

Zur Erlangung des akademischen Grades des Bachelor of Science in Georessourcenmanagement eingereichte Bachelorarbeit:

Geochemisch - mineralogische Untersuchung lakustriner Sedimente aus Banyoles (NE-Spain)



Geochemical-mineralogical investigation of lacustrine sediments from Banyoles (NE-Spain)

verfasst von

Tabea Schröder

Matrikelnummer: 269378

Betreuerin: Nicole Höbig

Gutachter: Prof. Dr. K. Reicherter
Institut für Neotektonik und Georisiken



Aachen, Juni 2011

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	2
Abstract	2
1. Einleitung	3
1.1 Ziel der Arbeit	3
1.2 Geographischer Überblick	3
2. Geologischer und hydrogeologischer Überblick	4
3. Lakustrine Sedimente	7
3.1 Allgemein	7
3.2 Lakustrine Sedimente im Arbeitsgebiet	9
4. Klima im Arbeitsgebiet	9
4.1 Datierungsmethoden	10
5. Tephra	10
5.1 Allgemein	10
5.2 Region Olot	12
6. Methoden	13
6.1 Polarisationsmikroskopie	13
6.2 XRF	14
7. Ergebnisse	14
7.1 RFA-Ergebnisse	16
7.2 Mikroskopie	23
7.3 XRD	25
8. Diskussion:	27
9. Fazit und Ausblick	31
Literaturverzeichnis	32
Abbildungsverzeichnis	35
Tabellenverzeichnis	36
Anhang A RFA Plots	37
Anhang B XRD Messergebnisse	68
Anhang C Beigefügte Daten-CD	

Kurzfassung

Lakustrine Sedimente aus dem Banyoles See (NE-Spanien) wurden hinsichtlich einer Paläoklimarekonstruktion untersucht. Die Bildungsprozesse und die Zusammensetzung der Seesedimente spiegeln vergangene regionale und globale Umweltbedingungen wieder und sind somit ein bedeutendes Klimaarchiv. Um relevante Daten zur chemischen Zusammensetzung der Sedimente zu erhalten, wurden detaillierte Untersuchungen an einem Teil eines Bohrkerns des Banyoles Sees mit einem tragbaren Röntgenfluoreszenzgerät durchgeführt. Diese wurden gegen die entsprechende Tiefe dargestellt, ausgewertet und sowohl einzeln, als auch in Wechselbeziehung zu anderen Elementen, interpretiert. Weiterhin wurden die Messungen mit bestehenden Daten früherer Untersuchungen des Banyoles Sees ergänzt und in Zusammenhang gebracht. Mineralogische Untersuchungen an den Sedimenten wurden mithilfe der Polarisationsmikroskopie vorgenommen. Damit ließen sich vulkanische Gläser (Tephren) in den Sedimenten nachweisen. Die Ergebnisse einzelner Elemente der RFA konnten mit dem Auftreten der Tephren korreliert werden.

Abstract

Lacustrine sediments from the Banyoles Lake (NE-Spain) have been investigated regarding the reconstruction of the paleoclimate. The formation process and the composition of the lake sediments are mirroring the past regional and global environmental conditions and therefore, they are an important climate archive. In order to achieve relevant data about the chemical composition of the sediments, detailed investigations were carried out using a field portable XRF spectrometer on the upper part of a Lake Banyoles core. The data were plotted against depth and the evaluation and interpretation was conducted for single elements as well as for the interaction with other elements. The new gained results were correlated with existing data sets of previous investigations on the Banyoles Lake. Using polarization microscopy, mineralogical investigations on the sediments were realized. With this technique it was possible to identify volcanic glasses (Tephra) in the sediments. The XRF results of the single elements are displaying a correlation with the volcanic glass.

1. Einleitung

1.1 Ziel der Arbeit

Die Paläolimnologie ist aufgrund der Nutzung von Seesedimenten als Klimaarchiv von großer Bedeutung für die Wissenschaft. Der Banyoles See ist ein Relikt eines alten lakustrinen Systems und bietet folglich aufgrund seines Alters und der Sedimentstratigraphie ein großes Potenzial für die Klimarekonstruktion. Deshalb sind der Bohrkern, der am Banyoles See gewonnen wurde, und die Untersuchung desselben anhand von geochemischen und mineralogischen Methoden, Gegenstand dieser Arbeit. Es existieren zahlreiche Möglichkeiten zur Forschung an Seesedimenten, die in diesem Fall verwendeten Methoden sind die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung von chemischen Bestandteilen im Bohrkern und die Polarisationsmikroskopie, zur Identifizierung von vulkanischen Aschen in den Sedimenten. Die Zielsetzungen dieser Arbeit sind die Interpretation und Beschreibung der erhaltenen Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen, deren Paläoumweltrekonstruktion, sowie die allgemeine Beschreibung der Thematik des Banyoles Sees, der lakustrinen Sedimente und ihrer Bildungsprozesse.

1.2 Geographischer Überblick

Der Banyoles See (Estany de Banyoles, 42°07'N, 2°45'E) befindet sich im Nord-Osten Spaniens in Katalonien etwa 100 km nordöstlich von der Stadt Barcelona und 30 km vom Mittelmeer entfernt (COLOMER et al., 1998, BISCHOFF et al., 1994)(Abb.1). Er ist tektonisch-karstischen Ursprungs und liegt in einem großen Karstaquifersystem in einem Karstbecken.



Abb. 1: Geographische Lage des Banyoles Sees

Er wird zu 85 % durch artesisch aufsteigendes Grundwasser, infolge der Albany Störung östlich des Sees, aus zwei Einzugsgebieten nordwestlich des Sees gespeist. Die Temperatur des Tiefenwassers beträgt fast konstant 18-19°C im Jahr durch die hydrothermalen Zuflüsse.

Er stellt ein Relikt eines ehemals größeren lakustrinen Systems dar, das zwischen dem Pliozän und dem Quartär entstand (PÉREZ-OBOL & JULIÀ, 1994). Morphologisch gesehen liegt das Gewässer in dem östlichen Vorlandbecken der Pyrenäen, im L'Emporda Becken westlich des La Garrotxa Massivs, welches durch die Extension der Pyrenäen entstanden ist (SOLER et al., 2009). Das Arbeitsgebiet gehört zu der gemäßigten Zone, den mittleren Breiten und der Ökozone der „Winterfeuchten Subtropen“. Es wird durch die Westwind-Zone beeinflusst (SCHÖNWIESE, 2003) und es herrscht ein humides mediterranes Klima, es fallen 750 mm/a Niederschlag im Jahr. Die Vegetation wird dominiert von immergrünen Eichenwäldern, bestehend aus Steineichen und Korkeichen. In höheren Lagen sind Buchen anzutreffen (PÉREZ-OBOL & JULIÀ, 1994). Nach BISCHOFF et al. (1994) hat er eine Oberfläche von 1,2 km², fasst ein Volumen von 17*10⁶ m³, hat eine mittlere Tiefe von 14,5 m und eine maximale Tiefe von 132 m. Der See wird heute zur Grundwasserversorgung genutzt und ist auch deshalb Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (CASAMITJANA et al., 2000).

2. Geologischer und hydrogeologischer Überblick

Seen sind stehende Gewässer, die meist unter 10 000 Jahre alt sind und während des letzten Glazials geformt wurden. Der Anteil der Seen mit tektonischem Ursprung ist gering (Hendrix, M.S., 2009).

Der Banyoles See entstand sowohl durch tektonische, als auch durch karstische Prozesse und ist ein Element eines ehemals größeren lakustrinen Systems. Er ist sanduhrförmig und zeigt eine große Zahl aktiver karstischer Erscheinungsformen (SOLER et al., 2009)

Die Tiefenkarte des Sees ist komplex, die Ursache dafür liegt im wiederholten Absenken des Bodens. Der See kann grob in zwei Unterbecken unterteilt werden, die durch eine flache Schwelle voneinander getrennt werden. Im nördlichen und südlichen Unterbecken befinden sich verschiedene kleinere Becken (BI-BVI) mit unterschiedlichen Tiefen (COLOMER et al., 1998) (Abb.2) und Quellen. Nach MORENO-AMICH & GARCIA-BERTHOU (1989) enthält er 13 unterirdische Quellen, 5 im nördlichen Unterbecken und 8 im südlichen. Das Becken BI hat eine maximale Tiefe von ±70-75 m, BII erreicht eine maximale Tiefe von ±75-80 m, beide liegen im südlichen Unterbecken (COLOMER et al., 1998). Die Karstbecken sind meist konisch eingefallen (CANALS et al., 1990). In der Nachbarschaft des Sees befinden sich kleine Teiche und Quellen,

die ebenfalls durch Verkarstung entstanden sind. Sie sind ein Nachweis für die geologische Instabilität der Region (MORENO-AMICH & GARCIA-BERTHOU, 1989).

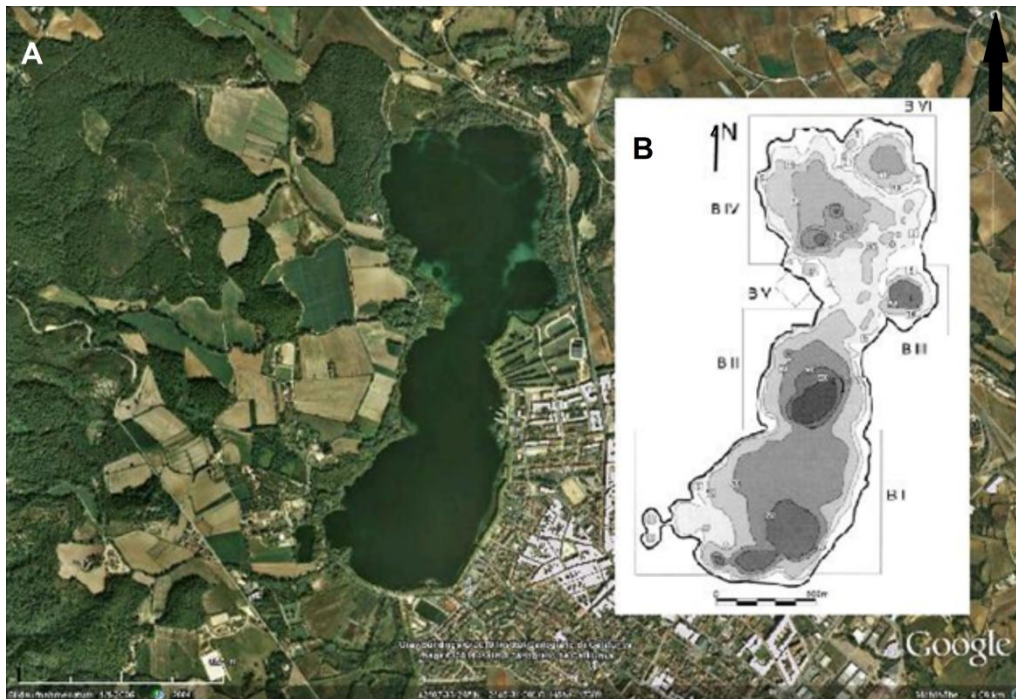


Abb. 2: A Luftbild des Banyoles Sees mit der Stadt Banyoles ESE des Sees. B Bathymetrische Karte des Banyoles Sees, welche die einzelnen Karstsenken abbildet (verändert nach CASAMITJANA et al., 2006)

Der Banyoles See liegt in der Banyoles Formation (Eozän), einer Schicht aus marinem Mergel und Tonstein mit den Hauptmineralen Calcit $[CaCO_3]$ und Dolomit $[CaMg(CO_3)_2]$. Der Mergel ist reich an organischen Bestandteilen und enthält Gipsinseln (CLAVELL, 1991). Darunter befindet sich eine 200-300 m dicke Gipsschicht namens Beuda Formation, die oberhalb einer 100-200 m mächtigen Dolomitschicht mit dem Namen Perafita Formation liegt (Abb. 3).

Die Verkarstung erfolgte und erfolgt in der Region ohne die Anwesenheit von Kohlensäure, wie es zumeist der Fall ist. Das Grundgestein Dolomit wird aufgelöst durch eine von Gips $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$ gesteuerte Dedolomitisierung. Diese aggressive Form der Verkarstung tritt durch den Kontakt der Gips- und Dolomitschichten mit demselben Wasseraquifer auf. Aus der Dolomitschicht wird Calcit ausgefällt, der mit dem Wasser transportiert und umgelagert wird. Ein Beleg für diese Art der Verkarstung sind exemplarisch die Wasserchemie und die Schwefelisotopenzusammensetzung des Wassers. Das Wasser, das aus den subaquatischen Quellen austritt ist oxisch mit einem Anteil von 1,4 ppm gelöstem Sauerstoff (BISCHOFF et al., 1994).

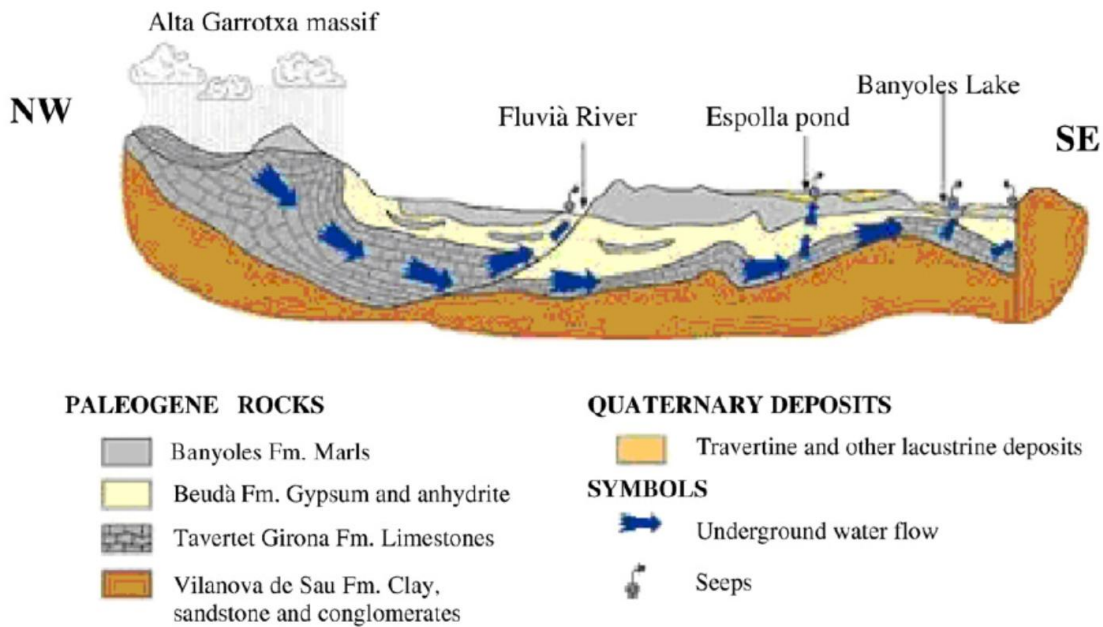


Abb. 3: Geologischer Schnitt des Arbeitsgebietes (SE) (aus SOLER et al., 2009)

Die Albanya Störung im östlichen Teil des Sees lässt das Grundwasser aus den beiden Einzugsgebieten im Alta Garrotxa Massiv, 20-40 km nordwestlich von Banyoles, artesisch aufsteigen (SOLER et al., 2009). Die Störung streicht NE-SW und wirkt wie ein natürlicher, subvertikaler Damm auf das zufließende Grundwasser. Das Wasser aus den Einzugsgebieten fließt durch eine Serie von Kalksteinaquiferen, bis es die Störung erreicht und hat einen Anteil von 85 % am Seewasser. Die restlichen 15 % werden durch verschiedene Bäche am westlichen Rand des Sees geliefert (CASAMITJANA et al., 2000).

Das aufsteigende Wasser erzeugt zwei hydrothermale Turbiditströme, diese enthalten suspendiertes partikuläres Material (Mix aus Mergel und tonigem Material). Ein Strom ist ganzjährig vorhanden, der andere nur bei starken Regenereignissen. Die Resuspension von tonhaltigem und mergeligem Material nahe des Grundes eines Karstsees durch unterirdische Quellen ist ein weit verbreitetes Phänomen (CASAMITJANA et al., 2010). Die Konzentration der Partikel in Suspension in den Becken variiert zwischen 100-290 g/l. Die verschiedenen Stadien der Konsolidierung des partikulären Materials in den unterschiedlichen Becken beruht auf der Verschiedenheit der Zuströme (CASAMITJANA et al., 2000). Das Material wird mehrere Meter in Suspension gehalten. Aufgrund der höheren Dichte und Temperatur der Ströme (fast konstant 19°C im Jahr) schichtet sich der See (CASAMITJANA et al., 2006). Der Temperaturunterschied treibt eine Konvektion des Wassers an. Im Allgemeinen befindet sich an der Oberfläche eines Sees das Epilimnion mit warmem, zirkulierendem Wasser. Darunter liegt eine Sprungschicht namens Metalimnion, das eine Zone der starken Temperaturabnahme darstellt. Am Grund des Sees stellt das Hypolimnion eine Schicht mit kaltem und ruhigem Wasser dar (REEVES JR., 1968). Eine Gegenüberstellung der allgemeinen Schichtung von limnischen Wasserkörpern und der Schichten

im Banyoles See ist in (Abb.4) dargestellt.

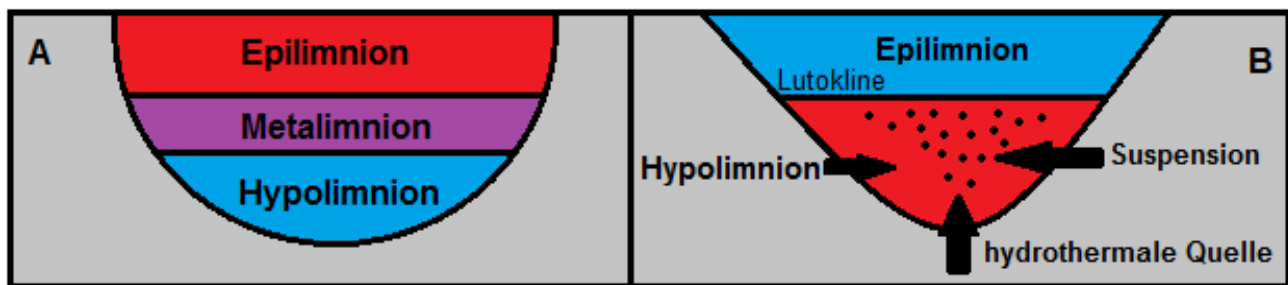


Abb. 4: A Allgemeine Schichtung eines Sees. B Zum Vergleich: Schichtung des Banyoles Sees (nach COLOMER et al., 1998)

Das Hypolimnion im Banyoles See enthält warmes Wasser mit suspendiertem Material, während das Epilimnion klares und kühleres Wasser aufweist. Die vertikale Entwicklung der hydrothermalen Wasserkörper im See ist sensibel gegenüber der Temperatur, trifft ein Strom auf eine Zone des neutralen Auftriebs verteilt er sich lateral über den See. Der vertikale Sedimenttransport ist im Normalfall begrenzt auf das Hypolimnion. Ob sich das Epi- und das Hypolimnion vermischen, ist abhängig von der relativen Temperaturdifferenz der Thermokline. Diese existiert saisonal im Banyoles See, ihre Tiefenlage und ihr Auftreten ist gebunden an die Temperaturdifferenz der Wasserschichten (SOLER et al., 2009).

Als Lutokline bezeichnet man die Trennschicht zwischen den Wasserkörpern, die aufgrund der Dichtedifferenz entsteht. Sie ist variabel in Abhängigkeit von der Sinkgeschwindigkeit der Partikel in Suspension, dem Zufluss und der Morphologie des Beckens. In dem Becken B1 befand sich die Lutokline während den Jahren 1989 bis 1994 in einer Tiefe von 24-26 m (COLOMER et al., 1998).

3. Lakustrine Sedimente

3.1 Allgemein

Ablagerungen von Seesedimenten sind typischerweise aus der Zeit des Holozäns. Es gibt nur wenige, die älter sind, abhängig vom Alter des Sees. Limnische Sedimente geben somit Aufschluss über meist kurze und regionale Bedingungen der Paläoumwelt. Die Langlebigkeit eines Materials gegenüber Diagenese und Abbau ist ein wichtiger Faktor für die Untersuchung der vergangenen Umweltbedingungen. Je älter eine Ablagerung, desto höher der Anteil an stabilen Komponenten und desto höher die Abweichung von der Ausgangssubstanz. Sie sind häufig in Form von klastischen, biogeochemischen oder evaporitischen Warven durch einen saisonalen Einfluss abgelagert. Warven sind Ablagerungen eines Jahres und bestehen aus Lagen dunklen und hellen Sediments, aus biologischem oder lithologischem Material.

Die Bildung lakustriner Sedimente wird durch viele Faktoren gesteuert, wie beispielsweise dem Klima, der Geologie, der Hydrogeologie etc. Allochthone Sedimente werden im Einzugsgebiet eines Sees gebildet und mittels fluviatilen oder äolischen Transports in den See transportiert, auch

über große Entfernungen. Autochthone Sedimente werden im See produziert, beispielsweise durch im See lebende Biota (Abb.5).

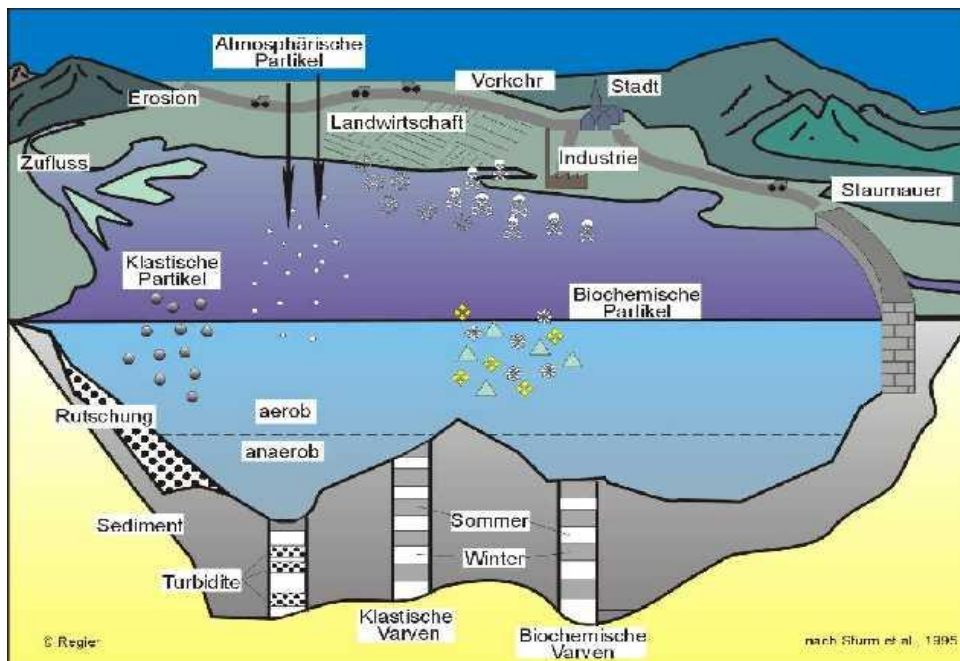


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Sees mit allochthoner und autochthoner Sedimentation (aus <http://www.uni-koeln.de/sfb419/>)

Die chemische Zusammensetzung von lakustrinen Sedimenten ist abhängig von den Komponenten im Wasser, dem umgebenden Gestein, der Vegetation der Umgebung und des Sees, sowie den chemischen Reaktionen der Bestandteile miteinander. Produkte von chemischen Reaktionen werden unter anderem von dem pH-Wert, dem Redox- und Oxidationspotenzial des Wassers beeinflusst. Das Wasser in geschlossenen Becken wie im Banyoles See unterscheidet sich gegenüber offenen Seen hinsichtlich einer kontinuierlichen Änderung der Wasserchemie. Der Salzgehalt erhöht sich stetig, primär durch die Evaporation des Wassers. Wird der Niederschlag geringer und die Evaporation übersteigt den Niederschlagsanteil, so steigt die Konzentration von Salz.

Das Erhaltungspotenzial von Seesedimenten ist hoch, besonders unter anoxischen Bedingungen aufgrund von fehlender Bioturbation. Die Ablagerungsrate variiert von $\pm 0,3$ mm/a bis zu mehreren mm/a. Dies ist deutlich höher als in marinen Milieus, dort sind lediglich Sedimentationsraten von mehreren cm in 1000 Jahren zu erwarten (HIGGINSON, M.J., 2009, ZOLITSCHKA & ENTERS, 2009).

Kalziumkarbonatminerale gehören zu den typischen Ablagerungen in Seen, mineralische Vertreter sind beispielsweise Calcit $[CaCO_3]$ und Aragonit $[CaCO_3]$. Ihre Akkumulation am Grund des Sees ist abhängig von der Sättigung des Seewassers mit Calcium und Hydrogenkarbonat. Ihre Löslichkeit ist abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Salinität (REEVES, 1968). Calcit

gehört zu der Gruppe der Karbonate. Er kann viele verschiedene Kristallformen (körnig, xenomorph, schalig, strahlig etc.) haben, die Ausbildung von mineralogischen Zwillingen ist sehr häufig und er erscheint farblos unter dem Mikroskop. Er zeigt keinen Pleochroismus, eine Lichtbrechung von 1,49-1,66 und typischerweise eine Doppelbrechung. Er hat eine vollkommene Spaltbarkeit, eine Härte von 3 nach der Mohs'schen Härteskala und eine Dichte von 2,7. Er wird vor allem sedimentär gebildet und tritt als Hauptgemengteil in Kalksteinen und Mergel auf (OKRUSCH & MATTHES, 2005; VORLESUNGSMATERIAL MINERANALYTIK, TU DRESDEN).

Unter ariden bis semiariden Klimabedingungen bilden sich unter gewissen Voraussetzungen, wie beispielsweise einer hohen Evaporation, Evaporite. In diesem Fall ist das Wasser mit verschiedenen Komponenten gesättigt, welche bei Übersättigung in einer Abscheidungsfolge ausfallen. Evaporite bestehen vor allem aus Calcit [CaCO_3], Gips [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] und Halit [NaCl].

Gips und Halit fallen nur unter ariden Klimaten aus.

Generell überlagern die jungen Sedimente die älteren, aber die Stratigraphie kann durch unterschiedlichste Arten gestört werden. Sie wird maßgebend diskontinuierlich durch Turbiditströme, die vor allem in tiefen Seen mit steilen Seitenwänden auftreten; durch starke Winde die Sedimente umlagern und durch Bioturbation. Diese tritt häufig auf in Seen durch bodenwühlende Organismen, die das Sediment umlagern. Hiatus können ebenfalls in einer Sedimentationsabfolge entstehen (ZOLITSCHKA & ENTERS, 2009).

3.2 Lakustrine Sedimente im Arbeitsgebiet

Bedingt durch die Verkarstung der Dolomit- und Gipschichten bestehen die Sedimente des Banyoles Sees hauptsächlich aus Calcit und Dolomit. Diese werden als Ausfällungsprodukte durch die Übersättigung des Wassers ausgeschieden. Im Seewasser befinden sich vorrangig die Kationen Kalzium, Magnesium und Natrium und die Anionen Sulfat, Hydrogencarbonat und Chlor (PÉREZ-OBIOL & JULIÀ, 1994).

4. Klima im Arbeitsgebiet

Das Klima der Iberischen Halbinsel ist infolge der geographischen Lage extrem sensibel gegenüber Klimaänderungen und somit für glaziale Oszillationen, die das globale Klima im Quartär bestimmten. Vor 60 000 Jahren herrschten humide Bedingungen in Nord-Spanien, zwischen den Jahren 60 000 – 23 000 vor heute war es trocken und kalt. Diese Periode wurde von Heinrich-Events unterbrochen (MORENO et al., 2010), diese Events wurden 1988 erstmals von Heinrich beschrieben, sie treten vermutlich im Zusammenhang mit den Dansgaard-Oeschger Events (plötzliche Erhöhung der Temperaturen in Kaltzeiten) auf (SCHÖNWIESE, 2003). Die Vegetationsgeschichte der letzten 30 000 Jahre folgt dem Muster des Nord-Atlantik-Klimas

aufgrund seiner geographischen Lage. Der Nord-Osten Spaniens hebt sich dennoch davon ab durch seine südliche Position und die Besonderheit der Einflüsse durch Europa und Afrika. Es gab ein interstadiales Event zwischen den Jahren 30 000 und 27 000 vor heute, dies konnte anhand der Palynologie bestimmt werden. Dem folgte eine pleniglaziale Periode, ein Zeitabschnitt zwischen zwei Glazialen, in dem es deutlich wärmer war. Sie wurde unterbrochen von geringfügigen Oszillationen und endete recht abrupt vor circa 14 420 \pm 420 Jahren. Die letzte Kaltzeit fand vor 11 000 Jahren statt, derzeit befinden wir uns in einer Warmzeit.

Heute wird der Nord-Osten Spaniens durch ein humides Mittelmeerklima beeinflusst. Der durchschnittliche Jahresniederschlag liegt aktuell bei <10 mm, dieser fällt vor allem in den Sommermonaten und im Dezember (PÉREZ-OBÍOL & JULIÀ, 1994). Spanien liegt in der gemäßigten Zone und wird durch Westwinde beeinflusst (SCHÖNWIESE, 2003).

4.1 Datierungsmethoden

Die Paläolimnologie setzt sich aus mehreren Disziplinen zusammen, um die Bedingungen der Paläoumwelt zu erforschen. Zu diesen Disziplinen gehören auch die Datierungsmethoden zur Zeitanalyse, angewandt an den lakustrinen Sedimenten. Die Zeitspanne in der die Sedimente abgelagert wurden und deren Erhaltung bestimmen ihre Nutzung als Klimaarchiv, sie ist abhängig von vielen Faktoren. Entscheidend sind das Alter des Sees und die Sedimentationsrate.

