

Institut für Neotektonik und Georisiken

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Charakterisierung limnischer Sedimente mittels geochemisch-mineralogischer Untersuchungen, Banyoles (NE-Spanien)

Characterisation of limnic sediments via geochemical-mineralogical investigations, Banyoles (NE-Spain)

Bachelorarbeit im Fach Georessourcenmanagement

zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science (B.Sc.)

vorgelegt von

Daniel Kayser (281804)

Betreuerin:

Nicole Höbig

Gutachter:

Prof. Dr. K. Reicherter (RWTH Aachen)

Aachen, im Juni 2011

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	2
Tabellenverzeichnis	3
Kurzfassung.....	4
Abstract.....	4
1 Einleitung	5
1.1 Motivation und Fragestellung	5
1.2 Lage des Arbeitsgebietes	5
1.3 Geologie und Hydrogeologie	7
2 Limnische Sedimente.....	9
2.1 Limnische Sedimente allgemein	9
2.2 Limnische Sedimente im Arbeitsgebiet	12
3 Methoden.....	13
3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) allgemein.....	13
3.2 Mikroskopie	15
4 Ergebnisse	19
4.1 RFA.....	19
4.2 Tephra	26
5 Diskussion:	27
5.1 RFA.....	27
5.2 Mikroskopie	30
6 Zusammenfassung.....	31
7 Ausblick.....	33
Literaturverzeichnis	34
Anhang	40

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Geographische Lage des Arbeitsgebietes; oben: Iberische Halbinsel, unten links: Banyoles-See, unten rechts: bathymetrische Karte Banyoles-See (verändert nach Soler et al. (2009)).....	6
Abb. 2: Geologische Karte Banyoles.....	7
Abb. 3: Grundwasserfluss von der Oberen Garrotxa bis zum Banyoles-See (SANZ, 1985; neu gezeichnet von BRUSI et al., 1992).....	8
Abb. 4: Mechanismus für Röntgenstrahlenfluoreszenz eines Atoms (KALNICKY & SINGHVI, 2001).....	13
Abb. 5: Blockdiagramm für ein typisches RFA-Spektrometer (Kalnicky & Singhvi, 2001).....	14
Abb. 6: Aufbau eines Polarisationsmikroskops (Mulisch & Welsch, 2010).....	17
Abb. 7: Vulkanisches Glas unter einem petrographischen Mikroskop; (e) zeigt isotropes Glas (dunkel) und Interferenzfarben von Mineralbruchstücken mit gekreuzten Polarisatoren (verändert nach Enache und Cumming, 2006).....	18
Abb.8: Silber.....	19
Abb. 9: Cadmium.....	20
Abb. 10: Arsen.....	20
Abb. 11: Cadmium.....	20
Abb. 12: Kalium.....	21
Abb.13: Quecksilber.....	21
Abb.14: Eisen.....	21
Abb.15: Kupfer.....	22
Abb. 16: Mangan.....	22
Abb. 17: Blei.....	22
Abb.18: Rubidium.....	23
Abb. 19: Scandium.....	23
Abb. 20: Antimon.....	23
Abb. 21: Zinn.....	24
Abb. 22: Strontium.....	24
Abb.23: Titan.....	24
Abb. 24: Vanadium.....	25
Abb. 25: Zinn.....	25
Abb. 26: Ausschnitt smear-slide Aufnahmen. Die rot umrandeten Felder zeigen identifizierte Glasbruchstücke.....	27
Abb.27: Ca-, Fe-, Sr-, Zn-Plots.....	29

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht über Glasfragmente; X: kein Glas, O: Glas..... 26

Kurzfassung

Der Banyoles-See (NE-Spanien) liefert aufgrund limnischer Sedimente wichtige Informationen für die Paläolimnologie. Diese enthalten wichtige Daten zur Paläoklimatologie aufgrund ihrer Bestandteile, der Sedimentationsrate, der Korngröße etc. Ein am Banyoles See gewonnener Bohrkern wurde zu diesem Zweck mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Polarisationsmikroskopie untersucht. Dadurch sollte einerseits die chemische Zusammensetzung der Seesedimente bestimmt, als auch die Sedimente auf mögliche Aschelagen und Glasfragmente untersucht werden. Die Ergebnisse der RFA wurden ausgewertet, interpretiert und mit der Tiefe dargestellt. Aufgrund dieser Analysen konnten Elemente miteinander in Verbindung gebracht, korreliert und Auffälligkeiten festgestellt werden.

Abstract

Because of its sediments, the Lake Banyoles (NE-Spain) provides important information about paleolimnology. The sediments contain important data sets of paleoclimatology because of its chemical composition, the sedimentation rate, the grain size etc. Detailed investigations were made using XRF spectrometer and polarization microscopy on a half of a core from Lake Banyoles, to determine both the chemical composition of the lake sediments and investigate the core for existing tephra layers. The results carried out using the XRF have been evaluated, interpreted and represented with depth. Based on the results, elements were connected and correlated with each other and irregularities were figured out.

1 Einleitung

1.1 Motivation und Fragestellung

Gegenstand dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum Sonderforschungsbereich 806 zu leisten. Dieses Projekt beschäftigt sich mit den auslösenden Mechanismen des Aussterbens des Neandertalers. Im Zuge dessen werden unter Anderem paläolimnologische Untersuchungen zur Rekonstruktion des Paläoklimas an der Pleistozän-/Holozängrenze durchgeführt. Dazu wurden Seesedimente vom Banyoles-See in Verbindung mit geochemisch-mineralogischen Methoden analysiert. Die Untersuchungen erfolgten mittels tragbarer RFA und Polarisationsmikroskopie. Die Interpretation und Beschreibung der Ergebnisse sollen die Grundlage für weitere Untersuchungen zur Paläoklimarekonstruktion anhand von multi-proxy-data bilden.

1.2 Lage des Arbeitsgebietes

Das Arbeitsgebiet befindet sich im Nordosten Spaniens, Katalonien, Banyoles-See (42°07' N, 2°45' E), etwa 100 km nördlich von Barcelona. Der Banyoles-See besitzt eine Wasserfläche von $1,2 \cdot 10^6 \text{ m}^2$ und ein Volumen von $17 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. Die durchschnittliche Tiefe beträgt 14,5 m, die maximale Tiefe liegt bei 132 m (Bischoff et al., 1994). Er kann grob in zwei Beckenbereiche (Norden und Süden) unterteilt werden, die durch eine seichte Schwelle voneinander getrennt werden (Abb.1). Beide Beckenteile setzen sich aus insgesamt sechs karstischen Senken zusammen, wobei sich die tiefsten beiden (73,5 m und 77 m, Canals et al., 1990) im südlichen Teil des Sees befinden. Die einzelnen Becken gehören zur lakustrinen Zone Banyoles-Besalú, die wiederum im SW-Sektor des L'Emporda-Beckens liegt. Das L'Emporda-Becken ist ein Sedimentbecken westlich von La Garrotxa und entwickelte sich als Folge von großflächigen neogenen Ausbreitungen bei den Pyrenäen.



Abb. 1: Geographische Lage des Arbeitsgebietes; oben: Iberische Halbinsel, unten links: Banyoles-See, unten rechts: bathymetrische Karte Banyoles-See (verändert nach Soler et al. (2009))

1.3 Geologie und Hydrogeologie

Der Banyoles-See liegt innerhalb eines Vorlandbeckens der östlichen Pyrenäen, einer Region, die durch südwärts versetzte Blattverschiebungen charakterisiert ist (BURBANK et al., 1992; VERGÉS et al., 1991) und im Aufschlussgebiet der mittleren Banyoles-Formation (Eozän) liegt, welche aus marinem Mergel und Tonstein besteht (Abb. 2).

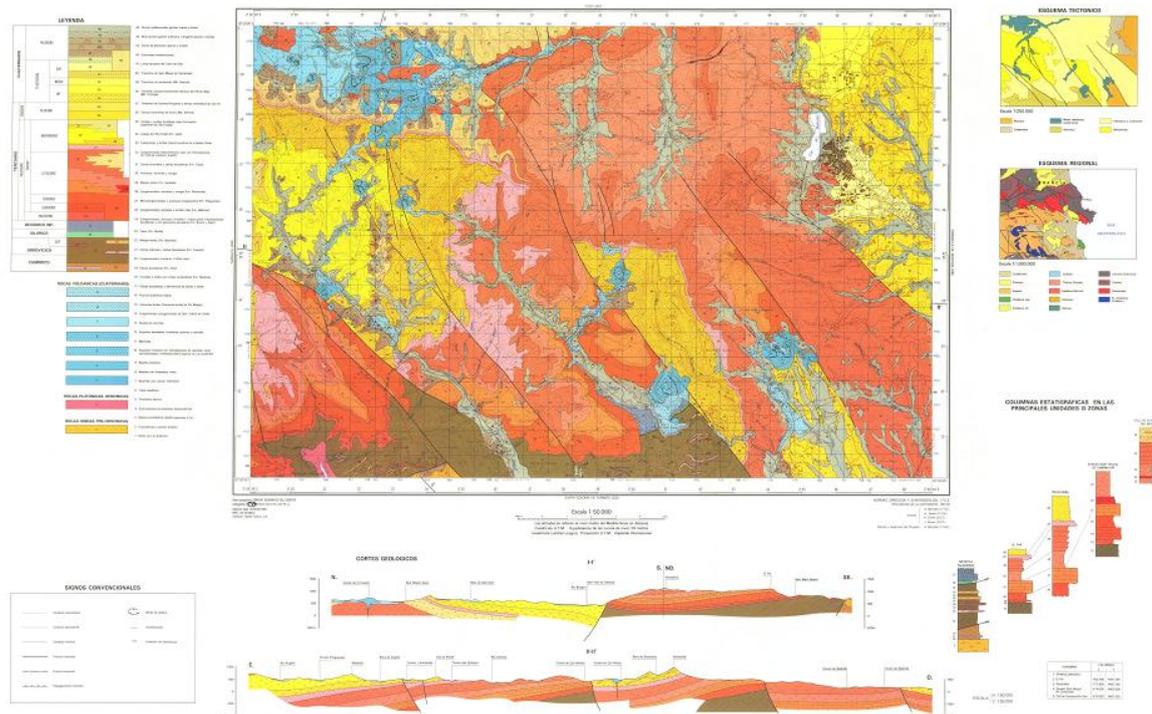


Abb. 2: Geologische Karte Banyoles

Der See ist ein Relikt eines größeren lakustrinen Systems, das während des Pliozäns und des Quartärs gebildet wurde (JULIÀ, 1980; JULIÀ & BISCHOFF, 1991). Das Besondere des Sees sind seine karstbildenden Prozesse. So führt das Auflösen von Gips zur Dedolomitisierung der Grundgesteine, anders als beispielsweise in Florida (HANSHAW & BACK, 1979) oder Nordamerika (PLUMMER & BACK, 1980; BACK et al., 1983; PLUMMER et al., 1990; BUSBY et al., 1991), wo dieser Prozess die Grundwasserchemie kontrolliert. Im Banyoles-See wurde der Vorgang der Dedolomitisierung erstmals als Grund für Verkarstung im großen Maßstab identifiziert. Normalerweise ist im Boden erzeugte Kohlensäure für die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins in Karstsystemen verantwortlich (PALMER, 1991; WHITE, 1988) und erklärt vermutlich den Großteil von Karstsystemen, besonders in humiden Regionen. Im Fall des Banyoles-Sees erfolgt die Dedolomitisierung durch Verkarstung ohne von außen entstehende Säuren. Der Mergel ist reich an organischem Material und Pyrit und enthält einige Gipsinseln. Er unterliegt der Beuda-Formation mit

massivem Gips (200 bis 300 m), der stellenweise exponiert ist. Unter der Gipsschicht befindet sich die Perafita-Formation, eine 100 bis 200 m mächtige Dolomitschicht, die nur aus einigen Bohrungen bekannt ist (CLAVELL, 1991). Entlang des unregelmäßigen Kontakts der Beuda- und der Perafita-Formation wird der Prozess der Dedolomitisierung als am stärksten angenommen. Karsterscheinungen sind über ein weitgehendes Gebiet vom See bis zum Fuß des Gebirgszuges der Oberen Garrotxa verbreitet.

Der Untergrund des Sees besteht aus dicken, paläogenen Abfolgen, die im südlichen Vorlandbecken der Pyrenäen gebildet wurden, und entstand im Zusammenhang mit tektonisch-karstischen Prozessen, bevor er sich hauptsächlich als Folge von Verfüllungswasser aus Dolinen entwickelte. Die paläogenen Abfolgen enthalten eine Vielzahl an Siliziklastika, Evaporiten und Karbonaten (SERRA-KIEL et al., 2003).

