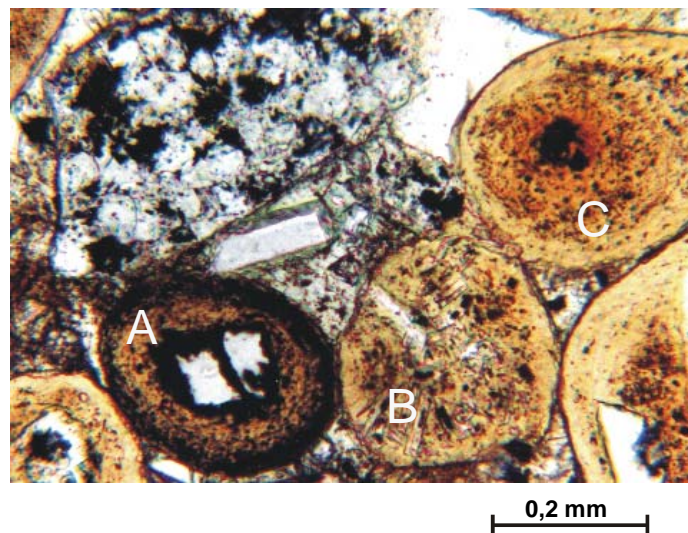


Abb. 5-1 Mikroaufnahme von verschiedenen phosphatischen Komponenten aus der Phosphoritlage „311-10“. Ooid „A“ beinhaltet als Kern (Nucleus) ein Peloid mit zwei Feldspatfragmenten. Der Cortex (phosphatischer Anteil) in diesem Ooid „A“ besteht aus mindestens zwei konzentrischen Lamellen, die sich voneinander in ihrem Gehalt an organischen Bestandteilen unterscheiden. Im inneren Bereich des Peloids „B“ befinden sich diffus winzige Glaspartikelchen. Denkbar ist eine Phosphatisierung und Peloidisierung eines ursprünglichen vulkanischen Glaspartikels. Peloid „C“ ist etwas dunkler in seinem inneren Bereich, wahrscheinlich organische Partikelchen. Der äußere hellere Rand des Peloids „C“ wurde vermutlich durch eine sekundäre, organisch arme Phosphatisierungsphase gebildet.

In den Sedimenten der San Juan-Einheit kommen auch einige Peloiden mit einer hohen Anzahl von Diatomeenschälchen vor. Diese Peloiden stammen höchstwahrscheinlich aus Kotpillen von diatomeenfressenden Organismen oder aus der Phosphatisierung und Peloidisierung von diatomeenreichen tonigen Intraklasten (s. 5.1.3).

In der San Juan-Einheit erscheinen auch Peloiden mit Glasscherben als Kern (Abb. 5-1). Glas befindet sich dabei diffus im inneren Peloidraum. Die Entstehung dieser Peloiden erfolgt höchstwahrscheinlich durch Anlagerung des Kollophans an die Glasscherben. Durch weitere Phosphatisierung wird das vulkanische Glas vom Apatit weiter verdrängt. Vermutlich ist

zuerst eine Vorphase des Karbonat-Fluorapatits in das relativ hochporöse vulkanische Material eingedrungen und schließlich als Apatit abgeschieden. Kollophan ist bei den Peloiden mit Glasscherben in der Regel etwas heller als bei anderen Peloidtypen und zeigt keine dunklen Mikroanlagerungen, die auf organisches Material hinweisen würden.

Eine Reihe von Knochenfragmenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit zeigen unterschiedliche Entwicklungsstufen von Umphosphatisierung und Peloidisierung. Es ist höchstwahrscheinlich so, dass Peloiden, die über eine innere Längstextur verfügen, aus der Peloidisierung eines Knochenfragmentes stammen (s. 5.1.5).

In diesem Abschnitt wird nur eine begrenzte Anzahl von Peloid-Bildungsfällen aus der Peloidisierung anderer Körner exemplarisch beschrieben. In den Sedimenten der San Juan-Einheit finden sich aber auch einige Ooide, Intraklaste und Koprolithe, die in unterschiedlicher Intensität umphosphatisiert und peloidisiert sind. Im Allgemeinen ist diese Art von Peloidisierung sekundär und sollte streng von der authigenen Peloidbildung unterschiedet werden.

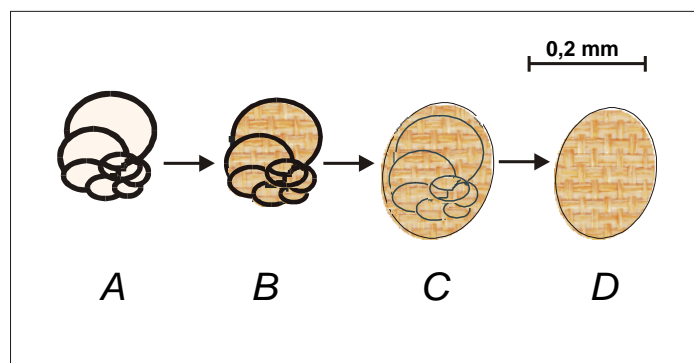


Abb. 5-2 Graphische Bildungsentwicklung eines aus einem Foraminiferenschälchen entstandenen Peloids. A) Foraminiferen werden zuerst abgelagert und ihre inneren organischen weichen Teile zersetzt. B) Nach dieser organischen Zersetzung werden im inneren Bereich des Schälchens die ersten Phosphate gefällt. C) Anschließend wird am äußeren Schalenrand und im inneren Schalenraum weiter phosphatisiert. Das kalkige Material der Schale wird allmählich aufgelöst oder graduell phosphatisiert. D) Nach vollständiger Phosphatisierung und Peloidisierung des originalen Schälchens ist die ursprüngliche Abstammung des Peloids nicht mehr erkennbar.

5.1.2 Ooide

Ooide sind in der San Juan-Einheit kugel-ovale Körner, die bis zu ca. 0,8 mm Durchmesser erreichen (am häufigsten 0,3 - 0,5 mm). Ooide setzen sich generell aus zwei inneren Kornteilen zusammen: Cortex und Nucleus. Cortex ist der phosphatische Kornanteil der Ooide und wird aus einer oder mehreren konzentrischen Lamellen aufgebaut, die weitgehend einen zentralen Kern (Nucleus), seltener aber auch mehrere Kerne (compound pellets) umschließen. Kerne sind bei den Ooiden der San Juan-Einheit in der Regel terrestrische

Sandkörner (hauptsächlich Feldspäte und Quarz, seltener vulkanische Glasscherben). Phosphatische Peloiden kommen als Kerne etwas seltener vor. Gelegentlich treten als Ooidkerne auch Biogenbruchstücke (vor allem Foraminiferen), Glaukonit-, Pyritkörner, Knochenfragmente und Zähne auf.

Mehrere Lamellen im Ooidcortex beweisen bei Multilamellenooiden diverse phosphatische Wachstumsperioden (Abb. 5-3[4]). Die einzelnen Lamellen der Multilamellenoide lassen sich voneinander durch ihre unterschiedliche braune Farbtonung oder durch ihren ungleichen Inhalt von organischen oder mineralogischen Mikrobestandteilen differenzieren (Abb. 5-1). Etliche Lamellen beinhalten in ihrem braunen Kollophan dunkelbraune bis schwarze Mikroflecken (Abb. 5-1). Es handelt sich vermutlich um Ansammlungen von organischer Substanz oder Tonmineralen. Erkennbar ist bei einigen von diesen Lamellen eine tangentiale Orientierung der Dunkelpartikelchen. Andere Lamellen sind massiv, d. h. sie zeigen keine innere Orientierung. Radialstrukturierte Lamellen, wie bei radialcalcitischen Ooiden, kommen bei den phosphatischen Ooiden der San Juan-Einheit nicht vor.

Die strukturellen Differenzierungsmerkmale der einzelnen Lamellen bei Multilamellenooiden können aber durch sekundäre Umwandlung im Ooidcortex ausgelöscht werden (Abb. 5-3 [5]). Infolgedessen entstehen Rindenkörner, deren phosphatischer Cortex aus einer Einzellamelle besteht. Rindenkörner werden auch durch primäre Apatitfällung formiert. Dabei wird nur eine einzige phosphatische Lamelle ringsherum eines Kerns (Nucleus) gebildet (Abb. 5-3 [2]). Ob die Rindenkörner primär oder sekundär gebildet sind, ist nicht immer nachvollziehbar. Eine Tangentialdisposition der dunklen Mikrobestandteile in der Einzellamelle deutet auf eine primäre Phosphatisierung hin. Bei einer massiven Anordnung im phosphatischen Cortex kann eine authigene gebildete Lamelle von einer sekundär umphosphatisierten Lamelle nicht auseinander gehalten werden.

Die phosphatischen Ooide der San Juan-Einheit wurden höchstwahrscheinlich generell in einem ruhigen Milieu gebildet. Der Sedimentationsraum war stark abgeschieden von der Zufuhr terrestrischer Materialien, was die Konzentration von gelösten Phosphaten verringerte. Die Bildung des phosphatischen Cortex geschah durch Apatitfällung um einen Kern. Dabei kamen eine oder mehrere Phosphatisierungsphasen vor. Jede von diesen Phasen bildete eine phosphatische Lamelle. Phosphatische Lamellen mit einem hohen Anteil an dunklen organischen Mikrobestandteilen drücken ein sauerstoffarmes Bildungsmilieu aus. Andere Lamellen enthalten nur wenig oder sind frei von organischen Partikeln. Dies weist nicht unbedingt darauf hin, dass die Lamellenbildung in einem sauerstoffreicheren Milieu stattfand. Wahrscheinlicher ist es aber, dass diese organischen Mikrobestandteile durch sekundäre Veränderung entfernt wurden. Da die Apatitfällung in anoxischen Bereichen in modernen sedimentären apatitbildenden Zonen drastisch abnimmt (FROELICH et al., 1988; GLEEN 1990; JARVIS et al., 1994) (Abb. 2-3 und 2-4), ist ein anoxischer Sedimentationsraum für die authigene Lamellenbildung ausgeschlossen, eher suboxisch.

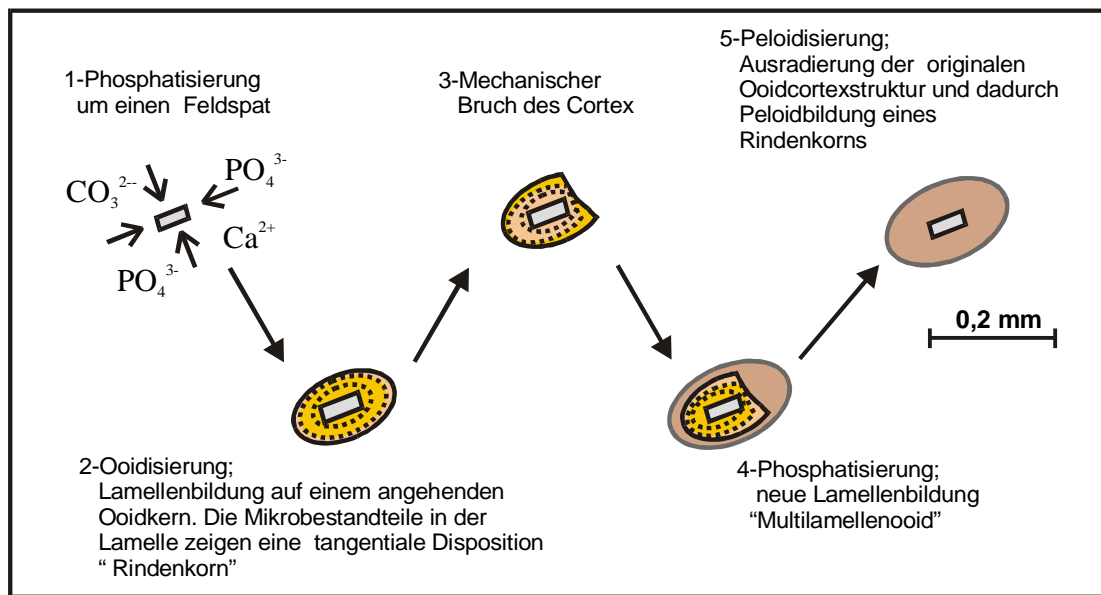


Abb. 5-3 Darstellung verschiedener Entwicklungsstufen eines Ooids. 1) Anlagerung und Fällung präfrankolithischen Materials auf der Mineraloberfläche eines detritischen Feldspates. 2) Bildung des phosphatischen Cortex und Entstehung eines Rindenoids mit einer tangentialen Lamelle. 3) Mechanischer Bruch des Cortex durch hydrodynamische oder biodynamische Aktivität. 4) Weitere Phosphatisierung und Bildung einer neuen phosphatischen Lamelle. 5) Auslöschung der originalen Cortexstruktur durch sekundäre Umwandlung, die die Bildung eines peloidisierten Rindenkorns auslöst.

Die feinklastischen Sedimente der San Juan-Einheit weisen mit ihrem mageren Ooidanteil darauf hin, dass die Ooide nicht in diesen hemipelagischen Feinsedimenten authigen gebildet wurden. Es fehlt jedoch im Verlauf des Profils der San Juan-Einheit der stratigraphische Nachweis, unter welchen Milieubedingungen diese Ooide in-situ gebildet wurden. Denkbar wäre ein Bildungsmilieu auf Schwellen vor der Küste. SCHWENNICKE (1992) schlägt auch einen lagunären Bildungsbereich vor. Nach ihrer Bildung wurden die Ooide im Zusammenhang mit anderen Sedimentkomponenten umgelagert. Durch diese Umlagerung entstanden die Phosphoritlagen in der San Juan-Einheit.

5.1.3 Intraklasten

Intraklasten sind in der San Juan-Einheit marine Sedimentbruchstücke, die durch Aufarbeitung von häufig unlithifizierten Sedimenten der gleichen Sedimentfolge entstanden sind. Ihre Entwicklung erfolgte in drei Schritten: 1.- Ablagerung des Muttersediments, 2.- Bildung der Intraklasten durch ihre Spaltung aus dem Muttersediment und 3.- Umlagerung (Abb. 5-4).

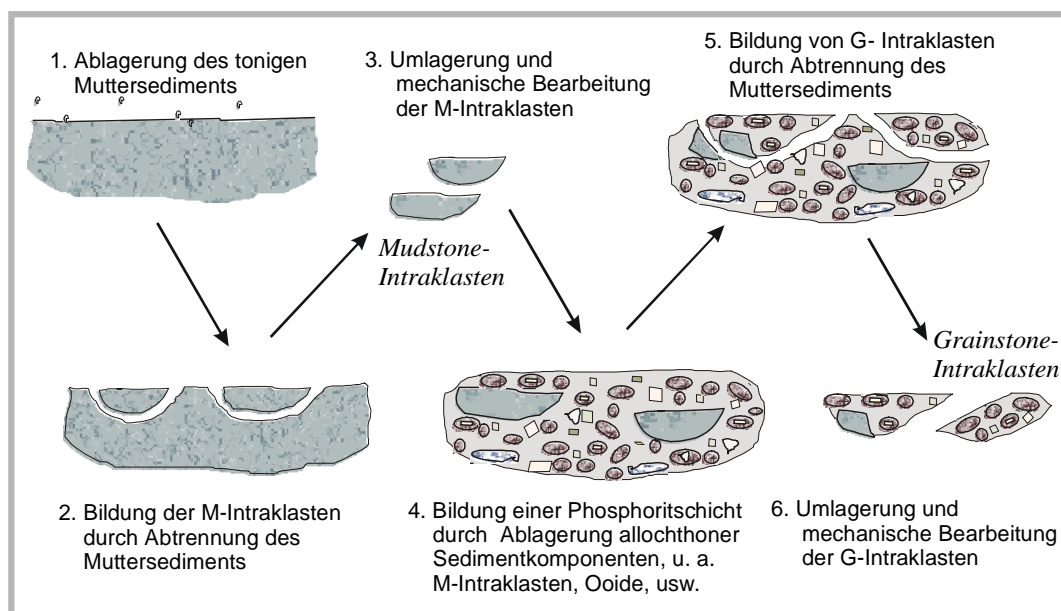


Abb. 5-4 Entwicklungsdarstellung von Intraklasten in der San Juan-Einheit. Diese Intraklasten sind Sedimentbruchstücke, die aus ursprünglichen marinen Sedimenten der gleichen Sedimentfolge stammen. Sie wurden durch hydro- oder biomechanische Abtrennung aus dem ursprünglichen Sediment gebildet. Intraklasten sind in den Phosphoriten der San Juan-Einheit überwiegend des Typs Mudstone, seltener des Typs Grainstone.

Intraklasten sind generell eckiger und bis zu einem x-fachen größer als Pelloide und Ooide. Ihre Größe beträgt in den Sedimenten der San Juan-Einheit von etwa 0,05 mm bis zu einigen cm. Intraklasten erscheinen in dieser Sedimentfolge hauptsächlich in den Phosphoriten, am häufigsten in massiven Phosphoritlagen oder in Horizonten mit einem geringen Matrixinhalt. Ihre Erscheinungshäufigkeit sinkt generell innerhalb der Phosphoritlagen mit Abnahme der Granulometrie.

Intraklasten sind in den Sedimenten der San Juan-Einheit überwiegend des Typs Mudstone, seltener von Typ Wacke-, Pack- oder Grainstone (nach Analogie mit der Klassifikation von DUNHAM (1962) für Kalksteine).

Mudstone-Intraklasten (M-Intraklasten) bestehen überwiegend aus feiner toniger Matrix. Ihre Sedimentkomponenten sind hauptsächlich von detritischer Herkunft (überwiegend Feldspäte und Quarz). Eine große Anzahl von M-Intraklasten ist dunkel getupft, wobei es sich vorstellbar um organische Substanz oder Tonminerale handelt. Es treten auch M-Intraklasten mit zahlreichen Diatomeenschälchen auf. Diese Schälchen zeigen verschiedene diagenetische Entwicklungsstufen bis zur völligen Chalcedonisierung. Oft kommt auch Phosphatisierung im inneren Bereich der Diatomeenschälchen vor. Höchstwahrscheinlich hat der organische Zerfall ihrer weichen Körperteile zu einer P-Anreicherung im Muttersediment beigetragen. Denkbar ist es, dass der organische Zerfall der weichen Körperteile in einem noch unlithifizierten Sediment stattfand. M-Intraklasten, die in den Phosphoriten der San Juan-Einheit vorkommen, stammen grundsätzlich aus ursprünglichen silttonigen Lagen.

Pack/Grainstone-Intraklasten (G-Intraklasten) beinhalten in der San Juan-Einheit zahlreiche phosphatische und vereinzelt nicht phosphatische Körner (Abb. 5-4). Bei den phosphatischen Körnern handelt es sich überwiegend um Pelloide und Ooide, seltener um Knochenfragmente.

Zähne kommen nur gelegentlich in diesen Intraklasten vor. Etliche phosphatische Körner in diesen Intraklasten zeigen Aufarbeitungsmerkmale wie mechanischen Bruch an ihren Rändern. Durch weitere Phosphatisierungen im Muttergestein entwickelten sich phosphatische Umhüllungen an einzelnen und in selteneren Fällen an mehreren Körnern. G-Intraklasten mit zahlreichen phosphatischen Komponenten stammen aus ursprünglichen Phosphoritlagen.

5.1.4 Koprolithe

Koprolithe sind generell die am wenigsten vertretenen phosphatischen Komponenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit. Ihre Größe beträgt in diesen Lagen bis zu einigen mm. Somit sind sie in der Regel bis zu einem x-fachen größer als Ooide und Peloide. In den Phosphoritlagen der San Juan-Einheit treten Koprolithe normalerweise im Zusammenhang mit Intraklasten auf. Allerdings erscheinen Intraklasten in relativ größerer Anzahl, auch in Phosphoritlagen oder -horizonten, wo fast keine Koprolithe auftauchen.

Neben der Phosphatisierung tendieren Koprolithe zur Peloidisierung, wobei in der Regel mehrere Peloide aus einem Koprolith entstehen können (Abb. 5-5). Die Abstammung von Peloiden, die durch die Peloidisierung eines ursprünglichen Koproliths entstanden sind, ist in der Regel nur schwer nachvollziehbar. Denkbar ist, dass Peloide, die zahlreiche Fragmente von Diatomeen enthalten, entweder aus Kotausscheidungen von diatomeenfressenden Organismen oder von ursprünglichen diatomeenreichen Intraklasten abstammen.

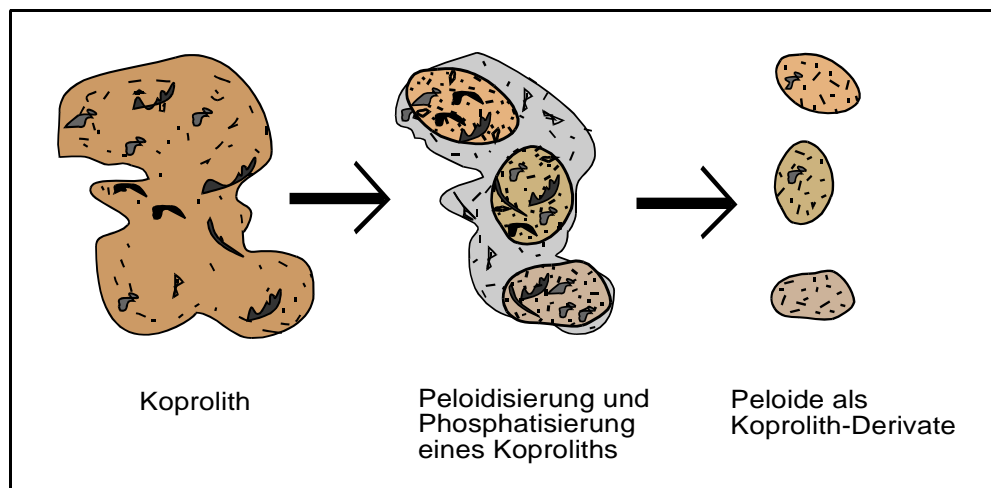


Abb. 5-5 Peloidbildung durch Phosphatisierung und Peloidisierung eines Koproliths.

Frische, moderne Kotausscheidungen beinhalten eine hohe Konzentration von organischem Phosphat. Guano enthält z.B. etwa 4 % P_2O_5 (SLANSKY 1968). Koprolithe entstehen aus der Versteinerung von tierischen Kotausscheidungen. Während der Bildung der San Juan-Einheit, in der eine hohe Bioproduktivität stattfand, wurde der größere Anteil von Kotausscheidungen zersetzt. Diese organische Zersetzung verursachte die Freisetzung von organischen

Phosphaten, die entweder von der Biomasse wieder aufgenommen oder im Sediment in gelöster Form angereichert wurden.

5.1.5 Knochen und Zähne

In der Sedimentfolge der San Juan-Einheit kommen Knochen und Zähne am häufigsten in den Phosphoritlagen vor. In den Feinsedimenten erscheinen sie nur gelegentlich. Zähne sind in der Regel von etwa 0,2 mm bis zu einigen cm groß, meistens kleiner als 0,8 mm. Knochen kommen in der San Juan-Einheit überwiegend als Knochenfragmente vor. Viel seltener erscheinen in diesen Lagen komplette Wirbelknochen und vollständige Skelette, z. B. von Sirenen (VANDERHOOF 1942) und Walschädel (APPLEGATE 1986). Die Größe der Knochenfragmente ist variabel und hängt stark von der Kornfraktion ab. Am häufigsten tauchen in der San Juan-Einheit Knochenfragmente von 0,2 mm bis zu einigen cm auf.

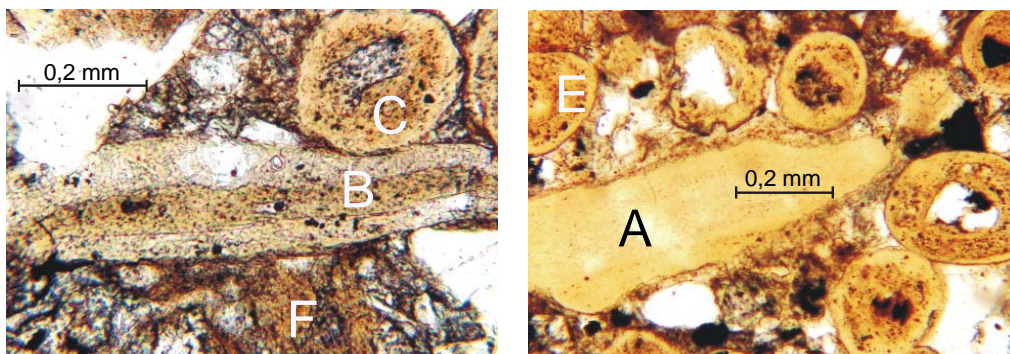


Abb. 5-6 Gegenüberstellung von zwei Knochenfragmenten mit unterschiedlichem Grad postsedimentärer Umwandlung. Knochenfragment „A“ ist relativ frisch und nur partiell an seinem Rand umgewandelt. Die Umwandlung sitzt im Knochenfragment B tiefer als in A. Der innere Bereich ist in beiden Knochenfragmenten frischer als der äußere Rand. Im Peloid „C“ befindet sich als Kern ein hoch umgewandeltes Knochenfragment. Die noch übriggebliebene Längstextur in diesem Peloidkern ist nun schwer erkennbar, beweist aber, dass dieses Peloid aus einem Knochenfragment stammt.

Knochenfragmente und Zähne treten in der San Juan-Einheit von relativ frisch bis stark umphosphatisiert auf. Eine erste Phase der Umphosphatisierung ist die Phospho-Mikritization. Bei diesem Vorgang wird das ursprüngliche massive phosphatische Material in Mikrofragmente zerkleinert (Abb. 5-6), gefolgt in der Regel von der Bildung eines phosphatischen Zements. Beide Vorgänge erscheinen in der Regel intensiver am äußeren Rande der Knochenfragmente (Abb. 5-6).

Bei starker Umphosphatisierung können Knochenfragmente und Zähne peloidisiert werden. Peloiden mit Längstextur (Abb. 5-6 [C]), die höchstwahrscheinlich aus peloidisierten

Knochenfragmenten stammen, finden sich verstreut in den Sedimenten der San Juan-Einheit. Die Längstextur bei diesen Peloiden ist ein Relikt der ursprünglichen Knochengitterstruktur (Knochenhöhlen und Knochenbalken). In vereinzelt Fällen erscheint die gebliebene Längstextur in den Peloiden porös. Häufig ist die Längstextur mit einem hellphosphatischen Zement gefüllt.

5.1.6 Konkretionen

Vereinzelte autochthone phosphatische Konkretionen kommen in der San Juan-Einheit nur in einigen der Feinsedimente vor. Ihre Größe variiert von etwa 0,2 mm bis zu einigen cm, am häufigsten kleiner als 2 cm. Sie besitzen eine unregelmäßige leicht ovale Form (Abb. 5-7). Die phosphatischen Konkretionen beinhalten siltig- bis feinsandige Terrigene, die sich vor der Konkretionbildung in diesen feinklastischen Lagen schon als körnige Sedimentbestandteile fanden. Dunkle organische Mikrob Bestandteile erscheinen in diesen Konkretionen mit unterschiedlicher Häufigkeit und unregelmäßig verteilt. In diesen Konkretionen erscheinen auch relativ häufig winzige kieselige Anhäufungen, die vermutlich aus der Auflösung von Diatomeenschälchen stammen (Abb. 5-10). Die Bildung der phosphatischen Konkretionen fand höchstwahrscheinlich fröhdiagenetisch in einem noch unlithifizierten Sediment statt.

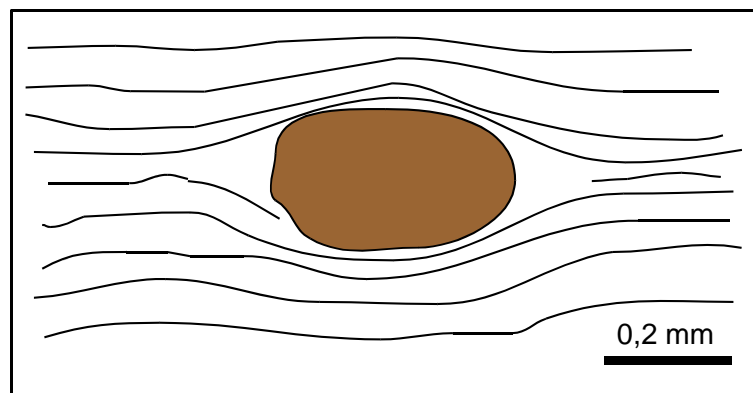


Abb. 5-7 Schematische Darstellung einer phosphatischen Konkretion in einem Tonstein mit Feinschichtung. Die Entstehung der phosphatischen Konkretion fand fröhdiagenetisch in einem noch unlithifizierten Feinsediment statt. Schließlich wurde die umliegende Feinschichtung durch Kompaktion verdichtet und verbogen.

Tonlagen, in denen die Konkretionen vorkommen, beinhalten gewöhnlich eine Feinschichtung, die zum Teil auch bei den Konkretionen vorhanden ist. Diese Feinschichtung beweist die ruhigen Ablagerungsbedingungen und das Fehlen der mechanischen oder biologischen Aufarbeitung des Sediments. Durch spätere Kompaktion ist die umliegende Feinschichtung des Muttersediments ringsherum der Konkretion verdichtet und verbogen und an manchen Stellen mehr oder weniger stark ausradiert (Abb. 5-7).

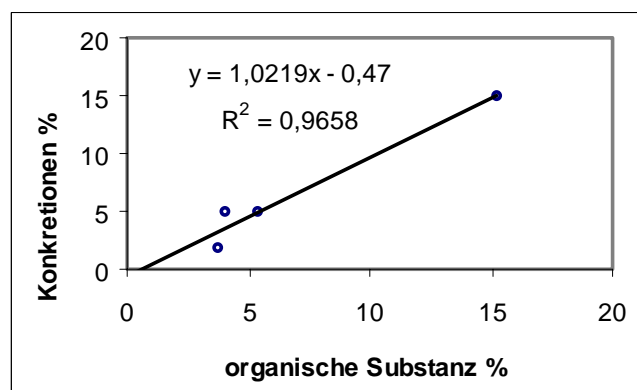


Abb. 5-8 Graphische Darstellung des prozentualen Verhältnisses zwischen dem Gewichtsgehalt der organischen Substanz und der Erscheinungsintensität der phosphatischen Konkretionen (mikroskopisch untersucht) in Feinsedimenten der San Juan-Einheit.

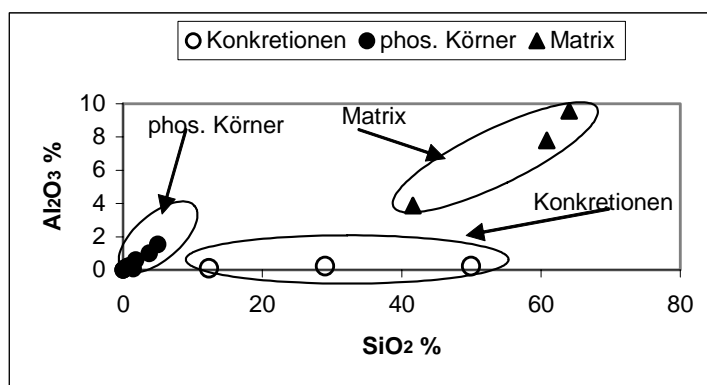


Abb. 5-9 Graphische Darstellung des prozentualen Gehaltsverhältnisses zwischen Al_2O_3 und SiO_2 bei den phosphatischen Konkretionen, den phosphatischen Körnern (Ooide, Peloide, Intraklasten und Knochenfragmente) und der sedimentären Matrix. Daten nach Mikrosondenuntersuchung (Anhang III, Tab. III.5).

Einige phosphatische Konkretionen zeigen eine äußere hellere Umhüllung an ihrem Rand. Es handelt sich um sekundäre phosphatische Zementation, die nach der ersten Phase der Konkretionbildung stattfand (Abb. 5-10).

Unter den phosphatischen sedimentären Körnern, die in den Sedimenten der San Juan-Einheit vorkommen, beinhalten die phosphatischen Konkretionen den höchsten SiO_2 -Gehalt (Abb. 5-9). Siliziumdioxid und Apatit sind im inneren Konkretionsbereich unregelmäßig verteilt (Abb. 5-10). Der phosphatische Anteil steigt im inneren Bereich der Konkretionen mit der Abnahme des kieseligen Anteils (Abb. 5-10). Die höchsten SiO_2 -Gehalte liegen bei winzigen kieseligen Anhäufungen (Abb. 5-10). Der hohe SiO_2 -Gehalt steht in den Konkretionen in keiner Wechselbeziehung mit dem Aluminiumgehalt, der in diesen Konkretionen sehr niedrig liegt (Abb. 5-9). Eine chemische Interaktion zwischen Aluminium und Silizium besteht aber bei den anderen phosphatischen Körnern und bei der tonigen Matrix der Phosphorite und Tonlagen (Abb. 5-9). Somit lässt sich erkennen, dass der kieselige Anteil der Konkretionen nicht von terrigener, sondern vielmehr biogenetischer oder hydrogenetischer Herkunft ist.

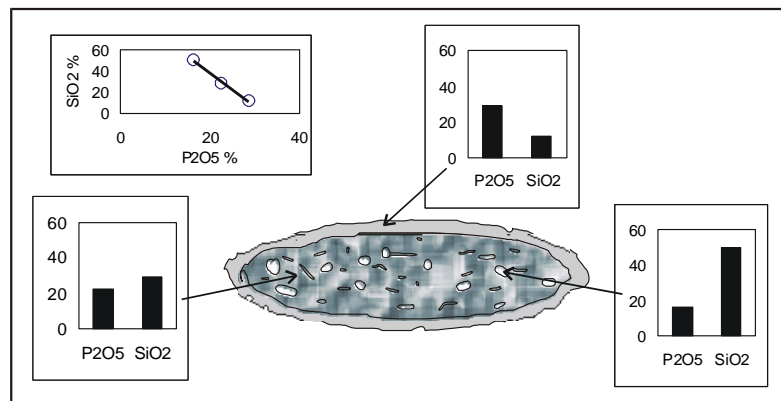


Abb. 5-10 Vergleichsdarstellung zwischen dem prozentualen SiO_2 - und dem P_2O_5 -Gehalt an drei unterschiedlichen Stellen einer phosphatischen Konkretion (Die Messungen wurden mit der Mikrosonde vorgenommen). Der SiO_2 -Gehalt korreliert mit dem P_2O_5 -Gehalt stark negativ. Der hohe SiO_2 -Gehalt an manchen Stellen ist durch Verkieselung bedingt. Höchstwahrscheinlich waren Diatomeenschälchen die ursprüngliche Quelle des Siliziumdioxids. Phosphatisierung fand mit mehr oder weniger Stärke in der ganzen Konkretion statt. Einige Konkretionen zeigen eine hellere Randzone. Es handelt sich um eine sekundäre phosphatische Zementationsphase, die ein weiteres Wachstum am Konkretionsrande auslöst. Diese zweite Phosphatisierungsphase am Rande der Konkretion ist P-reicher und damit Si-ärmer als der innere phosphatische Konkretionsbereich.

Kieselige Schälchen von Diatomeen sind höchstwahrscheinlich die ursprüngliche Quelle des Siliziumdioxids in diesen Konkretionen. SiO_2 -Anhäufungen in diesem feinklastischen Sediment sind durch postmortale Ansammlung und Auflösung der kieseligen Schälchen gebildet. Durch die Zersetzung des weichen organischen Gewebes der Mikroorganismen wurde das Feinsediment zusätzlich mit gelösten organischen Stoffen, darunter auch Organophosphaten angereichert. Nach der Freisetzung der organischen Phosphate erfolgte zuerst die Apatitfällung und schließlich die Bildung der phosphatischen Konkretionen. Siliziumdioxid amtierte eventuell als Zementmaterial, das die zuerst freigesetzten Organophosphate in einer Art Konkretionsvorstadium einkapselte.

Der Gehalt der organischen Substanz in diesen Lagen korreliert im Allgemeinen mit der Erscheinungshäufigkeit der phosphatischen Konkretionen (Abb. 5-8). Das Fehlen von Lebensspuren, der relativ hohe Gehalt an organischer Substanz und die Feinschichtung in den

Tonsteinen mit den phosphatischen Konkretionen deuten auf ein sauerstoffarmes Ablagerungsmilieu mit langsamer Sedimentation hin.

5.2 Phosphatisierungsgrad in den phosphatischen Sedimentkomponenten der San Juan-Einheit

Der P_2O_5 -Gehalt in den Phosphoriten der San Juan-Einheit korreliert hochsignifikant mit den Gehalten an phosphatischen Komponenten (Körnern) (Abb. 5-11). Die phosphatische Grundmasse (Zement) kommt generell in diesen Phosphoriten so gering vor, dass sie nur eine unbedeutende Rolle beim gesamten phosphatischen Chemismus spielt.

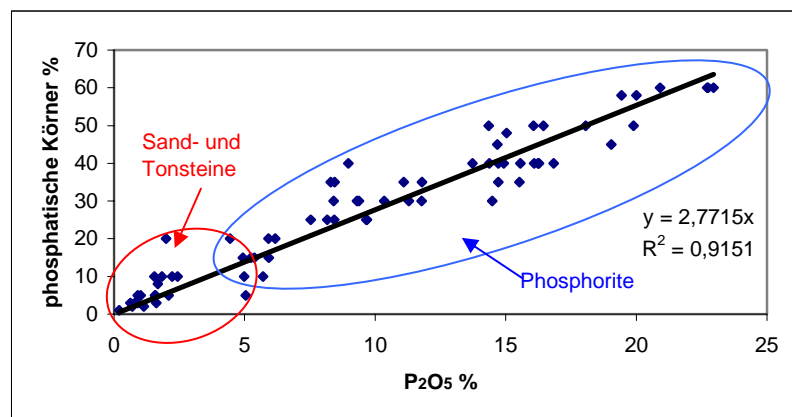


Abb. 5-11 Vergleichsdarstellung zwischen den P_2O_5 -Gehalten und den mikroskopisch ermittelten Gehalten an phosphatischen Komponenten (Peloide, Ooide, Knochenfragmente, Intraklasten und Koprolithe) in den Phosphoriten und phosphatischen Sand- und Tonsteinen der San Juan-Einheit.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit sind folgende chemisch/physikalische Merkmale in den phosphatischen Körnern der San Juan-Einheit festgestellt worden:

1.- Grad der phosphatischen Homogenisierung: Alle phosphatischen Körner, die in den Sedimenten der San Juan-Einheit vorkommen, enthalten einen hohen P_2O_5 -Gehalt (Abb. 5-12). Ihr phosphatischer Massenanteil (Cortex) zeigt aber keine vollständige Homogenisierung. Infolgedessen kann der Apatitgehalt an verschiedenen Stellen innerhalb des Cortex eines phosphatischen Kornes mehr oder weniger stark variieren.

2.- Phosphorgehalt: Mit Ausnahme der phosphatischen Konkretionen variiert im Allgemeinen der Phosphorgehalt unter den verschiedenen phosphatischen Körnern nur wenig. Dies entspricht einer fast gleichmäßigen Phosphatisierungsintensität in den unterschiedlichen phosphatischen Körnern (Abb. 5-12).

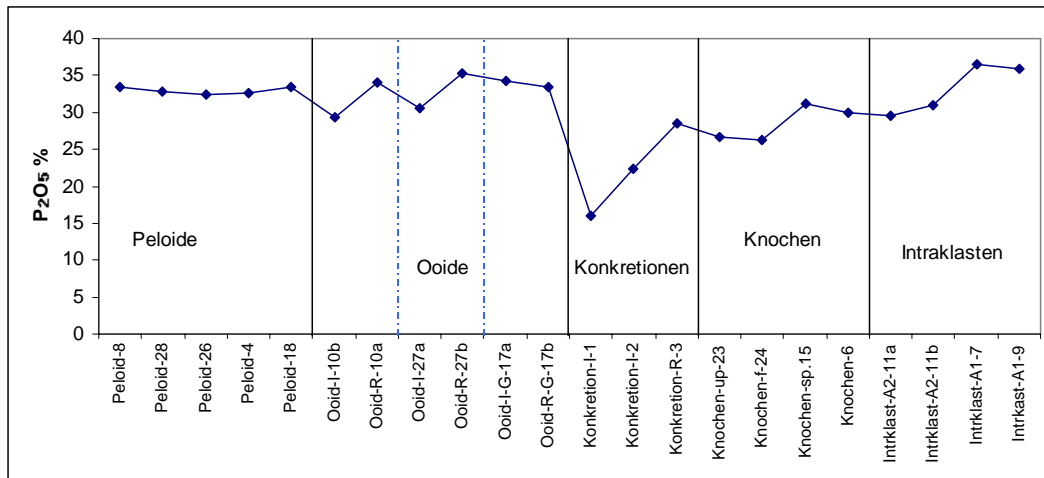


Abb. 5-12 Verteilung der Phosphorgehalte in verschiedenartigen phosphatischen Körnern der San Juan-Einheit (chemisch mit der Mikrosonde untersucht). Kern- und texturlose Peloiden (Peloid-4, -8, -18 und -28). Peloid mit Glasscherben als Kern (Peloid-26). Bei den Ooiden und Konkretionen lautet „I“ im inneren Cortexbereich und „R“ im äußeren Cortexbereich. Bei den Ooiden 10 (a/b) und 27 (a/b) handelt es sich um Ooide mit einem terrigenen Kern (Feldspat). Ooid 17 (a/b) enthält vulkanisches Glas als Kern. Intraklasten sind von Typ A1 und A2 (SCHWENNICKE 1992). A1-9 und A1-7 sind Mudstone-Intraklasten mit Diatomeenschutt. Der Mudstone-Intraklast A2-11 (a/b) enthält keine Mikrofossileinschlüsse. Bei den Knochenfragmenten: Knochen up-23 ist unphosphatisiert. Knochen f-24 ist frisch. Knochen 6 ist mittelmäßig phosphatisiert und Knochen sp-15 ist stark phosphatisiert.

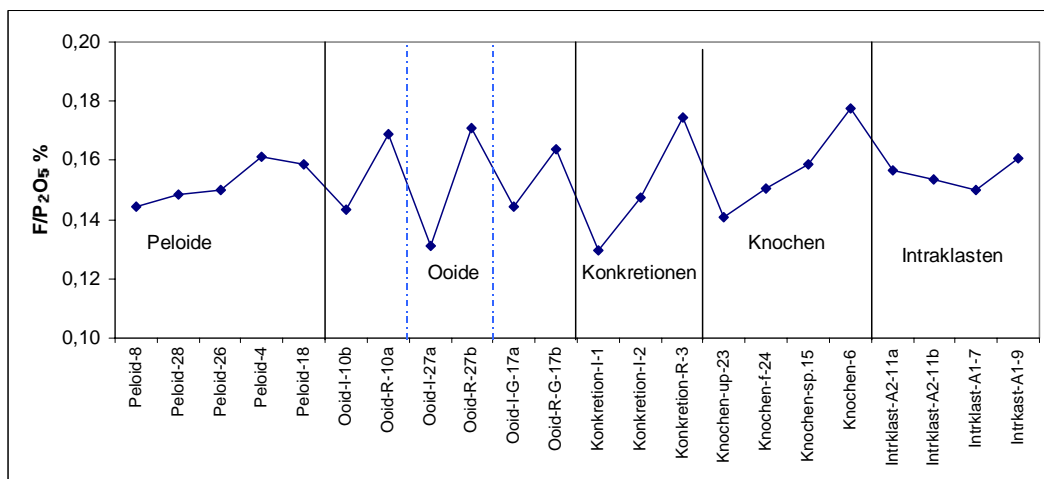


Abb. 5-13 F/P₂O₅-Verhältnis in unterschiedlichen phosphatischen Körnern der San Juan-Einheit (s. Abb. 5-12). Ooide und Konkretionen zeigen ein höheres F/P₂O₅-Verhältnis an ihrem Kornrand. Bei den Knochen steigt das F/P₂O₅-Verhältnis mit Zunahme der Umphosphatisierung (s. Abb. 5-17). Das F/P₂O₅-Verhältnis variiert unter den Peloiden und Intraklasten nur minimal.

3.- F/P₂O₅-Verhältnis: Die unterschiedlichen phosphatischen Körner zeigen ähnliche F/P₂O₅-Verhältnisse (Abb. 5-13). Dabei liegt der durchschnittliche F/P₂O₅-Verhältniswert bei 0,15 (Minimum 0,13; Maximum 0,18), d. h. frankolithisches Material. Bei den Ooiden ist das F/P₂O₅-Verhältnis etwas höher am Cortextrand als im Cortexinneren (Abb. 5-13). Grund dafür ist wahrscheinlich eine längere Zeit zur Fluoritisation des Apatits am Rande dieser Ooide. Wie bei den Ooiden erscheint auch eine höhere Fluoritisation am Rande der Konkretionen (Abb. 5-13). Das hohe F/P₂O₅-Verhältnis in den phosphatischen Konkretionen weist darauf hin, dass Frankolith schon in einer authigenen oder frühdiagenetischen Phase gebildet wird.

4.- Phosphatisierungsgrad: Unter den unterschiedlichen phosphatischen Körnern, die in den Sedimenten der San Juan-Einheit vorkommen, zeigen die Peloiden den höchsten sedimentpetrographischen Homogenisierungsgrad in ihrem phosphatischen Cortex. Dies spiegelt sich auch chemisch bei den nur minimalen Phosphor-Gehaltsvariationen in den Peloiden wieder (Abb. 5-12).

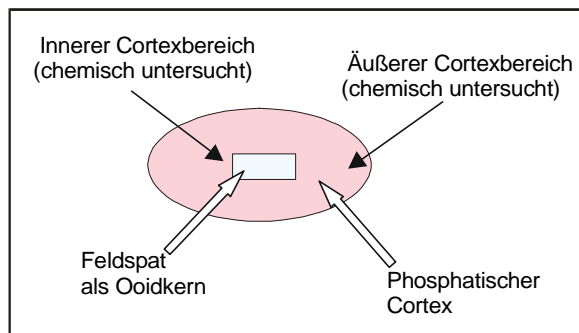


Abb. 5-14 Ooid mit einem detritischen Kern. Innerer und äußerer Cortexbereich wurden chemisch untersucht. (s. Abb. 5-15 und 5-16)

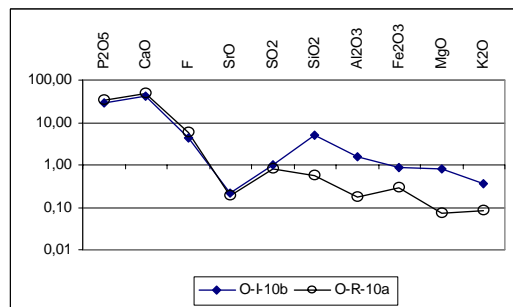


Abb. 5-15 Logarithmische Gehaltsverteilung verschiedener Elemente im inneren (O-I-10b) und äußeren Cortexbereich (O-R-10a) eines Ooids mit einem Feldspat als Kern.

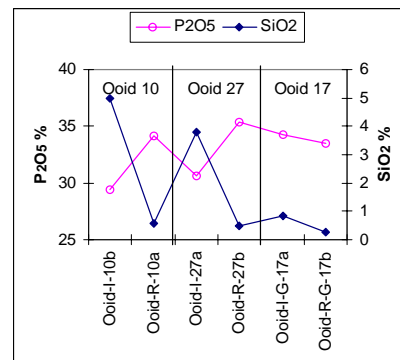


Abb. 5-16 Vergleichsdarstellung zwischen dem P₂O₅- und dem SiO₂-Gehalt in den Ooiden 10, 27 und 17. Die Ooide 10 und 27 enthalten einen detritischen Kern (Feldspat). Der Ooidkern im Ooid 17 besteht aus vulkanischem Glas. I = innere Cortexbereich. R = äußerer Cortexbereich.

5.- Das chemische Cortex/Nukleus-Verhältnis in den phosphatischen Ooiden: Ooide sind aus zwei Kornbestandteilen zusammengesetzt: dem phosphatischen Cortex und dem Nukleus (Abb. 5-14). Der Ooidnukleus besteht überwiegend aus einem Kern, seltener aus mehreren Kernen. Die Ooidkerne sind in der San Juan-Einheit hauptsächlich detritisch. Es treten aber auch gelegentlich phosphatische oder kalkige Kerne auf (s. 5.1.2). Bei den Ooiden mit einem detritischen Kern erscheint eine mehr oder weniger starke chemische Gehaltsvariation der Elemente zwischen dem inneren und dem äußeren Cortexbereich (Abb. 5-15 und 5-16). Dabei ist der äußere Cortexbereich etwas reicher an den typischen frankolitischen Elementen (P, Ca und F). Der innere Cortexbereich enthält dagegen höhere Konzentrationen der rein detritischen Elemente (Si, Al, Fe, Mg und K). Ooide mit Glasscherben als Kern enthalten keine bedeutende Gehaltsvariation des Phosphors zwischen dem inneren und dem äußeren Cortexbereich (Abb. 5-16). Der SiO_2 -Gehalt ist in diesen Ooiden auch gleichmäßiger verteilt (Abb. 5-16). Grund dieser höheren chemischen Gleichmäßigkeit des Cortex in Ooiden mit Glasscherben als Kern ist höchstwahrscheinlich die höhere chemische Unstabilität des vulkanischen Glases im Vergleich zum Feldspat.

6.- Intraklasten: Diatomeenreiche Mudstone-Intraklasten sind etwas reicher an Phosphor als Mudstone-Intraklasten ohne Mikrofossileinschlüsse (Abb. 5-12). Unter den phosphatischen Sedimentkomponenten der San Juan-Einheit enthalten die Mudstone-Intraklasten mit Diatomeenschälchen die höchsten Phosphor-Konzentrationswerte (Abb. 5-12).

7.- Zähne und Knochenfragmente: Der Umphosphatisierungsgrad bei den Zähnen und Knochenfragmenten lässt sich mikroskopisch eindeutig erkennen (Abb. 5-6). Die Intensität ihrer Umphosphatisierung steht generell in hoher Wechselbeziehung mit einer Steigerung des P_2O_5 -Gehalts (Abb. 5-17).

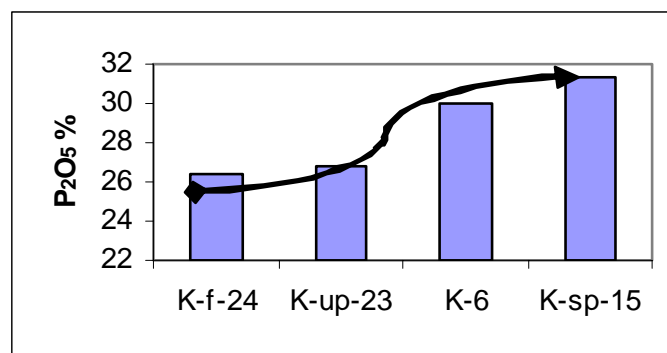


Abb. 5-17 Der Phosphorgehalt kann bei den Knochenfragmenten mit zunehmender Umphosphatisierung steigen. Dargestellt sind auf dieser Abbildung der Umphosphatisierungsgrad und der P_2O_5 -Gehalt von vier verschiedenen Knochenfragmenten. Der Pfeil zeigt die mikroskopisch beobachtete Steigerung der Umphosphatisierung zwischen den vier untersuchten Knochenfragmenten. Die Knochenfragmente sind im folgenden Zustand: K-f-24 frisch, K-up-23 unphosphatisiert, K-6 mittelmäßig phosphatisiert und K-sp-15 stark phosphatisiert.

8.- Konkretionen: Autochthone phosphatische Konkretionen kommen in der San Juan-Einheit nur in den Feinsedimenten vor (s. 5.1.6). Unter den phosphatischen Körnern enthalten die phosphatischen Konkretionen in der Regel den niedrigsten P_2O_5 -Gehalt und den höchsten SiO_2 -Gehalt (Abb. 5-9 und 5-12). Der Siliziumanteil in diesen Konkretionen hat

höchstwahrscheinlich seinen Ursprung überwiegend in der diagenetischen Umwandlung kieseliger Schälchen von Diatomeen (Abb. 5-9). Der Phosphatisierungsgrad in diesen Konkretionen steht divergent mit der Verkieselungsintensität (Abb. 5-10). Der P_2O_5 -Gehalt kann im äußeren Bereich der Konkretionen, denkbar durch eine längere Periode der Phosphatisierung zunehmen (Abb. 5-10). Die Erscheinungsintensität der phosphatischen Konkretionen korreliert in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit hochsignifikant mit dem Gehalt des $C_{org.}$ in diesen Lagen (Abb. 5-8).

5.3 Terrigene

Der detritische Anteil in den Sedimenten der San Juan-Einheit kann nach dem Aluminiumgehalt berechnet werden (s. 3.8.4). Der Al_2O_3 -Gehalt in den meisten weltweit untersuchten Phosphoriten liegt unter 3% (JARVIS et al. 1994). Im Vergleich dazu enthält eine hohe Anzahl der Phosphorite in der San Juan-Einheit einen höheren detritischen Anteil (Abb. 5-18; Anhang III, Tab. III.3). Eine phosphatische Verdünnung in den Phosphoriten der San Juan-Einheit tritt in erster Linie durch die Zunahme des detritischen Sedimentanteils ein (Abb. 5-18). Terrigene bestehen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit aus einer vulkanischen Aschefraktion und einer shale-Fraktion (siltig/sandige Feldspat- und Quarzkörner und tonige Matrix).

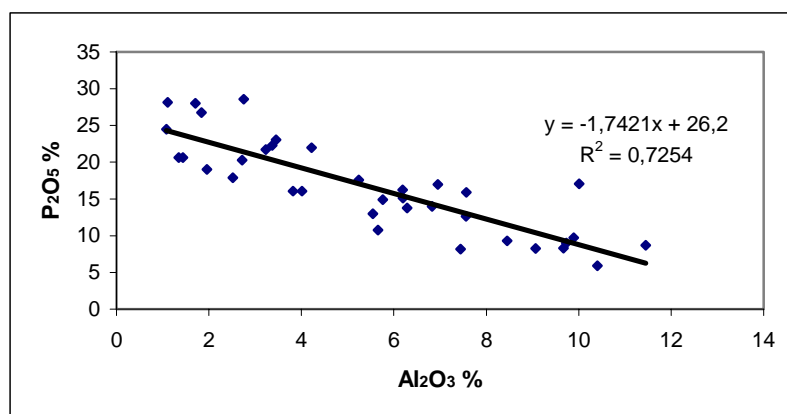


Abb. 5-18 Vergleichsdarstellung zwischen dem Al_2O_3 - und dem P_2O_5 -Gehalt in den Phosphoritlagen der San Juan-Einheit. Der Aluminiumgehalt ist repräsentativ für den terrigenen Anteil. Das Element Phosphor befindet sich hauptsächlich im marinen Frankolith. Es besteht im Allgemeinen eine starke negative Korrelation zwischen beiden Elementen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit. Dies weist darauf hin, dass eine generelle Verdünnung des P-Gehalts in diesen Phosphoritlagen in erster Linie durch die Konzentrationszunahme des detritischen Anteils hervorgerufen wird. Es ist außerdem erkennbar, dass eine große Anzahl der Phosphorite in der San Juan-Einheit überdurchschnittlich reich an detritischen Komponenten ist. Der Al_2O_3 -Gehalt in den meisten weltweit untersuchten Phosphoriten liegt unter 3 %.

Phosphoritlagen mit einem hohen Matrixanteil kommen in der San Juan-Einheit relativ selten vor. Es handelt sich vor allem um Phosphorite des Typs wackestone, die generell in dünnen Lagen von nur wenigen cm bis zu einigen dm dick erscheinen. Diese Phosphoritlagen sind höchstwahrscheinlich durch Sedimentrutschungen entstanden (mud flows-Phosphorite, s. 4.1.1.4). Ihr detritischer Matrixanteil setzt sich aus Tonmineralien und feinsiltigen Feldspäten und Quarzen zusammen. Viel häufiger erscheinen in der San Juan-Einheit Phosphoritlagen

mit einem geringen Matrixanteil und zahlreichen detritischen Körnern. Ihre Mächtigkeit variiert von wenigen cm bis zu über 1 m (s. 4.1.1). Die detritischen Körner in den Phosphoriten der San Juan-Einheit sind überwiegend Feldspäte und Quarze vulkanischer Herkunft. Andere Terrigene wie Gesteinsfragmente, Hornblende, Glimmer, usw. treten in diesen Lagen nur akzessorisch auf. Vulkanische Asche in diesen Phosphoriten stammt aus dem intermediären bis sauren Vulkanismus, dessen Aktivität während des Tertiärs großflächig auf dem heutigen nordwestlichen Kontinentalrand Mexikos herrschte und dessen größtes Erzeugnis das dort liegende Sierra Madre Occidental-Gebirge ist.

Die durchschnittliche Korngröße der körnigen Terrigene in den Phosphoriten der San Juan-Einheit liegt überwiegend in der Fein- bis Mittelsand-Fraktion vor. Plagioklase sind die am zahlreichsten vertretenen Feldspäte in diesen Sedimenten. Alkalifeldspäte erscheinen gegenüber den Plagioklasen nur in einer untergeordneten Anzahl. Plagioklase kommen generell in diesen Sedimenten frischer als die Alkalifeldspäte vor. Im Profilverlauf der San Juan-Einheit befinden sich mehrere kaliumreiche Feinsedimente. Kalium wurde in diesen Feinsedimenten sehr wahrscheinlich durch die Verwitterung der Alkalifeldspäte angereichert und schließlich von der tonigen Fraktion absorbiert. In der San Juan-Einheit kommen auch mehrere Konglomerat- und Tufflagen vor. Konglomerate bestehen größtenteils aus vulkanischen Geröllen (s. 4.4). Pyroklasten, insbesondere vulkanisches Glas, machen den größten Anteil der Tuffe und tuffitische Lagen aus (s. 4.5).

Gesteinsfragmente in den Phosphoriten der San Juan-Einheit sind wegen ihrer geringen Größe nur schwer zu klassifizieren. Es handelt sich aber überwiegend um saure bis intermediäre Vulkanite und in geringerer Anzahl um Plutonite und Metamorphite. Vulkanite stammen aus dem tertiären Vulkanismus des Sierra Madre Occidental-Gebirges. Plutonite und Metamorphite haben ihren Ursprung in dem prätertiären Basement, dessen größter Teil heute auf der Südspitze Niederkaliforniens und in kleineren Vorkommen auf Inseln im Pazifik und im Golf von Kalifornien aufgeschlossen ist (Abb. 1.2). Bei den Plutoniten handelt es sich vor allem um saure bis intermediäre Gesteine (Granit/Granodiorit), die überwiegend aus Feldspäten und Quarz bestehen. In geringerem Ausmaß tauchen auch Biotit und Hornblende auf. Metamorphite kommen als Quarzit und Quarzschiefer mit Glimmer vor. Mineralbestandteile sind Quarz, Muskovit und im geringeren Anteil Biotit.

Dünne Tuffablagerungen, die überwiegend aus vulkanischem Glas und rhyolithischer Asche bestehen, befinden sich eingebettet in einigen Phosphoritlagen der San Juan-Einheit. Ihre vulkaniklastischen Komponenten treten aber auch zerstreut im Zusammenhang mit anderen Terrigenen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit auf (s. 6.3.2.1). Vulkanisches Glas kommt in den Phosphoriten der San Juan-Einheit von relativ frisch bis völlig umgewandelt vor. Die Herkunft einiger Peloiden in diesen Lagen lässt sich aus der Phosphatisierung und Peloidisierung von ursprünglich vulkanischem Glas erkennen (s. 5.1.1.). Ursprüngliches Tuffmaterial konnte aber auch in Tonmineralien umgewandelt werden. Mehrere detritische Körner vor allem Feldspäte, aber zum Teil auch Quarz wurden serizitisiert, andere kalzitisiert. Serizitisierung kommt häufiger vor.

5.4 Kalziumkarbonate

Mehrere Phosphoritlagen in der San Juan-Einheit enthalten einen mehr oder weniger hohen CaCO_3 -Gehalt (Abb. 5-19), der in unterschiedlichen Verhältnissen aus den kalkigen Anteilen von Mikrit, Zement (überwiegend Mikrospartit bis Sparit) und Bioklasten besteht. Im Allgemeinen erscheinen Bioklasten in diesen Lagen relativ selten. Darunter kommen

Foraminiferenschälchen in der Regel am zahlreichsten vor. Es treten dennoch mindestens zwei vereinzelte Phosphoritlagen mit einem hohen Schillanteil im mittleren Profilverlauf der San Juan-Einheit auf. Schill besteht überwiegend aus Schalenfragmenten von Bivalven, seltener von Gastropoden und Balaniden.

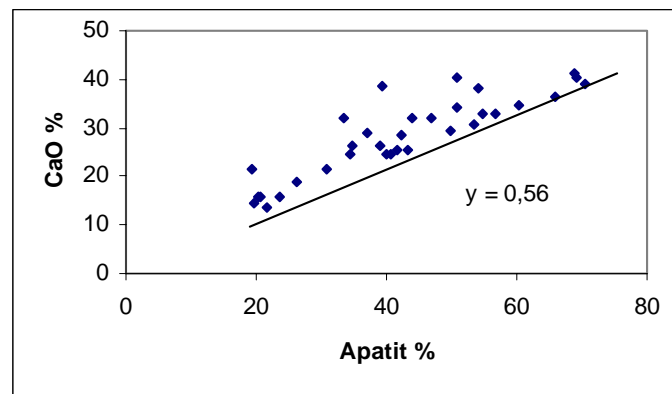


Abb. 5-19 Vergleichsdarstellung zwischen dem CaO- und dem Apatitgehalt in den Phosphoritlagen der San Juan-Einheit. Die Trendlinie zeigt den CaO-Anteil im Frankolith (56% CaO). Oberhalb dieser Trendlinie liegt der CaO-Anteil des Kalziumkarbonats.

Der Sedimentanteil von Calcit und Dolomit kann nach dem CaO-Gehalt in diesen Schichten berechnet werden (s. 3.7.2 und 3.7.3). Apatit selbst besteht generell aus etwa 55,5% CaO (GULDBRANSEN 1966; MCCLELLAN 1980; MEDRANO & PIPER, 1992). Der minimale Vergleichsgehalt von CaO und Apatit in den Phosphoriten der San Juan-Einheit liegt bei ca. 56% (Abb. 5-19). Oberhalb dieser Gehaltsgrenze befindet sich der CaO-Anteil der Kalziumkarbonate.

5.5 Organische Sedimentbestandteile

Dunkle organische Partikelchen erscheinen in den Sedimenten der San Juan-Einheit hauptsächlich in folgenden Varianten: 1) als amorphe Mikrobestandteile im Cortextbereich von einigen phosphatischen Körnern, 2) diffus in der tonigen Matrix und 3) als siltig bis feinsandige wellenförmige organische Anhäufungen, die in organischreichen Tonlagen oder –horizonten vorkommen.

Im Cortextbereich der phosphatischen Körner kommen dunkle mikroskopische Partikelchen vor. Es handelt sich überwiegend um organische Mikropartikel, zum Teil aber auch um winzige Anhäufungen von Tonmineralen. Sie zeigen bei den Ooiden oft eine konzentrische Anordnung (Abb. 5-1). Bei den anderen phosphatischen Körnern sind sie unregelmäßig verteilt (Abb. 5-1). Ihre Präsenz in den phosphatischen Komponenten deutet für die Phosphogenese auf ein organischreiches Milieu hin. Eine große Anzahl der phosphatischen Komponenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit enthält in ihrem Cortextbereich nur einen geringfügigen Anteil dieser dunklen Partikelchen. Möglich ist es, dass bei mehreren phosphatischen Komponenten die Anzahl ihrer organischen Partikelchen durch Diagenese zurückgegangen ist.

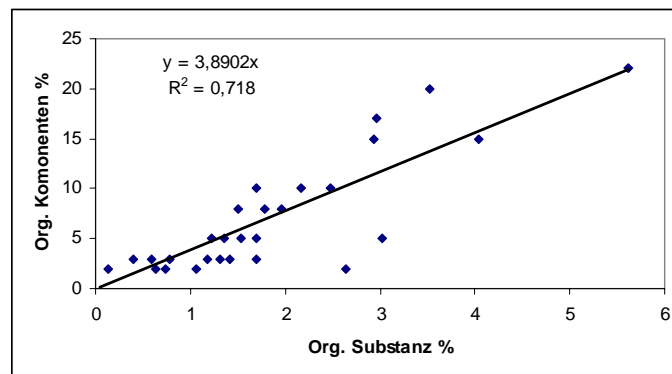


Abb. 5-20 Vergleichsdarstellung zwischen dem prozentualen organischen Gehalt und der mikroskopisch beobachteten Erscheinungsintensität von dunklen, organischen Sedimentkomponenten.