Lakustrine Sedimente sind von allen terrestrischen Sedimenten am einfachsten datierbar. Es können verschiedene Methoden angewendet werden, wie beispielsweise die Auszählung von Warven, die Sauerstoffisotopenberechnung, Untersuchungen zum Paläomagnetismus und Erdmagnetfeld, radiogene Methoden und die Tephrenchronologie (ZOLITSCHKA & ENTERS, 2009).

5. Tephra

5.1 Allgemein

Tephren entstehen aus magmatischen Schmelzen durch explosiven Vulkanismus. Vulkanisches Lockermaterial wird als Pyroklastika bezeichnet; sind sie unverfestigt, benennt man sie Tephra. Diese kann nach Zusammensetzung und Größe unterschieden werden in:

- **Vulkanische Asche:** mittlere Korngröße <2 mm. Sind die Aschepartikel nur unter dem Mikroskop sichtbar, bezeichnet man sie als mikro- oder crypto tephras (VOGEL et al., 2009)
- **Lapilli:** mittlere Korngröße 2-64 mm
- **Korngröße >64 mm :** Lavablöcke, vulkanische Bomben, Wurfslacken & Schweißslacken

- **Bims:** Sehr leichte, glasige, poröse und aufgeblähte Lavafetzen
- **Ignimbrite:** Schmelztuffe; Ablagerungen, die durch die Ausfällungen vulkanischer Glutwolken und Glutlawinen entstanden sind (OKRUSCH & MATTHES, 2005)

Vulkanische Asche besteht aus Glaspartikeln, die bei der schnellen Abkühlung von Lavatropfen entstehen. Sie haben typische physikalische und chemische Eigenschaften. Das Aussehen der Gläser kann stark variieren, es gibt blasenförmige Ausbildungen, die leer oder mit Gas gefüllt sein können und deren Ausdehnung auf die Richtung des Lavaflusses weisen kann; sie können kugelig, tränenförmig oder eckig sein, Y-Brücken ausbilden und in Netzwerken miteinander verbunden sein (HEIKEN & WOHLERTZ, 1985). Sie besitzen demnach als amorphe Substanz keine Eigenform. Sie sind optisch isotrop und zeigen keine Interferenzfarben (dunkel bei gekreuzten Polarisatoren) während der Untersuchung mit dem Mikroskop. Ihre Eigenschaften ähneln denen von Diatomeen, lichtdurchlässigen Silikatschalen, die biogen entstehen (ENACHE & CUMMING, 2006). Bei einem Vulkanausbruch können unterschiedliche Arten von Tephren eruptiert werden, ein Wechsel in der Zusammensetzung einer Tephra deutet also nicht zwangsläufig auf die Eruption eines anderen Vulkans hin. Tephra kann über große Distanzen suspendiert und in Seen allochthon abgelagert werden.

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). Zusätzlich zu der Zusammensetzung der vulkanischen Ablagerungen können sie mittels Schichtdicke, Größe der Bestandteile, Form, Farbe und Textur bestimmt und korreliert werden. Eine indirekte Methode zur Altersbestimmung wäre beispielsweise die Datierung von den darüber, darunter oder darin befindlichen Gesteinslagen, eine direkte Datierung kann bei hinreichender Menge der Tephra mit dem K/Ar-Verhältnis oder über historische Belege, die eine Eruption dokumentieren, erfolgen. Cryptotephra kann man anhand von erhöhten Werten der magnetischen Suszeptibilität, des Kalium-, Strontium- und Zirkongehaltes erkennen (VOGEL et al., 2009) (Abb.6).

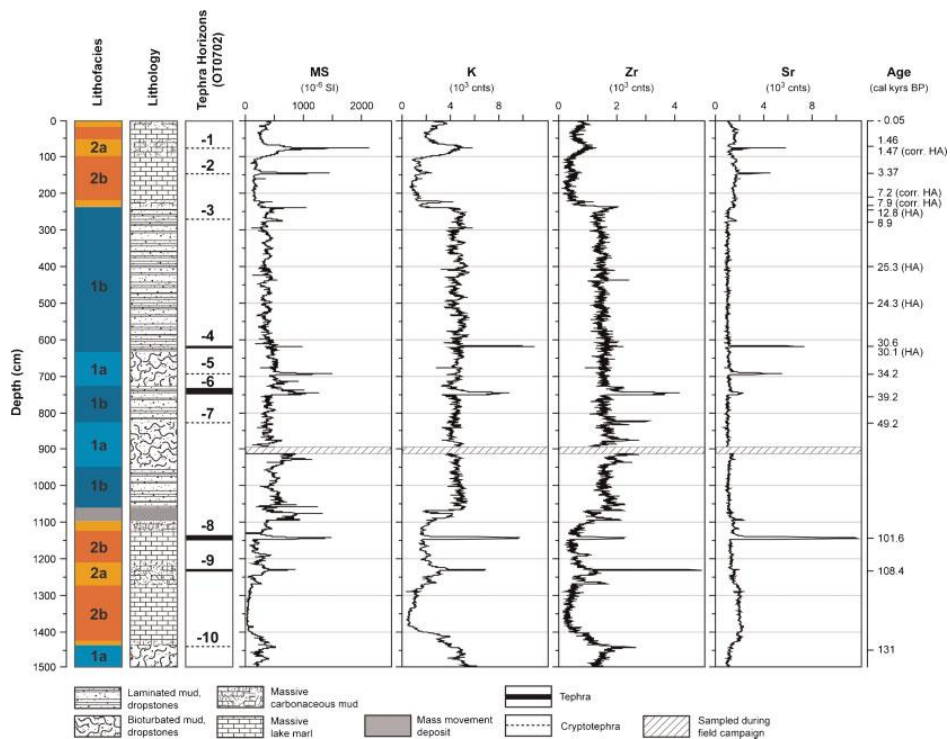


Abb. 6: Lithofazies eines Bohrkerns mit entsprechenden MS-, K-, Zr- & Sr-Werten (VOGEL et al., 2009)

5.2 Region Olot

Das Olot Gebiet ist die jüngste quartäre vulkanische Region der Iberischen Halbinsel mit einem Alter von 110 000 bis 10 000 Jahren. Sie liegt im Nord-Osten Spaniens, an der südlichen Grenze der Pyrenäen. Durch die Alpidische Orogenese entstanden NW-SW gerichtete Störungen. Die Grabenbildung im Neogen und die damit verbundene Extension der Region bildeten NE-SW gerichtete Störungen aus. Stratigraphisch gesehen liegen über paläozoischen Gesteinen hauptsächlich basaltische Lava- und pyroklastische Gesteine aus dem Eozän. Darüber lagern dünne kolluviale Schichten und lakustrine Gesteine mit einer maximalen Mächtigkeit von 140 m (GALLART et al., 1991). Der Vulkanismus wurde impliziert durch Intraplattentektonik, zusammenhängend mit der neogenen Extensionstektonik nach der Pyrenäenkompressionsphase (TAPPONIER, 1977). Die ältesten vulkanischen Gesteine sind in Spanien an der Mittelmeerküste anzutreffen, die jüngsten um die Stadt Olot. Das Magma wurde durch partielles Aufschmelzen des Oberen Mantels gebildet (ARAÑA et al., 1983). Unter dem Vulkangebiet wurde eine positive Anomalie entdeckt, die eine hohe magnetische Suszeptibilität aufweist. Sie ist zurückführbar auf basaltisches Gestein im Untergrund (ZEYEN & BANDA, 1989). Den Vulkanismus begleitende Erscheinungen wie Thermalquellen wurden in der Region bislang nicht gefunden, was möglicherweise an den Sedimenten im Hangenden der Vulkanite liegt (GALLART et al., 1991).

6. Methoden

Weil keine direkten Messungen des Paläoklimas möglich sind, nutzt man sogenannte Proxys. Diese Indikatoren belegen Details der Paläotemperatur, Vegetationsgeschichte, Nährstoffverfügbarkeit etc. Die Verwendung von Daten aus verschiedenen Bereichen der Forschung bezeichnet man als multi-proxy-data. Sie können aus Daten der Geochemie, Geophysik, Biologie usw. gewonnen werden und ermöglichen eine verständlichere und umfassendere Interpretation der Daten zur Paläoklimarekonstruktion (HIGGINSON, M.J., 2009).

6.1 Polarisationsmikroskopie

Zur Verwendung eines Polarisationsmikroskops (Abb.7) wird linear-polarisiertes Licht genutzt; das heißt gerichtetes Licht, das die identische Schwingungsebene nutzt aufgrund seiner Reduzierung. Es handelt sich bei dieser Art von Mikroskop um ein aufrechtes Mikroskop, der Objektisch befindet sich unter dem Objektiv (MULISCH & WELSCH, 2010). Unter dem Objektisch ist ein Polarisator angebracht, er polarisiert das vom Mikroskop ausgestrahlte Licht und reduziert es auf eine definierte Schwingungsebene. Ein sekundärer Filter, der Analysator, ist über dem Tisch befestigt und ist gegenüber dem Polarisator in einem 90° Winkel gedreht. Diese beiden Lichtfilter bezeichnet man gemeinsam als gekreuzte Polarisatoren. Wird die Schwingungsebene des Lichts durch Elemente in der Probe gebrochen, bezeichnet man diese Elemente als optisch anisotrop. Sie erzeugen Interferenzfarben im Gegensatz zu optisch isotropen Elementen, diese erscheinen dunkel bei gekreuzten Polarisatoren (<http://www.iaac.tu-clausthal.de/dienstleistungen/ausstattung/polarisationsmikroskop/>).

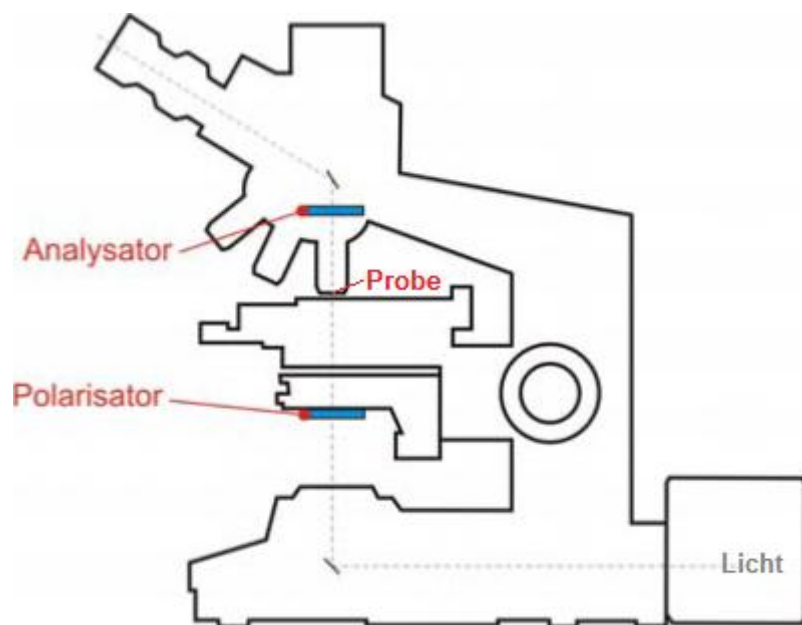


Abb. 7: Darstellung eines Polarisationsmikroskops mit Analysator und Polarisator (verändert nach <http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/Mikroskopie/mikroskopische%20Verfahren%2007.pdf>)

6.2 XRF

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (englisch XRF, für X-ray fluorescence spectometry) ist eine zerstörungsfreie Methode zur quantitativen und qualitativen Elementanalyse. Mittels Röntgenstrahlung (elektromagnetische Strahlung) wird ein Elektron einer inneren Orbitalschale eines Atoms emittiert (Ionisierung einer Schale). Die freie Position wird durch ein Elektron einer äußeren Schale des Orbitals besetzt. Infolgedessen wird Energie in Form von sekundärer Röntgenstrahlung (Effekt der Fluoreszenz) frei gesetzt und deren Wellenlänge und Intensität ist charakteristisch hinsichtlich der Elemente und ihrer Ordnungszahl (KLEINSTÜCK et al., 1981). Gebräuchliche radioaktive Isotope zur Bestrahlung bei RFA-Analysen sind ^{55}Fe (Eisen), ^{57}Co (Cobalt), ^{109}Cd (Cadmium), ^{241}Am (Americium) und ^{244}Cm (Curium). In Abhängigkeit von der Verschiedenheit der Isotope können bestimmte Elemente mit spezifischen Atomzahlen identifiziert werden. Die Detektionsgrenzen der RFA-Analyse sind element- und matrixabhängig, die maximale Eindringtiefe der Röntgenstrahlung erreicht bei geschlossenen radioisotopen Quellen schätzungsweise 2 mm in einer Bodenmatrix.

Das verwendete NITON XLt 700 Series ENVIRONMENTAL ANALYZER ist ein tragbares Gerät zur on-site Messung von Probenmaterial. Das detektierbare Elementspektrum reicht von Kalium bis Uran, die verwendeten Isotope sind ^{109}Cd und ^{241}Am (KALNICKY & SINGHVI, 2001).

Tephren sind anhand von hohen Kalium-, Zirkon- und Strontiumgehalten mit der RFA erkennbar VOGEL et al. (2009).

7. Ergebnisse

Untersuchung des vor einigen Jahren von Ramon Julià vom Institute of Earth Sciences „Jaume Almera“ (CSIC) Barcelona, gewonnenen Bohrkerns.

Koordinaten der Bohrung: 42°7'29.02'' N, 2°45'29.60'' E.

In Tabelle 1 sind die Daten der Bohrkern abgebildet, mit entsprechender Nummer der Kerne, ihrer angegebenen Tiefe und der tatsächlichen Länge der Bohrkerns.

Bohrkern Nr.	Verzeichnete Tiefe (m)	Reelle Länge (m)
2	2,50 - 4,38	0,63
6	7,61 - 8,87	1,08
7	8,87 - 10,48	1,30
8	11,1 - 11,98	0,85
9	12,5 - 13,48	1,03
10	13,48-14,98	0,98

11	14,98 - 15,51	0,15
12	15,51 - 17,44	0,98
14	18,44 - 20,10	0,46
15A	20,10 - 21,73	0,97
15B	20,10 - 21,73	0,25
16	21,73 - 23,38	0,98
17	23,38 - 25,03	1,02
18A	25,03 - 26,66	0,97
18B	25,03 - 26,66	0,50
19	26,66 - 28,33	0,99
20A	28,33 - 29,99	0,97
20B	28,33 - 29,99	0,51

Tab. 1: Bohrkerne mit entsprechender Nummer, verzeichneter Tiefe & reeller Länge

In Tabelle 2 sind die Bohrkerne nochmals abgebildet, mit einer entsprechenden Tiefenrekonstruktion anhand der tatsächlichen Länge der Bohrkerne (es wurde dabei jeder Kern in seiner tatsächlichen Länge an seiner minimale Tiefe und der ersten Messung des jeweiligen Kerns orientiert). Zudem wurden zweiteilige Bohrkerne (bestehend aus A und B, siehe (Tab.1)), als ein gewonnener Bohrkern dargestellt. So ergeben sich aus 18 Bohrkerne (drei Kerne bestehend aus Teil A und Teil B) insgesamt 15 Kerneinheiten. Tabelle 3 stellt zwei gestörte Proben dar mit ihrer Bezeichnung, der Messnummer der RFA-Messungen und die Anzahl Messungen mit der RFA.

Bohrkern Nr.	Neue Tiefe (m)
2	2,52 - 3,12
6	7,63 - 8,67
7	8,89 - 10,15
8	11,12 - 11,92
9	12,52 - 13,5
10	13,52 - 14,44
11	15,01 - 15,13
12	15,6 - 16,54
14	18,47 - 18,89
15	20,12 - 21,28
16	21,81 - 22,71
17	23,38 - 24,32
18	25,1 - 26,5
19	26,68 - 27,64
20	28,85 - 29,75

Tab. 2: Bohrkerne mit neuer Tiefe

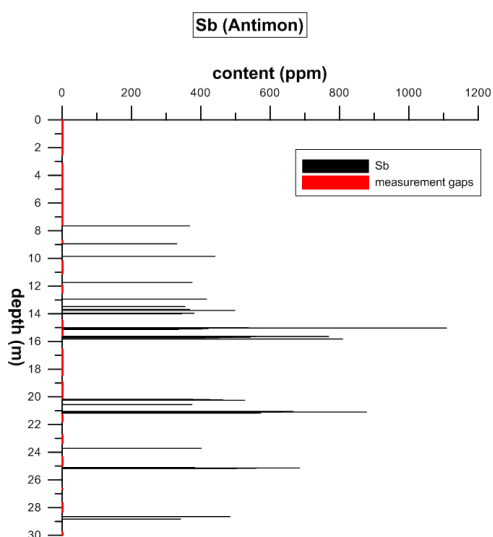
Gestörte Proben Bezeichnung:	Messnummern:	Anzahl Messungen:
Ban II, T8: 10,48-11,98 mil	5 - 15	11
Ban II, T8 : 10,48-11,98 sup	16 - 36	21

Tab. 3: Gestörte Proben mit Messnummern & Anzahl Messungen

7.1 RFA-Ergebnisse

Als Modus zur Element- und Schadstoffanalyse von Böden und Bodenproben wurde „Bulk Sample mode“ ausgewählt, des Weiteren wurde der Menüpunkt „Standard Soil Mode“ zur Ermittlung der Elemente eingestellt. Die Messzeit betrug jeweils 30 Sekunden, die Gehalte besitzen die Einheit ppm. Wenn möglich, erfolgte alle 2 cm eine Messung. Am Bohrkern erfolgten 695 Messungen, an der gestörten Probe T8 mil 11 Messungen und die gestörte Probe T8 sup wurde 21 Mal gemessen. Begonnen wurde bei einer Tiefe von 2,52 m, geendet bei 29,75 m Tiefe, insgesamt misst der Kern 67 m.

Folgende Elemente wurden von der RFA angezeigt: Sb, Sn, Cd, Ag, Sr, Rb, Pb, Hg, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, V, Ti, Sc, Ca, K, Se, As, Co und Cr. Der Anteil der Elemente Se, As, Co und Cr wurde nicht ermittelt.



Min. Wert: 369,2 ppm

Max. Wert: 1108,92 ppm

Min. Tiefe: 7,65 m

Max. Tiefe: 28,83 m

Anzahl gemessene Werte: 41

Mittelwert: 503,56 ppm

Der erste Wert wurde bei 7,65 m Tiefe gemessen und bis zu ca. 15 m bleiben die Werte relativ stabil. Bei einer Tiefe von ca. 15 m wird der Maximalwert erreicht, der sich bis zu einer Tiefe von ca. 29 m wieder dem anfänglich gemessenen Gehalt an Antimon annähert.

Abb. 8: Antimon

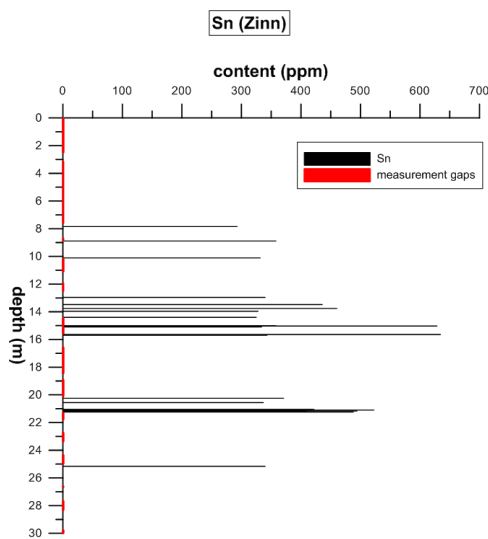


Abb. 9: Zinn

Min. Wert: 292,91 ppm

Max. Wert: 634,55 ppm

Min. Tiefe: 7,85 m

Max. Tiefe: 25,16 m

Anzahl gemessene Werte: 24

Mittelwert: 405,18 ppm

Die Zinngehalte wurden ab einer Tiefe von ca. 8 m gemessen, sie bleiben relativ stabil bis zu einer Tiefe von 15 m mit geringen Abweichungen, bis sie zwischen 15-16 m Tiefe ihren Maximalwert erreichen. Zwischen 21-22 m Tiefe werden vermehrt Werte bis zu 500 ppm erreicht, der letzte gemessene Zinnanteil liegt bei 340 ppm.

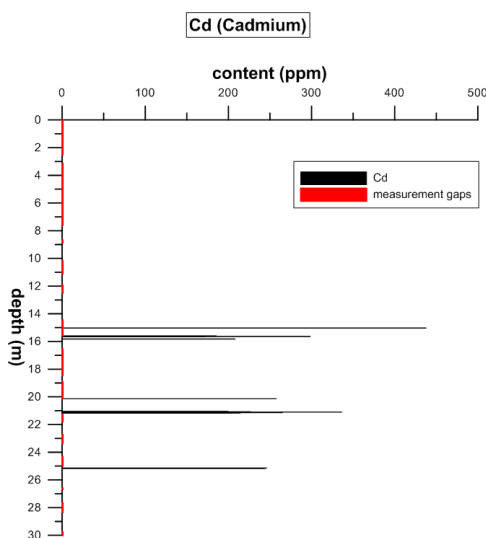


Abb. 10: Cadmium

Min. Wert: 172,66 ppm

Max. Wert: 437,79 ppm

Min. Tiefe: 15,03 m

Max. Tiefe: 25,18 m

Anzahl gemessene Werte: 15

Mittelwert: 246,29 ppm

Cadmium wurde erst ab einer Tiefe von 15,03 m gemessen und hat dort den größten gemessenen Wert. Diesem Maximum folgen einige kleinere Werte bis ca. 300 ppm, ein zweiter Peak bei ca. 21 m Tiefe und die letzten beiden etwas kleineren Werte bei ca. 25 m Tiefe.

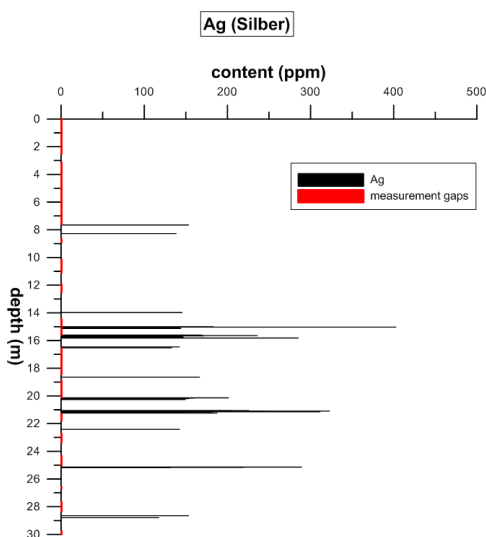


Abb. 11: Silber

Min. Wert: 117,48 ppm

Max. Wert: 402,84 ppm

Min. Tiefe: 7,65 m

Max. Tiefe: 28,79 m

Anzahl gemessene Werte: 36

Mittelwert: 187,37 ppm

Silber wurde in geringen Gehalten bis ca. 150 ppm in Tiefen von ca. 8 und 14 m gemessen, bei ungefähr 15 m und 21 m Tiefe werden zwei Maxima erreicht, mit jeweils nahezu glockenförmigen Verteilungen. Geringere Werte wurden bei ca. 25 und 29 m Tiefe festgestellt.

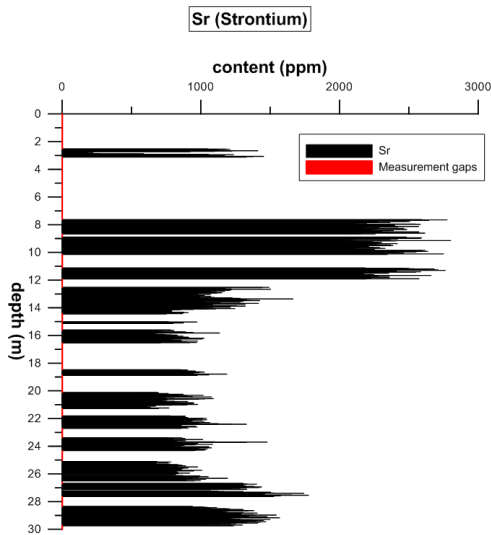


Abb. 12: Strontium

Min. Wert: 153,77 ppm
Max. Wert: 2801,28 ppm
Min. Tiefe: 2,52 m
Max. Tiefe: 29,75 m
Anzahl gemessene Werte: 695
Mittelwert: 1287,88 ppm

Das Element Strontium wurde bei jeder Messung ermittelt. In 2-3 m Tiefe mit einem Gehalt unter 1500 ppm, bei ca. – 8 m bis zu – 12 m sind die Werte deutlich höher bis zu 2801,28 ppm, dann flachen sie ab bis zu ca. 16 m Tiefe, sind relativ stabil bis ca. 26 m und steigen wieder an mit zunehmender Tiefe.

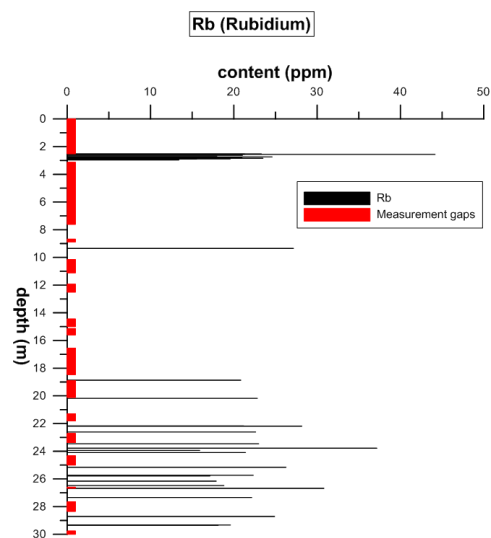


Abb. 13: Rubidium

Min. Wert: 13,41 ppm
Max. Wert: 44,17 ppm
Min. Tiefe: 2,52 m
Max. Tiefe: 29,35 m
Anzahl gemessene Werte: 35
Mittelwert: 22,20 ppm

Rubidium erreicht zwischen 2-3 m Tiefe den Maximalwert 44,17 ppm, darüber und darunter vermehrt Gehalte bis zu ca. 25 ppm. In ca. 9 m Tiefe wird das Element nochmal gemessen, ab einer Tiefe von ca. 19 m wieder vermehrt; ein zweiter Peak bei ca. 24 m Tiefe und seitwärts eine glockenförmige Verteilung der Rubidiumgehalte.

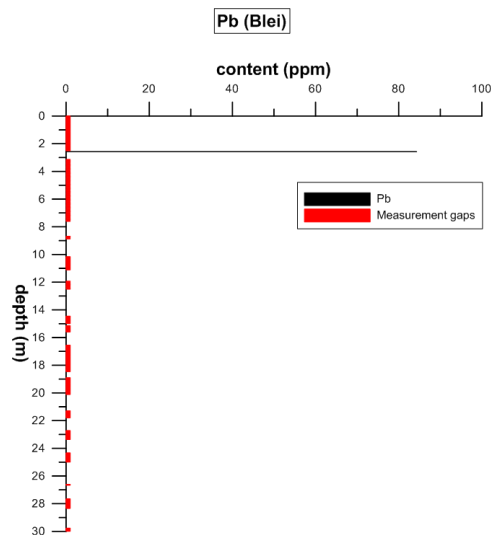


Abb. 14: Blei

Min. Wert: 57,07 ppm
Max. Wert: 84,31 ppm
Min. Tiefe: 2,58m
Max. Tiefe: 3,12 m
Anzahl gemessene Werte: 2
Mittelwert: 70,69 ppm

Blei wurde zweimal gemessen, in einer Tiefe von ca. 2-3 m mit einem Maximalgehalt von 84,31 ppm.

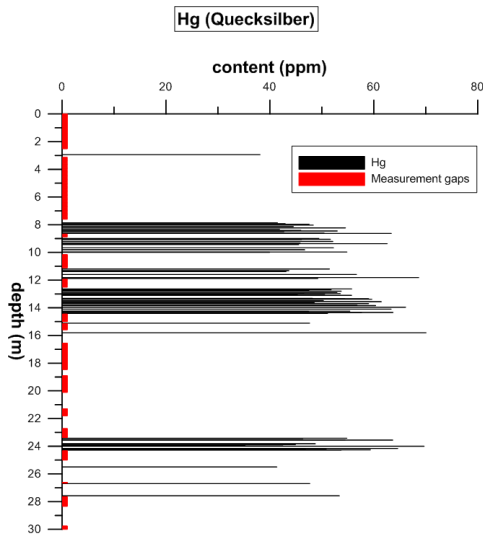


Abb. 15: Quecksilber

Min. Wert: 35,23 ppm

Max. Wert: 70,06 ppm

Min. Tiefe: 2,94 m

Max. Tiefe: 27,58 m

Anzahl gemessene Werte: 79

Mittelwert: 51,71 ppm

In einer minimalen Tiefe von 2,94 m wurde Quecksilber erstmals gemessen, erreicht ab ca. 8 m Tiefe höhere Werte und wurde vermehrt ermittelt bis zu ca. 16 m Tiefe. Ab ca. 23-28 m Tiefe wurde Quecksilber häufig mit teils hohen Gehalten bis zu 70 ppm erkannt und berechnet.

