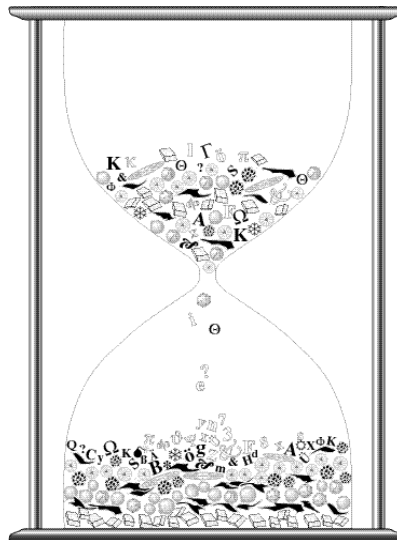


Die Sedimente des Steißlinger Sees  
(Hegau, Süddeutschland),-  
Ein Archiv für zeitlich hoch aufgelöste geochemische Unter-  
suchungen zu Umweltveränderungen im Holozän.

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen



vorgelegt von  
Karin Eusterhues  
aus Bochum

Göttingen 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. Jürgen Schneider

Korreferent: Prof. Dr. Hans Ruppert

Tag der mündlichen Prüfung: 20. April 2000

## DANKESCHÖN:

Bei Prof. Dr. Jürgen Schneider möchte ich mich für die Vergabe der Arbeit bedanken, - für sein Vertrauen, sein Interesse, seine Gesprächsbereitschaft und die regelmäßige Versorgung mit Tee und allerfeinster Schokolade. Prof. Dr. Hans Ruppert übernahm das Ko-Referat. Ihm danke ich für die stundenlangen Diskussionen bis tief in die Nacht und Tips zur Analytik. Uli Wolf-Brozio führte mich in die Welt der Seen ein und opferte viel ihrer kostbaren Zeit für Fachgespräche. Die Arbeit profitiert außerdem von ihrer kritischen und konstruktiven Durchsicht des Manuskripts. Jutta Lechterbeck und Klaus Zink sind die besten Kollegen, die man sich wünschen kann. Vielen Dank für die witzige, unkomplizierte, offene Zusammenarbeit! Brigitte Dietrich sei vielmals für die Hilfe im Labor gedankt. Matze Deicke brachte mir das Proben kochen bei. Andreas Birkefeld und Andreas TerGlane zeigten mir den Umgang mit der ICP-OES. Ohne die Geduld und den Einsatz Klaus Simons hätte es niemals vertrauenswürdige ICP-MS-Analysen gegeben. Außerdem mußte er mir ungezählte Fragen zur Analytik, Statistik, Computern... beantworten und führte die La-ICP-MS-Messungen durch. Der Kompetenz Ulrich Bielerts verdanke ich ebenfalls viele Tips für Labor und Meßgerät.

Herrn Klaus Laschtowitz möchte ich sehr herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft bei allen Computer- und Bildschirm-Problemen danken, - die Rettung in der hiesigen 🍏 -Diaspora! Dem geochemischen Institut danke ich für Zugang zu Computern, Druckern und internationalen Standards. Arnd Heumann habe ich eine ganze Seite in meiner Danksagung versprochen: Er hat den Virus kuriert, den Jutta mir geschickt hat 🍄\*. Andreas Bitschs knuspernder Laptop war Gold wert, - OBIs Bildschirm ganz genauso. Unverzichtbar für den Ausdruck war außerdem die Hilfe von Jörg Dulz, Manfred Heißenberg und der restlichen GWDG-Mannschaft.

Bei der gesamten AG-Umweltgeologie und dem restlichen 2. Stock möchte ich mich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Ganz besonders natürlich bei denen, die mich beim Kochen und der Datengewinnung unterstützt haben: Christiane Mielke, Andreas Möller, Gisa Kürfgen, Møre, Carsten Elfenbein, Holger Rieke, Piet Nordhoff und Stefan. Gisa und Uli leisteten die meiste „Gesprächsarbeit“, Wolfhart Pohl gilt besonderer Dank fürs Backen ungezählter, reichverzierter Torten 😊. Georg Lauterbach hatte die besten Witze auf Lager. Birgit Röring verdanke ich die patentesten Tips für Organisation und Labor, Beka Peters-Kewitz verlor nie die Geduld, wenn es um so mysteriöse Dinge wie Reisekostenabrechnungen und Lohnsteuerkarten ging.

Britta Busse und Timon Bogumil teilten sich das Korrekturlesen: Britta ist für Orthographie, Lesbarkeit und Doppeltgemoppeltes „verantwortlich“, Timon für Stil und Kommasetzung. Matthias Jendis korrigierte das abstract, Wiltrud Fischer leistete mir im Copy-Shop Gesellschaft. Gerhard Wörner feuerte mich immer wieder an. Ihm bin ich zudem für die Einweihung in Wissenschaftswelt und Unipolitik dankbar. Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für Sponsoring und Unterstützung.

**DANKESCHÖN!**

- Die Seite für Arnd -

## KURZFASSUNG

Der Steißlinger See ist ein kleiner, vorwiegend durch submerse Quellen gespeister Hartwassersee 20 km westlich des Bodensees. Seine Sedimente sind größtenteils jahreszeitlich laminiert und reichen zurück bis ans Ende der letzten Eiszeit. Aus drei Kernabschnitten (12.100-9745, 8200-6200 und 2650-1440 cal a BP) wurden 480 Gesamtsediment-Proben mit ICP-MS, ICP-OES und einem C/S-Analysator auf Haupt- und Spurenelemente untersucht. Durch die Präparation einzelner Laminae konnte innerhalb der beiden jüngeren Intervalle eine zeitliche Auflösung von 0,5 –10 Jahren pro Probe erreicht werden. Die Datierung erfolgte durch eine Kombination aus Warvenzählung (Wolf-Brozio), AMS <sup>14</sup>C-Analysen an terrestrischen Pflanzenresten und der Palynologie (Lechterbeck).

Die geochemischen Untersuchungen lieferten Aussagen zu den spezifischen Sedimentationsbedingungen im Steißlinger See und zu Paläoredoxbedingungen, Bioproduktivität und Detrituseintrag: In allen Untersuchungszeiträumen sind für Süßwasser ungewöhnlich hohe Sulfatkonzentrationen im Seewasser festzustellen, die nur durch die Zufuhr durch die unterseeischen Quellen hervorgerufen werden können. Hauptaquifer ist daher vermutlich die Pyrit-führende Obere Meeresmolasse. Der S-Reichtum führt zur Fixierung des gesamten verfügbaren Eisens als FeS<sub>2</sub>, anstelle von FeS, Fe-Karbonaten oder Fe-Phosphaten. Die Pyritbildung wird durch die Fe-Konzentration limitiert. Besonders ausgeprägte anoxische Bedingungen im Hypolimnion werden nicht durch verstärkte Bioproduktion (Eutrophierung) hervorgerufen, vielmehr werden sie meist von geringer biologischer Produktivität begleitet. Eine stabile Stratifizierung des Wasserkörpers muß also durch äußere Ursachen wie geringe Sturmtätigkeit, Windschutz, Temperaturen, und Eisbedeckung bedingt sein. Vermutlich stellen die Quellen die wichtigste Nährstoffzufuhr für den See dar und Stratifizierung oder Mischung der Wassersäule entscheiden über den Transport der Nährstoffe in das biologisch produktive Epilimnion.

Niedrige Seespiegel und daher geringe Niederschläge werden für das Ende der Jüngeren Dryas und das Präboreal angenommen. Die Wassersäule des Sees mischt zu dieser Zeit regelmäßig, die Bioproduktion ist hoch, verstärkter Abbau der organischen Substanz führt zur Calcitrücklösung und damit zur Ausbildung einer TOC-reichen Mudde. Im Zuge dieser Seespiegelabsenkung erfolgte vermutlich die hydrologische Trennung von See und nördlich gelegenen Flachwasserbereich (Seeried). Um 10.450-10.300 cal a BP steigt der Seespiegel wieder an. Bis in flache Bereiche des Sees werden zwischen 10.000 und 7200 nichtglaziale Warven ausgebildet und die Verteilung der redoxsensitiven Elemente Mo, U, Fe, Mn und S spricht für ein stabiles anoxisches Hypolimnion. Die Bioproduktion ist gering. Windschutz durch den jetzt dichten Wald und günstige klimatische Bedingungen wie z.B. hohe Temperaturen im Sommer, niedrige im Winter sind als Ursache für die langanhaltende Meromixie anzunehmen. Ab ca. 8000 cal a BP zeichnen sich die Calcite durch geringere Konzentrationen an Ba und Sr aus. Ein etwa gleichzeitiger Sprung in den C- und O-Isotopen (Mayer & Schwark 1999) läßt eine Veränderung des Wasserchemismus durch eine verstärkte Quellschüttung vermuten. In der Zeit von 6.300-1.500 cal a BP werden alternierende Wechsel von rötlich und grünlich ausgebildeten Warven beobachtet. Ihre Entstehung wird aufgrund der geochemischen Redoxindikatoren auf einen abwechselnd meromiktischen bzw. holomiktischen See zurückgeführt. Die rot-grün-Wechsel finden in Intervallen von 20–300 Jahren statt und korrelieren weder mit dem Detrituseintrag noch mit den aus den Pollenanalysen bekannten Kulturphasen (Lechterbeck). Daher ist eine natürliche Ursache anzunehmen. Eine mögliche Erklärung wären Schwankungen der Nordatlantischen Zirkulation, wie sie sich z.B. auch in Eiskernen zeigen (Appenzeller et al. 1998).

Starke Rodungen im Einzugsgebiet sind stets durch verstärkten Detrituseintrag und dadurch bedingte Eutrophierung gekennzeichnet. Ab ca. 2000 cal a BP spricht eine zusätzliche Zufuhr von Bodenmaterial für veränderte Nutzungsbedingungen und Eingriffe des Menschen ins hydrologische System (Rodung der Ufervegetation, Moordrainage). Generell zeigen hohe Akkumulationen von Detritus, organischem Material und epilimnisch gefällten Calciten ab diesem Zeitpunkt einen hohen Nutzungsdruck durch Rodung und Landwirtschaft an.

## ABSTRACT

Lake Steisslingen is a small hardwater lake 20 kms west of Lake Constance, mostly fed by submerged springs. Sediment cores from the deepest part of the lake cover the complete Late- and Postglacial history and are dominated by annually laminated sediments. 480 samples from three core sections (12100- 9745, 8200-6200 and 2650-1440 cal a BP) have been analysed by high-resolution sampling (0.5 to 10 years per sample in the two younger intervals) for ICP-OES and ICP-MS major and trace elements, as well as total carbon, inorganic carbon and sulfur. Stratigraphy and absolute ages are derived from pollen analyses (Lechterbeck), varve counting (Wolf-Brozio) and  $^{14}\text{C}$  AMS dating using terrestrial organic detritus.

Geochemical signals refer to specific lake sedimentation as well as to palaeo-redox conditions, bioproductivity and detrital input: In all the time slices investigated there is evidence for exceptionally high sulfate concentrations of the lake water. This can only be caused by S-rich water supplied by the submerged springs, thus indicating to the Miocene Obere Meeresmolasse as the dominant aquifer. The high S-concentrations in turn cause the fixation of all available Fe as  $\text{FeS}_2$  instead of as FeS, Fe-carbonates or Fe-phosphates. Pyritization is limited by Fe-concentration. Pronounced anoxic conditions in the hypolimnion are not due to high bioproductivity (eutrophication); rather, they are accompanied by phases of low biological production. Thus, it must be external factors such as storm activity, wind protection, temperatures, and ice cover that control stable stratification of the water column. Since the springs probably constitute the most important nutrient carriers to the lake, nutrient transport into the biologically productive epilimnion depends on stratification or mixing of the waterbody.

During Younger Dryas and Preboreal low lake levels and low precipitation rates are assumed. The water column was mixing regularly, bioproductivity was high, and high degradation of the organic matter led to redissolution of calcites. This resulted in the formation of a TOC-rich Mudde. The hydrological separation of the lake and the northern swamp (Seeried) probably took place in the course of this lake level lowering. Around 10450-10300 cal a BP the lake level rose again.

Between 10000 and 7200 cal a BP, non-glacial varves are found even in shallower parts of the lake, and redox-sensitive elements like Mo, U, Fe, Mn and S point to a stable anoxic hypolimnion. Bioproductivity was low. Wind protection provided by the now dense forestation and favourable climatic conditions (e.g., high summer temperatures and low winter temperatures) seem to be responsible factors. Since about 8000 cal a BP the calcites are characterized by lower concentrations of Ba and Sr. An abrupt change in  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  (Mayer & Schwark 1999), occurring roughly at the same time, suggests a change in water chemistry caused by a more pronounced spring activity. From 6300 to 1500 cal a BP reddish-brown sections alternate with light grey-green sections in periods of about 20-300 years. The distribution of Mo, U, Fe, Mn and S gives rise to the assumption that these changes reflect redox conditions. Cyclicity of the red-green changes and the lack of correlation with cultural phases or detrital input indicate a natural control. Variations in the North Atlantic Circulation could provide a possible explanation.

Extensive forest clearings in the drainage area are marked by detrital input and associated eutrophication. Since 2000 cal a BP additional input of soil material can be traced, pointing to changing conditions of human impact and anthropogenic changes to the hydrological system (swamp drainage, clearing of shoreline vegetation). From then on high accumulation rates of detrital material, organic matter and carbonates demonstrate high pressure on natural resources through clearings and agriculture.

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

cal a BP -	Kalenderjahre vor 1950 (calibrated years before present)
AD -	Jahre nach Christus
a -	Jahre
ICP-MS –	inductively coupled plasma mass specrometry (4.5)
ICP-OES -	inductively coupled plasma optical emission spectrometry (4.4)
LA-ICP-MS –	laser ablation inductively coupled plasma mass specrometry (4.6)
UC –	Obere Kruste (upper crust) nach Wedepohl (1995)
STK –	Kolbenlotkerne aus dem Steißlinger See
STL –	Litoralkerne (Rammkernsondierungen)
TC -	Gesamtkohlenstoff (total carbon)
TIC -	anorganischer Kohlenstoff (total inorganic carbon)
TOC -	organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
REE –	Lanthaniden (rare earth elements)
Me -	Metall
PC <sub>corr.</sub> -	P-Konzentration nach Abzug des im Calcit angenommenen P-Anteils (s. 5.1.5)
SiO <sub>2</sub> <sub>calc.</sub> -	berechnete SiO <sub>2</sub> -Konzentration (siehe 5.1.3.2)
SiO <sub>2</sub> <sub>biogen</sub> -	berechnete Konzentration an biogenem Opal (siehe 5.1.3.2)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>calc.</sub> -	berechnete Konzentration an nicht sulfidisch gebundenem Fe, ausgedrückt als Oxid (siehe 5.1.2)

# INHALT

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG DIESER ARBEIT.....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>DER STEISSLINGER SEE.....</b>	<b>18</b>
3.1	GEOLOGISCHER ÜBERBLICK.....	18
3.2	LIMNOLOGIE, HYDROLOGIE, UMFELD UND NUTZUNG DES SEES.....	20
3.3	REGIONALES KLIMA.....	22
3.4	ENTWICKLUNGSGESCHICHTE DES STEIBLINGER SEES.....	22
3.5	AUSBILDUNG DER LAMINATION.....	24
3.6	ARBEITSANSATZ, ZEITSCHIBEN UND PROBENAHE-INTERVALLE.....	25
<b>4</b>	<b>METHODIK.....</b>	<b>27</b>
4.1	KERNENTNAHE, PROBENAUFBEREITUNG.....	27
4.2	AKKUMULATIONS RATEN.....	28
4.3	TOTALAUFSCHLUB.....	28
4.4	ICP-OES (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY).....	28
4.5	ICP-MS (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY).....	29
4.6	LA-ICP-MS (LASER ABLATION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY).....	29
4.7	BESTIMMUNG VON SCHWEFEL UND ANORGANISCHEM KOHLENSTOFF.....	30
<b>5</b>	<b>GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>31</b>
5.1	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN FÜR DIE GEOCHEMISCHE AUSWERTUNG.....	31
5.1.1	<i>Indikatoren für minerogenen Detritus.....</i>	<i>31</i>
5.1.2	<i>Fe- und S-Bindung.....</i>	<i>34</i>
5.1.3	<i>Biogene Hauptkomponenten.....</i>	<i>36</i>
5.1.3.1	<i>Authigene TOC- und Carbonat-Sedimentation.....</i>	<i>36</i>
5.1.3.2	<i>SiO<sub>2</sub>-Abschätzung, biogenes SiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>38</i>
5.1.4	<i>Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten.....</i>	<i>38</i>
5.1.5	<i>Terrestrisches organisches Material.....</i>	<i>39</i>
5.1.6	<i>Redox-sensitive Elemente.....</i>	<i>40</i>
5.1.7	<i>Hauptkomponenten-Analyse.....</i>	<i>42</i>
5.1.8	<i>Massenbilanz.....</i>	<i>43</i>
5.1.9	<i>Anreicherungs faktoren umweltrelevanter Metalle.....</i>	<i>44</i>



5.2	ZEITSCHEIBE I.....	46
5.2.1	<i>Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten.....</i>	47
5.2.2	<i>Minerogener Detritus.....</i>	48
5.2.3	<i>Fe- und S-Fixierung.....</i>	49
5.2.4	<i>Biogene Hauptkomponenten.....</i>	51
5.2.4.1	Abschätzung des SiO <sub>2</sub> -Gehalts, biogenes SiO <sub>2</sub> .....	51
5.2.4.2	Calcit und organisches Material .....	52
5.2.5	<i>Terrestrisches organisches Material.....</i>	56
5.2.6	<i>Hauptkomponenten-Analyse.....</i>	57
5.2.7	<i>Redox-sensitive Elemente.....</i>	60
5.2.8	<i>Massenbilanz.....</i>	63
5.2.9	<i>Zusammenfassung und Diskussion für die Zeitscheibe I.....</i>	66
5.3	ZEITSCHEIBE II.....	70
5.3.1	<i>Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten.....</i>	71
5.3.2	<i>Minerogener Detritus.....</i>	72
5.3.3	<i>Fe- und S-Fixierung.....</i>	72
5.3.4	<i>Biogene Hauptkomponenten.....</i>	73
5.3.4.1	Organisches Material und Calcit.....	73
5.3.4.2	Abschätzung des SiO <sub>2</sub> -Gehalts, biogenes SiO <sub>2</sub> .....	76
5.3.5	<i>Terrestrisches organisches Material.....</i>	77
5.3.6	<i>Hauptkomponenten-Analyse.....</i>	78
5.3.7	<i>Redox-sensitive Elemente.....</i>	80
5.3.8	<i>Sr und Ba.....</i>	84
5.3.9	<i>Massenbilanz.....</i>	88
5.3.10	<i>Zusammenfassung und Diskussion für die Zeitscheibe II.....</i>	89
5.4	ZEITSCHEIBE III.....	93
5.4.1	<i>Minerogener Detritus.....</i>	94
5.4.2	<i>Fe- und S-Fixierung.....</i>	96
5.4.3	<i>Biogene Hauptkomponenten.....</i>	99
5.4.3.1	Abschätzung des SiO <sub>2</sub> -Gehalts, biogenes SiO <sub>2</sub> .....	99
5.4.3.2	Calcit und organisches Material .....	100
5.4.4	<i>Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten.....</i>	103
5.4.5	<i>Terrestrisches organisches Material.....</i>	104
5.4.6	<i>Redox-sensitive Elemente:.....</i>	106
5.4.7	<i>Ergebnisse kleinräumiger Laser-Ablation-ICP-MS-Messungen.....</i>	111
5.4.8	<i>Hauptkomponenten-Analyse.....</i>	115
5.4.9	<i>Massenbilanz.....</i>	118
5.4.10	<i>Anreicherungsfaktoren.....</i>	119

5.4.11	<i>Zusammenfassung und Diskussion für die Zeitscheibe III</i> .....	121
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION</b> .....	<b>125</b>
6.1	SEDIMENTATIONSBEDINGUNGEN IM STEIßLINGER SEE.....	125
6.2	PALÄOKLIMA- UND PALÄOUMWELT-REKONSTRUKTION.....	127
6.3	VERGLEICH MIT ANDEREN ARCHIVEN.....	132
6.4	AUSBLICK.....	135
<b>7</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>136</b>

## ANHANG

A1 FEHLERBETRACHTUNG

A2 ANALYSEN DER DETRITUS-PROBEN

A3 ANGABEN ZU DEN MASSENBILANZRECHNUNGEN

A4 KERNFOTOS

# 1 EINLEITUNG

Klima- und Umweltveränderungen sind in der letzten Zeit zunehmend ins Bewußtsein der Gesellschaft gerückt. Seit der zweiten Welt-Klima-Konferenz 1990 in Genf ist vor allem die Gefahr der globalen Erwärmung und der damit verbundenen dramatischen Folgen für die Zivilisation in der internationalen Politik thematisiert worden. Die Vorhersage zukünftiger Entwicklungen und der Einfluß des Menschen stehen seitdem im Zentrum der Untersuchungen und werden widersprüchlich diskutiert (KERR 1997, KARL 1997, HANSEN et al. 1998).

Der mögliche anthropogene Beitrag zum *global warming* kann nur quantifiziert werden, wenn das natürliche, vorindustrielle Klimageschehen gut genug verstanden wird. Kontinuierliche Meßreihen von z.B. Temperatur und Niederschlagsmengen reichen jedoch maximal bis ins 17. Jahrhundert zurück (SCHÜPP & SCHIRMER 1977). Mit historischen Klimadaten, die aus Getreidepreisen, Hochwassermarkierungen, privaten Wetterbeobachtungen und ähnlichen Quellen rekonstruiert werden können, lassen sich etwa die letzten tausend Jahre abdecken (GLASER 1993; BROOKS 1954). Die klimatologischen Schlüsselfaktoren Atmosphärenzusammensetzung, Ozeanzirkulation, vulkanische Aktivität sowie Vegetation und Eisbedeckung interagieren jedoch in sehr unterschiedlichen Zeiträumen im Bereich von Stunden bis zu Jahrtausenden. Daher erlauben beide Arten von Datenreihen nur begrenzt Aussagen für langfristige Klimamodelle.

Eine gute Möglichkeit bieten dagegen geowissenschaftliche Untersuchungen an Archiven wie Eiskernen, Löss-Sedimenten, Baumringen, Korallen, Tiefsee- und Seesedimenten. Anhand von Stellvertreterdaten (Proxies) lassen sich an ihnen die *Paläoklima-* und *Paläoumweltbedingungen* für weitere Jahrtausende bis hunderttausende von Jahren in die Vergangenheit verfolgen. Es wird dabei versucht, die Amplituden, die Dauer abgrenzbarer klimatischer Phasen und deren geographische Ausdehnung mit verschiedenen, voneinander unabhängigen Methoden zu bestimmen. Die Korrelation von Einzeluntersuchungen an unterschiedlichen Ökosystemen aus unterschiedlichen Gegenden soll dazu beitragen, die regionalen von den globalen Ereignissen zu unterscheiden.

## DAS KLIMA DER LETZTEN 250.000 JAHRE:

Für den Zeitraum der letzten 250.000 Jahre zeigen beispielsweise <sup>18</sup>O-Kurven, Schnee-Akkumulationsraten, Staubgehalte und andere Parameter der grönländischen Eiskernprojekte GRIP und GISP (GROOTES et al. 1993; ALLEY et al. 1993.; JOHNSEN et al. 1997) ein sehr komplexes klimatologisches Bild (Abb.1.1. zeigt zugunsten einer besseren Übersicht nur die letzten 100.000 Jahre): Kalt- und Warmzeiten wechseln sich in Perioden von ca. 1000 Jahren ab (Dansgaard-Oeschger-Zyklen), wobei die Übergänge in weniger als 10 Jahren stattfinden kön-

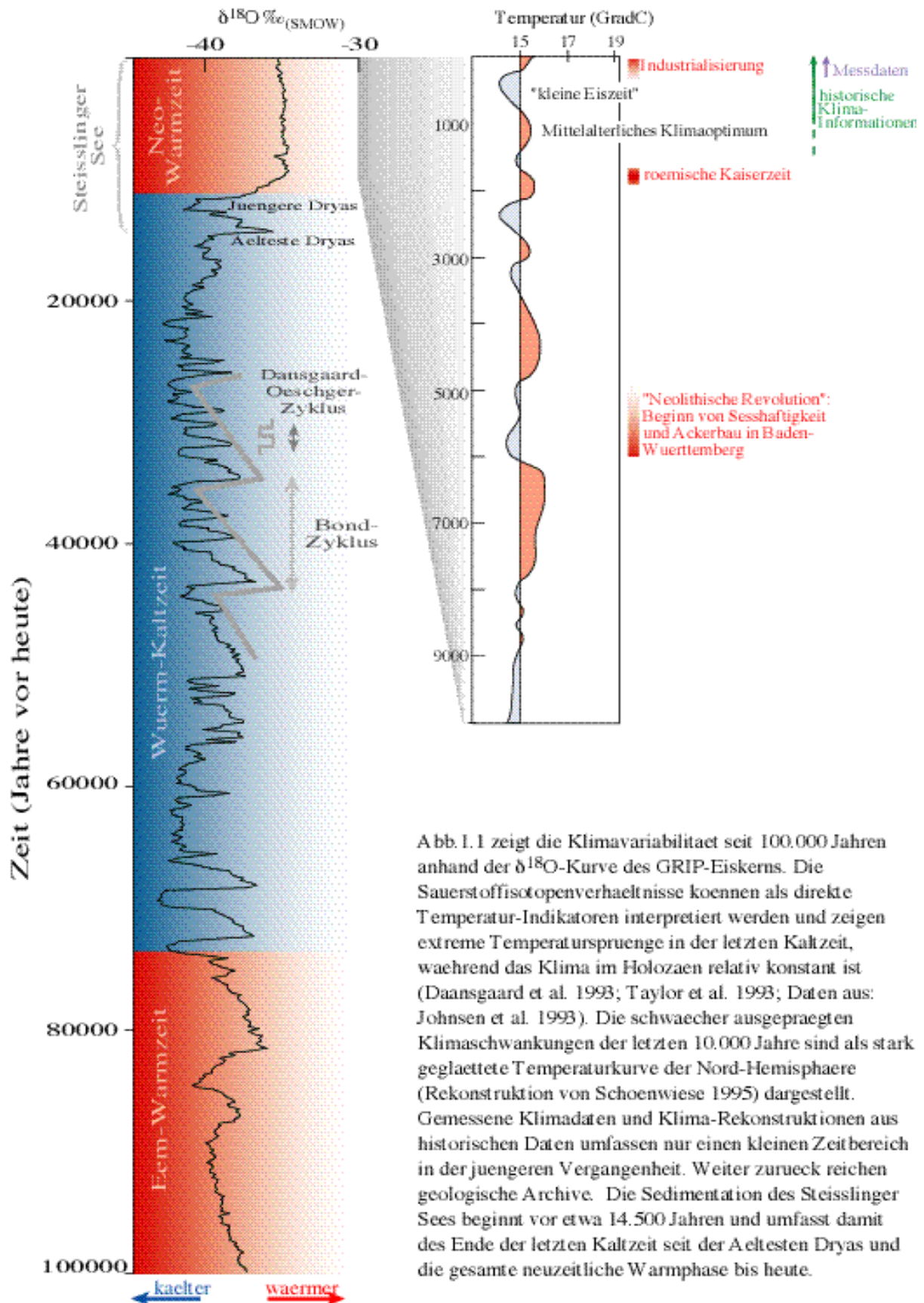


Abb. I.1 zeigt die Klimavariabilitaet seit 100.000 Jahren anhand der  $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve des GRIP-Eiskerns. Die Sauerstoffisotopenverhaeltnisse koennen als direkte Temperatur-Indikatoren interpretiert werden und zeigen extreme Temperaturspruenge in der letzten Kaltzeit, waehrend das Klima im Holozaaen relativ konstant ist (Daansgaard et al. 1993; Taylor et al. 1993; Daten aus: Johnsen et al. 1993). Die schwaecher ausgepraegten Klimaschwankungen der letzten 10.000 Jahre sind als stark geglaettete Temperaturkurve der Nord-Hemisphaere (Rekonstruktion von Schoenwiese 1995) dargestellt. Gemessene Klimadaten und Klima-Rekonstruktionen aus historischen Daten umfassen nur einen kleinen Zeitbereich in der juengeren Vergangenheit. Weiter zurueck reichen geologische Archive. Die Sedimentation des Steisslinger Sees beginnt vor etwa 14.500 Jahren und umfasst damit des Ende der letzten Kaltzeit seit der Aeltesten Dryas und die gesamte neuzeitliche Warmphase bis heute.

nen und Temperatursprünge von bis zu 10°C bestimmt wurden. Darüberhinaus lassen sich jeweils mehrere dieser aufeinanderfolgenden Kaltzeiten zu einer Gruppe zusammenfassen (BOND et al. 1993), innerhalb derer die Temperaturen von Kaltzeit zu Kaltzeit weiter absinkt. Eine darauf folgende, relativ abrupte Erwärmung schließt diesen überlagernden, niedriger frequenten Zyklus (Bond-Zyklus) ab. Beide Zyklen werden an unterschiedlichsten geographischen Standorten beobachtet. Daher nimmt man eine globale Ausdehnung dieser Perioden an (CHAPPELLAZ 1993; THOMPSON et al. 1995; BEHL & KENNETT 1996; JOUZEL et al. 1993; BOND et al. 1993).

Im Vergleich zum Pleistozän scheint das Klima im Holozän, d.h. seit ca. 11.000 Jahren, bemerkenswert konstant und damit eher die Ausnahme als die Regel zu sein. Dennoch werden wie auch während der Eiszeiten Klimamodulationen mit einem Rhythmus von  $1470 \pm 500$  Jahren beobachtet (BOND et al. 1997, OPPO 1997). Ihre Zyklizität ist demnach identisch mit den Dansgaard-Oeschger-Zyklen, ihre Amplitude jedoch um eine Größenordnung geringer. Zu diesen Zyklen wird z.B. das mittelalterliche Klimaoptimum (ca. 950-1250 a AD) und die darauf folgende „kleine Eiszeit“ (ca. 1550-1750 a AD) gezählt. Obwohl beide Phasen nicht überall spürbar waren und die mit ihnen verbundenen Temperaturänderungen global weniger als 1°C betragen, hatten sie doch deutliche Auswirkungen auf die Zivilisation. So fällt beispielsweise der Beginn der Besiedlung Grönlands 982 a AD durch die Wikinger in die Zeit dieses Klimaoptimums und endet mit der kleinen Eiszeit (DANSGAARD 1975).

Seit dem Ende der kleinen Eiszeit wird dagegen eine allgemeine, kontinuierliche und exponentielle Temperaturerhöhung beobachtet. Zum Teil scheint dies natürliche Ursachen zu haben, jedoch machen gute Korrelationen von Temperaturanstieg mit dem CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre bzw. mit den anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen (FRIEDLI et al. 1986, MOORE et al. 1981, KEELING & STUIVER 1978; BACASTOW & KEELING 1981) einen zusätzlichen, durch menschliche Aktivitäten bedingten Einfluß wahrscheinlich.

Für die Zukunft gehen IPCC-Modelle (Intergovernmental Panel on Climate Change, HOUGHTON et al. 1990) von 1990 bei gleichbleibend steigenden Emissionen von Treibhausgasen von einem Temperaturanstieg von ca. 0,2 bis 0,45°C alle zehn Jahre aus. Weiterhin wird angenommen, daß diese Temperaturerhöhung einen Meeresspiegelanstieg um 66cm bis zum Jahr 2100 zur Folge haben kann und mit einer deutlichen Verschiebung der Vegetationszonen (für Mais z.B. 200-400 km pro 1°C) verbunden wäre. Unklar ist jedoch, was eine solche Veränderung für das globale Klimasystem bedeuten und ob es weiterhin in seinem stabilen, günstigen Zustand verweilen würde (KERR 1998, BROECKER 1999). Für eine solche Prognose sind die Ursachen für die vergangenen, abrupten Klimawechsel noch nicht gut genug verstanden.

### SEESSEDIMENTE ALS ARCHIVE FÜR KLIMA UND „HUMAN IMPACT“:

Am Ende des Pleistozäns, d.h. gleichzeitig mit der Umstellung auf die jetzige, so ungewöhnlich konstante Warmphase, setzen die meisten paläolimnologischen Studien ein. Das ist darin begründet, daß viele Seen im Zuge der letzten Gletscherrückzüge in Zungenbecken, Karen oder Toteislöchern entstanden sind, in denen kontinuierlich eine Schicht nach der anderen abgelagert wird. Die Zusammensetzung und Ausbildung des Sediments spiegelt in chronologischer Reihenfolge die Einflüsse von Temperatur, Niederschlagsmenge, Erosionsrate und -art, Nährstoffzufuhr, Trophiezustand, Zirkulation und vielen anderen Parametern auf die sedimentbildenden Prozesse wider. Wenn die Sedimente zusätzlich noch jahreszeitlich laminiert sind, ist eine Pollen- und <sup>14</sup>C-Analysen ergänzende und vor allem hochauflösende Datierung möglich. Dies ist wichtig, um die Ergebnisse mit anderen Untersuchungen zu vergleichen, das genaue „Timing“ der verschiedenen Prozesse zu erkennen und um Stoffflüsse exakt zu berechnen. Im Vergleich zu marinen Sedimenten oder Eiskernen aus den Polargebieten werden in Seesedimenten bevorzugt regionale und lokale Umweltveränderungen widergespiegelt. Da es sich um weitverbreitete Archive handelt, ist damit eine auch räumlich hochauflösende Rekonstruktion dieser Signale möglich. Als Teil der terrestrischen Ökosysteme decken sie zudem den für den Menschen relevanten Lebensraum ab.

### ANTHROPOGENE EINGRIFFE:

Neben den natürlichen Prozessen sind gerade in den mittleren Breiten auch die anthropogen verursachten Umweltveränderungen von Bedeutung. Für den in dieser Arbeit behandelten Bodenseeraum ist die Anwesenheit des Menschen seit dem Spätpleistozän nachgewiesen (ALBRECHT 1983). Mit einer spürbaren anthropogenen Beeinflussung der Natur ist jedoch erst seit dem Neolithikum vor ca. 6000 a BP zu rechnen, d.h. mit dem Beginn von Ackerbau und Seßhaftigkeit (MÜLLER-BECK 1983, LANG 1994). Fruchtbare Lössböden und Seeufer wurden zu bevorzugten Siedlungsplätzen. Zunehmende Ortsgebundenheit, steigende Bevölkerungszahlen, Ausbau der Landwirtschaft, immer ausgedehntere Rodungen, Bronze- und Eisenproduktion verstärkten Schritt für Schritt die Eingriffe des Menschen in den Naturhaushalt. Es folgten Städtebildungen, Flußbegradigungen, Trockenlegungen von Mooren und Feuchtgebieten, Aufbau von Industrie, Verkehr und Tourismus verbunden mit weiträumigen Luft- und Gewässerverschmutzungen. Dies alles hinterließ ebenfalls seine Spuren im Sediment und vermischte sich mit den natürlichen Signalen. Neben der generellen Rekonstruktion der verschiedenen anthropogenen und natürlichen Einflüsse in bestimmten Epochen bieten die Sedimente die Möglichkeit, die Empfindlichkeit und Reaktion eines Seesystems auf bestimmte Störungen festzustellen und seine mögliche Regeneration zu beobachten. Dies ist u.a. mit geochemischen Untersuchungen in Verbindung mit anderen Methoden wie z.B. der Pollenanalyse möglich.

## DIE SEDIMENTE DES STEISSLINGER SEES:

Der Steißlinger See ist für die Rekonstruktion von Paläo-Umweltbedingungen besonders gut geeignet, da seine Sedimente eine lückenlose stratigraphische Abfolge seit ca. 14.500 Jahren (Älteste Dryas) darstellen (LECHTERBECK 1996) und größtenteils jahreszeitlich laminiert sind. Durch seine geographische Lage im westlichen Bodenseeraum stellt der Steißlinger See zudem ein wichtiges Bindeglied zwischen den bereits gut untersuchten Profilen der Schweizer Seen (z.B. LOTTER 1988, LOTTER & ZBINDEN 1989, STURM 1991) einerseits, den Eifelmaaren (ZOLITSCHKA 1990, NEGENDANK & ZOLITSCHKA 1993) und den norddeutschen Seen (MERKT 1994, MERKT & MÜLLER im Druck) andererseits dar. Außerdem bietet er als kleiner See mit einem kleinem Einzugsgebiet, der hauptsächlich durch Grundwasser gespeist wird, die Möglichkeit, lokale und regionale Einflüsse leichter zu trennen. Aus diesen Gründen sind seine Sedimente zur Zeit Gegenstand einer Multi-Proxie-Studie.

Um die sich überlagernden physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse in der Geschichte des Sees zu rekonstruieren, wurden von den beteiligten Arbeitsgruppen folgende voneinander unabhängige Methoden gewählt:

- Untersuchung der Mikrostruktur der Laminiten: Ulrike Wolf-Brozio; IGDL, Universität Göttingen
- Pollenanalytik: Jutta Lechterbeck; Institut und Museum für Geologie und Paläontologie, Universität Tübingen
- organische Geochemie: Klaus Zink, Lorenz Schwark; Geologisches Institut, Universität Köln
- Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopie an organischem Material: Bernhard Mayer (Institut für Geologie, Ruhruniversität Bochum) und Lorenz Schwark (Geologisches Institut, Universität Köln)
- Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopie an Algenzellulose: Tom Edwards, Department of Earth Science; University of Waterloo, Kanada
- Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopie an Ostracodenschalen: Ulrich v. Grafenstein; Laboratoire de Modelisation du Climat et de l'Environnement, Gif-Sur-Yvette, Frankreich
- Mikropaläontologische Untersuchung von Diatomeen: Ilka Schönfelder; Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Berlin
- Mikropaläontologische Untersuchung der Chrysophyceen-Cysten: Jutta Lechterbeck; Institut und Museum für Geologie und Paläontologie, Universität Tübingen.

Die Datierung erfolgt durch AMS  $^{14}\text{C}$ -Analytik an terrestrischen pflanzlichen Makroresten (ETH Zürich/Ångström Laboratory, Uppsala) in Kombination mit der Warvenzählung. Die gegenwärtigen Sedimentationsprozesse werden mit Hilfe von Partikel-Analysen aus Sedimentfallen und der Untersuchung der jüngsten 50 Warven nachvollzogen (KÜRFGEN 1999). Die Ergeb-

nisse dieser Untersuchung sollen in Verbindung mit den aktuellen, bekannten Klima- und Umweltbedingungen eine Art Kalibration für ältere Kernabschnitte ermöglichen.

Die Arbeiten werden im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Wandel der Geobiosphäre während der letzten 15 000 Jahre; Kontinentale Sedimente als Ausdruck sich verändernder Umweltbedingungen“<sup>1</sup> finanziert und sind damit ein Beitrag zum „Past Global Changes“-Projekt (PAGES) des internationalen Geosphären-Biosphären-Programms<sup>2</sup>. Ein großer Teil der Originaldaten ist über die Datenbank PANGAEA zugänglich<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> <http://www.rz.uni-frankfurt.de/FB/fb17/ipg/spp>

<sup>2</sup> <http://www.pages.unibe.ch>

<sup>3</sup> <http://www.pangaea.de>



## 2 PROBLEMSTELLUNG DIESER ARBEIT

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer zeitlich hochauflösenden Haupt- und Spurenelementanalytik an ausgewählten Sedimentabschnitten (s. 3.6).

Ziel ist es, anhand der Zusammensetzung der Haupt- und Spurenelemente die Genese der Seesedimente und die Umweltgeschichte zu rekonstruieren. Die sedimentbildenden Prozesse sollen dabei in ihrer Ausprägung und wechselnden Wichtigkeit differenziert und zusammen mit den Ergebnissen aus Palynologie, Mikropaläontologie, organischer Geochemie, Isotopengeochemie und Petrographie hinsichtlich anthropogener und natürlicher Einflüsse interpretiert werden. Eine präzise Datierung wird einen Vergleich mit anderen mitteleuropäischen Paläoklima- und Umwelt-Archiven ermöglichen.

Die Sedimente des Steißlinger Sees sind von siltig bis tonigen Calciten und organischem Material dominiert. Variierende Einträge von anderen, ebenfalls feinkörnigen Partikeln wie detritischen Mineralen, amorphen  $\text{SiO}_2$ -Algengerüsten und redox-bedingten Fällungsprodukten wie z.B. amorphen bis schlecht kristallinen Metall-Oxihydroxiden/Sulfiden rufen meist nur geringe Veränderungen in der Gesamtzusammensetzung hervor. Genau diese Veränderungen sind für genetische Fragestellungen jedoch von großem Interesse, allerdings mit „klassischen Methoden“ wie Röntgendiffraktometrie, Glühverlust oder Mikroskopie nicht zu erfassen bzw. zu quantifizieren. Daher ist die Geochemie mit ihren heute möglichen niedrigen Nachweisgrenzen und dem gleichzeitig geringen Materialbedarf eine geeignete Ergänzung des vorhandenen Methodenspektrums.

Folgende Fragestellungen sollen mit Hilfe der Geochemie untersucht werden:

- Art der Fixierung der Elemente in/an den verschiedenen sedimentären Partikeln (Adsorption, Präzipitation, Kopräzipitation, diagenetische Umwandlung u.s.w.)
- Quantifizierung und Beschreibung (Herkunft) des allochthonen Detritus als Anzeiger für Erosion
- Identifikation von atmosphärischem Eintrag
- Quantifizierung von Bioproduktion und Eutrophierung sowie deren Zuordnung zu natürlichen oder anthropogenen Ursachen
- Unterscheidung von verschiedenen Redoxzuständen im See, d.h. Rekonstruktion der Zirkulationsverhältnisse des Wasserkörpers
- Letztlich, in Verbindung mit den Ergebnissen der anderen Arbeitsgruppen, eine Rekonstruktion der Paläoklimabedingungen und der anthropogenen Einflüsse im Einzugsgebiet des Sees seit seiner Entstehung vor etwa 14.500 a BP

## 3 DER STEISSLINGER SEE

### 3.1 GEOLOGISCHER ÜBERBLICK

Die im Umland des Sees anstehenden Gesteine beeinflussen die Zusammensetzung des in den See eingetragenen mineralischen Detritus sowie den Chemismus des Grundwassers. Deshalb wird hier die geologische Entwicklung des Alpenvorlandes kurz zusammengefaßt:

Der Steißlinger See liegt am Nordwestrand des deutschen Molassebeckens, das in Zusammenhang mit der Auffaltung der Alpen entstand (ZIEGLER 1987). Das „underthrusting“ von Europa unter die afrikanische Platte im späten Eozän führte dazu, daß sich das Molassebecken vor den sich nach Norden vorschiebenden alpinen Decken ausbildete. Das Becken dehnte sich weiter nach Norden aus und wurde gleichzeitig mit den Erosionsprodukten der alpinen Decken gefüllt. Dabei fand die Sedimentation abwechselnd unter flach marinen und fluviatil-lakustrinen Bedingungen statt. Dadurch entstand ein typisches, asymmetrisches Vorlandbecken (BACHMANN & MÜLLER 1992). Die Molasse ist heute bis zu 6.000m mächtig und wird in zwei transgressive/regressive Sequenzen unterteilt. Diese sind durch eine Diskordanz getrennt. Die beiden Megasequenzen bestehen aus mehreren kleineren transgressiven/regressiven Sequenzen. Da sich einige dieser Sequenzen mit einer Meeresspiegelschwankungs-Kurve von HAQ et al. (1988) korrelieren lassen, ist es vermutlich zusätzlich zu Senkung und Sedimenteintrag auch zu einer eustatischen Kontrolle der Molassesedimentation gekommen.

Die „Untere Süßwassermolasse“ (aus der 1. Megasequenz) und die „Obere Meeresmolasse“ (2. Megasequenz) sind in der näheren Umgebung des Steißlinger Sees aufgeschlossen (Abbildung 3.1). Die untere Süßwassermolasse wurde limno-fluviatil bis fluvio-terrestrisch abgelagert und besteht aus einer Wechselfolge bunter Mergel und Sandsteine. Die Obere Meeresmolasse setzt sich hauptsächlich aus glaukonitführenden z. T. muschelreichen Sanden und Mergeln zusammen (GEYER & GWINNER 1991).

Der Vulkanismus im Hegau beschränkt sich auf ein kleines Gebiet von etwa 50 km Durchmesser und ist miozänen (GEYER & GWINNER 1991) oder pliozänen Alters (TITTMANN IN MAHFOUD & BECK 1989). Dabei wurden hochalkaline Vulkanite mit basaltischer bis phonolitischer Zusammensetzung gefördert (HEGNER et al. 1995). Bildung und Aufstieg der Magmen erfolgte vermutlich aufgrund der Ausdünnung der Lithosphäre, welche auch das Rifting des Rheingrabens verursachte (MAHFOUD & BECK 1989). Einige der Schloten (Hohentwiel etc.), pyroklastischen Diatreme und Tuffdecken sind bis in die Gegenwart erhalten geblieben, ein großer Teil der Vulkanite wurde jedoch bereits erodiert.

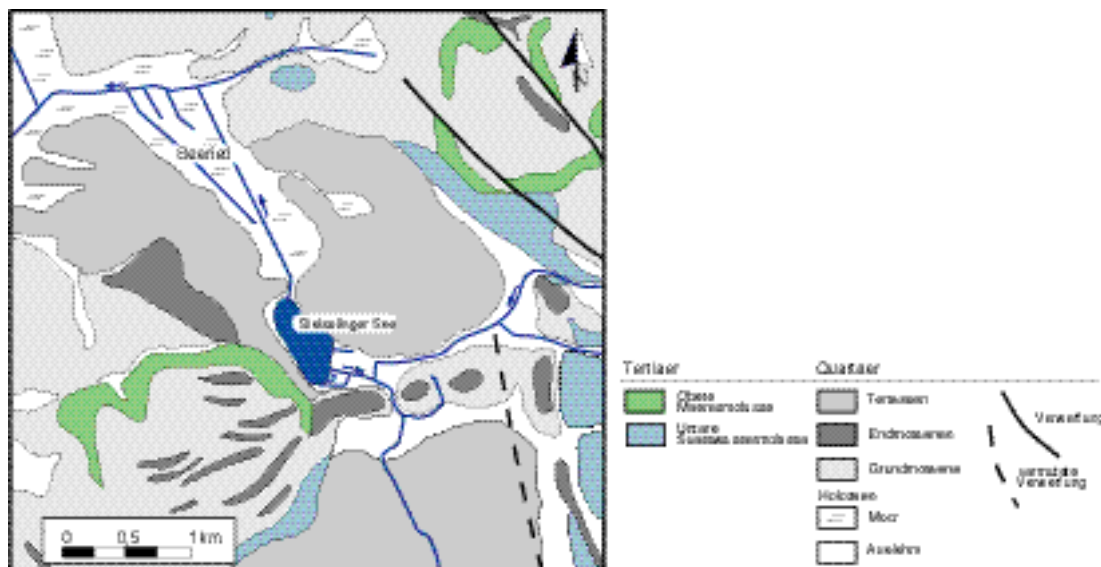


Abbildung 3.1: Geologische Karte, Blatt 8119 Eigeltingen und Blatt 8219 Singen

Während der extremsten Kälteperioden im Pleistozän waren nicht nur die polnahen Gebiete von Eis bedeckt, auch in den Alpen und im Schwarzwald entstanden eigenständige Vereisungszentren (GEYER & GWINNER 1991). Der Bodenseeraum wurde von den mehrmaligen Vorstößen des Rheingletschers aus den Zentralalpen überprägt. Dabei wurde die Molasse in weiten Bereichen von Moränen und Schmelzwasserablagerungen überdeckt. Anhand der Endmoränen und Geröllzusammensetzungen konnten verschiedene Gletschervorstöße ins Alpenvorland rekonstruiert werden. Der Steißlinger See liegt innerhalb der „Inneren Jungendmoräne“ (SCHREINER 1973). Das bedeutet, seine Entstehung gehört zeitlich zum Würm, der jüngsten Vorlandvereisung (Jungmoränengebiet), und läßt sich innerhalb des Würms dem Singener Stadium zuweisen (*Innere* Jungendmoräne). Die Endmoränen liegen im Süden des Sees, die Sedimente der Würmgrundmoräne finden sich in der gesamten Umgebung. Nach Geröllanalysen (GEIGER 1969) sind sie besonders reich an Geröllen aus Molasse, Helvetikum und dem Kristallin von Aar, Adula und Gotthardmassiv. Die Niederterrassen nördlich und südlich von Steißlingen sind Schmelzwasserbildungen. Sie können den Endmoränen südlich des Sees zugeordnet werden. Der Steißlinger See ist wahrscheinlich ebenfalls zu dieser Zeit aus einem Toteisrest entstanden. Dafür sprechen seine Lage direkt an einem Gletscherhaltepunkt und die steilen Wände seiner Seewanne.

### 3.2 LIMNOLOGIE, HYDROLOGIE, UMFELD UND NUTZUNG DES SEES

Im folgenden werden die geographischen Charakteristika des Sees und seiner Umgebung beschrieben, die sich vermutlich auf die Art der Sedimentation im See ausgewirkt haben. Der Steißlinger See liegt ca. 5 km NE von Singen (Baden Württemberg) in einer Höhe von 446müNN (Abbildung 3.2). An seinem Ostufer liegt der Ort Steißlingen. Die Morphologie seines Umlandes ist vor allem durch die glaziale und fluvioglaziale Erosion der letzten Eiszeit geprägt. So wird auch der See selbst im Südwesten von einer Molasseanhöhe (Fronholz) und im Süden und Südosten von Endmoränenwällen umgeben. Im Norden und Nordosten dagegen grenzt er an ein flaches Feuchtgebiet, das Seeried. Rammkernsondierungen (BRUNE 1996) zeigen, daß dieses Gebiet früher unterhalb des Wasserspiegels lag, denn auf Kiesen und Tonen liegt eine ca. 0,5m mächtige Lage von Seekreide. Ihre Untergrenze ist pollenanalytisch der ältesten Dryas zugeordnet worden (BRUNE 1996).

Der Steißlinger See wird hauptsächlich durch unterseeische Grundwasserzutritte gespeist. Sie wurden im Sommer 1994 von der Forschungstauchgruppe um Dr. U. v. Grafenstein am Westufer in 8 bis 10 m Tiefe lokalisiert. Es handelt sich um 15 Quelltrichter mit einer Tiefe von 10-20 cm und einem Durchmesser von bis zu 2m. In diesen Trichtern sind je ein bis mehrere kleine Sedimentkegel zu sehen, aus denen das Wasser austritt. Die gesamte Schüttung erscheint ausreichend, um den am Seeauslauf abgeschätzten sommerlichen Abfluß von ca. 30 l/s auszugleichen. Bei einer zweiten Tauchaktion im Januar 1995 wurde eine geringere Schüttung beobachtet. Da zur gleichen Zeit sehr hohe Grundwasserstände im Karst dokumentiert sind, kann eine Speisung des Sees aus Karstwasser ausgeschlossen werden. Karstwasser würde außerdem eine hö-

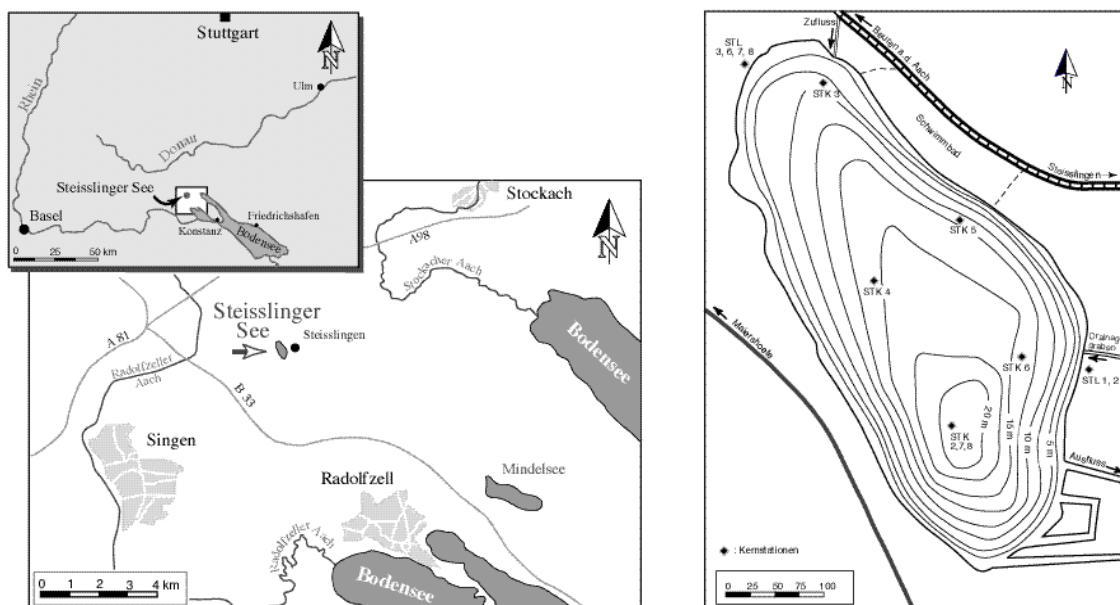


Abbildung 3.2: geographische Lage des Steißlinger Sees und bathymetrische Karte mit Kernstationen

here Leitfähigkeit als die gemessenen  $630 \mu\text{S}/\text{cm}$  zeigen. Tritiumwerte von Grund- und Seewasser liegen bei 19 bzw. 24 Tritium-Einheiten, was einem Alter von 2-5 Jahren entspricht. Dieses vergleichsweise junge Wasser könnte z.B. aus dem Gebiet des Fronholz stammen, wo die Obere Meeresmolasse ansteht (v. GRAFENSTEIN, unveröffentlicht).

Die oberflächlichen Zuflüsse sind gering: Ein kleiner Bach, der einen Teil des Seerieds entwässert, tritt von NW in den See. Ein zweiter Graben mündet im Osten in den See. Der Auslauf befindet sich im SE und führt zum Dorfbach bzw. Wührebach. Die jetzigen Zu- und Abflußverhältnisse wurden allerdings im Mittelalter künstlich angelegt, um die südlich von Steißlingen gelegene Hardmühle betreiben zu können. Der Seespiegel wurde dabei gesenkt (WOLF 1994). Vor diesem Eingriff lag der Ausfluß des Sees im NW und der Dorfbach mündete, wahrscheinlich an der Stelle des heutigen Drainagegrabens am Ostufer, in den See.

Das Einzugsgebiet des Steißlinger Sees wird mit 200ha (PITT 1993) oder 340ha (FÜRST et al. in Vorb. ) angegeben. Es besteht hauptsächlich aus Mischwald, Obst und Mähwiesen, sowie seltener aus landwirtschaftlich genutzten Feldern. Das Ufer ist fast durchgehend mit Erlen und Weiden bestanden, im Norden ist ein Schilfgürtel vorhanden. Rund um den See sind zahlreiche Stege für Angler angelegt und im NE grenzt ein Strandbad an den See. Andere Nutzungen außer Schwimmen und Angeln sind untersagt.

Der See wurde von Juli bis Dezember 1992 von PITT (1993) limnologisch untersucht und als mesotroph eingestuft. Vertikalprofile von Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt an der tiefsten Stelle des Wasserkörpers zeigen, zumindest für die Zeit der Messungen, eine Meromixie des Sees an: Eine sommerliche Temperaturschichtung mit dem Metalimnion in 3-9m Tiefe konnte von August bis September beobachtet werden, dann setzte die Herbstzirkulation ein. Sie erreichte vermutlich im Dezember ihre maximale Durchmischungstiefe von 12-13m. In Hypo- und Monimolimnion herrschten während der ganzen Zeit konstante Bedingungen: Sauerstofffreiheit, eine Wassertemperatur von  $7^{\circ}\text{C}$ , ein pH-Wert von 6,7-7 und eine Leitfähigkeit von  $640\text{-}660 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Trotzdem kann eine Vollzirkulation im Frühjahr nicht ausgeschlossen werden, da die Beobachtungen im Winterhalbjahr leider nicht fortgesetzt wurden. Allerdings wurden bei einer Kartierung der Oberflächensedimente (BARNIKOL-SCHLAMM 1994) überall unterhalb von 18m Wassertiefe jahreszeitlich laminierte Sedimente angetroffen, die ungefähr die letzten 50 Jahre umfassen. Zwischen 12 und 18m treten nur sporadisch Laminite auf. Lamination kann sich nur unter reduzierenden Bedingungen bzw. unter Abwesenheit von Benthos ausbilden, daher scheint der See seit ca 50 Jahren meromiktisch zu sein, mit einer Chemokline, die zwischen einer Tiefe von 12-18m schwankt.

### 3.3 REGIONALES KLIMA

Die starken Temperaturdifferenzen zwischen den subpolaren und subtropischen Luftmassen sorgen während des ganzen Jahres in Mitteleuropa für eine Westwind-Dominanz. An der Grenze zwischen nördlichem Ostwind und diesem südlichen Westwind (Polarfront) entstehen die ostwärts wandernden Zyklone, die das Wetter in Europa bestimmen. Die westlichen Winde bringen atlantische Luft und damit ein maritimes Klima zum Kontinent. Süddeutschland, mit mehreren 100 km Abstand zur Küste, unterliegt jedoch schon zunehmend kontinentaleren Einflüssen auf sein Klima. Zusätzlich intensivieren relativ große, hochgelegene Flächen mit anhaltender winterlicher Schneebedeckung (terrestrische Strahlung) den kontinentalen Einfluß. Die Alpenkette stört das generelle Zirkulationsmuster durch die Bildung sekundärer Zyklone. Sie ist auf diese Weise Ursache für den Nordföhn, der an der Nordseite der Alpen schweren orographischen Regen mit sich bringt, und den Südföhn, der hier mit warmen, trockenen Winden verknüpft ist. Der klimatische Effekt des Bodensees wird im Hegau vor allem im Winter beobachtet und resultiert in einer positiven Temperatur-Anomalie. Aber auch im Sommer wird die Region durch relativ warme Temperaturen und geringe Niederschlagsmengen begünstigt (SCHÜEPP & SCHIRMER 1977). Die größten Niederschlagsmengen werden auf Grund des Sommermonsuns im Juli und August erreicht. Nur 10-15% der Niederschläge fallen als Schnee. Die Hauptwindrichtung ist in allen Monaten West und Südwest, jedoch nehmen im Frühjahr die Westwinde noch zu. Im Sommer ist eine Zunahme der Winde aus Nord und Nordwest zu bemerken, während im Herbst ein „Zurückdrehen“ des Windes erfolgt, so daß im Winter die Südkomponente der Winde stärker hervortritt (Klima-Atlas von Baden Württemberg 1953, DWD).

*Tabelle 3.1: ausgewählte Wetterdaten des Naturraums Hegau (Deutscher Wetterdienst 1953)*

Mittl. Jahres-Lufttemperatur:	7 - 9°C	Mittl. Lufttemp. Januar:	-1 - -2°C
Mittl. Jahresschwankung d. Lufttemp.:	18,5 - 19°C	Mittl. Lufttemperatur April:	7 - 8°C
Mittlere Niederschlagssumme:	700 - 750mm	Mittl. Lufttemperatur Juli:	17 - 18°C
Mittl. Beginn d. Schneeglöckchenblüte:	1. - 11.März	Mittl. Lufttemperatur Okt.:	8 - 9°C

### 3.4 ENTWICKLUNGSGESCHICHTE DES STEIßLINGER SEES

Die Sedimentationsgeschichte des Steißlinger Sees wurde erstmals von WOLF (1994) mit Hilfe von Sedimentologie, Hauptelementgeochemie und Mineralbestand zurückverfolgt. Zusammen mit der Pollenanalyse (LECHTERBECK 1996) sowie archäologischen und historischen Daten läßt sich daraus ein guter Überblick über die Entwicklung des Sees seit seiner Entstehung bis heute gewinnen.

Die ältesten erbohrten Sedimente sind glaukonitische Sande und Tone, allochthones Material, das kurz nach dem Eisrückzug bei dünner Vegetationsdecke sedimentiert wurde. Mit zuneh-

mender Bewaldung des Umlandes durch die ersten Pioniergehölze infolge der Klimaerwärmung nimmt der klastische Anteil des Sediments ab und es kommt zur seeinternen Kalkbildung. Damit treten die frühesten Laminite auf. Die nachfolgende Kälteperiode der Jüngerer Dryas (ca. 12.700-11.600 cal a BP) macht sich wieder durch verstärkt allochthonen Eintrag in den See bemerkbar, die Lamination bleibt jedoch erhalten. Sie ist allerdings im nächsten charakteristischen Sedimentabschnitt makroskopisch nicht mehr sichtbar.

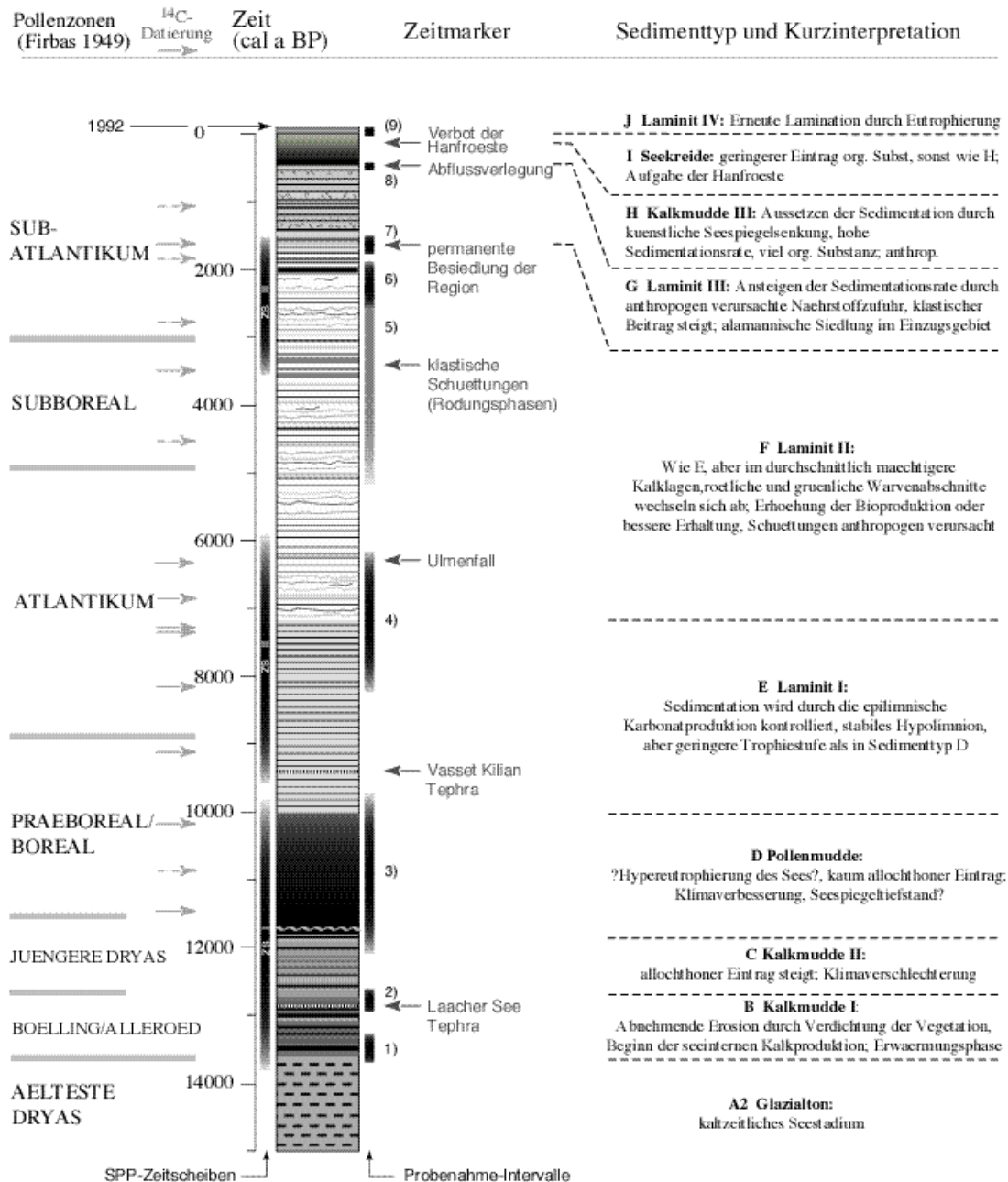


Abbildung 3.3: Profil des Kerns STK8 mit Kurzinterpretation. Zeitliche Einordnung aufgrund von Pollenanalysen, <sup>14</sup>C-Daten, Warvenzählung und historischen Ereignissen (nach Wolf 1994, Wolf-Brozio, DFG-Arbeitsbericht, Lechterbeck 1995). Zusätzlich eingetragen sind die für die zeitlich hochauflösende Haupt- und Spurenelementanalyse ausgewählten Probenahme-Intervalle und die Zeitscheiben des Schwerpunktprogramms (ZSI-III)

Mikroskopisch sind Laminae erkennbar, sie werden allerdings gelegentlich von homogen ausgebildeten Lagen unterbrochen (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht). Das Sediment besteht hauptsächlich aus organischen Resten, Pollen und Chrysophyceen-Zysten. Es zeigt vermutlich eine zeitweilige Hyperanaerobie (MERKT, mündliche Mitteilung) des Sees an, bei der Calcite und Diatomeen rückgelöst werden. Insgesamt umfaßt diese sogenannte „Pollenmudde“ etwa 2000 Jahre. Nach dieser Phase setzt wieder eine Karbonat-dominierte Lamination ein und hält, in unterschiedlich klarer Ausprägung, bis ins Mittelalter an. Die Abflußverlegung und die damit verbundene Seespiegelabsenkung führte seitdem zur Ausbildung homogener, bioturbater Sedimente. Erst seit den letzten 50 Jahren wurden wieder laminierte Seesedimente abgelagert. Das kann entweder als Zeichen zunehmender Eutrophierung gedeutet werden oder hängt mit erneuten künstlichen Seespiegeländerungen zusammen (BARNIKOL-SCHLAMM 1994, KÜRFGEN 1999). In [Abbildung 3.3](#) sind die wichtigsten bisherigen Ergebnisse zur Sedimentationsgeschichte des Steißlinger Sees zusammengefaßt.

### 3.5 AUSBILDUNG DER LAMINATION

Die Sedimente des Steißlinger Sees bestehen zum größten Teil aus autochthonen Calciten sowie aus organischem Material und  $\text{SiO}_2$ -Gerüsten des Planktons. Diese Komponenten werden durch biogene, saisonal gesteuerte Prozesse im See gebildet und abgelagert. Mineralischer Detritus gelangt aufgrund der unbedeutenden oberflächlichen Zuflüsse in sehr viel geringerem Ausmaß ins Sediment.

Auf diese Weise wird während eines Jahres je eine helle und eine dunkle Schicht abgelagert ([Abbildung 3.4](#)). Zusammengenommen ergeben sie eine „nicht-glaziale Warve“ mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 0,1 bis 0,7mm. WIESCHOLEK (1995) konnte nachweisen, daß es sich in den feingeschichteten Sedimentsequenzen wirklich um jahreszeitliche Lamination handelt. Die dunklen Laminae bestehen vorwiegend aus organischem Material, Diatomeendetritus und Pyrit. Sie werden im Winter abgelagert. Danach folgt häufig eine Lage von Chrysophyceen-Zysten (Goldalgen), die die erste Algenblüte im Frühjahr repräsentiert. Die hellen Laminae werden aus Calcitkristallen und Diatomeen gebildet und sind oft gradiert. Sie entstehen während der biogenen epilimnischen Entkalkung im Sommer und Herbst, wenn durch Photosynthesetätigkeit des Phytoplanktons dem Wasser  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$  entzogen wird und sich das Karbonat/Kohlensäure-Gleichgewicht zu Gunsten des Karbonats verschiebt sowie der pH ansteigt (KELTS & HSÜ 1978; STUMM & MORGAN 1981). Durch hohe Phosphat-Konzentrationen im Wasser kann die Kristallisation jedoch erheblich gehemmt werden (NIESSEN & STURM 1987). Die Korngröße der Kristalle hängt u.a. vom Grad der Übersättigung und von einer möglichen



Calcit-Rücklösung im tieferen Wasser ab (NIESSEN & STURM 1987; KUNZ 1983, KUNZ & STURM 1984), d.h. die größeren Kristalle am Beginn einer Kalklage repräsentieren vermutlich die Zeit der höchsten  $\text{CaCO}_3$ -Übersättigung am Anfang der Algenblüte, wenn jedoch das Phosphat durch das Planktonwachstum selbst schon weitgehend aufgebraucht worden ist.

