

Institut für Neotektonik und Georisiken
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

**Lakustrine Sedimente der Laguna de Fuente de Piedra:
Ein Vergleich von zwei RFA-Messgeräten mittels statistischer Parameter**

**Lacustrine sediments from Laguna de Fuente de Piedra:
statistical evaluation of two XRF-devices**

Bachelorarbeit im Fach Georessourcenmanagement
zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science (B.Sc.)

vorgelegt von

Katharina Kieseler
303260

Betreuerin:
Nicole Höbig

Prüfer:
Prof. Dr. Klaus Reicherter
Dr. Margret Mathes-Schmidt

Aachen, September 2013

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass die vorstehende Arbeit von mir selbständig ohne unerlaubte fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittelfertigt wurde. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Prüfungsarbeit eingereicht worden.

Aachen, 17.09.2013

Katharina Kieseler

Zusammenfassung

Die geochemische Elementanalyse ist ein wichtiger Bestandteil der Untersuchung von lakustrinen Sedimenten zur Rekonstruktion der Paläoklimas. Die Röntgenfluoreszenzanalyse gehört dabei zu einem der bedeutendsten Verfahren. Neben dem Einsatz von stationären Messgeräten werden heute auch häufig kostengünstigere, tragbare Handmessgeräte zur Untersuchung von Proben verwendet. Gegenstand dieser Arbeit ist der Vergleich des hochauflösenden, stationären ITRAX core scanner mit dem tragbaren, geländetauglichen Niton XLt 700 series environmental analyzer. Als Datengrundlage dienen dabei die Seesedimente der *Laguna de Fuente de Piedra* (Südspanien). Aus den Messergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden statistische Parameter berechnet, die für den Vergleich der Daten herangezogen wurden. Die Gegenüberstellung dieser Ergebnisse zeigt, dass die gemessenen Elementkonzentrationen zwischen den beiden Geräten deutliche Unterschiede aufweisen, dennoch eine gute Korrelation der Datenreihen besteht.

Abstract

The geochemical element analysis is an important part of the examination of lacustrine sediments for paleoclimatic reconstructions. X-ray fluorescence analysis is thereby one of the most important methods. Generally, stationary measuring devices are used, but nowadays cost-effective, portable instruments are used more and more. Subject of this work is the comparison of the high-resolution stationary ITRAX core scanner with the portable, all-terrain Niton XLt 700 series environmental analyzer. Lake sediments from *Laguna de Fuente de Piedra* (southern Spain) form the data basis. Statistical parameters were calculated from the results of both X-ray fluorescence analyses and used to compare the data. The examination of these results displays that the measured element concentrations of the two devices show significant differences, but nevertheless there is a good correlation of the data series.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation und Fragestellung.....	1
1.2 Sonderforschungsbereich 806- <i>Our way to Europe</i>	1
2 Geologie	3
2.1 Entwicklung der Iberischen Platte	3
2.2 Betikum-Rif-Bogen	3
2.3 Neogene Becken	6
2.4 Flysche von Campo de Gibraltar	6
2.5 Alborán-See.....	7
3 Das Klima im Quartär	8
3.1.1 Klimazyklen	8
3.1.2 Methoden der Paläoklimaforschung	10
3.1.3 Sonderstellungen der Iberischen Halbinsel	11
4 Das Arbeitsgebiet	13
5 Methoden und Material.....	15
5.1 Kerngewinnung und Aufbereitung.....	15
5.2 Bohrkernbeschreibung.....	15
5.3 Röntgenfluoreszenz	17
5.3.1 Prinzip	17
5.3.2 Gerätetechnik	18
5.4 Messgeräte.....	19
5.4.1 ITRAX core scanner	19
5.4.2 Niton XLT 700 series environmental analyzer	20

5.5	Statistische Parameter	21
6	Darstellung der Ergebnisse.....	25
6.1	Statistische Parameter	25
6.2	Graphische Darstellung.....	26
6.2.1	Kalzium.....	26
6.2.2	Eisen.....	27
6.2.3	Kalium	29
6.2.4	Rubidium.....	30
6.2.5	Strontium.....	31
6.2.6	Titan	32
7	Auswertung und Interpretation	34
8	Diskussion und Ausblick	37
	Abbildungsverzeichnis.....	38
	Tabellenverzeichnis.....	40
	Literaturverzeichnis.....	41
	Anhang 1: Statistische Parameter	i
	Anhang 2: Graphische Auswertung.....	ii
	Anhang 3: Bohrkernbeschreibung.....	viii

1 Einleitung

1.1 Motivation und Fragestellung

Im Jahre 1895 legte W.C. Röntgen den Grundbaustein für die Röntgenfluoreszenzanalyse mit der Entdeckung der, für das menschliche Auge unsichtbaren X-Strahlen (Röntgenstrahlen). Heute gehört die Röntgenfluoreszenzanalyse zu einem der am häufigsten verwendeten analytischen Verfahren. Kaum eine andere Methode wird so universell eingesetzt wie diese. Vorteil der Röntgenfluoreszenzanalyse ist neben der Untersuchung von festem und flüssigem Probenmaterial auch die Art der Probenaufbereitung. Neben der Präparation der Probe in Form von Schmelztabletten oder Pulvertabletten ist auch eine non-destruktive Messung möglich. Gerade in der Paläoklimaforschung, die in dieser Arbeit eine besondere Rolle spielt, ist diese Messmethode ein wesentlicher Bestandteil. Häufig dienen Bohrkerne als Datengrundlage für die Untersuchung. Diese wertvollen Informationen in Form von Sedimenten können mittels Röntgenfluoreszenzanalyse zerstörungsfrei erforscht und so das Material als Ganzes erhalten werden.

Neben der Anwendung in der Geologie wird die Röntgenfluoreszenzanalyse z.B. auch in der Medizin und der Werkstoffkunde genutzt. So vielfältig wie die Verwendungen sind auch die Messinstrumente. Gegenstand dieser Arbeit ist der Vergleich von zwei Röntgenfluoreszenzmessgeräten; dem tragbaren, geländetauglichen Niton XLt 700 series environmental analyzer und dem multifunktionalen ITRAX core scanner.

Als Datengrundlage dienen dabei Bohrkerne der in Südspanien gelegenen *Laguna de Fuente de Piedra*. Die geochemische Untersuchung dieser Bohrkerne durch Röntgenfluoreszenzanalyse soll zudem im Zuge des Projekts „*Our way to Europe*“ des Sonderforschungsbereichs 806 der Universität zu Köln, Aachen und Bonn einen Beitrag zur Rekonstruktion des Paläoklimas leisten.

1.2 Sonderforschungsbereich 806- *Our way to Europe*

Der Sonderforschungsbereich 806 der Universität zu Köln, der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn sowie der RWTH Aachen befasst sich mit den Migrationsprozessen des anatomisch modernen Menschen von Afrika nach Vorderasien und Europa.

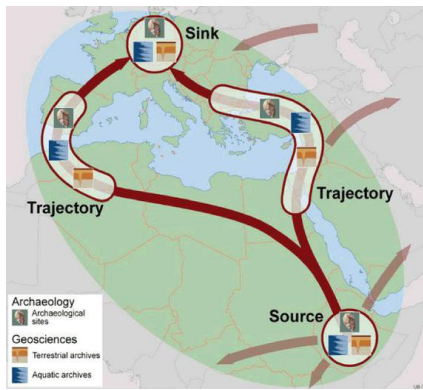


Abb. 1: Mögliche Wanderwegen des modernen Menschen ("SFB 806," n.d.).

Dabei stehen zurzeit zwei Wanderwege zur Diskussion (Abb. 1): Zum Einen die östliche Route über das Niltal, den Vorderen Orient und den Balkan nach Europa, zum Anderen der Weg durch Nordwestafrika über Gibraltar.

In Zusammenarbeit betrachten Archäologen, Geographen und Geologen die Zeitspanne der letzten 190.000 Jahre, die die Verbreitung des modernen Menschen aus Afrika bis zu seiner dauerhaften Niederlassung in Europa beinhaltet (Weniger & Reicherter n.d.).

Der Sonderforschungsbereich wird in mehrere Teilprojekte (Cluster) unterteilt. Eines davon ist das C-Cluster, das sich mit der möglichen Migration des Menschen über die Straße von Gibraltar nach Europa beschäftigt.

Neue Forschungen gehen davon aus, dass der moderne Mensch nicht von Süden über die Straße von Gibraltar nach Europa migriert ist, sondern dass ihn sein Weg zur Iberischen Halbinsel über Zentraleuropa führte. Dies würde Iberien nach Finlayson et al. 2006 zu einem möglichen Refugium für den Neandertaler machen, der im restlichen Europa im Aurignacien durch den modernen Menschen verdrängt wurde. Es gibt jedoch auch andere Theorien, wie z. B. von Bradtmöller et al. 2012, die in ihrem *Repeated Replacement Model* davon ausgehen, dass klimatische Veränderungen, wie z.B. Heinrich-Events und Dansgaard-Oeschger-Zyklen, die Ursache für das Aussterben des Neandertalers sind. Sie vermuten außerdem, dass die Koexistenz von Neandertaler und modernem Menschen nur für einen sehr kurzen Zeitraum andauerte.

Durch Multi-Proxy-Ansätze und erneute Analysen aller schon vorhandenen geologischen und archäologischen Daten erforscht der C1-Bereich die Kultur- und Klimageschichte Iberias im späten Pleistozän um den Übergang von Châtelperronien zum Aurignacien rekonstruieren zu können.

Mit dem Beginn der zweiten Phase des Sonderforschungsbereichs wird es ein neues Projekt im C-Cluster (C3) geben, welches sich unter Anderem speziell mit Lagunensedimenten auf der Iberischen Halbinsel als Klimaarchive für die Zeit vom späten Pleistozän bis zum mittleren Holozän beschäftigt (Weniger & Reicherter n.d.).

2 Geologie

Die Iberische Halbinsel bildet die westliche Verlängerung des alpinen Himalaya-Gürtels (Dercourt et al. 1986) und umfasst die Staaten Spanien und Portugal sowie die Fürstentümer Andorra und Gibraltar (Reicherter 2001).

2.1 Entwicklung der Iberischen Platte

Zu Beginn des Mesozoikums gehörte die Iberische Platte zu Eurasien (Dercourt et al. 1986), ihre kontinentalen Plattenränder entwickelten sich in der Zeit vom Trias bis zur Mittleren Kreide (Ziegler 1988; Ziegler 1990; Srivastava et al. 1990). Konsekutiv bildeten sich der atlantische Rand, die Abgrenzung zur Afrikanischen Platte und der nordöstliche Rand der Halbinsel entlang der Pyrenäen (Vergés & Fernández 2006).

Vor der Konvergenz der Eurasischen und Afrikanischen Platten kam es in der Kreide zur Subduktion der *Mesogean oceanic crust*, die den Verlust des Tethys-Ozeans zur Folge hatte. Die anschließende Kollision der Kontinente im Paläozän und späten Eozän bewirkte das Abtauchen der Afrikanischen unter die Eurasische Platte (Rehault et al. 1984). Entlang der Plattengrenzen bildeten sich dadurch Orogene Gürtel, Intraplatten-Deformationen und paläogene Sedimentbecken (Friend & Dabrio 1996).

Vom Mittleren Eozän bis zum Ende des Oligozäns waren die Iberischen Plattengrenzen aktiv. In den letzten 24 Millionen Jahren fanden dabei an der Afrikanisch-Iberischen Plattengrenze Deformationen statt, die zur Bildung des Gibraltar-Bogens mit der Betischen Kordillere und dem Rif von Marokko führten (Vergés & Fernández 2006).

2.2 Betikum-Rif-Bogen

Der Betikum-Rif-Bogen setzt sich aus der Betischen Kordillere und dem Rif-Gebirge Nordmarokkos zusammen. Es umgibt die Alborán-See und wird von der Straße von Gibraltar durchzogen.

Die Ausbildung des Rif-Betikum-Orogens ist bis heute nicht eindeutig geklärt und wird durch drei verschiedene Theorien beschrieben (Reicherter 2001). Diese reichen von dem radialen Extensionskollaps (Platt & Vissers 1989) über die Indention der Alborán-Mikroplatte (Andrieux et al. 1971) bis hin zum westgerichteten *subduction rollback* (Lonergan & White 1997).

Bei der Betischen Kordillere handelt es sich um ein ENE-WSW streichendes Gebirge (Vergés & Fernández 2006) mit einer Ausdehnung von 600 km Länge und 200 km Breite. Sie bildet den westlichsten Teil der alpinen Gebirgskette und entstand während der Genese der Alpen durch den Rückzug des Tethys-Ozeans (García-Hernández et al. 1980).

Durch gegebene lithologische, paläogeographische und tektonische Eigenschaften lässt sich die Gebirgskette in Intern- und Externzone mit dem Guadalquivir-Vorlandbecken unterteilen (Abb. 2) (Sanz De Galdeano 1990).

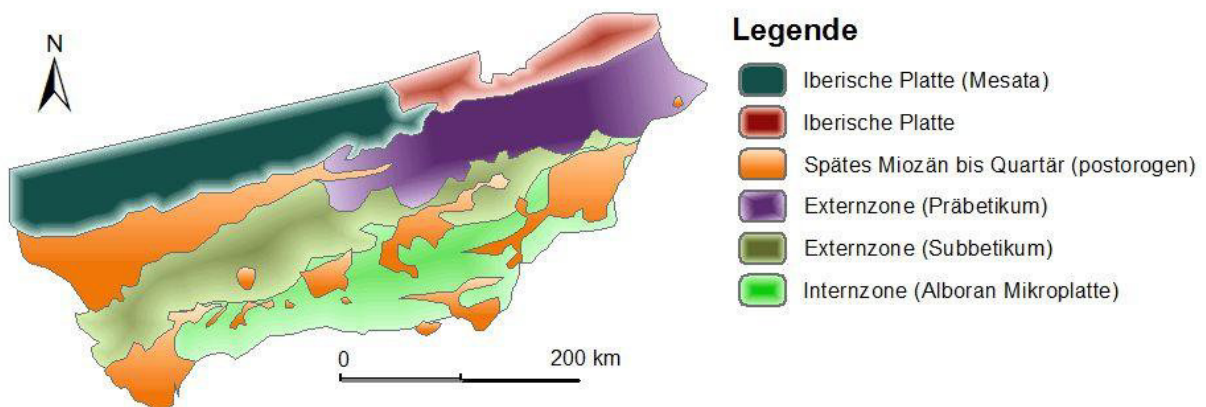


Abb. 2: Tektonische Struktur der Betischen Kordillere (verändert nach Rodríguez-Rodríguez 2007)

Die Internzone ist das Resultat eines Zusammenstoßes der während der Meso- und frühen Känozoikum stattfand. Dabei kollidierte ein Bruchstück des ehemaligen Alborán-Mikrokontinentes mit Iberien (Reicherter 2001).

Ihre Struktur ergibt sich hauptsächlich aus überschobenen Schichten der Trias und des Paläozoikums (García-Hernández et al. 1980). Die drei Haupteinheiten sind der Nevado-Filábride-Komplex in der Basis, der Alpujárride-Komplex in der Mitte, überlagert vom Malaguide-Komplex. Der alpine Metamorphosegrad unterscheidet sich in jeder Schicht und nimmt von unten nach oben ab (Vergés & Fernández 2006).

Die Externzone schließt wie in Abb. 2 ersichtlich nordwestlich an die Internzone an. Im Gegensatz zu Letzterer sind in der Externzone keine paläozoischen Gesteinseinheiten aufgeschlossen. Sie bilden dagegen die Basis, auf der triassische bis miozäne Schichten nach Norden bewegt wurden (García-Hernández et al. 1980).

Die am Kontinentrand der spanischen Meseta sedimentierten Einheiten der Externzone werden in Präbetikum und Subbetikum unterteilt (Blumenthal 1927; Fallot 1948).

Dazwischen befinden sich die *intermediate units*, sie liegen auf dem Prä- und unter dem Subbetikum und sind faziell eine Mischung aus beiden Einheiten (García-Hernández et al. 1980).

Die Schichten bilden ein weitreichendes Überschiebungssystem aus und fallen hauptsächlich Richtung Vorland ein (Banks & Warburton 1991).

Das Präbetikum ist von einer Flachwasser-Fazies geprägt und wurde im Schelfbereich abgelagert. Die Schichten sind autochthonen Charakters und werden ihrerseits anhand von tektonischen Merkmalen in Extern- und Intern-Präbetikum eingeteilt (García-Hernández et al. 1980).

Der westliche Bereich des Präbetikums wurde nach Fernandez et al. 1998 vom Subbetikum überschoben. Er ist von mesozoisch-paläogenen Schichten geprägt, darunter Dolomit-, Kalk-, Mergel- und Sandsteine (Reicherter 2001). Der externe Teil des Präbetikums besteht hauptsächlich aus triassischen Evaporiten, die von unvollständigen mesozoisch-neogenen Sequenzen überlagert sind. Die triassischen Evaporite bilden einen Überschiebungshorizont zwischen Grundgebirge und den Deckengesteinen (Vergés & Fernández 2006).

Im gesamten Präbetikum sind seismisch-aktive Transversal-Störungen zu finden, die vorhandene Strukturen prägen (García-Hernández et al. 1980).

Das Subbetikum wurde im Beckenbereich abgelagert und hat einen allochthonen Charakter. Es lässt sich in Extern-, Median- und Intern-Subbetikum unterscheiden. Jede Einheit überschiebt im Norden die vorherige Einheit und wird im Süden von der nächsthöheren überlagert. Diese Hauptüberberschiebungen wurden im späten Oligo- bis frühen Miozän über die Ränder des Präbetikums geschoben (García-Hernández et al. 1980).

Das Subbetikum befindet sich grundsätzlich südlich des Präbetikums, jedoch findet man nördlicher im Guadalquivir-Becken subbetische, olisthostrome Schichten die in Burdigilian-Sedimente eingelagert sind (García Rossell 1973).

Es wird nach Reicherter 2001 als *thin-skinned* Gebirge charakterisiert.

2.3 Neogene Becken

Die neogene Beckenbildung unterlag vom Unteren bis Mittleren Miozän einer syn- und einer post-orogene Phase (Viseras et al. 2005). Man unterscheidet nach Sanz de Galdeano & Vera 1992 diese Becken in Intramontan- und Vorland-Becken (z.B. Guadalquivir-Becken). Verschiedene Entstehungstheorien sprechen einerseits von *strike-slip*-Störungen (Rodríguez-Fernández et al. 1989; Lonergan & White 1997) und andererseits von großen Abschiebungen (Sanz de Galdeano & Vera 1992) als bildende Faktoren.

Intramontane Becken befinden sich hauptsächlich an dem Kontakt zwischen Intern- und Externzone des Betikums. Generell handelt es sich dabei um relativ kleine Becken, die mit neogenen Ablagerungen gefüllt sind (Iribarren et al. 2003). Oft sind sie südlich gestört und grenzen im Norden diskordant an metamorphe Schichten oder externe Einheiten (Vissers et al. 1995).

Das ENE-SWS-streichende Guadalquivir-Becken ist das Vorlandbecken des zentralen und westlichen Teils der Betischen Kordillere (Reicherter 2001; Berástegui et al. 1998) und wird durch den Flussverlauf des Guadalquivirs im Norden begrenzt (Iribarren et al. 2003). Es unterscheidet sich durch seine Drainage-Eigenschaften von anderen Becken z.B High-Tagus-Becken (Madrid) oder Duero- und Ebro-Becken (Nordspanien) und zählt zu den exorheischen Becken (Casas-Sainz & De Vicente 2009).

Das Guadalquivir-Becken war in seinem frühen Evolutionsstadium zum Atlantik hin offen und hat daher eine marin-kontinentale Entwicklung durchlaufen (Casas-Sainz & De Vicente 2009). Die Füllung des Beckens besteht aus postorogenen Sedimenten, die Mächtigkeiten von 600–1500 m aufweisen (Reicherter 2001).

2.4 Flysche von Campo de Gibraltar

Die Einheiten des Campo de Gibraltar bestehen aus terrigenen Ablagerungen des Oligozäns bis zum frühen Miozän (Crespo-Blanc & Campos 2001). Dieser über dem Subbetikum liegende Bereich weist keine älteren Substratunterlager auf und ist stark verfaultet (Reicherter 2001). Sanz De Galdeano 1990, der die Entstehung des Gibraltar-Bogens tektonisch interpretiert, geht von einer extensionalen Bewegung des Alborán-Beckens aus, die eine Materialkomprimierung des Flysch-Beckens verursachte. Desweiteren wurde der

Flyschkomplex laut Durand-Delga & Fontboté 1980 von der Betischen Dorsale überschoben. Diese Verformungen reichten bis zum späten Torton (Gràcia et al. 2003).

2.5 Alborán-See

Im späten Paläogen und Neogen formten Extensionsprozesse den Valenzia-Trog und darauffolgend die Alborán-See (Sanz de Galdeano 1996). Letztere ist 150 km breit und 350 km lang. Begrenzt wird sie im Norden durch die Betische Kordillere und im Süden durch das Rif von Marokko (Comas et al. 1992). Die Abtrennung vom Atlantik bildet die Straße von Gibraltar (Reicherter 2001). Die Alborán-See erreicht eine Tiefe von weniger als 2000 m und ist durch eine komplexe Untergrund-Physiografie gekennzeichnet (Comas et al. 1992). Die Basis ist von ausgedünnter kontinentaler Kruste unterlagert, die Mächtigkeiten von 13 bis 20 km erreicht (Sanz De Galdeano 1990; Platt & Vissers 1989). Die Eintiefung der Alborán-See, wie auch der neogenen Becken, fand im Frühen bis Mittleren Miozän durch Extension und Subsidenz statt (Hoernle et al. 1999).

