

Ontogeny and habitat change in Mesozoic cephalopods revealed by stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)

LUKENEDER, A.¹, HARZHAUSER, M.¹,
MÜLLEGGGER, S.² & PILLER, W.E.²

¹ Department for Geology and Paleontology, Museum of Natural History Vienna, Burgring 7, 1010 Vienna, Austria;

² Department for Earth Sciences, Karl-Franzens University, Heinrichstrasse 26, 8010 Graz, Austria

Knowledge of the life cycles, ecology and ontogeny of fossil cephalopods and especially of ammonoids is still poor. While ammonoids are frequently found in Paleozoic and Mesozoic marine sediments worldwide from the tropic-subtropic via boreal to antarctic-arctic zones, information on their habitat and ecology is scarce and imprecise. Their habitat is suggested to be the epi- and meso-pelagic zones. Fractionation and isotopic composition in oxygen and carbon isotopes ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ and $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) refers to a change in stable isotope ratios, reflecting chemical and/or physical processes. Early studies of mollusc shells in respect to stable isotope composition ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) already demonstrated that the isotope composition of carbonate shells is a function of seawater temperature. Since then, an enormous body of literature has used stable isotopes of bivalve and gastropod shells as environmental proxies. Isotope thermometry obtained by analyzing hard parts of cephalopods offers valuable information about paleo- and recent seawater temperatures as well.

The comparison of Recent *Spirula*, *Sepia*, and *Nautilus* allows quite different modes of life to be deciphered based on stable isotope signatures. Applying these methods to Mesozoic ammonoids might shed light on the strategies and environmental requirements of fossil cephalopods. One of the main objectives of the present study is to determine possible ontogenetic migrations in the water column in fossil cephalopod groups based on a comparison with stable isotope data from Recent cephalopods.

Stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) ratios were measured in successive aragonitic shell sequences of ammonoids (class Cephalopoda) to determine whether their depth distributions changed within ontogeny and whether stable isotope values differ in various morphological groups (e.g., Liostraca vs. Trachyostraca). We concentrate mainly on $\delta^{18}\text{O}$ for temperature results and added $\delta^{13}\text{C}$ data to obtain information on the ontogenetic history, for which full spiral measurements were undertaken for the first time. To obtain valid stable isotope data from ammonoid shells, we measured ontogenetic sequences (full shell) within different genera. Data sets from the Jurassic (*Cadoceras*) and Cretaceous (*Hypacanthoplites*, *Nowakites*) were chosen due to the pure primary aragonitic shell preservation. The study was designed to extract better information on the habitat and life cycle of fossil cephalopods (e.g., ammonoids) in comparison with recent cephalopods (e.g., *Nautilus*, *Spirula*, *Sepia*) possessing equivalent or comparable hard parts. The data from three genera suggest different modes of life in at least two morphological groups.

We detected and established two main groups with different ontogenetic strategy based on the $\delta^{18}\text{O}$ data. The *wcw*-type (warm-cool-warm type) of *Cadoceras* resembles

strategies in *Nautilus* and *Sepia*, which migrate from shallow into deeper environments and back in ontogeny (*wc*-type, warm-cool-type), and the *cw*-type (cool-warm type) of *Hypacanthoplites* resembling the first two migration phases of *Spirula* (*cwc*-type), which migrates from deeper into shallower and back again into deeper habitats. The main (three) phases revealed by both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data sets most probably reflect diet changes in juvenile to mid-aged individuals, followed by a habitat change for spawning adults. In *Cadoceras* the temperatures range from 21.2 °C for juveniles down to 12.1 °C for mid-aged individuals and back up 16.9 °C in adults. The *cw*-type strategy of *Hypacanthoplites* involves a temperature range of 22.8 °C to 28.9 °C. The respective mean values are 24.2 °C (juveniles), 25.8 °C (middle phase) and 27.8 °C (adults).

The $\delta^{13}\text{C}$ values also revealed three ontogenetic stages in *Cadoceras* and *Hypacanthoplites*, including two major shifts from positive to negative and from negative to positive values, which probably correspond to sexual maturation, the initiation of reproduction, and concomitant changes in diet. The presented data, combined with previous ontogenetic studies (e.g., stable isotopes) on *Spirula*, *Nautilus* and *Sepia* can be used as proxies to directly correlate the habitats and ontogeny of recent and fossil cephalopods.