In mehreren Kernabschnitten (Sedimenttyp B, C, E, F und G) wurden die Warven gezählt und das Ergebnis mit  $^{14}\text{C}$ -Datierungen verglichen. Dabei zeigte sich im Rahmen der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung (WIESCHOLEK 1995; WOLF-BROZIO 1999 DFG-Abschlußbericht). Auch dies bestätigt den jahreszeitlichen Charakter der Schichtung. Ähnlich laminierte Seesedimente wurden von LOTTER (1989) aus dem Soppensee und von HSÜ & MCKENZIE (1985) aus dem Zürichsee und dem Greifensee beschrieben. Mit stärker klastisch betontem Sediment sind sie aber auch aus vielen Maar- und anderen Seen bekannt (ZOLITSCHKA 1990; NEGENDANK & ZOLITSCHKA 1993; GOSLAR et al. 1993; KEMPE & DEGENS 1978; ANDERSON 1993).

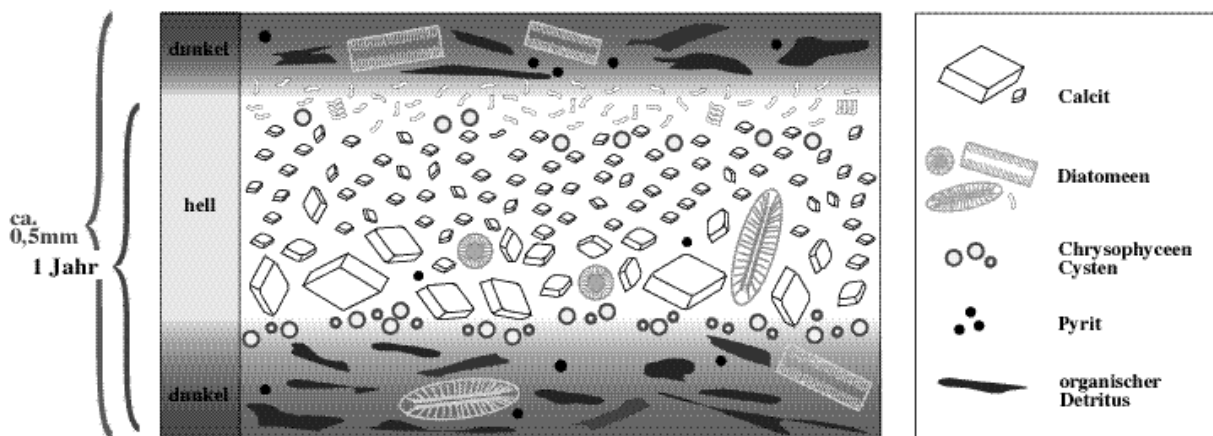


Abbildung 3.4: schematischer Warvenaufbau, Abb. Wolf-Brozio, DFG-Arbeitsbericht

### 3.6 ARBEITSANSATZ, ZEITSCHLEIBEN UND PROBENAHME-INTERVALLE

Für die geochemische Analytik war keine durchgehende Beprobung des Kerns geplant. Um die Probenanzahl überschaubar zu halten, wurden stattdessen mit Blick auf Umweltveränderungen besonders interessante Sedimentabschnitte ausgewählt und mit der höchstmöglichen exakten zeitlichen Auflösung bearbeitet. Dies wurde durch die lagenweise Präparation der nichtglazialen Warven erreicht. Die hohe Auflösung sollte es ermöglichen, die Wechsel im Chemismus und die damit verknüpften Umweltveränderungen in ihrer Entwicklung genau zu erfassen, d.h. festzustellen,

- ob es Übergangsphasen gibt oder ob eine Veränderung abrupt stattfindet,
- ob die verschiedenen Prozesse gleichzeitig ablaufen bzw. in welcher Reihenfolge,
- wie groß die Variationsbreiten (Amplituden) innerhalb einer abgrenzbaren Phase sind und

- in welchen Zeitspannen ein Seeökosystem auf einen Eingriff reagieren, bzw. nach anthropogenen Störungen natürliche Bedingungen wiederherstellen kann.

Aufbauend auf den vorangegangenen makroskopischen Beobachtungen und der Pollenanalytik wurden 9 Bereiche für die hochauflösende Haupt- und Spurenelement-Analytik ausgewählt (Abbildung 3.3). Die Intervalle 3-7 sind Gegenstand dieser Arbeit. Sie orientieren sich außerdem an den vom Schwerpunktprogramm „Wandel der Geobiosphäre...“ definierten Zeitscheiben (Abbildung 3.3). Die **Zeitscheibe I** umfaßt den Übergang von der letzten Kaltzeit zum Postglazial und damit einen Zeitraum, der von menschlicher Einflußnahme weitgehend unberührt ist (14.000-10.000 cal a BP). Die **Zeitscheibe II** repräsentiert das postglaziale Wärmeoptimum mit dem beginnenden, spürbaren Eingriff des Menschen in die Naturlandschaft (9.500-6.000 cal a BP) und die **Zeitscheibe III** beinhaltet das Einsetzen der intensiven Nutzung der natürlichen Ressourcen durch den Menschen (3.500-1.500 cal a BP).

Probenahme-Intervalle (Abbildung 3.3):

- der Übergang vom Glazialton (A2) zur ersten postglazialen Erwärmung, repräsentiert durch den Sedimenttyp B
- der Bereich um die Laacher See Tephra und der kurz darauf folgende Übergang zur Jüngeren Dryas (Sedimenttyp B und Übergang zu C)
- der Übergang von der Jüngeren Dryas (Sedimenttyp C) zur Pollenmudde (Sedimenttyp D), die Pollenmudde selbst und der Sedimentationswechsel von der Pollenmudde zum Laminit I (Sedimenttyp E)
- der Übergang von Sedimenttyp E zu F, womit u.a. die Zeit des Ulmenfalls abgedeckt wird
- der untere Teil der Zeitscheibe III in Sedimenttyp F, der sich durch mehrere klastische Schüttungslagen auszeichnet. Hier wurden nur alle ca. 5cm Übersichtsproben entnommen, die jeweils 20–40 Jahre umfassen. Ziel war es, eventuelle bronzezeitliche Verhüttungstätigkeiten nachzuweisen.
- ein Abschnitt aus Sedimenttyp F, der sich durch abwechselnd rötliche, bräunliche oder grünliche, relativ mächtige Laminae auszeichnet und der sich anschließende Abschnitt, der sowohl durch einen plötzlichen Wechsel der Sedimentation als auch der Pollenzusammensetzung auffällt (Latène- und Römerzeitlich)
- der Bereich, der die beginnende, permanente Besiedlung der Region um ca. 300-500 n.Chr. repräsentiert (von Sedimenttyp F nach G)
- der Übergang vom meromiktischen Zustand des Sees zum Sedimenttyp H, in dem die Lamination plötzlich abbricht und hohe Sedimentationsraten vorherrschen.
- die obersten Kernzentimeter, die etwa die letzten 50 Jahre umfassen und wieder laminiert vorliegen (KÜRFGEN 1999)

Die ausgewählten Probenahme-Intervalle liegen bis auf zwei Ausnahmen (Intervall 8 und 9) innerhalb der vom SPP definierten Zeitscheiben: Intervall 8 ist wichtig, um das Ende der Lamination zu verstehen und um die Redoxparameter an der Grenze von einem meromiktischen zu einem durchmischten Seestadium zu testen. Intervall 9 ermöglicht den direkten Vergleich von Sediment und aktuellen, d.h. bekannten Sedimentationsbedingungen.

## 4 METHODIK

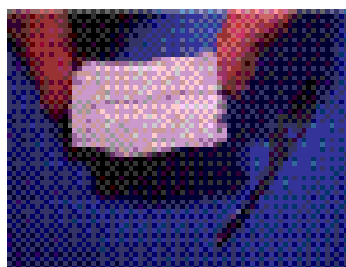
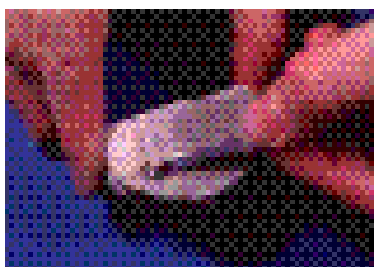
### 4.1 KERNENTNAHME, PROBENAUFBEREITUNG

Der hier bearbeitete Kern STK 8 (Kernfoto im Anhang, [Abbildung 3.3](#)) wurde im Juni 1992 von der Arbeitsgruppe Limnogeologie/Umweltgeologie (Prof. Dr. J. Schneider) mit einem Kolbenlot (Pettersen & Kullenberg, modifiziert nach Niederreiter) und einer Wimag-Motorwinde gezogen. Die Probenahme-Lokation ([Abbildung 3.2](#)) wurde mit einem Sextanten (Fa.Plath) bzw. einem Winkelprisma vermessen, die Wassertiefe mit einem Echolot (Silva Echolot 320) bestimmt. Es wurden Kernstücke von je 2m Länge entnommen, die sich mindestens um 30cm überlappten. Die Endteufe lag bei 6,33m. Die Kernrohre bestanden aus durchsichtigem PVC-Glasrohr mit einem Durchmesser von 5,9cm. Die Sedimentoberfläche wurde mit Blumensteckmoos stabilisiert, bevor die Kernstücke in Meterstücke zersägt, luftdicht verpackt und senkrechtstehend nach Göttingen transportiert wurden.

Die Kerne wurden geöffnet, indem die PVC-Rohre längs mit einer Handkreissäge aufgesägt wurden, ohne dabei das Sediment zu berühren. Zwei dünne Kunststoffscheiben wurden durch den entstandenen Schlitz geschoben, so daß sie das Material teilten und die beiden Kernhälften auseinander geklappt werden konnten. Die Schnittflächen wurden präpariert, makroskopisch beschrieben und fotografiert. Danach wurden sie wieder luftdicht verpackt und bis zur weiteren Probenahme bei 5°C dunkel gelagert.

Um Proben zu entnehmen, die einen kleinen und exakt abgrenzbaren Zeitraum umfassen, wurden die ausgewählten Kernstücke zunächst an der Luft, jedoch staubgeschützt, mehrere Tage lang getrocknet, bis sie eine zur Weiterverarbeitung geeignete Konsistenz hatten. Die äußeren 2mm des Sediments sind durch den Kontakt mit dem Kernrohr verschmiert und wurden daher abgeschnitten. Unter dem Binokular konnten mit Hilfe von Skalpell und Rasierklinge einzelne Schichten separiert werden. Einzelne Proben bestehen je nach Dicke und Ausbildung der Laminae aus 1/2-10 Doppelschichten. Jede helle, bzw. dunkle Lage wurde dabei als ein halbes Jahr gezählt. Die Zählung der Laminae wurde durch die Warvenzählung an den Dünnschliffen kontrolliert (WOLF, unveröff.).

Vor der Weiterverarbeitung wurden die Proben gefriergetrocknet, gewogen (Trockengewicht der Gesamtprobe) und im Mörser analysenfein zerstoßen. Die Aufbewahrung erfolgte in Glasdosen.



*Abbildung 4.1: lagenweise Präparation der nichtglazialen Warven*

## 4.2 AKKUMULATIONS RATEN

Akkumulationsraten für das Gesamtsediment konnten aus dem Trockengewicht der Gesamtprobe, der Fläche der Kernhalbschale (abzüglich der Fläche der entfernten Schmierränder) und der Anzahl der Jahre, die eine Probe umfaßt, bestimmt werden.

$$\text{Akkumulationsrate} \frac{g}{m^2 \times a} = \frac{\text{Trockengewicht [g]}}{\text{Fläche [m}^2\text{]} \times \text{Zeit [a]}}$$

Elementakkumulationsraten ergeben sich dann aus:

$$\text{Element - Akkumulationsrate} \frac{g}{a \times m^2} = \text{Konzentration}_{\text{Element}} [\%] \times \text{Akkumulationsrate} \frac{g}{a \times m^2} \times 100$$

## 4.3 TOTALAUFSCHLUß

Um die Proben für die ICP-MS und -OES-Messungen in Lösung zu bringen werden jeweils 100mg Trockensubstanz für den Vollaufschluß mit reinsten, konzentrierten, subboiling-destillierten Säuren (HF-HNO<sub>3</sub>- HClO<sub>4</sub>-Aufschluß nach HEINRICHS 1989) in die PTFE-Druckaufschlußapparatur nach RUPPERT (1992) eingewogen. Als interne Standards für die ICP-MS-Messung wird In und Re zugegeben. Die Mischung wird in den Autoklaven für mehrere Stunden auf 150°C erhitzt und unter Druck gesetzt, um die Reaktionen zu beschleunigen. Beim anschließenden, weitgehend geschlossenen Abrauchen (160-180°C) verflüchtigen sich neben den Säuren und organischen Substanzen die Elemente B, Br, Cl, F, Hg, I, S und Si. Die Abrauchrückstände aus den jetzt zumeist löslichen Perchloraten und Oxiden werden mit HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und wenig HCl aufgenommen und nochmals für eine Stunde bei 150°C unter Druck gesetzt. Dann wird die Lösung in Meßkolben überführt und mit destilliertem Wasser verdünnt. Für ICP-OES-Analysen wird eine Verdünnung von 1 : 500 = Probe : Lösung benutzt, für ICP-MS-Messungen eine Verdünnung von 1:1000. Die fertigen Meßlösungen werden in PE-Flaschen aufbewahrt und möglichst rasch gemessen.

Jede Aufschlußserie (32 Autoklaven) beinhaltet eine Blindprobe und 2-3 zusätzliche hausinterne oder internationale Gesteins-Referenzproben.

## 4.4 ICP-OES (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY)

Bei der ICP-OES wird die Probenlösung mit einem Zerstäuber einem Argon-Plasma zugeführt. Dieses Plasma ist ein extrem heißes, nach außen neutrales Gas, dessen Atome und Moleküle zum Teil ionisiert sind. Das Plasma wird durch Induktion erzeugt und aufrechterhalten. Im Plasma wird das Lösungsmittel verdampft und seine Ele-

mente atomisiert und teilweise ionisiert. Gleichzeitig wird eine Vielzahl von Atom- und Ionen-Spektrallinien angeregt. An einem Echellegitter wird deren Licht entsprechend ihrer Wellenlängen räumlich aufgespalten, so daß die Intensitäten der einzelnen, elementspezifischen Linien mit Photomultipliern gemessen und über den Vergleich mit Kalibrationslösungen in Konzentrationen umgerechnet werden können. Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet sich z.B. bei THOMPSON & WALSH (1983) bzw. speziell für das Göttinger Gerät bei TER GLANE (1995).

In Göttingen steht das simultan-sequentiell messende Gerät „Maxim I“ der Firma Fisons (Thermo Instruments) zur Verfügung. Die Ergebnisse sind Drift- und Blindwert-korrigiert. Zur Kontrolle werden ständig internationale und hausinterne Standards mitgemessen. Folgende Elemente wurden mittels ICP-OES analysiert: Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ni, Sc, Sr und V. Die Reproduzierbarkeit (als Standardabweichung mehrfacher Analysen angegeben) und die Richtigkeit (relative Abweichung zu den internationalen Standards JB und JLK bzw. den hausinternen Standards KK und TW) liegen zwischen 1 und 10%. Eine Fehlerbetrachtung findet sich im Anhang.

#### 4.5 ICP-MS (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY)

Bei der ICP-MS wird die Probenlösung ebenfalls als Aerosol in ein Plasma gesprüht. Die entstehenden Ionen werden mit Hilfe von elektrostatischen Linsen in ein Quadrupol-Massenspektrometer geleitet. Hier kann durch Überlagerung von Wechsel- und Gleichspannungen an den Quadrupolstäben das elektrische Feld so eingestellt werden, daß jeweils nur Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnis das elektrische Feld passieren können. Die Detektion dieser Ionen findet mit einem Elektronen-Multiplier statt. Die Umrechnung der „counts“ in Konzentrationen erfolgt über Kalibrationskurven. Genauere Informationen geben z.B. DATE & GRAY (1989).

Für diese Arbeit wurde das Gerät „VG Plasmaquad PQ3“ (Fa. Fisons) benutzt. Als Innere Standards dienen Re und In. Zur Qualitätskontrolle und Driftkorrektur wurde nach jeder zehnten Probe eine bestimmte Bezugslösung gemessen. Folgende Elemente wurden mit der ICP-MS bestimmt: Li, Be, Co, Zn, Cu, Rb, Mo, Sn, Cs, Ba, REE, Pb, Th und U. Interferenzen sind aufgrund der hohen Calcitgehalte der Proben bei Co (CaO, CaOH), Zn ( $Ba^{2+}$ ) und Eu (BaO) zu erwarten. Die Reproduzierbarkeit (als Standardabweichung mehrfacher Analysen angegeben) und die Richtigkeit (relative Abweichung zu den internationalen Standards JB und JLK bzw. den hausinternen Standards KK und TW) liegen zwischen 1 und 10%. Eine Fehlerbetrachtung befindet sich im Anhang.

#### 4.6 LA-ICP-MS (LASER ABLATION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY)

Die LA-ICP-MS ermöglicht punktuelle Elementanalysen an Festkörpern. Ein Laserstrahl ablatiert die Oberfläche der Probe und ein Argon Gas-Strom transportiert die abgetragenen Partikel in die ICP-MS. Eine Umrechnung der „counts“ in Konzentrationen erfolgt über den Vergleich mit internationalen Glas Standards. Hier wurde NDS 610 verwendet, der eine dotierte Konzentration von 500mg/kg für fast alle Elemente aufweist. Aufgrund der Feinkör-

nigkeit des Probenmaterials konnte keine Normierung auf einen Inneren Standard (z.B. Quarz) vorgenommen werden. Die gewonnenen Konzentrationen sind daher als halbquantitativ anzusehen.

In Göttingen steht ein Nd-YAG (266nm)-Laser (VG UV Microprobe) zur Verfügung. Die räumliche Auflösung der Ablationskrater beträgt ca. 15-100  $\mu\text{m}$ . Weitere Informationen finden sich in SIMON et al. (1997) Die LA-ICP-MS wurde im Rahmen dieser Arbeit nur einmal für die genauere Untersuchung eines Abschnitts bei 302cm (Stk8/3b) bzw. 2390 cal a BP eingesetzt. Dafür wurde ein in Harz eingegossener Sedimentblock aus der Dünnschliffherstellung benutzt. Die Messungen führte freundlicherweise Dr. Klaus Simon (Geochemisches Institut) durch.

#### 4.7 BESTIMMUNG VON SCHWEFEL UND ANORGANISCHEM KOHLENSTOFF

Die TC und TS Analyse wurde mit dem „METALYCT CS 1000 RF“-Gerät der Firma Eltra durchgeführt. Dazu werden die Proben zusammen mit einem Induktionsmittel aus elementarem W und Fe in einem Hochfrequenzinduktionsofen auf mehr als 1400°C erhitzt. Die Menge der dabei entstehenden CO<sub>2</sub>- und SO<sub>2</sub>-Gase wird spektrometrisch durch Messung der Absorption im IR-Bereich ermittelt.

Soll nur der anorganisch gebundene Kohlenstoff (TIC) bestimmt werden, wird die Probe zuerst bei 540°C geglüht. Dadurch wird das organische Material verbrannt. Dann erfolgt die Messung wie oben für TC beschrieben. Aus der Differenz TC-TIC läßt sich dann der organisch gebundene Kohlenstoff (TOC) berechnen. Das Verfahren wird bei LAMM (1995) ausführlich behandelt.

Je nach vorhandener Probenmenge wurden 2-3fach Messungen mit je 10mg Trockensubstanz durchgeführt. Nach jeder zehnten Probe erfolgte eine neue Kalibration. Akzeptiert wurden maximale relative Standardabweichungen von bis zu 0,5% für TC, 5% für TS und 1,5% für TIC.

## 5 GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Hier werden zunächst Berechnungen und allgemeine Beobachtungen zur geochemischen Zusammensetzung und den spezifischen Sedimentationsprozessen der Sedimente des Steißlinger Sees beschrieben. Darauf aufbauend werden im Anschluß die Ergebnisse und Besonderheiten der einzelnen Probenahme-Intervalle diskutiert. Diese wurden entsprechend den vom DFG-Schwerpunktprogramm definierten Zeitscheiben (s. 3.6) zu Unterkapiteln zusammengefaßt.

### 5.1 ALLGEMEINE GRUNDLAGEN FÜR DIE GEOCHEMISCHE AUSWERTUNG

Die Zusammensetzung der Hauptelemente und der größte Teil der Spurenelementkonzentrationen der Sedimente des Steißlinger Sees lassen sich als einfache Mischung der wichtigsten Sedimentkomponenten beschreiben. Aus den Voruntersuchungen sind Calcit, organisches Material (terrestrischer und/oder seeinterner Herkunft), biogenes  $\text{SiO}_2$  und detritisch eingetragene Minerale zu erwarten. Diese Mischung wird von Prozessen überlagert, die die Zusammensetzung der Sedimentkomponenten verändern. Diese sind meist von den Redoxbedingungen und dem Chemismus in der Wassersäule abhängig: dort finden Kopräzipitation, Adsorption bestimmter Elemente an die sedimentierenden Partikel sowie diagenetische Reaktionen statt.

Da Konzentrationen aufgrund des Summeneffektes immer nur relative Anteile einer Sedimentkomponente darstellen können, werden z.T. zusätzlich die absoluten Akkumulationsraten der Elemente dargestellt. Sie geben die Masse eines Elementes pro Jahr und Fläche wieder ( $\text{g}/(\text{a}\cdot\text{m}^2)$ ).

#### 5.1.1 Indikatoren für minerogenen Detritus

Al (50 mg/kg-5,5%) reflektiert fast ausschließlich allochthon eingetragene Aluminiumsilikate aus oberirdischen Zuflüssen oder atmosphärischen Eintrag und nimmt weder an biologischen noch an Fällungs-/Rücklösungs-Reaktionen teil (der pH im Steißlinger See liegt im circumneutralen Bereich). Die Konzentrationen von Ti, K, Na, Rb, Li, Ni, Th, Sc, Cs und REE verlaufen parallel zur Al-Kurve und sind ebenfalls typisch für anorganischen silikatischen Detritus (TAYLOR & MCLENNAN 1985, DEAN 1993, LEMCKE 1996).

Die maximale Konzentration von Al (55.000 mg/kg) im Sediment des Steißlinger Sees entspricht einem Anteil von ca. 70 % siliziklastischem Detritus, wenn man den Al-Gehalt von 7,7% der mittleren oberen kontinentalen Kruste (Wedepohl 1995) zugrunde legt. In den meisten Abschnitten des Sedimentkerns sind die Al-Konzentrationen mit durchschnittlich 1000 mg/kg (entspricht ca. 1% mineralischem Detritus) jedoch sehr gering, was durch die unbedeutenden oberirdischen Zuflüsse des Sees zu erklären ist.

Um genauere Aussagen über Herkunft und Beschaffenheit des Detritus und damit den geogenen Hintergrund machen zu können, wurden drei Schüttungslagen (Schüttung 2 bei 355cm, Schüttung bei 339,5cm, Schüttung bei 336cm; vergl. Kernfoto im Anhang), der glaziale Ton A2 und der Sand A1 am unteren Ende des Profils beprobt. Vier Bodenproben wurden analysiert, um zu untersuchen, ob die Schüttungslagen und der kontinuierliche Detrituseintrag durch oberflächliche Bodenerosion geochemisch zu erklären sind. Es handelt sich dabei um je zwei Proben unterschiedlicher Tiefe des Anmoorbodens (STB 25) und der Fließerde (STB 30) (vergl. BRUNE 1996) aus Bohrkernen aus dem Seeried. Das Probenmaterial stammt aus der Diplomarbeit BRUNE (1996).

Die Erosion von Litoralsediment stellt eine weitere Möglichkeit dar, „fremdes“ Material ins Profundal zu bringen. Allerdings ist sie vor allem vom Seespiegelstand und Sturmtätigkeit abhängig und folgt damit anderen Prozessen als der „normale“ klastische Eintrag. Um das Litoralmaterial geochemisch zu charakterisieren wurden drei Schüttungslagen analysiert, die nahezu ausschließlich aus Calcit und Schalenresten bestehen.

In [Abbildung 5.1](#) (Analysen in Tab. 11/Anhang) sind die typischen Detritus-Elemente aller untersuchten Detritus-Proben dargestellt. Die Zusammensetzung der mittleren oberen Kruste (WEDEPOHL 1995), die z.B. als typische Zusammensetzung für ferntransportierte Stäube gilt, wurde zum Vergleich mit eingetragen. Die Plankton-Zusammensetzung nach MARTIN & KNAUER (1973) dient dazu, chemische Unterschiede zwischen seeintern gebildetem und terrestrischem organischen Material aufzuzeigen. Dabei handelt sich jedoch um marines Plankton, da keine entsprechenden Untersuchungen an limnischen Mikroorganismen zur Verfügung standen.

Der Ton, die Schüttungsproben und die Fließerden zeigen relativ ähnliche Elementverteilungen, die nur in ihren geringeren Na-Gehalten von der Zusammensetzung der mittleren oberen Kruste differieren. Der Sand unterscheidet sich durch geringere Gehalte an V, Zn, Cu, Li, Pb, Cu und Sn von diesem Muster. Das Litoralmaterial zeichnet sich durch generell geringe Konzentrationen an Detritus-typischen Elementen aus. Ausnahmen sind die Elemente Mg, V, Ni, Co, Cu und Sn, welche ähnlich hohe Werte wie die minerogenen Schüttungen aufweisen. Vergleicht man statt der Konzentrationen die Metall-Anreicherungen gegenüber der Oberen Kruste  $(Me/Al)_{Probe}/(Me/Al)_{UC}$  miteinander ([Abbildung 5.1, unten](#)), fallen die Litoral-Proben durch erhöhte Werte für die Metalle Mg, V, Zn, Ni, Pb, Co, Cu und Sn im Gegensatz zum minerogenen Material auf.

Die untere Probe des Anmoorbodens gleicht sehr der Seekreide, auf der er gebildet wurde. Die obere Probe des Anmoorbodens zeigt dagegen das Verteilungsmuster des minerogenen Detritus und ist damit vermutlich mehr durch Staubeintrag oder Bodenumlagerungen beeinflusst. Letzteres wäre durch die landwirtschaftlich Nutzung leicht erklärbar. Der Anmoorboden besitzt mit Abstand die höchsten TOC-Gehalte aller Detritus-Proben, während die Fließerde die gleichen Werte wie die Schüttungen und der Ton aufweist. Kaum organisches Material ist dagegen im



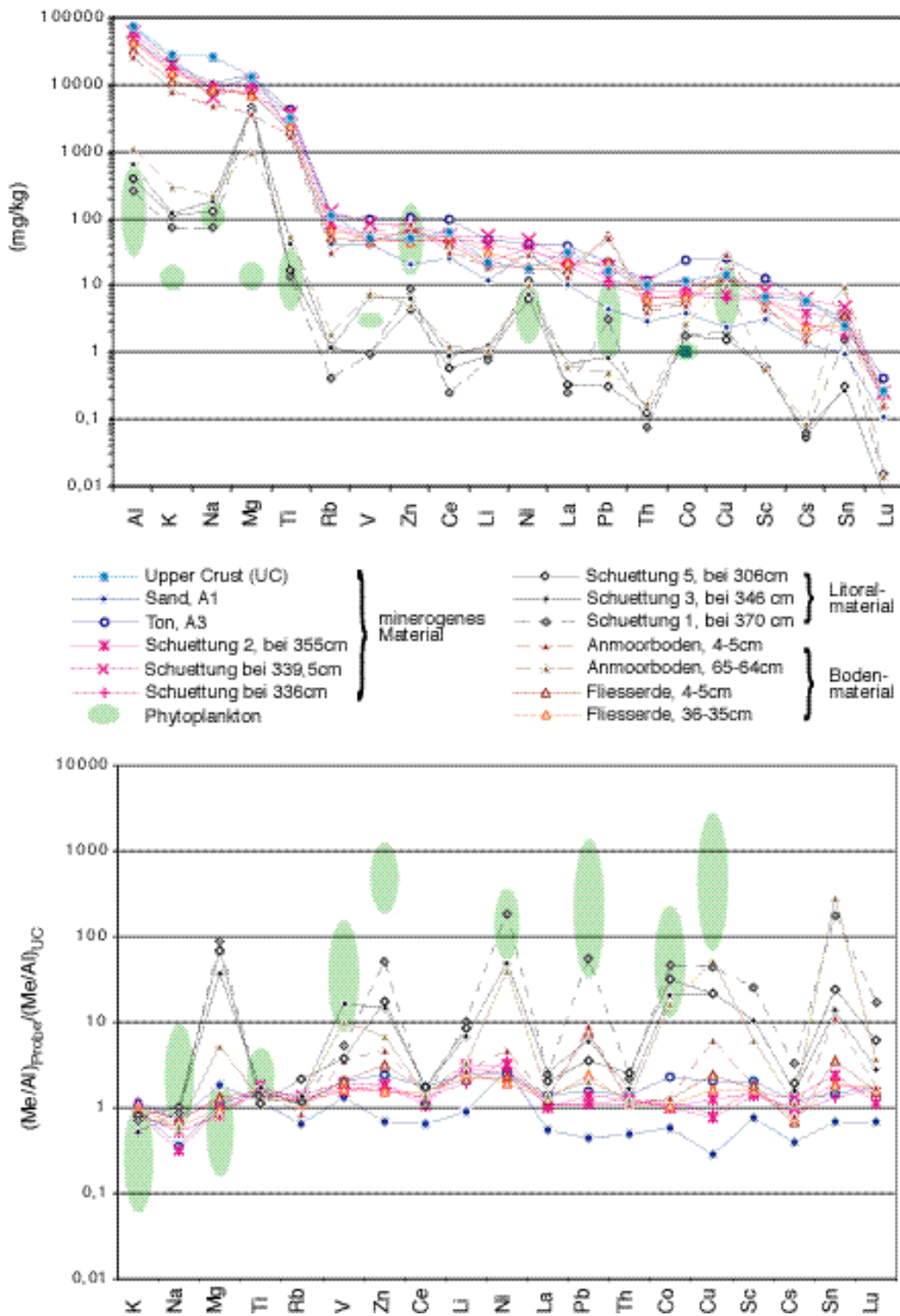


Abbildung 5.1: Elementverteilung in Proben, die den geogenen Hintergrund reflektieren (A1, A2, minerog. Schüttungen), Litoralsediment und Bodenproben aus der direkten Umgebung des Sees. Zum Vergleich ist die Zusammensetzung der mittleren Oberen Kruste (UC) nach Wedepohl (1995) und von marinem Phytoplankton (Martin & Knauer 1973) eingetragen. In der unteren Abbildung sind die Analysen derselben Proben als Anreicherungen gegenüber der Oberen Kruste dargestellt.

Sand enthalten. Hohe Konzentrationen an Pb, Cu und Sn in den Oberflächenproben beider Böden sind vermutlich anthropogen verursacht. Dies deckt sich mit den Befunden an rezenten Sedimenten. Hier beobachtete KÜRFGEN (1999) 25-450-fach angestiegene Cu-, Pb- Sn- und Zn-Konzentrationen gegenüber den anthropogen sicher unbelasteten Sedimenten der Zeit zwischen 7.500-6.500 cal a BP.

Die Plankton-Zusammensetzung unterscheidet sich von den Bodenproben vor allem durch geringere Konzentrationen an K, Mg und V, bzw. durch die hohen Anreicherungen von Zn, Ni, Pb und Cu.

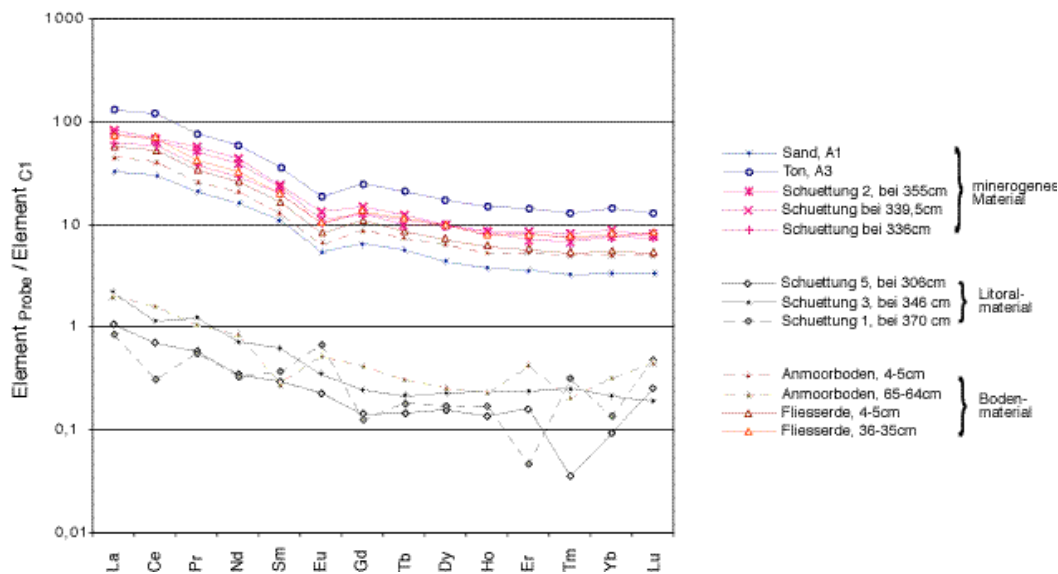


Abbildung 5.2: : Verteilung der REE innerhalb der Detritus-Proben

Die Verteilung der REE ist für alle Detritus-Proben ähnlich, lediglich die Litoral-Proben und der obere Anmoorboden haben so geringe Konzentrationen, daß Schwankungen auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden müssen (Abbildung 5.2).

### 5.1.2 Fe- und S-Bindung

Fe (950 mg/kg-5%) und S (0,25-5 %) sind in relativ hohen Konzentrationen im Sediment vertreten. Sie liegen meist im Verhältnis  $Fe/S = 0,87$ , dem stöchiometrischen Gewichtsverhältnis im Pyrit, vor. Dies läßt eine generelle Fixierung in Pyrit vermuten, obwohl zusätzlich ein Teil des S an das organische Material gebunden sein muß.

Höhere Fe/S-Verhältnisse werden häufig dort beobachtet, wo gleichzeitig hohe Al-, Ti-, REE- und Alkalien-Konzentrationen auftreten. Hier ist eine allochthone Fe-Zufuhr zusätzlich zu den Pyriten wahrscheinlich. Berechnet man den Fe-Anteil im Pyrit aus der S-Konzentration und

subtrahiert diesen Wert von der Gesamt-Fe-Konzentration, läßt sich das zusätzlich zum Pyrit vorhandene, nicht sulfidisch gebundene Fe als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berechnen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{calc.}$ ). Diese berechneten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Werte korrelieren häufig gut mit den Al-Konzentrationen (**Abbildung 5.39**), d.h. es handelt sich um Fe, das in der detritischen Al-Silikat-Fraktion gebunden ist, und nicht z.B. in Karbonaten oder Phosphaten. Ist dies der Fall, kann trotzdem von einer Fe-Limitierung für die Pyritbildung ausgegangen werden, da das silikatisch gebundene Fe weder durch Reduktion verfügbar gemacht werden kann, noch die Silikate im See aus „überschüssigem“ Fe gefällt worden sein können. In anderen Bereichen sprechen Korrelationen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit P und Mn jedoch auch für die Bildung von Fe-Mn-Phosphaten, die vermutlich diagenetisch aus noch nicht für die Pyritbildung verbrauchtem Fe gebildet wurden.

Niedrigere Fe/S-Verhältnisse (z.B. während 2.650-2.500 cal. a BP,  $\text{Fe/S}=0,5$  „rötliche Lamination“) zeigen einen Überschuß an S relativ zum Pyrit an. Er könnte in anderen Sulfiden oder in organischem Material fixiert sein.

Eine gute Korrelation von Fe und S ist typisch in marinen,  $\text{SO}_4^{2-}$ -reichen Milieus, wenn Fe der limitierende Faktor für die Pyritbildung ist und viel reaktives organisches Material zur Verfügung steht (BERNER & RAISWELL 1984, DEAN & ARTHUR 1989). Unter diesen Voraussetzungen führt die mikrobielle Zersetzung des organischen Materials zur bakteriellen Sulfat-Reduktion und damit zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung. Das reduzierbare Eisen reagiert dann zu Fe-Sulfiden. In ternären Diagrammen von Fe-S-TOC nach DEAN & ARTHUR (1989) können die Beziehungen der drei Parameter unabhängig von Verdünnungseffekten (z. B. durch  $\text{CaCO}_3$ ) dargestellt werden (z.B. **Abbildung 5.6**). Ist das gesamte Fe reduzierbar und limitierend für die Pyritbildung, entsteht ein konstantes Verhältnis  $\text{Fe/S} = 0,87$ , das dem Fe/S-Verhältnis im Pyrit entspricht. Ist dies nicht der Fall, wird das Verhältnis proportional zur Menge des nichtreaktiven Fe größer. Die Korrelationen  $\text{TOC/Fe}$  und  $\text{TOC/S}$  sollten in diesem Falle schlecht sein, da TOC im Überfluß vorhanden ist (DEAN & ARTHUR 1989).

ROSSKNECHT (1992) mißt tatsächlich eine im Vergleich zu anderen Seen aus der Umgebung hohe Sulfat Konzentration von  $822 \mu\text{eq/l}$  im heutigen Seewasser des Steißlinger Sees (gemessen 1987). Diese für das Süßwasser ungewöhnlich hohe  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration sorgt im Steißlinger See für die beobachtete Fixierung des gesamten Fe in Pyrit statt in FeS, Fe-Phosphaten oder Karbonaten.

Die Sulfate stammen vermutlich aus der Oberen Meeresmolasse, wo sie durch Pyrit-Oxidation mobilisiert werden und mit dem Grundwasser über die submersen Quellen in den See eingetragen werden.

Aus dem marinen Bereich ist bekannt, daß Fe-Limitierung verschiedene Folgen für die Erhaltung des organischen Materials hat. Zum einen können, wenn wenig reaktives Fe zur Verfügung

steht,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HS}^-$  in die Wassersäule entweichen, zum anderen können diese Sulfidionen mit lipidischer, H-reicher organischer Materie reagieren (Vulkanisation), welche dadurch besser vor bakterieller Degradation geschützt wird (ZABACK & PRATT 1992, SINNINGHE DAMSTÉ et al. 1989). Zudem führt der Fe-Mangel selbst zur Hemmung der Aktivität bestimmter Bakterien, was wiederum einer besseren Erhaltung des organischen Materials zugute kommt (CANFIELD 1994).

Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Verfügbarkeit beeinflusst auch direkt die Zerfallsprozesse des organischen Materials. Bei den für Süßwasser typischen niedrigen Sulfatkonzentrationen wird  $\text{SO}_4^{2-}$  schnell für die Oxidation des organischen Materials verbraucht, so daß die Methan-Fermentation den weiteren Abbau übernimmt. Bei hohen Sulfatkonzentrationen wird das organische Material dagegen zu größeren Anteilen durch die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Reduktion oxidiert (CAPONE & KIENE 1988, KUIVILA et al. 1989).

S-Reichtum, bzw. Fe-Limitierung haben außerdem wichtige Konsequenzen für den P-Kreislauf und damit die Nährstoffsituation im See (CARACO et al. 1989). Da die Fe-Konzentration der wichtigste Faktor für die Phosphatsorption und -sedimentation zu sein scheint (MAYER et al. 1982; GUNNARS & BLOMQUIST 1997), führt Fe-Mangel zur Freisetzung von Phosphat aus den absinkenden Partikeln oder den oberen Sedimentschichten in die überliegende Wassersäule. Die Fällung von Fe-(Mn)-Hydroxyphosphaten bei Verfügbarkeit von reaktivem Fe würde P dagegen dauerhaft im Sediment stabilisieren (NRIAGU & DELL 1974, CARACO et al. 1989).

### 5.1.3 Biogene Hauptkomponenten

#### 5.1.3.1 Authigene TOC- und Carbonat-Sedimentation

Calcit und organisches Material sind die Hauptbestandteile des Sediments und werden durch die Parameter Ca bzw. TIC und TOC wiedergegeben. Der Karbonatanteil kann entweder als Äquivalent des TIC- oder des Ca-Gehaltes berechnet werden. Ist  $\text{CaCO}_{3\text{Ca}}$  größer als  $\text{CaCO}_{3\text{TIC}}$  bzw. das Verhältnis TIC/Ca kleiner als 0,3 liegt eine zusätzliche Ca-Phase vor. Im umgekehrten Fall sind vermutlich Carbonatmischphasen mit z.B. Siderit-Komponente oder Dolomite vorhanden. Sind die Werte identisch, bzw. TIC/Ca= 0,3 kann man von einer reinen  $\text{CaCO}_3$ -Phase ausgehen. Dies ist in den meisten Kernabschnitten der Fall. Calcit macht demnach 14-100 Gew. % im Sediment aus. Organisches Material läßt sich vereinfacht berechnen, indem man TOC mit dem Faktor 2.2 multipliziert (Mittelwert aus verschiedenen Publikationen: ROMANKEVICH 1990, ROMANKEVICH 1984, BOWEN 1979, OADES 1989, KUNZE et al., NELSON & SOMMERS 1996). Es hat damit einen Anteil von ca. 4-35 % am Sediment.

Die Menge der Algenbiomasse, die aus den im See vorhandenen Nährstoffen gebildet werden kann, zeigt die Intensität der Primärproduktion an und ist damit ein Maß für die Trophie eines

Gewässers (MÜLLER 1997). In der Paläolimnologie ist die im Sediment erhaltene Biomasse oft der einzig verwendbare Hinweis auf die Produktivität, da P als der häufigste limitierende Nährstoff auf komplexe Weise im Sediment fixiert wird und selten die Gehalte des bioverfügbaren P der Wassersäule wiedergibt. Die biogen induzierte Calcitfällung ist ebenfalls direkt an die biologische Produktivität im Epilimnion gekoppelt. Die Erhaltung von organischem Material und Calcit ist jedoch stark von Respiration und der potentiellen Rücklösung in einem untersättigten Hypolimnion bzw. im Sediment während der Frühdiagenese abhängig. Da die genannten Abbaureaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen, fehlt häufig eine klare Beziehung zwischen der Primärproduktion im See und dem TOC- oder dem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt im Sediment (DEAN 1981). Zu bedenken ist auch, daß die abgestorbenen Planktonreste in unterschiedlichem Ausmaß schon in der Wassersäule mineralisiert werden. Diatomeen erreichen beispielsweise aufgrund ihres großen Durchmessers und hohen spezifischen Gewichts durch ihr Gerüst zu 28-100% das Sediment, während es bei Grünalgen nur 4% sind (REYNOLDS & WISEMAN 1982). Hier wären für weitere Aussagen Biomarker-, Pigment- und Diatomeenanalysen wünschenswert.

Zudem lassen die chemischen Parameter TIC und Ca keine Unterscheidung von epilimnisch gefällten Calciten und möglicherweise zusätzlich eingetragenen litoralen oder detritischen Karbonaten zu. Außerdem sind physikalisch gefällte Winterkalke nicht immer auszuschließen und stellen eine weitere Fehlermöglichkeit bei der Interpretation dieser Parameter als Produktivitätsindikatoren dar. Litorale Kalke liegen jedoch dort, wo sie bilanziert (siehe z.B. 5.2.8) oder in den Dünnschliffen beobachtet wurden (Wolf-Brozio 1999, DFG-Abschlußbericht), in relativ geringen Mengen vor. Detritische Calcite sind nur in Zusammenhang mit anderen detritischen Mineralen, d.h. nur bei erhöhten Al-Konzentrationen, zu erwarten und dann bei bekannter Detrituszusammensetzung bilanzierbar. Dagegen sind physikalisch gefällte Calcite nicht direkt zu erkennen. Aufgrund der häufig vorgefundenen gradierten Schichtung der Kalklage und ihrer Einbettung zwischen Diatomeen- (Frühlingsblüte) und Winterlage (ohne Karbonat) vermuten wir jedoch kein allzu häufiges Vorkommen.

Der Aussagewert des TOC-Werts hinsichtlich der seeinternen Produktion kann durch allochthones, terrestrisches Pflanzenmaterial beeinträchtigt werden. Starke Zersetzung des organischen Materials würde dagegen zur Unterschätzung der Bioproduktion führen. Da in den meisten Fällen der Abbau des organischen Materials unter sauerstofffreien Bedingungen sehr viel langsamer vor sich geht, kann hier die Abschätzung der Redox-Bedingungen Interpretationshilfen bieten. Weitere, direkte Hinweise auf den Erhaltungszustand des organischen Materials kann der Vergleich mit den organisch-geochemischen Parametern wie Wasserstoffindex HI, Extraktausbeute, C/N-Verhältnis und Fettsäurenlängen (TAR/FA) (ZINK & SCHWARK, unveröff.) liefern.

Um Verdünnungseffekte zu umgehen werden nur die Akkumulationsraten von TIC, Ca und TOC zur Paläoproduktivitätsabschätzung herangezogen.

### 5.1.3.2 SiO<sub>2</sub>-Abschätzung, biogenes SiO<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> wurde nicht direkt bestimmt, ist aber sowohl in den Diatomeengerüsten und Chryso-phyceencysten als auch im allochthonen Detritus als wichtige Komponente enthalten. Indirekt läßt sich der SiO<sub>2</sub>-Anteil (SiO<sub>2,calc</sub>) über die Summe aller Hauptelement-Oxide/-Sulfide abschätzen. Dabei werden CaCO<sub>3</sub> (aus TIC berechnet), organisches Material (aus TOC, siehe 5.1.3.1), TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub> (aus S), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aus Fe und S, siehe 5.1.2), MnO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufsummiert. Die Menge, die zur vollen Summe von 100% fehlt, wird als SiO<sub>2</sub> angenommen. Durchschnittlich fehlen 5 % bis zur vollen Summe, in den allochthon beeinflussten Bereichen bis maximal 47 %. Mit Hilfe der Akkumulationsraten lassen sich aus den Fehlbeträgen auch SiO<sub>2</sub>-Akkumulationen berechnen. Dreiecksdiagramme wie „Calcit-SiO<sub>2,calc</sub>-Al-Silikat“ lassen eine weitere Unterscheidung zwischen detritischem und biogenem SiO<sub>2</sub> zu. Zusätzlich kann der absolute Anteil an biogenem SiO<sub>2</sub> berechnet werden, indem man ein konstantes SiO<sub>2</sub>/Ti-Verhältnis des Detritus annimmt:  $SiO_2_{biogen} = SiO_2_{calc} - (0,01 \cdot Ti)$ , wenn  $SiO_2(\%)/Ti (mg/kg)_{Detritus} = 0,01$ . Unsicherheiten entstehen bei dieser Abschätzung durch Analysenfehler und durch Abweichungen von den o.g. Annahmen. Vor allem die Umrechnung des organischen Materials stellt eine starke Vereinfachung dar, da dessen Zusammensetzung stark variieren kann. Auch durch die nicht berücksichtigten H<sub>2</sub>O- und OH-Gehalte sind Fehler zu erwarten.

Besonders in den Sedimentabschnitten mit geringem detritischem Einfluß läßt sich aber auf diese Weise der Anteil an biogenem Opal abschätzen. Dieser Wert gilt als Indikator für die authochthone biologische Primärproduktion von silikatischen Gerüstbildnern im See (COLMAN et al. 1995, QIU et al. 1993 SCHELSKE 1985). Allerdings kann die ursprünglich sedimentierte Opalmenge durch Rücklösung wieder vermindert werden. Die Beobachtung gut erhaltener Diatomeengerüste schließt diese Fehlerquelle jedoch in den meisten Kernabschnitten aus.

### 5.1.4 Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten

Der Hauptelementchemismus läßt sich in den ternären Diagrammen CaCO<sub>3</sub>-organisches Material-Al-Silikat und CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2,calc</sub>-Al-Silikat (s. z.B. **Abbildung 5.4**) zusammenfassen. CaCO<sub>3</sub> wird dafür aus TIC berechnet und das Al-Silikat aus den gemessenen Al-Werten und der Al-Konzentration der mittleren kontinentalen Kruste (WEDEPOHL 1995). SiO<sub>2</sub> ergibt sich aus der Summe aller Hauptkomponenten (s. 5.1.3.2). Organisches Material wird entsprechend 5.1.3.1 aus TOC berechnet.

### 5.1.5 Terrestrisches organisches Material

Terrestrisches organisches Material zeichnet sich durch hohe TOC/P-Verhältnisse im Vergleich zu seeintern produziertem Algenmaterial aus (Tabelle 2, REDFIELD 1958, VINOGRADOV 1953, WETZEL 1983, HECKY & KILHAM. 1988, ANDERSEN & HESSEN 1991, STAAF & BERG 1982, VITOUSEK et al. 1988). Allerdings variiert sowohl in der terrestrischen als auch in der seeinternen Biomasse dieses Verhältnis in Abhängigkeit vieler Faktoren wie beispielsweise der Spezies, des Nährstoffangebots und der Jahreszeiten (Schlesinger 1997, Healey & Hendzel 1980, Kilham 1990). Darüberhinaus nehmen die kurzlebigen Teile einer Pflanze wie Blätter und feine Wurzeln höhere Nährstoffgehalte auf (COLE & RAPP 1981). Beim Zerfall des organischen Materials nehmen die TOC/P-Verhältnisse dagegen ab (STAAF & BERG 1982, SINSABAUGH 1993).

Organisches Material ist zudem nicht die einzige P-Trägerphase in Seen. Adsorption an Oxihydroxide (NÜRNBERG 1995, SIGG et al. 1987, GUNNARS & BLOMQUIST 1997), die Bildung kolloidaler Fe-Phosphate (BUFFLE et al 1989), diagenetische Fällungen von P-Mineralen wie Hydroxyapatit oder Vivianit (NRIAGU & DELL 1974) und Kopräzipitation mit authigenen Calciten (OTSUKI & WETZEL 1972, STABEL 1986, KOSCHEL 1983, ROSSKNECHT 1977, 1980) sind bekannte Prozesse. Da im Steißlinger See die Calcit-Fällung sicher den größten Einfluß auf die P-Fixierung hat, werden die P-Konzentrationen um diesen, im Calcit enthaltenen, P-Betrag korrigiert, bevor das TOC/P-Verhältnis gebildet wird. Angenommen wird dabei vereinfachend eine konstante Konzentration von 500 mg/kg P im Calcit. ROBKNECHT (1980) bestimmte zum Vergleich bis zu 1000 mg/kg P im Calcit. Zum einen muß jedoch dieser P-Gehalt im Calcit nicht konstant sein,

*Tabelle 2: Vergleich von TOC/P Verhältnissen in planktonischem und terrestrischem organischen Material*

	Zitat	Material	TOC/P (%/%)
Plankton	Redfield 1958	marines Plankton	41
	Vinogradov 1953	Diatomeen	30
	Hecky & Kilham 1988	Süßwasser-Plankton	39,5
	Andersen & Hessen 1992	Süßwasser- Zooplankton	33-82
	Vitousek et al. 1988	Subalpiner Nadelwald	1246
Terrestrisches Pflanzenmaterial	Vitousek et al. 1988	Laubwald, gemäßigte Breiten	1384
	Staaaf & Berg 1982	Streu schottischer Kiefer, frisch	2630
	Staaaf & Berg 1982	Streu schott. Kiefer, nach 5 Jahren	656
	Bodaly et al. 1987	Waldboden	625

zum anderen können andere P-Bindungsformen nicht immer ausgeschlossen werden. In einigen Sedimentabschnitten sind z.B. nach Bilanzberechnungen Mn-Fe-Phosphate möglich, in anderen wurden Ca-P-Häutchen (Apatit) mit der Elektronen Mikrosonde entdeckt.

Aus diesen Gründen bleibt der Parameter  $TOC/P_{C_{\text{ckorr}}}$  natürlich stark fehlerbehaftet und muß mit anderen Indikatoren wie C/N, HI-Index und S2/S3 aus der organischen Geochemie, den Dünn-schliffbeobachtungen und den Ergebnissen der Massenbilanzen verglichen werden.

### 5.1.6 Redox-sensitive Elemente

Die Elemente Fe, Mn, S, U und Mo sind redox-sensitiv aufgrund ihrer Eigenschaft in verschiedenen Oxidationsstufen mit jeweils unterschiedlichen Löslichkeiten vorzukommen. Fe, Mn und S verhalten sich dabei meist spiegelbildlich zu den Profilen von Mo und U. Mit Ausnahme von Fe sind diese Elemente im Steißlinger See keine wesentlichen Bestandteile des detritischen Materials. Die untersuchten „Detritus-Proben“ (s. 5.1.1) enthalten so geringe Mo- und U-Konzentrationen, daß eine Berechnung von „authigen-Konzentrationen“ nach WIGNALL & MYERS 1988 überflüssig ist. Daher sind sie als Redox-Indikatoren gut geeignet.

#### Fe und Mn

In anoxischen Milieus liegen Fe und Mn als gut lösliche hydratisierte Ionen in zweiwertiger Form vor (MORTIMER 1941, 1942, DAVISON 1979). Werden die entsprechenden Löslichkeitsprodukte überschritten, können sich FeS, Siderit und Vivianit (DAVISON 1980, 1991, EMERSON 1976) bzw. Rhodochrosit (JOHNSON 1982) und nur bei extrem hohen Mn- und Sulfid-Konzentrationen MnS (SHIGEMATSU et al. 1961, EMERSON et al. 1983) bilden. Bei Anwesenheit von Sauerstoff werden beide Elemente oxidiert zu  $Fe^{3+}$  und  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  und verlieren dann ihre gute Löslichkeit. In Seen liegen sie dann meist als amorphe oder schlecht kristalline, oft metastabile Oxihydroxide vor (DAVISON 1993). Sinken diese Partikel unter die Redoxgrenze eines thermisch geschichteten Sees, können sie wieder reduktiv gelöst und einer Rezirkulation zugeführt werden. Wichtige Unterschiede im Redox-Verhalten von Fe und Mn resultieren dabei aus der deutlich langsameren Oxidationsrate von  $Mn^{2+}$  gegenüber  $Fe^{2+}$  und der möglichen Beteiligung von Fe am S-Kreislauf: Fe-Sulfide können durch Reaktionen von Sulfiden mit gelöstem  $Fe^{2+}$  oder partikulären Fe-Oxiden gebildet werden und auf diese Weise im Sediment akkumulieren (DAVISON 1993).

In Seen mit permanent anoxischem Hypolimnion (Meromixie) wird ein Teil der absinkenden Fe- und Mn-Oxihydroxide an der Redoxdiskontinuität in der Wassersäule reduziert (Mn-Partikel früher als Fe-Partikel), ein weiterer Anteil wird unter noch stärker reduzierenden Bedingungen an der Sedimentoberfläche reduziert. Frisch gebildete  $Fe^{2+}$ - und  $Mn^{2+}$ -Ionen diffundie-



ren von dort zurück in die Wassersäule und können sich hier zu hohen Konzentrationen aufbauen. Dann kann Fe-Sulfid-Fällung im Hypolimnion und in den oberen Sedimentschichten stattfinden (DAVISON 1993).

In Seen mit einer vollständig oxischen Wassersäule (Holomixie) werden Fe und Mn als Oxihydroxide sedimentiert. Bei entsprechend hoher organischer Produktion findet die Reduktion und Rücklösung dieser Fe- und Mn-Partikel erst an der Grenzfläche Sediment/Wasser oder darunter statt. So können vergleichsweise große Mengen an Mn und Fe ins Sediment transportiert werden. Das führt in den Porenwässern zu hohen Konzentrationen an gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ , so daß die Löslichkeitsprodukte verschiedener fester Phasen überschritten werden können. Diese festen Phasen können Rhodochrosit oder  $\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$ - Mischkristalle bzw. Fe-Sulfide, Fe-Karbonate oder Fe-Phosphate sein (HAMILTON-TAYLOR & MORRIS 1985, CARIGNAN & LEAN 1991, STAUFFER 1987, NEMBRINI et al. 1982, SCHALLER & WEHRLI 1997, WEHRLI et al. 1995, FRIEDL et al. 1996). Das Migrieren der gelösten Metalle bis zur Redoxgrenze und ihre Oxidation an dieser Grenzschicht kann bis zur Ausbildung von Mn- und Fe- angereicherten Krusten führen (CALLENDER & BOWSER 1976, FROELICH et al. 1979, CALVERT & PEDERSEN 1993). Fe und Mn werden bei diesem Prozeß trotz ihrer unterschiedlichen Oxidationsraten gleichzeitig akkumuliert (LUNDGREN & DEAN 1979).

In Seen mit saisonal anoxischem Hypolimnion (z.B. dimiktische Seen) werden die meisten Fe- und Mn-Partikel während der herbstlichen Durchmischungsphase gefällt. Während der Wintermonate ist manchmal eine orange-braune Lage aus  $\text{Fe}^{3+}$ -Oxiden an der oxidierten Sedimentoberfläche zu beobachten (HAMILTON-TAYLOR & MORRIS 1985, NUHFER et al. 1993). Die Konzentrationen an gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  steigen im Porenwasser bis zum Beginn der thermischen Stratifikation im Frühjahr stark an. Allerdings baut sich damit im weiteren Verlauf des Jahres im Hypolimnion nicht sofort eine hohe  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration auf. Vermutlich oxidieren andere Oxidationsmittel wie Nitrat oder Mn-Oxide das  $\text{Fe}^{2+}$  (DE VITRE et al. 1988). Erst bei ausgeprägt anoxischen Bedingungen im Hypolimnion stellen sich Bedingungen ein, wie sie in einem See mit permanent anoxischem Hypolimnion (Monimolimnion) herrschen.

### **Mo und U**

Mo und U treten in oxischen Milieus als gut lösliche, inerte und anionische Spezies  $\text{Mo(VI)O}_4^{2-}$  bzw. als Uranylion  $\text{U(VI)O}_2^{2+}$  und seine Komplexe ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  oder  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3(\text{OH})_3^-)$ ) auf, werden aber unter anoxischen Bedingungen zu unlöslichen oder reaktiven Verbindungen reduziert (PABALAN & TURNER 1997, ALLARD 1984). Mo kann z. B. in anoxischem Meerwasser als kationische Spezies  $\text{Mo(V)O}_2^+$ , als  $\text{Mo(V)O}_2\text{S}^{2-}$  und als  $\text{Mo(IV)S}_2$  vorliegen (BRULAND 1983, BERTINE 1972, EMERSON & HUESTEDT 1991). Zu den Mechanismen, die das Mo von der Wassersäule ins Sediment transportieren, werden Kopräzipitation mit Fe-

Sulfiden (KOROLEV 1958, BERTINE 1972) und die größere Oberflächenreaktivität der reduzierten  $\text{MoO}_2$ -Spezies hinsichtlich negativ geladener Partikel gezählt (BERTINE 1972). Die Konzentrationen von U werden unter reduzierenden Bedingungen durch U(IV)-Phasen wie Uraninit oder Coffinit kontrolliert (MURPHY & SHOCK 1999, KLINKHAMMER & PALMER 1991). Für die Reduktion von U(VI) zu U(IV) scheint die katalytische Wirkung von Partikeloberflächen notwendig zu sein (KOCHENOV et al. 1977) oder eine bakterielle Reduktion in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  (LOVELEY et al. 1991). Da im Sediment sowohl wesentlich mehr Bakterien zu erwarten sind als auch mehr Partikeloberflächen zur Verfügung stehen als in der Wassersäule, sollte die früh-diagenetische Reduktion hier bevorzugt ablaufen. Allerdings wurde U-Fällung direkt aus einer anoxischen Wassersäule ebenfalls beobachtet (PIPER & ISAACS 1995).

Transportmedium für Mo und U in den See sind vermutlich ebenso wie für S und Fe die submersen Quellen. Nimmt man im Aquifer einen pH von 8 an, können diese Elemente gleichzeitig nur bei einem Eh nahe 0 in ihren mobilen Spezies vorliegen (Drever 1997, Brookins 1988).

### 5.1.7 Hauptkomponenten-Analyse

Um festzustellen, welche der gemessenen Parameter am engsten miteinander in Beziehung stehen und um die chemisch unterschiedlichen Zonen des Kernabschnitts objektiv voneinander abzugrenzen, wurde eine Hauptkomponenten-Analyse (z.B. RUMMEL 1970, REYMENT & JÖRESKOG 1996) an 41 Elementkonzentrationen (Variablen) durchgeführt. Dabei wird angestrebt mehrere, sich ähnliche Variablen durch eine neue Variable (einen „Faktor“) auszudrücken. Diese Faktoren werden über die Berechnung von Korrelationsmatrizen, Matrizenumformungen und Varianzmaximierung gefunden und sollen die in der Datenmatrix vorhandene Varianz erklären. Sie sind untereinander unkorreliert, bzw. voneinander unabhängig. Da die Faktoren „nacheinander“ extrahiert werden, beschreiben sie nur die Variabilität, die nicht vom vorhergehenden Faktor erklärt wird und erklären einen immer geringer werdenden Anteil der Gesamtvarianz. Bei der Auswertung der Ergebnisse beschränkt man sich auf diejenigen Faktoren, die einen großen Anteil der Gesamtvarianz erklären und reduziert auf diese Weise die Anzahl der zu interpretierenden Variablen.

Die *Faktorladungen* werden in Tabellen dargestellt. Die Faktorladungen stellen die Korrelation einer einzelnen Variable (Element) mit dem jeweiligen Faktor dar. Je höher der Einfluß eines Elements auf die Ausbildung des Faktors, desto höher ist die Korrelation.

Die *Faktorwerte* spiegeln die Variationen der „neuen Variablen“ mit der Zeit wider. Elemente mit hoher Korrelation zu einem Faktor sollten also ähnliche Profile wie dieser Faktor aufweisen.

### 5.1.8 Massenbilanz

Zur Quantifizierung der Sedimentbestandteile wurde für die geochemisch unterschiedlich ausgeprägten Kernabschnitte eine multiple Regressionsanalyse mit 18 Elementen durchgeführt. Dabei wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate eine Gerade der Gleichung  $y = m_1x_1 + m_2x_2 + \dots + m_nx_n + b$  berechnet, die die beste Beschreibung der vorgegebenen Werte liefert. Dabei sind  $x_1$  bis  $x_n$  die Konzentrationen der gewählten Modellzusammensetzungen der einzelnen Sedimentkomponenten und  $y$  die mittlere Zusammensetzung eines Kernabschnitts. Die Regressionskoeffizienten  $m_1$  bis  $m_n$  geben dann die gesuchten Fraktionen der Modellzusammensetzungen an. Als Maß für die Güte der Korrelation werden das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  und die Standardfehler der Koeffizienten (SE) angegeben.  $r^2$  sollte möglichst nah an den Wert 1 heranreichen, die SE-Werte sollten möglichst klein sein.

Der Schwachpunkt der Regressionsanalyse liegt in der Richtigkeit der eingesetzten Modellzusammensetzungen. Für die im Seesediment typischen Bestandteile sind solche Analysen, besonders Spurenelementdaten, schwer zu beschaffen. Ohnehin muß davon ausgegangen werden, daß verschiedene Komponenten, wie z.B. Plankton, sehr unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können. Allerdings bietet die Regressionsanalyse damit die Möglichkeit, die angenommenen Zusammensetzungen der Sediment-Komponenten, bzw. die Kontrolle einer Komponente über ein bestimmtes Spurenelement zu überprüfen.

Folgende Modellkomponenten (genauere Angaben befinden sich im Anhang, Tabelle 12) wurden getestet:

- „Calcit“, als Indikator der epilimnischen Entkalkung. Mg, Mn und Sr-Konzentrationen wurden variiert, um den möglicherweise unterschiedlichen Einbau dieser Elemente ins Calcitgitter in Abhängigkeit vom Wasserchemismus wiederzugeben.
- „Plankton“, als Parameter des seeintern gebildeten organischen Materials; die Zusammensetzung orientiert sich an MARTIN & KNAUER (1973). Es handelt sich dabei um Analysen von marinem Plankton, da leider keine Untersuchungen an limnischem Plankton zur Verfügung standen.
- „Pyrit“, Zusammensetzung angelehnt an HUERTA-DIAZ & MORSE (1992) und eigene, halb-quantitative Mikrosondenanalysen aus Laminit II.
- „Minerogener Detritus“, Zusammensetzung entsprechend den Analysen des Glazialsandes (A1), des Glazialtons (A2) und drei Schüttungen aus dem Kern STK8. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der oberen kontinentalen Kruste (WEDEPOHL 1995) als Indikator für ferntransportierte Stäube getestet.
- „Biogener Opal“, zur Abschätzung der Bioproduktivität der Kieselalgen. Die getesteten Zusammensetzungen stammen aus MARTIN & KNAUER (1973), sind aber, vor allem da das Hauptelement Si nicht zur Berechnung herangezogen werden kann, relativ unspezifisch. Ge-

ringe Mengen dieser Komponente werden daher vermutlich durch die Massenbilanz nicht „gefunden“. Erst der Eintrag größerer Opalmengen (bei gleichzeitig geringen Detrituskonzentrationen) fällt durch Fehlsummen auf und kann dann abgeschätzt werden.

- „Terrestrisches organisches Material“: je zwei Bodenproben unterschiedlicher Tiefe des Anmoorbodens und der Fließerde aus dem Seeried (Probenmaterial BRUNE 1996).
- 3 Analysen des Litoralsediments standen zur Verfügung, um die Einschwemmung von Ufermaterial zu rekonstruieren, erwiesen sich aber als geochemisch dem Calcit zu ähnlich, um von diesem in der Bilanz abgegrenzt zu werden. Analysen von biogenen Calciten allein (BISCHOFF et al. 1983) waren dagegen durch ihren hohen Mg-Gehalt unterschiedlich genug und wurden mehrmals eingesetzt.

Ein generelles Ergebnis der Massenbilanz ist, daß sich der Chemismus der verschiedenen Kernabschnitte durch die gewählten Modellzusammensetzungen rekonstruieren läßt, denn das Bestimmtheitsmaß liegt immer zwischen  $r^2=0,9999996$  und  $0,998$ . Eine der bronzezeitlichen klastischen Schüttungen (STK 5/3b 339,5-340cm) scheint in fast allen Sedimentabschnitten die beste Annäherung an den minerogenen Detritus darzustellen. Sie liefert bessere Ergebnisse als Ton (A2) und Sand (A1). Während der Jüngerer Dryas bzw. der Kalkmudde II (5.2.8) wird dagegen TOC-reicherer Detritus, vermutlich Bodenmaterial (Anmoorboden) bilanziert. Die Sr, Ba, Mn und Mg-Konzentrationen sind nicht allein durch die Detrituszufuhr zu rekonstruieren. Unterschiedlich starker Einbau ins Calcitgitter muß zusätzlich angenommen werden. Der Schwankungsbereich der Werte beträgt dabei: Mg: 2500-5000 mg/kg, Mn: 300-600, Sr: 400-1000 und Ba: 300-600

### 5.1.9 Anreicherungsfaktoren umweltrelevanter Metalle

Um eventuelle atmosphärische Umweltbelastungen durch Verhüttung während der pollenanalytisch dokumentierten Kulturphasen und in jüngerer Zeit nachzuweisen, können für umweltrelevante Metalle Anreicherungsfaktoren (*enrichment factor*: EF) bestimmt werden. Dies ist notwendig, da Metalle wie z.B. Cu, Co, Zn und Pb auch detritisch ins Sediment transportiert werden (Metall-Kurven verlaufen parallel zu den Al-, Ti-, Alkalien- und REE-Kurven) und um trotz unterschiedlicher Konzentrationen der Metalle vergleichbare Belastungswerte zu erhalten. Anreicherungsfaktoren berechnen sich nach der Formel:

$$EF_{Element} = \frac{\frac{Element_{Probe}}{konservatives Element_{Probe}}}{\frac{Element_{Background}}{konservatives Element_{Background}}}$$

EF-Werte größer 1 geben demnach Anreicherungen gegenüber dem geogenen, natürlichen Background an. Als konservative Elemente bieten sich Al, Ti oder die REE an, als Background können detritische Sedimente aus den unteren, anthropogen sicher unbelasteten Kernbereichen (Sedimenttypen A1 und A2) oder Schüttungslagen aus Phasen verstärkter Erosion im Einzugsgebiet verwendet werden (s. 5.1.1).

## 5.2 ZEITSCHIEBE I

Die Zeitscheibe I beinhaltet den Zeitraum von der ältesten Dryas bis ins Präboreal (14.500 - 10.500 cal. a BP, Abbildung 5.3) und damit das Ende der letzten Kaltzeit, die erste Erwärmung, den Kälterückschlag der Jüngeren Dryas und den Beginn der darauffolgenden, bis heute anhaltenden, holozänen Warmperiode. Das bedeutet, sie umfaßt den Zeitraum der stärksten klimatischen Veränderungen, die im Steißlinger See-Sediment, ungestört von anthropogenen Einflüssen, aufgezeichnet sind. Die Anwesenheit des Menschen beschränkt sich zu dieser Zeit im Bodenseeraum auf spätpleistozäne Jäger und Sammler bzw. auf eine ebenfalls nicht sesshafte mesolithische Bevölkerung.

