

**New insights into Late Albian – Turonian paleoceanography
and climate evolution from high resolution analysis of drill
cores in the Tarfaya Basin, southern Morocco**

Dissertation

In fulfillment of the requirements for the degree “Dr. rer. nat.”

of the Faculty of Mathematics and Natural Sciences

at Kiel University

Submitted by

Sebastian Beil

Kiel, 2018

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Kuhnt

Koreferent: Prof. Dr. Klaus Wallmann

Tag der Disputation: 12.07.2018

Zum Druck genehmigt:

Die Dekanin: Prof. Dr. Natascha Oppelt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Sebastian Beil, dass die vorliegende Dissertation „*New insights into Late Albian – Turonian paleoceanography and climate evolution from high resolution analysis of drill cores in the Tarfaya Basin, southern Morocco*“, abgesehen von der Beratung durch meine akademischen Lehrer, in Form und Inhalt meine eigene Arbeit darstellt.

Ich habe weder Teile, weder im ganzen noch zum Teil, an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Teile dieser Arbeit wurden zur Veröffentlichung in Fachzeitschriften eingereicht oder sind in Vorbereitung hierzu.

Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln zur guten wissenschaftlichen Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) entstanden.

Kiel, den 01.06.2018



Sebastian Beil

Acknowledgements

This thesis and the research presented in it would not be possible without the advice, support and help of many people. First I want to thank my PhD-advisors, Prof. Dr. Wolfgang Kuhnt and Dr. Ann Holbourn, for giving me the opportunity to work on this exciting and amazing project. Their advice and support helped me to develop a deeper understanding of controlling processes and mechanisms under different climatic boundary conditions in earth history. Without their knowledgeable improvements of the manuscripts presented here, this thesis would not be as meaningful as it is. I am also grateful to the SFB754 community for the funding of my project and the scientific input from different disciplines.

My further thanks goes to various colleagues I had the honor to work with during the different stages of my PhD-candidature. Mohamed Aquit taught me all the preparation strategies for the Cretaceous material and was extremely helpful with advice and discussions about the Cretaceous world. I am also indebted to Marcus Regenberg and Elena Lo Giudice Capelli for insightful discussions about Quaternary climatology and their guidance with Mg/Ca-thermometry. Dieter Garbe-Schönberg and Samuel Müller were never tired of debasting the various aspects of XRF-scanning and -data-evaluation and Nils Andersens advice was important for understanding isotope systems and their measurements. The phosphorus manuscript would have not been possible without the tireless help of Julian Oxmann and Florian Scholz in adapting Quaternary analysis methods for Cretaceous material. I also thank Dörte Mikschl and Karen Bremer for their indispensable support in solving pervasive problems during my various studies.

The patience of my fellow PhD-students from the Marine Micropaleontology Sven Balmer, Janika Jöhnck, Karlos Guilherme Diemer Kochhann, Julia Luebbers and Renjie Pei is also highly appreciated. Thanks for all the discussions that gave me valuable insight into various aspects of paleoenvironmental reconstructions during different periods of earth history.

I also want to thank my parents, Marlen Beil and Rudolf Beil, for their patience and the possibility of pursuing a scientific career. My close friends Felix Rosenow and Claudia Wittwer did a perfect job in reminding me that Geology is significant but that there are a variety of different things that are also important. And last but definitely not least I want to express my deepest gratitude to Felicitas Esch for constantly challenging me, my ideas, priorities and worldviews. Keeping an open mind is difficult with a lot of well-defined tasks and problems. Having someone who compensates over-focus and narrow ideas is therefore not only essential for everyday life but also crucial to remain curious and to hunt for new ideas and solutions.