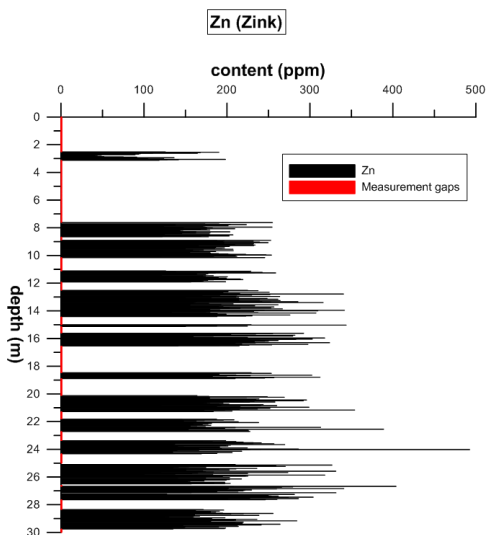


Abb. 16: Zink

Min. Wert: 40,91 ppm

Max. Wert: 492,65 ppm

Min. Tiefe: 2,52 m

Max. Tiefe: 29,75 m

Anzahl gemessene Werte: 640

Mittelwert: 190,2 ppm

Zink wurde fast überall als Spurenelement gemessen, angefangen bei einer Tiefe von 2,52 m, die Werte variieren leicht bis zu ca. 3 m Tiefe. Es folgen Gehalte bis ca. 250 ppm bis zu ca. 13 m Tiefe, dann steigen die Werte mit einem Maximum von 492,65 ppm in ca. 24 m Tiefe und sinken danach auf zuvor gemessene Gehalte.

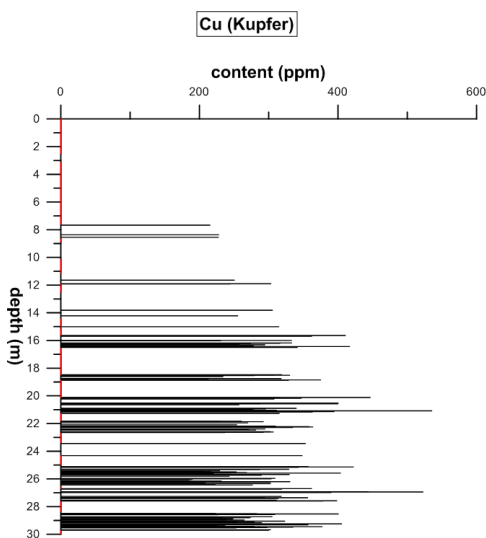


Abb. 17: Kupfer

Min. Wert: 185,47 ppm

Max. Wert: 535,52 ppm

Min. Tiefe: 7,67 m

Max. Tiefe: 29,71 m

Anzahl gemessene Werte: 140

Mittelwert: 301,07 ppm

Kupfer wurde erstmals ermittelt bei -7,67 m mit einem kleinen Gehalt, der fast kontinuierlich steigt bis er bei ca. 21 m Tiefe sein Maximum erreicht. Dann sinkt der Gehalt wieder, um bei ca. 27 m ein zweites Maximum zu erfahren. Mit der Tiefe steigen die Anzahl Messungen, die Werte sinken nach dem 2. Maximum auf unter 400 ppm.

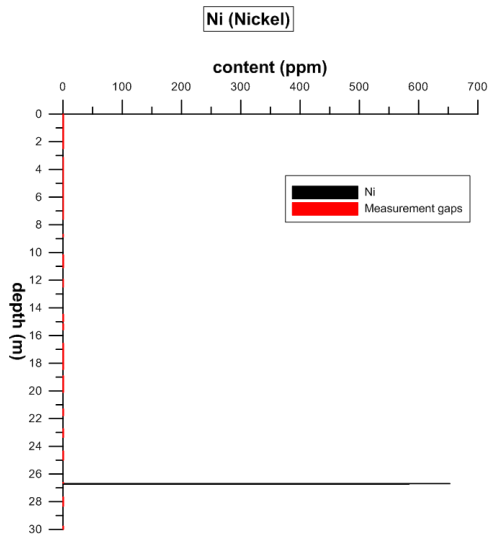


Abb. 18 : Nickel

Min. Wert: 583,95 ppm
Max. Wert: 653,04 ppm
Min. Tiefe: 26,47 m
Max. Tiefe: 26,7 m
Anzahl gemessene Werte: 2
Mittelwert: 618,49 ppm

Die beiden gemessenen Gehalte an Nickel treten zwischen 26 und 27 m Tiefe mit ähnlichen Werten auf, zusätzlich wurde kein Nickel festgestellt.

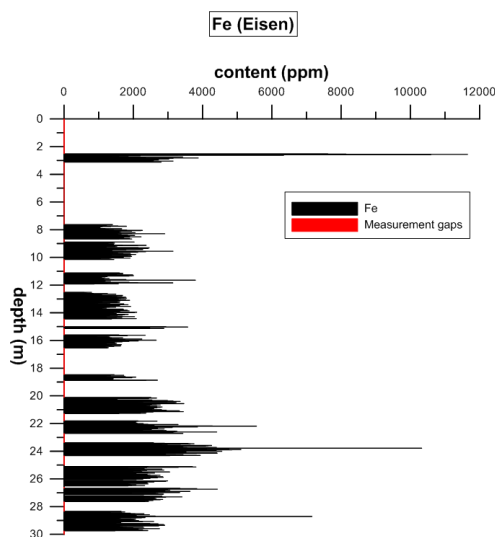


Abb. 19: Eisen

Min. Wert: 538,8 ppm
Max. Wert: 11653,83 ppm
Min. Tiefe: 2,52 m
Max. Tiefe: 29,75 m
Anzahl gemessene Werte: 695
Mittelwert: 2120,68 ppm

Der maximale Eisen-Gehalt wird schon zwischen 2 und 4 m Tiefe erreicht, die restlichen Werte in diesem Bereich sind unter 4000 ppm, ebenso wie die Werte bis ca. 22 m, dort steigen sie an und erreichen ein zweites Maximum bei ca. 24 m Tiefe. Weitere gemessene Gehalte in zunehmender Tiefe liegen meist unter 4000 ppm.

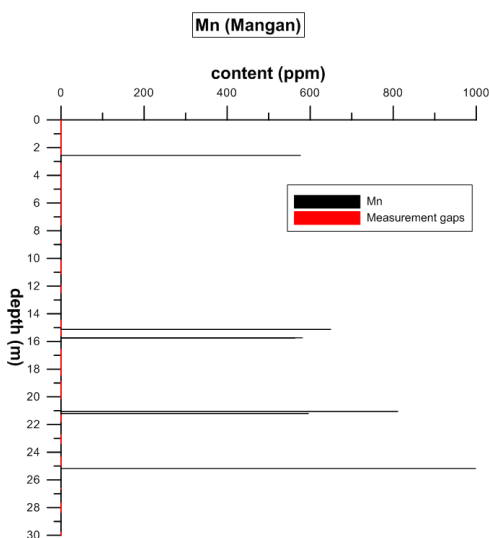


Abb. 20: Mangan

Min. Wert: 538,8 ppm
Max. Wert: 11653,83 ppm
Min. Tiefe: 2,52 m
Max. Tiefe: 29,75 m
Anzahl gemessene Werte: 695
Mittelwert: 2120,68 ppm

Das Element Mangan konnte erstmals zwischen 2 und 3 m Tiefe angezeigt werden, im Bereich zwischen 15 und 16 m Tiefe tritt es mit ähnlichen Gehalten unter 700 ppm auf. Zwischen 24 und 26 m Tiefe hat er zwei Maxima, der höchste Gehalt liegt bei 11653,83 ppm.

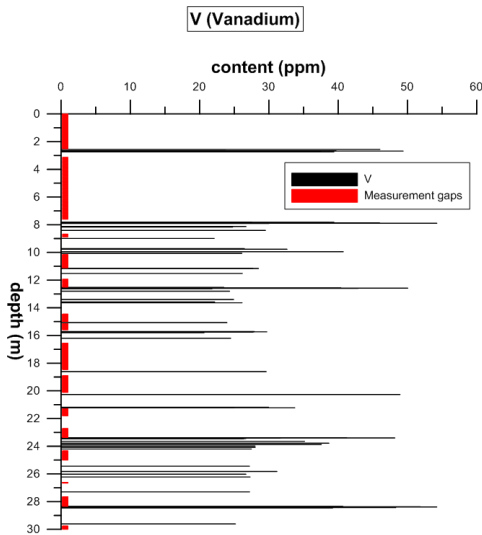


Abb. 21: Vanadium

Min. Wert: 20,65 ppm
Max. Wert: 54,26 ppm
Min. Tiefe: 2,56 m
Max. Tiefe: 29,61 m
Anzahl gemessene Werte: 67
Mittelwert: 33,18 ppm

Vanadium wurde meist gemessen mit Gehalten unter 30 ppm. Es tritt zwischen 2-3 m Tiefe mit hohen Werten bis zu ca. 50 ppm auf und erreicht bei ca. 8 m Tiefe sein Maximum. Im Folgenden variiert es mit Gehalten zwischen 20- 50 ppm. In 28-29 m Tiefe wird ein zweites Maximum erreicht, danach fallen die Werte unter 30 ppm.

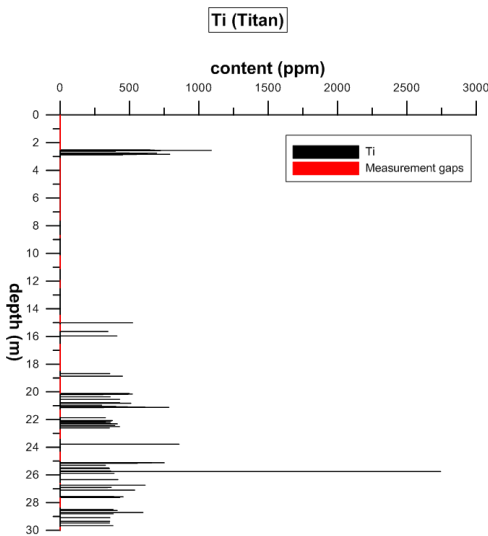


Abb. 22: Titan

Min. Wert: 20,65 ppm
Max. Wert: 54,26 ppm
Min. Tiefe: 2,56 m
Max. Tiefe: 29,61 m
Anzahl gemessene Werte: 67
Mittelwert: 33,18 ppm

Titan erreicht sein zweites Maximum zwischen 2 und 3 m Tiefe, weitere Werte in diesem Tiefenbereich liegen unter 1000 ppm, wie auch die Werte zwischen ca. 15-26 m Tiefe. Bei ca. -26 m wird der Maximalgehalt gemessen, danach wird der Titangehalt wieder geringer, die meisten Werte liegen im Bereich unter 500 ppm.

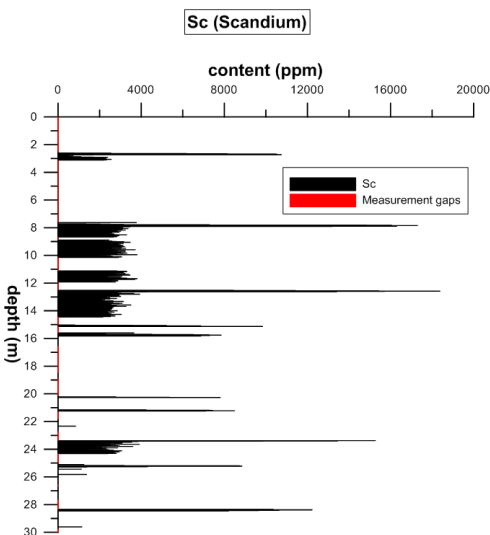


Abb. 23: Scandium

Min. Wert: 513,78 ppm
Max. Wert: 18380,39 ppm
Min. Tiefe: 2,6 m
Max. Tiefe: 29,61 m
Anzahl gemessene Werte: 368
Mittelwert: 3503,91 ppm

Scandium wurde in sehr großer Häufigkeit mit Werten unter 4000 ppm ermittelt, einige Werte übersteigen diese um das Fünffache. Das Maximum liegt in einer Tiefe von ca. 12,5 m.

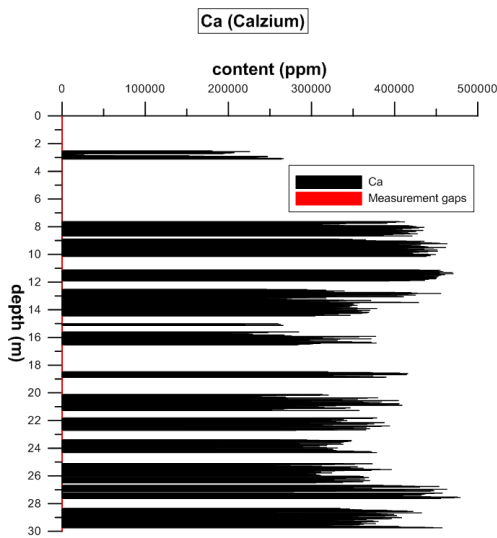


Abb. 24: Calcium

Min. Wert: 10885,27 ppm
Max. Wert: 478893,47 ppm
Min. Tiefe: 2,52 m
Max. Tiefe: 29,75 m
Anzahl gemessene Werte: 694
Mittelwert: 341263,34 ppm

Calcium wurde bei jeder Messung festgestellt, im Bereich zwischen 2-4 m unter 300 000 ppm, in tieferen Bereichen ist der Gehalt deutlich höher und das Maximum wird erreicht zwischen 27-28 m Tiefe.

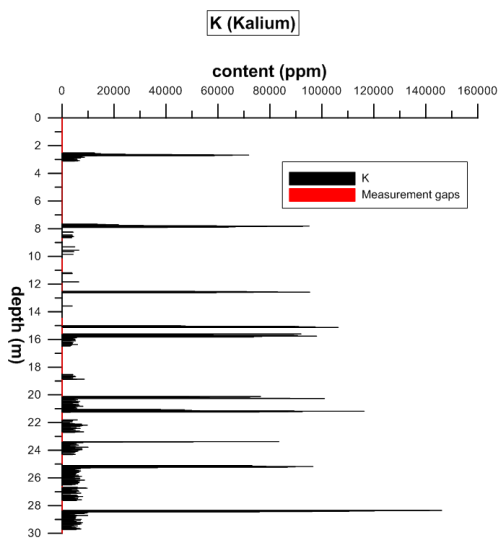


Abb. 25: Kalium

Min. Wert: 2845,62 ppm
Max. Wert: 146149,72 ppm
Min. Tiefe: 2,52 m
Max. Tiefe: 29,73 m
Anzahl gemessene Werte: 403
Mittelwert: 17964,29 ppm

Das Element Kalium wurde vielfach gemessen mit Gehalten, die deutlich unter 10000 ppm liegen. Diese Werte werden wiederholt von sehr hohen Kalium-Werten bis zu 146149,72 ppm übertroffen, das Maximum liegt bei ca. 28,5 m Tiefe.

Gestörte Proben:

Gestörte Probe T8 mil		
Element:	Anzahl Messungen:	Mittelwerte des Gehaltes :
Sb	5	374,40
Sn	2	374,40
Cd	4	164,30
Ag	2	155,31
Sr	11	1204,19
Zn	9	176,93
Cu	3	284,54
Fe	8	832,97
V	4	31,71
Sc	11	5000,3
Ca	11	290085,39
K	11	99663,06

Tab. 4: Messzahlen und Messergebnisse der gestörten Probe T8 mil

Gestörte Probe T8 sup		
Element:	Anzahl Messungen:	Mittelwerte des Gehaltes:
Ag	1	104,83
Sr	21	996,71
Zn	18	114,17
Cu	4	192,95
Fe	10	503,38
V	5	35,95
Sc	17	4437,69
Ca	21	182209,50
K	20	56983,88

Tab. 5: Messzahlen und Messergebnisse der gestörten Probe T8 sup

7.2 Mikroskopie

Mit dem Polarisationsmikroskop (Objektiv 6, 170/-) wurden folgende Proben untersucht: Ban II, 7 (023-028); Ban II, 8 (T8 mil, sup & (029-036)); Ban II, 9 (037-046); Ban II, 10 (047-055) und Ban II, 11 (056). Diese gestörten Proben sind nach den zahlenmäßig identischen Bohrkernen mit der Tiefe einzuordnen und bilden den Nachfall. In nachfolgender Tabelle sind die mikroskopisch untersuchten Proben mit ihrer Kernbezeichnung und dem Ergebnis dargestellt.

Kernabschnitt	Probenbezeichnung	Ergebnis	
Ban II, 7	023	Keine Tephra	
	024	Geringer Tephrenanteil	
	025	Geringer Tephrenanteil	
	026	Geringer Tephrenanteil	
	027	Mittlerer Tephrenanteil	
	028	Mittlerer Tephrenanteil	
	Ban II, T8	mil	Mittlerer Tephrenanteil
		sup	Großer Tephrenanteil
Ban II, 8	029	Mittlerer Tephrenanteil	
	030	Mittlerer Tephrenanteil	
	031	Mittlerer Tephrenanteil	
	032	Großer Tephrenanteil	
	033	Mittlerer Tephrenanteil	
	034	Großer Tephrenanteil	
	035	Großer Tephrenanteil	
	036	Großer Tephrenanteil	
	Ban II, 9	037	Großer Tephrenanteil
		038	Großer Tephrenanteil
039		Großer Tephrenanteil	
040		Mittlerer Tephrenanteil	
041		Mittlerer Tephrenanteil	
042		Mittlerer Tephrenanteil	
043		Mittlerer Tephrenanteil	
044		Großer Tephrenanteil	
045		Großer Tephrenanteil	
046		Mittlerer Tephrenanteil	
Ban II, 10	047	Mittlerer Tephrenanteil	
	048	Geringer Tephrenanteil	
	049	Geringer Tephrenanteil	
	050	Keine Tephra	
	051	Keine Tephra	
Ban II	055	Keine Tephra	
	056	Keine Tephra	

Tab. 6: Ergebnisse der Tephrenuntersuchung

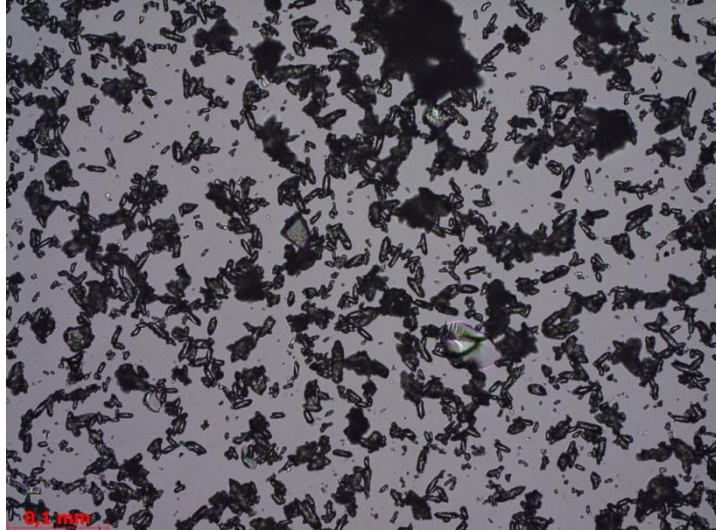


Abb. 26: Ban II, 7/017

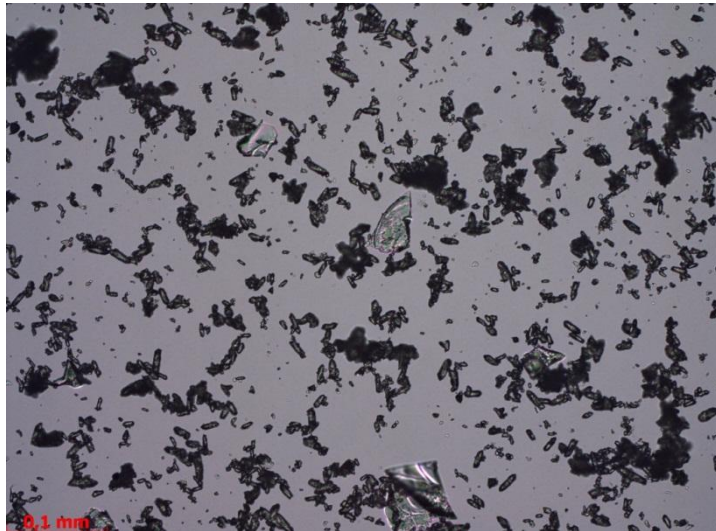


Abb. 27: Ban II, 7/013

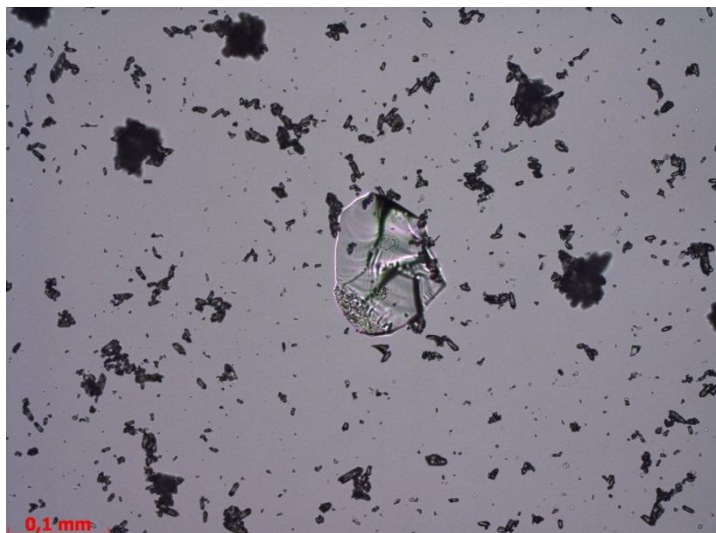


Abb. 28: Ban II, 7/011

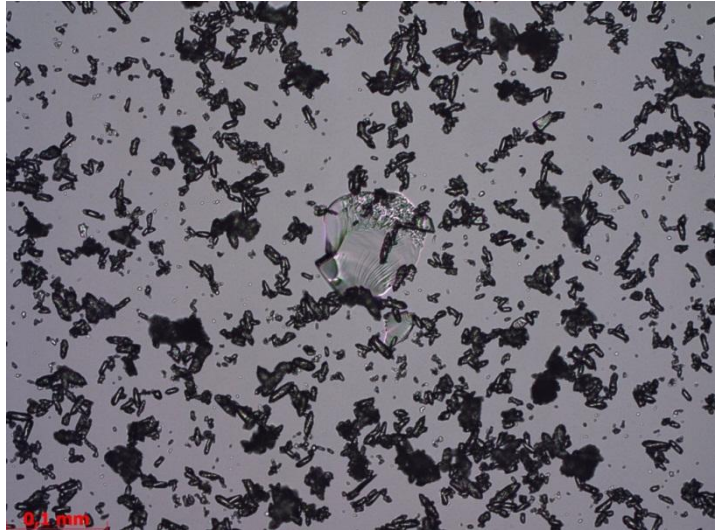


Abb. 29: Ban II, 7/018

7.3 XRD

Die gestörte Probe BAN II T8 sup wurde mit der Methode der Röntgendiffraktometrie gemessen und ergab die in Tab. 7 aufgelisteten Minerale und Anteile. In Abb. 29 ist das erzeugte Linienspektrum der Probe zu sehen.

Mineral	Anteil (gerundet)
Calzit	87
Albit	0,03
Quarz	0,3
Epidot	0,2
Anhydrit	0,1
Magnesiumcalzit	11,5
Gips	2

Tab. 7: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

BAN-2.8 SUP

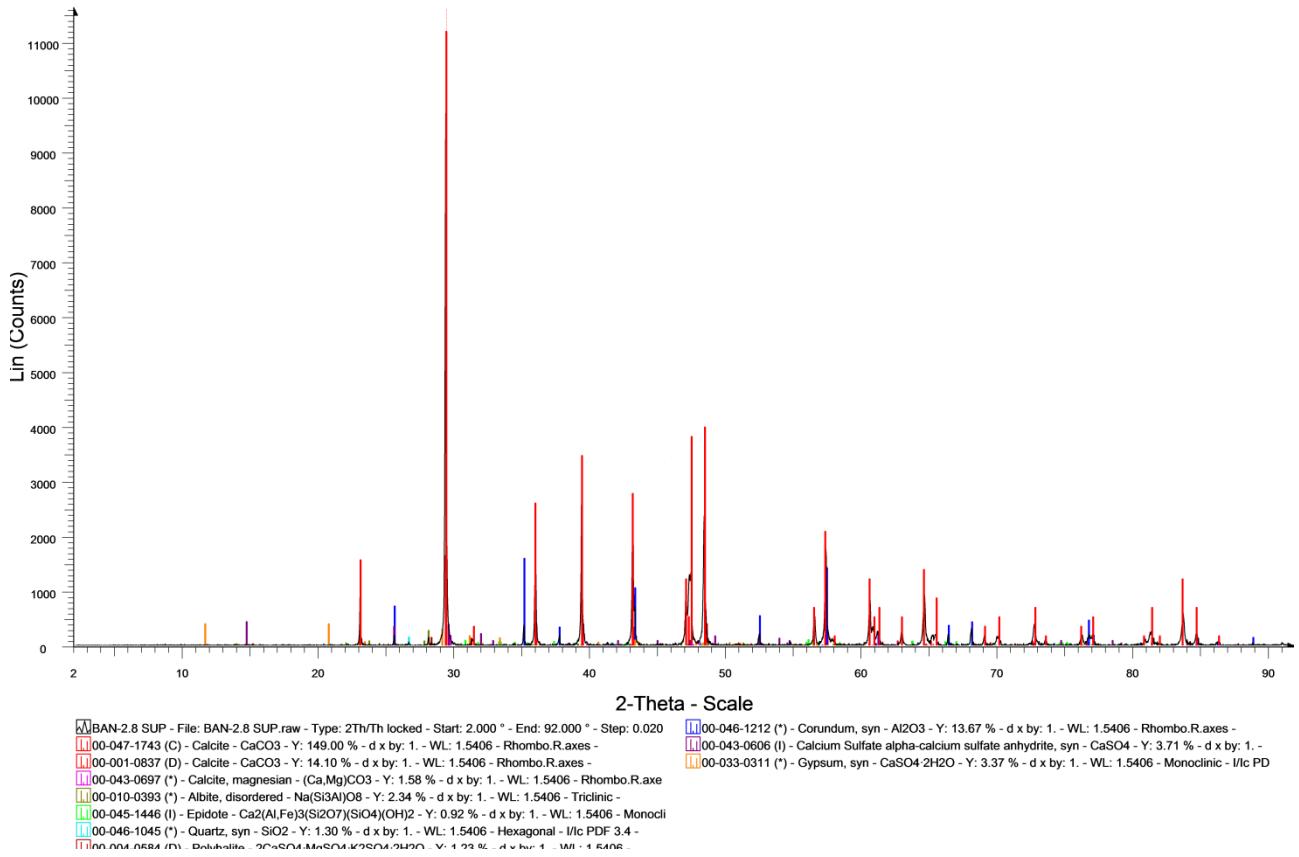
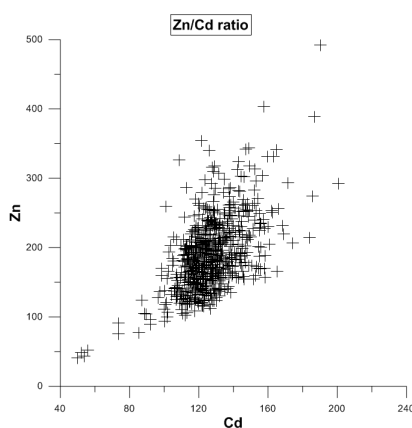


Abb. 30: Linienspektrum der XRD-Analyse

8.Diskussion:

Die Ergebnisse der RFA-Messungen sollten kritisch betrachtet werden, da es einige Fehlerquellen diesbezüglich geben kann. Die Zeitspanne einer Messung kann deutlich über den gemessenen Anteil eines Elementes entscheiden, ebenso kann eine schlechte Haltung des Geräts während des Messvorgangs das Ergebnis verfälschen. Zusätzlich dazu erfolgte eine nur geringe Datenaufnahme während der Bohrung und das verursachte Unstimmigkeiten und fehlende Nachweise für die jeweilige Bohrkernlänge, deren Tiefe, die genaue Tiefe der gestörten Proben etc. Des Weiteren ist die stratigraphische Schichtabfolge der Sedimente durch das Auftreten von Turbiditen und die damit verbundene Aufwirbelung der Sedimente im Banyoles See stark verändert. Die Durchmischung der Schichten wird einerseits durch die Resuspension, als auch durch den kontinuierlichen Neueintrag von Sedimenten durch die unterirdischen Zuflüsse begünstigt. Daraus folgt, dass eine scharfe stratigraphische Abgrenzung der Schichtfolgen nicht möglich ist. Aus den Daten der RFA und XRD, sowie den mikroskopischen Untersuchungen zeigt sich, dass die lakustrinen Sedimente hauptsächlich aus Calcit und Magnesiumcalcit bestehen. Die von der RFA gemessenen Anteile von Elementen ergeben, dass die Werte von allen Elementen, bis auf Rubidium, Mangan und Vanadium deutlich über dem „normalen“ Wert liegen, der für die jeweiligen Elemente als Mittelwert in Böden, Gesteinen etc. von KABATA-PENDIAS, A. (2001) sowie dem Geochemical Atlas (http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html) angegeben werden. Demnach liegt der Antimon-Gehalt beispielsweise bis zu ca. 3700 Mal höher als der Mittelwert an Antimon in Karbonatgesteinen. Aus dem Geochemical Atlas ergibt sich für Zinn ein ähnliches Ergebnis, aber auch die These, dass erhöhte Gehalte wie sie hier in den lakustrinen Sedimenten von Banyoles gemessen wurden, für ein warmes und feuchtes Klima sprechen können. Demnach könnten die erhöhten Zinn-Werte in den Tiefen zwischen 14 und 16 m auf eine leichte Klimaschwankung hinweisen.



Das Element Cadmium wurde in signifikant hohen Werten gemessen. Laut KABATA-PENDIAS, A. (2001) ist Cadmium aufgrund der Geochemie häufig vergesellschaftet mit Zink. Da Zink ebenfalls hohe Anteile aufweist, könnte der hohe Cadmium-Gehalt in Zusammenhang damit stehen. Aus der Abbildung (Abb.31) ergibt sich die Vergesellschaftung dieser beiden Elemente sehr klar.

Abb. 31: Zn/Cd ratio

Das Verhältnis Zn: Cd ist vorrangig 1:1 bis 1,6:1 mit geringen Abweichungen. Ein auffälliger Zusammenhang in den Darstellungen mit der Tiefe zwischen Zink und Cadmium ist nicht ersichtlich.