Organischreiche dünne tonige Horizonte (einige mit zahlreichen organischen Anhäufungen), die sich zwischen dünnen Phosphoriten eingebettet finden, sind in der San Juan-Einheit relativ selten. Sie kommen am häufigsten im mittleren Profilbereich, etwa zwischen 45-50 m des Profils Agua Amarga (Anhang II, Abb. II.1). Diese feinklastischen Horizonte enthalten einen reichen ton/siltigen Matrixanteil. Bei den angrenzenden Phosphoriten ist die Vielfaltigkeit der phosphatischen Körner im Allgemeinen geringer als bei den anderen Phosphoriten. Vielmehr erscheint in diesen umliegenden Phosphoriten fast nur ein phosphatischer Korntypus. Es handelt sich in der Regel um größere onkoidförmige Ooide (durchschnittlich etwa 0,7 mm Ø), die nicht ganz rundlich-oval wie die normalen Ooide sind. Ihre unregelmäßigeren Ränder deuten auf phosphatisches Wachstum hin, das am äußeren Bereich dieser Körner in-situ authigen stattgefunden haben könnte.

Organische Komponenten sind in einem sauerstoffarmen Milieu mit langsamer Sedimentation angereichert worden. Erscheinungsintensität der organischen Sedimentbestandteile und der Gehalt der organischen Substanz korrelieren in den Sedimenten der San Juan-Einheit stark miteinander (Abb. 5-20).

5.6 Grundmasse

Mit Ausnahme der M-Phosphorite bildet die Grundmasse (Matrix und Zement) in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nur einen geringen Sedimentanteil. Matrix und Zemente sind Sedimentbestandteile, die mittels Polarisationsmikroskopie nicht immer vollständig identifizierbar sind. In den Phosphoriten der San Juan-Einheit besteht die Matrix überwiegend aus Tonen, siltigen terrestrischen Bruchstücken und Mikrit. Zemente sind phosphatisch, kieselig und kalkig.

5.6.1 Phosphatischer Zement

Phosphatischer Zement ist hell- bis dunkelbraun und bei gekreuzten Nicols erkennbar isotrop. Es handelt sich um Kollophan, der in den Feinsedimenten diffus oder in flächig begrenzten Anhäufungen (oft im Zusammenhang mit organischer Substanz) vorkommt. Phosphatischer Zement kann bei den Phosphoriten bis zu mehrere phosphatische Körner umhüllen oder als Imprägnierungen in der Matrix vorkommen. Mehrere poröse Mikroräume, wie im inneren Bereich oder am Rand von Foraminiferen- oder Diatomeenschälchen, aber auch bei mikroskopischen Auflösungen in Knochen und vulkanischem Glas sind mehr oder weniger stark phosphatisch zementiert.

Die partielle Auflösung der in den Phosphoriten vorhandenen phosphatischen Komponenten war höchstwahrscheinlich die wichtigste Quelle des phosphatischen Zements. Denkbar ist aber auch ein hydrogenetischer Input ins Sediment mit gelösten Phosphaten über Fe-Oxide und -Hydroxide. Der phosphatische Zementanteil ist im Vergleich zu dem Anteil an phosphatischen Komponenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit sehr gering.

6 Geochemie

6.1 Einleitung

In der Natur existieren über 200 phosphatische Mineralarten. Darunter kommt die Familie des Apatits am häufigsten vor. Natürliche Apatite werden als Fluor-, Chlor- und Hydroxyapatite bezeichnet. Chlorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ und Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ treten in der Natur relativ selten auf. Dagegen kommt Fluorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ häufiger in den Magmatiten und Metamorphiten vor. In den sedimentären Phosphoriten erscheint Apatit am häufigsten als Frankolith, ein Karbonat-Fluorapatit $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x]\text{F}_{2+x}$. Bei dieser Formeldarstellung des Frankoliths schwanken die x-Werte in den meisten Fällen zwischen 0,39 und 1,36 (Durchschnitt 0,75). Sie erreichen aber nur in seltenen Fällen einen höheren Wert von bis zu 1,9 (LEHR et al. 1967; SLANSKY 1986). Diese chemischen Gehaltsschwankungen in der Zusammensetzung des Frankoliths werden vor allem durch die hohe Ionenaustauschfähigkeit des Frankoliths hervorgerufen.

Im Vergleich zum Fluorapatit enthält Frankolith einen höheren Karbonatgehalt. Die Karbonatanreicherung im Frankolith geschieht in der Regel durch den Ionenaustausch von PO_4^{3-} durch CO_3^{2-} . Außerdem kann Ca^{2+} in der Frankolithstruktur durch eine Reihe von anderen Metallionen substituiert werden (Tab. 6-1). Die gekoppelte Substitution von F^- und CO_3^{2-} , die sich als FCO_3^{3-} an der Stelle von PO_4^{3-} in der Struktur des Frankoliths platziert, erklärt in Analogie zum Fluorapatit den höheren Fluorgehalt im Frankolith (JARVIS et al. 1994). Stöchiometrisch gesehen kann das Ladungsgleichgewicht des Frankoliths bei dem Ionenaustausch von PO_4^{3-} durch CO_3^{2-} mit dem gekoppelten Elementzusatz von F^- besser aufrecht erhalten bleiben (JARVIS et al. 1994). Mit Steigerung des Karbonatsgehalts erhöht sich die chemische Stabilität des Apatits (CHIEN & BLACK 1976), wobei der Maximalgehalt des Karbonats im Frankolith bis zu 6,3 % CO_2 erreichen kann (MCCLELLAN 1980). Nach JARVIS et al. (1994) kann die strukturelle Zusammensetzung des Frankoliths mit folgender Formel dargestellt werden:



Die häufigsten Substitutionen im Frankolith, die unter natürlichen Umständen stattfinden, werden nach JARVIS et al. (1994) in der Tabelle 6-1 dargestellt.

Konstituierendes Ion	Substituentes Ion
Ca^{2+}	Na^+, K^+, Ag^+ Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} Bi^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , REE^{3+} U^{4+}
PO_4^{3-}	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} $\text{CO}_3.\text{F}^{3-}$, $\text{CO}_3.\text{OH}^{3-}$, $\text{AsO}_4.\text{VO}_4^{3-}$ SiO_4^{4-}
F^-	OH^- , Cl^- , Br^- O^{2-}

Tab. 6-1 Mögliche Elementsubstitutionen, die in der Natur bei der Frankolithstruktur auftreten können (n. JARVIS et al. 1994). Die bedeutendsten von diesen Substitutionen erscheinen fett gedruckt.

Die Sedimentfolge der San Juan-Einheit wird von ihren Phosphoriten geologisch und wirtschaftlich gekennzeichnet. Der größte Anteil dieser Sedimentfolge, d.h. etwa 90 bis 95%, ihres Profilanteils besteht aber aus anderen Sedimenttypen. Darunter sind Tonsteine, Kalksteine, Konglomerate und Tuffe die wichtigsten Nebengesteine in der San Juan-Einheit (s. 4; Anhang II, Abb. II.1 und Abb. II.2).

Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit liegt bei der geochemischen Elementanalyse der Phosphorite der San Juan-Einheit. Diese Phosphorite setzen sich aus marinen und terrestrischen Komponenten zusammen. Apatit, Silica (Kieselminerale), organische Substanz und Kalziumkarbonate bilden den größten Teil des marinen Sedimentanteils. Der terrigene Sedimentanteil besteht vorwiegend aus vulkaniklastischen Komponenten, Tonmineralen und siltig bis sandigen Terrigenen (hauptsächlich Feldspäten und Quarz).

Frankolith tritt als wichtigstes phosphatisches Mineral in den Phosphoriten der San Juan-Einheit auf. Die verschiedenartigen nicht phosphatischen Komponenten, die in den Phosphoriten der San Juan-Einheit in unterschiedlichen Konzentrationen vorkommen, weisen insbesondere auf Bestandteile der Nebengesteine hin. Demzufolge wurden im Rahmen dieser Forschungsarbeit auch die geochemischen Eigenschaften der Nebengesteine berücksichtigt, um einen tieferen qualitativen Einblick in die Geochemie der Phosphorite zu gewähren.

6.2 Nebengesteine

6.2.1 Tonsteine

Mehrere Ton/Siltlagen kommen in der San Juan-Einheit vor (s. 4.2). Diese feinklastischen Sedimente erscheinen überwiegend im unteren Profilbereich dieser Sedimentfolge (Anhang II, Abb. II.1). Es handelt sich hauptsächlich um mudstones, in den meisten Fällen mit Feinschichtung. Ihre Bildung geschah hauptsächlich auf dem Schelf und der Übergangszone Schelf/Vorstrand unter ruhigen Ablagerungsbedingungen. Einige von diesen Lagen enthalten einen relativ hohen organischen Gehalt (z. B. Lagen „340-6“ und „382-9“; Anhang III, Tab. III.3). In anderen konnte der organische Gehalt zum Teil durch Diagenese zurückgegangen sein. Die organische Substanz korreliert in diesen Feinsedimenten hochsignifikant mit V und Ni, etwas schwächer mit Cr, Th und U (Anhang IV, Tab. IV.4).

WEDEPOHL (1969) schlägt für „pelagic clays“ einen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wert von 0,46 und von 0,29 für „platform shales“ vor. Die $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse weichen in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit zwischen 0,13 und 0,41 ab. Der Durchschnittswert liegt bei 0,24. Niedrige $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werte in den Tonlagen der San Juan-Einheit sind grundsätzlich durch vulkanische Bestandteile in diesen Schichten hervorgerufen. Tuffe zeigen in dieser Sedimentfolge ein durchschnittliches $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,11 (Min.: 0,07; Max.: 0,15). Im Gegenteil dazu ist in der San Juan-Einheit das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis in den ton/siltigen Lagen etwas niedriger als in den Tuffen. Neben den Terrigenen in den Feinsedimenten beinhalten diese Lagen auch u. a. kieseliges Material.

Al_2O_3 korreliert in den Ton/Siltlagen der San Juan-Einheit hochsignifikant mit TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , Rb, Sr, Nb, Zr, Th und Ba. Zu SiO_2 zeigt Al_2O_3 keine Beziehung. Tonsteine enthalten in der San Juan-Einheit die höchsten kieseligen Gehalte (Anhang IV, Abb. IV.3).

Silica zeigt bei diesen Lagen keine Korrelation zu anderen Elementen. Zum Teil stammt das Siliziumdioxid in diesen Feinsedimenten aus der Zersetzung kieseliger Diatomeenschälchen. Bei einigen Lagen sind diese kieseligen Schälchen erkennbar. Sie erscheinen von frisch bis stark umgewandelt. Größter Anteil der ursprünglichen Diatomeenschälchen ist vermutlich zum Opal vollständig diagenetisch umgewandelt. Das amorphe kieselige Material in diesen Lagen kann aber auch zum Teil aus der Umwandlung vulkanischen Glases entstanden sein.

Ton/Siltlagen zeigen in der San Juan-Einheit die größte Standardabweichung bei dem MgO-Gehalt. Die höheren MgO-Werte in diesen Lagen sind hauptsächlich durch vulkanisches Material hervorgerufen. Tuffe enthalten in der San Juan-Einheit die höchsten MgO-Konzentrationen (Anhang III, Tab. III.1). Im Vergleich zu den Tuffen enthalten Ton/Siltlagen höhere Konzentrationen von REE und Y (Tab. 6-6), die sich überwiegend in der phosphatischen Sedimentfraktion befinden. REE und Y zeigen in den Tonsteinen der San Juan-Einheit eine hohe Korrelation mit P_2O_5 , F, Sr, U und Nb, etwas schwächer mit C_{org} und den Spurenelementen Cr, Co, Ni und V. Der phosphatische Durchschnittswert bei den Feinsedimenten der San Juan-Einheit liegt bei 1,42% P_2O_5 (Anhang IV, Abb. IV.1). Damit sind diese Feinsedimente im Vergleich zu den normalen marinen shales phosphatisch angereichert. In einigen Tonlagen der San Juan-Einheit kommen phosphatische Konkretionen vor (s. 5.1.6), die in diesen Lagen frühdiagenetisch gebildet sind.

6.2.2 Tuffe

Vulkaniklastische Lagen enthalten in der San Juan-Einheit die höchsten Al_2O_3 -Konzentrationen (Anhang IV, Abb. IV.1). Der durchschnittliche Al_2O_3 -Wert in diesen Lagen liegt bei 16,23 % (Min.: 10,81 %; Max.: 18,18 %). Besonders auffallend in diesen Lagen sind die hohen SiO_2 -Gehalte (Durchschnittswert: 60,65 %; Min.: 55,26 %; Max.: 64,99 %) und die geringen SiO_2 -Konzentrationsabweichungen (Anhang IV, Abb. IV.1 und Tab. IV.1). Tuffe zeichnen sich in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit durch einen hohen MgO-Gehalt aus (Anhang IV, Abb. IV.1). Möglicherweise wird dabei Smektit aus der Halmyrolise glasreicher vulkanischer Aschen gebildet (KRACHT 1996). Die Tuffe in der San Juan-Einheit enthalten generell eine rhyolithische Zusammensetzung. Gehaltsabweichungen bei den Hauptoxiden und Spurenelementen weisen dennoch auf leichte chemische Variationen zwischen den verschiedenen vulkanischen Lagen hin (Abb. 6-1 und 6-2). Das durchschnittliche Fe_2O_3/Al_2O_3 -Verhältnis in diesen Lagen liegt bei 0,11 (Min.: 0,07; Max.: 0,15).

Im Vergleich zu den anderen Sedimenten in der San Juan-Einheit enthalten Tuffe höhere Konzentrationen von Zr und Nb. Im Gegensatz dazu fallen die niedrigen Konzentrationen der Spurenelemente V, Cr, Co, Ni, Sr, Th, U, Zn und Y auf. Die Anteile von P_2O_5 , CaO und F nehmen nur minimale Werte ein. Der durchschnittliche phosphatische Gehaltswert liegt bei 0,12% P_2O_5 (Abb. 6-3). Höhere phosphatische Konzentrationen in den Tufflagen sind hauptsächlich durch das Auftreten allochthoner Peloiden ausgelöst. Die Tuff-Probe „390-7“ enthält einen P-Gehalt von 0,67 % P_2O_5 , der untypisch hoch für das vulkanische Material in der San Juan-Einheit ist. Die gleiche Tufflage bei der Sedimentprobe „311-5“ enthält nur 0,08 % P_2O_5 (Anhang III, Tab. III.1). Tuffe zeigen in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit generell eine leicht positive Ce-Anomalie (Tab. 6-6).

Bei Gehaltsvariationen des Elements Ba wurden zwei Gruppen von Tufflagen ausfindig gemacht. Die eine enthält niedrige Ba-Konzentrationen (27AA: 53 ppm Ba) und die andere höhere (Tuff-X3: 450 ppm Ba; Tuff-X1: 435 ppm Ba). Die Ba-Konzentrationen der zweiten Tuffgruppe liegen weit über die Ba-Gehalte der Tonsteine (Anhang IV, Abb. IV.2).

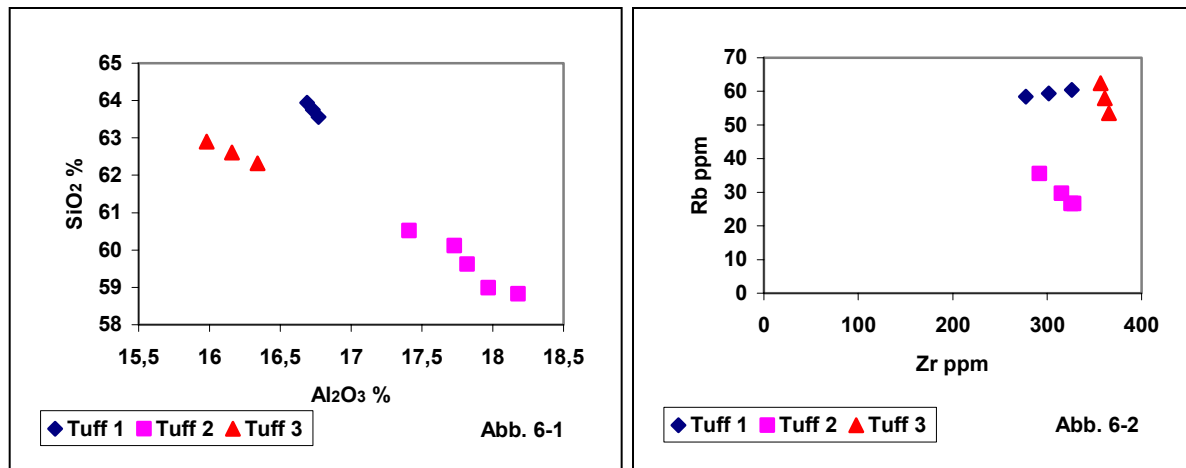


Abb. 6-1 und 6-2 Graphische Darstellung der chemischen SiO₂/Al₂O₃- und Rb/Zr-Gehaltsverhältnisse in den Tufflagen „Tuff 1“, „Tuff 2“ und „Tuff 3“ der San Juan-Einheit. Diese Tufflagen wurden mehrmals an unterschiedlichen Stellen aus dem Arbeitsgebiet San Juan de la Costa beprobt und geochemisch untersucht.

Tuffe bestehen in der San Juan-Einheit zum großen Teil aus vulkanischer Asche rhyolithischer Zusammensetzung. Es handelt sich überwiegend um Glas- und Kristalltuff. Vulkanische Gesteinsfragmente sind in diesen Lagen eher rar (s. 5.3).

6.2.3 Kalksteine

Aufgrund des hohen Kalziumkarbonatsgehalts in den Kalksteinen enthalten diese Lagen in der San Juan-Einheit die höchsten CaO-Gehalte (Anhang III, Tab. III.1). MgO und MnO treten in diesen Sedimenten auch in relativ hohen Konzentrationen auf. Im Gegensatz dazu fallen die niedrigen Konzentrationen anderer Hauptoxide auf (Anhang III, Tab. III.1). Spurenelemente und Seltene Erden nehmen im Allgemeinen nur minimale Werte ein (Anhang III, Tab. III.2). Calcit ist das wichtigste Mineral in diesen Lagen. Dolomit kommt nur in einigen von diesen kalkigen Lagen in relativ hohen Gehalten vor (Anhang III, Tab. III.3). CaO korreliert in diesen Lagen nur hochsignifikant mit Co und etwas schwächer mit Sr. Co und Sr nehmen zum Teil höhere Konzentrationen als bei den Tonsteinen und Tuffen ein. Aufgrund des hohen Karbonatgehalts nimmt der Glühverlust bei den Kalksteinen hohe Werte an (s. 3.5; Anhang III, Tab. III.1). Kalksteine enthalten generell niedrige P₂O₅-Gehalte. P₂O₅ zeigt bei diesen Lagen eine hohe Beziehung zu den REE, Y, Cr und U. In den Kalksteinen der San Juan-Einheit tauchen immer wieder einige vereinzelte allochthone phosphatische Körner auf. Durch das Auftreten von diesen vereinzelt phosphatischen Körnern steigt der phosphatische Gehalt in den Kalksteinen. Ihre Erscheinungsintensität ist aber generell in diesen Lagen gering. Ce-Anomalie weicht in den Kalksteinen der San Juan-Einheit von schwach positiv bis schwach negativ ab.

6.3 Phosphorite

Phosphorite in der oberoligozänen Sedimentfolge der San Juan-Einheit sind marine, phosphatreiche, sandige Sedimentgesteine, die aus marinen und detritischen Komponenten bestehen (s. 4-1). Ein bedeutsamer Sedimentanteil dieser Phosphorite ist aus phosphatischen marinen Komponenten zusammengesetzt. Andererseits sind Terrigene, organische Substanz, Kalziumkarbonate und Silica die wichtigsten nicht phosphatischen Komponenten.

6.3.1 Phosphatischer Sedimentanteil

Mit einem Durchschnittswert von 16,22 % P_2O_5 (Min.: 7,53 %; Max.: 29,6 %) enthalten die Phosphorite in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit die höchsten P-Konzentrationen (Abb. 6-3). Dies entspricht für diese Phosphorite einen Apatit-Durchschnittswert von 39,80 % (Min.: 18,21 %; Max.: 72,84 %) (Anhang IV, Abb. IV.3). Der P_2O_5 -Gehalt in diesen Lagen korreliert hochsignifikant mit der Erscheinungsintensität phosphatischer Sedimentkörner (Abb. 5.11), steht aber in keinem Zusammenhang mit dem Ablauf der Phosphorite in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit (Anhang V, Abb. V.1). Phosphatischer Zement erscheint im Vergleich zu den phosphatischen Körnern in einer viel geringeren Dimension (Anhang IV, Abb. IV.4). Wichtigstes Phosphatmineral in den Phosphoriten der San Juan-Einheit ist Frankolith, der überwiegend als amorpher Kollophan auftritt.

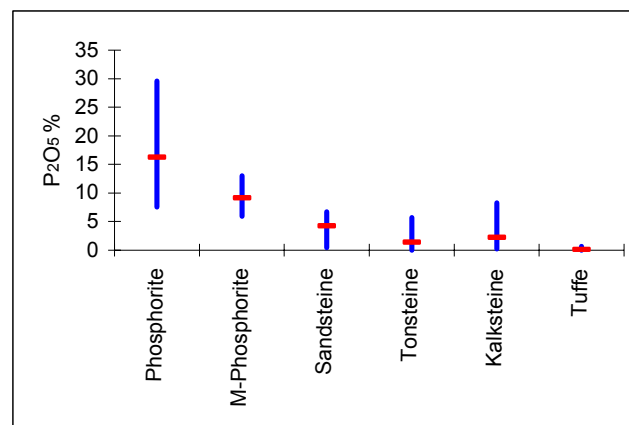


Abb. 6-3 Graphische Darstellung der P_2O_5 -Mittelwerte in den Sedimenten der San Juan-Einheit. Die Balken ermittelt die analysierte Gehaltszerstreuung von dem niedrigsten bis zum höchsten P_2O_5 -Wert.

Neben P_2O_5 enthalten die Phosphoritlagen in der San Juan-Einheit auch die höchsten F-Gehalte (Anhang III, Tab. III.1; Anhang IV, Abb. IV.1). Das F/ P_2O_5 -Verhältnis variiert in diesen Lagen relativ wenig und zeigt einen durchschnittlichen Wert von 0,116. Damit besteht Frankolith in diesen Lagen aus ca. 4,6 % F (nach der Formel: „F = 40,6 P_2O_5 * 0,116“). Der hohe F-Gehalt im Frankolith deutet auf keine intensive postsedimentäre Umwandlung im frankolithischen Material hin, die zum F-Verlust führen konnte. Unter den unterschiedlichen phosphatischen Körnern, die in den Sedimenten der San Juan-Einheit vorkommen, weicht das F/ P_2O_5 -Verhältnis mehr oder weniger stark ab (Abb. 5.13). Darunter zeigen Intraklasten und Pelloide nur minimale schwache Schwankungen des frankolithischen Fluoranteils. Bei den Ooiden, Konkretionen und Knochen nimmt der Fluoranteil im Frankolith mit Steigerung der (Um)Phosphatisierung zu. Pelloide sind generell die zahlreichsten phosphatischen Körner in

den Phosphoriten der San Juan-Einheit (Anhang IV, Abb. IV.5). Dadurch enthalten alle Phosphorite in der San Juan-Einheit ein ähnliches F/P₂O₅-Verhältnis.

Aufgrund des hohen Kalziumanteils im Frankolith und des Auftretens von Kalziumkarbonat-Komponenten in den Phosphoriten in der San Juan-Einheit zeigen diese Lagen generell hohe CaO-Gehalte (Abb. 5-19; Anhang IV, Abb. IV.1 und Abb. IV.3). P₂O₅ korreliert in den Phosphoriten der San Juan-Einheit hochsignifikant mit CaO und F, etwas schwächer mit Co und U (Anhang IV, Tab. IV.2). Ca²⁺, F⁻, PO₄³⁻ und CO₃²⁻ sind die grundlegenden Bestandteile des Frankoliths.

Im Vergleich zu den Nebengesteinen enthalten Phosphorite in der San Juan-Einheit höhere Konzentrationen von mehreren Spurenelementen, die anscheinend im engen Zusammenhang mit ihrer Anreicherung im Frankolith stehen. Dennoch zeigen Spurenelemente in diesen Lagen generell keine oder nur eine schwache Beziehung zum P₂O₅. Einzige Ausnahmen davon sind Co und U, die eine etwas höhere Korrelation zu P₂O₅ in diesen Lagen zeigen. Die höheren Gehalte von Spurenelementen im Frankolith und dennoch ihre schwache Beziehung zum P₂O₅ in den Phosphoriten der San Juan-Einheit lassen sich aus folgenden Punkten deuten:

1. Phosphorite in der San Juan-Einheit setzen sich in unterschiedlichen Konzentrationen aus mehreren phosphatischen und nicht phosphatischen Komponenten zusammen. Diese Spurenelemente selbst treten bei den einzelnen Mineralien in diesen Lagen unterschiedlich stark auf.
2. Mehrere Spurenelemente sind in den Phosphoriten der San Juan-Einheit im Mineral Frankolith angereichert. Die Anreicherung der einzelnen Spurenelemente im Frankolith variiert bei den einzelnen Phosphoritlagen mehr oder weniger stark.
3. In den Phosphoriten der San Juan-Einheit kommen unterschiedliche phosphatische Komponenten vor (s. 5.1). Diese zeigen unter sich chemische Gehaltsabweichungen bei dem Verhältnis zwischen den einzelnen Spurenelementen und P₂O₅ (Abb. 5-13 und 6-18).

Mehrere chemische Eigenschaften der Spurenelemente in den Phosphoriten der San Juan-Einheit sind im Abschnitt 6.3.3 ausführlicher beschrieben. Die Abbildungen V.1 und V.2 des Anhangs V veranschaulichen die Gehaltsverteilung von Haupt- und Spurenelementen der Phosphorite im Profilverlauf der San Juan-Einheit.

6.3.2 Nichtphosphatischer Sedimentanteil

6.3.2.1 Terrigene

Mit einem Durchschnittswert von 5,57 % Al₂O₃ (Min.: 0,76 %; Max.: 13,67 %) enthält die überwiegende Anzahl der Phosphorite in der San Juan-Einheit einen für Phosphorite überdurchschnittlichen Al-Gehalt. Im Vergleich dazu enthalten die meisten Phosphorite weltweit eine Al-Konzentration unter 3 % Al₂O₃ (JARVIS et al. 1994). Der Sedimentanteil von Terrigenen (Alumosilikaten) in marinen Sedimenten lässt sich direkt aus dem Al-Gehalt errechnen (s. 3.7.4; Anhang III, Tab. III.3). Damit enthalten die Phosphorite in der San Juan-Einheit einen durchschnittlichen terrigenen Anteil von 33,52 % (Min.: 4,57 %; Max.: 82,19 %). Terrigene bilden in der Mehrzahl der Phosphorite in der San Juan-Einheit die bedeutendste nicht phosphatische Sedimentfraktion (Abb. 6-4; Anhang IV, Abb. IV.3). Dies führt in diesen Lagen zu einer hochnegativen Korrelation zwischen Al₂O₃ und P₂O₅ (Abb.

5-18). Demzufolge sind die Phosphorite in der San Juan-Einheit durch das Auftreten von Terrigenen am stärksten phosphatisch verdünnt. Im Verlauf der Sedimentfolge der San Juan-Einheit kommen auch einige Phosphoritlagen vor, die einen hohen kieseligen oder kalkigen Anteil enthalten. Im Gegenteil dazu enthalten die Phosphorite in der San Juan-Einheit generell nur einen geringen organischen Anteil (Abb. 6-4).

Wichtigste Terrigene in den Phosphoriten der San Juan-Einheit sind: 1) siltig bis sandige detritische Körner (überwiegend Feldspäte und Quarz vulkanischer Herkunft), 2) vulkaniklastische Asche und 3) Tonminerale (s. 5.3). Am häufigsten treten in diesen Lagen Quarz und Feldspäte auf. Vulkaniklastische Komponenten erscheinen zahlreich nur in einzelnen Phosphoriten, bzw. in einigen in den Phosphoriten eingelagerten tuffitischen Horizonten. In diesen Fällen bilden die Vulkaniklastika den dominierenden terrigenen Anteil. Mit Ausnahme der M-Phosphorite, sowie von vereinzelt ton/siltigen Horizonten, die eingebettet in den Phosphoritlagen auftreten, kommen Tonminerale in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nur in niedrigen Konzentrationen vor.

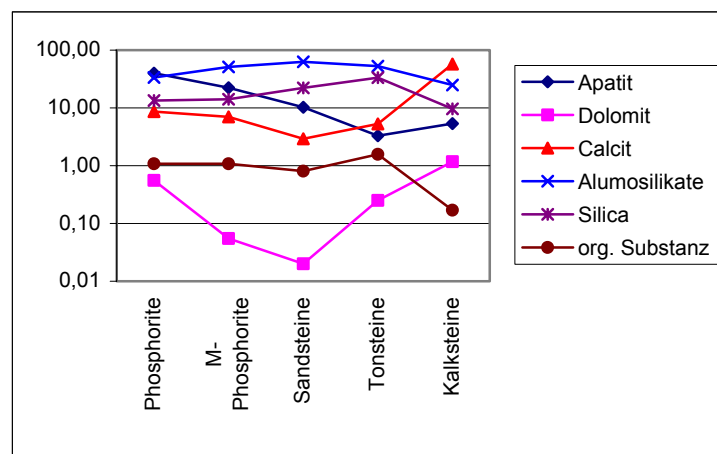


Abb. 6-4 Logarithmische Darstellung der durchschnittlichen Mineralverteilung in den Sedimenten der San Juan-Einheit. Die Mineralverteilung wurde nach den Gehalten der Hauptoxide errechnet (s. 3.7).

In den Phosphoriten der San Juan-Einheit korreliert Al_2O_3 nicht nur stark negativ mit P_2O_5 , sondern auch mit F, CaO, Co und U (Anhang IV, Tab. IV.2), die wie P_2O_5 auch wichtige Bestandteile des Frankoliths sind. Anderenfalls korreliert Al_2O_3 hochsignifikant zu den typisch terrigenen Hauptoxiden SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O und K_2O , sowie zu den Spurenelementen Rb, Zr und Ba (Anhang IV, Tab. IV.2). Etwas schwächer ist die Beziehung zwischen Al_2O_3 und Zn. Das Element Zn zeigt außerdem eine schwache Beziehung zur organischen Substanz. (Anhang IV, Tab. IV.2). Dies lässt zu dem Schluss kommen, dass Zn in erster Linie durch organische und detritische Träger in die Sedimente der San Juan-Einheit gefördert wurde. Phosphorite und Tonsteine enthalten in der San Juan-Einheit die höchsten Zn-Gehalte (Anhang IV, Abb. IV.2).

Unter den Phosphoriten der San Juan-Einheit variiert mehr oder weniger stark das Verhältnis zwischen jedem von den einzelnen typisch terrigenen Hauptoxiden (SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O und K_2O) und Al_2O_3 . Dies deutet auf chemische Abweichungen in der Zusammensetzung der Terrigene hin. Nach dem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationsverhältnis kann die terrigene Sedimentfraktion in den Sedimenten der San Juan-Einheit in zwei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe besteht aus vulkanischer Asche. Die zweite Gruppe, ähnlich wie bei

marinen shales, wird aus detritischen siltig/sandigen Körnern (in dem Falle der Phosphorite der San Juan-Einheit hauptsächlich aus Feldspaten und Quarz) und Tonmineralen zusammengesetzt. Nach TUREKIAN und WEDEPOHL (1961) liegt das durchschnittliche $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in marinen shales bei 0,42. Tuffe enthalten in der San Juan-Einheit ein durchschnittliches $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,09 (Abb. 6-5). Nach dem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wert in diesen Lagen kann schließlich das Verhältnis zwischen dem vulkanischen Anteil und dem shale-Anteil bei den Terrigenen errechnet werden. Dabei ist der äußerste Wert 0,09 repräsentativ für Vulkaniklastika und 0,42 für shale (Abb. 6-5 und 6-6).

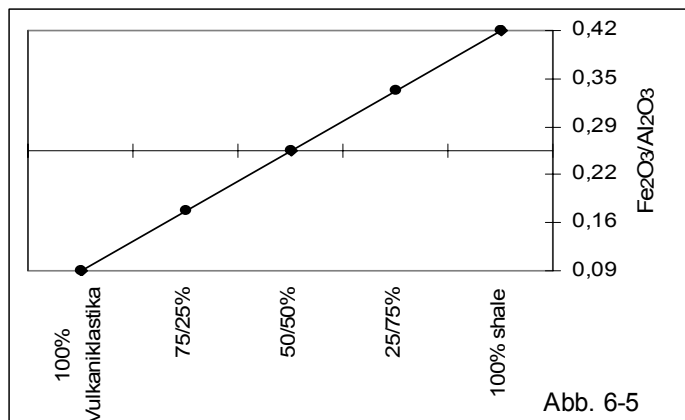


Abb. 6-5

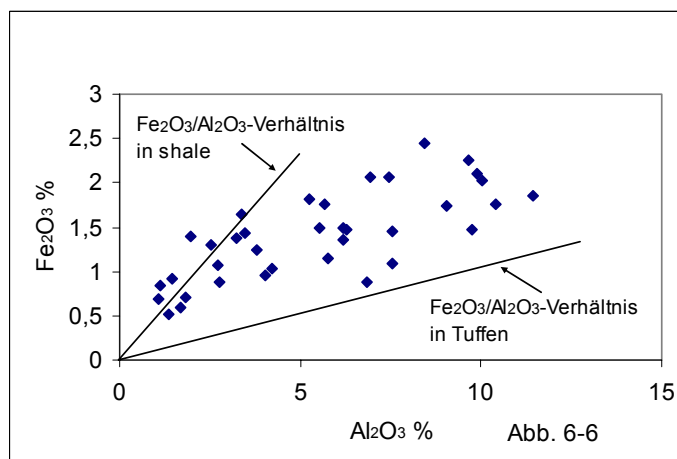


Abb. 6-6

Abb. 6-5 und 6-6 Graphische Darstellung des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses in den Sedimenten der San Juan-Einheit.

Die zwei extremen Werte 0,42 und 0,09 (Abb. 6-5) entsprechen den äußersten terrigenen Anteilen von shale und Vulkaniklastika.

Mit Ausnahme von wenigen Phosphoriten liegen die $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse in diesen Sedimenten unter dem normalen detritischen Bereich, d. h. zwischen den beiden Extrempunkten der $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trendlinien für shale und Vulkaniklastika (Abb. 6-6).

Der Fe-Anteil in den Phosphoriten, der sich oberhalb der $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trendlinie für shale befindet (Abb. 6-6), ist höchstwahrscheinlich Bestandteil von marin authigenen eisenreichen Mineralen wie Pyrit oder Glaukonit, die nur in wenigen Phosphoriten der San Juan-Einheit sporadisch auftreten.

Der Mittelwert des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationsverhältnisses in den Phosphoriten der San Juan-Einheit liegt bei 0,32 (Min.: 0,13, Max.: 0,76). Die $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werte in den meisten von diesen Phosphoriten strecken sich zwischen 0,13 und 0,41. Der $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wert ist aber in einigen Phosphoriten der San Juan-Einheit etwas höher als der für die detritische shale-Fraktion vorgegebene $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wert von 0,42 (Phosphorite: „30-1AA“, „30-2AA“, „34 AA“, „37 AA“, „39 AA“ und „382-8c“; Abb. 6-6). Phosphorite, die einen überdurchschnittlich hohen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wert enthalten, tauchen ausschließlich im untersten Profilbereich der San Juan-Einheit auf (Anhang II, Abb. II.1). Der sporadische Auftritt von fein- bis mittelsandigen Glaukonit- und Pyritkörnern in einigen von diesen eisenreichen Phosphoritlagen deutet auf einen nicht detritischen Fe-Überschuss hin (z. B. bei 382-8c). Diese eisenhaltigen marin gebildeten Minerale kommen aber in der Mehrzahl der Phosphorite

in der San Juan-Einheit nicht vor. Obwohl mehrere Phosphoritvorkommen weltweit eine Mineralparagenese von Apatit, Glaukonit und Mg-reichen Tonmineralen enthalten, sind höchstwahrscheinlich diese sporadisch erscheinenden eisenhaltigen Komponenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit Kontaminationen aus anderen vermutlich tiefer liegenden Lagen eines sub- bis anaeroben ruhigen Milieus.

Einige Phosphorite in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit zeigen im Vergleich zu den Nebengesteinen höhere $\text{NaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse. Diese Werte sind insbesondere hoch bei den Schichten 30-1AA, 30-2AA, 39AA und 42AA, die im unteren Profilbereich der San Juan-Einheit vorkommen. Mit Ausnahme von 42AA zeigen diese Lagen auch extrem hohe $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werte.

6.3.2.2 Silica

Ein beachtlicher Sedimentanteil in den Phosphoriten der San Juan-Einheit setzt sich aus SiO_2 -Verbindungen zusammen (Abb. 6-4; Anhang IV, Abb. IV.3). Vulkanisches Glas und viel seltener Diatomeenschälchen kommen in diesen Lagen vor. Zahlreicher sind ihre diagenetischen Umwandlungsprodukte wie Opal-A und Opal-CT (Cristobalit-Tridymit). Opal-A, der vorwiegend einen biogenetischen Ursprung hat, zeigt einen höheren Grad an Porosität und Wassergehalt (SiOH) als der überwiegend anorganisch gebildete Opal-CT (FÜCHTBAUER & VALETON 1988). Höchstwahrscheinlich ist aber in den Sedimenten der San Juan-Einheit ein großer Anteil des ursprünglichen Opal-A in Opal-CT umgewandelt worden. Opal kommt in den Phosphoriten der San Juan-Einheit als Verdrängungsmaterial von Diatomeen und vulkanischem Glas, sowie als Füllungszement von Poren-, Hohlräumen und Rissen vor. Sporadisch erscheint auch Chalcedon, der im Allgemeinen häufiger als porenfüllender Zement vorkommt, rarer als Verdrängungszement.

Frische Diatomeenschälchen kommen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nur selten vor. Ihre kieseligen Frusteln erscheinen in diesen Lagen zahlreich bei einzelnen phosphatischen M-Intraklasten, Peloiden und Koprolithen (s. 5.1). Ihre Größe liegt überwiegend zwischen 10 und 100 μm . Ihre harten kieseligen Skelette sind bei einigen von diesen phosphatischen Körnern stark zerstückelt und weisen somit insbesondere auf biomechanische Verdauungsprozesse von planktonfressenden Organismen hin. Es handelt sich höchstwahrscheinlich um Kieselorganismen, die überwiegend in den obersten 200 m des Wasserprofils lebten. Benthonische Spezies sind dennoch nicht ausgeschlossen.

Im Wasser gelöste Kieselsäure ist von essenzieller Bedeutung für den Stoffwechsel der Diatomeen, wichtiger Mitglieder des Phytoplanktons. Diatomeen spielen als Primärproduzenten eine wesentliche Rolle in der marinen Nahrungskette. Ihre natürliche Populationsentwicklung steht aber im engen Zusammenhang mit dem Gehalt freier Kieselsäure in Gewässern. Die Konzentration von gelöster Kieselsäure in marinen Bereichen wird insbesondere durch die SiO_2 -Mobilisierung aus der Verwitterung des Festlandes oder durch den SiO_2 -Input aus vulkanischer Aktivität reguliert. Bei Knappheit von gelösten Kieselsäureverbindungen in marinen Bereichen stellt sich Silizium als ein biolimitierendes Element für kieselige Mikroorganismen dar. Tiefwasser, das mit Kieselsäure, Phosphaten und anderen Nährstoffen angereichert ist, wird in den photischen Lebensraum des Phytoplanktons durch upwellings zugeführt. Dieser physikalische Stofftransport aus tieferen Gewässern führt zu einer biologischen Massenvermehrung primärer Produzenten in der obersten Wasserschicht. Der Zufluss anorganischer Kieselverbindungen in die Sedimente der San Juan-Einheit wurde nicht nur durch die Verwitterung des Festlandes reguliert, sondern

höchstwahrscheinlich in einem höheren Ausmaß durch Auftriebsströmungen und vulkanische Aktivität.

Inwieweit das amorphe kieselige Material in den Phosphoriten der San Juan-Einheit direkt aus den ursprünglichen vulkanischen oder biogenetischen Komponenten stammt, kann aus dem chemischen Datensatz schwer beurteilt werden. Silica zeigt in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nur eine leichte Beziehung zu dem SiO_2 , der organischen Substanz und den Spurenelementen V, Ni und Nb (Anhang IV, Tab. IV.2). Bei den Tonsteinen fallen diese Beziehungen etwas stärker (Anhang IV, Tab. IV.4) und deuten somit auf eine stärkere biologische Herkunft der kieseligen Mineralien in diesen feinklastischen Lagen hin.

6.3.2.3 Kalziumkarbonate

Kalziumkarbonate treten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit überwiegend als Bestandteile der Grundmasse auf (Anhang IV, Abb. IV.4). Dabei erscheinen in diesen Lagen unterschiedlich stark mikritische Matrix und Kalziumkarbonat-Zemente. In der Regel ist der Anteil von Mikrosparit und Pseudosparit höher als der vom grobkörnigen Calcit. Aragonitische Partikel kommen in diesen Phosphoriten so gut wie nicht vor. Schalen von mikroskopischen Foraminiferen und Fragmente von Bivalven, Gastropoden und Balaniden kommen in mehreren von diesen Phosphoritlagen vor. Sie sind aber im Allgemeinen als gesteinsbildende Komponenten wenig relevant (Anhang IV, Abb. IV.4). Foraminiferen erscheinen von frisch bis vollständig phosphatisiert. Bei vollständiger Phosphatisierung bilden sich Pelloide (s. 5.1.1). Andere Foraminiferen befinden sich als Kern in den Ooiden.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit sind die Konzentrationen von Calcit und Dolomit nach dem chemischen Datensatz der Hauptoxide berechnet worden (s. 3.7.2 und 3.7.3). Dabei liegen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit die durchschnittlichen Gehalte von Calcit bei 8,65 % und von Dolomit bei 0,56 % (Anhang IV, Abb. IV.3). Calcit zeigt in diesen Lagen mit einem σ -Wert von 10,11 eine höhere Standardabweichung als Dolomit ($\sigma = 0,90$).

Die Phosphoritlagen „426-Ajt3“, „340-14c“ und „340-16“ enthalten einen extrem hohen Calcitgehalt ($> 45\%$ Calcit). Im Gegensatz dazu ist die Calcitkonzentration bei mehreren Phosphoriten „16AA“, „15AA“, „134AA“, usw. extrem niedrig ($< 0,3\%$ Calcit). In den meisten Phosphoritlagen der San Juan-Einheit liegt der prozentuelle gew. Anteil von Calcit höher als der vom Dolomit. Einzige Ausnahmen davon sind die Lagen „39AA“, „PX1“ und „42AA“ (Anhang III, Tab. III.3).

In der Sedimentfolge der San Juan-Einheit enthalten Phosphorite im Allgemeinen die höchsten Co-Konzentrationen (Anhang IV, Abb. IV.2). In diesen Phosphoriten zeigt Co eine starke Beziehung zu Calcit, Dolomit und Frankolith (Anhang IV, Tab. IV.2). Kalksteine verfügen unter den Nebengesteinen der San Juan-Einheit über höhere Co-Gehalte. Tuffe enthalten hingegen die niedrigsten Co-Gehalte (Anhang IV, Abb. IV.2). Bei den Kalksteinen zeigen Calcit und Dolomit eine relativ hohe Beziehung zu Co und Sr. CoCO_3 ist eine wichtige Spezies des Kobalts in marinen sauerstoffreichen Gewässern (BRULAND 1983). Vermutlich ist ein großer Anteil des Co und des Sr in die Phosphorite der San Juan-Einheit über Kalziumkarbonate zugeführt und schließlich in die Struktur des Frankoliths aufgenommen worden.

6.3.2.4 Organische Substanz

Organische Substanz kommt im Meer- und Porenwasser in gelöster und partikulärer Form vor. Die Konzentration der gelösten organischen Substanz in marinen Gewässern ist rund eine Größenordnung höher als die der partikulären organischen Materie (SCHWOERBEL 1999). Ein fließender Übergang von einer Phase in die andere findet aber mehr oder weniger stark in den verschiedenen ozeanischen Milieus statt. Dabei werden lange organische Kettenverbindungen über chemische und biologische Vorgänge bis in kleinste organische gelöste Monomere zerlegt. Bei der Zerlegung organischer Partikel sind die biologischen Prozesse in der Regel effektiver (KILLOPS & KILLOPS 1997).

Der größte Anteil der partikulären organischen Substanz wird unter normalen Umständen bereits in der obersten durchlichteten Zone des Wasserprofils zerlegt und schließlich bei dem biologischen Aufbau autotrophischer Organismen wieder verwendet. Nicht einmal 20 % der gegenwärtigen Primärproduktion gelingt es, sich auf die Sedimentoberfläche abzusetzen (CYPIONKA 1999). Im Durchschnitt werden in den modernen Ozeanen nur etwa $0,01$ bis $1 \text{ g C}_{\text{org.}} \text{ m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ abgelagert (CYPIONKA 1999). Die Ablagerungsintensität der organischen Substanz in einem marinen Milieu wird u. a. von der Sedimentationsstrecke stark geregelt. Je kürzer die Sedimentationsstrecke ist, desto höher ist der Anteil der ursprünglichen organischen Partikel, der schließlich abgelagert werden kann. Nach ihrer Ablagerung wird im Allgemeinen der größte Anteil der organischen Partikel im obersten Sediment abgebaut. Zwei Umweltfaktoren, die das Ausmaß der Zersetzung organischer Komponenten im Sediment stark beeinflussen, sind der Sauerstoffgehalt und die Sedimentationsrate. Der Abbau organischer Partikel geschieht unter aeroben Bedingungen rapider als unter reduzierenden Bedingungen. Sauerstoffarme Verhältnisse verhindern somit nicht nur eine rapide Zersetzung der organischen Substanz, sondern auch die Mobilisierung ihrer Spurenelemente. Folglich können Spurenelemente organischer Herkunft in sauerstoffarmen Sedimenten angereichert werden. Die Sedimentationsrate kann den Zeitraum steuern, in dem der Abbau der organischen Substanz an der Sediment/Wasser-Grenze oder etwas tiefer stattfindet. Dabei kann eine hohe Sedimentationsrate die organische Zersetzung verringern oder sogar verhindern (CANFIELD 1994). Andererseits unterstützt eine niedrige Sedimentationsrate den hydrogenetischen Umtausch von gelösten Spurenelementen im obersten Sedimentbereich (CANFIELD 1994).

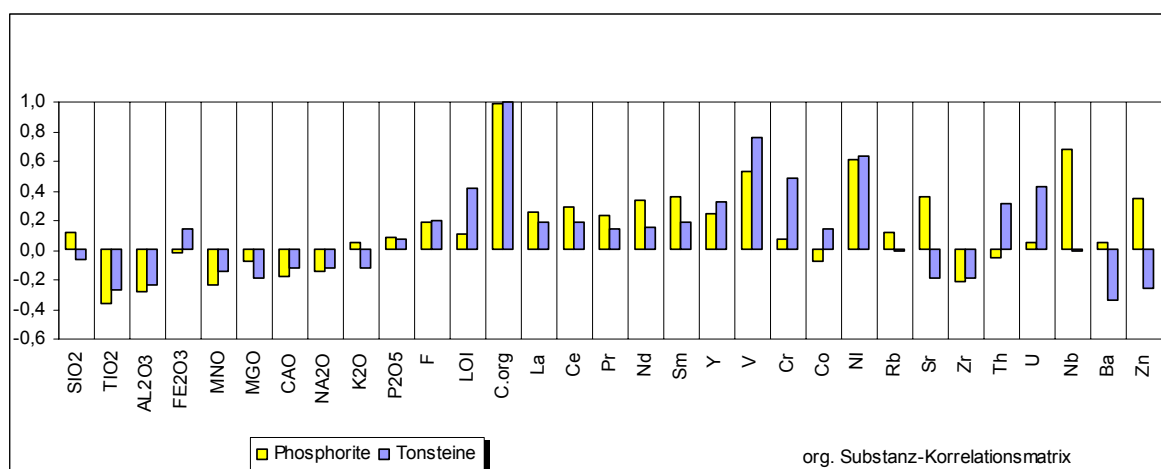


Abb. 6-7 Korrelationsmatrix der organischen Substanz mit den Hauptoxiden und den Spurenelementen in den Phosphoriten und Tonsteinen der San Juan-Einheit.

Der Gehalt des C_{org} liegt bei den aktuellen marinen Sedimenten selten höher als 2% und bei den meisten Fällen unter 0,25 % (KILLOPS & KILLOPS 1997). Der C_{org} in den marinen Sedimenten stammt hauptsächlich vom Plankton (überwiegend Phytoplankton), daher ist der organische Sedimentanteil aus höheren Organismen im Allgemeinen gering. Mikroorganismen wie Bakterien und Viren spielen eine besondere Rolle im marinen sedimentären Zyklus des C_{org} . Bakterien sind heterotropische Mikroorganismen, die praktisch in allen Sedimentbereichen vorkommen, wo sie die abgelagerten organischen Komponenten umwandeln und verbrauchen. Den Verbrauch des organischen Materials ergänzen sie in der Regel durch ihre eigenen Überresten.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde der Gehalt der organischen Substanz in den Sedimenten der San Juan-Einheit nach der Formel „org. Substanz = $C_{org} \cdot 1,5$ “ errechnet (s. 3.7.6). Dabei enthalten Phosphorite einen durchschnittlichen organischen Substanz-Gehalt von 1,07 % (Min.: 0,05 %; Max.: 3,02 %). Nur eine geringe Anzahl von den Phosphoriten in der San Juan-Einheit verfügt über einen organischen Gehalt, der über 1,2 % org. Substanz liegt (Anhang V, Abb. V.3). Phosphorite, die in dieser Sedimentfolge einen höheren organischen Gehalt enthalten, sind nur ein Paar cm dick und verfügen über eine relativ reiche organische Matrix (Anhang IV, Abb. IV.4). Mit einem durchschnittlichen Gehalt von 2,74 % org. Substanz ist „PX6-Schicht“ die organisch reichste Phosphoritlage in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit. Ähnliche Ergebnisse des organischen Gehalts in der Lage „PX6“ ergeben sich aus der chemischen Untersuchung von vier unterschiedlichen Stellen im Arbeitsgebiet von San Juan de la Costa (Tab. 6-2). Dies weist insbesondere darauf hin, dass die organische Anreicherung in den Phosphoriten in einem relativ großen Areal stattfinden konnte, jedoch ihr Volumen möglicherweise durch bestimmte Zeitkonstellationen erhöhter Bioproduktivität erheblich begrenzt war. Der organische Gehalt in anderen Lagen kann aber auch durch Zersetzungs Vorgänge und Diagenese zurückgegangen sein. Phosphorite mit einem hohen organischen Gehalt liegen in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit in der Regel zwischen organischreichen Feinsedimenten.

Probe	390-8b	382-11b	340-8b	311-6b	PX6
org. Substanz %	3,02	2,02	2,93	2,97	2,74

Tab. 6-2 Horizontale Gehaltsvariation der organischen Substanz in der PX6-Schicht, die organischreichste Phosphoritlage in der San Juan-Einheit (s. Anhang I, Abb. I.1; Anhang II, Tab. II.2).

Die organische Substanz zeigt in den Phosphoriten der San Juan-Einheit eine starke Beziehung zu den Spurenelementen V und Ni, etwas schwächer zu Zn, Nb und den REE (Abb. 6-7). In den Tonsteinen korreliert die organische Substanz hochsignifikant mit V, Ni und Cr. In diesen Feinsedimenten ist die Beziehung zwischen der organischen Substanz und den REE etwas schwächer als bei den Phosphoriten. Außerdem zeigt die organische Substanz in den Feinsedimenten eine mäßige Korrelation zu Th und U (Abb. 6-7). Tonlagen verfügen in der San Juan-Einheit in der Regel über höhere organische Konzentration als die anderen Sedimenttypen (Anhang IV, Tab. IV.3). Die relativ hohe Konzentration organischer Substanz in einigen der Tonsteine der San Juan-Einheit und der hohe Gehalt von Spurenelementen mit einer biologischen Funktion, wie Cr, Cu, Ni, V, usw. in den Phosphoriten der San Juan-Einheit deuten auf eine hohe Bioproduktivität hin.

6.3.2.6.1 Mikrobiologische Aktivität

Der mikrobielle Abbau der organischen Substanz im Sediment wird hauptsächlich durch die Destruenten durchgeführt. Destruenten sind Mikroorganismen, die über die Fähigkeit verfügen, lange organische Kettenverbindungen bis in gelösten Monomeren abzubauen. Durch diese Biodegradation der partikulären organischen Materie werden neue Nährstoffe an die Produzenten geliefert. Bakterien und Viren sind die wichtigsten Destruenten in marinen Bereichen (CYPIONKA, 1999). Pilze, wichtige Destruenten in terrestrischen Bereichen, spielen gegenüber den Bakterien und Viren nur eine untergeordnete Rolle bei der Zersetzung organischer Komponenten in marinen Bereichen (KILLOPS & KILLOPS, 1997). Bakterien sind Mikroorganismen, die praktisch in allen marinen Sedimentbereichen erscheinen. Dabei sind mehrere Bakterientypen auf bestimmte Milieus spezialisiert. Andere können einfach unterschiedliche Milieus besiedeln (SCHWOERBEL 1999). Etliche unter den unterschiedlichen Bakterientypen (z. B. Actinobacter) verfügen über die Fähigkeit in oxischen Bedingungen Polyphosphate zu speichern, die unter anoxischen Verhältnissen von den Bakterien als Energiereserve genutzt werden können (CYPIONKA, 1999). Bei diesem bakteriellen Vorgang wird Phosphor unter sauerstoffarmen Bedingungen freigesetzt. Der gelöste Phosphor kann schließlich in Kombination mit anderen Elementen wie Ca^{2+} und Fe^{3+} an einfache anorganische Phosphatmoleküle gebunden werden. Aufgrund ihrer osmotrophen Ernährungsweise können Bakterien nur gelöste Moleküle aufnehmen. Dazu stoßen mehrere Bakterien Enzyme aus, die die partikuläre organische Substanz biochemisch zerlegen (CYPIONKA, 1999). Endprodukt dieses biochemischen Prozesses sind gelöste Phosphatmoleküle, die zum Teil von den Bakterien aufgenommen, aber auch zum Teil im Sediment angereichert werden können. Letztes kann die anorganische Fällung des Apatits begünstigen.

Die mikrobielle Aktivität ist die wichtigste treibende Kraft, die den Abbau der partikulären organischen Substanz in marinen Milieus am stärksten reguliert (PRÉVÔT et al. 1989). Dadurch werden aus den komplexen organischen Verbindungen u.a. gelöste organische Phosphatmoleküle freigesetzt und im Bereich des Sediment/Porenwassers angereichert. Die sedimentäre Anreicherung von gelösten organischen und anorganischen Phosphaten ist ein wichtiger erster Schritt in der Phosphogenese. Die Fällung des Apatits selbst wird aber durch kinetische Bedingungen anorganisch reguliert. Eine hohe Konzentration gelöster Phosphate begünstigt dabei die schnelle Nukleation eines Apatitvorläufers und durch weiteren Ionenaustausch die authigene Bildung des Frankoliths. Ein modernes und ausgedehntes Beispiel schneller Apatitbildung findet sich im peruanischen Schelfgebiet (PIPER et al. 1998), wo organischer Gehalt und mikrobielle Aktivität hoch sind (KRAJEWSKI et al. 1994). Die Apatitbildung kann aber auch bei einer niedrigeren Konzentration von gelösten Phosphaten stattfinden, benötigt aber dazu einen längeren Zeitraum und wird flächig sporadischer gebildet. Unter diesen Bedingungen erfolgt u. a. die aktuelle Phosphogenese auf dem australischen Schelf, wo der organische Gehalt und die mikrobielle Aktivität eine Größenordnung niedriger als in den Sedimenten des peruanischen Schelfs sind (GLENN et al. 1994).

KRAJEWSKI et al. (1994) beschreiben eine partielle mikrobiologische Auflösung bei unterschiedlichen phosphatischen Komponenten im modernen phosphogenen Schelf vor Peru/Chile. Mehrere phosphatische Körner, die in den Phosphoriten der San Juan-Einheit vorkommen, zeigen auch physische Auflösungsmerkmale, die auf mögliche mikrobiologische Aufarbeitung hinweisen. Durch den ovalförmigen Aufbau von Ooiden und Peloiden lassen sich hervorragend an ihrem Rande mikroskopische Aushöhlungen beobachten, die unterschiedliche Tiefe ins Innere des Kornes erreichen und höchstwahrscheinlich durch

mikrobiologische Aktivität entstanden sind. Mehrere Knochenfragmente zeigen eine partielle Auflösung des phosphatischen Materials an ihren Rändern oder am Rand von inneren Rissen. Vor der phosphatischen Auflösung der Knochenfragmente, die vermutlich zum großen Teil biochemisch durch bakterielle Aktivität entstanden ist, verursachten mechanische Vorgänge die inneren Risse. Diverse Koprolithe, aber auch Schälchen von Diatomeen (in den Intraklasten) und Foraminiferen sind mehr oder weniger stark umgeformt und phosphatisiert (s. 5.1.3 und 5.1.4). Umformung und Phosphatisierung eines Sedimentkorns sind diagenetische Prozesse, bei denen auch die bakterielle Aktivität eine besondere Rolle mitgespielt haben konnte.

Die mikrobielle Auflösung bei phosphatischen Komponenten kann zu einer zweiten Anreicherung von gelösten Phosphaten im Sedimentbereich hinführen. Inwieweit dieser Prozess eine neue Phase der Phosphogenese in den Sedimenten der San Juan-Einheit hervorrief, kann nur durch das Auftreten von sekundären phosphatischen Merkmalen in diesen Lagen abgeschätzt werden. Eine neue Lamellenbildung ringsherum eines phosphatischen Korns, der phosphatische Zement in dem Matrixanteil, usw. sind in diesen Phosphoriten sekundäre Merkmale phosphatischer Bestandteile, deren Bildung höchstwahrscheinlich durch eine chemisch/mikrobiologische Degradation alter phosphatischer Komponenten begünstigt wird.

Element	Probable main species in oxygenated sea-water	Range and average concentration at 35 ‰ salinity	Type of distribution
C	HCO_3^- , CO_3^{2-}	2.0-2.5 mmol kg^{-1} ; 2.3 mmol kg^{-1}	Nutrient-type
F	F^- , MgF^-	68 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Conservative
Na	Na^+	0.468 mol kg^{-1}	Conservative
Mg	Mg^{2+}	53.2 mmol kg^{-1}	Conservative
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$	5-40 nmol kg^{-1} , 20 nmol kg^{-1}	Mid-depth minima
Si	H_4SiO_4	<1-180 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, 100 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Nutrient-type
P	HPO_4^{2-} , NaHPO_4^{2-} , MgHPO_4	<1-3.5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, 2.3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Nutrient-type
K	K^+	10.2 mmol kg^{-1}	Slight surface depletion
Ca	Ca^{2+}	10.3 mmol kg^{-1}	Slight surface depletion
Ti	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	<20 mmol kg^{-1}	?
Mn	Mn^{2+} , MnCl^+	0.2-3 nmol kg^{-1} ; 4 nmol kg^{-1}	Depletion at depth
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.1-2.5 nmol kg^{-1} ; 1 nmol kg^{-1}	Surface depletion, depletion at depth
V	HVO_4^{2-} , H_2VO_4^- , NaHVO_4^-	20-35 nmol kg^{-1} ; 30 nmol kg^{-1}	Slight surface depletion
Cr	CrO_4^{2-} , NaCrO_4^-	2-5 nmol kg^{-1} , 4 nmol kg^{-1}	Nutrient-type
Co	Co^{2+} , CoCO_3 , CoCl^+	0.01-0.1 nmol kg^{-1} ; 0.02 nmol kg^{-1}	Surface depletion, depletion at depth
Ni	Ni^{2+} , NiCO_3 , NiCl^+	2-12 nmol kg^{-1} ; 8 nmol kg^{-1}	Nutrient-type
Zn	Zn^{2+} , ZnOH^+ , ZnCO_3 , ZnCl^+	0.05-9 nmol kg^{-1} ; 6 nmol kg^{-1}	Nutrient-type
Rb	Rb^+	1.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Conservative
Sr	Sr^+	90 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Slight surface depletion
Y	YCO_3^+ , YOH^{2+} , Y^{3+}	0.15 nmol kg^{-1}	?
Zr	$\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$	0.3 nmol kg^{-1}	?
Nb	$\text{Nb}(\text{OH})_6^-$, $\text{Nb}(\text{OH})_5^-$	≤ 50 pmol kg^{-1}	?
Ba	Ba^{2+}	32-150 nmol kg^{-1} ; 100 nmol kg^{-1}	Nutrient-type
La	La^{3+} , LaCO_3^+ , LaCl^{2+}	13-37 pmol kg^{-1} ; 30 pmol kg^{-1}	Surface depletion
Ce	CeCO_3^+ , Ce^{3+} , CeCl^{2+}	16-26 pmol kg^{-1} ; 20 pmol kg^{-1}	Surface depletion
Pr	PrCO_3^+ , Pr^{3+} , PrSO_4^+	4 pmol kg^{-1}	Surface depletion
Nd	NdCO_3^+ , Nd^{3+} , NdSO_4^+	12-25 pmol kg^{-1} ; 20 pmol kg^{-1}	Surface depletion
Sm	SmCO_3^+ , Sm^{3+} , SmSO_4^+	13-37 pmol kg^{-1} ; 30 pmol kg^{-1}	Surface depletion

Tab. 6-3 Tabellarische Darstellung der durchschnittlichen Konzentrationen, der wichtigen chemischen Spezies und der Distributionstypen von gelösten Spurenelementen im Meerwasser, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit bei den Sedimenten der San Juan-Einheit chemisch untersucht worden sind (modifiziert nach BRULAND 1983).

6.3.3 Spurenelemente

Spurenelemente in gelöster Form kommen im Meerwasser nur in niedrigen Konzentrationen vor. Sie erreichen in der Regel einen Konzentrationsrang von höchsten wenigen pmol l^{-1} , in den meisten Fällen aber unter 1 pmol l^{-1} (Tab. 6-3). Ihre Gehaltsverteilung im Meerwasser der modernen Ozeane kann sowohl im vertikalen als auch im lateralen Verlauf mehr oder weniger stark abweichen und wird durch eine komplexe Interaktion zwischen Input, Output und hydrodynamischem Zirkulationsmuster geregelt. Input und Output der Spurenelemente in marinen Bereichen werden insbesondere durch kinetische und/oder biochemische Faktoren reguliert.

Particulate element fluxes to the sea floor							
Marine Fractions							Non-Marine Fraction
	Oxic Respiration	Hydrogenous Denitrification	Sulfate Reduction	Carbonate	Biogenic Opal	Organic Matter	Detrital
Fe	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Mn	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Co	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Cr	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Ni	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
U	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
V	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Zn	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
REE	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Ce*	Pos. to Neg.	Zero to neg.	Zero	Neg.	Neg.	Neg.	Zero
▲ Very high ▲ High ▲ Moderate ▲ Low ▲ absent to very low							

Tab. 6-4 Wichtigste Quelle des Elementflusses in marinen Sedimenten einer durchlichteten Zone mit hoher primärer Bioproduktivität, wo sowohl die hydrogenetischen als auch die biogenetischen Träger nicht durch die detritischen Träger verschleiert sind (nach PIPER & ISAACS 1996). Ce* = Ce-Anomalie.

Da aber mehrere Spurenelemente in marinen Bereichen mit bestimmten Funktionen in Verbindung gebracht werden (Tab. 6-3), kann ihre Gehaltsverteilung in marinen Sedimenten Aussagen über das Bildungsmilieu zulassen. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden bei den Sedimenten der San Juan-Einheit neben den Hauptoxiden auch die Spurenelemente La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, V, Cr, Co, Ni, Rb, Sr, Zr, Th, U, Nb, Ba und Zn chemisch untersucht (Anhang III, Tab. III.2). Mit unterschiedlichen Konzentrationen treten einzelne Spurenelemente in diesen Lagen sowohl in den phosphatischen als auch in den nicht phosphatischen Komponenten auf. Im Vergleich zu den Nebengesteinen zeigen die Phosphorite in der San Juan-Einheit hohe Konzentrationen der Spurenelemente Cr, Co, Th, Sr, U, Nb, Zn, La, Ce, Pr, Nd und Y. Diese Spurenelemente und zum Teil auch V und Ni finden sich im Mineral Frankolith angereichert. Die Aufnahme der Spurenelemente im Frankolith ist stark von der hohen Ionenaustauschfähigkeit dieses Minerals und von der Verfügbarkeit gelöster Spurenelemente im Bereich der Phosphogenese beeinflusst. Die Elementverteilung in phosphatischen Konkretionen, die ausschließlich in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit vorkommen, deutet darauf hin, dass der Ionenaustausch im Frankolith schon in einer frühdiagenetischen Phase der Phosphogenese stattfinden kann. Die

Phosphatbildung erfolgt im obersten Sedimentbereich, von der Sediment/Wasser-Grenze bis zu ca. 20 cm tief, und wird insbesondere von physikalischen E_h - und pH-Bedingungen reguliert (JARVIS et al., 1994).