Die Hauptwasserzufuhr erfolgt durch unterirdische Sickerstellen am Grund der Senken (Abb. 3) (ABELLA, 1980; CASAMITJANA & ROGET, 1993; COLOMER et al., 1998b), 85% des gesamten eintretenden Wassers stammt aus dem Eintrag der südlichsten Senke (73,5 m Tiefe) mit rund 500 Litern pro Sekunde (ROGER & CASAMITJANA, 1987). Die Grundwasserleiter (Aquifere), die den See speisen, werden selbst durch ein Einzugsgebiet versorgt, das sich in der östlich verlaufenden Gebirgskette der Oberen Garrotxa befindet (20 bis 40 km NW von Banyoles; SANZ, 1981).

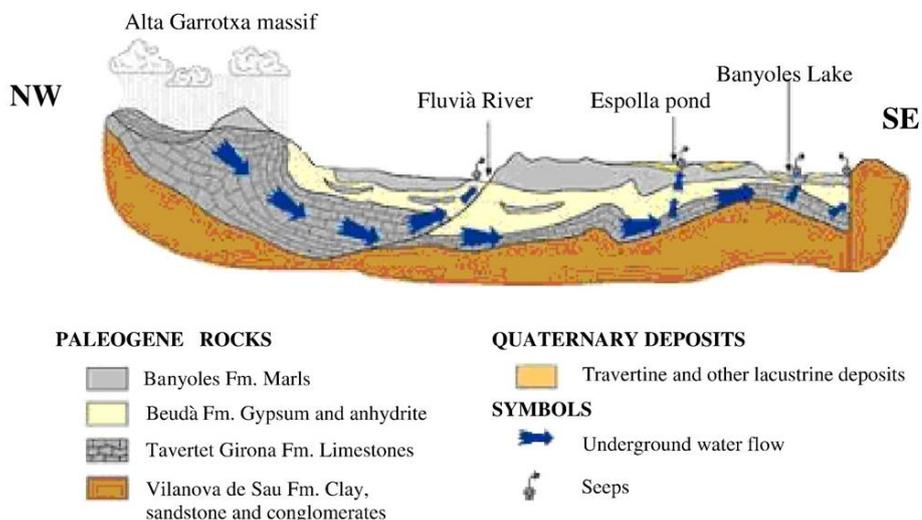


Abb. 3: Grundwasserfluss von der Oberen Garrotxa bis zum Banyoles-See (SANZ, 1985; neu gezeichnet von BRUSI et al., 1992)

Das Wasser fließt durch gespannte Grundwasserleiter bis zum Grund des Sees, wo eine unterliegende Störung am Ostende als natürliche Barriere agiert und einen vertikalen Abfluss des Grundwassers in Form von sublakustrinen Quellen erzwingt (MORENO-AMICH & GARCIA-BERTHOU, 1989). Das artesische Wasser entfällt auf über 85% als vollständige

Einspeisung des Sees und auf rund $50 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{d}$ als Abfluss (CASAMITJANA & ROGET, 1987). Das Seewasser ist gesättigt mit Dolomit und Calcit und untersättigt mit Gips. Kationen kommen hauptsächlich in Form von Calcium und Magnesium im gleichen Verhältnis vor. Anionen liegen als SO_4 und HCO_3 im Verhältnis 2:1 vor. Laut PARKHURST et al. (1980) wurde ein Partialdruck von CO_2 gemessen, der über dem Atmosphärendruck liegt. Dadurch gast CO_2 aus und führt zu einem Ausfällen von Calcit. Das austretende Wasser in den unterirdischen Sickerstellen bildet zwei hydrothermale Plumes. Diese entstehen beide im südlichen Seebecken, wobei einer ganzjährig beständig und der andere nur nach Fluidisationsereignissen aktiv ist. Die Plumes beeinflussen die überliegenden Sedimente und vermischen sie in einer recht starken Grenzfläche (Lutocline), die durch seismische Messungen erfasst werden kann. Die Temperatur des Wassers in Höhe der Lutocline ist wärmer (etwa 19°C , jährlich konstant) als das hypolimnische Wasser darüber. Der Temperaturunterschied verursacht einen konvektiven hydrothermalen Plume. Im Gegensatz zu Konvektionsplumes, wo die Quelle der Konvektion im oberen Teil der Wassersäule liegt und Oberflächenwasser dichtes Wasser bildet und abkühlt, befindet sich die Konvektionsquelle im Banyoles-See am Grund, wo warmes Wasser, reich an Sediment, das hypolimnische Wasser erwärmt und es dadurch weniger dicht ist, wodurch es zum Auftrieb kommt. Der Plume entwickelt sich aufwärts und reißt Partikel aus der Lutocline in eine Gleichgewichtstiefe mit sich (CASAMITJANA & ROGET, 1993; SERRA et al., 2002a). In dieser Gleichgewichtstiefe verteilt sich das Wasser lateral und formt einen Turbiditstrom. Die Sedimentation aus Turbiditströmen und Dichtegrenzflächen ist ein effektiver Mechanismus für den Transport von suspendiertem Material über dem Grund der Wassersäule (SERRA et al., 2005).

2 Limnische Sedimente

2.1 Limnische Sedimente allgemein

Seen akkumulieren Sedimente aus ihrer Umgebung, wodurch aus Seen geborgene Bohrkerne Aufzeichnungen von Umweltbedingungen liefern können. Akkumulationsraten in Seen sind häufig hoch, so dass Seesedimente ein Potential für hochauflösende Aufzeichnungen vergangener Klimate bieten, sofern diese adäquat datiert werden können. Seesedimente bestehen aus zwei Grundkomponenten: allochthones (entstammt von außerhalb des Seebeckens) und autochthones Material (innerhalb des Sees produziert). Allochthones Material wird durch Flüsse und Bäche, äolische Aktivitäten und in einigen Fällen durch unterirdischen Abfluss in den See transportiert. Es besteht aus mehreren

Anteilen von fluvialen oder äolischen klastischen Sedimenten, gelösten Salzen, terrestrischen Makrofossilien und Pollen. Autochthones Material ist entweder biogenen Ursprungs oder resultiert aus anorganischer Ausfällung innerhalb der Wassersäule (häufig als Konsequenz saisonal schwankender biologischer Produktivität, die die Wasserchemie signifikant ändern kann). Sowohl allochthones als auch autochthones Material kann in der paläoklimatischen Rekonstruktion nützlich sein (RAYMOND, 1999).

Heutige Seen weisen enorme physiko-chemische Veränderungen in Bezug zu ihrer Größe (Tiefe), Ursprung, Morphologie, Wasserchemie (hypersalin bis süß), ökologischem Zustand, Größe der Staumenge, Zusammenspiel des Grundwassers und regionalem Klima auf, die alle eine einflussreiche Rolle auf die Sedimentationsraten in den verschiedenen limnischen Umgebungen einnehmen. Die große Vielzahl von Einflussgrößen bringt ein weitreichendes Feld potentieller Sedimenttypen für alte und heutige Seen hervor. Desweiteren können Veränderungen der Eintragsparameter aufgrund der kurzen Verweilzeit und hohen Sedimentationsraten von Seen plötzliche Änderungen in der Sedimentologie der limnischen Sedimentationsschichten über Intervalle von einigen Zentimetern hervorbringen (TALBOT & ALLEN, 1996).

Veränderungen der Diatomeengehalte (Diatomeen sind einzellige Algen der Klasse Bacillariophyceae) geben Auskunft über die Wasserchemie (Moser et al., 1996). Bestimmte Diatomeen bevorzugen bestimmte Salzgehalte, weshalb Übergänge in den Zusammensetzungen der Arten eine Veränderung des Wassergleichgewichts widerspiegeln, besonders in ariden und semiariden Umgebungen (FRITZ et al., 1991, 1993; GASSE et al., 1997).

Die Wasserchemie spielt für limnische Sedimente eine entscheidende Rolle. Die chemische Zusammensetzung von Seewasser hängt von den Elementen und Bestandteilen in Lösung, Suspension und derer, die sich entlang des Seebodens ablagern, ab. Wasser in geschlossenen Seebecken, wie das des Banyoles-Sees, unterscheidet sich von dem anderer Seen, da es kontinuierlich Veränderungen der chemischen Zusammensetzung unterlegen ist. So kommt es zu einer ständigen Erhöhung der Konzentration verschiedener Salze, hauptsächlich durch Evaporation. Die Erhöhung des Salzgehaltes in geschlossenen Seebecken ist jedoch begrenzt. Besonders wenn Wasser in das trockene Becken fließt (beispielsweise durch erste Regenfälle im frühen Sommer), löst es Salze aus den umliegenden Gesteinen, sofern diese nicht von Deflation entfernt wurden.

Der Salzgehalt des Wassers in geschlossenen Becken hängt hauptsächlich von den umgebenden Gesteinen und dem chemischen Charakter der Zuflüsse ab. Generell gleichen

sich die in geschlossenen Seebecken abgelagerten Salze mehr oder weniger denen vom heutigen Meerwasser, allerdings weisen Seebecken einen höheren Gehalt an Kalkstein (CaCO_3), Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ und zahlreichen Sulfaten auf (ZOLITSCHKA & ENTERS, 2009)

Calciumkarbonat

Die Ablagerung von limnischem Calciumkarbonat erfolgt in Form von Kalzit oder Aragonit. Von beiden ist nur Kalzit bei normalem Atmosphärendruck und Temperatur stabil (JAMIESON, 1953; MACDONALD, 1956; DEER et al., 1962). Die Ablagerung von lakustrinem Kalzit oder Aragonit hängt von der Sättigung des Seewassers mit Calcium (Ca^{2+})- und Bikarbonat (HCO_3^-) ab.

Die Arten lakustriner Ablagerungen (klastisch oder organisch) oder chemischer Ausfällungen, sind abhängig von der geographischen Lage und dem umgebenden Gebiet. In Regionen vergangener kontinentaler Vereisungen entwickeln sich grobe klastische Gesteine zu feinen Klastika, bis hin zu chemischen Ausfällungen und Schlick, Torf und Schilf. Bergseen weisen in der Regel grobe Klastika auf, besonders oberhalb der Baumlinie. Seeablagerungen in periglazialen Gebieten enthalten generell nicht viel organisches Sediment, Tone, Feinsande und Mergel überwiegen. Dennoch ist der Vegetationsanteil in einem See mit dem Klima verbunden. Grobe Klastika beschränken sich theoretisch auf küstennahe oder Deltagebiete, mit im Seebecken vorkommenden Silt und Ton. Da die Ablagerung von klastischem Material rein mechanisch erfolgt, können ihre Positionen in alten Becken indikativ für alte Küstenlinien oder alten Zuflüssen sein. Neben klastischen Ablagerungen und chemischen Ausfällungen können auch Tephren abgelagert werden (REEVES, C.C., 1968).

Tephren

Aus Vulkaneruptionen entstandene feste Fragmente werden als pyroklastisches Material und die sich daraus ergebenden lockeren pyroklastischen Ablagerungen als Tephren bezeichnet (VINCENT, 2000). Der Begriff Asche wird hingegen für pyroklastisches Material verwendet, das weniger als 2 mm groß ist und neben gläsernen Bestandteilen Gesteins- und Mineralfragmente aufweist (HEIKEN & WOHLETZ, 1985). Die Identifizierung solcher Glasfragmente aus Sedimentabfolgen ist insofern nützlich, als dass sie chronologische Informationen zur Kernstratigraphie liefert (WESTGATE & GORTON, 1981; LEONARD, 1995; TURNEY & LOWE, 2001) und viele Anwendungen in der paläolimnischen Erforschung findet (BARKER et al., 2003; COLMAN et al., 2004; DAVIES et al., 2004; HABERYAN &

HORN, 2005). Tephrenchronologie ist eine Datierungsmethode zur Altersbestimmung von Tephra. Sie basiert auf der Zuordnung und Datierung von Aschelagen und ermöglicht eine Korrelation zwischen den Lagen, falls diese chemisch gleich sind. Somit kann eine spezifische Tephralage als Markerhorizont dienen (Dugmore & Newton, 2009). Die gläsernen Fragmente aus vulkanischen Schloten werden über die Atmosphäre in der umliegenden Region abgelagert und bilden häufig Schichten in Seesedimenten aus (VINCENT, 2000). Lakustrine Aschelagen beinhalten Glasscherben mit einer chemischen Zusammensetzung, die für jeden Vulkan spezifisch ist und sogar auf eine bestimmte Eruption bezogen werden kann (TURNEY & LOWE, 2001). So können laut HALL & PILCHER (2002) Tephren Markerhorizonte bilden, die eine präzise und zuverlässige Methode sind, Korrelationen zu erstellen und somit eine absolute Datierung zu ermöglichen. Häufig werden dazu bestimmte Elemente in Verhältnissen miteinander korreliert, wie beispielsweise K und Ar oder Ur und Th. Die Ergebnisse liefern Bezüge zu vergangenen Vulkaneruptionen. In manchen Fällen wurden bereits Aschelagen gefunden, die in stratigraphischen Sequenzen mit geringen Dichten vertikal migrierten. (Beierle und Bond, 2002). Paläolimnologen verwenden zur Vorbereitung von Sedimentproben häufig starke Säuren, um organisches und karbonatisches Material zu beseitigen (WILSON et al., 1996). Zurück bleibt silikatreiches Material wie Diatomeen, Silikatminerale und vulkanische Glasfragmente.