Der Gehalt an Zink in Karbonaten, die im Arbeitsgebiet vorherrschend sind, ist nach KABATA-PENDIAS, A. (2001) gering. Deutlich höher ist er in magmatischen Gesteinen, tonhaltigen Sedimenten, Schiefer und Oberböden. Dies lässt sich im Vergleich zu den von der RFA gemessenen Werten nicht bestätigen. Diese Werte besagen, dass der Zink-Gehalt mit der Tiefe ansteigt und erst ab einer Tiefe von 24 m nach dem Maximalwert abflacht. Die dem Zink nachgesagte Vergesellschaftung mit Blei trifft auf die Sedimente des Banyoles Sees nicht zu.

Ein Blei-Gehalt konnte nur zweimal ermittelt werden, diese Werte übersteigen abermals die üblichen Werte, die für kalkige Sedimente von KABATA-PENDIAS, A. (2001) angegeben werden. Blei kann jedoch hoch konzentriert sein in Calciumkarbonatpartikeln, ein direkter Zusammenhang zwischen Calcium und Blei ist aber nicht erkennbar, da Calcium in großen Mengen und fortwährend festgestellt wurde, während Blei nur zweimal gemessen werden konnte.

Der hohe Calcium-Anteil in den Seesedimenten war zu erwarten durch die karbonatischen Gesteine im Einzugsgebiet, die Verkarstung und Dedolomitisierung. Er wurde ferner bestätigt durch die mikroskopischen Untersuchungen an den Sedimenten und die XRD-Analyse der gestörten Probe T8 sup, die einen Hauptanteil an Calcit und Magnesiumcalcit aufzeigt (Tab.7 & Abb.3). Ein hoher Karbonateintrag kann laut VOGEL et al., (2009) ein Indiz für warme Klimabedingungen sein, da dieser aber aus eben genannten Gründen zu erwarten ist, kann eine solche Interpretation in Bezug auf den Banyoles See nicht erfolgen.

Calcium und Strontium zeigen eine starke Korrelation miteinander, wie in (Abb.32) zu sehen. In der

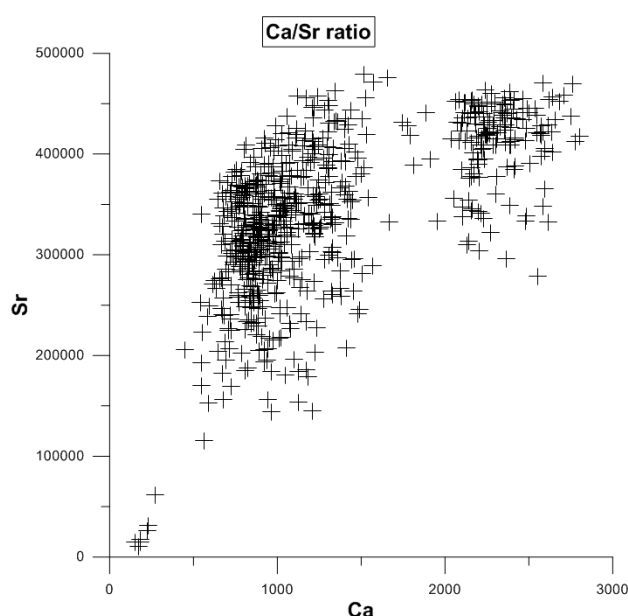
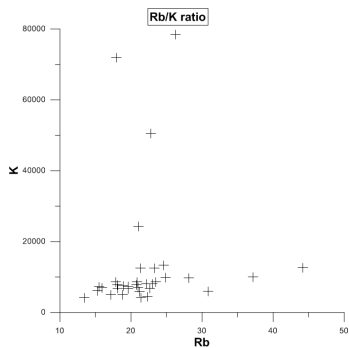


Abbildung sieht man zwei deutliche Bereiche der Datenkonzentrationen, Strontium steht dabei in einem Verhältnis von 1:150 bis 1:500 und 1:160 bis 1:200 zu Calcium. Die geochemischen und biochemischen Eigenschaften von Strontium sind denen von Calcium sehr ähnlich, deshalb ist Strontium häufig assoziiert mit Calcium und stark angereichert in Evaporiten (KABATA-PENDIAS, A. 2001). Dies ist eine mögliche Erklärung für den hohen Strontium Gehalt in den Sedimenten. Strontium gilt laut VOGEL et al., (2009) in erhöhten Konzentrationen als Indiz für Tephra.

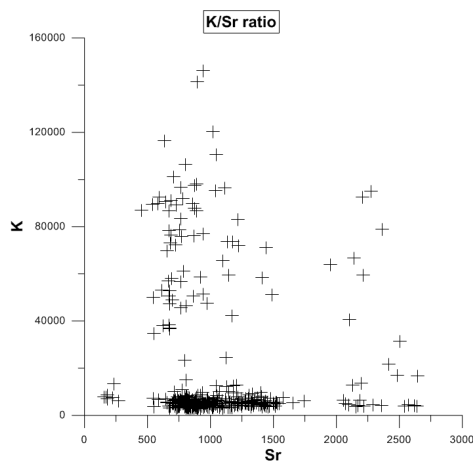
Abb. 32: Ca/Sr ratio

Diese Annahme kann in Bezug auf die Sedimente des Banyoles Sees bestätigt werden. In den Bereichen der hohen Anteile an Strontium im Bohrkern konnten mit dem Mikroskop Aschen identifiziert werden. Hinzukommend gelten erhöhte Kalium-Werte als Anzeiger für Tephren (VOGEL et al., 2009). Eine signifikante Erhöhung der Werte in den betreffenden Teufen ist indes nicht erkennbar, kennzeichnend sind dagegen die deutlichen Anstiege der Kalium-Anteile zu Beginn der Messung der jeweiligen Bohrkern und die großen Unterschiede zwischen den



gemessenen Kaliumwerten. Eine geringe Korrelation der Kalium- und Rubidium-Werte kann im Verhältnis von 400:1 bis zu 1000:1 gesehen werden (Abb.33), sie ist aber nicht sehr deutlich, es weichen mehrere Werte deutlich von der Beziehung dieser beiden Elemente zueinander ab. Das Verhältnis der Kalium- zu den Strontium-Werten ist hingegen ausgeprägter, (13:1 bis 7:1) allerdings weichen auch wieder einige Daten von dem genannten Kalium zu Strontium-Verhältnis ab (siehe Abb. 34).

Abb. 33: Rb/K ratio



Die Rubidium-Anteile wurden merklich öfter und in höheren Konzentrationen ermittelt in geringen Tiefen von 2-3 m Tiefe, als in Bereichen größerer Teufe, im Kontrast dazu ist der Silber-Gehalt in den Sedimenten deutlich höher in tieferliegenden Bereichen. Die von KABATA-PENDIAS, A. (2001) beschriebenen niedrigen Silbergehalte in NE-Spanien für kalkhaltige Gebiete werden deutlich überschritten.

Abb. 34: K/Sr ratio

Die Internetquelle des Geochemical Atlas (http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html) schildert geringere Anteile von Quecksilber in Sedimenten, hohe Konzentrationen in der tiefen Kruste, dem oberen Mantel der Erde und in Bereichen von Störungszonen. Da sich im östlichen Bereich des Sees eine Störung befindet, könnte es einen Zusammenhang geben zwischen den hohen Gehalten an Quecksilber und der Störung. Da die Gehalte indes nicht gleichmäßig auftreten und die Tiefe der Störung nicht bekannt ist und somit ihre Auswirkung auf den Quecksilber-Gehalt nicht abgeschätzt werden können, sollte dieser Zusammenhang kritisch betrachtet werden.

Kupfer wird tendenziell von Karbonaten ausgeschlossen laut KABATA-PENDIAS, A. (2001), der errechnete Mittelwert für die Messungen am Banyoles Kern liegt dennoch bei 301,07 ppm und die

Häufigkeit des Vorkommens nimmt mit der Tiefe zu. Eine deutliche Beziehung zwischen dem Kupfer- und Eisengehalt in den Sedimenten liegt nicht vor. Eisen ist ein sehr häufiges Element in Gesteinen und Böden. In kalkigen und alkalischen Böden unter ariden Klimata herrscht häufiger ein Mangel an Eisen (KABATA-PENDIAS, A. 2001). Aus den RFA-Messungen ist ersichtlich, dass der höchste Eisengehalt oberflächennah liegt. Bis auf wenige Ausnahmen, sind die Werte deutlich niedriger als das Maximum. Eisen zeigt verschiedene Korrelationen mit mehreren Elementen, wie in folgender Abbildung (Abb.35) zu sehen.

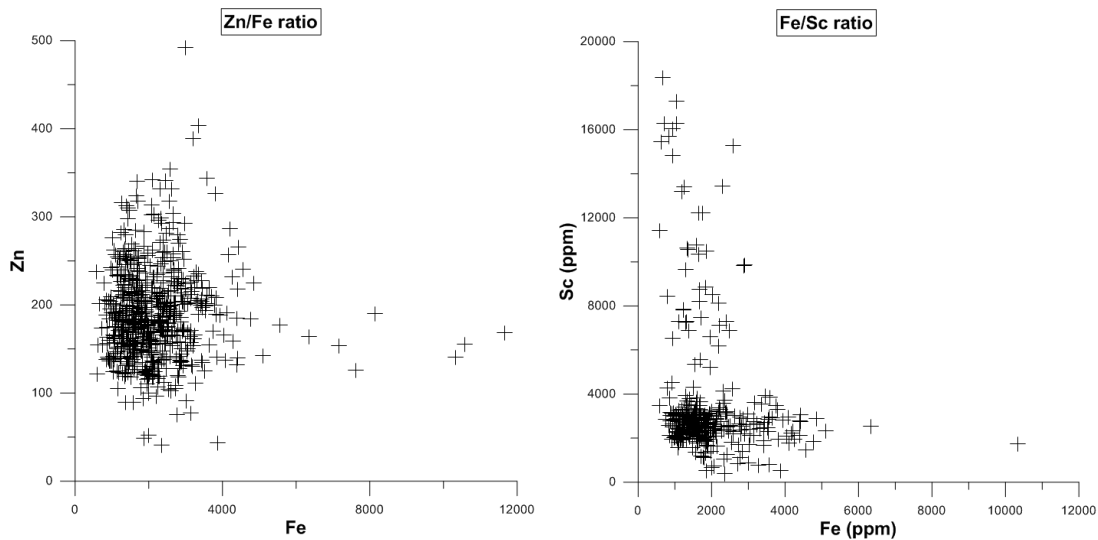


Abb. 35: Zn/Fe ratio & Fe/Sc ratio

Das Verhältnis von Zink zu Eisen hat eine Beziehung von 1:13 bis 1:40 zueinander, die Daten streuen nur gering in andere Verhältnisbereiche. Eisen und Scandium haben eine primäre Beziehung von 1:1 und 1:2 zueinander; steigt jedoch der Scandium-Gehalt, bleibt der Eisenanteil gering. Signifikant ist bei der Darstellung des Scandium-Gehaltes mit der Tiefe, dass die Werte zu Beginn eines Messvorgangs an einem Kern, wie auch bei dem Element Kalium, sehr hoch sind und deutlich höher sind als die weiteren ermittelten Anteile. Laut dem Geochemical Atlas können hohe Werte auf Verkarstungen zurückgeführt werden (http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html).

Die Elemente Mangan und Nickel wurden nur vereinzelt gemessen; Nickel in tieferen Bereichen, Mangan lässt sich keiner Tiefe zuordnen. Der durchschnittliche Gehalt von Mangan in Gesteinen misst 350-2000 ppm, der errechnete Mittelwert aus den RFA-Daten ist etwas höher bei 2120,68 ppm. Ein hoher Gehalt kann auf Böden in ariden und semiariden Gebieten deuten (KABATA-PENDIAS, A. 2001).

Vanadium wurde vielfach ermittelt, an der Höhe der Werte ist keine Verteilung zu erkennen. Laut (http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html) ist der Gehalt in karbonatischen Sedimenten deutlich unter den gemessenen Werten, höhere Werte sind in feinkörnigen, tonigen Bereichen anzutreffen. Das Element Titan wurde vermehrt in der Tiefe festgestellt, die Werte bleiben bis auf den merklich höheren Maximalwert in demselben Bereich. Ein hoher Titangehalt kann für einen terrestrischen Einfluss sprechen und ist ein Indikator für mafische und ultramafische Gesteine (http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html).

9. Fazit und Ausblick

Es ist gelungen, anhand der Datenlage und den mikroskopischen Untersuchungen typische Vergesellschaftungsmuster zwischen den Elementen, Verteilungsmuster mit der Tiefe und eine Verbindung des Elementes Strontium mit dem Vorkommen von vulkanischer Asche aufzuzeigen. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist demzufolge eine geeignete Methode um geochemische Untersuchungen an Sedimenten durchzuführen. Zusätzlich hat sich die Polarisationsmikroskopie als zweckmäßige Methode zur Erkennung von vulkanischen Aschen herausgestellt. Nach VOGEL et al. (2009) ist eine Korrelation der Tephra mit weiteren Elementen wie Chrom und Zirkon, als auch anhand von Messungen der magnetischen Suszeptibilität möglich. Interessiert man sich also für die Identifikation von Tephren anhand der Zusammensetzung der Elemente, wäre es gewinnbringend die Gehalte an Chrom und Zirkon in den Sedimenten zu ermitteln, sowie die magnetische Suszeptibilität zu messen. Überdies wäre es sinnvoll, die von der RFA ermittelten Daten zu überprüfen, da diese stark von der Messzeit, der richtigen Handhabung des Gerätes und dem radiogenen Isotop zur Bestrahlung der Probe abhängen. Klimarelevante Informationen aus den Elementgehalten zu erhalten ist problematisch, da die stratigraphische Abfolge der Sedimentschichten wie in Kapitel 8 (Diskussion) schon erwähnt wurde, durch die Resuspension der Sedimente und den Neueintrag von Elementen in den See durch unterirdischen Karstquellen, gestört ist. Die Tephra, die in den Sedimenten enthalten ist, stammt vermutlich aus der dem Banyoles See nahe gelegenen Olotregion.

Die Verwendung von weiteren unterschiedlichen Verfahren wie der Ostracodenuntersuchung oder der Nutzung einer stationären RFA zur Erfassung von multi-proxy-data könnte viel versprechend sein.

Eine weitere interessante Datierungsmöglichkeit bietet die Uran/Thorium Methode, sie könnte an den Calzit-reichen Sedimenten in Tiefen zwischen 11-12 m und 27-28 m angewendet werden.

Literaturverzeichnis

- Araña, V., Aparicio, A., Martín Escorza, C., García Cacho, L., Ortiz, R., Vaquer, R., Barberi, E., Ferrara, G., Albert, J.F. & Gassiot, X. (1983): El volcanismo neógeno-cuaternario de Cataluña, Caracteres estructurales, petrológicos y geodinámicos, *Acta Geol. Hisp.* 18, pp. 1–17.
- 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.
- 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., Colomer, J., Fernando, H.J.S. (2000): Fluidization of sediments in a conical basin by subterranean springs: relevance to Lake Banyoles. *Aquatic Sciences* 62, 79-90.
- Casamitjana, X., Colomer, J., Roget, E. & Serre, T. (2006): Physical Limnology in Lake Banyoles. *Limnetica*, 25(1-2): 181-188.
- Clavell, E. (1991): *Geologia del petrol de les conques Terciaries de Catalunya* (Ph.D thesis); Barcelona, Universitat de Barcelona, 437 p.
- Colomer, J., Ross, J.A. & Casamitjana, X. (1998): Sediment entrainment in karst basins. *Aquatic Sciences* 60,338-358.
- Dugmore, A.J. & Newton, A. (2009): *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Series: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 2009, XXVIII. Tephrochronology (987-988).
- Enache, M.D. & Cumming B.F. (2006): The morphological and optical properties of volcanic glass: a tool to assess density-induced vertical migration of tephra in sediment cores. *Journal of Paleolimnology*35: 661-667.
- Gallart, J., Pous, J., Boix, F. & Hirn, A. (1991): Geophysical constraints on the crustal structure of the Olot Volcanic Area, northeastern Iberian Peninsula. *Journal for Volcanology and Geothermal Research*. Volume 47, Issues 1-2, Pages 33-44.
- Heiken, G. & Wohlerz, K. (1985): *Volcanic Ash*. University of California Press, Berkeley, 246 pp.
- Hendrix, M.S. (2009): *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Series: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 2009, XXVIII. Continental Sediments, Lake Systems (193-194).
- Higginson, M.J. (2009): *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Series: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 2009, XXVIII. Geochemical proxies (341-352).
- Kabata-Pendias, A. (2001): *Trace Elements in Soils and Plants*, Third Edition. CRC Press.
- Kalnicky, D.J., Singhvi, R. (2001): Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83, 93-122. Published by Elsevier Science B.V.

- Kleinstück, K.H., Wehner, B. & Richter, K. (1981): RÖNTGEN FLUORESZENZ ANALYSE, Anwendung in Betriebslaboratorien. Physikalische Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), S.19-44.
- Litt, T., Bauer, A., Goslar, T., Merkt, J. & Balaga, K. (2001): Correlation and synchronization of Lateglacial continental sequences in northern central Europe based on annually laminated lacustrine sediments. *Quaternary Science Reviews* 20: 1233-1249.
- Moreno, A., González-Sampériz, P., Morellón, M., Valero-Garcés, B.L., Fletcher, W.J (2010): Northern Iberian abrupt climate change dynamics during the last glacial cycle: A view from lacustrine sediments. *Quaternary Science Reviews* 06.031.
- Moreno-Amich, R. & Garcia-Berthou, E. (1989): A new bathymetric map based on echo-sounding and morphometrical characterization of the Lake Banyoles (NE Spain). *Hydrobiologia* 185:83-90.
- Mulisch, M. & Welsch, U. (2010): *Romeis - Mikroskopische Technik*. 18. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
- Okrusch, M. & Matthes, S. (2005): *Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Springer-Lehrbuch, 7. Auflage.
- Pérez-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.
- Reeves Jr., C.C. (1968): *Introduction to Palaeolimnology Developments in Sedimentology No.11*. Elsevier Publishing Company, New York.
- Reimann, C., De Caritat, P. (1998): *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer Verlag.
- Schönwiese, C.D. (2003): *Klimatologie*, 2.Auflage, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart.
- Soler, M., Serra, T., Casamitjana, X. & Colomer, J. (2009): High sedimentation rates in a karstic lake associated with hydrothermal turbid plumes (Lake Banyoles, Catalonia, NE-Spain). *Sedimentary Geology*, Volume 222, Issues 1-2, Pages 5-15.
- Tapponier, P. (1977): Evolution tectonique du système Alpin en Méditerranée: poinçonnement et écrasement rigide-plastique, *Bull. Soc. Géol. Fr.* XIX, pp. 437–460 7.
- Vogel, H., Zanchetta, G., Sulpizio, R., Wagner, B. & Nowaczyk, N. (2009): A tephrostratigraphic record for the last glacial-interglacial cycle from Lake Ohrid, Albania and Macedonia. *Journal of Quaternary Science* 25(3) 320-338.
- Zeyen, H.J. & Banda, E. (1989): 2 1/2 and 3 dimensional interpretation of magnetic anomalies in the central-southern Pyrenees (Spain), *Geodyn. Acta* 53 (3), pp. 229–236.
- Zolitschka, B. & Enters, D. (2009): *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Series: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 2009, XXVIII. Lacustrine Sediments (485-488).

Internet:

06.06.11: <http://www.tu-dresden.de>

[/biw/geotechnik/geologie/studium/download/minanalyse/abschnitt2.pdf](http://www.tu-dresden.de/biw/geotechnik/geologie/studium/download/minanalyse/abschnitt2.pdf)

13.06.11: <http://www.uni-koeln.de/sfb419/>

20.06.11: http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html

26.06.11: [http://www.iaac.tu-](http://www.iaac.tu-clausthal.de/dienstleistungen/ausstattung/polarisationsmikroskop/)

[clausthal.de/dienstleistungen/ausstattung/polarisationsmikroskop/](http://www.iaac.tu-clausthal.de/dienstleistungen/ausstattung/polarisationsmikroskop/)

26.06.11: <http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/Mikroskopie/mikroskopische%20Verfahren%2007.pdf>

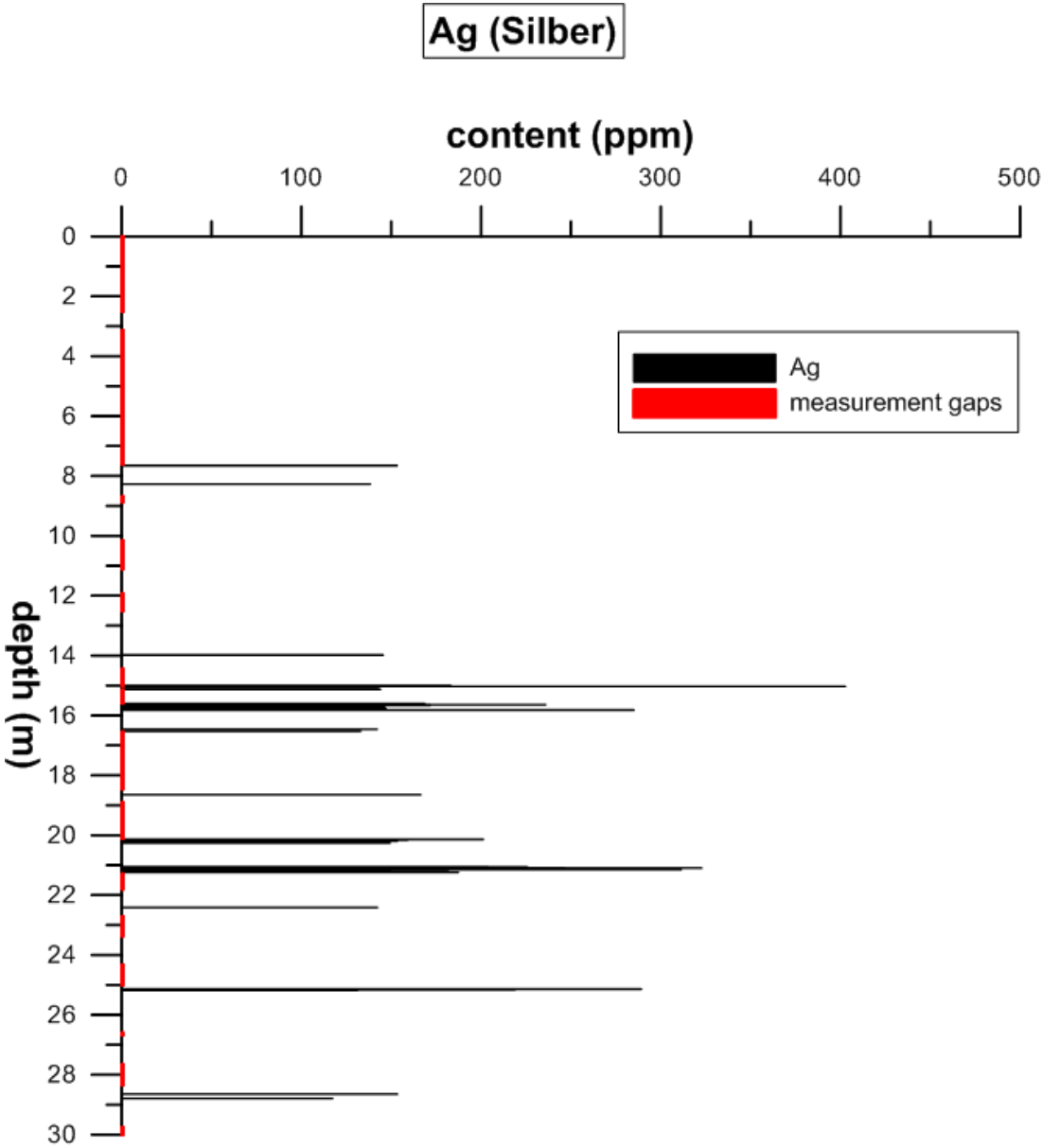
Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Geographische Lage des Banyoles Sees	3
Abb. 2: A Luftbild des Banyoles Sees mit der Stadt Banyoles ESE des Sees. B Bathymetrische Karte des Banyoles Sees, welche die einzelnen Karstsenken abbildet (verändert nach CASAMITJANA et al., 2006)	5
Abb. 3: Geologischer Schnitt des Arbeitsgebietes (SE) (aus SOLER et al., 2009).....	6
Abb. 4: A Allgemeine Schichtung eines Sees. B Zum Vergleich: Schichtung des Banyoles Sees (nach COLOMER et al., 1998).....	7
Abb. 5: Schematische Darstellung eines Sees mit allochthoner und autochthoner Sedimentation (aus http://www.uni-koeln.de/sfb419/)	8
Abb. 6: Lithofazies eines Bohrkerns mit entsprechenden MS-, K-, Zr- & Sr-Werten (VOGEL et al., 2009)	12
Abb. 7: Darstellung eines Polarisationsmikroskops mit Analysator und Polarisator (verändert nach http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/Mikroskopie/mikroskopische%20Verfahren%2007.pdf)	13
Abb. 8: Antimon	16
Abb. 9: Zinn	17
Abb. 10: Cadmium.....	17
Abb. 11: Silber.....	17
Abb. 12: Strontium.....	18
Abb. 13: Rubidium.....	18
Abb. 14: Blei.....	18
Abb. 15: Quecksilber.....	19
Abb. 16: Zink.....	19
Abb. 17: Kupfer.....	19
Abb. 18 : Nickel.....	20
Abb. 19: Eisen.....	20
Abb. 20: Mangan	20
Abb. 21: Vanadium.....	21
Abb. 22: Titan	21
Abb. 23: Scandium.....	21
Abb. 24: Calcium	22
Abb. 25: Kalium	22
Abb. 26: Ban II, 7/017	24
Abb. 27: Ban II, 7/013	24
Abb. 28: Ban II, 7/011	24
Abb. 29: Ban II, 7/018.....	25
Abb. 30: Linienspektrum der XRD-Analyse	26
Abb. 31: Zn/Cd ratio.....	27
Abb. 32: Ca/Sr ratio.....	28
Abb. 33: Rb/K ratio.....	29
Abb. 34: K/Sr ratio.....	29
Abb. 35: Zn/Fe ratio & Fe/Sc ratio	30

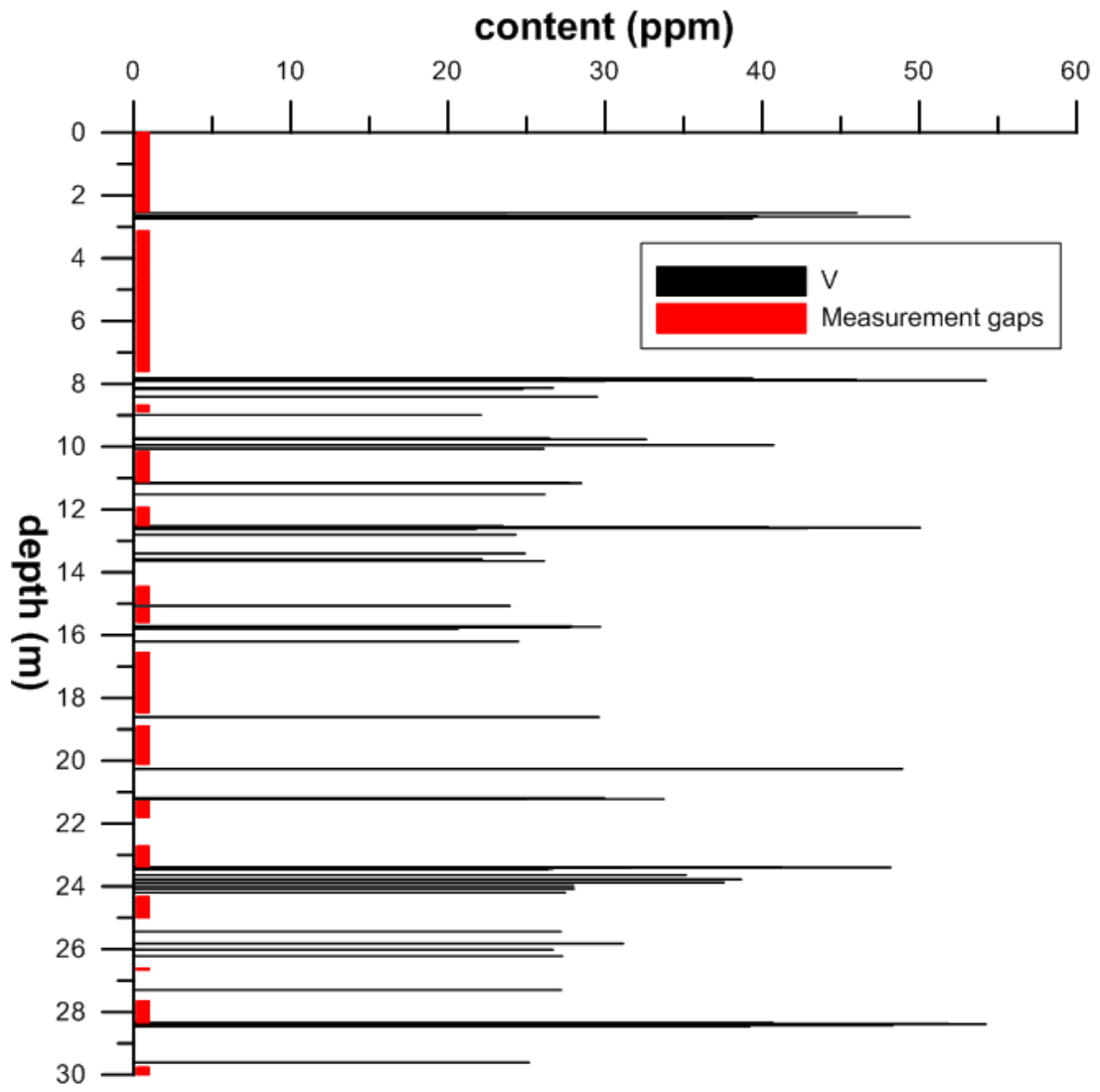
Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bohrkerne mit entsprechender Nummer, verzeichneter Tiefe & reeller Länge	15
Tab. 2: Bohrkerne mit neuer Tiefe.....	15
Tab. 3: Gestörte Proben mit Messnummern & Anzahl Messungen	16
Tab. 4: Messzahlen und Messergebnisse der gestörten Probe T8 mil.....	22
Tab. 5: Messzahlen und Messergebnisse der gestörten Probe T8 sup	23
Tab. 6: Ergebnisse der Tephrenuntersuchung.....	23
Tab. 7: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie	25