Spurenelemente selbst können über unterschiedliche (bio)chemische und hydrodynamische Vorgänge ins Sediment verfrachtet werden, wo sie schließlich aus ihren organischen und anorganischen Trägern freigesetzt und mit anderen Komponenten kombiniert werden können. Diese zwei Vorgänge, Freisetzung der Spurenelemente aus festen Komponenten und ihr Eingehen in neue Verbindungen werden stark von kinetischen Bedingungen und mikrobieller Aktivität reguliert. Die Phosphatbildung in den Sedimenten der San Juan-Einheit geschah grundsätzlich in einem sauerstoffarmen Milieu, möglicherweise von einer Sauerstoff-Minimum-Zone (OMZ), die nicht nur die Phosphogenese begünstigte, sondern auch die Anreicherung von Spurenelementen im Frankolith.

6.3.3.1 Mobilität und Verteilung von Spurenelementen in marinen Bereichen

Die Bezeichnungen „surface depletion“ und „slight surface depletion“ beschreiben in der Tab. 6-3 Elemente, die in gelöster Form im obersten Bereich des Wasserprofils verarmt oder leicht verarmt vorkommen. Dazu gehören u. a. die Seltene Erde (s. 6.3.3.6), Vanadium (s. 6.3.3.3) und Strontium (s. 6.3.3.5). Diese Elemente finden sich in den Sedimenten der San Juan-Einheit im Mineral Frankolith angereichert. Elemente, deren Gehalt in gelöster Form in tieferen Gewässern beeinträchtigt wird, sind in der Tab. 6-3 mit der Bezeichnung „depletion at depth“ gekennzeichnet. Eine Kombination von beiden Funktionsmerkmalen („surface depletion“ und „depletion at depth“) zeigen die Elemente Co und Fe. In der Sedimentfolge der San Juan-Einheit enthalten die Phosphoritlagen die höchsten Co-Konzentrationen (Anhang IV, Abb. IV.2). Höchstwahrscheinlich ist in diesen Sedimenten das Element Co in die Struktur des Frankoliths in einer moderaten Tiefe eingedrungen. Wichtigste Träger des Co waren vermutlich Terrigene und Kalziumkarbonate.

Obwohl das Element Eisen eines der am weitesten verbreiterten Elemente auf der Erde ist, kommt es wegen seiner spezifischen Lösungseigenschaften im Meerwasser in nur geringen Konzentrationen vor. Eisenverbindungen können in marinen Bereichen aus unterschiedlichen Quellen stammen (Tab. 6-4). Der Bedarf von Eisen als ein wichtiger Nährstoff für das Phytoplankton ist in den letzten Jahren in Gewässern des offenen Ozeans und des Küstenbereiches mit upwellings von mehreren Wissenschaftlern ausgekundschaftet worden. Fe ist u.U. ein biolimitierendes Element in ca. 40% der oberflächlichen ozeanischen Gewässer (MILLERO 2004). Im Meerwasser kommt Eisen als Fe^{2+} und Fe^{3+} vor und zwar in gelöster Form oder gebunden in organischen oder anorganischen Verbindungen. Dabei verfügen Fe^{3+} -Oxid/-Hydroxidmolekülen über die Fähigkeit, hohe Mengen von Phosphaten und anderen Metall-Ionen aus dem Meerwasser zu binden. Die Verbindungen des dreiwertigen Eisens sind im Meerwasser wenig löslich. Mit der Reduzierung des Fe^{3+} auf Fe^{2+} steigt die Lösungsfähigkeit der Fe-Verbindungen und ermöglicht damit nicht nur die Anreicherung von Fe^{2+} im obersten Sedimentbereich, sondern auch von gelösten Eisenphosphaten ($FePO_4$) und anderen Metall-Ionen, die über die Bioproduzenten in den biologischen Zyklus oder von anorganischen Verbindungen aufgenommen werden können. Wird aber Fe^{2+} weder organisch noch anorganisch gebunden, kann es entweder in die obere sauerstoffreiche Zone überführt werden, wo es wieder als Fe^{3+} oxidiert wird oder mit Erreichen des sedimenttieferen anaeroben Milieus in Kombination mit Schwefel als FeS ausfällt.

Das Element Eisen findet sich in den Phosphoriten der San Juan-Einheit vorwiegend in den detritischen Sedimentkomponenten. Demzufolge korreliert Fe_2O_3 in diesen Lagen mehr oder weniger stark mit SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Rb, Zr und Zn (Anhang IV, Tab. IV.2). In den Tonsteinen der San Juan-Einheit korreliert Fe_2O_3 hochsignifikant mit TiO_2 und Al_2O_3 , etwas schwächer mit organischer Substanz, K_2O , den REE und den Spurelementen Y, V, Cr, Ni, Rb, Sr, Zr, Th, U, Nb, Ba und Zn (Anhang IV, Tab. IV.4). Wie in den Phosphoriten dominiert auch der detritische Eisenanteil in den Tonsteinen der San Juan-Einheit. Dennoch deuten die moderaten Beziehungen zwischen Fe_2O_3 und den Spurenelementen in den Feinsedimenten darauf hin, dass zum Teil diese Spurenelemente über Fe/Mn-Oxide und -Hydroxide ins Feinsediment verfrachtet wurden.

	Detrital fraction	Marine biogenic fraction			Authigenic fraction
	WSA	Biogenic SiO_2	Calcite	Organic matter	Apatite
Major-element oxides					
P_2O_5	0,16	-	-	1,74	40,7
TiO_2	0,77	-	-	-	-
K_2O	3,2	-	-	-	-
CaO	3,09	-	56	-	55,5
Fe_2O_3	6,75	-	-	0,05	-
Al_2O_3	17,1	-	-	-	-
SiO_2	58,4	100			
Minor-elements					
La	31,2	5,8	0,128	0,14	-
Ce	66,7	8,21	0,105	0,23	-
Pr	-	-	-	-	-
Nd	27,4	6,71	0,106	0,3	-
Sm	5,59	1,56	0,019		-
Co	19	-	-	1	-
Cr	83	-	-	2	-
Ni	44	-	-	7,5	-
U	3	-	-	3	-
V	110	-	-	3	-
Zn	100	-	-	110	-

Tab. 6-5 Konzentrationsvergleich der Hauptoxide und der Spurenelemente zwischen den Werten von WSA, World Shale Average (WEDEPOHL 1969), Calcite (PALMER 1985), bio. SiO_2 (d. h. Diatomeen-Fraktion) im pelagischen Sediment (ELDERFIELD et al. 1981) und org. Substanz des marinen Planktons (REE von ELDERFIELD et al. 1981 und Spurenelemente von BRUMSACK 1986).

Das Element Mangan kann auch in beträchtlichen Mengen mit absinkenden Partikeln abgelagert werden und somit im Sediment an $(\text{Ca, Mn})\text{CO}_3$ -Partikel und geringfügiger an Phosphatpartikel von der Art $(\text{FeMn}_3)_3(\text{PO}_4)_2$ assoziiert werden (CHESTER 2000). MnO korreliert sowohl in den Phosphoriten wie auch in den Tonsteinen hochsignifikant mit Calcit (Anhang IV, Tab. IV.2 und Tab. IV.4). Eine schwache Beziehung zeigt MnO in den Feinsedimenten mit Apatit (Anhang IV, Tab. IV.4).

6.3.3.2 Die detritischen Spurenelemente Rubidium und Zirkonium

Elemente, die in der Tab. 6-3 als „conservative“ bezeichnet werden, haben grundsätzlich eine relativ konstante Konzentration bezüglich des Salzgehalts im Meerwasser (CHESTER 2000).

Diese Elemente zeigen generell in marinen Bereichen eine schwache chemische Reaktionsfähigkeit (CHESTER 2000). Zu dieser Gruppe gehört u. a. das Spurenelement Rb, das bei den Phosphoriten der San Juan-Einheit eine starke Beziehung zu den Hauptoxiden Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O und SiO_2 , sowie zu den Nebenelementen Zr, Ba und Zn zeigt (Anhang IV, Tab. IV.2). Das Spurenelement Rb, das sich in den Phosphoriten der San Juan-Einheit überwiegend im detritischen Sedimentanteil findet, zeigt außerdem eine schwach negative Beziehung zu dem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in diesen Lagen (Abb. 6-8). Dies weist insbesondere auf einen stärkeren vulkanischen Input des Rb im detritischen Sedimentanteil hin.

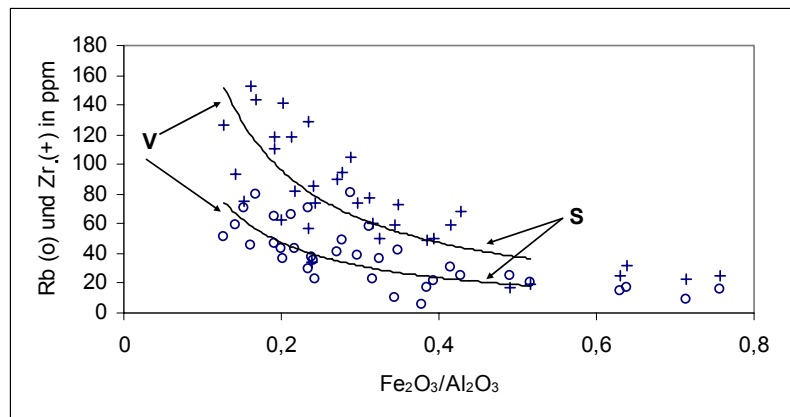


Abb. 6-8 Vergleichsdarstellung zwischen dem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und den Gehalten von Rb und Zr in den Phosphoriten der San Juan-Einheit (s. 6.3.2.1). Ähnlich wie in den Abb. 6-5 und 6-6 zeigen die zwei Extremes der Trendlinien, ob der detritische Sedimentanteil in den Phosphoriten der San Juan-Einheit überwiegend aus vulkanischen (V) oder aus shale-Komponenten (S) besteht. Die überdurchschnittlich hohen Fe/Al-Verhältnisse bei den Phosphoriten mit den Werten $> 0,6 \text{ Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sind durch eisenhaltige Minerale bedingt (s. 6.3.2.1).

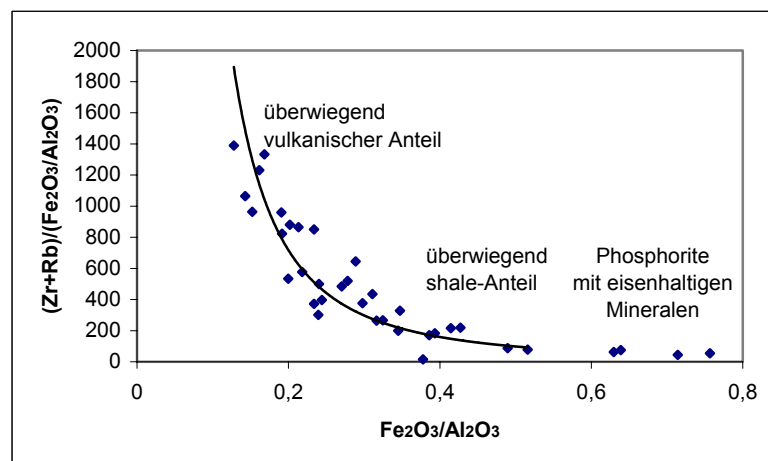


Abb. 6-9 Vergleichsdarstellung zwischen den Werten der Gehaltssumme von Zr und Rb (in ppm) in einer mathematischen Fe/Al-Matrix und den Werten des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses in den Phosphoriten der San Juan-Einheit. Nach dieser degressiven Komparationslinie kann es mathematisch estimiert werden, wie hoch in den Phosphoriten der San Juan-Einheit die Anteile an Vulkaniklastika und shale sind (s. Abb. 6-10).

Tuffe enthalten mit durchschnittlichen 292 ppm Zr die höchsten Zr-Konzentrationen in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit (Anhang IV, Abb. IV.2). Tonsteine in der San Juan-Einheit sind marine Feinsedimente, die aus einem hohen detritischen Anteil bestehen, enthalten aber im Vergleich zu den Tuffen mit durchschnittlichen 115 ppm Zr einen geringeren Zr-Gehalt. Das Element Zr zeigt in den Tonsteinen und Phosphoriten der San Juan-Einheit eine hohe Beziehung zu TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Rb und Nb und ist damit hauptsächlich in detritischen Komponenten gebunden. Die durchschnittliche Konzentration des Zr in den Phosphoriten liegt bei 78 ppm Zr. Ähnlich wie im Falle des Rb korreliert Zr schwach negativ zu dem Fe_2O_3/Al_2O_3 -Verhältnis in den Phosphoriten der San Juan-Einheit (Abb. 6-8). Dies lässt zu dem Schluss kommen, dass vulkanische Partikel den größten Anteil des Zr und des Rb in die Sedimente der San Juan-Einheit verfrachteten (Abb. 6-8).

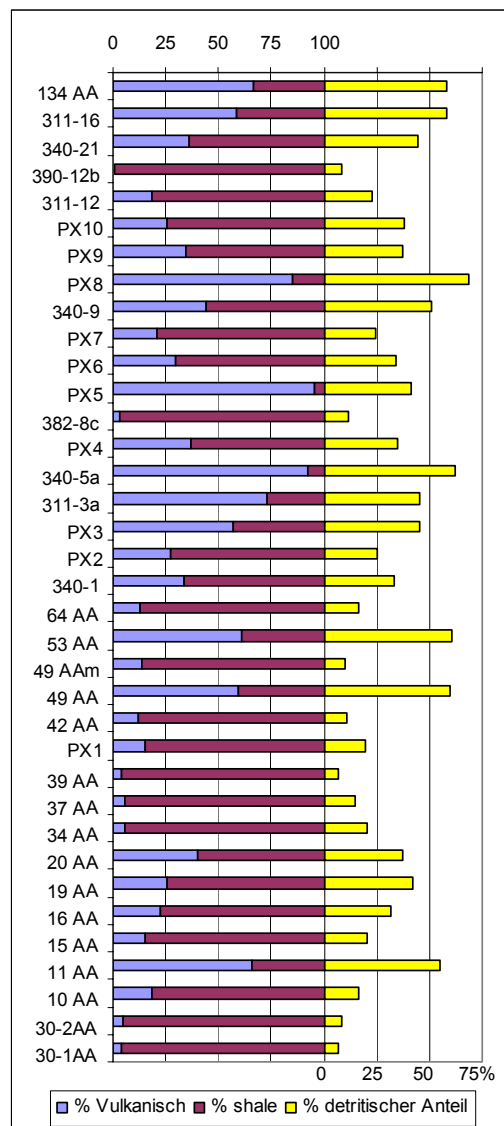


Abb. 6-10 Graphische Darstellung der prozentualen detritischen Sedimentfraktion in den Phosphoriten der San Juan-Einheit (rechte Seite; Summe aller Terrigene = Vulkaniklastika + shale) und der detritischen Anteile von Vulkaniklastika und shale in der gesamten Sedimentfraktion (linke Seite).

Das Verhältnis zwischen dem vulkanischen Anteil und dem shale-Anteil in der gesamten detritischen Sedimentfraktion in den Phosphoriten der San Juan-Einheit kann etwas genauer nach der Gegenüberstellung zwischen dem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und den $[(\text{Rb}+\text{Zr})/(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)]$ -Werten in diesen Lagen ermittelt werden (Abb. 6-9). Der detritische Sedimentanteil in den meisten Phosphoriten der San Juan-Einheit setzt sich überwiegend aus shale-Komponenten zusammen oder aus einer Kombination von vulkanischen und shale-Komponenten (Abb. 6-9). Nur eine relativ geringe Anzahl der Phosphorite in der San Juan-Einheit hat einen detritischen Sedimentanteil, der überwiegend aus vulkanischen Komponenten besteht (Abb. 6-10). Diese Lagen verfügen über einen überdurchschnittlichen detritischen Sedimentanteil (Abb. 6-10).

6.3.3.3 Spurenelemente mit einer biologischen Funktion

Im Kontaktbereich von Sedimentoberfläche und Wasser spielen Fällungs-, Lösungs- und Austauschvorgänge eine besondere Rolle in der Frühdiagenese. Die Wechselwirkungen von Metall-Ionen mit organischen Stoffen sind außerdem ein besonderer Aspekt der Diagenese im Sediment, wo einige Elemente bevorzugt absorbiert und unter besonderen Bedingungen wieder rückgelöst werden. Entscheidend dafür sind das Redoxpotenzial (E_h -Wert) und der saure bzw. alkalische Charakter (pH-Wert). Diese zwei Umweltfaktoren bestimmen den Oxidationszustand eines Metall-Ions und die Verfügbarkeit von Anionen, die mit den organischen Stoffen um das Metall konkurrieren. Die Verteilung von Spurenelementen im Sediment kann daher Information über Ablagerungsbereiche und -bedingungen liefern. Besonders nützlich dafür ist die Gruppe von (Spuren)Elementen, die mit einer biologischen Funktion in Verbindung gebracht werden. In der Tab. 6-3 werden diese Bioelemente als „nutrient-type“ bezeichnet. Bioelemente werden im marinen organischen Zyklus von dem Phytoplankton in der obersten Wasserschicht verbraucht. Dies führt in der Regel zu einer Verarmung der gelösten Bioelemente in der obersten durchlichteten Wasserschicht hin, die unter Umständen die biologische Aktivität in der obersten Wasserschicht begrenzen kann. Unter besonderen Bedingungen, z.B. in Auftriebsgebieten kann eine erhöhte Bioproduktivität in der photischen Wasserschicht durch zusätzlichen Input von organischen Phosphaten und anderen Nährstoffen aus tieferen, nährstoffreicheren Gewässern gewährleistet werden. Durch die Ablagerung der neu gebildeten Biomasse kommt es schließlich zu einer höheren Verlagerung von Bioelementen an die Sedimentoberfläche, was im Hinblick auf die Reduktionsbedingungen für ihre Freisetzung aus ihren Trägern von Bedeutung ist. Die Intensität der organischen Konzentration in modernen marinen Sedimenten hängt u.a. sehr stark von der primären Bioproduktivität ab. Ob die im Rahmen dieser Forschungsarbeit ermittelten C_{org} -Gehalte eine Aussagekraft über den organischen Gehalt zum Ablagerungspunkt haben, ist sehr fraglich, denn die organischen Stoffe können mittlerweile deutlich abgebaut sein.

Während der sedimentären Entwicklung der San Juan-Einheit fanden mehrere Prozesse von upwellings statt (s. 4.1.1), die höchstwahrscheinlich zu mehreren Perioden überhöhter Bioproduktivität führten. Die dadurch neu gebildete Biomasse wurde höchstwahrscheinlich im Verlauf der Wassersäule und insbesondere im Sedimentbereich von der mikrobiellen Aktivität zum großen Teil biochemisch zersetzt, aufgelöst und in die bakterielle Biomasse aufgenommen. Über den mikrobiellen Abbau der komplexen organischen Partikel werden gelöste organische Phosphate und andere gelöste Metalle im obersten Sedimentbereich angereichert. Bakterien verfügen über die Fähigkeit Metalle wie Eisen, Mangan, Uran, Chrom, Selen, Tellur, etc. zu oxidieren oder zu reduzieren (CYPIONCA 1999) und regulieren damit nicht nur den Redoxzustand dieser Metalle, sondern oft auch ihre Löslichkeit und

Mobilität. Frisch gebildete mikrobielle Biomasse des obersten Sediments erhält oft die chemischen Eigenschaften der ursprünglichen organischen Komponenten aus der Wassersäule (EGLINTON & REPETA 2004). Es ist aber in den Sedimenten der San Juan-Einheit sicherlich schwer zu beurteilen, welcher Anteil der organischen Substanz mikrobiell gebunden ist und welcher aus der Ablagerung organischer Komponenten stammt. Vermutlich stellen aber beide organische Anteile ähnliche chemische Eigenschaften in der Konzentrationsverteilung ihrer Spurenelemente dar.

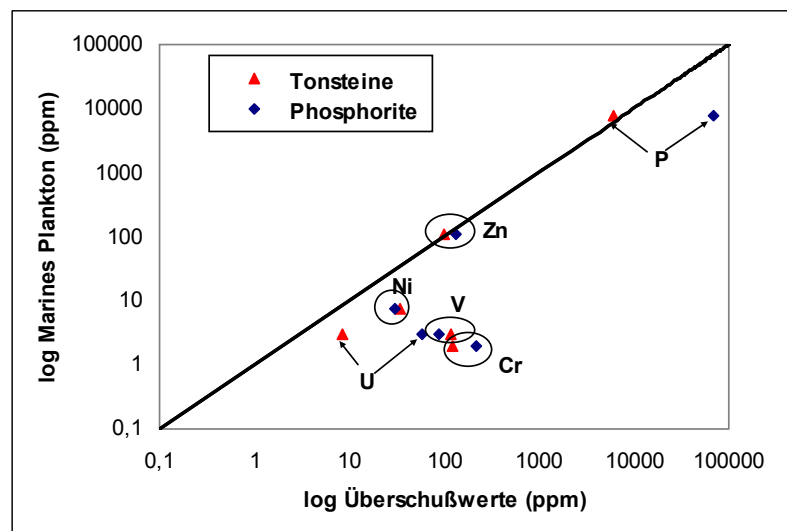


Abb. 6-11 Graphische Darstellung der Konzentration von Spurenelementen in den Phosphoriten und Tonsteinen der San Juan-Einheit im Vergleich mit der Elementverteilung im marinen Plankton. Die Linie entspricht einem 1:1-Verhältnis. Als Datengrundlagen dienen die Medianwerte der Überschussgehalte und die Gehaltswerte des Planktons nach BRUMSACK (1986).

Eine große Anzahl der Phosphorite in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit enthält im Vergleich zu den Nebengesteinen relativ hohe Konzentrationen der Spurenelemente V, Ni, Cd, Cu, Cr, Co, Th und Zn. Diese Elemente, die im Meerwasser und klastischen Sedimenten in der Regel nur in niedrigen Konzentrationen vorkommen, können unter geeigneten Redox-Bedingungen, z.B. unter sauerstoffarmen Bedingungen einer Denitrifikationsphase in marinen Sedimenten über Fe-Oxid/Hydroxid-Moleküle angereichert werden (SAGEMAN 2004). Höchstwahrscheinlich sind aber auch diese Spurenelemente über organische Träger in die Sedimente der San Juan-Einheit verfrachtet worden. Ihr durchschnittlicher Gehalt in der organischen Substanz wird in Gegenüberstellung mit ihrem Gehalt in der detritischen Sedimentfraktion in der Tab. 6-5 dargestellt.

Es ist offensichtlich, dass die unterschiedlichen Ablagerungsbereiche durch Beiträge von bestimmten organischen Stoffen, bzw. Organismusgruppen gekennzeichnet sind (KILLOPS & KILLOPS 1997). In den Sedimenten der San Juan-Einheit und vor allem in ihren Tonsteinen zeigen die Elemente V, Cr und Ni eine hohe Beziehung zur organischen Substanz (Anhang IV, Tab. IV.4). Dies weist darauf hin, dass ein bedeutender Anteil dieser Spurenelemente über organische Träger in die Sedimente der San Juan-Einheit gelangt. In marinen Bereichen steigt der V-Gehalt mit zunehmender Sediment- und Wassertiefe (BRULAND 1983; KILLOPS & KILLOPS 1997). Als wichtige Ursache dafür vermuten diese Autoren veränderte Redoxbedingungen. In der Sedimentfolge der San Juan-Einheit

erhalten Phosphorite und Tonsteine mit einem durchschnittlichen Wert von 0,73 und 0,75 ein hohes $V/(V+Ni)$ -Verhältnis. Die hohen Werte des $V/(V+Ni)$ -Verhältnisses in diesen Lagen lassen zu dem Schluss kommen, dass höchstwahrscheinlich der größte Anteil der urursprünglichen organischen Komponenten in den Sedimenten der San Juan-Einheit aus einem tieferen ozeanischen Bereich stammen kann. Diese tieferen organischen Stoffe wurden schließlich durch upwellings in ein flacheres Milieu verlagert, wo sie rapid in die Biomasse der Produzenten aufgenommen oder zum Teil auch partikulär abgelagert wurden.

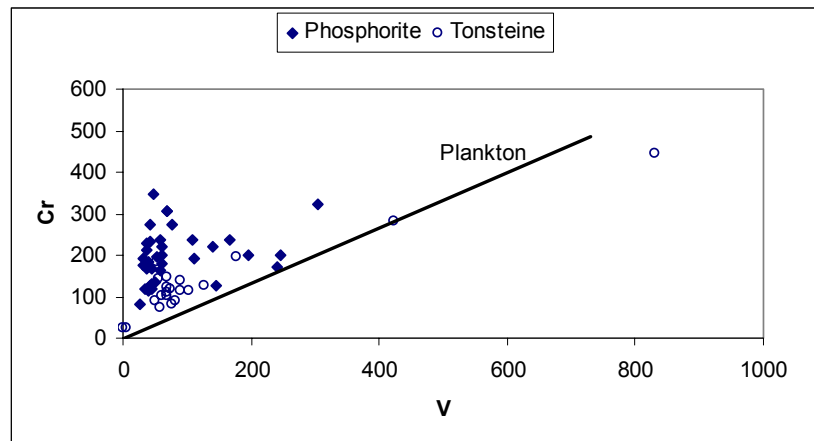


Abb. 6-12 Verteilung der Gehaltsverhältnisse zwischen Cr und V in den Phosphoriten und Tonsteinen der San Juan-Einheit. Die Linie entspricht dem Verhältnis im marinen Plankton.

Mit Hilfe der Faktorenanalyse lassen sich die Spurenelemente Cr, Ni, V und Zn im Zusammenhang mit organischer Substanz zusammengruppiert (Abb. 7-3). Dies weist insbesondere auf ihre biologische Funktion. Somit deutet der hohe Gehalt dieser Spurenelemente in mehreren Feinsedimenten und Phosphoriten in der San Juan-Einheit auf eine hohe Bioproduktivität hin. Im Gegensatz zu den Feinsedimenten zeigt Cr in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nur eine schwache Korrelation zu V, Ni und organischer Substanz (Anhang IV, Tab. IV.2). Phosphorite enthalten in der San Juan-Einheit im Allgemeinen die höchsten Cr-Konzentrationen (Anhang III, Tab. III.2). Dies deutet zum einen auf eine starke Anreicherung des Cr im Frankolith hin, zum anderen aber auch auf einen nicht nur organischen Input des Cr in diesen Lagen. Neben seinem organischen Input gelangt Cr in die Sedimente der San Juan-Einheit über einen hydrogenetischen Input. Tuffe enthalten in der San Juan-Einheit die niedrigsten Cr-Gehalte (Anhang III, Tab. III.2).

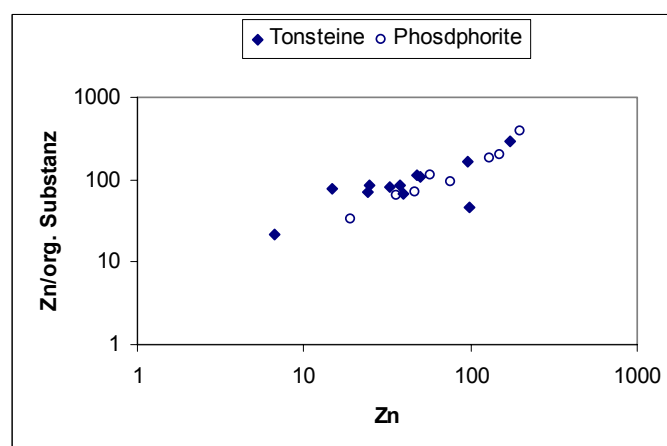


Abb. 6-13 Plot zwischen Zn und Zn/org. Substanz in den Phosphoriten und Feinsedimenten der San Juan-Einheit.

Das Spurenelement Zn zeigt in der Plotdarstellung zwischen Zn und Zn/org. Substanz ein ähnliches Verteilungsmuster für die Phosphorite und Feinsedimente der San Juan-Einheit (Abb. 6-13). Zn ist im Gegenteil zum Cu ein für das Phytoplankton nicht toxisches Metall, dessen Verteilungsgehalt sowohl in freier Form als auch organisch gebunden mit Zunahme der Wassertiefe bis auf ca. 3000 m steigt, danach bleibt es fast unverändert (BRULAND 1989). Wie andere Elemente mit einer biologischen Funktion kann Zn in der obersten Wasserschicht schnell in die biologische Masse aufgenommen werden (BRULAND 1989). BRULAND & LOHAN (2004) schlagen vor, dass etwa 98 % des gelösten Zn in den oberflächlichen marinen Gewässern mit organischen Verbindungen assoziiert ist.

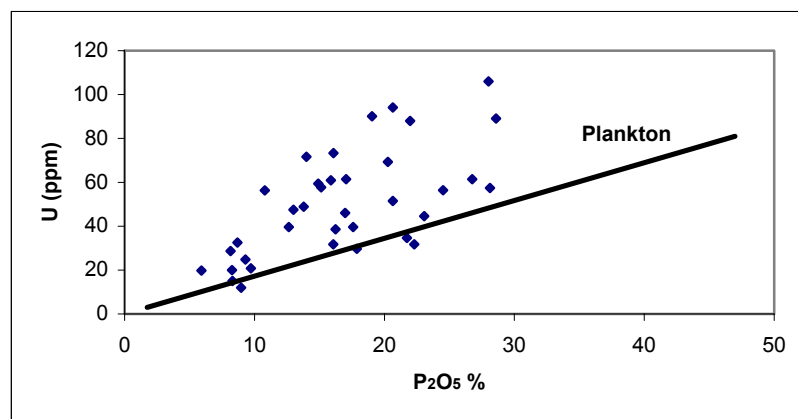


Abb. 6-14 Verteilung der Gehaltsverhältnisse zwischen U und P_2O_5 in den Phosphoriten der San Juan-Einheit. Die Linie entspricht dem Verhältnis im marinen Plankton.

Ein Plot der Konzentration der Spurenelemente Zn, Ni, V, Cr und U in den Phosphoriten und Feinsedimenten der San Juan-Einheit im Vergleich zu ihrer Verteilung im marinen Plankton (Abb. 6-11) zeigt, dass die Spurenelemente in diesen Sedimenten einem Vielfachen der Verteilung im Plankton entsprechen. Zn, Ni, V und Cr sind in beiden Sedimenttypen ungefähr in gleichem Maße angereichert. Dies deutet auf ähnliche Anreicherungsprozesse in beiden Sedimenttypen hin, vermutlich überwiegend über organische Stoffe und Fe-Oxide/Hydroxide. Die Überschüsse von Cr und V sind aber in den Sedimenten der San Juan-Einheit etwas höher als die von Ni und Zn (Abb. 6-11). Die Vergleichsverteilung der Gehaltswerte von Cr und V in den Feinsedimenten und Phosphoriten der San Juan-Einheit zeigt eine höhere Anreicherung des Cr gegenüber des V im Vergleich mit Cr/V-Verhältnis im Plankton (Abb. 6-12). Dies weist insbesondere auf einen nicht nur organischen Input des Cr hin. Das Element U zeigt in den Sedimenten der San Juan-Einheit eine höhere Beziehung zum P als die Spurenelemente Cr, V, Ni und Zn (Abb. 6-11). Das Verhältnis der Konzentrationsüberschüsse der Elemente U und P (U/P-Trendlinie) in diesen Phosphoriten liegt auf einer Linie parallel zum 1:1-Verhältnis mit der Zusammensetzung des Planktons. Zu bedenken ist, in wieweit die Anreicherung des U im Frankolith der ursprünglichen Ablagerung der organischen Komponenten in diesen Sedimenten entspricht. Diese Annahme wird dennoch durch die fehlende Korrelation von diesem Element mit den Spurenelementen, die auf eine biologische Funktion hinweisen, nicht unterstützt. Die Abb. 6-14 zeigt die Verteilung der Konzentrationsverhältnisse zwischen U und P_2O_5 in den Phosphoriten der San Juan-Einheit im Vergleich mit dem Gehaltsverhältnis dieser Elemente im Plankton. Es sind dabei nur ein Paar Phosphorite, die ein ähnliches U/P-Verhältnis wie das des Planktons zeigen. Die überwiegende Anzahl der Phosphorite enthält einen höheren U/ P_2O_5 -Wert.

6.3.3.4 Anreicherungsfaktoren der Spurenelemente

Um das Ausmaß der Anreicherung der Spurenelemente in den Phosphoriten und Feinsedimenten in der San Juan-Einheit im Vergleich zu anderen Phosphoriten und Feinsedimenten zu quantifizieren, wurden die Medianwerte der Elementgehalte (Gesamtprobe) unter Verwendung von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) und ALTSCHULER (1980) angegebenen arithmetischen Mittelwerten in „marinen shales“ und „world phosphorites“ normiert. Wie die Abb. 6-15 verdeutlicht, sind nur die Spurenelemente Co, Cr, Sr und Zr in den Phosphoriten der San Juan-Einheit gegenüber den Werten für „world phosphorites“ höher angereichert. Die höheren Werte des Zr sind durch einen hohen detritischen Anteil und vor allem durch vulkanische Kontamination bedingt (s. 6.3.3.2). Tonsteine in der San Juan-Einheit enthalten gegenüber den durchschnittlichen shale-Werten von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) höhere Gehaltswerte von Cr, Sr, U und Zn. Die höheren Werte von Sr und U in den Tonsteinen der San Juan-Einheit sind durch das Auftreten phosphatischer Komponenten in diesen feinklastischen Lagen erzeugt.

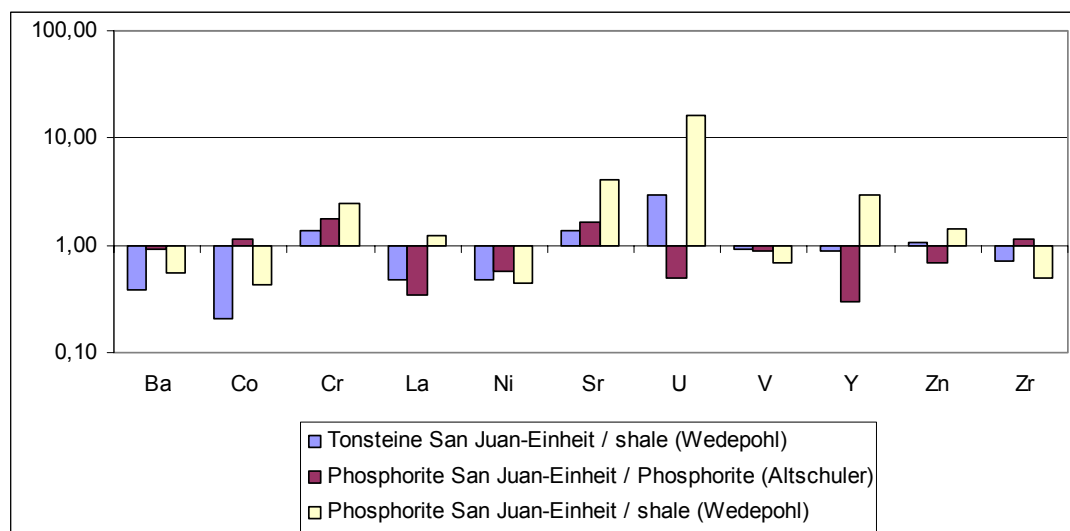


Abb. 6-15 Anreicherungsfaktoren der untersuchten Spurenelemente in den Phosphoriten und Tonsteinen der San Juan-Einheit im Vergleich zu den durchschnittlichen Elementwerten der marinen Phosphorite von ALTSCHULER (1980) und Schiefertonen von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961).

Die Abb. 6-16 zeigt eine hervorragende comparative Darstellung der durchschnittlichen Gehaltswerte der Elemente in den Phosphoriten, Tonsteinen und Tuffen der San Juan-Einheit. Die arithmetischen Mittelwerte in diesen Sedimenten sind mit den Werten des Standards „Total Crust“ von RUDNICK (2004) normiert. Die Abb. 6-16 stellt nicht nur die Verarmung oder Anreicherung der Elemente in diesen Sedimenten gegenüber den Werten des Total Crust dar, sondern vergleicht auch die durchschnittliche Elementverteilung zwischen diesen Sedimenten. Phosphorite zeigen dabei die höchsten Konzentrationen von CaO, P₂O₅, F, REE, Y, Cr, Sr, U und Zn. Im Vergleich zu den Feinsedimenten enthalten Tuffe höhere Gehaltswerte von SiO₂, Al₂O₃, MgO, Zr und Th. Ein ähnliches Verteilungsmuster bei mehreren Elementen in den Feinsedimenten gegenüber den Phosphoriten ist durch das Auftreten phosphatischer Komponenten in diesen Feinsedimenten hervorgerufen.

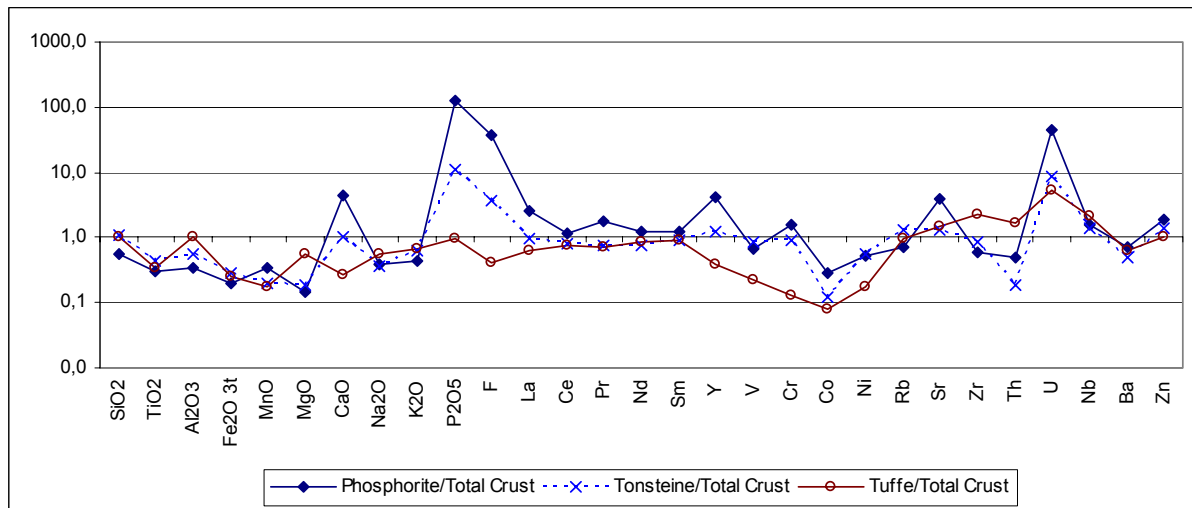


Abb. 6-16 Vergleichsdarstellung der mittleren Elementkonzentrationen in den Phosphoriten, Tonsteinen und Tuffen der San Juan-Einheit. Die durchschnittlichen Gehaltswerte in diesen Sedimenten sind mit den Werten des Total Crust von RUDNICK (2004) normiert.

6.3.3.5 Strontium

Mit einem durchschnittlichen Wert von 1217 ppm enthalten die Phosphorite in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit die höchsten Sr-Konzentrationen (Anhang IV, Abb. IV.2). Überdurchschnittlich hoch für diese Sedimentfolge ist die Sr-Konzentration von 2391 ppm Sr bei der Phosphoritlage „34AA“ (22,29 % P_2O_5). Die Phosphoritlage „49Aa“ (28,01 % P_2O_5) enthält mit 798 ppm Sr den niedrigsten Sr-Gehalt unter den Phosphoriten der San Juan-Einheit. ALTSCHULER (1980) schlägt für marine Phosphorite einen durchschnittlichen Gehalt von 750 ppm Sr vor. Im Vergleich dazu verfügen die Phosphorite in der San Juan-Einheit über einen höheren Sr-Gehalt (Abb. 6-15). Mc ARTHUR (1985) beschreibt unverwitterte Phosphorite mit einem Sr-Gehalt von ca. 2500 ppm.

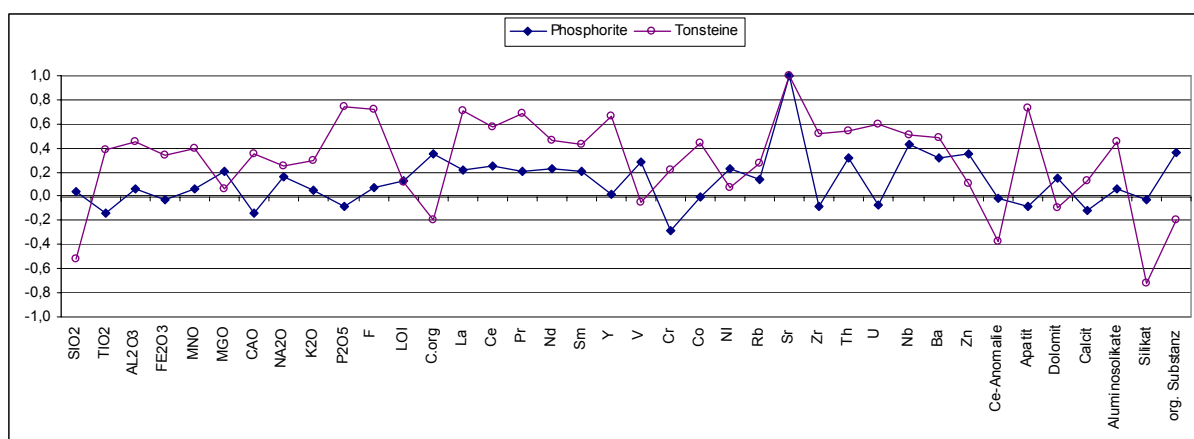


Abb. 6-17 Werte der Korrelationsanalyse von Sr mit den Haupt-, Nebenelementen und den wesentlichen mineralogischen Anteilen in den Phosphoriten und Tonsteinen der San Juan-Einheit.

Der Sr-Gehalt in den Phosphoriten der San Juan-Einheit liegt im Durchschnitt um das dreifache höher als in den Tonsteinen, die einen Mittelwert von 406 ppm Sr enthalten (Anhang IV, Abb. IV.2). Der terrigene Sr-Anteil in den Sedimenten der San Juan-Einheit liegt bei ca. 350 ppm. TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) schlagen für marine shales einen

durchschnittlichen Sr-Gehalt von 300 ppm vor. EFIMOV & POTAPOVA (2003) beschreiben eine hohe Beziehung zwischen Sr und den Plagioklasen in unterschiedlichen batolithischen Komplexen. Plagioklasen kommen in den Sedimenten der San Juan-Einheit etwas zahlreicher als andere Feldspattypen vor. Dies ist möglicherweise der Grund des durchschnittlichen höheren Sr-Gehalts in dem terrigenen Sedimentanteil der Feinsedimente der San Juan-Einheit gegenüber der shales von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961). In den Feinsedimenten der San Juan-Einheit zeigt Sr eine mehr oder weniger hohe Beziehung zu den Spurenelementen Zr, Th, U, Co, Ba und den REE, sowie zu der phosphatischen und zu der detritischen Sedimentfraktion (Abb. 6-17; Anhang IV, Tab. IV.4). Dies weist insbesondere darauf hin, dass das Element Sr in diesen feinklastischen Lagen hauptsächlich im detritischen und im phosphatischen Sedimentanteil enthalten ist. Sr kann in marinen Bereichen in die chemische Struktur von mehreren Tonmineralen, sowie von Kalziumkarbonaten aufgenommen werden (SIMMONS 1999). Bei der detritischen Fraktion zeigt Sr in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit eine höhere Beziehung zu CaO als zu K₂O und Na₂O.

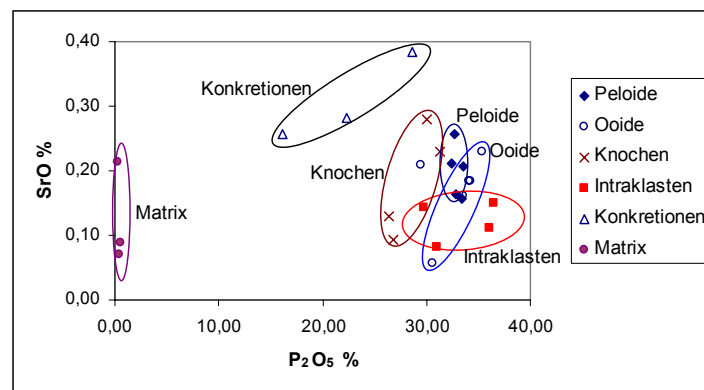


Abb. 6-18 Graphische Darstellung der Sr/P₂O₅-Verhältnisse in der sedimentären Matrix und in den verschiedenen phosphatischen Komponenten der San Juan-Einheit. Darunter zeigen die phosphatischen Konkretionen die höchsten Sr/P₂O₅-Verhältnisse. Der Sr-Gehalt steigt mit Zunahme der Phosphatisierung bei den Knochen, Konkretionen und zum Teil auch bei den Ooiden. Sr und P stehen aber in keiner klaren Beziehung zueinander bei der Sediment-Matrix, den Peloiden und den Intraklasten.

Kalksteine verfügen in der San Juan-Einheit mit durchschnittlichen 611 ppm Sr über einen relativ hohen Sr-Gehalt (Anhang IV, Abb. IV.2). In diesen Lagen korreliert Sr hochsignifikant zu CaO und Co, etwas schwächer zu P₂O₅, F und Sm (Anhang IV, Tab. IV.5). Kalziumkarbonate enthalten somit in diesen Lagen den größten Sr-Anteil.

Sr zeigt in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nur eine relativ schwache Korrelation zu den Spurenelementen V, Ni, Rb, Th, Nb, Ba, Zn und den REE, sowie zu Apatit und der organischen Substanz (Abb. 6-17; Anhang IV, Tab. IV.2). Dies deutet darauf hin, dass Strontium, das in diesen Phosphoriten hochgradig im Frankolith angereichert ist, über unterschiedliche Quellen in die Sedimente der San Juan-Einheit verfrachtet wurde und/oder auch unterschiedlich stark in den einzelnen Lagen im Mineral Frankolith angereichert ist. Organische Komponenten und Fe/Mn-Oxide und -Hydroxide waren höchstwahrscheinlich die wichtigsten Träger des Sr in die Sedimente der San Juan-Einheit. Außerdem konnte Sr bis zu einem bestimmten Grad über detritische und kalkige Komponenten verfrachtet werden. Die Anreicherung des Sr²⁺ im Frankolith geschieht schließlich in erster Linie durch Ionenaustausch mit Ca²⁺. Die Intensität der Sr-Anreicherung im Frankolith hängt im

Wesentlichen von der Verfügbarkeit des gelösten Sr^{2+} im Porenwasser ab, wobei aber Sr^{2+} in die Struktur des Frankoliths auch direkt aus dem Meerporenwasser absorbiert werden kann. Meerwasser enthält einen relativ konstanten Sr-Gehalt von ca. $7,6 \mu\text{g g}^{-1}$ Sr (JARVIS et al. 1994). Mc ARTHUR et al. (1988) beschreiben fast homogene Sr/Ca-Verhältnisse in modernen Phosphoriten südwestlichen Afrikas. GRAHAM et al. (1982) schlagen mit Hilfe geochemischer Foraminiferen-Untersuchung unterschiedliche Sr/Ca-Verhältnisse für die verschiedenen Zeiträume des Tertiärs vor. Phosphatische Körner, die in den Phosphoriten und Feinsedimenten der San Juan-Einheit vorkommen, zeigen unterschiedliche Muster in der Verteilung des Sr im Frankolith (Abb. 6-18). Wichtigste Sr/ P_2O_5 -Variationen zwischen den phosphatischen Körnern in den Sedimenten der San Juan-Einheit sind in folgenden Punkten beschrieben:

- 1- Unter den unterschiedlichen phosphatischen Körnern, die in den Sedimenten der San Juan-Einheit vorkommen, enthalten die phosphatischen Konkretionen die niedrigsten P-Gehalte und die höchsten Sr-Konzentrationen (Anhang III, Tab. III.5). Damit zeigen die phosphatischen Konkretionen, die ausschließlich autochthon in den Tonlagen der San Juan-Einheit vorkommen, ein höheres Sr/P-Verhältnis als die allochthonen phosphatischen Körner in den Phosphoriten (Abb. 6-18). Dies deutet auf eine frühdiagenetische Aufnahme des Sr im Frankolith hin. Möglicherweise ist, bis zu einem bestimmten Grad, der Sr-Gehalt in den allochthonen phosphatischen Körnern der San Juan-Einheit durch postsedimentäre Prozesse aus der Struktur des Frankoliths deplaziert worden. LUCAS et al. (1980) beschreiben eine durch Verwitterung verursachte Verarmung des Sr-Gehalts in Phosphoriten aus Marokko, Senegal und Israel.
- 2- Bei den Knochenfragmenten, phosphatischen Konkretionen und zum Teil auch bei den Ooiden steigt der Sr-Gehalt mit Zunahme der Phosphatisierung in diesen Komponenten (Abb. 6-18).
- 3- Pelloide, die unter den phosphatischen Körnern in den Sedimenten der San Juan-Einheit den höchsten Homogenisierungs- und damit auch den höchsten Phosphatisierungsgrad zeigen (s. 5.1), enthalten die niedrigsten Abweichungen bei dem Sr/P-Verhältnis (Abb. 6-18).
- 4- Ooide mit einem terrigenen Kern zeigen keine eindeutigen Variationen des Sr-Gehalts zwischen dem inneren und dem äußeren Cortexbereich, die auf einen terrigenen Einfluss des Sr-Anteils im Frankolith hindeuten sollten (Abb. 5-15). Vielmehr ist (wie auch bei den phosphatischen Konkretionen) eine Anreicherung des Sr im Frankolith durch hydrogenetischen Input des gelösten Sr aus dem Sediment/Porenwasser vorstellbar. Es kann damit angenommen werden, dass der Sr-Anteil im Frankolith aus detritischem Ursprung nur minimal ist.

6.3.3.6 Seltene Erden und Yttrium

Seltene Erden (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) werden auf Grund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften generell als eine Gruppe ermittelt. Dabei zeigen REE einen leicht abnehmenden Ionenradius mit steigender Atomnummer. REE kommen in der Natur überwiegend in der 3^+ -Oxidationsstufe vor. Außerdem erscheinen unter bestimmten Bedingungen Eu^{2+} und Ce^{4+} , die über unterschiedliche chemische Eigenschaften als in der 3^+ -Oxidationsstufe verfügen und unter Umständen zur Bildung der Ce- und Eu-Anomalie führen können. Bekannt ist auch die Gd-Anomalie. Bei der Erscheinung der positiven Gd-Anomalie in ozeanischen Bereichen ist bis jetzt keine eindeutige Änderung innerhalb der Wassersäule festgestellt worden (DE BAAR et al. 1985). REE werden im

Allgemeinen in zwei Gruppen untergliedert: 1) leichte REE (LREE) La-Eu und 2) schwere REE (HREE) Gd-Lu. Das Element Yttrium hat ähnliche chemische Eigenschaften wie die REE, insbesondere wie Ho, eines der HREE. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit sind Y und die LREE La, Ce, Pr, Nd und Sm untersucht worden. Die Gruppe der HREE kann mehr oder weniger repräsentativ durch die Y-Messergebnisse dargestellt werden.

In der Regel treten gelöste REE im Meerwasser in sehr niedrigen Konzentrationen auf (nur einige fg g^{-1} ; Femtogram = 10 Gramm^{-15}). REE zeigen verschiedene Verteilungsmuster in den unterschiedlichen aquatischen Milieus, bzw. Gesteinstypen. ELDERFIELD und GREAVES (1982) beschreiben Konzentrationszunahme der gelösten REE mit Steigerung der Wassertiefe im Atlantik. Gleiches Phänomen stellen auch DE BAAR et al. (1983) im Pazifik fest. DE BAAR et al. (1985) deuten auf Konzentrationszunahme der HREE gegenüber der LREE und auf Erhöhung der negativen Ce-Anomalie mit Steigerung der Wassertiefe hin. Als Spiegelung des starken äolischen Inputs enthalten oberflächige marine Gewässer ein ähnliches REE-Verteilungsmuster wie bei der obersten Erdkruste (JARVIS et al. 1994). Eine positive Eu-Anomalie kann außerdem auch im Bereich der obersten Wasserschicht vorkommen (JARVIS et al. 1994).

Das normierte REE-Verteilungsmuster von marinen Sedimenten gewährt einen Einblick in die Herkunft und Ablagerungsverhältnisse der Sedimentkomponenten. Die Normierung erfolgt mit den bekannten Werten eines Standards und kann logarithmisch dargestellt werden. Durch die logarithmische Darstellung der normierten Werte kann festgestellt werden, welche Elemente in der Probe im Vergleich zu den Standardwerten angereichert (>1) bzw. verarmt (<1) sind. Die Auswahl eines Standards ist in sich eine subjektive Entscheidung. Es sollte dabei ein Standard ausgewählt werden, der passend für das untersuchte Material ist, um eine aussagend kräftige Darstellung des REE-Verteilungsmusters bei dem Probematerial zu gewährleisten. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden die REE-Standardwerte aus dem marinen shale von PIPER (1974) ausgewählt. Diese Werte sind repräsentativ eines durchschnittlichen Sediments, das überwiegend aus terrigenen feinklastischen Komponenten besteht und in einem marinen Milieu abgelagert ist. Die Normierung mit diesem Standard verschafft bei dem untersuchten Material in erster Linie das Verhältnis zwischen den marinen und den detritischen Bestandteilen. Ähnliche Ergebnisse ergeben sich auch aus der Normierung mit dem upper-crust-Standard von TAYLOR & MCLENNAN (1981).

Weltweit sind bei den Phosphoriten verschiedene REE-Verteilungsmuster festgestellt worden. Am häufigsten kommt bei den Phosphoriten das Meereswasser-Muster (seawater pattern) vor (GOLDBERG et al. 1963). Im Vergleich zu dem klassischen REE-Verteilungsmuster der shales, das durch eine fast gerade Linie dargestellt wird, d. h. ohne große Verarmung oder Anreicherung eines der REE gegenüber den anderen, zeichnet sich das Meereswasser-Muster durch eine negative Ce-Anomalie und Anreicherung der HREE gegenüber den LREE aus. Das Meereswasser-Muster deutet auf eine direkt marin hydrodynamische Anreicherung der REE im Frankolith hin (JARVIS et al. 1994). Eine relativ geringe Anzahl von Phosphoriten enthält eine negative Ce-Anomalie, aber keine Anreicherung der HREE gegenüber der LREE. Dieser Fall tritt z. B. bei den Phosphoriten der Phosphoria-Formation auf (PIPER & MEDRANO 1994). Eine negative Ce-Anomalie und die Anreicherung der HREE gegenüber der LREE sind charakteristisch eines Tiefwasser-Fazies (DE BAAR et al. 1985). Flachgewässer enthalten dagegen im Allgemeinen keine oder nur eine minimale negative Ce-Anomalie, sowie keine oder nur eine geringfügige Anreicherung der HREE gegenüber der LREE (ELDERFIELD & GRAVES 1982). Einige Phosphorite zeigen das typische REE-Verteilungsmuster der shales. Zu dieser Gruppe gehören z. B. die phosphatischen Knollen, die auf dem peruanischen Schelf vom Pleistozän bis zum Holozän gebildet sind (PIPER et al.

1988). PICARD et al. (2002) beschreiben Knochenfragmente von Fischen und Reptilien aus der Jurazeit mit einer negativen Ce-Anomalie und einer Rückgabe der HREE gegenüber der LREE. Es kommen weltweit nur wenige Phosphorite mit einer positiven Ce-Anomalie (Ce-Anreicherung) vor. Dazu gehören die stromatolithischen Phosphorite aus dem spanischen Jura (MARTIN-ALGARRA et al. 1993). Die positive Ce-Anomalie in diesen Phosphoriten ist anscheinend auf Fe/Mg-Phasen bezogen (JARVIS et al. 1994). Andere biogenetische Phosphate, wie die südfranzösische Conodonten aus dem unteren Devon (GRANDJEAN-LÉCUYER et al. 1993), haben ein ungewöhnliches REE-Verteilungsmuster. Dabei sind die mittleren Elemente Sm, Eu, Gd und Tb im Vergleich zu den äußeren Elementen der LREE und HREE angereichert. Das Verteilungsmuster der REE in den Phosphoriten der San Juan-Einheit zeichnet sich durch das seawatter pattern aus (Abb. 6-23).

	Phosphorite	M-Phosphorite	Sandsteine	Tonsteine	Kalksteine	Tuffe
La	50,79	36,95	25,94	19,27	4,20	12,57
Ce	50,24	45,23	42,51	34,84	5,91	33,09
Pr	8,48	6,90	4,39	3,78	1,26	3,38
Nd	24,23	18,40	19,26	15,53	2,15	16,86
Sm	4,80	4,15	4,25	3,51	1,31	3,6
Y	77,87	55,35	33,90	22,73	8,91	7,5
Σ REE	138,54	111,63	96,36	76,93	14,82	69,51
Ce-Anomalie	-0,24	-0,15	-0,07	-0,03	-0,09	0,04

Tab. 6-6 Durchschnittliche Werte der Ce-Anomalie und der Konzentrationen von REE und Y in den Sedimenten der San Juan-Einheit.

6.3.3.6.1 Verteilung der REE in den Sedimenten der San Juan-Einheit

Phosphorite sind generell im Vergleich zu anderen Sedimenttypen ein x-fach angereicherter an REE und Y. ALTSCHULER (1980) beschreibt einen REE-Konzentrationsbereich von 77 bis zu 860 ppm bei 13 Phosphoriten verschiedener Herkunft. Nach ALTSCHULER (1980) enthalten marine Phosphorite im Durchschnitt 462 ppm Σ REE und 275 ppm Y, während marine shales nur durchschnittliche 220 ppm Σ REE und 30 ppm Y enthalten.

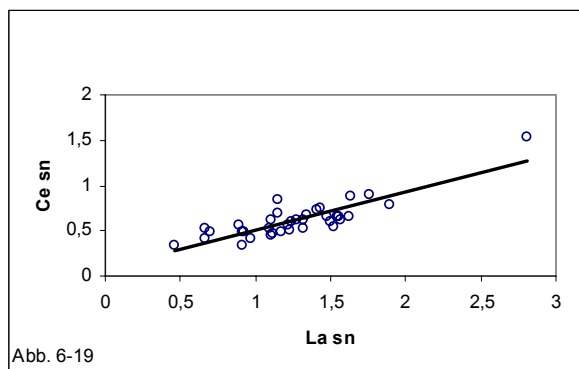


Abb. 6-19

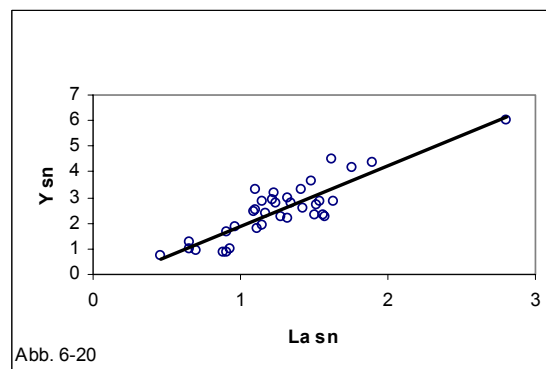


Abb. 6-20

Abb. 6-19 und 6-20 Korrelationsdiagramme für die mit shale normierten Gehalte an La und Ce bzw. La und Y in den Phosphoriten der San Juan-Einheit.

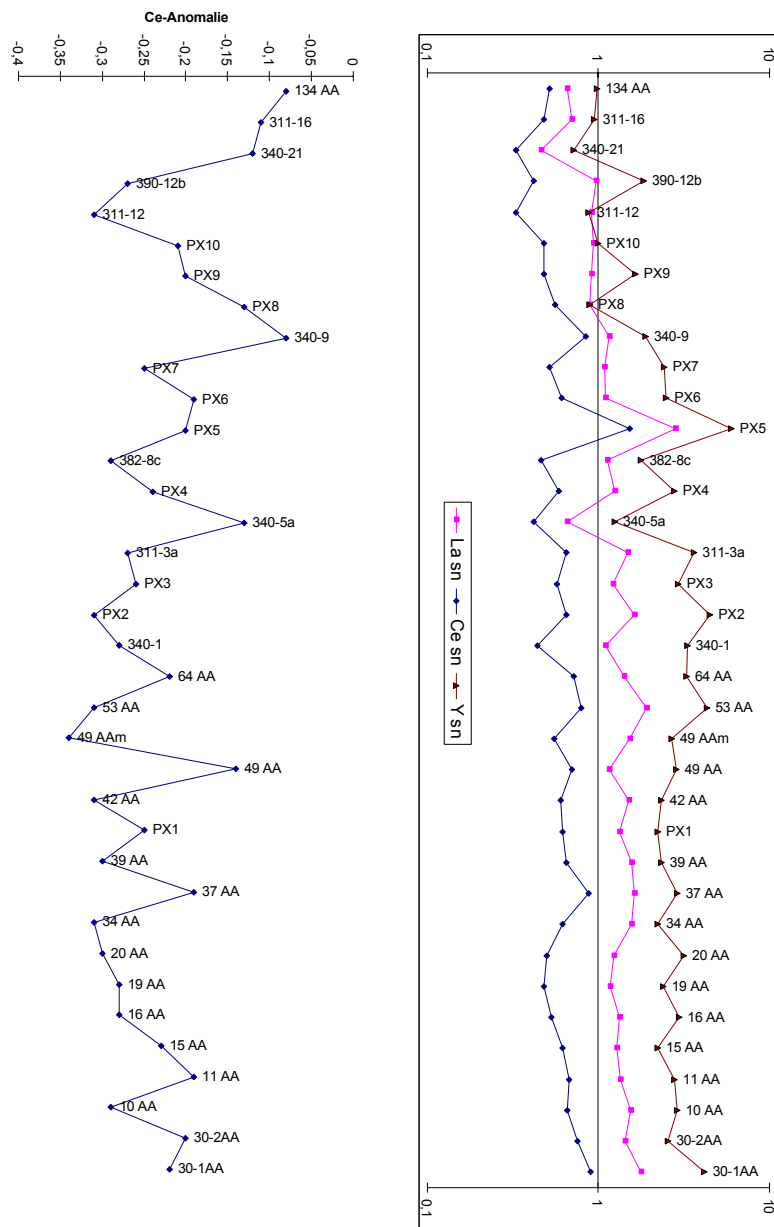


Abb. 6-21 Graphische Darstellung der Ce-Anomalie und der normierten Gehalte von La, Ce und Y in den Phosphoriten über den Profilverlauf der San Juan-Einheit. Elementwerte sind nach shale von PIPER (1974) normiert und logarithmisch dargestellt.

In der Sedimentfolge der San Juan-Einheit enthalten Phosphorite mit durchschnittlichen 139 ppm \sum REE (La, Ce, Pr, Nd und Sm) und 78 ppm Y die höchsten Konzentrationen an diesen Spurenelementen (Tab. 6-6). Damit sind die REE- und Y-Konzentrationen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit im Vergleich zu den von ALTSCHULER (1980) eingeführten durchschnittlichen Konzentrationswerten für Phosphorite nicht besonderes auffällig. Da aber die Nebengesteine in der San Juan-Einheit grundsätzlich niedrigere REE- und Y-Konzentrationen als die Phosphorite enthalten (Tab. 6-6), kann es angenommen werden, dass der frankolithische Sedimentanteil mit diesen Spurenelementen angereichert ist.

Diese Anreicherung geschah offensichtlich durch Ionenaustausch, grundsätzlich von Ca^{2+} durch REE^{3+} und Y^{3+} (Tab. 6-1). Im Vergleich zu den Konzentrationen von REE und Y in Tonschiefern von PIPER (1974) zeigt die überwiegende Anzahl der Feinsedimente in der San Juan-Einheit eine Konzentrationsverarmung dieser Elemente (Abb. 6-22). REE und Y zeigen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit eine hochsignifikante Korrelation miteinander (Abb. 6-19, 6-20, 6-21 und 7-3). Die Verteilung der Konzentration von diesen Elementen ist unter den Phosphoriten der San Juan-Einheit unterschiedlich stark und zeigt keinen logischen Ablauf im Profilverlauf (Abb. 6-21).