2.2 Limnische Sedimente im Arbeitsgebiet

Im Zuge einer Bohrkampagne, geleitet von Ramon Julià, Institute of Earth Science „Jaume Almera“ (CSIC) in Barcelona, Spanien, wurde vor einigen Jahren am Banyoles-See ein 67 Meter langer Bohrkern abgeteuft. Der Kern wurde anschließend im CSIC in einem Kühlcontainer bei 4°C geschlossen gelagert. Für diese erstellte Abschlussarbeit wurde das untere Kernstück (42,71 – 67,02 m) mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf Elementzusammensetzung und Mikroskopie nach Tephren untersucht. Für den Nachweis von Tephra wurde zusätzlich magnetische Suszeptibilität herangezogen.

Die Seesedimente bestehen hauptsächlich aus karbonatischen Sedimenten, denen die Dedolomitisierung der Dolomit- und Gipsschichten zugrunde liegt.

3 Methoden

3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) allgemein

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine analytische Methode, die auf dem Prinzip der Anregung von Atomen durch Röntgenstrahlung und der sukzessiven Rückführung in den Gleichgewichtszustand, begleitet von der Emission charakteristischer Strahlung, beruht. Einfacher ausgedrückt bedeutet dies, dass Strahlung aus einer isotropen Quelle Atome in einer Probe anregt und ein energiedispersiver Detektor die charakteristischen Linienspektren aufzeichnet, wodurch eine zerstörungsfreie Elementanalyse möglich wird (MANTOUVALOU, 2009). Werden Atome mit Röntgenstrahlung angeregt, fluoreszieren sie mit einer spezifischen Energie. Die Detektion der spezifischen fluoreszierenden Photonen ermöglicht eine qualitative und quantitative Analyse der meisten Elemente in einer Probe (Abb. 3).

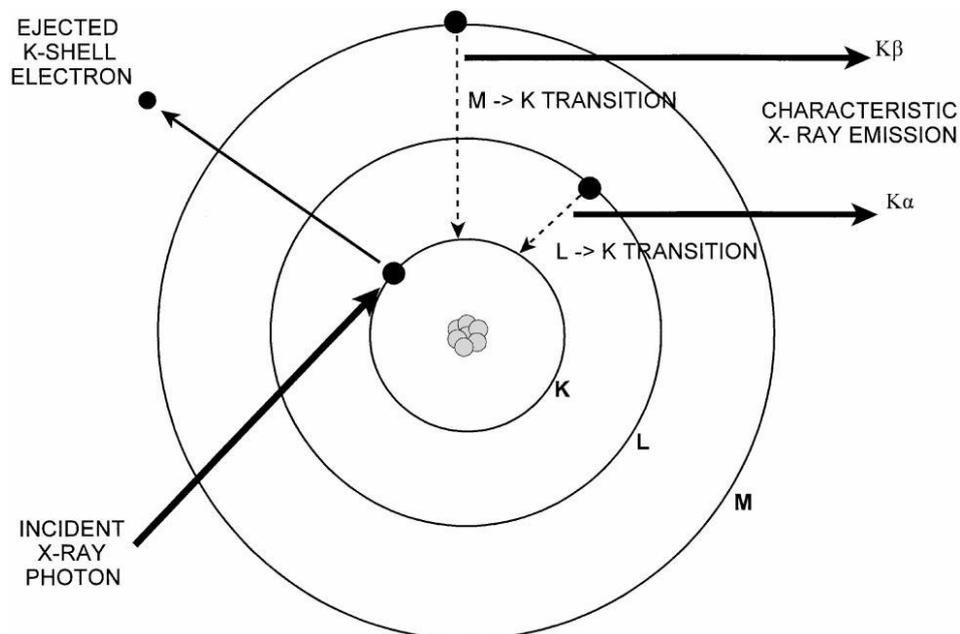


Abb. 4: Mechanismus für Röntgenstrahlenfluoreszenz eines Atoms (KALNICKY & SINGHVI, 2001)

Verlässt ein Elektron eine innere Schale, entsteht auf dieser Schale eine Leerstelle, hervorgerufen durch einfallende Röntgenstrahlenphotonen. Ein Elektron aus einer äußeren Schale füllt den entstandenen Freiraum in der inneren Schale auf und kehrt in seinen Grundzustand zurück. Dieser Prozess stößt Photonen mit einer Energie im Röntgenstrahlenbereich des elektromagnetischen Spektrums, äquivalent zur Energiedifferenz beider Schalen, aus. Die emittierte Röntgenstrahlung ist für das Atom

charakteristisch und liefert eine qualitative Identifikation des Elements. Die Photonenenergie einer Spektrallinie ist die Energiedifferenz (ΔE) des beim Elektronenübergang beteiligten Anfangs- und Endwertes. Der Vergleich der Intensitäten der Röntgenstrahlung einer unbekannt Probe mit denen eines geeigneten Standards liefert die Grundlage für die quantitative Analyse des Elements. Wenn das ersetzte Elektron ein Elektron aus der K-Schale ist, wird die Emission der Röntgenstrahlung K-Röntgenstrahlung genannt. Dementsprechend produzieren L-Schalenübergänge L-Röntgenstrahlung. Spektrallinien von Röntgenstrahlen werden in Serien (K, L, M) zusammengefasst. Alle Linien in einer Serie resultieren aus Elektronenübergängen verschiedener Niveaus zur selben Schale. Beispiel: Übergänge aus der L- und M-Schale in die K-Schale liefern Spektrallinien, die als $K\alpha$ bzw. $K\beta$ bezeichnet werden. Es wird ein Spektrum von Röntgenstrahlung aller Elemente in der Probe erzeugt. Jedes Element besitzt viele charakteristische Linien im Spektrum, da ein individueller Röntgenstrahl für jeden Typ des Orbitalübergangs emittiert wird (KALNICKY & SINGHVI, 2001).

Generell wird eine Anregungsquelle genutzt, um eine Probe zu bestrahlen und diese darauf fluoreszieren zu lassen. Geeignete Quellen sind unter anderem Röntgenröhren und Radioisotope. Die charakteristische Röntgenfluoreszenz wird detektiert und analysiert. Der gesamte Prozess ist mit einem Computer verbunden, der die allgemeine Instrumentenkontrolle, Datenerzeugung und Weiterverarbeitung regelt. Abbildung 4 zeigt ein typisches Spektrometer einer Röntgenfluoreszenz.

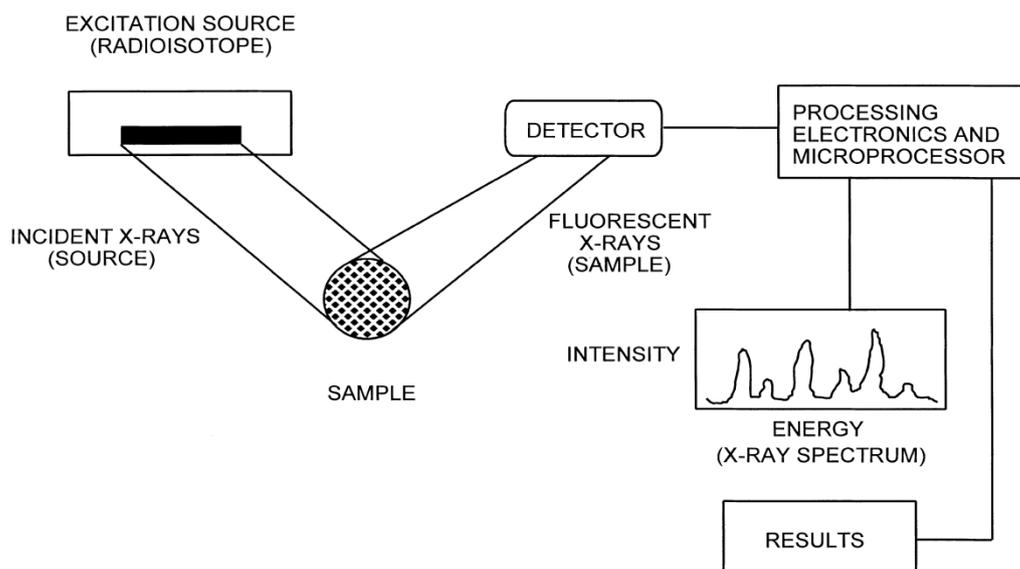


Abb. 5: Blockdiagramm für ein typisches RFA-Spektrometer (Kalnicky & Singhvi, 2001)

Bei der Bestrahlung einer Probe können zur Anregung der Atome verschiedene Quellen genutzt werden. In einem RFA-Analysator mit Radioisotopen als Quelle werden Röntgenstrahlen emittiert, um die Probe zu bestrahlen. Diese Radioisotopenquellen beinhalten ^{55}Fe -, ^{57}Co -, ^{109}Cd - und ^{241}Am -Isotope. Jedes dieser Isotope stößt Strahlung mit spezifischen Energieniveaus aus und regt somit die Elemente innerhalb eines bestimmten Atomzahlbereiches effizient an. Folglich ist eine einzelne Radioisotopenquelle für die Anregung aller Elemente in Umweltanalysen nicht ausreichend, weshalb viele Instrumente zwei oder drei Quellen nutzen, um die Bandbreite der zu messenden Elemente zu vergrößern. Dabei müssen die Halbwertszeiten der Quellen berücksichtigt werden. ^{55}Fe -, ^{57}Co - und ^{109}Cd -Isotope haben verhältnismäßig geringe Halbwertszeiten (2,7 Jahre, 270 Tage bzw. 1,3 Jahre), weshalb für gewöhnlich elektronische Mittel bereitgestellt werden, um den Verlust der Quellenintensitäten über die Zeit zu kompensieren. Die Quellen werden nach einigen Jahren ersetzt, wenn ihre Intensität so stark nachgelassen hat, dass eine adäquate Anregung der zu messenden Elemente nicht mehr möglich ist. In der Röntgenspektroskopie werden die Intensitäten immer in „counts“ pro Zeiteinheit angegeben, d.h. Röntgenphotonen pro Flächen- und Zeiteinheit. Die Flächeneinheit ist normalerweise die Fläche des Detektors, die für alle Messungen konstant ist und deshalb nicht in der Röntgenintensitätseinheit einbezogen wird (KALNICKY & SINGHVI, 2001).

3.2 Mikroskopie

Sichtbares Licht umfasst ein Wellenlängenspektrum von 400 bis 750 nm. Die mit dem Auge erkennbaren Farben des Lichtes entstehen durch die unterschiedlichen Wellenlängen und deren Mischung. In der Lichtmikroskopie werden zudem die angrenzenden Spektren aus dem tiefroten und infraroten Bereich (bis 1200 nm) sowie des nahen ultravioletten Lichts (200 – 380 nm) verwendet. Auch wenn diese Anteile des Spektrums für die Augen nicht sichtbar sind, können sie dennoch über geeignete Detektoren wie z.B. CCD Kameras aufgenommen werden und über einen Monitor für die Bildgebung oder Analyse zur Verfügung gestellt werden.

Absorption unterschiedlicher Wellenlängen verändert das Licht in seiner verbleibenden Wellenlängencharakteristik und stellt sich so als farbig dar. Ebenso allgegenwärtig ist Brechung, Beugung, Interferenz oder Polarisation von Licht.

Unterschiedlich transparente Medien wie Luft, Wasser oder Glas verlangsamen das durchtretende Licht (Veränderung der Phase) in unterschiedlichem Maß aufgrund ihrer unterschiedlichen optischen Dichte. Wenn Licht in einem Winkel von einem Medium (z.B. Luft) in ein anderes mit höherer optischer Dichte (z.B. Glas) eintritt, wird dieses Licht

nicht nur verlangsamt, sondern auch gebrochen. Dies bedeutet, dass es in einem für diesen Fall spezifischen Winkel abgelenkt wird. Bei dem Wiederaustritt des Lichtes in ein Medium geringerer Dichte (z.B. Luft) ist die Geschwindigkeit wieder die für dieses Medium spezifische und es erfährt eine umgekehrte Ablenkung.

Unterschiedliche Lichtwellen können miteinander in Wechselwirkung treten. Hierbei können sich zeitlich und räumlich am gleichen Ort befindliche Wellenberge addieren (konstruktive Interferenz) und ebenso Wellentäler und Wellenberge zu einer Subtraktion der resultierenden Amplitude führen (destruktive Interferenz). Licht, das durch eine kleine Lochblende scheint, erzeugt ein Muster von hellen Ringen, welches als Beugungsmuster bezeichnet wird. Dieses Muster aus einem zentralen hellen Anteil (direktes ungebeugtes Licht oder Hauptmaximum), gefolgt von einer Anzahl von Ringen mit deutlich geringerer Helligkeit (gebeugtes Licht oder Nebenmaxima), entsteht durch Abfolgen von destruktiver und konstruktiver Interferenz. Nach der Abbeschen Theorie entsteht ein Bild erst dann, wenn zumindest ein Nebenmaximum mit dem Hauptmaximum in der Zwischenbildebene interagiert. Je mehr Nebenmaxima zur Bildentstehung beitragen, desto höher ist die Auflösung.