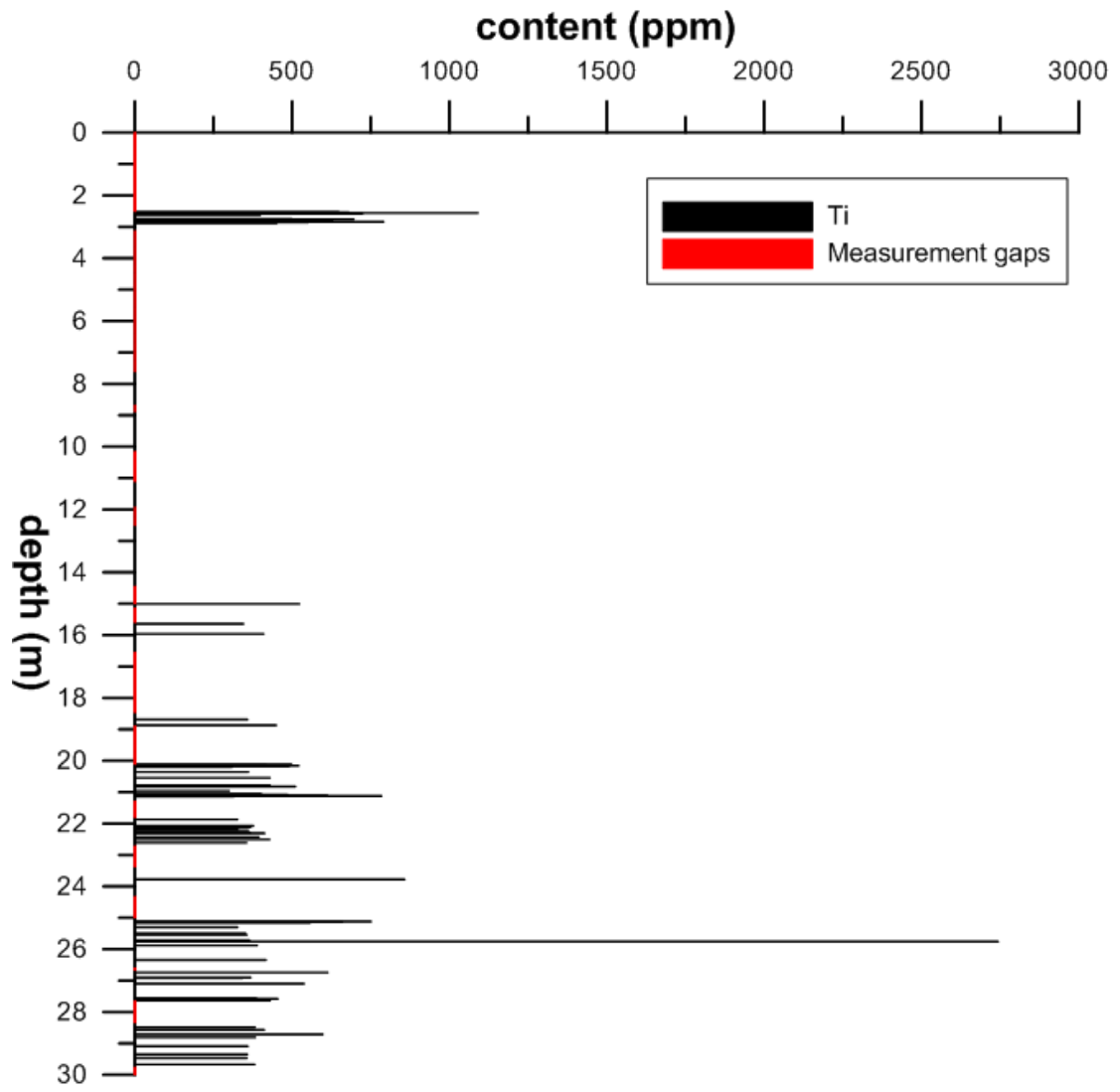
Anhang A RFA Plots



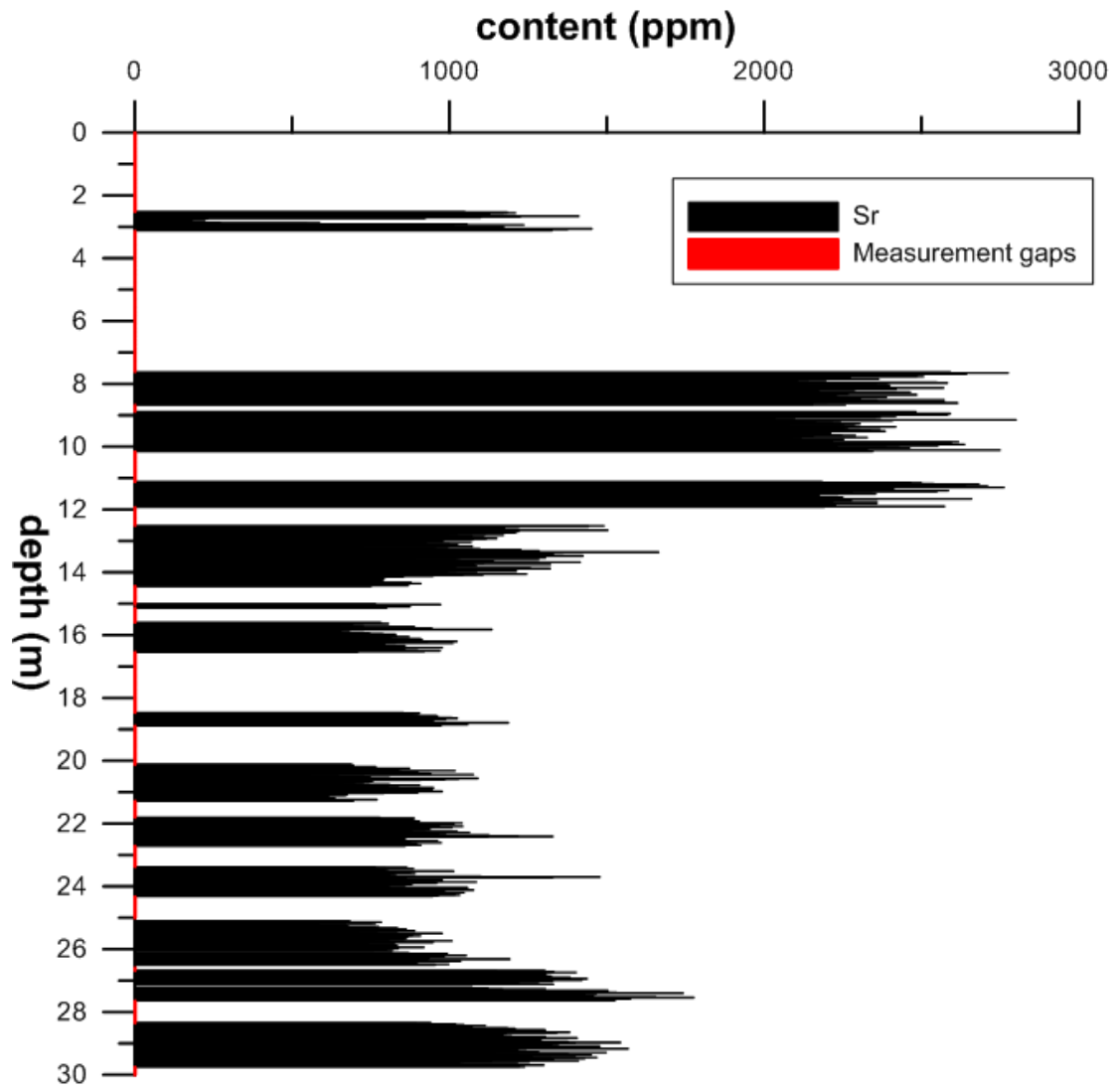
V (Vanadium)



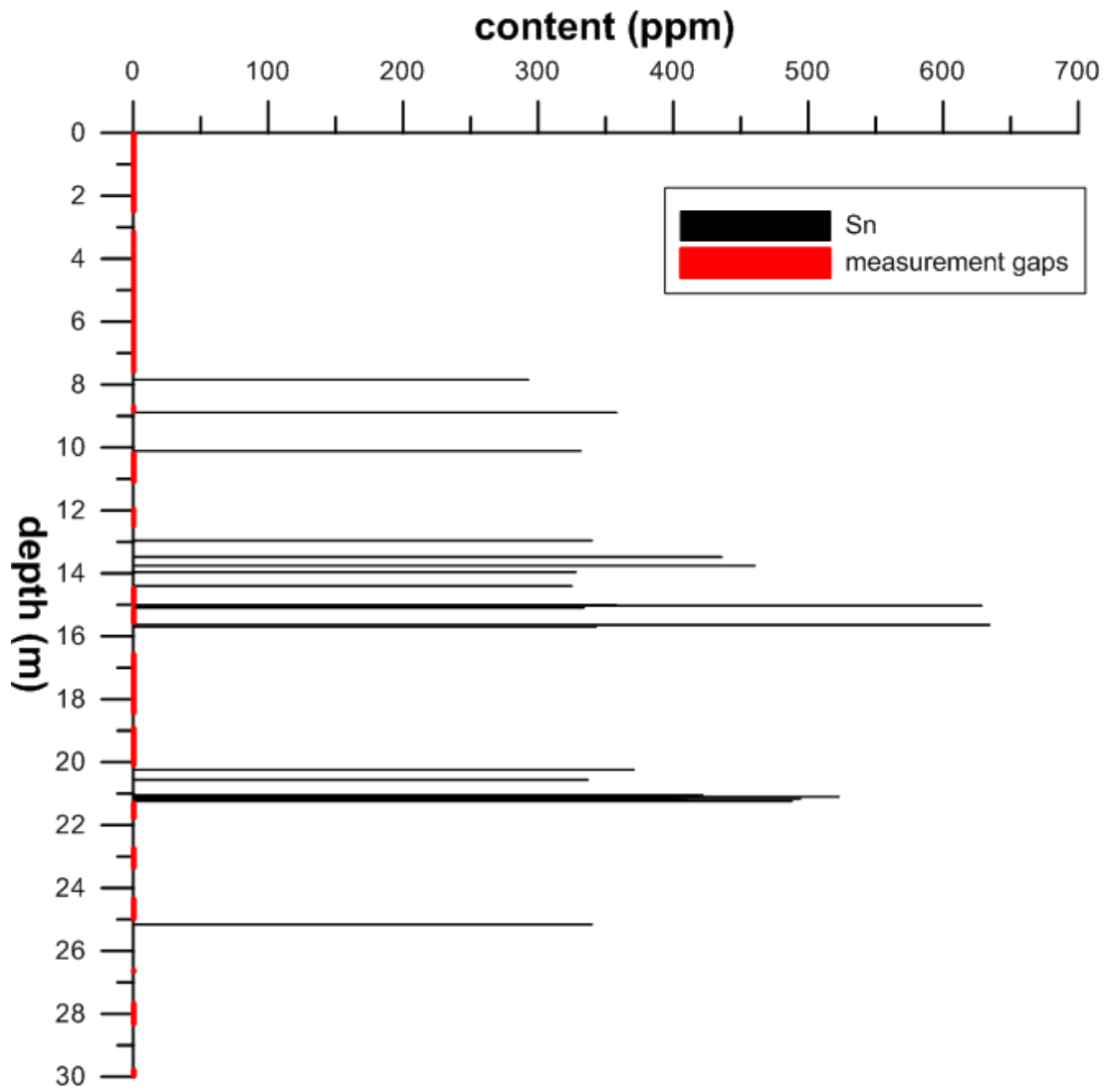
Ti (Titan)



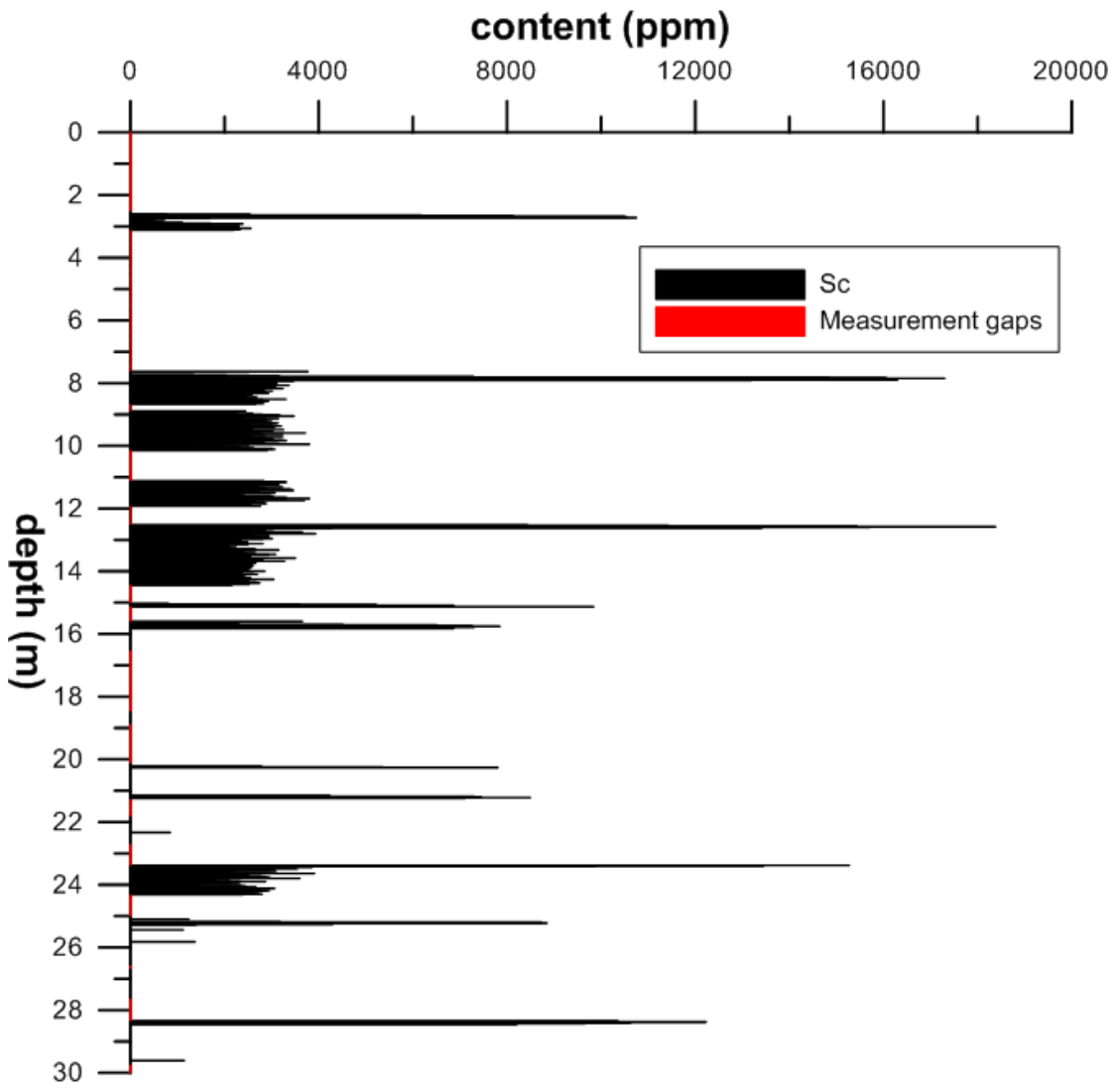
Sr (Strontium)



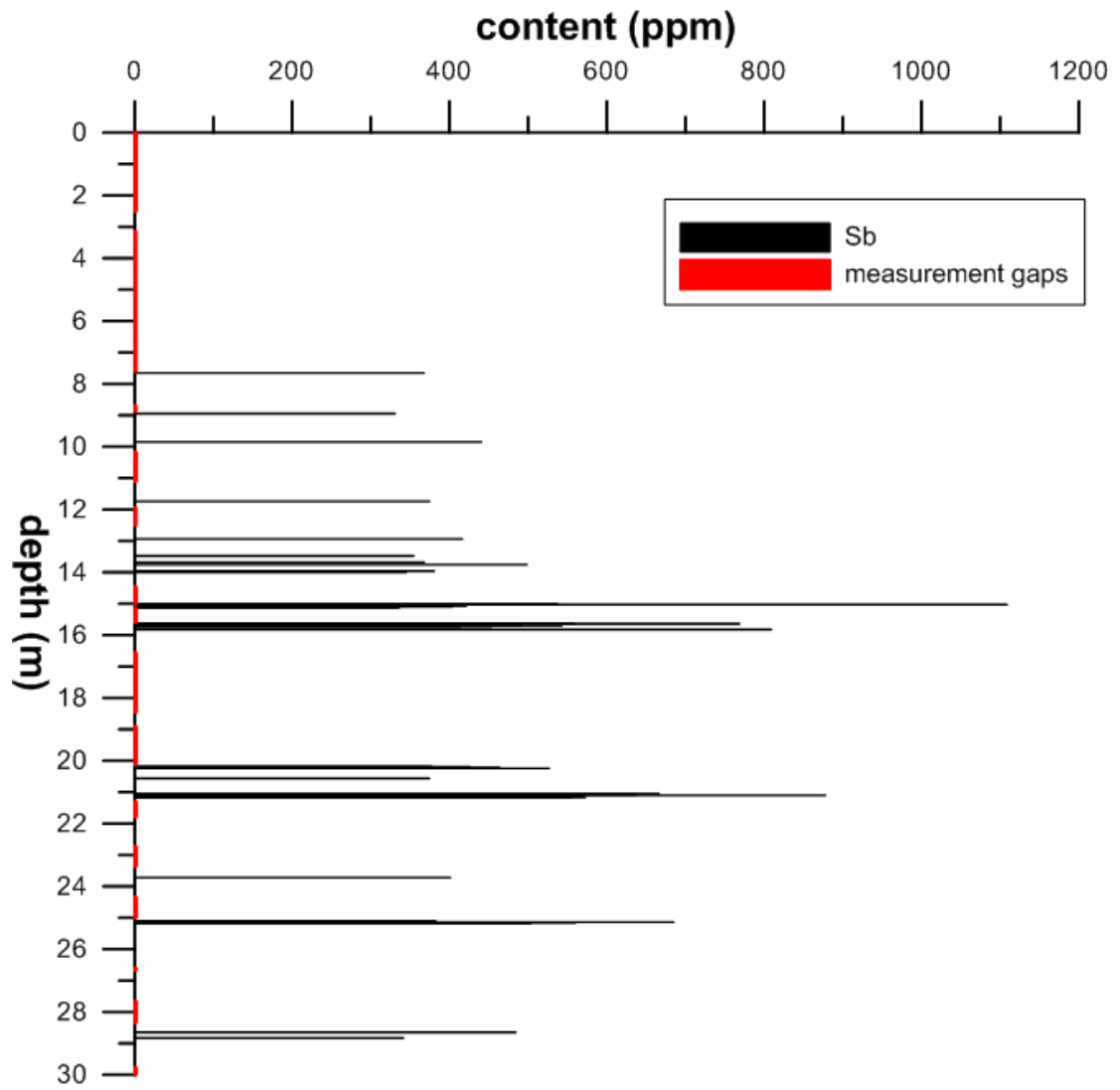
Sn (Zinn)



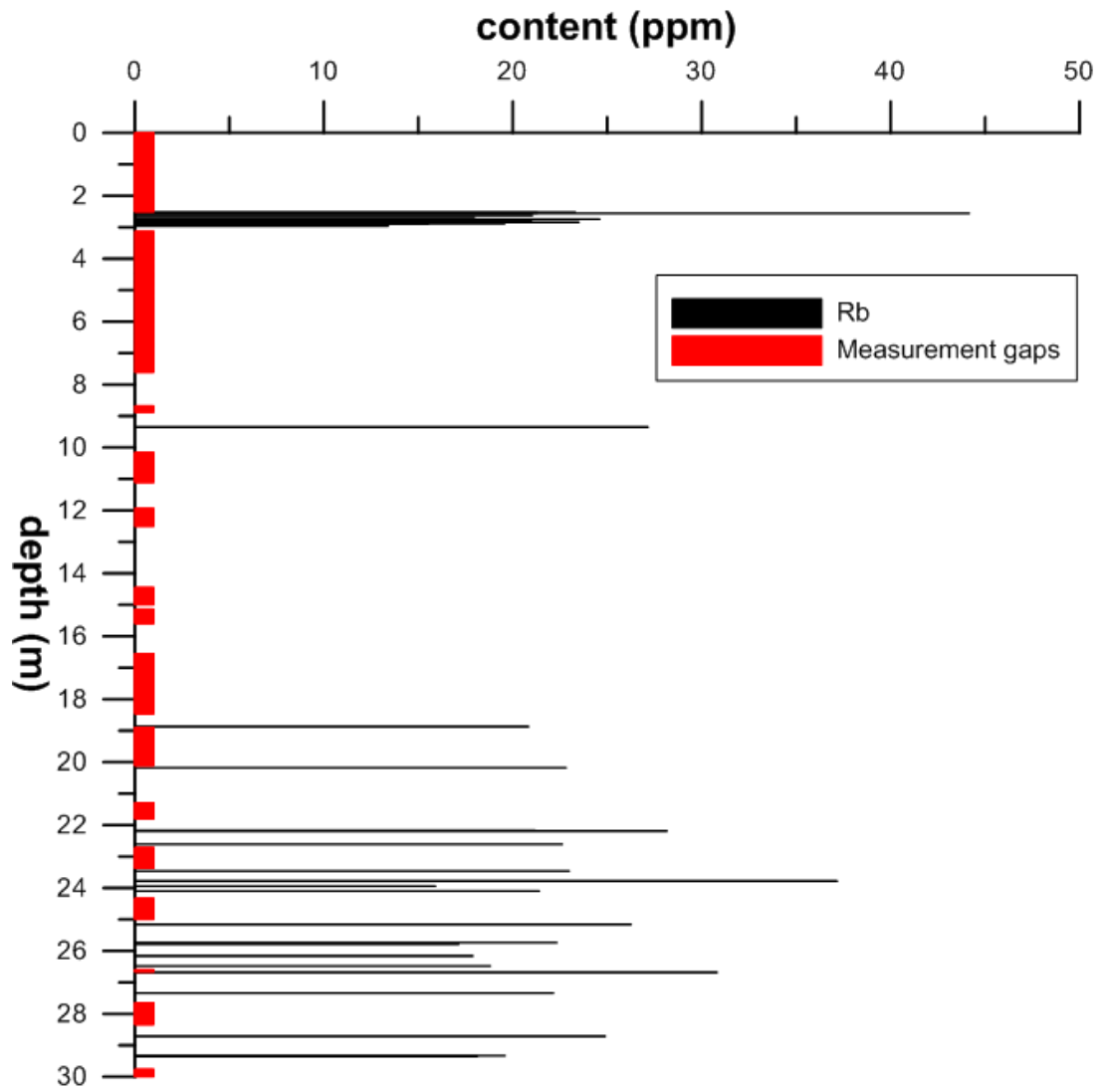
Sc (Scandium)



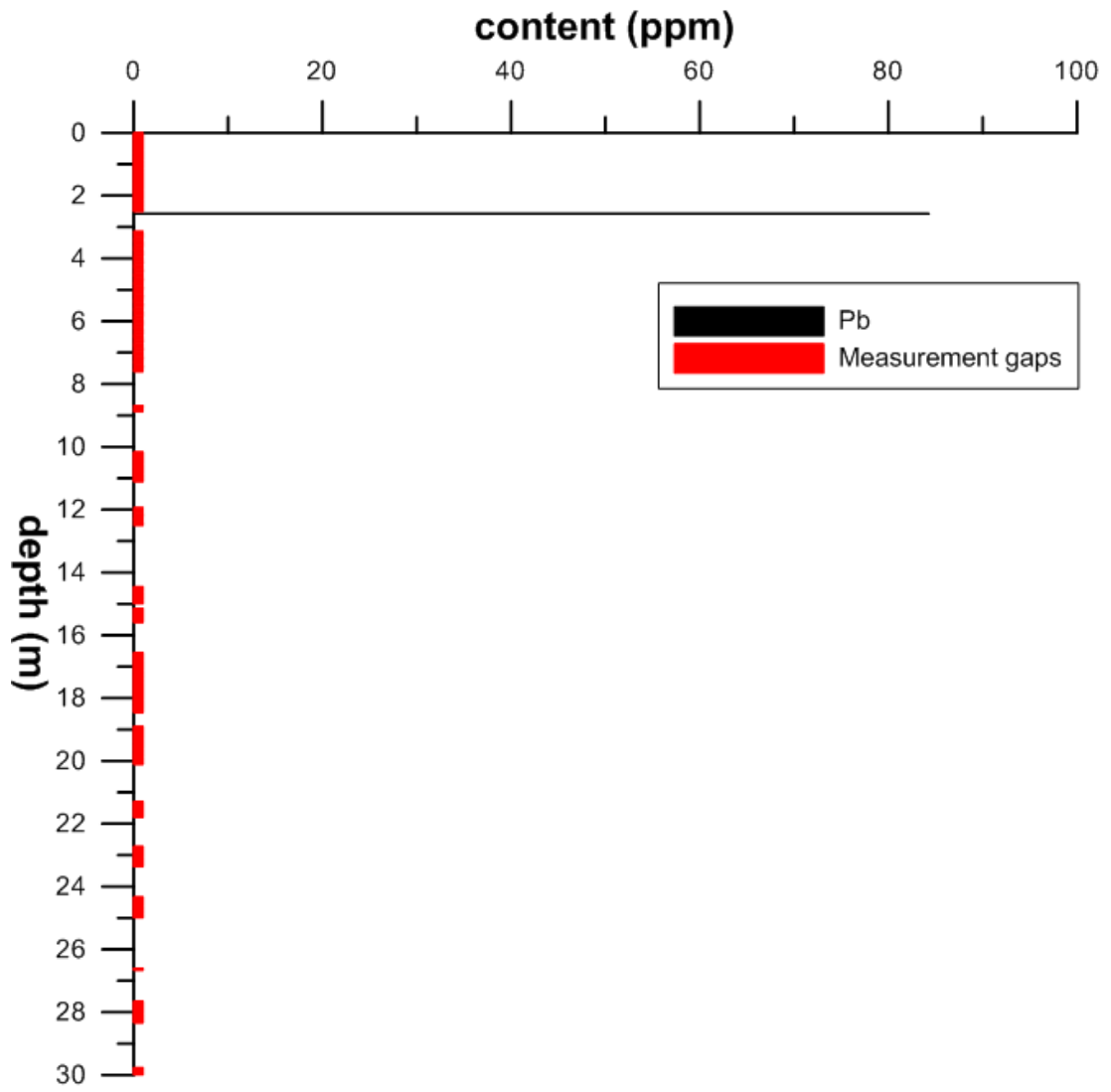
Sb (Antimon)



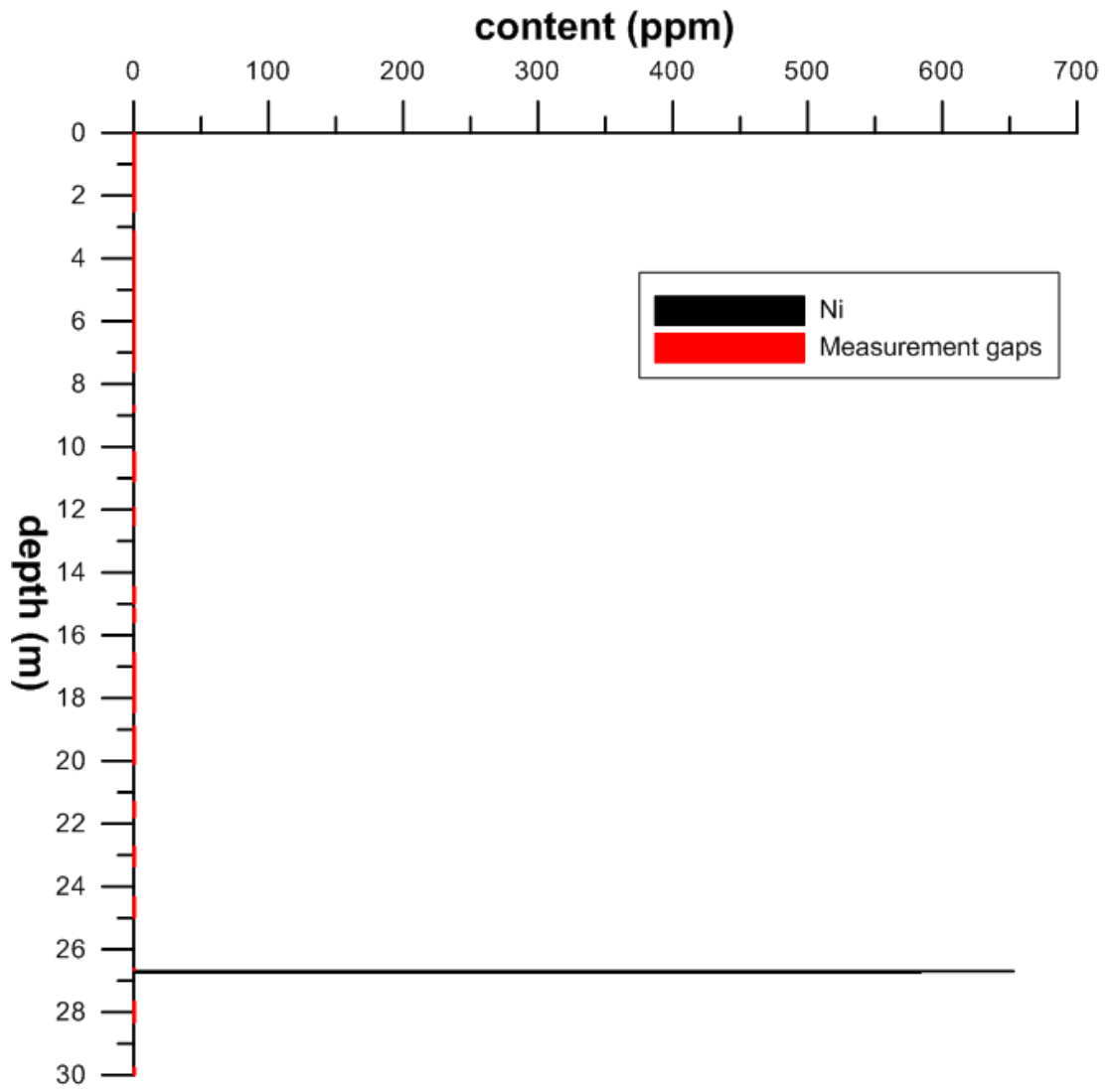
Rb (Rubidium)