Die Zeitscheibe I wird im Profundal-Kern STK8 durch den Glazialton (A2) am Kernende, die jahreszeitlich feinlaminierten Kalkmudden I und II (B und C) und die fast ausschließlich aus organischem Material bestehende Pollenmudde (D) vertreten. Die geochemischen Untersuchungen konzentrieren sich auf den Bereich der Pollenmudde und die Übergänge zum sich im Hangenden und Liegenden anschließenden Sediment, da ihre ungewöhnliche Ausprägung (s. 3.4) ungewöhnliche Bildungsbedingungen vermuten läßt. Dies entspricht dem Probenahme-Intervall 3 und den Kernzentimetern STK8/4b 469-484cm und STK8/5a 484,5-533cm, Kernfoto im Anhang). Der obere Teil der Kalkmudde II, der obere Teil der Pollenmudde (469-472,5cm) und

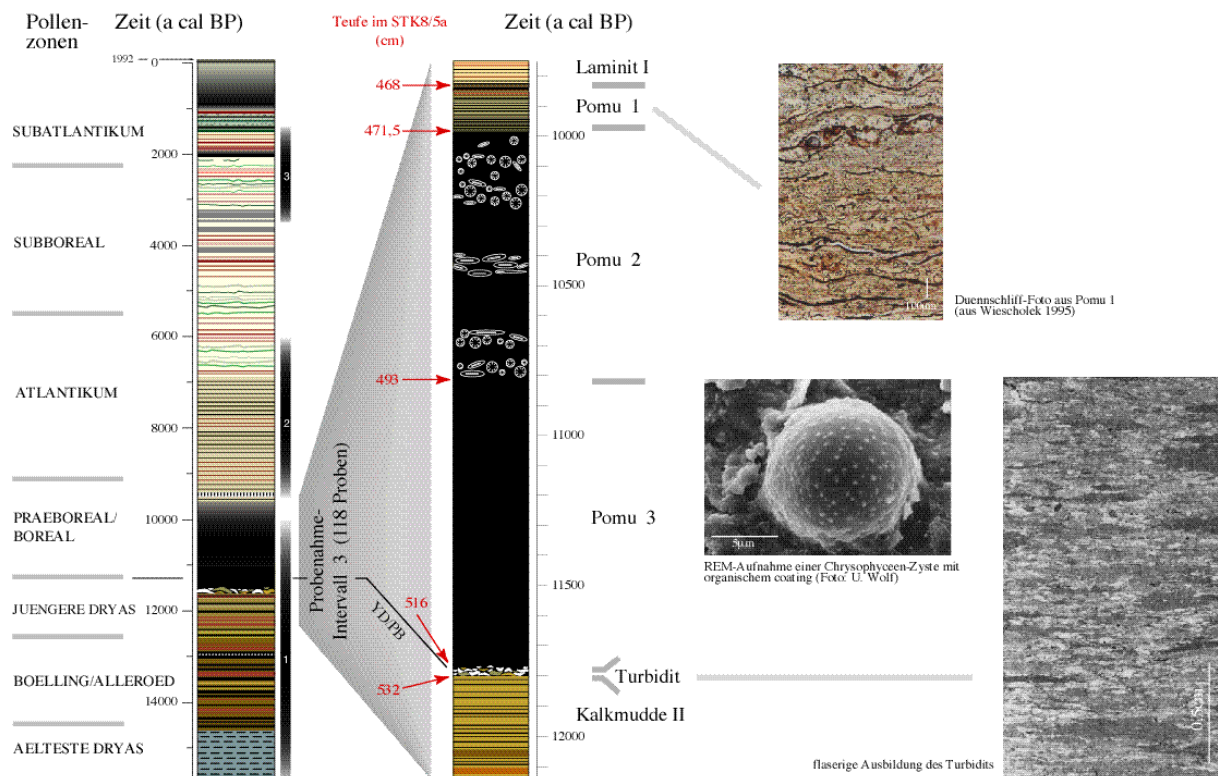


Abbildung 5.3: Darstellung des Probenahme-Intervalls 3 (Pomu = Pollenmudde)

der untere Teil des Laminit I (E) wurden dabei lagenweise mit einer zeitlichen Auflösung von 5-12 Jahren beprobt, während innerhalb des restlichen Teils der Pollenmudde aufgrund der makroskopisch nicht sichtbaren Schichtung meist Halbzentimeter-Proben genommen wurden. Sie umfassen jeweils etwa 25 Jahre. Geochemisch analysiert wurde jedoch in manchen Abschnitten nur jede zweite bis vierte Probe. Bisher wurde an der Pollenmudde noch keine Warvenzählung durchgeführt, obwohl dies vermutlich möglich wäre. Die Datierungen beruhen daher auf der Abschätzung der Sedimentationsrate (Wolf, unveröffentlicht) und sind sicher nicht so zuverlässig wie in den restlichen Kernabschnitten. Dies gilt ebenfalls für die mit ihnen berechneten Akkumulationsraten. Die weitere Unterteilung des Abschnitts beruht auf der Verteilung der sedimentären Hauptkomponenten (s. 5.2.1).

### 5.2.1 Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten

Bei der Darstellung der wichtigsten Sedimentkomponenten in den Dreiecksdiagrammen  $\text{CaCO}_3$ -organisches Material-Al-Silikat und  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SiO}_2$ calc-Al-Silikat (Abbildung 5.4; Berechnung siehe 5.1.4) lassen sich die Kalkmudde II, vier Einheiten der Pollenmudde (Pomu 1-4) und Laminit I klar voneinander unterscheiden:

- Kalkmudde II (12.100-11.810 cal a BP): kommt in der Mitte beider Diagramme zu liegen, d.h. enthält alle vier Komponenten Calcit, organisches Material, Al-Silikat und  $\text{SiO}_2$  in ähnlichen Proportionen. Das berechnete  $\text{SiO}_2$  teilt sich wahrscheinlich in detritisches  $\text{SiO}_2$  und biogenes  $\text{SiO}_2$  auf, da diese Proben zwischen den Al-Silikat-reichen Proben der nächsten Einheit und der  $\text{SiO}_2$ -Spitze des Dreiecks  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Al-Silikat liegen. Würde es sich nur

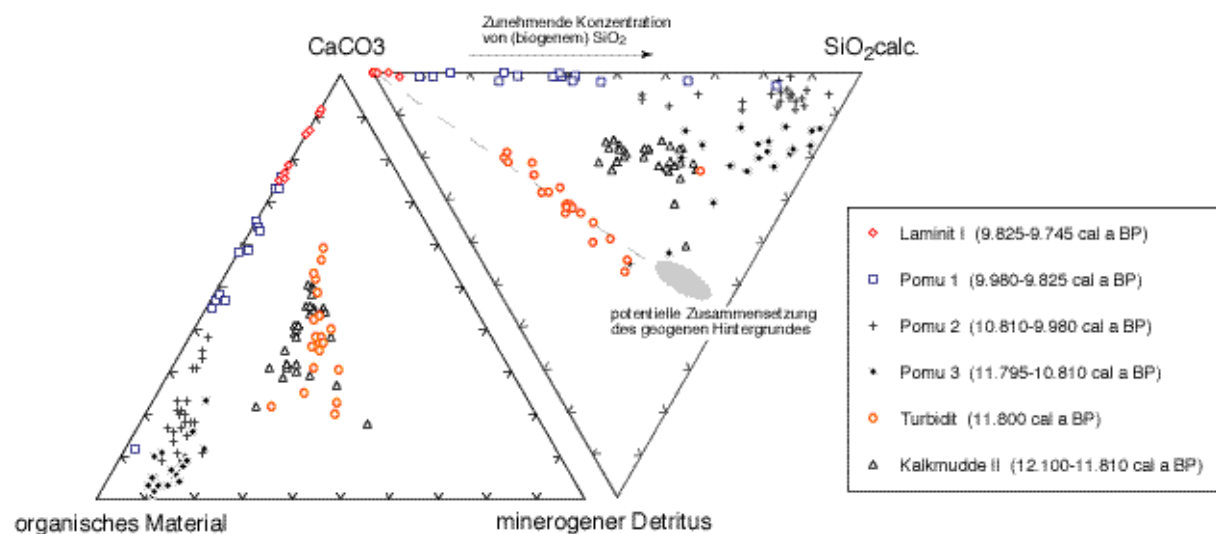


Abbildung 5.4: Ternäre Darstellung der sedimentären Hauptkomponenten

um detritisches  $\text{SiO}_2$  handeln, müßte ein deutlich  $\text{SiO}_2$ -reicherer Detritus als in Pomu 4 vorausgesetzt werden.

- Pomu 4 (11.810-11.795 cal a BP) besteht aus Calcit und organischem Material in variablen Anteilen und Al-Silikat mit einem Al-Silikat/ $\text{SiO}_2$ calc-Verhältnis von 1,9. Größere Beiträge von biogenem  $\text{SiO}_2$  sind nicht zu erwarten, da sie die klare Mischungsgerade von der Calcit-Spitze des Dreiecks auf diese Al-Silikat- $\text{SiO}_2$  Zusammensetzung (potentieller Detritus) sicher verschmieren würden. Pomu 4 wurde in der Dünnschliff-Analyse aufgrund seiner flaserigen Ausbildung als Turbidit angesprochen (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht). Er wird aus darstellerischen Gründen über 15 Jahre verteilt aufgetragen, obwohl es sich wahrscheinlich um ein kürzeres Ereignis handelt.
- Pomu 3 (11.795-10.810 cal a BP) setzt sich hauptsächlich aus organischem Material und biogenem  $\text{SiO}_2$  zusammen. Al-Silikat und Calcit sind nur in geringen Mengen vorhanden.
- Pomu 2 (10.810-9.980 cal a BP) ist in den Hauptkomponenten ähnlich wie Pomu 3 zusammengesetzt, allerdings mit noch geringerem Al-Silikat-Anteil
- Pomu 1 (9.980-9.825 cal a BP) besteht aus Calcit, organischem Material und biogenem  $\text{SiO}_2$
- Laminit I (9.825-9.745 cal a BP): Hauptbestandteil ist Calcit, organisches Material erreicht bis zu 30%.

### 5.2.2 Minerogener Detritus

Die Indikator-Elemente für anorganischen silikatischen Detritus Al, Ti, K, Na, Th und REE ([Abbildung 5.5](#) zeigt beispielhaft La, Ti, Al und die Akkumulationsrate von Al) verlaufen parallel zueinander und sind besonders hoch konzentriert in der Kalkmudde II und im Turbidit/Pomu 4. Zu Beginn von Pomu 3 (11.795 cal a BP) gehen sie stark zurück auf ein Niveau von etwa 0,5% Al, bei 10.810 cal a BP sinken sie nochmals auf Konzentrationen von ca. 2500 mg/kg Al ab und am Übergang Pomu 2/Pomu 1 findet ein weiterer Sprung zu Werten von nur noch 500 mg/kg Al statt.



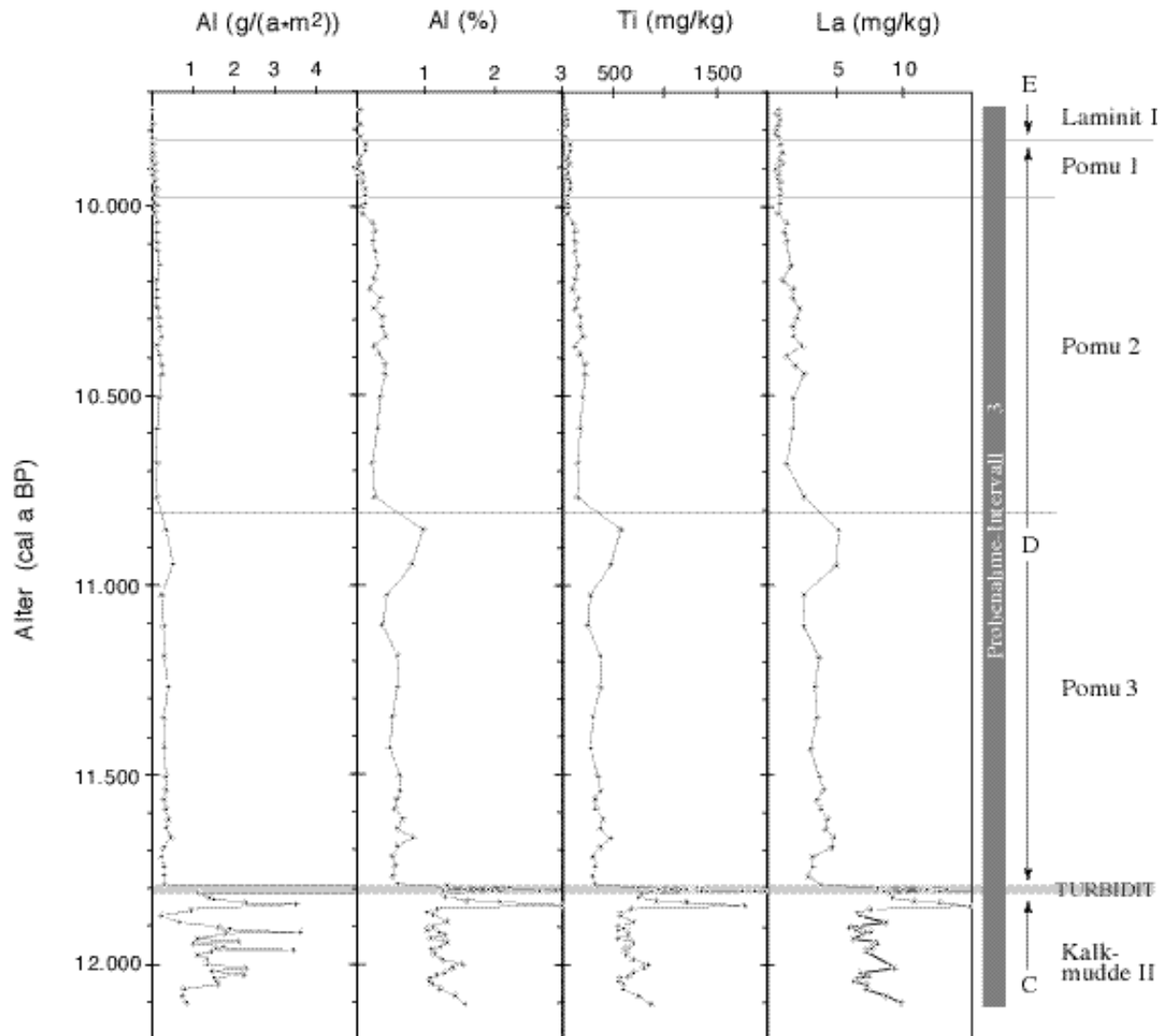


Abbildung 5.5: Al-Akkumulation und Konzentrationen von Al, Ti und La aufgetragen gegen das Alter (Pomu = Pollenmudde)

### 5.2.3 Fe- und S-Fixierung

Im ternären Diagramm Fe-S-TOC nach DEAN & ARTHUR (1989) liegen die Proben aus Laminit I, Pomu 1 und Pomu 2 (10.810-9.745 cal a BP) auf der Linie  $Fe/S = 0,87$  (Abbildung 5.6). Das bedeutet, daß alles Fe und der gesamte S in diesem Bereich im Pyrit fixiert sind, der Grad der Pyritisierung hoch bis vollständig ist, nahezu alles Fe verfügbar war und der limitierende Faktor für die Pyritbildung Fe war (s. 5.1.2).

Pomu 3, der Turbidit und die Kalkmudde II weisen dagegen höhere Fe/S-Verhältnisse auf. Dies ist für den Turbidit und die Kalkmudde II vermutlich auf detritisch eingetragenes, unreaktives Fe

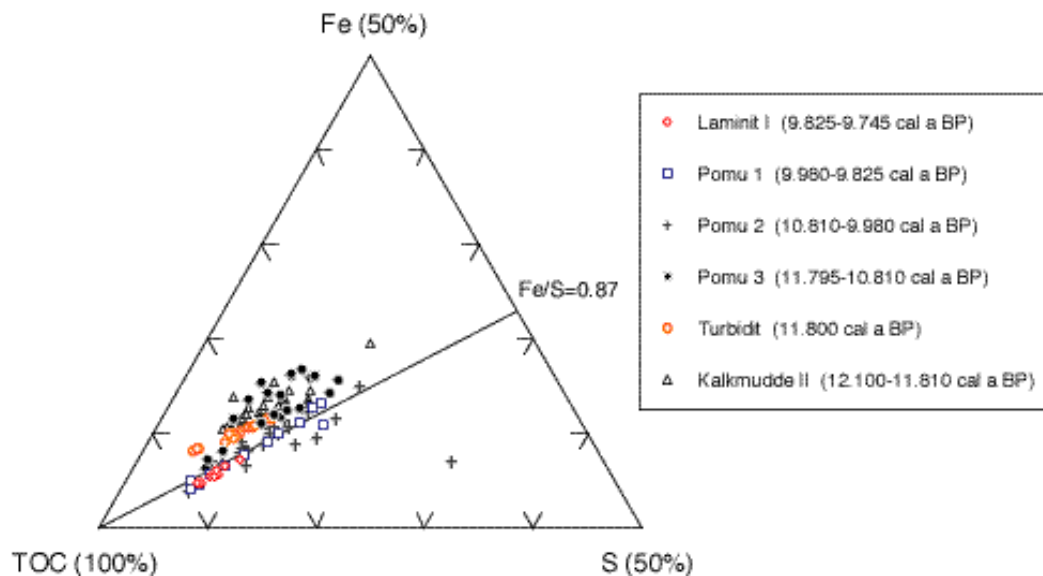


Abbildung 5.6: TOC-Fe-S-Diagramm nach Dean & Arthur (1989), (Pomu = Pollenmudde)

zurückzuführen, da Al, Ti und andere Detritus-Indikatoren in diesen Bereichen hoch sind. Für Pomu 3 ist dagegen noch eine, zusätzlich zum Pyrit und zum detritischen Fe vorhandene, Fe-Phase anzunehmen, da in Pomu 3 die höchsten Fe/S-Verhältnisse zu beobachten sind, jedoch nur geringe Konzentrationen an Detritus-Elementen. Für diese Erklärung spricht ebenfalls die gute Korrelation von Al mit den berechneten  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{calc.}$ -Werten (Berechnung 5.1.2) für den Turbidit und die Kalkmudde, während Pomu 3 bei fast konstanten Al-Konzentrationen sehr unterschiedliche, dazu unkorrelierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{calc.}$ -Werte zeigt (Abbildung 5.7). Die unterschiedlichen Steigungen der Ausgleichsgeraden für den Turbidit und die Kalkmudde II in diesem Diagramm weisen auf unterschiedliche Fe-Konzentrationen im Detritus hin.

Ungewöhnlich hohe Mn- und P-Konzentrationen innerhalb Pomu 3 und Korrelationen zwischen Mn und P bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{calc.}$  und P deuten dagegen für diesen Bereich eine Fixierung des Fe in Fe-Mn-Phosphaten an (Abbildung 5.7). Möglich wären beispielsweise Minerale wie Vivianit, Apatit oder Reddingit, röntgendiffraktometrisch ließ sich keine P-Phase identifizieren. Die Pyritbildung ist also innerhalb von Pomu 3 nicht Fe-limitiert gewesen. Ursache für das hohe Fe-Angebot könnte eine verstärkte Zufuhr von Fe-Oxidhydroxiden sein, die entweder aufgrund oxidischerer Verhältnisse auf die Sedimentoberfläche gelangen oder eine verstärkte Zufuhr von reduzierbarem Fe. Letzteres wäre z.B. durch Erosion von Bodenmaterial möglich. Ebenso vorstellbar wäre ein Leaching der unterlagernden Rutschmasse, die vermutlich Boden- und Litoralmaterial enthält und damit reich an leicht zu mobilisierenden Fe-Verbindungen sein sollte.

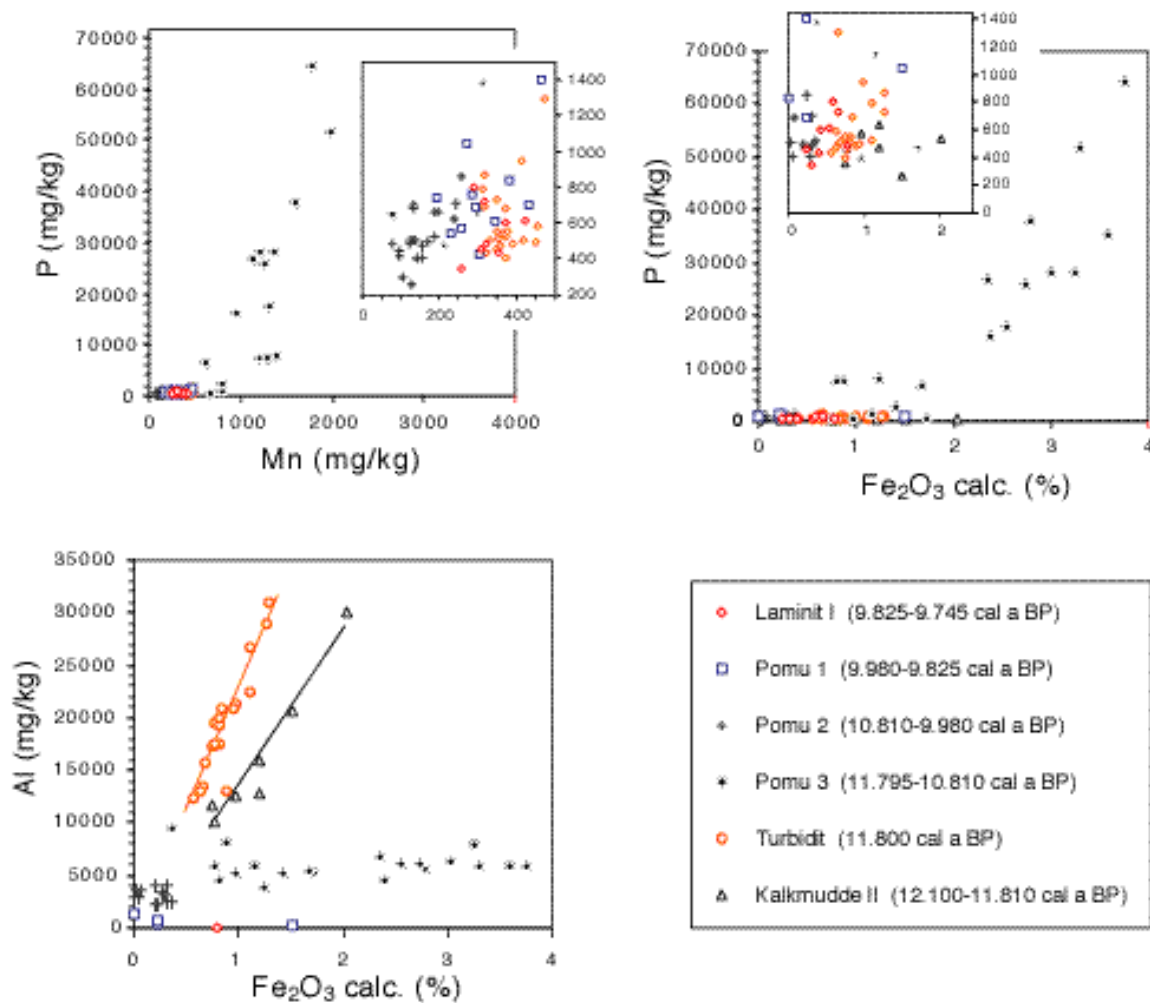


Abbildung 5.7: P vs Mn, P und Al vs berechnetes  $Fe_2O_3$  (Pomu = Pollenmudde)

## 5.2.4 Biogene Hauptkomponenten

### 5.2.4.1 Abschätzung des $SiO_2$ -Gehalts, biogenes $SiO_2$

Die Summe aller Hauptkomponenten (siehe 5.1.3.2) ist in [Abbildung 5.8](#) dargestellt. Zwischen 20 und 60% fehlen innerhalb der Pollenmudde und der Kalkmudde II bis zur vollen Summe, während Laminit I mit einer Summe von ca. 100% nahezu frei von  $SiO_2$  zu sein scheint. Die Zuweisung zu biogenem oder detritischem  $SiO_2$  wird im Diagramm  $CaCO_3$ -Al-Silikat- $SiO_2$  (5.2.1, [Abbildung 5.4](#)) deutlich und durch die  $SiO_2$ biogen-Berechnungen bestätigt. In der Darstellung der  $SiO_2$ biogen-Akkumulationsraten fällt der besonders hohe Eintrag der Kieselgerüste in Kalkmudde II auf.

Aus REM-Untersuchungen (WOLF 1994) ist bekannt, daß die Opalgerüste der Diatomeen und Chrysophyceen-Cysten in der Pollenmudde Rücklösungserscheinungen zeigen. Es ist also da-

von auszugehen, daß die geochemischen Abschätzungen eine Unterschätzung der ursprünglich sedimentierten Menge an biogenem  $\text{SiO}_2$  darstellen.

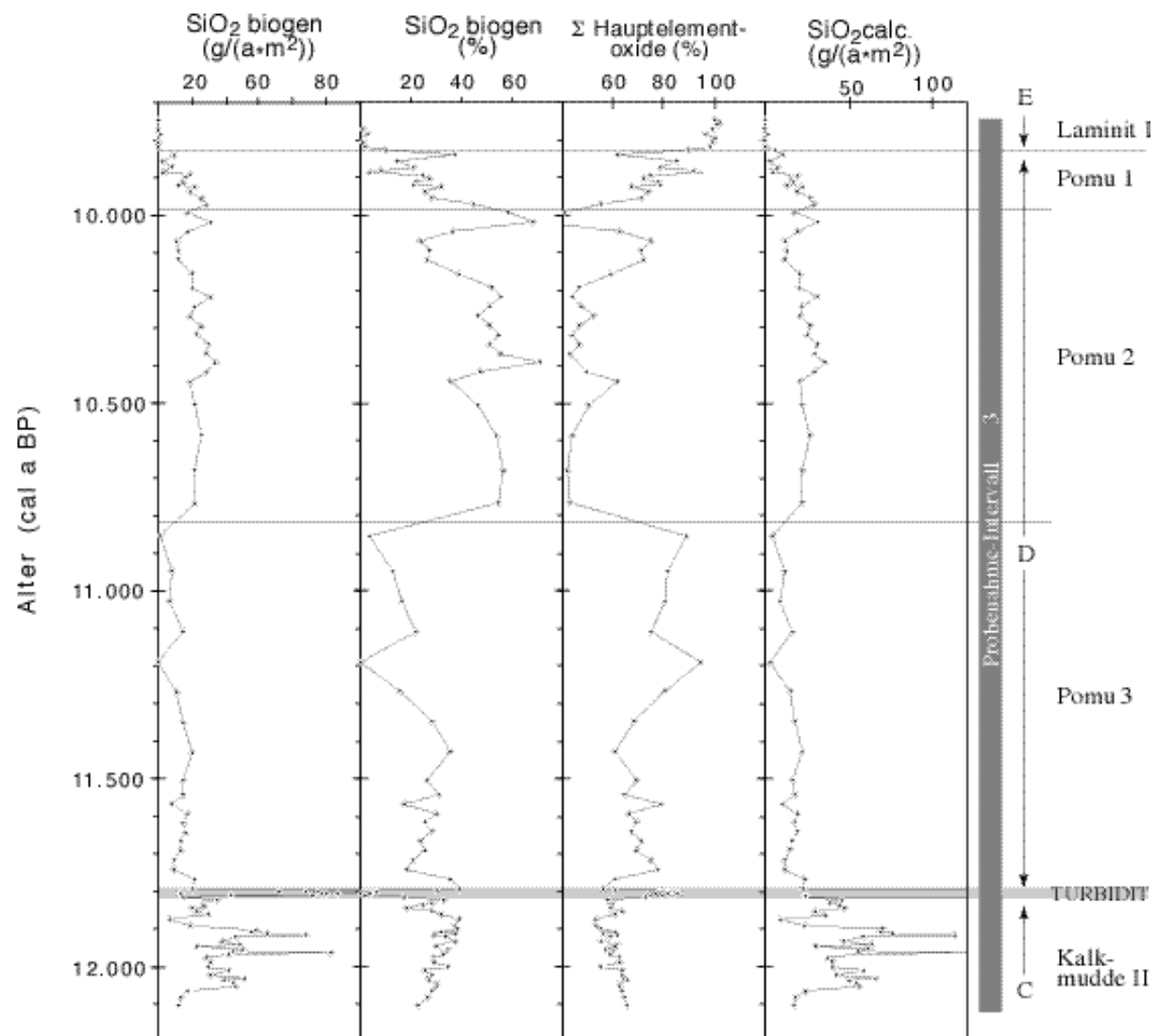


Abbildung 5.8: berechnete Parameter zur Abschätzung des  $\text{SiO}_2$  und des biogenen  $\text{SiO}_2$

#### 5.2.4.2 Calcit und organisches Material

In [Abbildung 5.9](#) und [Abbildung 5.10](#) ist die Verteilung der biogenen Hauptkomponenten durch Ca-, TIC- und TOC-Konzentrationen und -Akkumulationsraten im Profil dargestellt. Da die Gesamtakkumulationsrate über den ganzen Bereich relativ konstant ist ([Abbildung 5.10](#)), ähneln sich die Verläufe der sich entsprechenden Elementkonzentrationen und -akkumulationsraten. Auffallend hoch sind die TOC-Konzentrationen, die einen Anteil von 20-75 Gew.% organischen Materials am Gesamtsediment anzeigen. Die TOC-Akkumulationsraten liegen dagegen mit durchschnittlich  $12,5 \text{ g}/\text{yr}\cdot\text{m}^2$  im typischen Bereich für das jüngere Steißlinger See-Sediment ab

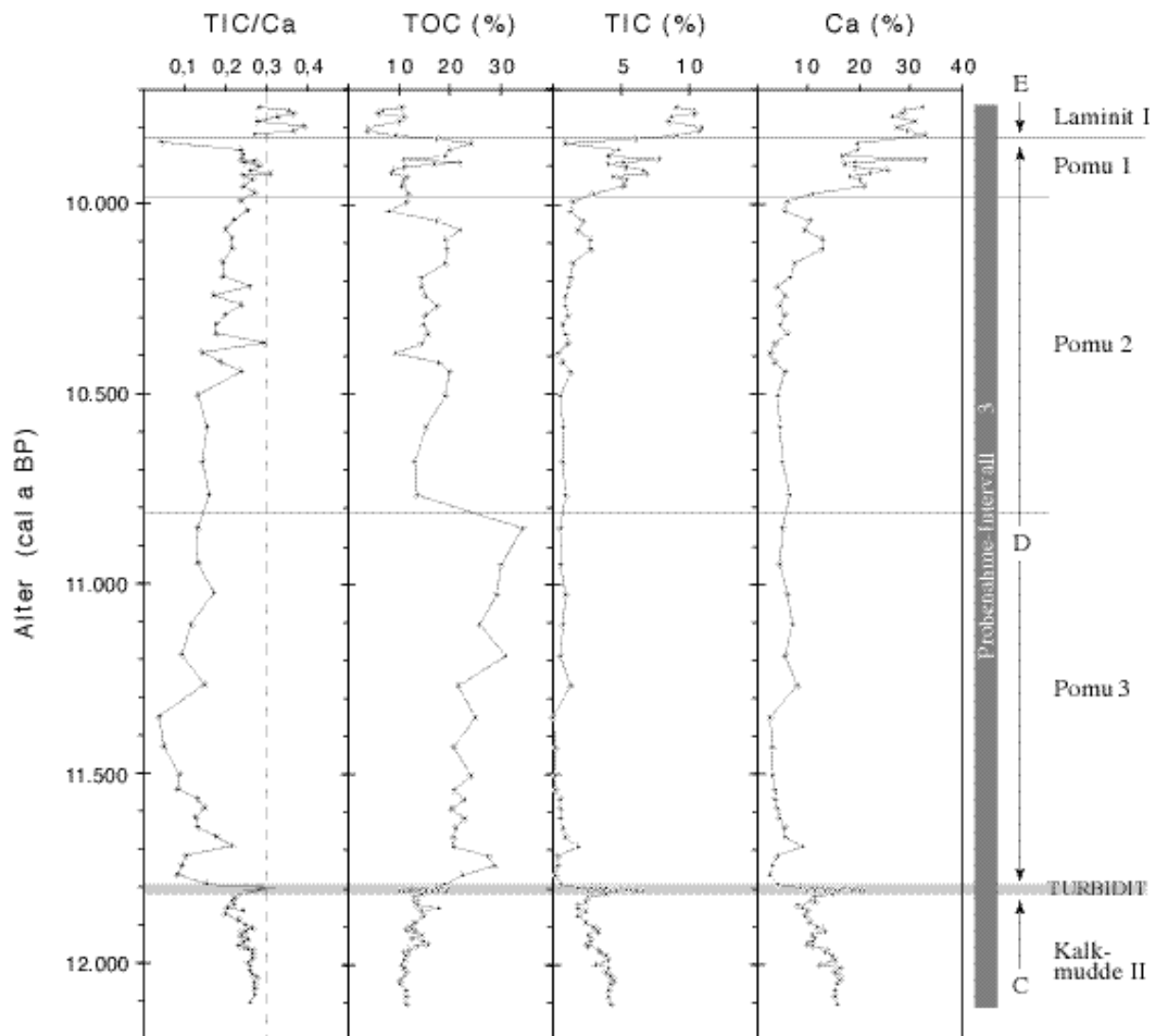


Abbildung 5.9: TIC/TOC-Verhältnis (die Linie bei 0,3 gibt das stöchiometrische TIC/Ca-Verhältnis des Calcits wieder), TOC-, TIC- und Ca-Konzentration aufgetragen gegen das Alter (Pomu = Pollenmudde)

ca. 2000 cal a BP, wenn auch deutlich über den Werten, die in Zeitscheibe II erreicht werden. Die Ca- und TIC-Akkumulationsraten der Pollenmudde sind deutlich niedriger als in allen anderen untersuchten Sedimenttypen. Dies wird z.B. in [Abbildung 5.11](#) deutlich. Bei relativ hoher seeinterner Produktion von organischem Material ist also entweder die Calcitfällung unterdrückt worden (Ca-Mangel, Hemmung der Kristallisation durch hohe Huminstoff- oder P-Konzentrationen im Epilimnion) oder die Calcite wurden in einem untersättigten Hypolimnion/Porenwasser nachträglich rückgelöst.

Die TOC-Akkumulation scheint also in diesem Abschnitt der einzige Produktivitätsindikator zu sein. Allerdings müssen die hohen TOC-Akkumulationen innerhalb der Kalkmudde II z.T. ter-

restrischem Eintrag zugeschrieben werden (siehe Massenbilanz) und zu kleineren Werten korrigiert werden. Erhöhte Paläoproduktivitäten werden demnach im Abschnitt 11.795-10.810 cal a BP (Pomu 3) erwartet.

Die Ca- und TIC-Kurven verlaufen parallel. Bildet man jedoch das Verhältnis TIC/Ca so sieht man, daß es in Pomu 2 und 3 nicht dem TIC/Ca-Verhältnis von 0,3 des Calcits entspricht (**Abbildung 5.9**). Stattdessen liegt es mit  $TIC/Ca = 0,05-0,3$  größtenteils deutlich darunter. (Mittels stichprobenartiger Wiederholungsmessungen der TIC- und Ca-Konzentrationen wurden systematische Fehler ausgeschlossen.) Dies ist nur durch eine zusätzliche Ca-Phase im Sediment zu erklären. Auffällig ist, daß die Bereiche mit zu niedrigem TIC/Ca alle geringe TIC- und Ca-Konzentrationen aufweisen. Ein Detritus mit ungewöhnlich hohen Ca-Gehalten ist als Ursache

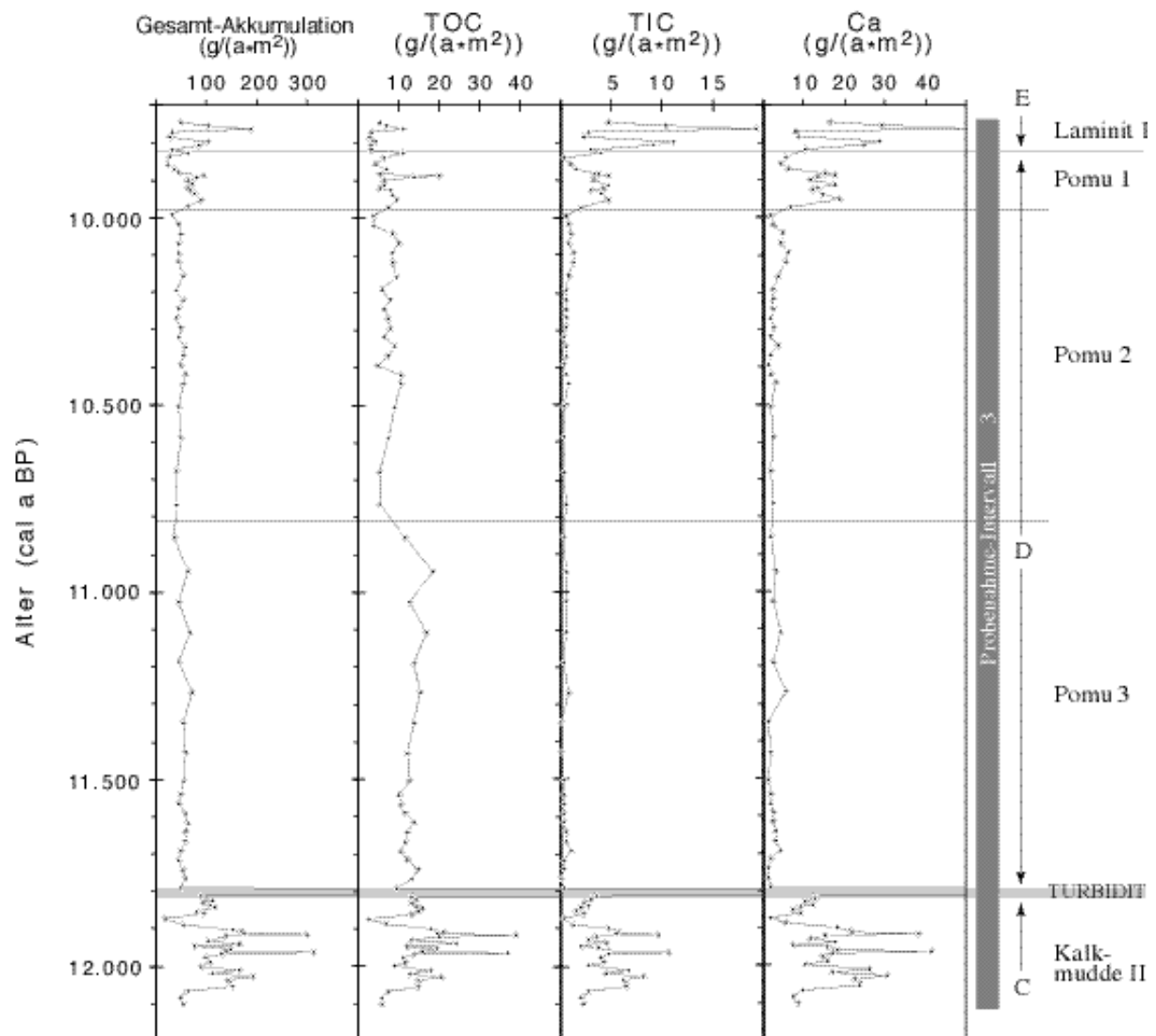


Abbildung 5.10: Gesamt-Akkumulationsrate und Element-Akkumulationen von TOC, TIC und Ca gegen das Alter aufgetragen

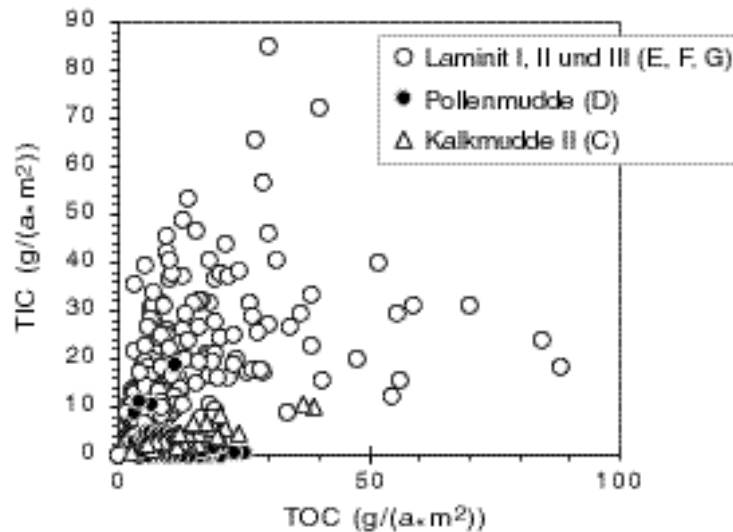


Abbildung 5.11: TIC- vs TOC-Akkumulationsraten der Proben aus Zeitscheibe I im Vergleich zu allen anderen untersuchten Kernbereichen

für die geringen TIC/Ca-Verhältnisse unwahrscheinlich, da zum einen der detritische Eintrag in diesen Bereichen nicht besonders hoch ist und zum anderen das Verteilungsmuster der detritustypischen Elemente demjenigen der restlichen Kernabschnitte ähnelt. Für eine authigene Fällung des Ca außerhalb des Calcits stehen keine anderen Bindungspartner wie  $\text{SO}_4$  oder  $\text{PO}_4$  zur Verfügung (letzteres nur in Pomu 3, siehe Massenbilanz). Denkbar wäre eine Fixierung in Ca-Oxalaten (Whewellit  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), da diese die Verbrennung bei  $530^\circ\text{C}$  (TIC-Bestimmung, s. 4.7) nicht überstehen oder eine Aufnahme/Sorption in/an das organische Material. Normales organisches Material baut Ca nur im Spurenbereich ein (MOORE & BOSTRÖM 1978, MARTIN & KNAUER 1973, ALBERTS & DICKSON 1985, VINOGRADOV 1953). Allerdings wird unter bestimmten Bedingungen, wie der Abwesenheit von mikrobieller Sulfat-Reduktion, beim Zerfall organischen Materials auch eine Ca-Fixierung in Form von Ca-Seifen, -Salzen und -Fettsäuren beobachtet (BERNER 1969). Bei der Bodenbildung auf Kalkstein sind ebenfalls Prozesse bekannt, bei denen Ca durch wasserlösliche organische Säuren aus dem Untergrund gelöst und als Ligninfragmente zurückgefällt wird. Dabei werden Konzentrationen von organisch gebundenem Ca im Prozentbereich erreicht (BOCHTER 1984, KÖGEL-KNABNER et al. 1988, ZECH et al. 1990).

Ähnliche Mechanismen könnten in der Pollenmudde (Pomu 3 und 2) zur Ca-Fixierung im organischen Material, -zusätzlich zum Calcit- und Detritus-Anteil,- geführt haben. Das hohe Ca-Angebot, das für solche Prozesse notwendig ist, könnte dem Porenwasser durch Calcitrücklösung zugeführt worden sein. Dies würde gleichzeitig erklären, warum der Ca-Überschuß nur in Sedimentabschnitten mit ungewöhnlich niedrigen Calcit-Akkumulationen auftritt. Die Karbonatlösung wäre durch organische Säuren und/oder  $\text{CO}_2$ -Zunahme im Porenwasser möglich.

Beispielsweise wäre denkbar, daß trotz hoher Bioproduktion keine anoxischen Bedingungen im Hypolimnion bzw. an der Sedimentoberfläche erreicht wurden und daher durch hohe Zerfallsraten der organischen Substanz große Mengen an  $\text{CO}_2$  oder organischen Säuren produziert werden konnten.

Eine solche Rückfällung gelöster organischer Verbindungen zusammen mit einem Teil des Ca könnte außerdem die Entstehung der im REM beobachteten organischen Coatings (WOLF-BROZIO, 1999 DFG-Abschlußbericht) in diesem Sedimentabschnitt erklären.

### 5.2.5 Terrestrisches organisches Material

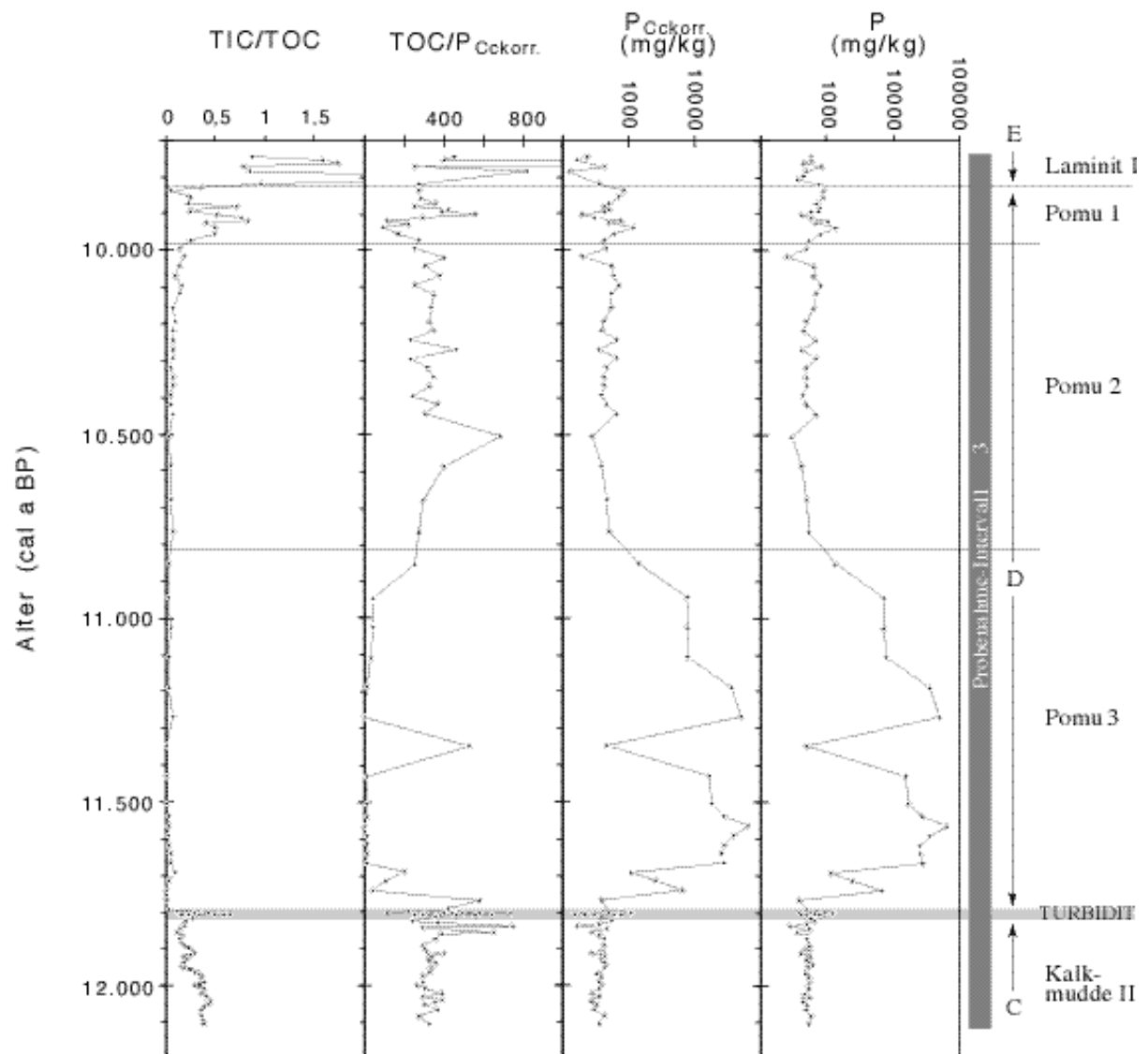


Abbildung 5.12: P-Konzentration, um den im Calcit vermuteten P-Anteil verminderte P-Konzentration ( $P_{\text{Cckorr.}}$ ), TOC/ $P_{\text{Cckorr.}}$ -Verhältnis und TIC/TOC-Verhältnis gegen das Alter aufgetragen (Pomu = Pollenmudde)



Relativ hohe TOC/PC<sub>corr.</sub> Verhältnisse von ca. 250 sprechen für einen vorhandenen, wenn auch nicht dominierenden Eintrag von terrestrischem organischen Material während des Ablagerungszeitraums der Pollenmulde und der Kalkmulde II ([Abbildung 5.12](#)). Dies wird durch die Beobachtung von größeren, strukturierten organischen Partikeln in den Dünnschliffen unterstützt (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht). Die extrem niedrigen TOC/P-Verhältnisse in Pomu 3 sind auf die ungewöhnlich hohe P-Fixierung in diesem Abschnitt ([5.2.3](#)) zurückzuführen und lassen hier keine Abschätzung über eine mögliche Änderung der Zusammensetzung des organischen Materials zu.

### 5.2.6 Hauptkomponenten-Analyse

Für das Probenahmeintervall 3 ([Abbildung 5.3](#)) erklärt eine 4-Faktorenlösung (varimax-Rotation der standardisierten Faktorladungen) 87% der beobachteten Gesamtvarianz.

Die Faktorladungen sind in [Tabelle 3](#) aufgeführt, die Faktorwerte sind in [Abbildung 5.13](#) dargestellt.

- **Faktor 1** beschreibt Zusammensetzung und Variation des anorganischen Detritus. Hohe Korrelationen mit diesem Faktor weisen die Elemente Al, K, Mg, Na, Ni, Ti, Li, Be, Co, Cs, REE, Th und Y auf. Deutlich schlechter korreliert sind dagegen Cu und Ba, Ba scheint auch noch mit der Carbonatfraktion ins Sediment gelangen (Faktor 2).
- **Faktor 2** ist deutlich negativ korreliert mit den Elementen TIC, Ca, Sr und Ba. Dieser Faktor gibt damit die Carbonatkomponente wieder. Positiv korreliert sind die Elemente S, TOC, Fe und Zn mit Faktor 2. Dies kann durch Pyritfällung und Sedimentation von organischem Material erklärt werden. Zn kann durch direkte biologische Aufnahme oder durch Sorbtion an die großen spezifischen Oberflächen der organischen Partikel an diese Phase gebunden sein (Sigg et al. 1987).
- **Faktor 3** erklärt die Variationen der Elemente Mn, P, Fe, und in geringerem Maße TOC (negative Korrelationen). Er beschreibt damit vermutlich die in der TOC-reichen Pomu 3 vorliegenden Fe-Mn-Phosphate.
- **Faktor 4** spiegelt durch negative Korrelationen den Verlauf der redoxsensitiven Elemente U und Mo wider.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist allerdings zu beachten, daß die Extraktion der Faktoren stark von dem plötzlichen und ausgeprägten Wechsel im Chemismus von Pomu 3 beeinflusst sein wird. Hier herrschten vermutlich Bedingungen, die nicht für das gesamte Probenahme-Intervall zutreffen (extreme P-Konzentrationen, Pyritbildung nicht Fe-limitiert). Aus diesem Grunde wurde eine zweite Hauptkomponentenanalyse ([Tabelle 4](#)) durchgeführt in die die Proben der Pomu 3 nicht mit einbezogen wurden. Die Faktoren dieser Analyse sollten die

*Tabelle 3: Faktorladungen der Hauptkomponentenanalyse am gesamten Probensatz des Probenahme-Intervalls 3*

	<i>Faktor 1</i>	<i>Faktor 2</i>	<i>Faktor 3</i>	<i>Faktor 4</i>
<i>S</i>	-0,19	0,56	-0,35	-0,20
<i>TIC</i>	-0,05	-0,95	0,15	-0,01
<i>TOC</i>	0,00	0,62	-0,52	-0,15
<i>Al</i>	0,96	-0,01	0,02	0,18
<i>Ca</i>	-0,04	-0,95	0,11	-0,14
<i>Fe</i>	0,12	0,58	-0,69	-0,14
<i>K</i>	0,96	-0,03	0,01	0,18
<i>Mg</i>	0,84	-0,47	0,02	0,13
<i>Mn</i>	-0,01	0,13	-0,94	0,00
<i>Na</i>	0,93	-0,10	0,01	0,21
<i>Ni</i>	0,75	-0,05	-0,17	0,00
<i>P</i>	-0,08	0,18	-0,86	0,07
<i>Sr</i>	0,15	-0,95	0,07	-0,12
<i>Ti</i>	0,95	-0,05	-0,01	0,19
<i>Li</i>	0,98	0,03	0,02	0,04
<i>Be</i>	0,98	0,05	0,03	0,03
<i>Co</i>	0,75	-0,23	0,16	-0,18
<i>Cu</i>	0,56	0,38	0,01	-0,46
<i>Zn</i>	0,21	0,70	0,00	-0,22
<i>Rb</i>	0,51	0,34	-0,03	-0,16
<i>Mo</i>	-0,37	0,29	-0,04	-0,73
<i>Cs</i>	0,99	0,03	0,04	0,05
<i>Ba</i>	0,60	-0,64	0,09	-0,30
<i>La</i>	0,99	-0,03	0,02	0,06
<i>Ce</i>	0,99	0,01	0,02	0,07
<i>Pr</i>	0,99	-0,02	0,02	0,06
<i>Nd</i>	0,99	0,02	0,02	0,06
<i>Sm</i>	0,99	-0,01	0,02	0,06
<i>Eu</i>	0,95	-0,19	-0,06	0,04
<i>Gd</i>	0,99	0,04	0,03	0,05
<i>Tb</i>	0,99	0,03	0,02	0,05
<i>Dy</i>	0,99	0,03	0,04	0,04
<i>Ho</i>	0,99	0,03	0,03	0,04
<i>Er</i>	0,99	0,03	0,03	0,04
<i>Tm</i>	0,99	0,00	0,01	0,04
<i>Yb</i>	0,99	0,00	0,04	0,02
<i>Lu</i>	0,99	0,01	0,05	0,05
<i>Th</i>	0,99	0,00	0,03	0,07
<i>U</i>	-0,22	-0,13	-0,02	-0,66
<i>Pb</i>	0,91	0,16	0,03	-0,02
<i>Erklärte Varianz</i>	25,08	5,42	2,62	1,71
<i>Anteil Gesamt v.</i>	0,63	0,14	0,07	0,04

„normalen“ Sedimentationsbedingungen der Pollenmudde außerhalb von Pomu 3 daher besser beschreiben. 3 Faktoren wurden extrahiert, die 83% der Gesamtvariation des Datensatzes erklären. **Faktor 1** charakterisiert wieder den detritischen Eintrag. **Faktor 2** beschreibt mit negativen Korrelationen die Zusammensetzung und Verteilung der Carbonatfraktion. Im Unterschied zur Hauptkomponentenanalyse am Gesamtdatensatz ist diesmal auch Mn mit diesem Faktor korreliert, was sowohl den Einbau von Mn in Calcit als auch die Fällung von Mn in Abhängigkeit der gefällten Calcitmenge nahelegt. Die gegenseitige Verdünnung von Calcit und organischem Material wird durch die positive Korrelation von TOC und Zn zum selben Faktor wiedergespiegelt. Da

Fe und S ebenfalls positiv mit Faktor 2 korreliert sind, scheint die Pyritfällung bevorzugt stattzufinden, wenn hohe Konzentrationen von organischem Material vorliegen, oder die Verdünnung durch das Karbonat nicht so hoch ist. **Faktor 3** stellt die parallele Sedimentation von Mo, U und P dar. TOC hat ebenfalls einen geringen Einfluß auf diesen Faktor. Die Korrelation des P zu diesem Faktor bzw. seine Bindung an eine der Sedimentkomponenten kann damit nicht erklärt werden.

*Tabelle 4: Faktorladungen der Hauptkomponentenanalyse am Probenahme-Intervall 3 ohne Einbeziehung der Proben aus Pomu 3*

	<i>Faktor 1</i>	<i>Faktor 2</i>	<i>Faktor 3</i>
<i>S</i>	-0,16	0,60	-0,31
<i>TIC</i>	-0,09	-0,94	-0,06
<i>TOC</i>	0,13	0,66	-0,48
<i>Al</i>	0,97	0,03	0,10
<i>Ca</i>	-0,06	-0,92	-0,27
<i>Fe</i>	0,36	0,66	-0,15
<i>K</i>	0,97	0,01	0,09
<i>Mg</i>	0,88	-0,42	-0,01
<i>Mn</i>	0,43	-0,62	-0,41
<i>Na</i>	0,95	-0,05	0,04
<i>Ni</i>	0,81	0,03	-0,21
<i>P</i>	0,04	-0,18	-0,71
<i>Sr</i>	0,15	-0,91	-0,22
<i>Ti</i>	0,96	-0,02	0,05
<i>Li</i>	0,98	0,06	0,09
<i>Be</i>	0,97	0,08	0,11
<i>Co</i>	0,75	-0,13	-0,01
<i>Cu</i>	0,54	0,40	-0,04
<i>Zn</i>	0,23	0,62	0,01
<i>Rb</i>	0,52	0,26	0,31
<i>Mo</i>	-0,40	0,31	-0,63
<i>Cs</i>	0,99	0,07	0,08
<i>Ba</i>	0,62	-0,56	-0,16
<i>La</i>	0,99	0,02	0,06
<i>Ce</i>	0,99	0,04	0,07
<i>Pr</i>	0,99	0,01	0,06
<i>Nd</i>	0,99	0,05	0,09
<i>Sm</i>	0,99	0,03	0,07
<i>Eu</i>	0,96	-0,16	-0,03
<i>Gd</i>	0,98	0,08	0,09
<i>Tb</i>	0,99	0,06	0,08
<i>Dy</i>	0,99	0,07	0,10
<i>Ho</i>	0,98	0,06	0,10
<i>Er</i>	0,99	0,06	0,09
<i>Tm</i>	0,99	0,03	0,07
<i>Yb</i>	0,99	0,04	0,09
<i>Lu</i>	0,98	0,05	0,11
<i>Th</i>	0,99	0,04	0,07
<i>U</i>	-0,21	-0,03	-0,59
<i>Pb</i>	0,90	0,15	0,17
<i>Erklärte Varianz</i>	25,54	5,51	2,22
<i>Anteil Gesamtv.</i>	0,64	0,14	0,06

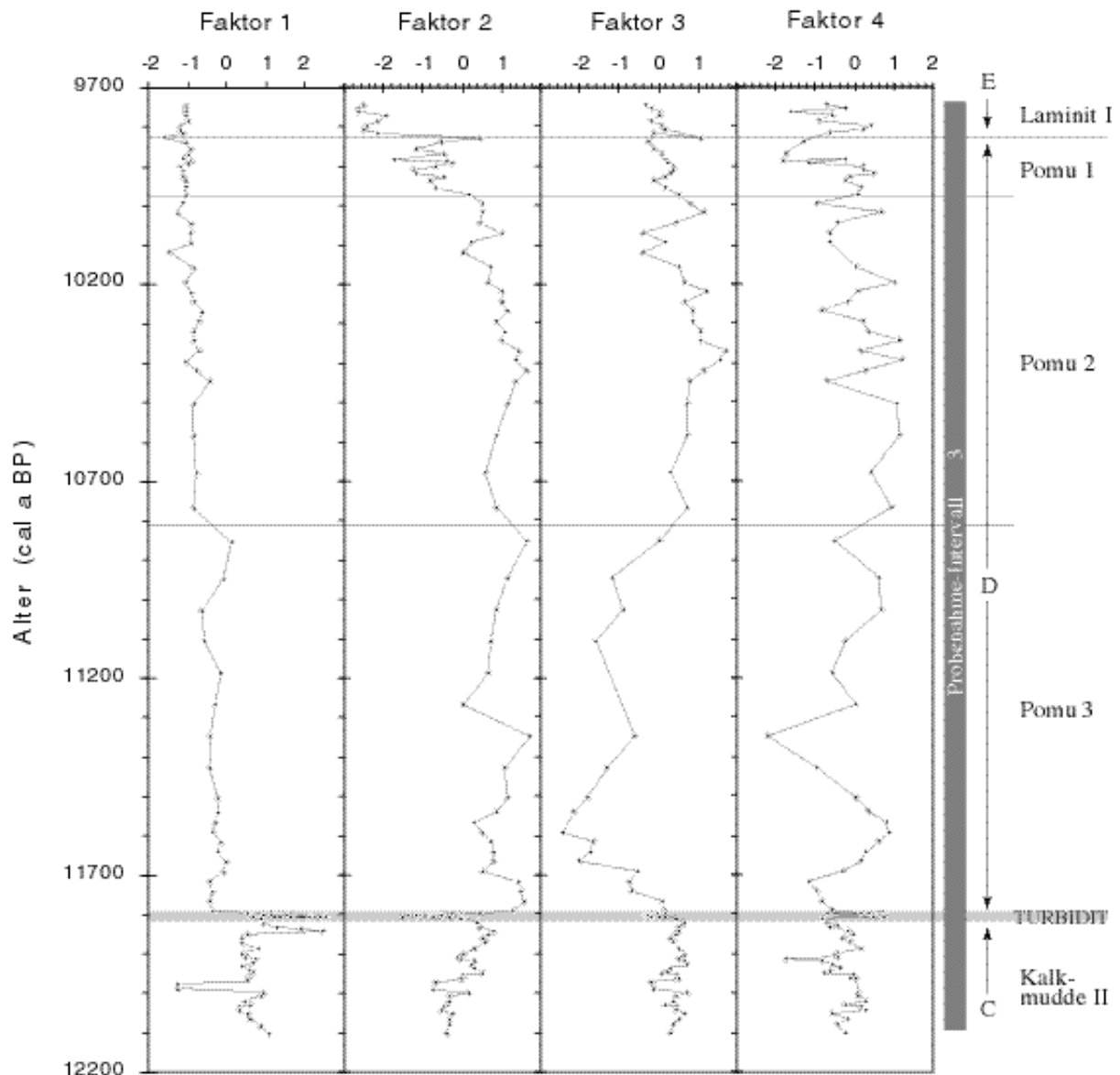


Abbildung 5.13: Faktorwerte der Hauptkomponentenanalyse am gesamten Probensatz der Zeitscheibe I, (Pomu = Pollenmudde)

### 5.2.7 Redox-sensitive Elemente

Die redox-sensitiven Elemente Fe, Mn, S, U und Mo (Abbildung 5.14 und 5.15) sind in diesem Abschnitt schwer zu interpretieren, da ihre Konzentrationen offensichtlich nicht nur vom Redoxzustand in der Wassersäule kontrolliert werden, sondern auch vom detritischen Eintrag. In Pomu 3 werden die Mn und Fe-Konzentrationen zudem durch die Bildung von Mn-Fe-Phosphaten hinsichtlich ihrer Redoxsensitivität verzerrt. Die Rücklösung oder verhinderte Fällung der Calcite innerhalb des Abschnitts Pomu 1 und 2 dürfte die Fixierung des Mn als Rhodochrositkomponente dagegen beeinträchtigen. Um trotzdem Aussagen treffen zu können, wurde S als Pyrit-Indikator benutzt, in der Annahme, das S nicht wie Fe zusätzlich durch mineralischen Detritus

und Phosphate in das Sediment eingetragen wird und ausschließlich als Pyrit gefällt wird. Statt der Mn-Konzentration wurde das Mn/TIC-Verhältnis interpretiert, da dieses vermutlich die Mn-Konzentration im Calcit wiedergibt und damit nicht von möglicher Rücklösung betroffen ist wie die Mn-Konzentration selbst (dabei wird vorausgesetzt, daß Mn tatsächlich in Karbonaten gebunden vorliegt und nicht etwa als MnS oder in wesentlichen Anteilen als Mn in Pyrit).

Das Mn/TIC-Verhältnis und die S-Kurve laufen ungefähr parallel (Abbildung 5.15): sie haben mittlere Werte in Kalkmudde II und im Turbidit, sehr hohe Werte in Pomu 3 (für Mn z.T. sicher durch Bindung an die dort vermuteten Phosphate zu erklären). In Pomu 2 sind sie immer noch hoch, um dann in Pomu 1 abzusinken auf das relativ niedrige Niveau von Laminit I.

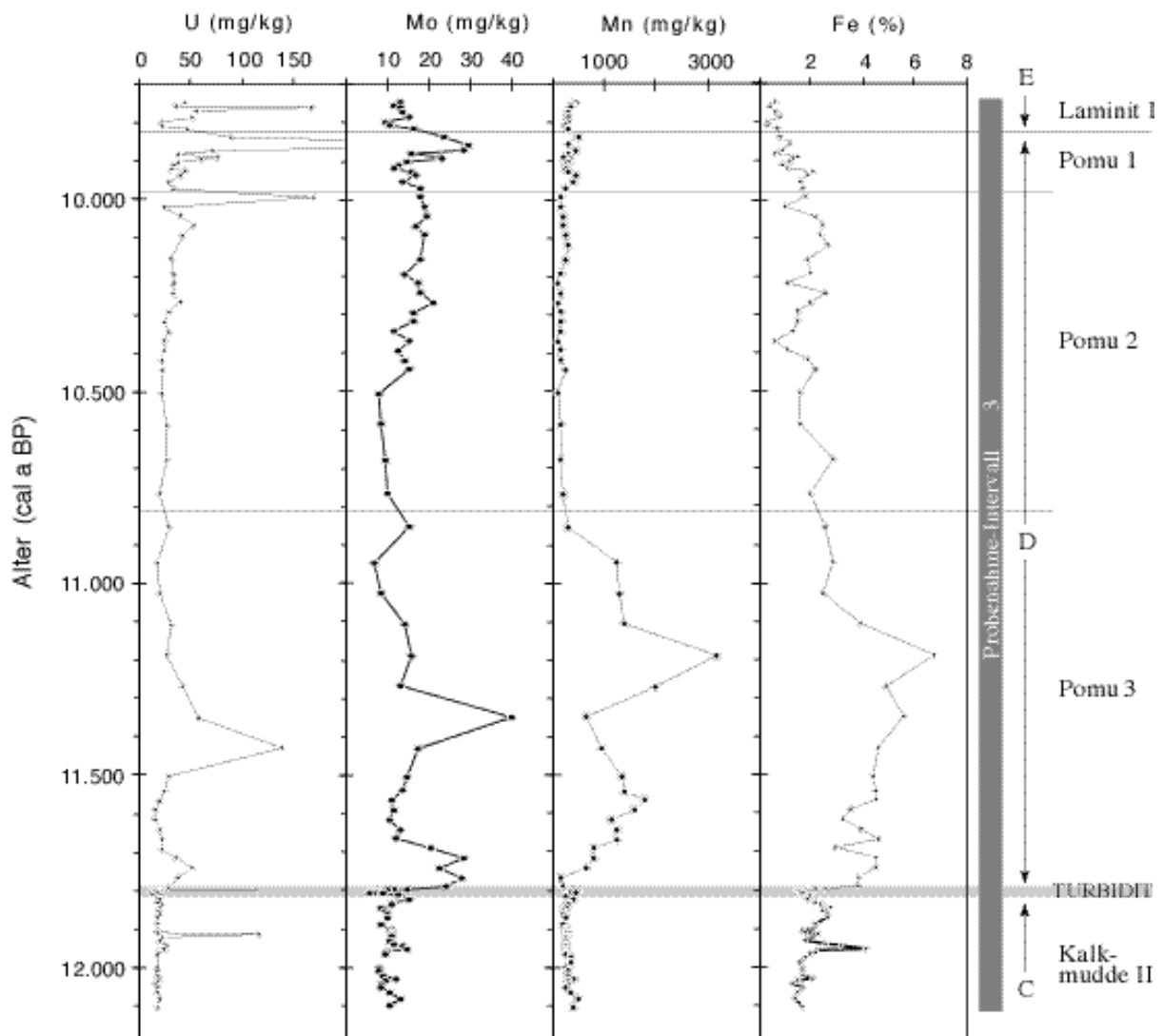


Abbildung 5.14: U-, Mo-, Mn- und Fe-Konzentration aufgetragen gegen das Alter (Pomu = Pollenmudde)

Mo und U verlaufen annähernd spiegelbildlich dazu: Sie weisen niedrige Werte für Kalkmudde II und den Turbidit auf, zeigen bis auf zwei Peaks bei 11.750 cal a BP und 11.450 (bzw. 11.370 für Mo) cal a BP niedrige Werte für Pomu 3 und den unteren Teil von Pomu 2, steigen aber ab dort, zwischen 10.450 (Mo) und 10.300 (U) cal a BP auf relativ hohe Werte an, die sie bis in den Laminit I beibehalten.