3 Das Klima im Quartär

Das Quartär ist das jüngste Erdzeitalter und erstreckt sich über die letzten 2,588 Millionen Jahre. Es wird in Pleistozän (2.588.000– 11.700 Jahre) und Holozän (11.700 Jahre- heute) unterteilt (Cohen et al. 2013).

Das Pleistozän ist als letztes Eiszeitalter definiert, das Holozän dagegen wird als Interglazialzeit angesehen (Woldstedt 1962), das mit dem Beginn des letzten Kälterückschlags der Weichsel-/Würm-Vereisung zusammenfällt.

Kennzeichnend für das Quartär sind starke abrupte Klimaschwankungen aufgrund von internen und externen Prozessen, die gekoppelt mit Wechselwirkungen innerhalb des Klimasystems auftreten. Generell kann eine Abgrenzung klimasteuernder Ereignisse vorgenommen werden (Abrantes et al. 2012; Kubatzki 2000). Es werden dabei tektonische Prozesse, astronomische Einwirkungen, und rezentere Ereignisse, z.B. atmosphärische und ozeanische Instabilitäten (*millennial scale variability*), sowie anthropogen induzierte Klimaschwankungen unterschieden (Abrantes et al. 2012; Wolff et al. 2010). Diese zyklischen Schwankungen innerhalb des Quartärs lassen sich wie folgt beschreiben:

3.1.1 Klimazyklen

Die Dansgaard-Oeschger-Zyklen (D/O-Zyklen) stellen eine dynamische Phase während des letzten Glazials dar und sind durch schnelle Klimawechsel charakterisiert (Wolff et al. 2010; Dansgaard et al. 1993). Anhand von Aufzeichnungen grönländischer Eisbohrkerne der letzten Glazialperiode entdeckte man diese Wechsel bei der Untersuchung von Sauerstoff-Isotopenverteilung. Dabei deuteten Schwankungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope auf markante Wechsel von Warm- und Kaltzeiten in den letzten 75.000 Jahren hin (Rasmussen et al. 1996).

Kennzeichnend sind abrupte Aufwärmphasen mit einem Temperaturanstieg von meist $>10^\circ\text{C}$ und einem nachfolgenden graduellen Abkühlen („Sägezahnmuster“, Abb. 3) (Wolff et al. 2010; Genty et al. 2003).

Diese Abkühlungsperioden, die mit den Heinrich-Events korrelieren, nennt man Stadiale (Moreno et al. 2005a). Sie führten zur Veränderung der thermohalinen Zirkulation im Nordatlantik aufgrund von kalten polaren Wassermassen, die durch das Abschmelzen von Eiskappen ins Mittelmeer migriert sind (Bond et al. 1993; Moreno et al. 2005a). Die Aufwärmphasen werden als Interstadiale bezeichnet. Sie zeichnen sich durch wärmere

Temperaturen und eine höhere kontinentale Humidität aus (Moreno et al. 2005a). Die Dauer eines D/O-Zyklus liegt in etwa zwischen 500 und 3.000 Jahren (Dansgaard et al. 1993), seine durchschnittliche Periodizität liegt nach Wolff et al. 2010 bei 1.450 Jahren. Es konnten in der Vergangenheit 24 solcher Zyklen in grönländischen Eiskernen nachgewiesen werden (Genty et al. 2003).

Neben den Dansgaard-Oeschger-Zyklen definierte der deutsche Paläoklimatologe Hartmut Heinrich die nach ihm benannten Heinrich-Events. In marinen Sedimentkernen des Nordatlantiks bemerkte er auffällige Grobfraktionen ($> 180 \mu\text{m}$) von Sedimentablagerungen, die aus der letzten Glazialperiode stammen (Heinrich 1988). Diese Grobfraktionen bezeichnete er als *ice-rafted detritus*, also vom Eisberg transportiertes Material, das auf große Kalbungsvorgänge an Eisschilden während der Interstadiale zurückzuführen ist (Bradley 1999). Grousset et al. 1993 erläutern, dass diese Sedimente weit über den Atlantik transportiert wurden, gestützt von Cacho et al. 1999, wo sie zum ersten Mal im Mittelmeerraum an Bohrungen in der Alborán-See identifiziert wurden. Die Heinrich-Events äußern sich daher in diesen grobkörnigen Schichten, auch Heinrich-Layer genannt, die auf Kältemaxima hindeuten (Heinrich 1988).

Bisher konnten sechs solcher Events in Bohrkernanalysen nachgewiesen werden (Bond et al. 1992; Bond et al. 1993). Das Wiederkehrintervall schwankt zwischen 7.000 und 17.000 Jahren (Abb. 3).

Gerard C. Bond, ein US-amerikanischer Geologe, stellte in seiner Arbeit die D/O-Zyklen und die Heinrich-Events in einen direkten Zusammenhang und fasst diese in übergeordneten zehntausend-jährigen Klimazyklen zusammen (Bond et al. 1997). In der Regel beinhaltet ein Bond-Zyklus vier bis fünf D/O-Zyklen (Abb. 3). Beendet wird er mit einem Kältemaximum, das mit einem Heinrich-Event zusammenfällt (Voelker 1999), auf das eine erneute Erwärmungsphase folgt (Bond & Lotti 1995).

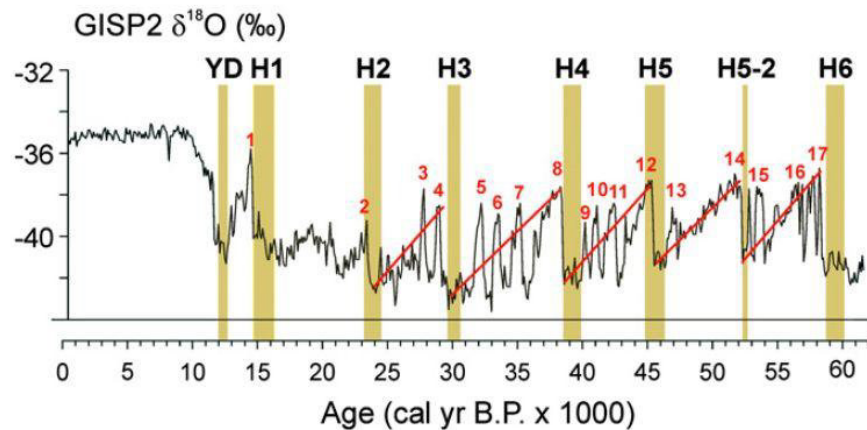


Abb. 3: Korrelation zwischen D/O-Zyklen, Heinrich-Events und Bond-Zyklen mit der $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenverteilung (nach Eric Grimm mit Daten von Bond et al. 1993; Stoner et al. 2000; Sarnthein et al. 2001 aus Graham 2005).

3.1.2 Methoden der Paläoklimaforschung

Zur Rekonstruktion des Paläoklimas einer Region greift man in der Regel auf natürliche Klimaarchive zurück. Diese sind entweder an der Oberfläche aufgeschlossen oder können durch Bohrkerne gewonnen werden. Sie sind Archive vergangener Umweltparameter, die mit verschiedenen Methoden erforscht werden können. In der nachstehenden Tabelle 1 werden die wichtigsten Klimaarchive mit ihrer Reichweite und ihrem Informationspotential dargestellt:

Tabelle 1: Natürliche Klimaarchive (verändert aus Bradley 1999 nach Bradley & Eddy 1991)

Klimaarchive	Reichweite (in a)	Informationspotential
Historische Aufzeichnungen	10^3	T, N, B, V, M, W, S
Jahresringe (Bäume)	10^4	T, N, B, V, M, S
Seesedimente (Warven)	10^4 - 10^6	T, B, M, N, V, C_w
Korallen	10^4	C_w , W, T, N
Eisbohrkerne	5×10^5	T, N, C_l , W, V, N, S
Pollen	10^5	T, N, B
Speläotheme	5×10^5	C_w , T, N
Paläoböden	10^6	T, N, B
Löss	10^6	N, B, M
Geomorphologische Ausbildung	10^6	T, N, V, W
Marine Sedimente	10^7	T, C_w , B, M, W, N

Erläuterung: T=Temperatur; N=Niederschlag, Luftfeuchte, Wasserhaushalt; C=Chemische Zusammensetzung von Wasser (C_w) und Luft (C_l); B=Biomasse- und Vegetationsverteilung; V=Vulkanische Eruptionen; M=Schwankungen des Geomagnetfelds; W=Wasserspiegel; S=Solaraktivität

Die Erforschung des Paläoklimas in limnischen Archiven spielt in dieser Arbeit eine wichtige Rolle. Meist werden Kernbohrungen abgeteuft und die daraus gewonnen Sedimente erforscht. Es gibt verschiedene Untersuchungsmethoden, darunter u.a. die Sedimentologie, Palynologie und die geochemische Elementanalyse.

Zur Sedimentologische Untersuchungen gehören beispielsweise die Korngrößenanalyse, die Porosität oder Schichtungsverhältnisse. Resultierend können Unterschiede in den Lagen mit Änderungen der vergangenen Umweltbedingungen in Verbindung gebracht werden. Die Untersuchung von Pollen ermöglicht Rückschlüsse auf die Vegetation zum Ablagerungszeitraum und damit auf die klimatischen Bedingungen, die zu der Zeit vorherrschten (Jalut et al. 2000). Geochemische Elementanalysen, z.B. mit Röntgenfluoreszenzanalyse wie Martín-Puertas et al. 2009 sie durchgeführt haben, geben hochaufgelöste Elementzusammensetzungen der einzelnen Schichten wieder. Mit zusätzlichen geographischen und geologischen Informationen kann daraus ebenfalls auf Schwankungen das Paläoklimas geschlossen werden.

Da die meisten Nachweismethoden in ihren Ergebnissen Fehler aufweisen können, werden in der Regel Multi-Proxy-Studien durchgeführt, bei denen die verschiedenen Hinweise miteinander zu einer Gesamtaussage verknüpft werden.

3.1.3 Sonderstellungen der Iberischen Halbinsel

Für die Erforschung des quartären Klimas nehmen die Iberische Halbinsel und vor allem die dortigen lakustrinen Ablagerungen eine Sonderstellung ein.

Die Iberische Halbinsel ist aufgrund ihrer geographischen Lage hervorragend für Paläoklimaforschung geeignet. Die subpolaren und subtropischen Klimazonen treffen hier aufeinander und machen sie zum Bindeglied zwischen der Westwindzone und den Nordafrikanischen Einflüssen (Moreno et al. 2005b; Bout-Roumazielles et al. 2007). Sie bildet einen für klimabedingte Umweltveränderungen sensiblen Bereich, dies spiegelt sich besonders in sedimentären Ablagerungen wider. So z.B. in endorheischen Salzseen, welche auf der Iberischen Halbinsel häufig zu finden sind (Reed 1996). Diese Becken dienen als gute Archive für hochauflösende, unterbrechungsfreie Paläo-Umweltstudien. Sie zeichnen Änderungen im Klima, der Tektonik, der geomorphologischen Aktivitäten, der Vegetation und Biotik im Wasser, sowie von anthropogenen Einflüssen in ihren Sedimenten auf (Cohen 2003).

Durch Analysen von Bohrkernen können Rückschlüsse auf die Paläolimnologie von Seen gezogen werden. Dies beinhaltet ehemalige Wasserspiegelstände und damit verbunden die Salinität und klimatisch bedingte Änderungen des Wasserhaushalts (Morellón et al. 2009). Die Qualität dieser geochemischen Signaturen ist besonders hoch, da die Seen auch auf kurzfristige Änderungen der Umweltbedingungen reagieren und durch ihre hohen Sedimentationsraten eine chronologische Aufzeichnung mit wenigen Unterbrechungen ermöglichen (Battarbee 2000).

4 Das Arbeitsgebiet

Das Arbeitsgebiet befindet sich im Süden Spaniens in der Provinz Málaga (Abb. 4). Die *Laguna de Fuente de Piedra* (37°6' N4° 44 W) (García et al. 1997) ist ein Salzsee, welcher im Zentrum eines topografisch geschlossenen Beckens in der Region Antequera liegt. Mit einem Einzugsgebiet von 150 km² bei einer Länge von 6,8 km und einer Breite von 2,5 km (Kohfahl et al. 2008) gehört dieser Salzsee zu den Größten in Andalusien und zusammen mit der *Laguna de Gallocanta* zu einem der Größten in Spanien (Valsero & López Martínez 1999). Das Arbeitsgebiet ist Teil eines unter Naturschutz stehenden Feuchtgebiets und fällt unter die Ramsar-Konvention. Aufgrund seiner geringen Wassertiefe, die im Durchschnitt 70,5 cm beträgt (Rodríguez-Rodríguez 2002), dient die *Laguna de Fuente de Piedra* als idealer Nistplatz für die Brutkolonie der Rosaflamingos (Kohfahl et al. 2008).

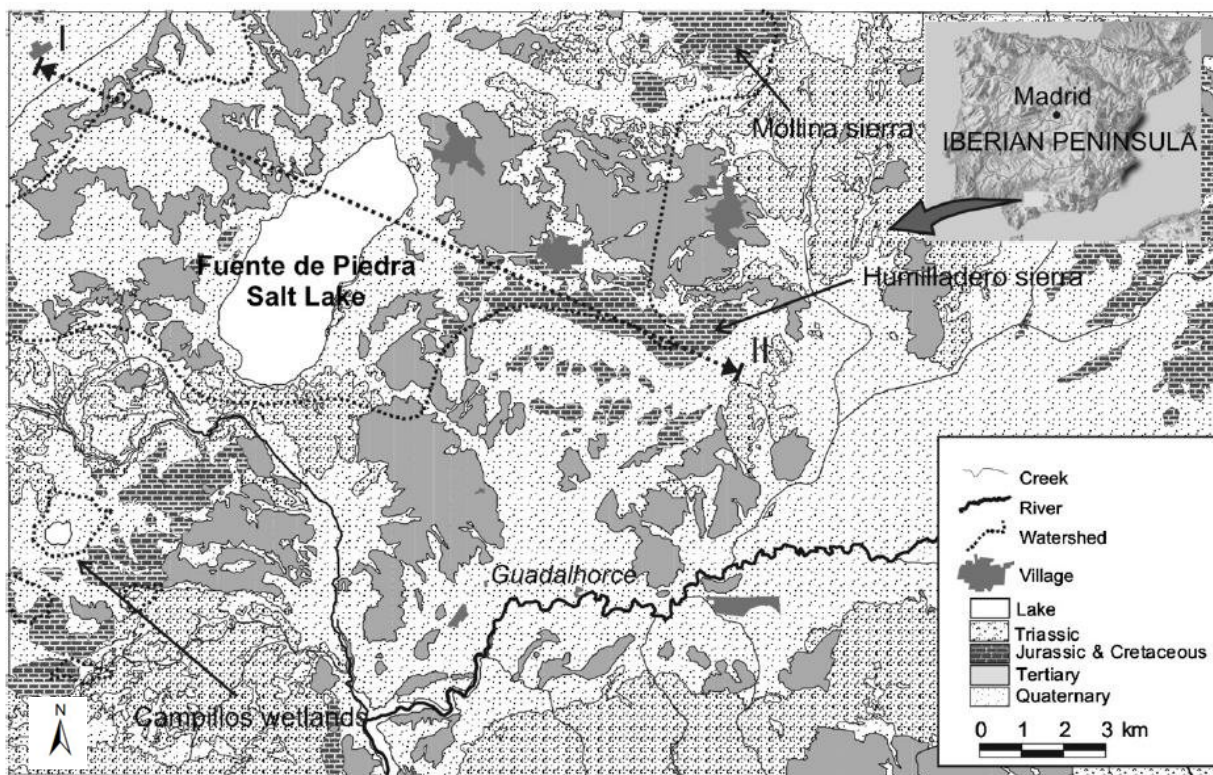


Abb. 4: Geologische Karte und Lage des Arbeitsgebiets (Kohfahl et al. 2008)

Im Arbeitsgebiet herrscht heute ein mediterranes Klima mit einem semiariden Trend (Rodríguez-Rodríguez et al. 2005). Lange, heiße, trockene Sommer stehen dabei kurzen, milden, feuchten Wintern entgegen (Schriever 2001). Die mittlere Jahrestemperatur liegt bei 15-17 °C, die Niederschlagsmenge beträgt im Durchschnitt 450 mm/a (Rodríguez-Rodríguez

et al. 2005). Bedingt durch das Klima schwankt der Wasserstand in der *Laguna de Fuente de Piedra* saisonal. In den Wintermonaten steigt das Niveau im Salzsee an. Im Sommer dagegen kommt es in unregelmäßigen Zyklen sogar zur völligen Austrocknung des Sees, bei der oft nur eine Salzkruste an der Oberfläche verbleibt (García & Niell 1993). Dem Klima entsprechend ist die Vegetation im Arbeitsgebiet durch Salzkraut, Binsen, Sodeblumen und Maccien gekennzeichnet (Singh & Pundsack 2007). Diese Pflanzen bieten vor allem für die zahlreichen ansässigen Tierarten Schutz und Brutplätze und gestalten so deren Lebensraum.

Geologisch geprägt wird die *Laguna de Fuente de Piedra* durch das angrenzende Gebirge, die Betische Kordillere (siehe Kapitel 2.2). Der Profilschnitt in Abb. 5 zeigt, dass der Salzsee von triassischen Sedimenten unterlagert wird. Hierzu gehören vor allem Sandstein, undurchlässige Tone und Evaporite (Kohfahl et al. 2008).

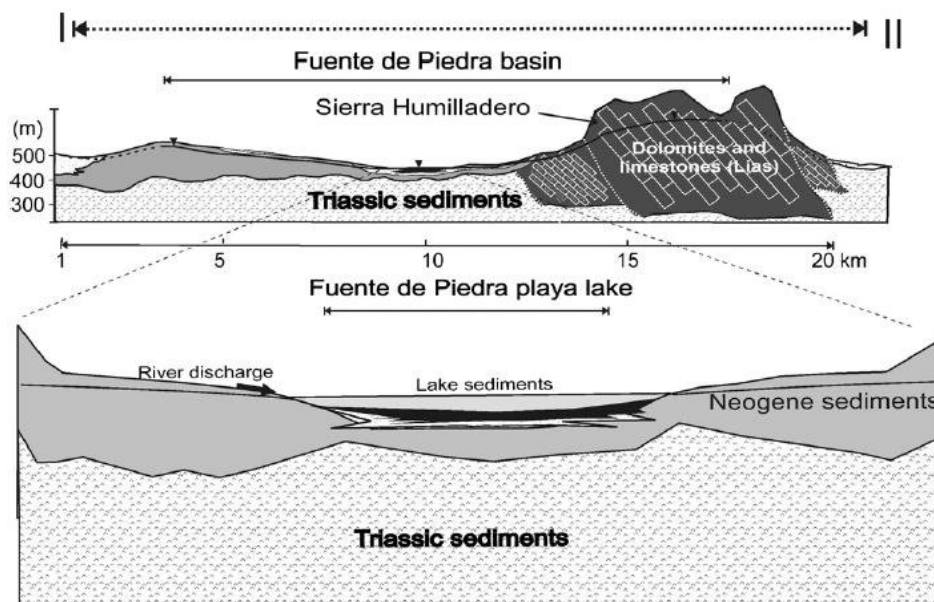


Abb. 5: Geologischer Profilschnitt durch die *Laguna de Fuente de Piedra* (Kohfahl et al. 2008)

Die Antequera Region ist von starker Verkarstung betroffen. Das Auslösen von triassischen Sedimenten führte zur Senkung und Entstehung von vielen endorheischen Becken in der Region. Ein Wandel von marinen zu kontinentalen Bedingungen entstand durch das Auffüllen dieser Becken mit Material aus dem späten Miozän (Kohfahl et al. 2008).

5 Methoden und Material

5.1 Kerngewinnung und Aufbereitung



Abb. 6: Durchführung einer Rammkernsondierung

Im Rahmen einer Geländekampagne im Frühjahr 2012 wurden an der *Laguna de Fuente de Piedra* in Südspanien Bohrungen abgeteuft (Tabelle 2). Die Gewinnung der Bohrkern wurde mit einem motorbetriebenen Schlaghammer und einem hydraulischen Ziehgerät durchgeführt. Das dabei verwendete Verfahren für die Probenentnahme war die Rammkernsondierung (Abb. 6).

Bei dieser Methode wurden während der Geländearbeit 1 m lange Sonden mit PE-Liner (5 cm Durchmesser) durch Rammschläge lotrecht in den Boden getrieben. Eine Öffnung am unteren Ende der Sonde ermöglichte den Eintritt von Bodenmaterial in natürlicher Reihenfolge. Anschließend wurde die Sonde mithilfe des hydraulischen Ziehgeräts geborgen und der PE-Liner aus dem Kernrohr entfernt. Dieser Vorgang wurde für jeden weiteren Meter wiederholt.

Die gefüllten PE-Liner wurden danach mit einer Kappe luftdicht verschlossen und bis zur Untersuchung im Labor aufbewahrt. Zur Öffnung der Kerne wurde eine elektrische Säge verwendet, welche den Liner der Länge nach in zwei Hälften teilte. Eine dieser Hälften dient als Archivhälfte und wird luftdicht verschlossen gelagert. Die andere Hälfte wurde in dieser Arbeit für Untersuchungen genutzt.