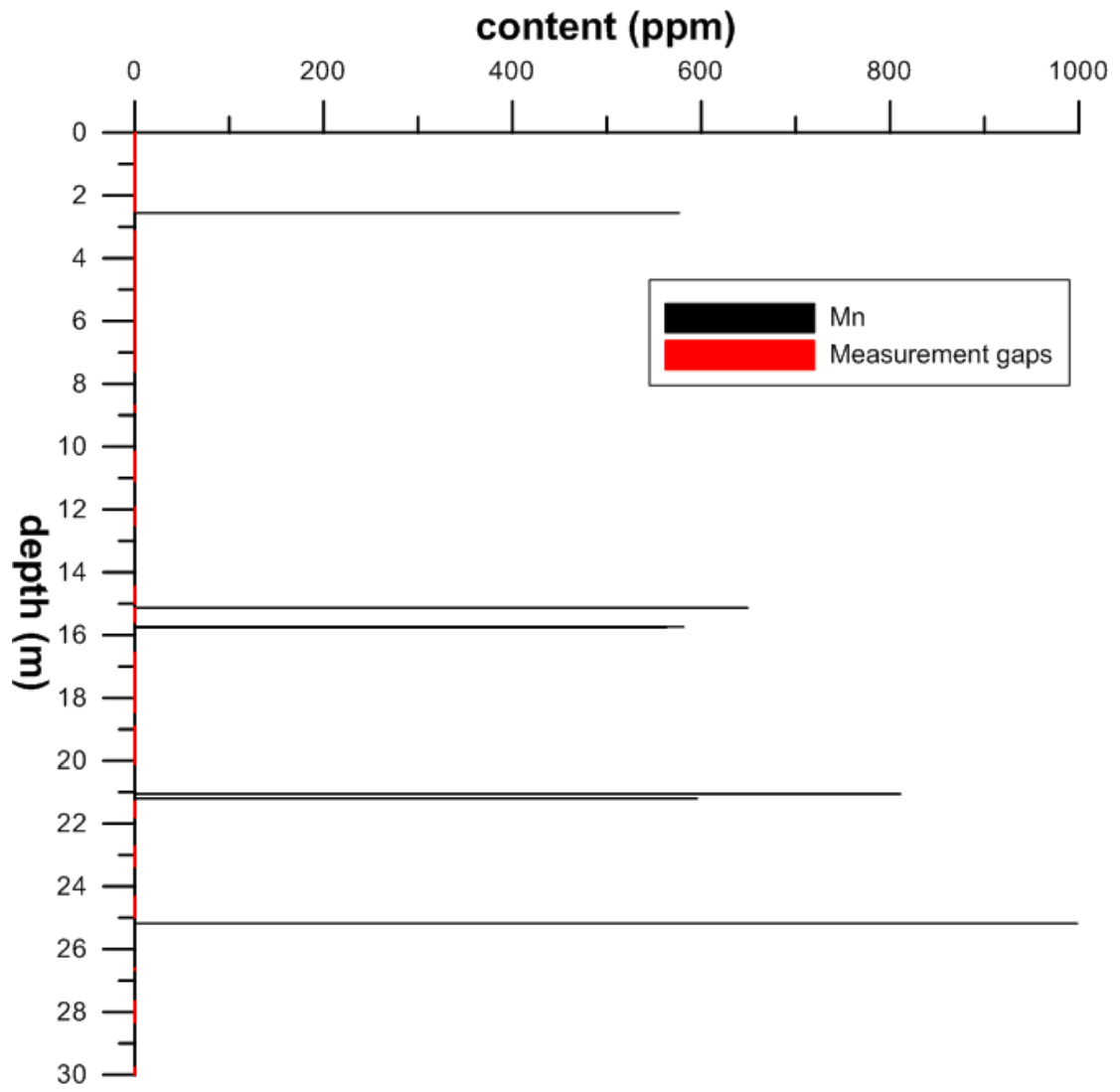
Pb (Blei)



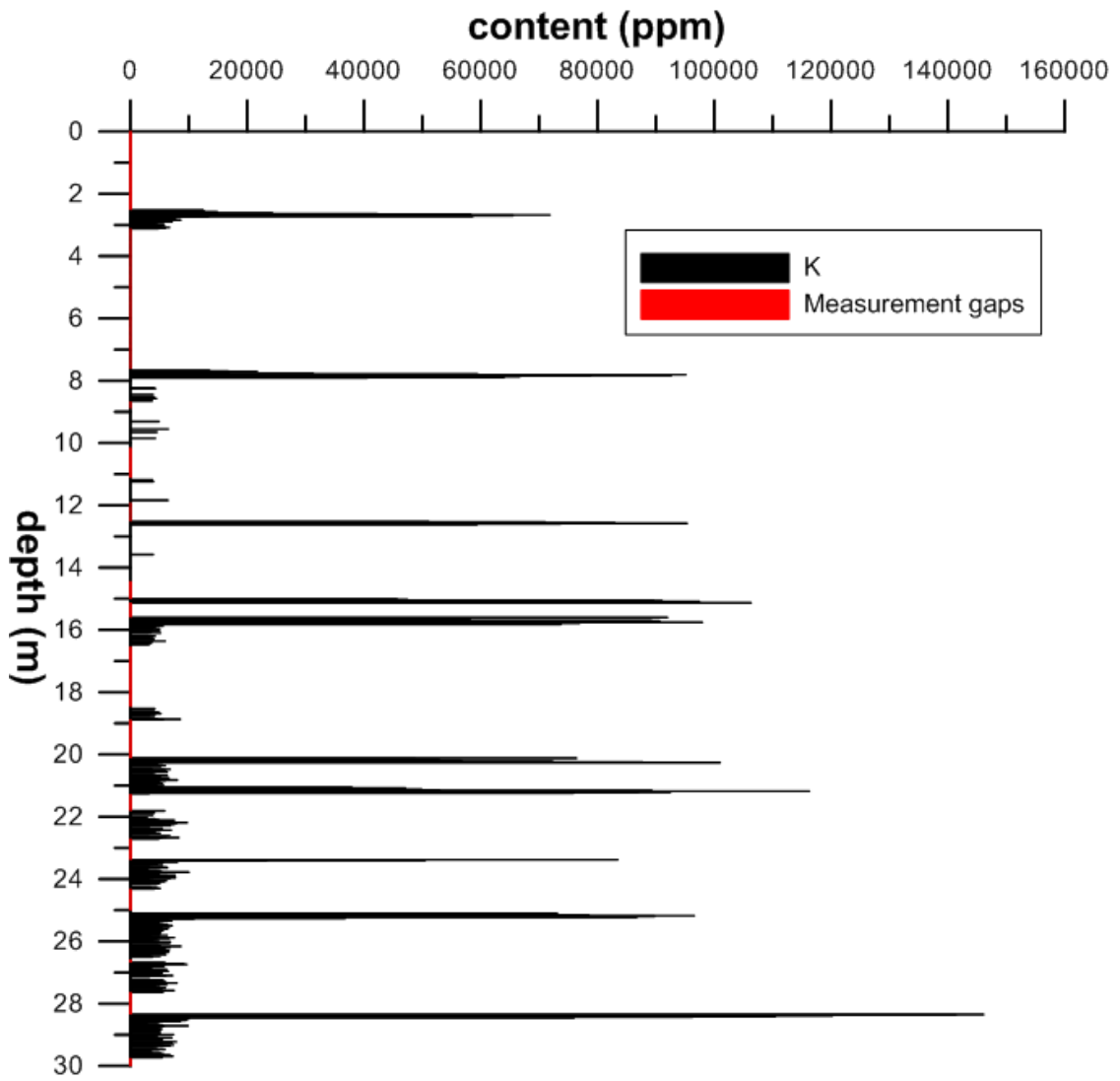
Ni (Nickel)



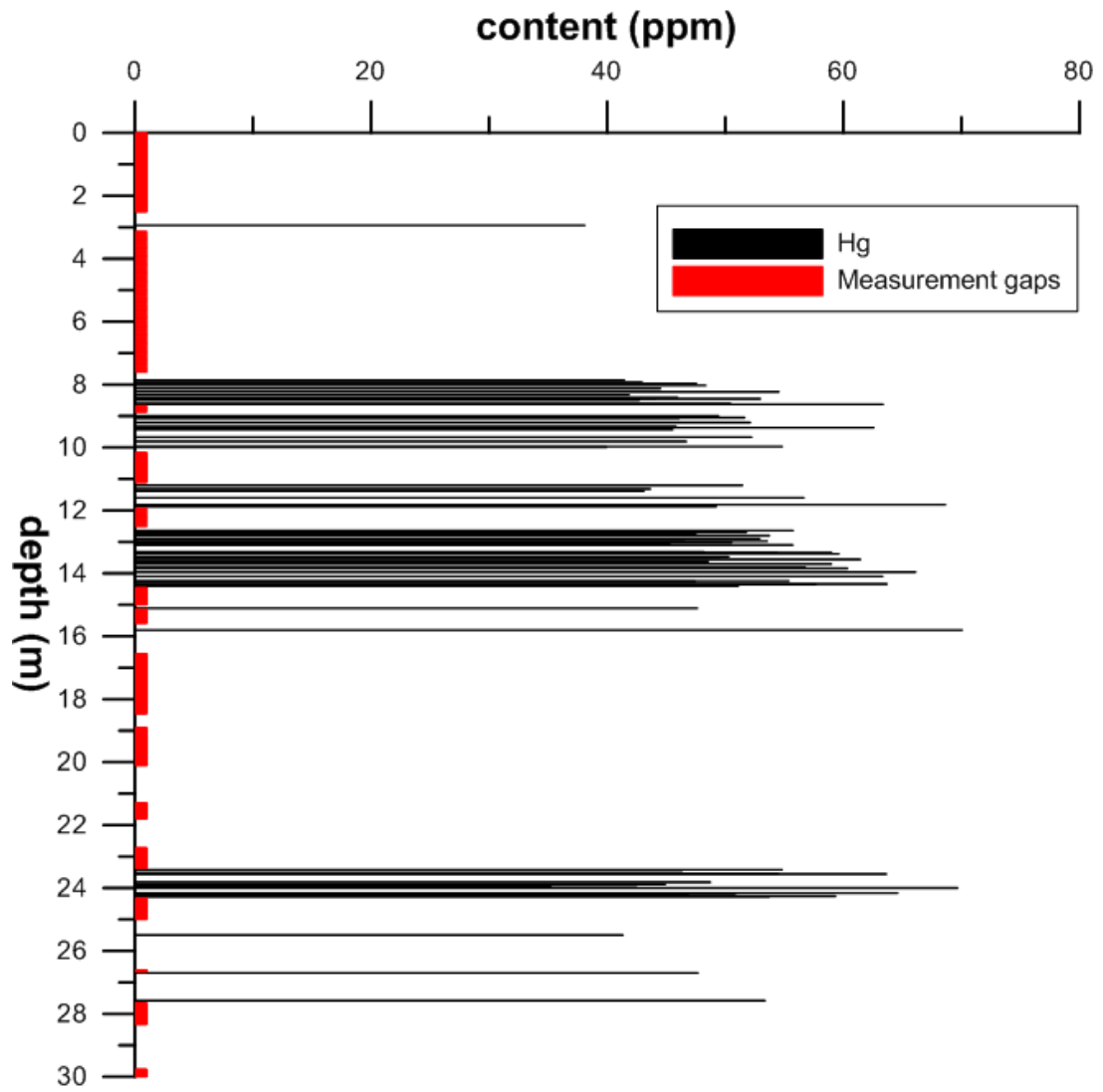
Mn (Mangan)



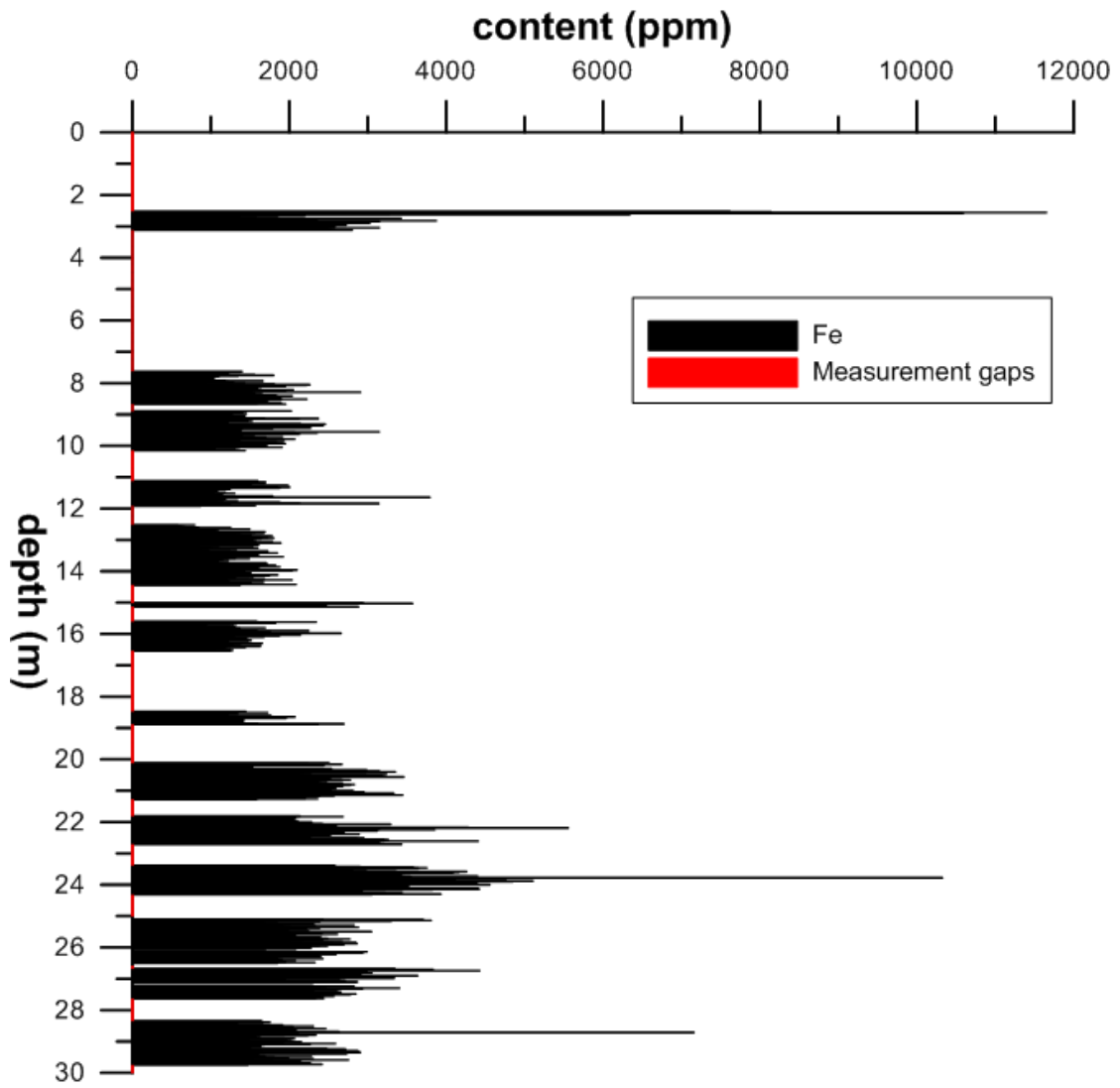
K (Kalium)



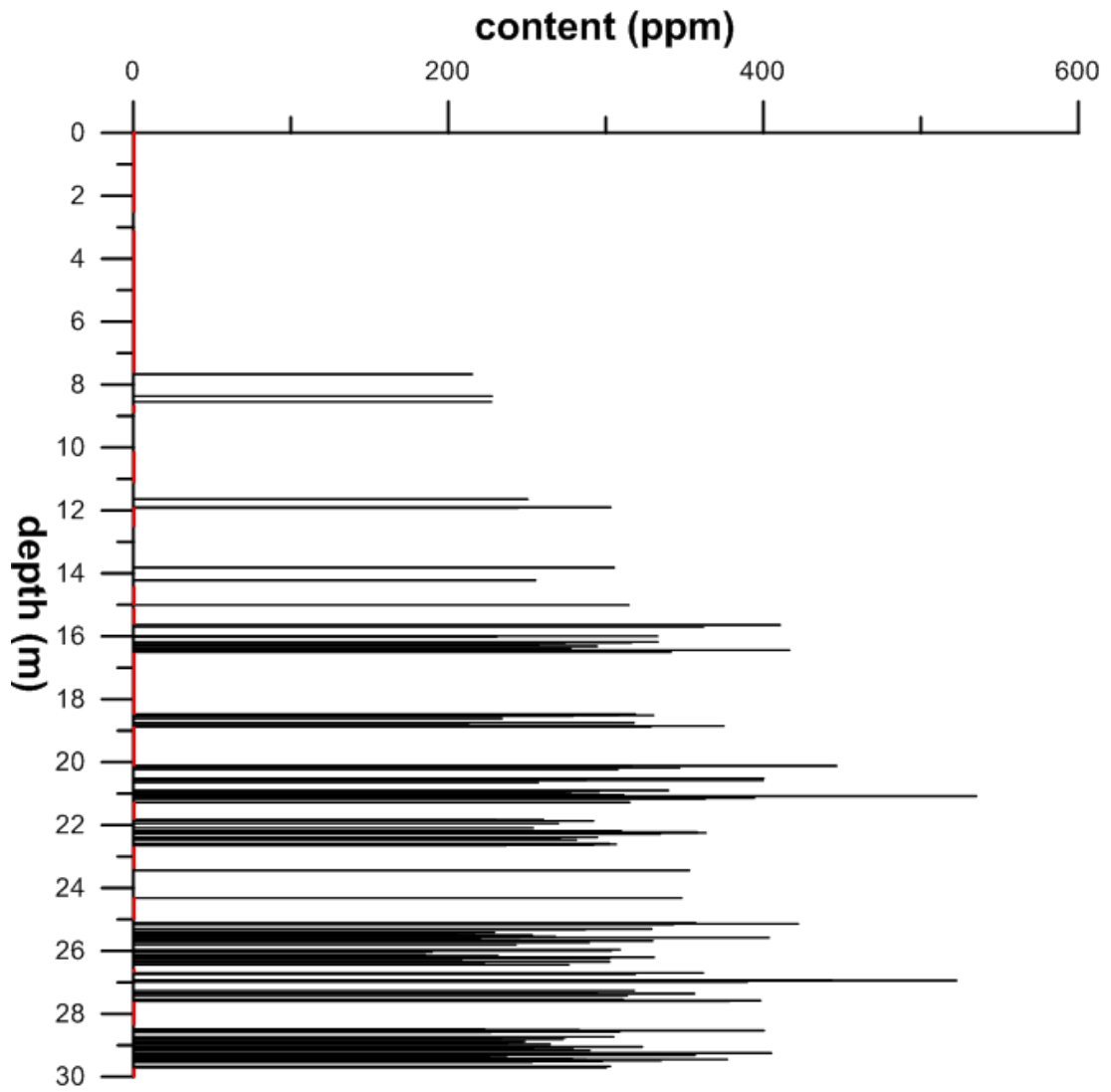
Hg (Quecksilber)



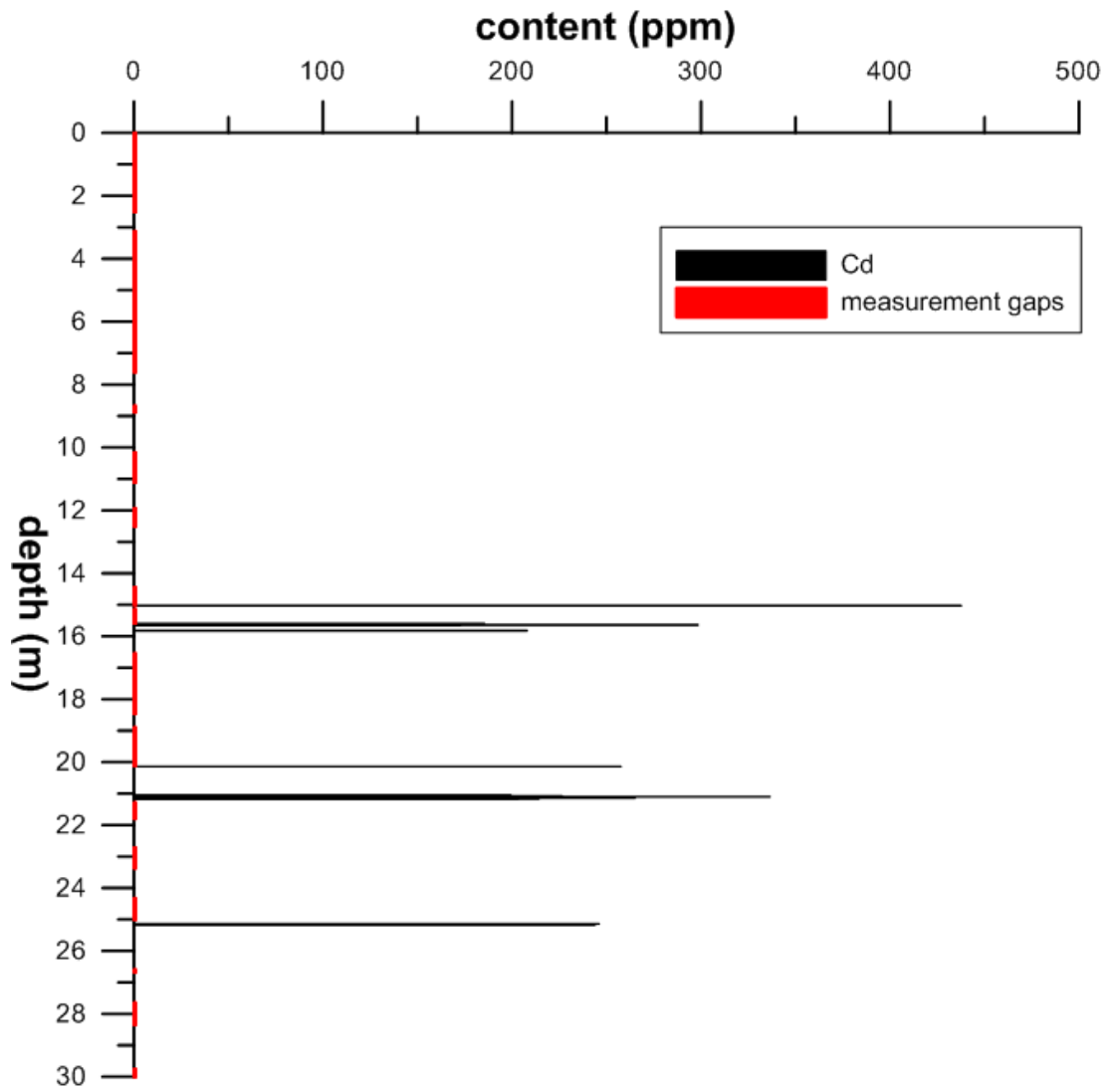
Fe (Eisen)



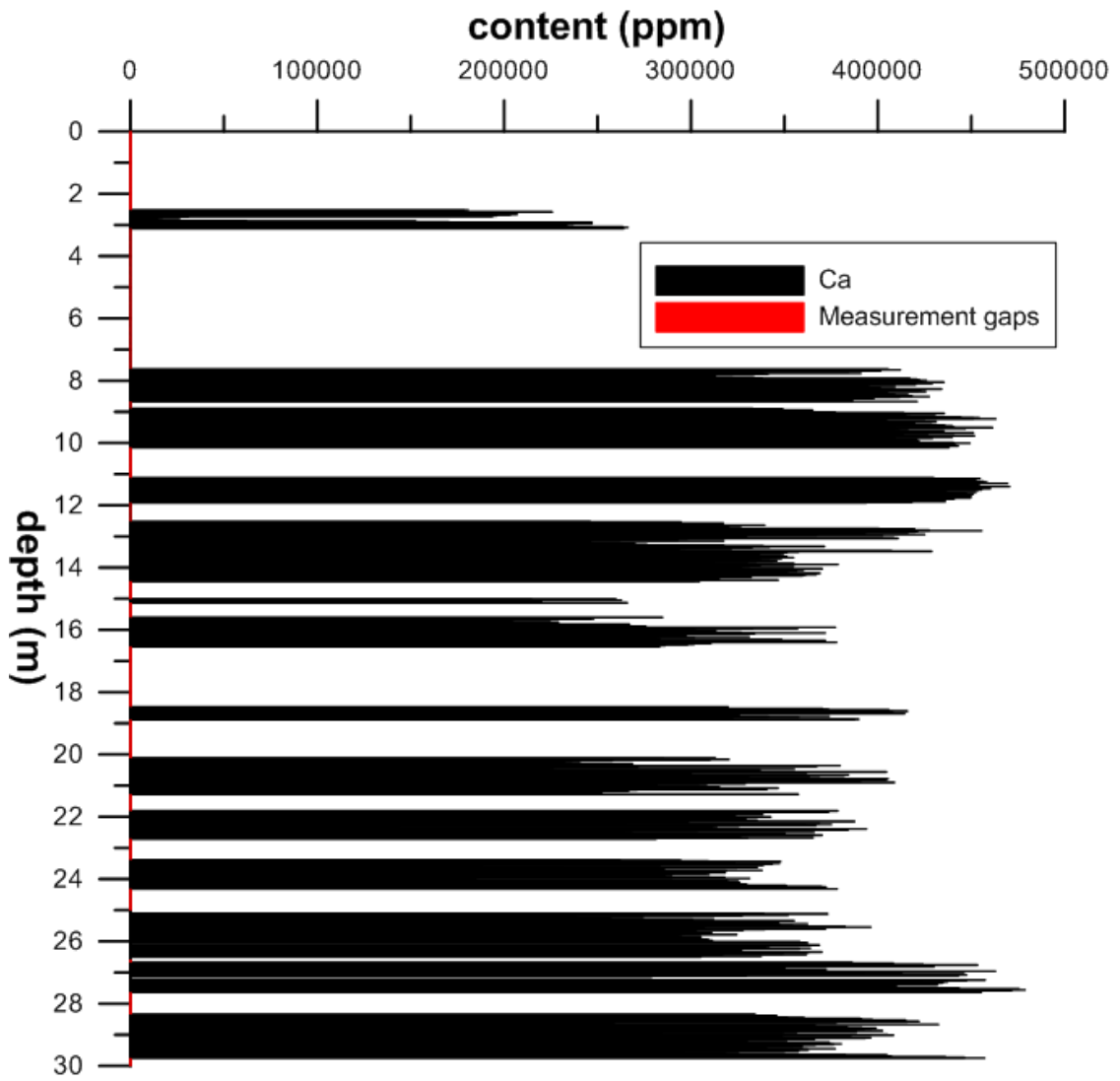
Cu (Kupfer)