Die Parallelität der S und Mn/TIC- Kurven und die generelle Gegenläufigkeit zu den Mo und U-Konzentrationen läßt vermuten, daß auch in diesem Kernabschnitt grundsätzlich die gleichen Mechanismen zur Fe und Mn-Fixierung gelten wie im restlichen Kern: Sedimentation als Oxihydroxide, besonders unter oxischeren Bedingungen. Später erfolgt die diagenetische Fixierung von Fe als Sulfid bzw. von Mn als Rhodochrositkomponente im Calcit. Für eine Fällung der Pyrite schon aus der Wassersäule gibt es dagegen keine direkten Anzeichen. In diesem

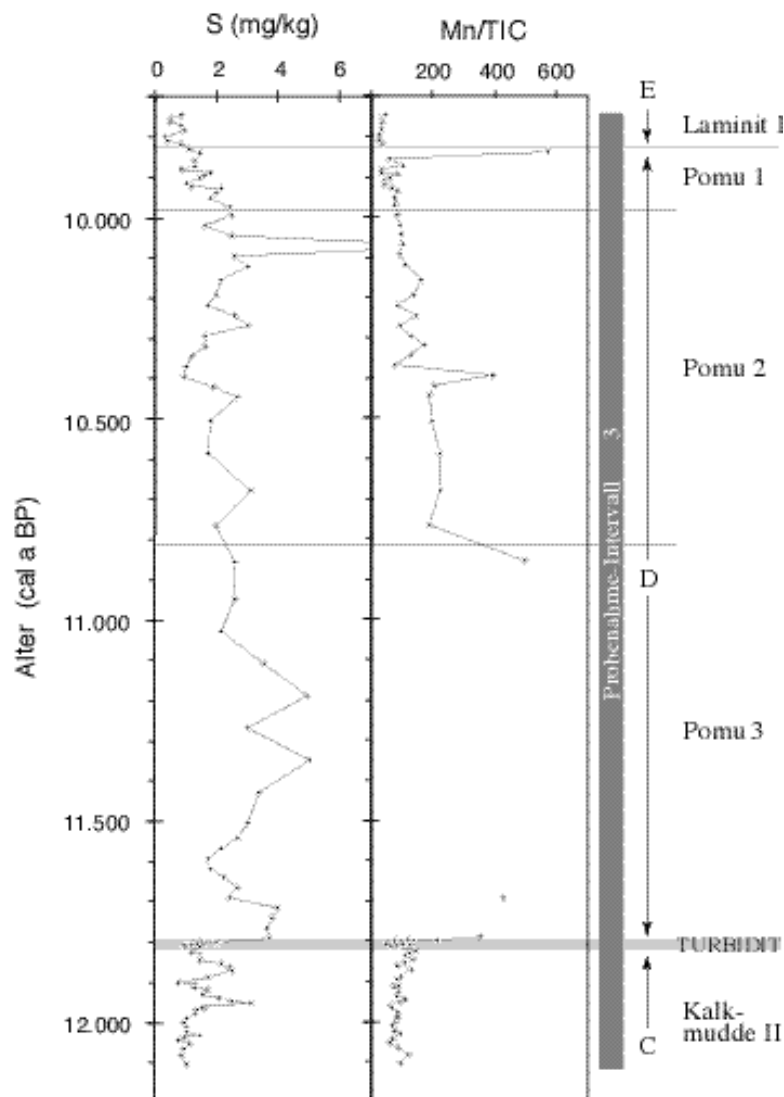


Abbildung 5.15: S- Konzentration und Mn/TIC-Verhältnis gegen das Alter (Pomu = Pollenmudde); in Pomu 3 ist sehr hohes Mn/TIC (außerhalb der Scala) durch "fehlende" Calcite bedingt

Fälle wären gegenläufige Kurven von Mn und S zu erwarten und eine Parallelität von S mit Mo und U. Für die Kalkmulde II lassen sich damit mittlere bis eher oxischere Bedingungen in der Wassersäule vermuten. Pomu 3 und der untere Teil von Pomu 2 scheint bis auf die beiden Bereiche bei 11.750 und 11.370 bzw. 11.450 cal a BP (Mo und U-Peaks) ebenfalls unter eher oxischeren Verhältnissen entstanden zu sein. Erst zwischen 10.450 und 10.300 cal a BP, wenn die Mo- und U-Konzentrationen ansteigen aber das Mn/TIC-Verhältnis und die S-Konzentration sinken, scheint sich allmählich eine stabile thermische Schichtung mit anoxischem Hypolimnion im See auszubilden.

Dieses Ergebnis ist überraschend, da für die Pollenmulde aufgrund der bisherigen Beobachtungen (starke TOC-Anreicherung, Carbonatarmut) eine extreme Eutrophierung und extrem anoxische Bedingungen angenommen wurden. Dies muß nun relativiert werden. Die ungewöhnlich hohen TOC-Konzentrationen kommen hauptsächlich durch fehlende Calcitgehalte zustande, denn „nur“ hohe bis durchschnittliche TOC-Akkumulationen sprechen weder für außergewöhnlich hohe Bioproduktion noch für außergewöhnlich gute Erhaltung (5.2.4.2). In anderen Kernabschnitten (z.B. Laminit III, Kalkmulde III) führen vergleichbare Paläoproduktivitäten ebenfalls nicht zu Hypereutrophierungen, die mit Calcitrücklösung oder ungewöhnlich anoxischen Bedingungen verknüpft sind. Eine Schichtung, die sich aus laminierten Bereichen aber auch wiederkehrenden homogenen Lagen zusammensetzt, wurde bei der Dünnschliffmikroskopie im Bereich von 504,5-473cm, d.h. in Pomu 3 und 2 entdeckt (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht). Die Ausbildung der Homogenite wird durch Bioturbation bei regelmäßiger Durchmischung der Wassersäule gedeutet. Das bestätigt den aufgrund der Spurenelemente vermuteten, eher oxischeren Charakter der Wassersäule zu dieser Zeit.

Sind diese Annahmen richtig, dann liegt mit der Kalkmulde II und der unteren Pollenmulde (Pomu 3 und 2) ein Sedimenttyp vor, der trotz hoher Bioproduktion unter zumindest zeitweilig oxischer Wassersäule gebildet wurde. Die Zerfallsrate des organischen Materials war also vermutlich höher als in den durchgehend laminierten Sedimentabschnitten und wird im Vergleich zu diesen unterschätzt, wenn die TOC-Akkumulationsrate allein als Indikator verwendet wird. Hohe Dekompositionsraten könnten außerdem zu hohen CO<sub>2</sub> Konzentrationen (oder zur Bildung organischer Säuren) im Porenwasser geführt haben und damit für eine Rücklösung der Calcite verantwortlich sein.

### 5.2.8 Massenbilanz

Um die verschiedenen Sedimentkomponenten zu quantifizieren und Annahmen wie die z.B. Fällung der Fe-Mn-Phosphate in Pomu 3 zu testen, wurde wie in 5.1.8 beschrieben eine multiple Regressionsanalyse durchgeführt. Es wurde versucht die anhand der Hauptelemente unterschiedenen Kernabschnitte (5.2.1) Kalkmulde II, Pomu 4-1 und Laminit I in ihrer Zusammensetzung

für die Haupt- und einige Spurenelemente zu rekonstruieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.16 dargestellt, die Modellkomponenten und die gemittelten Zusammensetzungen dieser Kernabschnitte sind in Tabelle 15 im Anhang angegeben.

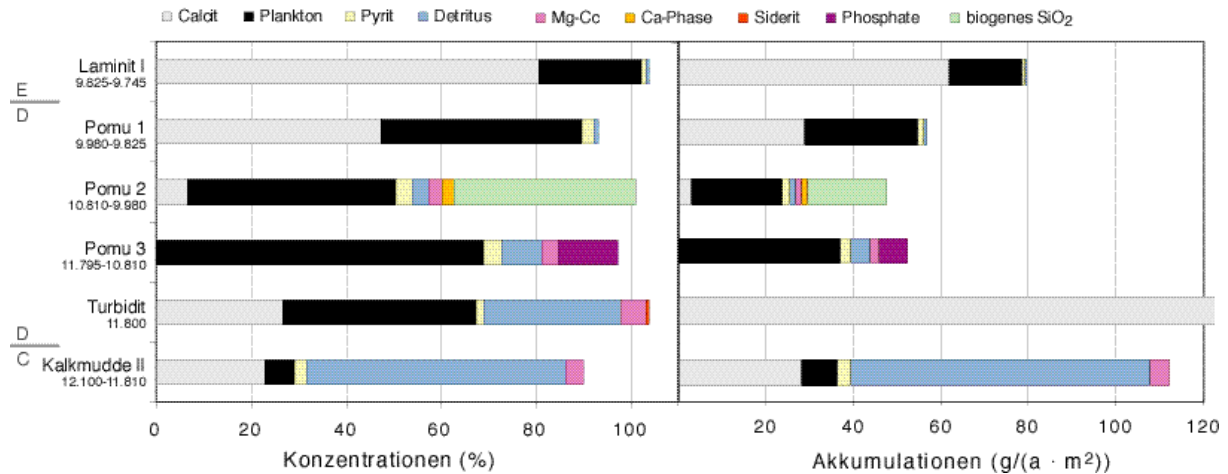


Abbildung 5.16: Ergebnis der Massenbilanzrechnung für die Zeitscheibe I, (Pomu = Pollenmude)

**Kalkmudde II** läßt sich am besten mit einer Mischung aus Calcit (23%), planktonischem organischem Material (6%), Pyrit (2,6%) und Detritus (55%) beschreiben. Als Detritus-Zusammensetzung lieferte der obere Anmoorboden, d.h. ein sehr TOC-reiches Material die besten Ergebnisse. Um die hohen Mg-Konzentrationen der Kalkmudde zu erklären muß entweder eine hohe Mg-Konzentration im Calcit (20000mg/kg) angenommen werden oder eine Dolomit-Komponente (0,5%) zugefügt werden. Ebenso möglich wäre aber auch etwa 1% eines Mg-Calcits. Dolomiteintrag unabhängig vom sonstigen Detritus oder Dolomit-Bildung im See erscheinen unwahrscheinlich. Auch gibt es keinen Grund von einer starken Erhöhung der Mg-Konzentration im Calcit auszugehen. Mg-Calcite sind jedoch typisch für biogen gebildete Calcite, sie könnten durch Erosion von litoralem Sediment in das Profundal gelangen. Aus diesem Grund wird in der Bilanz die Mg-Calcit-Lösung vorgestellt.

Die aus diesen Proportionen berechnete Zusammensetzung zeigt allerdings deutlich zu hohe Werte an K und besonders Mn, Na und P. Das könnte entweder bedeuten, daß die verwendete Detrituszusammensetzung nicht genau stimmt, oder daß diese Elemente nach dem Eintrag als Bodenmaterial, unter Einfluß der Wassersäule im Seetiefsten zurückgelöst wurden.

Die Zusammensetzung des **Turbidits** läßt sich als 27% Calcit, 41% Plankton, 1,5% Pyrit, 29% Detritus, 0,5% Siderit und 5,5% Mg-Calcit berechnen. Die Schüttung bei 339,5-340cm im STK8/3b stellt den „passendsten“ Detritus dar. Ohne Siderit als Fe-Komponente würde ein zu hoher Pyritgehalt berechnet, was zu überhöhten S und zu niedrigen Fe-Konzentrationen in der



berechneten Sedimentzusammensetzung führen würde. An Stelle des Mg-Calcits könnte auch ein Dolomit treten, oder eine allgemein höhere Mg-Konzentration im Calcit.

In **Pomu 3** verschwindet der Calcit ganz, demgegenüber stehen 69% an planktonischem Material. Der Pyritanteil ist mit 4% relativ hoch, die Detritus-Komponente (Schüttung, STK8/3b 339,5-340cm) geht dagegen mit 8% deutlich zurück. Um die extrem hohen P, Fe und Mn-Konzentrationen in Pomu 3 zu erklären, werden etwa 11-14% Phosphate benötigt. Rechnerisch kommen dafür z.B. Mischungen aus Vivianit, Carbonat Fluorapatit, Lipscombit, Mitridatit oder amorphen Fe-Ca-Phosphaten, wie sie aus anderen Sedimenten bekannt sind, in Frage. Wird kein Apatit eingesetzt, muß eine zusätzliche Ca-Phase (s.u. wie in Pomu 2) bilanziert werden. Allerdings reichen die Mn-Konzentrationen der verwendeten Modell-Phosphate noch nicht aus, um die beobachteten Mn-Konzentrationen dieses Sedimentabschnitts zu rekonstruieren. Es ist allerdings bekannt, daß Phosphate auch sehr viel mehr Mn in ihr Gitter aufnehmen können. Die relativ hohe Mg-Konzentration kann durch Mg-Calcit (4%) erzeugt werden.

Die Rekonstruktion von **Pomu 2** gestaltet sich aufgrund des geringen TIC/Ca-Verhältnisses schwierig. Generell können die mittleren Konzentrationen dieses Abschnitts recht gut durch 6,5% Calcit, 44% Plankton, 3,5% Pyrit, 3% Detritus (Schüttung 339,5-340cm) und 0,3% Mg-Calcit wiedergegeben werden. Allerdings ist dabei die Summe aller Komponenten sehr gering und es wird viel zu wenig Ca erzeugt. Eine Summe von etwa 100% kann durch Hinzufügen von biogenem Opal (48%) erreicht werden. Aber für eine zusätzliche Ca-Phase steht weder „überschüssiges“ Phosphat noch Sulfat zur Verfügung. Theoretisch wäre eine Silikatphase (da Si nicht gemessen) denkbar, aber sie dürfte kaum Al enthalten, was diese Möglichkeit unwahrscheinlich macht. Ca kann durch Adsorption und Zersetzungsprozesse auch an organisches Material gebunden werden (vergl. 5.2.4.2). Allerdings müßte, um die Ca-Konzentration in Pomu 3 zu bilanzieren, extrem viel (etwa 5%) Ca in das organische Material eingebaut werden. Die Fixierung des Ca kann daher nicht zufriedenstellend erklärt werden. In der Bilanz wird es als reine Ca-Phase dargestellt und erreicht 2%.

Die Zusammensetzung von **Pomu 1** kann durch die Mischung von 47% Calcit, 42% Plankton, 2,5% Pyrit und 1% Detritus (Schüttung 339,5-340cm) dargestellt werden. Die Mg Konzentrationen des Sediments werden ab jetzt ohne Mg-Calcit erreicht.

Die Zusammensetzung von **Laminit I** kann durch 81% Calcit, 22% Plankton, 1% Pyrit und 0,6% Detritus (Schüttung 339,5-340cm) errechnet werden. Ein besseres Ergebnis wird erzielt, wenn die Sr-Konzentration des Modell-Calcits auf 1000mg/kg erhöht wird.

### 5.2.9 Zusammenfassung und Diskussion für die Zeitscheibe I

Die Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen im Probenahmeintervall 3, (ca. 12.100-9745 cal a BP) sind in Abbildung 5.17 zusammengefaßt und werden hier mit Daten aus der organischen Geochemie (ZINK in Vorb.), den Pollen- (LECHTERBECK in Vorb.) und Dünnschliffanalysen (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht) verglichen und diskutiert.

- Der obere Teil der Kalkmudde II, d.h. der älteste hier untersuchte Abschnitt, repräsentiert das Ende der Jüngeren Dryas. Neben der relativ geringen Akkumulation von epilimnisch gefällten Calciten, biogenem Opal und dem seeinternen organischen Material dominiert der Detritus mit mehr als 50% die Sedimentzusammensetzung. Es handelt sich vermutlich um ein an organischem Material sehr reiches Boden- oder Moormaterial (Massenbilanz). Das kann darauf hinweisen, daß aufgrund geringer Vegetationsbedeckung Boden direkt durch Wind und/oder Regen in den See eingetragen werden konnte. Palynologische Daten zeigen eine zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossene Bewaldung, was diese Interpretation generell stützt. Andererseits könnte das Material aus dem verlandenden Seeried stammen. Dies würde bedeuten, daß mit Ende der Kalkmudde II, und damit mit dem Ende der jüngeren Dryas die Verbindung von See zu Seeried abbrach, da von nun an anderer, TOC-ärmerer

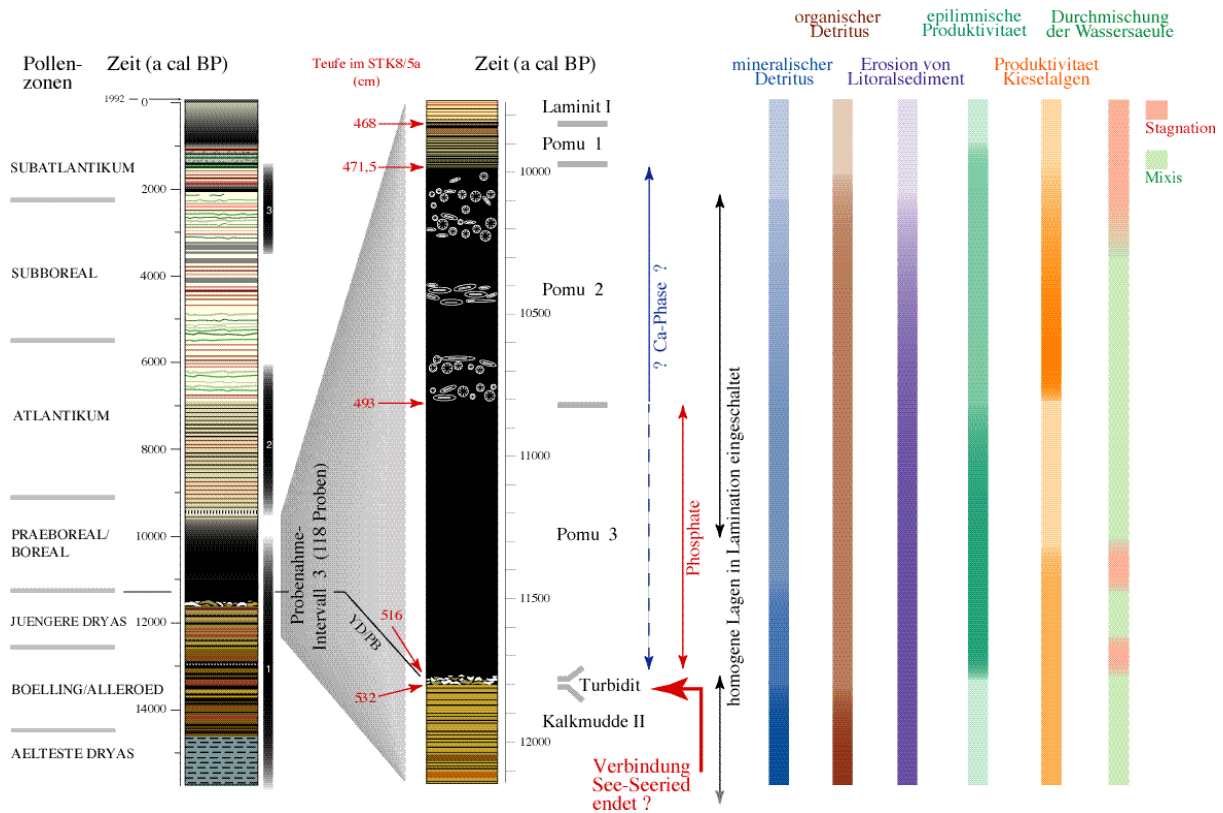


Abbildung 5.17: Interpretation der geochemischen Ergebnisse aus Zeitscheibe I. Homogene Bereiche nach Wolf-Brozio (Dünnschliff-Mikroskopie, DFG- Abschlußbericht) eingetragen

Detritus in den See gespült wurde. Der Seespiegel müßte unter die Höhe des heutigen Weges zwischen See und Ried gefallen sein. Dieser Weg markiert nach BRUNE (1996) und WOLF-BROZIO (1999, DFG-Abschlußbericht) einen Schotterkörper und damit eine natürliche Schwelle zwischen beiden Becken. Seeoberfläche und Flachwasserbereich wären dabei schlagartig verringert worden, was wiederum Auswirkungen auf die Ökologie des Sees, Nährstoffeintrag, Produktivität, Temperatur und Evaporation gehabt hätte. Eine Seespiegelabsenkung ist außerdem vermutlich durch klimatische Ursachen wie anhaltende Trockenheit und/oder Verringerung der Quellschüttung bedingt. Im Pollendiagramm ist zu dieser Zeit allerdings kein Anstieg von typischen Moorpflanzen wie *Sphagnum* zu erkennen. Ein besonders starker Anstieg der Birkenpollen (Moorbirken) als lokale Besonderheit könnte dagegen auf Moorbildung an der Grenze Jüngere Dryas/Präboreal hinweisen (LECHTERBECK in Vorb.).

- Die Spurenelementverteilung in der Kalkmudde II spricht für eine Wassersäule mit kleinem oder instabil ausgeprägtem, anoxischen Hypolimnion. Dies wird durch die im Dünnschliff beobachteten (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht), regelmäßig auftretenden homogenen Lagen (Bioturbation) innerhalb der Laminite bestätigt. Grund dafür könnten starke Winde bzw. gute Angriffsmöglichkeiten für diese in einer nur schwach bewaldeten Landschaft sein und/oder ein niedriger Seespiegel.
- Auf die Kalkmudde folgt ein Turbidit, der sich aus seeinternem Material, Ufersediment und Detritus zusammensetzt. Seine Entstehung (Erdbeben etc.) vor ca. 11.800 cal a BP ist noch ungeklärt.
- Danach beginnt die Pollenmudde (Sedimenttyp D). 70-42% organisches Material gegenüber nur 47-2% Calcit erklären die schwarze Farbe des Sediments. Die Akkumulationsraten zeigen einen hohen Flux von organischem Material ( $20-35\text{g/a} \cdot \text{m}^2$ ), wie es für die anthropogen beeinflussten Sedimente ab 2000 cal a BP typisch ist. Mit nur  $2-30\text{g/yr} \cdot \text{m}^2$  liegt jedoch eine extrem geringe Calcit-Akkumulation vor. Nicht eine außergewöhnlich hohe Bioproduktion oder besonders gute Erhaltung des organischen Materials scheinen also für die Ausbildung der Mudde verantwortlich zu sein, sondern hauptsächlich die geringe Akkumulation der Calcite.
- Die geringen Calcitgehalte in Pomu 3 und -2 (11.795-10.000 cal a BP) (bzw. 10.810-10.000 cal a BP falls in Pomu 3 Ca-Phosphat als zusätzliche Ca-Phase angenommen wird, siehe Massenbilanz) werden begleitet von TIC/Ca-Verhältnissen  $<0,3$  bzw. hohen Ca-Konzentrationen, die sich nicht durch Carbonat-, Phosphat- oder Sulfatfällung oder Ca-Silikat-Eintrag erklären lassen. Rücklösung der Calcite durch organische Säuren und/oder  $\text{CO}_2$  aus dem Dekompositionsprozeß und nachfolgender Einbau des Ca in rückgefälltes, organisches Material scheint die Ursache dafür zu sein und kann möglicherweise gleichzeitig die im REM sichtbaren, organischen Coatings auf allen Partikeln erklären. Ihre Bildung,

bzw. die Rücklösung der Calcite kann damit als Hinweis auf hohe Zerfallsraten gedeutet werden.

- Die Bioproduktivität steigt mit Beginn der Pollenmudde stark an. Dies wird zunächst durch die hohe Akkumulation von seeinternem organischen Material angezeigt, und ab 10.810 cal a BP zusätzlich durch extrem hohe Akkumulationen von Diatomeen und Chrysophyceen-Gerüsten. (Ergebnisse der organisch geochemischen Untersuchungen sind hier widersprüchlich. Extraktausbeuten, HI und C/N-Verhältnisse sprechen für ein insgesamt vorwiegend aquatisch dominiertes organisches Material, jedoch sind die relativen Änderungen der Parameter gering und z.T. gegenläufig. Das könnte darin begründet sein, daß diese Indikatoren sowohl von der Herkunft des organischen Materials beeinflußt werden als auch von deren Erhaltungszustand. Ansteigende seeinterne Produktivitäten und gleichzeitig hohe Dekompositionsraten beeinflussen die genannten Parameter dabei in entgegengesetzte Richtungen.) Darin scheint sich die schnelle Erwärmung im Präboreal, wie sie aus den Isotopenprofilen (MAYER & SCHWARK 1999, VON GRAFENSTEIN 1999) bekannt ist, widerzuspiegeln.
- Die Spurenelemente und Dünnschliffbeobachtungen (WOLF-BROZIO, 1999, DFG-Abschlußbericht) sprechen trotz der hohen Bioproduktion erst ab 10.450-10.300 cal a BP für eine kontinuierliche und stabil ausgeprägte thermische Schichtung des Wasserkörpers mit anoxischem Hypolimnion. Äußere Umstände wie z.B. Wind, gute Windangriffsmöglichkeiten durch geringe Bewaldung, ein niedriger Seespiegel oder geringe Sommertemperaturen müssen vorher für Durchmischung und Sauerstoffzufuhr verantwortlich gewesen sein.
- Der Detrituseintrag nimmt im Verlauf der Pollenmudde immer weiter ab, bis er ab ca. 10.000 cal a BP kaum noch spürbar ist. Dies ist vermutlich auf die fortschreitende Bewaldung und die Ausbreitung der Hasel (s.u.) im Zuge dieser Erwärmung zurückzuführen.
- Hohe Mg-Konzentrationen seit der Kalkmudde bis ca. 10.000 cal a BP können am besten durch die Anwesenheit von Mg-Calciten erklärt werden. Diese sind typisch für die biogen gebildeten Calcite der Muschel- und Schneckenschalen. Diese Interpretation wird durch die direkte Beobachtung von Schalenresten in den Dünnschliffen unterstützt. Ihr Auftreten kann auf die Einschwemmung von Litoralmaterial zurückgeführt werden und würde dann für einen niedrigen Seespiegel mit freigelegtem, leicht erodierbarem Ufersaum sprechen und damit niederschlagsarme Zeiten anzeigen.
- Gegen Ende der Pollenmudde (10.450-10.300 cal a BP) stellt sich eine stabile und kontinuierliche thermische Schichtung im See ein, die zur Ausbildung einer sichtbaren Lamination, mit noch hohem organischen Beitrag aber auch deutlichem Kalkanteil führt. Es gibt keine Anzeichen mehr für den Eintrag von Litoralsediment und auch die Zufuhr von mineralischem Detritus ist mit ca 1% sehr gering. Da die Meromixie auch hier nicht durch eine Erhöhung der Produktivität hervorgerufen wird, muß die Ursache wiederum in äußeren Gege-

benheiten gesucht werden. Ein Seespiegelanstieg würde sowohl die zurückgehende Erosion des Ufermaterials als auch die Ausbildung eines anoxischen Hypolimnions unterstützen. Außerdem beginnt zu dieser Zeit die massenhafte Ausbreitung der Hasel, die zu einer dichten Verbuschung der bisher lichten Kiefer- und Birkenwälder führte (LECHTERBECK in Vorb.). Dies kann zusätzlich die Angriffsmöglichkeit des Windes auf den See verringert haben.

- Mit dem Laminit I gehen die Akkumulationen von organischem Material und Kieselgerüsten nochmals zurück und die epilimnische Calcitfällung beginnt ab hier die Lamination zu dominieren. Eingeschränkte Nährstoffzufuhr durch eine stratifizierte Wassersäule und geringerer Detrituseintrag bei gleichzeitiger Erhaltung der Calcite bedingen diesen Sedimenttyp.
- Der untere Teil der Pollenmudde (11.795-10.810 cal a BP, Pomu 3) enthält ca. 10% Ca-Fe-Mn-Phosphate. Das heißt, die für den See typische Fe-Limitierung hinsichtlich der Pyritbildung wurde aufgehoben. Das „überschüssige“ Fe wurde möglicherweise durch den unterlagernden Turbidit in Form von leicht reduzierbaren Fe-Oxihydroxiden aus Boden- oder Litoralmaterial in das Sediment eingetragen. Die Oxihydroxide wurden während der Ablagerung der folgenden Schichten aus der Rutschmasse gelöst, mit dem vorhandenen Schwefel z.T. sulfidisch gebunden, konnten aber, nachdem der S verbraucht war, in Phosphaten fixiert werden.

### 5.3 ZEITSCHIEBE II

Zeitscheibe II reicht von 9500 bis 6000 cal a BP und umfaßt damit das Ende des Boreals und das Atlantikum. Sie repräsentiert das postglaziale Wärmeoptimum (mit seinem ersten Höhepunkt um ca. 7000-6000 cal a BP, SCHÖNWIESE 1995) und den beginnenden Einfluß des Menschen. Die geochemischen Untersuchungen beschränken sich auf das Ende dieser Zeitscheibe (ca. 8200-6200 cal a BP), das im Sedimentkern STK8 dem Übergang von Laminit I (E) zu Laminit II (F) entspricht (Probenahme-Intervall 4, Kernfoto im Anhang). Der gesamte Abschnitt konnte aufgrund seiner deutlichen Lamination lagenweise beprobt werden. Die zeitliche Auflösung ist mit ca. 13 Jahren/Probe jedoch höher als in Zeitscheibe III, da die Sedimentakkumulation in diesem Abschnitt gering ist, und kleinere Proben nicht genügend Material für die Analytik geliefert hätten. Die Datierungen beruhen in diesem Bereich auf  $5^{14}\text{C}$ -Altern und der Warvenzählung (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht).

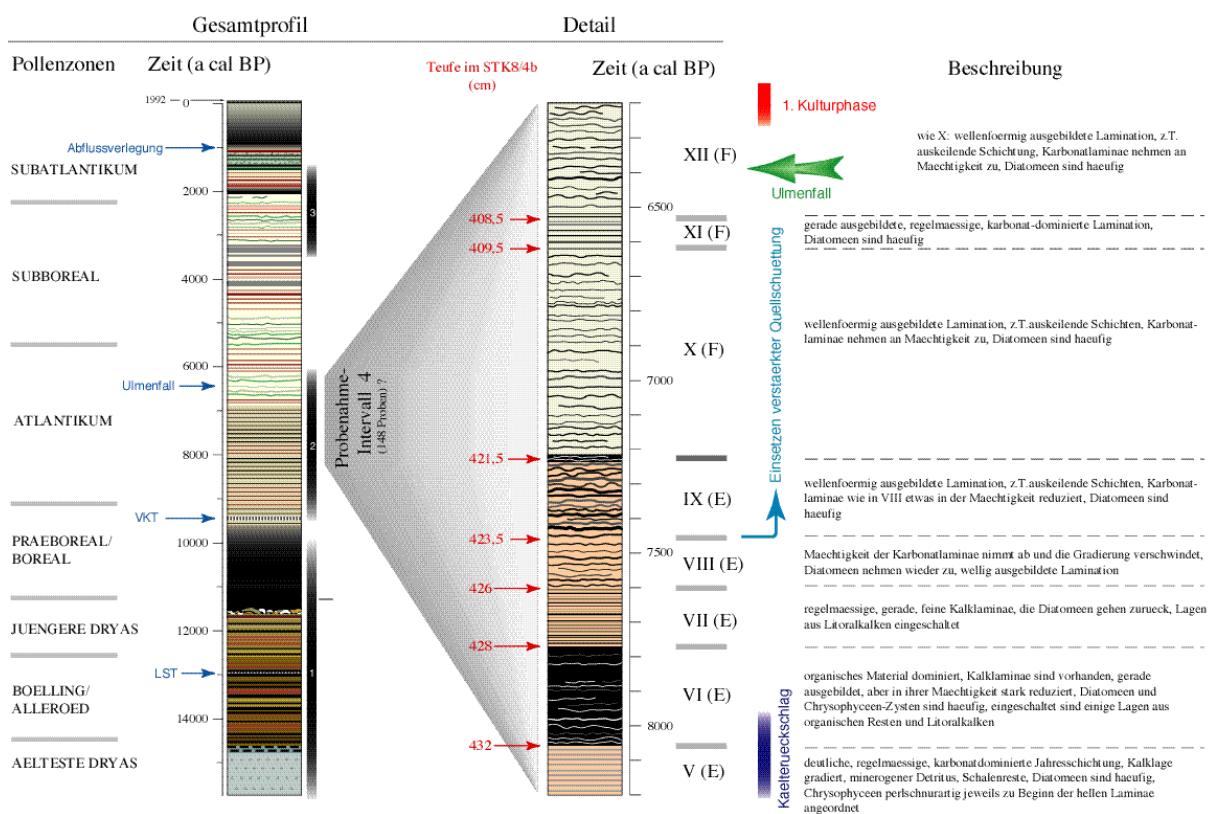


Abbildung 5.18: Darstellung des Probenahme-Intervalls 4

Der Abschnitt umfaßt mehrere makroskopisch sichtbare Sedimentationswechsel (WIESCHOLEK 1995, WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht), deren Entstehung untersucht werden soll, eine um 8200 cal a BP vermutete Kaltphase (v. GRAFENSTEIN et al. 1999, v. GRAFENSTEIN et al.

1998, O'BRIEN et al 1995, CHAPPELLAZ et al. 1993, STAGER & MAYEWSKI 1997, ALLEY et al 1997) und den Ulmenfall. Zudem beobachten MAYER & SCHWARK (1999) bei ca 7500 cal a BP einen deutlichen Wechsel in der Isotopenzusammensetzung des organischen Materials und der Carbonate, den sie durch Beginn oder Verstärkung der Quellschüttung in den See deuten. Am Ende des Probenahme-Intervalls liegt die erste, noch schwach ausgeprägte Kulturphase, die im Pollendiagramm (LECHTERBECK 1996) ausgemacht werden kann. Die Unterteilung des Abschnitts in 8 Einheiten orientiert sich an der petrographischen Einteilung und Benennung von WIESCHOLEK (1995): „Typ V“ (8.200-8.055 cal a BP), „Typ VI“ (8.055-7.775 cal a BP), „Typ VII“ (7.775-7.600 cal a BP), Typ VIII (7.600-7.465 ca a BP), „Typ IX“ (7.465-7.200 cal a BP), „Typ X“ (7.200-6.615 cal a BP), „Typ XI“ (6.615-6.530 cal a BP), „Typ XII“ (6.530- 6.210 cal a BP). Eine Beschreibung der Einheiten [Abbildung 5.18](#) zu entnehmen.

### 5.3.1 Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten

Die Darstellung der Hauptkomponenten in den Diagrammen  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SiO}_2$ calc-Al-Silikat und  $\text{CaCO}_3$ -organisches Material-Al-Silikat ([Abbildung 5.19](#), Berechnung [5.1.4](#)) macht deutlich, daß die Zusammensetzung des Sediments in diesem Abschnitt vorwiegend durch die Mischung von Ca-Karbonat und organischem Material bestimmt wird. Hinzu kommt ein geringer Eintrag von biogenem  $\text{SiO}_2$ . Der Anteil an mineralischem Detritus ist ebenfalls gering und nur in den Proben des Typs V und sehr schwach in Typ VI sichtbar. Typ VI ist außerdem besonders reich an organischem Material.

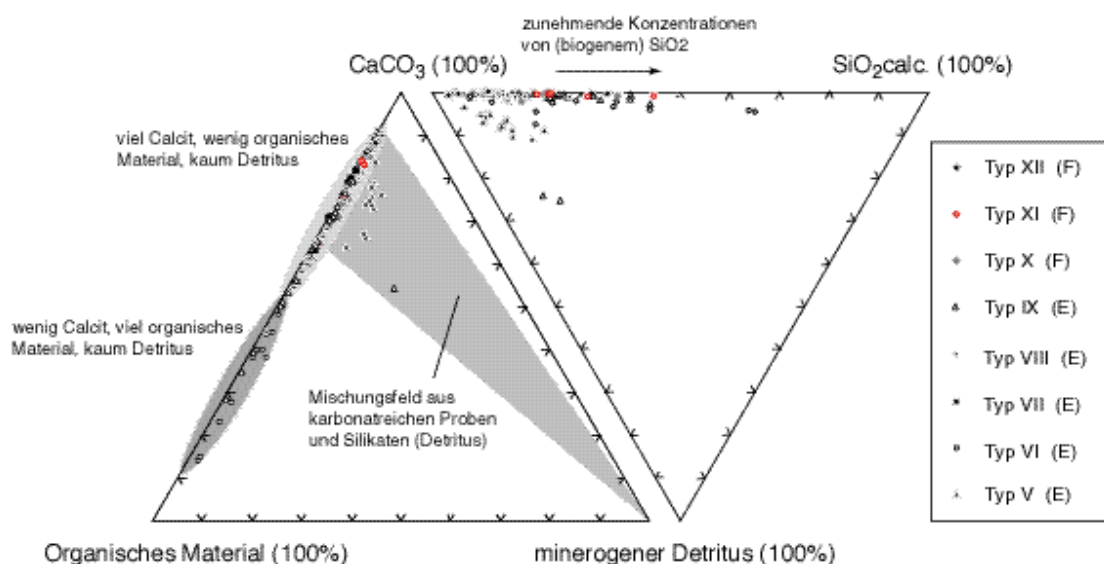


Abbildung 5.19: Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten

### 5.3.2 Minerogener Detritus

Al, Ti, K, Na, Th und die REE weisen als Detritus-Indikatoren den gleichen Kurvenverlauf auf. In der Haupt- und Spurenelementverteilung und Elementverhältnissen zeigen sie keine Unterschiede zum Detritus in anderen Kernabschnitten (Abbildung 5.20). Wenige Prozent Detritus-eintrag sind demnach in Typ V zu erwarten, noch geringere Gehalte weist Typ VI auf, danach sind die Detrituselemente nur noch extrem gering konzentriert.

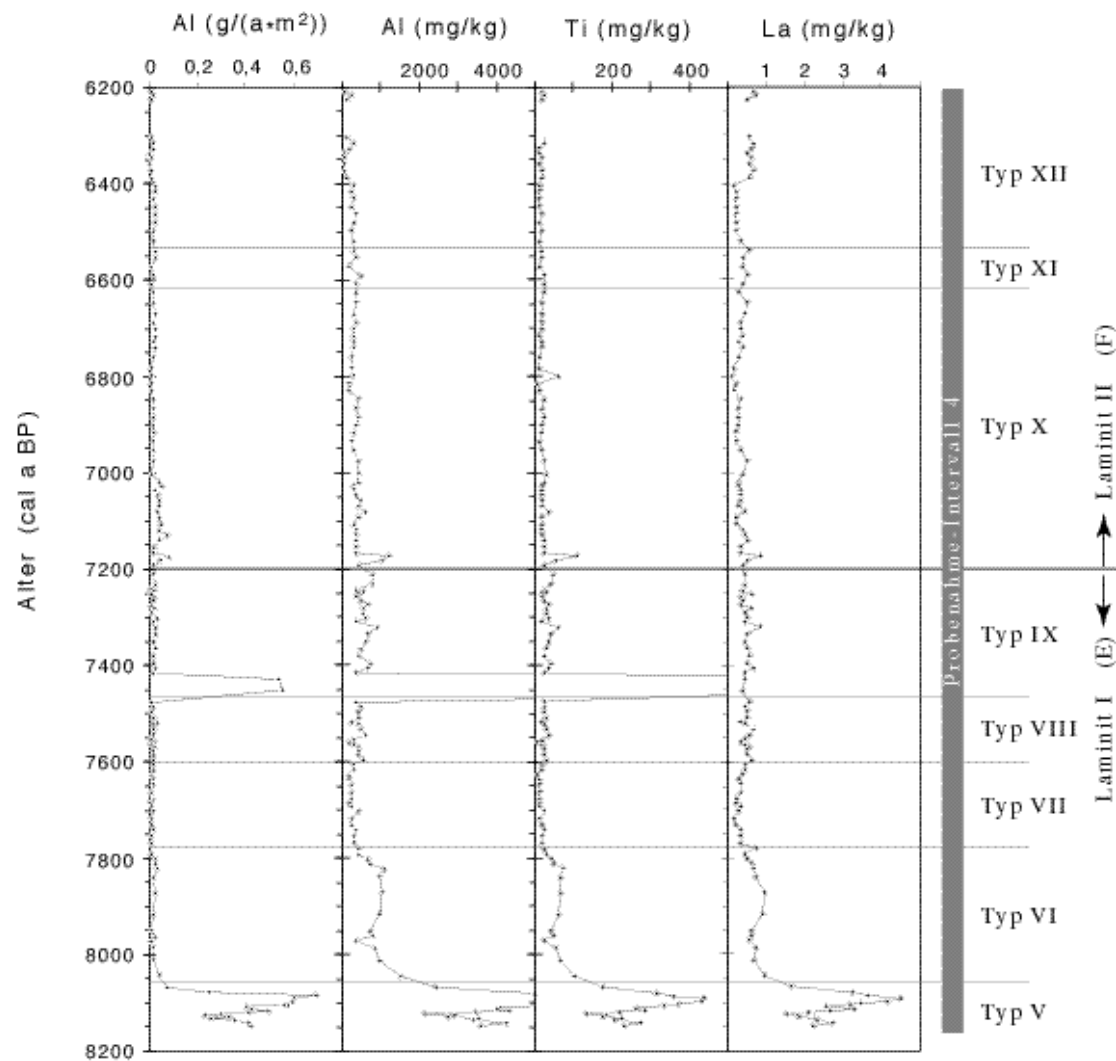


Abbildung 5.20: Al-Akkumulationsrate und Konzentrationen von Al, Ti, La gegen das Alter

### 5.3.3 Fe- und S-Fixierung

Im Diagramm Fe-S-TOC (DEAN & ARTHUR 1989, [Abbildung 5.21](#)) liegen alle Proben auf der Linie  $Fe/S=0,87$  und sprechen damit für die nahezu vollständige Bindung beider Elemente im Pyrit, eine Fe-Limitierung der Pyritbildung, einen hohen Pyritisierungsgrad und eine hohe S-Konzentration in der Wassersäule.



In der Massenbilanz wird allerdings die Zusammensetzung des Typ VI trotz des konstanten Fe/S-Verhältnisses mit Pyrit *und* Siderit berechnet (5.3.9). Für diesen Bereich ist folglich von einem höheren Fe-Anteil in den Karbonaten, d.h. nicht von vollständiger Pyritisierung und einer Fe-Limitierung auszugehen.

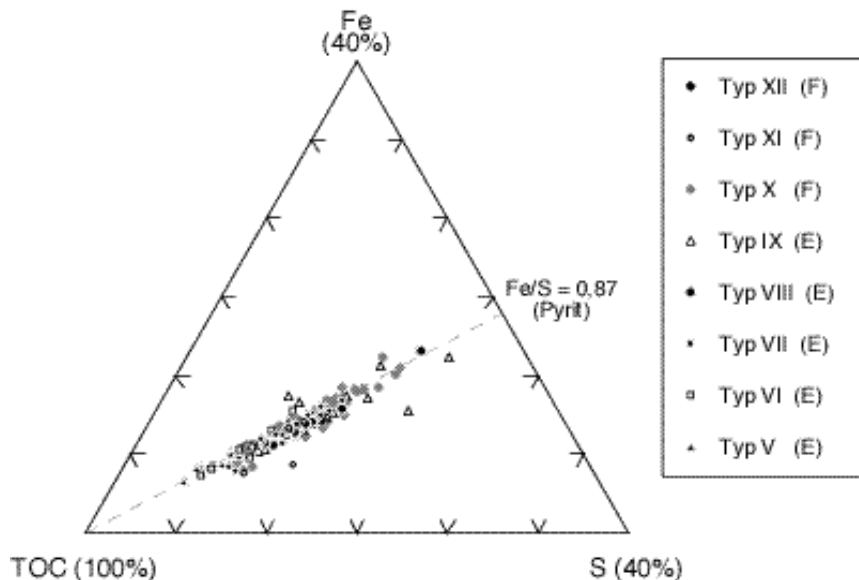


Abbildung 5.21; : TOC-Fe-S- Diagramm nach Dean & Arthur (1989)

## 5.3.4 Biogene Hauptkomponenten

### 5.3.4.1 Organisches Material und Calcit

Die Verteilung von seeintern gefällttem Calcit und organischem Material ist in den Abbildungen 5.22 und 5.23 durch die Konzentrations- und Akkumulationskurven von Ca, TIC und TOC wiedergegeben. Die Gesamtakkumulation ist für den Steißlinger See mit durchschnittlich  $0,006 \text{ g}/(\text{a}\cdot\text{m}^2)$  auffallend gering, was eine generell geringe Produktivität oder Erhaltung für den ganzen Abschnitt anzeigt. Die relativen Proportionen von Karbonat und organischem Material wechseln dabei jedoch übereinstimmend mit den makroskopisch beobachteten Einheiten.

Bei Typ V handelt es sich um ein Karbonat-dominiertes Sediment, mit hohen Karbonat aber auch hohen TOC-Akkumulationen. Im nächsten Abschnitt, Typ VI, gehen die TOC-Akkumulationen leicht zurück, die Ca und TIC-Akkumulationen dagegen sehr stark. Daraus resultiert ein dunkles, an organischem Material reiches Sediment mit geringer Gesamtakkumulation. Mit Typ VII liegt wieder ein karbonatreicheres Sediment vor, allerdings ist die Akkumulation deutlich geringer als in V. In den Typen VIII und IX geht die Karbonatakkumulation bei etwa gleichbleibender TOC-Akkumulation zurück. Dadurch sinkt das TIC/TOC-Verhältnis leicht ab, ebenso

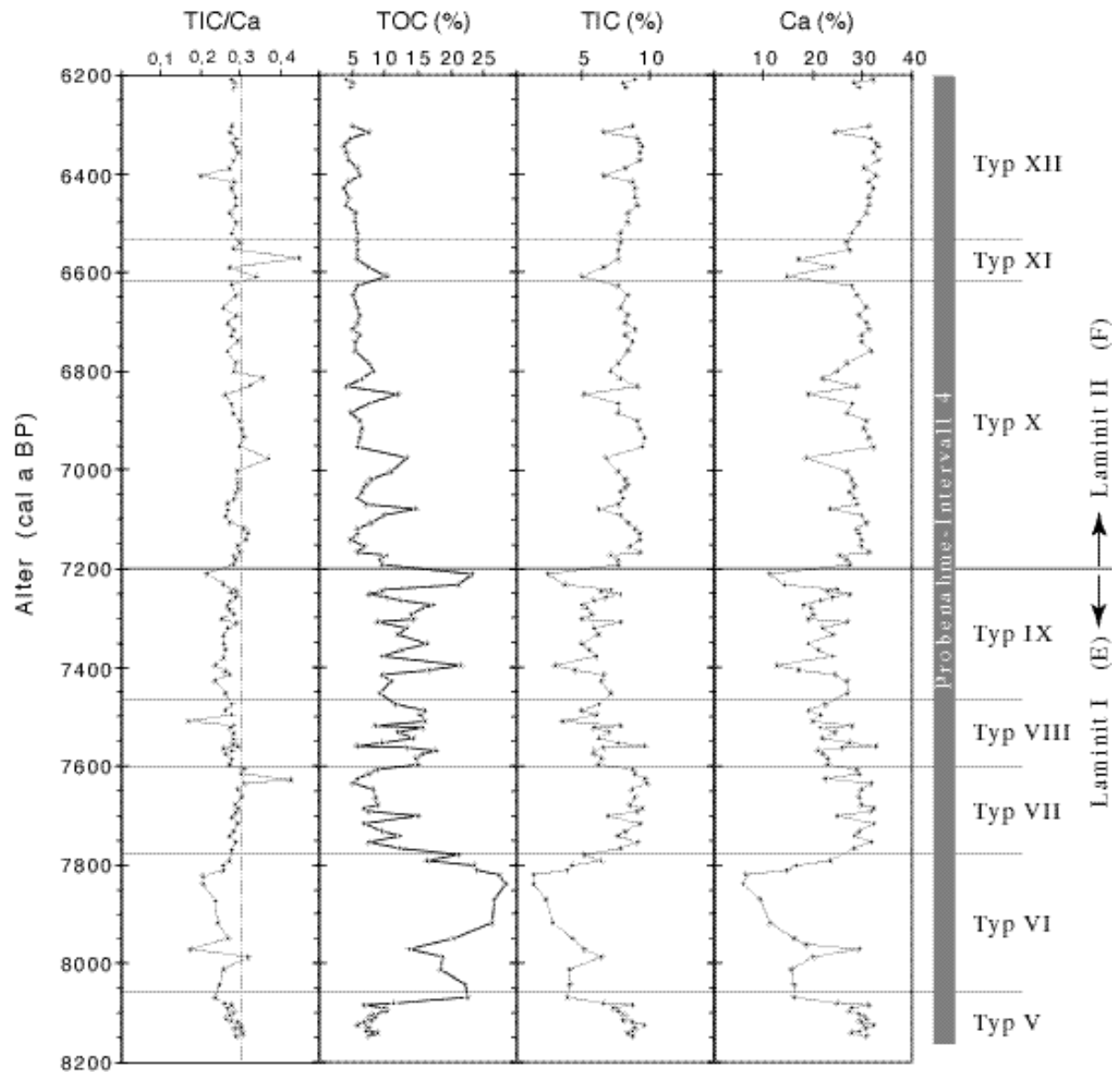


Abbildung 5.22: TIC/Ca-Verhältnis (die Linie bei 0,3 gibt das stöchiometrische TIC/Ca Verhältnis von Calcit an) und Konzentrationen von TOC, TIC und Ca gegen das Alter

die Gesamtakkumulation. Der untere Teil von Typ X (bis ca. 7000 cal a BP) zeichnet sich durch eine deutlich erhöhte Gesamtakkumulation aus, die durch einen Anstieg in TOC- und Calcit-Akkumulation hervorgerufen wird. Im oberen Teil bleiben die Gesamt- und die Karbonatakkumulation leicht erhöht, während die TOC-Akkumulation auf ähnliche Werte wie in VIII und IX zurückgeht. Das Sediment hat damit ähnliche TIC/TOC-Verhältnisse wie Typ V und VII. In Typ XI geht die Karbonat-Akkumulation und -Konzentration für kurze Zeit leicht zurück, um danach, in Typ XII wieder auf ähnliche Werte wie im oberen Teil von X anzusteigen.

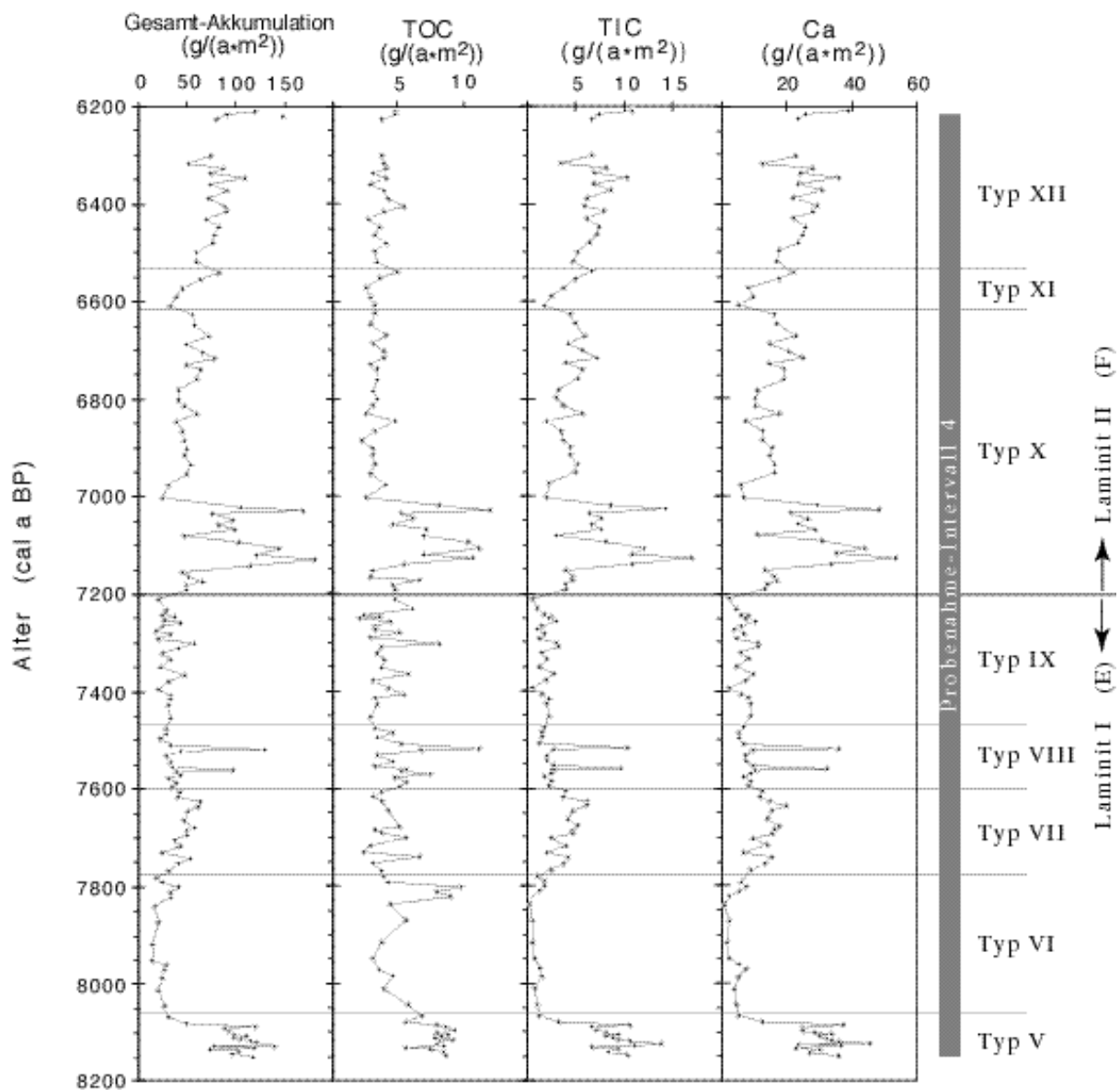


Abbildung 5.23: : Gesamt-Akkumulation und Element-Akkumulationsraten von TOC, TIC und Ca gegen das Alter

Generell sind im ganzen Abschnitt die TOC-Akkumulationen relativ gleichbleibend, während die TIC und Ca-Akkumulationen stark variieren.

Da die TIC/TOC-Verhältnisse schwanken (Abbildung 5.25), kann weder die TOC- noch die Calcit-Akkumulation direkt als Produktivitätsindikator verwendet werden. Zunächst müssen mögliche Gründe hierfür wie Zerfall/Erhaltung des organischen Materials, Calcitrücklösung, Hemmung der Calcitfällung, Ca-Angebot oder zusätzlicher Eintrag von terrestrischem organi-

schen Material diskutiert werden. Außerdem könnte die organische Materie aus unterschiedlich resistentem Material bezüglich der Dekomposition zusammengesetzt sein.

Da es keine Anzeichen für den Eintrag größerer Mengen an terrestrischem organischen Material gibt (s. u. 5.3.5) und die Spurenelemente (s.u.5.3.7) für langanhaltende anoxische Bedingungen in einem großen Teil des Wasservolumens, d.h. für gute Erhaltungsbedingungen des organischen Materials sprechen, wird angenommen, daß die TOC-Akkumulation als qualitativer Indikator für die epilimnische Produktivität benutzt werden kann. Die Gründe für die große Variabilität in den Calcit-Akkumulationen können mit den vorliegenden Daten nicht geklärt werden. REM-Untersuchungen (Rücklösungserscheinungen an Calciten) und Bio-Marker bzw. Pigment-Analysen (Zusammensetzung der Biomasse) könnten das Problem vermutlich weiter eingrenzen.

Das TIC/Ca-Verhältnis entspricht weitgehend dem TIC/Ca-Verhältnis von 0,3 des Calcits. Lediglich im Bereich von Typ VI ist es mit 0,23 niedriger (Abbildung 5.22). Damit muß hier entweder eine weitere Ca-Phase (ähnlich wie in Pomu 3, s. 5.2.4.2) angenommen werden oder es handelt sich um einen Meßfehler.

#### 5.3.4.2 Abschätzung des SiO<sub>2</sub>-Gehalts, biogenes SiO<sub>2</sub>

Betrachtet man die Summe aller gemessenen Hauptkomponenten (Abbildung 5.24, Berechnung 5.1.3.2), fällt auf, daß außer im Typ VII mehrere Prozent bis zur vollen Summe von 100% fehlen. Im untersten Abschnitt, Typ V, setzt sich die Fehlsumme sicher aus Quarz, anderen detritischen Silikaten und Opal zusammen, in den übrigen, Detritus-armen bis -freien Abschnitten wird biogener Opal allein die Ursache sein. Die Akkumulation des so abgeschätzten biogenen SiO<sub>2</sub> ist in Abb. 5.22 dargestellt. Dort wird ein kontinuierlicher Anstieg in der Sedimentation der Kieselgerüste ab Typ VII, 7600 cal a BP sichtbar. Dieser wird nur von einer kurzen, SiO<sub>2</sub>-armen Phase zwischen ca. 7000-6880 cal a BP unterbrochen.

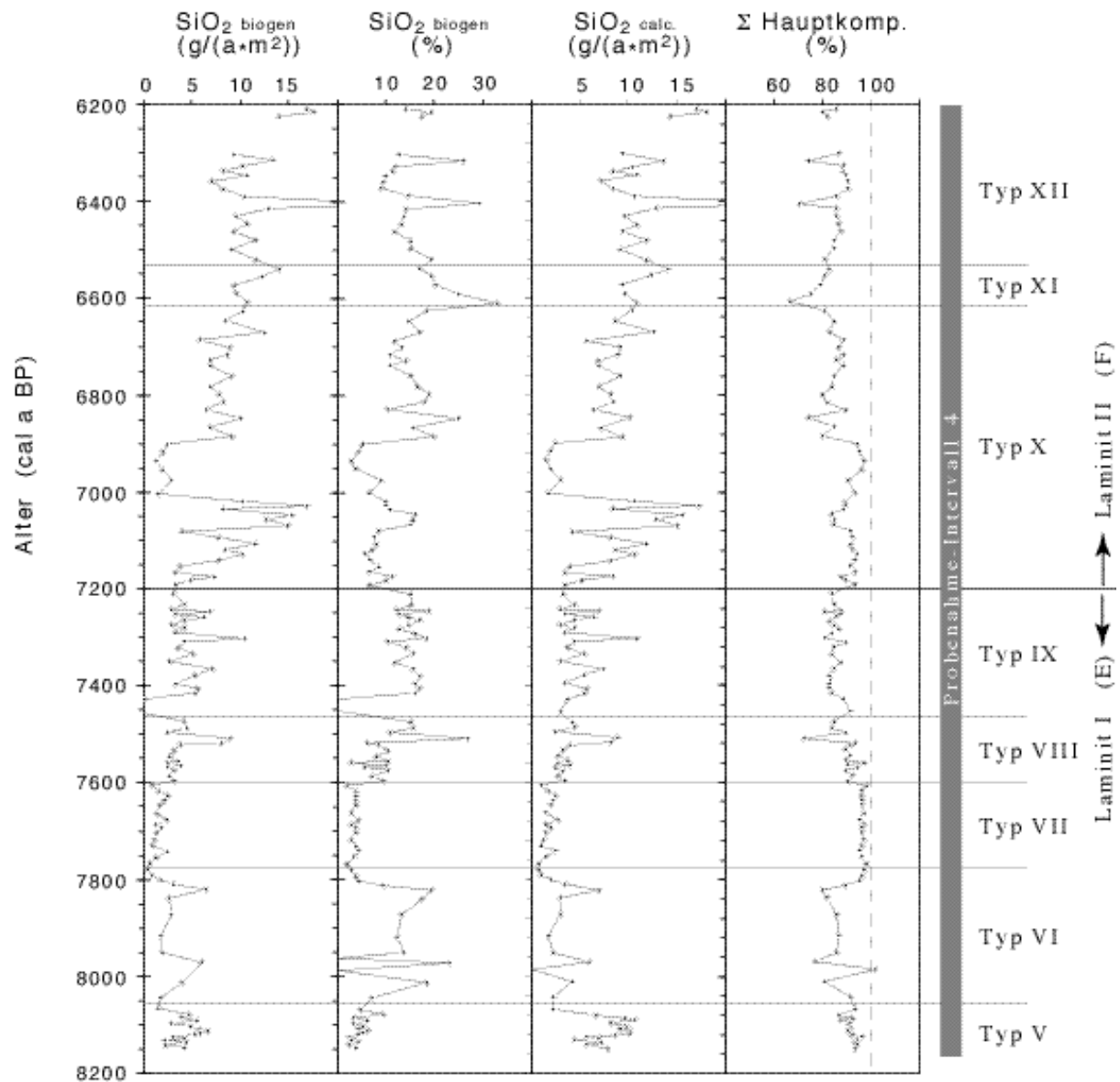


Abbildung 5.24: : berechnete Parameter zur Abschätzung des SiO<sub>2</sub> und des biogenen SiO<sub>2</sub>-Gehalts /Stoffflusses

### 5.3.5 Terrestrisches organisches Material

Die P- und TOC- Kurven (Abbildung 5.25 und 5.22) verlaufen parallel zueinander, was andeutet, daß die P-Konzentration hauptsächlich durch das organische Material kontrolliert wird, bzw. daß der größte Teil des P an das organische Material gebunden ist. Subtrahiert man den an den Calcit gebundenen P vom Gesamt-P unter der Annahme eines konstanten P/TIC-Verhältnisses im Calcit von 0,0042, wird diese Vermutung bestätigt, denn auch die  $P_{C_{\text{kor.}}}$ -Kurve ist parallel zur TOC-Kurve. Das TOC/ $P_{C_{\text{kor.}}}$ -Verhältnis ist über den ganzen betrachteten Zeitraum relativ konstant und mit 200-400 vergleichsweise niedrig, so daß eine vorwiegend seeinterne Herkunft für

das organische Material wahrscheinlich ist. Nur zwischen 6.850-6.450 sind einige  $\text{TOC}/P_{\text{Cckorr}}$ -Peaks anzutreffen, die durch eine sporadische Zufuhr von terrestrischem Material (oder Meßfehler) zu erklären sind.

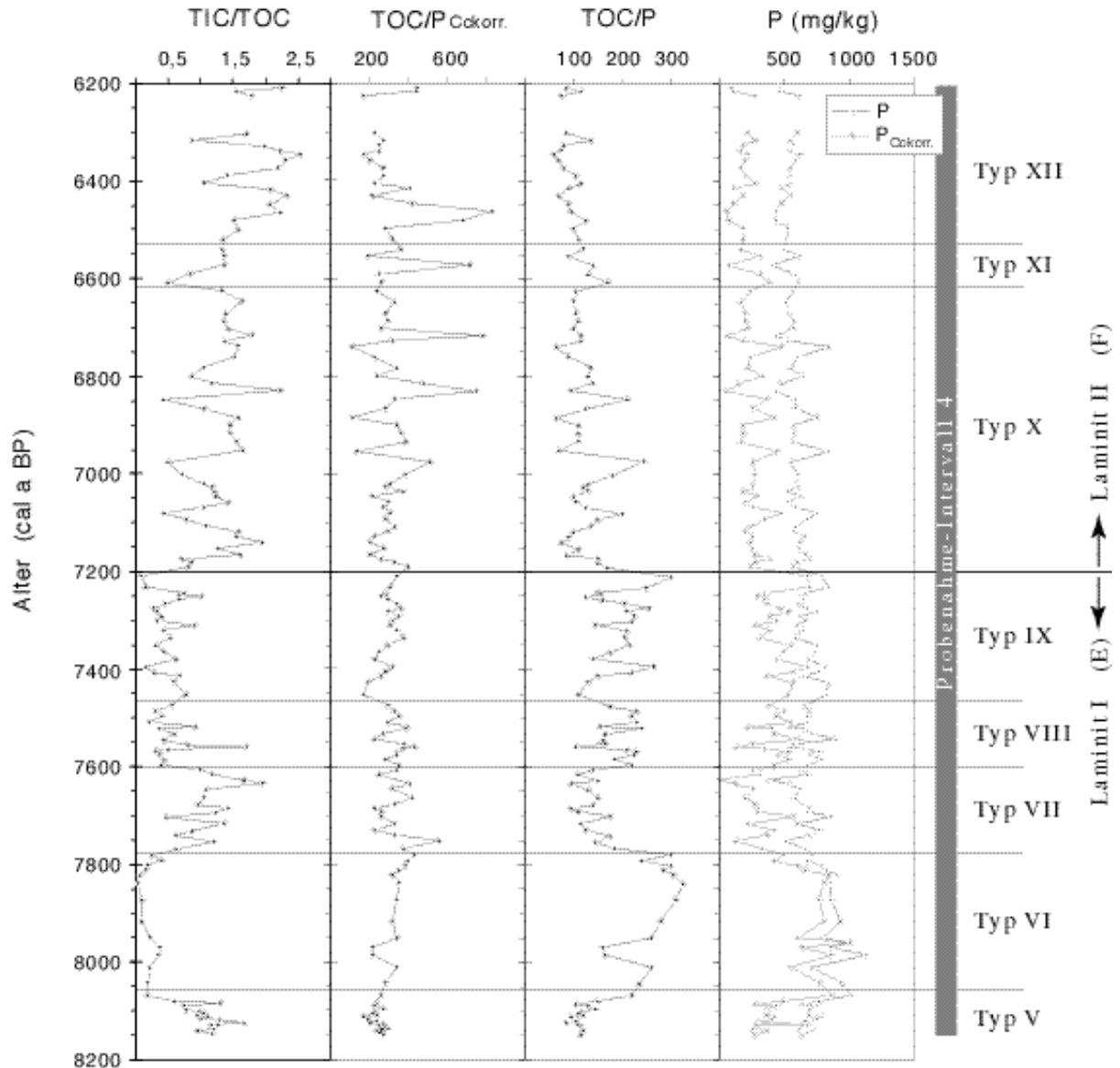


Abbildung 5.25: : TIC/TOC- und TOC/P-Verhältnis, P-Konzentration, die um den im Calcit vermuteten P-Anteil verminderte P-Konzentration ( $P_{\text{Cckorr}}$ ) und das TOC/ $P_{\text{Cckorr}}$ -Verhältnis gegen das Alter

### 5.3.6 Hauptkomponenten-Analyse

Eine Hauptkomponentenanalyse dieses Abschnitts führte zu 3 Faktoren, die 79% der Gesamtvarianz erklären (varimax-Rotation). Die Faktorladungen und die gegen das Alter aufgetragenen Faktorwerte stehen in [Tabelle 5](#) bzw. [Abbildung 5.26](#).

Tabelle 5: Faktorladungen der Hauptkomponentenanalyse am Probenahme-Intervall 4

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
S	-0,12	0,89	-0,33
TIC	-0,11	-0,46	0,83
TOC	0,27	0,71	-0,56
Al	0,88	0,20	-0,02
Ca	-0,08	-0,43	0,85
Fe	-0,04	0,88	-0,30
K	0,88	0,17	-0,12
Mg	0,37	-0,16	0,75
Mn	-0,28	-0,33	0,67
Na	0,87	0,06	0,02
Ni	0,31	0,75	-0,08
P	0,44	0,47	-0,35
Sr	0,40	-0,40	0,71
Ti	0,91	0,05	-0,10
Li	0,92	-0,22	0,09
Be	0,88	0,07	0,08
Cu	0,15	0,65	-0,35
Zn	0,29	0,43	-0,72
Rb	0,88	-0,12	-0,18
Mo	-0,31	0,82	-0,33
Cs	0,89	-0,19	-0,15
Ba	0,48	-0,41	0,68
La	0,93	-0,19	-0,13
Ce	0,97	0,01	-0,14
Pr	0,94	-0,19	-0,08
Nd	0,94	0,06	-0,07
Sm	0,90	-0,06	-0,04
Eu	0,54	-0,58	0,08
Gd	0,92	0,11	0,03
Tb	0,86	0,06	0,03
Dy	0,91	0,17	0,08
Ho	0,92	0,03	0,09
Er	0,85	0,11	0,11
Tm	0,74	0,18	0,21
Yb	0,82	0,00	0,08
Lu	0,71	0,18	0,22
Th	0,64	-0,02	0,00
U	0,16	0,83	-0,37
Pb	0,85	0,31	-0,11
Erklärte Varianz	19,04	6,50	5,21
Anteil Gesamtv.	0,49	0,17	0,13

- **Faktor 1** beschreibt durch hohe Korrelation mit den Elementen Al, K, Na, Ti, Li, Be, Rb, Cs, REE, Th und Pb die Zusammensetzung und Variation des Detritus.
- Die Variation der Redox-Elemente wird durch **Faktor 2** erklärt: Fe und S, die vermutlich als Pyrit vorliegen (5.3.3) aber auch Ni, Cu, Mo, U und TOC sind positiv mit diesem Faktor korreliert.
- **Faktor 3** scheint die gegenseitige Verdünnung von Calcit (hohe positive Korrelationen von TIC, Ca, Mg, Mn, Sr und Ba zu diesem Faktor) und organischem Material (negative Korrelationen von TOC und Zn) wiederzugeben.