Tabelle 2: Lage und Länge der Bohrkern

	Core 6	Core 8
Koordinaten	37°6'29.00``N 4°47'20.60``W	37°5'27.80``N 4°47'19.80``W
Länge	8m	7m

5.2 Bohrkernbeschreibung

Die Beschreibung der getrockneten Bohrkern erfolgte folgendermaßen:

Der Kern wurde zunächst nach lithologischen Merkmalen in verschiedene Abschnitte unterteilt. Die in Tabelle 3 dargestellten Kriterien wurden zur makroskopischen Beschreibung herangezogen (Kehl 2010). Die Farbbestimmung der Probe erfolgte durch den

Vergleich mit der MUNSELL-Farbskala (Rock-Color Chart Committee 2009). Zur Abrundung der sedimentologischen Untersuchung wurde der Gehalt von organischem Material bestimmt und abschließend das Auftreten von Konzentrationen z.B. Eisen oder Karbonat verzeichnet. Die Ergebnisse der Bohrkernbeschreibung lassen sich im Anhang finden.

Tabelle 3: Kriterien zur makroskopischen Bohrkernbeschreibung

Grenze	Art des Übergangs		Code		Innerhalb (cm)	
	Scharf		S		0-1 cm	
	Deutlich		De		1-3 cm	
	Allmählich		A		3-6 cm	
	Diffus		Di		> 6 cm	
Flecken (Flächenanteil)	Beschreibung		Code		%	
	Keine		K		0	
	Sehr wenige		S		0-2	
	Wenige		W		2-5	
	Mäßig viele		M		5-15	
	Viele		V		15-40	
	Sehr viele		SV		> 40	
Flecken (Größe)	Beschreibung		Code		mm	
	Sehr fein		SF		< 2	
	Fein		F		2-6	
	Mittelgroß		MG		6-20	
	Groß		G		> 20	
Korngröße (µm)	Sand (2000-63)	S	Schluff (63-2)	U	Ton (<2)	T
Grob-	200-630	gS	63-20	gU	2-0,63	gT
Mittel-	630-200	mS	20-6,3	mU	0,63-0,2	mT
Fein-	200-63	fS	6,3-2	fU	< 0,2	fT
Carbonatgehalt	Aufbrausen		Code		%	
	Keine Reaktion		carbonatfrei	C0	0	
	Sehr schwach (hörbar)		sehr carbonatarm	C1	< 0,5	
	Schwach		carbonatarm	C2	0,5-2	
	Deutlich, nicht anhaltend		(mäßig) carbonathaltig	C3	2-10	
	Stark anhaltend		carbonatreich	C4	10-25	
	Sehr stark, lang anhaltend		sehr carbonatreich	C5	> 25	

5.3 Röntgenfluoreszenz

5.3.1 Prinzip

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine geochemische Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung von Proben (Mantouvalou 2009). Sie beruht auf dem Prinzip der Anregung von Atomen durch Röntgenstrahlen und der schrittweisen Rückführung in ihren Grundzustand bei Abgabe von Energie in Form von Strahlung (Müller 1967). Aufgrund des Zusammenhangs zwischen chemischer Zusammensetzung der Probe und charakteristischer Fluoreszenzstrahlung (Hahn-Weinheimer et al. 1984) ermöglicht das Detektieren dieser spezifischen Strahlung eine qualitative und quantitative Analyse von nahezu allen Elementen (Kalnicky & Singhvi 2001).

Die Entstehung der charakteristischen Strahlung kann wie folgt beschrieben werden:

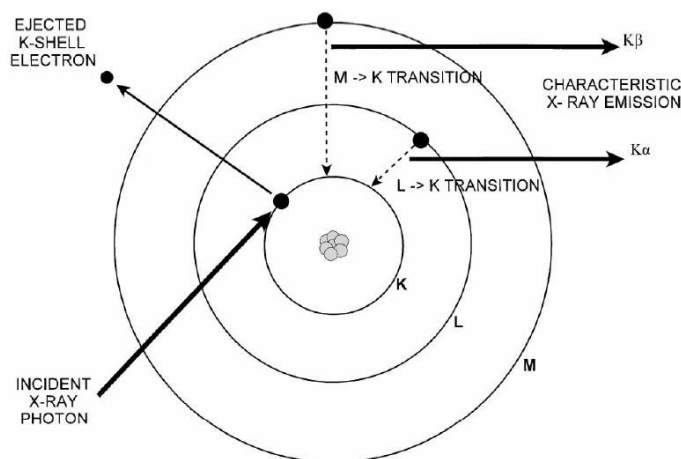


Abb. 7: Mechanismus der Röntgenfluoreszenzanalyse (Kalnicky & Singhvi 2001)

Elektronen umkreisen den Atomkern in Schalen (K,L,M, usw.). Wird einem Atom Energie zugeführt, hier in Form von Röntgenstrahlen, so wird ein Elektron aus einer inneren Schale entfernt (Abb. 7) (Müller 1967). Durch den photochemischen Effekt entsteht dabei eine Leerstelle, welche unmittelbar von einem Elektron einer weiter

außen liegenden Schale aufgefüllt wird (Kalnicky & Singhvi 2001). Das Elektron gibt beim Sprung von einem höheren Energieniveau in die Leerstelle Energie ab (Müller 1967). Die in Form von emittierter Röntgenstrahlung abgegebene Energie entspricht der Differenz der Energieniveaus der einzelnen Schalen (Hahn-Weinheimer et al. 1984). Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der emittierten Strahlung und der Ordnungszahl des Ursprungselements wird durch das *Mosleysche Gesetz* wiedergegeben (Schwedt 2004):

$$\frac{1}{\lambda} = \text{const} (Z - s)^2 \quad (1.0)$$

mit Z=Ordnungszahl und s=Abschirmkonstante

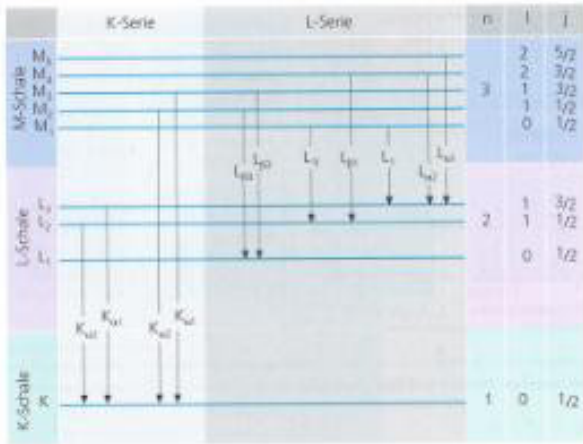


Abb. 8: Elektronenübergang in den Schalen K,L,M (Schwedt 2004)

Die emittierten Röntgenstrahlen lassen sich als Spektrallinien darstellen (Müller 1967). Wird ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen, so erzeugt es das so genannte K-Spektrum. Dementsprechend wird das L-Spektrum durch das Herausschlagen eines Elektrons aus der L-Schale erzeugt. Diese emittierten Röntgenlinien lassen sich entsprechend ihrer Schalen und Elektronenübergänge zu Serien

zusammenfassen (Kalnicky & Singhvi 2001). Sie umfassen die Spektrallinien aus Elektronenübergängen mit einem gemeinsamen atomaren Niveau (Schwedt 2004). Das K-Spektrum zeigt hauptsächlich die starke K_α -Linie und die schwächere K_β -Linie (Müller 1967). Sie stellen die zwei möglichen Elektronenübergänge aus den L- und M-Schalen in die K-Schale dar (Kalnicky & Singhvi 2001). Die weiteren Spektren lassen sich analog zum K-Spektrum ebenfalls in einzelne Linien unterteilen (Abb. 8). Diese Emissionslinien ermöglichen es die fluoreszierenden Elemente zu bestimmen und so die Zusammensetzung der Probe zu analysieren (Müller 1967).

5.3.2 Gerätetechnik

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer besteht aus einer Quelle zur Anregung der Elektronen und aus einem Detektor zur Erfassung der charakteristischen Strahlung. Der Aufbau eines solchen Spektrometers ist vereinfacht in Abb. 9 dargestellt.

Als Quelle dienen in der Regel eine Röntgenröhre, in der sich die Röntgenstrahlen erzeugen lassen oder Radioisotope (Kalnicky & Singhvi 2001). Als geeignete Detektoren für die Röntgenfluoreszenzanalyse lassen sich der Szintillationszähler, das Zählrohr und der Halbleiterdetektor

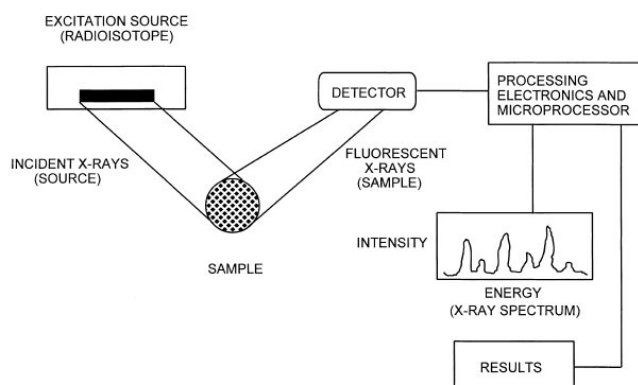


Abb. 9: Aufbau eines klassischen RFA-Spektrometers (Kalnicky & Singhvi 2001)

nennen (Abb. 10). Die in dieser Arbeit verwendeten Geräte arbeiten ausschließlich mit einem Halbleiterdetektor zur Erfassung der Strahlung.

In der Praxis unterscheidet man zudem zwischen der energiedispersiven und der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. Bei der energiedispersiven RFA wird ein Halbleiterdetektor verwendet, welcher die Fluoreszenzstrahlen nach ihrer Energie aufteilt, umwandelt und als Spektren darstellt. Die wellenlängendispersive RFA dagegen arbeitet mit einem Analysatorkristall. Hier wird durch Beugung die Fluoreszenzstrahlung nach verschiedener Wellenlänge getrennt. Dieses Prinzip ist deutlich aufwendiger in der Apparatur (Schwedt 2004)

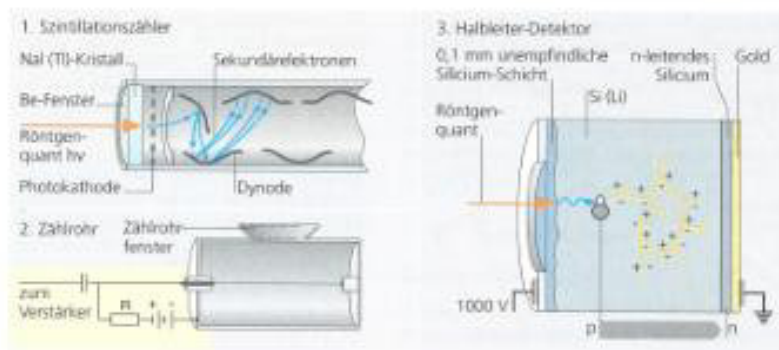


Abb. 10: Verschiedene Detektoren für ein RFA-Spektrometer (Schwedt 2004)

5.4 Messgeräte

Zur Untersuchung der paläoklimatischen Sedimente wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Röntgenfluoreszenzmessgeräte verwendet. Generell handelt es sich dabei um non-destruktive Instrumente, die mit dem Prinzip der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse arbeiten. Im Folgenden werden diese Analysegeräte in ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise beschrieben.

5.4.1 ITRAX core scanner

Bei dem *ITRAX core scanner* der schwedischen Firma *COX-Analytical Systems* handelt es sich um ein multifunktionales analytisches Instrument zur Untersuchung von Sedimentkernen, Gesteinen und anderem Material (Abb. 11) (Cox Analytical Systems n.d.). Zur Analyse können Kernhälften von bis zu 1,8 m Länge und einem Durchmesser von maximal 12 cm verwendet werden (Croudace et al. 2006). Die Proben werden dabei in ihrer gesamten Länge bei einer Schrittweite von einigen cm bis hin zu wenigen mm gescannt.

Die Verbindung von optischer Bildgebung und Radiographie gekoppelt mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie ermöglicht eine detaillierte Elementanalyse der Kerne, die die Änderungen in der Zusammensetzung der Probe darstellt (Cox Analytical Systems n.d.). Um diese Leistungen zu erbringen ist



Abb. 11: ITRAX core scanner (Croudace et al. 2006)

der ITRAX core scanner mit einer optischen Kamera, einem topografischem Laserscanner, einer Zeilenkamera zur Erfassung der Röntgenstrahlen und einem Röntgenfluoreszenzdetektor ausgestattet (Croudace et al. 2006).

Die Messung wird von einem zentralen Computer aus gesteuert. Eine graphische Benutzeroberfläche namens *Core Scanner Navigator* dient dem Nutzer zur Überwachung und Steuerung des Ablaufs. Während des Messvorgangs durchläuft die Probenhälfte den Scanner von links nach rechts. Dabei wird in regelmäßigen Schritten senkrecht zur Längsachse des Strahls gemessen (Abb. 12) (Croudace et al. 2006). Als Quelle für die Röntgenstrahlen dient in der Regel eine 3 kW Röntgenröhre mit einer Chrom-Anode oder

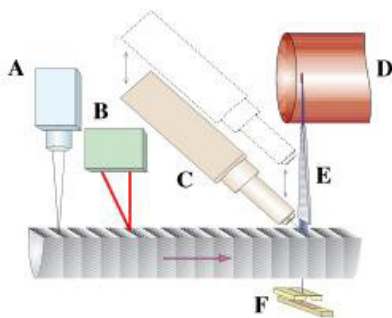


Abb. 12: Schema des Messablaufs (Croudace et al. 2006)

Erläuterung: A= optical line camera, B= laser triangulation system, C= motorized XRF Si-drift chamber detector, D= flat-beam X-ray waveguide, E=X-ray line camera, F=radiographic line camera)

einer Molybdän- Anode. Die angelegte Spannung kann dabei bis zu 60 kV betragen, der Strom erreicht das Maximum bei 50 mA. Gemessen werden im ITRAX core scanner alle Elemente im Bereich von Aluminium bis Uran. Die Detektionszeit wird dabei individuell an die Aufgabenstellung angepasst (Cox Analytical Systems n.d.).

5.4.2 Niton XLt 700 series environmental analyzer

Der in Abb. 13 dargestellte *Niton XLt 700 series environmental analyzer* (Niton XLt) ist ein portables Messinstrument zur Untersuchung von Böden, Sedimenten und anderen homogenen Proben (United States Environmental Protection Agency 2006). Er beruht auf dem Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse von Elementen.



Abb. 13: Niton XLT 700 series environmental analyzer (Niton n.d.)

Das Gerät ist mit einer miniaturisierten Röntgenröhre als Anregungsquelle ausgestattet (Piorek 2004b), die als Anode ein Silber Target verwendet (Niton n.d.). Gearbeitet wird bei einer Spannung von 28 kV und einer Stromstärke von 20 μ A. Ein Siliziumdetektor dient zur Erfassung der charakteristischen Strahlung der Probe (Piorek 2004a). Er erzeugt für jedes Röntgenquant einen Ladungsimpuls in einer Höhe, die proportional zur Energie des Röntgenquants steht (Max-Planck Institut 2002). Angetrieben wird der Niton XLT von einem Lithium-Ion-Akku. Ein integrierter Touch-Screen-Display ermöglicht dem Nutzer eine einfache Bedienung des Geräts (United States Environmental Protection Agency 2006). Eine flache Platte mit einem 10-20 mm großen rechteckigen Fenster, welches mit einer Polyimid-Folie überzogen ist, bildet die Front des Messinstruments und dient zum Schutz des Detektors vor Staub und weiteren Verunreinigungen (Piorek 2004a). Während des Messvorgangs drückt man diese gegen die Probe und bedient den Auslöseknopf. Nach Ablauf einer frei wählbaren Detektionszeit erscheint ein Teil des Messergebnisses auf dem Display des Geräts. Es werden hier bereits die aus den Röntgenspektren umwandelten Konzentrationen der gemessenen Elemente angezeigt. Der Niton XLT 700 series environmental analyzer kann generell 25 Elemente von P bis Pb messen (Niton n.d.).

5.5 Statistische Parameter

Gegenstand dieser Arbeit ist die Gegenüberstellung der mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmten Messergebnisse. Für diesen Vergleich wurden verschiedene statistische Parameter betrachtet, welche im Folgenden näher erläutert werden.

Die einfachste Art zur Charakterisierung von Daten ist die Angabe eines Mittelwerts (Marsal 1967). Zu den gebräuchlichsten gehören der Zentralwert und das arithmetische Mittel.

Der **Zentralwert** oder **Median (M_e)** ist ein statistisch bedeutendes Mittelungsmaß. Es handelt sich dabei um einen Wert, von dem alle weiteren Werte die geringste durchschnittliche Abweichung haben. Die Summe der Abweichungsbeträge ist in diesem Fall minimal (Rasch et al. 2004).

Mathematisch gesehen unterteilt der Median die Variablenwerte in zwei Hälften (Bahrenberg et al. 2010). Die Anzahl der Werte die über dem Median liegen ist dabei genauso groß wie die Anzahl der Messwerte die unter dem Median liegen (Rasch et al. 2004). Zur rechnerischen Bestimmung des Zentralwerts müssen die einzelnen Messwerte (x) zunächst in eine Rangfolge geordnet werden (Schönwiese 2000):

$$x_i \rightarrow x_j \text{ mit } x_1 < x_2 < \dots < x_n \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (2.0)$$

Ist der Datensatz mit einer ungeraden Anzahl von Werten belegt, entspricht der Median dem in der Mitte stehenden Wert (Rasch et al. 2004). Es gilt:

$$M_e = x_{(n-1)/2} \quad (2.1)$$

Liegt jedoch eine gerade Anzahl von Messwerten vor, so werden die beiden in der Mitte stehenden Werte arithmetisch gemittelt (Schönwiese 2000):

$$M_e \sim (x_{n/2-1} + x_{n/2+1})/2 \quad (2.2)$$

Das sicherlich am weitesten verbreitete Mittelungsmaß ist das **arithmetische Mittel** (\bar{x}) (Schönwiese 2000). Es gibt den Durchschnittswert einer Verteilung an. Das arithmetische Mittel ist als Quotient der Summe aller gemessenen Werte zur Anzahl dieser bestimmt (Rasch et al. 2004). Es erfüllt zudem die Bedingung, dass die Summe der quadrierten Abweichungen der einzelnen Messwerte von diesem Mittelwert am geringsten ist. Rechnerisch lässt es sich wie folgt darstellen (Schönwiese 2000):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) \quad (3.0)$$

mit $x_i, i=1, \dots, n$ für n =Anzahl der Messwerte

Eine vollständige Charakterisierung eines Datensatzes erfordert neben Mittelungsmaßen eine Reihe weiterer statistischer Kennwerte. Bei unterschiedlicher Verteilung der Daten kann ein Mittelwert ein und dasselbe Ergebnis liefern. Daher verwendet man so genannte Dispersionsmaße, welche den Grad der Abweichung vom Mittelwert darstellen (Rasch et al. 2004). Folgende Dispersionsmaße oder auch Streuungsmaße wurden für diese Arbeit verwendet: Variationsbreite, Varianz, Standardabweichung.

Die **Variationsbreite** oder **Spannweite (R)** ist als Breite des gesamten Wertebereichs bestimmt. Sie ist über die Differenz aus Maximum und Minimum der Datenreihe definiert (Bahrenberg et al. 2010):

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (4.0)$$

Zu berücksichtigen ist, dass es sich bei der Variationsbreite um ein sehr grobes Dispersionsmaß handelt, da keine Aussage über die Verteilung innerhalb des Wertebereichs gegeben wird (Bahrenberg et al. 2010).

Die **Varianz (s²)** dagegen berücksichtigt auch die Werte innerhalb dieses Intervalls und gehört zu den wichtigsten Streuungsmaßen in der Statistik (Rasch et al. 2004). Sie ist als mittlere quadratische Abweichung der einzelnen Messwerte vom arithmetischen Mittel definiert und lässt sich wie folgt berechnen (Bahrenberg et al. 2010):

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (5.0)$$

Auffallend ist dabei, je stärker die einzelnen Messwerte von dem arithmetischen Mittel abweichen, desto größer wird die Varianz. Wichtig ist zudem auch, dass größere Abweichungen durch das Quadrieren stärker berücksichtigt werden als es kleinere Abweichungen tun.

Ein weiterer Kennwert der Dispersionsmaße ist die **Standardabweichung (s)**. Sie wird als durchschnittliche Abweichung der Variablenwerte von ihrem Mittelwert gesehen. Berechnen lässt sie sich aus der positiven Wurzel der Varianz (Rasch et al. 2004):

$$s = \sqrt{s^2} \quad (6.0)$$

Die Standardabweichung hat im Gegensatz zur Varianz eine vergleichbare Einheit und entspricht in der Größenordnung in etwa der absoluten mittleren Abweichung (Bahrenberg et al. 2010).