Wenn Licht auf den Anteil reduziert wird, der sich in der gleichen Schwingungsebene befindet, so spricht man von linear-polarisiertem Licht (Mulisch & Welsch, 2010). Ein Polarisationsmikroskop ist wie folgt aufgebaut (Abb. 6): Unterhalb des Objektisches befindet sich ein Polarisationsfilter (Primärfilter). Er polarisiert das Licht, ausgehend von der Lichtquelle, linear. Dadurch wird nur das Licht, das in einer Schwingungsebene schwingt, durchgelassen. Die Schwingungsrichtung ist dabei parallel zum Polarisator orientiert. Oberhalb des Objektisches befindet sich der zweite Polarisationsfilter (Analysator oder Sekundärfilter). Dieser ist im Vergleich zum Primärfilter um 90° gedreht, wodurch die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichts blockiert wird. Das Bild erscheint durch die Auslöschung schwarz.

Wird eine Probe auf den Objektisch gelegt, ändern sich die optischen Bedingungen. Die chemischen Verbindungen in der Probe sind in der Lage, die Schwingungsebene des polarisierten Lichts zu drehen. Dadurch dringt das Licht durch den Analysator und die Strukturen der Probe werden sichtbar. Verbindungen mit solchen Eigenschaften werden als anisotrop bezeichnet, da sie eine unvollständige Auslöschung erzeugen.

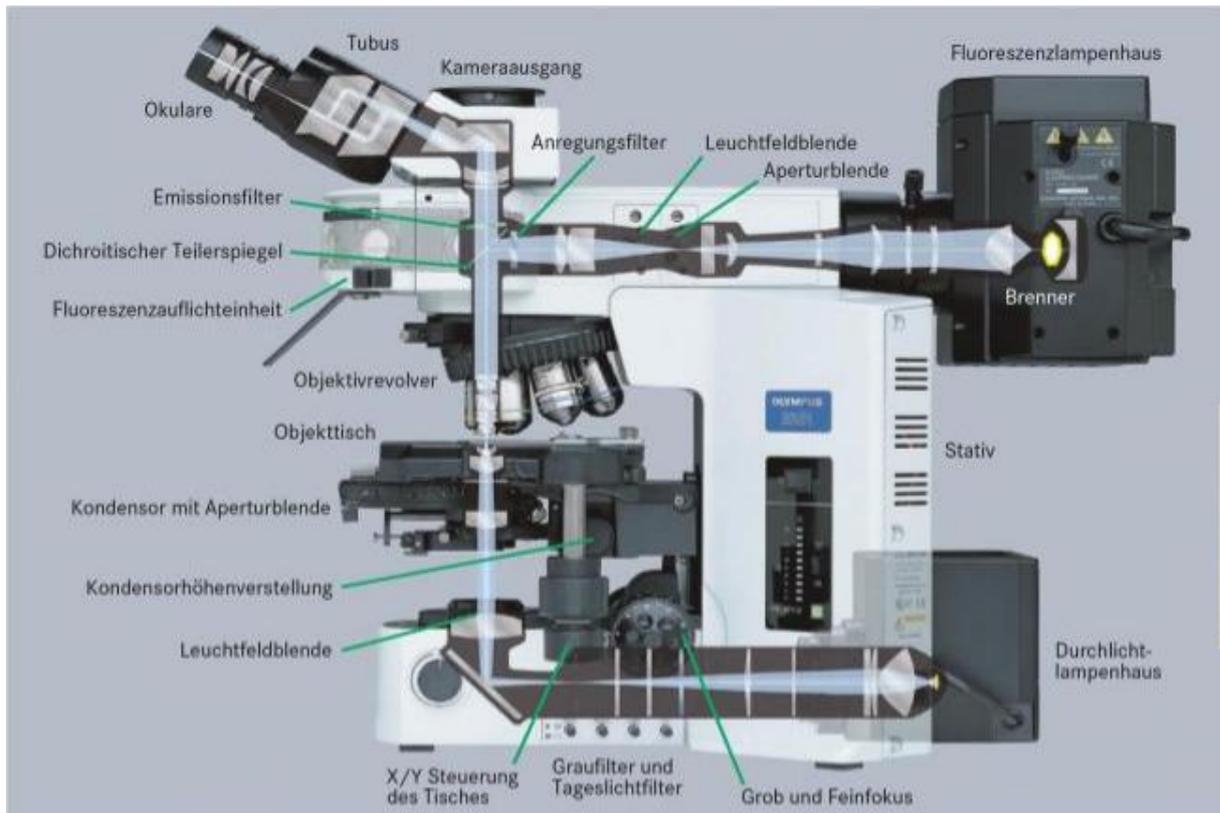


Abb. 6: Aufbau eines Polarisationsmikroskops (Mulisch & Welsch, 2010)

Zur Betrachtung der Proben wurden Smear-Slides angefertigt. Dazu wurde ein Teil der Probe auf einen Objektträger überführt und mit Wasser in Lösung gebracht. Der Teil der Probe wurde auf dem Objektträger homogen verteilt. Zur Betrachtung wurde das Mikroskop auf Durchlicht eingestellt.

Identifizierung vulkanischer Glasfragmente

Glaspartikel aus vulkanischer Asche erscheinen unter dem Mikroskop als angulare, blasenförmige Bruchstücke mit einer Größe von einigen Mikrometern bis zu 2 mm (Abb. 7). Blasen sind leere oder mit Gas gefüllte Aushöhlungen mit länglichen oder gestreckten Formen, die durch den Strom der vulkanischen Schmelze vor deren Abkühlung in Glas ausgebildet wurden. Neben ihrer charakteristischen Morphologie können Glasfragmente von Mineralbruchstücken auf Grund ihrer optischen Eigenschaften (z.B. Brechungsindex) und unter Betrachtung in gekreuzt-polarisiertem Licht differenziert werden (NESSE, 2000).

Die morphologischen Haupteigenschaften von vulkanischem Glas sind die geometrische Form und die Größe der Körner, oberflächliche Charakteristika, Blasenform und -dichte sowie die Dicke der Wände, die die Blasen voneinander trennen. Die Morphologie von vulkanischem Glas kann von kugel- über tränenförmigen Tröpfchen bis hin zu Blasenfragmenten, manchmal mit mehr als 98% Blasen und dünnen Wänden, variieren. Glasfragmente können auch blockartig oder kantig sein, mit Geflechten aus offenen Blasen

oder ohne Blasen (Heiken & WOHLETZ, 1985; BARDINTZEFF, 2000). Kleinere Partikel, die Bruchstücke aus Blasenwänden sind, sind Y-förmig, nadelig oder gekrümmte Plättchen (HEIKEN & WOHLETZ, 1985).

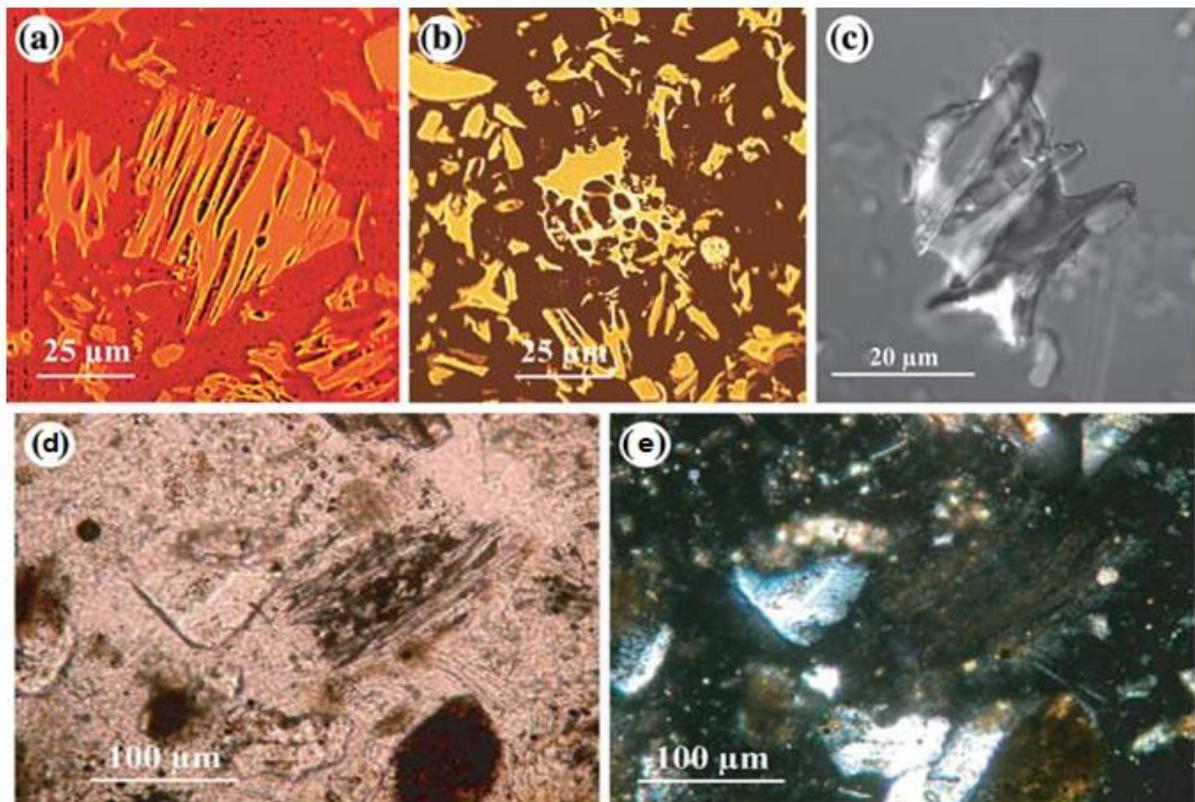


Abb. 7: Vulkanisches Glas unter einem petrographischen Mikroskop; (e) zeigt isotropes Glas (dunkel) und Interferenzfarben von Mineralbruchstücken mit gekreuzten Polarisatoren (verändert nach Enache und Cumming, 2006)

Identifizierung von vulkanischem Glas unter gekreuzt-polarisiertem Licht

Der bedeutendste Unterschied zwischen vulkanischem Glas und kristallinen Mineralen (mit Ausnahme von isometrischen Kristallen) ist, dass die meisten Minerale Interferenzfarben unter gekreuzten Polarisatoren bilden, während vulkanisches Glas diese Eigenschaft nicht aufweist. Vulkanisches Glas ist optisch isotrop, was bedeutet, dass die Lichtgeschwindigkeit in allen Richtungen gleich ist. Im Gegensatz dazu sind die meisten silikatischen Minerale anisotrop, d.h. die Lichtgeschwindigkeit variiert mit der Richtung der Transmission.

Ein petrographisches Mikroskop ist mit zwei Polarisatoren (Nicols) ausgestattet, die sich ober- und unterhalb des Mikroskoptisches befinden. Die Schwingungsrichtungen der zwei Polarisatoren sind im rechten Winkel eingestellt, sodass Licht, das durch den unteren Polarisator gelangt, vollständig von dem oberen Polarisator absorbiert wird. Da vulkanisches Glas optisch isotrop ist, hat es keinen Effekt auf die Schwingungsebene des vom unteren

Polarisator aufsteigenden Lichts, wodurch der obere Polarisator das Licht absorbiert. Somit erscheint vulkanisches Glas unter gekreuzten Polarisatoren im Sichtfeld des Mikroskops dunkel. Im Gegensatz dazu wechseln anisotrope silikatische Minerale die Polarisationssebene und zeigen infolgedessen Interferenzfarben, wenn der Mikroskoptisch gedreht wird (ENACHE & CUMMING, 2006).

4 Ergebnisse

4.1 RFA

Zur Elementanalyse wurde ein tragbares Gerät (NITON XLt 700 Series ENVIRONMENTAL ANALYZER) verwendet. Mittels der RFA wurden alle Teilstücke des Kernabschnitts jeweils in Intervallen von zwei Zentimetern für jeweils 30 Sekunden vermessen. Mit dem Gerät ist eine on-site Messung von Probematerial möglich. Detektiert werden Elemente von Kalium bis Uran, als Isotopenquellen werden ^{109}Cd und ^{214}Am verwendet (Kalnicky und Singhvi, 2001). Zur Elementanalyse wurde der Modus „Bulk Sample Mode“ und zur Ermittlung der Elemente „Standard Soil Mode“ gewählt. Die Konzentrationsangaben der Elemente erfolgte in ppm.