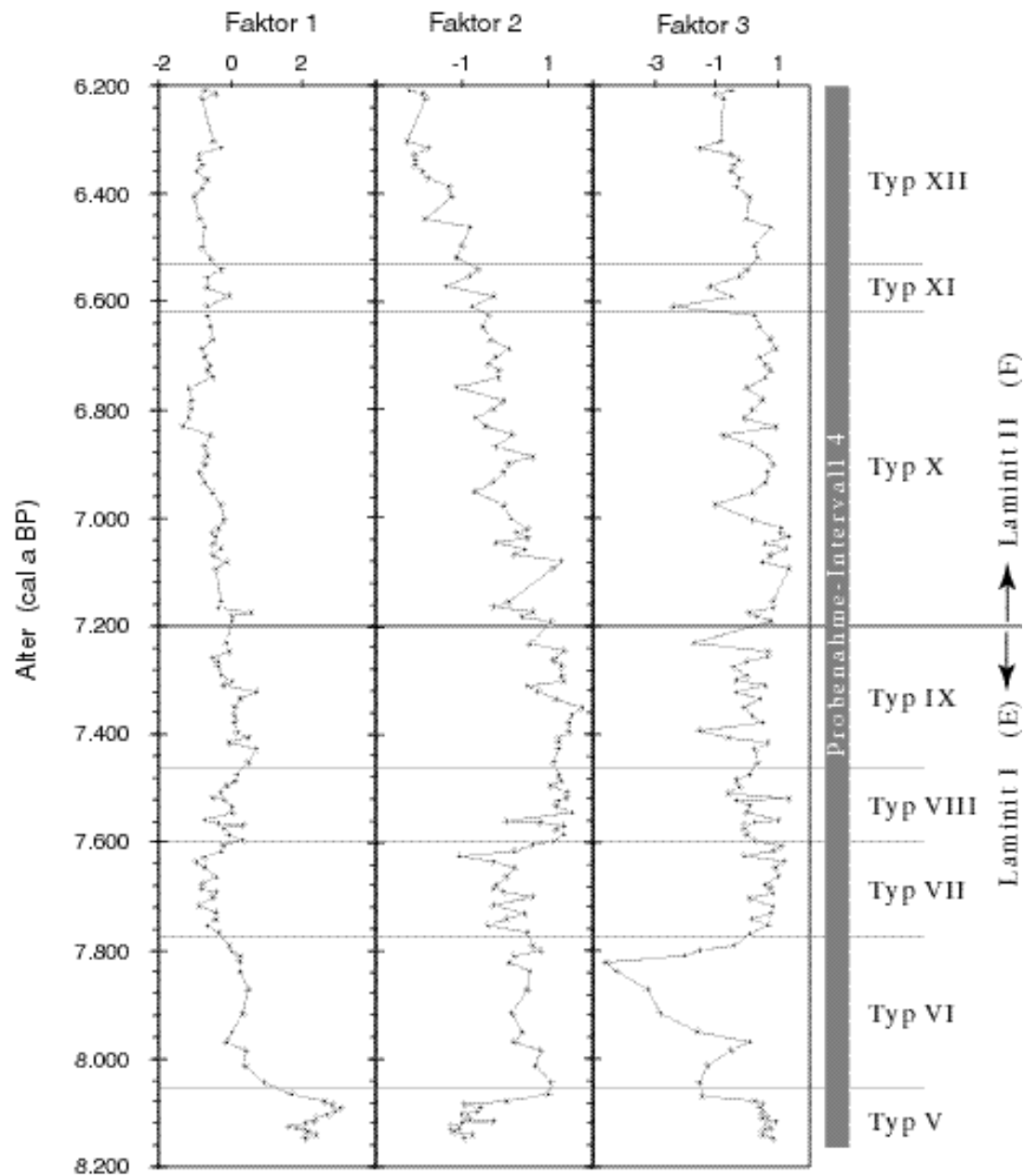


Abbildung 5.26: Faktorwerte der Hauptkomponentenanalyse am Probenahme-Intervall 4

### 5.3.7 Redox-sensitive Elemente

Wie aus der Hauptkomponenten-Analyse und den Elementprofilen (Abbildungen 5.27 und 5.28) ersichtlich, erfolgt in diesem Sedimentabschnitt die Bindung der redox-sensitiven Elemente durch andere Prozesse als z.B. im Laminit II (5.4.6). Die Pyrit-Fällung findet hier offenbar gleichzeitig mit der Fixierung von Mo und U statt, aber nicht parallel zur Mn-Bindung. Mn scheint hauptsächlich durch die Calcitfällung kontrolliert zu werden. Das spricht dafür, daß die



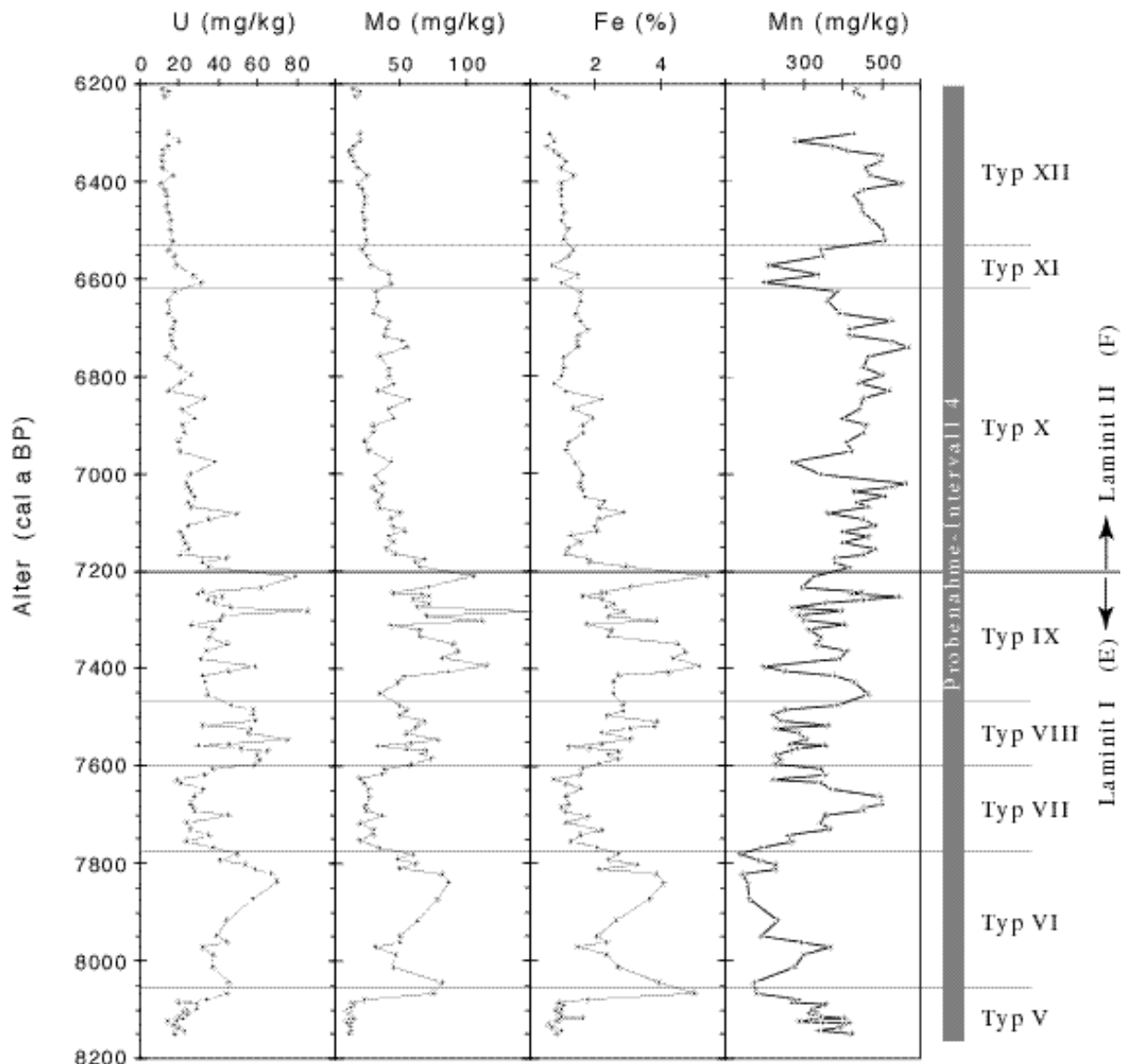


Abbildung 5.27: Konzentrationen von U, Mo, Fe und Mn gegen das Alter

Pyrite unter reduzierenden Bedingungen aus der Wassersäule gefällt werden, d.h. wenn die gelösten Konzentrationen an  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{HS}^-$  das Löslichkeitsprodukt von Pyrit überschreiten, wenn ebenfalls Mo und U gefällt werden, während aber die Bedingungen für eine sulfidische Mn-Bindung oder Rhodochrositfällung noch nicht erfüllt sind, Mn aber auch nicht mehr als Oxihydroxid sedimentieren kann.

Das Cu-Profil (Abbildung 5.28) verläuft ebenfalls parallel zu Fe, S, Mo und U. Cu ist chalkophil und kann auch sulfidisch gefällt werden. Subtrahiert man den detritischen Cu-Anteil von der Cu-Gesamtkonzentration:

$$Cu_{\text{authigen}} = Cu_{\text{gesamt}} - (Ti \cdot 0,0045), \text{ wenn } (Cu/Ti)_{\text{Detritus}} = 0,0045$$

erhält man ein relativ konstantes  $Cu_{\text{authigen}}/S$ -Verhältnis, was einem konstanten Einbau von ca. 200 mg/kg Cu in die Pyrite entsprechen würde.

Pyritfällung aus der Wassersäule würde ein permanent anoxisches Hypolimnion voraussetzen und die Anwesenheit von Sulfiden. D.h. die Sulfatreduktion müßte schon innerhalb des Hypolimnions und nicht erst in tieferen Sedimentschichten stattfinden. Die Erhaltungsbedingungen für das organische Material müssen damit sehr gut gewesen sein, so daß die geringen TOC-Akkumulationen des Laminit I auf eine geringe Produktivität im Vergleich zu späteren Sedimentschnitten zurückzuführen sind.

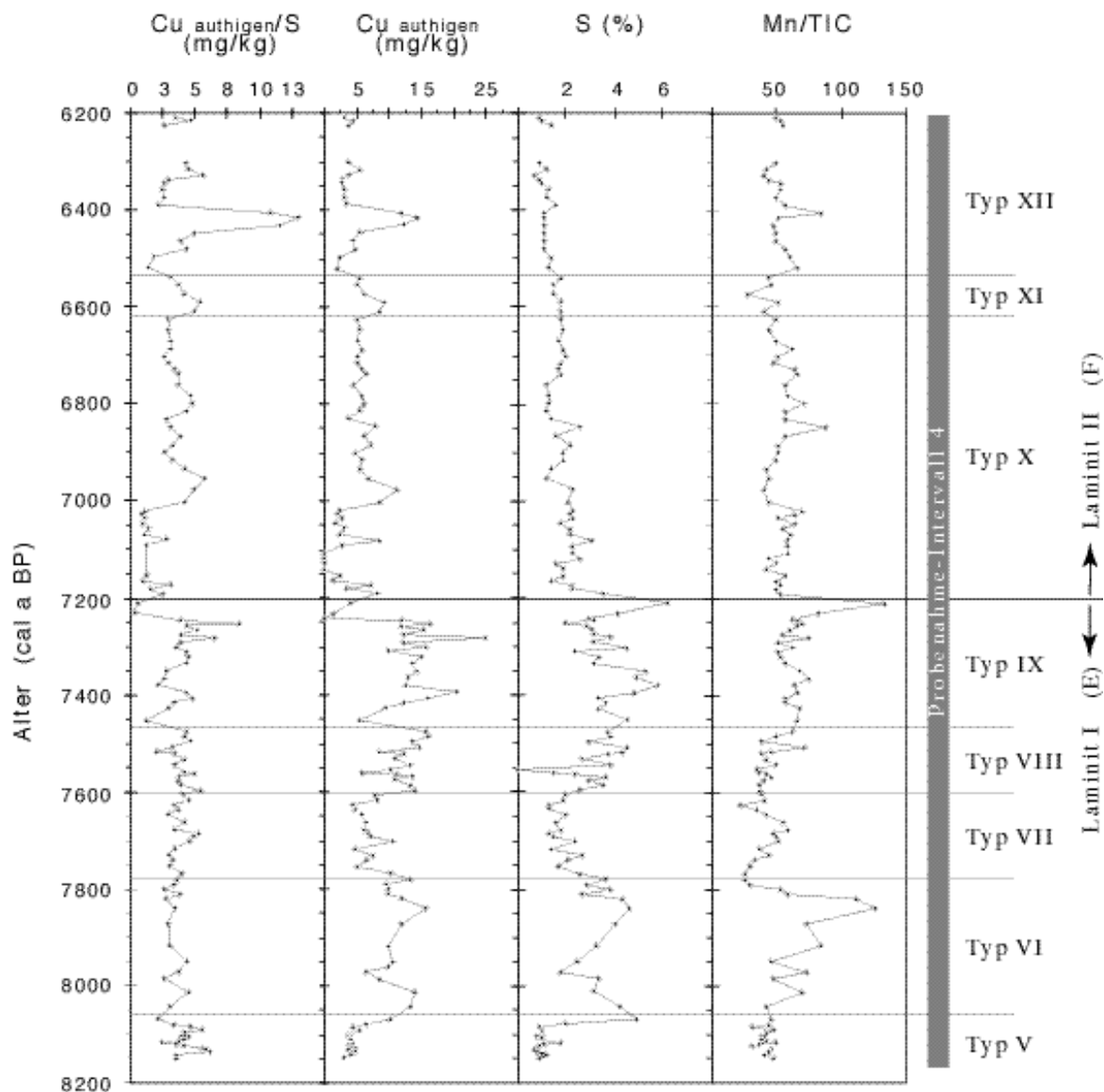


Abbildung 5.28: S- und  $Cu_{\text{authigen}}$ -Konzentrationen, sowie Mn/TIC- und  $Cu_{\text{authigen}}/S$ -Verhältnisse gegen das Alter

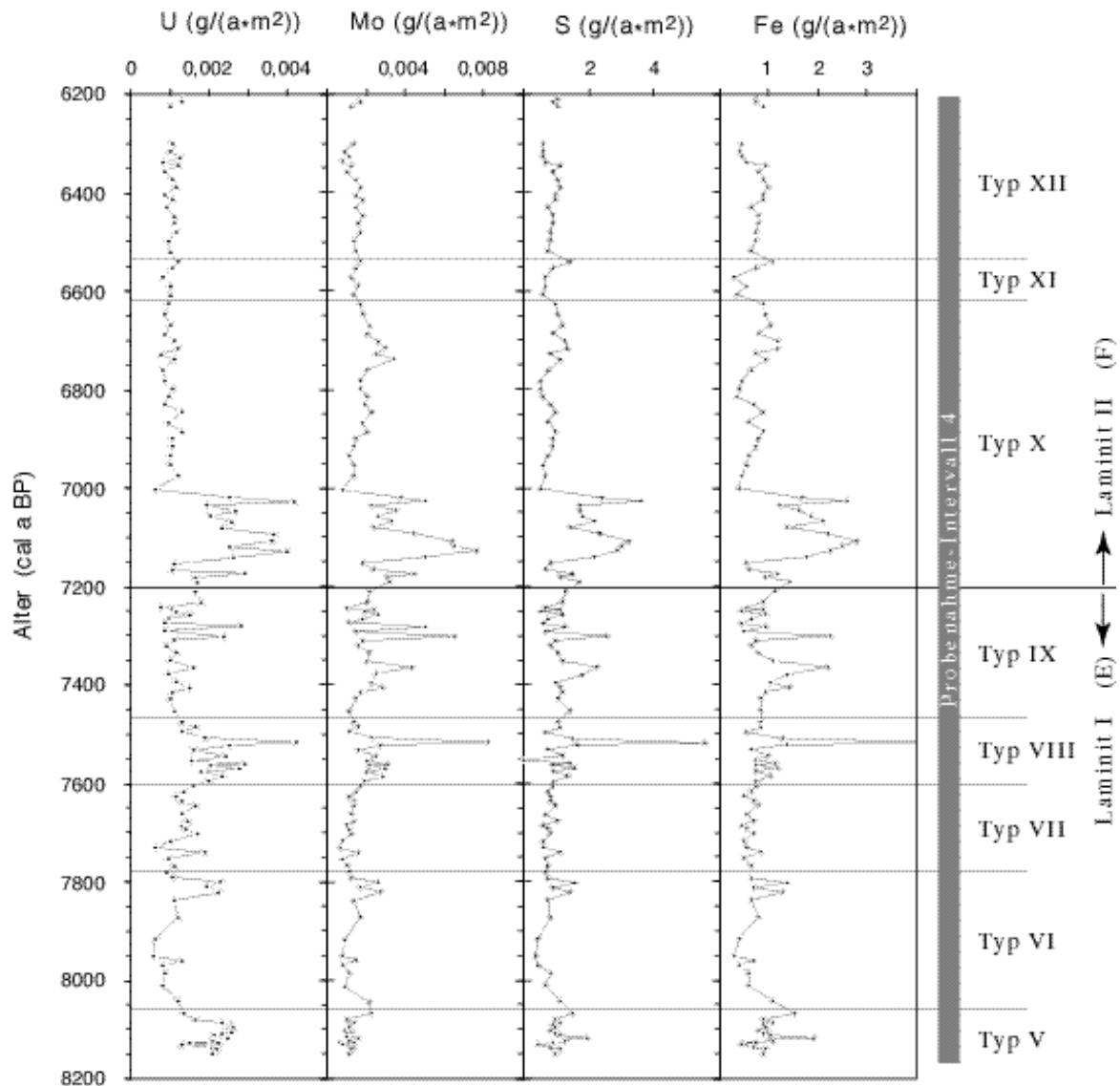


Abbildung 5.29: Element-Akkumulationsraten von U, Mo, Mn und Fe gegen das Alter

Die Konzentrationen der Redoxelemente sind in diesem Abschnitt vermutlich stark durch die Verdünnung mit der Karbonatkomponente geprägt, die bedingt durch unterschiedlichen Input deutlich variiert: dort wo hohe Ca- oder TIC-Konzentrationen und Akkumulationen vorliegen, sind die Redoxelemente gering konzentriert und umgekehrt. Die Akkumulationsraten der Redoxelemente (Abbildung 5.29) zeigen dagegen einen viel konstanteren Verlauf, der hauptsächlich durch die Gesamtakkumulation beeinflusst wird (vergl. 7.160-7.000 cal a BP). Auch sind keine unterschiedlichen Elementverhältnisse, wie sie z.B. im Laminit II für Mo/S beobachtet wurden (s. 5.4.7) (Abbildung 5.30) sichtbar. Eine weitere Differenzierung der Redoxverhältnisse anhand der Spurenelemente scheint also für diesen Abschnitt nicht möglich

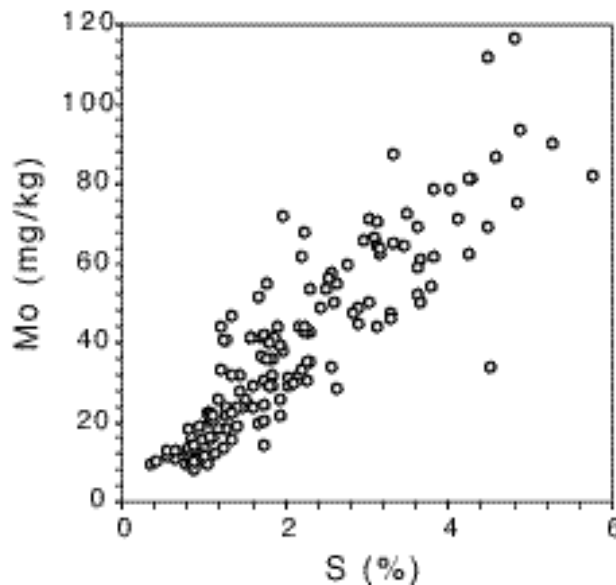


Abbildung 5.30: Das Diagramm Mo vs S zeigt eine deutliche Korrelation mit einem einheitlichen Mo/S-Verhältnis über den gesamten hier untersuchten Zeitraum

Die Ausbildung eines über lange Zeit stabilen Monimolimnions im See wird durch die Sedimente der Kolbenlotkerne aus geringerer Wassertiefe bestätigt. Selbst in den Kernen aus nur 6,9m Wassertiefe (STK3) ist der Abschnitt des Laminit I durchgehend laminiert und läßt somit auf Sauerstoffabwesenheit im Hypolimnion schließen. Unter dieser Wasserbedeckung konnte sonst nur in wenigen der rötlich gefärbten Kernabschnitte des Laminit II und in der Kalkmudde I eine Lamination ausgebildet werden. Alle anderen Kernbereiche sind bioturbat gestört.

Zudem erscheint auch dieser ganze Kernabschnitt rötlich gefärbt zu sein, was wie in Laminit II durch Pigmente  $H_2S$ -Photosynthese treibender Purpur-Bakterien erklärbar wäre. Dies würde ein Hypolimnion voraussetzen, das bis in die photische Zone der Wassersäule hinaufreichte.

Da weder Ca-, TOC- noch  $SiO_2$ -Akkumulationen parallel zu den Redoxelementen verlaufen und zudem die Akkumulationen im Vergleich zum restlichen Kern eher gering sind, scheint die Bioproduktion/Eutrophierung nicht als entscheidende Ursache für die Einstellung der Redoxbedingungen verantwortlich zu sein. Ein ungewöhnlich hoher Seespiegel ist auch unwahrscheinlich, da in den Abschnitten V-VIII nach der Massenbilanz (5.3.9) vermutlich Litoralmaterial vorliegt. Daher bleiben nur klimatische Ursachen wie warme Sommer, geringe Windtätigkeit, fehlende Winterstürme oder Eisbedeckung, um die thermische Stratifizierung des Sees auch in der kalten Jahreszeit zu gewährleisten.

### 5.3.8 Sr und Ba

In den Sedimenten des Steißlinger Sees werden unterschiedliche Sr/TIC, Ba/TIC und Mg/TIC-Verhältnisse beobachtet (Abbildung 5.31). [Abbildung 5.32](#) zeigt am Beispiel Sr, daß die höheren Me/TIC-Werte nicht vordringlich durch Detrituseintrag bestimmt werden, da keine Korrelatio-

nen zum Detritus-Element Ti zu beobachten sind. Das bedeutet gleichzeitig, daß auch detritische Karbonate nicht für die beobachteten Variationen verantwortlich sind. Vielmehr zeigen Kalkmudde II mit recht hohen Detritus-Konzentrationen und Laminit I mit mittlerem bis geringem Detrituseintrag nahezu konstante Sr/TIC-Verhältnisse. Innerhalb der Pollenmudde schwanken sowohl Detrituskomponente als auch Sr/TIC-Verhältnis sehr stark. Trotzdem sind in Abbildung 5.32 die Metalle als Detritus-korrigierte Konzentrationen dargestellt:  $Me_{\text{authigen}} = Me - ((Me/Ti)_{\text{Detritus}} \cdot Ti_{\text{Probe}})$  mit Sr/Ti= 0,05, Ba/Ti= 0,1 und Mg/Ti=2,7 (entspricht den Verhältnissen der Detritusprobe STK8/3b 340-339,5cm). Sehr ähnlich sind sich die Verteilungen von  $Sr_{\text{authigen}}$  und  $Ba_{\text{authigen}}$ , was auch die deutliche Korrelation im Diagramm Ba vs Sr zeigt.  $Mg_{\text{authigen}}$  vs TIC weist dagegen ein etwas anderes Bild auf. Vermutlich wird Mg zusätzlich durch andere Prozesse und/oder Komponenten wie z.B. Mg-Calcite beeinflusst.

Hohe Sr/TIC- und Ba/TIC-Verhältnisse liegen in den Ablagerungen bis etwa 8050 cal a BP (Kalkmudde II, Pollenmudde, unterer Teil Laminit I, Typ V aus Laminit I) vor. Danach findet ein Sprung zu niedrigeren Verhältnissen statt, der zeitlich bis ins Mittelalter reicht. Dieser zweite Trend kann für Sr/TIC weiter unterteilt werden: Laminit I hat mittlere Sr/TIC-Verhältnisse. Er wird überlappt von Laminit II, dessen Sr/TIC zu noch niedrigeren Verhältnissen reicht.

Sr, Ba und Mg werden wie Cu, Zn, Mn und Fe in Spuren in Calcit eingebaut. Im Gegensatz zu diesen wird ihre Verteilung aber nur in begrenztem Umfang von klastischen Mineralen oder organischem Material beeinflusst (Hauptkomponenten-Analysen, Kurvenverläufe parallel zu Ca und TIC). Daher eignen sie sich besonders gut zur Rekonstruktion der Calcit-Fällungsbedingungen. Neben Temperatur und Fällungsrate wird ihr Einbau in den Calcit hauptsächlich durch die Zusammensetzung des Wassers bestimmt. Verteilungskoeffizienten

$$Kd = \frac{Me}{Ca_{\text{Mineral}}} / \frac{Me}{Ca_{\text{Lösung}}} \quad \text{von } Kd_{Mg} = 0,013-0,06, Kd_{Sr} = 0,13 \text{ und } Kd_{Ba} = 0,25$$

(VEIZER 1983) geben an, daß die Mg/Ca-, Sr/Ca- und Ba/Ca-Verhältnisse innerhalb der Calcite um etwa eine Größenordnung kleiner sind als die entsprechenden Verhältnisse der Lösung aus der sie präzipitieren. Werden die Kristalle nicht diagenetisch unter dem Einfluß anders zusammengesetzter Lösungen umkristallisiert, konservieren sie die Zusammensetzung des epilimnischen Seewassers zur Zeit der Fällung.

Wasser von Seen und Flüssen ist eine Mischung aus Grundwasser und Oberflächenabfluß (Oberflächenabfluß = Niederschlag - Evaporation – Infiltration - Oberflächen speicherung). Die relativen Anteile dieser beiden Komponenten und ihre Zusammensetzung bestimmen die Zusammensetzung des Seewassers, die durch interne Prozesse wie Mineralfällungen, Adsorption an Partikel etc. weiter modifiziert wird. Der Oberflächenabfluß besteht aus Regenwasser, das durch nur kurzen Kontakt mit Boden und Vegetation kaum verändert wurde. Grundwasser hat dagegen intensiven Kontakt mit seinem Aquifer und daher generell erhöhte

Ionengehalte. Der Stoffinhalt wird dabei vorwiegend von der geochemischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters bestimmt, aber ist auch von der Verweilzeit, dem pH-Wert, der Temperatur, der biologischen Aktivität, dem Redoxpotential und der Ionenaktivität abhängig. Über das Grundwasser, das den Steißlinger See speist, ist nicht viel bekannt. Aufgrund des Seewasserchemismus sind allerdings ungewöhnlich hohe Sulfatkonzentrationen zu erwarten (vergl. 5.1.2). Diese sollten zum einen durch Fällung des sehr unlöslichen  $\text{BaSO}_4$  die gelöste Ba-Konzentration limitieren zum anderen Sr-Ionen komplexieren (PLEBOW et al. 1997). Erhöhte

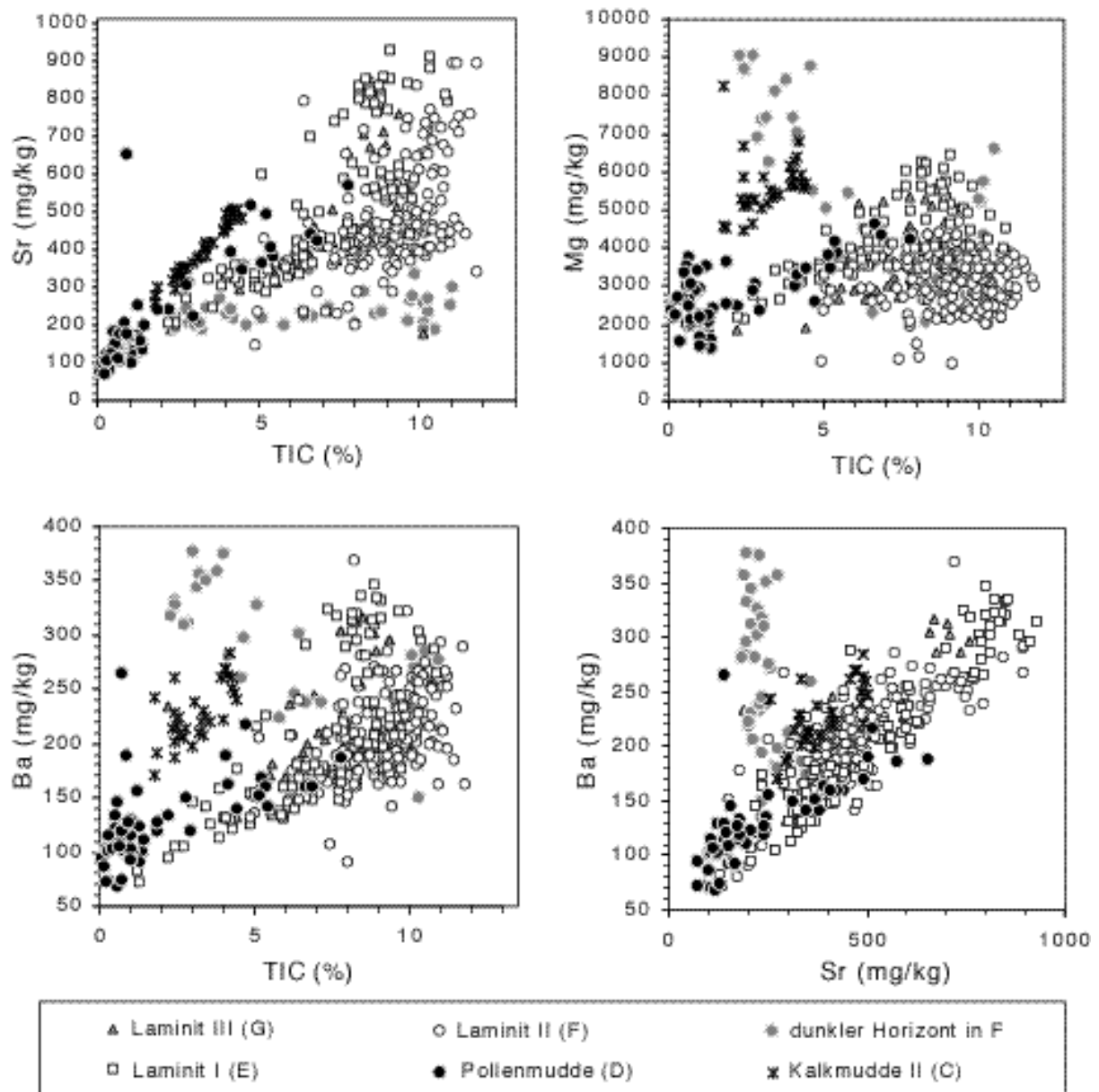


Abbildung 5.31: Sr vs TIC, Mg vs TIC, Ba vs TIC und Ba vs Sr aller untersuchten Proben

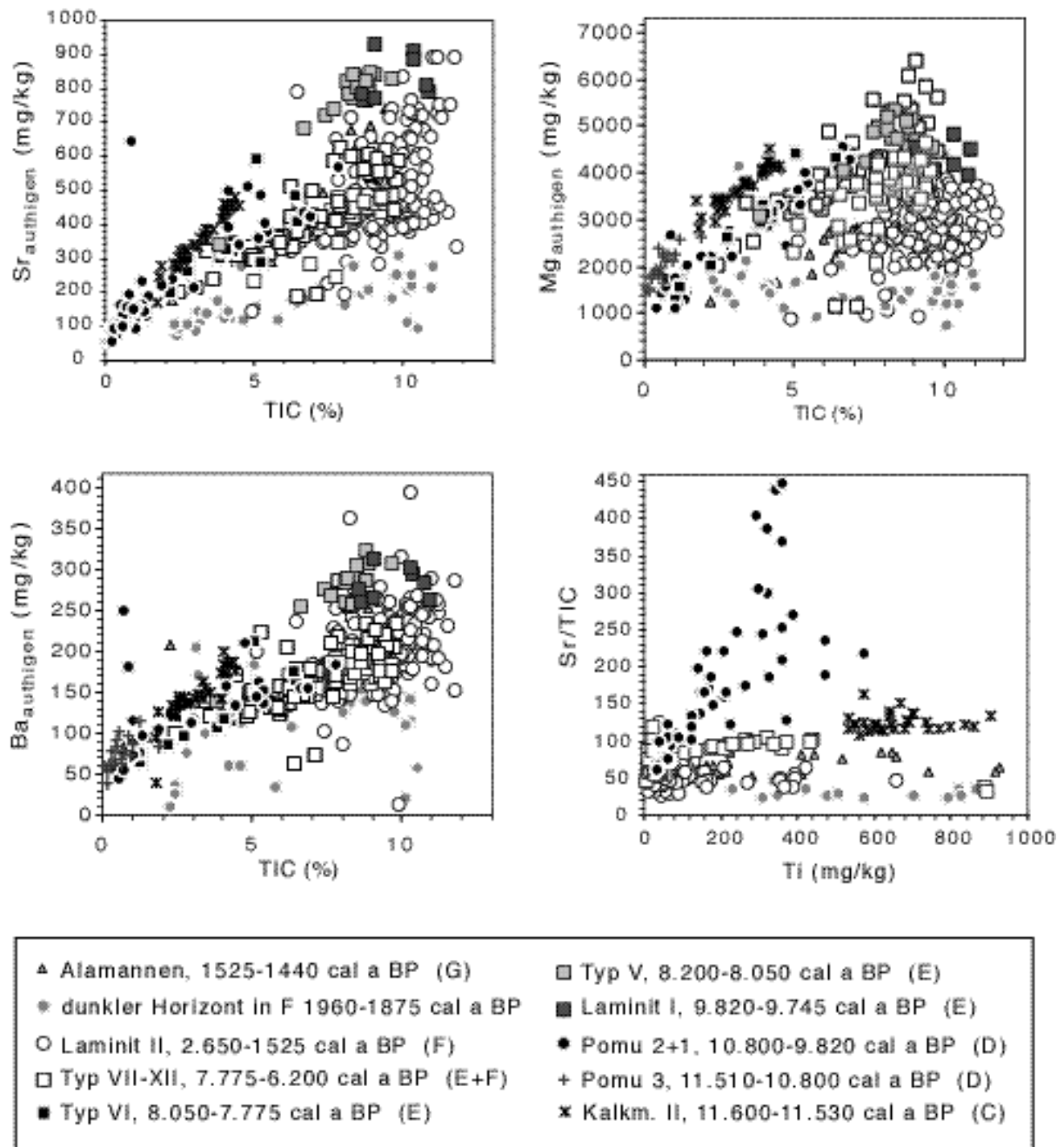


Abbildung 5.32: Baauthigen vs TIC, Mgauthigen vs Tic, Srauthigen vs TIC und Sr/TIC vs Ti

Quellschüttung sollte unter diesen Annahmen zu geringeren Sr/TIC- und Ba/TIC-Verhältnissen im Wasser und damit auch zu geringeren Verhältnissen in den aus diesem Wasser gefällten Calciten führen. Damit wären die geringeren Me/TIC-Verhältnisse ab ca. 8000 cal a BP durch Einsetzen oder Verstärkung der Quellstätigkeit zu erklären.

Da das Grundwasser mit 2-5 Jahren (s. 3.2) sehr jung ist, muß es lokal neu gebildet werden und dürfte nur mit leichter Verspätung in Bezug auf das Niederschlagswasser in den See gelangen.

Die Grundwasserneubildung sollte damit an die Niederschlagsmengen gekoppelt sein, die den See direkt erreichen. Grundsätzliche Änderungen in der Vegetationsbedeckung, die unterschiedliche Evapotranspirationsraten verursachen würden, können in dieser Zeit ebenfalls ausgeschlossen werden (Palynologie, LECHTERBECK in Vorb.) Starke Zunahmen im Grundwasserzufluß relativ zur Niederschlagsmenge sind daher für den Steißlinger See schwer zu erklären. Denkbar wären:

- Verringerter Oberflächenabfluß durch erhöhte Evaporation,- dadurch höherer Quellwasserbeitrag relativ zum Niederschlag
- Plötzliches Einsetzen der Quellschüttung z.B. durch Erdbeben. Allerdings werden keinerlei Störungen im Sediment beobachtet noch sind solche zeitgleich aus anderen Archiven bekannt. Auch die ungewöhnlich hohen S-Konzentrationen des Steißlinger Sees, die nur durch Zufuhr S-reichen Grundwassers zu erklären sind, werden schon in älteren Sedimentabschnitten vor 8000 cal a BP beobachtet. Die Quellen müssen also schon vorher existiert haben; es kann sich nur um eine Veränderung der Schüttungsmengen relativ zum Oberflächenabfluß handeln.
- Verringerung des Niederschlagseinflusses auf die Gesamtwasserbilanz des Sees durch Verringerung der Seefläche, z.B. durch das Verlanden des Seerieds. Dabei würden aufgrund der flachen Morphologie schon bei geringer Wasserspiegelabsenkung große Seeflächen verschwinden. Dagegen spricht, daß die Verlandung,- obwohl bisher nicht genau datiert-, vermutlich bereits gegen Ende des Spätglazials stattfand (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht). Die Seekreide im Ried wurde an keiner Stelle so jung datiert, ihre dort geringe Mächtigkeit deutet auf einen kürzeren Ablagerungszeitraum hin und im Pollendiagramm finden sich keinerlei Anzeichen für eine Vermoorung.

### 5.3.9 Massenbilanz

Zur Quantifizierung der Sedimentkomponenten wurde versucht die makroskopisch und geochemisch unterschiedlichen Sedimentabschnitte mit Hilfe einer multiplen Regressionsanalyse (5.1.8) zu rekonstruieren. Die Modellkomponenten und die gemittelten Zusammensetzungen dieser Kernabschnitte sind in Tabelle 14 im Anhang angegeben. Eine grafische Darstellung der Ergebnisse erfolgt in [Abbildung 5.33](#).

Alle Sedimenttypen lassen sich aus den Hauptkomponenten Calcit, seeinternem organischem Material, Pyrit und Detritus zusammemischen. Als Detrituszusammensetzung lieferte eine minerogene Schüttung (STK 8/3b 339,5-340cm) die besten Ergebnisse. Abgesehen von Typ V mit ca. 6,5% Detritus ist der klastische Eintrag in den darauf folgenden Sedimenten mit 0,25-3% sehr gering. In den untersten 5 Abschnitten V-IX werden die relativ hohen Mg/TIC-Verhältnisse durch Mg-Calcit bilanziert. Rechnerisch wäre ebenso eine Erhöhung des Mg-Gehalts im Calcit



möglich oder das Hinzufügen von Dolomit. Da es für ersteres keine Anhaltspunkte gibt und Dolomitzufuhr kaum unabhängig vom Detritus stattfinden kann, wurde Mg-Calcit gewählt. Hohe Mg-Gehalte in Calciten sind typisch für biogene Calcite, d.h. Schalen von Mollusken. Sie würden die Erosion von Flachwassersedimenten andeuten.

Auffällig ist der Sedimenttyp VI, in dem die geringen TIC/Ca-Verhältnisse nur durch eine Ca-Phase berechnet werden können (vergl. Pomu 2 u. 3, 5.2.8). Anorganische Bindungsmöglichkeiten für das Ca wie Sulfate, Phosphate oder Silikate stehen nicht zur Verfügung. Zudem scheint mehr Fe vorzuliegen als durch den vorhandenen S in Pyrit fixiert werden kann. Die Fe-Limitierung der Pyritbildung scheint hier für kurze Zeit durch eine S- oder TOC-Limitierung ersetzt zu sein.

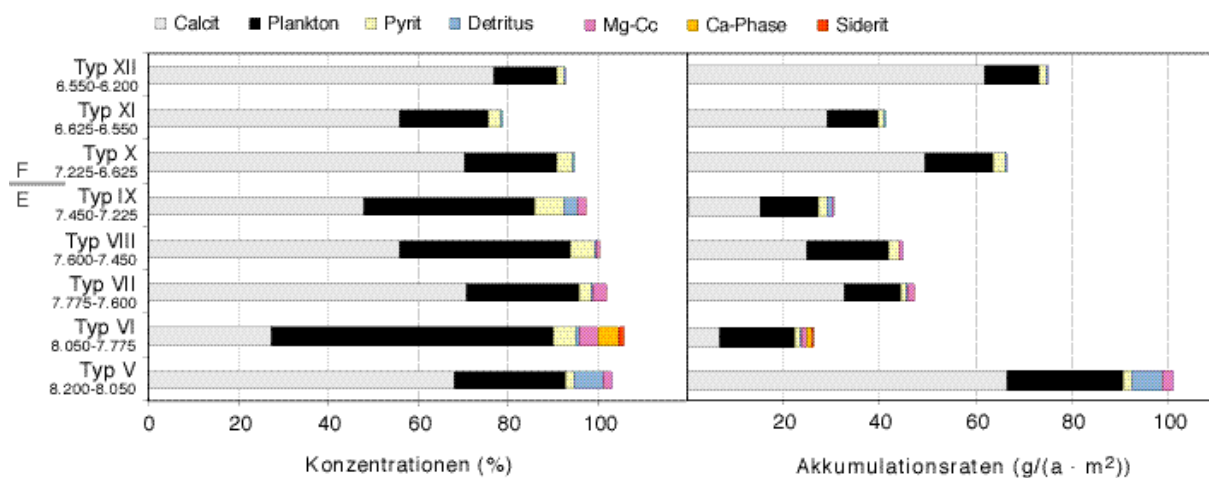


Abbildung 5.33: Ergebnisse der Massenbilanzrechnung für das Probenahme-Intervall 4

### 5.3.10 Zusammenfassung und Diskussion für die Zeitscheibe II

- Es handelt sich um einen Kernabschnitt der generell durch seine TOC-Akkumulationen im Vergleich zu jüngeren Sedimenten und der unterlagernden Pollenmudde (D) auf geringe bis mittlere Paläoproduktivitäten hinweist. Gegenüber der Kalkmudde II (C), die während der Jüngeren Dryas abgelagert wurde, ist die Paläoproduktivität jedoch gestiegen. Die Produktion der Kieselalgen ist von der Gesamtbioproduktion entkoppelt, sie steigt relativ kontinuierlich seit ca. 7.600 cal a BP bis zum Ende des untersuchten Abschnitts an.
- Im Gegensatz zur Pollenmudde wird jetzt jedoch wieder vermehrt Calcit gefällt, bzw. bleibt erhalten. Da an der Grenze Pollenmudde/Laminit I keine plötzliche Zunahme der Produktivität vorzuliegen scheint (sondern eher eine Abnahme, 5.2.4), können weder günstige

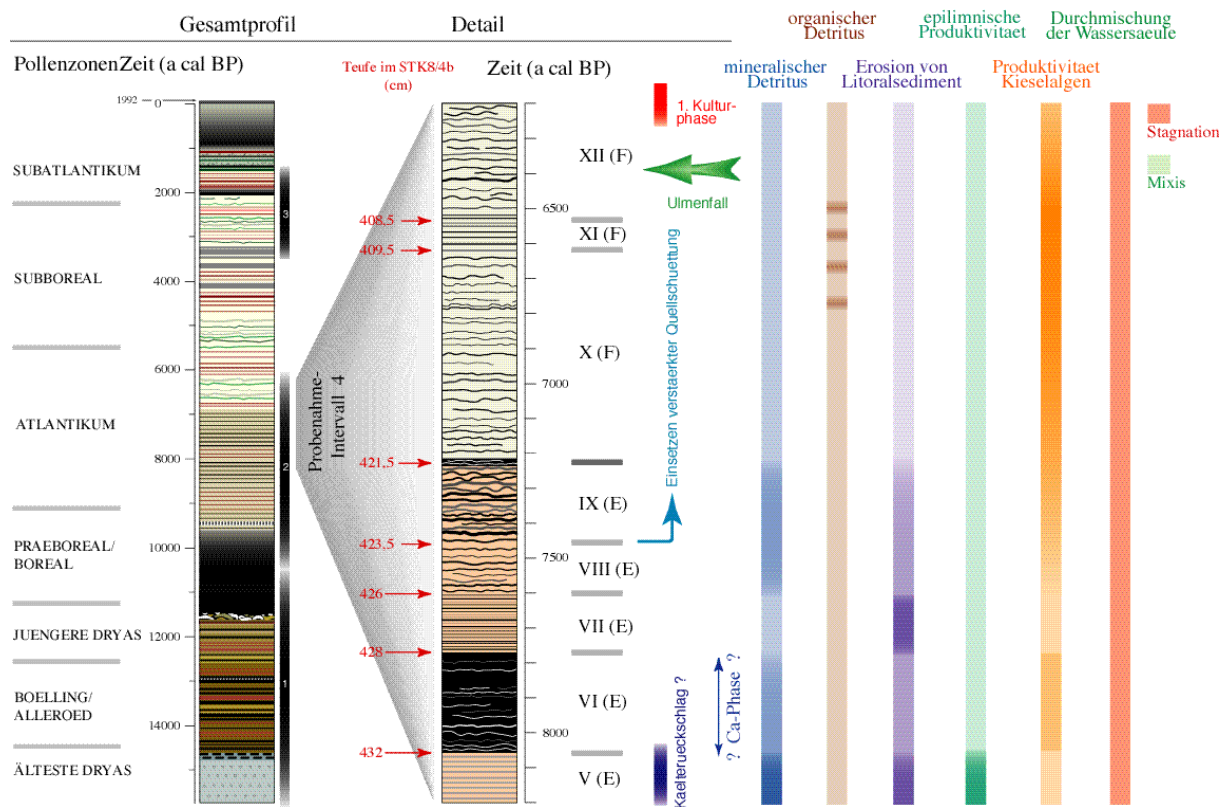


Abbildung 5.34: Interpretation der Ergebnisse für das Probenahme-Intervall 4

klimate Bedingungen noch verstärkte Nährstoffzufuhr allein für die Ausbildung der ab Laminit I wieder ausgebildeten deutlichen Carbonat-Lagen verantwortlich gemacht werden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in einer Wiederherstellung einer thermischen Schichtung im See, die für eine bessere Erhaltung des organischen Materials sorgt und damit gleichzeitig für die Erhaltung der Calcite.

- Der detritische Eintrag ist mit  $6 \text{ g/a}\cdot\text{m}^2$  gering und geht ab 8.075 cal a BP (VI) weiter auf weniger als  $1 \text{ g/a}\cdot\text{m}^2$  zurück. Dies spricht für geringe mechanische Erosion und damit für niederschlagsarme, „windstille“ Zeiten, dichte Vegetationsbedeckung und die Abwesenheit von Siedlungen im Einzugsgebiet des Sees.
- Auch die im Pollendiagramm erkennbare Kulturphase um 6300 cal a BP macht sich nicht durch klastisches Material bemerkbar. Dies kann entweder als Zeichen für geringen Nutzungsdruck oder eine größere Entfernung der Rodungen vom See gedeutet werden.
- Eintrag von Litoralsediment findet unabhängig vom mineralischen Detritus bis 7220 cal a BP statt. Dies könnte auf bis dahin ungeschützte, leicht erodierbare Uferländer bei niedrigem Seespiegel hinweisen und würde damit für ein trockenes Klima bzw. eine geringe Quellschüttung sprechen. Alternativ könnte das Material aus dem Litoralbereich durch Stürme aufgewirbelt und in die tieferen Regionen des Sees gelangt sein.

- Trotz des vermutlich erniedrigten Seespiegels muß der See zu dieser Zeit ein ausgedehntes Monimolimnion gehabt haben, so daß sich unterhalb einer heutigen Wassertiefe von nur 6,9m Laminae bilden konnten. Im Seetiefsten erreichten gelöstes  $\text{Fe}^{2+}$  und Sulfid Konzentrationen, die die Pyritfällung aus der Wassersäule erlaubten. Da die Quellen vermutlich unterhalb der Chemokline lagen, konnte ständig neues (kolloidales?)  $\text{Fe}^{3+}$  und Sulfat antransportiert, reduziert und wieder gefällt werden. Wenn die Quellen ebenfalls das wichtigste Transportmittel für die Nährstoffe darstellten, wurden diese bei den anhaltend meromiktischen Bedingungen vermutlich im Hypolimnion zurückgehalten und standen somit nicht dem Plankton in den oberen Wasserschichten zur Verfügung. Die ausgeprägte Anoxie und die fehlenden oberirdischen Zuflüsse könnten also der Grund für die relativ geringe Bioproduktion in diesem Abschnitt sein.
- Die Ursache der in der Geschichte des Sees ungewöhnlich beständigen und stark ausgeprägten Anaerobie ist nicht genau festzulegen. Da ihr Auftreten mit Zeiten mittlerer bis geringer Bioproduktivität (geringe TOC und Calcit-Akkumulationen) zusammenfällt, scheint der Sauerstoffverbrauch beim Zerfall der absinkenden Biomasse nicht der primäre Faktor für die anhaltend reduzierenden Bedingungen im Hypolimnion zu sein. Die Gründe müssen daher in der Erhaltung einer besonders stabilen thermischen Stratifizierung des Wasserkörpers über das Jahr gesucht werden. Windschutz durch Vegetation oder grundsätzlich geringe Windaktivitäten, hohe Temperaturdifferenzen zwischen Hypo- und Epilimnion (d.h. warme Sommer) und Eisbedeckung im Winter unterstützen eine solche Stratifizierung.
- Extreme Änderungen in den Isotopenzusammensetzungen von Carbonat ( $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), organischem Material ( $^{13}\text{C}$ ) und Gesamt- bzw. Pyrit-Schwefel bei ca. 7800-7500 cal a BP werden von MAYER & SCHWARK (1999) durch das Einsetzen oder die Verstärkung der Grundwasserzufuhr in den See interpretiert. Eine vergleichbare Änderung ist in den Spurenelementen für die Verteilung der Sr- und Ba-Konzentrationen erkennbar, die den Chemismus der oberen Wassersäule widerspiegeln sollten (Sr-, Ba-Einbau in Calcit). Sie wird ebenfalls durch verstärkten Grundwassereinfluß erklärt und letztendlich auf den ungewöhnlich hohen S-Reichtum des Grundwassers zurückgeführt. Allerdings scheint die Umstellung hier schon um etwa 8000 cal a BP stattzufinden. Die Redoxbedingungen werden von dieser Veränderung in der Wasserbilanz erstaunlicherweise nicht beeinflusst. Da der Steißlinger See hauptsächlich durch submerse Quellen gespeist wird, spielt deren Schüttungsaktivität und Lokation relativ zur Sprungschicht sicherlich auch eine wichtige Rolle für das Mischungsverhalten der Wassersäule. Heute strömt in 8-10 m Tiefe vermutlich sauerstoffreiches Wasser mit einer Temperatur von ca.  $9^{\circ}\text{C}$  über die Quellen in den See. Eine starke Zufuhr dieses sauerstoffreichen, relativ zum hypolimnischen Wasser warmen Quellwassers in die mittleren Wasserschichten sollte die Mischung des Wasserkörpers also fördern, bzw. eine große

Ausdehnung des Hypolimnions hemmen (siehe WOLF-BROZIO 1999 DFG-Abschlußbericht).

- Die Ursache für die Grundwasserdominanz ab diesem Zeitpunkt kann nicht eindeutig erklärt werden. Sowohl seeinterne als auch klimatische Veränderungen sind nicht auszuschließen.
- Zum Zeitpunkt des Ulmenfalls können keinerlei gleichzeitige Anzeichen für klimatische oder ökologische Veränderungen in den Sedimenten gefunden werden. Eine mögliche Anwesenheit des Menschen ist ebenfalls weder durch Ufererosion noch anderen detritischen Eintrag spürbar. Dies läßt vermuten, daß im Einzugsgebiet des Steißlinger Sees die Ausbreitung von Schädlingen (die evtl. woanders durchaus durch menschliche Aktivitäten erst ermöglicht wurde) für diese auffällige Vegetationsveränderung verantwortlich ist.
- Das „8200 a Kälte-Event“ ist nicht eindeutig zu identifizieren. Der unterste Bereich (Typ V, 8200-8050 cal a BP) aus diesem Probenahme-Intervall fällt durch hohe Detrituseinträge und vermutlich dadurch leicht erhöhte Bioproduktion auf. Dies scheint jedoch nicht für den gesamten, sonst makroskopisch ähnlich ausgeprägten Abschnitt der Fall zu sein, da der untere Teil des Laminit I (in Zeitscheibe I beprobt, s. 5.2.2) kaum Detrituskomponente erhält. Es könnte sich dabei um Erosion im Zusammenhang mit einer Klimaverschlechterung und erhöhte Bioproduktivität durch diese Nährstoffzufuhr handeln. Ohne den Beginn dieser Detrituszufuhr erfaßt zu haben, d.h. ohne eine weitere Untersuchung der nach unten angrenzenden Laminite bleibt dieser Gedanke jedoch Spekulation.

### 5.4 ZEITSCHIEBE III

Die Zeitscheibe III erfaßt den Zeitraum von der Bronzezeit bis Frühmittelalter (3.500 - 1.500 cal. a BP, s. Abbildung 5.35) nahezu lückenlos in Form von nichtglazialen Warven und repräsentiert den zunehmenden Eingriff des Menschen in den Naturraum. Die Zeitscheibe III entspricht im Profundal-Kern STK8 dem oberen Teil des "Laminit II" (F) und den untersten Zentimetern des "Laminit III" (G). Dieser Kernabschnitt weist im Vergleich zu den älteren Sedimenten eine relativ hohe Sedimentationsrate von durchschnittlich 0,3 mm/Jahr auf. Auffallende rötlich und grünlich ausgeprägte Warven-Abschnitte wechseln sich dabei in Perioden von 20-300 Jahren ab. Außerdem treten gehäuft klastische Schüttungslagen auf, die entweder aus allochthonen Mineralen wie Quarz, Feldspat, Chlorit und Muskowit oder aus Litoralsediment (Calcit, Characeen- und Schalen-Reste) bestehen. In einer Kerntiefe von 291-283 cm (1.960-1.875 cal a BP) fällt ein Bereich mit extrem hohem Anteil an organischem Material und hoher Sedimentationsrate (ca. 1 mm/Jahr) auf. Im Pollendiagramm (LECHTERBECK 1996, LECHTERBECK in Vorb.) sind in diesem Abschnitt mehrere Kulturphasen unterschiedlicher Intensität und Ausprägung abgegrenzt worden (Abbildung 5.35). Ab ca. 1.500 cal a BP beginnt zeitgleich mit der Alamannischen Landnahme die kontinuierliche Besiedlung des Umlandes.

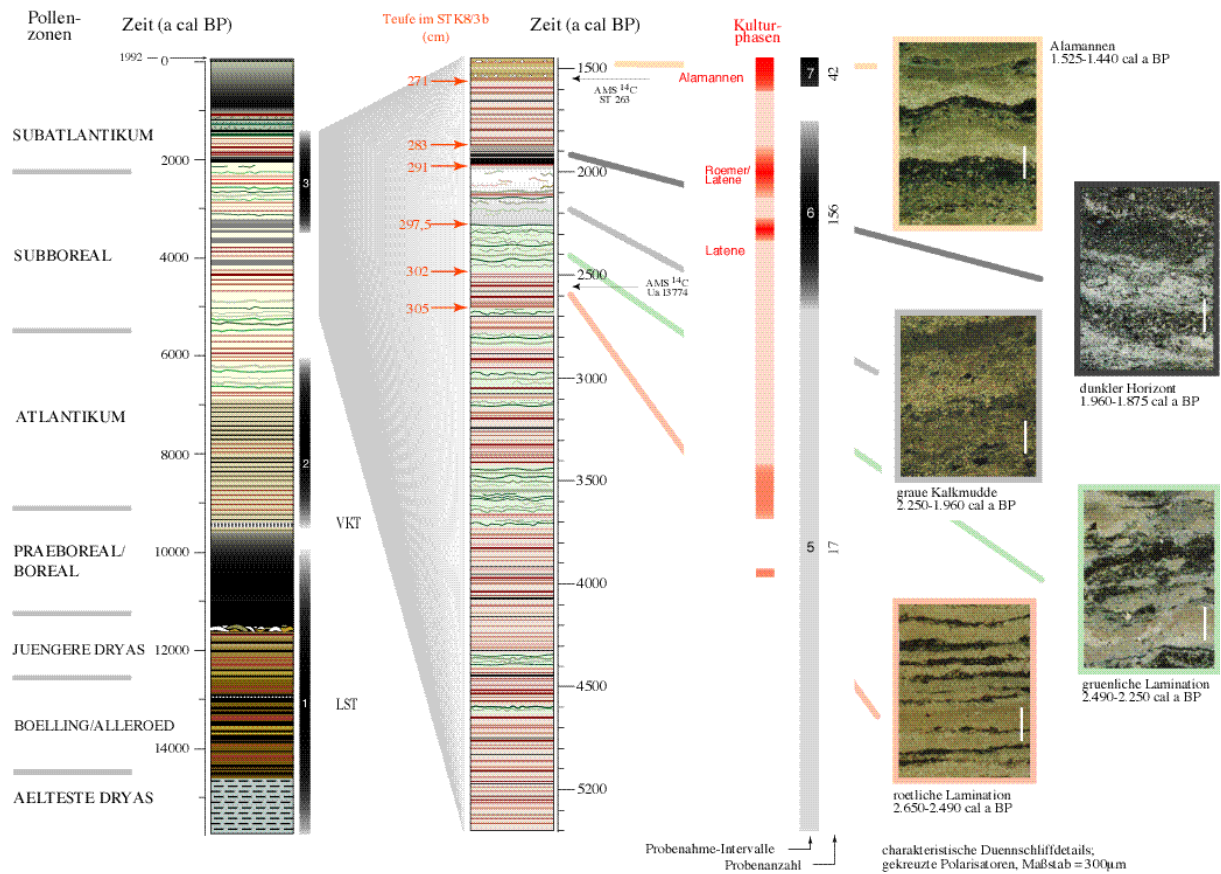


Abbildung 5.35: Darstellung der Zeitscheibe III und der Probenahme-Intervalle 5, 6 und 7

Um sowohl die petrographischen Unterschiede als auch einige anthropogen beeinflusste Sedimentbereiche geochemisch zu erfassen, wurden die Abschnitte 306-279 cm und 274-262 cm aus dem Kernabschnitt STK8/3b für eine zeitlich hochauflösende Haupt- und Spurenelementanalytik ausgewählt (Probenahme-Intervalle 6 und 7, Kernfotos im Anhang). Eine Probe umfaßt hier 0,5 bis 10, im Mittel 3-4 Jahre. Aus den übrigen Bereichen wurden etwa alle 5 cm Übersichtsproben genommen, die jeweils 20-40 Jahre einschließen (Probenahme-Intervall 5). Entsprechend ihrer petrographischen Ausbildung und geochemischen Zusammensetzung wurden die hochauflösend beprobten Intervalle 6 und 7 in sechs Abschnitte untergliedert: „rötliche Lamination I“ (2.650-2.490 cal a BP), „grünliche Lamination“ (2.490-2.250 cal a BP), „graue Kalkmudde“ (2.250-1.960 cal a BP, wird für einige Prozesse dreigeteilt besprochen); „dunkler Horizont“ (1.960-1.875 cal a BP, bei Bedarf wird zudem ein unterer und ein oberer Teil unterschieden), „rötliche Lamination II“ (1.875-1.525 cal a BP, unterbrochen von der Beprobungslücke zwischen 1.750-1.575 cal a BP, da dieser Abschnitt makroskopisch sehr einheitlich aussieht) und „Alamannen“ (1.525-1.440 cal a BP).

#### 5.4.1 Minerogener Detritus

Die Konzentrationen von Al, Ti, K, Na, Th und REE als Detritus-Indikatoren ([Abbildung 5.36](#) als Beispiel für La, Ti, Al) verlaufen parallel zueinander (siehe auch Hauptkomponenten-Analyse, [5.4.8](#)) und sind besonders hoch in den Abschnitten 1.960-1.875 cal. a BP (dunkler Horizont) und 2.330-2.250 cal. a BP am Ende der grünlichen Lamination. Die maximale Konzentration von Al (55.000 mg/kg) entspricht ca. 70 % mineralischem Detritus, wenn man den Al-Gehalt von 7,7 % der mittleren, oberen kontinentalen Kruste (WEDEPOHL 1995) zugrunde legt. Innerhalb des dunklen Horizontes unterscheidet sich der Detritus durch geringere Na/Al- und höhere Cs/Al-Verhältnisse von der sonst beobachteten Detrituszusammensetzung ([Abbildung 5.37](#)). Dies ist durch keine der bekannten Detrituszusammensetzungen (s. [5.1.1](#)) zu erklären. Fraktionierungsprozesse beim Detritustransport (Korngrößenfraktionierung, Anlösungsprozesse, etc.) erscheinen ebenfalls unwahrscheinlich, um Veränderungen für Na *und* Cs hervorzurufen.

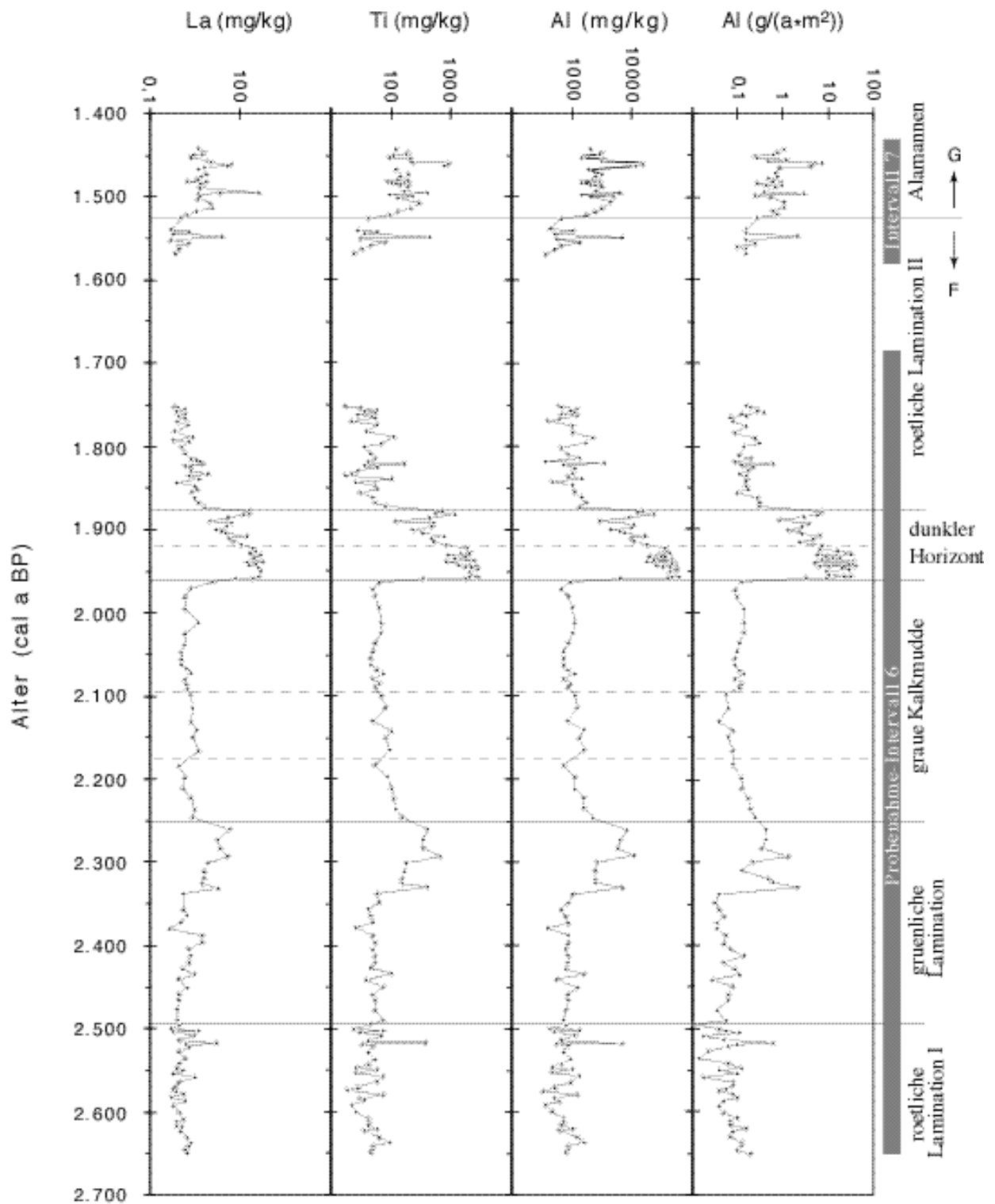


Abbildung 5.36: Akkumulation von Al, Konzentrationen von Al, Ti und La gegen das Alter

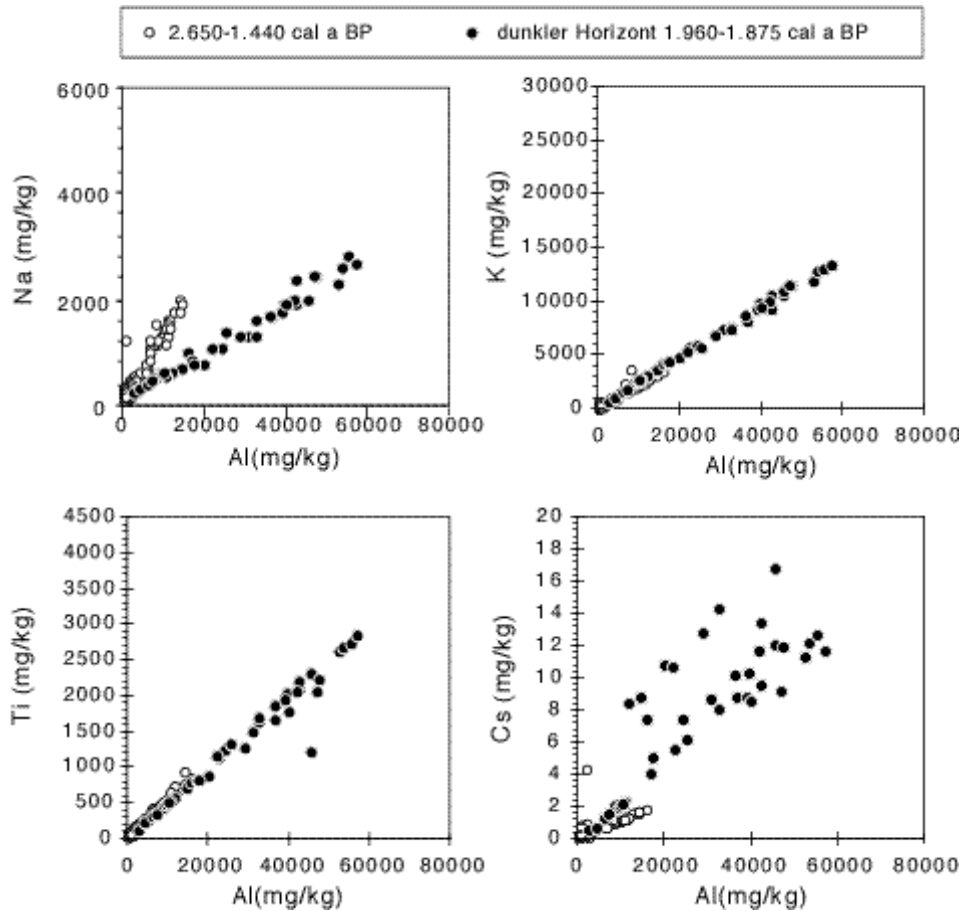


Abbildung 5.37: Die Diagramme Na, K, Ti und Cs vs Al zeigen, daß die Detrituszusammensetzung innerhalb des dunklen Horizontes von der übrigen Abschnitte differiert

#### 5.4.2 Fe- und S-Fixierung

Fe und S liegen meist im Verhältnis Fe/S: 0,87 vor (Abbildung 5.38), was eine Bindung in Pyrit wahrscheinlich macht. In zwei Bereichen trifft dies jedoch nicht zu:

- Für den Zeitraum von 1.960-1.875 cal. a BP (dunkler Horizont, Fe/S = 1,5-4,5): Hier ist eine allochthone Fe-Zufuhr zusätzlich zu den Pyriten wahrscheinlich, da genau in diesem Abschnitt hohe Al-, Ti-, REE- und Alkalien-Konzentrationen auftreten. Das zusätzlich zum Pyrit vorhandene, nicht-sulfidisch gebundene Fe berechnet sich hier bis zu 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es korreliert mit der Al-Konzentration (Abbildung 5.39) und bestätigt damit seine detritische Herkunft.
- Für den Zeitraum von 2.650-2.490 cal. a BP (rötliche Lamination, Fe/S=0,5): Hier ist S im Überschuß relativ zum Pyrit vorhanden. Er könnte in anderen Sulfiden oder vermehrt in organischem Material fixiert sein (siehe auch 5.4.9).