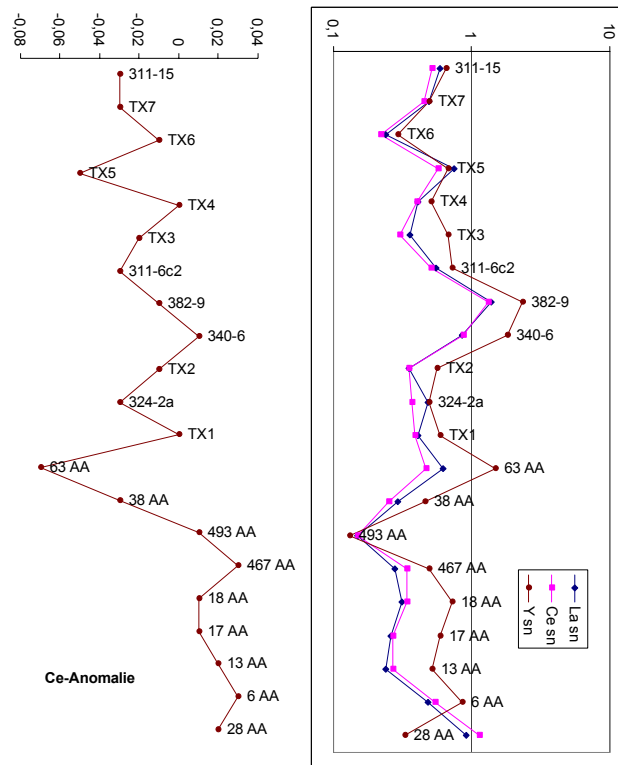


Abb. 6-22 Graphische Darstellung der Ce-Anomalie und der normierten Gehalte von La, Ce und Y in den Feinsteinen über den Profilverlauf der San Juan-Einheit. Elementwerte sind nach shale von PIPER (1974) normiert und logarithmisch dargestellt.

Mit 350 ppm Σ REE und 200 ppm Y sind die Konzentrationen von diesen Spurenelementen in der Phosphoritlage „PX5“ für die Phosphorite der San Juan-Einheit außergewöhnlich hoch (Abb. 6-21). Diese Phosphoritlage ist nur einige cm dick und wird fast direkt von der Phosphoritlage „PX6“ aufgelagert. „PX6“ ist die Phosphoritlage mit dem höchsten organischen Gehalt in der San Juan-Einheit. Zwischen der Phosphoritlage „PX5“ und den anderen Phosphoriten in der San Juan-Einheit kommen praktisch keine physikalischen Unterscheidungsmerkmale bei ihren phosphatischen Komponenten vor.

Die tertiären Phosphorite der San Gregorio-Formation (s. 1.1.2 und 2.3), die im südlichen Niederkalifornien bei La Purísima aufgeschlossen sind (Abb. 1.3 und 2.7), enthalten durchschnittliche 138 ppm Σ REE und 80 ± 43 ppm Y (KRACHT 1996). Damit liegen die REE- und Y-Konzentrationswerte sowohl in den Phosphoriten der San Gregorio-Formation als auch in den Phosphoriten der San Juan-Einheit fast gleich hoch. Beide Phosphoritvorkommen befinden sich im südlichen Niederkalifornien ca. 250 km voneinander

entfernt. Sie zeigen aber ähnliche geochemische Eigenschaften in ihren Phosphoriten. Dies weist auf ähnliche Prozesse und Ablagerungsbedingungen hin, die die Bildung der phosphatischen Komponenten in beiden Vorkommen begünstigten. PIPER (1991) beschreibt ähnliche Ablagerungsbedingungen für die Phosphorite beider stratigraphischen Einheiten, allerdings etwas pelagischer bei den Phosphoriten der San Gregorio-Formation.

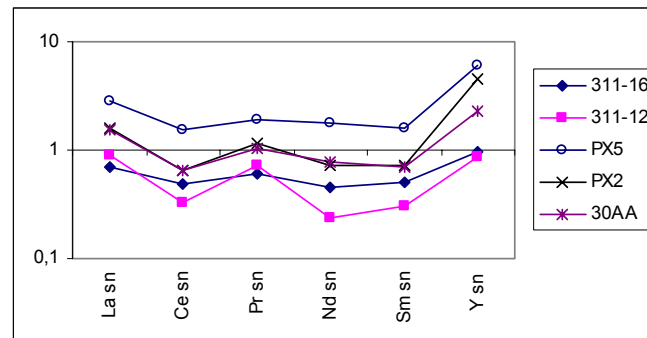


Abb. 6-23 Graphische Darstellung des REE- und Y-Verteilungsmusters in fünf dafür ausgewählten Phosphoriten der San Juan-Einheit. Die Werte sind normiert nach shale von PIPER (1974).

6.3.3.6.2 Ce-Anomalie in den Sedimenten der San Juan-Einheit

Ce kommt in der Natur als Ce^{3+} und Ce^{4+} vor. Die Wertigkeitsveränderung von Ce^{3+} zu Ce^{4+} ist verbunden mit etwa 15 % Reduktion des Ce-Radius und mit der Änderung des Ce-Zustands im ozeanischen Milieu, d. h. vom gelösten bei Ce^{3+} zum ungelösten bei Ce^{4+} . In der 4^{+} -Oxidationsstufe wird Ce in unlösliche Verbindungen von organischen Phasen und von Fe/Mn-Oxiden und -Hydroxiden rapid aufgenommen. Dadurch tendiert der Gehalt des gelösten Ce zu sinken. Dieser Prozess führt schließlich zur Bildung der negativen Ce-Anomalie.

Die Kalkulation der Ce-Anomalie (Ce^*) erfolgt durch die Interpolationsberechnung der normierten Konzentrationen von La, Nd und Ce (REEn) mit folgender Formel:

$$Ce^* = \log [3 Ce_n / (2 La_n + Nd_n)]$$

Dabei signalisiert der Wert Null keine Anomalie. Werte über Null deuten auf positive und unter Null auf negative Anomalien hin.

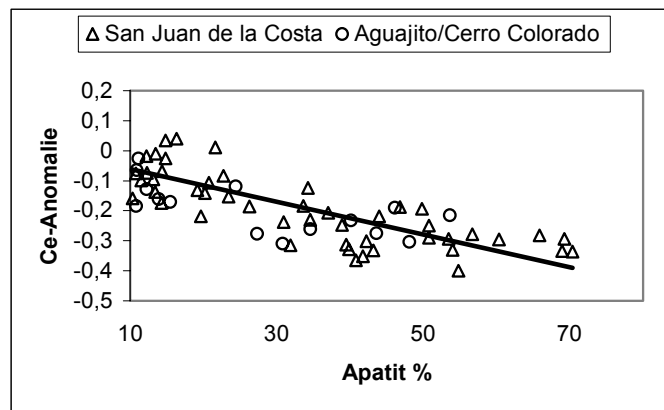


Abb. 6-24 Graphische Gegenüberstellung zwischen dem Apatitgehalt und der negativen Ce-Anomalie in den phosphatreichen Sedimenten der San Juan-Einheit. Die Gesteinsproben stammen aus San Juan de la Costa (.) und Aguajito/Cerro Colorado bei El Cien (.) (s. Abb. 1.1. und 1.2).

Mit keiner eindeutig feststellbaren Ce-Anomalie zeigt im Allgemeinen die oberste Wasserschicht in den marinen Bereichen ein ähnliches REE-Verteilungsmuster wie bei dem „upper crust“. Dieses chemische Merkmal wird vor allem durch einen starken Einfluss des kontinentalen äolischen Eintrags im oberflächennahen Meerwasser geprägt. In den ozeanischen Bereichen ist der Wert der Ce-Anomalie stark vom Sauerstoffgehalt abhängig. Dabei treten positive Ce-Anomalien in stark reduzierenden bis anoxischen Milieus auf (DE BAAR et al., 1983; ELDERFIELD & SHOLKOVITZ 1987), erfolgen durch die Reduktion des schwer löslichen Ce^{4+} zu Ce^{3+} . Schwach bis stark negative Ce-Anomalien treten in sauerstoffreicheren Ablagerungen des Schelfs und der Tiefsee auf (JARVIS et al. 1994). Unter ozeanischen Milieus (sowohl des Pazifiks wie auch des Atlantiks) steht im Allgemeinen eine Steigerung des negativen Ce-Anomalie-Werts in Zusammenhang mit der Zunahme der Wassertiefe (DE BAAR et al. 1983, 1985) (Abb. 6-25). Voraussetzung hierfür ist ein ausreichender Sauerstoffgehalt, der die Oxidationsumwandlung von Ce^{3+} zu Ce^{4+} ermöglicht. Süßwasser, das durch den Flusseintrag in küstennahes Meerwasser befördert wird, enthält in den meisten Fällen keine oder nur eine leicht positive Ce-Anomalie. KEASLER und LOVELAND (1982) beschreiben dennoch eine schwach negative Ce-Anomalie in der Lösungsfracht aus den Flussgewässern im Nordwesten der Vereinigten Staaten (Abb. 6-25). Somit kann unter Umständen schwer beurteilt werden, unter welchen Bedingungen sedimentäres Material mit einer schwachen negativen Ce-Anomalie abgelagert wird.

Mit einem durchschnittlichen Wert von $-0,24$ verfügen alle Phosphorite in der San Juan-Einheit über eine negative Ce-Anomalie (Tab. 6-6; Abb. 6-21; Anhang IV, Abb. IV.3). Die Werte der negativen Ce-Anomalie und des Phosphorgehalts in diesen Lagen zeigen eine hohe Beziehung zueinander (Abb. 6-24). Beide chemischen Merkmale in diesen Lagen stehen aber in keinem Zusammenhang mit der Platzierung einzelner Phosphorite im Profilverlauf der San Juan-Einheit (Abb. 6-21). Höchstnegative Ce-Anomalien erreichen in den Phosphoriten der San Juan-Einheit einen Wert von ca. $-0,4$ (Abb. 6-25). Frankolith selbst verfügt in den Sedimenten der San Juan-Einheit über einen durchschnittlichen Wert von $-0,56$ (Abb. 6-25). Dieser Durchschnittswert der Ce-Anomalie im Frankolith ist nach dem durchschnittlichen Ce-Anomalie/Apatit-Verhältnis in den Phosphoriten der San Juan-Einheit berechnet worden (Abb. 6-24).



Abb. 6-25 Vergleichsdarstellung der Bereiche der Ce-Anomalien in unterschiedlichen Wässern und in den Phosphoriten und Feinsedimenten der San Juan-Einheit. Daten der Flusswässer stammen aus den nordwestlichen Flüssen der Vereinigten Staaten (KEASLER und LOVELAND 1982). Dargestellt nach DE BAAR et al. (1983, 1985) sind die drei mittleren Linien, die die Werte der Ce-Anomalie im Meereswasser des pazifischen Raums bei unterschiedlichen Tiefen darstellen. Auf der rechtsäußersten Diagrammseite findet sich der durchschnittliche Ce-Anomalie-Wert des Apatits (-0,56; berechnet) der phosphatreichen Sedimente der San Juan-Einheit. Ebenfalls sind die Ce-Anomalie-Werte der Feinsedimente und der Phosphorite in der San Juan-Einheit dargestellt.

Marine Nebengesteine enthalten in der San Juan-Einheit überwiegend eine schwach negative Ce-Anomalie (Abb. 6-22; Anhang III, Tab. III.3). Ihre durchschnittlichen Werte liegen zwischen $-0,09$ und $-0,03$ (Tab. 6-6). Die schwach negative Ce-Anomalie in diesen Lagen ist höchstwahrscheinlich durch das Auftreten phosphatischer Sedimentkomponenten hervorgerufen. In der Sedimentfolge der San Juan-Einheit kommen aber auch mehrere sandige und feinklastische Lagen vor, die über keine oder sogar über eine leicht positive Ce-Anomalie verfügen. Die Mehrzahl der feinklastischen Lagen mit einer leicht positiven Ce-Anomalie befindet sich im untersten Profilbereich der San Juan-Einheit (Abb. 6-22; Anhang II, Abb. II.2 und Abb. II.3). Mit einem Durchschnittswert von $0,04$ verfügen die Tuffe in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit über eine schwach positive Ce-Anomalie (Tab. 6-6).

7 Hinweise auf das Bildungsmilieu der phosphatischen Körner

Der Bildungsraum der Phosphogenese in den Sedimenten der San Juan-Einheit entspricht einer Sauerstoffminimumzone (OMZ) in einem ausgedehnten marinen Gebiet mit upwellings. Auftriebsströmungen begünstigten zum einen eine überdurchschnittliche Bioproduktivität in der durchlichteten Wasserschicht und zum anderen eine Ausbreitung der OMZ (Abb. 7-1b). Innerhalb der OMZ traten höchstwahrscheinlich zwei unterschiedliche Bildungszonen auf, in denen die Phosphogenese unter relativ ähnlichen authigenen Bedingungen stattfand (Abb. 7-1b). In der tieferen „K-Zone“ bildeten sich in Feinsedimenten phosphatische Konkretionen und meist kleinwüchsige Peloiden. Die Feinlaminiierung, sowie der relativ hohe organische Gehalt in einigen von diesen Feinsedimenten deuten auf ruhige Ablagerungsbedingungen eines sauerstoffarmen Milieus hin. Phosphatische Körner, die vor allem in den Phosphoriten der San Juan-Einheit allochthon vorkommen, sind im Vergleich zu den phosphatischen Konkretionen in der küstennäheren „P-Zone“ formiert (Abb. 7-1b).

Phosphorite in der San Juan-Einheit sind allochthone Einschaltungen zwischen Feinsedimenten, die durch Massentransportprozesse gebildet sind (Abb. 7-1c/d). Dabei sind phosphatische Körner der P-Zone im Zusammenhang mit anderen nicht phosphatischen Komponenten durch Sedimentverlagerung in einen tieferen Ablagerungsbereich verfrachtet worden (Abb. 7-1c). Phosphorite bildeten sich schließlich durch die Ablagerung des allochthonen Materials, das ein großes Areal des tieferen feineren Sediments überdeckte (Abb. 7-1d).

Phosphatische Körner in den Phosphoriten der San Juan-Einheit setzen sich aus Peloiden, Ooiden, Koprolithen, Intraklasten, Knochenfragmenten und Zähnen zusammen. Autochthone phosphatische Konkretionen kommen hingegen in der San Juan-Einheit nur in einigen feinklastischen Lagen vor. Im Vergleich zu den anderen phosphatischen Körnern in der San Juan-Einheit enthalten phosphatische Konkretionen einen viel höheren Anteil von Siliziumdioxid. Dieses kieselige Material hat höchstwahrscheinlich einen überwiegend biogenen Ursprung aus der Auflösung von Diatomeenschälchen. Der hohe biogene SiO_2 -Anteil und der relativ hohe organische Gehalt in diesen Feinsedimenten sprechen für ein nährstoffreiches Bildungsmilieu mehrere Kilometer vor der Küste mit intensiven upwellings. Auftriebsgebiete lassen sich von dem Auftreten von Diatomeen, den hohen organischen Gehalten und der Phosphogenese charakterisieren (CALVERT & PRICE 1983).

Eine große Anzahl der phosphatischen Körner in den Sedimenten der San Juan-Einheit ist mehr oder weniger stark (um)phosphatisiert. Mit Zunahme der (Um)Phosphatisierung steigt die geochemische Reife des apatitischen Materials. Dieser Reifungsprozess zeichnet sich durch eine Gehaltssteigerung von bestimmten Elementen wie U, Sr, F, usw. im Frankolith aus. Nach einer Sättigung des Fluors bei ca. 4% F in einem phosphatischen Kornmaterial von ca. 32% P_2O_5 blieb der F-Gehalt in den phosphatischen Körnern der San Juan-Einheit fast unverändert. Dies deutet auf einen geringfügigen F-Verlust im Frankolith durch diagenetische Vorgänge. Etwas komplexer zeigt sich das Sr/P-Verhältnis in den phosphatischen Körnern der San Juan-Einheit. Abweichungen in den Sr/P-Werten lassen sich als Folge eines Zwei-Phasen-Reifprozesses interpretieren. Bei den phosphatischen Konkretionen und Knochenfragmenten, die im Vergleich zu den Peloiden chemisch unreifer sind, steigt das Sr/P-Verhältnis im Zusammenhang mit einer Steigerung der Umphosphatisierung (erste Phase der Umphosphatisierung). Im Gegensatz dazu enthalten reifere Peloiden niedrigere und wenig abweichende Sr/P-Werte, die auf eine tiefere Phase der Umphosphatisierung hindeuten. Dies

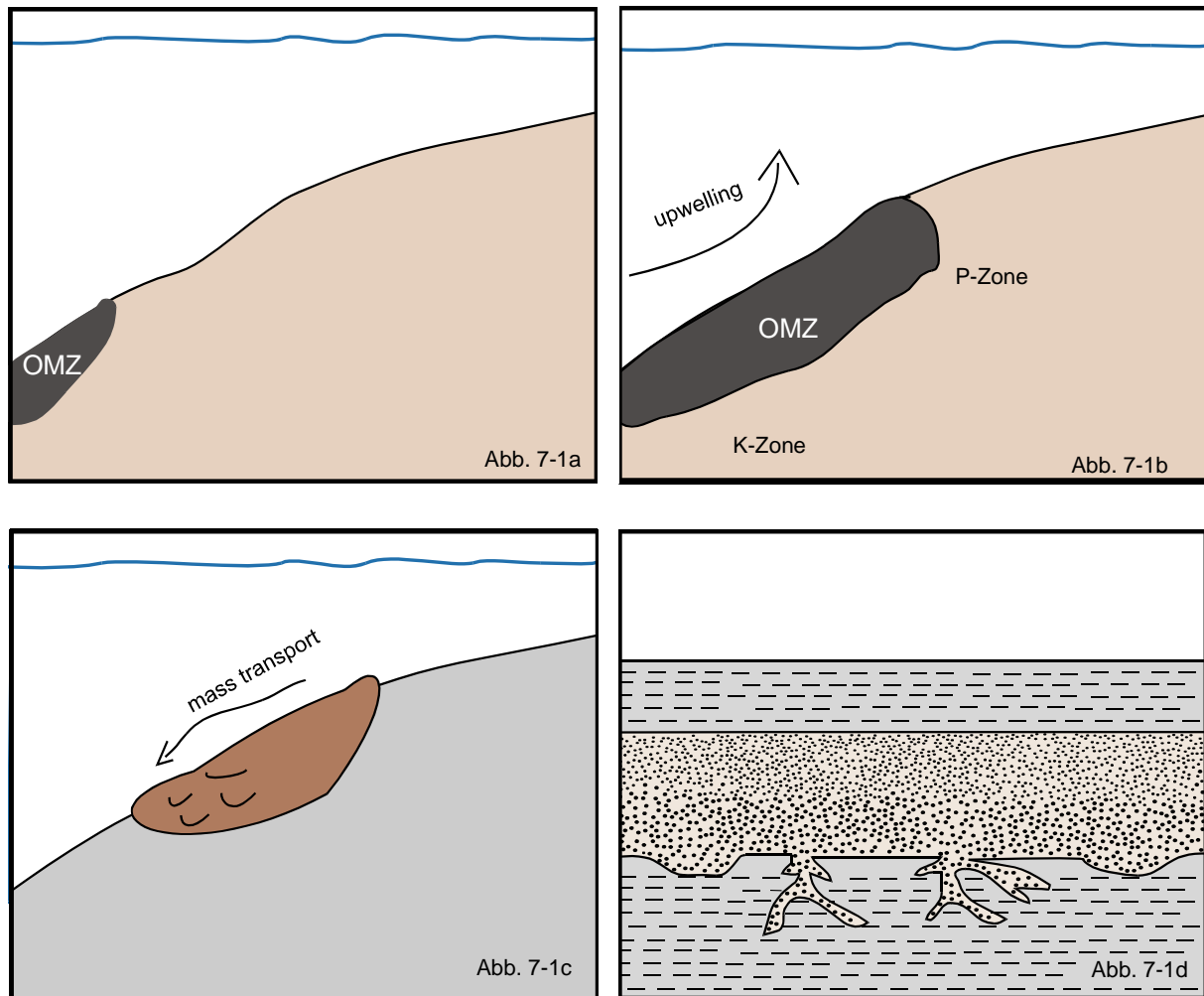


Abb. 7-1 Leichtreduzierende Bedingungen innerhalb der Sauerstoffminimumzone (OMZ) begünstigten in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit die Ausfällung des Frankoliths (7-1a/b). Nährstoffreiche Auftriebsströmungen förderten dabei eine Steigerung der Bioaktivität in der durchlichteten Wasserschicht und die Ausbreitung der OMZ (7-1b). Eustatische Änderungen des Meeresspiegels könnten auch während der Entwicklung der Sedimentfolge der San Juan-Einheit eine besondere Rolle bei der Bildung neuer OMZ gespielt haben (SCHWENNICK 1992). Durch die Ablagerung zahlreicher org. Komponenten und ihre relativ langsame Zersetzung innerhalb der OMZ sammelten sich gelöste org. Phosphate im oberen Sedimentbereich an. Gelöste Phosphate gingen schließlich mit anderen Metall-Ionen eine Verbindung ein und förderten damit die Ausfällung des Frankoliths, hauptsächlich innerhalb der OMZ. Durch die Ausbreitung der OMZ sind zwei phosphatischen Bildungszonen entstanden (7-1b). In der tieferen K-Zone bildeten sich phosphatische Konkretionen und kleine Peloiden in org. reichen Feinsedimenten. Der größte Anteil der phosphatischen Körner, die in den Phosphoriten der San Juan-Einheit allochthon vorkommen, sind in der P-Zone frühdiagenetisch gebildet (Ooide, Peloiden und Koprolithe) oder abgelagert (Knochenfragmente und Kotausscheidungen). Zuletzt sind diese phosphatischen Körner, im Zusammenhang mit anderen nicht phosphatischen Komponenten, durch Massentransportprozesse umgelagert und schließlich auf ein Feinsediment abgesetzt worden (7-1c). Somit sind die Phosphorite in der San Juan-Einheit allochthone Einlagerung zwischen feinklastischen Sedimenten (7-1d). Die P-Zone kommt in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit nicht vor. Die feine Matrix der M-Phosphorite ist höchstwahrscheinlich das einzige Relikt des ursprünglichen Muttersediments, in dem die Phosphogenese in der P-Zone erfolgte.

bedeutet, dass während die erste Phase der Phosphatisierung sich durch eine Steigerung des Sr auszeichnet, die zweite reifere Phase zuerst durch eine Minderung, gefolgt von einer Stabilisierung des Sr/P-Verhältnisses gekennzeichnet ist. Ähnliche Sr/P-Ergebnisse beschreibt

BATURIN (2002) zwischen unlithifizierten und lithifizierten phosphatischen Komponenten in den modernen Sedimenten des Namibia-Schelfs. Dabei enthalten die unlithifizierten Komponenten höhere Sr/P-Werte. Er schildert die Lithifizierung der phosphatischen Komponente als Folge einer weiteren Phosphatisierung. In der OMZ der San Juan-Einheit war die Umphosphatisierung der phosphatischen Körner in der P-Zone geochemisch intensiver als in der K-Zone.

Die geochemischen Ergebnisse der Ce-Anomalie und der REE-Fraktionierung in den Phosphoriten der San Juan-Einheit deuten darauf hin, dass die phosphatischen Körner in diesen Sedimenten in einem marinen Ablagerungsraum gebildet worden sind. Der durchschnittliche Ce-Anomalie-Wert von -0,56 im Mineral Frankolith entspricht einer vorstellbaren Tiefe der Phosphogenese von ca. 200 m (Abb. 6-25). Durch die von upwellings bedingte Ausbreitung der OMZ fand die Apatitbildung in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit auch in einem niedrigeren Milieu statt (Abb. 7-1b).

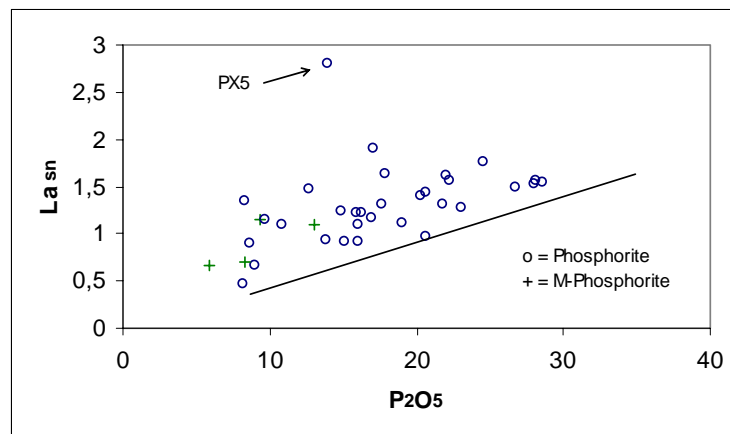


Abb. 7-2 Vergleichsdarstellung zwischen den Konzentrationen von La und P_2O_5 in den Phosphoriten der San Juan-Einheit. La ist mit dem La-Wert in „shale“ von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) normiert. Überdurchschnittlich hoch ist der La-Gehalt in der Phosphoritlage PX5. M-Phosphorite, die ähnliche La/ P_2O_5 -Werte wie die matrixarmen Phosphorite zeigen, sind mit einem Kreuz gekennzeichnet.

Nach Erkenntnis der Faktorenanalyse erfolgte in den Sedimenten der San Juan-Einheit die Anreicherung von REE und Y im Frankolith über ähnliche Vorgänge (Abb. 7-3). Dabei sind REE und Y in die Sedimente der San Juan-Einheit hauptsächlich über hydrogenetischen Input verfrachtet worden. Abweichungen bei dem Verhältnis zwischen diesen Spurenelementen und P deuten auf Variationen in ihrer Anreicherung im Frankolith hin, die vor allem durch unterschiedliche zeitintensive Adsorptionsperioden hervorgerufen wurden. Im Vergleich zum F, das während der Phosphogenese relativ schnell schon in einer pre-frankolithischen Phase aufgenommen und damit gesättigt werden kann, benötigen REE und Y eine längere frühdiagenetische Adsorption/Sättigungsperiode. In Gegenüberstellung zu anderen Phosphoriten (z.B. ALTSCHULER 1980) sind die REE- und Y-Gehalte in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nicht besonderes auffällig. Somit erfolgten in den Sedimenten der San Juan-Einheit sowohl eine schnelle Ausfällung des Frankoliths als auch eine relativ rapide Bildung der phosphatischen Körner.

Die Phosphoritlage „PX5“ enthält eine für die Phosphorite der San Juan-Einheit überdurchschnittliche Anreicherung von REE und Y im Frankolith (Abb. 7-2). Ihre

phosphatischen Körner unterscheiden sich aber in keinem weiteren Aspekt von den phosphatischen Körnern anderer Phosphorite in der San Juan-Einheit. M-Phosphorite, die vermutlich einen hohen Anteil des Muttersediments enthalten, wo die Bildung der phosphatischen Körner ursprünglich vorkam, zeigen ähnliche REE/P-Verhältnisse wie die matrixarmen und energiestärker umgelagerten Phosphorite (Abb.7-2). Es ist anzunehmen, dass die Adsorption von REE und Y in Frankolith grundsätzlich in einer frühdigenetischen Bildungsphase im Kontakt mit dem Umgebungswasser stattfand. Im Gegensatz dazu spielten postsedimentäre Aufarbeitungen, wie die Umlagerung der phosphatischen Körner keine oder nur eine unwesentliche Rolle als sekundäre Vorgänge, die eine weitere hydrogenetische Anreicherung der REE und des Y im Frankolith begünstigten.

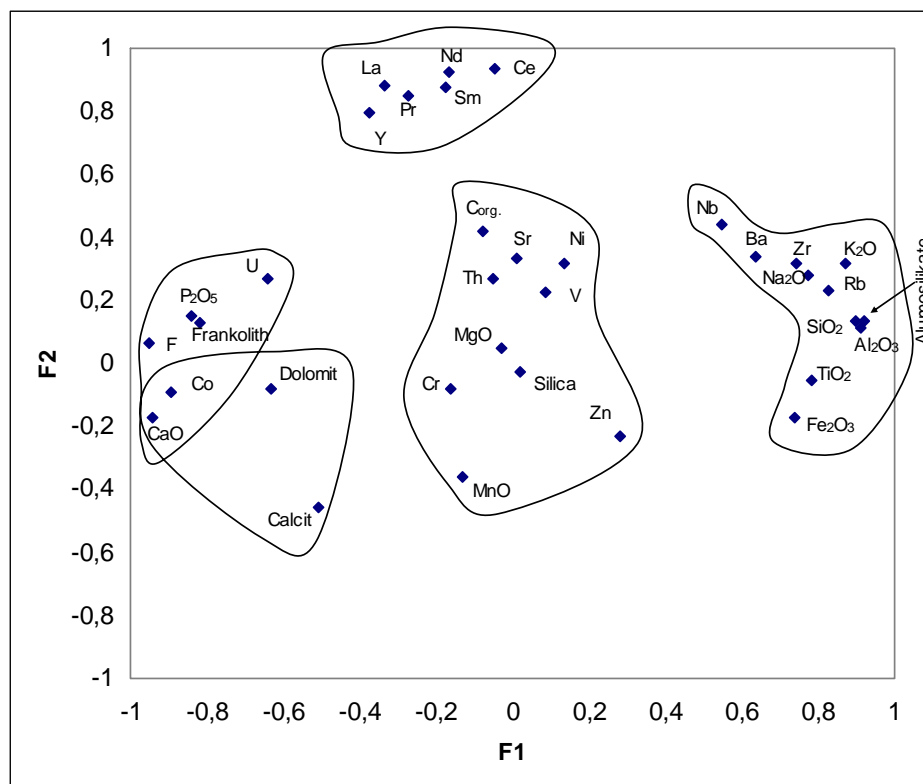


Abb. 7-3 Gruppierung der Elemente in den Phosphoriten der San Juan-Einheit nach Faktorenanalyse ihrer Verteilung und Verhältnisse miteinander. REE und Y zeigen untereinander eine enge Zusammengehörigkeit. Terrigene Elemente sind im Zusammenhang mit Al_2O_3 gruppiert. P_2O_5 , F, U und CaO sind wichtige Bestandteile des Frankoliths. Ni, V, Zn und Cr sind Elemente mit einer biologischen Funktion im marinen Bereich.

In den Sedimenten der San Juan-Einheit kommt das Element Fe hauptsächlich als chemischer Bestandteil der Terrigene vor. Andererseits spielte Fe sehr wahrscheinlich eine besondere Rolle in der Phosphogenese der San Juan-Einheit. Obwohl Fe ein häufig auftretendes Element in der Erdkruste ist, ist dieses Element ein biolimitierender Faktor in etwa 40% der Oberfläche der modernen Ozeane (MOORE et al. 2002). Denkbar ist, aufgrund einer erheblichen Bioproduktivität in der photischen Wasserschicht, eine hohe Suspension von organischen und anorganischen Fe/Mn-Oxid -Hydroxide in der oberoligozänen Wassersäule nordwestlichen Mexikos. Fe/Mn-Oxid -Hydroxide verfügen über die Fähigkeit Metall-Ionen aus dem Meerwasser zu adsorbieren, können aber auch von der Biomasse aufgenommen oder unter reduzierenden Bedingungen abgebaut werden.

Dass gelöstes Fe von den organischen Fe^{3+} -Verbindungen im Meerwasser gebunden werden kann (chelation), ist seit den Forschungsergebnissen von VAN DEN BERG (1995), RUE & BRULAND (1995) und WU & LUTHER (1995) bekannt. RUE & BRULAND (1995, 1997) untersuchten die Stabilität von Fe-Verbindungen in Oberflächenwässern des Nord- und äquatorialen Pazifiks. Sie teilen sie in zwei Klassen ein: L_1 -Klasse (stabil) und L_2 -Klasse (weniger stabil). In Bezug auf die Arbeit von RUE & BRULAND (1995, 1997) konnten oberoligozäne Mikroorganismen Fe, P und andere Metalle aus den organischen Fe^{3+} -Verbindungen, vor allem aus der L_2 -Klasse, schon innerhalb des oxischen Bereiches der Wassersäule aufnehmen und schließlich als lebende Träger in einem sauerstoffarmen Milieu freisetzen. Eine große Anzahl der Fe-Moleküle gelangte zusätzlich über hydrogenetischen Input ins Sediment. Durch die Reduzierung des Fe^{3+} in Fe^{2+} innerhalb der OMZ wurden Fe, P und andere Metalle in gelöster Form aus den Eisenverbindungen freigesetzt. Zuletzt spielte die mikrobielle Aktivität auch eine hochsignifikante Rolle bei der Freisetzung von org. Phosphaten im Sedimentbereich. Intensität und Geschwindigkeit der frankolithischen Ausfällung wurden schließlich in der Sedimentfolge der San Juan-Einheit u.a. von der Konzentration gelöster Phosphate streng reguliert.

Die besonders hohen Konzentrationen von mehreren Spurenelementen mit einer biologischen Funktion in den Phosphoriten der San Juan-Einheit sprechen für ein nährstoffreiches Milieu der Phosphogenese. PIPER (1991) beschreibt in diesen Sedimenten hohe Cd- und Cu-Gehalte. Cd ist ein Spurenelement, das in marinem Plankton stark angereichert vorkommt (BRUMSACK 1986). Zum großen Teil sind die Spurenelemente Ni, V, Cr und Zn sowohl in den Phosphoriten wie auch in den Feinsedimenten der San Juan-Einheit auf einen biogenen Ursprung zurückzuführen. Neben dem biogenen Ursprung von Cr und V beschreibt PIPER (1991) eine zusätzliche marine Ausfällung und Adsorption von diesen Spurenelementen an Partikeln, die in einem sauerstoffarmen Milieu durch die Reduktion von Cr^{3+} und VO^{2+} auf CrO_4^{2-} und VO_3^- begünstigt wird. Dies scheint in den Phosphoriten der San Juan-Einheit bei Cr stärker gewesen zu sein. In diesen Lagen korreliert aber V hochsignifikant mit dem Bioelement Ni (Abb. 7-2). Als „sligth surface depletion element“ kommt V in der obersten Schicht der Wassersäule nur in geringfügigen Konzentrationen. Das hohe V/Ni-Verhältnis in den Phosphoriten und Feinsedimenten der San Juan-Einheit spräche für einen tieferen Bereich des größten Teils der ursprünglichen Nährstoffe, die von upwellings in ein flacheres Milieu verfracht wurden, wo sie in die Biomasse der Produzenten aufgenommen oder auch als org. Partikelchen abgelagert wurden. Wie bei der Verteilung der Spurenelemente mit einer biologischen Funktion indiziert die relativ hohe Anzahl von Knochenfragmenten in den Phosphoriten der San Juan-Einheit eine hohe Bioproduktivität.

8 Literaturverzeichnis

- ALATORRE, A.E. (1977): Estudio estratigráfico de yacimientos de roca fosfórica de la Formación Monterrey, en la zona de San Hilario Mpio. de La Paz, Baja California Sur, México. - Dipl.-Arb. Escuela Sup. Ing. y Arquitect. México D. F.: 87 S.; México D. F. [unveröff.].
- ALATORRE, A.E. (1988): Stratigraphy and depositional environments of the phosphorite-bearing Monterrey Formation in Baja California Sur, Mexico. - *Econ. Geol.*, **83**(8): 1918-1930; Lancaster.
- ALTSCHULER, Z.S. (1980): The geochemistry of trace elements in marine phosphorites: Part-1. Characteristic abundances and enrichment. - In: BENTOR, Y.K. (Hrsg.): *Marine phosphorites; geochemistry, occurrence and genesis.* – SEPM Spec. Publication, **29**: 19-30; Tulsa.
- ALTSCHULER, Z.S., CLARKE, R.S. & YOUNG, E.J. (1958): Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. – *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **314D**: 45-90; Washington, D.C.
- AMES, L.L. Jr. (1959): The genesis of carbonate apatites. – *Econ. Geol.*, **54**: 829-841; New York.
- APPLEGATE, S.P. (1986): The El Cien Formation, strata of Oligocene and early Miocene age in Baja California Sur. - *Rev. Inst. Geol. Univ. Nac. Autón. México*, **6**(2): 145-162; México D.F.
- ARTUHR, M.A. & JENKYN, H.C. (1981): Phosphorites and paleoceanography. - *Oceanological Acta, Proceeding 26th International Geological Congress, Geology of Oceans Symposium*: 83-96; Paris.
- BATURIN, G. N. (2000): Formation and evolution of phosphorite grains and nodules on the Namibian shelf, from Recent to Pleistocene. – In: GLENN, C.R., PRÉVOT-LUCAS, L. & LUCAS, J. (Hrsg.): *Marine authigenesis: from global to microbial.* – SEPM Spec. Publication, **66**: 185-199; Tulsa.
- BEAL, C.H. (1948): Reconnaissance of the geology and oil possibilities of Baja California, Mexico. - *Geol. Soc. Amer. Mem.*, **31**: 1-138; Baltimore.
- BENTOR, Y.K. (1980): *Marine phosphorites; geochemistry, occurrence and genesis.* – SEPM Spec. Publication, **29**; Tulsa.
- BOUMAN, A.H. (1962): *Sedimentology of some flysch deposits: A graphic approach to facies interpretation*: 168 S.; Amsterdam (Elsevier Publ. Co.).
- BRULAND, K.W. (1983): Trace elements in sea water. – In: ILEY, J.P. & CHESTER, R. (Hrsg.): *Chemical Oceanography*, **8**: 157-220; London (Academic Press).

- BRULAND, K.W. (1989): Complexation of cadmium by natural organic ligands in the central North Pacific. – *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 269-285; Waco.
- BRULAND, K.W. & LOHAN, M.C. (2004): Controls of trace metals in seawater. - In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (Hrsg.): *Treatise on geochemistry*, **6** - The oceans and marine geochemistry: 23-47; San Diego, Oxford (Elsevier Pergamon).
- BRUMSACK, H.J. (1986): The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. – In: SUMMERHAYES, C.P. & SHACKLETON, N.J. (Hrsg.): *North Atlantic palaeoceanography*. – *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, **21**: 447-462; Oxford.
- BURNETT, W.C. (1977): Geochemistry and origin of phosphorite deposits from off Peru and Chile. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **88**(6): 813-823; New York.
- BURNETT, W.C., CULLEN, D.J. & McMURTRY, G.M. (1987): Open-oceans phosphorites: In a class by themselves?: - In: TELEKI, P.G., DOBSON, M.R., MOORE, J.R. & STACKELBERG, U. VON (Hrsg.): *Marine minerals: Advances in research and resource assessment*. – NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, **194**: 119-135; Dordrecht (Niederlande) (D. Reidel Verlag).
- BUSHINSKY, G.I. (1966): The origin of marine phosphates. - *Lith. and Min. Res.*, **3**: 292-311; Lancaster.
- CANFIELD, D.E. (1994): Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. – *Chem. Geol.*, **114**: 315-329; Amsterdam.
- CHESTER, R. (2000): *Marine Geochemistry*: 506 S.; Oxford (Blackwell Science Ltd.).
- CHIEN, S.H. & BLACK, C.A. (1976): Free energy of formation of carbonate apatites in some phosphate rocks. – *J. Soil Sci. Soc. Amer.*, **40**: 234-239; Madison.
- CLARK, R.B. (1992): *Kranke Meere? Verschmutzung und ihre Folgen*: 266 S.; Heidelberg, Berlin, New York (Spektrum Akademischer Verlag).
- COOK, P.J. & McEHLINNY, M.W. (1979): A re-evaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. – *Econ. Geol.*, **74**: 315-330; New York.
- CSERNA, Z. DE (1989): An outline of the geology of Mexico. - In: BALLY, A.W. & PALMER, A.R. (Hrsg.): *The geology of North America - An overview*. - *The geology of North America*. - *Geol. Soc. Amer.*, **A**: 233-264; Boulder.
- CYPIONKA, H. (1999): *Grundlage der Mikrobiologie*: 277 S.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer Verlag).
- D'ANGLEJAN, B.F. (1963): Sobre la presencia de fosforitas marinas frente a Baja California, México. – *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, **26**(2): 95-101; México D.F.

- D'ANGLEJAN, B.F. (1967): Origin of marine phosphorites off Baja California, Mexico. - *Marine Geol.*, **5**(1): 15-44; Amsterdam.
- DARTON, N.H. (1921): Geologic reconnaissance in Baja California. - *J. Geol.*, **29**(8): 720-748; Chicago.
- DE BAAR, H.J.W., BACON, M.P. & BREWER, P.G. (1983): Rare earth distributions with positive cerium anomaly in the western North Atlantic Ocean. - *Nature*, **301**: 324-327; London.
- DE BAAR, H.J.W., BACON, M.P., BREWER, P.G. & BRULAND, K.W. (1985): Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 1493-1959; New York.
- DIRECCION GENERAL DE GEOGRAFIA DEL TERRITORIO NACIONAL (Hrsg.) (1987): Carta Geológica 1:1.000.000, Hoja La Paz. - 2. *Aufl.*; México D.F.
- DOTT, R.H. Jr. & BOURGEOIS, J. (1982): Hummocky stratification: Significance of its variable bedding sequences. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **93**: 663-668; New York.
- DONNELLY, T.H., SHERGOLD, J.N. & BARNES, C.J. (1990): Events leading to global phosphogenesis around Proterozoic/Cambrian boundary. - In: NOTHOLT, A.J.G. & JARVIS, I. (Hrsg.): *Phosphorite research and development*. - *Geol. Soc. London Spec. Pub.*, **52**: 273-288; London.
- DUKE, W.L. (1985): Hummocky cross-stratification, tropical hurricanes, and intense winter storms. - *Geol. Soc. Amer. Abstr. & Prog.*, **14**(7): 478; New York.
- DUNHAM, R.J. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. - In: HAM, W.E. (Hrsg.): *Classification of carbonate rocks*. - *AAPG Mem.*, **1**: 108-121; Tulsa.
- EGLINTON, T.I. & REPETA, D.J. (2004): Organic matter in the contemporary ocean. - In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (Hrsg.): *Treatise on geochemistry*, **6** - The oceans and marine geochemistry: 145-180; San Diego, Oxford (Elsevier Pergamon).
- ELDERFIELD, H., HAWKESWORTH, C.J., GREAVES, M.J. & CALVERT, S.E. (1981): Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26A**: 513-528; New York.
- ELDERFIELD, H. & GREAVES, M.J. (1982): The rare earth elements in sea water. - *Nature*, **296**: 214-219; London.
- ELDERFIELD, H. & SHOLKOVITZ, E.R. (1987): The rare earth elements in the waters of reducing nearshore sediments. - *Earth and Planetary Science Letters*, **82**: 280-288; Amsterdam.

- ESCANDON, F.J. (1978): Bosquejo geológico de los depósitos de fosforita de San Juan de la Costa, Baja California Sur: 22 S.; La Paz (Roca Fosfórica Mexicana) [unveröff.].
- EFIMOV, A. A. & POTAPOVA, T. A. (2003): Geochemistry of strontium in layered intrusions: A petrogenetic aspect (The example of the Ioko-Dovyren and some other complexes). – *Geochemistry International*, **41**(8): 753-769; Moscow.
- FIELD M.E., GARDNER, J.V., JENNINGS, A.E. & EDWARDS, B.D. (1982): Earthquake-induced sediment failures on a 0,25° slope, Klamath river delta, California. – *Geol.*, **10**: 542-546; Boulder.
- FISCHER, R., GALLI-OLIVIER, C., GIDDE, A. & SCHWENNICKE, T. (1995): The El Cien Formation of southern Baja California, Mexico: Stratigraphic precisions. - *Newsl. Stratigr.*, **32**(3): 137-167; Berlin, Stuttgart.
- FISCHER, R., GANZ, B. & JUNGBLUT, J. (1997): Cenozoic events in southern Lower California. - *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, **1997**(3-6): 441-451; Stuttgart.
- FLÜGEL, E. (1978): Mikrofazielle Untersuchungsmethoden von Kalken: 454 S.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer Verlag).
- FÖLLMI, K.B. & GRIMM, K.A. (1990): Doomed Pioneers: Gravity-flow deposition and bioturbation in marine oxygen-deficient environments. – *Geol.*, **18**: 1069-1072; Boulder.
- FONSECA, C. (1991): Variaciones petrológicas en la fosforita de la Capa Humboldt con respecto a su espesor, Formación San Gregorio, San Juan de la Costa, Baja California Sur, México. - *Dipl.-Arb. Univ. Autón. Baja Calif. Sur, La Paz*: 126 S.; La Paz [unveröff.].
- FROELICH, P.N., KIM, K.H., JAHNKE, R., BURNETT, W.C., SOUTAR, A. & DEAKIN, M. (1983): Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: Uptake from seawater. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 1605-1612; New York.
- FROELICH P.N., ARTHUR, M.A., BURNETT, W.C., DEAKIN, M., HENSLEY, V., JAHNKE, R., KAUL, L., KIM, K.H., ROE, K., SOUTAR, A. & VATHAKANON, C. (1988): Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: Phosphorite precipitation. - In: BURNETT, W.C. & FROELICH, P.N. (Hrsg.): The origin of marine phosphorite. - The results of the R.V. Robert D. Conrad Cruise 23-06 to the Peru shelf. - *Marine Geol.*, **80**: 309-343; Amsterdam.
- FÜCHTBAUER, H. (1988): Sedimentäre Ablagerungsräume. – In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg.): *Sedimente und Sedimentgesteine*: 865-960; Stuttgart (Schweizerbart).
- FÜCHTBAUER, H. & VALETON, I. (1988): Kieselgesteine. – In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg.): *Sedimente und Sedimentgesteine*: 501-542; Stuttgart (Schweizerbart).
- GALLI-OLIVIER, C., GARDUÑO, G. & GAMIÑO, J. (1986): Storm beds and mudrock layers of the phosphorite-bearing San Gregorio Formation, San Juan de la Costa, Baja California Peninsula, Mexico. - 12. *Int. Sedim. Congr. Canberra, Canberra* [abstract].

- GALLI-OLIVIER, C., GARDUÑO, G. & GAMIÑO, J. (1990): Phosphorite deposits in the Upper Oligocene, San Gregorio Formation at San Juan de la Costa, Baja California Sur, Mexico. - In: BURNETT, W.C. & RIGGS, S.R. (Hrsg.): Phosphate deposits of the world, **3** - Neogene to modern phosphorites: 122-126; Cambridge (Cambridge Univ. Press).
- GANZ, B. (1996): Geologische Kartierung der nördlichen Umgebung von La Purísima (Baja California Sur, Mexiko), fazielle Untersuchung der San Gregorio-Formation und Vergleich mit der San Juan-Einheit. - Dipl.-Arb. Univ. Hannover: 95 S.; Hannover [unveröff.].
- GAMIÑO, J. (1987): Petrología sedimentaria y estratigrafía de las litofacies de fangolita fosfática de la Formación San Gregorio, San Juan de la Costa, Baja California Sur, México. - Dipl.-Arb. Univ. Autón. Baja Calif. Sur, La Paz: 100 S.; La Paz [unveröff.].
- GARDUÑO, G. (1987): Petrología sedimentaria y estratigrafía de las litofacies de fosforita y arenisca feldespática fosfática de la Formación San Gregorio, San Juan de la Costa, Baja California Sur, México. - Dipl.-Arb. Univ. Autón. Baja Calif. Sur, La Paz: 204 S.; La Paz [unveröff.].
- GASTIL, R.G., PHILLIPS, R.P. & ALLISON, E.C. (1975): Reconnaissance geology of the state of Baja California. - Geol. Soc. Am. Mem., **140**: 170 S.; Baltimore.
- GAUDETTE, K., FLIGHT, E.W., TONER, L. & FOLGER, D. (1974): An inexpensive titration method for the determination of total organic carbon in recent sediments. - J. Sedimen. Petrol., **44**(1): 249-253; Menasha.
- GIDDE, A. (1991): Küstensedimente aus dem Miozän von Niederkalifornien, Mexiko: Die Cerro Colorado-Einheit. - Diss. Univ. Hannover: 216 S.; Hannover [unveröff.].
- GILINSKAYA, L.G. (1991): A new type of PO_4^{3-} centres in apatite. - J. Struct. Chem., **31**: 892-898; London.
- GILINSKAYA, L.G., ZANIN, Y.N., KNUBOVETS, R.G., KORNEVA, T.A. & FADEVA, V.P. (1993): Organophosphorus radicals in natural apatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$. - J. Struct. Chem., **33**: 859-870; London.
- GLENN, C.R. (1990): Pore water, petrologic and stable carbon isotopic data bearing on the origin of modern margin phosphorites and associated authigenic phases. - In: BURNETT, W.C. & RIGGS, S.R. (Hrsg.): Phosphate deposits of the world, **3** - Neogene to modern phosphorites: 46-61; Cambridge (Cambridge Univ. Press).
- GLENN, C.R., FÖLLMI, K.B., RIGGS, S.R., BATURIN, G.N., GRIMM, K.A., TRAPPE, J., ABED, A.M., GALLI-OLIVIER, C., GARRISON, R.E., YLIN, A.V., JEHL, C., ROHRLICH, V., SADAQAH, R.M.Y., SCHIDLOWSKI, M., SHELDON, R. & SIEGMUND, H. (1994): Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation. - In: FÖLLMI, K.B. (Hrsg.): Concepts and controversies in phosphogenesis. - Proceeding of the Symposium and Workshop held on 6-10 Sept., 1993, **87**(3): 747-788; Zürich (Eclogae geol. Helv.).

- GOLDBERG, E.D., KOIDE, M., SCHMITT, R.A. & SMITH, H.V. (1963): Rare earth distribution in the marine environment. - *J. Geophys. Res.*, **68**: 4209-4217; Washington.
- GRAHAM, D.W., BENDER, M.L., WILLIAMS, D.F. & KEIGWIN L.D. Jr. (1982): Strontium-calcium ratios in Cenozoic planktonic foraminifera. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 1218-1292; New York.
- GRANDJEAN-LÉCUYER, P., CAPPETA, H. & ALBARÈDE, F. (1993): Rare earth elements in old biogenic apatites. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 2507-2514; New York.
- GRIMM, K.A. (1992): The sedimentology of coastal upwelling systems. - Diss. Univ. of California, Santa Cruz: 431 S., Santa Cruz [unveröff.].
- GRIMM, K.A. & FÖLLMI, K.B. (1994): Doomed pioneers: Allochthonous crustacean tracemakers in anaerobic basinal strata, oligo-miocene San Gregorio-Formation, Baja California Sur, Mexico. - *Palaios*, **9**: 313-334; Ithaka.
- GULBRANDSEN, R.A. (1966): Chemical composition of the phosphorites of the Phosphoria Formation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**: 769-778; New York.
- GULBRANDSEN, R.A. (1970): Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies. - *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **700B**: 9-13; Washington.
- GULBRANDSEN, R.A. & ROBERTSON, E.F. (1973): Inorganic phosphorous in seawater. - In: WILEY, J. (Hrsg.): *Environmental Phosphorous Handbook*: 117-140; New York.
- HAQ, B.U., HARDENBOL, J. & VAIL, P.R. (1987): Chronology of fluctuating sea level since the Triassic. - *Sci.*, **235**(4793): 1156-1167; Washington.
- HARMS, J.C., SOUTHARD, J.B. & WALKER, R.G. (1982): Structures and sequences in clastic rocks. - *SEPM Short Course Lecture Notes*, **9**: 249 S.; Tulsa.
- HAUSBACK, B.P. (1982): Timing and nature of Tertiary tectonic and volcano-stratigraphic events in southern Baja California, Mexico. - *Geol. Soc. Amer., Abstr. with progr.*, **14**(4): 171; Boulder.
- HAUSBACK, B.P. (1984a): Cenozoic volcanic and tectonic evolution of Baja California Sur, Mexico. - Diss. Univ. of Calif., Berkeley: 161 S.; Berkeley [unveröff.].
- HAUSBACK, B.P. (1984b): Cenozoic volcanic and tectonic evolution of Baja California Sur, Mexico. - In: FRIZZEL, V.A. (Hrsg.): *Geology of the Baja California Peninsula*. - *SEPM Pac. Sect. Field Trip Guide Book*, **39**: 219-236; Los Angeles.
- HEGGIE, D.T., SKYRING, G.W., O'BRIEN, G.W., REIMERS, C., HERCZEG, A., MORIARTY, D.J., BURNETT, W.C. & MILNES, A.R. (1990): Organic carbon cycling and modern phosphorite on the East Australian continental margin: An overview. In:

- NOTHOLT, A.J.G. & JARVIS, I. (Hrsg.): Phosphorite research and development. – Geol. Soc., **52**: 87-117; London.
- HEIM, A. (1922): Notes on the Tertiary of southern Lower California (Mexico). - Geol. Mag., **59**(12): 529-547; Cambridge.
- HOGHDAHL, O. (1967): Distribution of the rare earth elements in seawater. - NATO (N. Atlantic Treaty Org.). Res. Grant 203, Prog. Rep. No. 4: 43 S.; New York.
- ISAACS, C.M., KELLER, M.A., GENNAI, V.A., STEWART, K.C. & TAGGART, J.E. Jr. (1983): Preliminary evaluation of Miocene lithostratigraphy in the Point Conception cost well OCS-Cal 78-164 no.1 off southern California. In: ISAACS, C.M. & GARRISON, R. (Hrsg.): Petroleum generation and occurrence in the Miocene Monterey Formation, California. - Soc. Econ. Paleontol. Mineral.: 99-110; Los Angeles.
- JACOBS, L., EMERSON, S. & SKEI, J. (1985): Partitioning and transport of metals across the O₂/H₂S interface in a permeantly anoxic basin, Framvaren Fjord, Norway. – Geochim. Cosmochim. Acta, **49**: 1433-1444; New York.
- JARVIS, I., BURNETT, W.C., NATHAN, Y., ALMBAYDIN, F.S.M., ATTIA, A.K.M., CASTRO, L.N., FLICOTEAUX, R., HILMY, M.R., HUSAIN, V., QUTAWNAH, A.A., SERIANI, A. & ZANIN, Y.N. (1994): Phosphorite geochemistry: State of the art and environmental concerns. In: FÖLLMI, K.B. (Hrsg.): Concepts and controversies in phosphogenesis. - Proceeding of the Symposium and Workshop held on 6-10 Sept., 1993, **87**(3): 643-700; Zürich (Eclogae geol. Helv.).
- KAZAKOV, A.V. (1937): The phosphorite facies and the genesis of phosphorites. - Trans. Sci. Inst. Fertilizers Insecto-Fungicides, **142**: 95-113; Moskau.
- KEASLER, K.M. & LOVELAND, W.D. (1982): Rare earth elements concentrations in some Pacific northwest rivers. – Earth Planet Sci., **61**: 68-72; Amsterdam.
- KILLOPS, S.D. & KILLOPS, V.J. (1997): Einführung in die organische Geochemie: 226 S.; Stuttgart (Enke).
- KIM, W.H. (1987): Biostratigraphy and depositional history of the San Gregorio and Isidro Formations, Baja California Sur, Mexico. - Diss. Univ. Stanford: 206 S.; Stanford [unveröff.].
- KIM, W.H. & BARRON, J.A. (1986): Diatom biostratigraphy of the Upper Oligocene to lowermost Miocene San Gregorio Formation, Baja California Sur, Mexico. - Diatom Res., **1**(2): 169-187; Stanford.
- KLINKHAMMER, G., HEGGIE, D.T. & GRAHAM, D.W. (1982): Metal diagenesis in oxic marine sediments. - Earth Planet. Sci. Lett., **46**: 211-219; Amsterdam.
- KLINKHAMMER, G., ELDERFIELD, H. & HUDSON, A. (1983): Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. - Nature, **305**: 185-188; London.

- KNELLER, B. C., & McCAFFREY, W. D. (2003): The interpretation of vertical sequences turbidite beds: The influence of longitudinal flow structure. – *Journal of Sedimentary Research*, **73**(5): 706-713; Lawrence, Kansas.
- KRACHT, O. (1996): Geochemie der Phosphorite der oligozänen San Gregorio-Formation bei La Pusísima (Baja California Sur, Mexiko). - Dipl. -Arb. Univ. Hannover: 78 S.; Hannover [unveröff.].
- KRACHT, O. & GANZ, B. (1997): Geochemistry and formation of phosphorites in the Upper Oligocene San Gregorio Formation at La Purísima, Baja California Sur, Mexico. - *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, **1997**(3-6): 471-483; Stuttgart.
- KRAJEWSKI, K.P., VAN CAPPELLEN, P., TRICHTET, J., KUHN, O., LUCAS, J., MARTIN-ALGARRA, A., PRÉVÔT, L., TEWARI, V.C., GASPAR, L., KNIGHT, R.I. & LAMBOY, M. (1994): Biological processes and apatite formation in sedimentary environments. - In: FÖLLMI, K.B. (Hrsg.): Concepts and controversies in phosphogenesis. - Proceeding of the Symposium and Workshop held on 6-10 Sept., 1993, **87**(3): 701-745; Zürich (Eclogae geol. Helv.).
- LEHR, J.R., MCCLELLAN, G.H., SMITH, J.P. & FRAZIER, A.W. (1968): Characterisation of apatites in commercial phosphate rock. *Coll. Int. Phosphates Mineraux Solides*. - Soc. Chim. Fr. Paris, **1967**(2): 29-44; Toulouse.
- LEDESMA, M.C. (1992): Petrology of phosphatic sedimentary rocks within the oligomiocene San Gregorio Formation of Baja California Sur, Mexico. – M.S. Thesis, Univ. of California, Santa Cruz: 183 S.; Santa Cruz [unveröff.].
- LEWAN, M.D. (1984): Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 2231-2238; New York.
- LUCAS, J., FLICOTEAUX, R., NATHAN, Y., PRÉVÔT, L. & SHAHAR, Y. (1980): Different aspects of phosphorite weathering. In: BENTON Y.K. (Hrsg.): *Marine Phosphorites; geochemistry, occurrence and genesis*. – SEPM Spec. Publication, **29**: 41-51; Tulsa.
- LUCAS, J. & PRÉVÔT, L. (1984): Synthèse de l'apatite par voie bactérienne a partir de materiae organique phosphate et de divers carbonates de calcium dans des eaux douce et marine naturelles. - *Chem. Geol.*, **42**(1/4): 101-118; Amsterdam.
- LYLE, M. & NESS, G.E. (1991): The opening of the southern Gulf of California. – In: DAUPHIN, J.P. & SIMONEIT, B.R.T. (Hrsg.): *The Gulf and peninsular province of the Californias*. – AAPG Mem., **47**; Tulsa.
- MACHORRO, M. (1991): Comparación petrológica de algunas capas de fosforita de la Formación San Gregorio en San Juan de la Costa, El Aguajito, San Hilario y Tembabichi, Baja California Sur, México. - Dipl.-Arb. Univ. Autón. Baja Calif. Sur, La Paz: 183 S.; La Paz [unveröff.].

- MARTIN-ALGARRA, A., SANCHES-NAVAS, A. & VERA, J.A. (1993): Phosphate stromatolites in the pelagic Mesozoic record of the Betic Cordillera (southern Spain): Concepts and controversies in phosphogenesis. - Int. Symp. and Workshop, Matten, 6-10 September, 1993, Matten.
- MARTINEZ, M. (1988): Geología de la Mesa del Tesoro, estudio preliminar sobre la explotación de fosforita a cielo abierto en San Juan de la Costa, Baja California Sur, México. - Dipl.-Arb. Univ. Autón. Baja Calif. Sur, La Paz: 68 S.; La Paz [unveröff.].
- MARTENS, C.S. & HARRIS, R.C. (1970): Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**: 621-625; Oxford.
- MAYORAL, L. (1981): Geología y yacimientos minerales de fosforita del área San Juan de la Costa, Mpio. de La Paz, Baja Calif. Sur. - Dipl.-Arb. Univ. Nac. Autón. México: 122 S.; México D.F. [unveröff.].
- McARTHUR, J.M. (1978): Systematic variations in the contents of Na, Sr, CO₂, and SO₄ in marine carbonate fluorapatite and their relation to weathering. - *Chem. Geol.*, **21**: 41-52; New York.
- McARTHUR, J.M. (1985): Francolite geochemistry - compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 23-35; New York.
- McARTHUR, J.M. (1990): Fluorine-deficient apatite. - *Min. Mag.*, **54**: 508-510; London.
- McARTHUR, J.M., THOMSON, J., JARVIS, I., FALLICK, A.E. & BIRCH, G.F. (1988): Eocene to Pleistocene phosphogenesis off Western South Africa. - *Mar. Geol.*, **85**: 41-63; Amsterdam.
- McCLELLAN, G.H. (1980): Mineralogy of carbonate fluoapatites. - *J. Geol. Soc.*, **137**: 675-681; London.
- McLEAN, H., BARRON, J.A. & HAUSBACK, B.P. (1984): The San Gregorio Formation of Baja California, Mexico is Late Oligocene. - SEPM Pacific Section (abstracts with programs); Los Angeles.
- McKELVEY, V., WILLIAMS, J.S., SHELDON, R.P., CRESSMAN, E.R. & CHENEY, J.M. (1959): The Phosphoria, Park City and Shedhorn Formation in the western phosphate field. - *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **313A**: 1-47; Washington.
- MEDRANO, M.D. & PIPER, D.Z. (1992): A normative-calculation procedure used to determine mineral abundances in rocks from the Montpelier canyon section of the Phosphoria Formation, Idaho: A tool in deciphering the minor-element geochemistry of sedimentary rocks. - *U. S. Geol. Survey Bull.*, **2023A**: 23 S., Washington.
- MILLERO, F.J. (2004): Physicochemical controls on seawater. - In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (Hrsg.): *Treatise on geochemistry*, **6** - The oceans and marine geochemistry: 1-21; San Diego, Oxford (Elsevier Pergamon).

- MINA, U.F. (1957): Bosquejo geológico del territorio sur de la Baja California. - *Asoc. Mex. Geol. Petrol. Bol.*, **9**(3-4): 141-269; México D.F.
- MOORE, J.K., DONEY, S.C., GLOVER, D.M. & FUNG, I.Y. (2002): Iron cycling and nutrient limitation patterns in surface waters of the world ocean. - *Deep sea Res.*, **37**: 27-36; Amsterdam (Elsevier).
- O'BRIEN, G.W., MILNES, A.R., VEEH, H.H., HEGGIE, D.T., RIGGS, S.R., CULLEN, D.J., MARSHALL, J.E. & COOK, P.J. (1990): Sedimentation dynamics and redox iron cycling: Controlling factors for the apatite-glaucinite association on the East Australian continental margin. - In: NOTHOLT, A.J.G. & JARVIS, I. (Hrsg.): *Phosphorite research and development*. - *Geol. Soc.*, **52**: 61-86; London.
- OJEDA, J. (1979): Resumen de datos estratigráficos y estructurales de la Formación Monterrey que aflora en el área de San Hilario, Baja California Sur. - *Rev. Geominet*, **100**: 51-83; México D.F.
- OJEDA, J. (1991): Summary of structural and stratigraphic data on the Monterrey Formation outcrops of the San Hilario area, Baja California Sur. - In: SALAS, G. P. (Hrsg.): *The geology of North America, P-3 - Economic geology, Mexico*: 179-194; Boulder (Geol. Soc. Amer.).
- PALMER, M.A. (1985): Rare earth elements in foraminiferal tests. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **73**: 258-298; Amsterdam.
- PETTIJOHN, F.J. (1975): *Sedimentary rocks, Third Edition*: 628 S.; New York, Evanston, San Francisco, London (Harper & Row).
- PICARD, S., LÉCUYER, C., BARRAT, J.A., GARCIA, J.P., DROMART, G. & SHEPPARD, S.M.F. (2002): Rare earth elements contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). - *Chem. Geol.*, **186**: 1-16; Amsterdam.
- PIPER, D.Z. (1974): Rare earth elements in the sedimentary cycle, a summary. - *Chem. Geol.*, **14**: 285-304; Amsterdam.
- PIPER, D.Z. (1991): Geochemistry of a Tertiary sedimentary phosphate deposit: Baja California Sur, Mexico. - *Chem. Geol.*, **92**(4): 283-316; Amsterdam.
- PIPER, D.Z. & MEDRANO, M.D. (1994): Geochemistry of the Phosphoria Formation at Montpelier Canyon, Idaho: Environment of deposition. - *U. S. Geol. Survey Bull.*, **2023B**: 28 S.; Washington.
- PIPER, D.Z. & ISAACS, C.M. (1996): Geochemistry of minor elements in the Monterey Formation, California: Seawater chemistry of deposition. - *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, **1566**: 41 S.; Washington.