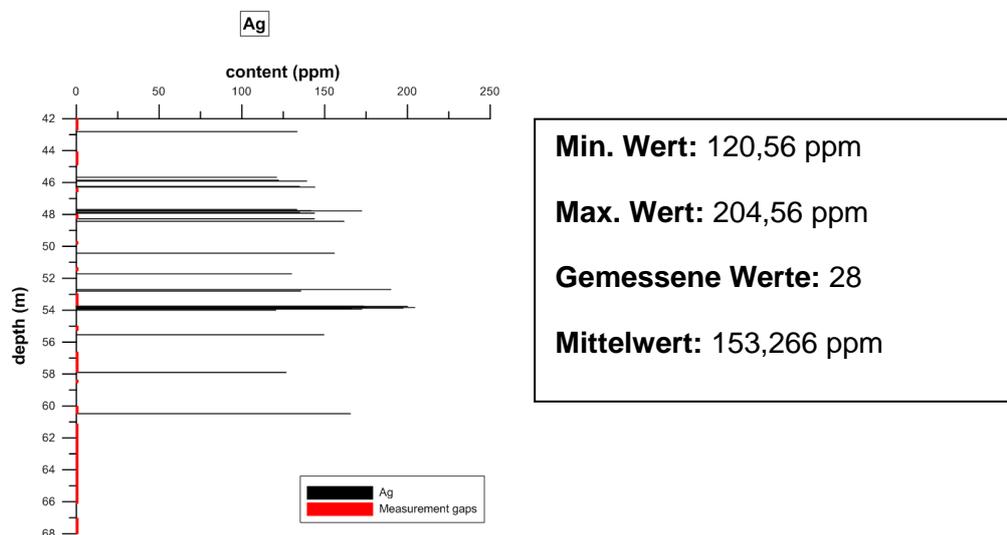
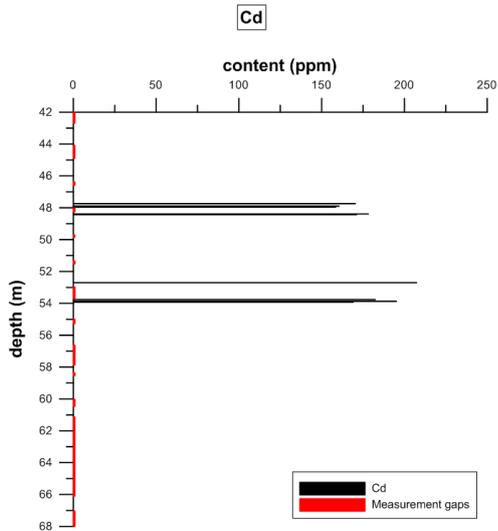
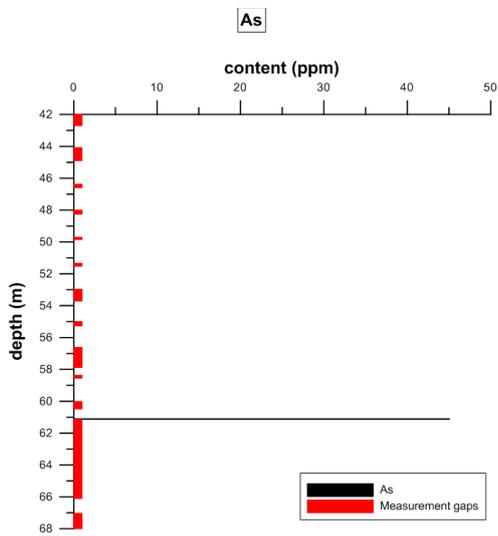


Abb.8: Silber



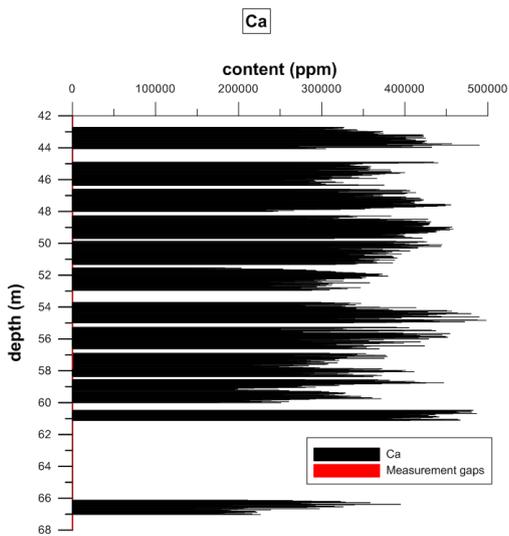
Min. Wert: 158,52 ppm
Max. Wert: 207,5 ppm
Gemessene Werte: 9
Mittelwert: 177,064 ppm

Abb. 9: Cadmium



Min. Wert: 45,08 ppm
Max. Wert: 45,08 ppm
Gemessene Werte: 1
Mittelwert: -

Abb. 10: Arsen



Min. Wert: 136667,33 ppm
Max. Wert: 497842,34 ppm
Gemessene Werte: 794
Mittelwert: 346463,380 ppm

Abb. 11: Cadmium

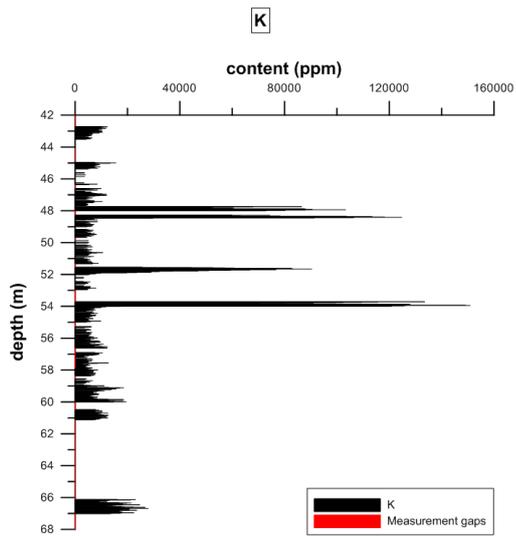


Abb. 12: Kalium

Min. Wert: 2693,79 ppm
Max. Wert: 150906,2 ppm
Gemessene Werte: 613
Mittelwert: 14688,923 ppm

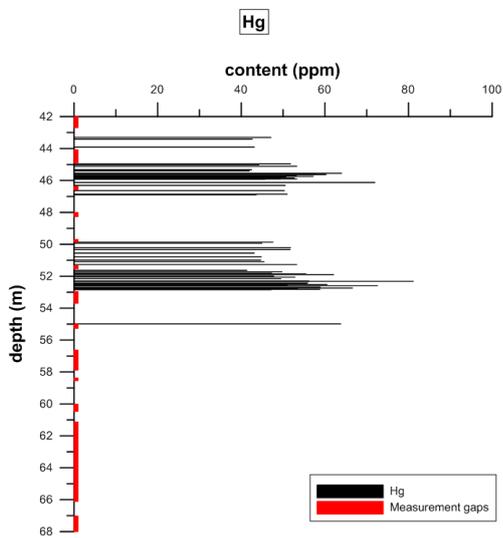


Abb. 13: Quecksilber

Min. Wert: 37,95 ppm
Max. Wert: 81,18 ppm
Gemessene Werte: 57
Mittelwert: 52,064 ppm

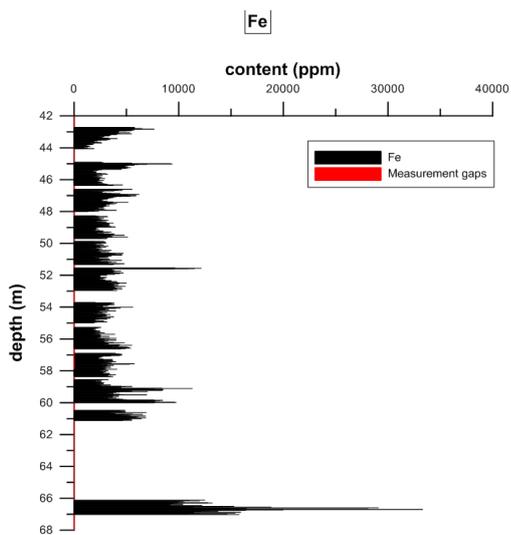
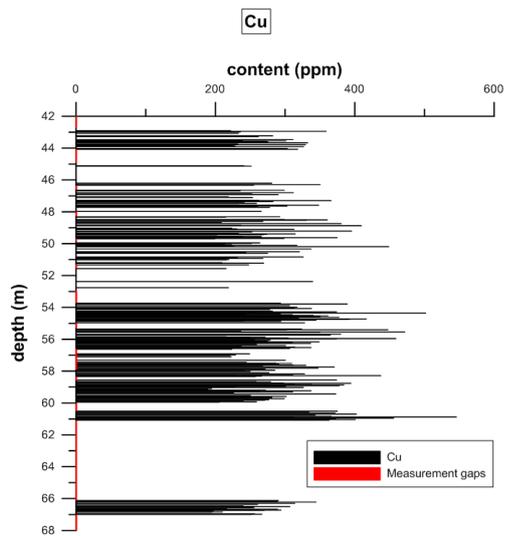


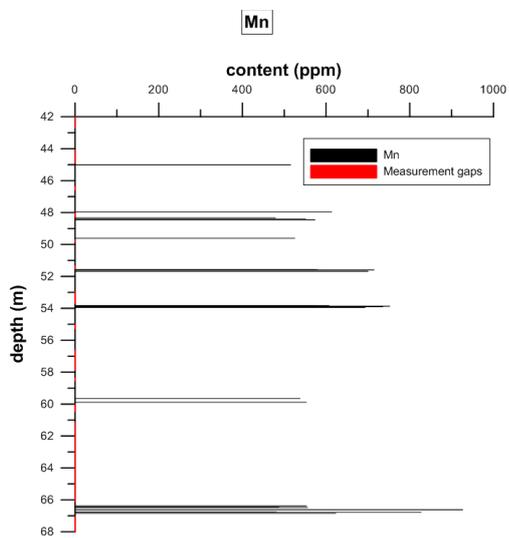
Abb. 14: Eisen

Min. Wert: 669,27 ppm
Max. Wert: 33319,81 ppm
Gemessene Werte: 797
Mittelwert: 4037,343 ppm



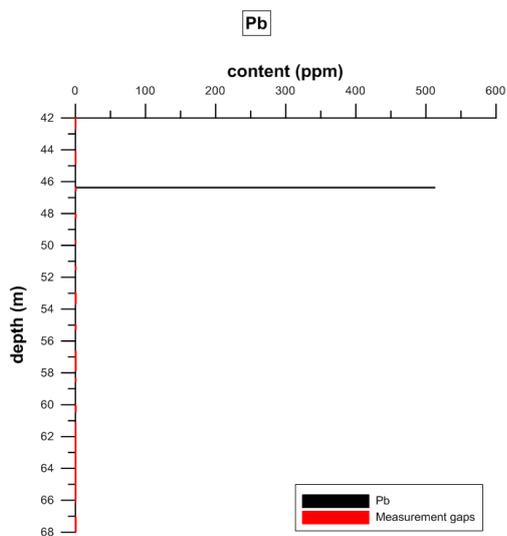
Min. Wert: 173,47 ppm
Max. Wert: 546,1 ppm
Gemessene Werte: 248
Mittelwert: 290,882 ppm

Abb. 15: Kupfer



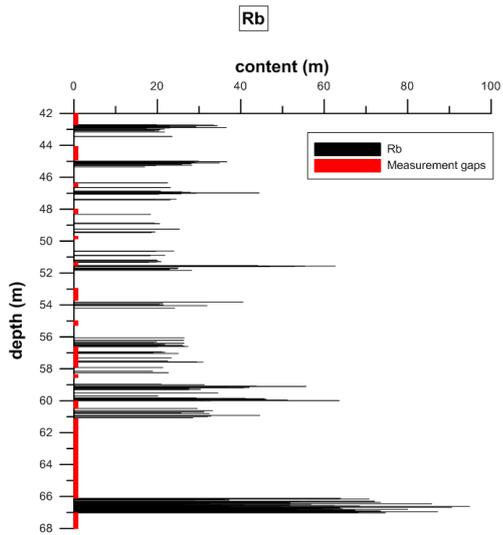
Min. Wert: 479,14 ppm
Max. Wert: 926,58 ppm
Gemessene Werte: 24
Mittelwert: 614,087 ppm

Abb. 16: Mangan



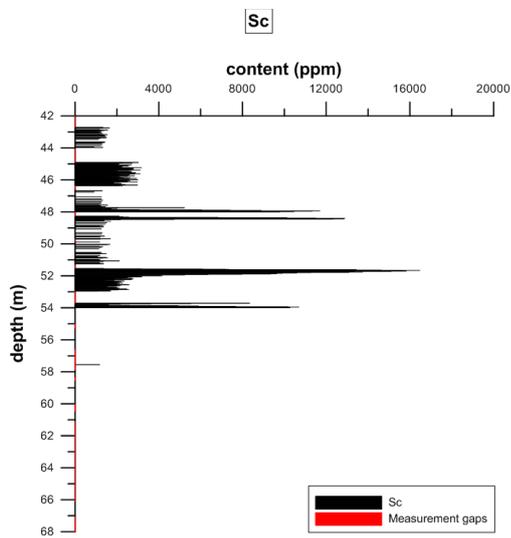
Min. Wert: 513,05 ppm
Max. Wert: 513,05 ppm
Gemessene Werte: 1
Mittelwert: -