Um den Zusammenhang zweier Variablen zu beschreiben gibt es in der Deskriptivstatistik verschiedene Methoden. Im Folgenden wird die **Produkt-Moment Korrelation** nach Pearson vorgestellt. Es handelt sich dabei um das gebräuchlichste Maß um die Beziehung zweier Variablen zueinander zu charakterisieren (Rasch et al. 2004). Die Stärke des Zusammenhangs dieser Variablen wird dabei über den maßstabsunabhängigen Korrelationskoeffizienten (r_{xy})

ausgedrückt. Rechnerisch lässt er sich wie folgt darstellen (Bahrenberg et al. 2010):

$$r_{xy} = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (7.0)$$

Es besteht dabei kein Unterschied welche der beiden Variablen als abhängig oder unabhängig gesehen wird ($r_{xy}=r_{yx}$). Der Korrelationskoeffizient kann zudem auch negative Werte annehmen. Generell gilt (Rasch et al. 2004; Bahrenberg et al. 2010):

- Ist $r_{xy} > 0$ so besteht ein gleichsinniger Zusammenhang.
- Ist $r_{xy} < 0$ so besteht ein gegensinniger Zusammenhang.
- Ist $r_{xy} = 0$ besteht kein Zusammenhang zwischen den zwei Variablen (Nullkorrelation).
- Der Wertebereich des Korrelationskoeffizienten liegt zwischen -1 und 1.
- Je größer der Zusammenhang der Variablen ist, desto näher liegt der Korrelationskoeffizient bei dem Wert 1.

Um den Vergleich der zwei Datenreihen aus der Röntgenfluoreszenzanalyse abzuschließen wird eine **Häufigkeitsverteilung** als letzter statistischer Parameter herangezogen. Sie stellt eine Zuordnung der Variablenwerte zu deren Häufigkeit dar (Marsal 1967). Bei größeren Datenmengen, wie im Fall dieser Arbeit, ist es zunächst sinnvoll die Werte in Klassen aufzuteilen (Bahrenberg et al. 2010). Nach Sturges 1926 wird die geeignete Anzahl der Klassen wie folgt gewählt:

$$k = 1 + 3,32 \times \log n \quad (8.0)$$

mit k =Anzahl der Klassen und n = Anzahl der Variablenwerte

Anschließend wird für jede Klasse die absolute Häufigkeit bestimmt. Für den Vergleich von Daten mit einer unterschiedlichen Anzahl von Elementen ist es jedoch sinnvoller mit der relativen Häufigkeit zu rechnen. Diese wird wie folgt bestimmt (Bahrenberg et al. 2010):

$$h_i = f_i/n \quad (8.1)$$

mit f_i =absolute Häufigkeit

Die Häufigkeitsverteilung wird folglich aus der absoluten oder relativen Häufigkeit der Klassen ermittelt und graphisch abgebildet (Bahrenberg et al. 2010).

6 Darstellung der Ergebnisse

Die Elementanalyse der Bohrkerne wurde mit dem tragbaren Niton XLt 700 series environmental analyzer und dem multifunktionalen ITRAX core scanner durchgeführt. Dabei wurde mit dem Niton XLt in einem Intervall von 1 cm über eine Dauer von 30 s im „Bulk Sample Mode“ gemessen. Die Schrittweite des ITRAX core scanners betrug 0,5 cm und wurde daher zum Vergleich der Daten angepasst.

Der Niton XLt detektiert in Abhängigkeit von der Probe bis zu 22 Elemente. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sieben Elemente mit ausreichend Daten belegt und konnten für weitere Berechnung genutzt werden. Mit dem ITRAX core scanner dagegen wurden insgesamt 33 Elemente detektiert, die allesamt ausreichend Daten zur Auswertung zur Verfügung stellten. Um die Geräte miteinander zu vergleichen wurden die in Tabelle 4 rot markierten Elemente verwendet. Aufgrund des Umfangs der Ergebnisse werden auf den folgenden Seiten nur die Daten des Bohrkerns 6 dargestellt. Alle weiteren Ergebnisse lassen sich im Anhang finden.

Tabelle 4: Detektierte Elemente aus der Röntgenfluoreszenzanalyse

Erläuterung: x=gemessen, jedoch mit zu wenig Daten belegt; ✓=gemessen und mit ausreichend Daten belegt

Elemente	Ac	Ag	Al	Ar	As	Ba	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Ho	In	K	La	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Pd	Pr	Rb	S	Sb	Sc	Se	Si	Sn	Sr	Ta	Tb	Ti	V	Y	Zn	Zr	
Niton XLt 700 series environmental analyzer		x			x		✓	x		x	x	x	✓	x			✓			x			x	x		✓		x	✓	x		✓			✓	x			x		
ITRAX core scanner	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

6.1 Statistische Parameter

Die nachstehende Tabelle 5 stellt die Ergebnisse aus der Berechnung der statistischen Parameter für den Bohrkern 6 dar. Für die Auswertung wurde das Programm Microsoft Excel 2007 verwendet.

Generell geht aus dieser Tabelle 5 hervor, dass die berechneten Kennwerte für die Messergebnisse des ITRAX core scanners im Vergleich zum Niton XLt deutlich größer sind. Dabei konnten für die signifikanten Parameter folgende Zusammenhänge berechnet werden:

$$M_e(ITRAX) = M_e(Niton) \times 2,07 \quad (9.0)$$

$$\bar{x}(ITRAX) = \bar{x}(Niton) \times 2,17 \quad (9.1)$$

$$s(ITRAX) = s(Niton) \times 1,75 \quad (9.2)$$

Eine genauere Betrachtung ist für die Elemente Eisen und Kalium notwendig. Median und Mittelwert (rot eingefärbt) für die Messergebnisse des ITRAX core scanners weisen hier einen um den Faktor 1,5 kleinere Werte auf als für die Messergebnisse des Niton XLts. Ein derartiger Zusammenhang ist ebenso für die Standardabweichung für das Element Kalium zu beobachten. In diesem Fall entspricht die Standardabweichung der Messergebnisse des Niton XLts etwa dem fünffachen der Standardabweichung der Messergebnisse des ITRAX core scanners. Auf die Korrelationskoeffizienten wird im Folgenden eingegangen.

Tabelle 5: Ergebnisse aus der Berechnung der statistischen Parameter für die Elemente Ca, Fe, K, Rb, Sr, Ti für den Bohrkern 6

Kennwert	Einheit	Kalzium		Eisen		Kalium	
		Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX
Anzahl der Daten	-	778	792	778	792	778	792
Median	ppm	130.280	176.718	10.027	8.330	15.344	9.739
Mittelwert	ppm	133.726	171.160	10.434	9.246	20.115	9.795
Minimum	ppm	42.214	27	2.749	60	-	26
Maximum	ppm	295.896	253.133	48.735	38.781	61.093	18.232
Spannweite	ppm	253.683	253.106	45.986	38.721	61.093	18.206
Varianz	(ppm) ²	2.246.448.596	1.512.988.085	12.896.882	15.702.510	165.746.140	8.568.023
Standardabweichung	ppm	47.397	38.897	3.608	3.974	12.874	2.927
Korrelationskoeffizient	-	0,74		0,81		0,07	

Kennwert	Einheit	Rubidium		Strontium		Titan	
		Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX
Anzahl der Daten	-	777	792	778	792	778	792
Median	ppm	34	103	746	1.878	785	3.148
Mittelwert	ppm	31	105	786	2.002	810	3.580
Minimum	ppm	-	-	102	251	-	-
Maximum	ppm	78	336	3.159	5.412	10.457	34.213
Spannweite	ppm	78	336	3.057	5.161	10.457	34.213
Varianz	(ppm) ²	277	3.171	173.454	843.977	384.011	2.941.458
Standardabweichung	ppm	17	56	416	919	620	1.715
Korrelationskoeffizient	-	0,42		0,92		0,69	

Kennwert	Faktor
Median	2,07
Mittelwert	2,17
Standardabweichung	1,75

6.2 Graphische Darstellung

6.2.1 Kalzium

In Abb. 14 dargestellt sind die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen für das Element Kalzium. Eine Gegenüberstellung der Konzentration in ppm zur Bodentiefe in cm ist dabei zunächst in Abb. 14a erkennbar. Die gemessenen Werte variieren in einer Spanne von 27 bis 295.896 ppm (Tabelle 5). Die abgebildeten Graphen verlaufen dabei nahezu parallel. Im Durchschnitt beträgt der Abstand zwischen diesen Graphen etwa 50.000 ppm. Hervorzuheben ist zudem der Abschnitt zwischen 226 und 400 cm Bodentiefe. Die

Messwerte der beiden RFA-Geräte stimmen in diesem Bereich fast überein.

In Abb. 14b sind die Messergebnisse der Geräte ITRAX und Niton gegeneinander geplottet dargestellt. Zu erkennen ist hier eine sehr kompakte Datenwolke, deren Werte zumeist in einem geringen Abstand zur Trendlinie liegen. Der Korrelationskoeffizient für die beiden Datensätze beträgt 0,74.

Die Häufigkeitsverteilung für die Messergebnisse des Elements Kalzium ist in Abb. 14c gezeigt. Die Messergebnisse wurden dafür nach Sturges 1926 in 11 Klassen eingeteilt. Die Daten des Niton XLts (hellblau) weisen eine symmetrisch geformte Verteilung auf, deren Spitze bei der Klasse 5 liegt. Eine rechtsschiefe Verteilung weisen dagegen die Daten des ITRAX core scanners (dunkelblau) auf. Die Messwerte liegen demzufolge in höheren Klassen vor.

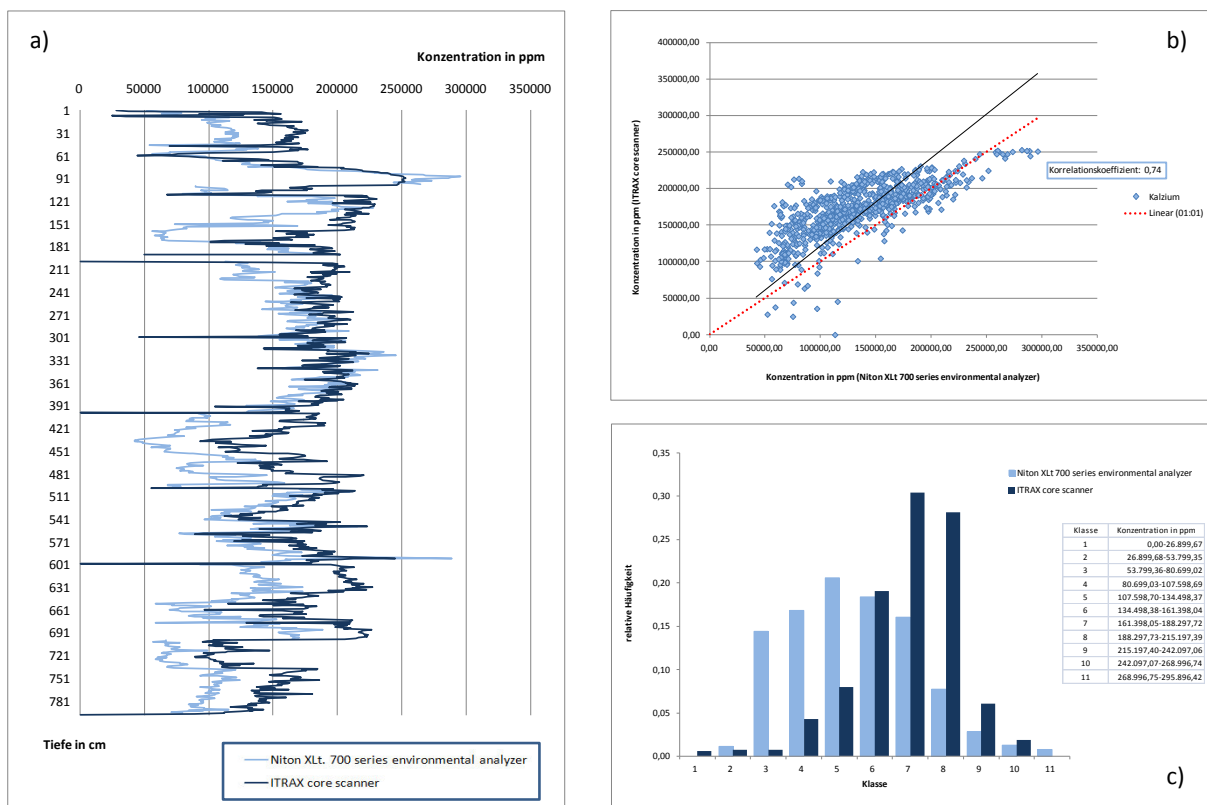


Abb. 14: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Kalzium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLT 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Kalzium

6.2.2 Eisen

Abb. 15 zeigt die Ergebnisse aus den Messungen und den Berechnungen für das Element Eisen. In Abb. 15a ist auch hier die graphische Auswertung der Messergebnisse dargestellt. Auf der Abszisse ist die Konzentration in ppm abgetragen, auf der Ordinate die Bodentiefe in

cm. Der Verlauf der beiden Daten ist in diesem Diagramm nahezu deckungsgleich. Die Messwerte bewegen sich in einer Spanne von 60 bis 48.738 ppm (Tabelle 5). Der höchste Wert wurde hier mit dem Niton XLt detektiert. Eine differenzierte Betrachtung ist für eine Bodentiefe von 0 bis 572 cm dennoch angebracht. In diesem Bereich liegt für den Graph des Niton XLts eine leicht erhöhte Konzentration gegenüber dem Graph des ITRAX core scanners vor. Der durchschnittliche Abstand beträgt dabei 1.500 ppm. Hervorzuheben ist zudem ein überaus hoher Peak bei einer Bodentiefe von 655 cm.

Die Korrelation zwischen den Messergebnissen der beiden RFA-Geräte zeigt Abb. 15b. Eine dichte Datenwolke mit wenigen Ausreißern ist zu erkennen. Die Trendlinie der Messwerte kommt dem Linear für eine 1:1 Verteilung sehr nahe. Dementsprechend wurde hier ein Korrelationskoeffizient von 0,81 bestimmt.

Abb. 15c zeigt die Häufigkeitsverteilung der Messergebnisse für das Element Eisen. Für beide Datenreihen lässt sich eine linksschiefe Verteilung erkennen. Die Klassen 8 bis 10 enthalten keine Elemente.

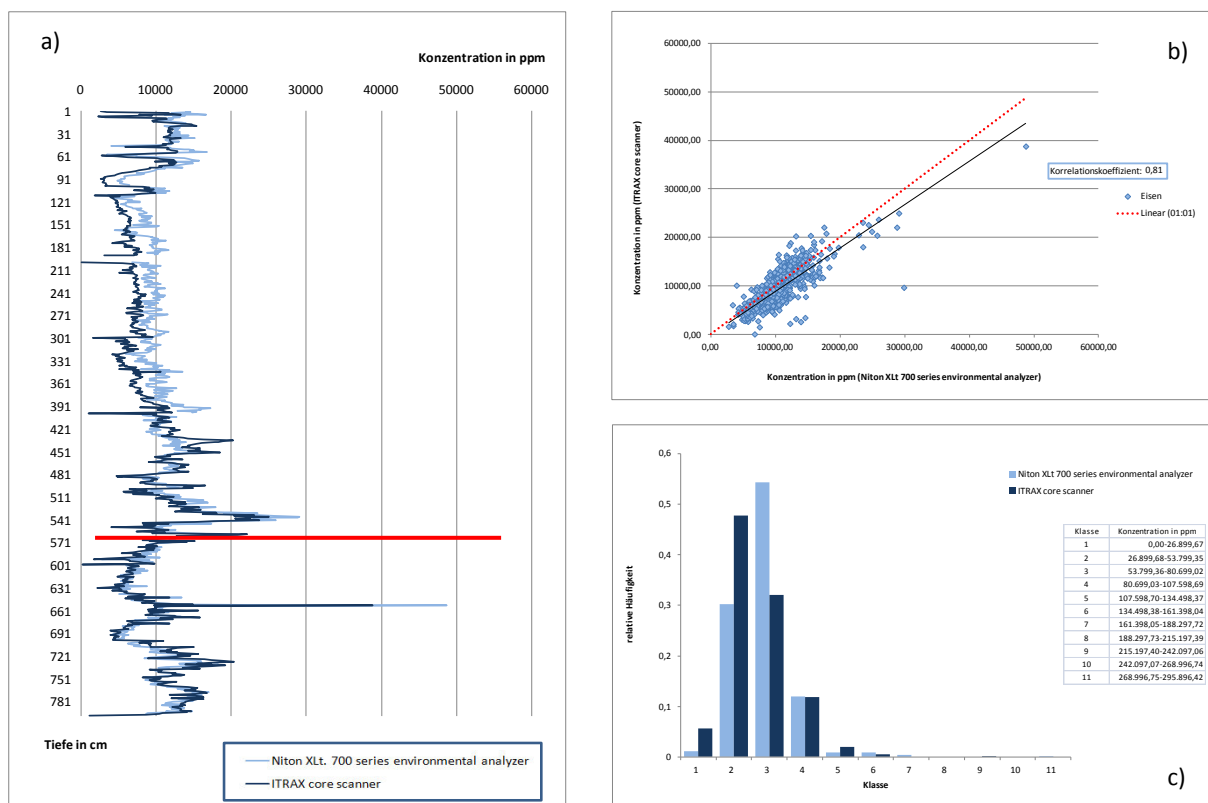


Abb. 15: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Eisen; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Eisen

6.2.3 Kalium

Nach den Elementen Kalzium und Eisen sind nun in der folgenden Abb. 16 die Ergebnisse aus den Messungen und Berechnungen für das Element Kalium dargestellt. Eine Betrachtung der graphischen Auswertung in Abb. 16a zeigt deutlich, dass die Messwerte für die Ergebnisse des Niton XLts sehr stark schwanken. Weisen die Graphen tendenziell einen gleichen Verlauf auf, so sind die rot markierten Bereiche davon ausgeschlossen. In diesen Abschnitten lässt sich ein gegensätzlicher Verlauf erkennen. Steigen dort die Konzentrationen der Niton-Messung stark an, so sinken dagegen die Konzentrationen aus der ITRAX-Messung. Eine Betrachtung der Spannweite zeigt auch, dass die Messwerte für den Niton XLt zwischen 0 und 61.093 ppm liegen, die des ITRAX core scanners dagegen zwischen 26 und 18.232 ppm (Tabelle 5).

In Abb. 16b sind die Messergebnisse der RFA-Geräte gegeneinander geplottet dargestellt. Der Korrelationskoeffizient für das Element Kalium beträgt 0,07. Die Datenwolke ist sehr stark im unteren Bereich des Diagramms konzentriert. Die Trendlinie der Datenreihen liegt dabei weit entfernt von dem Linear der 1:1 Verteilung der Messwerte. Eine abschließende Betrachtung der Häufigkeitsverteilung für das Element Kalium unterstützt die gewonnenen Erkenntnisse aus den beiden anderen Diagrammen (Abb. 16c). Für die Messergebnisse des Niton XLts liegt kein eindeutiges Muster in der Verteilung vor. Die Messwerte bewegen sich über die gesamte Klassenbreite. Eine eindeutig linksschiefe Verteilung liegt dagegen für die Ergebnisse der ITRAX core scanners vor. Die Werte konzentrieren sich dabei vor allem auf die Klassen 2 und 3.

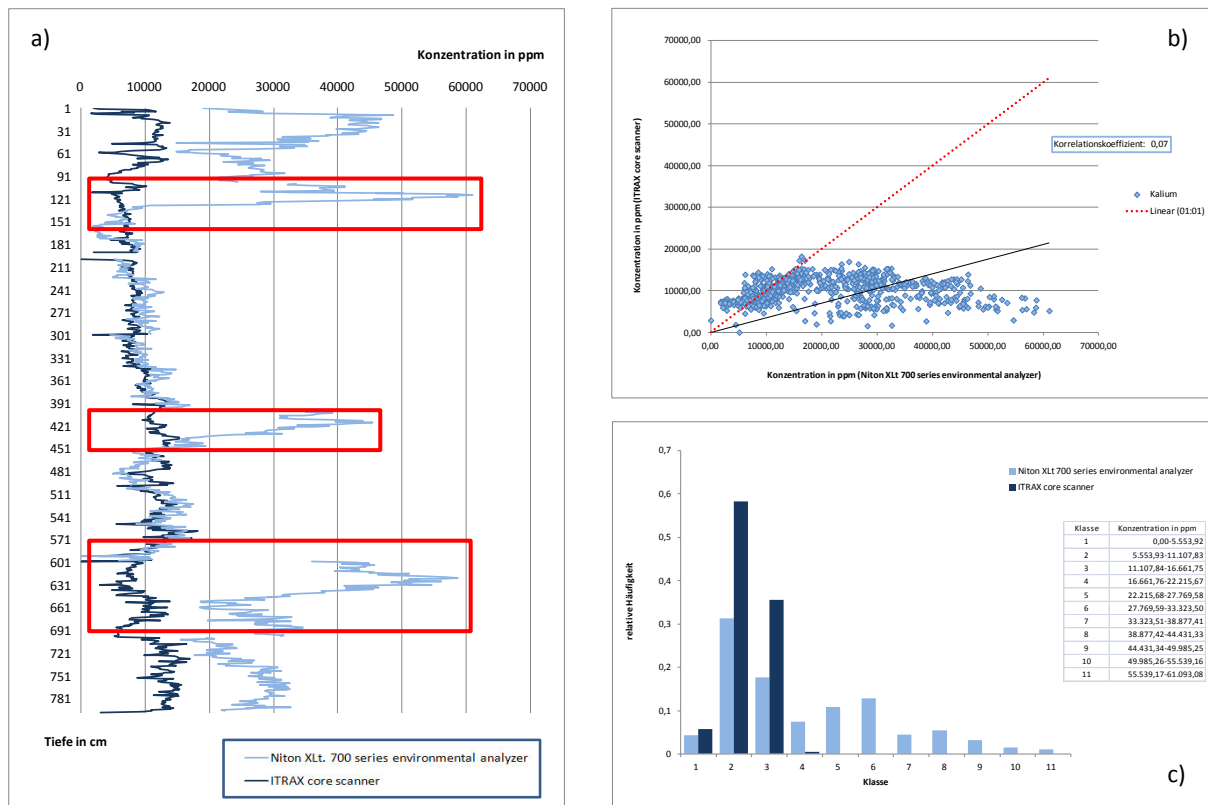


Abb. 16: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Kalium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLT 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Kalium

6.2.4 Rubidium

Die Ergebnisse aus den Messungen und Berechnungen für das Element Rubidium sind in Abb. 17 dargestellt. Die graphische Auswertung in Abb. 17a zeigt zunächst die Gegenüberstellung der Konzentration in ppm zur Bodentiefe in cm. Auffallend ist dabei, dass der Graph für die Messergebnisse des Niton XLts deutlich unter dem der Messergebnisse des ITRAX core scanners liegt. Für die Werte des Niton XLts lässt sich eine Spannweite von 0 bis 77 ppm angeben, die Werte des ITRAX core scanners liegen in einem Intervall von 0 bis 336 ppm vor (Tabelle 5).