Geochemische Untersuchungen an ostalpinen Kupfervorkommen und ihre Nutzung in prähistorischer Zeit

LUTZ, J.¹, PILS, R.², PERNICKA, E.¹ & VAVTAR, F.³

¹ Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6, 3, D-68159 Mannheim;

² Verein Montandenkmal Arthurstollen, A-5500 Bischofshofen;

³ Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck

Die Kupfererze der Ostalpen - insbesondere die Fahlerz- und Kupferkiesvorkommen - wurden in prähistorischer Zeit intensiv abgebaut, die Erze verhüttet und die gewonnenen Metalle weiträumig verteilt bzw. verhandelt. Für die archäometallurgische Forschung von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Initial- und Aufbauphase der Kupfermetallurgie im ausgehenden Neolithikum und in der Frühbronzezeit sowie die Kupferproduktion in der mittleren und späten Bronzezeit, die vergleichsweise schon „industrielle“ Ausmaße erreichte. Neben absichtlich zulegierten Metallen - vor allem Zinn - enthalten prähistorische Metallfunde meist eine Reihe von weiteren Bestandteilen, die aus dem Erz stammen und bei der Verhüttung zusammen mit Kupfer reduziert werden. Anhand dieser „Verunreinigungen“ wird versucht, Kupfersorten zu klassifizieren und deren chemischen „Fingerabdruck“ mit Erzlagerstätten zu vergleichen. Um die in vorgeschichtlicher Zeit genutzten Metallsorten regional zuordnen zu können, ist daher eine geologisch-lagerstättenkundliche Untersuchung der Erzvorkommen

und die geochemische Charakterisierung der Erze (Spurenelementgehalte, Isotopenverhältnisse) unerlässlich. Diese Daten bilden die Basis für Herkunftsstudien, wobei zunächst die Frage im Vordergrund stand, inwieweit eine Unterscheidung der Lagerstätten anhand geochemischer Parameter überhaupt möglich ist.

Im Rahmen des SFB HiMAT (History of Mining Activities in the Tyrol and Adjacent Areas - Impact on Environment and Human Societies) wurden in den letzten drei Jahren Erze von den bedeutenden Kupferkiesvorkommen am Mitterberg südlich von Salzburg, dem Viehhofener Revier bei Zell am See und von Kitzbühel-Jochberg sowie von den Fahlerzvorkommen im Unterinntal (Schwaz/Brixlegg) beprobt und analysiert (KRISMER et al. 2009, LUTZ et al. 2009). Insgesamt wurden bislang rund 120 Erzproben von den genannten Vorkommen untersucht. Alle Proben wurden mit instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) gemessen, zusätzlich wurden bei einer Auswahl von Proben die Blei- und Wismutgehalte massenspektrometrisch bestimmt (QICP-MS, Quadrupol-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasma Anregung), da diese Elemente mit NAA nicht gemessen werden können. An derselben Probenserie wurden auch die Bleiisotopenverhältnisse mittels Multikollektor-ICP-MS bestimmt.

Die Analysen ermöglichen eine Differenzierung der Erzvorkommen anhand bestimmter geochemischer Charakteristika, insbesondere anhand der Elemente Ag, Ni, Bi, Sb und As. Die Bleiisotopenverhältnisse in den ostalpinen Vorkommen streuen sehr stark, dennoch gibt es auch hier tendenzielle Unterschiede zwischen den einzelnen Vorkommen.

Der Aufstieg und Niedergang der Bergbaureviere spiegelt sich in den in den Spurenelement- und Bleiisotopensignaturen der Artefakte wider. In der Frühbronzezeit dominiert in Südbayern, dem Salzburger Land und in Tirol Fahlerzkupfer im Fundbestand, das durch relativ hohe Gehalte an Antimon, Arsen und Silber gekennzeichnet ist. Die Spurenelement- und Isotopencharakteristika dieser Metallsorte entsprechen den Fahlerzen aus dem Unterinntal. Am Ende der Frühbronzezeit erscheint ein neue Metallsorte mit deutlich geringeren Anteilen an Spurenelementen, die aus Kupferkies erschmolzen wurde. Das Spurenelementmuster dieser Kupfersorte weist auf das Mitterberger Revier als bedeutender Herkunftsquelle hin. In der Mittelbronzezeit verdrängt dieses Metall das Fahlerzmetall vollständig, Fahlerze wurden in dieser Zeit offenbar nicht mehr gewonnen. In der Spätbronzezeit ändert sich das Bild erneut, neben Kupferkies werden auch wieder Fahlerze gewonnen und verhüttet, möglicherweise im Zusammenhang mit einer Erschöpfung der oberflächennahen Kupferkiesvorkommen oder eines allgemein gestiegenen Bedarfs an Metallen.