Abb. 17: Blei



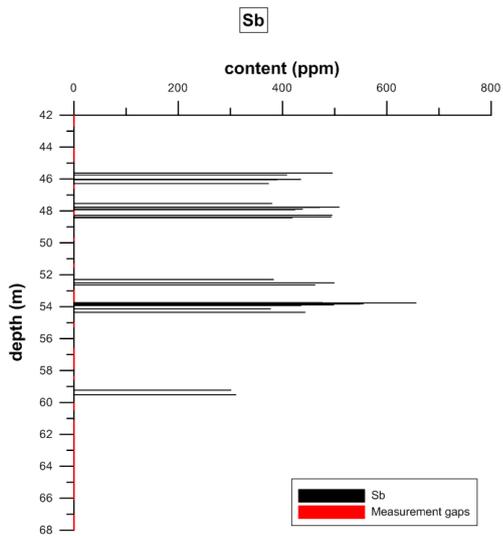
Min. Wert: 16,98 ppm
Max. Wert: 94,87 ppm
Gemessene Werte: 174
Mittelwert: 35,453 ppm

Abb. 18: Rubidium



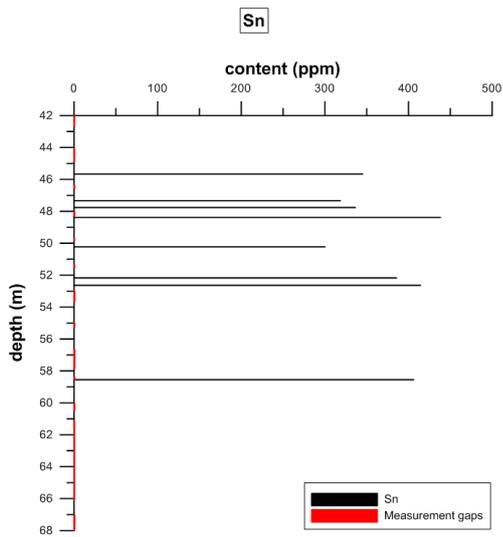
Min. Wert: 904,92 ppm
Max. Wert: 16477,76 ppm
Gemessene Werte: 282
Mittelwert: 3157,071 ppm

Abb. 19: Scandium



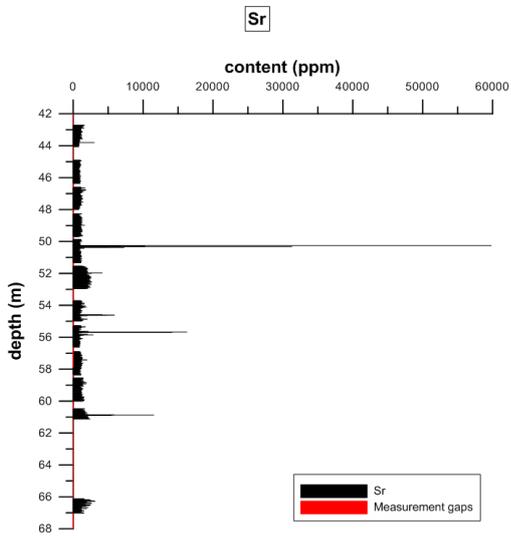
Min. Wert: 301,39 ppm
Max. Wert: 656,14 ppm
Gemessene Werte: 28
Mittelwert: 450,288 ppm

Abb. 20: Antimon



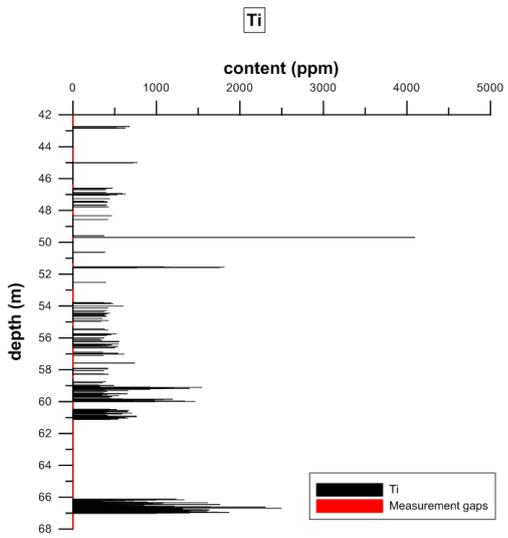
Min. Wert: 300,42 ppm
Max. Wert: 438,43 ppm
Gemessene Werte: 8
Mittelwert: 368,32625 ppm

Abb. 21: Zinn



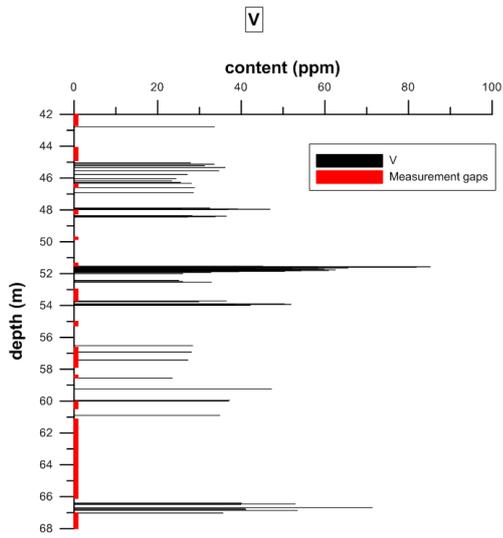
Min. Wert: 621,65 ppm
Max. Wert: 59825,93 ppm
Gemessene Werte: 797
Mittelwert: 1471,462 ppm

Abb. 22: Strontium



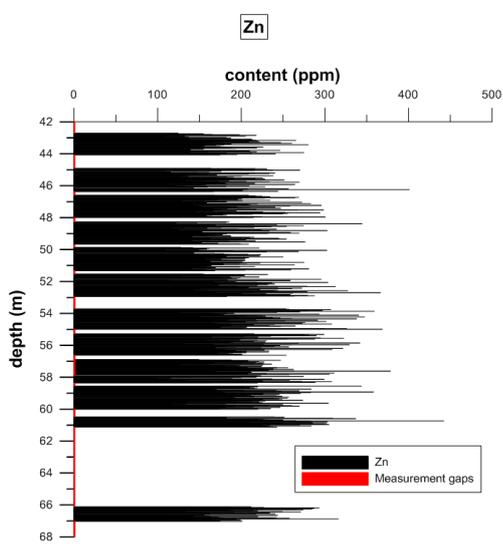
Min. Wert: 297,06 ppm
Max. Wert: 4096,62 ppm
Gemessene Werte: 195
Mittelwert: 726,727 ppm

Abb.23: Titan



Min. Wert: 23,41 ppm
Max. Wert: 85,27 ppm
Gemessene Werte: 73
Mittelwert: 40,500 ppm

Abb. 24: Vanadium



Min. Wert: 99,66 ppm
Max. Wert: 442,33 ppm
Gemessene Werte: 767
Mittelwert: 206,471 ppm

Abb. 25: Zinn

4.2 Tephra

Für den Nachweis von Tephren wurden insgesamt acht Proben aus einer Tiefe von 66,1 m bis 67,1 m zu jeweils drei Teilproben untersucht. Dazu wurde ein Teil der Proben auf einen Objektträger überführt und mit Wasser gelöst. Zur Betrachtung wurden Objektive mit einer sechs- und zehnfachen Vergrößerung (Durchlicht) sowie gekreuzte Polarisatoren benutzt. Bei dem Mikroskop handelt es sich um ein Polarisationsmikroskop. Die einzelnen Proben wurden auf Korngröße, Farbe, Spaltbarkeit sowie Isotropie/Anisotropie der Bestandteile untersucht. In allen Proben lagen die Partikel als einzelne Körner oder in Form von Aggregaten vor.

Tab. 1: Übersicht über Glasfragmente; X: kein Glas, O: Glas

Probe	Teilprobe	Ergebnis
358	1	x
	2	x
	3	x
359	1	o
	2	x
	3	x
360	1	o
	2	o
	3	o
361	1	o
	2	x
	3	o
362	1	o
	2	o
	3	o
363	1	x
	2	o
	3	o
364	1	x
	2	o
	3	o

365	1	o
	2	x
	3	x

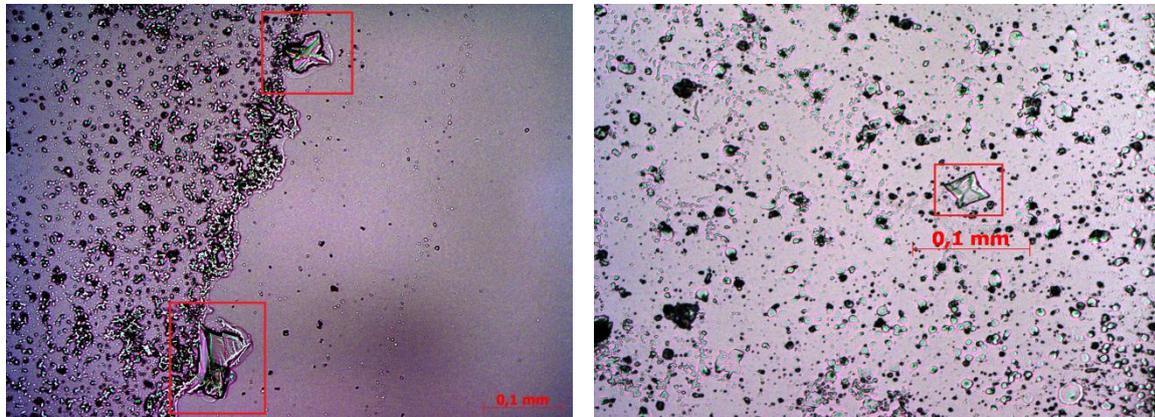


Abb. 26: Ausschnitt smear-slide Aufnahmen. Die rot umrandeten Felder zeigen identifizierte Glasbruchstücke

5 Diskussion:

5.1 RFA

Cadmium ist häufig in tonigen und schiefrigen Ablagerungen konzentriert und ist in seiner Geochemie eng mit Zink verbunden (KABATA-PENDIAS, 2001). Eine derartige Beziehung ist in den gemessenen Daten allerdings nicht erkennbar, die Werte von Cd liegen zwischen 158 und 207 ppm. Desweiteren wurde mit neun gemessenen Werten lediglich ein geringer Anteil von Cd festgestellt. Darüber hinaus liegt Zink in höheren Anteilen vor, es wurden mit Konzentrationen von 99 bis 442 ppm insgesamt 767 Messungen durchgeführt, wobei laut KABATA-PENDIAS (2001) Zink mit 10 bis 30 ppm in Karbonaten und Sandsteinen in der Regel eher wenig vorliegt. Es liegen keine Korrelationen vor, die Werte sind breit gestreut. Laut geochemischen Atlas (<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>, 27.06.11, 23:14 Uhr) korreliert Zink mit Blei, da jedoch nur ein gemessener Wert vorliegt, kann hier keine Korrelation festgestellt werden.

Strontium tritt mit Kalium bei kleinen Konzentrationen (bis rund 3000 ppm) in hohen Korrelationen auf. Das Verhältnis K/Sr beträgt 1:1 bis 6:1. Mit zunehmenden Kaliumgehalt bleibt der Strontiumgehalt nahezu gleich und umgekehrt. Beide Elemente treten in hohen Konzentrationen nicht gleichzeitig auf.

Silber hat sehr ähnliche geochemische Eigenschaften zu Kupfer, kommt aber im Verhältnis zu Kupfer in Gesteinen bis zu 1000-mal geringer vor (KABATA-PENDIAS, A., 2001). Dies stimmt mit den gemessenen Daten relativ überein, Silber weist eine Konzentration von 120 bis 204 ppm auf, während Kupfer Werte zwischen 173 und 546 ppm besitzt. Laut geochemischen Atlas geht Kupfer starke Korrelationen mit Eisen ein. Dies erklärt die erhöhten Werte beider Elemente. So liegt Eisen mit sehr hohen Werten zwischen 669 und 33319 ppm vor, während Kupfer Werte zwischen 173 und 546 ppm aufweist. Nach KABATA-PENDIAS (2001) ist Kupfer ein immobiles Element und zeigt in Böden nur wenige Variationen, was mit den Messungen übereinstimmt. Die Werte fallen nur in Ausnahmen unter 200 ppm.

Quecksilber ist in der tiefen Kruste und im oberen Mantel in relativ hohen Mengen angereichert. In Sedimentgesteinen ist der Anteil hingegen deutlich geringer, allerdings können hohe Werte in Gesteinen und Böden nahe von Störungszonen auftreten. Im Gebiet des Banyoles-Sees befindet sich eine Störung, wodurch die erhöhten Werte zwischen 38 und 81 ppm begründet sind.