Der Zusammenhang zwischen den Messergebnissen der beiden RFA-Geräte ist in Abb. 17b gezeigt. Die Werte sind dabei vertikal konzentriert im linken Bereich des Diagramms angeordnet. Sie streuen in einem moderaten Abstand um die Trendlinie. Der Korrelationskoeffizient wurde mit 0,42 berechnet.

Aussagen über die Verteilung der Messwerte lassen sich der Häufigkeitsverteilung in Abb. 17c entnehmen. Die Messergebnisse des Niton XLts sind linkschief auf die Klassen 1 und 2

verteilt. Für den ITRAX core scanner dagegen streuen die Messwerte fast über die gesamte Klassenbreite. Hier liegt eine symmetrisch geformte Verteilung mit der Spitze in Klasse 4 vor.

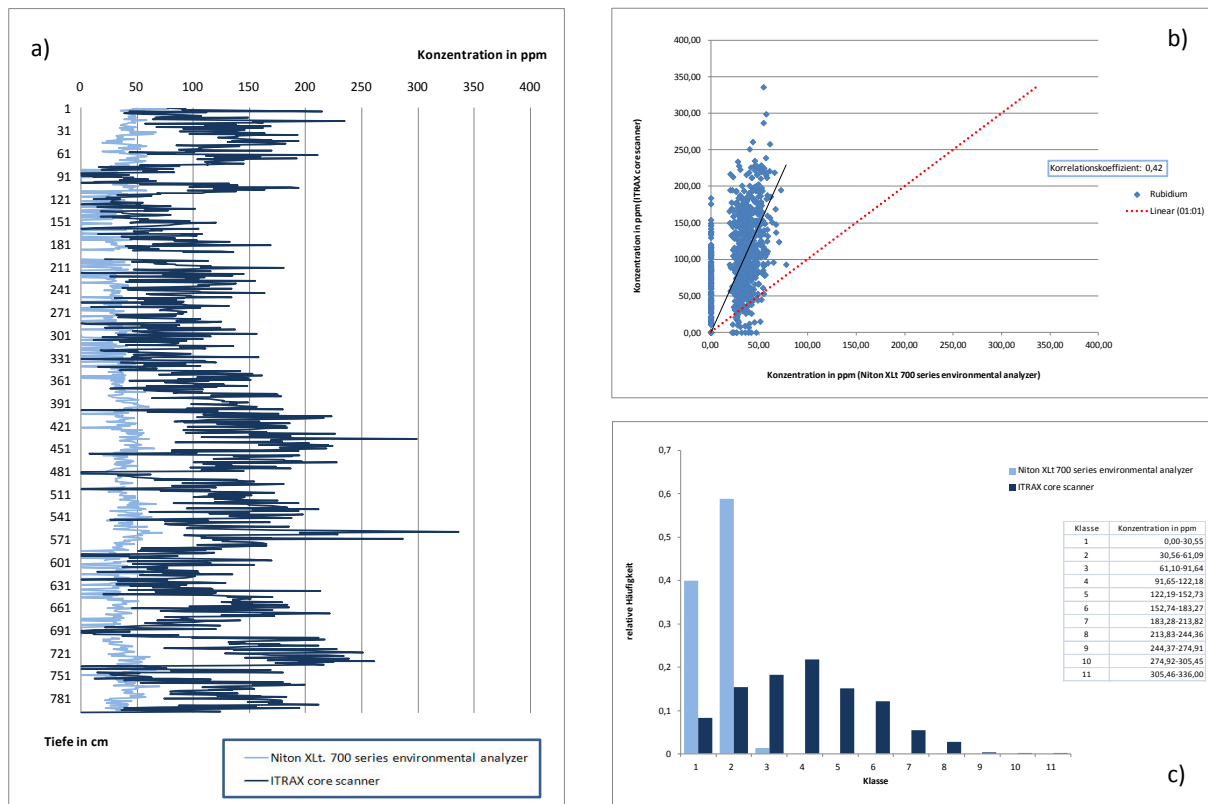


Abb. 17: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Rubidium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLT 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Rubidium

6.2.5 Strontium

Für das Element Strontium sind die Ergebnisse aus den Messungen und Berechnungen in Abb. 18 dargestellt. Die graphische Auswertung der Messergebnisse zeigt Abb. 18a. Auf der Abszisse ist die Konzentration in ppm abgetragen, auf der Ordinate die Bodentiefe in cm. Die Messwerte bewegen sich dabei in einer Spannweite von 102 bis 5.412 ppm (Tabelle 5). Der Verlauf der beiden Graphen ist von Schwankungen gekennzeichnet. Dabei ist festzuhalten, dass mit steigender Konzentration der Messergebnisse des ITRAX core scanners auch die Konzentrationen der Werte des Niton XLts steigen. Die Differenz zwischen den beiden Graphen beträgt dabei durchschnittlich etwa 1.200 ppm.

Abb. 18b stellt den Zusammenhang der Messergebnisse des Niton XLts und des ITRAX core scanners dar. Die geplotteten Werte liegen dabei konzentriert in einer Datenwolke in einem geringen Abstand um die Trendlinie verteilt. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,92. Die Verteilung der Messergebnisse für das Element Strontium lässt sich der Abb. 18c

entnehmen. Die Werte des Niton XLts sind dabei linksschief auf die Klassen 1 bis 4 verteilt. Klasse 2 enthält dabei etwa 50 % aller Werte. Die Verteilung der Messergebnisse des ITRAX core scanners ist symmetrisch geformt mit einer Spitze in Klasse 4. Diese beinhaltet etwa 30 % aller Messwerte des ITRAX core scanners.

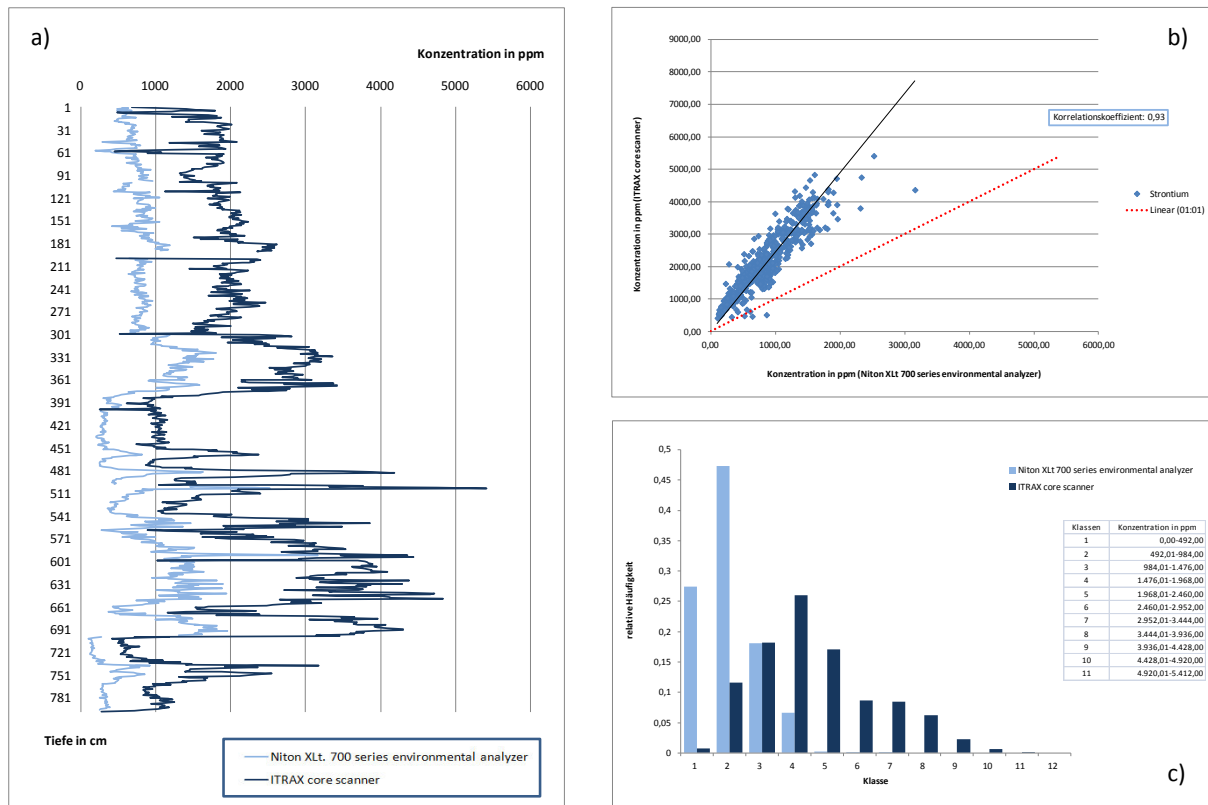


Abb. 18: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Strontium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Strontium

6.2.6 Titan

Abb. 19 zeigt die Ergebnisse aus den Messungen und Berechnungen für das Element Titan. Dabei ist in Abb. 19a zunächst die graphische Auswertung der Messergebnisse abgebildet. Die Konzentration von Titan in ppm ist hier der Bodentiefe in cm gegenübergestellt. Der Verlauf der beiden Graphen ist durch kleinere Schwankungen gekennzeichnet. Die Werte liegen dabei in einem Intervall von 0 bis 34.213 ppm (Tabelle 5). Der durchschnittliche Abstand zwischen den Messwerten beträgt etwa 2.750 ppm.

Die Korrelation der Messergebnisse der beiden RFA-Geräte ist in Abb. 19b dargestellt. Dabei liegen die geplotteten Messwerte in einem sehr geringen Abstand zur Trendlinie. Für diesen Zusammenhang wurde ein Korrelationskoeffizient von 0,69 berechnet.

Die Häufigkeitsverteilung des Elements Titan zeigt die Abb. 19c. Auffallend ist hier, dass sich

die Messwerte des Niton XLts fast ausschließlich in Klasse 1 befinden. Auch für die Messergebnisse des ITRAX core scanners ist eine eindeutig linksschiefe Verteilung erkennbar. Für letzteres Gerät erstrecken sich die Messwerte über die Klassen 1 bis 3.

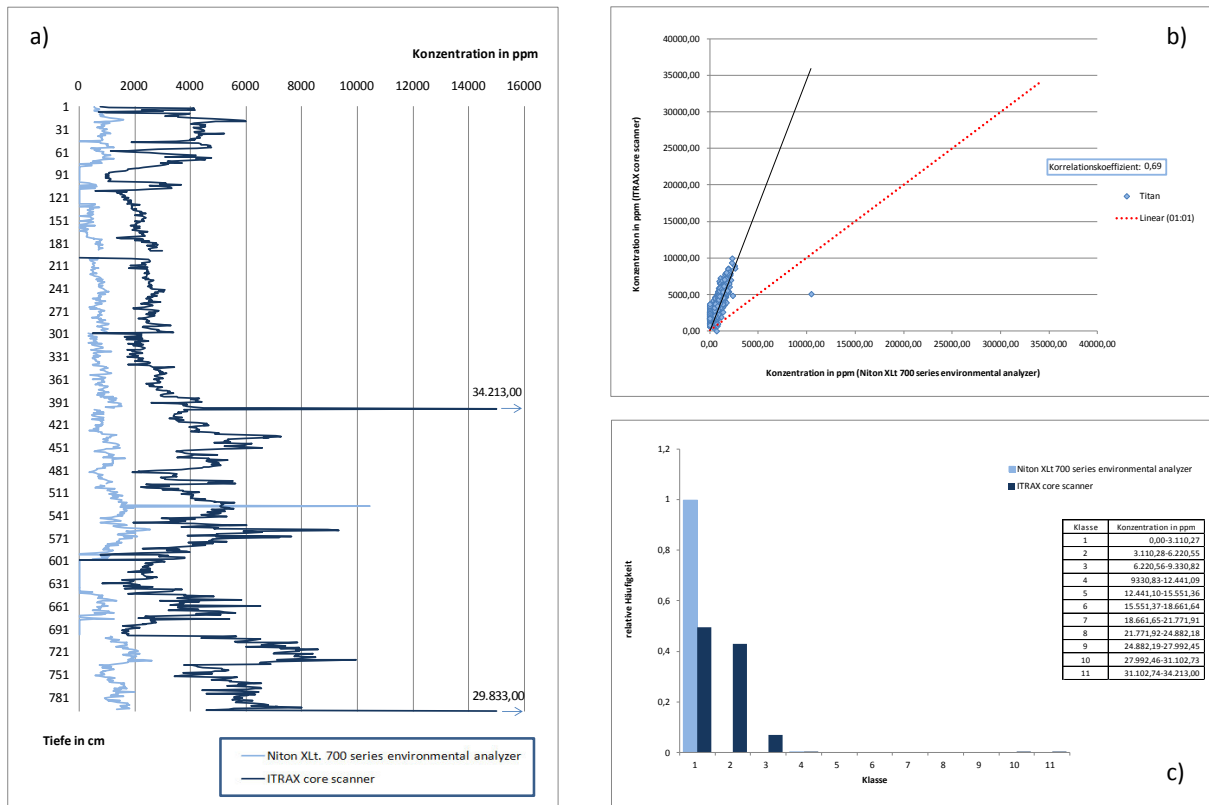


Abb. 19: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Titan; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLT 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Titan

7 Auswertung und Interpretation

Die Auswertung der Messergebnisse durch graphische Darstellung und Berechnung von statistischen Parametern ermöglichte einen Vergleich zwischen den RFA-Messgeräten Niton XLt 700 series environmental analyzer und dem ITRAX core scanner.

Die Betrachtung der graphischen Auswertung für die einzelnen Elemente führte zu der Hypothese, dass die gemessenen Konzentrationen für den ITRAX core scanner tendenziell höher liegen als die Elementkonzentrationen der Messergebnisse des Niton XLts. Eine differenzierte Untersuchung der berechneten statistischen Parameter soll diese Hypothese prüfen. Für den Vergleich werden dabei folgende signifikante Kennwerte herangezogen: Median, Mittelwert, Standardabweichung, Korrelationskoeffizient und Häufigkeitsverteilung (Tabelle 6). Die Ergebnisse aus der Berechnung der Spannweite und der Varianz lieferten dabei keine hinreichenden Resultate.

Tabelle 6: Übersicht über die berechneten statistischen Parameter

		Kalzium				Eisen				Kalium			
		Core 6		Core 8		Core 6		Core 8		Core 6		Core 8	
Kenwert	Einheit	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX
Anzahl der Daten	-	778	792	640	655	778	792	640	655	778	792	639	655
Median	ppm	130.280	176.718	91.887	135.931	10.027	8.330	8.043	8.407	15.344	9.739	9.010	8.304
Mittelwert	ppm	133.726	171.160	92.631	132.788	10.434	9.246	8.044	8.683	20.115	9.795	10.232	8.029
Minimum	ppm	42.214	27	-	1.210	2.749	60	-	146	-	26	-	-
Maximum	ppm	295.896	253.133	214.221	236.697	48.735	38.781	19.285	22.571	61.093	18.232	29.692	15.583
Spannweite	ppm	253.683	253.106	214.221	235.487	45.986	38.721	19.285	22.425	61.093	18.206	29.692	15.583
Varianz	(ppm) ²	2.246.448.596	1.512.988.085	1.233.065.040	1.881.260.255	12.896.882	15.702.510	7.397.735	14.790.996	165.746.140	8.568.023	29.046.945	8.623.177
Standardabweichung	ppm	47.397	38.897	35.115	43.373	3.608	3.974	2.720	3.846	12.874	2.927	5.390	2.937
Korrelationskoeffizient	-	0,74		0,77		0,81		0,66		0,07		0,37	

		Rubidium				Strontium				Titan			
		Core 6		Core 8		Core 6		Core 8		Core 6		Core 8	
Kenwert	Einheit	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX
Anzahl der Daten	-	777	792	639	655	778	792	640	655	778	792	638	655
Median	ppm	34	103	26	117	746	1.878	1.064	3.191	785	3.148	653	3.199
Mittelwert	ppm	31	105	21	119	786	2.002	1.284	3.825	810	3.580	842	3.413
Minimum	ppm	-	-	-	-	102	251	81	42	-	-	-	81
Maximum	ppm	78	336	66	356	3.159	5.412	25.047	65.307	10.457	34.213	45.656	37.682
Spannweite	ppm	78	336	66	356	3.057	5.161	24.966	65.265	10.457	34.213	45.656	37.601
Varianz	(ppm) ²	277	3.171	284	3.772	173.454	843.977	3.321.572	22.508.990	384.011	2.941.458	4.513.560	5.297.245
Standardabweichung	ppm	17	56	17	61	416	919	1.823	4.744	620	1.715	2.125	2.302
Korrelationskoeffizient	-	0,42		0,38		0,92		0,58		0,69		0,09	

Ein Vergleich der Mediane und Mittelwerte aller Elemente bestätigt die oben genannte Hypothese. Die berechneten Kennwerte für die Messdaten des ITRAX core scanners lieferten auch hier Werte, die um den Faktor 2,4 größer waren als die aus den Messdaten des Niton XLts.

Neben dem Vergleich der Mittelungsmaße, die lediglich eine punktuelle Betrachtung der Messergebnisse wiedergeben, wurde auch die Standardabweichung der einzelnen Elemente zur Gegenüberstellung herangezogen. Die Betrachtung der Verteilung der Messergebnisse über den gesamten Wertebereich wird in der Standardabweichung im Gegensatz zur Varianz

in einer vergleichbaren Größenordnung angegeben. Eine um den Faktor 1,75 größere Abweichung wurde für die Messergebnisse des ITRAX core scanners berechnet. Das heißt, dass die Werte des ITRAX core scanners im Durchschnitt 1,75-mal größer von dem Mittelwert abweichen, als es die Messwerte des Niton XLts tun. Die Häufigkeitsverteilung zeigt zudem, dass die Messergebnisse des ITRAX core scanners deutlich besser über die gesamte Spannbreite verteilt liegen.

Mögliche Ursachen für ein derartiges Ergebnis lassen sich aus dem Aufbau der Geräte ableiten. Der ITRAX core scanner ist ein stationäres Messgerät im Labor, dessen komplexe Apparatur eine sehr genaue Messung ermöglicht. Kleinste Konzentrationsschwankungen können hier auf den Millimeter genau datiert werden. Der Niton XLt 700 series environmental analyzer dagegen ist ein tragbares geländetaugliches Messgerät, welches eine „einfache“ Gerätetechnik aufweist. Störeinflüsse durch die Umwelt beeinflussen letzteres Gerät viel stärker.

Betrachtet man die bisherige Auswertung der Ergebnisse, so stellt sich zwangsläufig die Frage, ob die Messwerte der beiden Geräte in einem direkten Zusammenhang stehen. Steigt also die Konzentration für das eine Messgerät auch, wenn die Konzentration für das Andere steigt? Ein Versuch diese Frage zu beantworten stellt die Berechnung des Korrelationskoeffizienten dar. Festzuhalten ist hier zunächst, je größer der Zusammenhang zwischen zwei Variablen ist, desto näher liegen die Korrelationskoeffizienten bei dem Wert eins (Tabelle 7). Nach Cohen 1988 lässt sich dafür folgende Einteilung vornehmen:

Tabelle 7: Zusammenhang des Korrelationskoeffizienten (verändert nach Cohen 1988)

Korrelationskoeffizient	Zusammenhang
<0,1	Kein bis geringer Zusammenhang
0,1-0,3	Geringer bis moderater Zusammenhang
0,3-0,5	Moderat bis großer Zusammenhang
>0,5	Großer Zusammenhang

Eine Auswertung der berechneten Korrelationskoeffizienten zeigt, dass zwischen den Messergebnissen der beiden Geräte tendenziell ein großer Zusammenhang besteht. Diese Beobachtung lässt die Annahme zu, dass die Messwerte grundsätzlich ein einem gleichen Maße steigen und fallen. Misst der Niton XLt nun kleinere Konzentrationen als der ITRAX

core scanner, so kann dennoch ein gemeinsamer Trend innerhalb einer Datenreihe erkannt werden.