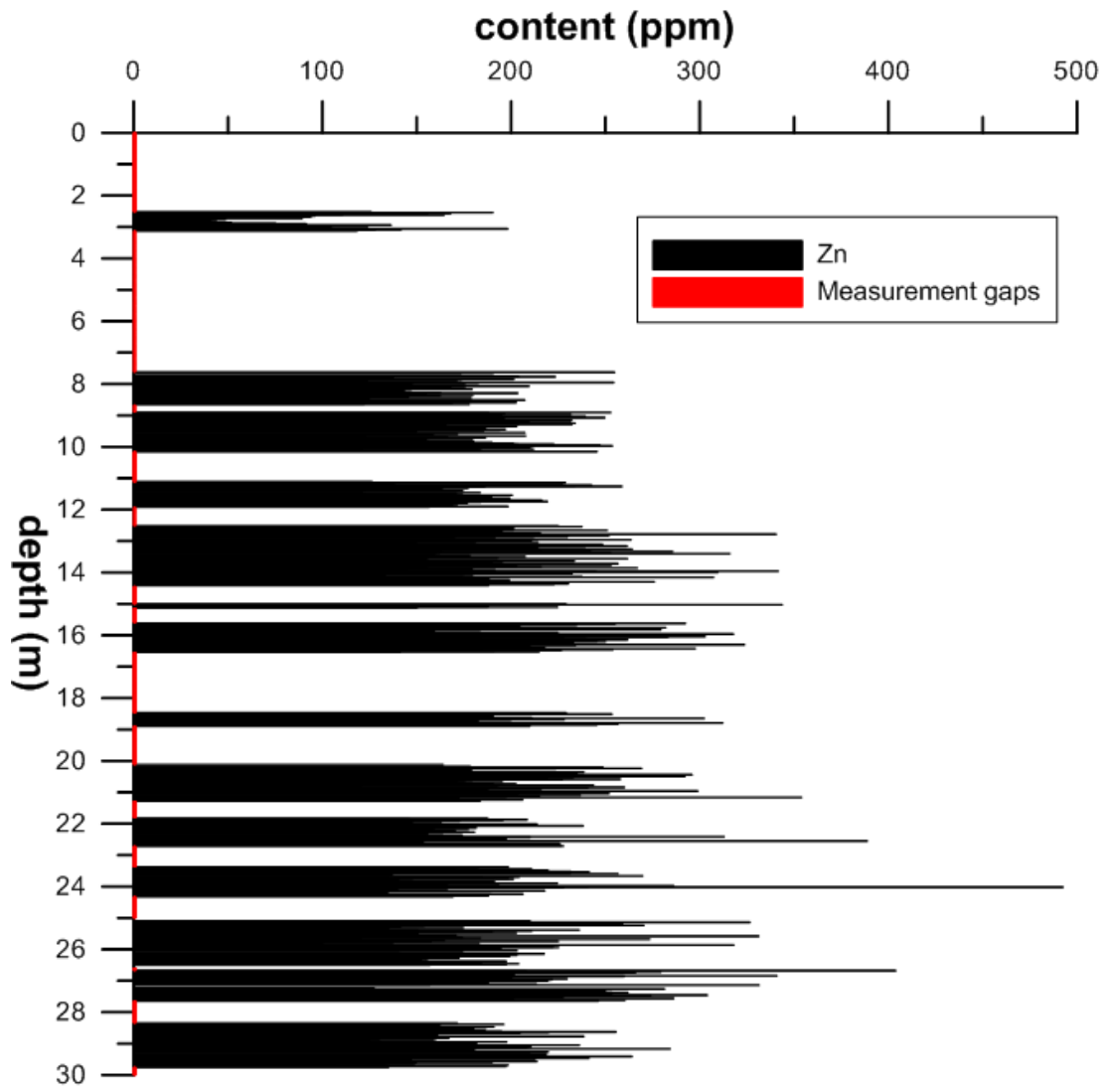
Cd (Cadmium)

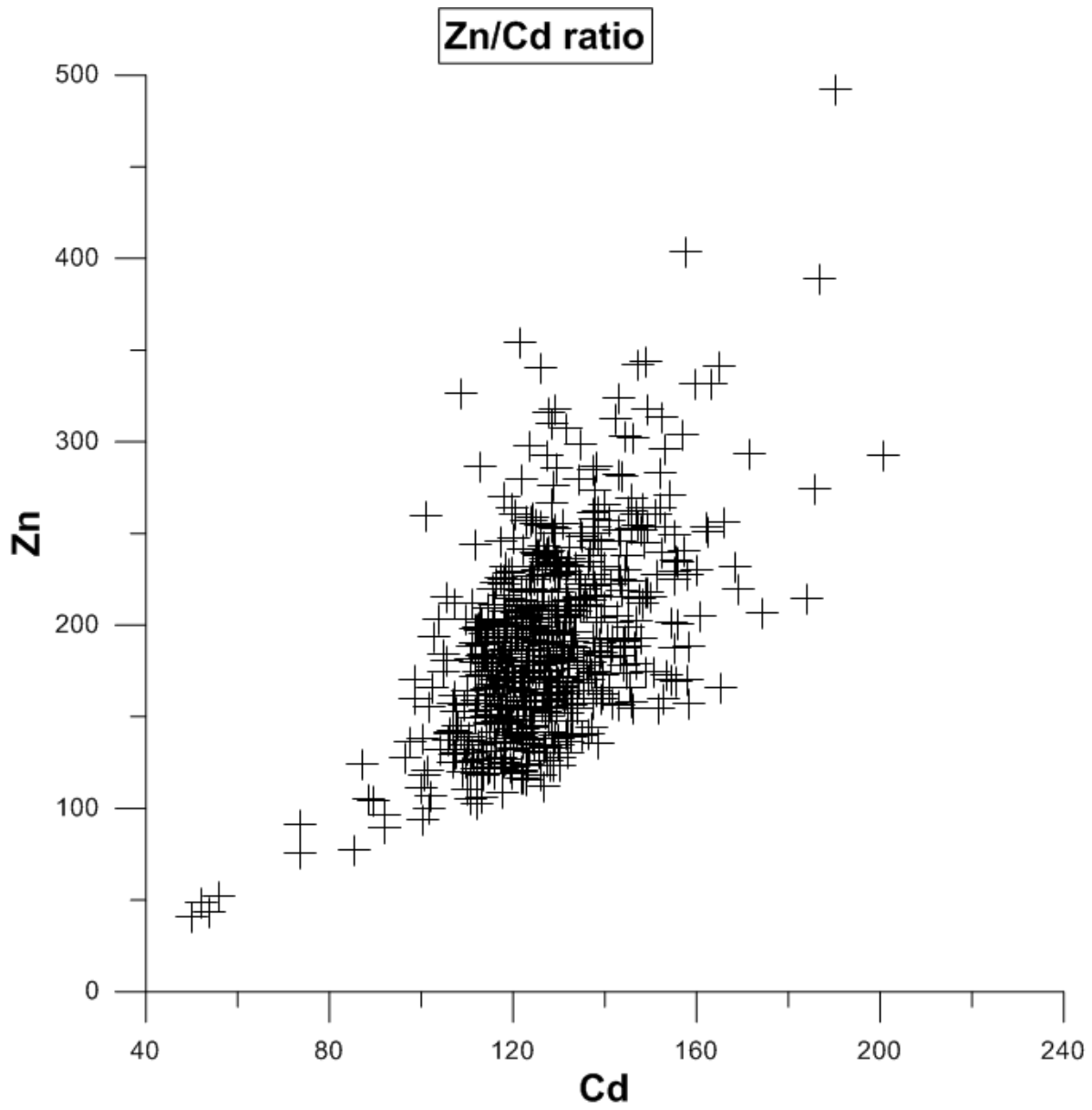


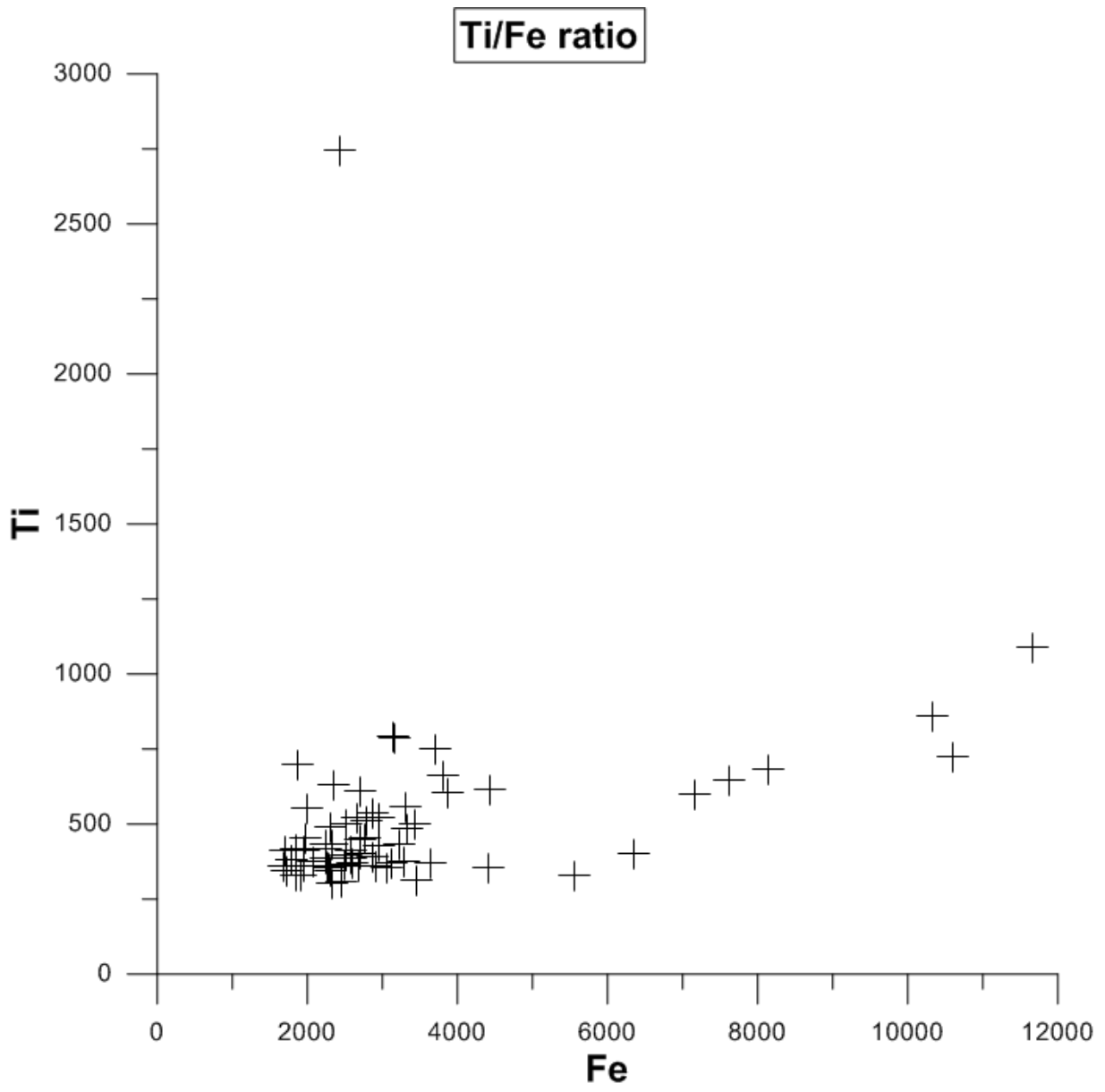
Ca (Calcium)

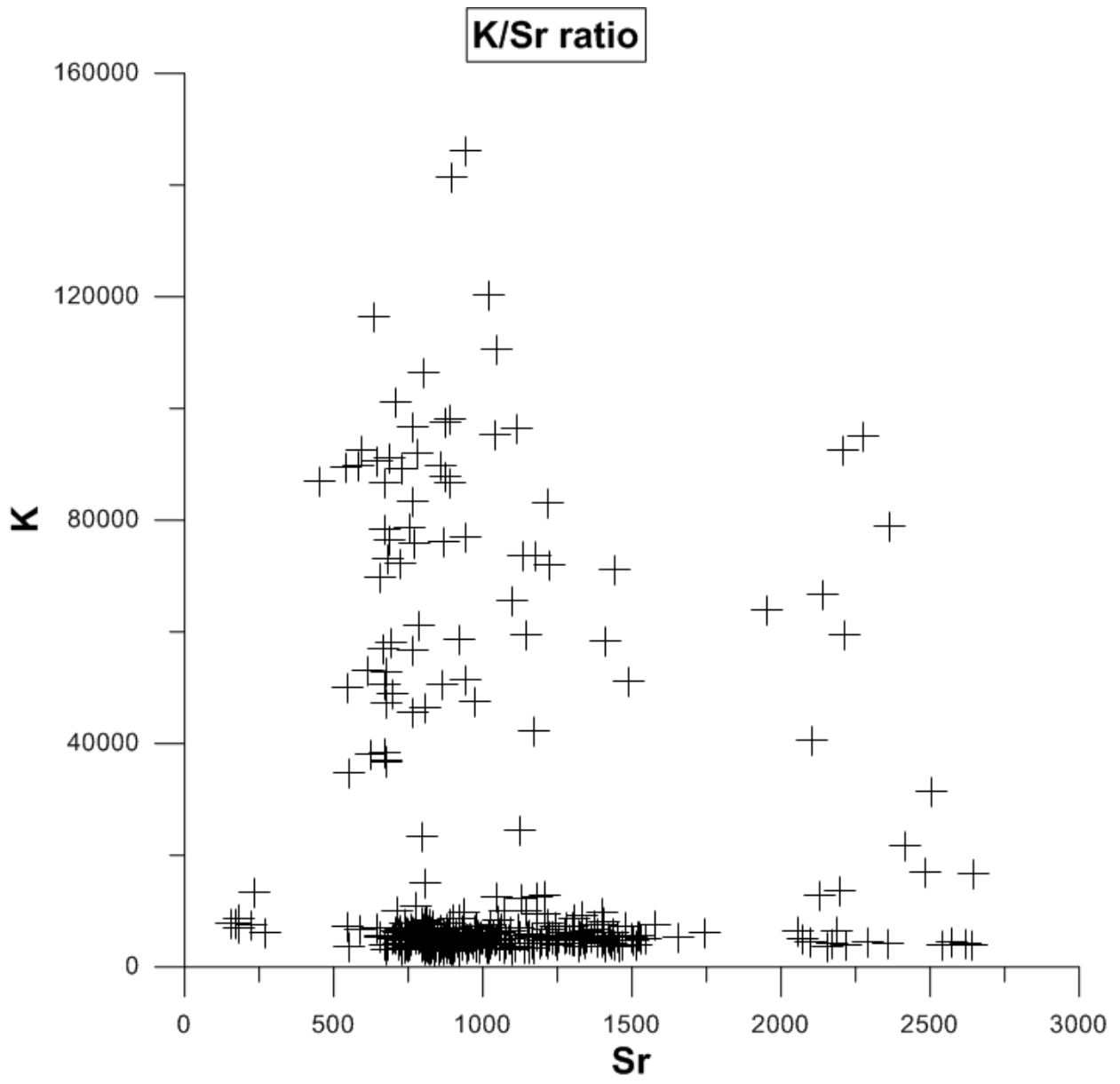


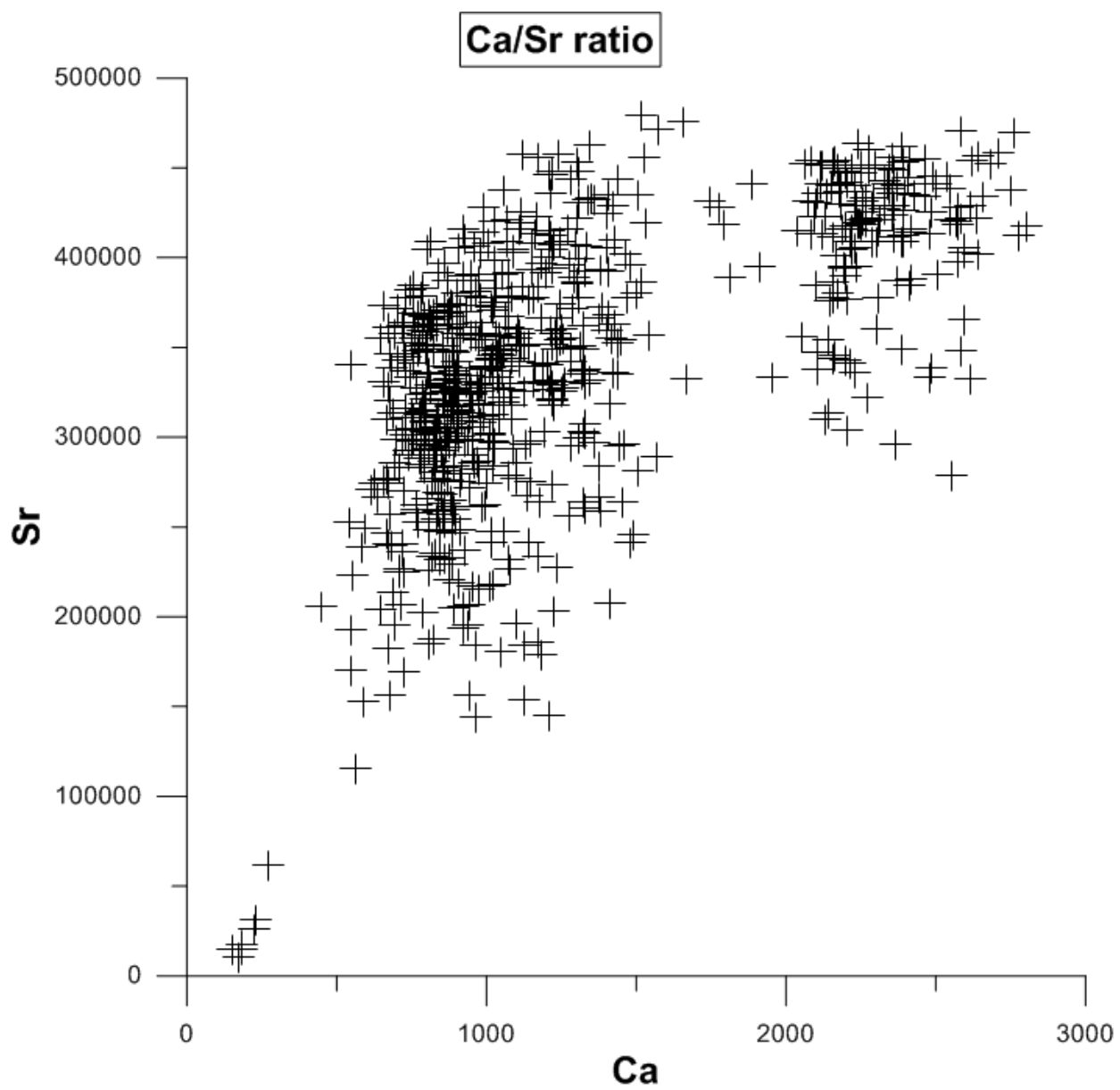
Zn (Zink)