Scandium kommt in Sand- und Kalksteinen eher selten vor, jedoch können die Werte in Gebieten von Verkarstungen stark erhöht sein (KABATA-PENDIAS, 2001). Da im Banyoles-See ein hohes Maß an Verkarstung auftritt, sind die gemessenen Werte in einer Spannweite von 904 bis 16477 ppm nichts Ungewöhnliches. Scandium korreliert häufig mit Eisen (KABATA-PENDIAS, 2001), was im Fe/Sc-Ratio deutlich wird. Es liegen Verhältnisse von rund 1,5:1 bis 3:1 vor, bei steigendem Scandiumgehalt bleibt der Eisengehalt unverändert. Insgesamt gibt es nur wenige Ausreißer.

Besonders auffällig sind die Plots von Calcium, Eisen, Strontium und Zink.

Calcium weist erhöhte Konzentrationen von 136667 bis 497842 ppm bei insgesamt 794 Werten (Abb.8) auf. Besonders hohe Werte treten in einer Tiefe von rund 43,5 m, 55 m und rund 61 m mit Konzentrationen von bis zu 500.000 ppm auf. Ab einer Tiefe von 50 bis 53 m fällt die Konzentration auf rund 350.000 ppm ab, danach erfolgt ein Anstieg bis 55 m, worauf ein erneuter Konzentrationsrückgang bis 59 m auf rund 400.000 ppm erfolgt.

Der Gehalt an Strontium ist über die gesamte Tiefe nahezu gleichbleibend und weist Konzentrationen von etwa 2500 ppm auf. Es gibt nur wenige abweichende Ausnahmen. So liegt bei einer Tiefe von etwa 50,5 m eine Konzentration von rund 60.000 ppm vor. Ähnliche Abweichungen sind bei einer Tiefe von 55,8 m (16.000 ppm) und 61 m (11.000 ppm) zu erkennen.

Calcium und Strontium weisen eine hohe Korrelation auf. Es liegen Verhältnisse von 6:1 bis 20:1 vor. Dabei bleibt der Sr-Gehalt bei steigendem Ca-Gehalt gleich.

Die Werte von Eisen nähern sich über die gesamte Tiefe einer Konzentration von etwa 5.000 ppm an. Allerdings sind in einer Tiefe von rund 66,5 m stark erhöhte Werte zu erkennen. Die Konzentration erreicht mit rund 35.000 ppm den höchsten Wert. Auffällig ist die hohe Korrelation von Eisen und Zink. Beide Elemente treten in Zn/Fe-Verhältnissen von 1:50 bis 1:0,6 auf. Bei einem niedrigen Eisengehalt kommt Zink in höheren Mengen vor, steigt der Fe-Gehalt an (bis 15000 ppm) bleibt der Zinkgehalt bei Konzentrationen von 100 bis 300 ppm. Die Werte von Zink liegen über die gesamte Tiefe zwischen 200 und 300 ppm. Es gibt nur wenige Ausnahmen bei rund 46,5 m (400 ppm), 48 m (350 ppm), 52,5 m (370 ppm), 55 m (370 ppm), 57,5 m (380 ppm) und 60,5 m (450 ppm).

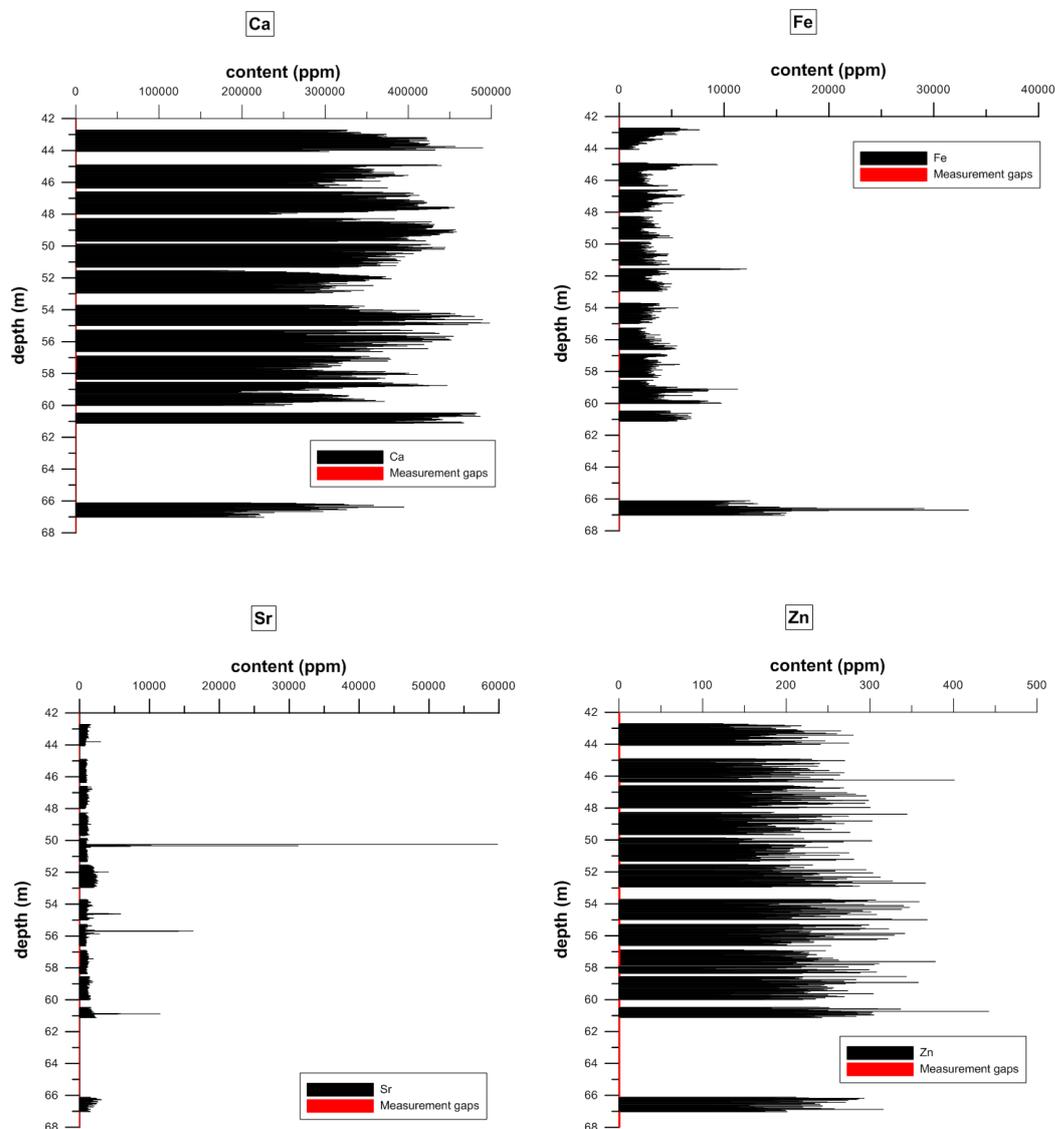


Abb.27: Ca-, Fe-, Sr-, Zn-Plots

5.2 Mikroskopie

In Probe BAN II 358/1 waren die Korngröße und Spaltbarkeit nicht bestimmbar. Auffällig waren mehrere graue bis farblose Bestandteile, meist mit angularer Form. Unter gekreuzten Polarisatoren zeigten diese deutliche Interferenzfarben, wodurch diese als Kalzit identifiziert werden konnten.

Die Proben BAN II 358/2 und BAN II 358/3 zeigten keine Veränderungen der Bestandteile. Proben BAN II 359/1-3 zeigten keine deutlichen Veränderungen der Körner. Hauptsächlich konnte Kalzit nachgewiesen werden. Die Spaltbarkeit und Korngröße waren nicht bestimmbar. Teilweise konnten mit gekreuzten Polarisatoren kleine Aschepartikel identifiziert werden. Diese traten allerdings nur selten auf und wiesen keine charakteristische Form von vulkanischem Glas auf. In BAN II 360/1-3 wurden sehr kleine, isotrope Partikel festgestellt. Diese konnten nur selten nachgewiesen werden. Die Hauptgemengteile bestanden überwiegend aus Kalzit und zeigten Interferenzfarben unter gekreuzten Polarisatoren. In den folgenden Proben BAN II 361/1-3 bis BAN II 365/1-3 konnten keine Veränderungen zu den Bestandteilen der vorigen Proben festgestellt werden. Hauptsächlich konnte Kalzit identifiziert werden. Vereinzelt lagen einzelne Aschepartikel vor, die jedoch nur selten auftraten (Tab. 1).

Bei der Untersuchung der Stratigraphie von Tephren konnte keine Vulkanasche identifiziert werden. Zwar treten vereinzelt Scherben auf, diese zeigen allerdings nicht die charakteristischen Eigenschaften.

6 Zusammenfassung

Obwohl die Daten eine gute Grundlage schaffen, sind mögliche Fehlerquellen nicht auszuschließen. Genaue Messzeiten sind entscheidend. Wird die Messung zu lang oder zu kurz durchgeführt, kann dies zu falschen Werten der Elementgehalte führen. Desweiteren spielt die Haltung des Geräts eine wichtige Rolle. Der Detektor muss während der gesamten Messzeit vollständig auf der Probe aufliegen, ansonsten wird die dazwischenliegende Luft mitgemessen und das Ergebnis verfälscht. Ebenso ist die zu messende Auflagefläche wichtig. Sie sollte möglichst eben sein, da sonst Luftschichten zu falschen Ergebnissen führen. Desweiteren ist die Isotopenquelle des Geräts entscheidend. Sind die Quellen zu alt, können falsche Atomzahlbereiche erfasst werden.

Ebenso sind Fehler beim Mikroskopieren möglich. Gefundene Glasfragmente könnten vom Objektträger stammen. Zwar wurde kein Deckglas verwendet, sodass diese Wahrscheinlichkeit gering ist, allerdings ist ein Restrisiko nicht auszuschließen, dass die Proben durch das Objektglas verunreinigt wurden. Desweiteren könnten die Proben stellenweise zu heterogen gewesen sein, obwohl diese vor dem Mikroskopieren jeweils vermischt wurden, um eine ausreichende Homogenität zu gewährleisten. Dadurch könnten eventuell vorhandene Glasfragmente nicht gefunden worden sein.

Calcium ist ein deutlicher Hinweis auf Karbonatgestein und geht vor allem Bindungen mit Strontium ein (KABATA-PENDIAS, 2001). Der erhöhte Ca-Gehalt war aufgrund der zahlreichen Karbonatgesteine im Banyoles-See zu erwarten.

Strontium ist ein relativ häufiges Element in der Erdkruste und karbonatischen Sedimenten. Dies erklärt die gemessenen Werte mit einem Mittelwert von rund 1471 ppm. Der Gehalt an Calcium ist stark erhöht. Dies war allerdings zu erwarten, da Calcium ein deutlicher Hinweis auf Karbonatgestein ist (KABATA-PENDIAS, 2001). Calcium geht Bindungen mit Strontium ein, was den hohen Gehalt von Strontium erklärt. Laut geochemischen Atlas wird Strontium in vielen Mineralen substituiert, unter anderem in Gips, Kalzit und Dolomit, wie sie im Banyoles-See vorkommen, weshalb auch hier ein hoher Wert zu erwarten war.

Zink ist in magmatischen Gesteinen relativ gleich verteilt mit dem Unterschied, dass der Gehalt in mafischen Gesteinen etwas erhöht ist. In Sandsteinen und Karbonaten kommt Zink mit Gehalten von 10 bis 30 ppm hingegen weniger vor (Kabata-Pendias, 2001). Bei den RFA-Messungen wurde allerdings ein erhöhter Konzentrationsgehalt mit einem Mittelwert von 206 ppm festgestellt. Laut geochemischen Atlas ist Zink in mafischen Gesteinen angereichert und besitzt einen hohen Anteil in basaltischen Gesteinen. Die Region Olot ist das Einzugsgebiet des Banyoles-Sees und ist geprägt von basaltischen Gesteinen aus dem

Eozän. Schlussfolgernd müssen die erhöhten Zinkwerte darin begründet sein, dass das Zink mit dem Grundwasserfluss gelöst wird und in den Banyoles-See transportiert wird.

Nach KABATA-PENDIAS (2001) ist Eisen Hauptbestandteil in der Lithosphäre und wie Zink oft in mafischen und magmatischen Gesteinen vertreten. Da Eisen mit Zink korreliert, kann davon ausgegangen werden, dass die Eisenwerte wie Zink aus dem Einzugsgebiet Olot und somit von dem gleichen Ursprungsort stammen.