Für die weitere Auswertung ist eine detaillierte Untersuchung einzelner Elemente notwendig. Median, Mittelwert und Standardabweichung der Werte des ITRAX core scanners sind im Durchschnitt größer als die des Niton XLts, doch gilt dies nicht für die Elemente Eisen und Kalium. Hohe Konzentrationen für den Niton XLt werden hier detektiert. Zudem schwanken dabei die Messwerte für Kalium enorm. Als mögliche Ursache kann die Problematik des Detektierens leichter Elemente wie Kalium herangezogen werden. Diese Elemente emittieren nur sehr wenig Röntgenstrahlen, was eine Verschlechterung des Nachweisvermögens zur Folge hat (Gaul & Knöchel 1996). Im Gegensatz zum portablen Niton XLt, detektiert der ITRAX core scanner bereits leichtere Elemente wie Aluminium (Cox Analytical Systems n.d.), sodass hier dieses Problem nicht besteht. Eine weitere Fehlerquelle kann die Kalibration des Messgeräts darstellen. So kann diese für die Elemente Eisen und Kalium in einem falschen Wertebereich stattgefunden haben, sodass die Erfassung der Konzentration fehlerhaft ist.

Ein Augenmerk sollte auch auf die Korrelationskoeffizienten von Titan gelegt werden. Die Werte unterscheiden sich dabei für die beiden Bohrkerne enorm. Für den Kern 6 ist ein Koeffizient von 0,69 berechnet worden, für den Kern 8 dagegen ein Wert von 0,09. Diese Differenz kann durch eine leichte Verschiebung der Messwerte entstanden sein. Begründen lässt sich diese Vermutung durch eine Betrachtung der Extremwerte des Bohrkerns 8. Auffallend ist, dass für eine Bodentiefe von 100 cm ein Extremwert für die Ergebnisse des ITRAX core scanners vorliegt. Für den Niton XLt ist dagegen bei 101 cm ein Extremwert detektiert worden. Ursache für diese Verschiebung können Fehler bei der Durchführung der Handmessung sein. Eine derart kleine Messungenauigkeit kann dabei eine große Auswirkung auf die Korrelation haben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Messwerte der verschiedenen RFA-Geräte eine gute Korrelation aufweisen, bezüglich der Höhe der Konzentration aber ein beachtlicher Unterschied zwischen den Datensätzen besteht.

8 Diskussion und Ausblick

Die Röntgenfluoreszenzanalyse mit dem tragbaren Handmessgerät Niton XLt 700 series environmental analyzer eignet sich besonders gut für die Elementanalyse im Gelände. Die Ergebnisse können dabei zerstörungsfrei ermittelt und direkt nach der Messung auf dem Gerät angezeigt werden. Für einen ersten Überblick und eine grobe Einschätzung ist dieses in-situ Messgerät hervorragend geeignet. Es stellt vor allem eine preisgünstigere Alternative zu dem teuren ITRAX core scanner dar. Dieser ist dagegen ein hochauflösendes Messgerät, mit einer präzise ausgestatteten Apparatur. Die Elementanalyse mit diesem Messinstrument ist dabei kaum von Störeinflüssen beeinflusst und deutlich genauer. Proben können in der Länge bis auf wenige Zentimeter genau bestimmt werden. Eine Messung im Gelände ist mit dem stationären Gerät nicht möglich.

Der Vergleich der Messwerte dieser Geräte zeigt, dass in den Ergebnissen deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Die mit dem ITRAX core scanner gemessenen Konzentrationen liegen dabei klar über denen des Niton XLts. Dennoch lässt sich für die Datenreihen eine hohe Korrelation bestimmen. Daraus resultiert, dass beide Geräte gut geeignet sind um einen Verlauf von Elementkonzentrationen zu detektieren, betrachtet man jedoch einzelne Werte so ist eine deutliche Abweichung erkennbar. In diesem Fall muss eine weitere Analyse vorgenommen werden um die genaue Konzentration zu ermitteln.

Schlussfolgern lässt sich daraus, dass jedes Gerät seine Vor- und Nachteile besitzt. Wird das Messgerät unter einem richtigen Gesichtspunkt angewendet, so können beide Instrumente ein gutes Ergebnis liefern.

Für die Zukunft ist ein detaillierterer Vergleich der Ergebnisse zu empfehlen um eine klare Aussage über die Genauigkeit der gemessenen Konzentrationen der beiden Geräte geben zu können. Ein Abgleich mit einem Standard scheint dafür eine geeignete Methode zu sein.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Mögliche Wanderrouten des modernen Menschen ("SFB 806," n.d.).....	2
Abb. 2: Tektonische Struktur der Betischen Kordillere (verändert nach Rodríguez-Rodríguez 2007).....	4
Abb. 3: Korrelation zwischen D/O-Zyklen, Heinrich-Events und Bond-Zyklen mit der $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenverteilung (nach Eric Grimm mit Daten von Bond et al. 1993; Stoner et al. 2000; Sarnthein et al. 2001 aus Graham 2005).....	10
Abb. 4: Geologische Karte und Lage des Arbeitsgebiets (Kohfahl et al. 2008)	13
Abb. 5: Geologischer Profilschnitt durch die <i>Laguna de Fuente de Piedra</i> (Kohfahl et al. 2008)	14
Abb. 6: Durchführung einer Rammkernsondierung.....	15
Abb. 7: Mechanismus der Röntgenfluoreszenzanalyse (Kalnicky & Singhvi 2001).....	17
Abb. 8: Elektronenübergang in den Schalen K,L,M (Schwedt 2004).....	18
Abb. 9: Aufbau eines klassischen RFA-Spektrometers (Kalnicky & Singhvi 2001)	18
Abb. 10: Verschiedene Detektoren für ein RFA-Spektrometer (Schwedt 2004)	19
Abb. 11: ITRAX core scanner(Croudace et al. 2006)	20
Abb. 12: Schema des Messablaufs (Croudace et al. 2006)	20
Abb. 13: Niton XLt 700 series environmental analyzer (Niton n.d.)	21
Abb. 14: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Kalzium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Kalzium.....	27
Abb. 15: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Eisen; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Eisen	28
Abb. 16: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Kalium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Kalium	30

Abb. 17: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Rubidium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Rubidium	31
Abb. 18: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Strontium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Strontium	32
Abb. 19: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Titan; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Titan	33

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Natürliche Klimaarchive (verändert aus Bradley 1999 nach Bradley & Eddy 1991)	10
Tabelle 2: Lage und Länge der Bohrkerne	15
Tabelle 3: Kriterien zur makroskopischen Bohrkernbeschreibung	16
Tabelle 4: Detektierte Elemente aus der Röntgenfluoreszenzanalyse	25
Tabelle 5: Ergebnisse aus der Berechnung der statistischen Parameter für die Elemente Ca, Fe, K, Rb, Sr, Ti für den Bohrkern 6	26
Tabelle 6: Übersicht über die berechneten statistischen Parameter	34
Tabelle 7: Zusammenhang des Korrelationskoeffizienten (verändert nach Cohen 1988)	35

Literaturverzeichnis

- Abrantes, F., A. Voelker, F.J. Sierro, F. Naughton, T. Rodrigues, I. Cacho, D. Ariztegui, D. Brayshaw, M.A. Sicre, and L. Batista. 2012. *The Climate of the Mediterranean Region: From the Past to the Future*. ed. Pierro Lionello. Elsevier.
- Andrieux, J., J.-M. Fontbote, and M. Mattauer. 1971. "Sur Un Modele Explicatif de L'arc de Gibraltar." *Earth and Planetary Science Letters* 12(2): 191–98.
- Bahrenberg, Gerhard, Ernst Giese, Nils Mevenkamp, and Josef Nipper. 2010. *Statistische Methoden in Der Geographie Band 1: Univariate Und Bivariate Statistik*. 5., vollst. eds. Hans Gebhardt, Roland Baumhauer, Jörg Bendix, and Paul Reuber. Stuttgart: Gebrüder Bontraeger Verlagsbuchhandlung.
- Banks, C.J., and J. Warburton. 1991. "Mid-crustal Detachment in the Betic System of Southeast Spain." *Tectonophysics* 191(3-4): 275–89.
- Battarbee, R.W. 2000. "Palaeolimnological Approaches to Climate Change, with Special Regard to the Biological Record." *Quaternary Science Reviews* 19(1-5): 107–24.
- Berástegui, X., C.J. Banks, C. Puig, C. Taberner, D. Waltham, and M. Fernández. 1998. "Lateral Diapiric Emplacement of Triassic Evaporites at the Southern Margin of the Guadalquivir Basin, Spain." *Geological Society, London, Special Publications* 134(1): 49–68.
- Blumenthal, M. 1927. "Versuch Einer Tektonischen Gliederung Der Betischen Cordilleren von Central-und Südwest-Andalusien." *Eclogae Geol. Helv* 20: 487–592.
- Bond, G., W. Broecker, S. Johnsen, J. McManus, L. Labeyrie, J. Jouzel, and G. Bonani. 1993. "Correlations Between Climate Records from North Atlantic Sediments and Greenland Ice." *Nature* 365(6442): 143–47.
- Bond, G., H. Heinrich, W. Broecker, L. Labeyrie, J. McManus, J. Andrews, S. Huon, R. Jantschik, S. Clasen, C. Simet, K. Tedesco, M. Klas, G. Bonani, and S. Ivy. 1992. "Evidence for Massive Discharges of Icebergs into the North Atlantic Ocean During the Last Glacial Period." *Science* 257(5071): 245–49.
- Bond, G., and R. Lotti. 1995. "Iceberg Discharges into the North Atlantic on Millennial Time Scales During the Last Glaciation." *Science* 267: 1005–10.
- Bond, G., W. Showers, M. Cheseby, R. Lotti, P. Almasi, P. DeMenocal, P. Priore, H. Cullen, I. Hajdas, and G. Bonani. 1997. "A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Climates." *Science* 278(5341): 1257–66.
- Bout-Roumazeilles, V., N. Combourieu Nebout, O. Peyron, E. Cortijo, A. Landais, and V. Masson-Delmotte. 2007. "Connection Between South Mediterranean Climate and North African Atmospheric Circulation During the Last 50,000yrBP North Atlantic Cold Events." *Quaternary Science Reviews* 26(25-28): 3197–3215.

- Bradley, R.S. 1999. *Paleoclimatology, Volume 68, Second Edition: Reconstructing Climates of the Quaternary (International Geophysics)*. Academic Press.
- Bradley, R.S., and J.A. Eddy. 1991. "Records of Past Global Changes." *Global Changes of the Past*: 5–9.
- Bradtmöller, M., A. Pastoors, B. Weninger, and G.-C. Weniger. 2012. "The Repeated Replacement Model – Rapid Climate Change and Population Dynamics in Late Pleistocene Europe." *Quaternary International* 247: 38–49.
- Cacho, I., J.O. Grimalt, C. Pelejero, M. Canals, F.J. Sierro, J.A. Flores, and N. Shackleton. 1999. "Dansgaard-Oeschger and Heinrich Event Imprints in Alboran Sea Paleotemperatures." *Paleoceanography* 14(6): 698–705.
- Casas-Sainz, A.M., and G. De Vicente. 2009. "On the Tectonic Origin of Iberian Topography." *Tectonophysics* 474(1-2): 214–35.
- Cohen, A.S. 2003. *Paleolimnology: The History and Evolution of Lake Systems*. Oxford University Press.
- Cohen, Jacob. 1988. *Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences*. 2. Auflage. Lawrence Erlbaum Associates.
- Cohen, K.M., S. Finney, and P.L. Gibbard. 2013. "International Chronostratigraphic Chart." International Commission on Stratigraphy.
- Comas, M. C., V. García-Dueñas, and M. J. Jurado. 1992. "Neogene Tectonic Evolution of the Alboran Sea from MCS Data." *Geo-Marine Letters*: 157–64.
- Cox Analytical Systems. "Corescanner." <http://coxsys.se/?cat=7> (August 23, 2013a).
- Cox Analytical Systems. ITRAX Corescanner Leaflet.
- Crespo-Blanc, Ana, and Juan Campos. 2001. "Structure and Kinematics of the South Iberian Paleomargin and Its Relationship with the Flysch Trough Units: Extensional Tectonics Within the Gibraltar Arc Fold-and-thrust Belt (western Betics)." *Journal of Structural Geology* 23(10): 1615–30.
- Croudace, I. W., A. Rindby, and R. G. Rothwell. 2006. "ITRAX: Description and Evaluation of a New Multi-function X-ray Core Scanner." Geological Society, London, Special Publications 267(1): 51–63.
- Dansgaard, W., S.J. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N.S. Gundestrup, C.U. Hammer, C.S. Hvidberg, J.P. Steffensen, A.E. Sveinbjörnsdottir, and J. Jouzel. 1993. "Evidence for General Instability of Past Climate from a 250-kyr Ice-core Record." *Nature* 364(6434): 218–20.

- Dercourt, J., L.P. Zonenshain, L.-E. Ricou, V.G. Kazmin, X. Le Pichon, A.L. Knipper, C. Grandjacquet, I.M. Sbortshikov, J. Geysant, C. Lepvrier, D.H. Pechersky, J. Boulin, J.-C. Sibuet, L.A. Savostin, O. Sorokhtin, M. Westphal, M.L. Bazhenov, J.P. Lauer, and B. Biju-Duval. 1986. "Geological Evolution of the Tethys Belt from the Atlantic to the Pamirs Since the Lias." *Tectonophysics* 123(1-4): 241-315.
- Durand-Delga, M., and J.M. Fontboté. 1980. "Le Cadre Structural de La Méditerranée Occidentale." *Mem. BRGM* 15: 677-85.
- Fallot, P. 1948. *Les Cordillères Bétiques*. Imprenta Elzeviriana.
- Fernandez, M., X. Berastegui, C. Puig, D. Garcia-Castellanos, M. J. Jurado, M. Torne, and C. Banks. 1998. "Geophysical and Geological Constraints on the Evolution of the Guadalquivir Foreland Basin, Spain." *Geological Society, London, Special Publications* 134(1): 29-48.
- Finlayson, Clive, Francisco Giles Pacheco, Joaquin Rodriguez-Vidal, Darren A Fa, Jose Maria Gutierrez Lopez, Antonio Santiago Perez, Geraldine Finlayson, Ethel Allue, Javier Baena Preysler, Isabel Caceres, Jose S Carrion, Yolanda Fernandez Jalvo, Christopher P Gleed-Owen, Francisco J Jimenez Espejo, Pilar Lopez, Jose Antonio Lopez Saez, Jose Antonio Riquelme Cantal, Antonio Sanchez Marco, Francisco Giles Guzman, Kimberly Brown, Noemi Fuentes, Claire A Valarino, Antonio Villalpando, Christopher B Stringer, Francisca Martinez Ruiz, and Tatsuhiko Sakamoto. 2006. "Late Survival of Neanderthals at the Southernmost Extreme of Europe." *Nature* 443(7113): 850-53.
- Friend, P.F., and C.J. Dabrio. 1996. *6 Tertiary Basins of Spain: The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics*. Cambridge University Press.
- García, Carlos M, Roberto García-Ruiz, Manuel Rendón, F Xavier Niell, and Juan Lucena. 1997. "Hydrological Cycle and Interannual Variability of the Aquatic Community in a Temporary Saline Lake (Fuente de Piedra, Southern Spain)." *Hydrobiologia* 345(2-3): 131-41.
- García, Carlos M., and F. X. Niell. 1993. "Seasonal Change in a Saline Temporary Lake (Fuente de Piedra, Southern Spain)." *Hydrobiologia* 267(1-3): 211-23.
- García Rossell, L. 1973. "Estudios Geológicos de La Transversal Ubeda-Huelma y Sectores Adyacentes." PhD Thesis, University of Granada, Spain.
- García-Hernández, M., A.C. López-Garrido, P. Rivas, C. De Galdeano, and J.A. Vera. 1980. "Mesozoic Palaeogeographic Evolution of the External Zones of the Betic Cordillera." *Geologie en Mijnbouw* 59(2): 155-68.
- Gaul, Gerhard, and Arndt Knöchel. 1996. "Röntgenfluoreszenzanalyse Mit Synchrotronstrahlung." In *Elementaranalytik*, Springer, 141-89.
- Genty, D., D. Blamart, R. Ouahdi, M. Gilmour, A. Baker, J. Jouzel, and S. Van-Exter. 2003. "Precise Dating of Dansgaard-Oeschger Climate Oscillations in Western Europe from Stalagmite Data." *Nature* 421(6925): 833-37.

- Gràcia, E., J. Dañobeitia, J. Vergés, R. Bartolomé, and D. Córdoba. 2003. "Crustal Architecture and Tectonic Evolution of the Gulf of Cadiz (SW Iberian Margin) at the Convergence of the Eurasian and African Plates." *Tectonics* 22(4).
- Graham, R.W. 2005. "Quaternary Mammal Communities: Relevance of the Individualistic Response and Non-analog Faunas." *Paleontological Society Papers* 11: 141–58.
- Grousset, F. E., L. Labeyrie, J. A. Sinko, M. Cremer, G. Bond, J. Duprat, E. Cortijo, and S. Huon. 1993. "Patterns of Ice-Rafted Detritus in the Glacial North Atlantic (40-55°N)." *Paleoceanography* 8(2): 175–92.
- Hahn-Weinheimer, P., A. Hirner, and K. Weber-Diefenbach. 1984. *Grundlagen Und Praktische Anwendung Der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
- Heinrich, H. 1988. "Origin and Consequences of Cyclic Ice Rafting in the Northeast Atlantic Ocean During the Past 130,000 Years." *Quaternary Research* 29(2): 142–52.
- Hoernle, K., P. Van den Bogaard, S. Duggen, B. Mocek, and D. Garbe-Schönberg. 1999. "Evidence for Miocene Subduction Beneath the Alboran Sea: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating and Geochemistry of Volcanic Rocks from Holes 977A and 978A." In *Proceedings of the ocean drilling program*, , 357–73.
- Iribarren, L., J. Vergés, J. Fulla, and M. Fernández. 2003. "Balance Volumétrico de Sedimentos Neógenos y Cuaternarios En El Margen Sud- Ibérico: Implcaciones Tectónicas."
- Jalut, G., A. Esteban Amat, L. Bonnet, T. Gauquelin, and M. Fontugne. 2000. "Holocene Climatic Changes in the Western Mediterranean, from South-east France to South-east Spain." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 160(3-4): 255–90.
- Kalnicky, Dennis J, and Raj Singhvi. 2001. "Field Portable XRF Analysis of Environmental Samples." *Journal of Hazardous Materials* 83(1-2): 93–122.
- Kehl, Martin. 2010. "Anleitung Zur Makroskopischen Beschreibung von Bohrkernen Im Gelände."
- Kohfahl, Claus, Miguel Rodriguez, Cord Fenk, Christian Menz, Jose Benavente, Hans Hubberten, Hanno Meyer, Liisa Paul, Andrea Knappe, Juan Antonio López-Geta, and Asaf Pekdeger. 2008. "Characterising Flow Regime and Interrelation Between Surface-water and Ground-water in the Fuente de Piedra Salt Lake Basin by Means of Stable Isotopes, Hydrogeochemical and Hydraulic Data." *Journal of Hydrology* 351(1-2): 170–87.
- Kubatzki, C. 2000. "Wechselwirkungen Zwischen Klima Und Landoberfläche Im Holozän - Modellstudien -." *Fachbereich Geowissenschaften*.
- Lonergan, L., and N. White. 1997. "Origin of the Betic-Rif Mountain Belt." *Tectonics* 16(3): 504–22.

- Mantouvalou, Ioanna. 2009. "Quantitative 3D Mikroröntgenfluoreszenzspektroskopie. Dissertation." Technische Universität Berlin.
- Marsal, Dietrich. 1967. *Statistische Methoden Für Erdwissenschaftler*. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Martín-Puertas, C., B.L. Valero-Garcés, M.P. Mata, A. Moreno, S. Giralt, F. Martínez-Ruiz, and F. Jiménez-Espejo. 2009. "Geochemical Processes in a Mediterranean Lake: a High-resolution Study of the Last 4,000 Years in Zoñar Lake, Southern Spain." *Journal of Paleolimnology* 46(3): 405–21.
- Max-Planck Institut. 2002. "Versuchsanleitung Fortgeschrittenenpraktikum: Röntgenfluoreszenzanalyse Mit Einem Silizium-Driftdetektor, Halbleiterlabor Der Max-Planck-Institute Für Physik Und Extraterrestrische Physik." 13.
- Morellón, Mario, Blas Valero-Garcés, Teresa Vegas-Vilarrúbia, Penélope González-Sampériz, Óscar Romero, Antonio Delgado-Huertas, Pilar Mata, Ana Moreno, Mayte Rico, and Juan Pablo Corella. 2009. "Lateglacial and Holocene Palaeohydrology in the Western Mediterranean Region: The Lake Estanya Record (NE Spain)." *Quaternary Science Reviews* 28(25-26): 2582–99.
- Moreno, Ana, Isabel Cacho, Miquel Canals, Joan O. Grimalt, María Fernanda Sánchez-Goñi, Nick Shackleton, and Francisco J. Sierro. 2005a. "Links Between Marine and Atmospheric Processes Oscillating on a Millennial Time-scale. A Multi-proxy Study of the Last 50,000yr from the Alboran Sea (Western Mediterranean Sea)." *Quaternary Science Reviews* 24(14-15): 1623–36.
- Müller, Rudolf Olimpio. 1967. *Spektrochemische Analysen Mit Röntgenfluoreszenz*. München: R. Oldenbourg.
- Niton. "Niton XLt 700 Series." http://www.niton.com/images/products/all/XLi-and-XLt-Jan-2002_lg.jpg (August 24, 2013a).
- Niton. "Thermo Scientific NITON Environmental Analyzer Specification Sheet." http://www.niton.com/docs/document-library/Thermo_Scientific_NITON_Environmental_Analyzer_Specification_Sheet.pdf?sfvrsn=0 (September 5, 2013b).
- Piorek, Stanislaw. 2004a. "Feasibility of Analysis and Screening of Plastics for Heavy Metals with Portable X-ray Fluorescence Analyzer with Miniature X-Ray Tube." In *Global Plastics Environmental Conference, GPEC-200*, , 18–19.
- Piorek, Stanislaw. 2004b. "Portable X-Ray Fluorescence Analyzer with Miniature X-Ray Tube." In *Global Plastics Environmental Conference, GPEC-200*,.
- Platt, J. P., and R. L. M. Vissers. 1989. "Extensional Collapse of Thickened Continental Lithosphere: A Working Hypothesis for the Alboran Sea and Gibraltar Arc." *Geology* 17(6): 540–43.