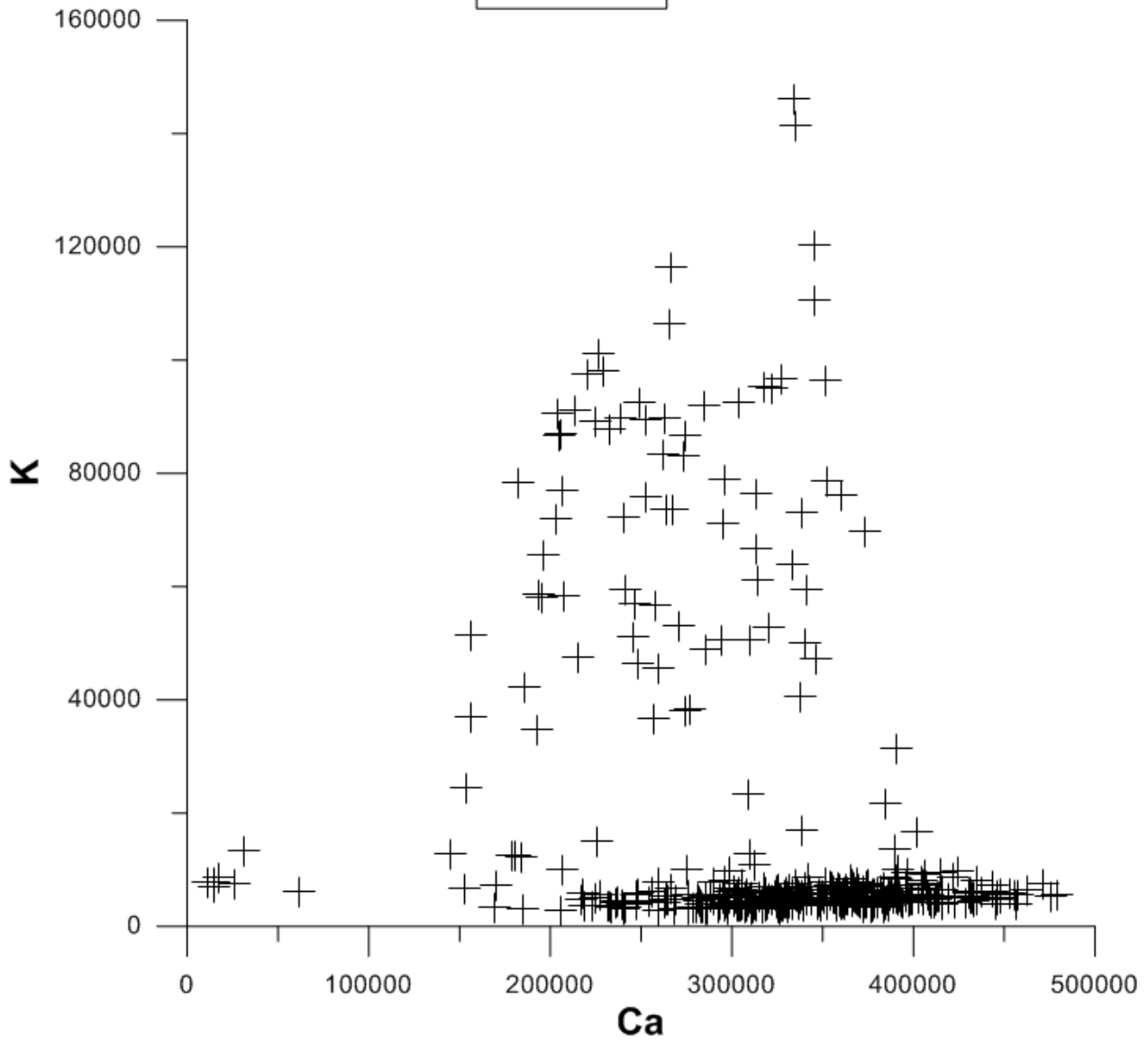


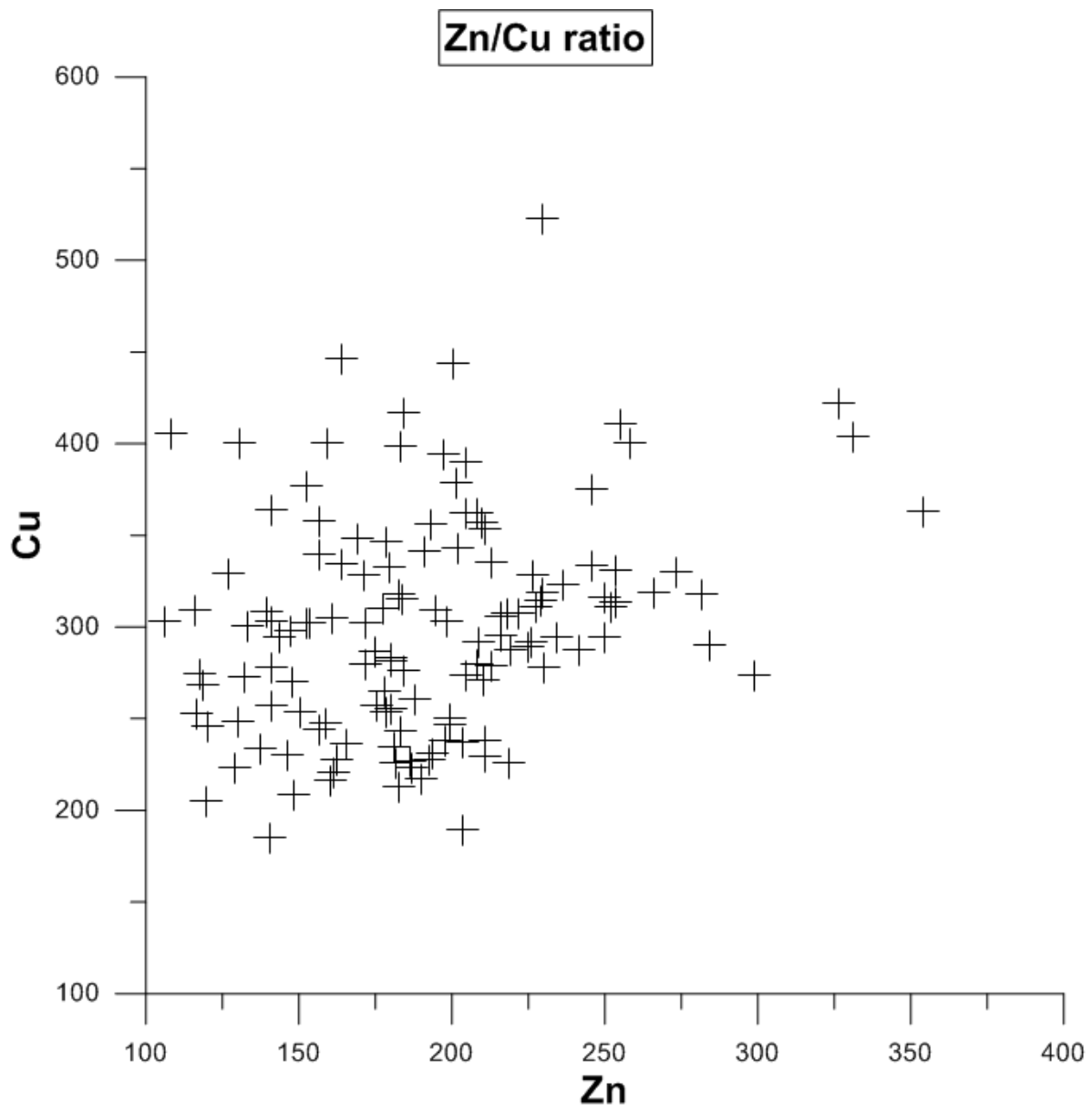


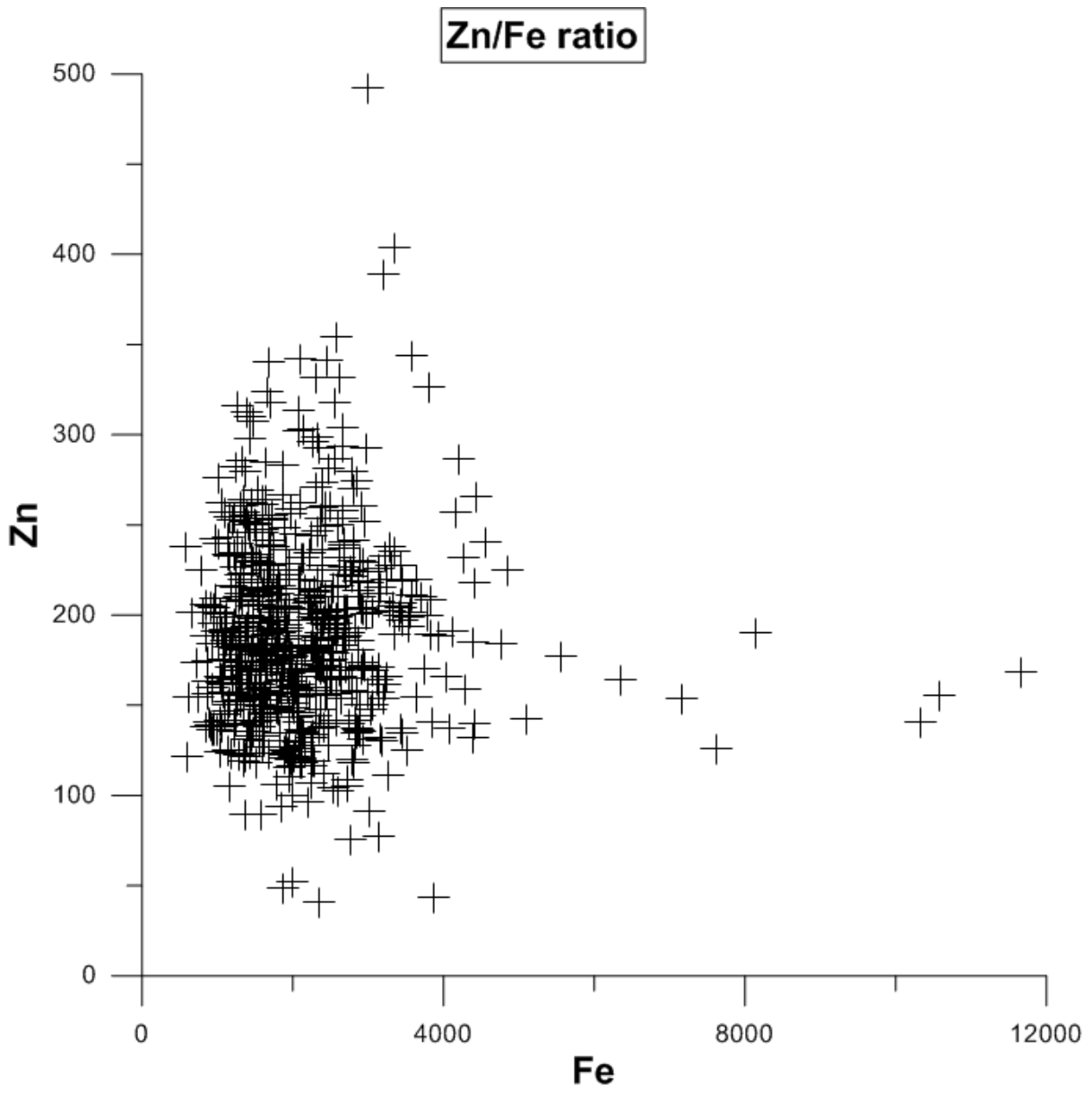




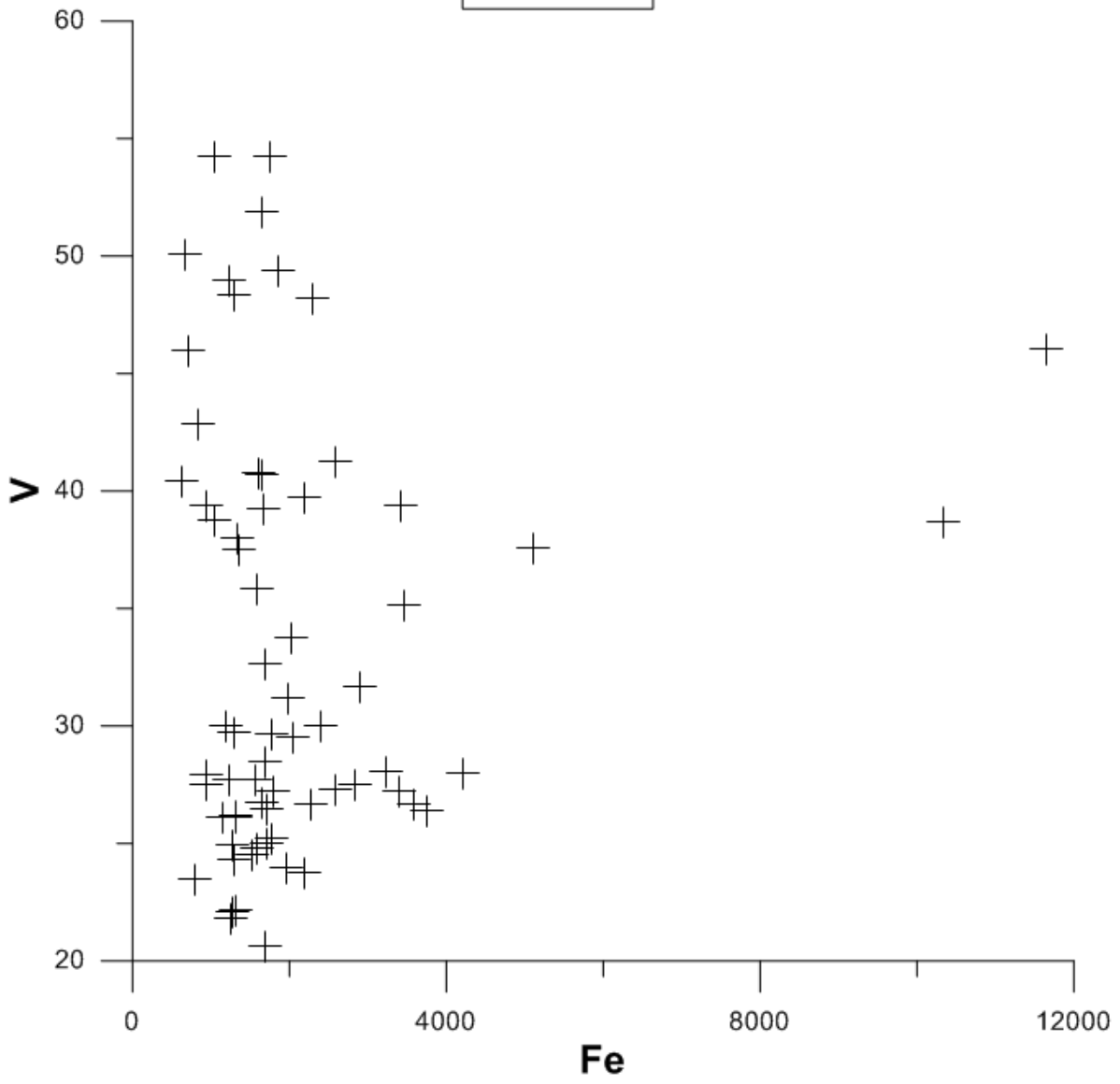
Ca/K ratio

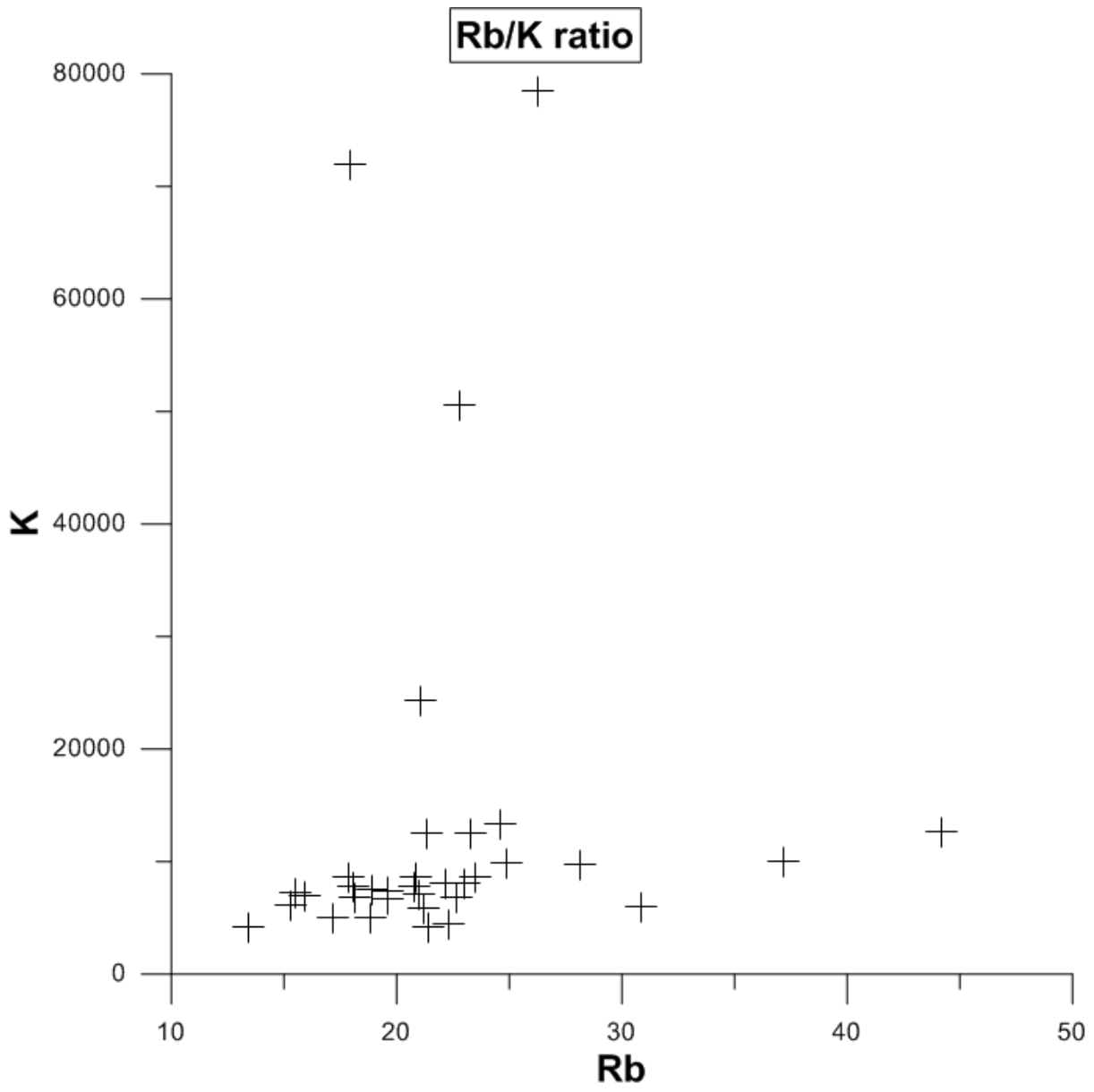


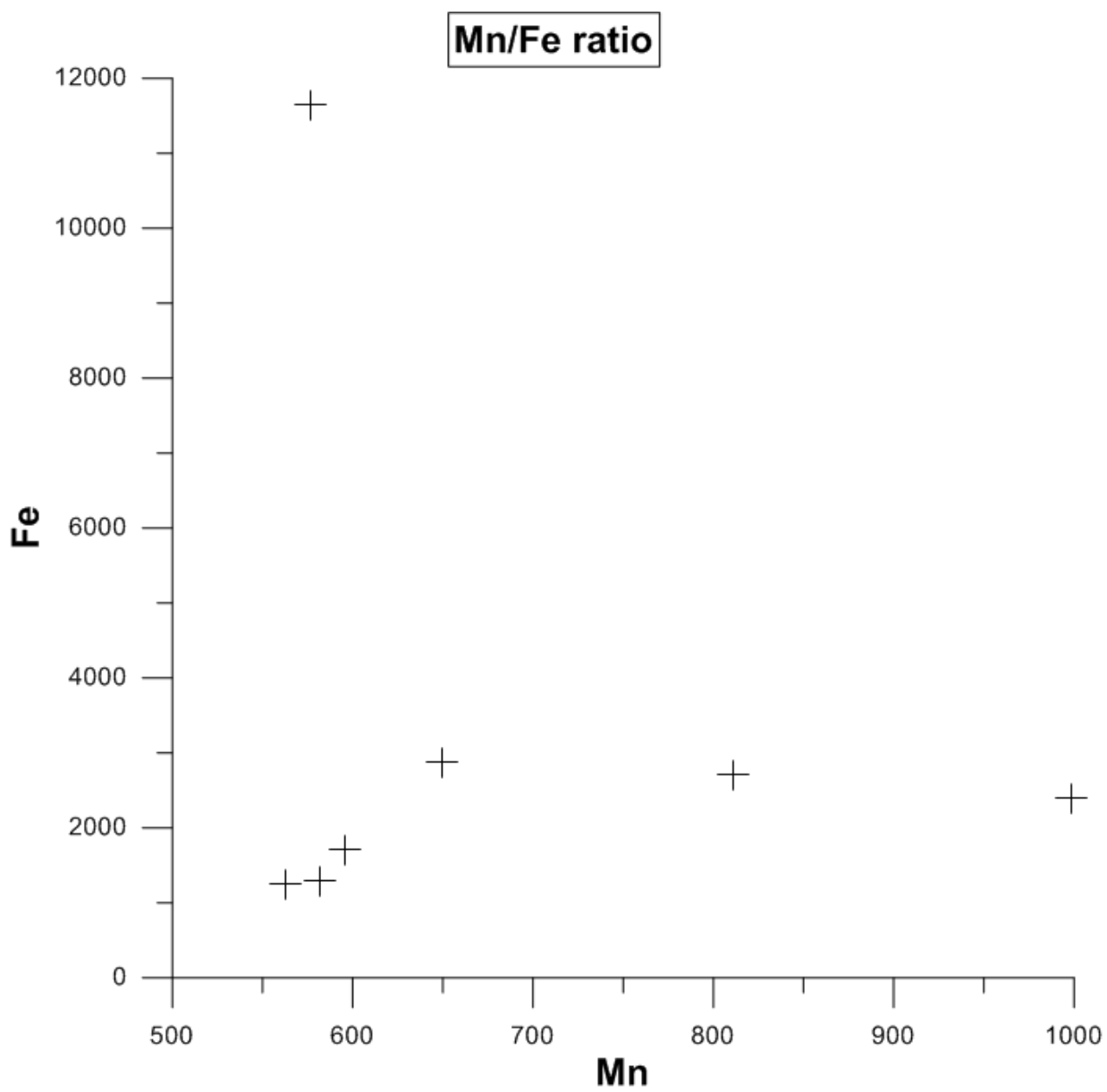


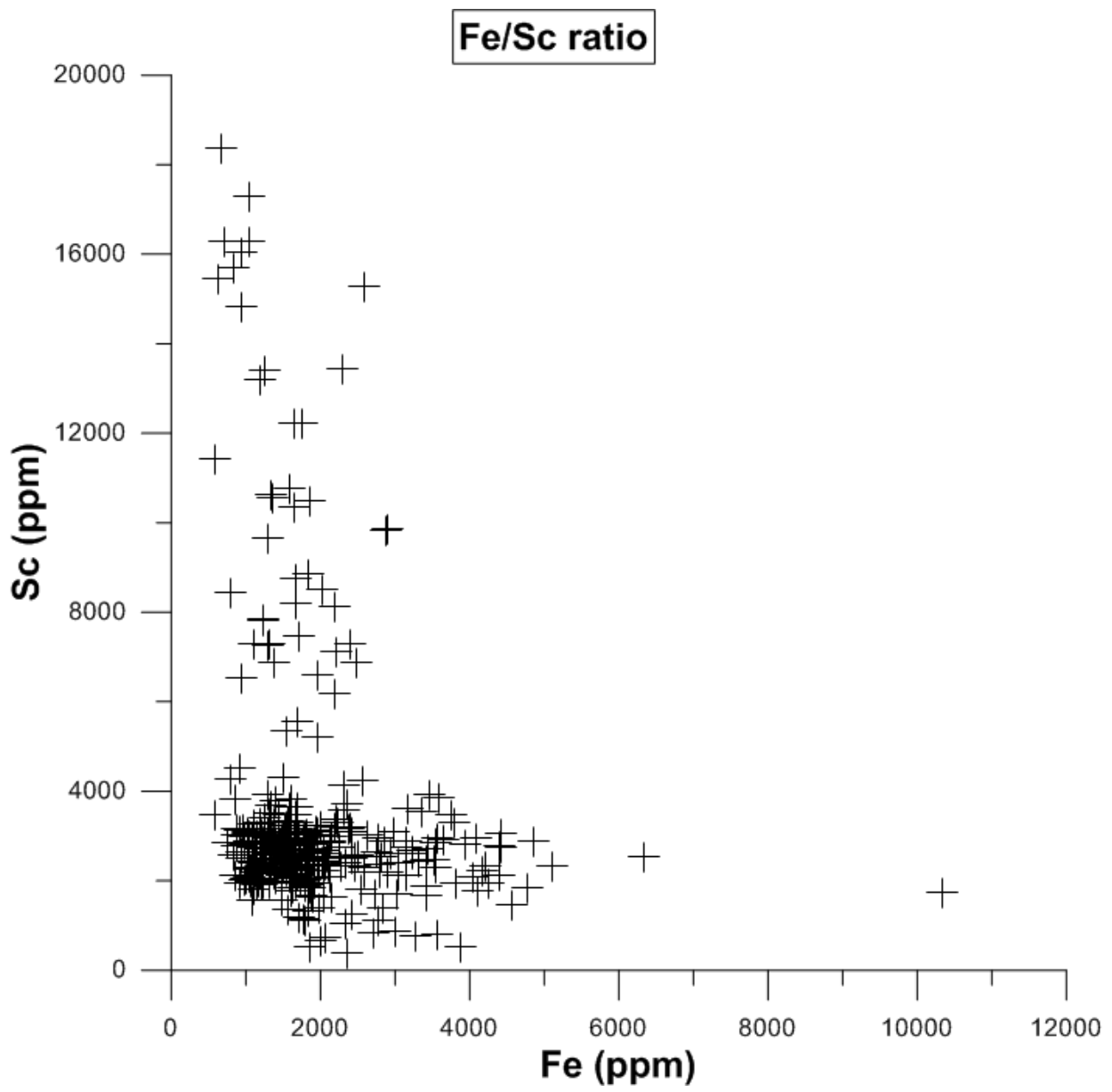


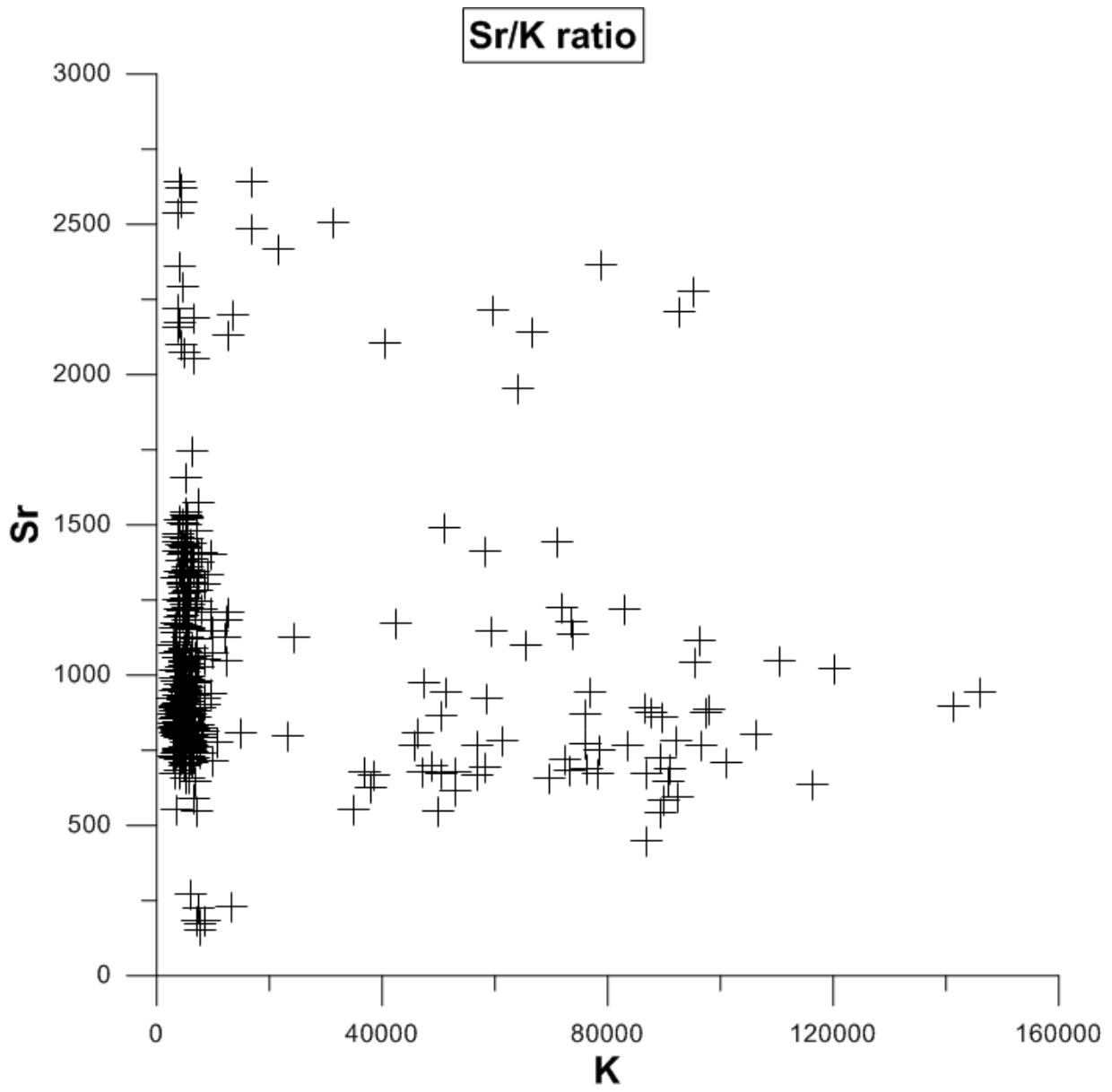
V/Fe ratio



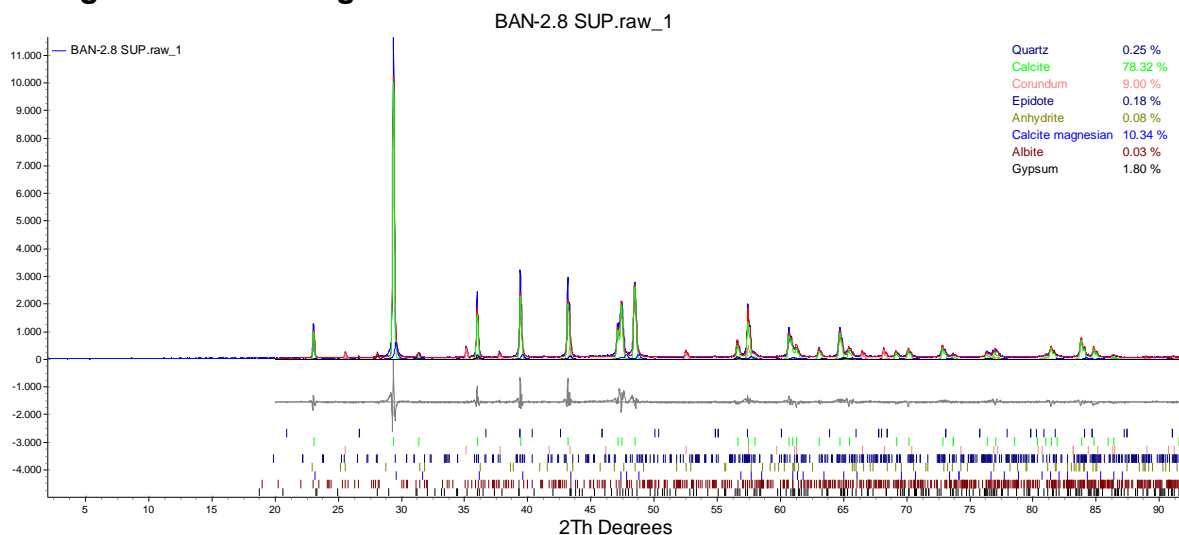








Anhang B XRD Messergebnisse



**File 1 : "\\D8advance\messung\Hellmann\BAN-2.8
SUP.raw"**

Range Number : 1

R-Values

Rexp : 6.97 Rwp : 17.91 Rp : 13.52 GOF : 2.57
Rexp` : 9.51 Rwp` : 24.45 Rp` : 20.76 DW : 0.47

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Corundum	9.00 (41) %
Phase 2	: Albite	0.03 (72) %
Phase 3	: Quartz	0.246 (52) %
Phase 4	: Calcite	78.3 (30) %
Phase 5	: Epidote	0.18 (14) %
Phase 6	: Anhydrite	0.1 (36) %
Phase 7	: "Calcite magnesian"	10.34 (75) %
Phase 8	: Gypsum	1.80 (41) %

Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	67.20 (62)
	1	9.29 (70)
	2	-20.07 (68)

Instrument

Primary radius (mm)	250
Secondary radius (mm)	250
Receiving slit width (mm)	0.1
VDS sample length (mm)	20
VDS Intensity correction applied	
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	25
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

Corrections

Zero error	-0.04021815
Specimen displacement	-0.0760 (25)
LP Factor	0

Miscellaneous

Start X 20

Structure 1

Phase name Corundum
R-Bragg 5.743
Spacegroup 167
Scale 0.0003010 (84)
Cell Mass 611.768
Cell Volume (Å³) 254.845 (38)
Wt% - Rietveld 9.00 (41)
Crystallite Size
Cry size Lorentzian (nm) 168 (16)
Strain
Strain L 0.000 (11)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 126.535 (19)
Crystal Density (g/cm³) 3.98620 (59)
Lattice parameters
a (Å) 4.75896 (25)
c (Å) 12.9934 (14)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
s1	12	0.00000	0.00000	0.35220	AL+3 1	0.32
s2	18	0.69370	0.00000	0.25000	O-2 1	0.33

Structure 2

Phase name Albite
R-Bragg 5.077
Spacegroup C-1
Scale 0.0000003 (53)
Cell Mass 1048.493
Cell Volume (Å³) 670 (810)
Wt% - Rietveld 0.03 (72)
Crystallite Size
Cry size Lorentzian (nm) 64 (20)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 90 (110)
Crystal Density (g/cm³) 2.6 (31)
Preferred Orientation (Dir 1 : 2 2 0) 0.11 (73)
Lattice parameters
a (Å) 8.1 (34)
b (Å) 12.8 (12)
c (Å) 7.2 (77)
alpha (°) 94 (13)
beta (°) 117 (39)
gamma (°) 88 (16)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
s1	4	0.26750	0.98020	0.15100	NA+1 0.45	6
s2	4	0.26530	0.00000	0.13850	NA+1 0.55	6
s3	4	0.00950	0.16800	0.20750	SI+4 0.09	0.2
					AL+3 0.91	0.2
s4	4	0.00530	0.82070	0.23800	SI+4 0.95	0.2
					AL+3 0.05	0.2
s5	4	0.69100	0.11000	0.31050	SI+4 0.91	0.2
					AL+3 0.09	0.2
s6	4	0.67970	0.88180	0.35950	SI+4 0.96	0.2
					AL+3 0.04	0.2
s7	4	0.00650	0.12830	0.96780	O-2 1	0.15
s8	4	0.59050	0.99620	0.27850	O-2 1	0.15
s9	4	0.81690	0.10700	0.19430	O-2 1	0.35
s10	4	0.81910	0.85250	0.26120	O-2 1	0.35

s11	4	0.00950	0.30110	0.26800	O-2	1	0.35
s12	4	0.02470	0.69360	0.22950	O-2	1	0.15
s13	4	0.20850	0.10870	0.38850	O-2	1	0.15
s14	4	0.18440	0.86740	0.43450	O-2	1	0.15

Structure 3

Phase name	Quartz
R-Bragg	4.026
Spacegroup	154
Scale	0.000063 (13)
Cell Mass	180.252
Cell Volume (Å ³)	112.96 (21)
Wt% - Rietveld	0.246 (52)
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	42333228290.0 (26)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	95.42 (17)
Crystal Density (g/cm ³)	2.6498 (48)
Lattice parameters	
a (Å)	4.9000 (33)
c (Å)	5.4324 (66)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
s1	3	0.47000	0.00000	0.66667	SI+4 1	0.56
s2	6	0.41500	0.26800	0.78600	O-2 1	0.96

Structure 4

Phase name	Calcite
R-Bragg	6.106
Spacegroup	167
Scale	0.001849 (19)
Cell Mass	600.521
Cell Volume (Å ³)	367.876 (23)
Wt% - Rietveld	78.3 (30)
Crystallite Size	
Cry size Gaussian (nm)	73.32 (84)
k: 1 LVol-IB (nm)	68.87 (78)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	65.25 (74)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	201.704 (13)
Crystal Density (g/cm ³)	2.71067 (17)
Preferred Orientation (Dir 1 : 1 0 4)	1.363 (19)
(Dir 2 : 0 2 4)	0.242 (75)
Fraction of Dir 1	0.983 (16)
Lattice parameters	
a (Å)	4.98436 (12)
c (Å)	17.09825 (71)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
s1	6	0.00000	0.00000	0.00000	CA+2 1	0.95
s2	6	0.00000	0.00000	0.25000	C 1	0.9
s3	18	0.25700	0.00000	0.25000	O 1	0.94

Structure 5

Phase name	Epidote
R-Bragg	11.445
Spacegroup	11
Scale	0.0000021 (17)
Cell Mass	952.378
Cell Volume (Å ³)	454.9 (19)
Wt% - Rietveld	0.18 (14)
Crystallite Size	

Cry size Lorentzian (nm) 271460561200000.0(26)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 277.8(11)
 Crystal Density (g/cm³) 3.477(14)
 Preferred Orientation (Dir 1 : 1 1 -3) 1
 Lattice parameters
 a (Å) 8.932(19)
 b (Å) 5.619(13)
 c (Å) 10.094(19)
 beta (°) 116.11(22)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	2	0.24380	0.25000	0.84900	CA+2	1	0.94
s2	2	0.39580	0.25000	0.57590	CA+2	1	1
s3	2	0.66040	0.25000	0.95270	SI+4	1	0.41
s4	2	0.68510	0.25000	0.27440	SI+4	1	0.48
s5	2	0.81560	0.25000	0.68110	SI+4	1	0.42
s6	2	0.00000	0.00000	0.00000	AL+3	0.93	0.51
					FE+3	0.05	0.51
s7	2	0.00000	0.00000	0.50000	AL+3	1	0.43
s8	2	0.29460	0.25000	0.22450	FE+3	0.76	0.46
					AL+3	0.24	0.46
s9	4	0.23390	0.99230	0.04100	O-2	1	0.7
s10	4	0.30400	0.98090	0.35540	O-2	1	0.63
s11	4	0.79570	0.01520	0.33820	O-2	1	0.79
s12	2	0.05280	0.25000	0.12940	O-2	1	0.6
s13	2	0.95830	0.25000	0.85290	O-2	1	0.6
s14	2	0.93170	0.25000	0.59220	O-2	1	0.5
s15	2	0.48360	0.25000	0.81750	O-2	1	0.6
s16	2	0.52810	0.25000	0.30990	O-2	1	0.9
s17	2	0.62650	0.25000	0.09900	O-2	1	1
s18	2	0.08380	0.25000	0.42980	O-2	1	0.7

Structure 6

Phase name Anhydrite
 R-Bragg 9.032
 Spacegroup 63
 Scale 0.00000(11)
 Cell Mass 544.565
 Cell Volume (Å³) 305.0(11)
 Wt% - Rietveld 0.1(36)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 992025674400000.0(26)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 230.36(80)
 Crystal Density (g/cm³) 2.965(10)
 Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 1) 2.4(19)
 (Dir 2 : 1 0 0) 9(15000)
 Fraction of Dir 1 1(43)
 Lattice parameters
 a (Å) 6.9600(58)
 b (Å) 6.2072(89)
 c (Å) 7.060(22)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	4	0.00000	0.65400	0.25000	CA+2	1	0.7
s2	4	0.00000	0.15500	0.25000	S	1	0.7
s3	8	0.32900	0.51500	0.25000	O-2	1	0.9
s4	8	0.00000	0.70200	0.92000	O-2	1	1.1

Structure 7

Phase name Calcite magnesian
 R-Bragg 5.860

Spacegroup 167
 Scale 0.000258 (18)
 Cell Mass 578.1 (80)
 Cell Volume (Å³) 362.00 (24)
 Wt% - Rietveld 10.34 (75)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 50.0 (40)
 k: 1 LVol-IB (nm) 31.8 (26)
 k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 44.5 (36)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 167 (12)
 Crystal Density (g/cm³) 2.652 (37)
 Preferred Orientation (Dir 1 : 1 0 4) 1.08 (11)
 Lattice parameters
 a (Å) 4.9660 (15)
 c (Å) 16.9500 (51)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	6	0.00000	0.00000	0.00000	CA+2	0.763 (85)	0.95
					MG+2	0.237 (85)	0.95
s2	6	0.00000	0.00000	0.25000	C	1	0.9
s3	18	0.25700	0.00000	0.25000	O	1	0.94

Structure 8

Phase name Gypsum
 R-Bragg 7.493
 Spacegroup I12/a1
 Scale 0.0000280 (64)
 Cell Mass 672.560
 Cell Volume (Å³) 498 (14)
 Wt% - Rietveld 1.80 (41)
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 86 (24)
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 146.0 (40)
 Crystal Density (g/cm³) 2.242 (61)
 Preferred Orientation (Dir 1 : 0 1 0) 5.81 (83)
 Lattice parameters
 a (Å) 6.5345 (21)
 b (Å) 15.30 (42)
 c (Å) 5.6868 (24)
 beta (°) 118.828 (42)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	4	0.25000	0.42130	0.00000	CA+2	1	0.88
s2	4	0.25000	0.92160	0.00000	S	1	0.66
s3	8	0.55050	0.13190	0.96320	O-2	1	1.49
s4	8	0.66710	0.02230	0.75820	O-2	1	1.41