KRISMER, M., BECHTER, D., STEINER, M., LUTZ, J., TROPPER, P., VAVTAR, F. & PERNICKA, E. (2009): Pb-Isotopensignaturen von ausgewählten ostalpinen Kupferlagerstätten im Rahmen des SFB HiMAT. - (In: OEGGL, K. & PRAST, M. (Hrsg.): Die Geschichte des Bergbaus in Tirol und seinen angrenzenden Gebieten), Proceedings zum 3. Milestone-Meeting des SFB HiMAT vom 23.-26.10.2008 in Silbertal. - 183-186, (Innsbruck University Press) Innsbruck.

LUTZ, J., PERNICKA, E., PILS, R., STEINER, M. & VAVTAR, F. (2009): Geochemische Charakterisierung der Erzvorkommen am Mitterberg und in Kitzbühel. - (In: OEGGL, K. & PRAST, M. (Hrsg.): Die Geschichte des Bergbaus in Tirol und seinen angrenzenden Gebieten), Proceedings zum 3. Milestone-Meeting des SFB HiMAT vom 23.-26.10.2008 in Silbertal. - 175-181, (Innsbruck University Press) Innsbruck.

Petrographische und texturale Charakterisierung von Eisenerzen mittels automatisierter digitaler Bildverarbeitung

MALI, H. & SPUIDA, B.

Lehrstuhl für angewandte Geologie und Lagerstättenlehre, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Strasse 5, A-8700 Leoben

Das Verhalten von Eisenerzen in metallurgischen Direktreduktionsverfahren wird nicht nur durch die Zusammensetzung und Korngrößenverteilung bestimmt, sondern auch wesentlich von der Petrographie des Erzes und der Morphologie der Erzpartikel (MALI & REIDETSCHLÄGER 2003, MALI 2005). Eine manuelle Analyse der entsprechenden Parameter ist aufgrund der hohen Anzahl zu bewertender Partikel sehr aufwendig und fehleranfällig. Im Rahmen von K-netmet und K1-met-Projekten wurde eine digitale Bildverarbeitungsmethode zur automatischen Analyse von Erzproben entwickelt.

Es wurden die untersuchten Erze aufgrund der mineralogische Zusammensetzung und des Gefüges in verschiedene Typen eingeteilt. Als Bewertungskriterien wurden durch Reduktionstests empirisch ermittelte reduktionskinetische Parameter von Limonit, Hämatit und Magnetit herangezogen (HAUZENBERGER et al. 2004, THURNHOFER et al. 2005). Die Phasen- und Kristallgrößen sowie deren spezifische Oberflächen sind für die Reduzierbarkeit von herausragender Bedeutung.

Darauf aufbauend werden die Phasen anhand von Mikrophotos von polierten Schlifflinien automatisch identifiziert und die morphologischen Parameter, die für metallurgische Prozesse von Bedeutung sind, ermittelt. In weiterer Folge wurde eine Methode zur Bestimmung der Reduzierbarkeit bzw. des erreichbaren Metallisierungsgrades über Flächenabbauraten entwickelt. Speziell wird näherungsweise die Reduzierbarkeit über Euklidische Distanzkarten (Abb. 1) der identifizierten Phasen und schrittweise Subtraktion von isodistanten Schalen der einzelnen Phasen bestimmt.

Einige Ergebnisse für verschiedene Erztypen (Feineisenerze, Pellets, Sinter und Stückerze) werden vorgestellt und erläutert. Von besonderem Interesse sind dabei die Verläufe der Flächenabbaukurven und daraus ableitbare Aussagen über den zeitlichen Verlauf des Reduktionsprozesses. Insbesondere der Möglichkeit der Eignungsbewertung von Erzen für den Einsatz in bestimmten Reduktionsprozessen ohne Reduktionstests im Labor kommt große Bedeutung zu. Ein großes Potential für die Anwendung des vorgestellten Verfahrens auf andere eisenmetallurgische Prozesse besteht dahingehend, dass es auch für die Bewertung von Pellets, Stückerze und Sinter in