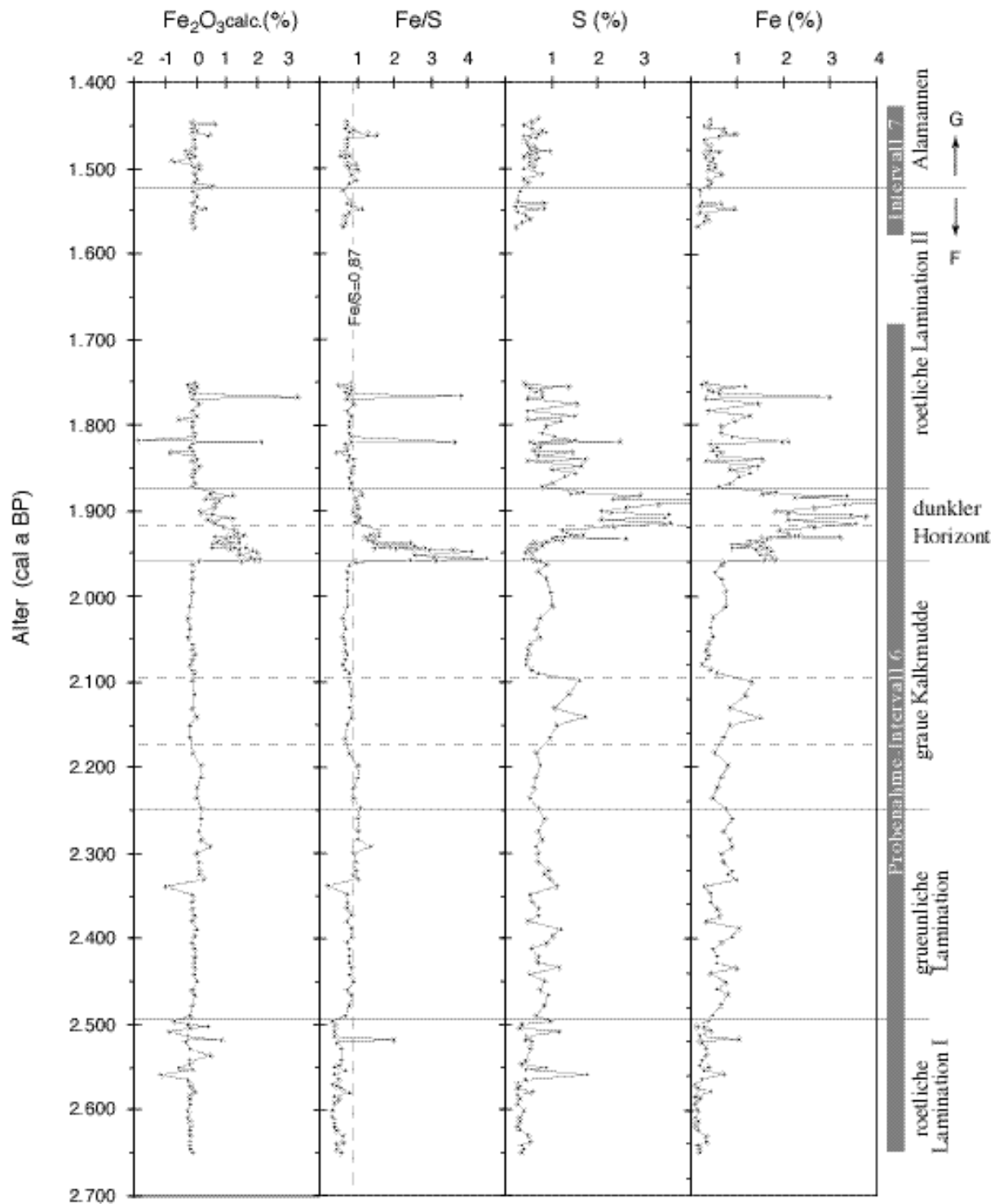


Abbildung 5.38: Konzentrationen von Fe und S, die berechnete Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration und das Fe/S-Verhältnis gegen das Alter

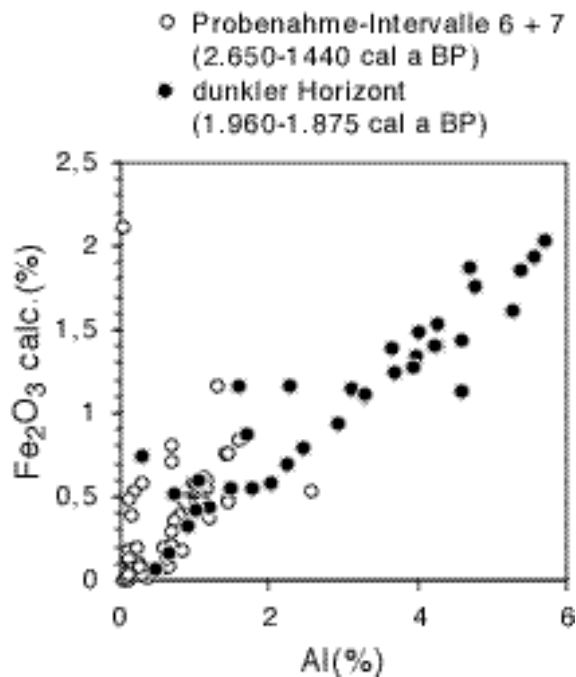


Abbildung 5.39: berechnete Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration (nicht sulfidisch gebundenes Fe) vs Al

Im ternären Diagramm von Fe-S-TOC nach DEAN & ARTHUR (1989) liegen bis auf die Proben, in denen detritisches Fe vermutet werden kann, alle Zusammensetzungen auf der Pyrit-Linie (Abbildung 5.40). Das gesamte Fe scheint also reduzierbar und limitierend für die Pyrit-Fällung zu sein.

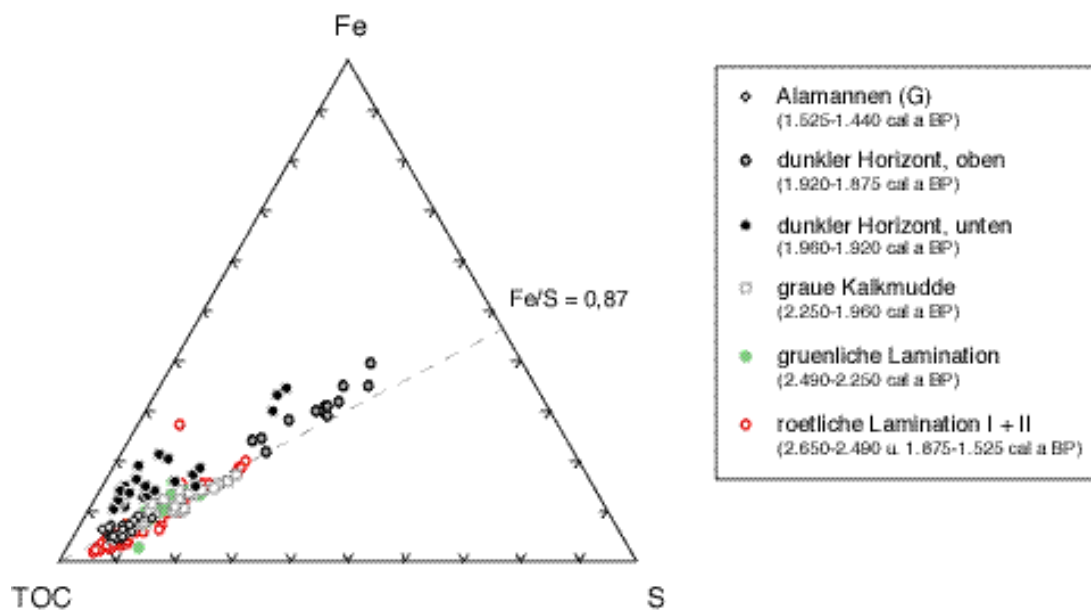


Abbildung 5.40: TOC-Fe-S-Diagramm nach Dean & Arthur (1989)

### 5.4.3 Biogene Hauptkomponenten

#### 5.4.3.1 Abschätzung des $\text{SiO}_2$ -Gehalts, biogenes $\text{SiO}_2$

Die Summe aller Hauptkomponenten, die  $\text{SiO}_2$ calc-Akkumulation sowie Konzentration und Akkumulation von biogenem  $\text{SiO}_2$  (s. 5.1.3.2) sind in Abbildung 5.41 dargestellt. Durchschnittlich werden damit 5-10%  $\text{SiO}_2$ , in den allochthon beeinflussten Bereichen bis maximal 47% (1.960-1.875 cal a BP) abgeschätzt. Der biogene Anteil wird unter 5.4.3.2 diskutiert.

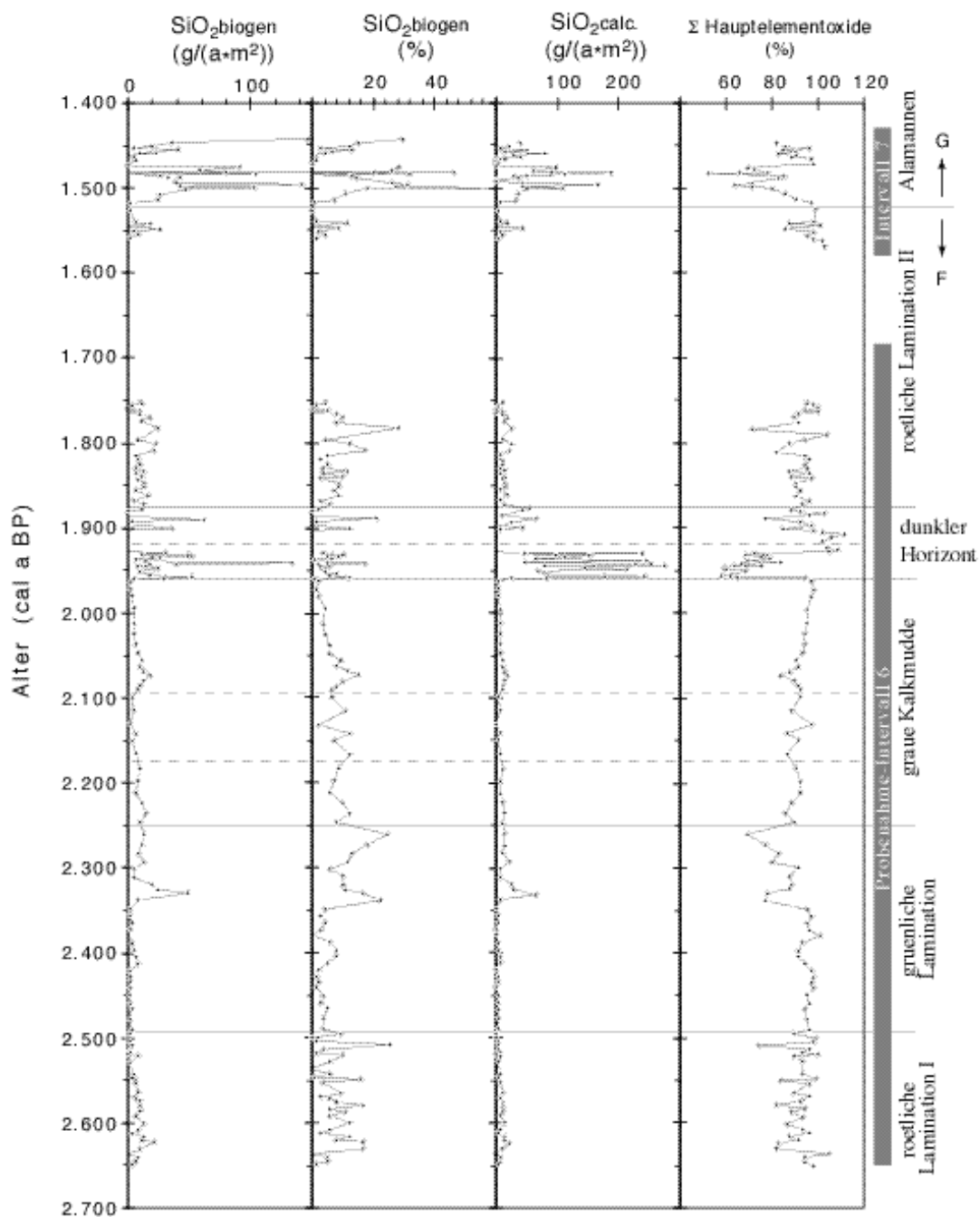


Abbildung 5.41: Konzentrationen und Akkumulationen der berechneten Parameter zur Abschätzung des  $\text{SiO}_2$  bzw. des biogenen  $\text{SiO}_2$

#### 5.4.3.2 Calcit und organisches Material

Die Verteilung der Hauptkomponenten Calcit und organisches Material wird in [Abbildung 5.42](#) durch die Parameter Ca bzw. TIC und TOC wiedergegeben. Calcit macht demnach 15-100 Gew.% und organisches Material 5-35 % am Sediment aus. Ein TIC/Ca-Verhältnis nahe 0,3 spricht dafür, daß  $\text{CaCO}_3$  weitgehend die einzige Ca-haltige Mineralphase bzw. die einzige vorliegende Carbonatphase ist. Lediglich im Bereich 1.930-1.890 cal a BP ist das TIC/Ca-Verhältnis höher und läßt damit eine Carbonat-Mischphase vermuten. Da weder ein gleichzeitiger Anstieg der Mg-noch der Fe-Konzentrationen, dagegen jedoch eine Erhöhung der Mn-Werte vorliegt, ist eine erhöhte Rhodochrositkomponente im Calcit am wahrscheinlichsten.

Innerhalb der rötlichen (2.650-2.490 cal. a BP) und grünlichen Lamination (2.490-2.250 cal. a BP) und der grauen Kalkmudde (2.250-1.960 cal a BP) sind die Akkumulationsraten von TOC und Ca gering ([Abbildung 5.43](#)). Ebenfalls bleiben die Konzentrationen der gleichen Parameter und damit das TIC/TOC-Verhältnis über diesen Zeitraum ungefähr konstant ([Abbildung 5.45](#)) Das Bild ändert sich im Bereich des dunklen Horizontes (1.960-1.875 cal a BP). Hier ist eine hohe Gesamtakkumulation vor allem durch hohe TOC-Einträge bedingt. Daraus resultiert ein TOC-reiches und Karbonat-armes Sediment. Diese Karbonat-Armut ist allerdings nicht durch geringere Produktion oder schlechtere Erhaltung zu erklären, sondern durch die "Verdünnung" mit organischem Material, denn die Ca- und TIC-Akkumulationen sind im Vergleich zu den grauen, grünlichen und rötlichen Bereichen ebenfalls leicht erhöht. Im sich anschließenden Bereich zwischen 1.875-1.525 cal. a BP ist die Hauptelementverteilung wieder ähnlich wie innerhalb der rötlichen und grünlichen Lagen. Im Bereich der Alamannen (1.550-1.490 cal a BP) führen erhöhte TOC-Akkumulationen zu einem Sediment mit relativ hohem Anteil an organischem Material. Trotz dieser variablen Akkumulationsraten von TOC, TIC und Ca ist das TIC/TOC-Verhältnis über weite Bereiche mit ca. 3 relativ konstant. Ausnahmen bilden die Bereiche, in denen wahrscheinlich allochthones organisches Material die TOC-Konzentrationen und damit das TIC/TOC-Verhältnis erniedrigen (1.960-1.920 cal. a BP und 1.525-1.440 cal. a BP, siehe [5.4.5](#)). Das ansonsten weitgehend konstante TIC/TOC-Verhältnis läßt vermuten, daß beide Elemente noch im ursprünglichen Verhältnis vorliegen, das dem zur Zeit ihrer Ablagerung entspricht. Das Verhältnis scheint nicht durch unterschiedlich stark ausgeprägte Abbauprozesse (Ca-Rücklösung oder Zersetzung von organischem Material) oder litorale Kalke verändert zu werden, so daß Ca- und TOC-Konzentrationen einen bestimmten Anteil der gefällten Calcitfracht bzw. des gebildeten organischen Materials repräsentieren, nachdem durch mikrobielle Aktivität oder Oxidation die leicht zu metabolisierenden Stoffe entfernt wurden. Ca-, TIC- und TOC-Akkumulationsraten reflektieren folglich dort, wo allochthoner Eintrag von terrestrischem organischem Material ausgeschlossen werden kann, die epilimnische Produktion des Sees.

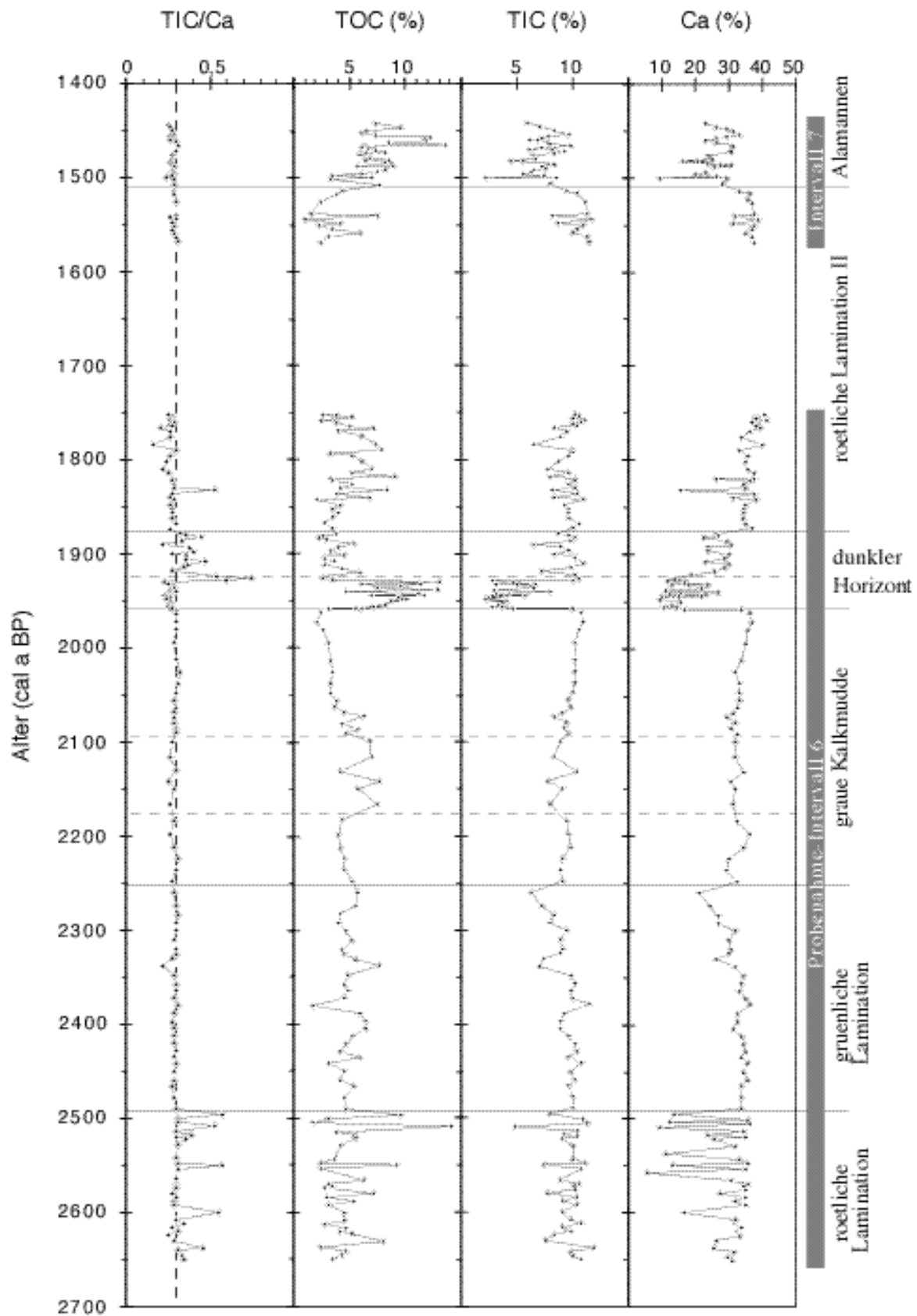


Abbildung 5.42: Konzentrationen von TOC, TIC, Ca und das TIC/Ca-Verhältnis gegen das Alter

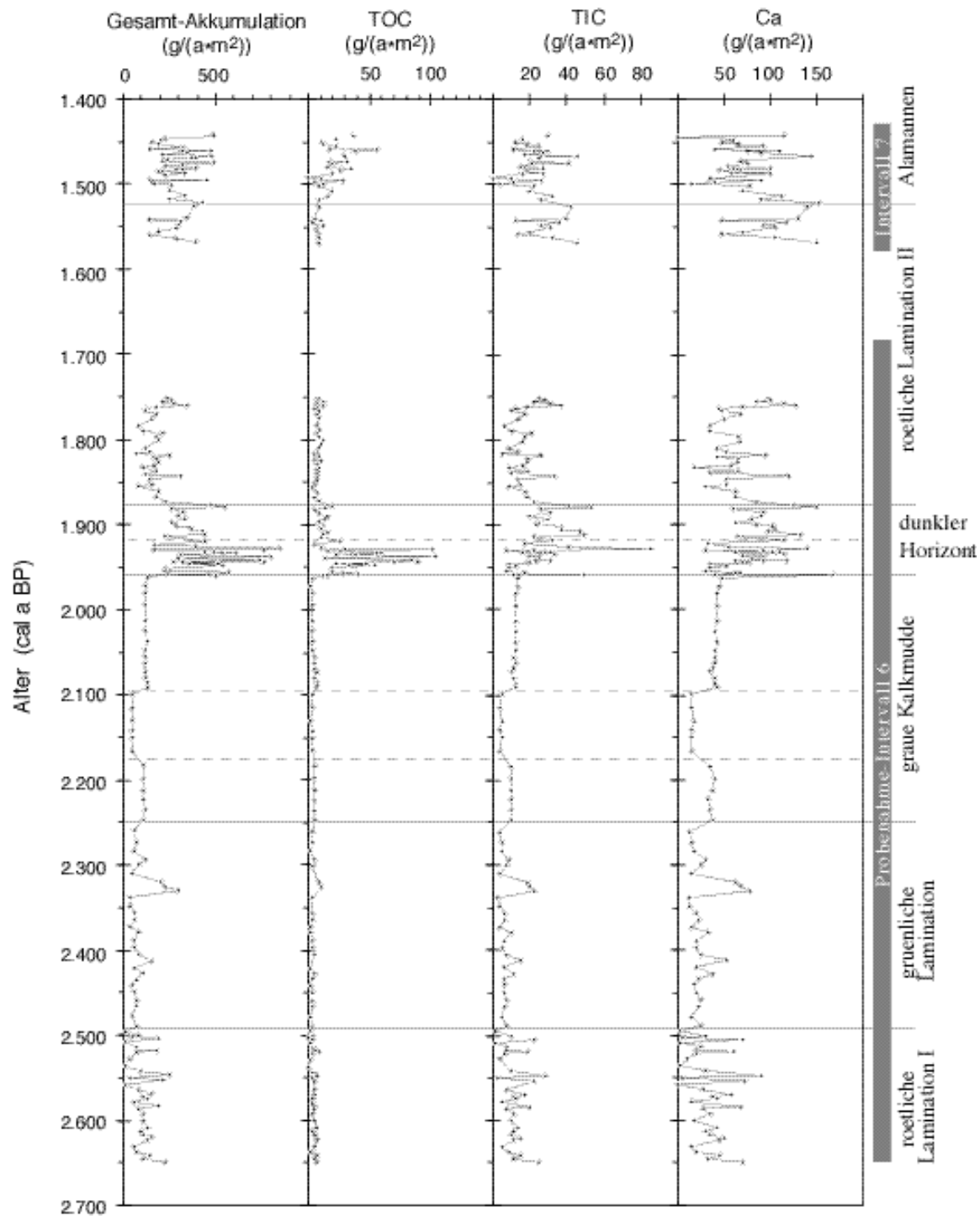


Abbildung 5.43: Gesamt-Akkumulation und Element-Akkumulationsraten von TOC, TIC und Ca gegen das Alter

Vergleichsweise hohe Bioproduktivität herrschte demnach in der Zeit zwischen 1.960-1.870 cal. a BP (dunkler Horizont). Hier sind die Akkumulationsraten von TIC, Ca und  $\text{SiO}_2$  biogen erhöht. Danach sind die TIC- und Ca-Akkumulationen wieder ab ca. 1.760 cal a BP bis zum Ende

des untersuchten Bereichs höher als in den Bereichen vor 1.960 (Beprobungslücke!). Die Akkumulation von biogenem  $\text{SiO}_2$  bleibt dagegen zunächst niedrig. Dies kann bedeuten, daß die erhöhte Produktivität hier nicht durch Diatomeen, sondern z.B. durch Cyanobakterien verursacht wurde. Im Abschnitt 1.525-1.440 cal a BP (Alamannen) dagegen sprechen hohe  $\text{SiO}_2$ biogen-Akkumulationen für ausgeprägte Diatomeenblüten.

Im hier untersuchten Sedimentationswechsel vom rötlichem zum grünlichen Bereich sind die Akkumulationsraten der biogenen Hauptkomponenten ungefähr gleich hoch. Dünnschliffanalysen ergaben jedoch für die weiter unten im Kern beobachteten grünlichen Abschnitte im Durchschnitt höhere Sedimentationsraten als für die rötlichen Laminite (WOLF-BROZIO 1999 DFG-Abschlußbericht). Dies weist darauf hin, daß die grünlichen Sedimente häufig mit leicht erhöhten Bioproduktivitäten assoziiert sind.

#### 5.4.4 Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten

Der Hauptelementchemismus läßt sich in den ternären Diagrammen  $\text{CaCO}_3$ -organisches Material-Al-Silikat und  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SiO}_2$ calc-Al-Silikat (s. 5.1.4, Abbildung 5.44) zusammenfassen. Es zeigt sich, daß die Mehrzahl der Proben im Diagramm  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CH}_2\text{O}$ -Al-Silikat auf der Mischungslinie aus Carbonat und organischem Material liegt und nur wenige Proben zusätzlich Al-Silikat enthalten. Bei letzteren handelt es sich vorwiegend um Proben aus dem Bereich 1.920-1.875 cal. a BP (dunkler Horizont, oben). Zusammensetzungen, die in der Mitte des Diagramms liegen, enthalten neben dem Carbonat und den Al-Silikaten besonders viel TOC. Dies betrifft die

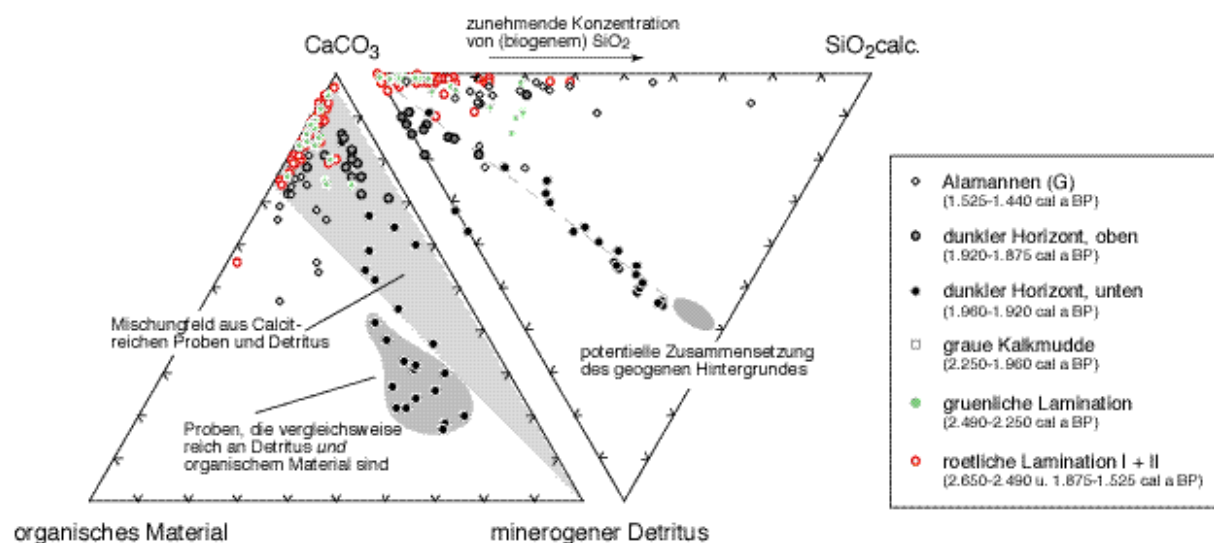


Abbildung 5.44: Ternäre Darstellung der Hauptkomponenten

Proben aus dem Bereich 1.960-1.920 cal. a BP (dunkler Horizont, unten). Im Diagramm  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Al-Silikat liegen die meisten Proben auf der Linie  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Die Proben aus dem Alamannen-Bereich (1.525-1.440 cal. a BP) fallen dabei durch besonders hohe  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen auf. Die Proben aus dem Abschnitt 1.960-1.875 cal. a BP (dunkler Horizont) zeigen dagegen eine Mischung zwischen  $\text{CaCO}_3$ -reichem Material und einer detritischen Komponente mit einem  $\text{SiO}_2$ calc/ Al-Silikat-Verhältnis von etwa 0,7 an.

#### 5.4.5 Terrestrisches organisches Material

Hohe TOC/P-Verhältnisse zwischen 100 und 300 sprechen in den Abschnitten von 2.175-1.920 cal. a BP und 1.525-1.440 cal. a BP dafür, daß sich terrestrisches organisches Material mit typischerweise hohem TOC/P-Verhältnis zu dem seeintern produzierten Algenmaterial addiert ([Abbildung 5.45](#)). Dies wird durch die Beobachtung von überdurchschnittlich vielen, groben Pflanzenresten in den Dünnschliffen bestätigt (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht). Bei der  $\text{PC}_{\text{corr}}$ -Berechnung ergeben sich häufig negative Werte. Zumindest in diesen Kernbereichen wurde vermutlich die dafür angenommene P-Konzentration von 500mg/kg im Calcit überschätzt.



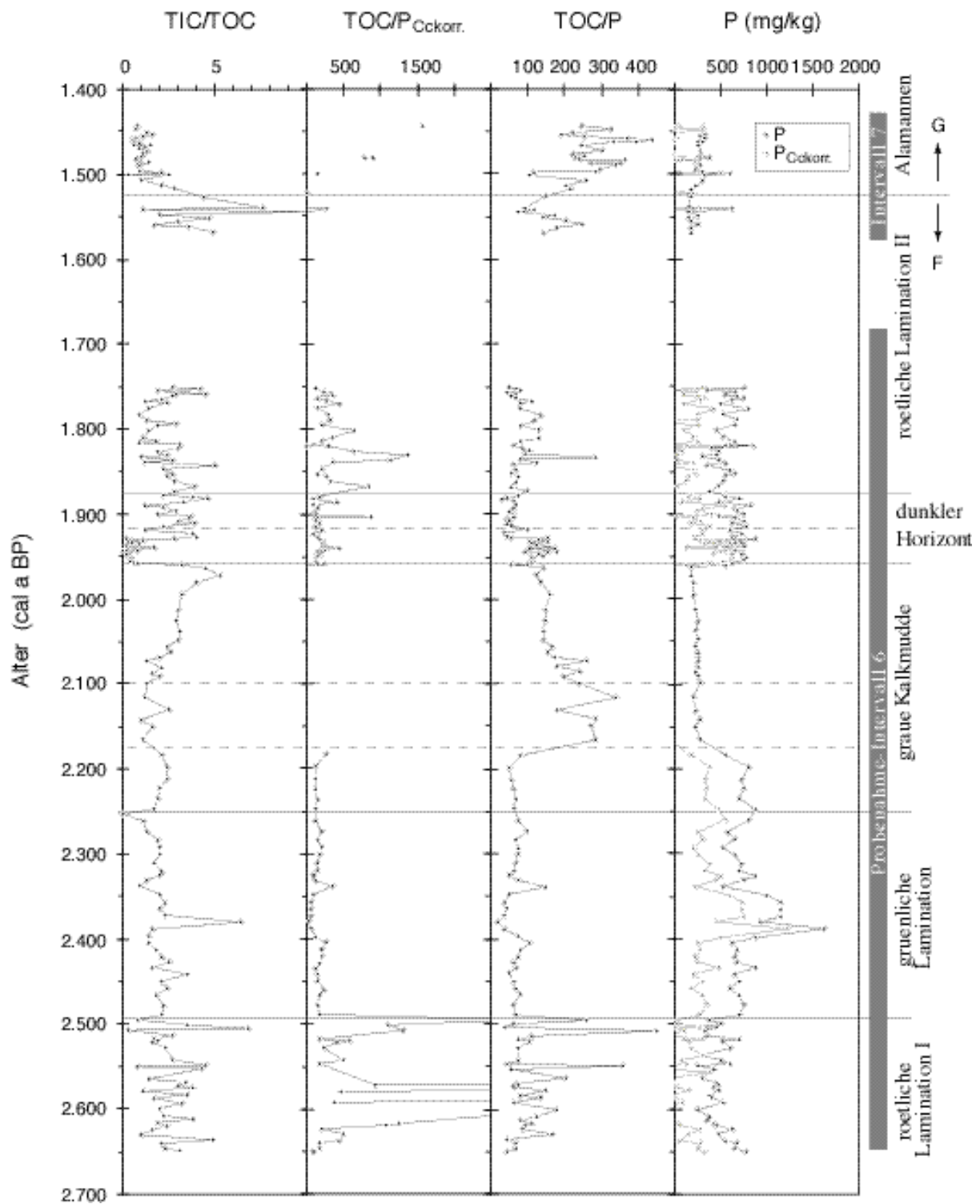


Abbildung 5.45: TIC/TOC- und TOC/P-Verhältnis, P-Konzentration, die um den im Calcit vermuteten P-Anteil verminderte P-Konzentration (P<sub>Cckorr.</sub>) und das TOC/P<sub>Cckorr.</sub>-Verhältnis gegen das Alter

### 5.4.6 Redox-sensitive Elemente

Die Konzentrationsprofile der Elemente Fe, Mn, S, U und Mo ([Abbildung 5.38](#) und [5.46](#)) zeigen einen sowohl von den Elementen detritischer Minerale als auch von Ca und TOC unabhängigen Verlauf. Fe, Mn und S sind z.B. niedrig im Bereich der rötlichen Sedimentabschnitte (2.650-2.490 cal a BP), aber deutlich höher während der darauf folgenden grünlichen Sedimentabschnitte (2.490-2250 cal a BP). Mo und U verhalten sich spiegelbildlich dazu. Ihre Konzentrationen sind in den rötlichen Abschnitten ungewöhnlich hoch. Die Fällung dieser Elemente hängt von den Redoxbedingungen in den verschiedenen Niveaus der Wassersäule und im Sediment ab (siehe [5.1.6](#)).

Die rötlichen Sedimentabschnitte (2.650-2.490 cal. a BP) mit ihren niedrigen Fe-, Mn- und S-Konzentrationen bei gleichzeitig hohen Mo- und U-Konzentrationen lassen sich als Zeiten interpretieren, in denen der See eine permanente Chemokline und ein ausgedehntes und ausgeprägt anoxisches Hypolimnion hatte. Wenn in einem großen Teil der Wassersäule anoxische Bedingungen herrschten, konnten kaum Mn- und Fe-Oxihydroxide sedimentieren. Die Konzentrationen an gelösten Ionen, die die Fällung anderer Fe- und Mn- Minerale wie FeS, FeS<sub>2</sub>, MnS, Vivianit aus der Wassersäule ermöglichen, wurden jedoch noch nicht erreicht. Als Folge konnten nur wenig Fe und Mn im Sediment fixiert werden, während für eine Fällung/Kofällung der reduzierten Mo- und U-Spezies die Verhältnisse günstig waren. Die rote Farbe könnte z.B. durch Pigmente des H<sub>2</sub>S-Photosynthese treibenden anaeroben Bakteriums *Chromatium okenii* hervorgerufen sein. Das würde bedeuten, daß die Chemokline bis in die phototrophe Zone des Sees hinaufreichte. In der darauf folgenden Phase mit der Ablagerung der grünlichen Sedimentabschnitte und der grauen Kalkmudde (2.490-1960 cal a BP) weisen hohe Mn-, Fe- und S-Konzentrationen, aber niedrige Mo- (und weniger deutlich U-) Konzentrationen auf die zumindest zeitweilige Anwesenheit von Sauerstoff im Hypolimnion hin. Fe und Mn gelangen vermutlich als Oxihydroxide auf die Sedimentoberfläche und werden unterhalb der Redoxdiskontinuität im Sediment frühdiagenetisch reduziert und zu FeS<sub>2</sub> und MnCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mischphasen umgewandelt.

Für die Fe- und Mn-Sedimentation in Form von Oxiden und eine Umwandlung im Sediment spricht die Parallelität der Mn- und Fe-Kurven: wäre Fe als Sulfid in der Wassersäule gefällt worden, müßte auch Mn<sup>2+</sup> unter reduzierenden Bedingungen fixiert worden sein, um die hohen Fe- und Mn-Konzentrationen innerhalb der grünlichen Lamination zu erklären. MnS-Fällung (Alabandit) wird jedoch nur in brackigem Wasser beobachtet (SHIGEMATSU et al. 1961) und auch die Bedingungen für eine Fällung von Rhodochrosit sind fast nie innerhalb der Wassersäule gegeben (STAUFFER 1987). Im Porenwasser können sich dagegen aufgrund der erhöhten Residenzzeiten und des kontinuierlichen Transports von Mn und Fe ins reduzierende Sediment sehr

viel höhere Konzentrationen aufbauen. Unter diesen Bedingungen ist die frühdiaenetische Bildung von Mn-reichen Karbonaten und Fe-Sulfiden möglich.

Die deutliche, geradlinige Lamination in den rötlichen Sedimentabschnitten spricht ebenfalls für meromiktische Bedingungen und die Abwesenheit von Benthos. Die leicht gestörte wellige Ausbildung der Laminae in den grünlichen Sedimentabschnitten könnte dagegen durch die nur noch

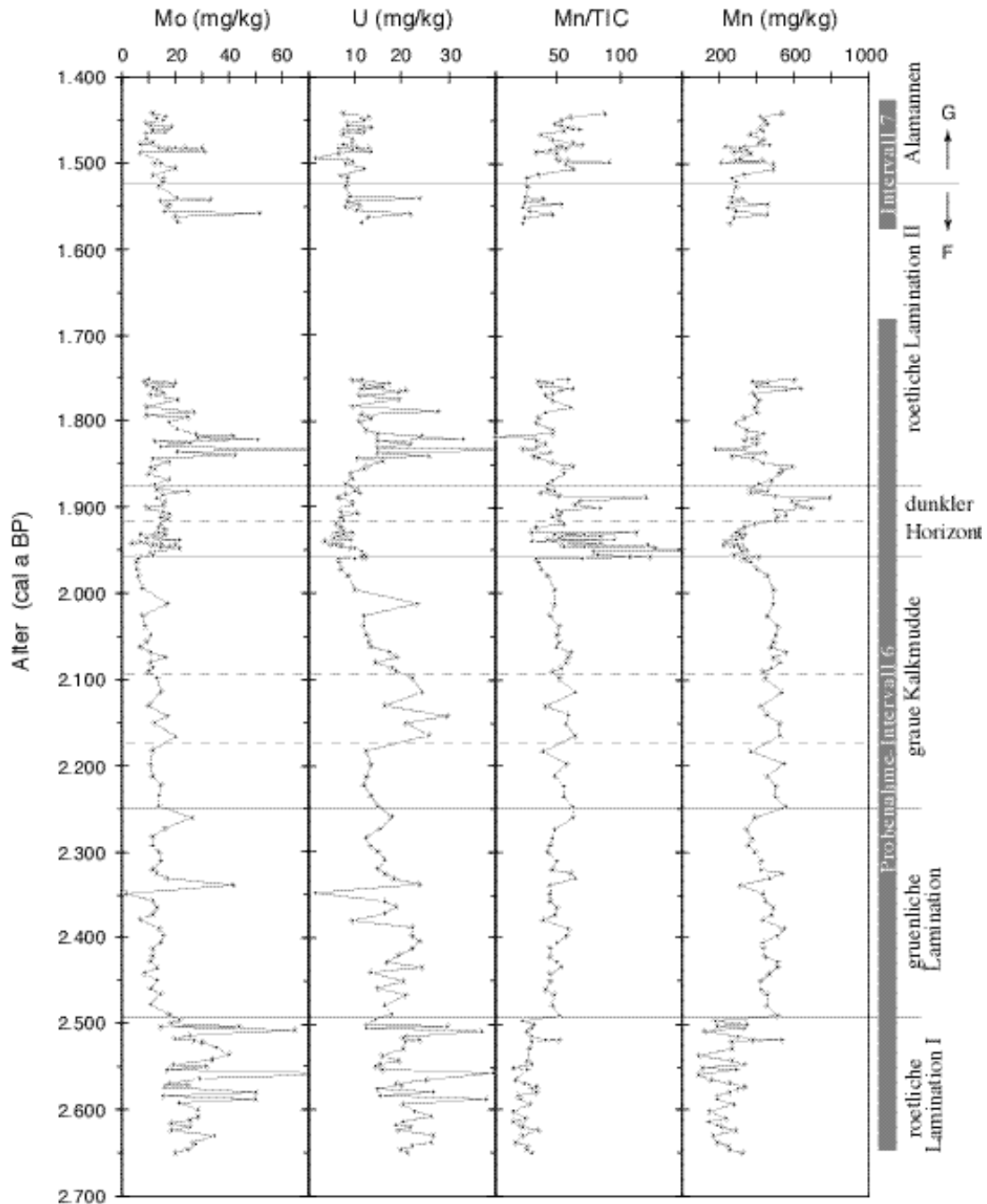


Abbildung 5.46: Konzentrationen von Mo, U und Mn und das Mn/TIC-Verhältnis gegen die Tiefe

saisonale Anoxie des Hypolimnions bedingt sein bzw. durch eine Redoxgrenze, die um die Sedimentoberfläche schwankte. Vorstellbar wäre auch der Einfluß von mikro-aerob lebenden Bakterienmatten wie z.B. von *Beggiatoa*, die zum einen die Sedimentoberfläche schützen würden, zum anderen durch ihre netzartige Struktur die wellige Ausbildung der Schichtung verursachen könnten.

Innerhalb der darauf folgenden grauen Kalkmudde (2.250-1.960 cal. a BP) ist die Lamination vollständig zerstört, was auf eine zeitliche Ausdehnung der Holomixie bis hin zur ständigen Durchmischung schließen läßt. Diese weitere „Verbesserung“ der Redoxbedingungen im See, die verbunden ist mit dem Verschwinden der Warvenbildung, ist in der chemischen Zusammensetzung kaum sichtbar: Mo- und U-Konzentrationen sind zwar noch geringer als innerhalb der grünlichen Lamination, aber Mn bleibt unverändert hoch. Fe- und S-Konzentrationen sinken sogar im oberen Bereich der grauen Kalkmudde (2.090-2.020 cal a BP) auf Werte, die denen des rötlich laminierten Bereiches entsprechen. Dies könnte in diesem Fall evtl. auf einen Mangel an reduzierten S-Spezies oder  $Fe^{2+}$  an der Sedimentoberfläche zurückzuführen sein.

Oberhalb der grauen Kalkmudde sind die Redoxbedingungen anhand der chemischen Zusammensetzung schwieriger abzuschätzen, da hier Detrituseintrag die Fe-Konzentrationen erhöht, die Mn-Konzentrationen dagegen verdünnt (1.960-1.875 und 1.525-1.440 cal.a BP, Abb.5.2.5 und 5.2.10). Relativ hohe Mn/TIC-Verhältnisse weisen jedoch entweder trotz guter Lamination auf eher oxidierende Bedingungen oder auf allochthon eingetragene Calcite mit höherer Rhodochrositkomponente hin.

Am Übergang von der oberen rötlichen Lamination zum Beginn der Besiedlung durch die Alamannen (1.525 cal. a BP) steigen die Mn- und sinken die Mo- und U-Konzentrationen, was wiederum auf einen Wechsel von einem dauerhaft anoxischen Hypolimnion zu mehr oxischen Verhältnissen in der Alamannen-Phase (1.525-1.440 cal a BP) hinweist. Dies ist verknüpft mit einem Rückgang der Ca-Akkumulationsrate, aber einem Anstieg des abgeschätzten biogenen  $SiO_2$  (Abbildungen 5.43 und 5.41) sowie des organischen Materials. Letzteres scheint auf Grund der hohen TOC/P-Werte wieder verstärkt terrestrischer Herkunft zu sein. Die Al-Akkumulationen steigen ebenfalls leicht an.

Andere Sedimentkerne von Stationen aus geringerer Wassertiefe (Abbildung 5.47 und 3.2), geben darüber Aufschluß, wie die oben beschriebenen Sedimentabschnitte *näher an* oder *oberhalb* der Redoxgrenze ausgebildet wurden, bzw. wie die Tiefenlage der Redoxgrenze im Wasserkörper mit der Zeit schwankte. Die Kerne STK4 und STK6 (Abb. 5.47) stammen aus einer heutigen Wassertiefe von 13-14 m. Hier sind die rötlichen Bereiche noch gut laminiert, die Lamination der grünlichen Bereiche ist dagegen noch schlechter ausgeprägt als in den Profundal-

kernen. Diejenigen Bereiche, die der grauen Kalkmudde im Profundalkern entsprechen, sind fast weiß und völlig homogen (Lage ständig oberhalb der Chemokline, fast vollständige Oxidation des organischen Materials). In den Kernen STK5 (11-12 m) und STK3 (6,9m) ist das gesamte Sedimentprofil homogen bis auf einen laminierten Bereich, der mit einem Teil der rötlichen Sedimentationsabschnitte des Profundalkernes STK8 korreliert werden kann.

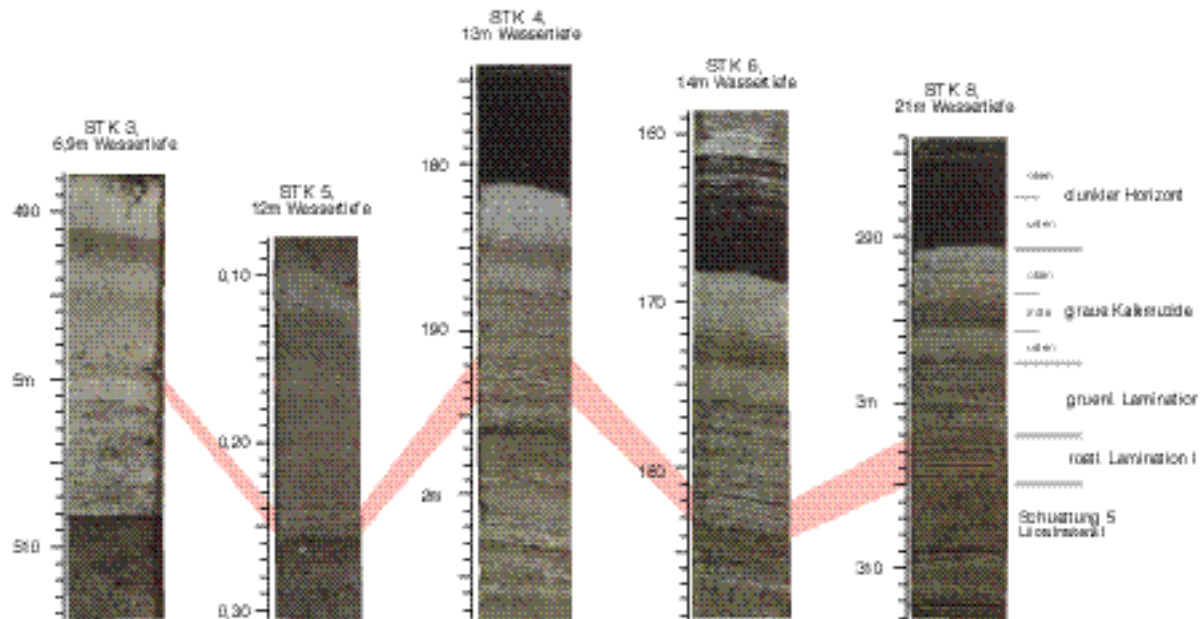


Abbildung 5.47: Vergleich der Lamination im Profundalkern STK8 mit Kernen aus geringerer Wassertiefe. Rot hervorgehoben ist der Bereich der „rötlichen Lamination I“

Die rötlichen Sedimentabschnitte bildeten sich demnach zu einer Zeit, als die Chemokline vergleichsweise nahe der Wasseroberfläche lag und das anoxische Hypolimnion einen großen Teil des Seevolumens einnahm. In der darauf folgenden Phase verlagerte sich die Redoxdiskontinuität im Wasserkörper zumindest zeitweise wieder in die Tiefe und es konnten sich nur noch auf einer eng begrenzten Fläche des Profundals (wellige) Laminite bilden. Die beschriebenen Wechsel in der Ausbildung der Lamination und im Chemismus spiegeln also die zeitliche Verlagerung der Tiefe der Chemokline bzw. des anoxischen Hypolimnions wieder.

Rot-grün-Wechsel in den Profundalkernen sind periodisch über einen Zeitraum von ca. 6.300-1.525 cal a BP zu beobachten (Abbildung 5.48, Zählergebnisse aus WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht). Sie korrelieren allerdings weder mit den Kulturphasen, die aus den Pollenanalysen bekannt sind, noch mit Phasen hohen detritischen Eintrags. So beginnen die rot-grün-Wechsel z.B. deutlich vor der ersten Kulturphase um 6.200 cal a BP und setzen sich auch danach bis etwa 4.000 cal a BP trotz des dort nicht nachweisbaren anthropogenen Einflusses unvermindert fort. Daher sind wahrscheinlich natürliche/klimatische Ursachen für diese Wechsel

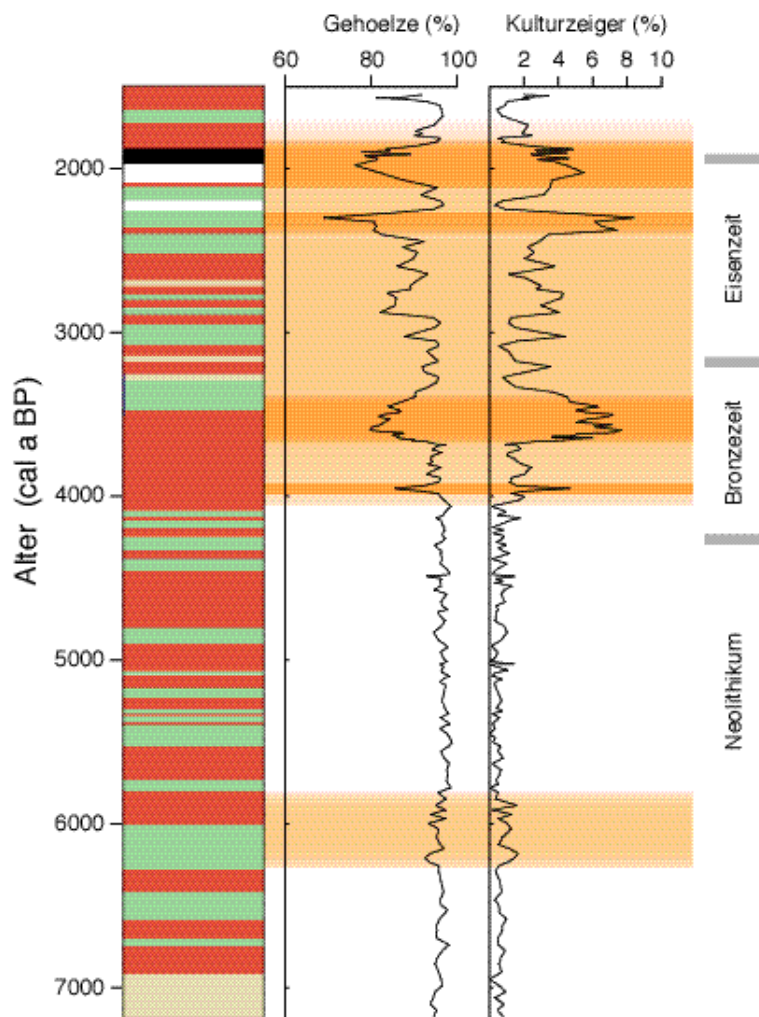


Abbildung 5.48: Makroskopisch ermittelte rot-grün-Wechsel während und unterhalb der Probenahme-Intervalle 6 und 7, gegenüber kulturelevanten Summenkurven aus der Pollenanalyse (Lechterbeck, unveröff.). Dunkel schattiert sind die Bereiche mit hohem anthropogenem Nutzungsdruck.

verantwortlich. Die Entstehung eines permanent anoxischen Hypolimnions ist an die Sauerstoffzehrung durch Zufuhr reaktiven organischen Materials gebunden (Produktivität, Nährstoffzufuhr, Klima, allochthoner Eintrag von terrestrischem organischem Material). Zusätzlich muß eine stabile thermische Schichtung des Wasserkörpers die Versorgung des Hypolimnions mit sauerstoffreichem Oberflächenwasser verhindern. Hierfür sind Faktoren wie Wassertiefe, Temperatur, Eisbedeckung, Windstärke und Windangriffsmöglichkeit von Bedeutung.

Wenn, wie oben angenommen, TOC-, TIC- und Ca-Akkumulationsraten Indikatoren für die Primärproduktion sind, dann entstand die ausgeprägte, permanente Anoxie des Hypolimnions (rötliche Lamination) zu Zeiten ähnlicher Bioproduktion wie sie während der oxischeren Bedin-

gungen (grünliche Lamination) herrschten. Generell höhere Sedimentationsraten innerhalb der grünlichen Abschnitte wie sie WOLF-BROZIO (1999, DFG-Abschlußbericht) in der Dünnschliff-petrographie feststellt, sprechen sogar dafür, daß die Phasen instabilerer Wasserschichtung weiter unten im Kernprofil mit einer höheren Bioproduktion verknüpft sind. Für einen erhöhten Eintrag von terrestrischem organischen Material und damit von Nährstoffen während der anoxischen Phasen gibt es keine Hinweise (Dünnschliffe, niedriges TOC/P-Verhältnis). Das bedeutet, daß das Ansteigen der Chemokline während der rötlichen Abschnitte nicht durch Eutrophierung zu erklären ist.

Diese Entkoppelung von Bioproduktion und Anoxie ist ein Hinweis darauf, daß Algenblüten (Frühjahr-Herbst) und Belüftung des Tiefenwassers (Homothermie im Spätherbst und frühen Frühjahr, Starkwinde) zu unterschiedlichen Zeiten stattfinden. Eine weitere Erklärung für diese negative Korrelation ist, daß bei einer saisonalen Durchmischung Nährstoffe, die sich bei permanenter Anoxie im Monimolimnion ansammeln (biochemische Meromixie), in der Zeit der Holomixie (Spätherbst, frühes Frühjahr) wieder in das Epilimnion gelangen und verstärkte Algenblüten bedingen. Seespiegelschwankungen als Erklärung für die wechselnden Zirkulationsbedingungen im See sind unwahrscheinlich, da weder Erosion von Ufermaterial noch eine Beeinflussung der Vegetation durch schwankende Grundwasserstände zu beobachten sind.

Länger andauernde anoxische Zustände, die nicht durch höhere Produktivität hervorgerufen werden, können durch warme Sommer und/oder regelmäßige Eisbedeckung in kalten Wintern und dadurch bedingte Stagnation entstehen. Länger dauernde oxische Zustände können dagegen durch mangelnde Eisbedeckung in wärmeren Wintern und/oder durch vermehrte Starkwindereignisse und daraus folgende Holomixie bedingt sein.

#### 5.4.7 Ergebnisse kleinräumiger Laser-Ablation-ICP-MS-Messungen

Die Laser ICP-MS bietet die Möglichkeit den Sedimentationswechsel von den rötlichen zu den grünlichen Laminiten in räumlich noch höherer Auflösung zu untersuchen. Über diese Grenze (bei 302 cm bzw. 2.490 cal a BP) wurde ein Profil von 15 mm Länge und etwa 1900 Meßpunkten gelegt. Auf diese Weise wurden in jeder einzelnen hellen oder dunklen Lage, je nach Mächtigkeit, 10-100 Messungen durchgeführt. Bestimmt wurden die Konzentrationen der Elemente Si, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Mo, La, Ce, Pr und U. Um die Ergebnisse übersichtlich darzustellen wurde eine Hauptkomponenten-Analyse an diesen Elementkonzentrationen durchgeführt. Die Datenmatrix wurde zuvor logarithmiert (ln), diejenigen Meßpunkte, die dem Riß im unteren Teil des Sedimentblocks entsprechen ([Abbildung 5.49](#)), wurden nicht in die Berechnungen mit einbezogen. Eine Varimax-Rotation an den standardisierten Faktorladungen führte zu einer 4-Faktoren-Lösung, die 82% der Gesamtvarianz erklärt ([Tabelle 6](#)). Die Faktorwerte sind in [Abbildung 5.49](#) dargestellt.

*Tabelle 6: Faktorladungen der Hauptkomponentenanalyse am LA-ICP-MS-Datensatz,- Übergang von der rötlichen zur grünlichen Sedimentation bei 302cm bzw. 2.490 cal a BP*

	<i>Faktor 1</i>	<i>Faktor 2</i>	<i>Faktor 3</i>	<i>Faktor 4</i>
<i>Si</i>	0,26	0,72	0,34	-0,36
<i>Ca</i>	-0,08	-0,25	-0,05	0,90
<i>V</i>	0,68	0,48	0,23	0,11
<i>Cr</i>	0,57	0,61	0,28	-0,04
<i>Mn</i>	0,37	-0,06	0,13	0,85
<i>Fe</i>	0,84	0,27	0,08	0,13
<i>Cu</i>	0,70	0,09	0,41	-0,17
<i>Zn</i>	0,77	-0,19	0,32	0,17
<i>As</i>	0,81	0,40	0,14	0,09
<i>Mo</i>	0,00	0,88	0,21	-0,23
<i>La</i>	0,21	0,33	0,81	0,01
<i>Ce</i>	0,23	0,23	0,85	0,03
<i>Pr</i>	0,22	0,22	0,82	0,02
<i>U</i>	0,30	0,85	0,32	-0,04
<i>Erklärte Varianz</i>	3,70	3,17	2,75	1,83
<i>Anteil Gesamt v.</i>	0,26	0,23	0,20	0,13

**Faktor 1:** Hohe Korrelationen zu Faktor 1 weisen die Elemente Fe, As, Zn, Cu, V und Cr auf. Im oberen, grünlichen Sedimentabschnitt sind die Faktorwerte (d.h. auch die entsprechenden Element-Konzentrationen) generell größer. Zusätzlich sind kleinräumigere Variationen sichtbar: höhere Faktorwerte innerhalb der dunklen, Lagen.

**Faktor 2** spiegelt die Variation der Elemente Mo, U, Si und Cr. Wieder sind die Faktorwerte in den dunklen Lagen deutlich erhöht. Der überlagernde, allgemeine Trend zeigt im Gegensatz zu Faktor 1 eine kontinuierliche Abnahme der Werte von unten nach oben, d.h. vom rötlichen Bereich zum grünlichen.

**Faktor 3** ist hochkorreliert zu La, Ce und Pr. Er scheint daher den Eintrag von allochthonem detritischen Material nachzuzeichnen. Scharf ausgebildete, einzelne Peaks, die bevorzugt in den dunklen Lagen auftreten, scheinen vereinzelte Mineralkörner anzuzeigen. Ein übergeordneter Trend ist nicht erkennbar.

**Faktor 4** beschreibt die Variation von Ca und Mn. Die Kurve der Faktorwerte ist häufig gegenläufig zu Faktor 1 und Faktor 2, wenn man die kleinräumigen Veränderungen betrachtet, d.h. weist in den dunklen Lagen eher niedrigere Werte auf. Generell sind die Werte dagegen wie bei Faktor 1 im grünlichen Bereich höher als im rötlichen. Der Wechsel findet jedoch etwa ein Jahr später statt als bei Faktor 1 und als die Ausbildung des Sediments vermuten läßt.



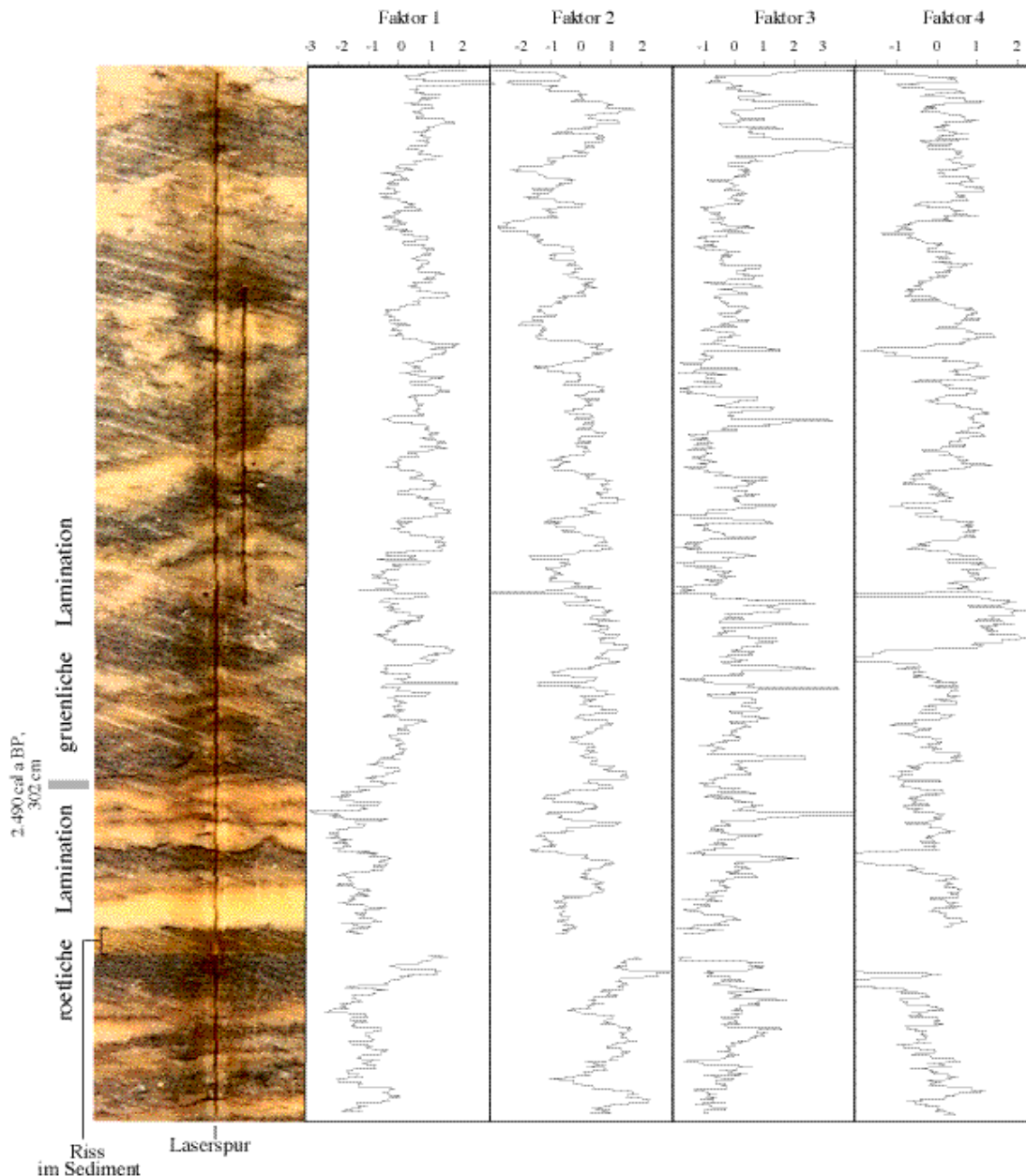


Abbildung 5.49: Faktorwerte der Hauptkomponentenanalyse am LA-ICP-MS-Datensatz neben dem entsprechenden Sedimentabschnitt

Aus den bulk-Analysen wird abgeleitet, daß Fe in detritusarmen Sedimentabschnitten hauptsächlich im Pyrit fixiert ist (5.4.2). Die höher auflösenden Laser-ICP-MS-Daten zeigen weiterhin, daß die Pyrite vorwiegend in den dunklen Lagen konzentriert sind. Die sehr gute Korrelation von As und Fe (Abbildung 5.50) läßt sich erklären durch die Adsorption von As(V) an Fe-Oxidhydroxide (BELZILE & TESSIER 1990) und die mögliche Fällung des reduzierten As(III) mit Fe-Sulfiden oder As-Sulfiden (WEDEPOHL 1978, CULLEN & REIMER 1989). Sowohl Transport als auch die Fixierung im Sediment können also bei beiden Elementen auf die gleichen Prozesse

zurückgeführt werden. Das Verhältnis von As/Fe von ca. 0,002 würde einem konstanten As-Gehalt von 900 mg/kg im Pyrit entsprechen.

Cu und Zn sind trotz hoher Faktorladungen in Faktor 1 relativ schlecht mit Fe korreliert, obwohl sie als chalkophile Elemente gut in Sulfide eingebaut werden können. Adsorption an oder Einbau in andere Trägerphasen wie Tonminerale und organisches Material können dafür verantwortlich sein.

Cr und V werden häufig unter anoxischen Bedingungen aus der Wassersäule ins Sediment transportiert, da sie in reduzierter Form kaum lösliche Oxide/Hydroxide bilden bzw. an Partikeloberflächen adsorbiert werden können (CALVERT & PEDERSEN 1993, SHAW et al. 1990, BREIT & WANTY 1991, RICHARD & BOURG 1991). Gleichzeitig wird aber auch ein Nährstoff-ähnliches Verhalten in der Wassersäule beobachtet. Da im untersuchten Sedimentabschnitt höhere Konzentrationen innerhalb der an organischem Material reichen Lagen beobachtet werden, aber keine generelle Anreicherung innerhalb der rötlichen, unter anoxischen Bedingungen gebildeten Laminiten, scheint Komplexierung durch organisches Material oder die direkte Assoziation der dominierende Prozess für die Cr- und V-Festlegung im Sediment zu sein. Zudem gelangen sie mit dem Detritus ins Sediment, wie aus den Bulk-Analysen bekannt ist.

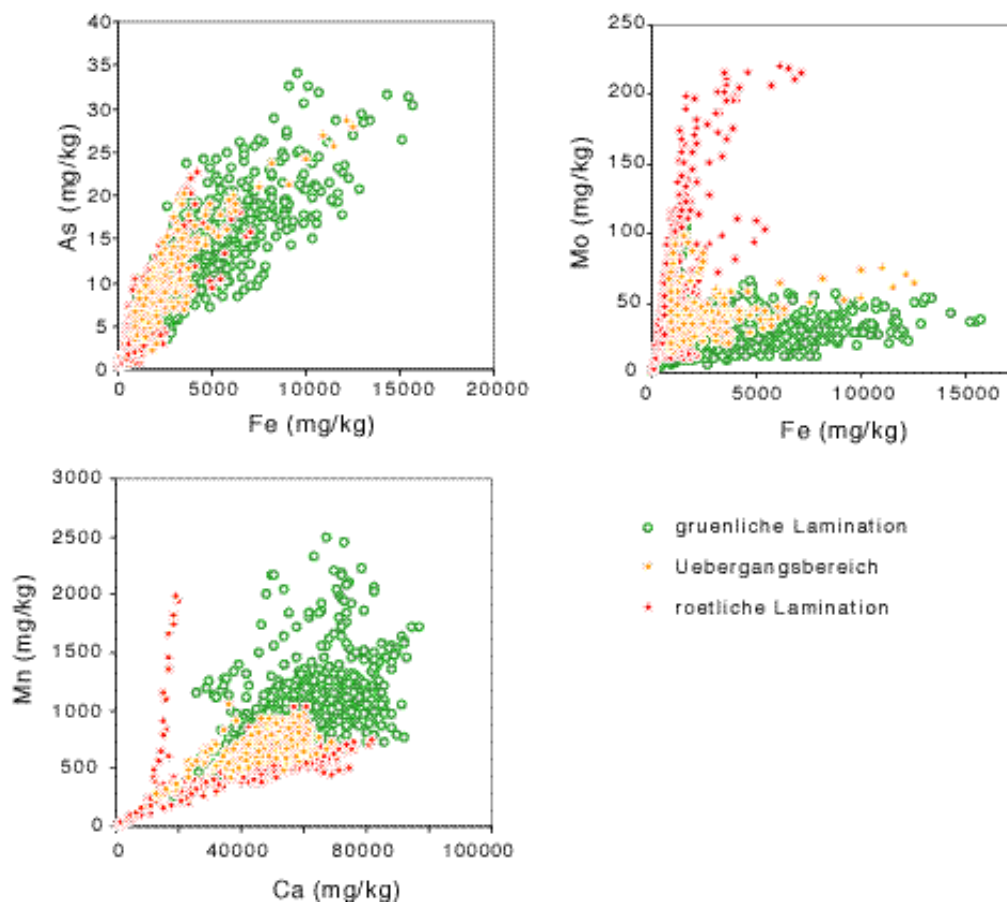


Abbildung 5.50: As vs Fe, Mo vs Fe und Mn vs Ca der LA-ICP-MS-Messungen

Ein Teil der Cr- und V-Variation wird jedoch auch durch Faktor 2 erklärt. Dieser Faktor scheint mit Mo und U die Fällung unter reduzierenden Bedingungen zu beschreiben (5.1.6). Im Diagramm Mo gegen Fe (Abbildung 5.50) lassen sich zwei, jeweils gut korrelierte Trends erkennen. Die Datenpunkte mit niedrigem Mo/Fe = 0,005 stammen aus dem grünlichen Laminit, die hohen Mo/Fe = 0,043 gehören zum rötlichen Laminit. Dies spricht dafür, daß Mo vor allem durch Fällung mit Fe-Sulfiden dem Wasser oder Porenwasser entzogen wird. Unter anoxischen Bedingungen steht dafür besonders viel reduziertes Mo(III) zur Verfügung, so daß die gebildeten Sulfide sehr reich an Mo sind. Bei Umwandlung von FeS zu Pyrit kann Mo eine eigene, unlösliche Sulfidphase bilden, z.B. MoS<sub>3</sub> (KOROLEV 1958). Bleibt das Mo im Pyrit fixiert, würden die hohen Mo/Fe-Verhältnisse innerhalb der rötlichen Lamination Mo-Konzentrationen von 18.000mg/kg Mo im Pyrit bedeuten (hohe LA-ICP-MS-Fehler sind möglich!) gegenüber „nur“ 2300 mg/kg Mo im Pyrit innerhalb der grünlichen Bereiche. Si ist ebenfalls mit Faktor 2 korreliert. Es scheint im hier untersuchten Sedimentabschnitt vorwiegend den biogenen Opal wiederzugeben, da die Detritus-Indikatoren La, Ce und Pr mit dem nächsten Faktor korrelieren. Die Korrelation von Mn und Ca mit Faktor 4 bestätigt die Annahme, daß Mn als Rhodochrosit-Komponente in Calcit vorliegt. Der rötliche Laminit ist dabei durch ein niedriges, relativ konstantes Mn/Ca-Verhältnis von 0.0008 charakterisiert (entspricht ca 300 mg/kg Mn im Calcit), während das Verhältnis im grünlichen Bereich zwischen 0,001 und 0,0024 schwankt, was Mn-Konzentrationen von 400 –1000 mg/kg im Calcit entspricht (Abbildung 5.50).