Abstract

The Cretaceous with extremely high atmospheric $p\text{CO}_2$ is one of the warmest periods in the Phanerozoic, providing an endmember to test climate models. Repeated periods of widespread dysoxic / anoxic conditions (Oceanic Anoxic Events; OAEs) were characterized by enhanced burial of organic matter and different degrees of marine faunal turnovers, that can be seen as extreme equivalents for the already observed trend of expanding Oxygen Minimum Zones (OMZ) in modern oceans caused by anthropogenic climate warming. One of the largest OAEs occurring at the Cenomanian / Turonian boundary is OAE2. This thesis presents results from Core SN°4 drilled in the Tarfaya Basin (SW Morocco). This continuous record spanning the time from the late Albian to early Turonian allowed 1) to reconstruct climatic and paleoceanographic variability during this period in the Tarfaya Basin, 2) to unravel climate processes and biospheric changes during the onset of OAE2 and 3) to study phosphorus dynamics during the Cenomanian and early Turonian.

Sedimentary deposits from the upper Albian to lower Turonian are characterized by prominent cyclicities in Natural Gamma Ray and XRF-scanning derived $\text{Log}(\text{Zr}/\text{Rb})$ and thus permitted frequency analysis and comparison with orbital cyclicities. Based on sedimentation rates of 4.5-6 cm/kyr from the late Albian to middle Cenomanian and 8-9 cm/kyr for the late Cenomanian and early Turonian a total length of the Cenomanian of 4.8 ± 0.2 Myr was calculated. Intensive upwelling started in the Tarfaya Basin already in the latest Albian, further intensifying following the mid-Cenomanian event (MCE) and during the onset of OAE2. Both events are of equal duration and share common characteristics implying common controlling mechanisms and climate-carbon

cycle feedbacks. Prominent sequence boundaries during both events witness major sea level falls. Intense oxygen depletion by enhanced primary productivity during both event are evidenced by low XRF-scanning derived Log(Mn/S), high C_{org}/N_{total} and increased organic matter content.

A high-resolution study of the onset of OAE2 with stable isotopes, content of organic matter and carbonates, XRF-derived Log-ratios and linescan data showed highly dynamic behavior of the ocean-climate-system already preceding OAE2. Two preceding minima in $\delta^{13}C_{org}$ were probably related to the injection of isotopically light carbon into the atmosphere. The main increase of $\delta^{13}C_{org}$ lasting ~ 100 kyr and probably coinciding with a minimum in eccentricity (400 kyr cycle) is interrupted by a transient plateau. It is characterized by a maximum in $\delta^{13}C_{carbonate}$ and located on top of a virtually terrigenous-free, carbonatic interval and interpreted as the transgressive surface of the last major Cenomanian sea level cycle. Sedimentation of terrigenous material, carbonate and organic matter and the isotopic composition of carbonate and organic material are strongly influenced by obliquity forcing. Maximum enrichment of organic carbon is determined for the latest part of the main $\delta^{13}C_{org}$ increase, contemporaneous with the first of 3 increases in $\delta^{18}O$ interpreted as the first cooling step of the Plenus Cold Event. Timing suggests a triggering by periodic drawdown of atmospheric pCO_2 in response to enhanced organic carbon burial during intervals of low obliquity and eccentricity forcing. The globally recognized extinctions of the upper thermocline dwelling foraminiferal species *Rotalipora greenhornensis* and *Rotalipora cushmani* are coinciding with the first and third cooling event, related to the periodic elimination of the respective habitat by obliquity paced intensification and expansion of the oxygen minimum zone

causing increasingly anoxic conditions in the photic zone accompanied by ocean acidification.

The study of phosphorus dynamics during the Cenomanian and early Turonian revealed a strong sea level influence on concentrations of total (P_{total}), aluminium-iron- (AlFeP) and calcium-bound (CaP) phosphorus and CaP/AlFeP with maxima at 221 and 104 m during the onset of the MCE and OAE2 coinciding with condensed intervals deposited during sea level high stands of Ce2.1 and Ce5. The background level for this interval argues for redox-induced sink-switching between the different phosphorus speciations inside the sedimentary column. This process enriches phosphorus relative to organic material as evidenced by C_{org}/P_{react} and N_{total}/P_{react} significantly below the Redfield ratio C:N:P of 106:16:1. This changes during the MCE and OAE2 when, during the positive carbon isotope excursions, C_{org}/P_{react} and N_{total}/P_{react} increase by a factor of 3 and 5, resulting from phosphorus release from the sediments under decreasing bottom water redox conditions. Enhanced primary productivity driven by redox-induced phosphorus leakage from the sediments is likely during OAE2, as the first maximum in C_{org}/P_{react} and N_{total}/P_{react} immediately precedes the period of maximum organic matter (TOC) accumulation.