- Rasch, Björn, Malte Friese, Wilhelm Hofmann, and Ewald Naumann. 2004. *Quantitative Methoden Band 1*. Heidelberg: Springer.
- Rasmussen, Tine L., Erik Thomsen, Tjeerd C. E. van Weering, and Laurent Labeyrie. 1996. "Rapid Changes in Surface and Deep Water Conditions at the Faeroe Margin During the Last 58,000 Years." *Paleoceanography* 11(6): 757–71.
- Reed, Jane Marion. 1996. "The Potential of Diatoms and Other Palaeolimnological Indicators for Holocene Palaeoclimate Reconstruction from Spanish Salt Lakes : with Special Reference to the Laguna de Medina (Cadiz, Southwest Spain)."
- Rehault, Jean-Pierre, Gilbert Boillot, and Alain Mauffret. 1984. "The Western Mediterranean Basin Geological Evolution." *Marine Geology* 55(3-4): 447–77.
- Reicherter, Klaus. 2001. "Neotektonik Und Paläoseismologie Im Nördlichen Gibraltarbogen. Unpubl. Habilitationsschrift, Univ. Hamburg." Noch nicht erschienen: 224.
- Rock-Color Chart Committee. 2009. *Geological ROCK-COLOR CHART with Genuine Munsell Color Chips*. Michigan: Geological Society of America.
- Rodríguez-Fernández, J, C Sanz de Galdeano, and J Fernández. 1989. "Genesis and Evolution of the Granada Basin (Betic Cordillera, Spain)." *Intermontane Basins. Geology and Resources*, Thauasuthipitak TP, Ounchanum P (eds). University of Chiang Mai, Thailand: 294–305.
- Rodríguez-Rodríguez, Miguel. 2002. "Contribución Hidrogeológica y Limnológica a La Caracterización Ambiental de Zonas Húmedas de Andalucía Oriental." 205 pp.
- Rodríguez-Rodríguez, Miguel. 2007. "Hydrogeology of Ponds, Pools, and Playa-lakes of Southern Spain." *Wetlands* 27(4): 819–30.
- Rodríguez-Rodríguez, Miguel, Jose Benavente Herrera, and Francisco Moral Martos. 2005. "High Density Groundwater Flow, Major-ion Chemistry and Field Experiments in a Closed Basin: Fuente de Piedra Playa Lake (Spain)." *American Journal of Environmental Sciences* 1(2): 164–71.
- Sanz de Galdeano, C M. 1996. "Tertiary Tectonic Framework of the Iberian Peninsula." *Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics* 6: 9.
- Sanz De Galdeano, C. 1990. "Geologic Evolution of the Betic Cordilleras in the Western Mediterranean, Miocene to the Present." *Tectonophysics* 172(1-2): 107–19.
- Sanz de Galdeano, C., and J. A. Vera. 1992. "Stratigraphic Record and Palaeogeographical Context of the Neogene Basins in the Betic Cordillera, Spain." *Basin Research* 4(1): 21–36.

- Sarnthein, M., K. Statterger, D. Dreger, H. Erlenkeuser, P. Grootes, B.J. Haupt, S. Jung, T. Kiefer, W. Kuhnt, U. Pflaumann, C. Schäfer-Neth, H. Schulz, M. Schulz, D. Seidov, J. Simstich, S. van Kreveld, E. Vogelsang, A. Völker, and M. Weinelt. 2001. "Fundamental Modes and Abrupt Changes in North Atlantic Circulation and Climate over the Last 60 Ky: Concepts, Reconstruction and Numerical Modeling."
- Schönwiese, Christian-Dietrich. 2000. *Praktische Statistik Für Meteorologen Und Geowissenschaftler*. 3., verbes. Borntraeger Gebrueder.
- Schriever, Sonja Charlotte. 2001. "Andalusien-kulturell, Geschichtlich, Ökonomisch Und Landschaftlich."
- Schwedt, Georg. 2004. *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden Und Praxis*. Wiley VCH Verlag GmbH.
- Singh, Stephanie, and Annette Pundsack. 2007. *Andalusien*. Univ. Press of Mississippi.
- Srivastava, S P, W R Roest, L C Kovacs, G Oakey, S Levesque, JI Verhoef, and R Macnab. 1990. "Motion of Iberia Since the Late Jurassic: Results from Detailed Aeromagnetic Measurements in the Newfoundland Basin." *Tectonophysics* 184(3): 229–60.
- Stoner, J.S., J.E.T. Channell, C. Hillaire-Marcel, and C. Kissel. 2000. "Geomagnetic Paleointensity and Environmental Record from Labrador Sea Core MD95-2024: Global Marine Sediment and Ice Core Chronostratigraphy for the Last 110 Kyr." *Earth and Planetary Science Letters* 183(1-2): 161–77.
- Sturges, Herbert A. 1926. "The Choice of a Class Interval." *Journal of the American Statistical Association* 21(153): 65–66.
- United States Environmental Protection Agency. 2006. *Innovative Technology Verification Report, Niton XLt 700 Series XRF Analyzer, XRF Technologies for Measuring Trace Elements in Soil and Sediment*.
- Valsero, Juan José Durán, and Jerónimo López Martínez, eds. 1999. *Karst En Andalucía*. Madrid: Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Vergés, J., and M. Fernández. 2006. "Ranges and Basins in the Iberian Peninsula: Their Contribution to the Present Topography." *Memoirs-Geological Society of London*: 223–34.
- Viseras, César, Jesús M Soria, Juan Fernández, and F García-García. 2005. "The Neogene-Quaternary Basins of the Betic Cordillera: An Overview." In *Geophysical Research Abstracts*, , 11123–27.
- Vissers, R. L. M., J. P. Platt, and D. van der Wal. 1995. "Late Orogenic Extension of the Betic Cordillera and the Alboran Domain: A Lithospheric View." *Tectonics* 14(4): 786–803.

- Voelker, Antje. 1999. "Zur Deutung Der Dansgaard-Oeschger Ereignisse in Ultra-hochauflösenden Sedimentprofilen Aus Dem Europäischen Nordmeer." Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität.
- Weniger, Gerd-Christian, and Klaus Reicherter. "SFB 806: Cluster C." <http://www.sfb806.uni-koeln.de/> (June 28, 2013).
- Woldstedt, Paul. 1962. "Über Die Gliederung Des Quartärs Und Pleistozäns." 13(1).
- Wolff, E.W., J. Chappellaz, T. Blunier, S.O. Rasmussen, and A. Svensson. 2010. "Millennial-scale Variability During the Last Glacial: The Ice Core Record." *Quaternary Science Reviews* 29(21-22): 2828–38.
- Ziegler, Peter A. 1988. "Evolution of the Arctic-North Atlantic and the Western Tethys- A Visual Presentation of a Series of Paleogeographic-paleotectonic Maps." *Mem.-Am. Assoc. Pet. Geol* 43: 164–96.
- Ziegler, Peter A. 1990. *1 Geological Atlas of Western and Central Europe: 1990*. Geological Society.

Anhang 1: Statistische Parameter

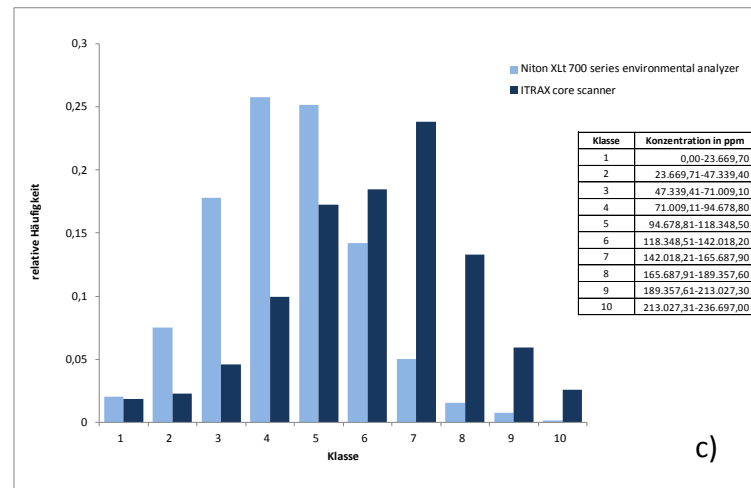
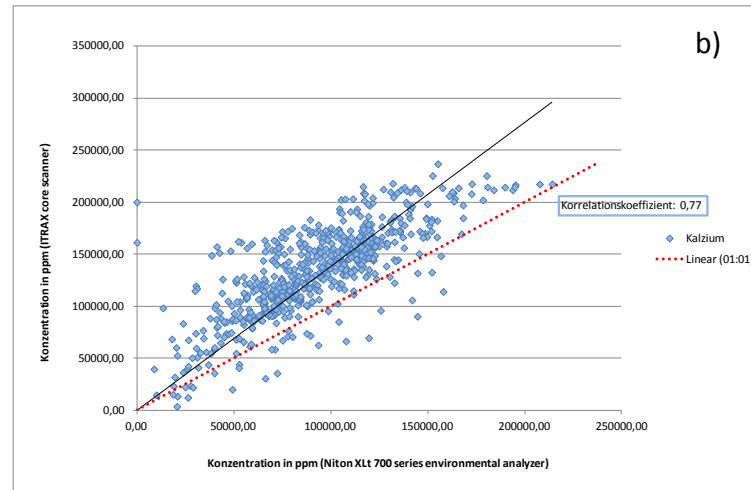
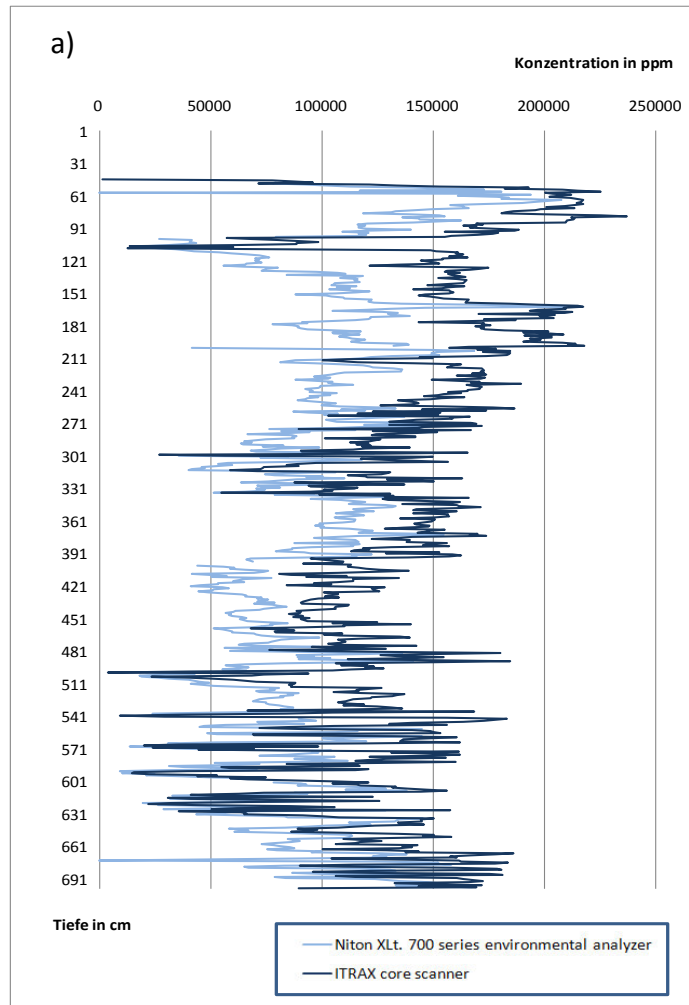
1: Ergebnisse aus der Berechnung der statistischen Parameter für die Elemente Ca, Fe, K, Rb, Sr, Ti für den Bohrkern 8

Kennwert	Einheit	Kalzium		Eisen		Kalium	
		Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX
Anzahl der Daten	-	640	655	640	655	639	655
Median	ppm	91.887	135.931	8.043	8.407	9.010	8.304
Mittelwert	ppm	92.631	132.788	8.044	8.683	10.232	8.029
Minimum	ppm	-	1.210	-	146	-	-
Maximum	ppm	214.221	236.697	19.285	22.571	29.692	15.583
Spannweite	ppm	214.221	235.487	19.285	22.425	29.692	15.583
Varianz	(ppm) ²	1.233.065.040	1.881.260.255	7.397.735	14.790.996	29.046.945	8.623.177
Standardabweichung (σ)	ppm	35.115	43.373	2.720	3.846	5.390	2.937
Korrelationskoeffizient	-	0,77		0,66		0,37	

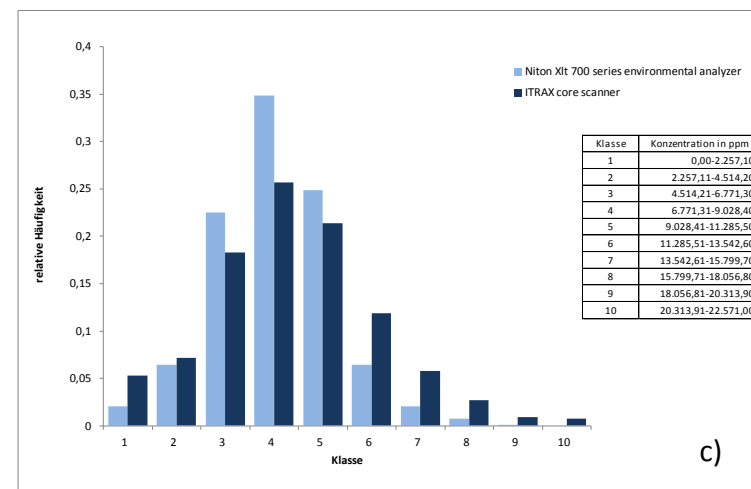
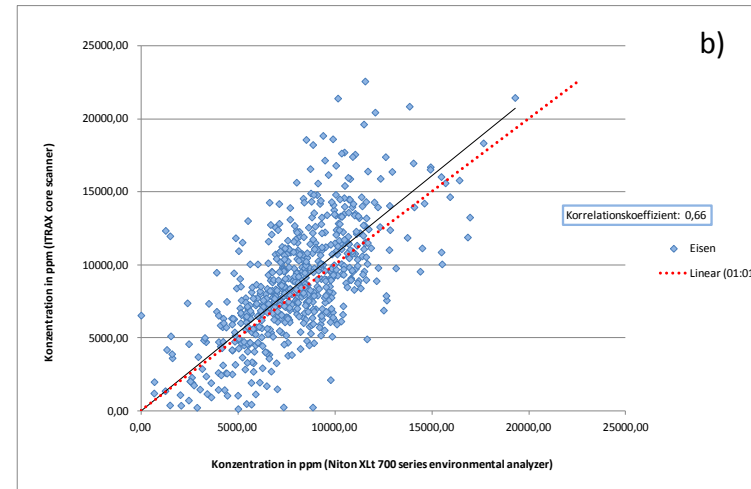
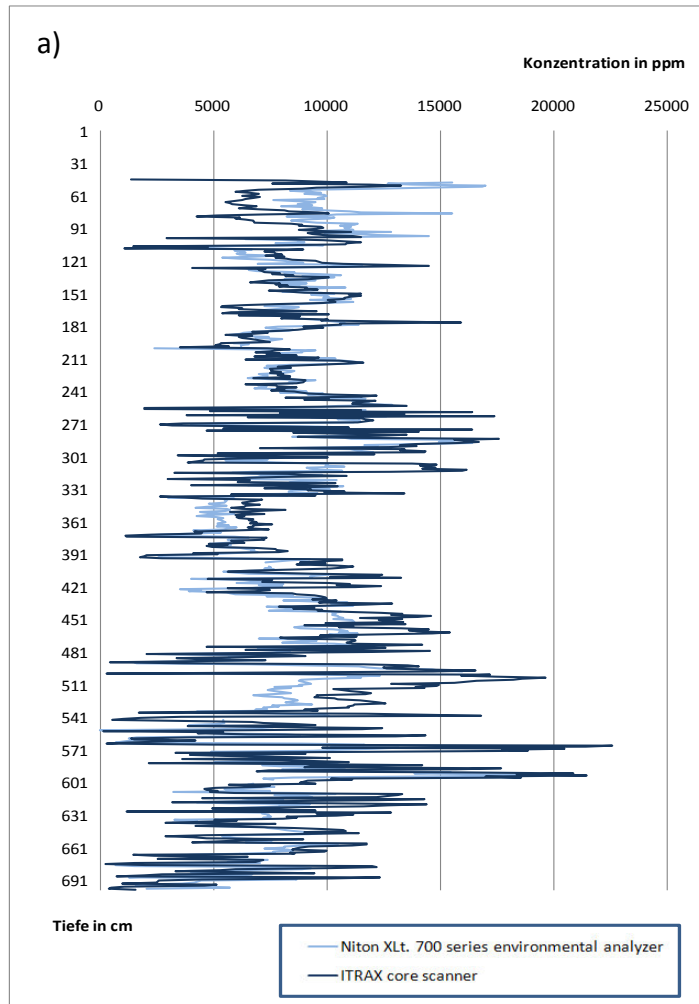
Kennwert	Einheit	Rubidium		Strontium		Titan	
		Niton	ITRAX	Niton	ITRAX	Niton	ITRAX
Anzahl der Daten	-	639	655	640	655	638	655
Median	ppm	26	117	1.064	3.191	653	3.199
Mittelwert	ppm	21	119	1.284	3.825	842	3.413
Minimum	ppm	-	-	81	42	-	81
Maximum	ppm	66	356	25.047	65.307	45.656	37.682
Spannweite	ppm	66	356	24.966	65.265	45.656	37.601
Varianz	(ppm) ²	284	3.772	3.321.572	22.508.990	4.513.560	5.297.245
Standardabweichung	ppm	17	61	1.823	4.744	2.125	2.302
Korrelationskoeffizient	-	0,38		0,58		0,09	