7 Ausblick

Die vorliegenden Ergebnisse liefern eine Grundlage für spätere Datierungsmöglichkeiten. Da ein hoher Calciumgehalt gemessen wurde, wäre eine Altersbestimmung mit der Uran-Thorium-Methode sinnvoll, wodurch ein genaues Altersmodell für die Sedimentabfolge möglich wäre. Desweiteren könnte die magnetische Suszeptibilität mit einbezogen werden. Der hohe Eisengehalt und die festgestellten Glasfragmente in einer Tiefe zwischen 66 und 67 Metern liefern dazu einen Anreiz. Wird in dieser Tiefe tatsächlich eine magnetische Suszeptibilität festgestellt, können potentielle Tephrenlagen näher eingegrenzt werden.

Desweiteren können die Proben auf eventuell vorhandene Diatomeen untersucht werden. Sie geben, wie im Abschnitt 2.1 bereits erwähnt, Auskunft über die Wasserchemie. So kommen einige Arten im Zusammenhang mit hohen Salzgehalten vor. Wird also ein erhöhter Anteil dieser Diatomeenarten festgestellt, kann davon ausgegangen werden, dass ein arides Klima vorgelegen haben muss, da sich der Salzgehalt in Abhängigkeit von der Evaporation erhöht. Rückschlüsse auf die Temperaturen können allerdings in diesem Zusammenhang ohne weitere Untersuchungen nicht getroffen werden.

Literaturverzeichnis

- Abella, C.A. (1980): Dinámica poblacional comparada de bacterias fotosintéticas plantónicas. Ph.D. Thesis, U.A.B., Bellaterra, Spain.
- Back, W., Hanshaw, B., Plummer, N., Rahn, P. Rightmire, C., Rubin, M. (1983): Process and rate of dedolomitization: Mass transfer and ^{14}C dating in a regional carbonate aquifer: Geological Society of America Bulletin, v. 94, S. 1415-1429.
- Bardintzeff J.-M. (2000): Eruptive styles and pyroclastic deposits. In: Leyrit H. and Montenat C. (eds), Volcaniclastic Rocks from Magmas to Sediments. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, pp. 33–50.
- Barker P., Williamson D., Gasse F. and Gilbert E. (2003): Climatic and volcanic forcing revealed in a 50,000-year diatom record from Lake Massoko. Tanzania. Quat. Res. 60: 368–376.
- Beierle B. and Bond J. (2002): Density-induced settling of tephra through organic lake sediments. J. Paleolimnol. 28: 433–440.
- Bischoff, J.L., Juliá, R., Shanks, W.C., Rosenbauer, R.J. (1994): Karstification without carbonic acid: Bedrock dissolution by gypsum driven dedolomization. Geology, Volume 22, p.995-993.
- Bradley, R.S. (1999): Paleoclimatology, Reconstructing climates of the Quaternary, Second Edition. INTERNATIONAL GEOPHYSICS SERIES, VOLUME 68, ELSEVIER ACADEMIC Press.
- Burbank, D.W., Puigdefàbregas, C., and Munoz, J.A. (1992): The chronology of the Eocene tectonic and stratigraphic development of the eastern Pyrenean foreland basin, northeast Spain: Geological Society of America Bulletin, v. 104, S. 1101-1120.
- Busby, J., Plummer, N., Lee, R., Hanshaw, B. (1991): Geochemical evolution of water in the Madison aquifer in parts of Montana, South Dakota, and Wyoming: U.S. Geological Survey Professional Paper 1273-F, 89 p.
- Canals, M., Got, H., Julià, R. & Serra, J. (1990): Solution-collapse depressions and suspensates in the limnogenic lake of Banyoles (NE Spain), Earth Surface Processes and Landforms, Volume 15, pp. 243–254.
- Casamitjana, X. & Roget, E. (1987): Calentamiento diferencial del monimolimnion de la cubeta III del Lago de Banyoles. Efecto del sediment en suspension: Congreso Espanol de Limnología, IV, Actas, S. 47-53.
- Casamitjana, X. & Roget, E. (1993): Resuspension of sediment by focused groundwater in Lake Banyoles. Limnol. Oceanogr. 38 (3), S. 643-656.

- Clavell, E. (1991): Geologia del petrol de les conques Terciaries de Catalunya [Ph.D. thesis]: Barcelona, Universitat de Barcelona, 437 p.
- Colman S.M., Platt Bradbury J., McGeehin J.P., Holmes C.W., Edginton D. and Sarna-Wojcicki A.M. (2004): Chronology of sediment deposition in Upper Klamath Lake. Oregon. *J. Paleolimnol.* 31: 139–149.
- Colomer, J., Ross, J.A., Casamitjana, X. (1998): Sediment entrainment in karst basins. *Aquat. Sci.* 60, S. 338-358.
- Davies S.J., Metcalfe S.E., MacKenzie A.B., Newton A.J., Endfield G.H. and Farmer J.G. (2004): Environmental changes in the Zirahuén Basin, Michoacán, Mexico, during the last 1000 years. *J. Paleolimnol.* 31: 77–98.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1962): *Rock forming minerals: v. 5*, Longmans, Green and Co., London. 371 p.
- Dugmore, A.J. & Newton, A. (2009): Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments. Series: Encyclopedia of Earth Sciences Series. 2009, XXVIII. Tephrochronology (987-988).
- Dugmore, A.J. & Newton, A., (2009): Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments. Series: Encyclopedia of Earth Sciences Series. 2009, XXVIII, 1049 p. 585 illus., 38 in color Tephrochronology (987-988).
- Enache D., Mihaela & Cumming, Brian F. (2006): The morphological and optical properties of volcanic glass; a tool to assess density-induced vertical migration of tephra in sediment cores, in *Journal of Paleolimnology* (2006): 35: 661-667.
- Fritz, S., Juggins, S., Batterbee, R.W., Engstrom, D.R. (1991): Reconstruction of past changes in salinity and climate using a diatom-based transfer function. *Nature*, 352, S. 706-708.
- Fritz, S., Juggins, S., Batterbee, R.W. (1993): Diatom assemblages and ionic characterization of lakes of the Northern Great Plains, North America: a tool for reconstructing past salinity and climate fluctuation. *Canadian Jour. Fisheries and Aquatic Sciences*, 50, S. 1844-1856.
- Gasse, F., Barker, P., Gell, P.A., Fritz, S.C., Chalié, F. (1997): Diatom-inferred salinity in paleolakes: an indirect tracer of climate change. *Quaternary Science Reviews*, 16, S. 547-563.
- Haberyan K.A. and Horn S.P. (2005): Diatom paleoecology of Laguna Zoncho, Costa Rica. *J. Paleolimnol.* 33: 361–369.

- Hall V.A. and Pilcher J.R. (2002): Late-Quaternary Icelandic tephras in Ireland and Great Britain: detection, characterization and usefulness. *Holocene* 12: 223–230.
- Hanshaw, B.B. & Back, W. (1979): Major geochemical processes in the evolution of carbonate-aquifer systems: *Journal of Hydrology*, v. 43, S. 287-312.
- Heiken, G. & Wohletz, K. (1985): *Volcanic Ash*. University of California Press, Berkeley, S. 246ff.
- Hendrix, M.S., (2009): *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Series: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 2009, XXVIII, 1049 p. 585 illus., 38 in color *Continental Sediments, Lake Systems* (193-194).
- Higginson, M.J. (2009): *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Series: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 2009, XXVIII, 1049 p. 585 illus., 38 in color, *Geochemical proxies* (341-352).
- Jamieson, J.C. (1953): Phase Equilibrium in the System Calcite-Aragonite, *The Journal of Chemical Physics*, Volume 21, Number 8, S. 1385-1390.
- Julià, R. & Bischoff, J. (1991): Radiometric dating of Quaternary deposits and the hominid mandible of Lake Banyolas, Spain: *Journal of Archaeological Sciences*, v. 8, S. 707-722.
- Julià, R. (1980): *La conca lacustre de Banyoles-Besalú: Banyolas, Spain*, Monografies del Centre d'Estudis Comarcals de Banyoles, 188 p.
- Kabata-Pendias, A. (2001): *Trace Elements in Soil and Plants*, Third Edition, CRC Press.
- Kalnicky, Dennis J. & Singhvi, Raj (2001): Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83, 93-122. Published by Elsevier Science B.V.
- Leonard, E.M. (1995): A varve-based calibration of the Bridge River tephra fall. *Can. J. Earth Sci.* 32: 2098-2102.
- MacDonald, G.J.F. (1956): Experimental Determination of Calcite-Aragonite equilibrium relations at elevated temperatures and pressures: *Am. Mineralogist*, v. 41, S. 744-756.
- Mantouvalou, Ioanna (2009): *Quantitative 3D Micro X-Ray Fluorescence Spectroscopy*.

- Moreno-Amich, R. & Garcia-Berthou, E. (1989): A new bathymetric map based on echosounding and morphological characterization of the Lake Banyoles. *Hydrobiologia* 185, S. 83-90.
- Moser, K.A., MacDonald, G.M., Smol, J.P. (1996): Applications of freshwater diatoms to geographical research. *Progress in Physical Geography*, 20, 21-52.
- Mulisch & Welsch (2010): *Romeis – Mikroskopische Technik*, 18. Auflage, (Springer), S.3-4.
- Nesse W. (2000): *Introduction to Optical Mineralogy*. Oxford University Press, New York, USA, 442 pp.
- Palmer, A.N. (1991): Origin and morphology of limestone caves: *Geological Society of America Bulletin*, v. 103, S. 1-21.
- Parkhurst, D., Thorstenson, D.C., Plummer, N. (1980): PHREEQE-A computer program for geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation 80-96, 195 p.
- Pèrez-Obiol, R. & Julià, R. (1994): Climatic change on the Iberian Peninsula Recorded in a 30,000-YR Pollen record from Lake Banyoles. *Quaternary Research* 41(1):91-98.
- Plummer, N. & Back, W. (1980): The mass balance approach: Application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems: *American Journal of Science*, v. 80, S.130-142.
- Plummer, N., Busby, J., Lee, R., Hanshaw, B. (1990): Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota: *Water Resources Research*, v. 26, S. 1981-2014.
- Reeves Jr., C.C. (1968): *Introduction to Paleolimnology*. Developments in Sedimentology No.11, Elsevier Publishing Company, New York.
- Roget, E. & Casamitjana, X. (1987): Balance hidrico del lago Banyoles. IV Congreso Espanol de Limnología. In Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain, S. 39-46.
- Sanz, M. (1981): *El sistema hidrogeológico de Banyoles-La Garrotxa [Ph.D. thesis]*: Barcelona, Universitat Autònoma de Barcelona, 306 p.
- Serra, T., Colomer, J., Julià, R., Soler, M., Casamitjana, X. (2005): Behaviour and dynamics of a hydrothermal plume in Lake Banyoles, Catalonia. *Sedimentology* 52 (4), S. 795-805.

- Serra, T., Colomer, J., Zamora, Ll., Moreno-Amich, R., Casamitjana, X. (2002a): Seasonal development of a turbid hydrothermal plume in a lake. *Water Res.* 36 (11), S 2753-2760.
- Serra-Kiel, J., Travé, A., Mató, E.,Saula, E., Fernández-Canadell, C., Busquets, P., Tosquella, J., Vergés, J. (2003): Marine and Transitional Middle/Upper Eocene Units of the South-eastern Pyrenean Foreland Basin (NE Spain), *Geol. Acta* 1 (2), S. 177-200.
- Talbot, M.R. & Allen, P.A. (1996): Lakes. In: Reading H.G. (ed.), *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*. Blackwell Science, Oxford, S. 83-124.
- Turney C.S.M. and Lowe J.J. (2001): Tephrochronology. In: Last W.M. and Smol J.P. (eds), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Vol. 1, Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 451–472.
- Vergés, J., Munoz, J.A., Martínez, A. (1991): South Pyrenean fold and thrust belt: The role of foreland evaporitic levels in thrust geometry, in McClay, K.R., ed., *Thrust tectonics*: New York, Chapman & Hall, S. 255-264.
- Vincent, P. (2000): Volcanoes: from magmas to tephra and epi-volcaniclastics. In: Leyrit H. und Montenat C. (eds), *Volcaniclastic Rocks, from Magmas to Sediments*. Gordon an Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, S. 1-32.
- Westgate, J.M. & Gorton, M.P. (1981): Correlation techniques in tephra studies. In: Self S. and Sparks R.S.J. (eds), *Tephra Studies*, North Atlantic Treaty Organization Advanced Studies Series. C.D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands, S. 73-94.
- White, W.B. (1988): *Geomorphology and hydrology of karst terrains*: New York, Oxford University Press, 464 p.
- Wilson S.E., Cumming B.F. and Smol J.P. (1996): Assessing the reliability of salinity inference models from diatom assemblages: an examination of a 219 lake data set from western North America. *Can. J. Fish. Aqua. Sci.* 53: 1580–1594.
- Zolitschka, B. & Enters, D., (2009): *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Series: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 2009, XXVIII, 1049 p. 585 illus., 38 in color, *Lacustrine Sediments* (485-488)

Internetquellen:

Geochemischer Atlas: <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>, 27.06.11, 23:14 Uhr

Anhang

RFA ratios