Zusammenfassung

Die Kreide zeichnet sich als eine der wärmsten Perioden des Phanerozoikums durch signifikant höhere atmosphärische CO₂-Konzentrationen aus, was sie zu einem idealen Vergleichsobjekt für Klimamodellierungen macht. Wiederholt auftretende Ozeanische Anoxische Events (OAEs) sind gekennzeichnet durch weiträumige dysoxische / anoxische Bedingungen, welche sich in einer starken Anreicherung organischen Kohlenstoffes in marinen Sedimenten, häufig begleitet von Aussterbeereignissen, widerspiegeln. Diese Ereignisse können als extreme Äquivalente des sich bereits heute zu beobachtenden Trends der Expansion der Sauerstoff-Minimum-Zonen (OMZ) infolge der globalen Klimaerwärmung angesehen werden. Das OAE2 an der Cenomanium-Turonium-Grenze ist eines der bedeutendsten dieser Events. Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Bohrkern SN^o4 aus dem Tarfaya Becken (SW Marokko) untersucht. Dieser kontinuierliche Sedimentkern besteht aus offen marinen Ablagerungen der mittleren Kreide vom oberen Albium bis zum unteren Turonium und gestattete: 1) die Rekonstruktion von klimatischen und ozeanographischen Änderungen dieser Zeit, 2) eine hoch aufgelöste Studie klimatischer und sedimentärer Variabilität während der Anfangsphase des OAE2 und begleitender Umwälzungen in der Biosphäre und 3) die Rekonstruktion von Änderungen im Phosphorhaushalt während des Cenomaniums und unteren Turoniums.

Sedimentabfolgen vom oberen Albium bis zum unteren Turonium zeichnen sich durch prominente Periodizitäten vor allem in Bohrlochmessdatensatz der natürlicher Gammastrahlung (NGR) und der auf Röntgenfluoreszenzmessung basierenden Log(Zr/Rb)-Daten aus. Die Korrelation

mit orbitalen Periodizitäten ergab eine Sedimentationsrate von 4.5-6 cm/kyr für das obere Albiun bis mittlere Cenomanium und 8-9 cm/kyr für das obere Cenomanium und untere Turonium und somit eine kumulative Länge des Cenomaniums von 4.8 ± 0.2 Myr. Eine Intensivierung der Auftriebsströmung fand im Tarfaya Becken bereits im späten Albiun statt und verstärkte sich weiter nach dem Mittel-Cenomanischen Event (MCE) und während der Anfangsphase des OAE2. Beide Events weisen vergleichbare Charakteristika und Länge auf, was auf analoge Ursachen und Kopplungsmechanismen von Klima und Kohlenstoff-Kreislauf schließen läßt. Eine weitere Gemeinsamkeit sind prominente Sequenzgrenzen infolge eustatischer Meeresspiegelschwankungen. Eine aufgrund verstärkter Primärproduktion reduzierte Sauerstoffsättigung spiegelt sich in einer Reduktion der auf Röntgenfluoreszenzmessungen basierenden Log(Mn/S)-Daten, einem Anstieg von C_{org}/N_{total} und einem erhöhten Anteil organischen Materials wieder.