Kennwert	Faktor
Median	2,65
Mittelwert	2,66
Standardabweichung	1,75

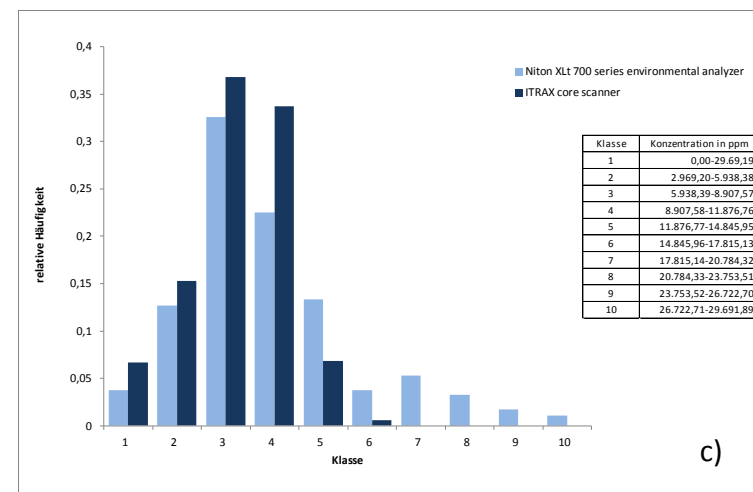
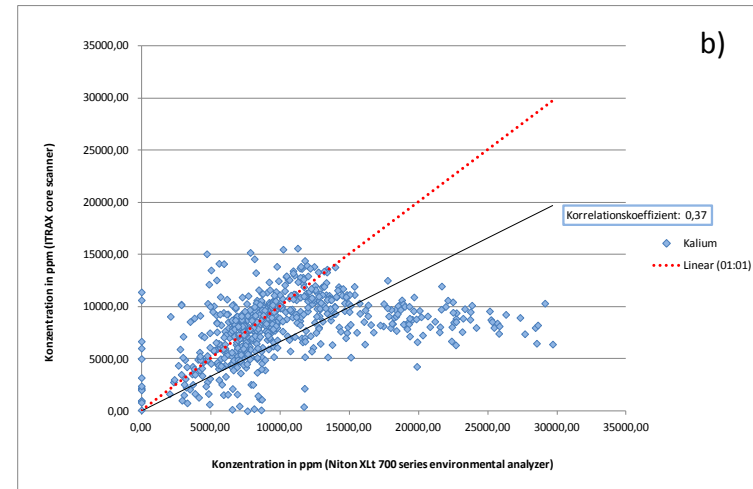
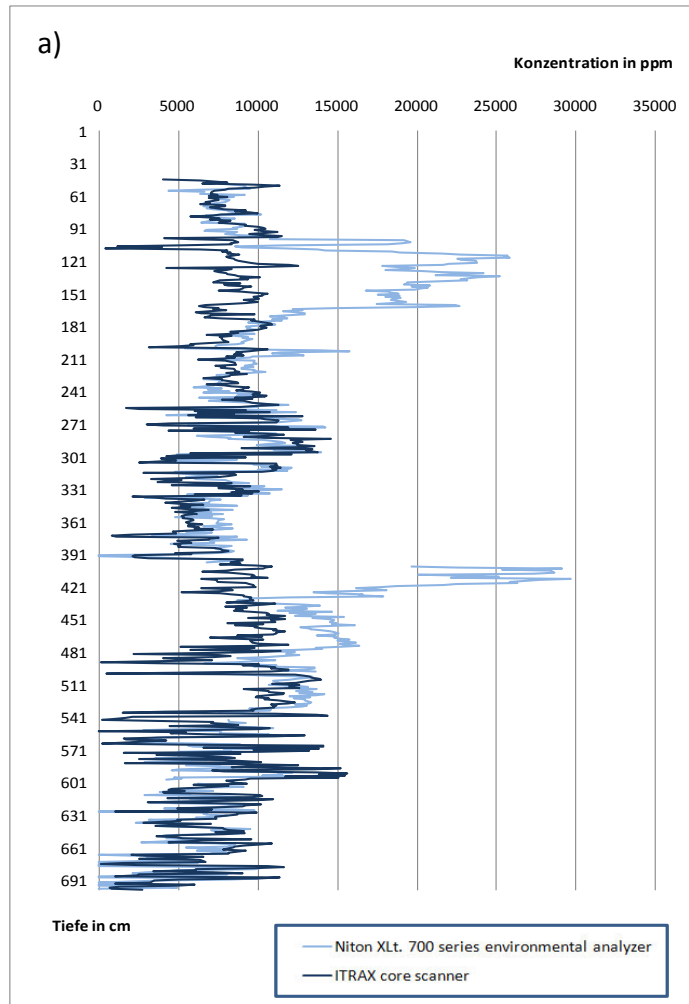
Anhang 2: Graphische Auswertung



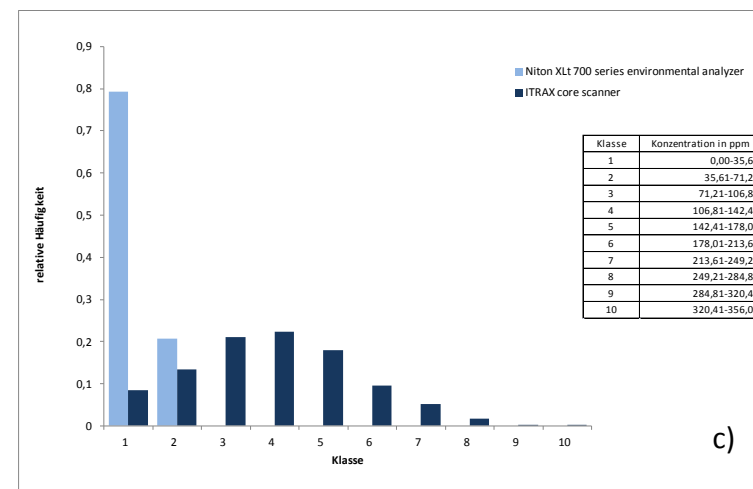
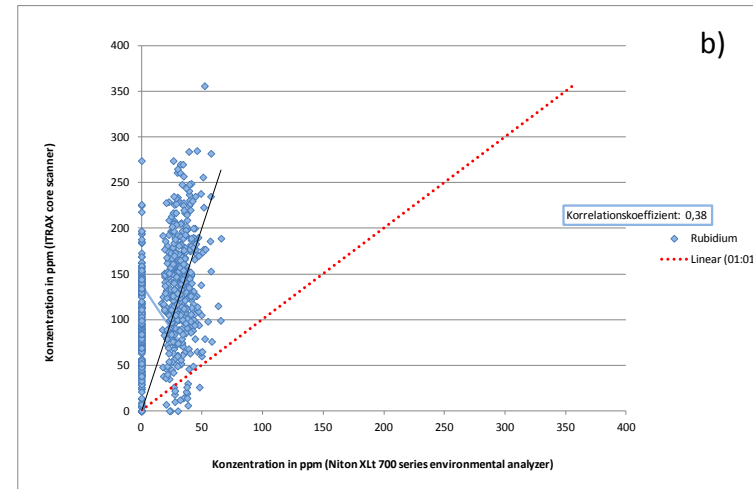
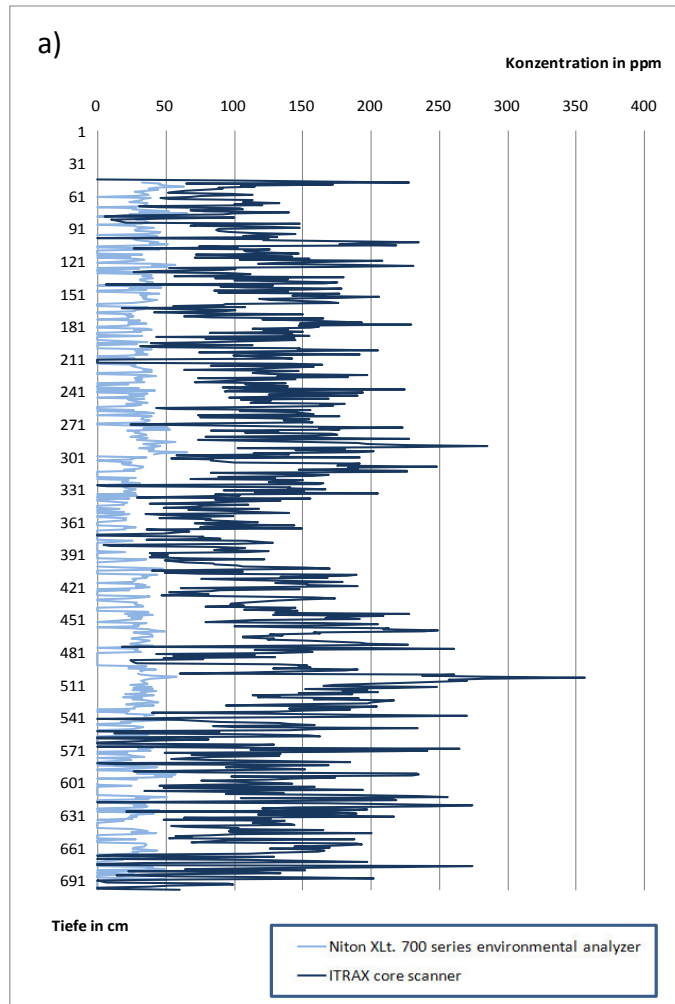
2: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Kalzium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLT 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Kalzium



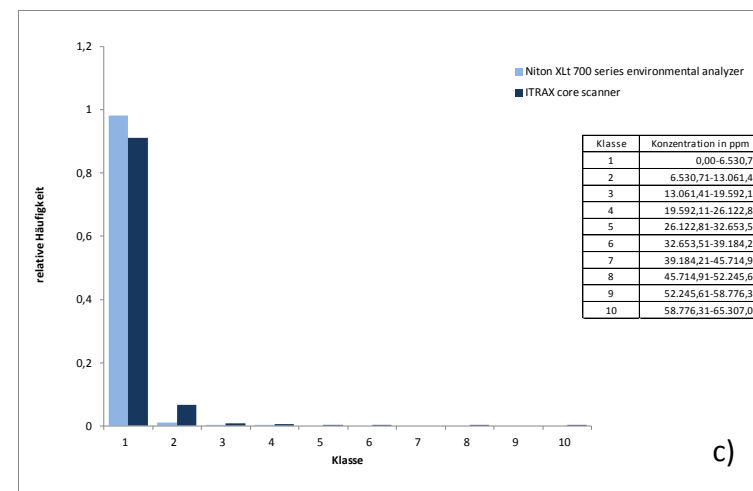
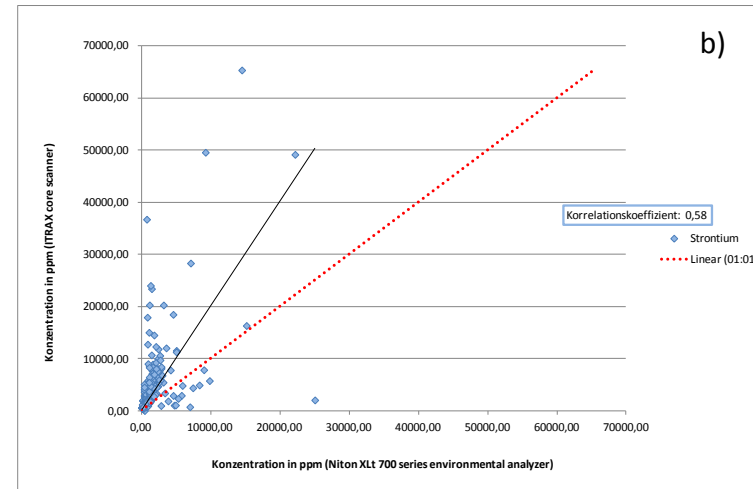
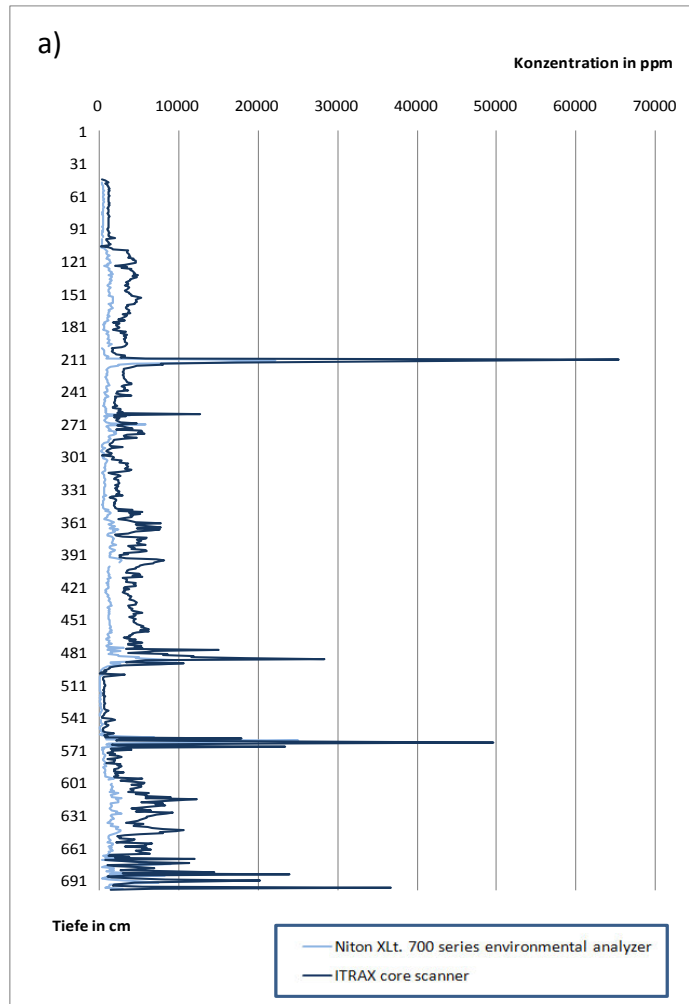
3: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Eisen; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton Xlt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Eisen



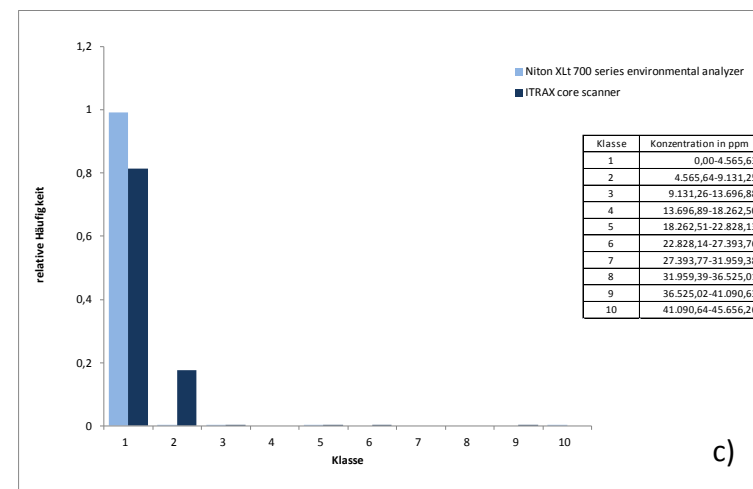
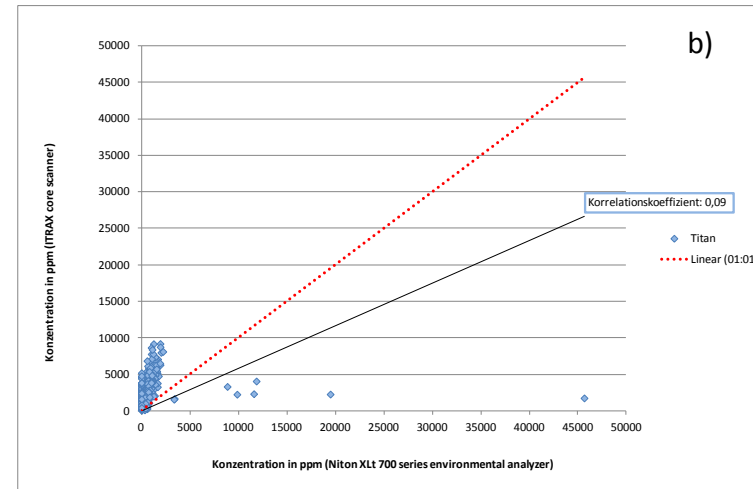
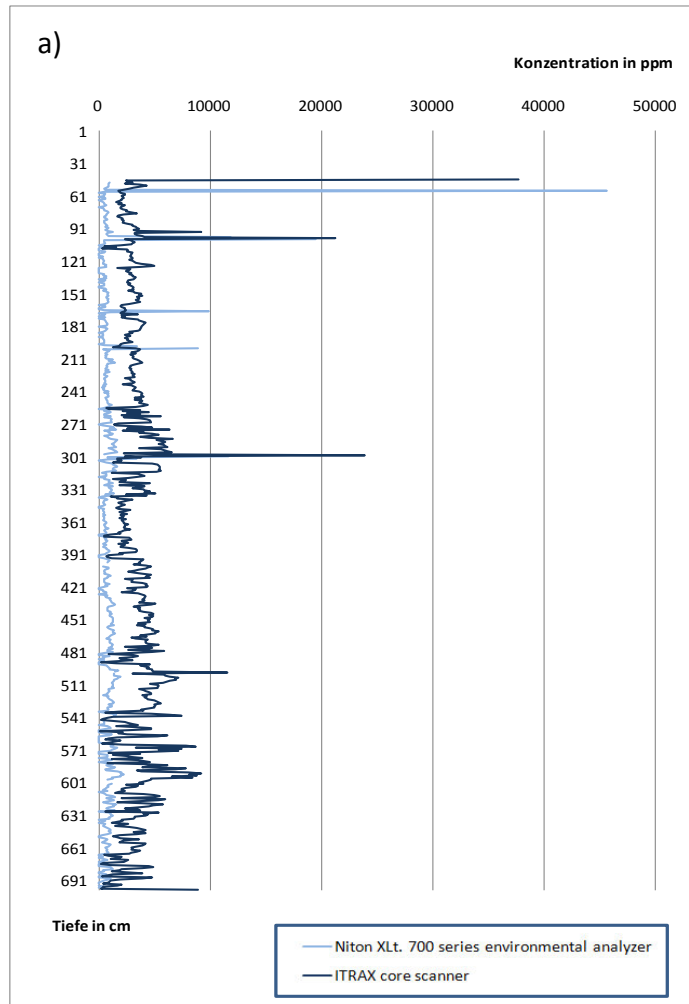
4: a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Kalium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLT 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Kalium



5 a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Rubidium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Rubidium



6 a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Strontium; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton XLt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Strontium



7 a) Graphische Auswertung der Messergebnisse der RFA für das Element Titan; b) Graphische Darstellung der Korrelation für die Messergebnisse der Geräte Niton Xlt 700 series environmental analyzer und ITRAX core scanner; c) Häufigkeitsverteilung für das Element Titan

Anhang 3: Bohrkernbeschreibung

8: Bohrkernbeschreibung (Co8)

Bohrkern	Von --> Bis(cm)	Grenze	Farbnummer	Farbname	Flecken/Bänderung	Bodenart	Karbonatgehalt
FDP Co8,0-1m	0-12	di					
	13-49	di	5G 8/1	Light Greenish Grey	k	Oberboden	C5
	50-100		10YR 6/2	Pale Yellowish Brown	sw,f (mit Tiefe zunehmend)	Silt	C5
FDP,Co8,1-2m	0-8	de	5Y 4/1	Olive Grey	k	Silt	C5
	0-59	a	5Y 6/1	Light Olive Grey	großer Fleck bei 25 cm	Ton	C5
	60-100		5Y 7/2	Yellowish Grey	v,f-mg	Ton	C5
FDP Co8, 2-3m	0-55	de	10Y 6/2	Pale Olive	w,f	Ton	C5
	56-77	de	10Y 6/2	Pale Olive	nderung (weiße "salzige" Lag	Ton	C5
	78-100		5GY 6/1	Greenish Grey	v,mg	Ton	C5
FDP Co8, 3-4m	0-54	a	10Y 6/2	Pale Olive	sv,mg-g	Ton	C0
	55-100		5Y 7/2	Yellowish Grey	w, f-mg	Ton	C1
FDP Co8,4-5m	0-70	di	10Y 6/2	Pale Olive	w,sf	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	71-100		5Y 7/2	Yellowish Grey	v (Bänderung)	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
FDP Co8,5-6m	0-35	de	10Y 6/2	Pale Olive	k	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	36-66	de	5Y 5/2	Light Olive Grey	sv(Bänderung)	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	67-73	de	5GY 4/1	Dark Greenish Grey	sv,sf-g	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	74-82	a	5Y 5/2	Light Olive Grey	sv (Bänderung)	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	83-96	de	5GY 6/1	Greenish Grey	sv,f-mg	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
97-100		10Y 6/2	Pale Olive	sw,mg	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)	
FDP Co8,6-7m	0-32	di	10Y 6/2	Pale Olive	sv,g(Bänderung)	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	33-68	de	5Y 6/1	Light Olive Grey	v	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	69-78	de	5Y 6/2	Light Olive Grey	sv(Bänderung)	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	79-81	de	10Y 6/2	Pale Olive	k	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)
	82-100		5Y 6/1	Light Olive Grey	sv Bänderung	Ton	C0 (hat nachträglich angefangen zu sprudeln)

9: Bohrkernbeschreibung (Co6)

Bohrkern	Von --> Bis(cm)	Grenze	Farbnummer	Farbname	Flecken/Bänderung	Bodenart	Karbonatgehalt
FDP Co6,0-1m	0-9	de	5YR 3/4	Moderate Brown	k	Oberboden	C4
	10-20	di	5YR 3/5	Moderate Brown	sw,sf	toniger Silt	C4
	21-75	di	5GY 4/1	Dark Greenish Grey	v, sf-mg	toniger Silt	C5
	76-100		5Y 7/2	Yellowish Grey	k	Ton	C5
FDP Co6,1-2m	0-11	a	5Y 5/2	Light Olive Grey	k	Ton	C3
	12-91(Ende)		5Y 7/2	Yellowish Grey	w,sf(nach unten abnehmend)	Ton	C5
FDP Co6, 2-3m	0-100		5Y 7/2	Yellowish Grey	k	Ton	C5
FDP Co6, 3-4m	0-100		5Y 7/2	Yellowish Grey	sv,sf	Ton	C5
FDP Co6, 4-5m	2-38	de	10Y 6/2	Pale Olive	sv,sf	Ton	C5
	39-54	de	5YR 4/4	Moderate Brown	k	Ton	C5
	55-100		10Y 6/2	Pale Olive	sv,sf	Ton	C5
FDP Co6, 5-6m	0-33	a	10Y 6/2	Pale Olive	sw,sf	Ton	C5
	34-44	a	5Y 6/4	Dusky Yellow	k	Ton	C5
	45-100		10Y 6/2	Pale Olive	Bänderung:sv	Ton	C5
FDP Co6, 6-7m	0-51	de	5Y 6/1	Light Olive Grey	v,sf-mg	Ton	C5
	52-73	de	5GY 4/1	Dark Greenish Grey	sv Bänderung	Ton	C5
	74-100		5Y 6/1	Light Olive Grey	w,sf	Ton	C5
FDP Co6, 7-8m	0-9	de	5GY 5/2	Dusky Yellow Green	sv,f-mg	toniger Silt	C5
	10-37	a	5YR 4/4	Moderate Brown	Bänderung bei 30-34 cm: rot/grün	toniger Silt	C4
	38-58	a	10Y 6/2	Pale Olive	sv,sf	Ton	C5
	59-100		5YR 4/4	Moderate Brown	sv,sf	Ton	C5