- PIPER, D.Z., BAEDECKER, P.A., CROCK, J.G., BURNETT, W.C. & LOEBNER, B. J. (1998): Rare earth elements in the phosphatic-enriched sediments of the Peru Shelf. - In: BURNETT, W.C. & FROELICH, P.N. (Hrsg.): The origin of marine phosphorite. - The results of the R.V. Robert D. Conrad Cruise 23-06 to the Peru Shelf. - *Marine Geol.*, **80**: 269-285; Amsterdam.
- PRÉVÔT, L., EL FALEH, F.M. & LUCAS, J. (1989): Details on synthetic apatites formed through bacterial mediation: Mineralogy and chemistry of the products. - *Sci. Geol. Bull.*, **42**: 237-254; Strasbourg.
- RIGGS, S.R. (1979): Phosphorite sedimentation in Florida – a model phosphogenic system. – *Econ. Geol.*, **74**: 285-314; Lancaster.
- RIGGS, S.R. & SHELDON, R.P. (1990): Paleooceanographic and paleoclimatic controls of the temporal and geographic distribution of Upper Cenozoic continental margin phosphorites. - In: BURNETT, W.C. & RIGGS, S.R. (Hrsg.): Phosphates deposits of the world, **3** - Neogene to modern phosphorites: 207-222; Cambridge (Cambridge University Press).
- RUDNICK, R.L. (2004): Composition of the continental crust. - In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (Hrsg.): Treatise on geochemistry, **3** - The crust: 1-64; San Diego, Oxford (Elsevier Pergamon).
- RUE, E.L. & BRULAND, K.W. (1995): Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltametry method. - *Mar. Chem.*, **50**: 117-138; Amsterdam (Elsevier).
- RUE, E.L. & BRULAND, K.W. (1997): The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment. - *Limnol. Oceanogr.*, **42**: 901-910; Waco.
- RUTTENBERG, K.C. & BERNER, R.A. (1993): Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 991-1007; New York.
- SAGEMAN, B.B. (2004): Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks. - In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (Hrsg.): Treatise on geochemistry, **7** - Sediments, diagenesis and sedimentary rocks: 115-158; San Diego, Oxford (Elsevier Pergamon).
- SALAS, G.P. (1978): Sedimentary phosphate deposits in Baja California, Mexico. – Soc. Mining Engineers AIME, Annual Meeting 28.2. – 2.3. 1978, Denver: **78-h-75**: 22 S.; Salt Lake City.
- SAWLAN, M.G. & SMITH, J.G. (1984): Petrologic characteristics, age and tectonic setting of Neogene volcanic rocks. - In: FRIZZEL, V.A. (Hrsg.): Geology of the Baja California Peninsula. - SEPM Pac. Sect. Field Trip Guide Book, **39**: 237-251; Los Angeles.
- SCHANNON, R.D. (1976): *Acta Crystallogr.*, **32**: 751 S.; Oxford.

- SCHUFFERT, J.D., KASTNER, M., EMANUELE, G. & JAHNKE, R.A. (1990): Carbonate ion-substitution in fracolite: A new equation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 2323-2328; New York.
- SCHUFFERT, J.D., JAHNKE, R.A., KASTNER, M., LEATHER, J., STURZ, A. & WING, M.R. (1994): Rates of formation of modern phosphorites off western Mexico. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(22): 5001-5010; New York.
- SCHWENNICKE, T. (1992): Phosphoritführende Tief- und Flachwassersedimente aus dem Oberoligozän von Niederkalifornien, Mexiko - Die San Juan-Einheit (El Cien-Formation). - Diss. Univ. Hannover: 163 S.; Hannover [unveröff.].
- SCHWENNICKE, T. (1994): Deep and shallow water phosphorite-bearing strata of the Upper Oligocene of Baja California, Mexico (San Juan Member, El Cien Formation). - *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, **1993**(1/2): 567-580; Stuttgart.
- SCHWENNICKE, T. (1995): Phosphatic grains of the Upper Oligocene San Juan Member (El Cien Formation) of Baja California Sur, Mexico. - *Bol. Depto. Geol. Uni-Son*, **12**(1): 41-64; Hermosillo (Mexico).
- SCHWOERBEL, J. (1999): Einführung in die Limnologie: 465 S.; Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm (Gustav Fischer).
- SHAFER, G. (1986): Phosphate pumps and shuttles in the Black Sea. - *Nature*, **321**: 515-517; London.
- SHELDON, R.P. (1963): Physical stratigraphy and mineral resources of the Permian rocks in western Wyoming. - *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **313B**: 49-273; Washington.
- SIMMONS, E.C. (1999): Strontium: Element and geochemistry. - In: MARSHALL, C.P. & FAIRBRIDGE, R.W. (Hrsg.): *Encyclopedia of Geochemistry*: 598-599; Dordrecht, Boston, London (Kluwer Academic Publishers).
- SLANSKY, M. (1986): *Geology of sedimentary phosphates*: 210 S.; London (Nord Oxford Academy).
- SMITH, J.T. (1991): Cenozoic marine molluscs and paleogeography of the Gulf of California. - In: DAUPHIN, J.P. & SIMONEIT, B.R.T. (Hrsg.): *The Gulf and peninsular province of the Californias*. - *AAPG Mem.*, **47**: 637-666; Tulsa.
- SUNDY, B., GOBEIL, C., SILVERBERG, N. & MUCCI, A. (1992): The phosphorus cycle in coastal marine sediments. - *Limnol. Oceanogr.*, **37**: 1129-1145; Waco.
- TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. (1981): Composition and evolution of the continental crust: Rare earth elements evidence from sedimentary rocks. - *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A301**: 389-399; London.

- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. – U.S. Geol. Soc. Am. Bull., **781**: 175-192; Boulder.
- TRAPPE, J. (1998): Phanerozoic phosphorite depositional systems. - A dynamic model for a sedimentary resource system: 316 S.; Berlin (Springer Verlag).
- VALETON, I. (1988): Sedimentäre Phosphatgesteine. - In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg.): Sedimente und Sedimentgesteine: 543-567; Stuttgart (Schweizerbart).
- VAN CAPPELLEN, P., GAILLARD, J.F. & RABOUILLE, C. (1993): Biogeochemical transformations in sediments: Kinetic models of early diagenesis. - In: WOLLAST, R., MACKENZIE, F.T. & CHOU, L. (Hrsg.): Interactions of C, N, O and S biogeochemical cycles and global change: 401-445; Berlin (Springer Verlag).
- VAN DEN BERG, C.M.G. (1995): Evidence for organic complexation of iron in seawater. – Anal. Proc. **25**: 265-266; New York.
- VANDERHOOF, V.L. (1942): An occurrence of the Tertiary marine mammal *Cornwallius* in Lower California. - Amer. J. Sci., **240**(4): 298-301; New Haven.
- VIGNOLES, M., BONFI, G. & BACQUET, G. (1982): Étude physico-chimique des apatites carbonatées phospho-calciques semblables à la francolite. - Bull. Minéral., **105**: 307-311; Paris.
- WEDEPOHL, K. H. (1968): Chemical fractionation in the sedimentary environment. - In: AHRENS L.H. (Hrsg.): Origin Distribution of the Elements: 999-1016; Oxford (Pergamon).
- WEDEPOHL, K. H. (1969): Composition and abundance of common sedimentary rocks. - In: WEDEPOHL K.H. (Hrsg.): Handbook of Geochemistry: 250-271; Berlin, New York. (Springer Verlag)
- WU, J. F. & LUTHER, G.W. (1995): Complexation of Fe(III) by natural organic ligands in the northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. - Mar. Chem., **50**: 162-162; Amsterdam (Elsevier).

Anhangverzeichnis

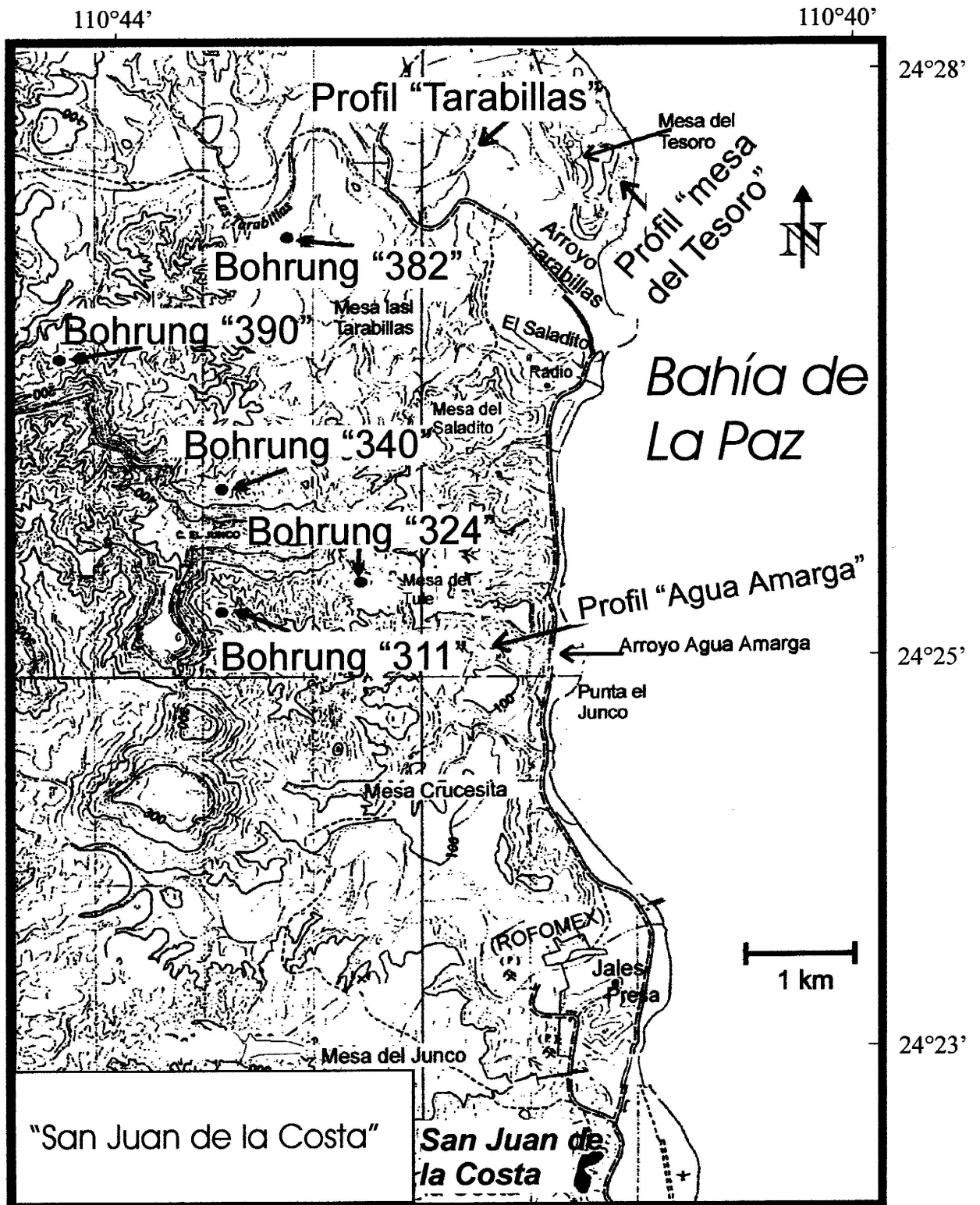
- I ▶ Geographische Lage der untersuchten Profile

- II ▶ Übersicht der stratigraphischen Abstammung der untersuchten Sedimentproben

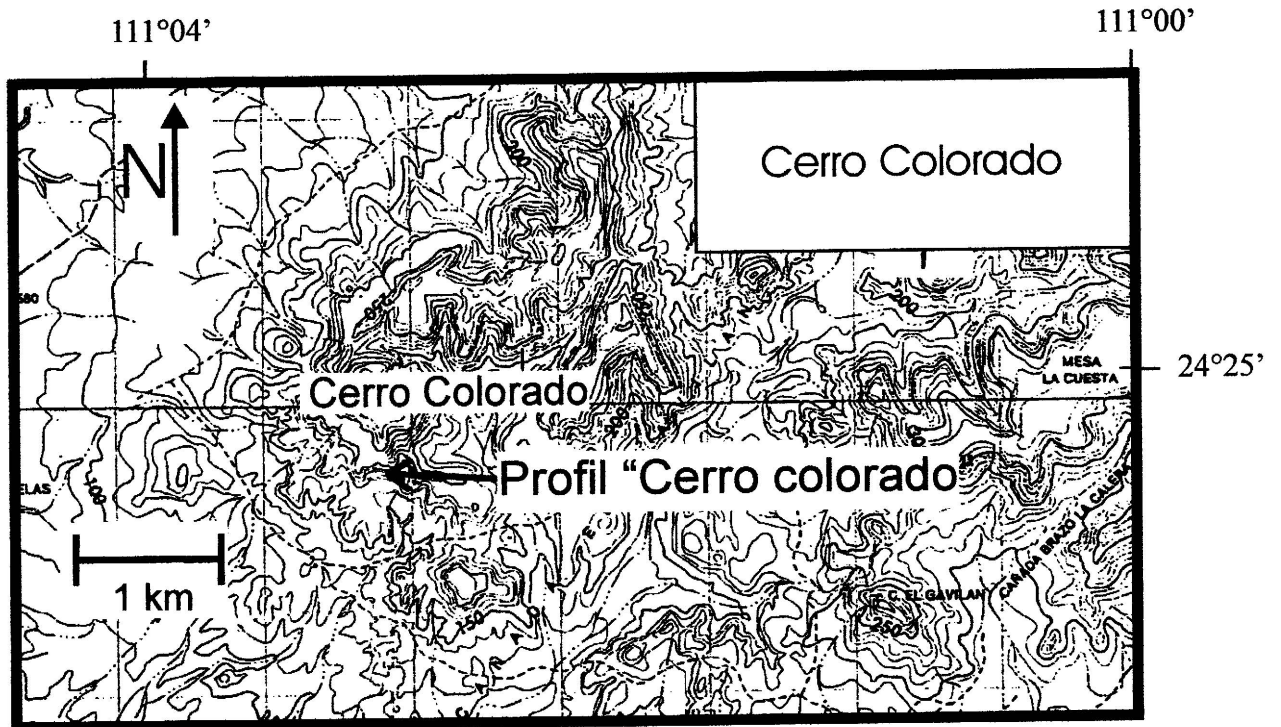
- III. ▶ Element- und Mineralgehalte
 ▶ Sedimentpetrographie
 ▶ Daten der Mikrosonde-Untersuchung

- IV. ▶ Graphische Darstellung der arithmetischen Mittelwerte und Verteilungsausdehnung der Hauptelemente, Nebenelemente, Minerale und sedimentpetrographischen Daten.
 ▶ Korrelations- und Faktorenanalyse.

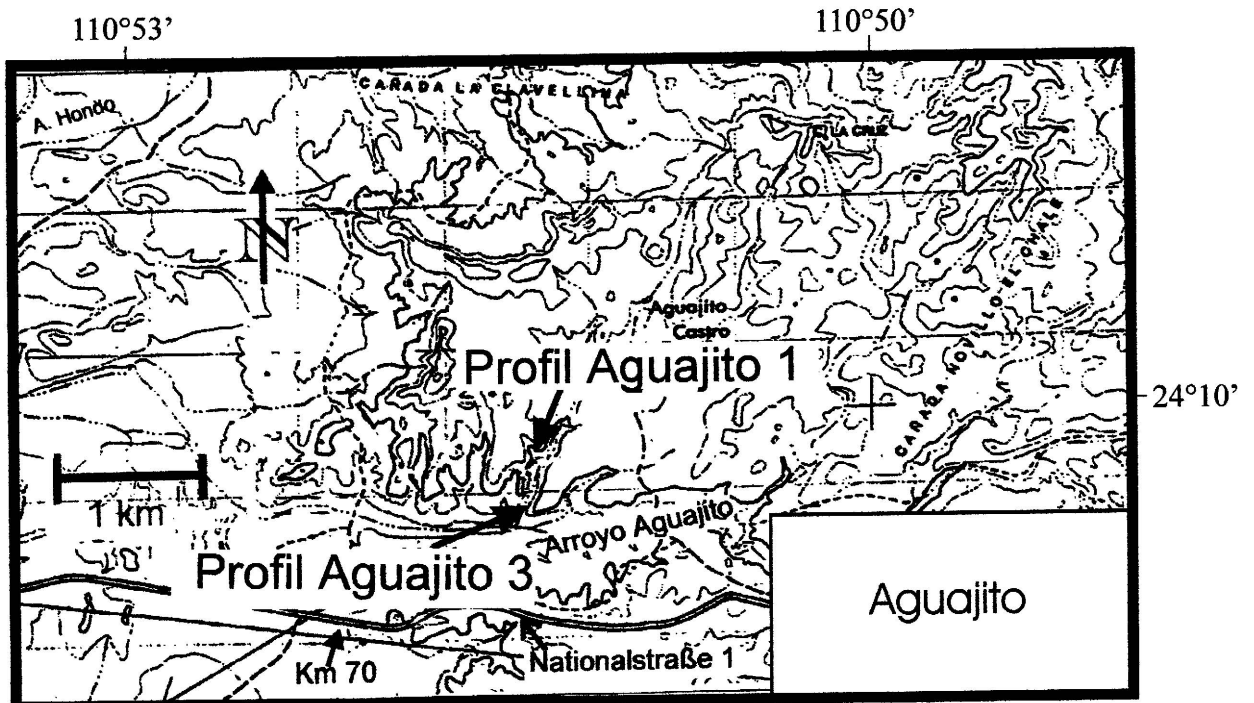
- V ▶ Graphische Darstellung der Element- und Mineralverteilung in den Phosphoriten über den Profilverlauf der San Juan-Einheit.



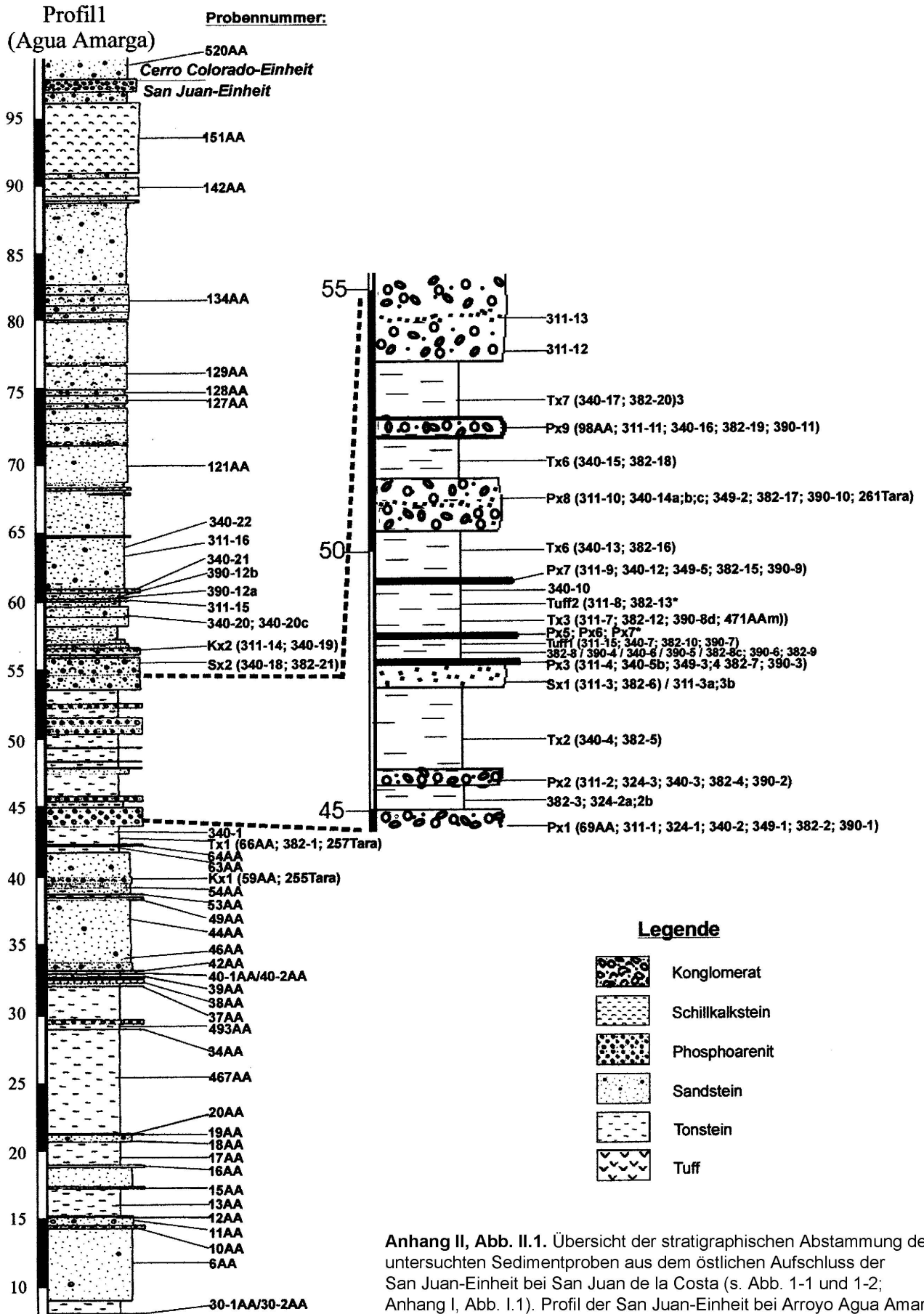
Anhang I, Abb. I.1. Geographische Lage der Profile „Agua Amarga“, „Tarabillas“ und „Mesa del Tesoro“ und der Bohrungen „311“, „340“, „382“ und „390“ aus dem östlichen Aufschluss der San Juan-Einheit bei San Juan de la Costa (s. Abb. 1-2).



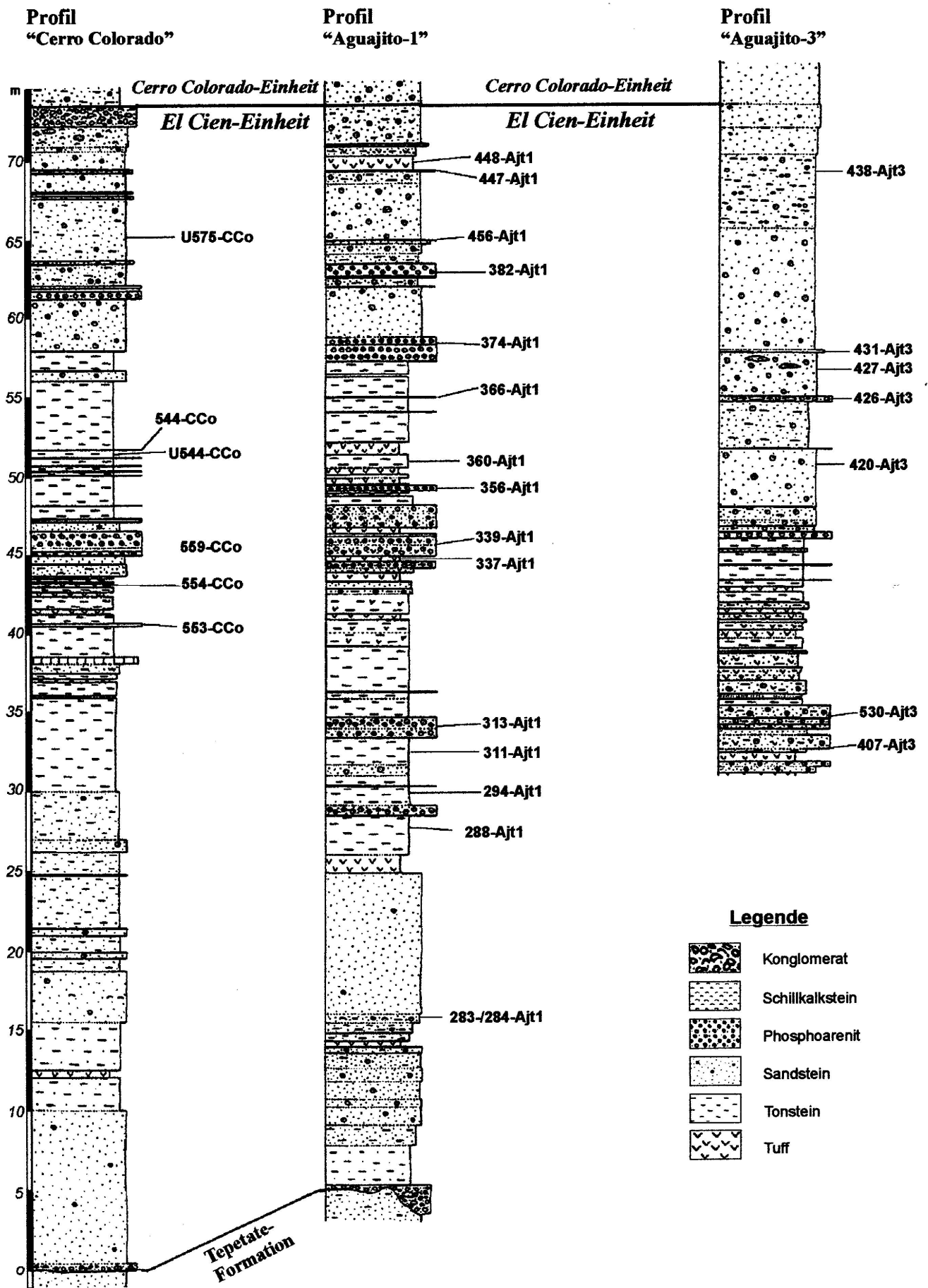
Anhang I, Abb. I.2. Geographische Lage des Profils „Cerro Colorado“ aus dem westlichen Aufschluss der San Juan-Einheit am Cerro Colorado (s. Abb. 1-2).



Anhang I, Abb. I.3. Geographische Lage der Profile „Aguajito 1“ und „Aguajito 3“ aus dem westlichen Aufschluss der San Juan-Einheit am Arroyo Aguajito (s. Abb. 1-2).



Anhang II, Abb. II.1. Übersicht der stratigraphischen Abstammung der untersuchten Sedimentproben aus dem östlichen Aufschluss der San Juan-Einheit bei San Juan de la Costa (s. Abb. 1-1 und 1-2; Anhang I, Abb. I.1). Profil der San Juan-Einheit bei Arroyo Agua Amarga, San Juan de la Costa, modifiziert nach SCHWENNICK (1992). Proben aus den ROFOMEX-Bohrungen „311“, „324“, „349“, „382“, und „390“ sind an diesem Profil stratigraphisch angepasst (s. Anhang I, Abb. I.1).



Anhang II, Abb. II.2. Übersicht der stratigraphischen Abstammung der untersuchten Sedimentproben aus dem westlichen Aufschluss der San Juan-Einheit bei Arroyo Aguajito (Profile „Aguajito 1“ und „Aguajito 3“) und bei Cerro Colorado (Profil „Cerro Colorado“) (s. Abb. 1-1 und 1-2; Anhang I, Abb. 1.2 und Abb. 1.3). Profile modifiziert nach SCHWENNICKE (1992).

Probe	Gesteinstyp
520 AA	Sandstein
151 AA	Kalkstein
142 AA	Kalkstein
134 AA	Phosphorit
129 AA	Kalkstein
128 AA	Sandstein
127 AA	Mergel
121 AA	Mergel
340-22	Sandstein
311-16	Phosphorit
340-21	Phosphorit
390-12b	Phosphorit
390-12a	Sandstein
340-20c	Sandstein
311-15	Tonstein
SX3	Sandstein
KX2	Kalkstein
SX2	Sandstein
311-12	Phosphorit
TX7	Tonstein
PX10	Phosphorit
TX6	Tonstein
PX9	Phosphorit
TX5	Tonstein
PX8	Phosphorit
TX4	Tonstein
340-10	Kalkstein
Tuff-X3	Tuff
340-9	Tonstein
TX3	Tonstein
311-6c2	Tonstein
PX7	Phosphorit
PX6	Phosphorit
PX5	Phosphorit
Tuff-X2	Tuff
382-9	Tonstein
390-6	Sandstein
382-8c	Phosphorit
Tuff-X1	Tuff
340-6	Tonstein
390-4	Sandstein
PX4	Phosphorit
340-5a	Tonstein
311-3b	Sandstein
311-3a	Phosphorit
SX1	Sandstein
TX2	Tonstein
PX3	Phosphorit
382-3	Sandstein
324-2b	kalk. Tonstein
3242a	Tonstein
PX2	Phosphorit
340-1	Tonstein
TX1	Tonstein
64 AA	Phosphorit
63 AA	Tonstein
KX1	Kalkstein
54 AA	Mergel
53 AA	Phosphorit
49 AAm	Phosphorit
49 AA	Phosphorit
44 AA	Mergel
46 AA	Sandstein
42 AA	Phosphorit
PX1	Phosphorit
39 AA	Phosphorit
38 AA	Siltstein
37 AA	Phosphorit
493 AA	Tuff
34 AA	Phosphorit
467 AA	Tonstein
20 AA	Phosphorit
19 AA	Phosphorit
18 AA	Siltstein
17 AA	Siltstein
16 AA	Phosphorit
15 AA	Phosphorit
13 AA	Tonstein
12 AA	Sandstein
11 AA	Phosphorit
10 AA	Phosphorit
6 AA	Siltstein
30-2AA	Phosphorit
030-1AA	Phosphorit
28 AA	Tonstein
27 AA	Tuff
25 AA	Sandstein
23 AA	Sandstein
21 AA	Sandstein

Probe	Gesteinstyp
134 AA	Phosphorit
311-16	Phosphorit
340-21	Phosphorit
390-12b	Phosphorit
311-12	Phosphorit
PX10	Phosphorit
PX9	Phosphorit
PX8	Phosphorit
PX7	Phosphorit
PX6	Phosphorit
PX5	Phosphorit
382-8c	Phosphorit
PX4	Phosphorit
311-3a	Phosphorit
PX3	Phosphorit
PX2	Phosphorit
64 AA	Phosphorit
53 AA	Phosphorit
49 AAm	Phosphorit
49 AA	Phosphorit
42 AA	Phosphorit
PX1	Phosphorit
39 AA	Phosphorit
37 AA	Phosphorit
34 AA	Phosphorit
20 AA	Phosphorit
19 AA	Phosphorit
16 AA	Phosphorit
15 AA	Phosphorit
11 AA	Phosphorit
10 AA	Phosphorit
30-2AA	Phosphorit
030-1AA	Phosphorit

Probe	Gesteinstyp
520 AA	Sandstein
128 AA	Sandstein
340-22	Sandstein
390-12a	Sandstein
340-20c	Sandstein
SX3	Sandstein
SX2	Sandstein
390-6	Sandstein
390-4	Sandstein
311-3b	Sandstein
SX1	Sandstein
382-3	Sandstein
46 AA	Sandstein
12 AA	Sandstein
25 AA	Sandstein
23 AA	Sandstein
21 AA	Sandstein

Probe	Gesteinstyp
311-15	Tonstein
TX7	Tonstein
TX6	Tonstein
TX5	Tonstein
TX4	Tonstein
340-9	Tonstein
TX3	Tonstein
311-6c2	Tonstein
382-9	Tonstein
340-6	Tonstein
340-5a	Tonstein
TX2	Tonstein
324-2b	kalk-ton
3242a	Tonstein
340-1	Tonstein
TX1	Tonstein
63 AA	Tonstein
38 AA	Siltstein
467 AA	Tonstein
18 AA	Siltstein
17 AA	Siltstein
13 AA	Tonstein
6 AA	Siltstein
28 AA	Tonstein

Probe	Gesteinstyp
151 AA	Kalkstein
142 AA	Kalkstein
129 AA	Kalkstein
127 AA	Mergel
121 AA	Mergel
KX2	Kalkstein
340-10	Kalkstein
KX1	Kalkstein
54 AA	Mergel
44 AA	Mergel

Probe	Gesteinstyp
Tuff-X3	Tuff
Tuff-X2	Tuff
Tuff-X1	Tuff
493 AA	Tuff
27 AA	Tuff

Anhang II, Tab. II.1 Tabellarische Darstellung der untersuchten Lagen der San Juan-Einheit aus dem Profil „Agua Amarga“ bei San Juan de la Costa (s. Anhang II, Abb. II.1). Die Lagen sind stratigraphisch eingeordnet. Die linke Säule beinhaltet den vollständigen untersuchten Lagensatz. Die fünf weiteren kleineren Datensäulen stellen die Schichten getrennt nach Sedimenttyp dar. Lagen, deren Nomenklatur ein „x“ beinhaltet (z.B. PX4, TX2. usw.), wurden mehrmals aus verschiedenen Stellen bei San Juan de la Costa beprobt und untersucht (s. Anhang I, Abb. I.1; Anhang II, Tab. II.2).

Phosphorite	Phosphorite	Sandlagen	Tonlagen	Kalklagen	Tuffe
390-8b	390-11	382-21	382-20	340-19	311-8
382-11b	382-19	340-20	340-17	311-14	382-13
340-8b	340-16	SX3	TX7	KX2	Tuff-X 3
311-6b	311-11				
PX6	98 AAm				
	PX10				
		340-18	340-15	255Tara	390-7
		311-13	382-18	59 AA	382-10
		SX2	TX6	KX1	340-7
390-8a	340-14c				311-5
382-11a	311-10				Tuff-X 2
340-8a	261Tara				
311-6a	349-2	382-6	382-16		
PX5	390-10	311-3	340-13		
	382-17	SX1	TX5		
	340-14b				390-5
	340-14a				382-8
	PX9				Tuff-X 1
349-4			382-14		
349-3			340-11		
382-7			TX4		
340-5b					
311-4					
PX4	349-5				
	390-9				
	382-15				
	340-12		390-8d		
	311-9		382-12		
	PX8		311-7		
324-3			471 A Am		
390-2			TX3		
382-4					
340-3					
311-2					
PX3	349-3				
	390-8c				
	311-6c1		382-5		
	PX7		340-4		
			TX2		
324-1					
349-1					
390-1					
382-2					
340-2			257Tara		
311-1			382-1		
69 AA			66AA		
PX2			TX1		
40-2AA	Top				
40-1AA	Unten				
PX1					
30-2AA	Top				
30-1AA	Unten				

Anhang II Tab. II.2 Tabellarische Darstellung der Lagen der San Juan-Einheit, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit mehrmals aus verschiedenen Stellen bei San Juan de la Costa beprobt und untersucht wurden (s. Anhang I, Abb. I.1; Anhang II, Abb. II.1 und Anhang II, Tab. II.1). Die Lagen sind nach Sedimenttyp getrennt und stratigraphisch numeriert und eingeordnet (P = Phosphorit; S = Sandstein; T = Tonstein; K = Kalkstein; X = Median).

Aguajito 1

Probe	Gesteinstyp
447 Ajt1	Phosphorit
456 Ajt1	Kalkstein
382 Ajt1	Phosphorit
374 Ajt1	Phosphorit
366 Ajt1	Phosphorit
360 Ajt1	Siltstein
356 Ajt1	Phosphorit
339 Ajt1	Sandstein
313 Ajt1	Siltstein
311 Ajt1	Tonstein
294 Ajt1	Siltstein
288 Ajt1	Tonstein
283 Ajt1	Siltstein
284 Ajt1	Siltstein

Aguajito 3

Probe	Gesteinstyp
438 Ajt3	Tonstein
431 Ajt3	Sandstein
427 Ajt3	Sandstein
426 Ajt3	Phosphorit
420 Ajt3	Sandstein
530 Ajt3	Siltstein
407 Ajt3	Siltstein

Cerro Colorado

Probe	Gesteinstyp
u575 Cco	Siltstein
u544 Cco	Siltstein
559 Cco	Phosphorit
544 Cco	Phosphorit
553 Cco	Phosphorit

Anhang II Tab. II.3 Tabellarische Darstellung der untersuchten Lagen der San Juan-Einheit aus den Profilen „Aguajito 1“ und „Aguajito 2“ bei Arroyo Aguajito und aus dem Profil „Cerro Colorado“ bei Cerro Colorado (s. Anhang I, Abb. I.2 und Anhang II, Abb. II.2). Die Lagen sind stratigraphisch eingeordnet.

Ort	Probe:	Gesteinstyp:	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Total	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	LOI	Total	Corg.
SJCosta	311-1	Phosphorit	21,4	0,26	4,49	0,9	0,057	0,85	37,69	0,94	0,49	20,91	2,5	9,09	99,58	0,11
SJCosta	311-2	Phosphorit	28,8	0,25	5,12	1,17	0,016	0,84	31,93	1,03	0,68	19,9	1,45	7,26	99,15	0,5
SJCosta	311-3a	Phosphorit	42,5	0,23	7,56	1,08	0,014	0,57	21,54	1,62	1,25	12,64	1,45	8,19	98,64	0,76
SJCosta	311-4	Phosphorit	30,66	0,23	6,1	1,01	0,038	0,65	29,15	1,32	0,89	16,44	2,02	9,54	98,05	0,71
SJCosta	311-6a	Phosphorit	35,4	0,14	7,86	0,82	0,01	0,89	25,65	1,5	1,25	15,04	1,94	9,74	100,24	1,13
SJCosta	311-6b	Phosphorit	43	0,24	6,64	2,05	0,018	0,64	18,35	1,03	1,32	10,34	1,51	13,02	98,30	1,98
SJCosta	311-6c1	Phosphorit	32,6	0,08	1,32	0,57	0,01	0,68	30,31	0,71	0,19	19,43	2,29	8,71	96,90	1,19
SJCosta	311-9	Phosphorit	45,6	0,43	11,4	2,05	0,03	0,78	17,33	2,06	1,18	9,66	1,03	7,21	98,76	0,31
SJCosta	311-10	Phosphorit	39,8	0,28	7,31	1,69	0,015	0,79	24,17	1,3	0,97	14,71	1,57	6,88	99,49	0,49
SJCosta	311-11	Phosphorit	23,6	0,24	5,47	1,5	0,07	1,06	33,84	0,99	0,65	11,79	1,93	16,01	97,15	0,06
SJCosta	311-12	Phosphorit	18,4	0,2	3,82	1,24	0,081	0,98	38,58	0,92	0,38	16,06	2,47	15,53	98,66	0,22
SJCosta	324-1	Phosphorit	37,9	0,25	6,13	1,59	0,026	0,64	25,68	1,3	0,83	14,93	1,61	7,21	98,10	0,41
SJCosta	324-3	Phosphorit	35	0,26	9,04	1,69	0,018	1,69	23,23	1,26	0,73	13,73	1,74	10,13	98,52	0,89
SJCosta	340-2	Phosphorit	18,3	0,23	3,68	1,09	0,031	0,88	39,96	1,04	0,41	22,95	2,71	8,78	100,06	0,15
SJCosta	340-3	Phosphorit	36,4	0,27	7,61	1,43	0,017	1,03	25,65	1,37	1,06	15,52	1,72	7,62	99,70	0,52
SJCosta	340-5b	Phosphorit	38,3	0,22	6,58	0,95	0,017	0,66	24,14	1,39	1,01	14,35	1,65	8,25	97,52	0,79
SJCosta	340-8a	Phosphorit	31,8	0,13	6,27	0,64	0,07	0,7	28,48	1,49	1,18	16,27	2,14	10,99	100,10	1,13
SJCosta	340-8b	Phosphorit	40,9	0,23	6,49	1,91	0,113	0,7	19,81	1,25	1,3	11,29	1,63	12,95	98,57	1,95
SJCosta	340-12	Phosphorit	48,52	0,38	11,31	1,81	0,029	0,7	15,61	1,9	1,32	8,41	0,9	7,27	98,16	0,34
SJCosta	340-14a	Phosphorit	38	0,26	6,17	1,5	0,015	0,53	26,19	1,19	0,84	16,09	1,65	6,39	98,83	0,38
SJCosta	340-14b	Phosphorit	35,9	0,24	6,16	1,5	0,018	0,54	26,68	1,16	0,83	16,24	1,71	6,7	97,68	0,43
SJCosta	340-14c	Phosphorit	16,4	0,14	3,87	1,13	0,106	0,92	42,87	0,76	0,36	11,78	2,14	19,75	100,23	0,07
SJCosta	340-16	Phosphorit	16,6	0,15	4,04	1,12	0,141	0,93	38,88	0,85	0,35	8,97	1,74	22,87	96,64	0,06
SJCosta	340-21	Phosphorit	42,6	0,25	7,44	2,07	0,036	0,76	21,75	1,17	0,97	8,16	1,12	12,58	98,91	0,57
SJCosta	349-1	Phosphorit	22,9	0,27	4,91	0,97	0,021	0,67	37,69	0,99	0,54	22,75	2,43	6,99	101,12	0,12
SJCosta	349-2	Phosphorit	39,3	0,26	7,09	1,64	0,035	0,6	28,99	1,32	1	16,84	1,16	1,06	99,31	0,6
SJCosta	349-3	Phosphorit	28,2	0,18	4,68	1,53	0,017	0,57	25,26	1,04	0,83	14,37	1,94	11,41	90,03	1,44
SJCosta	349-4	Phosphorit	37,5	0,26	7,73	1,3	0,078	0,51	24,35	1,36	1,26	11,09	1,45	11,22	98,11	0,52
SJCosta	349-5	Phosphorit	51,2	0,4	10,69	1,7	0,032	0,46	14,79	1,99	1,21	8,44	0,86	7,17	98,94	0,47
SJCosta	382-2	Phosphorit	12,9	0,21	3,25	0,86	0,07	0,66	45,67	0,74	0,3	22,71	2,88	10,15	100,40	0,08
SJCosta	382-4	Phosphorit	35,3	0,25	7,79	1,35	0,018	0,95	26,3	1,19	0,91	15,56	1,72	7,57	98,91	0,41
SJCosta	382-7	Phosphorit	37,1	0,22	5,66	1,11	0,052	0,5	28,16	1,19	0,83	14,48	1,74	9,15	100,19	0,31
SJCosta	382-8c	Phosphorit	32,3	0,11	1,96	1,4	0,015	0,58	31,94	0,76	0,26	19,04	2,3	9,31	99,98	0,94
SJCosta	382-11a	Phosphorit	38,1	0,14	5,79	1,06	0,018	0,53	25,62	1,33	1,08	14,11	1,78	10,1	99,66	0,94
SJCosta	382-11b	Phosphorit	40,8	0,17	5,6	1,34	0,015	0,53	23,13	1,2	0,99	13,09	1,72	10,92	99,51	1,37
SJCosta	382-15	Phosphorit	48,3	0,44	10,19	1,4	0,038	0,42	17,89	1,97	1,07	9,38	0,95	6,5	98,95	0,03
SJCosta	382-17	Phosphorit	33,3	0,22	5,68	1,4	0,069	0,66	29,8	1,05	0,74	14,68	1,81	9,68	99,09	0,16
SJCosta	382-19	Phosphorit	33,21	0,23	9,16	1,72	0,061	1,45	25,96	1,18	0,58	10,78	1,52	12,93	98,78	0,27
SJCosta	390-1	Phosphorit	21,3	0,23	4,33	1,03	0,057	0,64	38,56	0,93	0,49	20	2,47	9,62	99,66	0,07
SJCosta	390-2	Phosphorit	37,7	0,29	8,28	1,62	0,022	0,97	24	1,28	1,08	14,71	1,67	7,98	99,60	0,71
SJCosta	390-3	Phosphorit	47,2	0,27	8,85	1,4	0,016	0,47	17,03	1,39	1,8	9,68	1,19	9,61	98,91	1,13
SJCosta	390-8a	Phosphorit	45,9	0,16	7,4	0,97	0,013	0,49	18,24	1,7	1,48	10,53	1,38	10,73	98,99	1,48
SJCosta	390-8b	Phosphorit	50,23	0,24	3,91	1,75	0,02	0,6	15,21	1,02	1,11	8,45	1,18	12,91	96,63	2,01
SJCosta	390-8c	Phosphorit	34,1	0,14	2,96	1,02	0,016	0,59	29,76	0,89	0,45	17,7	2,25	10,2	100,08	1,19
SJCosta	390-9	Phosphorit	48,8	0,4	13,67	1,88	0,032	0,55	14,79	2,28	1,41	7,53	0,75	5,67	97,76	0,09
SJCosta	390-10	Phosphorit	36,4	0,24	6,45	1,46	0,035	0,53	28,09	1,25	1,06	15,92	1,64	6,4	99,48	0,08
SJCosta	390-11	Phosphorit	30,6	0,26	6,65	1,86	0,02	0,66	29,6	1,37	0,82	18,06	1,98	7,46	99,34	0,52
SJCosta	390-12b	Phosphorit	34,6	0,1	1,35	0,51	0,012	0,54	34,2	0,64	0,22	20,64	1,79	3,83	98,43	0,07
SJCosta	134 AA	Phosphorit	54,55	0,24	9,73	1,48	0,01	0,94	13,85	1,88	1,68	8,97	0,84	5,03	98,60	0,37
SJCosta	98 AA	Phosphorit	28,42	0,23	6,11	1,16	0,02	0,63	30,89	1,22	0,62	19,3	2,34	10,16	100,16	1,08
SJCosta	69 AA	Phosphorit	14,1	0,24	2,72	0,77	0,023	0,94	42,53	1,17	0,46	29,6	3,18	5,91	101,64	1,01
SJCosta	64 AA	Phosphorit	38	0,16	2,72	1,07	0,006	0,66	29,28	0,95	0,45	20,26	2,09	5,46	101,11	1,03

Anhang III, Tab. III.1. Verteilung der Hauptelemente in den Sedimentproben der San Juan-Einheit (n. b. = nicht bestimmt).
Seite 1/4

Ort	Probe:	Gesteinstyp:	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FE ₂ O ₃ Total	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	LOI	Total	Corg.
SJCosta	53 AA	Phosphorit	34,3	0,34	10,01	2,02	0,014	1,06	25,29	1,83	0,97	17,05	1,7	5,67	100,25	0,47
SJCosta	49 AA	Phosphorit	20,33	0,12	1,71	0,59	0,01	0,32	41,29	0,32	0,28	28,01	2,66	4,77	100,32	0,57
SJCosta	49 AA	Phosphorit	51,36	0,35	9,89	2,11	0,124	0,56	15,94	1,8	1,76	9,72	0,89	4,73	99,23	0,07
SJCosta	42 AA	Phosphorit	25,5	0,14	1,84	0,71	0,006	0,78	36,57	1,18	0,49	26,76	2,64	4,02	100,64	0,89
SJCosta	40-2AA	Phosphorit	29,2	0,21	2,55	1,08	0,008	0,85	32,79	1,34	0,6	23,33	2,18	5,87	100,29	1,1
SJCosta	40-1AA	Phosphorit	33,1	0,29	3,63	1,69	0,021	0,97	29,04	1,35	0,63	20,14	2,18	6,77	100,10	1,1
SJCosta	39 AA	Phosphorit	19,8	0,12	1,11	0,84	0,024	0,86	40,14	0,88	0,35	28,12	2,97	5,32	100,53	1,08
SJCosta	37 AA	Phosphorit	30,2	0,15	2,52	1,3	0,04	0,96	32,15	1,22	0,51	17,87	2,47	10,85	100,24	1,1
SJCosta	34 AA	Phosphorit	23,5	0,14	3,37	1,65	0,12	0,95	32,83	1,28	0,59	22,29	2,84	10,3	99,86	1,65
SJCosta	20 AA	Phosphorit	42,21	0,24	6,19	1,35	0,017	0,59	24,37	1,22	1,08	16,24	1,58	5,01	100,10	0,6
SJCosta	19 AA	Phosphorit	38,3	0,31	6,95	2,07	0,013	0,87	24,81	1,21	0,88	16,97	1,61	5,44	99,13	0,59
SJCosta	16 AA	Phosphorit	40,51	0,21	5,24	1,82	0,013	0,62	25,45	1,22	0,93	17,59	1,68	5,09	100,37	0,72
SJCosta	15 AA	Phosphorit	29,53	0,21	3,45	1,43	0,018	0,79	32,87	1,14	0,64	23,06	2,39	5,15	100,68	1,01
SJCosta	11 AA	Phosphorit	53,5	0,3	9,07	1,73	0,01	0,38	14,68	1,62	1,55	8,26	0,87	7,19	99,16	0,56
SJCosta	10 AA	Phosphorit	20,39	0,18	2,75	0,87	0,018	0,82	39,21	1,06	0,62	28,59	2,52	4,64	101,67	0,67
SJCosta	30-2AA	Phosphorit	20,01	0,13	1,44	0,92	0,102	0,94	39,84	0,94	0,4	20,64	3,04	12,02	100,42	0,73
SJCosta	30-1AA	Phosphorit	30,01	0,1	1,08	0,88	0,009	0,69	34,55	0,98	0,33	24,51	2,54	5,01	100,49	1,16
SJCosta	165mT	Phosphorit	35,15	0,2	5,31	1,9	0,02	0,42	26,83	1,49	0,9	17,27	1,95	8,05	99,49	1,06
SJCosta	261Tara	Phosphorit	42,3	0,27	6,85	1,58	0,012	0,39	23,66	1,53	0,97	14,78	1,45	5,61	99,40	0,32
EI Cien	553 Coo	Phosphorit	42,77	0,25	5,8	2,12	0,038	0,58	21,96	0,88	0,88	12,56	1,61	10,4	99,77	1,31
EI Cien	559 Coo	Phosphorit	30,62	0,17	5,04	1,23	0,005	0,22	29,87	0,88	0,79	16,34	2,3	12,46	99,93	1,32
EI Cien	544 Coo	Phosphorit	11,82	0,07	0,76	0,63	0,072	0,35	45,65	0,32	0,08	21,76	3,25	15,39	100,15	0,93
EI Cien	356 Aft1	Phosphorit	31,17	0,22	5,04	1,34	0,061	0,53	30,63	0,64	0,34	11,13	1,92	17,02	100,04	1
EI Cien	366 Aft1	Phosphorit	47,2	0,14	2,93	0,6	0,02	0,25	23,42	0,52	0,25	14,06	1,65	8,42	99,98	1,15
EI Cien	374 Aft1	Phosphorit	31,99	0,22	4,99	2,26	0,016	0,39	29,43	0,91	0,52	17,73	2,09	8,76	99,31	0,87
EI Cien	382 Aft1	Phosphorit	35,88	0,14	2,81	1,15	0,04	0,27	30,3	0,61	0,5	18,76	2,08	7,43	99,97	0,83
EI Cien	447 Aft1	Phosphorit	31,21	0,24	3,3	0,92	0,007	0,39	31,46	0,95	0,46	19,57	2,37	9,02	99,90	1,18
EI Cien	426 Aft3	Phosphorit	18,1	0,08	2,83	0,74	0,054	0,22	41,9	0,43	0,25	9,92	1,93	23,51	99,96	0,33
SJCosta	311-16	M-Phosphorit	47,6	0,29	9,67	2,26	0,027	0,87	15,83	1,46	1,32	8,3	0,98	8,82	97,43	0,76
SJCosta	340-1	M-Phosphorit	33,3	0,27	5,55	1,5	0,044	0,88	29,52	1,11	0,76	13	1,74	11,27	98,94	0,1
SJCosta	340-5a	M-Phosphorit	55,7	0,36	10,4	1,75	0,017	0,8	11,4	1,62	1,58	5,91	0,67	7,9	98,11	0,71
SJCosta	340-9	M-Phosphorit	45,2	0,32	8,45	2,44	0,024	1,13	16,92	1,08	1,34	9,3	1,22	10,85	98,27	1,31
SJCosta	311-3	Sandstein	63,8	0,28	9,42	1,63	0,016	0,48	8,75	1,53	1,34	4,51	0,44	5,89	98,09	0,41
SJCosta	311-3b	Sandstein	51	0,32	10,6	2,01	0,017	0,52	10,34	1,51	2,07	5,71	0,77	12,16	97,03	1,76
SJCosta	311-13	Sandstein	61,7	0,33	10,61	1,67	0,017	0,54	9,76	1,75	1,43	5,24	0,48	5,02	96,55	0,1
SJCosta	324-4	Sandstein	60,4	0,3	9,93	1,52	0,015	0,56	10,86	1,75	1,37	6,17	0,57	5,07	98,52	0,16
SJCosta	340-18	Sandstein	63,9	0,31	10,34	1,51	0,018	0,46	8,79	1,58	1,43	4,98	0,41	4,44	98,17	0,07
SJCosta	340-20	Sandstein	60,71	0,33	10,7	1,94	0,02	0,63	10,07	1,58	1,55	5,37	0,5	5,39	98,79	0,16
SJCosta	340-20c	Sandstein	65,95	0,49	12,31	2,38	0,025	0,87	4,71	1,54	1,65	1,88	0,16	6,13	97,90	0,35
SJCosta	340-22	Sandstein	57,43	0,22	10,86	1,41	0,017	0,72	12,22	1,61	1,46	5,93	0,59	5,73	98,20	0,07
SJCosta	382-3	Sandstein	56,52	0,27	10,59	1,34	0,026	0,58	12,93	1,58	1,41	5,45	0,56	6,37	97,63	0,09
SJCosta	382-6	Sandstein	63,12	0,31	9,27	1,91	0,018	0,59	9,11	1,3	1,37	4,44	0,46	6,26	98,16	0,43
SJCosta	390-4	Sandstein	63,85	0,3	10,36	1,4	0,017	0,39	9,65	1,61	1,47	4,93	0,43	4,19	98,60	0,08
SJCosta	390-6	Sandstein	55,24	0,41	13,34	2,45	0,021	0,66	3,6	0,96	2,32	1,58	0,26	16,42	97,26	2,69
SJCosta	390-12a	Sandstein	67,4	0,32	9,83	2,07	0,022	0,57	9,83	1	1,9	5,05	0,78	14,82	97,93	2,35
SJCosta	520 AA	Sandstein	64	0,43	12,8	1,81	0,022	0,52	5,35	1,84	1,82	2,09	0,19	3,83	98,10	0,09
SJCosta	128 AA	Sandstein	61,1	0,35	9,89	2,12	0,014	0,64	10,18	1,48	1,05	6,71	0,59	4,08	99,12	0,11
SJCosta	46 AA	Sandstein	69,8	0,41	12,6	1,65	0,015	0,46	4,69	2,16	1,78	6,12	0,56	4,62	98,85	0,22
SJCosta	12 AA	Sandstein	66,96	0,27	10,85	1,39	0,009	0,46	7,65	1,78	1,8	4,29	0,18	3,14	99,15	0,06
SJCosta	25 AA	Sandstein	60,24	0,4	11,74	2,11	0,015	0,78	9,4	1,85	1,99	5,58	0,5	4,48	98,77	0,07
SJCosta	23 AA	Sandstein	73,9	0,37	10,93	1,55	0,017	0,39	3,4	1,48	1,66	0,91	0,07	2,83	97,51	0,08

Anhang III, Tab. III.1. Verteilung der Hauptelemente in den Sedimentproben der San Juan-Einheit (n. b. = nicht bestimmt).
Seite 2/4

Ort	Probe:	Gesteinstyp:	SiO2	TiO2	Al2O3	FE2O3 Total	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	F	LOI	Total	Org.
SJCosta	21 AA	Sandstein	71,54	0,44	13,24	1,85	0,013	0,48	2,37	2,07	2,11	0,47	0,05	2,94	97,57	0,07
Ei Cien	339 Aft1	Sandstein	52,65	0,23	7,14	1,66	0,011	0,79	1,74	1,74	1,23	1,85	0,23	15,78	98,94	1,92
Ei Cien	420 Aft3	Sandstein	65,36	0,36	10,58	1,55	0,026	0,82	4,75	1,96	1,39	4,61	0,42	9,55	98,27	1,24
Ei Cien	427 Aft3	Sandstein	64,18	0,15	10,36	0,93	0,006	0,23	9,25	2,01	1,39	4,61	0,42	4,8	98,34	0,09
Ei Cien	431 Aft3	Sandstein	22,03	0,15	4,37	1,13	0,041	0,38	37,1	0,66	0,34	6,32	1,39	26,12	100,03	0,68
SJCosta	382-16	Siltstein	66,67	0,39	12,23	2,16	0,022	0,9	4,42	1,45	1,82	1,77	0,18	6,01	98,02	0,4
SJCosta	38 AA	Siltstein	63,2	0,23	4,34	1,22	0,014	1,96	11,89	0,92	0,64	0,66	0,09	13,58	98,74	0,55
SJCosta	18 AA	Siltstein	73,1	0,3	9,73	1,56	0,007	0,26	5,04	1,55	1,38	2,42	0,17	2,5	98,02	0,06
SJCosta	17 AA	Siltstein	74,1	0,38	8,86	2,12	0,013	1,12	3,56	0,92	1,23	0,68	0,06	5,28	96,32	0,23
SJCosta	6 AA	Siltstein	71,4	0,49	12,98	2,1	0,017	0,61	2,46	2	1,88	0,49	0,05	3,01	97,49	0,08
SJCosta	311-622	Tonstein	63,94	0,42	12,08	1,67	0,02	0,5	5,04	1,9	1,73	1,99	0,22	8,71	98,22	1,02
SJCosta	311-7	Tonstein	69,9	0,3	6,96	2,33	0,021	0,83	4,01	0,66	0,9	1,14	0,14	10,38	97,61	1,65
SJCosta	311-15	Tonstein	65,93	0,48	12,69	2,21	0,023	0,79	4,95	1,74	1,58	1,57	0,15	6,19	98,30	0,26
SJCosta	324-2a	Tonstein	40,8	0,2	4,57	1,3	0,051	0,9	25,04	0,81	0,66	0,79	0,2	24,47	98,79	1,01
SJCosta	324-2b	Tonstein	19	0,07	1,16	0,43	0,062	1,06	42,35	0,71	0,26	0,19	0,05	33,18	98,52	0,09
SJCosta	340-4	Tonstein	71,3	0,4	9,58	2,57	0,022	0,91	3,07	1,12	1,28	0,91	0,09	6,85	98,10	0,82
SJCosta	340-6	Tonstein	53,56	0,35	11,38	3,11	0,02	0,7	3,89	0,95	2,11	1,62	0,3	19,03	97,02	3,75
SJCosta	340-11	Tonstein	69,21	0,38	10,78	2,06	0,023	0,71	4,01	1,33	1,53	1,02	0,11	6,68	97,84	0,53
SJCosta	340-13	Tonstein	65,34	0,42	12,99	2,25	0,023	1,09	4,4	1,45	1,78	1,68	0,15	5,7	97,27	0,26
SJCosta	340-15	Tonstein	78,15	0,21	4,82	1,04	0,019	0,36	3,87	0,43	0,67	0,63	0,07	7,15	97,42	0,91
SJCosta	340-17	Tonstein	67,21	0,43	12,36	2,5	0,022	1,46	2,85	1,04	1,55	0,8	0,08	7,01	97,31	0,64
SJCosta	382-1	Tonstein	68,92	0,34	10,51	1,72	0,02	0,58	5,27	1,41	1,42	1,54	0,15	6,49	98,37	0,39
SJCosta	382-5	Tonstein	67,9	0,42	10,37	2,71	0,025	0,98	3,68	1,08	1,47	0,91	0,1	7,75	97,40	0,87
SJCosta	382-9	Tonstein	55,66	0,41	12,84	2,89	0,026	0,59	5,4	1,03	2,03	2,11	0,32	13,78	97,09	2,2
SJCosta	382-12	Tonstein	69,9	0,46	7,02	2,32	0,024	0,8	4,44	1,07	0,94	1,41	0,18	9,9	97,96	1,54
SJCosta	382-14	Tonstein	69,84	0,23	10,44	1,9	0,021	0,58	4,51	1,39	1,48	1,56	0,11	6,12	98,18	0,46
SJCosta	382-18	Tonstein	72,9	0,34	5,76	1,49	0,018	0,53	5,36	0,57	0,83	0,82	0,11	9,96	98,69	1,31
SJCosta	382-20	Tonstein	65,42	0,29	9,87	1,86	0,022	1,23	6,78	0,91	1,2	0,97	0,1	9,37	98,02	0,64
SJCosta	390-8d	Tonstein	69,1	0,25	6,9	2,33	0,022	0,81	5,27	0,58	0,94	1,61	0,23	10,23	98,19	1,53
SJCosta	471 AAm	Tonstein	78,83	0,47	5,86	1,64	0,011	0,7	2,17	0,5	0,78	0,83	0,09	7,48	99,36	1,29
SJCosta	66 AA	Tonstein	71,02	0,31	11,73	2,24	0,014	0,8	2,03	1,59	1,72	0,61	0,05	3,81	95,92	0,05
SJCosta	63 AA	Tonstein	48,8	0,41	10,49	2,06	0,078	1,41	16,97	1,43	0,62	3,8	0,6	12,24	98,91	0,05
SJCosta	493 AA	Tonstein	67,11	0,17	15,32	2,27	0,004	2,28	1,31	1	0,94	0,02	0,02	7,59	98,03	0,15
SJCosta	467 AA	Tonstein	83,9	0,31	4,5	1,33	0,005	0,34	1,73	0,61	0,6	0,7	0,06	4,89	98,98	0,8
SJCosta	13 AA	Tonstein	79,1	0,37	6,11	2,17	0,014	0,63	3,48	0,69	0,86	0,84	0,08	5,02	99,36	0,44
SJCosta	28 AA	Tonstein	68,95	0,31	12,93	2,57	0,012	1,87	0,53	1,52	1,22	1,04	0,02	7,07	97,04	0,8
SJCosta	257Tara	Tonstein	68,79	0,33	9,49	1,76	0,011	0,85	3,19	1,62	1,63	1,03	0,16	9,35	98,21	1,42
Ei Cien	u544 Cco	Siltstein	67,49	0,35	6,45	2,04	0,014	0,67	8	0,75	0,91	3,72	0,42	8,34	99,15	1,12
Ei Cien	u575 Cco	Siltstein	67,82	0,27	10,77	1,73	0,01	0,56	3,86	1,31	1,74	1,57	0,18	8,54	98,36	1,16
Ei Cien	284 Aft1	Siltstein	73,42	0,3	7,16	1,76	0,012	0,96	1,68	1,38	0,72	0,49	0,06	10,85	98,79	1,98
Ei Cien	294 Aft1	Siltstein	55,99	0,29	8,51	2,08	0,032	0,98	8,41	1,9	0,96	1,23	0,216	16,6	97,20	2,28
Ei Cien	360 Aft1	Siltstein	57,84	0,32	5,89	2,42	0,009	0,49	9,37	1,68	0,97	5,03	0,58	8,5	98,66	1,14
Ei Cien	407 Aft3	Siltstein	35,77	0,23	9,25	2,63	0,032	1,28	22,19	0,95	0,36	1,61	0,276	16,55	99,49	1,63
Ei Cien	530 Aft3	Tonstein	51,97	0,22	7,06	1,53	0,022	0,62	15,74	0,99	0,7	5,7	0,86	13,94	98,35	1,44
Ei Cien	288 Aft1	Tonstein	65,29	0,13	6,51	1,64	0,015	0,86	3,09	1,6	0,71	0,74	0,13	17,25	97,97	3,43
Ei Cien	311 Aft1	Tonstein	83,81	0,19	2,92	0,39	0,004	0,3	3,33	0,95	0,36	0,08	0,01	9,9	99,24	2,22
Ei Cien	438 Aft3	Kalkstein	78,83	0,17	8,23	1,53	0,008	0,35	1,89	1,27	1,47	0,44	0,05	4,23	98,47	0,52
SJCosta	311-14	Kalkstein	26,5	0,18	4,84	1,1	0,085	0,96	34,84	0,92	0,79	2,44	0,53	24,82	97,76	0,06
SJCosta	324-5	Kalkstein	27,4	0,11	4,91	1,07	0,05	0,95	34,61	1,05	0,72	2,44	0,53	24,3	96,14	0,05
SJCosta	340-10	Kalkstein	16,6	0,17	2,56	0,66	0,101	1,09	42,39	0,48	0,29	0,7	0,2	33,83	99,07	0,05

Anhang III, Tab. III.1. Verteilung der Hauptelemente in den Sedimentproben der San Juan-Einheit (n. b. = nicht bestimmt).
Seite 3/4