Ein hochgradig dynamisches Verhalten des Ozean-Klima-Systems bereits vor Einsetzen des OAE2 beeinflusst Stabile Isotope, den Gehalt organischen Kohlenstoffs, den Karbonatgehalt, röntgenfluoreszenzmessungsbasierte Log- und linescan-Daten. Zwei dem OAE2 vorrausgehende $\delta^{13}C_{org}$ -Minima sind wahrscheinlich auf eine Anreicherung von vulkanogenem CO_2 zurückzuführen. Der für das OAE2 charakteristische steile Anstieg in $\delta^{13}C_{org}$ dauerte ~ 100 kyr und fällt wahrscheinlich in eine Periode minimaler Exzentrizität (400 kyr Zyklus). Unterbrochen ist er durch eine kurze Plateau-Phase, geprägt durch ein Maximum in $\delta^{18}O$, am Top eines karbonatreichen, fast terrigen-freien Intervalls, welche durch die Transgressionsoberfläche des letzten großen Meeresspiegelzyklusses den Cenomaniums verursacht wurde. Ein insgesamt

starker Einfluss des Obliquitäts-Zyklus prägte die Sedimentation von terrigenem, karbonatischem und organischem Material und die isotopische Zusammensetzung von Karbonaten und organischem Material. Die maximale Anreicherung an organischem Kohlenstoff fällt in den letzten Teil des $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Anstieges, unmittelbar vor das erste Maximum des OAE2, während der ersten der 3 positiven Exkursionen in $\delta^{18}\text{O}$. Interpretiert werden diese als schrittweise Abkühlungen des Plenus Kalt-Events. Dies impliziert eine periodische Reduktion atmosphärischen $p\text{CO}_2$ s infolge verstärkter Einlagerung von organischem Kohlenstoff in marine Sedimente während Phasen reduzierten Obliquitäts- und Exzentrizitäts-Einflusses auf das solare Strahlungsbudget. In die erste und dritte dieser Abkühlungsphasen fällt das Aussterben der Foraminiferenarten *Rotalipora greenhornensis* und *Rotalipora cushmani*, vermutlich infolge einer periodischen, Obliquitäts-gesteuerten Expansion und Intensivierung der Sauerstoffminimumzone in Kombination mit Ozeanversauerung, welche den Lebensraum in der tieferen Thermokline eliminierte.

Die Phosphor-Speziierung während des Cenomaniums und frühen Turoniums zeigt einen starken Einfluss globaler Meeresspiegelschwankungen auf Konzentrationen des gesamten (P_{total}), Aluminium-Eisen- (AlFeP) und Kalzium-gebundenem (CaP) Phosphors, sowie CaP/AlFeP. Maximale Anreicherungen während der initialen Phasen von MCE und OAE2 (221 und 104 m) wurden als Kondensationshorizonte der Meeresspiegelhochstände von Ce2.1 und Ce5 identifiziert. Die generell niedrige Konzentration von AlFeP und ein niedriges Verhältnis CaP/AlFeP impliziert intensives, früh-diagenetisches, Redox-Milieu-kontrolliertes Recycling zwischen den verschiedenen Phosphor-Reservoirs innerhalb der Sedimente. Die relative Anreicherung von Phosphor

zeigt sich auch in, im Vergleich zum Redfield-Verhältnis C:N:P von 106:16:1, erniedrigten $C_{\text{org}}/P_{\text{react}}$ und $N_{\text{total}}/P_{\text{react}}$. Dies ändert sich nur mit Einsetzen des MCE und OAE2, wenn parallel zur $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Exkursion sich diese Verhältnisse um den Faktor 3 beziehungsweise 5 erhöhen. Interpretiert wird dies als der Einfluss einer zunehmend reduzierenden Wassermasse, welche die Freisetzung von Phosphor aus den Sedimenten gestattet. Im Falle des OAE2s kann von einer zusätzlichen, Phosphor-bedingten Verstärkung der Primärproduktion ausgegangen werden, da die ersten Maxima in $C_{\text{org}}/P_{\text{react}}$ und $N_{\text{total}}/P_{\text{react}}$ unmittelbar vor der maximalen Anreicherung an organischem Kohlenstoff gemessen wurden.