#### 5.4.8 Hauptkomponenten-Analyse

Eine 4-Faktoren-Lösung (varimax-Rotation der standardisierten Faktorladungen) erklärt 86% der beobachteten Gesamtvarianz der Bulkanalysen im Sedimentabschnitt 306-263cm. Die Faktorladungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Faktor 1** beschreibt die Zusammensetzung der anorganischen, detritischen Fraktion (hohe positive Korrelationen). Zu den Detritus-Indikatoren können demnach die Elemente Al, K, Mg, Na, Ti, V, Li, Be, Zn, Rb, Cs, REE, Th und Pb gezählt werden. Etwas weniger deutlich sind Co und Cu mit Faktor 1 korreliert. Zusätzlich scheinen Fe, Ba und TOC einen geringen Einfluß auf diesen Faktor zu haben.

**Faktor 2** erklärt die Variationen der redox-sensitiven Elemente Mo und U, mit geringen Beiträgen von Ba und Cu.

**Faktor 3** ist mit der anderen Gruppe der Redox-Elemente, S, Fe und Mn korreliert und zusätzlich mit P.

**Faktor 4** gibt mit negativen Korrelationen von TIC, Ca und, Sr die Karbonatkomponente an. Einen geringen Beitrag zu diesem Faktor liefern die Elemente Ba und Mn.

Tabelle 7: Faktorladungen der Hauptkomponentenanalyse an den Probenahme-Intervallen 6 und 7

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
S	0,02	-0,03	0,91	0,20
TIC	-0,40	0,14	0,09	-0,57
TOC	0,37	-0,15	-0,05	0,31
Al	0,92	0,06	0,08	0,22
Ca	-0,42	0,12	0,06	-0,85
Fe	0,43	0,03	0,82	0,12
K	0,92	0,06	0,08	0,22
Mg	0,82	0,19	0,02	-0,08
Mn	-0,11	0,35	0,60	-0,46
Na	0,86	0,08	0,04	0,22
P	0,28	-0,09	0,54	-0,24
Sr	-0,34	-0,07	-0,19	-0,81
Ti	0,91	0,07	0,07	0,23
V	0,91	0,05	0,15	0,25
Li	0,94	0,03	0,10	0,22
Be	0,92	0,01	0,16	0,17
Co	0,66	-0,19	0,25	0,10
Cu	0,66	-0,36	0,25	0,29
Zn	0,92	-0,10	0,09	0,23
Rb	0,97	0,02	0,10	0,19
Mo	-0,20	-0,87	-0,02	0,26
Cs	0,96	0,02	0,12	0,20
Ba	0,57	-0,49	-0,05	-0,38
La	0,97	0,04	0,10	0,19
Ce	0,97	0,03	0,10	0,18
Pr	0,97	0,04	0,09	0,19
Nd	0,97	0,05	0,09	0,19
Sm	0,97	0,05	0,09	0,18
Eu	0,94	0,04	0,15	0,16
Gd	0,96	0,04	0,13	0,17
Tb	0,96	0,05	0,10	0,17
Dy	0,96	0,05	0,10	0,17
Ho	0,96	0,05	0,11	0,16
Er	0,96	0,06	0,10	0,17
Tm	0,96	0,04	0,12	0,17
Yb	0,96	0,05	0,09	0,17
Lu	0,96	0,03	0,11	0,16
Th	0,96	0,01	0,13	0,19
U	-0,34	-0,83	0,00	-0,03
Pb	0,88	0,06	0,19	0,20
Erklärte Varianz	26,07	2,15	2,66	3,39
Anteil Gesamtvar.	0,65	0,05	0,07	0,08

Die Faktorwerte ([Abbildung 5.51](#)) spiegeln die Variationen der „neuen Variablen“ mit der Zeit wider. Elemente mit hoher Korrelation zu einem Faktor sollten also ähnliche Profile wie dieser Faktor aufweisen. Dies ist besonders deutlich bei Faktor 1 zu sehen. Faktor 2 dagegen, der hauptsächlich die Synthese der Mo und U-Variationen darstellt, zeigt ein etwas anderes Bild als

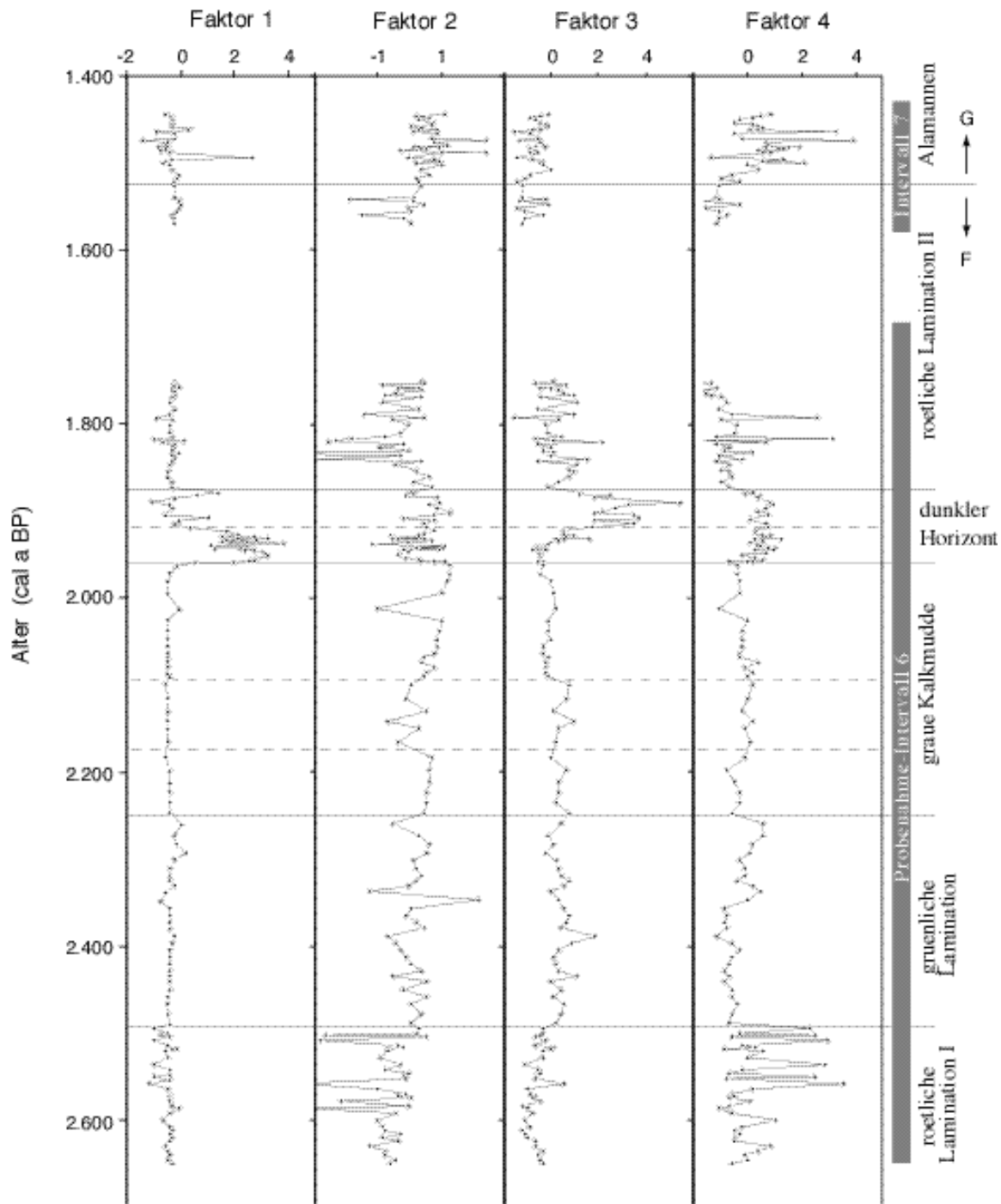


Abbildung 5.51: Faktorwerte der Hauptkomponentenanalyse an den Probenahme-Intervallen 6 und 7

die einzelnen Element-Kurven von Mo und U: die Faktorwerte sind besonders niedrig im Bereich der rötlichen Lamination (2.650-2.490 cal. a BP) verlaufen dann aber vergleichbar hoch und unruhig über die Sedimentationsabschnitte der grünlichen Lamination, der grauen Kalkmudde und des dunklen Horizontes (2.490-1.875 cal. a BP). Der Abschnitt der zweiten rötli-

chen Lamination beginnt mit niedrigen Faktorwerten (ab ca. 1850 cal a BP) und steigt dann kontinuierlich an, bis er um etwa 1.550 cal a BP das vorherige Niveau von  $-0,5$  bis  $1$  wieder erreicht hat. Die schwach ausgeprägte Assoziation von Cu zu Faktor 2 könnte durch Fällung mit dem vermutlich sulfidisch fixierten Mo erklärt werden. Zum größten Teil liegt Cu jedoch in der anorganisch klastischen Fraktion (Faktor 1) vor.

Faktor 3, der Pyrit-Bildung und Mn-Fixierung anzeigt, hat besonders hohe Faktorwerte im oberen Bereich des dunklen Horizontes (1.920-1.875 cal. a BP). Die Korrelation von P mit diesem Faktor kann nicht erklärt werden.

Keiner der Faktoren erklärt eindeutig die Variation des TOC. Er scheint mit verschiedenen Sedimentationsprozessen wie z.B. authigene Bildung, Einschwemmung und Erhaltung verknüpft zu sein.

#### 5.4.9 Massenbilanz

Zur Quantifizierung der Sedimentkomponenten wurde wie in 5.1.8 beschrieben eine Regressionsanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in [Abbildung 5.52](#) dargestellt, genauere Angaben zu Mittelwerten der Sedimentabschnitte, Modellzusammensetzungen und Fehlern sind im Anhang zu finden. Alle bisher besprochenen Bereiche lassen sich durch eine Mischung aus Calcit, planktonischem Material, Pyrit und Detritus (Schüttung 339,5-340cm) rekonstruieren. Die Sr-, Mn- und Mg-Konzentration des Modell-Calcits mußten dazu allerdings variiert werden. Die Akkumulationen von Calcit, organischem Material und Detritus steigen ab dem dunklen Horizont stark an. In der grünlichen Lamination und der grauen Kalkmudde wurden sehr geringe Mengen an Fe-Phosphat bilanziert. Dies kann entweder im etwas höheren Fehler der P-Messung begründet sein, oder bedeutet, daß in diesem Abschnitt etwas mehr Fe verfügbar war, als durch die Pyritbildung fixiert werden konnte.

Die hohe S-Konzentration des unteren rötlichen Abschnitts konnte nicht allein durch Pyrit und die sonst verwendete Zusammensetzung für planktonisches organisches Material erklärt werden. Hier muß, wie schon unter 5.1.2 diskutiert, ein zusätzliches Sulfid oder eine S-Anreicherung im organischen Material angenommen werden. Bei einer alleinigen Anreicherung in der organischen Fraktion, wären dafür ca. 2% S im organischen Material vorauszusetzen.

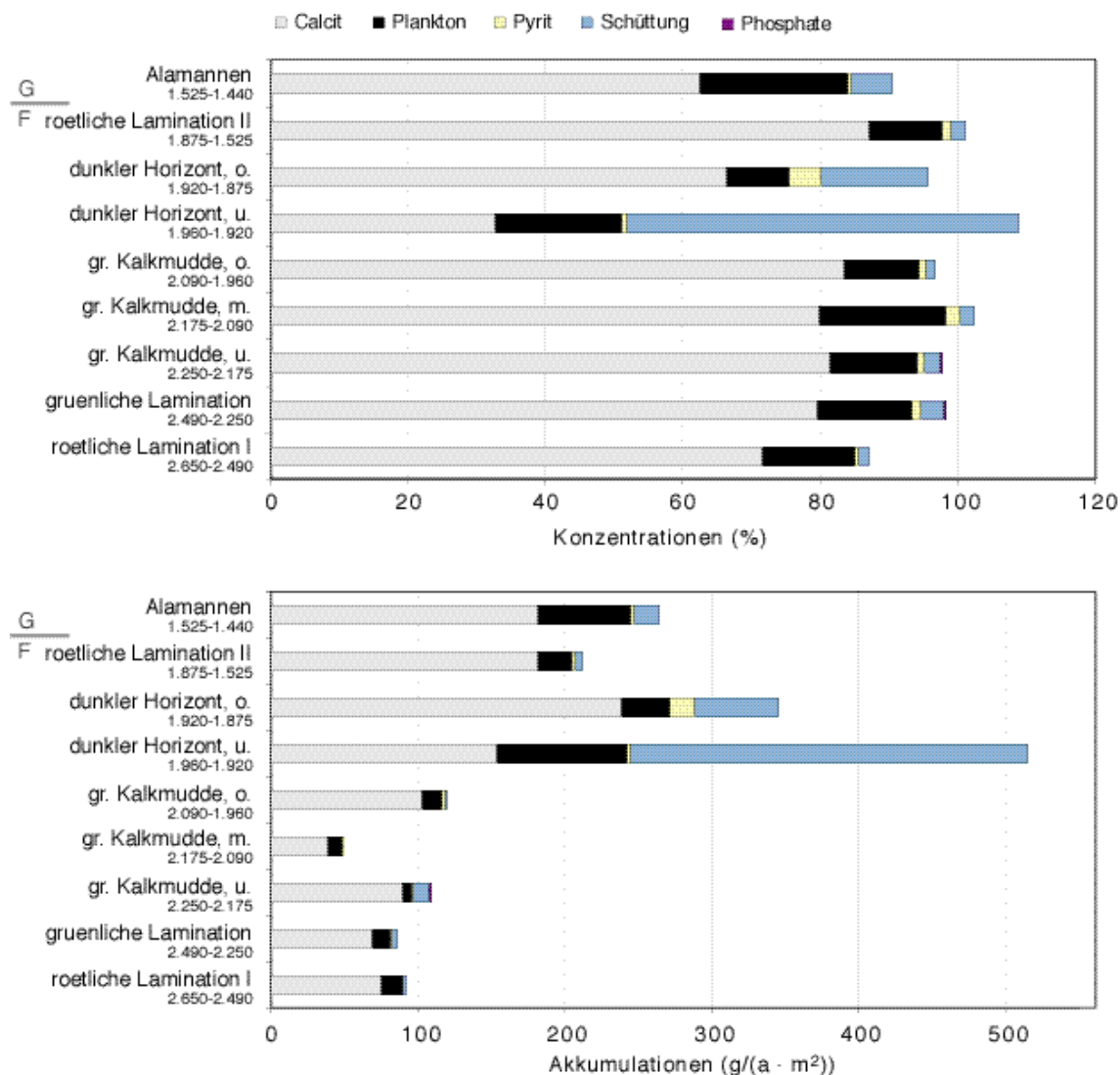


Abbildung 5.52: Ergebnisse der Massenbilanz für die Probenahme-Intervalle 6 und 7

#### 5.4.10 Anreicherungsfaktoren

Um eventuell vorhandene atmosphärische Umweltbelastungen während der Kulturphasen in der Zeitscheibe 3 nachzuweisen, wurden für verschiedene Metalle Anreicherungsfaktoren bestimmt. Als konservatives Element wurde Al eingesetzt, als Background wurde die minerogene Schüttung bei 339,5cm des STK8 verwendet (Abbildung 5.53).

Für Cu, Zn, Co und Ni werden keine „Anreicherungen“ beobachtet, die diejenigen der anthropogen sicher unbelasteten Bereiche zwischen 8.150-6.200 cal a BP übersteigen. Die höheren Werte in diesen Abschnitten werden durch die Metallgehalte der Carbonate und des organischen Materials bei z.T. sehr geringen Detritus-, d.h. Al-Konzentrationen verursacht.

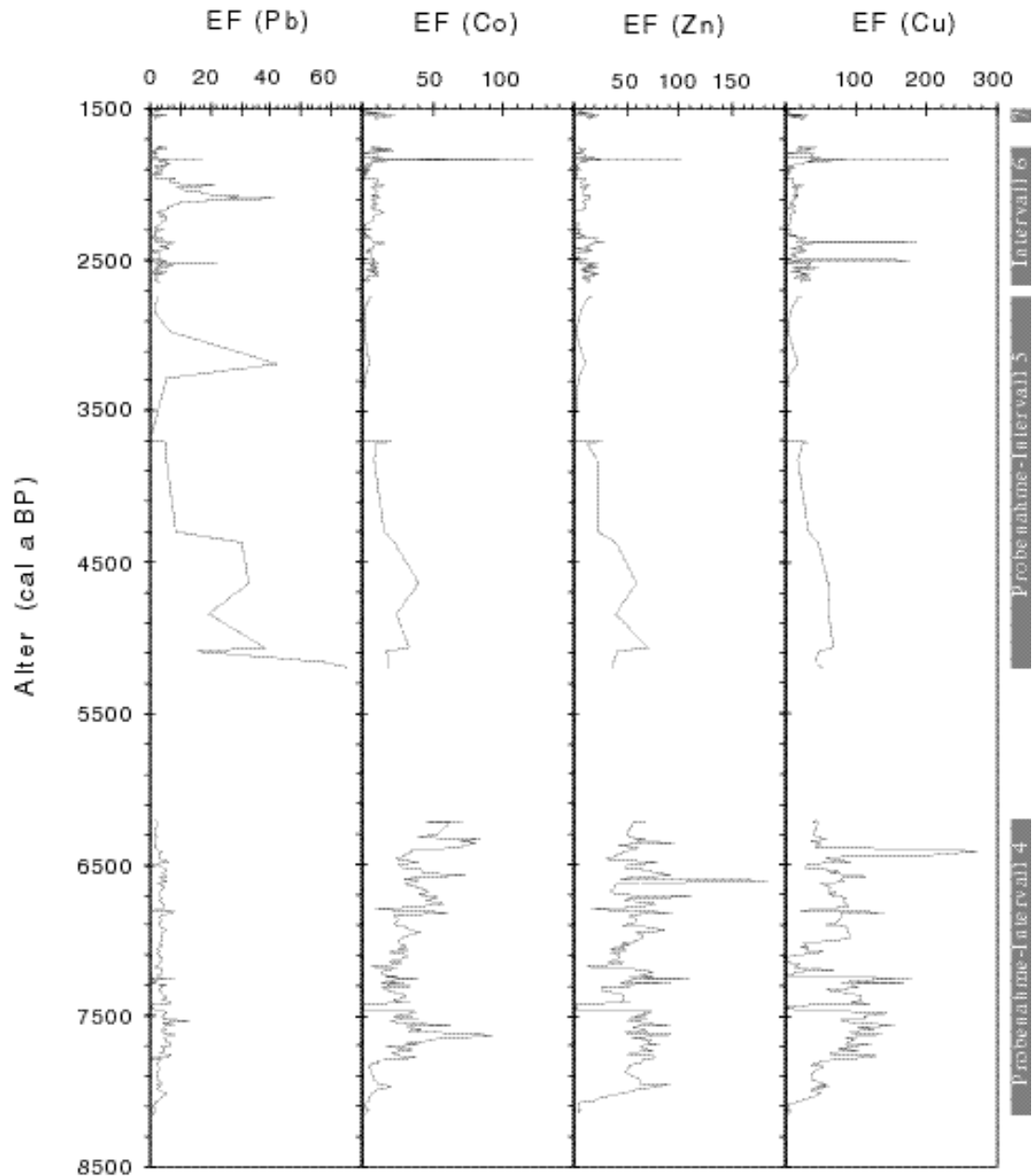


Abbildung 5.53: Anreicherungsfaktoren von Pb Co, Zn und Cu gegen das Alter

Das Element Pb zeigt dagegen bis zu 60-fache Anreicherungen während der Jahre 5.200-4.400, um 3.200 und 2.100-2.000 cal a BP, jedoch keine Anreicherungen in den die jüngeren und älteren Abschnitte. Die beiden jüngeren Phasen fallen zusammen mit palynologisch ermittelten Kulturphasen. Der älteste Abschnitt liegt dagegen in einem Zeitraum, in dem der anthropogene Einfluß direkt am See sehr gering war. Zudem sind derartige Metall-freisetzende Eingriffe in die Natur wie Bergbau und Verhüttung im Endneolithikum noch nicht zu erwarten.



Das Diagramm  $Pb/(Pb/Ti)$  zeigt, daß es sich bei den Anreicherungen um einigermaßen lineare Trends handelt, aber auch daß keine der Detritus-Proben oder der Litoralsedimente die beobachteten Trends erklären können. Dies würde für anthropogene Kontamination sprechen, wenn nicht die Phase 5.200-4.400 cal a BP historisch zu alt für Verhüttungstätigkeiten im Bodenseegebiet wäre. Das Problem kann mit den vorliegenden Daten aber leider nicht weiter eingegrenzt werden.

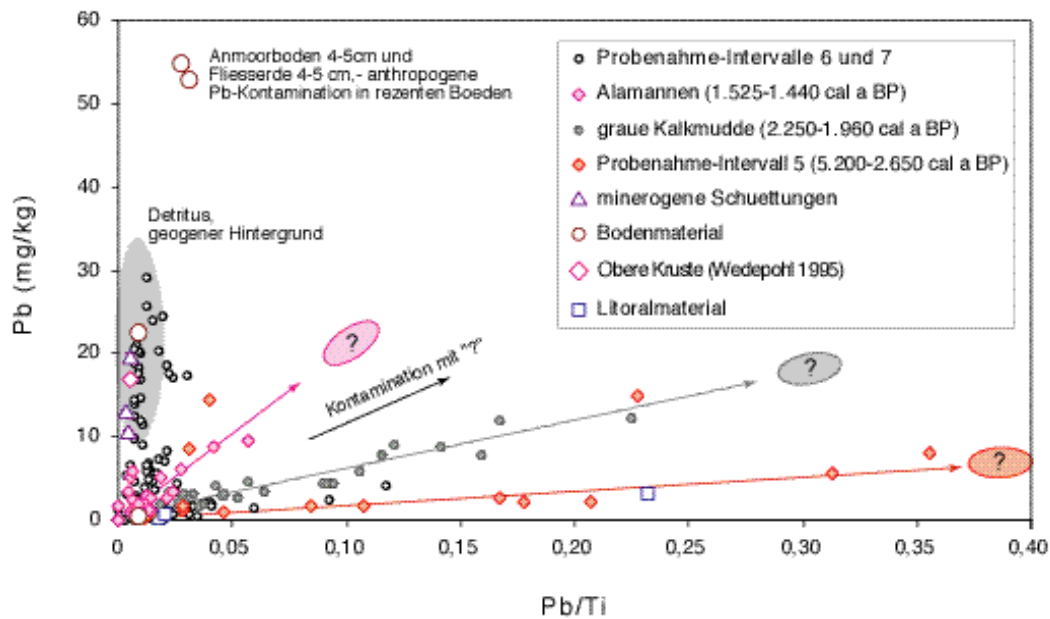


Abbildung 5.54:  $Pb$  vs  $Pb/Ti$  der Proben aus den Intervallen 5, 6 und 7

#### 5.4.11 Zusammenfassung und Diskussion für die Zeitscheibe III

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Palynologie (LECHTERBECK 1996, LECHTERBECK, unveröffentlicht) und Petrographie (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht) läßt die geochemische Analytik folgende Schlüsse für die Zeitscheibe III zu (Abbildung 5.55):

- Alternierende Wechsel zwischen rötlichen und grünlichen Warvenabschnitten im Zeitraum von 6.300-1.560 cal a BP sind durch Variationen in der Redoxdynamik des Sees bedingt. Sie sind am besten durch einen abwechselnd meromiktischen bzw. holo- oder dimiktischen See zu erklären. Die meromiktischen Phasen (rötliche Bereiche) sind meist länger (100 bis 300 Jahre) als die holo-/dimiktischen Phasen (grünliche Bereiche, 20 bis 100 Jahre) und die Wechsel finden in zeitlich unregelmäßigen Abständen statt. Da die rot/grün-Wechsel nicht mit den Kulturphasen korrelieren, ist von einer natürlichen Ursache auszugehen. Denkbar sind z.B. vermehrte Herbst-/Winter-Stürme (Föhn-Exposition) bei fehlendem Eis während

der Zeiten der grünlichen Lamination oder, mit gegenteiligem Effekt, klimatisch bedingte regelmäßige winterliche Eisbedeckung des Sees während der Zeiten der rötlichen Lamination. Effekte durch Änderungen in der Quellschüttung können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

- Phasen hoher Bioproduktion herrschten in den Jahren 1.960-1.875 und 1.760-1.440 cal a BP. In der Zeit von 1.960-1.875 cal a BP (Latène/Römer-Zeit) war vermutlich hoher Eintrag von terrestrischem organischen Material und damit von Nährstoffen der Auslöser für die erhöhte Produktion. Von 1.760-1.525 cal a BP ist von einer erhöhten epilimnischen Produktivität, jedoch mit nur geringem Beitrag der Diatomeen, auszugehen. Eine externe Nährstoffzufuhr ist für diesen Abschnitt nicht zu beobachten, so daß wohl klimatisch günstige Bedingungen die Ursache dafür waren. In der Alamannen-Phase (1.525-1.440 cal.a BP) können sowohl eine gelegentliche Durchmischung der Wassersäule als auch Nährstoff-input durch Erosion eine Rolle gespielt haben. Die Primärproduktion wurde hier von den Diatomeen dominiert.
- Hohe Al-, Ti-, Alkalien- und REE-Einträge zeigen in den Zeitabschnitten 2.330-2.250, 1.960-1.920 und 1.525-1.440 cal a BP einen hohen Anteil an allochthonem siliziklastischen Detritus an. Alle drei Phasen fallen zusammen mit Zeiten maximaler Entwaldung innerhalb der Latène-zeitlichen und der Alamannischen Landnahme. Weniger intensive Landnutzung

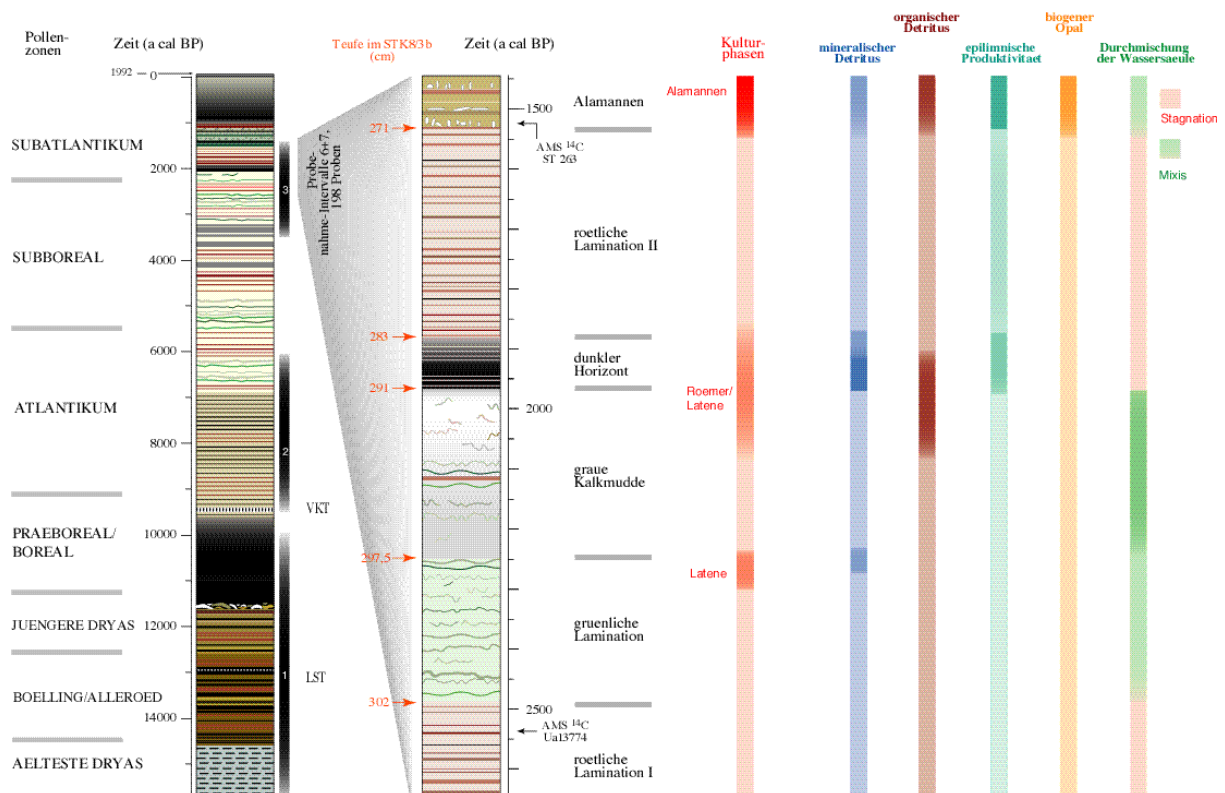


Abbildung 5.55: Interpretation der Ergebnisse für die Probenahme-Intervalle 6 und 7

wird dagegen nicht durch die o.g. Elemente dokumentiert. Verhüttungstätigkeiten konnten im untersuchten Zeitraum nicht nachgewiesen werden.

- Besonders stark ist der anthropogene Einfluß um ca. 1.960-1.920 cal a BP gewesen. Das Pollendiagramm (LECHTERBECK 1996, LECHTERBECK unveröffentlicht) zeigt für diesen Zeitraum starke Entwaldung, durch den Anstieg der *Pteridium*- und *Juniperus*-Werte und den *Poaceae*-Werten bis zu 30%. Die Restbestände sind Eichen-dominierte lichte Mittel- und Hudewälder. Das gleichzeitige *Pinus*-Maximum ist wahrscheinlich auf vermehrten Eintrag von Fernflugpollen zurückzuführen. Die ufernahen Erlenbestände werden aufgelichtet und durch Feuchtwiesen ersetzt. Zusätzlich zum minerogenen Detritus gelangt ungewöhnlich viel terrestrisches organisches Material in den See. Das kann durch das Roden der Ufervegetation und/oder das Drainieren des nördlich gelegenen Seerieds erklärt werden. Auf diese Nährstoffzufuhr reagierte der See mit einer leichten Erhöhung der Bioproduktion. Bisher ist die Zuweisung dieser Phase zur vorrömischen Eisenzeit oder zur römischen Kaiserzeit noch nicht vollständig geklärt.
- In der Folge läßt der Nutzungsdruck allmählich nach. In dieser Phase setzen die subkontinuierlichen bis kontinuierlichen Kurven von *Castanea* und *Juglans* ein (Römerzeit). Bei den Kulturzeigern sind vor allem die Ruderalzeiger häufig. Die offenen Flächen verbuschen und auch die Erlenbestände erholen sich wieder. Der Eintrag von Elementen detritischer Minerale ist ebenfalls gering, wie die geochemischen Analysen zeigen. Offenbar verlagerte sich die Siedlungsaktivität in dieser Zeit vom See weg.
- Die kontinuierliche Besiedlung des unmittelbaren Umfeldes des Sees beginnt erst mit der alamannischen Landnahme im Frühmittelalter. Die ufernahen Erlenbestände werden beeinträchtigt, Feuchtwiesen breiten sich aus. Die kontinuierlichen Getreidekurven belegen intensiven und dauerhaften Getreideanbau. Alle Kulturzeiger sind mit kontinuierlichen Kurven vertreten und die Nichtbaumpollen-Werte liegen bei bis zu 40 %. Im Chemismus macht sich dieser Wandel durch einen leichten Anstieg der detritisch kontrollierten Elemente (Al, Ti, Alkalien, REE) bemerkbar. Diatomeen-Reichtum und erhöhte TOC-Konzentrationen machen eine anthropogen verursachte Eutrophierung wahrscheinlich. Terrestrischer organischer input ist ebenfalls spürbar.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

### 6.1 SEDIMENTATIONSBEDINGUNGEN IM STEISSLINGER SEE

Die Sedimente des Steißlinger Sees reichen lückenlos bis in die Zeit des Gletscherrückzuges am Ende der letzten Eiszeit vor etwa 14.500 Jahren zurück. Sie spiegeln damit die Paläoumweltbedingungen und die anthropogenen Einflüsse im westlichen Bodenseegebiet wider, die in dieser Arbeit mit Hilfe der Haupt- und Spurenelementanalytik (ICP-MS und ICP-OES) untersucht, und mit den Ergebnissen aus der Petrographie (WOLF-BROZIO 1999, DFG-Abschlußbericht), der Palynologie (LECHTERBECK 1996, LECHTERBECK in Vorb.), der organischen Geochemie (ZINK in Vorb.) und der Isotopengeochemie (MAYER & SCHWARK 1999) verglichen wurden. Die Sedimente bestehen größtenteils aus nichtglazialen Warven und ermöglichen eine hohe zeitliche Auflösung. Daher wurde nicht das gesamte Profil bearbeitet, sondern 3 Intervalle (12.100- 9.745; 8.200-6.200 und 2.650-1.440 cal a BP) ausgewählt und mit höchstmöglicher Auflösung beprobt. Einzelne Proben umfassen in den beiden jüngeren Intervallen 0,5 bis 10 Jahre, im ältesten ca 25 Jahre.

Mit den gewonnenen Daten konnten Aussagen zu den besonderen Sedimentationsbedingungen im Steißlinger See (submerse Quellen, S-Reichtum) und zu Paläo-Redoxbedingungen, Bioproduktion und Detrituseintrag getroffen werden:

- Der Detrituseintrag in den See war meist sehr gering. Ausnahmen bilden Zeiten wie die Jüngere Dryas, in denen von stärkerer Winderosion in einer offenen Landschaft ausgegangen werden muß, sowie Phasen anthropogener Rodungstätigkeiten in der Nähe des Sees. Daher kann angenommen werden, daß der See auch vor der mittelalterlichen Zuflußverlegung (WOLF 1994) hauptsächlich durch seine submersen Quellen und durch Niederschläge gespeist wurde, bzw. oberflächliche Zuflüsse immer eine geringe Bedeutung hatten.
- Die Sulfatkonzentrationen im Seewasser sind über den gesamten Untersuchungszeitraum ungewöhnlich hoch für Süßwasser gewesen. Als Folge davon wurde Fe meist als  $\text{FeS}_2$  in den Sedimenten fixiert und nicht in Form von Monosulfiden, Oxiden, Phosphaten oder Karbonaten. Der Schwefelreichtum führt dazu, daß Fe anstelle von S oder TOC der limitierende Faktor für die Pyritbildung ist, was wiederum Auswirkung auf andere chemische Prozesse im See hat: Wenn relativ wenig reaktives Fe zu Verfügung steht, können mehr  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HS}^-$  in die Wassersäule entweichen, diese Sulfide können mit der organischen Substanz reagieren (Vulkanisation) und damit bakteriellen Abbau hemmen (ZABACK & PRATT 1992, SINNINGHE DAMSTÉ et al. 1989), die Methanbildung wird herausgezögert solange noch Sulfat zur Oxidation des organischen Materials vorhanden ist. In den meisten Seen ist Fe der wichtigste Bindungspartner, um P dauerhaft im Sediment zu fixieren. Dies wird im Steißlinger See aufgrund der hohen S-Konzentration nicht beobachtet. Die P-Fracht in das Sediment und damit die Verfügbarkeit des wichtigsten Nährstoffs wird ausschließlich über den Einbau in die Al-

genbiomasse und über die Kopräzipitation mit Calcit kontrolliert. Dies könnte zumindest zeitweilig dazu geführt haben, daß gelöster P im Überschuß im Seewasser vorhanden war und die Rolle des limitierenden Nährstoffs an N oder Si abgab.

- Die Herkunft des S ist vermutlich die pyritreiche Obere Meeresmolasse, die auf der Anhöhe östlich des Sees ansteht (Fronholz). O<sub>2</sub>-reiches Grundwasser kann die Pyrite oxidieren und S als Sulfat über die Quellen in den See transportieren. Da Fe-Limitierung für die Pyritbildung schon in den ältesten hier untersuchten Kernabschnitten (Ende Jüngerer Dryas) beobachtet wird, müssen die Quellen hier schon existiert haben, d.h. die sprunghafte Änderung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenwerte des organischen Materials und der Calcite um 7500-7800, die MAYER UND SCHWARK (1999) beschreiben, kann nicht durch das Einsetzen der Quellschüttung, sondern nur durch die Dominanz der Quellwasserzufuhr über die Zufuhr durch Niederschläge erklärt werden.
- Dank der geringen Detrituskomponente und der nahezu vollständigen Fixierung des Fe in FeS<sub>2</sub> kann Fe in den Sedimenten des Steißlinger Sees als Redox-Anzeiger interpretiert werden. Die Fällung der Pyrite kann auf zwei verschiedene Arten stattfinden. Am häufigsten ist der diagenetische Umbau von Fe, das in Form von Oxihydroxiden zusammen mit Mn auf die Sedimentoberfläche transportiert wird. Im reduzierenden Porenwasser werden beide Metalle gelöst, und es können sich aufgrund der dort eingeschränkten Konvektion hohe Konzentrationen aufbauen, was zu ihrer Rückfällung als Pyrit bzw. Mn-Ca-Carbonat führt. Hohe Mn-, Fe- und S-Konzentrationen werden erreicht, wenn das Hypolimnion klein ist und damit viele Oxihydroxide die Sedimentoberfläche erreichen, bevor sie gelöst und dem See-internen Fe-Mn-Zyklus zugeführt werden. Stellen sich dagegen über einen längeren Zeitraum meromiktische Verhältnisse im See ein, können schon im Hypolimnion die Bedingungen für die Pyritfällung erfüllt sein. Mn kann unter diesen Umständen nicht gefällt werden, so daß im Gegensatz zur diagenetischen FeS<sub>2</sub>-Fällung Mn und Fe-Profile nicht parallel verlaufen.
- Neben Mn und Fe sind Mo und U Redox-Indikatoren. Beide Elemente werden bevorzugt unter reduzierenden Bedingungen fixiert. Laser-ICP-MS-Messungen lassen vermuten, daß Mo dabei in Pyrit eingebaut wird. Unter stark reduzierenden Bedingungen werden also Pyrite mit höheren Mo-Gehalten abgelagert als unter weniger stark reduzierenden Bedingungen.
- TOC-, TIC- und indirekt berechnete SiO<sub>2</sub>-Akkumulationsraten werden als Indikatoren für die Produktion von Algenbiomasse (die Akkumulation von terrestrischem Pflanzenmaterial scheint meist geringfügig), Calcitfällung durch Photosynthesetätigkeit des Phytoplanktons und Produktivität der Kieselalgen gedeutet. Obwohl alle drei Parameter damit wesentlich von der Primärproduktivität beeinflußt werden, verlaufen sie nicht parallel. Veränderungen in der Artenzusammensetzung des Planktons, unterschiedliche Erhaltung für unterschiedliche Spezies, unterschiedliche Erhaltungsbedingungen für das gesamte organische Material durch

wechselnde Redoxverhältnisse und Bakterienaktivitäten, Calcitrüklösung, das Ca-Angebot im Epilimnion und Hemmung der Calcitfällung durch P oder Huminstoffe können dafür verantwortlich sein. Besonders komplex scheint die Steuerung der Calcit-Akkumulation. Dies hat z.B. Auswirkungen auf die allgemeine Aussagefähigkeit von Warvendickenmessungen an Karbonat-Laminiten. Warvendicken bieten häufig eine extrem hohe zeitliche Auflösung und werden daher gern für Frequenzanalysen und direkte Vergleiche mit klimatologischen Daten herangezogen. Dies setzt jedoch voraus, daß die Calcit-Sedimentation, die die Warvendicke entscheidend beeinflußt, über einen größeren Zeitraum nur von klimatologischen/ökologischen Faktoren bestimmt wird.

- Hohe TOC- und TIC-Akkumulationen, d.h. Zustände mit verstärkter Bioproduktivität bzw. höherer Trophie werden in der Geschichte des Steißlinger Sees nicht von der Einstellung besonders ausgeprägter anoxischer Bedingungen im Hypolimnion begleitet. Vielmehr scheint es oft so zu sein, daß während Phasen mit ausgeprägter thermischer Schichtung und einem anoxischen Hypolimnion, das bis in die obersten Meter der Wassersäule hinaufreicht, vergleichsweise geringe Mengen an Algenbiomasse produziert wurden (Laminit I, rötlich laminierte Abschnitte in Laminit II). Episoden, die durch Homogenite gekennzeichnet sind, oder deren Spurenelementzusammensetzung auf zumindest zeitweilige Durchmischung der Wassersäule schließen lassen, weisen dagegen häufig hohe oder mittlere Akkumulationen von organischem Material auf (unterer Abschnitt der Pollenmudde, grünlich laminierte und homogene graue Bereiche des Laminit II). Dies bedeutet zum einen, daß die anoxischen Bedingungen nicht durch Eutrophierung, d.h. Sauerstoffzehrung durch große Mengen an absinkender Biomasse zu erklären sind. Ihre Ursachen müssen in einer besonders stabilen thermischen Schichtung des Wasserkörpers gesucht werden, was von äußeren Gegebenheiten wie geringe Windangriffsmöglichkeiten, geringe Windtätigkeit, hohe Wasserspiegel, winterliche Eisbedeckung und/oder hohe Sommertemperaturen gesteuert wird. Zum anderen scheinen gerade meromiktische Bedingungen die Bioproduktion im Epilimnion zu hemmen. Das wiederum kann damit zusammenhängen, daß wegen der unbedeutenden Zuflüsse auch die Nährstoffe hauptsächlich durch die submersen Quellen in den See transportiert werden. Liegen die Quellaustritte unterhalb der Sprungschicht, und mischt der See lange Zeit nicht, werden die Nährstoffe im Hypolimnion zurückgehalten und gelangen nur in geringem Ausmaß in die biologisch aktiven Zonen der oberen Wassersäule.

## 6.2 PALÄOKLIMA- UND PALÄOUMWELT-REKONSTRUKTION

- Die ältesten hier untersuchten Sedimente gehören zur obersten Jüngerer Dryas. Sie deuten relativ kühle, windige Zeiten bei offener Landschaft an, da die Bioproduktivität trotz vermutlich hohen Nährstoffangebots (Detritus, regelmäßige Durchmischung der Wassersäule) relativ gering ist und TOC-reicher Detritus einen großen Anteil am Gesamtsediment hat. Die

epilimnische Karbonatproduktion findet jedoch statt, so daß die klimatischen Bedingungen günstiger erscheinen als während der frühen nacheiszeitlichen Seestadien.

- Mit dem Übergang zum Präboreal nimmt die Algenproduktivität stark zu, was auf wärmeres Oberflächenwasser und damit insgesamt höhere Temperaturen schließen läßt. Der Detrituseintrag nimmt aufgrund abnehmender Windaktivität oder zunehmenden Windschutzes durch die dichtere Vegetation ab.
- Niedrige Seespiegel sprechen für geringe Niederschläge am Ende der Jüngeren Dryas und im Präboreal. Sinkende Wasserspiegel verursachen sehr wahrscheinlich die hydrologische Trennung von See und nördlich gelegenem Seeried, sowie die Erosion von Litoralsediment. Über die erleichterte Sauerstoffzufuhr in die tiefen Wasserschichten bei Niedrigwasser ist vermutlich eine verstärkte Degradation der organischen Substanz bedingt, die wiederum zur Rücklösung der Calcite führt. Als Folge bildet sich eine ungewöhnlich TOC-reiche Mudde im Steißlinger See aus („Pollenmudde“).
- Durch einen Wiederanstieg des Seespiegels (kein Eintrag mehr von Litoral-Material) stellt sich gegen 10.450-10.300 cal a BP wieder eine permanente thermische Schichtung im See ein, wodurch sowohl organisches Material als auch Calcite besser erhalten bleiben. Die Bioproduktion ist moderat, was vermutlich eher auf verminderte Nährstoffzufuhr durch verringerten Eintrag von Ufermaterial und Detritus und auf die Stratifizierung der Wassersäule selbst zurückzuführen ist, als auf Abkühlung. Der Wiederanstieg des Seespiegels ist vermutlich durch erhöhte Niederschläge zu erklären, aber es werden nie wieder die ursprünglichen Höchststände erreicht. Das Seeried bleibt hydrologisch vom See getrennt.
- Der stetig abnehmende Detrituseintrag dokumentiert die zunehmende Verdichtung der Vegetation im Einzugsgebiet. Ab 10.000 cal a BP (Grenze Präboreal/Boreal) ist kaum noch Detrituseintrag spürbar. Der damit erreichte Windschutz unterstützt oder ist vielleicht sogar ein wesentlicher Faktor für die oben beschriebene Ausbildung meromiktischer Bedingungen. Aus dem Vergleich mit dem Pollendiagramm (LECHTERBECK in Vorb.) ergibt sich, daß vermutlich die Ausbreitung dichter Hasel-Unterwälder entscheidend für diese Entwicklung war.
- In der Zeit von ca. 10.000 bis 7.200 cal a BP werden bis in flachere Bereiche des Sees hinein Laminite ausgebildet. Der obere Bereich ab ca. 8.200 cal a BP wurde geochemisch untersucht. Der Wasserkörper muß hier trotz niedrigen Seespiegels (Erosion von Ufermaterial) ein ausgedehntes, anoxisches, sulfidisches Monimolimnion ausgebildet haben. Dadurch wurde die Nährstoffzufuhr zum Epilimnion behindert, so daß die Bioproduktion relativ gering war. Der See war von dichtem Wald umgeben, warme Sommer (hohe Temperaturdifferenz Epilimnion/Hypolimnion) und kalte Winter (Eisbedeckung) haben möglicherweise zur weiteren Stabilisierung der Meromixie beigetragen. Dies würde für eine trockene Phase mit kontinentalerem Klima sprechen.
- Der unterste Bereich aus diesem Probenahme-Intervall (Typ V, 8.200-8.050 cal a BP) fällt durch hohe Detrituseinträge und vermutlich dadurch leicht erhöhte Bioproduktion auf. Es

könnte sich dabei möglicherweise um das Ende einer im Nordatlantischen Raum bekannten Kaltphase von etwa 200 Jahren Dauer handeln (v. GRAFENSTEIN et al. 1999, Alley et al. 1997). Ohne weitere Untersuchung der nach unten angrenzenden Laminite bleibt dieser Gedanke jedoch Spekulation.

- Um ca. 8.000 cal a BP scheint sich das hydrologische Regime des Sees geändert zu haben. Sr/TIC und Ba/TIC sowie etwas später stabile Isotopendaten (MAYER & SCHWARK 1999) sprechen von nun an für einen größeren Anteil des Grundwassers an der Gesamtwasserbilanz.
- Nach 7.200 cal a BP geht der Eintrag von litoralen Schalenresten zurück, so daß steigende Seespiegel und niederschlagsreichere Zeiten angenommen werden können.
- Zwischen 6.300 und 1.500 cal a BP werden alternierende Wechsel von rötlich und grünlich ausgebildeten Laminiten beobachtet. Die Laminae der rötlichen Abschnitte sind meist sehr eben und deutlich ausgeprägt, während die grünlichen Bereiche wellige Strukturen und z.T. auskeilende Schichten aufweisen. Struktur und Färbung sind nach den geochemischen Ergebnissen durch Variationen in der Redoxdynamik des Sees bedingt. Sie sind am besten durch einen abwechselnd meromiktischen bzw. holo- oder dimiktischen See zu erklären. Die meromiktischen Phasen (rötliche Bereiche) sind meist länger (100 bis 300 Jahre) als die holo-/dimiktischen Phasen (grünliche Bereiche, 20 bis 100 Jahre). Da die rot-grün-Wechsel nicht mit den Kulturphasen und hohem Detrituseintrag korrelieren, ist von einer natürlichen Ursache auszugehen. Denkbar sind z.B. kühlere Sommer oder vermehrte Herbst-/Winterstürme (Föhn-Exposition) bei fehlendem Eis während der Zeiten der grünlichen Lamination bzw. mit gegenteiligem Effekt, klimatisch bedingte regelmäßige winterliche Eisbedeckung des Sees während der Zeiten der rötlichen Lamination. Auch Änderungen in der Quellschüttung können Einfluß auf die Stabilität der thermischen Schichtung haben.
- Die Zeiten stärkster Entwaldung sind deutlich durch hohe Fluxe an siliziklastischem Detritus zu erkennen. Weniger intensive Landnutzung wird dagegen nicht dokumentiert. Innerhalb der hochauflösend beprobten Abschnitte wurden solche Phasen während 2.300-2.250, 1.960-1.920 und 1.550-1.490 cal a BP, d.h. innerhalb der Latène-zeitlichen und der Alamannischen Landnahme beobachtet.
- Besonders stark ist der anthropogene Einfluß um ca. 1.960-1.920 cal a BP gewesen. Zusätzlich zum minerogenen Detritus gelangt ungewöhnlich viel terrestrisches organisches Material in den See. Das kann durch das Roden der Ufervegetation und/oder das Drainieren des nördlich gelegenen Seerieds erklärt werden. Auf diese Nährstoffzufuhr reagierte der See mit einer leichten Erhöhung der Bioproduktion. Bisher ist die Zuweisung dieser Phase zur vorrömischen Eisenzeit oder zur römischen Kaiserzeit noch nicht endgültig geklärt.
- Verhüttungstätigkeiten bzw. die daraus zu erwartenden atmosphärischen Einträge von Schwermetallen konnten im untersuchten Zeitraum (hochauflösend: 2.650-1.500 cal a BP; in Übersichtsanalysen: 5.200-2.700 cal a BP) nicht eindeutig nachgewiesen werden.



- Generell ist ab 2.000 cal a BP eine starke Zunahme der Akkumulationsraten von Calcit, organischem Material und Detritus zu verzeichnen: Erosion durch Rodung und zunehmende Landwirtschaft führen dem See Nährstoffe zu, worauf dieser mit verstärkter Bioproduktion, Diatomeenblüten und starker epilimnischer Calcitfällung reagiert.

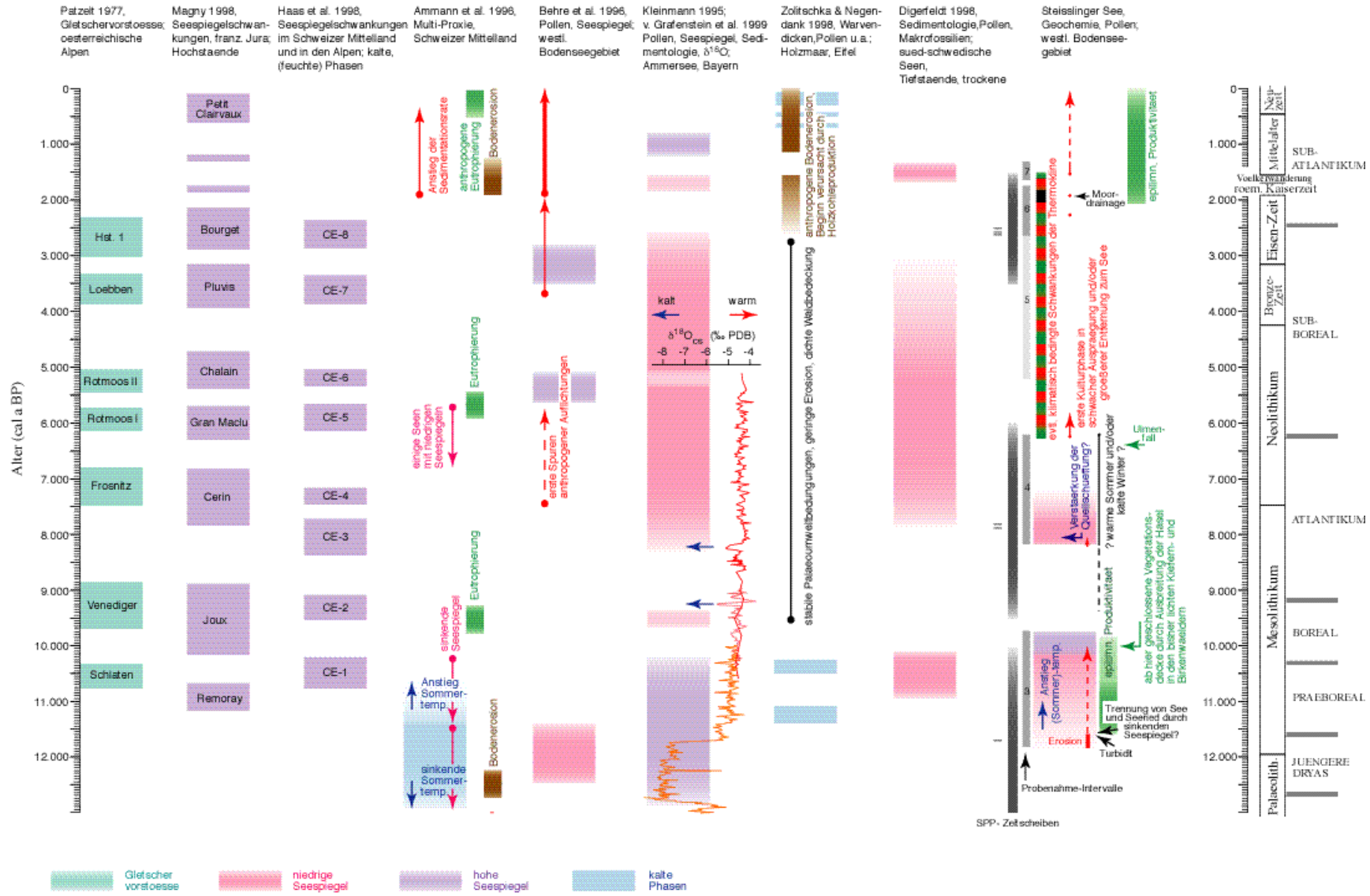


Abbildung 6.1: Vergleich des Steißlinger See-Profiles mit anderen Klima- und Umweltarchiven

### 6.3 VERGLEICH MIT ANDEREN ARCHIVEN

Ein Vergleich des Steißlinger See-Profiles mit Ergebnissen anderer Klima- und Umwelt-Archive fällt nicht leicht. Das komplizierte Bild entsteht durch die unterschiedliche Sensibilität der verschiedenen Systeme auf Umweltveränderungen, Datierungsschwierigkeiten, Störungen der überlagerten Muster durch lokale Besonderheiten, zunehmende menschliche Beeinflussung seit dem Neolithikum und natürlich die Komplexität des Klimas selbst.

In [Abbildung 6.1](#) werden die vermutlich klimarelevanten Resultate dieser Arbeit neben die Befunde anderer, beispielhaft ausgewählter Paläo-Umweltstudien gestellt.

- Die Kälteperiode der Jüngeren Dryas scheint im Steißlinger See vergleichsweise milde ausgeprägt gewesen zu sein (zumindest deren Ende, welches bisher geochemisch untersucht wurde). Dafür spricht vor allem die vorhandene, und in ihren Akkumulationsraten durchaus mit späteren Abschnitten vergleichbare, Karbonat-Fällung (Sommertemperaturen). Ein gleichzeitig niedriger Seespiegel (Redox-Indikatoren, Litoralmaterial) deutet auf geringe Niederschläge hin. Die Boden-Erosion erscheint trotzdem erhöht. Die schwache Ausprägung des Kälterückschlags wird auch durch das Pollendiagramm (LECHTERBECK in Vorb.) belegt und bestätigt die früheren Befunde von z.B. LANG (1952) und AMMANN et al. (1993).
- Der Wiederanstieg der Temperaturen im Präboreal scheint im Steißlinger See durch starke Primärproduktion widergespiegelt zu werden. Calcite wurden vermutlich ebenfalls seeintern produziert, blieben jedoch nicht erhalten. Der Grund für ihre Rücklösung ist wahrscheinlich erhöhter Abbau von organischer Substanz.
- Der am Steißlinger See vermutete niedrige Seespiegel seit spätestens dem Ende der Jüngeren Dryas, während des Präboreals und bis zum Beginn des Boreals ist zeitgleich mit Seespiegelabsenkungen im Schweizer Mittelland (AMMANN et al. 1996) und dem Ende der Seespiegel-Tiefstände in Schweden (DIGERFELD 1998). Auch an anderen Profilen im Bodenseegebiet wird in diesem Zeitraum Niedrigwasser beobachtet (RÖSCH in BEHRE 1996). Am Ammersee in Bayern wird dagegen ein Seespiegel-Hochstand beschrieben, der die Jüngere Dryas und das Präboreal umfaßt (KLEINMANN 1995). Auch ist die Jüngere Dryas-Zeit hier, anders als im Bodenseegebiet, durch einen kräftigen Temperatur-Rückgang gekennzeichnet (v. GRAFENSTEIN et al. 1999).
- Der darauf folgende Seespiegelanstieg des Steißlinger Sees im Boreal ist weitgehend synchron mit den Seespiegelhöchstständen (Joux bzw. CE-2) im französischen Jura, dem Schweizer Mittelland und den Alpen (MAGNY 1998, HAAS et al. 1998, AMMANN 1996) und Gletschervorstößen (Venediger) in den Österreichischen Alpen (PATZELT 1977). Diese Schwankungen werden, da sie mit einer Zyklizität von etwa 1000 Jahren auftreten, und untereinander korrelierbar sind, generell klimatischen Ursachen zugeschrieben. Ihre Parallelität zu

atmosphärischen  $^{14}\text{C}$ -Schwankungen deutet auf Ursachen wie Änderungen in der solaren Aktivität und der ozeanischen Zirkulation (MAGNY 1998).

- Das nächst jüngere Probenahme-Intervall beginnt im mittleren Atlantikum. Hier werden für den Steißlinger See zwischen ca. 8.200-7.220 cal a BP niedrige Seespiegel angenommen. Zur gleichen Zeit sinken die Seespiegel in Schweden und am Ammersee ebenfalls. Von HAAS et al. 1998 wird dagegen für die schweizer Seen ein Höchststand angegeben (CE-3). Das Ende dieser Phase korreliert in etwa mit dem Beginn der „Frosnitz-Gletschervorstöße“ (PATZELT 1977) bzw. den Seespiegelmehrwerten Cerin und CE-4 (MAGNY et al. 1998, HAAS et al. 1998), jedoch nicht mit den weiterhin niedrigen Seespiegeln in Südschweden und Bayern (DIGERFELD 1998, KLEINMANN 1995).
- Die jüngeren Seespiegelschwankungen werden im Steißlinger See nicht mehr beobachtet. Dies ist zum einen sicher in der großen Beprobungslücke zwischen den Intervallen 6 und 4 (bzw. der lückenhaften Beprobung in 5) begründet. Zum anderen kann es auch bedeuten, daß der Steißlinger See nicht sehr sensibel auf Niederschlagsschwankungen reagiert, oder daß diese im klimatisch besonders milden Bodenseegebiet nicht sehr ausgeprägt waren.
- Die viel kurzfristigeren (20-300 Jahre) Schwankungen der Chemokline, die im Steißlinger See zwischen ca. 6.300-1.500 cal a BP beobachtet und zumindest teilweise klimatischen Ursachen zugeschrieben werden, tauchen in keinem der bisher vorgestellten Reservoirs auf. Auffällige Sedimentationswechsel im gleichen Zeitraum und mit ähnlichen Perioden wurden jedoch von MERKT & MÜLLER (1995) für den Degersee und den Schleinsee (östliches Bodenseegebiet) beschrieben. Abwechselnd laminierte, karbonatreiche Abschnitte wechseln hier mit bioturbat gestörten, karbonatarmen und diatomeenreichen Bereichen. Ihre Entstehung wird ebenfalls wechselnden Redoxbedingungen an der Sedimentoberfläche zugeschrieben. Wären diese Schwankungen mit denen im Steißlinger See zu korrelieren, wäre dies ein weiterer Hinweis auf ihre Klima-Relevanz bzw. ihre räumliche Ausbreitung. Ein Vergleich wird in [Abbildung 6.2](#) versucht, ist aber leider nicht eindeutig. Für Klimavariabilitäten im Bereich von Jahrzehnten bis Jahrhunderten kommen generell mehrere Ursachen bzw. deren Zusammenspiel in Frage (RIND & OVERPECK 1994): 1) die inhärente Variabilität der Atmosphäre, 2) die Variationen in der ozeanischen Zirkulation, 3) Schwankungen in der solaren Aktivität, 4) die variierende Freisetzung vulkanischer Aerosole und 5) die Variabilität in den Konzentrationen atmosphärischer Spurengase wie  $\text{CO}_2$  und Methan. Eine ihrer Zyklizität und klimatischen Ausprägung interessante Triebfeder für das Klima in Europa, Nordamerika und Nordafrika ist die Nordatlantische Oszillation (NAO). Sie ist durch Modulationen im Druckgradienten zwischen Island-Tief und dem subtropischen Azoren-Hoch gekennzeichnet (UPPENBRINK 1999, KERR 1999). Diese Druckdifferenz treibt die Winde und Winterstürme von West nach Ost über den Nordatlantik und beeinflußt Niederschlagsmuster und Wintertemperaturen (HURRELL 1995). Besonders im Winter treten stärkere Westwinde auf, wenn der NAO-Index hoch ist, d.h. wenn der Druck über den Azoren höher ist als normal, und der

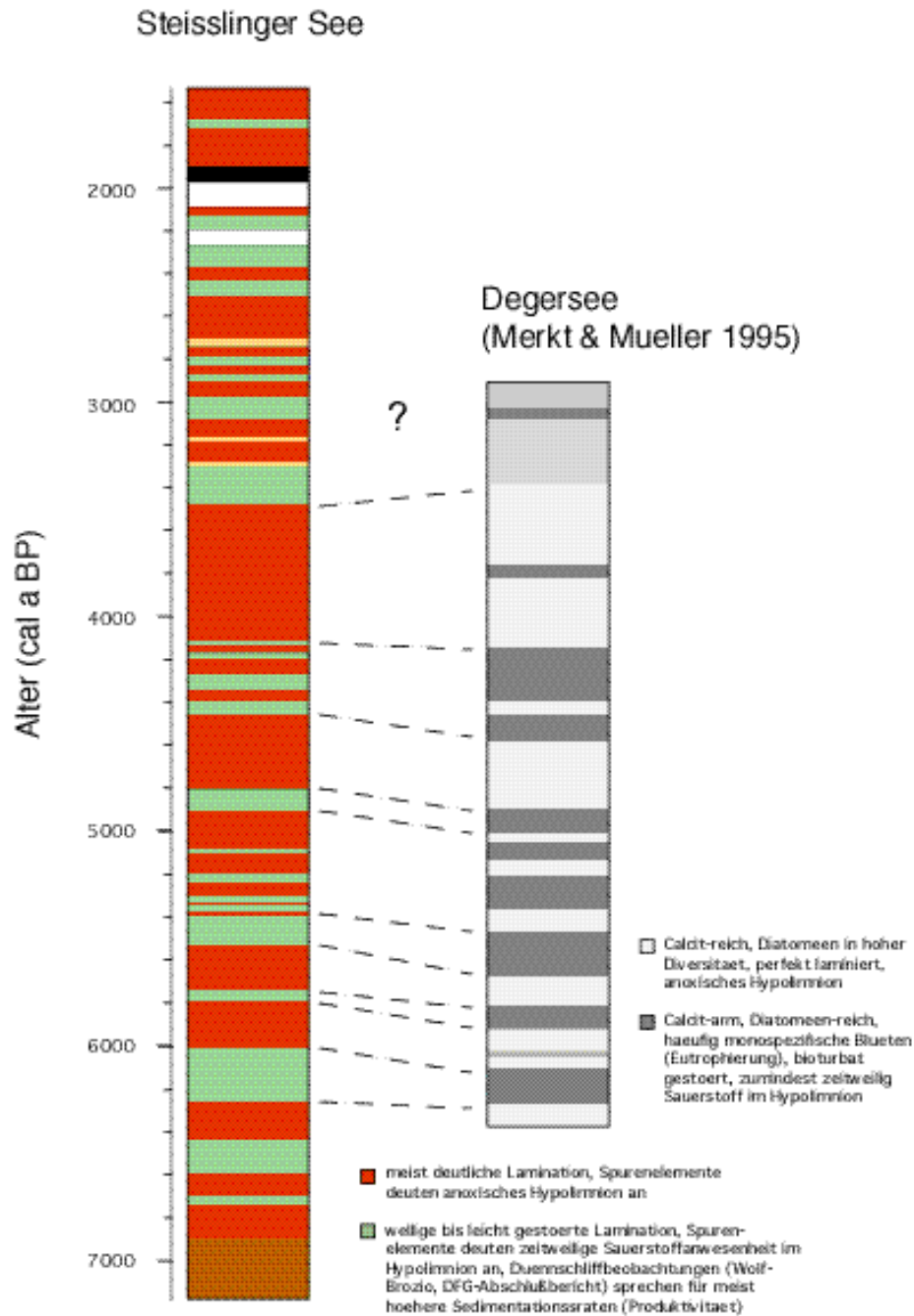


Abbildung 6.2: Vergleich beobachteter Sedimentationswechsel im Degersee (Merkt & Müller 1995) mit den rot-grün-Wechseln im Steißlinger See

Druck bei Island niedriger als normal. Je stärker diese Winde sind, desto mehr Wärme kann vom Golfstrom nach Eurasien getrieben werden. Im umgekehrten Fall, bei niedrigem Index, werden kältere Winter und feuchtere Bedingungen in Südeuropa beobachtet. Die Ursache der Nordatlantischen Oszillation ist noch nicht bekannt. Da aufgezeichnete Meßreihen (HURREL 1995) und Proxie-Datenreihen (APPENZELLER et al. 1998) bisher nur 300 bis 350 Jahre weit zurückreichen, ist auch nicht bekannt, ob es charakteristische zugrundeliegende Frequenzen für dieses Phänomen gibt. Die bisher beobachteten Schwankungen wechselten

innerhalb von Jahrzehnten, vermutet werden außerdem aktivere und passivere Phasen. Stärkere Winde auf der einen Seite und kältere Winter (Eisbedeckung) auf der anderen können im Steißlinger See eine unterschiedlich stabile Schichtung der Wassersäule hervorgerufen haben und damit die beobachteten Rot-Grün-Wechsel im Sediment erklären. Die zeitliche Dauer der NAO-Phasen ist zudem vergleichbar mit der Zyklizität der beschriebenen Sedimentationswechsel.

## 6.4 AUSBLICK

Die Haupt- und Spurenelementanalytik hat sich als interessante Ergänzung des paläolimnologischen Methodenspektrums erwiesen. Jedoch sind sowohl methodisch als auch in Bezug auf die Geschichte des Steißlinger See noch viele Fragen offen, bzw. erst entstanden:

- Besonders interessant erscheint die genauere Untersuchung und Interpretation der Rot-Grün-Wechsel und ihrer Ursachen. Geochemisch wäre an die Messung weiterer Redox-Parameter wie z.B. Sb, As, Cr, V und Re zu denken, andere Methoden wie Biomarker- und Pigment-Analysen könnten jedoch helfen das Problem von einer anderen Seite einzugrenzen. Um weitere Aussagen zur Klimarelevanz der beobachteten Sedimentationswechsel machen zu können, wäre eine genauere Korrelation mit den Seen östlich des Bodensees notwendig und natürlich die Suche nach weiteren Archiven mit ähnlichen Signalen.
- Die Untersuchung des Grundwassers und der hydrologischen Verhältnisse in Steißlingen könnte helfen den ungewöhnlichen Wasserchemismus des Steißlinger Sees zu erklären. Zudem wären wichtige Interpretationshilfen hinsichtlich der beobachteten Änderungen in den Sr- und Ba-Gehalten der Calcite und der Isotopensprünge (MAYER & SCHWARK 1999) zu erwarten.
- Viele Bilanzierungsversuche dieser Arbeit blieben unsicher, da die Spurenelement-Zusammensetzung und deren Variationsbreite bestimmter seetypischer Partikel (z.B. limnisches Plankton) nicht bekannt sind. Die noch ausstehende Untersuchung der im Steißlinger See ausgesetzten Sedimentfallen führt in Zukunft möglicherweise zu genaueren Aussagen.
- Die Auswertung der unter 3.6 schon beschriebenen Probenahme-Intervalle 1, 2, und 8 steht noch aus und verspricht interessante Ergebnisse zum Spätglazial und den jüngsten Sedimenten.