Ort	Probe:	Tuff	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FE ₂ O ₃ Total	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	LOI	Total	Org.
SJCosta	340-19	Kalkstein	24	0,05	4,71	0,99	0,091	0,82	37,64	0,83	0,63	1,84	0,42	26,66	98,68	0,06
SJCosta	151 AA	Kalkstein	15	0,01	1,72	0,29	0,034	0,84	46,23	0,64	0,19	3	0,83	33,67	102,45	0,05
SJCosta	142 AA	Kalkstein	2,24	0,19	0,29	0,13	0,044	0,28	53,99	0,05	0,01	0,6	0,2	42,13	100,15	0,07
SJCosta	129 AA	Kalkstein	21,41	0,16	4,99	1,25	0,063	1	36,91	1,17	0,78	0,67	0,16	28,25	96,81	0,05
SJCosta	59 AA	mergel	14,4	0,18	2,77	1,19	0,089	1,09	42,84	0,95	0,46	8,27	1,8	26,28	100,32	0,04
SJCosta	127 AA	mergel	38,3	0,41	6,61	1,1	0,043	0,84	27,3	1,22	1,04	2,2	0,41	20,11	99,58	0,07
SJCosta	121 AA	mergel	35,8	0,25	8,56	1,97	0,022	1,25	26,1	1,34	1,04	0,38	0,07	21,33	98,11	0,07
SJCosta	54 AA	mergel	49,5	0,24	4,62	1,79	0,017	1,02	21,13	1,03	0,78	0,2	0,03	18,56	98,92	0,12
SJCosta	44 AA	mergel	39,9	0,12	7,4	1,05	0,096	0,86	25,39	1,53	1,01	2,32	0,42	18,78	98,88	0,07
SJCosta	2551Tara	Kalkstein	18,29	0,08	3,72	1,34	0,085	0,53	39,79	0,47	0,32	3,84	0,94	30,17	99,58	0,5
El Cien	456 A11	Tuff	17,89	0,34	1,79	0,52	0,072	0,29	43,03	0,13	0,13	2,34	0,63	33,19	100,35	0,34
SJCosta	311-5	Tuff	58,99	0,14	17,97	1,27	0,011	3,14	2,58	0,92	0,51	0,08	0,01	11,27	96,89	n. b.
SJCosta	311-8	Tuff	62,32	0,4	16,34	1,38	0,01	2,43	1,95	1,44	1,62	0,03	0,02	10,12	98,06	n. b.
SJCosta	340-7	Tuff	58,83	0,1	18,18	1,87	0,01	3,53	2,38	1,37	0,32	0,19	0,02	9,93	96,73	n. b.
SJCosta	382-8	Tuff	63,94	0,31	16,69	1,33	0,018	2,1	1,41	1,87	2,19	0,02	0,01	7,7	97,59	n. b.
SJCosta	382-10	Tuff	60,12	0,17	17,73	1,69	0,018	3,14	1,81	1,27	0,56	0,05	0,01	10,35	96,92	n. b.
SJCosta	382-13	Tuff	62,9	0,14	15,98	1,43	0,013	1,99	1,48	1,93	2,34	0,05	0,01	8,51	96,77	n. b.
SJCosta	390-5	Tuff	63,56	0,31	16,77	1,42	0,011	2,14	1,37	2,01	1,73	0,04	0,02	7,8	97,18	n. b.
SJCosta	390-7	Tuff	60,52	0,14	17,41	1,89	0,012	2,66	2,7	1,54	0,93	0,07	0,07	8,35	96,89	n. b.
SJCosta	27 AA	Tuff	64,99	0,35	15,89	2,18	0,005	3,24	0,92	1,82	1,11	0,02	0,01	7,58	98,12	n. b.
El Cien	554 Coo	Tuff	56,69	0,42	14,98	1,81	0,008	2,63	1,07	1,96	1,6	0,06	0,02	18,12	99,37	n. b.
El Cien	337 A11	Tuff	55,26	0,22	16,01	2,44	0,067	2,95	1,19	2,25	1,17	0,11	0,02	15,29	96,98	n. b.
El Cien	448 A11	Konzentrat	59,73	0,16	10,81	1,48	0,024	2,14	1,42	2,21	0,46	0,14	0,03	20,67	99,27	n. b.
SJCosta	Conc	Rückstand	6,9	0,2	1,75	0,79	0,027	0,87	47,71	0,62	0,28	29,97	3,16	6,74	99,02	0,08
SJCosta	Jales		36,6	0,18	8,63	1,36	0,033	0,68	26,63	1,79	0,78	13,3	1,42	7,02	98,42	0,05

Anhang III, Tab. III.1. Verteilung der Hauptelemente in den Sedimentproben der San Juan-Einheit (n. b. = nicht bestimmt).
Seite 4/4

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	V	Cr	Co	Ni	Rb	Sr	Zr	Th	U	Nb	Ba	Zn
SJCosta	311-1	Phosphorit	69	51	13,2	17,3	4,5	141,1	82	324	9	35	22,8	925	69,6	5,3	75,2	n.b.	182	n.b.
SJCosta	311-2	Phosphorit	59,3	34,5	10,8	17,3	3,8	122,5	81	323	8	35	35,6	1097	86,2	4,9	66	n.b.	243	n.b.
SJCosta	311-3a	Phosphorit	60,8	54	10,2	25,5	5,3	108,8	110	191	7	43	59,6	1517	93,1	4,2	39,6	n.b.	504	n.b.
SJCosta	311-4	Phosphorit	58,5	45	11,4	18	4,5	98	97	194	8	39	50,5	1580	71,5	4,6	41,6	n.b.	394	n.b.
SJCosta	311-6a	Phosphorit	129,8	136,5	22,8	75	14,1	208,7	136	108	8	44	51,5	1702	151,9	5,9	66,3	n.b.	645	n.b.
SJCosta	311-6b	Phosphorit	48,8	45,8	9	21	5,3	83,3	353	353	7	120	67,3	1233	95,1	4,4	46,5	n.b.	354	n.b.
SJCosta	311-6c1	Phosphorit	42	26,3	6,6	8,3	3	75,5	248	180	6	19	45,5	1570	23,5	5,6	67,3	n.b.	125	n.b.
SJCosta	311-9	Phosphorit	45,8	42,8	6,6	18,8	3,8	39	50	163	8	19	54,5	1366	176,4	3,1	17,8	n.b.	725	n.b.
SJCosta	311-10	Phosphorit	39,8	37,5	8,4	15,8	3,8	63,7	78	339	6	33	47,5	984	104,9	3,4	38,6	n.b.	284	n.b.
SJCosta	311-11	Phosphorit	36	29,3	7,2	11,3	3	29,4	67	200	9	20	45	1382	53,9	3,4	22	n.b.	287	n.b.
SJCosta	311-12	Phosphorit	37,5	27,8	7,2	9	2,3	26,5	58	235	9	29	36,6	1451	50	4,6	31,7	n.b.	180	n.b.
SJCosta	324-1	Phosphorit	42	34,5	8,4	15	3,8	58,8	69	339	6	32	44,6	1055	102,9	3,7	36,6	n.b.	232	n.b.
SJCosta	324-3	Phosphorit	39,8	36,8	7,2	15,8	3	31,4	66	241	7	26	57	1634	96	5,1	33,7	n.b.	527	n.b.
SJCosta	340-2	Phosphorit	66,8	39,8	11,4	16,5	3,8	152,9	66	274	10	33	20,8	969	63,7	6	80,2	n.b.	167	n.b.
SJCosta	340-3	Phosphorit	51	47,3	10,2	21	5,3	100	80	283	7	29	52,5	1062	125,4	4,4	49,5	n.b.	337	n.b.
SJCosta	340-5b	Phosphorit	52,5	42	9	18,8	4,5	87,2	107	195	7	37	55,4	1451	83,3	4,8	40,6	n.b.	419	n.b.
SJCosta	340-8a	Phosphorit	138,8	147	24,6	81,8	14,6	218,5	130	97	8	42	51,5	1766	119,6	7	75,2	n.b.	590	n.b.
SJCosta	340-8b	Phosphorit	43,5	46,5	9	21,8	4,5	83,3	333	339	8	114	67,3	1306	89,2	5,1	49,5	n.b.	366	n.b.
SJCosta	340-12	Phosphorit	29,3	47,3	6	22,5	4,5	27,4	49	147	6	12	50,5	1298	148	2,6	37,6	n.b.	710	n.b.
SJCosta	340-14a	Phosphorit	37,5	39,8	6,6	18	3,8	48	66	321	7	26	35,6	991	87,2	2,6	60,4	n.b.	263	n.b.
SJCosta	340-14b	Phosphorit	36,8	41,3	7,2	21,8	4,5	46,1	73	331	7	24	37	984	76,4	4,2	72,3	n.b.	239	n.b.
SJCosta	340-14c	Phosphorit	21	20,3	5,4	8,3	2,3	44	52	203	10	16	15	833	39,2	3,4	62,4	n.b.	145	n.b.
SJCosta	340-16	Phosphorit	29,3	26,3	4,2	7,5	2,3	18,6	40	118	10	6	15,8	1129	32,3	4	46	n.b.	206	n.b.
SJCosta	340-21	Phosphorit	18,8	27	3	13,5	3	21,6	59	164	6	22	49,5	1048	95,1	2,1	28,7	n.b.	355	n.b.
SJCosta	349-1	Phosphorit	66,8	55,5	10,8	36	6	137,2	73	311	9	28	21,8	962	78,4	4	111,9	n.b.	180	n.b.
SJCosta	349-2	Phosphorit	46,5	48,8	6	21	4,5	48	71	318	7	26	38,6	968	84,3	3,3	65,3	n.b.	271	n.b.
SJCosta	349-3	Phosphorit	45	51	7,8	24	5,3	72,5	266	287	8	75	35,6	1400	39,2	4,9	93,1	n.b.	266	n.b.
SJCosta	349-4	Phosphorit	47,3	60	9	27,8	5,3	74,5	97	171	6	35	48,5	1391	60,8	3,8	61,4	n.b.	446	n.b.
SJCosta	349-5	Phosphorit	34,5	46	4,2	18,8	3,8	23,5	44	124	5	11	43,6	1296	134,3	2,7	38	n.b.	775	n.b.
SJCosta	382-2	Phosphorit	66,8	58,5	9,6	30	5,3	130,3	67	305	11	20	11	905	53,9	4,5	107,9	n.b.	99	n.b.
SJCosta	382-4	Phosphorit	50,3	57,8	9	30,8	6	90,2	82	254	7	18	41,6	1115	121,5	4,3	83,2	n.b.	331	n.b.
SJCosta	382-7	Phosphorit	48	57	6	27,8	5,3	77,4	86	206	8	24	31,7	1336	58,8	3,2	62,4	n.b.	325	n.b.
SJCosta	382-8c	Phosphorit	45,8	38,3	4,8	17,3	3,8	53	246	201	8	28	9	1577	22,5	3,6	90,1	n.b.	151	n.b.
SJCosta	382-11a	Phosphorit	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
SJCosta	382-11b	Phosphorit	48	56,3	6	24,8	4,5	72,5	221	239	6	71	40,6	1441	52,9	4,2	82,2	n.b.	415	n.b.
SJCosta	382-15	Phosphorit	30	42	4,8	17,3	3	23,5	42	127	6	11	35,6	1365	144,1	2	34,7	n.b.	770	n.b.
SJCosta	382-17	Phosphorit	39	44,3	6	19,5	3,8	39,2	65	286	8	24	33	978	81,3	2,3	55,4	n.b.	245	n.b.
SJCosta	382-19	Phosphorit	40,5	53,3	7,2	22,5	4,5	22,5	46	160	8	11	27,7	1462	66,6	3	53	n.b.	319	n.b.
SJCosta	390-1	Phosphorit	57,8	59,3	9	27	5,3	126,4	58	282	10	23	19	887	76,4	3,2	95	n.b.	147	n.b.
SJCosta	390-2	Phosphorit	49,5	60,8	9,6	29,3	6	92	77	263	7	22	49,5	1118	122,5	2,8	72,3	n.b.	329	n.b.
SJCosta	390-3	Phosphorit	47,3	66	10,2	32,3	6,8	108,8	153	202	6	63	62,4	1290	88,2	2,2	54,5	n.b.	480	n.b.
SJCosta	390-8a	Phosphorit	77,3	98,3	10,8	42,8	7,5	112,7	173	178	6	58	51,5	1505	106,8	2,5	74,3	n.b.	605	n.b.
SJCosta	390-8b	Phosphorit	39,8	52,5	5,4	24	5,3	59,8	308	358	5	109	57,4	993	70,6	1,9	47	n.b.	299	n.b.
SJCosta	390-8c	Phosphorit	44,3	43,5	6,6	20,3	4,5	67,6	241	242	8	47	18,8	1577	19,6	3,3	91,1	n.b.	175	n.b.
SJCosta	390-9	Phosphorit	42,8	54,8	3,6	20,3	3	20,6	43	94	5	3	45,5	1410	161,7	2,4	34,7	n.b.	982	n.b.
SJCosta	390-10	Phosphorit	41,3	48	4,8	21	4,5	49	70	314	7	23	40,6	1024	82,3	2,3	60,4	n.b.	271	n.b.
SJCosta	390-11	Phosphorit	34,5	35,3	6,6	16,5	3,8	25,5	61	232	8	15	35	1630	51,9	2,7	67,3	n.b.	377	n.b.
SJCosta	390-12b	Phosphorit	39,8	34,5	6	15	3,8	54,9	241	171	8	24	6	1531	n.b.	3,3	94,1	n.b.	103	n.b.
SJCosta	134 AA	Phosphorit	27	42,8	3,6	21	4,5	29,4	44	117	5	16	71	1170	75,5	1,9	12	n.b.	397	n.b.
SJCosta	98 AA m	Phosphorit	50,3	53,3	6	26,3	5,3	52	51	264	8	16	24,8	1327	82,3	1,3	56,4	n.b.	309	n.b.
SJCosta	69 AA	Phosphorit	96,8	80,3	17,4	51	9	196	73	336	10	36	18,8	1197	74,5	2,4	106,9	n.b.	190	n.b.
SJCosta	64 AA	Phosphorit	57,8	60	10,2	29,3	6	98	60	181	8	20	21,8	913	50	2	89,3	n.b.	154	n.b.

Anhang III, Tab. III.2. Verteilung der Nebenelemente in den Sedimentproben der San Juan-Einheit (n. b. = nicht bestimmt).
Seite 1/4

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	V	Cr	Co	Ni	Rb	Sr	Zr	Th	U	Nb	Ba	Zn
SJCosta	53 AA	Phosphorit	78	65,3	13,8	37,5	2,3	130,3	41	185	7	25	36,6	1114	141,1	2,3	61,4	n.b.	434	n.b.
SJCosta	49 AAa	Phosphorit	62,3	45,8	6	21,8	3	80,4	48	345	10	8	9,9	798	58,8	1,3	106	n.b.	101	n.b.
SJCosta	49 AAa	Phosphorit	47,3	57,8	9	21,8	4,5	85,3	118	136	5	71	66	951	118,6	2,3	20,8	n.b.	332	n.b.
SJCosta	42 AA	Phosphorit	61,5	49,5	9	25,5	4,5	69,6	39	176	9	15	16,8	859	49	1,9	61,4	n.b.	95	n.b.
SJCosta	40-2AA	Phosphorit	59,3	54,8	9,6	24,8	5,3	79,4	37	191	8	14	20,8	1121	65,7	1,6	40,6	n.b.	112	n.b.
SJCosta	40-1AA	Phosphorit	48,8	47,3	8,4	21,8	4,5	52,9	50	236	8	30	28,7	1339	71,5	1,7	28,7	n.b.	200	n.b.
SJCosta	39 AA	Phosphorit	63,8	54	10,2	29,3	5,3	69,6	81	190	9	35	16	908	25,5	1,6	57,4	n.b.	108	n.b.
SJCosta	37 AA	Phosphorit	66,8	72,8	12	32,3	6,8	86	43	167	8	20	20,8	1724	19,6	1,8	27,4	n.b.	184	n.b.
SJCosta	34 AA	Phosphorit	64,5	51,8	12	26,3	2,12	66,6	108	229	9	64	25	2391	17,6	2,9	31,7	n.b.	320	n.b.
SJCosta	20 AA	Phosphorit	50,3	41,3	9	19,5	2,22	95	46	166	6	24	43,6	1051	82,3	2	36,6	n.b.	274	n.b.
SJCosta	19 AA	Phosphorit	48	39,8	9	15,8	2,3	71,5	41	116	7	37	38,6	1098	73,5	1,9	46	n.b.	312	n.b.
SJCosta	16 AA	Phosphorit	54	44,3	10,2	15,8	2,3	89,2	41	170	7	19	41,6	940	72,5	2,2	39,6	n.b.	319	n.b.
SJCosta	15 AA	Phosphorit	52,5	51,8	9	23,3	4,5	66,6	77	231	8	33	30,7	1180	58,8	2,2	44,6	n.b.	229	n.b.
SJCosta	11 AA	Phosphorit	54,8	55,5	10,2	17,3	3	83,3	43	127	4	5	64,4	857	118,6	2,4	20	n.b.	459	n.b.
SJCosta	10 AA	Phosphorit	63	54,8	10,8	29,3	6	86,2	69	275	9	33	22,8	939	60,8	2	89,1	n.b.	193	n.b.
SJCosta	30-2AA	Phosphorit	58,5	62,3	10,8	27,8	6	76,4	41	119	10	20	16,8	1142	31,4	2,1	51,5	n.b.	119	n.b.
SJCosta	30-1AA	Phosphorit	72	74,3	13,2	36	6,8	124,5	33	83	8	16	15	1293	24,5	1,7	56,4	n.b.	95	n.b.
SJCosta	165mdT	Phosphorit	44,3	57	7,2	24,8	5,3	84,3	45	235	7	17	33,7	892	78,4	1,6	47,5	n.b.	316	n.b.
SJCosta	261Tara	Phosphorit	36,8	41,3	6,6	18	3,8	58,8	65	343	6	15	34	780	123,5	1,3	46,5	n.b.	257	n.b.
El Cien	563 Cco	Phosphorit	43,5	37,5	5,4	24	5,3	85,3	69	200	6	29,6	37,6	1202	96	n.b.	37,6	12	151	394
El Cien	559 Cco	Phosphorit	54,8	58,5	7,8	36	8,3	98	37	230	8	17	29,7	1302	57,8	n.b.	74,3	14	1080	114
El Cien	544 Cco	Phosphorit	25,5	22,5	3,6	13,5	3,8	51,9	99	176	11	29,2	5,3	1578	30,4	n.b.	83,2	14	77	181
El Cien	356 A11	Phosphorit	39	37,5	6	25,5	4,5	72,5	52	153	8	15	12	931	81,3	n.b.	51,5	12	230	70
El Cien	366 A11	Phosphorit	57,8	55,5	8,4	32,3	6,8	122,5	50	128	6	10,7	14	1139	80,4	n.b.	88,1	22	139	33
El Cien	374 A11	Phosphorit	60	59,3	10,8	42	7,5	125,4	134	170	8	28,3	19,8	1301	113,7	n.b.	109,9	13	239	196
El Cien	382 A11	Phosphorit	18,8	18	3	12	3	33,3	124	179	7	25	20,8	1170	59,8	n.b.	68,3	4	250	94
El Cien	447 A11	Phosphorit	57,8	50,3	9	33	6,8	95	85	268	8	23	21	1308	100,9	n.b.	62,4	17	752	64
El Cien	426 A13	Phosphorit	19,5	24,8	3	12,8	3	20,6	43	126	10	8	7,9	793	26,5	n.b.	27,7	4	127	55
SJCosta	311-16	M-Phosphorit	28,5	39,8	6	17,3	3,8	28,4	61	198	5	39	70,3	1128	128,4	3,1	15	n.b.	425	n.b.
SJCosta	340-1	M-Phosphorit	45	36,8	8,4	13,5	3	99	61	219	8	29	40,6	753	90,2	3,6	47,5	n.b.	229	n.b.
SJCosta	340-5a	M-Phosphorit	27	34,5	5,4	14,3	3,8	37,2	167	238	4	39	80,2	917	144,1	2,8	19,8	n.b.	430	n.b.
SJCosta	340-9	M-Phosphorit	47,3	69,8	7,8	28,5	6	56,8	108	235	6	40	81,2	1121	104,9	1,6	24,8	n.b.	288	n.b.
SJCosta	311-3	Sandstein	20,3	30,8	4,2	14,3	3,8	27,4	66	185	3	27	64,4	463	125,4	1,6	10	n.b.	365	n.b.
SJCosta	311-3b	Sandstein	51,8	66,8	8,4	27	6	123,5	229	252	5	119	97	1009	121,5	3,9	35,6	n.b.	472	n.b.
SJCosta	311-13	Sandstein	25,5	36	3,6	15	3,8	20,6	60	166	4	16	68,3	717	159,7	1,9	11	n.b.	376	n.b.
SJCosta	324-4	Sandstein	21	31,5	3,6	13,5	3	21,6	56	173	4	17	67	760	144,1	2	12,9	n.b.	388	n.b.
SJCosta	340-18	Sandstein	21	33,8	4,8	14,3	3	14,7	56	144	3	9	62,4	662	143,1	1,5	19,8	n.b.	384	n.b.
SJCosta	340-20	Sandstein	16,5	27,8	3	12,8	3	17,6	63	174	4	14	71,3	748	129,4	1,6	19,8	n.b.	369	n.b.
SJCosta	340-20c	Sandstein	22,5	43,5	3	17,3	3,8	17,6	81	129	3	12	89,1	561	201,9	1,6	10,9	n.b.	340	n.b.
SJCosta	340-22	Sandstein	23,3	36,8	3,6	15,8	3,8	17,6	45	145	4	14	58,4	985	96	1,7	23,8	n.b.	451	n.b.
SJCosta	382-3	Sandstein	27,8	41,3	4,2	18,8	3,8	30,4	58	167	4	17	60	658	104,9	1,7	25,7	n.b.	364	n.b.
SJCosta	382-6	Sandstein	21	31,5	3,6	13,5	3	20,6	90	191	4	18	67	738	101,9	2	24,8	n.b.	350	n.b.
SJCosta	382-21	Sandstein	17,3	27	3,6	12,8	3	15,7	53	137	4	8	63,4	723	145	0,9	17,8	n.b.	385	n.b.
SJCosta	390-4	Sandstein	46,5	89,3	7,2	40,5	7,9	56,8	576	328	4	191	141,6	548	157,8	2,6	41,6	n.b.	349	n.b.
SJCosta	390-6	Sandstein	66,8	114	11,4	50,3	9,2	103,9	465	332	2	137	100	839	132,3	2,5	57,4	n.b.	335	n.b.
SJCosta	390-12a	Sandstein	29,3	50,3	3	21	4,5	19,6	63	128	3	10	77	606	244	1,1	6	n.b.	363	n.b.
SJCosta	520 AA	Sandstein	18	33,8	3	21	4,5	23,5	162	123	4	12	48,5	753	76,4	1,5	11,9	n.b.	278	n.b.
SJCosta	128 AA	Sandstein	19,5	38,3	3,6	20,3	3,8	31,4	59	179	4	16	79,2	812	110,7	1,2	6,9	n.b.	333	n.b.
SJCosta	46 AA	Sandstein	18	39	3,6	18,8	5,3	28,4	47	82	3	13	74,3	410	186,2	1,1	5,9	n.b.	474	n.b.
SJCosta	12 AA	Sandstein	22,5	28,5	5,4	9,8	2,3	37,2	42	80	4	15	72,3	686	96	1,4	12,9	n.b.	398	n.b.
SJCosta	25 AA	Sandstein	27,8	53,3	5,4	24	5,3	51	58	96	4	19	84	611	153,9	1,5	18,8	n.b.	342	n.b.
SJCosta	23 AA	Sandstein	14,3	39,8	2,4	21,8	5,4	22,5	56	60	2	11	68,3	403	167,6	0,9	4	n.b.	344	n.b.

Anhang III, Tab. III.2. Verteilung der Nebenelemente in den Sedimentproben der San Juan-Einheit (n. b. = nicht bestimmt).
Seite 2/4

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	V	Cr	Co	Ni	Rb	Sr	Zr	Th	U	Nb	Ba	Zn
SJCosta	21 AA	Sandstein	18,8	42,8	3,6	21	4,5	22,5	43	56	3	9	85,1	349	146	1,3	4,2	n.b.	323	n.b.
El Cien	339 A11	Sandstein	39,8	43,5	6,6	17,3	3,8	54,9	127	117	4	23	33,7	584	96	n.b.	30,7	13	140	69
El Cien	420 A13	Sandstein	27	39	4,2	17,3	4,5	22,5	100	147	3	29	54,5	420	165,6	n.b.	12,9	11	280	83
El Cien	427 A13	Sandstein	15,8	24	2,4	12,8	3	25,5	31	125	4	7,9	47,5	923	45,1	n.b.	13,9	10	363	132
El Cien	431 A13	Sandstein	16,5	20,3	2,4	10,5	2,3	20,6	59	157	8	10	10,9	676	46,1	n.b.	12,9	2	153	126
SJCosta	382-16	Siltstein	30,8	46,5	3,6	15	3,8	19,6	67	123	4	15	87	123	166,6	1,3	9,9	n.b.	388	n.b.
SJCosta	38 AA	Siltstein	12	21	3	9	2,3	13,7	83	91	3	9	40,6	307	85,3	0,6	5	n.b.	155	n.b.
SJCosta	18 AA	Siltstein	12,8	28,5	2,4	14,3	3,8	21,6	50	91	4	9	66,3	448	101,9	0,5	7,9	n.b.	494	n.b.
SJCosta	17 AA	Siltstein	10,5	22,5	2,4	10,5	3	17,6	58	72	2	16	71	331	107,8	0,6	3,7	n.b.	231	n.b.
SJCosta	6 AA	Siltstein	19,5	46	3,6	21	4,5	25,5	54	185	3	72	83,2	449	202,9	0,7	5,1	n.b.	397	n.b.
SJCosta	311-62	Tonstein	22,5	42	5,4	19,5	3,8	21,6	55	142	2	16	82,2	617	265,6	1	3,2	n.b.	401	n.b.
SJCosta	311-7	Tonstein	16,5	30,8	2,4	13,5	3,8	28,4	189	202	3	57	69,3	287	87,2	0,9	5,9	n.b.	158	n.b.
SJCosta	311-15	Tonstein	24	42,8	4,2	18,8	4,5	19,6	69	145	3	18	82	611	268,5	1,9	8,9	n.b.	376	n.b.
SJCosta	324-2a	Tonstein	19,5	30,8	5,4	9	1,5	14,7	102	115	8	14,5	50,5	459	81,3	1,2	4,4	n.b.	131	n.b.
SJCosta	324-2b	Tonstein	18	33	3,6	13,5	2,3	5,9	58	39	7	17	11,2	343	26,5	0,8	2,8	n.b.	35	n.b.
SJCosta	340-4	Tonstein	12,8	28,5	3	14,3	3,8	17,6	85	140	2	27	80,2	353	131,3	0,9	6,5	n.b.	265	n.b.
SJCosta	340-6	Tonstein	35,3	72	6,6	32,3	6,8	54	831	443	5	246	138,6	477	198,9	2,9	28,7	n.b.	331	n.b.
SJCosta	340-11	Tonstein	18,8	33	4,8	13,5	3	15,7	76	115	3	19	81,2	444	122,5	1	9,9	n.b.	351	n.b.
SJCosta	340-13	Tonstein	30	47,3	6	17,3	4,5	20,6	72	123	3	13	88,1	545	186,2	2,3	17,8	n.b.	363	n.b.
SJCosta	340-15	Tonstein	11,3	18,8	1,8	6,8	2,3	8,8	63	85	2	17	46,5	219	70,6	0,6	5,6	n.b.	138	n.b.
SJCosta	340-17	Tonstein	21,8	40,5	4,8	18,8	3,8	15,7	76	105	3	13	84,2	439	178,4	1,4	8,9	n.b.	275	n.b.
SJCosta	382-1	Tonstein	15	30	6	12	2,3	13,7	65	118	3	18	68,3	544	137,2	1	9,9	n.b.	355	n.b.
SJCosta	382-5	Tonstein	15,8	29,3	3,6	12,8	3	15,7	96	140	2	22	89,1	424	120,5	1,2	8,9	n.b.	313	n.b.
SJCosta	382-9	Tonstein	57	109,5	8,4	49,5	8,6	69,6	424	283	4	124	118	692	145	1,9	39,6	n.b.	347	n.b.
SJCosta	382-12	Tonstein	17,3	28,5	4,2	9,8	2,3	15,7	151	173	3	43	71,3	338	65,7	1,2	10,9	n.b.	181	n.b.
SJCosta	382-14	Tonstein	15	33	3,6	8,3	3,8	14,7	101	118	3	15	75,2	520	117,6	1,3	10,3	n.b.	358	n.b.
SJCosta	382-18	Tonstein	8,3	17,3	3	3	2,3	8,8	191	167	2	35	54,5	336	86,2	0,4	6,1	n.b.	175	n.b.
SJCosta	382-20	Tonstein	18	33,8	4,2	16,5	3,8	13,7	64	99	3	12	70,3	535	153,9	0,9	7,9	n.b.	272	n.b.
SJCosta	390-8d	Tonstein	15	25,5	2,4	10,5	3	21,6	200	217	2	53	71,3	338	68,6	0,6	10,9	n.b.	172	n.b.
SJCosta	471 AAm	Tonstein	10,5	15,8	3	3	2,3	14,7	165	186	2	20	52,5	177	45,1	0,3	9,9	n.b.	114	n.b.
SJCosta	66 AA	Tonstein	12	31,5	2,4	18	3,8	19,6	74	103	2	11	83	325	156,8	0,8	5,2	n.b.	305	n.b.
SJCosta	63 AA	Tonstein	25,5	39	4,8	15,8	3	44,1	60	104	3	47	48,5	701	139,2	1,6	13,9	n.b.	351	n.b.
SJCosta	493 AA	Tonstein	6	12,8	1,2	6	1,5	3,9	39	25	2	18	51,5	390	108,8	1,4	2,3	n.b.	66	n.b.
SJCosta	467 AA	Tonstein	11,3	28,5	1,8	15,8	3,8	14,7	77	82	2	25	39,6	267	43,1	0,7	5,9	n.b.	60	n.b.
SJCosta	13 AA	Tonstein	9,8	22,5	2,4	11,3	3	15,7	89	115	2	40	57	264	67,6	0,7	4	n.b.	120	n.b.
SJCosta	28 AA	Tonstein	37,5	93,8	7,2	54	9,6	9,8	32	24	2	29	56,4	297	210,7	2,2	6,9	n.b.	37	n.b.
SJCosta	257 Tara	Tonstein	23,3	36	5,4	12	3	19,6	69	107	2	17	61,4	387	102,9	0,5	9,9	n.b.	221	n.b.
El Cien	u644 Cco	Siltstein	8,3	13,5	1,2	6,8	1,5	11,8	103	151	4	25	48,5	359	76,4	n.b.	12,9	10	145	294
El Cien	u675 Cco	Siltstein	12	19,5	1,8	9,8	2,3	16,7	73	113	3	15	76	239	131,3	n.b.	11,9	13	154	166
El Cien	283 A11	Siltstein	14,3	27	3	12	3	15,7	114	70	2	24	38,6	167	76,4	n.b.	9,9	11	113	71
El Cien	284 A11	Siltstein	14,3	24,8	3	12	3	14,7	81	70	2	18	40,6	170	88,2	n.b.	8,9	10	155	82
El Cien	294 A11	Siltstein	21,8	41,3	4,2	18	3,8	35,3	176	86	4	40,7	44,6	299	99	n.b.	13,9	14	141	84
El Cien	313 A11	Siltstein	52,5	69,8	7,2	32,3	6	83,3	78	110	4	19	48,5	652	102,9	n.b.	31,7	12	239	88
El Cien	360 A11	Siltstein	10,5	16,5	2,4	8,3	2,3	28,4	97	106	5	30	19,8	401	46,1	n.b.	9,9	9	113	115
El Cien	407 A13	Siltstein	42,8	66,8	7,2	27,8	5,3	61,7	63	111	7	26	31,7	767	149,9	n.b.	35,6	16	188	107
El Cien	530 A13	Siltstein	37,5	45	5,4	19,5	4,5	65,7	48	105	5	18	36,6	877	85,3	n.b.	31,7	11	112	84
El Cien	288 A11	Tonstein	10,5	23,3	2,4	11,3	3	14,7	279	85	3	54	31,7	186	70,6	n.b.	10,9	9	95	76
El Cien	311 A11	Tonstein	3,8	6,8	0,6	3	1,5	4,9	247	91	2	51	24	61	20,6	n.b.	6,9	8	48	22
El Cien	438 A13	Tonstein	6	9	1,2	4,5	1,5	10,8	53	48	2	10,9	75,2	242	65,7	n.b.	10,9	7	436	47
SJCosta	311-14	Kalkstein	3,8	5,8	1,3	2,1	0,6	10,7	49	111	4	24	42,6	564	70,6	1,3	2	n.b.	216	n.b.
SJCosta	324-5	Kalkstein	3,9	5,5	1,7	1,9	1,2	12,4	46	115	4	21	43,6	614	83,3	1,5	3	n.b.	197	n.b.
SJCosta	340-10	Kalkstein	2,9	3,9	0,7	1,2	0,7	5,5	35	37	5	10	10,9	376	33,3	1,8	3	n.b.	116	n.b.

Anhang III, Tab. III.2. Verteilung der Nebenelemente in den Sedimentproben der San Juan-Einheit (n. b. = nicht bestimmt).
Seite 3/4

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	V	Cr	Co	Ni	Rb	Sr	Zr	Th	U	Nb	Ba	Zn
SJCosta	340-19	Kalkstein	2,6	3,7	0,5	1	0,6	8,4	45	92	4	6	35,6	497	84,3	1,5	11,9	n.b.	195	n.b.
SJCosta	151 AA	Kalkstein	3,5	4,6	1,2	2,1	2,2	5,5	19	31	5	8	3,9	1360	n.b.	0,9	6,9	n.b.	92	n.b.
SJCosta	142 AA	Kalkstein	1,7	2,4	0,5	0,9	0,9	3,2	21	31	6	3	3,3	973	18,6	0,5	5,9	n.b.	13	n.b.
SJCosta	129 AA	Kalkstein	4,8	6,3	1,5	1,8	0,7	12	19	18	4	12	36,6	820	106,8	1,1	3	n.b.	268	n.b.
SJCosta	59 AA	Kalkstein	9,4	12,2	2,1	3,3	1,9	18,6	32	168	5	24	19	714	73,5	0,9	29,7	n.b.	182	n.b.
SJCosta	127 AA	mergel	3,6	4,7	1,5	2,1	1,3	8,8	22	67	3	12	44,6	580	83,3	1,2	7,9	n.b.	263	n.b.
SJCosta	121 AA	mergel	6,9	10,5	2,1	3,4	2	10	58	27	2	9	57,4	512	202,9	1	1,8	n.b.	273	n.b.
SJCosta	54 AA	mergel	3	4,8	1,1	0,9	0,5	6,2	64	92	2	19	52,5	196	66,6	0,6	5	n.b.	134	n.b.
SJCosta	44 AA	mergel	4,9	5,9	1	1,8	1,4	7,7	25	57	3	47	40,6	514	144,1	0,9	8,9	n.b.	342	n.b.
SJCosta	255 Tara	mergel	4	6,4	1,2	3,1	2,8	7,9	27	107	4	13	8	499	45,1	0,4	20,8	n.b.	402	n.b.
El Cien	456 Aj1	Kalkstein	3,8	6	1,2	4,5	1,5	7,8	25	77	5	3	4	339	20,6	n.b.	10,9	4	96	27
SJCosta	311-5	Tuff	7,5	13,5	1,2	8,3	2,3	5	23	14	3	5	26,7	439	325,4	8,8	4,1	n.b.	216	n.b.
SJCosta	311-8	Tuff	8,3	24	3	12	3	4,9	17	5	2	4	53,5	574	365,5	13,2	4,3	n.b.	351	n.b.
SJCosta	340-7	Tuff	8,3	17,3	2,4	9	2,3	5,9	27	17	2	n.b.	26,7	351	328,3	7,4	4	n.b.	340	n.b.
SJCosta	382-8	Tuff	7,5	22,5	3	12,8	3	7	49	20	2	n.b.	58,4	668	277,4	6,4	5,2	n.b.	368	n.b.
SJCosta	382-10	Tuff	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
SJCosta	382-13	Tuff	10,5	19,5	3,6	9	1,5	7,8	16	10	2	1	62,4	776	366,7	12,1	10,9	n.b.	548	n.b.
SJCosta	390-5	Tuff	5,3	12,8	1,8	6,8	1,5	4,9	54	11	2	n.b.	60,4	675	326,3	7,5	6,9	n.b.	482	n.b.
SJCosta	390-7	Tuff	14,3	27,8	1,8	16,5	3,8	6,9	24	19	2	1	35,6	671	292	8,8	13,9	n.b.	275	n.b.
SJCosta	27 AA	Tuff	36	94,5	6,6	42,8	8,2	13,7	15	5	2	22	38,6	151	259,7	12,7	5,9	n.b.	53	n.b.
El Cien	554 Cco	Tuff	10,5	38,3	4,2	21	4,5	3,9	38	32	2	20	55,4	376	265,6	n.b.	9,9	16	49	46
El Cien	337 Aj1	Tuff	15,8	60,8	6,6	33	6,5	14,7	73	20	3	17	86	177	307,7	n.b.	6,9	21	743	101
El Cien	448 Aj1	Tuff	14,3	33	3	14,3	3	7,8	29	37	2	13	15,8	231	113,7	n.b.	5	14	86	74
SJCosta	Conc	Konzentrat	79,5	44,3	13,2	20,3	5,3	181,3	34	117	8	29	26,9	1051	28,4	6,8	98	n.b.	101	n.b.
SJCosta	Jales	Rückstand	45,8	27	7,8	12,8	3,8	90,2	47	133	6	24	28,7	828	52,9	3,7	48,5	n.b.	284	n.b.

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	Apatit	Dolomit	Calcit	Alumosilikat	Silikat	org. Substanz	Total	Ce-Anomalie
SJCosta	311-1	Phosphorit	51,39	0,81	13,93	27	4,89	0,17	98,19	-0,32
SJCosta	311-2	Phosphorit	48,89	0,33	6,1	30,79	9,97	0,74	96,82	-0,43
SJCosta	311-3a	Phosphorit	30,95	0	4,42	45,46	14,69	1,14	96,66	-0,27
SJCosta	311-4	Phosphorit	40,34	0	9,36	36,68	8,22	1,06	95,65	-0,31
SJCosta	311-6a	Phosphorit	36,85	0	5,77	47,28	6,49	1,69	98,06	-0,23
SJCosta	311-6b	Phosphorit	25,3	0	4,73	39,92	18,58	2,97	91,5	-0,25
SJCosta	311-6c1	Phosphorit	47,82	2,2	4,94	7,94	27,74	1,79	92,43	-0,38
SJCosta	311-9	Phosphorit	23,51	0	2,55	68,55	3,87	0,46	98,74	-0,25
SJCosta	311-10	Phosphorit	36,05	0	4,17	43,95	12,91	0,73	97,81	-0,24
SJCosta	311-11	Phosphorit	28,9	1,09	28,75	32,89	3,48	0,1	95,21	-0,29
SJCosta	311-12	Phosphorit	39,46	1,86	27,07	22,97	4,35	0,34	96,05	-0,31
SJCosta	324-1	Phosphorit	36,62	0	6,83	36,86	15,35	0,61	96,27	-0,29
SJCosta	324-3	Phosphorit	33,6	1,53	3,32	54,36	1,75	1,34	95,9	-0,25
SJCosta	340-2	Phosphorit	56,44	1,5	12,97	22,13	4,76	0,23	98,03	-0,41
SJCosta	340-3	Phosphorit	38,04	0	4,71	45,76	8,41	0,78	97,7	-0,25
SJCosta	340-5b	Phosphorit	35,18	0	5,3	39,56	14,1	1,18	95,32	-0,3
SJCosta	340-8a	Phosphorit	39,92	0	8,5	37,7	8,74	1,69	96,55	-0,23
SJCosta	340-8b	Phosphorit	27,65	0	5,08	39,02	17,03	2,93	91,71	-0,21
SJCosta	340-12	Phosphorit	20,44	0	2,57	68	6,92	0,51	98,44	-0,07
SJCosta	340-14a	Phosphorit	39,48	0	4,89	37,1	15,31	0,58	97,36	-0,2
SJCosta	340-14b	Phosphorit	39,85	0	5,4	37,04	13,24	0,65	96,18	-0,2
SJCosta	340-14c	Phosphorit	28,92	1,55	45,32	23,27	2,17	0,1	101,33	-0,23
SJCosta	340-16	Phosphorit	21,99	1,48	45,02	24,29	1,74	0,1	94,62	-0,23
SJCosta	340-21	Phosphorit	19,92	0	15,78	44,74	15,23	0,86	96,53	-0,12
SJCosta	349-1	Phosphorit	55,91	0	9,7	29,52	4,84	0,18	100,15	-0,32
SJCosta	349-2	Phosphorit	41,3	0	7,67	42,63	13,22	0,09	104,91	-0,2
SJCosta	349-3	Phosphorit	35,28	0	8,05	28,14	10,99	2,16	84,62	-0,19
SJCosta	349-4	Phosphorit	27,12	0	13,15	46,48	9,07	0,78	96,6	-0,15
SJCosta	349-5	Phosphorit	20,52	0	1,3	64,28	11,88	0,7	98,68	-0,13
SJCosta	382-2	Phosphorit	55,86	0,79	24,32	19,54	0,95	0,12	101,58	-0,28
SJCosta	382-4	Phosphorit	38,13	0	5,69	46,84	6,65	0,61	97,92	-0,19
SJCosta	382-7	Phosphorit	35,53	0	12,55	34,03	16,28	0,47	98,86	-0,17
SJCosta	382-8c	Phosphorit	46,85	1,31	9,02	11,79	25,09	1,41	95,47	-0,29
SJCosta	382-11a	Phosphorit	34,61	0	8,86	34,61	16,8	1,41	96,49	n. b.
SJCosta	382-11b	Phosphorit	32,1	0	6,99	33,67	20,2	2,02	94,98	-0,17
SJCosta	382-15	Phosphorit	22,85	0	4,75	61,27	10,82	0,05	99,74	-0,1
SJCosta	382-17	Phosphorit	36,02	0	14,98	34,15	12,41	0,24	97,8	-0,18
SJCosta	382-19	Phosphorit	26,33	0,35	15,99	55,08	0	0,41	98,16	-0,12
SJCosta	390-1	Phosphorit	49,15	0	18,21	26,04	5,37	0,11	98,88	-0,22
SJCosta	390-2	Phosphorit	36,03	0	3,45	49,79	7,25	1,07	97,59	-0,16
SJCosta	390-3	Phosphorit	23,62	0	3,05	53,21	14,65	1,69	96,22	-0,12
SJCosta	390-8a	Phosphorit	25,75	0	3,74	44,49	18,68	2,22	94,88	-0,14
SJCosta	390-8b	Phosphorit	20,72	0,06	4,85	23,51	35,85	3,02	88,01	-0,13
SJCosta	390-8c	Phosphorit	43,52	0,67	8,32	17,8	23,21	1,78	95,3	-0,23
SJCosta	390-9	Phosphorit	18,21	0	2,26	82,19	0	0,13	102,79	-0,12
SJCosta	390-10	Phosphorit	39,05	0	8,58	38,78	12,68	0,12	99,21	-0,17
SJCosta	390-11	Phosphorit	44,32	0	5,97	39,99	6,14	0,78	97,2	-0,22
SJCosta	390-12b	Phosphorit	50,8	1,54	9,28	8,12	29,63	0,1	99,47	-0,27
SJCosta	134 AA	Phosphorit	21,85	0	0	58,5	18,76	0,55	99,66	-0,08
SJCosta	98 AA m	Phosphorit	47,39	0	5,47	36,74	5,95	1,62	97,17	-0,21
SJCosta	69 AA	Phosphorit	72,84	2,43	1,22	16,35	4,1	1,52	98,46	-0,32
SJCosta	64 AA	Phosphorit	49,83	1,15	1,06	16,35	28	1,54	97,93	-0,22
SJCosta	53 AA	Phosphorit	41,75	0	0	60,19	0	0,71	102,65	-0,31
SJCosta	49 AA m	Phosphorit	68,95	0	4,64	10,28	14,04	0,86	98,77	-0,34
SJCosta	49 AA	Phosphorit	23,7	0	0,56	59,47	14,98	0,1	98,81	-0,14
SJCosta	42 AA	Phosphorit	65,87	2,3	0	11,06	18,73	1,33	99,29	-0,31
SJCosta	40-2AA	Phosphorit	57,4	2,13	0	15,33	19,82	1,65	96,33	-0,25

Anhang III, Tab. III.3. Berechnete Mineralverteilung und Ce-Anomalie in den Sedimentproben der San Juan-Einheit.
Seite 1/4

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	Apatit	Dolomit	Calcit	Alumosilikat	Silikat	org. Substanz	Total	Ce-Anomalie
SJCosta	40-1AA	Phosphorit	49,51	1,74	0,09	23,57	18,68	1,65	95,24	-0,24
SJCosta	39 AA	Phosphorit	69,23	3,17	0,85	6,67	15,72	1,62	97,26	-0,3
SJCosta	37 AA	Phosphorit	43,95	2,66	11,28	15,15	20,93	1,65	95,62	-0,19
SJCosta	34 AA	Phosphorit	54,82	2,03	1,69	20,26	11,1	2,47	92,37	-0,31
SJCosta	20 AA	Phosphorit	39,85	0	1,26	37,22	19,44	0,9	98,67	-0,3
SJCosta	19 AA	Phosphorit	41,63	0	0	41,79	12,74	0,89	97,05	-0,28
SJCosta	16 AA	Phosphorit	43,2	0	0,3	31,51	21,24	1,07	97,32	-0,28
SJCosta	15 AA	Phosphorit	56,71	1,24	0,27	20,74	16,84	1,52	97,32	-0,23
SJCosta	11 AA	Phosphorit	20,12	0	2,22	54,54	20,14	0,85	97,87	-0,19
SJCosta	10 AA	Phosphorit	70,35	1,86	0	16,54	10,03	1	100,03	-0,29
SJCosta	30-2AA	Phosphorit	50,8	3,31	18,36	8,66	14,71	1,1	96,94	-0,2
SJCosta	030-1AA	Phosphorit	60,34	2,41	0,1	6,49	26,04	1,74	97,12	-0,22
SJCosta	165mdI	Phosphorit	42,41	0	3,51	31,93	15,62	1,59	95,06	-0,14
SJCosta	2611 Tara	Phosphorit	36,24	0	3,28	41,19	17,11	0,48	98,3	-0,18
El Cien	553 Cco	Phosphorit	30,79	0	6,11	34,87	21,44	1,97	95,18	-0,31
El Cien	559 Cco	Phosphorit	40,12	0	11,33	30,3	12,08	1,99	95,82	-0,23
El Cien	544 Cco	Phosphorit	53,58	1,08	27,49	4,57	9,02	1,39	97,13	-0,29
El Cien	356 A11	Phosphorit	27,29	0	25,4	30,3	12,63	1,49	97,11	-0,28
El Cien	366 A11	Phosphorit	34,56	0	6,26	17,62	36,94	1,72	97,1	-0,26
El Cien	374 A11	Phosphorit	43,55	0	7,17	30	13,64	1,3	95,66	-0,27
El Cien	382 A11	Phosphorit	46,14	0	7,13	16,9	25,54	1,24	96,95	-0,28
El Cien	447 A11	Phosphorit	48,12	0	7,01	19,84	19,07	1,76	95,8	-0,31
El Cien	426 A13	Phosphorit	24,36	0	49,41	17,02	7,69	0,5	98,98	-0,16
SJCosta	311-16	M-Phosphorit	20,21	0	3,93	58,14	12,03	1,14	95,45	-0,11
SJCosta	340-1	M-Phosphorit	31,88	0,22	18,52	33,37	12,89	0,15	97,03	-0,28
SJCosta	340-5a	M-Phosphorit	14,3	0	1,54	62,53	17,45	1,07	96,89	-0,13
SJCosta	340-9	M-Phosphorit	22,7	0	3,95	50,81	14,12	1,96	93,54	-0,08
SJCosta	311-3	Sandstein	10,88	0	0,64	56,64	29,15	0,62	97,93	-0,09
SJCosta	311-3b	Sandstein	13,8	0	0,05	63,74	12,01	2,64	92,24	-0,13
SJCosta	311-13	Sandstein	12,65	0	0,16	63,8	22,68	0,15	99,44	-0,1
SJCosta	324-4	Sandstein	14,95	0	0,14	59,71	23,88	0,24	98,92	-0,08
SJCosta	340-18	Sandstein	12,01	0	0	62,17	25,87	0,11	100,16	-0,06
SJCosta	340-20	Sandstein	12,96	0	0,36	64,34	21,35	0,24	99,25	-0,06
SJCosta	340-20c	Sandstein	3,83	0	0	74,02	20,67	0,52	99,04	0,01
SJCosta	340-22	Sandstein	14,34	0	2,76	65,3	17,49	0,11	100	-0,07
SJCosta	382-3	Sandstein	13,16	0	5,32	63,68	17,57	0,13	99,86	-0,09
SJCosta	382-6	Sandstein	10,71	0	1,52	55,74	29,02	0,64	97,63	-0,08
SJCosta	382-21	Sandstein	11,89	0	0,83	62,29	25,74	0,12	100,87	-0,08
SJCosta	390-4	Sandstein	3,56	0	0	80,21	6,17	4,04	93,98	-0,01
SJCosta	390-6	Sandstein	12,2	0	1,08	59,11	15,58	3,53	91,5	-0,05
SJCosta	390-12a	Sandstein	4,83	0	0	76,96	20,32	0,13	102,24	-0,04
SJCosta	520 AA	Sandstein	16,33	0	0,7	47,74	34,8	0,17	99,74	-0,07
SJCosta	128 AA	Sandstein	14,83	0	0	59,47	24,72	0,33	99,35	-0,03
SJCosta	46 AA	Sandstein	5,08	0	0	75,76	23,46	0,09	104,39	0,01
SJCosta	12 AA	Sandstein	10,3	0	0	65,24	27,05	0,1	102,69	-0,12
SJCosta	25 AA	Sandstein	13,45	0	0	70,59	17,06	0,14	101,24	-0,01
SJCosta	23 AA	Sandstein	1,97	0	0	65,72	33,7	0,12	101,51	0,05
El Cien	339 A11	Sandstein	0,83	0	0	79,61	22,84	0,11	103,39	0,02
El Cien	420 A13	Sandstein	10,76	0	9,47	42,93	26,39	2,88	92,43	-0,18
El Cien	427 A13	Sandstein	4,3	0	0	63,62	26,45	1,86	96,23	-0,1
El Cien	431 A13	Sandstein	11,1	0	0,89	62,29	26,07	0,13	100,48	-0,11
El Cien	382-16	Siltstein	15,46	0	48,98	26,28	5,96	1,01	97,69	-0,17
SJCosta	38 AA	Siltstein	4,06	0	0	73,54	21,69	0,6	99,89	-0,05
SJCosta	18 AA	Siltstein	1,52	5,98	14,54	26,1	47,24	0,82	96,2	-0,03
SJCosta	17 AA	Siltstein	5,72	0	0	58,5	37,31	0,09	101,62	0,01
SJCosta	6 AA	Siltstein	1,46	0	0,96	53,27	41,51	0,35	97,55	0,01
SJCosta	311-6c2	Tonstein	0,89	0	0	78,05	23,66	0,12	102,72	0,03
SJCosta			4,6	0	0	72,63	19,51	1,53	98,27	-0,03

Anhang III, Tab. III.3. Berechnete Mineralverteilung und Ce-Anomalie in den Sedimentproben der San Juan-Einheit. Seite 2/4

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	Apatit	Dolomit	Calcit	Alumosilikat	Silikat	org. Substanz	Total	Ce-Anomalie
SJCosta	311-7	Tonstein	2,64	0	1,51	41,85	44,3	2,48	92,78	-0,02
SJCosta	311-15	Tonstein	3,55	0	0	76,3	19,25	0,4	99,5	-0,03
SJCosta	324-2a	Tonstein	1,83	0,98	40,33	27,48	23,99	1,51	96,12	-0,03
SJCosta	324-2b	Tonstein	0,44	4,05	72,48	6,97	14,73	0,13	98,8	-0,01
SJCosta	340-4	Tonstein	2,01	0	0	57,6	36,06	1,22	96,89	0,01
SJCosta	340-6	Tonstein	3,71	0	0	68,43	11,7	5,62	89,46	0,01
SJCosta	340-11	Tonstein	2,25	0	0,12	64,82	29,56	0,8	97,55	-0,03
SJCosta	340-13	Tonstein	3,82	0	0	78,11	17,56	0,39	99,88	-0,05
SJCosta	340-15	Tonstein	1,43	0	3,34	28,98	60,42	1,36	95,53	-0,03
SJCosta	340-17	Tonstein	1,67	0	0	74,32	21,75	0,96	98,7	-0,03
SJCosta	382-1	Tonstein	3,53	0	1,22	63,19	30,26	0,59	98,79	0,02
SJCosta	382-5	Tonstein	1,99	0	0	62,35	29,76	1,31	95,41	-0,02
SJCosta	382-9	Tonstein	4,88	0	0	77,2	8,43	3,3	93,81	-0,01
SJCosta	382-12	Tonstein	3,3	0	1,52	42,21	44,08	2,31	93,42	-0,03
SJCosta	382-14	Tonstein	3,59	0	0	62,77	31,44	0,69	98,49	0,02
SJCosta	382-18	Tonstein	1,88	0	5,14	34,63	51,71	1,97	95,33	0
SJCosta	382-20	Tonstein	2,15	0	5,57	59,35	29,12	0,95	97,14	-0,03
SJCosta	390-8d	Tonstein	3,8	0	2,43	41,49	43,72	2,29	93,73	-0,04
SJCosta	471 AAm	Tonstein	1,9	0	0	35,24	57,28	1,93	96,35	-0,01
SJCosta	66 AA	Tonstein	1,21	0	0	70,53	27,88	0,08	99,7	0,03
SJCosta	63 AA	Tonstein	9,1	0	16,6	63,07	10,22	0,08	99,07	-0,07
SJCosta	493 AA	Tonstein	0	0	0	92,12	10,76	0,22	103,1	0,01
SJCosta	467 AA	Tonstein	1,61	0	0	27,06	67,35	1,2	97,22	0,03
SJCosta	13 AA	Tonstein	1,92	0	1,59	36,74	56,63	0,66	97,54	0,02
SJCosta	28 AA	Tonstein	0	0	0	77,75	21,39	1,2	100,34	0,02
SJCosta	2571 Tara	Tonstein	2,3	0	0	57,06	33,88	2,13	95,37	-0,05
ElCien	u544 Cco	Siltstein	9	0	2,48	38,78	43,77	1,69	95,72	-0,08
ElCien	u575 Cco	Siltstein	3,6	0	0	64,76	28,21	1,74	98,31	-0,08
ElCien	283 Aft1	Siltstein	1,03	0	0	43,05	47,08	2,97	94,13	-0,02
ElCien	284 Aft1	Siltstein	0,71	0	0	50,15	42,56	2,53	95,95	-0,05
ElCien	294 Aft1	Siltstein	2,82	0	8,42	51,17	24,69	3,42	90,52	-0,01
ElCien	313 Aft1	Siltstein	12,18	0	0,92	50,89	30,57	1,71	95,77	-0,13
ElCien	360 Aft1	Siltstein	3,82	0	16,78	35,42	36,18	2,44	94,84	-0,09
ElCien	407 Aft3	Siltstein	10,83	0	24,76	55,62	1,75	2,16	95,12	-0,07
ElCien	530 Aft3	Siltstein	13,87	0	11,21	42,45	26	2,24	95,77	-0,16
ElCien	288 Aft1	Tonstein	1,66	0	0,96	39,14	41,35	5,15	88,26	0,02
ElCien	311 Aft1	Tonstein	0,13	0	0	17,56	73,07	3,32	94,08	-0,03
ElCien	438 Aft3	Tonstein	0,88	0	0	49,49	48,56	0,48	99,41	-0,1
SJCosta	311-14	Kalkstein	5,37	1,07	54,15	29,1	8,7	0,09	98,48	-0,06
SJCosta	324-5	Kalkstein	5,89	0,97	53,25	29,52	9,34	0,08	99,05	-0,08
SJCosta	340-10	Kalkstein	1,66	3,22	71,16	15,39	7,18	0,07	98,68	-0,09
SJCosta	340-19	Kalkstein	4,42	0,52	60,45	28,32	6,68	0,09	100,48	-0,06
SJCosta	151 AA	Kalkstein	7,39	3,79	73,14	10,34	4,74	0,07	99,47	-0,13
SJCosta	142 AA	Kalkstein	1,47	1,08	94,24	1,74	1,17	0,11	99,81	-0,09
SJCosta	129 AA	Kalkstein	1,53	1,15	61,55	30	3,06	0,07	97,36	-0,09
SJCosta	59 AA	Kalkstein	20,3	3,08	53,47	16,66	4,21	0,06	97,78	-0,09
SJCosta	127 AA	mergel	5,26	0	40,59	39,74	13,99	0,11	99,69	-0,13
SJCosta	121 AA	mergel	0,73	0	42,07	51,47	4,32	0,1	98,69	-0,05
SJCosta	54 AA	mergel	0,38	1,49	34,48	27,78	32,51	0,18	96,82	0,01
SJCosta	44 AA	mergel	5,53	0	36,55	44,49	12,68	0,1	99,35	-0,13
SJCosta	255 Tara	mergel	9,37	0	60,11	22,37	4,61	0,74	97,2	-0,08
ElCien	456 Aft1	Kalkstein	5,72	0,1	70,32	10,76	11,31	0,5	98,71	-0,15
SJCosta	311-5	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	-0,08
SJCosta	311-8	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,08
SJCosta	340-7	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	-0,01
SJCosta	382-8	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,06
SJCosta	382-10	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
SJCosta	382-13	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	-0,03

Anhang III, Tab. III.3. Berechnete Mineralverteilung und Ce-Anomalie in den Sedimentproben der San Juan-Einheit. Seite 3/4

Ort:	Probe:	Gesteinstyp:	Apatit	Dolomit	Calcit	Alumosilikat	Silikat	org. Substanz	Total	Ce-Anomalie
SJCosta	390-5	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,02
SJCosta	390-7	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	-0,05
SJCosta	27 AA	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,07
El Cien	554.Cco	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,11
El Cien	337 Aft1	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,13
El Cien	448 Aft1	Tuff	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,05
SJCosta	Conc	Konzentrat	73,77	2,77	9,79	10,52	0,46	0,12	97,43	-0,44
SJCosta	ales	Rückstand	32,55	0	11,45	51,89	4,86	0,08	100,83	-0,42

Probe	Gesteinstyp	Komponente Grundmasse		Komponente			Matrix			Zement			Phosphatische Komponente					
		70	30	deitritisch	phosphatisch	kalkig	kalkig	tonig	org. C	phosphatisch	kieselig	kalkig	Pelolide	Ooide	Intraklaste	Koprollithe	Knochen	Konkretion
311-1	Phosphorit	60	40	10	60	0	0	0	0	2	2	16	47,4	6	3	0,6	3	0
311-2	Phosphorit	60	40	10	50	0	0	23	2	3	0	0	31	9	5	4	4	1
311-4	Phosphorit	65	35	15	50	0	0	8	2	7	3	15	25,5	8	10	1,5	5	0
311-6a	Phosphorit	65	35	17	48	0	0	18	10	4	3	2	21,6	7,2	9,6	2,4	7,2	0
311-6b	Phosphorit	50	50	20	30	0	0	18	17	3	10	2	18	5,4	1,8	0,6	4,2	0
311-6c1	Phosphorit	65	35	7	58	0	0	7	8	0	15	5	29	8,7	14,5	1,74	4,06	0
311-9	Phosphorit	75	25	50	25	0	0	15	0	9	0	1	10	2,5	10	1,25	1,25	0
311-10	Phosphorit	70	30	35	35	0	0	15	0	15	0	0	17,5	3,5	8,75	1,75	3,5	0
311-11	Phosphorit	50	50	15	35	0	0	0	0	0	0	50	26,25	3,5	1,75	1,75	1,75	0
311-12	Phosphorit	60	40	10	50	0	0	0	0	0	0	40	27,5	5	12,5	0	5	0
324-1	Phosphorit	70	30	30	40	0	0	30	0	0	0	50	20	6	8	0	6	0
324-3	Phosphorit	50	50	10	40	0	0	0	0	0	0	10	28	8	2	0	2	0
340-2	Phosphorit	70	30	10	60	0	0	15	0	3	2	10	33	9	12	0	6	0
340-3	Phosphorit	50	50	15	35	0	0	42	3	5	0	0	15,75	7,7	7	1,05	3,5	0
340-5b	Phosphorit	70	30	20	50	0	0	12	3	10	0	5	22,5	7	11,5	2	7	0
340-8a	Phosphorit	65	35	25	40	0	0	15	5	2	10	3	16	6	11,2	2,8	4	0
340-8b	Phosphorit	45	55	15	30	0	0	20	15	0	0	0	15	6	3,6	0,9	4,5	0
340-12	Phosphorit	70	30	40	30	0	0	20	0	7	0	3	18	3	3,9	1,5	3,6	0
340-14a	Phosphorit	70	30	30	40	0	0	15	0	13	0	2	26	4	4,4	0,8	4,8	0
340-14b	Phosphorit	70	30	30	40	0	0	15	0	10	0	5	28	3,2	4	0,8	4	0
340-14c	Phosphorit	40	60	10	30	0	0	0	0	5	0	55	21	3,9	2,1	0	3	0
340-16	Phosphorit	50	50	10	40	0	0	5	0	0	0	45	17,2	4,8	12	3,6	2,4	0
340-21	Phosphorit	50	50	25	25	0	0	30	0	5	0	5	16,25	2,25	4,5	1,25	0,75	0
349-1	Phosphorit	70	30	10	60	0	0	10	0	18	0	2	31,8	12	9,6	1,8	4,8	0
349-2	Phosphorit	70	30	30	40	0	0	5	0	10	0	4	22	4	8	2	4	0
349-3	Phosphorit	60	40	20	40	0	0	18	10	4	4	4	20	7,2	6,8	2	4	0
349-4	Phosphorit	65	35	30	35	0	0	0	0	5	0	15	16,1	5,25	8,05	2,1	3,5	0
349-5	Phosphorit	70	30	45	25	0	0	25	0	5	0	0	13	4,5	4	1,25	2,25	0
382-2	Phosphorit	70	30	10	60	0	0	5	0	15	0	5	33	13,2	7,2	2,4	4,2	0
382-4	Phosphorit	60	40	20	40	0	0	27	0	5	3	0	19,2	6,8	5,6	4	4,4	0
382-7	Phosphorit	60	40	30	30	0	0	20	0	5	0	15	12	5,4	7,2	1,8	3,6	0
382-8c	Phosphorit	60	40	15	45	0	0	27	3	5	5	0	24,75	6,75	5,4	4,5	3,6	0
382-15	Phosphorit	80	20	50	30	0	0	15	0	3	0	0	19,2	2,7	3,6	2,4	2,1	0
382-17	Phosphorit	65	35	20	45	0	0	15	0	2	5	10	32,4	3,6	4,5	1,8	2,7	0
390-1	Phosphorit	70	30	10	58	2	2	12	0	8	2	3	33,06	8,7	9,86	2,32	4,06	0
390-2	Phosphorit	60	40	20	40	0	0	40	0	0	0	0	20,4	7,2	5,2	4,4	2,8	0
390-3	Phosphorit	65	35	40	25	0	0	22	3	10	0	0	14,25	3,5	1,75	0,75	4,75	0
390-8b	Phosphorit	50	50	15	35	0	0	35	5	3	7	0	15,05	7,7	6,3	1,4	4,55	0
390-9	Phosphorit	75	25	50	25	0	0	20	0	5	0	0	11,75	3	5,75	2	2,5	0
390-11	Phosphorit	70	30	20	50	0	0	25	0	5	0	0	30,5	8	7,5	1	3	0
311-16	M-Phosphorit	60	40	25	35	0	0	30	0	3	2	5	24,5	2,8	5,25	0	2,45	0
340-5a	M-Phosphorit	70	30	50	20	0	0	25	0	5	0	0	18	0	0	2	0	0
340-9	M-Phosphorit	45	55	13	30	2	2	30	8	13	0	2	22,5	1,5	3	0	3	0
311-3	Sandstein	50	50	40	10	0	0	28	2	20	0	0	9,5	0	0,2	0	0,3	0
311-13	Sandstein	60	40	45	15	0	0	40	0	0	0	0	11,25	1,5	0,75	0	1,5	0
324-4	Sandstein	70	30	50	20	0	0	24	0	5	0	0	17	1	0,6	0	1,4	0
340-18	Sandstein	50	50	40	10	0	0	45	0	1,2	0	0	8,2	0,6	1,2	0	0	0
340-20	Sandstein	45	55	30	15	0	0	40	0	5	0	0	11,25	1,2	1,95	0	0,6	0
340-22	Sandstein	55	45	40	15	0	0	40	0	3	0	2	12,6	1,5	0,45	0	0,45	0
382-6	Sandstein	70	30	50	20	0	0	23	2	5	0	0	15	1,4	1,8	0,6	1,2	0
382-21	Sandstein	75	25	60	15	0	0	15	0	0	10	0	10,8	1,2	1,8	0,3	0,9	0

Anhang III, Tab. III.4. Prozentualer Anteil der Sedimentkomponenten und der Grundmasse (Matrix und Zemente) in den untersuchten Sedimentproben der San Juan-Einheit. Seite 1/2

Probe	Gesteinstyp	Komponente		Grundmasse		Komponente				Matrix			Zement			Phosphatische Komponente							
		detritisch	phosphatisch	kalkig	detr. phos.	kalkig	kalkig	tonig	org. C	phosphatisch	kieselig	kalkig	phosphatisch	Coide	Intraklaste	Koprolithe	Knochen	Konkretion	Policoide	Coide	Intraklaste	Koprolithe	Knochen
390-4	Sandstein	25	5	0	0	50	15	5	0	0	0	0	0,5	0,35	0,65	0,75	0	2,75	0,5	0,35	0,65	0,75	0
390-6	Sandstein	20	5	0	0	50	20	5	0	0	0	0,75	0,6	1	1	0,5	0	2,15	0,75	0,6	1	0,5	0
390-12a	Sandstein	45	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	4	2	0	2	0
311-6c2	Tonstein	10	20	2	2	50	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
311-7	Tonstein	1	2	0	2	85	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
311-15	Tonstein	50	5	0	0	35	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,85	0	0	0	0	0,15
324-2a	Tonstein	5	3	10	10	30	8	0	0	0	0	0,09	0	0	0	0	0	2,91	0,09	0	0	0	5
324-2b	Tonstein	4	1	5	5	60	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
340-4	Tonstein	30	5	0	0	60	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
340-6	Tonstein	10	3	0	0	63	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,85	0	0	0,15	0	0	15
340-11	Tonstein	35	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
340-13	Tonstein	17	8	0	0	72	0	0	0	0	0	0	0,32	0,4	0,16	0	6,8	0,32	0,4	0,16	0,32	0	0
340-15	Tonstein	5	3	2	2	80	5	0	0	0	0	0	0,06	0,06	0	0	2,91	0	0,06	0	0,03	2	2
382-1	Tonstein	40	10	0	0	47	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
382-5	Tonstein	10	3	2	2	80	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,91	0	0	0	0,09	0	0
311-14	Kalkstein	15	10	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0,7	0	0	8,5	0,5	0,7	0	0,3	0	0
324-5	Kalkstein	20	10	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	8,5	0,5	0	0	1	0	0
340-10	Kalkstein	8	2	5	5	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
340-19	Kalkstein	15	10	10	10	55	0	0	0	0	0	0	0,9	0,9	0	0	7,7	0,9	0,9	0	0,5	0	0

Komponenten	Probe	P2O5	CaO	F	SrO	SO2	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	K2O	Total	Cd
Peloid-A	4	32,66	49,95	5,26	0,26	1,55	1,49	0,08	0,36	0,36	0,06	92,03	850
Peloid-A	8	33,46	48,95	4,83	0,16	0,70	0,04	n. b.	0,03	0,09	0,01	88,27	n. b.
Peloid-A	18	33,51	49,39	5,32	0,21	0,99	0,03	0,03	0,12	0,10	0,04	89,74	n. b.
Peloid-A	28	32,84	48,37	4,87	0,16	0,93	1,82	0,59	0,26	0,20	0,21	90,25	n. b.
Peloid-E	26	32,44	49,35	4,87	0,21	1,37	0,09	n. b.	0,05	0,13	0,01	88,52	n. b.
Ooid-I	10b	29,45	42,32	4,22	0,21	0,99	4,97	1,53	0,85	0,82	0,35	85,73	980
Ooid-R	10a	34,15	49,36	5,77	0,18	0,79	0,57	0,17	0,29	0,07	0,08	91,43	n. b.
Ooid-I	27a	30,65	44,74	4,02	0,06	0,91	3,78	1,00	0,45	0,36	0,31	86,28	n. b.
Ooid-R	27b	35,36	50,82	6,04	0,23	0,61	0,48	0,16	n. b.	0,10	0,06	93,87	200
Ooid-I-G	17a	34,28	50,56	4,95	0,18	0,76	0,82	0,23	0,12	0,23	0,06	92,20	n. b.
Ooid-R-G	17b	33,51	50,44	5,48	0,16	0,78	0,25	0,08	0,14	0,10	0,04	90,98	60
Konkretion-I	1	16,14	25,45	2,09	0,26	0,96	49,98	0,24	0,03	0,23	0,18	95,54	n. b.
Konkretion-R	3	28,68	44,29	5,00	0,38	1,66	12,33	0,10	n. b.	0,39	0,14	92,98	200
Konkretion-I	2	22,36	34,57	3,30	0,28	1,37	29,03	0,24	0,08	0,35	0,12	91,69	n. b.
Knochen	6	30,06	44,16	5,34	0,28	2,01	0,01	0,01	0,04	0,39	0,05	82,35	n. b.
Knochen	15	31,29	46,85	4,96	0,23	0,66	0,47	0,13	0,32	0,11	0,07	85,09	n. b.
Knochen	23	26,82	39,77	3,77	0,09	0,88	0,02	n. b.	n. b.	0,13	0,05	71,53	n. b.
Knochen	24	26,38	38,40	3,97	0,13	1,39	0,04	0,02	0,08	0,08	0,00	70,50	n. b.
Intraklast-A1	9	36,01	52,21	5,79	0,11	0,75	0,26	0,12	n. b.	0,12	0,03	95,40	n. b.
Intraklast-A1	7	36,55	52,97	5,49	0,15	0,83	0,73	0,17	0,01	0,09	0,11	97,10	190
Intraklast-A2	11a	29,70	43,91	4,65	0,14	0,55	n. b.	n. b.	0,05	0,06	0,02	79,07	n. b.
Intraklast-A2	11b	31,07	45,78	4,77	0,08	1,09	0,01	n. b.	0,03	0,07	0,06	82,98	190
Matrix	5a	0,40	2,22	0,11	0,07	3,27	60,84	7,78	3,73	1,59	2,94	82,96	n. b.
Matrix	5b	0,24	1,81	n. b.	0,21	1,43	64,02	9,56	3,77	1,41	2,83	85,29	280
Matrix	20	0,58	1,16	0,03	0,09	0,03	41,60	3,88	2,16	1,36	0,67	51,56	1140

Peloid: Mit der Mikrosonde untersuchte Peloid sind von Typ „A“ (Kern- und texturlose Peloid) und Typ „E“ (Peloid mit Glasscherbe als Kern) (SCHWENNICKKE, 1992).

Ooid: Bei den Proben „10 (a/b)“ und „27 (a/b)“ handelt es sich um Ooid mit terrigenem Kern (Feldspat). Die Probe „17(a/b)“ ist ein Ooid mit Glasscherbe als Kern.

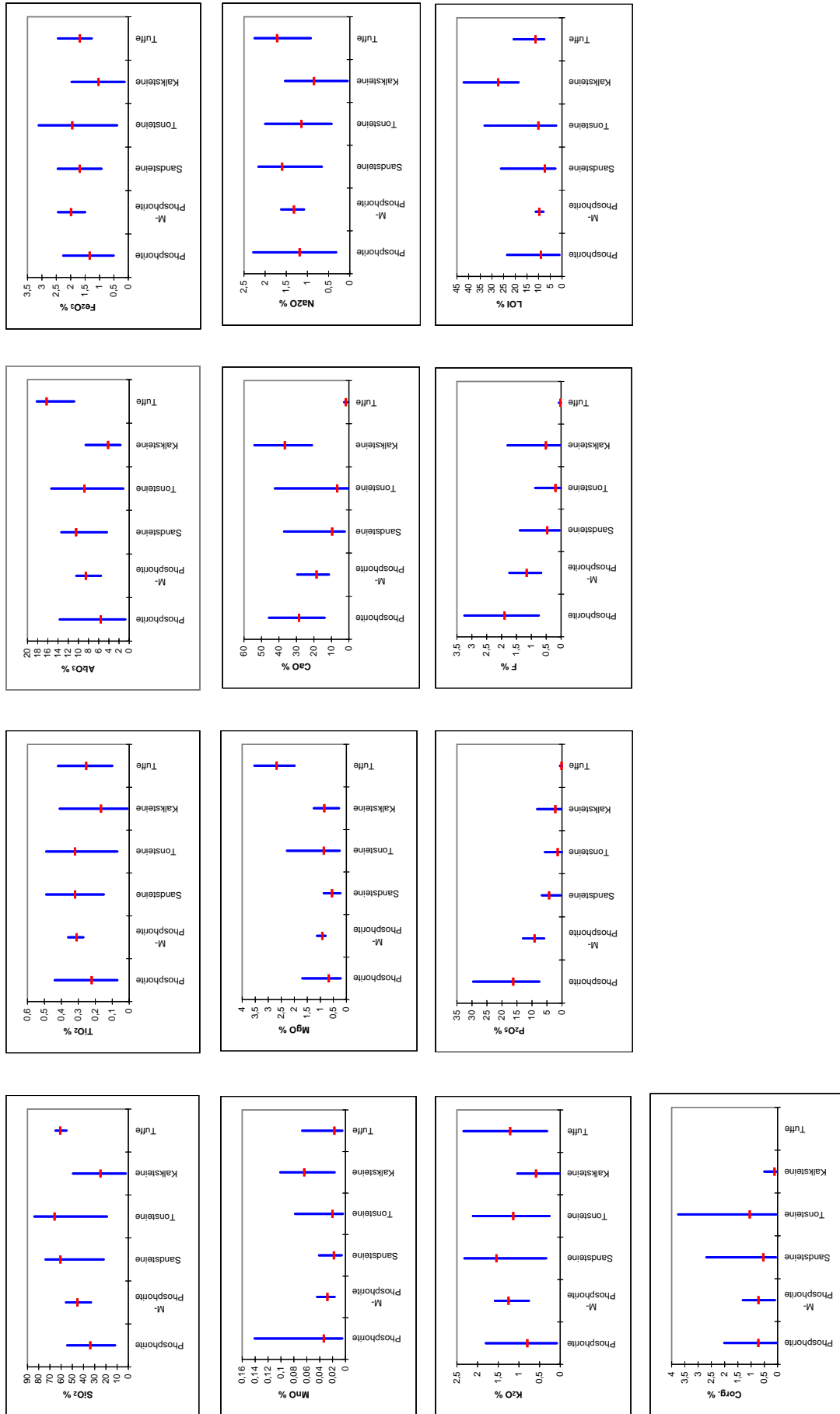
Intraklasten: Diese Komponenten sind vom Typ „A1“ und „A2“ (SCHWENNICKKE, 1992). „A1“ sind Intraklasten mit Diatomeenschutt und „A2“ sind Intraklasten ohne Mikrofossileinschlüsse.

Konkretionen / Ooid: Mittels dieser Mikrosonde-Studie wurden Konkretionen und Ooide an unterschiedlichen Stellen untersucht. Dabei lautet „I“ im inneren Cortextbereich und „R“ im äußeren Cortextbereich.

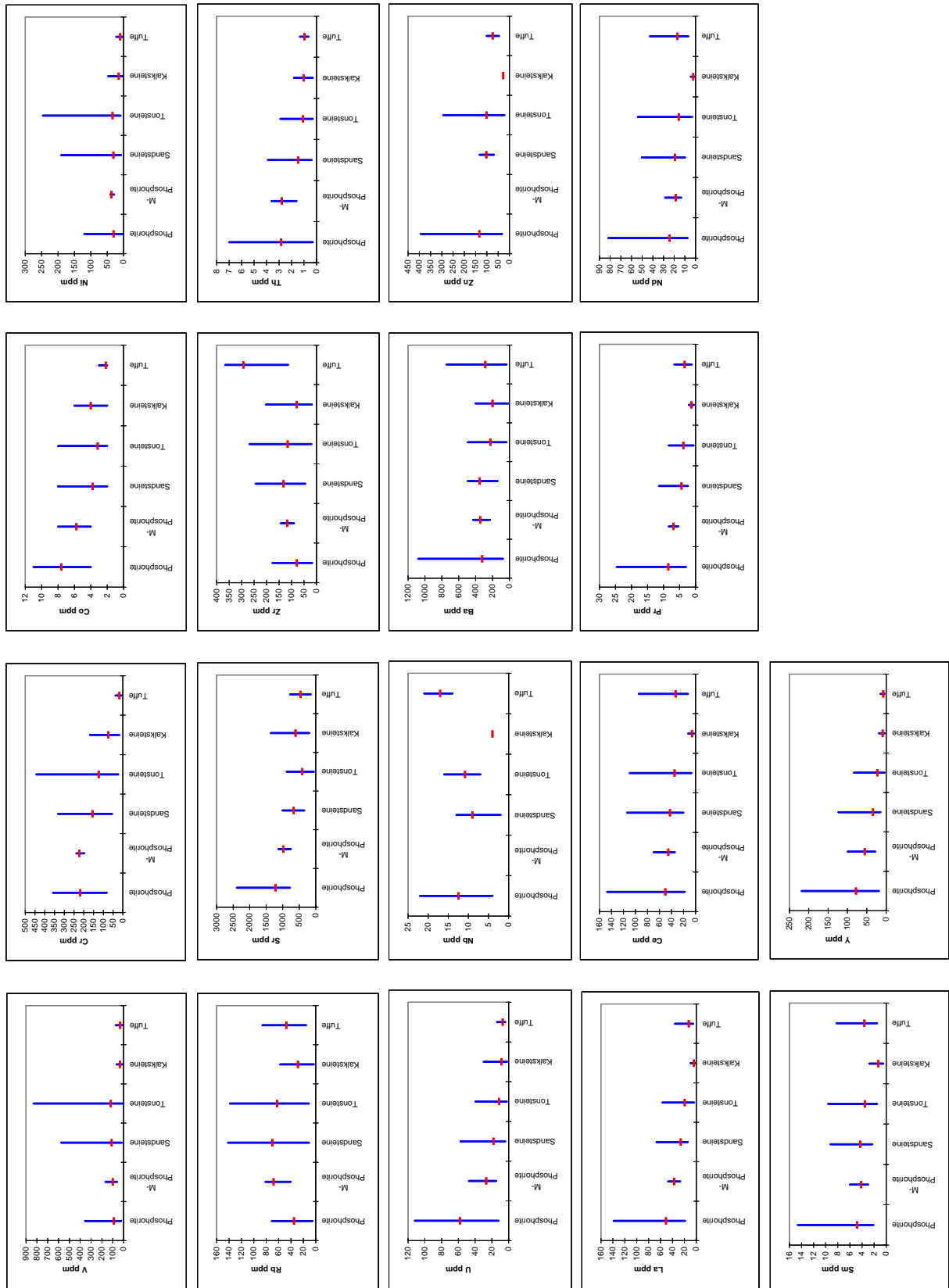
Matrix: Bei den Proben „5a“ und „5b“ handelt es sich um unphosphatisierte terrigene Sedimentmatrix. Die Matrix-Probe „20“ ist stark phosphatisiert.

Knochen: Die Proben „6“ und „24“ sind frisch, „15“ stark phosphatisiert und „23“ unphosphatisiert.

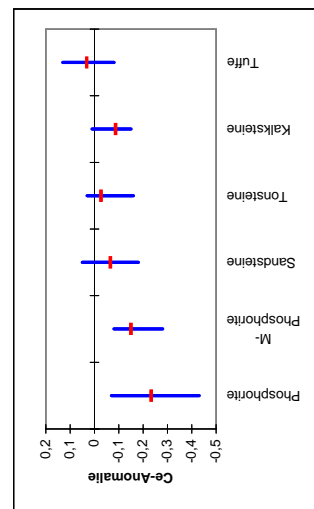
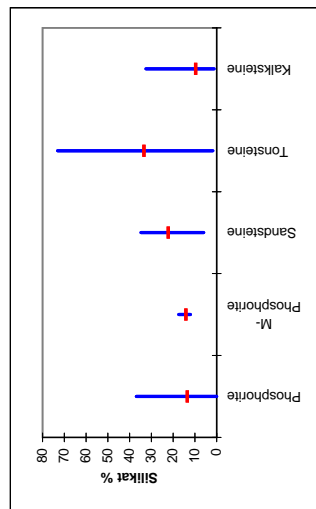
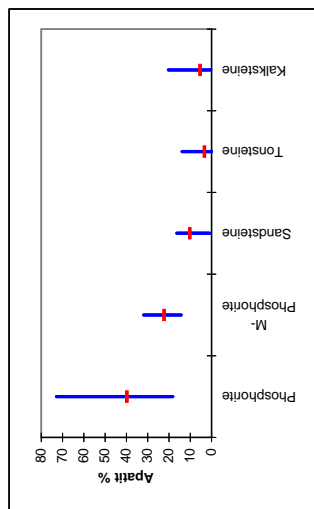
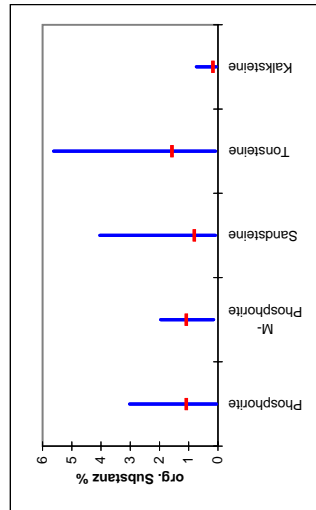
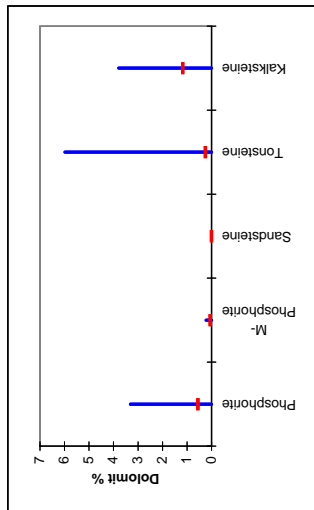
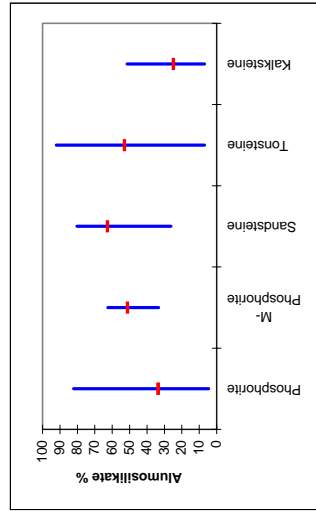
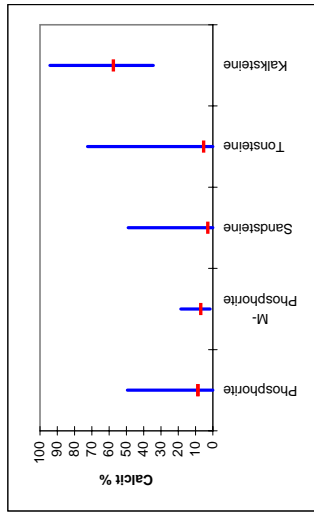
„n. b.“ = nicht bestimmt.



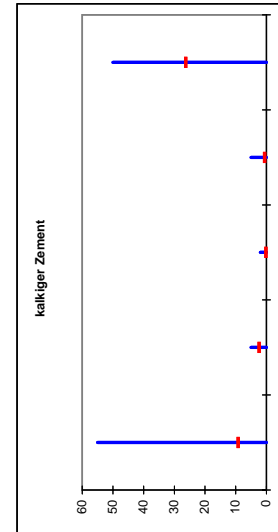
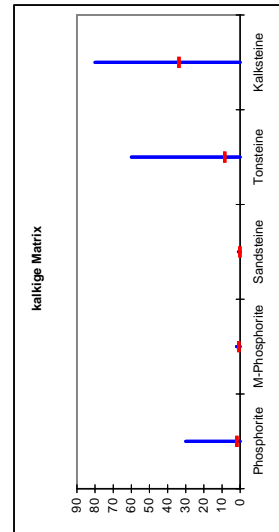
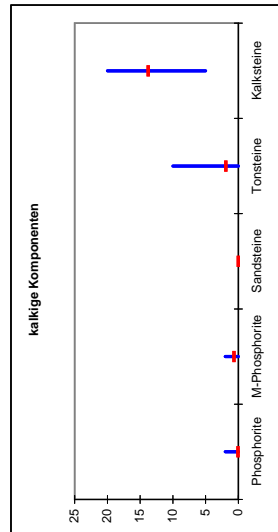
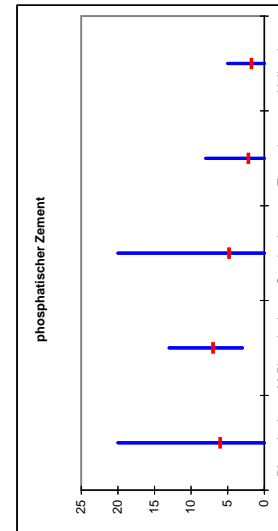
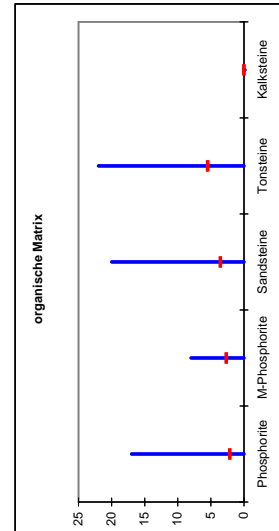
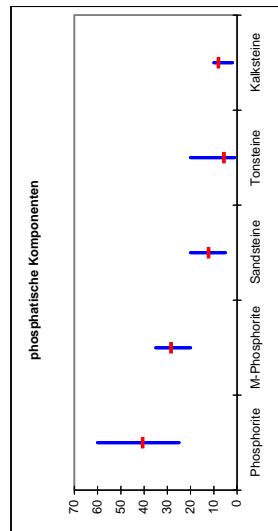
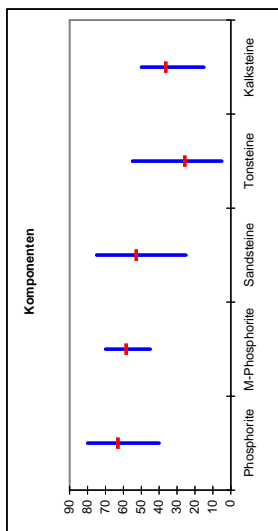
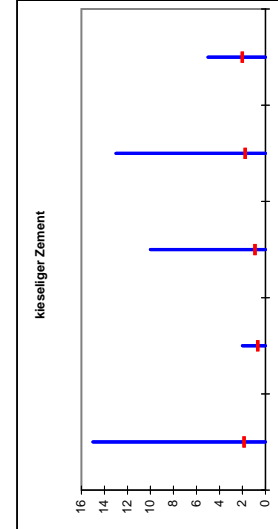
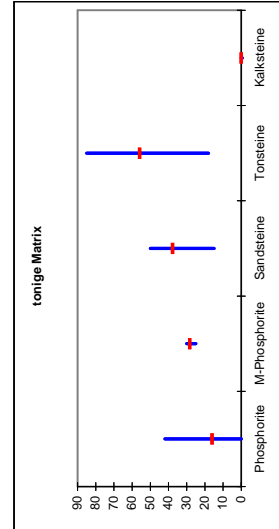
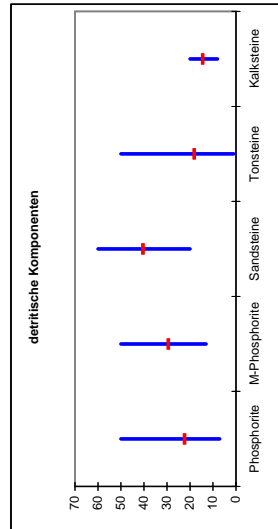
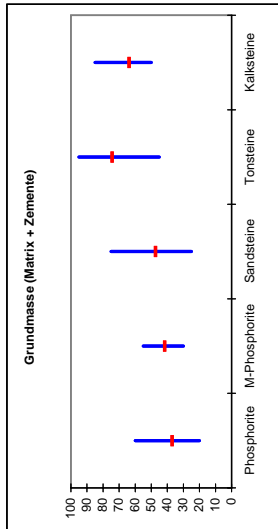
Anhang IV, Abb. IV.1. Graphische Darstellung der arithmetischen Mittelwerte und der Verteilungsausdehnung der Hauptelemente in den Sedimenten der San Juan-Einheit (Daten aus Anhang III, Tab. III.1).



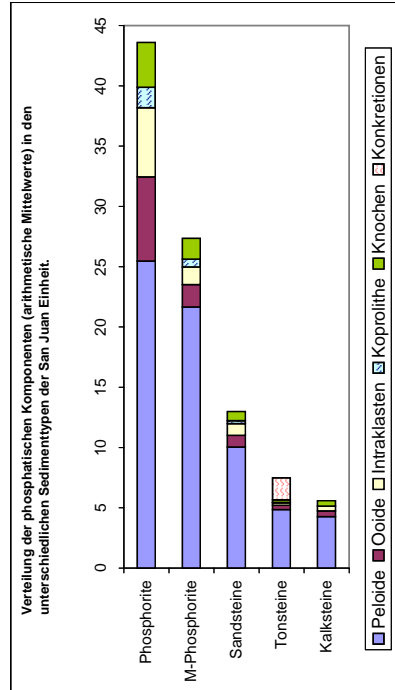
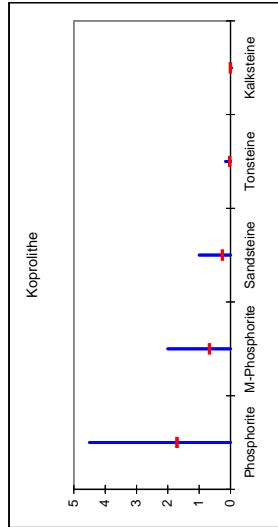
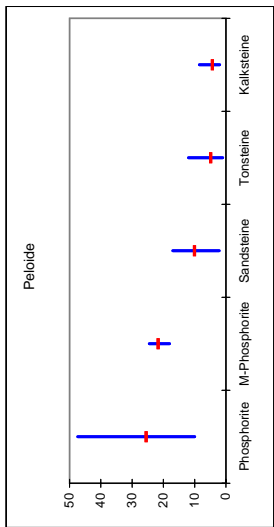
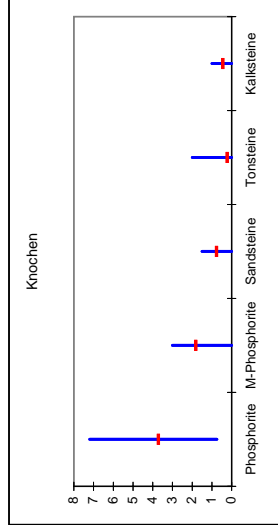
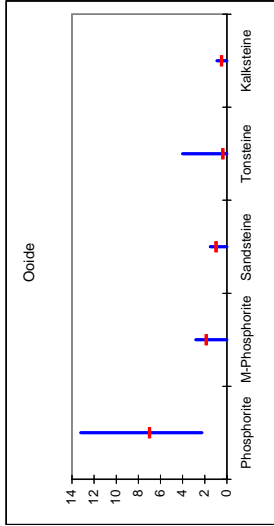
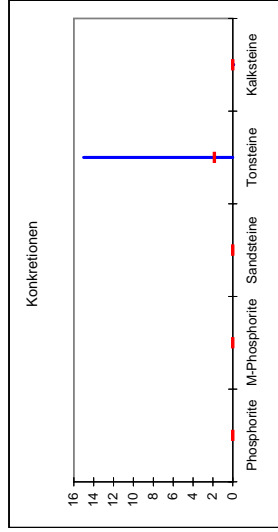
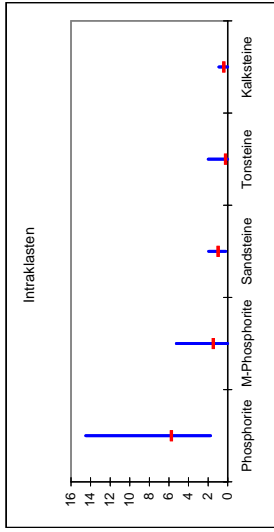
Anhang IV, Abb. IV.2. Darstellung der arithmetischen Mittelwerte und der Verteilungsausdehnung der Spurenelemente in den Sedimenten der San Juan-Einheit (Daten aus Anhang III, Tab. III.2).



Anhang IV, Abb. IV.3. Arithmetische Mittelwerte und Verteilungsausdehnung der berechneten Mineralogie und der Ce-Anomalie in den Sedimenten der San Juan-Einheit (Daten aus Anhang III, Tab. III.3).



Anhang IV, Abb. IV.4. Arith. Mittelwerte und Verteilungsausdehnung der petrographischen Komponenten und Bestandteile der Grundmasse in den Sedimenten der San Juan-Einheit (Daten aus Anhang III, Tab. III.4).



Anhang IV, Abb. IV.5. Arithmetische Mittelwerte und Verteilungsausdehnung der phosphatischen Komponenten in den Sedimenten der San Juan-Einheit (Daten aus Anhang III, Tab. III.4).

	Phosphorite		M-Phosphorite		Sandsteine		Tonsteine		Kalksteine		Tuffe	
	arith. Mittelwert	Standardabweichung	arith. Mittelwert	Standardabweichung	arith. Mittelwert	Standardabweichung	arith. Mittelwert	Standardabweichung	arith. Mittelwert	Standardabweichung	arith. Mittelwert	Standardabweichung
SiO ₂	33,89	10,16	45,45	9,26	60,58	9,92	65,72	12,25	24,80	12,51	60,65	2,98
TiO ₂	0,22	0,08	0,31	0,04	0,32	0,09	0,32	0,10	0,17	0,10	0,25	0,11
Al ₂ O ₃	5,57	2,78	8,52	2,14	10,42	1,93	8,80	3,14	4,13	2,48	16,23	1,96
Fe ₂ O ₃	1,34	0,45	1,99	0,44	1,68	0,38	1,95	0,56	1,03	0,51	1,68	0,37
MnO	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,06	0,03	0,02	0,02
MGO	0,67	0,26	0,92	0,14	0,55	0,16	0,86	0,43	0,84	0,29	2,67	0,52
CaO	28,45	7,94	18,42	7,78	9,57	6,50	6,64	7,68	36,59	9,15	1,69	0,60
Na ₂ O	1,18	0,39	1,32	0,27	1,60	0,34	1,14	0,43	0,84	0,44	1,72	0,41
K ₂ O	0,80	0,40	1,25	0,35	1,54	0,43	1,14	0,49	0,59	0,35	1,21	0,69
P ₂ O ₅	16,22	5,35	9,13	2,95	4,26	1,87	1,42	1,29	2,22	2,05	0,12	0,18
F	1,90	0,58	1,15	0,45	0,47	0,28	0,19	0,20	0,51	0,46	0,02	0,02
LOI	9,01	3,99	9,71	1,61	7,33	5,60	10,05	5,98	27,29	6,79	11,31	4,37
C.org	0,73	0,49	0,72	0,49	0,54	0,79	1,05	0,85	0,11	0,13	n. b.	n. b.
La	50,79	19,71	36,95	10,68	25,94	12,61	19,27	11,89	4,20	1,93	12,57	8,45
Ce	50,24	20,13	45,23	16,53	42,51	20,63	34,84	20,70	5,91	2,59	33,09	24,53
Pr	8,48	3,71	6,90	1,43	4,39	2,09	3,78	1,86	1,26	0,50	3,38	1,81
Nd	24,23	12,01	18,40	6,93	19,26	9,04	15,53	10,28	2,15	1,07	16,86	11,38
Sm	4,80	2,14	4,15	1,29	4,25	1,62	3,51	1,70	1,31	0,71	3,6	2,09
Y	77,87	42,13	55,35	31,43	33,90	26,80	22,73	17,87	8,91	3,79	7,5	3,55
V	89,63	73,78	99,25	50,31	109,20	132,17	118,20	133,60	33,29	17,06	30,91	21,31
Cr	217,81	74,96	222,50	18,34	154,92	68,63	123,25	69,89	73,57	43,31	17,27	10,14
Co	7,58	1,51	5,75	1,71	3,76	1,13	3,16	1,46	4	1,18	2,17	0,39
Ni	30,55	22,47	36,75	5,19	30,96	46,10	33,65	38,83	15,07	11,57	10,38	8,65
Rb	34,92	16,78	68,08	18,97	69,81	24,25	62,40	24,92	28,76	19,65	47,23	20,44
Sr	1217,62	287,68	979,75	180,08	665,76	176,38	406,48	176,11	611,29	290,32	462,64	222,30
Zr	78,64	36,06	116,90	24,01	131,86	45,40	115,06	57,62	79,46	50,81	292,57	68,69
Th	2,83	1,67	2,78	0,85	1,47	0,86	1,07	0,64	1,02	0,45	9,61	2,66
U	57,98	24,03	26,78	14,38	18,08	12,66	11,18	8,78	8,62	7,93	7	3,23
Nb	12,44	5,70	n. b.	n. b.	9	4,83	10,83	2,59	4	n. b.	17	3,61
Ba	322,20	206,12	343	100,52	351,16	79,10	224,89	123,53	199,21	105,38	284,09	239,47
Zn	133,44	112,41	n. b.	n. b.	102,5	31,22	101,33	70,33	27	n. b.	73,67	27,50
Ce-Anomalie	-0,23	0,07	-0,15	0,09	-0,07	0,06	-0,03	0,04	-0,09	0,04	0,03	0,07
Apatit	39,80	13,23	22,27	7,31	10,25	4,63	3,30	3,15	5,36	5,07	n. b.	n. b.
Dolomit	0,56	0,90	0,06	0,11	0	0	0,25	1,08	1,18	1,30	n. b.	n. b.
Calcit	8,65	10,11	6,99	7,77	2,92	9,83	5,29	13,05	57,54	16,44	n. b.	n. b.
Aluminosilikate	33,52	16,70	51,21	12,84	62,68	11,63	52,90	18,89	24,84	14,92	n. b.	n. b.
Silikat	13,44	8,04	14,12	2,38	22,24	7,19	33,36	16,14	9,61	7,81	n. b.	n. b.
org. Substanz	1,08	0,74	1,08	0,74	0,81	1,19	1,57	1,27	0,17	0,20	n. b.	n. b.
La _{sn}	1,24	0,48	0,90	0,26	0,63	0,31	0,47	0,29	0,10	0,05	0,31	0,21
Ce _{sn}	0,61	0,24	0,55	0,20	0,51	0,25	0,42	0,25	0,07	0,03	0,40	0,30
Pr _{sn}	0,85	0,37	0,69	0,14	0,44	0,21	0,38	0,19	0,13	0,05	0,34	0,18
Nd _{sn}	0,64	0,32	0,49	0,18	0,51	0,24	0,41	0,27	0,06	0,03	0,45	0,30
Sm _{sn}	0,64	0,29	0,56	0,17	0,57	0,22	0,47	0,23	0,17	0,09	0,48	0,28
Y _{sn}	2,60	1,40	1,85	1,05	1,13	0,89	0,76	0,60	0,30	0,13	0,25	0,12

Anhang IV, Tab. IV.1. Arithmetischer Mittelwert und Standardabweichung der Element- und Mineralgehalte in den Sedimenten der San Juan-Einheit.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	LOI	C.org
SiO ₂	1	0,53	0,68	0,54	-0,32	-0,28	-0,96	0,63	0,78	-0,67	-0,88	-0,35	0,13
TiO ₂	0,53	1	0,82	0,69	-0,04	0,09	-0,60	0,73	0,60	-0,45	-0,64	-0,32	-0,35
Al ₂ O ₃	0,68	0,82	1	0,64	-0,05	0,07	-0,78	0,82	0,81	-0,71	-0,82	-0,15	-0,27
Fe ₂ O ₃	0,54	0,69	0,64	1	0,07	0,11	-0,63	0,51	0,54	-0,53	-0,60	-0,09	-0,01
MnO	-0,32	-0,04	-0,05	0,07	1	0,20	0,25	-0,14	-0,12	-0,20	0,10	0,56	-0,23
MgO	-0,28	0,09	0,07	0,11	0,20	1	0,16	0,11	-0,12	0,12	0,19	0,10	-0,08
CaO	-0,96	-0,60	-0,78	-0,63	0,25	0,16	1	-0,71	-0,84	0,73	0,89	0,25	-0,18
Na ₂ O	0,63	0,73	0,82	0,51	-0,14	0,11	1	1	0,79	-0,45	-0,64	-0,38	-0,14
K ₂ O	0,78	0,60	0,81	0,54	-0,12	-0,12	-0,84	0,79	1	-0,63	-0,78	-0,24	0,06
P ₂ O ₅	-0,67	-0,45	-0,71	-0,53	-0,20	0,12	0,73	-0,45	-0,63	1	0,85	-0,38	0,09
F	-0,88	-0,64	-0,82	-0,60	0,10	0,19	0,89	-0,64	-0,78	0,85	1	0,11	0,17
LOI	-0,35	-0,32	-0,15	-0,09	0,56	0,10	0,25	-0,38	-0,24	-0,38	0,11	1	0,08
C.org	0,13	-0,35	-0,27	-0,01	-0,23	-0,08	-0,18	-0,14	0,06	0,09	0,17	0,08	1
La	-0,18	-0,18	-0,11	-0,36	-0,25	0,18	0,16	0,11	0,04	0,26	0,35	-0,24	0,26
Ce	0,09	-0,07	0,12	-0,20	-0,22	0,07	-0,12	0,31	0,30	0,10	0,07	-0,18	0,29
Pr	-0,18	-0,13	-0,07	-0,26	-0,17	0,30	0,13	0,14	0,09	0,35	0,32	-0,18	0,23
Nd	-0,01	-0,14	0,02	-0,24	-0,26	0,02	-0,01	0,16	0,17	0,19	0,18	-0,14	0,34
Sm	-0,02	-0,21	-0,06	-0,32	-0,27	-0,03	0,00	0,05	0,14	0,14	0,18	-0,04	0,36
Y	-0,19	-0,19	-0,18	-0,36	-0,24	0,03	0,19	-0,06	0,01	0,39	0,36	-0,18	0,24
V	0,18	-0,23	-0,11	0,01	-0,10	-0,12	-0,23	-0,16	0,12	-0,18	-0,09	0,17	0,53
Cr	-0,20	0,06	-0,15	0,05	-0,10	0,08	0,17	-0,21	-0,08	0,28	0,20	-0,13	0,09
Co	-0,95	-0,57	-0,69	-0,57	0,33	0,23	0,93	-0,64	-0,77	0,64	0,86	0,36	-0,09
Ni	0,18	-0,05	-0,01	0,18	0,10	0,03	-0,27	0,02	0,33	-0,13	-0,06	0,11	0,62
Rb	0,71	0,52	0,73	0,52	-0,11	0,08	-0,80	0,67	0,89	-0,62	-0,71	-0,14	0,13
Sr	0,04	-0,14	0,06	-0,03	0,07	0,21	-0,14	0,17	0,05	-0,08	0,07	0,13	0,35
Zr	0,60	0,76	0,81	0,47	-0,25	-0,02	-0,64	0,70	0,66	-0,46	-0,64	-0,32	-0,21
Th	-0,13	-0,08	0,11	-0,18	0,12	0,22	0,03	-0,12	0,01	-0,21	-0,01	0,40	-0,04
U	-0,45	-0,39	-0,45	-0,47	-0,19	-0,16	0,49	-0,50	-0,45	0,54	0,51	-0,10	0,05
Nb	0,38	0,28	0,03	-0,12	-0,44	0,11	-0,38	0,22	-0,06	0,21	0,04	-0,43	0,68
Ba	0,53	0,53	0,70	0,32	-0,18	-0,14	-0,62	0,66	0,61	-0,52	-0,54	-0,07	0,04
Zn	0,13	0,37	0,41	0,71	0,09	0,63	-0,26	0,23	0,57	0,03	-0,06	-0,20	0,34
Ce-Anomalie	0,55	0,32	0,53	0,37	0,08	-0,17	-0,56	0,48	0,56	-0,63	-0,62	0,07	-0,05
Apatit	-0,67	-0,45	-0,72	-0,53	-0,20	0,12	0,74	-0,45	-0,63	1,00	0,85	-0,38	0,09
Dolomit	-0,56	-0,44	-0,62	-0,40	0,19	0,46	0,58	-0,29	-0,56	0,58	0,65	0,03	0,10
Calcit	-0,54	-0,34	-0,26	-0,26	0,61	0,04	0,52	-0,49	-0,43	-0,20	0,21	0,85	-0,34
Aluminosilikate	0,68	0,82	1,00	0,64	-0,05	0,07	-0,78	0,82	0,81	-0,71	-0,82	-0,15	-0,27
Silikat	0,40	-0,35	-0,40	-0,13	-0,34	-0,44	-0,23	-0,24	-0,05	0,06	-0,07	-0,25	0,51
org. Substanz	0,12	-0,36	-0,28	-0,02	-0,23	-0,07	-0,18	-0,14	0,05	0,09	0,19	0,10	0,99

Anhang IV, Tab. IV.2. Korrelationsanalyse in den Phosphoriten der San Juan-Einheit.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	V	Cr	Co	Ni	Rb	Sr	Zr
SiO ₂	-0,18	0,09	-0,18	-0,01	-0,02	-0,19	0,18	-0,20	-0,95	0,18	0,71	0,04	0,60
TiO ₂	-0,18	-0,07	-0,13	-0,14	-0,21	-0,19	-0,23	0,06	-0,57	-0,05	0,52	-0,14	0,76
Al ₂ O ₃	-0,11	0,12	-0,07	0,02	-0,06	-0,18	-0,11	-0,15	-0,69	-0,01	0,73	0,06	0,81
Fe ₂ O ₃	-0,36	-0,20	-0,26	-0,24	-0,32	-0,36	0,01	0,05	-0,57	0,18	0,52	-0,03	0,47
MnO	-0,25	-0,22	-0,17	-0,26	-0,27	-0,24	-0,10	-0,10	0,33	0,10	-0,11	0,07	-0,25
MgO	0,18	0,07	0,30	0,02	-0,03	0,03	-0,12	0,08	0,23	0,03	0,08	0,21	-0,02
CaO	0,16	-0,12	0,13	-0,01	0,00	0,19	-0,23	0,17	0,93	-0,27	-0,80	-0,14	-0,64
Na ₂ O	0,11	0,31	0,14	0,16	0,05	-0,06	-0,16	-0,21	-0,64	0,02	0,67	0,17	0,70
K ₂ O	0,04	0,30	0,09	0,17	0,14	0,01	0,12	-0,08	-0,77	0,33	0,89	0,05	0,66
P ₂ O ₅	0,41	0,10	0,35	0,19	0,14	0,39	-0,18	0,28	0,64	-0,13	-0,62	-0,08	-0,46
F	0,35	0,07	0,32	0,18	0,18	0,36	-0,09	0,20	0,86	-0,06	-0,71	0,07	-0,64
LOI	-0,24	-0,18	-0,18	-0,14	-0,04	-0,18	0,17	-0,13	0,36	0,11	-0,14	0,13	-0,32
C.org	0,26	0,29	0,23	0,34	0,36	0,24	0,53	0,09	-0,09	0,62	0,13	0,35	-0,21
La	1	0,88	0,93	0,86	0,76	0,88	0,00	-0,05	0,20	0,14	-0,01	0,21	0,14
Ce	0,88	1	0,81	0,94	0,87	0,72	0,05	-0,19	-0,05	0,17	0,16	0,25	0,28
Pr	0,93	0,81	1	0,79	0,71	0,87	-0,01	-0,04	0,18	0,20	0,10	0,21	0,14
Nd	0,86	0,94	0,79	1	0,92	0,76	0,04	-0,14	0,05	0,14	0,04	0,23	0,25
Sm	0,76	0,87	0,71	0,92	1	0,71	0,14	-0,08	0,07	0,17	0,06	0,21	0,18
Y	0,88	0,72	0,87	0,76	0,71	1	0,10	0,07	0,21	0,22	-0,03	0,02	0,12
V	0,00	0,05	-0,01	0,04	0,14	0,10	1	0,29	-0,10	0,77	0,25	0,28	-0,09
Cr	-0,05	-0,19	-0,04	-0,14	-0,08	0,07	0,29	1	0,15	0,36	0,02	-0,28	-0,05
Co	0,20	-0,05	0,18	0,05	0,07	0,21	-0,10	0,15	1	-0,12	-0,70	0,00	-0,60
Ni	0,14	0,17	0,20	0,14	0,17	0,22	0,77	0,36	-0,12	1	0,43	0,23	-0,05
Rb	-0,01	0,16	0,10	0,04	0,06	-0,03	0,25	0,02	-0,70	0,43	1	0,14	0,56
Sr	0,21	0,25	0,21	0,23	0,21	0,02	0,28	-0,28	0,00	0,23	0,14	1	-0,08
Zr	0,14	0,28	0,14	0,25	0,18	0,12	-0,09	-0,05	-0,60	-0,05	0,56	-0,08	1
Th	0,18	0,09	0,23	0,10	0,22	0,27	0,45	0,16	0,15	0,29	0,24	0,31	0,10
U	0,34	0,22	0,22	0,35	0,35	0,48	0,27	0,33	0,48	0,04	-0,52	-0,08	-0,23
Nb	0,79	0,71	0,69	0,65	0,70	0,82	-0,19	0,21	-0,29	-0,01	0,06	0,43	0,45
Ba	0,09	0,29	0,05	0,25	0,22	-0,03	-0,03	-0,25	-0,52	0,00	0,52	0,32	0,63
Zn	0,04	-0,05	-0,04	0,02	0,04	0,13	0,25	0,21	-0,20	0,72	0,61	0,35	0,28
Ce-Anomalie	-0,30	0,17	-0,29	0,05	0,09	-0,38	0,00	-0,25	-0,50	0,00	0,36	-0,01	0,28
Apatit	0,41	0,10	0,35	0,19	0,14	0,39	-0,18	0,28	0,64	-0,13	-0,62	-0,08	-0,46
Dolomit	0,15	-0,03	0,18	-0,04	-0,02	0,02	-0,14	-0,13	0,53	-0,10	-0,46	0,15	-0,58
Calcit	-0,30	-0,31	-0,27	-0,27	-0,18	-0,22	-0,07	-0,10	0,54	-0,20	-0,39	-0,11	-0,38
Aluminsilikate	-0,11	0,12	-0,07	0,02	-0,06	-0,18	-0,11	-0,15	-0,69	-0,01	0,73	0,06	0,81
Silikat	-0,08	-0,04	-0,14	-0,05	0,04	-0,01	0,37	-0,06	-0,33	0,23	-0,03	-0,02	-0,25
org. Substanz	0,26	0,29	0,23	0,33	0,36	0,25	0,53	0,07	-0,08	0,62	0,13	0,36	-0,21

Anhang IV, Tab. IV.2. Korrelationsanalyse in den Phosphoriten der San Juan-Einheit.

	Th	U	Nb	Ba	Zn	Ce-Anomalie	Apatit	Dolomit	Calcit	Aluminosilikate	Silikat	org. Substanz
SiO ₂	-0,13	-0,45	0,38	0,53	0,13	0,55	-0,67	-0,56	-0,54	0,68	0,40	0,12
TiO ₂	-0,08	-0,39	0,28	0,53	0,37	0,32	-0,45	-0,44	-0,34	0,82	-0,35	-0,36
Al ₂ O ₃	0,11	-0,45	0,03	0,70	0,41	0,53	-0,72	-0,62	-0,26	1,00	-0,40	-0,28
Fe ₂ O ₃	-0,18	-0,47	-0,12	0,32	0,71	0,37	-0,53	-0,40	-0,26	0,64	-0,13	-0,02
MnO	0,12	-0,19	-0,44	-0,18	0,09	0,08	-0,20	0,19	0,61	-0,05	-0,34	-0,23
MgO	0,22	-0,16	0,11	-0,14	0,63	-0,17	0,12	0,46	0,04	0,07	-0,44	-0,07
CaO	0,03	0,49	-0,38	-0,62	-0,26	-0,56	0,74	0,58	0,52	-0,78	-0,23	-0,18
Na ₂ O	-0,12	-0,50	0,22	0,66	0,23	0,48	-0,45	-0,29	-0,49	0,82	-0,24	-0,14
K ₂ O	0,01	-0,45	-0,06	0,61	0,57	0,56	-0,63	-0,56	-0,43	0,81	-0,05	0,05
P ₂ O ₅	-0,21	0,54	0,21	-0,52	0,03	-0,63	1,00	0,58	-0,20	-0,71	0,06	0,09
F	-0,01	0,51	0,04	-0,54	-0,06	-0,62	0,85	0,65	0,21	-0,82	-0,07	0,19
LOI	0,40	-0,10	-0,43	-0,07	-0,20	0,07	-0,38	0,03	0,85	-0,15	-0,25	0,10
C.org	-0,04	0,05	0,68	0,04	0,34	-0,05	0,09	0,10	-0,34	-0,27	0,51	0,99
La	0,18	0,34	0,79	0,09	0,04	-0,30	0,41	0,15	-0,30	-0,11	-0,08	0,26
Ce	0,09	0,22	0,71	0,29	-0,05	0,17	0,10	-0,03	-0,31	0,12	-0,04	0,29
Pr	0,23	0,22	0,69	0,05	-0,04	-0,29	0,35	0,18	-0,27	-0,07	-0,14	0,23
Nd	0,10	0,35	0,65	0,25	0,02	0,05	0,19	-0,04	-0,27	0,02	-0,05	0,33
Sm	0,22	0,35	0,70	0,22	0,04	0,09	0,14	-0,02	-0,18	-0,06	0,04	0,36
Y	0,27	0,48	0,82	-0,03	0,13	-0,38	0,39	0,02	-0,22	-0,18	-0,01	0,25
V	0,45	0,27	-0,19	-0,03	0,25	0,00	-0,18	-0,14	-0,07	-0,11	0,37	0,53
Cr	0,16	0,33	0,21	-0,25	0,21	-0,25	0,28	-0,13	-0,10	-0,15	-0,06	0,07
Co	0,15	0,48	-0,29	-0,52	-0,20	-0,50	0,64	0,53	0,54	-0,69	-0,33	-0,08
Ni	0,29	0,04	-0,01	0,00	0,72	0,00	-0,13	-0,10	-0,20	-0,01	0,23	0,62
Rb	0,24	-0,52	0,06	0,52	0,61	0,36	-0,62	-0,46	-0,39	0,73	-0,03	0,13
Sr	0,31	-0,08	0,43	0,32	0,35	-0,01	-0,08	0,15	-0,11	0,06	-0,02	0,36
Zr	0,10	-0,23	0,45	0,63	0,28	0,28	-0,46	-0,58	-0,38	0,81	-0,25	-0,21
Th	1	0,24	1	0,16	0,28	-0,26	-0,21	-0,21	0,35	0,11	-0,31	-0,05
U	0,24	1	0,50	-0,28	-0,09	-0,31	0,54	0,04	0,03	-0,45	0,00	0,05
Nb	0,50	0,50	1	0,32	-0,06	-0,41	0,21	0,10	-0,49	0,03	0,43	0,68
Ba	-0,28	-0,28	0,32	1	-0,24	0,40	-0,52	-0,46	-0,26	0,70	-0,21	0,05
Zn	-0,09	-0,09	-0,06	-0,24	1	-0,43	0,03	0,16	-0,28	0,41	-0,10	0,35
Ce-Anomalie	-0,26	-0,31	-0,41	0,40	-0,43	1	-0,63	-0,33	-0,02	0,53	0,02	-0,06
Apatit	-0,21	0,54	0,21	-0,52	0,03	-0,63	1	0,58	-0,19	-0,72	0,06	0,09
Dolomit	-0,21	0,04	0,10	-0,46	0,16	-0,33	0,58	1	0,10	-0,62	0,07	0,11
Calcit	0,35	0,03	-0,49	-0,26	-0,28	-0,02	-0,19	0,10	1	-0,26	-0,36	-0,33
Aluminosilikate	0,11	-0,45	0,03	0,70	0,41	0,53	-0,72	-0,62	-0,26	1	-0,40	-0,28
Silikat	-0,31	0,00	0,43	-0,21	-0,10	0,02	0,06	0,07	-0,36	-0,40	1	0,50
org. Substanz	-0,05	0,05	0,68	0,05	0,35	-0,06	0,09	0,11	-0,33	-0,28	0,50	1

Anhang IV, Tab. IV.2. Korrelationsanalyse in den Phosphoriten der San Juan-Einheit.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	LOI	C.org
SiO ₂	1	0,88	0,97	0,33	-0,97	-0,23	-0,98	0,81	0,98	-1,00	-0,99	-0,89	0,54
TiO ₂	0,88	1	0,75	0,13	-0,90	-0,08	-0,83	0,58	0,87	-0,86	-0,82	-0,65	0,51
Al ₂ O ₃	0,97	0,75	1	0,46	-0,94	-0,19	-0,98	0,80	0,97	-0,98	-0,99	-0,88	0,58
Fe ₂ O ₃	0,33	0,13	0,46	1	-0,48	0,68	-0,50	-0,11	0,48	-0,33	-0,32	-0,03	0,90
MnO	-0,97	-0,90	-0,94	-0,48	1	-0,02	0,99	-0,64	-1,00	0,96	0,94	0,74	-0,72
MgO	-0,23	-0,08	-0,19	0,68	-0,02	1	0,06	-0,74	-0,03	0,24	0,29	0,63	0,69
CaO	-0,98	-0,83	-0,98	-0,50	0,06	0,06	1	-0,72	-1,00	0,98	0,97	0,81	-0,68
Na ₂ O	0,81	0,58	0,80	-0,11	-0,94	-0,74	-0,72	1	0,69	-0,82	-0,86	-0,99	-0,02
K ₂ O	0,98	0,87	0,97	0,48	-1,00	-0,03	-1,00	0,69	1	-0,98	-0,96	-0,79	0,69
P ₂ O ₅	-1,00	-0,86	-0,98	-0,33	0,96	0,24	0,98	-0,82	-0,98	1	1,00	0,90	-0,53
F	-0,99	-0,82	-0,99	-0,32	0,94	0,29	0,97	-0,86	-0,96	1,00	1	0,92	-0,49
LOI	-0,89	-0,65	-0,88	-0,03	0,74	0,63	0,81	-0,99	-0,79	0,90	0,92	1	-0,13
C.org	0,54	0,51	0,58	0,90	-0,72	0,69	-0,68	-0,02	0,69	-0,53	-0,49	-0,13	1
La	-0,74	-0,44	-0,78	0,06	0,56	0,75	0,66	-0,98	-0,62	0,76	0,81	0,97	0,06
Ce	-0,06	0,08	-0,03	0,75	-0,19	0,99	-0,11	-0,62	0,14	0,07	0,13	0,49	0,80
Pr	-0,90	-0,64	-0,91	-0,11	0,77	0,57	0,85	-0,97	-0,81	0,91	0,94	1,00	-0,20
Nd	0,07	0,14	0,11	0,84	-0,30	0,95	-0,23	-0,50	0,26	-0,05	0,00	0,37	0,87
Sm	0,26	0,36	0,27	0,82	-0,49	0,88	-0,40	-0,35	0,44	-0,24	-0,18	0,20	0,94
Y	-0,89	-0,57	-0,97	-0,57	0,85	0,15	0,93	-0,75	-0,89	0,90	0,92	0,83	-0,58
V	0,77	0,98	0,61	-0,06	-0,78	-0,13	-0,69	0,52	0,75	-0,75	-0,70	-0,57	0,36
Cr	0,29	0,71	0,09	-0,12	-0,40	0,27	-0,24	-0,07	0,33	-0,25	-0,18	0,03	0,31
Co	-0,99	-0,80	-0,99	-0,34	0,94	0,28	0,97	-0,85	-0,96	0,99	1,00	0,92	-0,50
Ni	0,84	0,67	0,89	0,78	-0,92	0,27	-0,93	0,44	0,92	-0,84	-0,83	-0,58	0,88
Rb	0,87	0,80	0,87	0,69	-0,96	0,28	-0,94	0,44	0,95	-0,86	-0,84	-0,56	0,88
Sr	0,48	0,21	0,62	0,97	-0,59	0,50	-0,64	0,11	0,60	-0,49	-0,49	-0,24	0,86
Zr	0,95	0,74	0,94	0,14	-0,84	-0,51	-0,89	0,96	0,87	-0,95	-0,97	-0,99	0,27
Th	-0,37	-0,50	-0,36	-0,76	0,59	-0,81	0,50	0,24	-0,54	0,35	0,29	-0,09	-0,94
U	-0,87	-0,57	-0,96	-0,67	0,87	0,03	0,93	-0,67	-0,90	0,88	0,89	0,76	-0,68
Ba	0,88	0,57	0,93	0,25	-0,76	-0,49	-0,86	0,93	0,81	-0,90	-0,93	-0,97	0,27
Ce-Anomalie	0,75	0,58	0,81	0,87	-0,86	0,40	-0,86	0,31	0,86	-0,75	-0,73	-0,45	0,93
Apatit	-1,00	-0,86	-0,98	-0,33	0,96	0,24	0,98	-0,82	-0,98	1,00	1,00	0,90	-0,53
Dolomit	-0,87	-0,68	-0,93	-0,74	0,93	-0,18	0,95	-0,52	-0,94	0,88	0,87	0,64	-0,84
Calcit	-0,93	-0,77	-0,96	-0,64	0,97	-0,09	0,99	-0,61	-0,98	0,93	0,92	0,72	-0,78
Aluminosilikate	0,97	0,75	1,00	0,46	-0,94	-0,19	-0,98	0,80	0,97	-0,98	-0,99	-0,88	0,58
Silikat	0,67	0,92	0,49	-0,24	-0,66	-0,24	-0,57	0,51	0,63	-0,65	-0,61	-0,53	0,18
org. Substanz	0,54	0,51	0,58	0,90	-0,72	0,69	-0,68	-0,02	0,69	-0,53	-0,49	-0,13	1,00

Anhang IV, Tab. IV.3. Korrelationsanalyse in den M-Phosphoriten der San Juan-Einheit.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	V	Cr	Co	Ni	Rb	Sr	Zr
SiO ₂	-0,74	-0,06	-0,90	0,07	0,26	-0,89	0,77	0,29	-0,99	0,84	0,87	0,48	0,95
TiO ₂	-0,44	0,08	-0,64	0,14	0,36	-0,57	0,98	0,71	-0,80	0,67	0,80	0,21	0,74
Al ₂ O ₃	-0,78	-0,03	-0,91	0,11	0,27	-0,97	0,61	0,09	-0,99	0,89	0,87	0,62	0,94
Fe ₂ O ₃	0,06	0,75	-0,11	0,84	0,82	-0,57	-0,06	-0,12	-0,34	0,78	0,69	0,97	0,14
MnO	0,56	-0,19	0,77	-0,30	-0,49	0,85	-0,78	-0,40	0,94	-0,92	-0,96	-0,59	-0,84
MgO	0,75	0,99	0,57	0,95	0,88	0,15	-0,13	0,27	0,28	0,27	0,28	0,50	-0,51
CaO	0,66	-0,11	0,85	-0,23	-0,40	0,93	-0,69	-0,24	0,97	-0,93	-0,94	-0,64	-0,89
Na ₂ O	-0,98	-0,62	-0,97	-0,50	-0,35	-0,75	0,52	-0,07	-0,85	0,44	0,44	0,11	0,96
K ₂ O	-0,62	0,14	-0,81	0,26	0,44	-0,89	0,75	0,33	-0,96	0,92	0,95	0,60	0,87
P ₂ O ₅	0,76	0,07	0,91	-0,05	-0,24	0,90	-0,75	-0,25	0,99	-0,84	-0,86	-0,49	-0,95
F	0,81	0,13	0,94	0,00	-0,18	0,92	-0,70	-0,18	1,00	-0,83	-0,84	-0,49	-0,97
LOI	0,97	0,49	1,00	0,37	0,20	0,83	-0,57	0,03	0,92	-0,58	-0,56	-0,24	-0,99
C.org	0,06	0,80	-0,20	0,87	0,94	-0,58	0,36	0,31	-0,50	0,88	0,88	0,86	0,27
La	1	0,64	0,96	0,52	0,40	0,77	-0,35	0,26	0,81	-0,42	-0,37	-0,17	-0,92
Ce	0,64	1	0,43	0,99	0,95	0,01	0,01	0,33	0,12	0,42	0,44	0,59	-0,36
Pr	0,96	0,43	1	0,30	0,14	0,88	-0,54	0,06	0,94	-0,63	-0,61	-0,33	-0,99
Nd	0,52	0,99	0,30	1	0,98	-0,15	0,04	0,28	-0,01	0,55	0,55	0,70	-0,23
Sm	0,40	0,95	0,14	0,98	1	-0,26	0,26	0,43	-0,19	0,67	0,69	0,71	-0,05
Y	0,77	0,01	0,88	-0,15	-0,26	1	-0,39	0,14	0,93	-0,89	-0,82	-0,74	-0,88
V	-0,35	0,01	-0,54	0,04	0,26	-0,39	1	0,81	-0,67	0,50	0,66	0,00	0,64
Cr	0,26	0,33	0,06	0,28	0,43	0,14	0,81	1	-0,14	0,17	0,38	-0,21	0,06
Co	0,81	0,12	0,94	-0,01	-0,19	0,93	-0,67	-0,14	1	-0,84	-0,84	-0,52	-0,97
Ni	-0,42	0,42	-0,63	0,55	0,67	-0,89	0,50	0,17	-0,84	1	0,98	0,86	0,68
Rb	-0,37	0,44	-0,61	0,55	0,69	-0,82	0,66	0,38	-0,84	0,98	1	0,75	0,68
Sr	-0,17	0,59	-0,33	0,70	0,71	-0,74	0,00	-0,21	-0,52	0,86	0,75	1	0,34
Zr	-0,92	-0,36	-0,99	-0,23	-0,05	-0,88	0,64	0,06	-0,97	0,68	0,68	0,34	1
Th	-0,31	-0,90	-0,04	-0,93	-0,99	0,31	-0,41	-0,54	0,29	-0,71	-0,77	-0,67	-0,06
U	0,68	-0,12	0,82	-0,27	-0,38	0,99	-0,38	0,11	0,91	-0,93	-0,86	-0,81	-0,83
Ba	-0,95	-0,35	-0,99	-0,21	-0,08	-0,93	0,44	-0,17	-0,94	0,69	0,64	0,46	0,97
Ce-Anomalie	-0,30	0,54	-0,52	0,66	0,75	-0,84	0,40	0,13	-0,75	0,99	0,95	0,92	0,57
Apatit	0,76	0,07	0,91	-0,05	-0,24	0,90	-0,75	-0,25	0,99	-0,84	-0,86	-0,49	-0,95
Dolomit	0,50	-0,34	0,70	-0,47	-0,59	0,93	-0,51	-0,13	0,88	-1,00	-0,97	-0,84	-0,74
Calcit	0,57	-0,25	0,77	-0,38	-0,53	0,93	-0,61	-0,21	0,93	-0,98	-0,97	-0,75	-0,81
Aluminoalkate	-0,78	-0,03	-0,91	0,11	0,27	-0,97	0,61	0,09	-0,99	0,89	0,87	0,62	0,94
Silikat	-0,33	-0,12	-0,49	-0,11	0,11	-0,26	0,98	0,82	-0,58	0,33	0,51	-0,19	0,58
org. Substanz	0,05	0,80	-0,20	0,87	0,94	-0,58	0,36	0,31	-0,50	0,88	0,88	0,86	0,28

Anhang IV, Tab. IV.3. Korrelationsanalyse in den M-Phosphoriten der San Juan-Einheit.

	Th	U	Ba	Ce-Anomalie	Apatit	Dolomit	Calcit	Aluminsilikate	Silikat	org. Substanz
SiO ₂	-0,37	-0,87	0,88	0,75	-1,00	-0,87	-0,93	0,97	0,67	0,54
TiO ₂	-0,50	-0,57	0,57	0,58	-0,86	-0,68	-0,77	0,75	0,92	0,51
Al ₂ O ₃	-0,36	-0,96	0,93	0,81	-0,98	-0,93	-0,96	1,00	0,49	0,58
Fe ₂ O ₃	-0,76	-0,67	0,25	0,87	-0,33	-0,74	-0,64	0,46	-0,24	0,90
MnO	0,59	0,87	-0,76	-0,86	0,96	0,93	0,97	-0,94	-0,66	-0,72
MgO	-0,81	0,03	-0,49	0,40	0,24	-0,18	-0,09	-0,19	-0,24	0,69
CaO	0,50	0,93	-0,86	-0,86	0,98	0,95	0,99	-0,98	-0,57	-0,68
Na ₂ O	0,24	-0,67	0,93	0,31	-0,82	-0,52	-0,61	0,80	0,51	-0,02
K ₂ O	-0,54	-0,90	0,81	0,86	-0,98	-0,94	-0,98	0,97	0,63	0,69
P ₂ O ₅	0,35	0,88	-0,90	-0,75	1,00	0,88	0,93	-0,98	-0,65	-0,53
F	0,29	0,89	-0,93	-0,73	1,00	0,87	0,92	-0,99	-0,61	-0,49
LOI	-0,09	0,76	-0,97	-0,45	0,90	0,64	0,72	-0,88	-0,53	-0,13
C.org	-0,94	-0,68	0,27	0,93	-0,53	-0,84	-0,78	0,58	0,18	1,00
La	-0,31	0,68	-0,95	-0,30	0,76	0,50	0,57	-0,78	-0,33	0,05
Ce	-0,90	-0,12	-0,35	0,54	0,07	-0,34	-0,25	-0,03	-0,12	0,80
Pr	-0,04	0,82	-0,99	-0,52	0,91	0,70	0,77	-0,91	-0,49	-0,20
Nd	-0,93	-0,27	-0,21	0,66	-0,05	-0,47	-0,38	0,11	-0,11	0,87
Sm	-0,99	-0,38	-0,08	0,75	-0,24	-0,59	-0,53	0,27	0,11	0,94
Y	0,31	0,99	-0,93	-0,84	0,90	0,93	0,93	-0,97	-0,26	-0,58
V	-0,41	-0,38	0,44	0,40	-0,75	-0,51	-0,61	0,61	0,98	0,36
Cr	-0,54	0,11	-0,17	0,13	-0,25	-0,13	-0,21	0,09	0,82	0,31
Co	0,29	0,91	-0,94	-0,75	0,99	0,88	0,93	-0,99	-0,58	-0,50
Ni	-0,71	-0,93	0,69	0,99	-0,84	-1,00	-0,98	0,89	0,33	0,88
Rb	-0,77	-0,86	0,64	0,95	-0,86	-0,97	-0,97	0,87	0,51	0,88
Sr	-0,67	-0,81	0,46	0,92	-0,49	-0,84	-0,75	0,62	-0,19	0,86
Zr	-0,06	-0,83	0,97	0,57	-0,95	-0,74	-0,81	0,94	0,58	0,28
Th	1	0,42	0,00	-0,77	0,35	0,65	0,60	-0,36	-0,27	-0,94
U	0,42	1	-0,88	-0,90	0,88	0,96	0,95	-0,96	-0,23	-0,68
Ba	0,00	-0,88	1	0,60	-0,90	-0,76	-0,80	0,93	0,36	0,28
Ce-Anomalie	-0,77	-0,90	0,60	1	-0,75	-0,97	-0,94	0,81	0,22	0,93
Apatit	0,35	0,88	-0,90	-0,75	1	0,88	0,93	-0,98	-0,65	-0,53
Dolomit	0,65	0,96	-0,76	-0,97	0,88	1	0,99	-0,93	-0,35	-0,84
Calcit	0,60	0,95	-0,80	-0,94	0,93	0,99	1	-0,96	-0,47	-0,78
Aluminsilikate	-0,36	-0,96	0,93	0,81	-0,98	-0,93	-0,96	1	0,49	0,58
Silikat	-0,27	-0,23	0,36	0,22	-0,65	-0,35	-0,47	0,49	1	0,19
org. Substanz	-0,94	-0,68	0,28	0,93	-0,53	-0,84	-0,78	0,58	0,19	1

Anhang IV, Tab. IV.3. Korrelationsanalyse in den M-Phosphoriten der San Juan-Einheit.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	LOI	C.org
SiO ₂	1	0,16	0,08	-0,02	-0,73	-0,28	-0,90	0,00	0,18	-0,37	-0,52	-0,85	-0,07
TiO ₂	0,16	1	0,88	0,72	-0,10	0,20	-0,43	0,50	0,76	0,05	-0,04	-0,50	-0,27
Al ₂ O ₃	0,08	0,88	1	0,67	-0,09	0,29	-0,42	0,59	0,79	0,08	0,02	-0,45	-0,23
Fe ₂ O ₃	-0,02	0,72	0,67	1	-0,04	0,26	-0,31	0,13	0,51	0,19	0,21	-0,19	0,14
MnO	-0,73	-0,10	-0,09	-0,04	1	0,20	0,72	-0,01	-0,17	0,21	0,32	0,58	-0,14
MgO	-0,28	0,20	0,29	0,26	0,20	1	0,14	0,02	-0,13	-0,17	-0,05	0,18	-0,19
CaO	-0,90	-0,43	-0,42	-0,31	0,72	0,14	1	-0,21	-0,45	0,31	0,43	0,82	-0,12
Na ₂ O	0,00	0,50	0,59	0,13	-0,01	0,02	-0,21	1	0,52	0,09	0,00	-0,25	-0,12
K ₂ O	0,18	0,76	0,79	0,51	-0,17	-0,13	-0,45	0,52	1	-0,04	-0,16	-0,45	-0,12
P ₂ O ₅	-0,37	0,05	0,08	0,19	0,21	-0,17	0,31	0,09	-0,04	1	0,94	0,11	0,07
F	-0,52	-0,04	0,02	0,21	0,32	-0,05	0,43	0,00	-0,16	0,94	1	0,32	0,19
LOI	-0,85	-0,50	-0,45	-0,19	0,58	0,18	0,82	-0,25	-0,45	0,11	0,32	1	0,42
C.org	-0,07	-0,27	-0,23	0,14	-0,14	-0,19	-0,12	-0,12	-0,12	0,07	0,19	1	1
La	0,48	0,25	0,38	0,43	0,26	0,08	0,22	0,28	0,31	0,58	0,61	0,23	0,19
Ce	-0,39	0,35	0,47	0,51	0,20	0,14	0,09	0,31	0,41	0,34	0,38	0,17	0,18
Pr	-0,50	0,28	0,40	0,41	0,35	0,15	0,24	0,30	0,34	0,42	0,47	0,27	0,14
Nd	-0,29	0,36	0,47	0,51	0,09	0,16	0,01	0,33	0,38	0,26	0,29	0,09	0,16
Sm	-0,17	0,39	0,48	0,55	-0,01	0,11	-0,11	0,31	0,42	0,25	0,26	-0,01	0,19
Y	-0,42	0,11	0,18	0,39	0,18	-0,13	0,22	0,16	0,12	0,77	0,80	0,23	0,32
V	-0,10	-0,06	-0,03	0,29	0,00	-0,21	-0,11	-0,17	0,22	-0,01	0,07	0,32	0,76
Cr	-0,06	0,24	0,16	0,48	0,05	-0,29	-0,14	-0,16	0,43	0,17	0,19	0,10	0,49
Co	-0,86	-0,26	-0,24	-0,05	0,52	0,08	0,83	-0,14	-0,22	0,40	0,53	0,79	0,14
Ni	-0,18	0,04	0,09	0,38	0,10	-0,11	-0,05	-0,10	0,26	0,02	0,13	0,31	0,63
Rb	0,18	0,68	0,68	0,62	-0,07	-0,12	-0,44	0,23	0,91	-0,05	-0,13	-0,37	-0,01
Sr	-0,52	0,38	0,45	0,34	0,40	0,06	0,35	0,25	0,30	0,74	0,72	0,11	-0,19
Zr	-0,09	0,78	0,82	0,51	0,08	0,20	-0,21	0,60	0,72	0,11	0,07	-0,26	-0,19
Th	-0,34	0,42	0,59	0,60	0,23	0,25	-0,04	0,28	0,49	0,28	0,36	0,17	0,32
U	-0,38	0,06	0,18	0,39	0,09	-0,13	0,15	0,06	0,16	0,72	0,77	0,25	0,43
Nb	-0,76	0,72	0,63	0,57	0,76	0,62	0,61	0,25	0,10	0,48	0,57	0,52	0,00
Ba	0,08	0,59	0,61	0,32	0,09	-0,25	-0,21	0,51	0,75	0,19	0,04	-0,42	-0,34
Zn	-0,18	0,64	0,20	0,41	0,09	0,11	0,21	-0,38	0,22	0,32	0,22	-0,07	-0,26
Ce-Anomalie	0,26	0,23	0,13	0,07	-0,09	0,10	-0,28	0,05	0,19	-0,66	-0,65	-0,16	-0,07
Apatit	-0,38	0,03	0,06	0,18	0,21	-0,17	0,31	0,08	-0,06	1,00	0,95	0,12	0,07
Dolomit	-0,40	-0,37	-0,42	-0,42	0,25	0,37	0,54	-0,17	-0,31	-0,17	-0,12	0,46	-0,17
Calcit	-0,83	-0,50	-0,49	-0,40	0,68	0,18	0,96	-0,26	-0,50	0,05	0,20	0,83	-0,12
Aluminosilikate	0,08	0,88	1,00	0,67	-0,09	0,29	-0,42	0,59	0,79	0,08	0,02	-0,45	-0,23
Silikat	0,70	-0,51	-0,65	-0,49	-0,49	-0,42	-0,38	-0,42	-0,43	-0,34	-0,41	-0,32	0,11
org. Substanz	-0,07	-0,27	-0,23	0,14	-0,14	-0,19	-0,12	-0,12	-0,12	0,07	0,19	0,42	1,00

Anhang IV, Tab. IV.4. Korrelationsanalyse in den Tonsteinen der San Juan-Einheit.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y	V	Cr	Co	Ni	Rb	Sr	Zr
SiO ₂	-0,48	-0,39	-0,50	-0,29	-0,17	-0,42	-0,10	-0,06	-0,86	-0,18	0,18	-0,52	-0,09
TiO ₂	0,25	0,35	0,28	0,36	0,39	0,11	-0,06	0,24	-0,26	0,04	0,68	0,38	0,78
Al ₂ O ₃	0,38	0,47	0,40	0,47	0,48	0,18	-0,03	0,16	-0,24	0,09	0,68	0,45	0,82
Fe ₂ O ₃	0,43	0,51	0,41	0,51	0,55	0,39	0,29	0,48	-0,05	0,38	0,62	0,34	0,51
MnO	0,26	0,20	0,35	0,09	-0,01	0,18	0,00	0,05	0,52	0,10	-0,07	0,40	0,08
MgO	0,08	0,14	0,15	0,16	0,11	-0,13	-0,21	-0,29	0,08	-0,11	-0,12	0,06	0,20
CaO	0,22	0,09	0,24	0,01	-0,11	0,22	-0,11	-0,14	0,83	-0,05	-0,44	0,35	-0,21
Na ₂ O	0,28	0,31	0,30	0,33	0,31	0,16	-0,17	-0,16	-0,14	-0,10	0,23	0,25	0,60
K ₂ O	0,31	0,41	0,34	0,38	0,42	0,12	0,22	0,43	-0,22	0,26	0,91	0,30	0,72
P ₂ O ₅	0,58	0,34	0,42	0,26	0,25	0,77	-0,01	0,17	0,40	0,02	-0,05	0,74	0,11
F	0,61	0,38	0,47	0,29	0,26	0,80	0,07	0,19	0,53	0,13	-0,13	0,72	0,07
LOI	0,23	0,17	0,27	0,09	-0,01	0,23	0,32	0,10	0,79	0,31	-0,37	0,11	-0,26
C.org	0,19	0,18	0,14	0,16	0,19	0,32	0,76	0,49	0,14	0,63	-0,01	-0,19	-0,19
La	1	0,93	0,89	0,84	0,81	0,82	0,24	0,33	0,41	0,33	0,30	0,71	0,45
Ce	0,93	1	0,87	0,97	0,94	0,67	0,31	0,36	0,30	0,44	0,41	0,57	0,55
Pr	0,89	0,87	1	0,77	0,72	0,64	0,21	0,32	0,40	0,31	0,33	0,69	0,52
Nd	0,84	0,97	0,77	1	0,97	0,59	0,26	0,28	0,18	0,40	0,37	0,46	0,55
Sm	0,81	0,94	0,72	0,97	1	0,58	0,31	0,34	0,09	0,42	0,42	0,43	0,56
Y	0,82	0,67	0,64	0,59	0,58	1	0,34	0,41	0,41	0,40	0,17	0,67	0,19
V	0,24	0,31	0,21	0,26	0,31	0,34	1	0,83	0,16	0,93	0,44	-0,05	0,03
Cr	0,33	0,36	0,32	0,28	0,34	0,41	0,83	1	0,13	0,83	0,66	0,22	0,25
Co	0,41	0,30	0,40	0,18	0,09	0,41	0,16	0,13	1	0,22	-0,20	0,45	-0,05
Ni	0,33	0,44	0,31	0,40	0,42	0,40	0,93	0,83	0,22	1	0,47	0,07	0,15
Rb	0,30	0,41	0,33	0,37	0,42	0,17	0,44	0,66	-0,20	0,47	1	0,28	0,63
Sr	0,71	0,57	0,69	0,46	0,43	0,67	-0,05	0,22	0,45	0,07	0,28	1	0,52
Zr	0,45	0,55	0,52	0,55	0,56	0,19	0,03	0,25	-0,05	0,15	0,63	0,52	1
Th	0,71	0,70	0,66	0,64	0,62	0,48	0,46	0,38	0,26	0,52	0,59	0,54	0,61
U	0,80	0,66	0,64	0,57	0,56	0,89	0,43	0,44	0,41	0,42	0,20	0,60	0,13
Nb	0,65	0,75	0,71	0,73	0,68	0,57	-0,27	0,36	0,63	-0,13	0,03	0,51	0,87
Ba	0,22	0,23	0,27	0,16	0,19	0,18	0,03	0,29	-0,11	0,07	0,70	0,48	0,60
Zn	-0,13	-0,14	-0,18	-0,13	-0,23	-0,13	-0,25	0,78	0,28	-0,22	0,22	0,11	0,26
Ce-Anomalie	-0,31	0,00	-0,13	0,07	0,10	-0,45	0,18	0,10	-0,31	0,21	0,23	-0,37	0,13
Apatit	0,57	0,33	0,41	0,26	0,24	0,77	-0,01	0,17	0,40	0,01	-0,07	0,73	0,10
Dolomit	-0,09	-0,10	-0,04	-0,11	-0,18	-0,16	-0,08	-0,17	0,37	-0,08	-0,30	-0,10	-0,21
Calcit	0,07	0,00	0,12	-0,06	-0,18	0,01	-0,11	-0,20	0,76	-0,06	-0,48	0,13	-0,28
Aluminosilikate	0,38	0,47	0,40	0,47	0,48	0,18	-0,03	0,16	-0,24	0,09	0,68	0,45	0,82
Silikat	-0,63	-0,63	-0,66	-0,55	-0,47	-0,45	-0,06	-0,16	-0,49	-0,20	-0,35	-0,72	-0,65
org. Substanz	0,19	0,18	0,14	0,16	0,19	0,32	0,76	0,49	0,14	0,63	-0,01	-0,19	-0,19

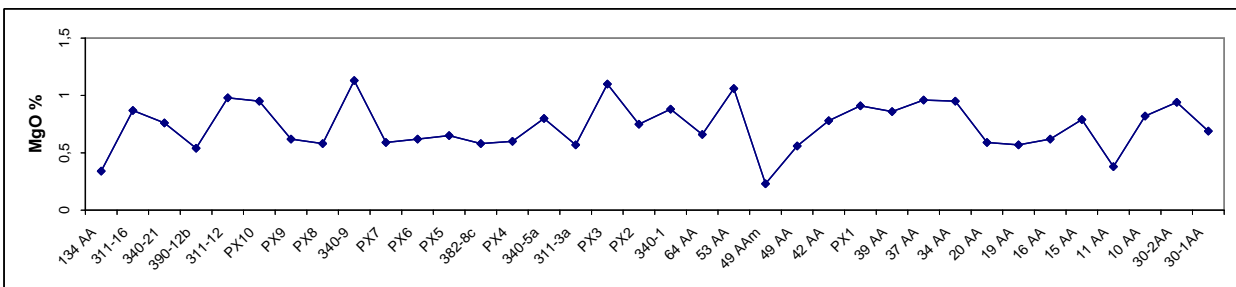
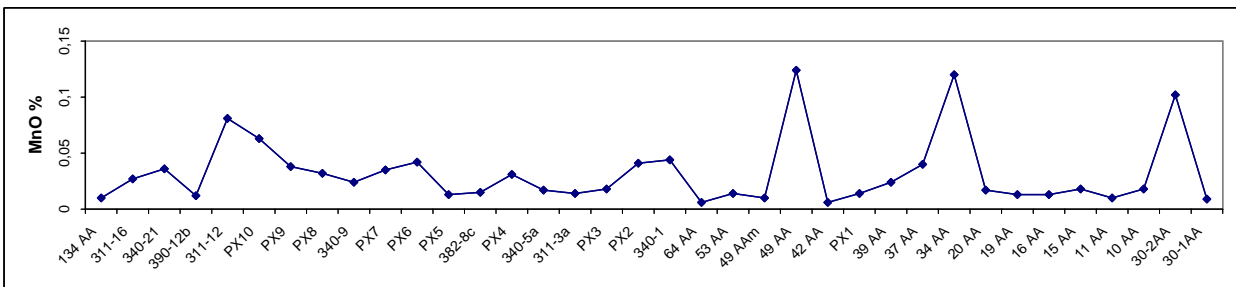
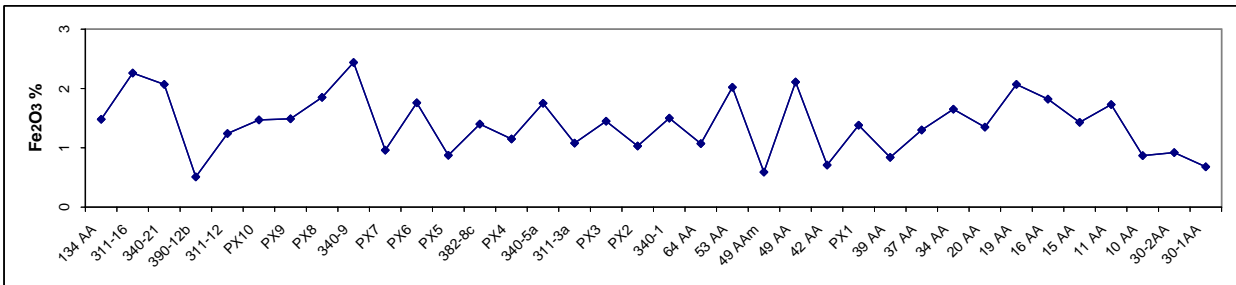
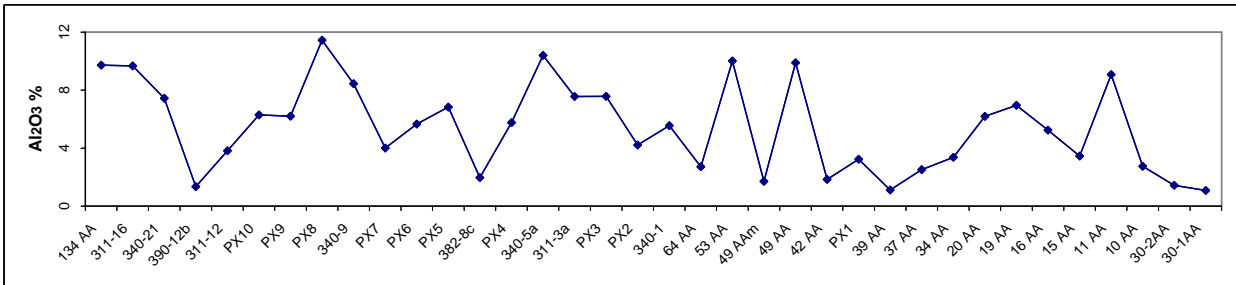
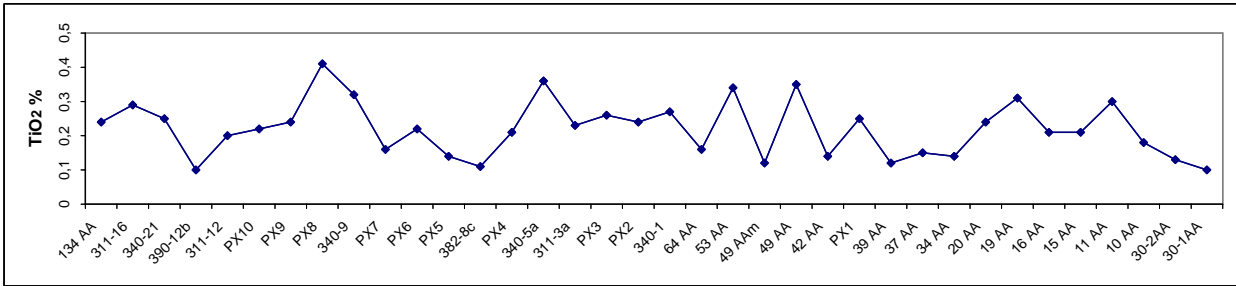
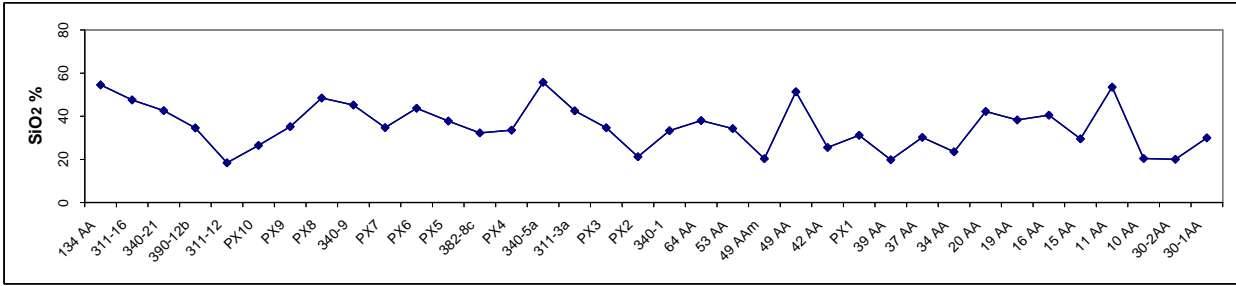
Anhang IV, Tab. IV.4. Korrelationsanalyse in den Tonsteinen der San Juan-Einheit.

	Th	U	Nb	Ba	Zn	Ce-Anomalie	Apatit	Dolomit	Calcit	Aluminosilikate	Silikat	org. Substanz
SiO ₂	-0,34	-0,38	-0,76	0,08	-0,18	0,26	-0,38	-0,40	-0,83	0,08	0,70	-0,07
TiO ₂	0,42	0,06	0,72	0,59	0,64	0,23	0,03	-0,37	-0,50	0,88	-0,51	-0,27
Al ₂ O ₃	0,59	0,18	0,63	0,61	0,20	0,13	0,06	-0,42	-0,49	1,00	-0,65	-0,23
Fe ₂ O ₃	0,60	0,39	0,57	0,32	0,41	0,07	0,18	-0,42	-0,40	0,67	-0,49	0,14
MnO	0,23	0,09	0,76	0,09	0,09	-0,09	0,21	0,25	0,68	-0,09	-0,49	-0,14
MgO	0,25	-0,13	0,62	-0,25	0,11	0,10	-0,17	0,37	0,18	0,29	-0,42	-0,19
CaO	-0,04	0,15	0,61	-0,21	0,21	-0,28	0,31	0,54	0,96	-0,42	-0,38	-0,12
Na ₂ O	0,28	0,06	0,25	0,51	-0,38	0,05	0,08	-0,17	-0,26	0,59	-0,42	-0,12
K ₂ O	0,49	0,16	0,10	0,75	0,22	0,19	-0,06	-0,31	-0,50	0,79	-0,43	-0,12
P ₂ O ₅	0,28	0,72	0,48	0,19	0,32	-0,66	1,00	-0,17	0,05	0,08	-0,34	0,07
F	0,36	0,77	0,57	0,04	0,22	-0,65	0,95	-0,12	0,20	0,02	-0,41	0,19
LOI	0,17	0,25	0,52	-0,42	-0,07	-0,16	0,12	0,46	0,83	-0,45	-0,32	0,42
C.org	0,32	0,43	0,00	-0,34	-0,26	-0,07	0,07	-0,17	-0,12	-0,23	0,11	1,00
La	0,71	0,80	0,65	0,22	-0,13	-0,31	0,57	-0,09	0,07	0,38	-0,63	0,19
Ce	0,70	0,66	0,75	0,23	-0,14	0,00	0,33	-0,10	0,00	0,47	-0,63	0,18
Pr	0,66	0,64	0,71	0,27	-0,18	-0,13	0,41	-0,04	0,12	0,40	-0,66	0,14
Nd	0,64	0,57	0,73	0,16	-0,13	0,07	0,26	-0,11	-0,06	0,47	-0,55	0,16
Sm	0,62	0,56	0,68	0,19	-0,23	0,10	0,24	-0,18	-0,18	0,48	-0,47	0,19
Y	0,48	0,89	0,57	0,18	-0,13	-0,45	0,77	-0,16	0,01	0,18	-0,45	0,32
V	0,46	0,43	-0,27	0,03	-0,25	0,18	-0,01	-0,08	-0,11	-0,03	-0,06	0,76
Cr	0,38	0,44	0,36	0,29	0,78	0,10	0,17	-0,17	-0,20	0,16	-0,16	0,49
Co	0,26	0,41	0,63	-0,11	0,28	-0,31	0,40	0,37	0,76	-0,24	-0,49	0,14
Ni	0,52	0,42	-0,13	0,07	-0,22	0,21	0,01	-0,08	-0,06	0,09	-0,20	0,63
Rb	0,59	0,20	0,03	0,70	0,22	0,23	-0,07	-0,30	-0,48	0,68	-0,35	-0,01
Sr	0,54	0,60	0,51	0,48	0,11	-0,37	0,73	-0,10	0,13	0,45	-0,72	-0,19
Zr	0,61	0,13	0,87	0,60	0,26	0,13	0,10	-0,21	-0,28	0,82	-0,65	-0,19
Th	1	0,60	1	0,28	1	-0,12	0,27	-0,22	-0,09	0,59	-0,72	0,32
U	0,60	1	0,61	0,15	-0,02	-0,47	0,72	-0,19	-0,03	0,18	-0,42	0,43
Nb	1	0,61	1	-0,13	0,19	-0,03	0,47	1	0,53	0,63	-0,84	0,00
Ba	0,28	0,15	-0,13	1	-0,11	0,02	0,17	-0,22	-0,32	0,61	-0,37	-0,34
Zn	1	-0,02	0,19	-0,11	1	-0,15	0,32	1	0,07	0,20	-0,22	-0,26
Ce-Anomalie	-0,12	-0,47	-0,03	0,02	-0,15	1	-0,67	0,02	-0,13	0,13	0,10	-0,07
Apatit	0,27	0,72	0,47	0,17	0,32	-0,67	1	-0,16	0,06	0,06	-0,33	0,07
Dolomit	-0,22	-0,19	1	-0,22	1	0,02	-0,16	1	0,60	-0,42	0,00	-0,18
Calcit	-0,09	-0,03	0,53	-0,32	0,07	-0,13	0,06	0,60	1	-0,49	-0,28	-0,12
Aluminosilikate	0,59	0,18	0,63	0,61	0,20	0,13	0,06	-0,42	-0,49	1	-0,65	-0,23
Silikat	-0,72	-0,42	-0,84	-0,37	-0,22	0,10	-0,33	0,00	-0,28	-0,65	1	0,11
org. Substanz	0,32	0,43	0,00	-0,34	-0,26	-0,07	0,07	-0,18	-0,12	-0,23	0,11	1

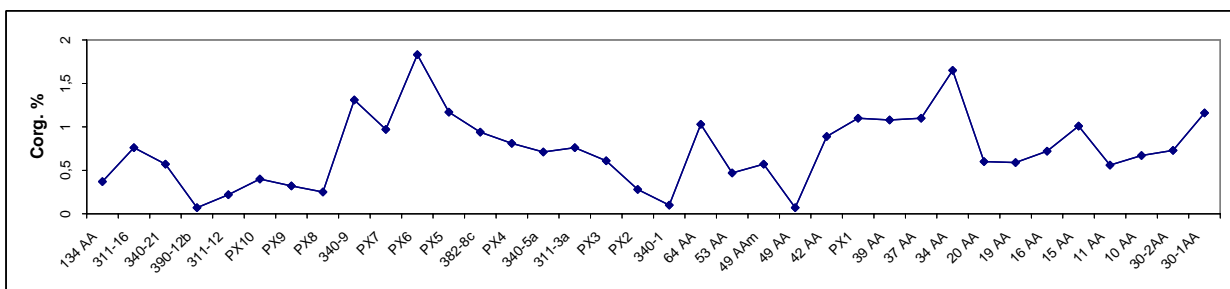
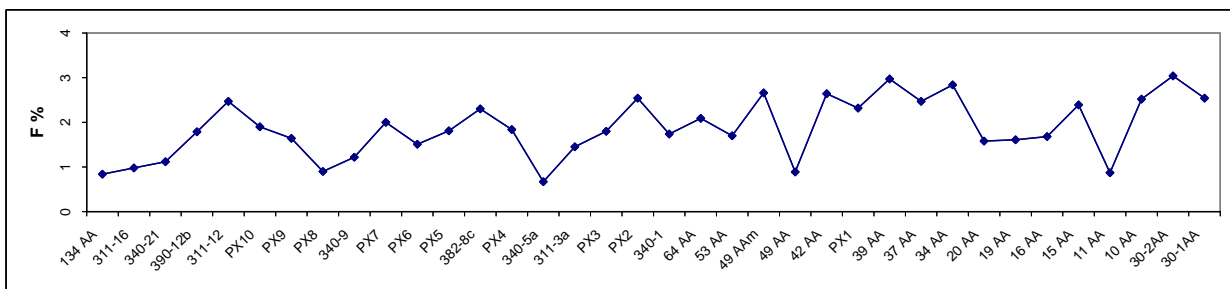
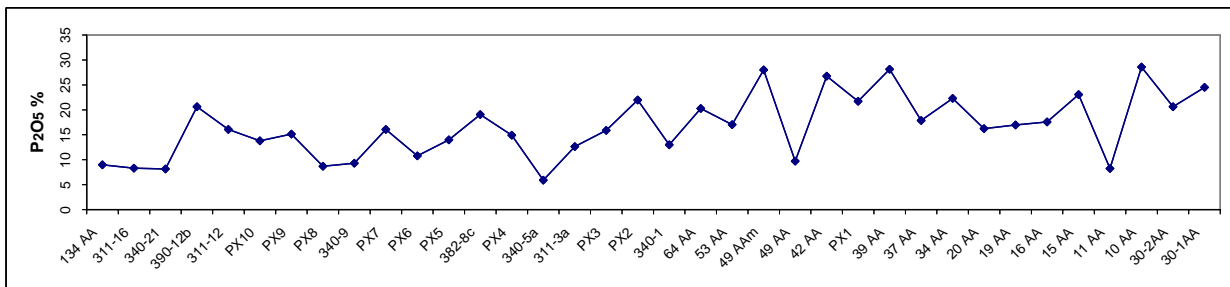
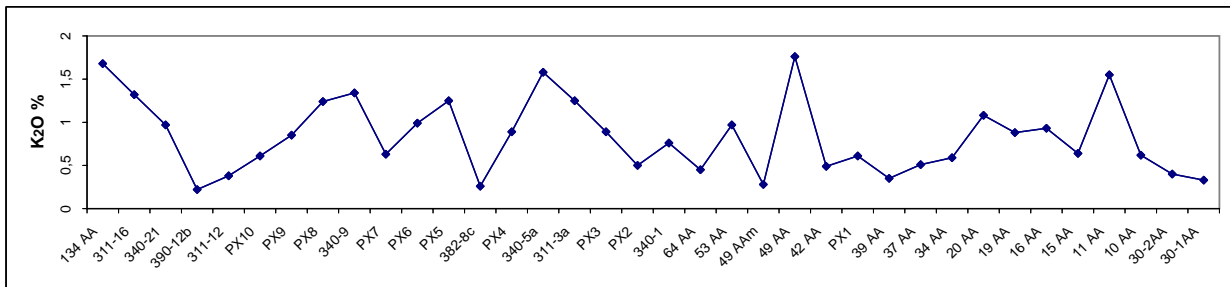
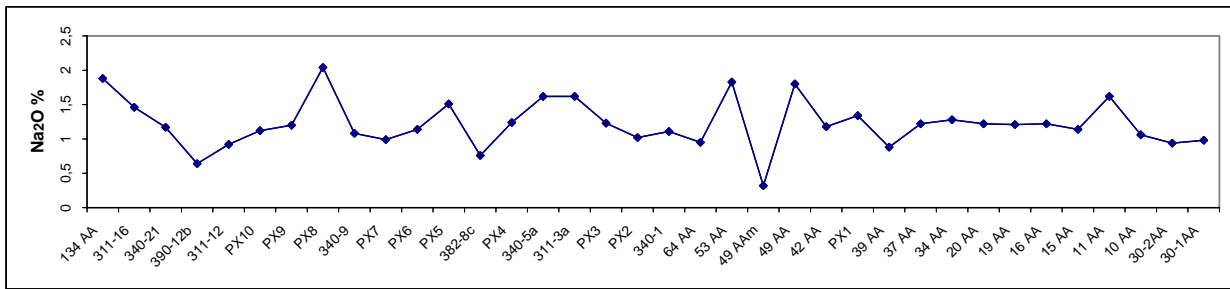
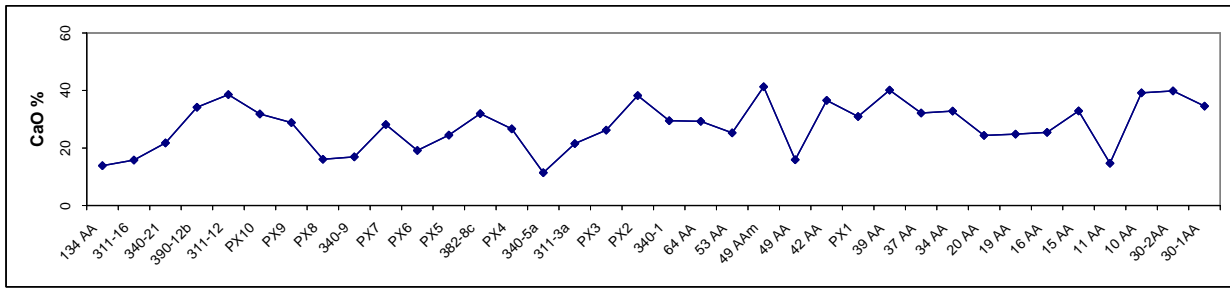
Anhang IV, Tab. IV.4. Korrelationsanalyse in den Tonsteinen der San Juan-Einheit.

		Phosphorite	M-Phosphorite	Sandsteine	Tonsteine	Kalksteine
	Komponenten	63	58,33	52,73	25,67	36,25
	Grundmasse (Matrix + Zemente)	37	41,67	47,27	74,33	63,75
Komponenten	detritische Komponenten	22,35	29,33	40,45	18,08	14,5
	phosphatische Komponenten	40,6	28,33	12,27	5,67	8
	kalkige Komponenten	0,05	0,67	0	1,92	13,75
	kalkige Matrix	1,8	0,67	0,09	8,5	33,75
Matrix	tonige Matrix	16,05	28,33	37,73	55,83	0
	organische Matrix	2,15	2,67	3,55	5,5	0
	phosphatischer Zement	6	7	4,82	2,17	1,75
Zemente	kieseliger Zement	1,85	0,67	0,91	1,75	2
	kalkiger Zement	9,15	2,33	0,18	0,58	26,25
	Peloide	25,47	21,67	10,05	4,85	4,28
phosphatische Komponenten	Ooide	6,98	1,85	0,97	0,37	0,48
	Intraklasten	5,74	1,45	0,97	0,21	0,4
Komponenten	Koprolithe	1,71	0,67	0,26	0,03	0
	Knochen	3,71	1,82	0,76	0,22	0,45
	Konkretionen	0	0	0	1,83	0

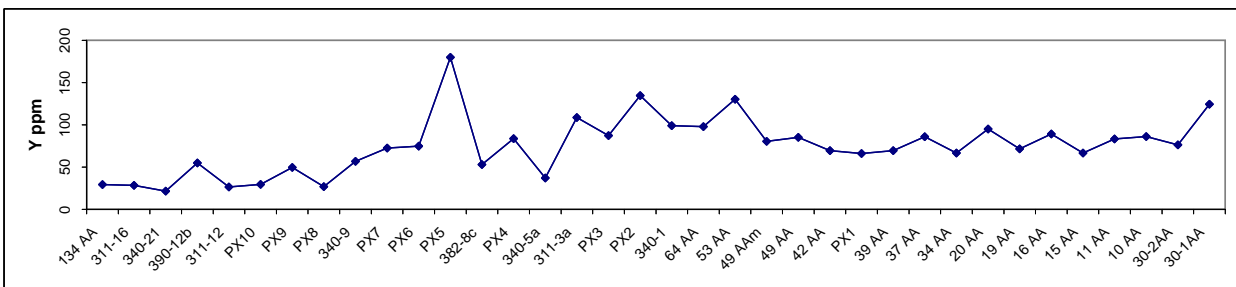
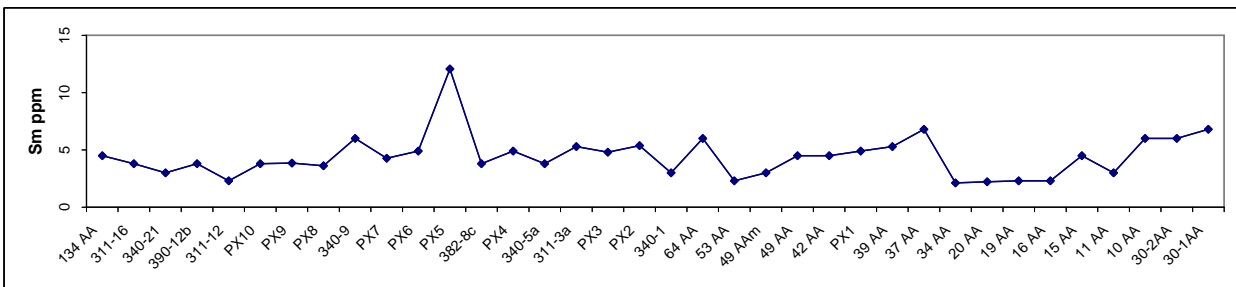
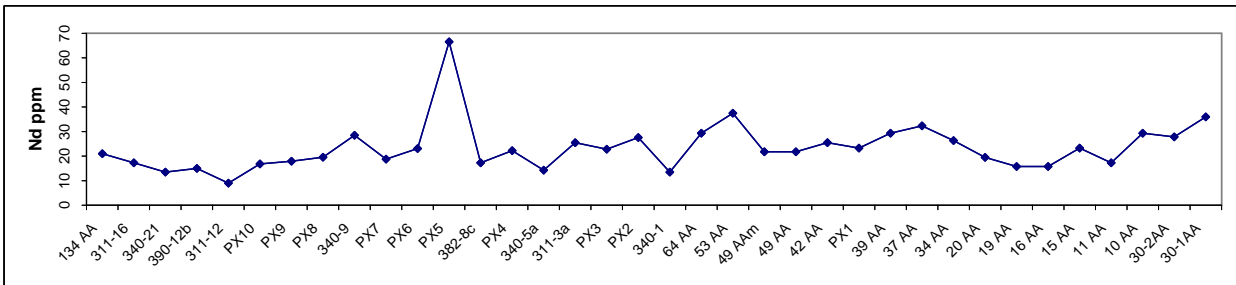
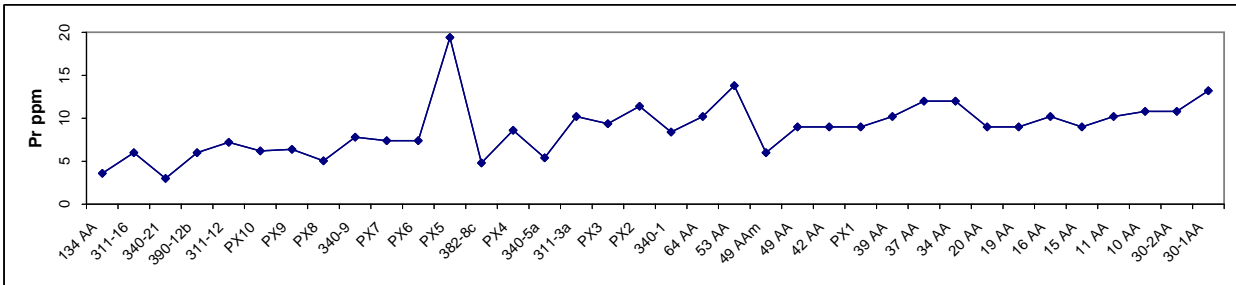
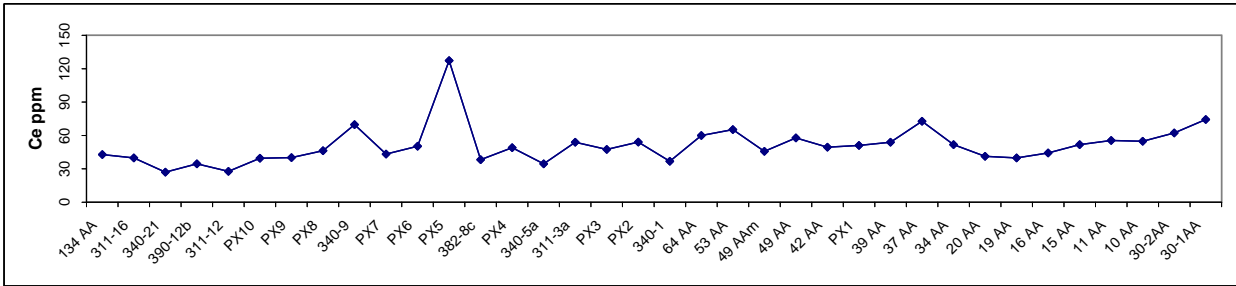
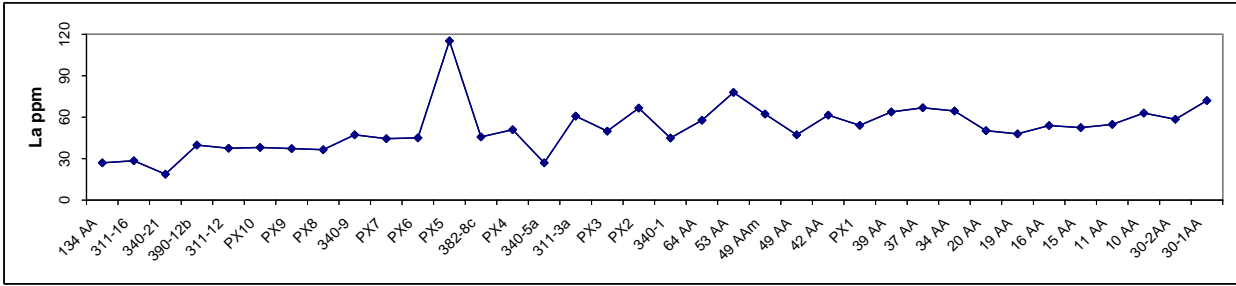
Anhang IV, Tab. IV.5. Arithmetische Mittelwerte der petrographischen Daten in den Sedimenten der San Juan-Einheit (Daten aus Anhang III, Tab. III.5).



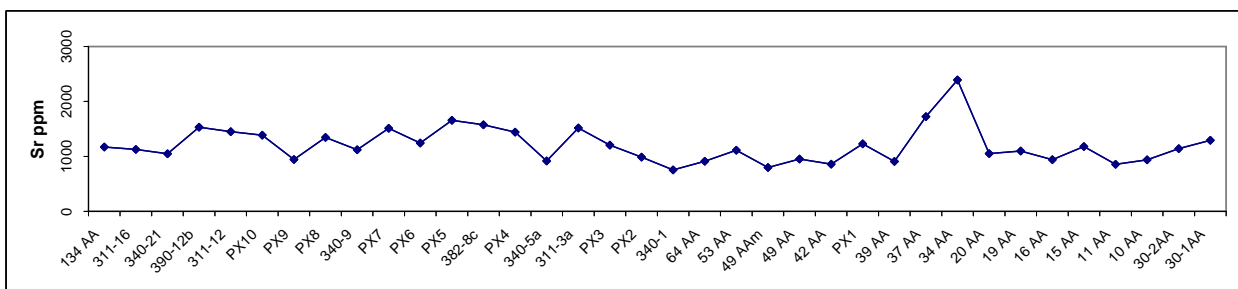
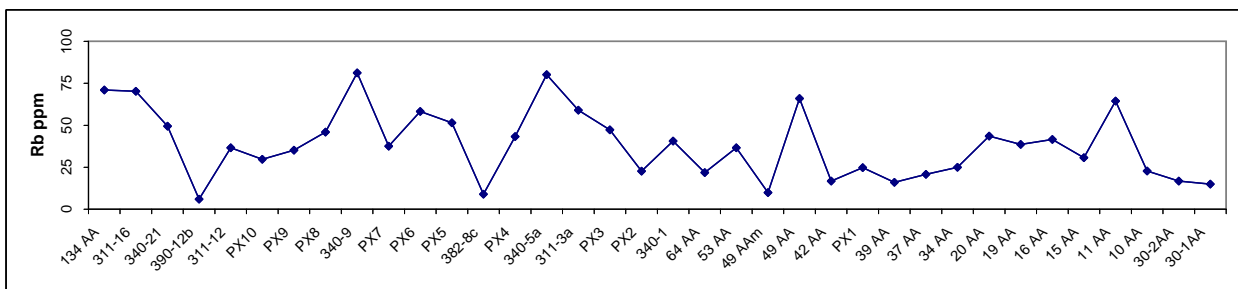
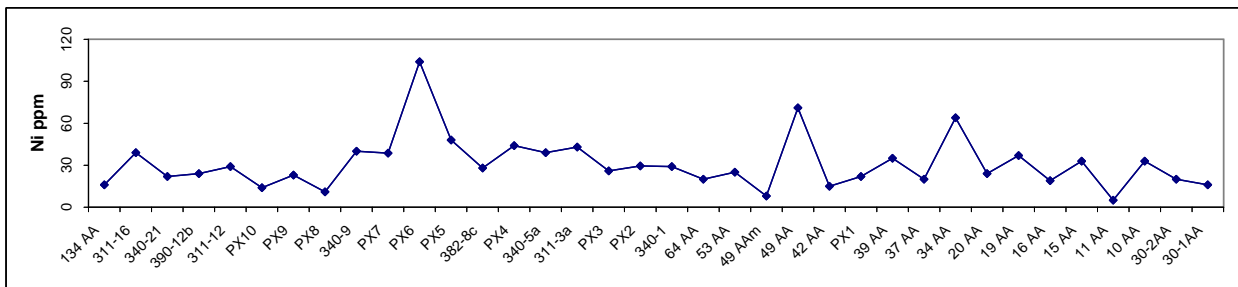
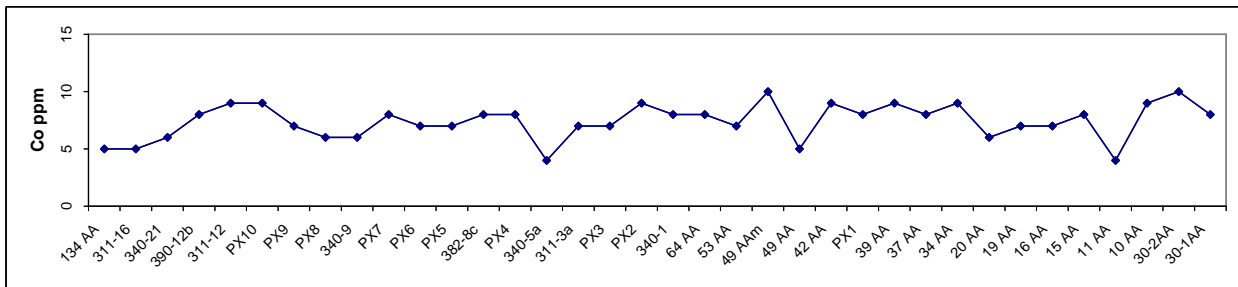
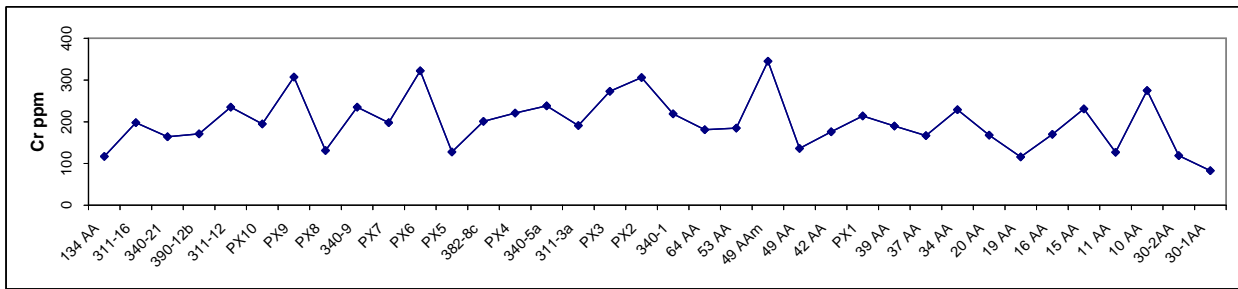
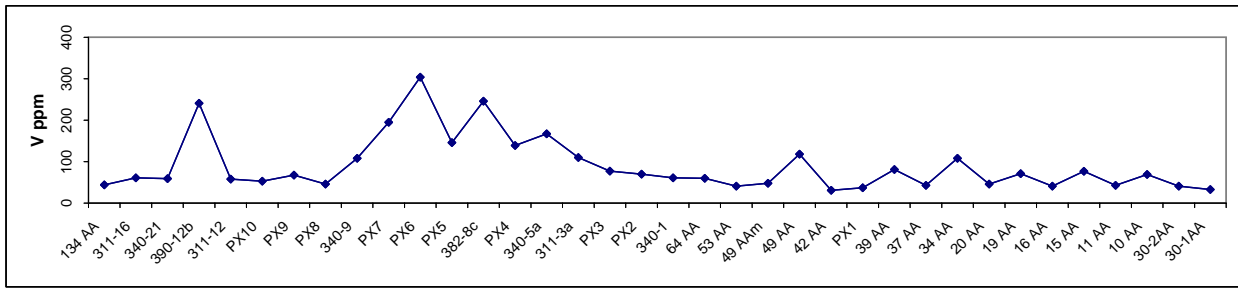
Anhang V, Abb. V.1. Verteilung der Hauptelemente in den Phosphoritproben über den Profilverlauf der San Juan-Einheit. Seite 1/2



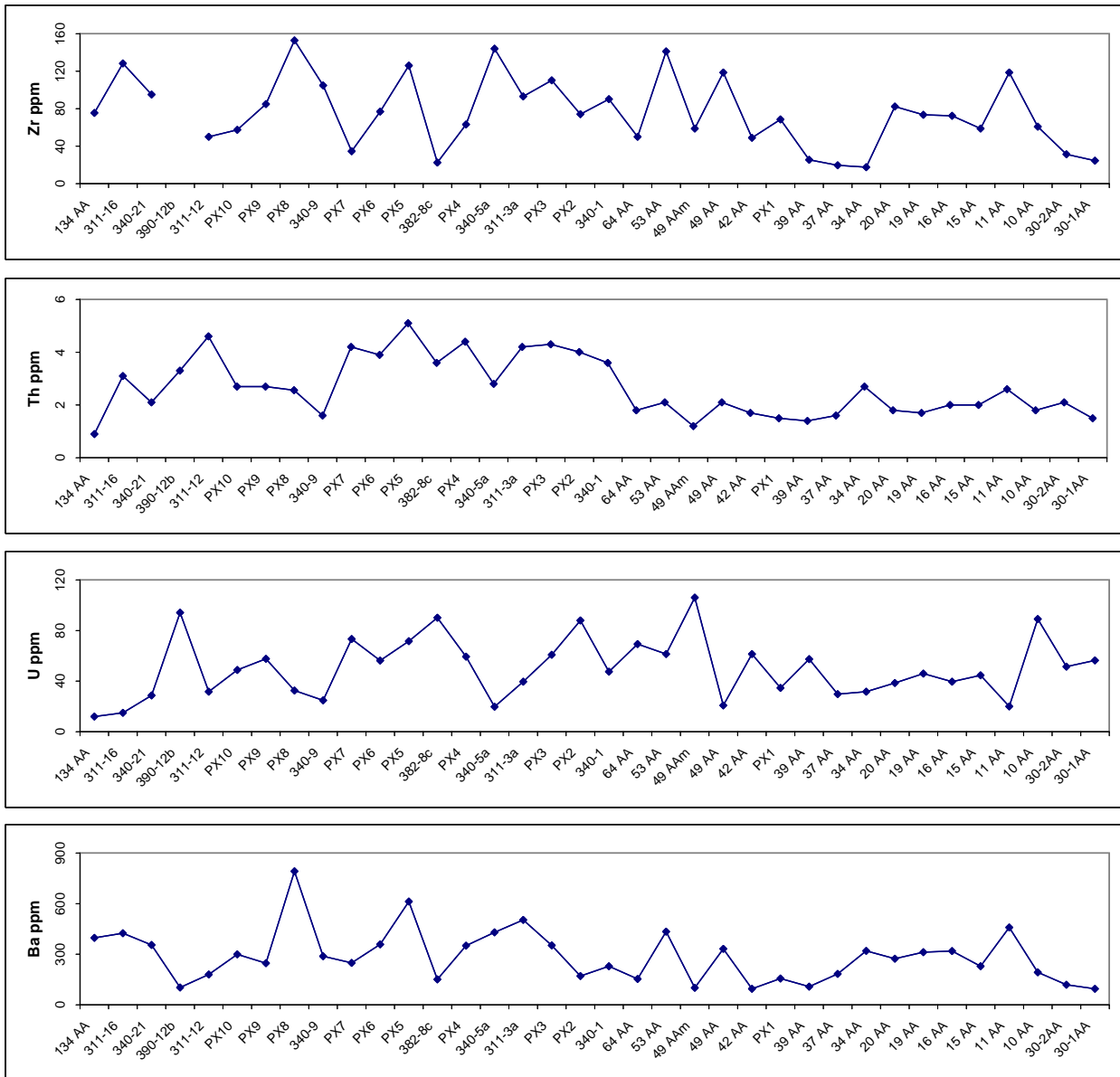
Anhang V, Abb. V.1. Verteilung der Hauptelemente in den Phosphoritproben über den Profilverlauf der San Juan-Einheit. Seite 2/2



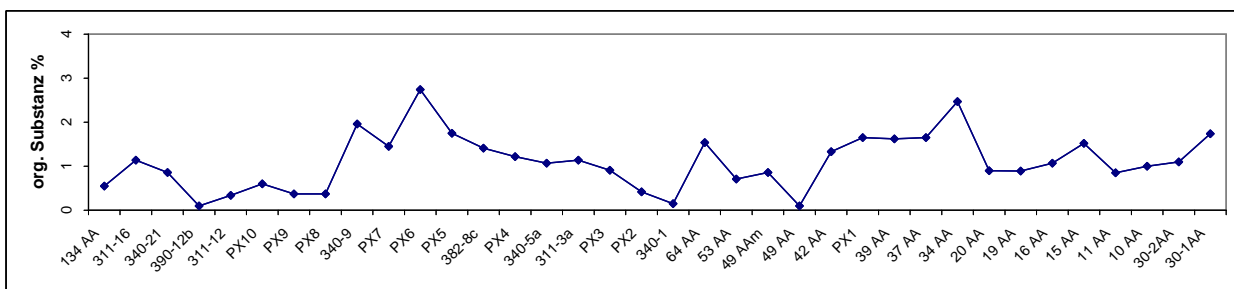
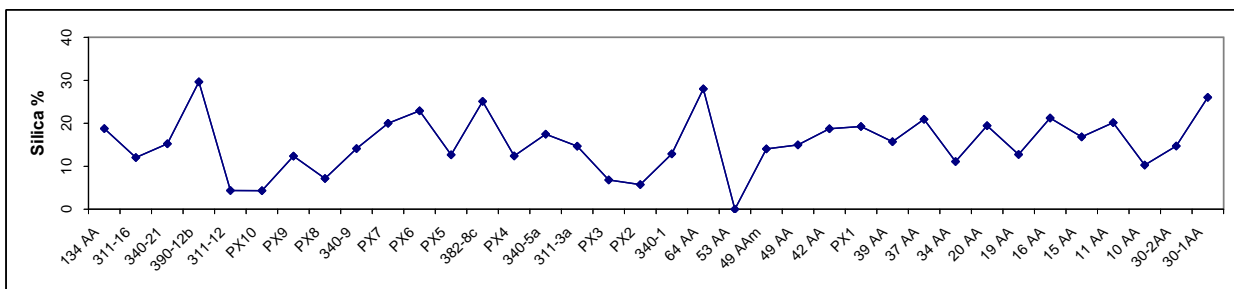
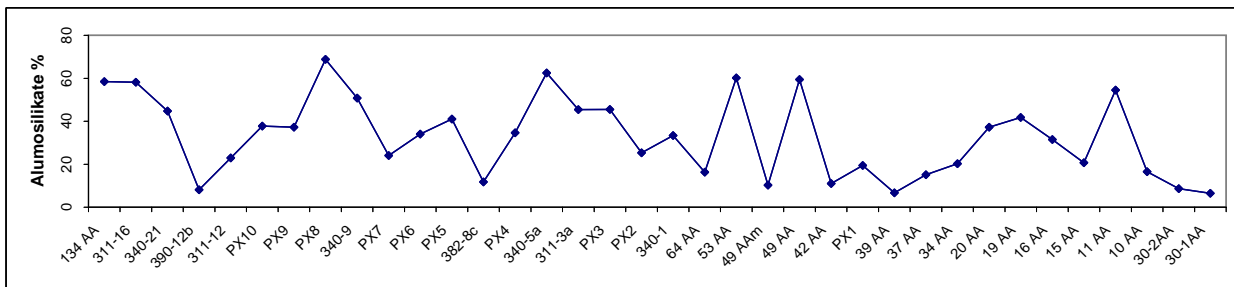
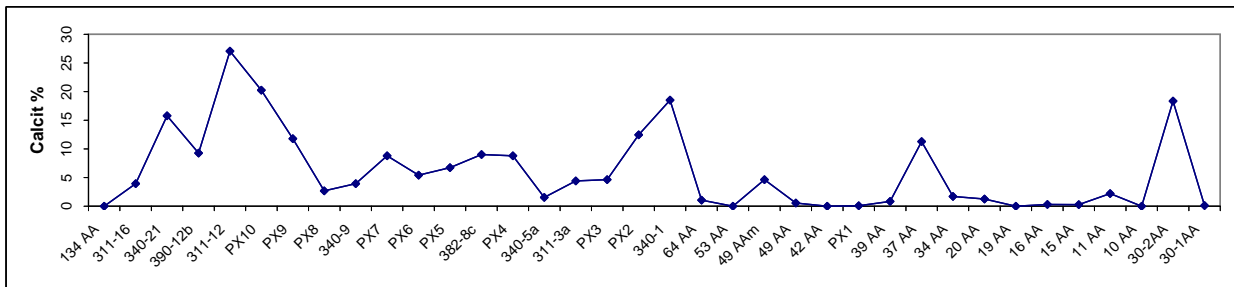
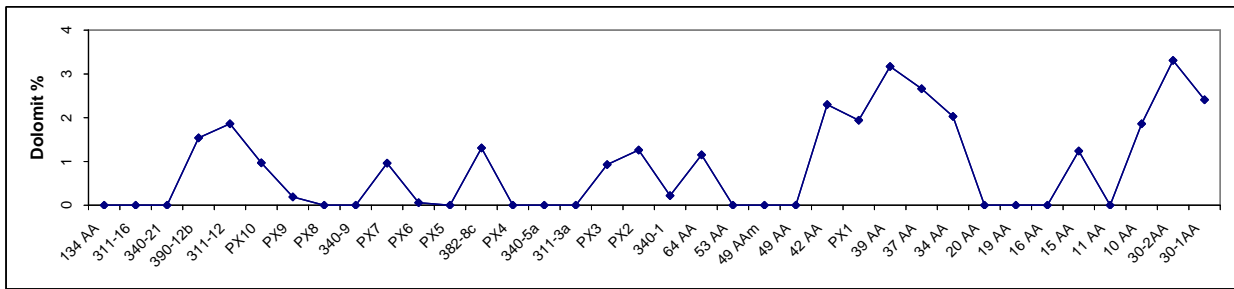
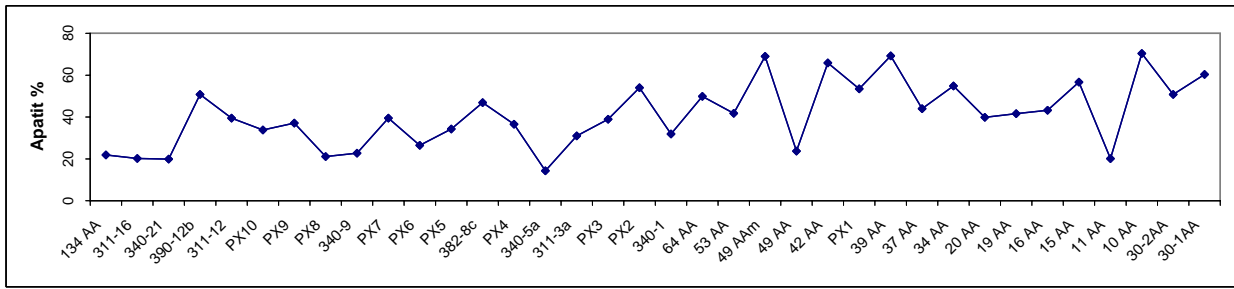
Anhang V, Abb. V.2. Verteilung der Nebenelemente in den Phosphoritproben über den Profilverlauf der San Juan-Einheit.



Anhang V, Abb. V.2. Verteilung der Nebenelemente in den Phosphoritproben über den Profilverlauf der San Juan-Einheit. Seite 2/3



Anhang V, Abb. V.2. Verteilung der Nebenelemente in den Phosphoritproben über den Profilverlauf der San Juan-Einheit.



Anhang V, Abb. V.3. Mineralverteilung in den Phosphoriten über den Profilverlauf der San Juan-Einheit.

Danksagung

In erster Linie möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Fischer für die hervorragende Betreuung, die organisatorische Unterstützung, sowie für seine Hilfsbereitschaft ganz herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. Tobschall für die ausgezeichnete Betreuung, die vielen wissenschaftlichen Hinweise und die Unterstützung der Laborarbeit.

Großer Dank gebührt auch Herrn Dr. T. Schwennicke für die Bereitschaft sein Probenmaterial aus der San Juan-Einheit für diese Forschungsarbeit zur Verfügung zu stellen.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Fischer und dem Team von Prof. Dr. H. J. Tobschall danke ich für die freundliche Aufnahme an der Universität Hannover, ihre Unterstützung während der Einarbeitung dieses Promotionsvorhabens und den Informationsaustausch.

Mein Dank gilt den Kollegen des Departamento de Geología der Universidad Autónoma de Baja California Sur, Dr. C. Galli (+) und Dr. R. Cruz für die freundliche Unterstützung und Betreuung bei der Durchführung der Geländearbeit in südlichem Niederkalifornien, Mexiko.

Ebenso möchte ich mich beim DAAD (Deutschen Akademischen Austauschdienst) für die Zusage eines Promotionsstipendiums bedanken.

Für die Unterstützung bei den Messungen möchte ich Herrn M. Hammer und Herrn Dr. J. Köpke meinen großen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt auch Dr. A. Carrillo für seine Hilfsbereitschaft mit der Sendung, von den USA nach Deutschland, des von mir beprobten Materials der San Juan-Einheit.

Für die sprachlichen Korrekturen möchte ich mich bei Margarita Waidelich, Thomas Gevers, Susanne Winkelmann und Martina Hüther ganz herzlich bedanken.

Letztendlich möchte ich meiner Frau Margarita und meinen Kindern, Sebastián und Sofía, für ihre Geduld und Unterstützung sehr herzlich danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Maximino Jaime Gamiño Aguilera
Geburtsdatum	15.05.1962
Geburtsort	Celaya, Mexiko
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	mexikanisch

Studium und Weiterbildung

1981 – 1987	Studium der Meeresgeologie an der Universidad Autónoma de Baja California Sur in La Paz, Niederkalifornien
1990	Zulassung zur Promotion zum Dr. rer. nat. an der Universität Hannover
2003/2004	Weiterbildung: „Management und Marketing in der Wirtschaft“ bei der LEB in Hannover mit den Modulen „Marketing“, „Qualitätsmanagement“ und „Projektmanagement“

Tätigkeiten

1986/1988	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universidad Autónoma de Baja California Sur in La Paz, Niederkalifornien
1997/1999	Geowissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Firma „Ingenieurgruppe“ in Hannover
2000	Expo-Tätigkeit als Expo-VIP-Guide während der Expo 2000 Hannover
2001/2003	Betriebsassistent in den Bereichen Empfangsdienst, Kundenbetreuung und Personalwesen bei der Firma Wilkon in Nürnberg (Tätigkeit in der Region Hannover)
2004	Projektmanagement des internationalen Bussinnesbereiches bei der Firma Inter-China in Hannover