## 7 LITERATUR

- ALBERTS, J.-J.; DICKSON, T.-J. (1985): Organic carbon and cation associations in humic material from pond water and sediment. - *Organic Geochemistry*, **8**; 1: 55-64.
- ALBRECHT, G., BERKE, H., POPLIN, F. (editors) (1983): *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an Magdalenien-Inventaren vom Petersfels, Grabungen 1974-1976*; Tübingen, (Verlag *Archaeologica Venatoria*): 160 S.
- ALLARD, B., OLOFSSON, U. & TORSTENFELD, B. (1984): Environmental Actinide Chemistry. - *Inorg. Chim. Acta* **94**, 205-221.
- ALLEY, R.B., MAYEWSKI, P.A., SOWERS, T., STUIVER, M., TAYLOR, K.C., CLARK, P.U. (1997): Holocene climatic instability: a prominent, widespread event 8200 yr ago. - *Geology*, **25**: 483-486.
- ALLEY, R.B.; MEESE, D.A.; SHUMAN, C.A.; GOW, A.J.; TAYLOR, K.C.; GROOTES, P.M.; WHITHE, J.W.C.; RAM, M.; WADDINGTON, E.D.; MAYEWSKI, P.A. & ZIELINSKI, A. (1993): Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the younger Dryas event. - *Nature*, **362**: 527-529.
- AMMANN, B., BIRKS, H.J.B., DRESCHER-SCHNEIDER, R., JUGGINGS, J., LANG, G., LOTTER, A.F. (1993): Patterns of variations in Late Glacial pollen stratigraphy along a Northwest-Southeast transect through Switzerland - a numerical analysis. - *Quaternary Science Review*, **12**: 277-286.
- AMMANN, B., GAILLARD, M.-J., LOTTER, A. (1996): Switzerland. - In: Berglund, B.E., Birks, H.J.B., Ralska-Jasiewiczowa, M., Wright, H.E. (eds): *Palaeoecological events during the last 15000 years: Regional syntheses of palaeoecological studies of lakes and mires in Europe*. Chichester (John Wiley & Sons): 648-666.
- ANDERSEN, T. & HESSEN, D.O. (1991): Carbon, nitrogen, and phosphorus content of freshwater zooplankton. - *Limnol. Oceanogr.*, **36**: 807-814.
- ANDERSON, R.Y. (1993): The Varve Chronometer in Elk Lake: Record of climatic variability and evidence for solar-geomagnetic-<sup>14</sup>C-climate Connection. - In: Bradbury, J.P. & Dean, W.E. (eds): *Elk Lake, Minnesota: Evidence for Rapid Climate Change in the North-Central United States*, Boulder, Colorado (Geological Society of America Special Paper): 45-67.
- APPENZELLER, C., STOCKER, T.F. & ANKLIN, M. (1998): North Atlantik Oscillation Dynamik recorded in Greenland Ice Cores. *Science* **282**: 446.
- BACASTOW, R.B.; KEELING, C.D. (1981): Atmospheric carbon dioxide concentration and the observed airborne fraction. - In: Bolin, B. (ed): *SCOPE. Carbon cycle modelling*; Chichester, United Kingdom. (Wiley & Sons.): 103-112.
- BACHMANN, G.-H., MUELLER, M. (1992): Sedimentary and structural evolution of the German Molasse Basin. - *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **85**; 3, 519-530.
- BALENZANO, F., Dell'Anna, L. & DiPierro, M. (1974): *Ricerca mineralogica su alcuni fosfati rinvenuti nelle Grotte di Castellana (Bari): strengite alluminifera, vivianite, taranakite, brushite e idrossiapatite*. - *Soc. Min. Ital. Min. Petr.*, **30**: 543-573.
- BARNIKOL-SCHLAMM, D. (1994): *Die Sedimente des Steisslinger Sees. Kartierung der Oberflächensedimente und Untersuchung der jüngeren Sedimentationsgeschichte (Bl. 8119 Eigeltingen und 8219 Singen/Hohentwiel)*. - Diplomarbeit. unveröff., Universität Göttingen: 111 S.
- BEHL, R.J. & KENNETT, J.P. (1996): Brief interstadial events in the Santa Barbara basin, NE Pacific, during the past 60 kyr. - *Nature*, **379**: 243-246.
- BEHRE, K.-E., BRANDE, A., KÜSTER, H., RÖSCH, M. (1996): Germany. - In: Berglund, B.E., Birks, H.J.B., Ralska-Jasiewiczowa, M., Wright, H.E. (eds): *Palaeoecological events during the last 15000 years: Regional syntheses of palaeoecological studies of lakes and mires in Europe*. Chichester (John Wiley & Sons): 507-551.
- BELZILE, N; TESSIER, A (1990): Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**; 1: 103-109.
- BERNER, R.A. & RAISWELL, R. (1984): C/S method for distinguishing fresh-water from marine sedimentary rocks. - *Geology*, **12**, 365-368.
- BERNER, R.-A. (1969): Chemical changes affecting dissolved calcium during the bacterial decomposition of fish and clams in sea water. - *Marine Geology*, **7**; 3: 253-274.
- BERTINE, K.K. (1972): The deposition of molybdenum in anoxic waters. - *Mar. Chem.*, **1**, 43-53.

- BISCHOFF, W.D.; BISHOP, F.C.; MACKENZIE, F.T. (1983): Biogenically produced magnesian calcite; inhomogeneities in chemical and physical properties; comparison with synthetic phases. - *American Mineralogist*, **68**; 11-12: 1183-1188.
- BOCHTER, R. (1984): Bodenbildung auf Kalk- und Gneisbergsturzböcken unter subalpinem Fichtenwald. - *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, **147**: 604-613.
- BODALY, R.A., STRANGE, N.E., HECKY, R.E., FUDGE, R.J.P., ANEMA, C. (1987): Mercury content of soil, lake sediment, net plankton, vegetation and forage fish in the area of the Churchill River Diversion, Manitoba 1982-82. - *Can. Data Rep. Fish.Aquat.Sci.*, **610**: 33;
- BOND, G., SHOWERS, W., CHESEBY, M., LOTTI, R., ALMASI, P., DEMENOCAL, P., PRIORE, P., CULLEN, H., HAJDAS, I., BONANI, G. (1997): A Pervasive Millennial-Scale Cycle in the North Atlantic Holocene and Glacial Climates. - *Science* **278**, 1257-1263
- BOND, G.C.; BROECKER, W.; JOHNSEN, S.; MCMANUS, J.; LABEYRIE, L.; JOUZEL, J.; BONANI, G. (1993): Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. - *Nature*, **365**: 143-147.
- BOWEN, H.J.M. (1979): *Environmental chemistry of the Elements*. - 333 S.; London (Academic Press).
- BREIT, G.-N.; WANTY, R.-B. (1991): Vanadium accumulation in carbonaceous rocks; a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. - *Chemical Geology*. **91**; 2, Pages 83-97. 1991., 91; 2: 83-97.
- BROECKER, W.S. (1999): What if the conveyor were to shut down? Reflections on a possible outcome of the great global experiment. - *GSA Today*, **9**; 1, 1-7.
- BROOKINS, D.G. (1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. - Berlin (Springer-Verlag)
- BROOKS, C.E.P. (1954): The climatic changes of the past thousand years. - *Experientia*, **10/4**: 153-192.
- BRULAND, K.W. (1983): Trace Elements in sea-water. - In: Riley, J.P. & Skirrow, G. (eds.), *Chemical Oceanography*. (Academic Press), London, 157-220.
- BRUNE, S. (1996): Kartierung und Untersuchung der Sedimentationsgeschichte des Seerieds (Steißlinger See, Hegau) (Bl.Nr.8119.27 Steißlingen Wiechs und Bl. Nr. 8219.3 Maiershöfe). - Diplomarbeit. unveröff., Universität Göttingen, 98 S.
- BUFFLE, J., DE VITRE, R.R.; PERRET, D.; LEPPARD-GARY, G. (1989): Physico-chemical characteristics of a colloidal iron phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of a eutrophic lake. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**; 2: 399-408.
- CALLENDER, E. & BOWSER, C.J. (1976): Freshwater ferromanganese deposits. - In: Wolf, K.H. (ed), *Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits*, Vol.7, New York (Elsevier).
- CALVERT, S.E. & PEDERSEN, T.F. (1993): Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. - *Marine Geology*, **113**, 67-88.
- CANFIELD (1994): Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. - *Chemical Geology*, **114**: 315-329.
- CAPONE, D.G., KIENE, R.P. (1988): Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism. - *Limnology and Oceanography*, **33**(4): 725-749.
- CARACO, N.F.; COLE, J.J. & LIKENS, G.E. (1989): Evidence for sulphate - controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. - *Nature*, **341**: 316-318.
- CARIGNAN, R. & LEAN, D.R.S. (1991): Regeneration of dissolved substances in a seasonally anoxic lake: the relative importance of processes occurring in the water column and in the sediment. - *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 683-707.
- CHAPPELLAZ, J; BLUNIER, T; RAYNAUD, D; BARNOLA, J-M; SCHWANDER, J; STAUFFER, B (1993): Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. - *Nature*, **366**: 443-445.
- COLE, D.W. & RAPP, M. (1981): Element cycling in forest ecosystems. - In: Reichle (ed): *Dynamik properties of forest ecosystems*, Cambridge (Cambridge University Press) 341-409.
- COLMAN, S.M., PECK, J.A., KARABANOV, E.B., CARTER, S.J., BRADBURY, J.P., KING, J.W. & WILLIAMS D.F. (1995): Continental climate response to orbital forcing from biogenic silica records in Lake Baikal. - *Nature*, **378**, 769-771.
- CULLEN, W.R. & REIMER, K.J. (1989): Arsenic speciation in the environment. - *Chem. Rev.*, **89**: 713-764;
- DANSGAARD, W. (1975): Climatic Changes. Norseman and modern man. - *Nature*, **255**: 24-28;
- 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. SVEINBJÖRNSDÓTTIR, J. & JOUZEL, AND G.C. BOND.



- (1993): Evidence for general instability of past climate from a 250 kyr ice-core record. - *Nature*, **264**: 218-220.
- DANSGAARD, W., WHITE, J.W.C. & JOHNSON, S.J. (1989): The abrupt termination of the Younger Dryas climate event. - *Nature*, **339**: 532-533.
- DATE, A.-R. & GRAY, A.-L. (eds) (1989): Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry; (Blackie & Son. Glasgow, United Kingdom | Chapman and Hall. New York, NY, United States) 254 S.
- DAVISON, W. (1979): Soluble inorganic ferrous complexes in natural waters. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1693-1696.
- DAVISON, W. (1980): A critical comparison of the measured solubilities of ferrous sulphide in natural waters. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 803-808.
- DAVISON, W. (1991): The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. - *Aquat. Sci.*, **53**, 309-329.
- DAVISON, W. (1993): Iron and manganese in lakes. - *Earth-Science Reviews*, **34**, 119-163.
- DE VITRE, R.R., BUFFLE, J., PERRET, D. & BAUDAT, R. (1988): A study of iron and manganese transformations at the O<sub>2</sub>/S<sup>2-</sup> transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): A multimethod approach. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1601-1613.
- DEAN, W.E. & ARTHUR, M.A. (1989): Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences I: Cretaceous western interior seaway. - *American J. Sci.*, **289**, 708-743.
- DEAN, W.E. (1981): Carbonate minerals and organic matter in sediments of modern north temperate hard-water lakes. - *SEPM Spec. Publ.*, **31**, 213-231.
- DEAN, W.E. (1993): Physical properties, mineralogy and geochemistry of Holocene varved sediments from Elk Lake, Minnesota. - In: Bradbury, J.P. & Dean, W.E. (eds.), *Elk Lake, Minnesota: Evidence for Rapid Climate Change in the North-Central United States*: Boulder, Colorado, Geol. Soc. of America Spec. Pap., **276**, 135-157.
- DEUTSCHER WETTERDIENST (1953): *Klima Atlas von Baden-Württemberg*. - (75 Karten, 9 Diagr.) 37 S.; Bad Kissingen (Selbstverlag).
- DIGERFELDT, G. (1998): Reconstruction of Holocene lake-level changes in Southern Sweden: technique and results. - In: Frenzel, B. (ed): *Palaeohydrology as reflected in lake-level changes as climatic evidence for Holocene times*. Stuttgart (Gustav-Fischer-Verlag): 87-98.
- DREVER, J.I. (1997), 3<sup>rd</sup> edition: *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. - Upper Saddle River (Prentice Hall) 436S.
- EMERSON, S. (1976): Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 925-934.
- EMERSON, S., JACOBS, L. & TEBO, B. (1983): The behaviour of trace metals in marine anoxic waters: solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. - In: Wong et al. (eds), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum, New York, 579-608.
- EMERSON, S.R. & HUESTED, S.S. (1991): Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. - *Mar. Chem.*, **34**, 177-190.
- FRIEDL, G., WEHRLI, B. & MANCEAU, A. (1996): The role of solids in the cycling of manganese in eutrophic lakes- New insights from EXAFS-spectroscopy. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 275-290.
- FRIEDLI, H.; LOETSCHER, H.; OESCHGER, H.; SIEGENTHALER, U.; STAUFFER, B. (1986): Ice core record of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries. - *Nature*, **324**: 237-238.
- FROELICH, P.N., KLINKHAMMER, G.P., BENDER, M.L.; LUEDTKE, N.A., HEATH, G.R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B. & MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1075-1090.
- FÜRST, J., LANGE-EICHHOLZ, J. & KÜMMERLIN, R. (in Vorb.): *Handbuch der stehenden Gewässer von Baden-Württemberg*. - Langenargen (Umweltministerium Baden-Württemberg).
- GEIGER, E. (1969): Der Geröllbestand des Rheingletschergebietes im Raum nördlich von Bodensee und Rhein. - *Jb. geol. Landesamt Baden-Württemberg*, **11**: 127-172; Freiburg.
- GEYER, O.F. & GWINNER, M.P. (1991): *Geologie von Baden-Württemberg*.; Stuttgart (Schweizerbart): 482 S.
- GLASER, R. (1995): Thermische Klimaentwicklung in Mitteleuropa seit dem Jahr 1000. - *Geowissenschaften*, **13/8-9**: 302-312.
- GOSLAR, T., RALSKA-JASIEWICZOWA, M., RÓZÁNSKI, K., ARNOLD, M., BARD, E., VAN GEEL, B., PAZDUR, M.F.; SZEROCZYNSKA, K., WICIK, B., WIECKOWSKI, K. & WALANUS, A. (1993): High-resolution lacustrine record of the Late Glacial/Holocene Transition in Central Europe. - *Quaternary Science Reviews*, **12**: 287-294.

- GRAFENSTEIN, U. v.; ERLLENKEUSER, H.; BRAUER, A.; JOUZEL, J.; JOHNSEN, S. J. (1999): A mid-European decadal isotope-climate record from 15,500 to 5000 years B.P. - *Science*, **284**: 1654-1657.
- GRAFENSTEIN, U. v.; ERLLENKEUSER, H.; MUELLER, J.; JOUZEL, J.; JOHNSEN, S. (1998): The cold event 8200 years ago documented in oxygen isotope records of precipitation in Europe and Greenland. - *Climate Dynamics*, **14**, 2: 73-81.
- GROOTES, P.M., STUIVER, M., WHITE, J.W.C., JOHNSEN, S. & JOUZEL, J. (1993): Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. - *Nature*, **366**: 552-554.
- GUNNARS, A., BLOMQUIST, S. (1997): Phosphate exchange across the sediment-water interface, when shifting from anoxic to oxic conditions - an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems. - *Biogeochemistry*, **37**: 203-226.
- HAAS, J. N., RICHOSZ, I., TINNER, W., WICK, L. (1998): Synchronous Holocene climatic oscillations recorded on the Swiss Plateau and at timberline in the Alps. - *The Holocene*, **8**,3: 301-309.
- HAMILTON-TAYLOR, J. & MORRIS, E.B. (1985): The dynamics of iron and manganese in the surface sediments of a seasonally anoxic lake. - *Arch. Hydrobiol.*, **72**, 135-165.
- HANSEN, J.E., SATO, M., RUEDY, R., LACIS, A., GLASCOE, J. (1998): Global Climate Data and Models: A Reconciliation. - *Science*, **281**: 930-932.
- HAQ, B.-U.; HARDENBOL, J.; VAIL, P.-R (1987): Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. - *Science*, **235**: 1156-1167.
- HARKER, R.I.; TUTTLE, O.F. (1955): Studies in the system CaO-MgO-CO<sub>2</sub> ; Part 1, The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite; Part 2, Limits of solid solution along the binary join CaCO<sub>3</sub> -MgCO<sub>3</sub>. - *American Journal of Science*, **253**: 209-224.
- HEALEY, F.P. & HENDZEL, L.L. (1980): Physiological indicators of nutrient deficiency in lake phytoplankton. - *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **37**: 442-453.
- HECKY, R.E. & KILHAM, P. (1988): Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence of the effects of enrichment. - *Limnol. Oceanogr.*, **33**: 796-822.
- HEGNER, E.; WALTER, H-J; SATIR, M (1995): Pb-Sr-Nd isotopic compositions and trace element geochemistry of megacrysts and melilitites from the Tertiary Urach volcanic field; source composition of small volume melts under SW Germany. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **122**, 3: 322-335.
- HEINRICHS, H. (1989): Aufschlußverfahren in der analytischen Geochemie. - *Labor Praxis, Würzburg*, **12/89**, 1-6.
- HOUGHTON, J.T., JENKINS, G.J. AND EPHRAUMS, J.J. (eds) (1990): Scientific Assessment of Climate change – Report of Working Group I – Cambridge (Cambridge University Press), 365S.
- HSÜ, K.J. & MCKENZIE, J.A. (1985): Swiss lakes as a geological laboratory (Part II: Varves). - *Naturwissenschaften*, **72**: 365-371.
- HUERTA-DIAZ, M.-A.; MORSE, J.-W. (1992): Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 7: 2681-2702.
- HURRELL, J.W. (1995): Decadal Trends in the North-Atlantic Oscillation - Regional Temperatures and Precipitation. - *Science* **269**, 676
- JOHNSEN, S.J., H.B. CLAUSEN, W. DANSGAARD, N.S. GUNDESTRUP, C.U. HAMMER, U., ANDERSEN, K.K. ANDERSEN, C.S. HVIDBERG, D. DAHL-JENSEN, J.P. STEFFENSEN, H. & SHOJI, A.E. SVEINBJÖRNSDÓTTIR, J.W.C. WHITE, J. JOUZEL, AND D. FISHER (1997): The <sup>18</sup>O record along the Greenland Ice Core Project deep ice core and the problem of possible Eemian climatic instability. - *Journal of Geophysical Research*, **102**: 26397-26410.
- JOHNSON, K.S. (1982): Solubility of rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) in water and seawater. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46/10**: 1805-1809;
- JOUZEL, J.; JOHNSEN, S.J.; VAIKMAE, R.; LORRUS, C.; PETTIT, J., R.; FLEHOC, C.; BARTARYA, S. (1993): Comparison of the Vostok and GRIP climatic records for the last and the previous climatic transitions. - *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, **74/43**: 85.
- KARL, T.R.; NICHOLLS, N.; GREGORY, J. (1997): The coming climate. - *Scientific American*, **276**; 5, 78-83;
- KEELING, C.D.; STUIVER, M. (1978): Atmospheric carbon dioxide in the 19th century; discussion and reply. - *Science*, **202**: 1109.
- KELTS, K. & HSÜ, K.J. (1978): Freshwater carbonate sedimentation. – In: Lerman (ed): *Lakes: Geology, Chemistry, Physics*, New York (Springer-Verlag): 295-323
- KEMPE, S & DEGENS, E.T. (1978): Lake Van Varve record: The past 10420 years. - *Degens, E.T. & Kurtmann, F.: Geology of Lake Van: Ankara (MTA-Press)*.

- KERR, A.K (1999): Climate: A New Driver for the Atlantic`s Moods and Europe`s Weather?- Science **275**: 754
- Kerr, R.A. (1997): Climate Change: Greenhouse Forecasting still Cloudy – Science **276**: 1040
- Kerr, R.A. (1998): Warming`s Unpleasant Surprise: Shivering in the Greenhouse? – Science **281**: 156-158
- KILHAM, P. (1990): Mechanisms controlling the chemical composition of lakes and rivers; data from Africa. - *Limnology and Oceanography*, **35**/1: 80-83;
- KLEINMANN, A. (1995): Seespiegelschwankungen am Ammersee. Ein Beitrag zur Klimageschichte Bayerns. - *Geologica Bavarica*, **99**: 253-367.
- KLINKHAMMER, G.P. & PALMER, M.R. (1991): Uranium in the Oceans: Where it goes and why. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**,1799-1806
- KOCHENOV, A.V., KOROLEV, K.G. DUBINCHUK, V.T. & MEDVEDEV, Y.L. (1977): Experimental data on the conditions of precipitation of uranium from aqueous solutions.- *Geochem. Int.*, **14**: 82-87.
- KÖGEL-KNABNER, I; ZECH, W; HATCHER, P-G (1988): Chemical composition of the organic matter in forest soils; the humus layer. - *Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde*, **151**; 5: 331-340.
- KOJIMA, S; SUGAKI, A (1980): Chemical composition of rhodochrosite from the Oe and Inakurais-hi mines, Japan. - *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, **14**; Special issue No. **3**: 27-38.
- KOROLEV, D.F. (1958): The role of iron sulphides in the accumulation of molybdenum in sedimentary rocks of the reduced zone. - *Geochem. Int.*, **4**: 452-463.
- KOSCHEL, R., BENNDORF, J., PROFT, G., RECKNAGEL, F. (1983): Calcite precipitation as a natural control mechanism of eutrophication. - *Arch. Hydrobiol.*, **98**: 380-408.
- KUIVILA, K.M., MURRAY, J.W., DEVOL, A.H. (1989): Methan production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington. - *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**: 409-416.
- KUNZ, B. & STURM, M. (1984): Kinetik der Bildung und des Wachstums von Calciumcarbonat. - *Vom Wasser*, **62**: 279-293.
- KUNZ, B. (1983): Heterogene Nukleierung und Kristallwachstum von CaCO<sub>3</sub> (Calcit) in natürlichen Gewässern. - Dissertation, ETH Zürich, 159 S.
- KUNZE, H., ROECHMANN, G. & SCHWERDTFEGER, G. (1994): *Bodenkunde*. - Stuttgart (Ulmer) 424 S.
- KÜRFGEN, G. (1999): Petrographische und geochemische Untersuchungen an den jüngsten, laminierten Sedimenten des Steißlinger Sees (Hegau). – Diplomarbeit. unveröff., Univ. Göttingen, 87 S.
- LAMBERT, R.St.J. (1959): The mineralogy and metamorphism of the Moine schists of the Morar and Knoydart districts of Inverness-shire. - *Transactions - Royal Society of Edinburgh*, **63**, Part 3: 553-588.
- LAMM, E. (1995): Simultane Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung in Gesteins- und Bodenproben nach induktiver Ausheizung im Sauerstoffstrom mit anschließender IR-Detektion. – Diplomarbeit, unveröff., Universität Göttingen, 67S.
- LANG, G. (1952): Zur späteiszeitlichen Vegetations- und Florengeschichte Südwestdeutschlands. – *Flora*, **139**: 243-294.
- LANG, G. (1994): *Quartäre Vegetationsgeschichte Europas*. Jena (Gustav Fischer): 462 S.
- LECHTERBECK, J. (1996): Vegetationsgeschichtliche Untersuchungen im Spätglazial und Holozän des Steißlinger Sees (Hegau, Südwestdeutschland). - Diplomarbeit, unveröff. Univ. Tübingen, 72 S.
- LECHTERBECK, J. (in Vorb.): Vegetationsgeschichte und Umweltdynamik des westlichen Bodenseegebietes anhand von hochauflösenden Pollenanalysen an jahreszeitlich geschichteten Sedimenten des Steißlinger Sees (Hegau). Dissertation, Universität Tübingen
- LEMCKE, G. (1996): Paläoklimarekonstruktion am Van See (Ostanatolien, Türkei). - Dissertation. ETH Nr. 11786, 182 S.
- LOTTER, A. (1988): Paläoökologische und paläolimnologische Studie des Rotsees bei Luzern : Pollen-, Grossrest-, Diatomeen- und Sedimentanalytische Untersuchungen. – Dissertation, Universität Bern, 227.
- LOTTER, A.F. & ZBINDEN, H. (1989): Late-Glacial pollen analysis, oxygen-isotope record, and radiocarbon stratigraphy from Rotsee (Luzern), Central Swiss Plateau. - *Eclogae geol. Helv.*, **82**/1: 191-202.

- LOTTER, A.F. (1989): Evidence of annual layering in Holocene sediments of Soppensee, Switzerland. - *Aquatic Sciences*, **51**/1: 19-30.
- LOVLEY, D.R., PHILLIPS, E.J.P., GORBY, Y.A. & LANDA, E.R. (1991): Microbial reduction of uranium. - *Nature*, **350**: 413-416.
- LUNDGREN, D.G. & DEAN, W. (1979): Biogeochemistry of Iron. - In: Trudinger, P.A. & Swaine, D.J. (eds), *Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements*. Amsterdam, (Elsevier): 211-251.
- MAGNY, M. (1998): Reconstruction of Holocene lake-levels changes in the French Jura: methods and results. - In: Frenzel, B.: *Palaeohydrology as reflected in lake-level changes as climatic evidence for Holocene times: Stuttgart* (Gustav-Fischer-Verlag): 67-85.
- MAHFOUD, ROBERT-F; BECK, JAMES-N (1989): Alkaline basalt-phonolite rocks from the Singen area, Hegau, southern F.R.G. - *Chemical Geology*, **74**; 3-4: 217-227.
- MARTIN, J.H., KNAUER, G.A. (1973): The elemental composition of plankton. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**: 1639-1653.
- MAYER, B., SCHWARK, L. (1999): A 15,000-year stable isotope record from sediments of Lake Steisslingen, Southwest Germany. - *Chemical Geology*. **161**:315-337.
- MAYER, L.M., LIOTTA, F.P., NORTON, S.A. (1982):Hypolimnetic redox and phosphorus cycling in hypereutrophic Lake Sebasticook, Maine. - *Wat.Res.* **16**:1189-1196.
- MEDRANO, M., D.; PIPER, D. Z. (1997): Fe-Ca-phosphate, Fe-silicate, and Mn-oxide minerals in concretions from the Monterey Formation. - *Chemical Geology*, **138**; 1-2: 9-23.
- MERKT, J & MÜLLER, H. (in press): Varve Chronology and Palynology of the Late Glacial in Northwest Germany from Lacustrine Sediments of Hämelsee in Lower Saxony.- In: Andres, W. & Litt, T. (eds.): *Termination I in Central Europe.- Quaternary International* (in press).
- MERKT, J. & MÜLLER, H. (1995): Laminated sediments from Neolithic to the Hallstatt period in South Germany. - *PACT*, **II.1**: 101-116.
- MERKT, J. (1994): The Allerød; duration and climate as derived from laminated lake sediments. In: Siebert-Kenny, B.(ed): *Alfred Wegener conference; Climate dynamics recorded in long continental high resolution time series since the last interglacial - Terra Nostra*, **1-94**: 59-63.
- MOORE, B.; BOONE, R.D.; HOBBIE, J.E.; HOUGHTON, R.A.; MELILLO, J.M.; PETERSON, B.J.; SHAVER, G.R.; VOROSMARTY, C.J.; WOODWELL, G.M. (1981): A simple model for analysis of the role of terrestrial ecosystems in the global carbon budget. - Bolin, B.: *SCOPE 16: Carbon cycle modelling*, Chichester, United Kingdom (Wiley & Sons) : 365-385.
- MOORE, C. , BOSTRÖM, K. (1978): The elemental compositions of lower marine organisms. - *Chemical Geology*, **23**: 1-9.
- MORTIMER (1941): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: I and II. - *J. Ecol.*, **29**, 280-329.
- MORTIMER, C.H. (1942): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: III and IV. - *J. Ecol.*, **30**, 147-201.
- MÜLLER, G. (1997): Chronologie des anthropogenen Phosphor-Eintrags in den Bodensee und seine Auswirkung auf das Sedimentationsgeschehen. - In: Matschullat, J., Tobschall, H.J., Voigt, H.J.(eds): *Geochemie und Umwelt: Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre*, Berlin (Springer-Verlag), 317-342.
- MÜLLER-BECK, H.-J. (ed) (1983): *Urgeschichte in Baden-Württemberg*. - Stuttgart (Konrad Theiss) 546 S.
- MURPHY, W.M. & SHOCK, E.L. (1999): Environmental aqueous geochemistry of actinides. In: Burns, P.C. & Finch, R. (eds): *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment - Reviews in Mineralogy* **38**, 221-254.
- NEGENDANK, J.F.W. & ZOLITSCHKA, B. (1993): Maars and maar lakes of the Westeifel volcanic field. - In: Negendank, J.F.W. & Zolitschka, B.(eds): *Palaeolimnology of european maar lakes. Lecture notes in earth science*, **49**: 61-80.
- NELSON, D.W., & SOMMERS, L.E. (1996): Total carbon, organic carbon and organic matter. - In: Sparks, D.L.: *Methods of soil analysis - part 3, chemical methods*, Madison (Soil. Sci. Soc. Amer. Book Series): 961-1010.
- NEMBRINI, G., CAPOBIANCO, J.A., GARCIA J. & JAQUET, J.M. (1983): A Mössbauer and chemical study of the formation of vivianite in sediments of Lago Maggiore (Italy). - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1459-1464.
- NIESSEN, F. & STURM, M. (1987): Die Sedimente des Baldeggersees (Schweiz); Ablagerungsraum und Eutrophierungsentwicklung während der letzten 100 Jahre. - *Archiv fuer Hydrobiologie*, **108**; 3: 365-383.

- NRIAGU, J. O.; DELL, C. I. (1974): Diagenetic Formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments. - *American Mineralogist*, **59**, 9-10: 934-946.
- NUHFER, E.B., ANDERSON, R.Y., BRADBURY, J.P. & DEAN, W.E. (1993): Modern Sedimentation in Elk Lake, Clearwater County, Minnesota. - In: Bradbury, J.P. & Dean, W.E. (eds.), *Elk Lake, Minnesota: Evidence for Rapid Climate Change in the North-Central United States: Boulder, Colorado*, Geol. Soc. of America Spec. Pap. **276**, 75-96.
- O'BRIEN, S.R., MAYEWSKI, P.A., MEEKER, L.D., MEESE, D.A., TWICKLER, M.S., WHITLOW, S.I. (1995): Complexity of Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core. - *Science*, **270**: 1962-1964.
- OADES, J.M. (1989): An introduction to organic matter in mineral soils. - In: Dixon, J.B. & Weed, S.B. (eds): *Minerals in soil environments* (Soil. Sci. Soc. Amer. Book Series, 1): 89-158, Madison.
- OPPO, D. (1997): Millennial Climate Oscillations. - *Science* **278**: 1244-1246
- ORCEL, J. (1927): ? - *Bull. Soc. Franc. Min.*, **50**: 75-454; siehe S. 336, Deer et al. (1992): An introduction to the rock-forming minerals-2<sup>nd</sup> ed. Longman, Burnt Mill, UK, 696S.
- OTSUKI, A. & WEITZEL, R.G. (1972): Coprecipitation of Phosphate with Carbonates in a Marl Lake. - *Limnol. Oceanogr.*, **17**: 763-767.
- PABALAN, R.T. & TURNER, D.R. (1997): Uranium(6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochem.* **2**, 203-226
- PATZELT, G. (1977): Der zeitliche Ablauf und das Ausmass postglazialer Klimaschwankungen in den Alpen. - In: Frenzel-B (editor): *Dendrochronologie und postglaziale Klimaschwankungen in Europa*. Wiesbaden (Franz Steiner Verlag): 248-259.
- PIPER, D.Z. & ISAACS, C.M. (1995): Minor elements in Quaternary sediment from the Sea of Japan: A record of surface-water productivity and intermediate-water redox conditions, *GSA Bull.* **107** (1), 54-67.
- PITT, A. (1993): Der limnologische Zustand des Steißlinger Sees unter Berücksichtigung der Artenzusammensetzung und Sukzession des Phytoplanktons. - Diplomarbeit, unveröff., Universität Freiburg, 101S.
- PLEBOW, A., BIELERT, U., HEINRICHS, H., STEINER, I. (1997): Problematik der Grundwasserversauerung und das Lösungsverhalten von Spurenstoffen. - In: Matschullat, J., Tobschall, H.J. Voigt, H.J.: *Geochemie und Umwelt: Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre*, Berlin (Springer-Verlag) 395-408.
- POTTS, P.J. (1992): *A handbook of silicate rock analysis*. - London (Blackie) 586 S.
- QIU, L.; WILLIAMS, D. F.; GVOZDKOV, A.; KARABANOV, E. & SHIMARAEVA, M. (1993): Biogenic silica accumulation and paleoproductivity in the northern basin of Lake Baikal during the Holocene. - *Geology*, **21**: 25-28.
- QU, G. (1985): Discovery of hydroxylfluorapatite in a certain locality of China. - *Acta Mineralogica Sinica*, **5**, 2: 158-163.
- REDFIELD, A. C. (1958): Biological control of chemical factors in the environment.- *Am. Sci.*, **46**, 205-221.
- REYMENT, R. JÖRESKOG, K.G. (1996): *Applied Factor Analysis in the Natural Sciences*; Cambridge (Cambridge University Press), 371S.
- REYNOLDS, C.C., WISEMAN, S.W. (1982): Sinking losses of phytoplankton in closed limnic systems. - *J. Plankton Res.*, **4**: 489-522.
- RICHARD, F.C. & BOURG, A.C.M. (1991): Aqueous geochemistry of chromium: a review. - *Water Res.*, **25**: 807-816.
- RIND, D. & OVERPECK, J. (1994): Hypothesized causes of decade-to-century-scale climate variability: climate model results. - *Quaternary Science Reviews*, **12**: 357-374.
- ROMANKEVICH, E.-A. (1984): *Geochemistry of organic matter in the ocean*. - Berlin (Springer-Verlag): 334 S.
- ROMANKEVICH, E.A. (1990): Biogeochemical problems of living matter of the present-day biosphere. - In: Ittekkott et al (eds): *Facets of modern biogeochemistry*, Berlin (Springer): 39-51.
- ROSSKNECHT, H. (1977): Zur autochthonen Calcitfällung im Bodensee-Obersee. - *Arch. Hydrobiol.*, **88**: 328-344;
- ROSSKNECHT, H. (1980): Phosphatelimination durch autochthone Calcitfällung im Bodensee-Obersee. - *Arch. Hydrobiol.*, **81**: 35-64.
- ROSSKNECHT, H. (1992): *Chemische Untersuchungen des Wassers und der Sedimente von 44 Seen in Baden-Württemberg*. - Friedrichshafen (Umweltministerium Baden-Württemberg, Selbstverlag): 109 S.
- RUMMEL, R.J. (1970): *Applied factor analysis*. - Evanston (Northwestern University Press).

- RUPPERT, H. (1992): Totalaufschluß von Böden, Schlämmen, Lockersedimenten und Festgesteinen mit Säuren zur nachfolgenden Bestimmung der Elementgesamtgehalte. – Entwurf zur Vornorm an das deutsche Institut für Normung in Berlin, 15S.
- SCHALLER, T. & WEHRLI, B. (1997): Geochemical focusing of manganese in lake sediments- An indicator of deep water oxygen conditions. - *Aquatic Geochemistry*, **2/4**, 359-378.
- SCHELSKE, C. L. (1983): Early eutrophication in the Lower Great Lakes: New evidence from biogenic silica in sediments. - *Science*, **222**: 320-322.
- SCHLESINGER-W.H. (1997): Biogeochemistry; an analysis of global change. 2nd ed. - San Diego (Academic Press): 588 S.
- SCHÖNWIESE, C.D. (1994): Klimatologie. - Stuttgart (Ulmer) 436S.
- SCHREINER, A. (1973): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Baden-Württemberg 1:25000, Blatt 8219 Singen. - Stuttgart (Landesvermessungsamt Bad.-Württ: 130 S.
- SCHÜEPP, M. SCHIRMER, H. (1977): Climates of Central Europe. – In: Wallén, C.C.(ed): Climates of Central and Southern Europe. World Survey of Climatology. Amsterdam (Elsevier), 3-73.
- SHAW, T.J., GIESKES, J.M. & JAHNKE, R.A. (1990): Early diagenesis in differing depositional environment: The response of transition metals in pore water. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 1233-1246.
- SHIGEMATSU, T., TABUSHI, M., NISHIKAWA, Y., MUROGA, T. & MATSUNAGA, Y. (1961): Geochemical study on Lakes Matsunaga. - *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **39**, 43-56.
- SIGG, L., STURM, M. & KISTLER, D. (1987): Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. - *Limnol. Oceanogr.*, **32/1**: 112-130.
- SIMON, K., WIECHERT, U., HOEFS, J., GROTE, B. (1997): Microanalysis of minerals by laser ablation ICPMS and SIRMS. – *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**: 458-461.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., RIJPSMA, W.I.C., KOCK-VAN DALEN, A.C., DE LEEUW, J.W., SCHENCK, P.A. (1989): Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. - *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**: 1343-135.
- SINSABAUGH, R.L., ANTIBUS, R.K., LINKINS, A.E., MCCLAUGHERTY, C.A., RAYBURN, L., REPERT, P., WEILAND, T. (1993): Wood decomposition: Nitrogen and phosphorus dynamics in relation to extracellular enzyme activity. - *Ecology*, **74**: 1586-1593.
- SPENCER, E. (1930): ? - *Min. Mag.*, **22**: 291-365; siehe S. 414, Deer et al. (1992): An introduction to the rock-forming minerals-2<sup>nd</sup> ed. Longman, Burnt Mill, UK, 696.
- STAAF, H. & BERG, B. (1982): Accumulation and release of plant nutrients in decomposing Scots pine needle litter: Long-term decomposition in a scots pine forest II. - *Canadian Journal of Botany*, **60**: 1561-1568;
- STABEL, H.-H. (1986): Calcite precipitation in Lake Constance: Chemical equilibrium, sedimentation, and nucleation by algae. - *Limnol. Oceanogr.*, **31**: 1081-1093.
- STAGER, J.C. & MAYEWSKI, P.A. (1997): Abrupt early to mid Holocene climatic transition registered at the equator and the poles. - *Science*, **276**: 1834-1836.
- STAUFFER, R.E. (1987): A comparative analysis of iron, manganese, silica, phosphorus and sulfur in the hypolimnia of calcareous lakes. - *Water Res.*, **21**, 1009-1022.
- STUMM, W. & MORGAN, J. (1981): *Aquatic Chemistry, an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. - New York (John Wiley & Sons): 780 S.
- STURM, M. (1991): Klimadynamik der letzten 15.000 Jahre: Untersuchung von Sedimentarchiven im Soppensee. - Schlußbericht des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, unveröffentlicht.
- SUNDIUS, N. (1925):? - *Geol. För. Förh.*, **47**: 269-270; siehe S.625 Deer et al. (1992): An introduction to the rock-forming minerals-2<sup>nd</sup> ed. Longman, Burnt Mill, UK, 696.
- TAYLOR, K.C., HAMMER, C.U., ALLEY, R.B., CLAUSEN, H.B., DAHL-JENSEN, D., GOW, A.J., GUNDESTRUP, N.S., KIPFSTUHL, J., MOORE, J.C. & WADDINGTON, E.D. (1993): Electrical conductivity measurements from the GISP 2 and GRIP Greenland ice cores. - *Nature*, **366**: 549 - 552.
- TAYLOR, S.R. & MC LENNAN, S.M. (1985): *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. – , Oxford (Blackwell Scientific Publications): 301 S.
- TERGLANE, A. (1996): Multielementbestimmung mit der Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ICP-OES, eine kurzgefaßte Anleitung für das Maxim I der Firma Fisons (ARL). - unveröff. Göttingen, 34S.

- THOMPSON, L.G.; MOSLEY-THOMPSON, E.; DAVIS, M.E.; LIN, P.-N.; HENDERSON, K.A.; COLE-DAI, J.; BOLZAN, J.F. & LIU, K.-B. (1995): Late glacial stage and holocene tropical ice core records from Huascarán, Peru. - *Science*, **269**: 46-50.
- THOMPSON, M.; WALSH, J.-N. (1983): A handbook of inductively coupled plasma spectrometry. - (Chapman & Hall. New York, NY, United States | Blackie & Son. Glasgow, United Kingdom): 273 S.
- TILLEY, C.E. (1954): Nepheline-alkali feldspar parageneses. - *American Journal of Science*, **252**; 2: 65-75.
- UPPENBRINK, J. (1999): Nota Bene: The North Atlantic Oscillation.- *Science* **283**: 948-949.
- VEIZER, J. (1983): Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. - *Reviews in Mineralogy*, **11**: 265-299.
- VINOGRADOV, A.P. (1953): The elementary chemical composition of marine organisms. -; New Haven (Sears Foundation for Marine Research, Memoir 2, Yale Univ.): 647 S.
- VITOUSEK, P.M., FAHEY, T., JOHNSON, D.W., SWIFT, M.J. (1988): Element interactions in forest ecosystems: Succession, allometry and input-output budgets. - *Biogeochemistry*, **5**: 7-34.
- WEDEPOHL, K.H. (executive editor) (1978): Handbook of geochemistry. - Berlin (Springer-Verlag).
- WEDEPOHL, K.-H. (1995): The composition of the continental crust. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**; 7: 1217-1232.
- WEHRLI, B., FRIEDL, G. & MANCEAU, A. (1995): Reaction rates and products of manganese oxidation at the sediment-water interface. - In: Huang, C.P., O'Melia, C.R. and Morgan, J.J. (eds) *Aquatic Chemistry, Interfacial and Interspecies Processes*. ACS Advances in Chemistry Series, 244, Washington DC: 111-138.
- WETZEL, R.G. (1983): Limnology. - New York (Saunders): 860 S.
- WIESCHOLEK, K. (1995): Laminierte Sedimente des Steisslinger Sees (Hegau, Baden-Württemberg) - Untersuchungen an Großdünnschliffen. - Diplomarbeit. unveröff., Univ. Göttingen, 52S.
- WIGNALL, PAUL-B; MYERS, KEITH-J (1988): Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks; a new approach. - *Geology (Boulder)*, **16**; 5: 452-455.
- WOLF, U. (1994): Nähr- und Schadstoffbelastung kleiner Seen in Baden Württemberg unter Berücksichtigung der Sedimentationsgeschichte. Die Rolle der kleinen Stehgewässer im regionalen Verbund. - Göttingen (Cuvillier-Verlag), 178 S.
- WOLF-BROZIO (1999): Abschlußbericht, Postdoktorandenstipendium der DFG, AZ:Wo 612/1-1: Die Entwicklungsgeschichte des Steißlinger Sees (Hegau) als Spiegel sich verändernder Klima- und Umweltbedingungen während der letzten 15.000 Jahre. Ein Standardprofil für den westlichen Bodenseeraum.48S.
- ZABACK, D.A.& PRATT, L.M. (1992): Isotopic composition and speciation of sulfur in the Miocene Monterey Formation, Re-evaluation of sulfur reaction during early diagenesis in marine environments. - *Geochimica Cosmochimica Acta*, **56**: 763-774.
- ZECH, W; HEMPFLING, R; HAUMAIER, L; SCHULTEN, H-R; HAIDER, K (1990): Humification in subalpine Rendzinas; chemical analyses, IR and (super 13) C NMR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. - *Geoderma*, **47**; 1-2: 123-13.
- ZIEGLER, P.-A. (1987): Late Cretaceous and Cenozoic intra-plate compressional deformations in the Alpine Foreland; a geodynamic model. - In: Ziegler-P.A. (editor): *Compressional intra-plate deformations in the Alpine Foreland*. Amsterdam, Netherlands (Elsevier). *Tectonophysics*. **137**; 1-4: 389-420.
- ZINK, K.G. (in Vorb.): Paläoklima-Indikatoren für lakustrine Systeme: langkettige Alkenone und andere Biomarker (Fettsäuren, n-Alkane) - Dissertation, Universität Köln
- ZOLITSCHKA, B. (1990): Spätquartäre Jahreszeitlich geschichtete Seesedimente ausgewählter Eifelmaare. - *Documenta Naturae*, **60**: 1-226.
- ZOLITSCHKA, B., NEGENDANK, J.F.W. (1998): A high resolution record of Holocene palaeohydrological changes from Lake Holzmaar; Germany. - In: Frenzel, B.(editor): *Palaeohydrology as reflected in lake-level changes as climatic evidence for Holocene times*: Stuttgart (Gustav-Fischer-Verlag): 37-52.

## ANHANG

A1 Fehlerbetrachtung

A2 Analysen der „Detritus-Proben“

A3 Angaben zu den Massenbilanzrechnungen

A4 Kernfotos

(Analysedaten: <http://www.pangaea.de>)



## A1 Fehlerbetrachtung

Um die analytische Reproduzierbarkeit abschätzen zu können wurde eine willkürlich ausgewählte Probe (STK 8/3b 287,5-283cm 4) 6 mal aufgeschlossen und an ICP-MS und ICP-OES gemessen. Als Maß für die Reproduzierbarkeit sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 die Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (xi - xm)^2}{n - 1}},$$

die relative Standardabweichung:

$$s_{rel} = \frac{100 \times s}{xm}$$

und der, speziell für kleine Datensätze entwickelte, Wert:

$$s^* = \frac{\text{Maximalwert} - \text{Minimalwert}}{k} \quad \text{mit } k = 2,5 \quad \text{für } n = 6 \quad (\text{Potts 1992})$$

angegeben. Damit wird sowohl die instrumentelle Reproduzierbarkeit erfaßt als auch zusätzliche Fehler die durch Probenpräparation und Probeninhomogenität entstehen.

Zur Kontrolle der Richtigkeit wurden wiederholt hausinterne und internationale Gesteinsstandards mit aufgeschlossen und gemessen. Da die Ergebnisse von der Matrix des jeweiligen Standards, seiner Homogenität und der Güte der zugehörigen Literaturwerte abhängen, werden sie getrennt dargestellt (Tabelle 3-10). Als Maß für die Richtigkeit werden der relative Fehler:

$$F = \frac{(x - \mu)}{\mu} \times 100$$

und der t-Wert des t-Tests angegeben. t berechnet sich aus:

$$\pm t = \frac{xm - \mu}{s} \times \sqrt{n}$$

Überschreitet der berechnete t-Wert den tabellierten Grenzwert t (P,n) für eine bestimmte statistische Sicherheit P und eine bestimmte Anzahl von Wiederholungsmessungen n, so müssen die Differenzen zwischen Meß- und Literaturwerten als statistisch signifikant angesehen werden, d.h. sie sind nicht durch zufällige Schwankungen zu erklären.

x = Meßwert

xm = Mittelwert

μ = Literaturwert

n = Anzahl der Messungen

Tabelle 1: Ergebnis und Statistik 6-facher ICP-OES Messung der Probe STK8/3b 287,5-283cm 4, Konzentrationen in mg/kg, DL = Detection limit =  $x_{mBlind} + 3s_{Blind}$  nach TerGlane (1996)

Probe	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti
4i	17073	268090	25578	4068	3541	430	984	15	833	233	887
4j	17065	267964	25510	4088	3569	468	1005	16	826	235	894
4k	15820	247136	23586	3773	3272	430	908	12	787	217	820
4c	16532	253484	25608	4062	3360	383	843	<DL=6	631	239	792
4b	17164	259259	26597	4185	3484	433	819	<DL=6	690	250	823
4a	17158	258800	26532	4242	3493	387	821	<DL=6	604	245	822
Mittelwert	16802	259122	25568	4070	3453	422	897	14	729	237	840
Min	15820	247136	23586	3773	3272	383	819	12	604	217	792
Max	17164	268090	26597	4242	3569	468	1005	16	833	250	894
s	536	8175	1088	162	114	32	83	2	100	11	41
s <sub>rel</sub> (%)	3,2	3,2	4,3	4,0	3,3	7,5	9,2	11,9	13,8	4,8	4,9
s*	538	8382	1204	188	119	34	75	1	92	13	41
S <sub>rel</sub> * (%)	3,2	3,2	4,7	4,6	3,4	8,0	8,3	9,1	12,6	5,6	4,9

Tabelle 2 Ergebnis und Statistik 5-facher ICP-MS Messung der Probe STK8/3b 287,5-283cm 4, Konzentrationen in mg/kg

Probe	Li	Sc	Co	Cu	Zn	Rb	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
4i	23	4,3	5,6	15	33	34	14	0,9	3,7	263	10	17	2,2	9	2,1	0,3	1,6	0,3	1,7	0,3	0,9	0,1	0,8	0,1	8,8	3,3	5,7
4j	22	3,3	5,8	13	29	32	13	0,9	3,9	248	10	17	2,2	9	1,8	0,4	1,7	0,3	1,5	0,3	0,9	0,1	0,7	0,1	8,3	3,3	5,7
4k	22	3,5	5,7	11	30	32	13	0,8	3,7	248	10	17	2,1	9	2,0	0,4	1,7	0,3	1,6	0,3	0,9	0,1	0,8	0,1	8,2	4,6	5,8
4a	19	3,0	6,4	10	31	31	15	0,9	3,9	239	10	17	2,4	10	2,0	0,4	1,6	0,3	1,6	0,3	0,9	0,1	0,8	0,1	9,0	2,8	5,7
4b	18	2,9	4,8	10	30	31	15	0,8	3,9	241	10	17	2,4	10	2,0	0,4	1,7	0,3	1,5	0,3	0,9	0,1	0,8	0,1	9,3	2,6	5,7
Mittelwert	21	3,4	5,7	12	30	32	14	0,9	3,9	248	10	17	2,3	9	2,0	0,4	1,7	0,3	1,6	0,3	0,9	0,1	0,8	0,1	8,7	3,3	5,7
Min	18	2,9	4,8	10	29	31	13	0,8	3,7	239	10	17	2,1	9	1,8	0,3	1,6	0,3	1,5	0,3	0,9	0,1	0,7	0,1	8,2	2,6	5,7
Max	23	4,3	6,4	15	33	34	15	0,9	3,9	263	10	17	2,4	10	2,1	0,4	1,7	0,3	1,7	0,3	0,9	0,1	0,8	0,1	9,3	4,6	5,8
s	2	0,5	0,6	2	1	1	1	0,1	0,1	9	0	0	0,1	0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,8	0,0
s <sub>rel</sub> (%)	10	15,4	10,2	16	5	4	6	6,1	2,7	4	2	1	6,0	5	5,3	8,6	4,2	6,6	5,2	3,4	1,2	3,9	4,6	7,1	5,3	22,8	0,9
s*	2	0,6	0,7	2	2	1	1	0,0	0,1	10	0	0	0,1	0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,9	0,1
S <sub>rel</sub> * (%)	10	16,8	12,3	17	6	4	6	5,4	2,4	4	2	1	5,5	4	6,5	9,8	4,1	7,5	6,0	3,7	1,2	4,1	5,2	7,2	5,5	25,6	1,0

Tabelle 3: Ergebnisse und Statistik (ICP-OES) des 10-fach aufgeschlossenen hausinternen Gesteinsstandards KK, Konzentrationen in (mg/kg),  $T(P, n) = 2,3$  für  $P = 95\%$  und  $n = 10$

Probe	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti
KK 1	40277	167838	20477	14875	18692	759	3454	35	358	187	2525
KK 2	39122	167381	20566	15596	18458	760	3468	27	311	185	2458
KK 3	37390	170523	19519	17891	17591	760	3597	29	336	171	2683
KK 4	36891	168975	19200	16952	17339	742	3374	27	302	165	2315
KK 5	35839	166970	18895	16176	17149	743	3204	28	388	162	2575
KK 6	39473	176294	21341	19561	19002	736	3418	29		194	
KK 7	40094	168856	21515	17833	18672	790	3217	30	334	191	2785
KK 8	39430	174565	21181	18441	18268	751	3388	29	332	186	1997
KK 9	40418	178349	21576	18539	18829	787	3437	26	397	192	2470
KK 10	40541	180144	21578	18891	18910	761	3566	26	418	191	2527
KK Literatur	39958	175099	21764	17599	20021	774	3042	30	314	190	2577
Mittelwert	38947	171990	20585	17476	18291	759	3412	29	353	182	2482
Min	35839	166970	18895	14875	17149	736	3204	26	302	162	1997
Max	40541	180144	21578	19561	19002	790	3597	35	418	194	2785
s	1655	4908	1037	1527	684	18	128	3	40	12	226
s <sub>rel</sub> (%)	4	3	5	9	4	2	4	9	11	6	9
t	-1,9	-2,1	-3,8	-0,3	-8,4	-2,8	9,6	-1,7	3,2	-2,2	-1,4
rel. Fehler (%)	-2,5	-1,8	-5,4	-0,7	-8,6	-2,0	12,2	-4,5	12,4	-4,1	-3,7

Tabelle 4 Ergebnisse und Statistik (ICP-OES) des 9-fach aufgeschlossenen hausinternen Gesteinsstandards TW, Konzentrationen in (mg/kg),  $T(P, n) = 2,3$  für  $P = 95\%$  und  $n = 9$

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti
TW 1	85280	24929	43257	26325	23733	547	6967	83	297	89	4400
TW 2	85653	24411	44049	28674	23771	549	7096	67	377	89	4185
TW 3	83832	24837	42583	31347	22452	550	7138	69	353	81	4451
TW 4	79353	24767	41501	29340	22480	551	6544	68	389	78	4361
TW 5	79731	24534	41527	29445	22246	536	6614	69	401	77	4358
TW 6	72045	23971	44728	33264	23426	532	6893	67	423	84	4565
TW 7	81866	25683	45658	31638	23267	538	6724	69	423	87	4554
TW 8	81513	25002	45031	31195	23002	535	6582	65	420	86	4361
TW 9	83635	25871	44286	33024	23791	563	6919	70	396	86	4205
TW Literatur	81505	25372	45067	30300	23458	550	6603	76	392	90	4316
Mittelwert	81434	24889	43624	30472	23130	545	6831	70	386	84	4382
Min	72045	23971	41501	26325	22246	532	6544	65	297	77	4185
Max	85653	25871	45658	33264	23791	563	7138	83	423	89	4565
Median	81866	24837	44049	31195	23267	547	6893	69	396	86	4361
Geom. Mittel	81335	24883	43601	30398	23122	544	6827	69	384	84	4380
s	4165	594	1503	2228	612	10	223	5	41	5	132
s <sub>rel</sub> (%)	5	2	3	7	3	2	3	8	11	5	3
t-Test	-0,1	-2,4	-2,9	0,2	-1,6	-1,6	3,1	-3,6	-0,4	-3,9	1,5
rel. Fehler	-0,1	-1,9	-3,2	0,6	-1,4	-1,0	3,4	-8,4	-1,5	-6,6	1,5

Tabelle 5: Ergebnisse und Statistik (ICP-OES) des 6-fach aufgeschlossenen internationalen Gesteinsstandards JB, Konzentrationen in (mg/kg),  $T(P, n) = 2,6$  für  $P = 95\%$  und  $n = 6$

Probe	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti
JB 1	93360	66976	79097	5271	31503	1352	22297	36	1183	407	8530
JB 2	93793	67310	81808	5633	31755	1371	22757	38	1237	410	8263
JB 3	94965	64249	78589		30649	1337	21957	37	1147	404	6969
JB 4	89840	66788	80944	6412	29856	1348	22427	36	1254	378	8412
JB 5	93678	68901	82252	6299	31133	1401	21366	37	1315	382	8497
JB 6	90189	66636	79649	6095	29923	1362	20721	38	1297	369	8380
JB Literatur	91040	69969	82669	6476	31296	1371	20254	36	1283	403	8633
Mittelwert	92638	66810	80390	5942	30803	1362	21921	37	1239	392	8175
Min	89840	64249	78589	5271	29856	1337	20721	36	1147	369	6969
Max	94965	68901	82252	6412	31755	1401	22757	38	1315	410	8530
s	2106	1499	1500	479	800	22	754	1	65	18	599
$s_{rel}$ (%)	2	2	2	8	3	2	3	2	5	4	7
t-Test	1,9	-5,2	-3,7	-2,7	-1,5	-1,0	5,4	1,9	-1,7	-1,6	-1,9
rel. Fehler	1,8	-4,5	-2,8	-8,2	-1,6	-0,7	8,2	1,8	-3,4	-2,8	-5,3

Tabelle 6: Ergebnisse und Statistik (ICP-OES) des 7-fach aufgeschlossenen internationalen Gesteinsstandards JLK, Konzentrationen in (mg/kg),  $T(P, n) = 2,4$  für  $P = 95\%$  und  $n = 7$

Probe	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti
JLK 1	99592	4499	45525	37991	10634	2017	8705	36	869	68	3971
JLK 2	89820	4729	44713	23768	10270	1999	8906	37	962	63	4337
JLK 3	94531	4636	45108	24154	10276	2089	8857	36	978	62	4273
JLK 4	92773	4620	44788	23109	10352	2125	8392	46	945	61	4267
JLK 5	94100	4701	45123	22890	10425	2107	8378	37	976	61	4325
JLK 6	93434	4843	47119	23800	10917	2116	8595	36	1044	64	4465
JLK 7	91745	4842	46330	23336	10679	2049	8606	36	1027	63	4342
JLK Literatur	88550	4903	48461	23287	10469	2060	7797	35	908	68	4005
Mittelwert	93714	4696	45530	25578	10508	2072	8634	38	972	63	4283
Min	89820	4499	44713	22890	10270	1999	8378	36	869	61	3971
Max	99592	4843	47119	37991	10917	2125	8906	46	1044	68	4465
s	3038	124	887	5491	243	50	206	4	57	2	152
$S_{rel}$ (%)	3	3	2	21	2	2	2	9	6	4	4
t	4,5	-4,4	-8,7	1,1	0,4	0,6	10,8	2,3	2,9	-4,8	4,8
rel. Fehler	5,8	-4,2	-6,0	9,8	0,4	0,6	10,7	8,6	7,0	-6,6	6,9

Tabelle 7: Ergebnisse und Statistik (ICP-MS) des 11-fach aufgeschlossenen hausinternen Gesteinsstandards KK, Konzentrationen in (mg/kg),  $T(P, n) = 2,3$  für  $P = 95\%$  und  $n = 11$

Probe	Li	Sc	Co	Cu	Zn	Rb	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
KK 1	6,1	5,9	7,8	7,5	51	67	0,1	1,5	3,8	484	20	39	5,4	21	4,5	0,9	3,3	0,5	3,3	0,7	1,7	0,3	1,9	0,3	23,6	6,3	1,1
KK 2	6,0	7,2	7,7	9,3	45	67	0,3	1,4	3,5	473	22	43	5,6	23	4,7	0,8	3,6	0,6	3,5	0,7	2,1	0,3	2,1	0,3	9,2	6,7	1,1
KK 3	7,1	7,1	8,1	10,1	57	75	0,2	0,8	4,1	478	24	44	6,4	26	4,9	0,9	3,7	0,6	3,5	0,7	2,1	0,3	1,9	0,3	10,4	6,5	1,1
KK 4	6,4	7,3	8,5	8,5	49	75	0,1	1,2	3,8	469	22	43	6,1	25	4,8	0,9	3,0	0,6	3,8	0,7	1,9	0,3	1,8	0,3	8,3	7,1	1,1
KK 5	8,3	7,9	8,3	9,9	45	75	0,3	1,1	4,3	498	26	47	6,7	26	5,0	1,0	4,1	0,6	3,7	0,7	2,2	0,3	2,0	0,3	8,6	7,6	1,3
KK 6	7,6	8,0	8,9	10,2	52	78	0,1	0,7	4,1	482	23	43	6,3	25	4,9	0,9	3,8	0,6	3,6	0,7	2,1	0,3	1,9	0,3	10,3	6,6	1,0
KK 7	7,1	8,0	13,2	10,7	54	72	0,8	1,2	4,0	464	24	42	6,0	24	4,8	0,9	3,7	0,6	3,5	0,7	2,0	0,3	2,0	0,3	9,9	6,8	1,3
KK 8	7,1	7,9	9,5	9,7	54	73	0,1	0,6	4,1	473	25	43	6,2	24	4,7	0,8	3,8	0,6	3,6	0,7	2,0	0,3	2,0	0,3	10,3	7,0	1,1
KK 9	6,7	7,4	8,0	9,4	50	71	0,4	1,2	3,2	437	22	49	5,2	19	3,8	0,7	3,5	0,5	3,4	0,6	1,9	0,3	1,8	0,3	7,3	6,0	1,0
KK 10	7,6	7,5	7,8	12,8	61	74	0,2	1,2	3,7	481	22	43	5,7	23	4,6	0,8	3,7	0,6	3,6	0,6	1,8	0,3	1,8	0,3	9,3	6,1	1,0
KK 11	7,6	9,3	8,3	19,8	65	73	0,5	1,6	4,0	504	23	48	5,7	24	4,9	1,0	3,9	0,6	3,7	0,7	1,9	0,3	1,9	0,3	8,8	6,7	1,0
Literaturw.	7,4	8,4	8,8	9,9	57	75		1,2	3,6	480	23	48		23	4,3	0,8	4,0	0,6	3,3	0,7	1,9		1,7	0,2	9,7	7,1	1,0
Mittelwert	7,0	7,4	8,8	9,8	52	73	0,2	1,1	3,9	474	23	44	6,0	24	4,7	0,9	3,6	0,6	3,5	0,7	2,0	0,3	1,9	0,3	10,5	6,7	1,1
Min	6,0	5,9	7,7	7,5	45	67	0,1	0,6	3,2	437	20	39	5,2	19	3,8	0,7	3,0	0,5	3,3	0,6	1,7	0,3	1,8	0,3	7,3	6,0	1,0
Max	8,3	8,0	13,2	12,8	61	78	0,8	1,5	4,3	498	26	49	6,7	26	5,0	1,0	4,1	0,6	3,8	0,7	2,2	0,3	2,1	0,3	23,6	7,6	1,3
s	0,7	0,6	1,6	1,4	5,0	3,5	0,2	0,3	0,3	16,2	1,8	2,8	0,5	2,2	0,3	0,1	0,3	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	4,4	0,5	0,1
S <sub>rel</sub> (%)	10	8	19	14	10	5	90	27	8	3	8	7	8	9	7	7	8	7	4	5	8	7	5	7	42	7	10
t	-1,8	-5,2	0,0	-0,2	-3,4	-2,3		-1,5	2,8	-1,2	0,4	-5,1		0,9	3,4	1,7	-4,2	1,4	5,2	1,7	1,8		7,7	11,5	0,6	-2,9	3,2
rel. Fehler(%)	-5,4	-11,6	-0,1	-0,9	-9,1	-3,2		-10,7	7,5	-1,3	0,9	-9,0		2,5	8,3	4,0	-9,5	3,0	7,5	2,6	4,3		13,3	34,4	8,7	-5,9	10,0

Tabelle 8: Ergebnisse und Statistik (ICP-MS) des 9-fach aufgeschlossenen hausinternen Gesteinsstandards TW, Konzentrationen in (mg/kg),  $T(P, n) = 2,3$  für  $P = 95\%$  und  $n = 9$

Probe	Li	Sc	Co	Cu	Zn	Rb	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
TW 1	47	12	17	35	122	150	0,3	3,4	6,9	362	34	72	9	34	6,7	1,1	5,8	0,8	5,0	1,0	2,5	0,4	2,9	0,5	37	12,3	3,5
TW 2	50	14	18	38	105	147	0,4	3,3	7,6	371	45	87	11	42	7,8	1,3	6,0	0,9	5,4	1,1	3,2	0,5	3,0	0,5	40	13,9	3,5
TW 3	45	14	18	37	103	142	0,7	3,4	7,6	368	43	85	11	41	7,6	1,3	5,8	0,9	5,5	1,1	3,3	0,5	3,2	0,5	36	13,4	3,2
TW 4	45	15	19	44	115	156	0,4	3,4	6,7	338	36	80	10	37	7,7	1,2	4,4	0,8	4,9	0,9	2,7	0,4	2,7	0,4	39	11,9	3,1
TW 5	47	15	18	41	116	172	0,4	3,6	8,0	402	44	82	12	43	8,3	1,2	6,1	1,0	5,5	1,1	3,1	0,5	3,0	0,5	42	13,8	3,5
TW 6	46	15	18	39	120	151	0,6	3,5	7,8	376	46	83	11	40	7,8	1,2	6,0	1,0	5,6	1,1	3,4	0,5	3,4	0,5	41	13,3	3,5
TW 7	44	20	15	32	95	144	0,6	3,2	6,7	361	36	77	9	35	6,5	1,0	4,8	0,9	4,3	0,9	2,6	0,4	3,0	0,4	33	12,8	3,4
TW 8	48	15	18	40	111	142	0,4	3,6	6,7	352	37	76	9	33	7,2	1,1	5,4	0,9	5,1	1,0	2,9	0,5	3,0	0,4	33	12,5	3,3
TW 9	40	15	18	36	105	149	0,4	3,2	7,7	349	44	80	10	37	6,5	1,2	5,6	0,9	5,0	1,0	3,2	0,5	3,1	0,5	37	13,3	4,0
Literaturw.	49	15	18	33	115	155	0,4		6,7	380	42	80		43	7,0	1,1	5,6	1,0	5,7	0,9	3,8		2,9	0,4	36	12,6	3,3
Mittelwert	46	15	18	38	110	150	0,5	3,4	7,3	364	41	80	10	38	7,3	1,2	5,5	0,9	5,1	1,0	3,0	0,5	3,0	0,5	37	13,0	3,4
Min	40	12	15	32	95	142	0,3	3,2	6,7	338	34	72	9	33	6,5	1,0	4,4	0,8	4,3	0,9	2,5	0,4	2,7	0,4	33	11,9	3,1
Max	50	20	19	44	122	172	0,7	3,6	8,0	402	46	87	12	43	8,3	1,3	6,1	1,0	5,6	1,1	3,4	0,5	3,4	0,5	42	13,9	4,0
s	3	2	1	4	9	9	0,1	0,1	0,5	18	5	5	1	4	0,6	0,1	0,6	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,2	0,0	3	0,7	0,2
s <sub>rel</sub> (%)	6	15	7	9	8	6	25,0	4,2	7,3	5	11	6	10	10	8,8	7,4	10,5	8,2	8,1	8,2	10,9	12,4	6,0	10,3	9	5,3	7,0
t	-3,6	0,5	-1,1	4,2	-1,6	-1,5	1,7		3,3	-2,6	-0,9	0,0		-3,9	1,6	2,3	-0,3	-2,7	-4,0	4,0	-7,5		2,3	3,8	1,3	1,9	1,7
rel. Fehler (%)	-6,7	2,5	-2,3	15,3	-4,3	-3,0	16,4		8,8	-4,1	-3,2	0,1		-11,3	4,8	6,1	-1,0	-7,0	-9,8	12,2	-21,4		4,7	14,9	3,9	3,4	4,1

Tabelle 9: Ergebnisse und Statistik (ICP-MS) des 9-fach aufgeschlossenen internationalen Gesteinsstandards JB, Konzentrationen in (mg/kg),  $T(P, n) = 2,3$  für  $P = 95\%$  und  $n = 9$

Probe	Li	Sc	Co	Cu	Zn	Rb	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
JB-3 1	8,2	27	32	186	105	15	1,1	1,0	1,0	252	8,0	21	3,5	17	4,9	1,5	4,4	0,8	4,3	0,9	2,5	0,4	2,8	0,4	5,4	1,4	0,5
JB-3 2	7,0	28	35	162	99	13	0,8	0,9	0,8	216	6,7	17	3,0	15	4,1	1,2	3,6	0,6	3,9	0,8	2,2	0,3	2,4	0,4	5,5	1,2	0,5
JB-3 3	6,6	35	36	199	110	14	1,1	0,9	0,8	211	8,2	24	3,1	15	4,4	1,2	4,3	0,8	4,5	0,9	2,5	0,4	2,5	0,4	4,7	1,3	0,5
JB-3 4	6,2	28	33	177	102	13	0,7	0,9	0,8	210	8,0	25	3,1	15	4,1	1,2	4,2	0,7	4,5	0,9	2,5	0,4	2,5	0,4	4,9	1,3	0,5
JB-3 5	6,8	35	35	151	112	15	0,2	0,7	1,0	241	8,5	22	3,3	15	4,1	1,3	4,0	0,7	4,4	0,8	2,3	0,4	2,3	0,4	5,3	1,1	0,5
JB-3 6	7,2	34	33	163	110	15	1,0	0,9	0,9	248	8,7	21	3,2	17	4,5	1,3	4,2	0,7	4,4	0,8	2,5	0,4	2,5	0,3	5,0	2,1	0,5
JB-3 7	6,2	32	32	139	81	14	1,2	0,6	0,8	198	7,0	18	2,7	15	3,8	1,3	3,7	0,6	3,8	0,7	2,2	0,3	1,9	0,3	4,2	1,3	0,5
JB-3 8	7,4	33	35	167	106	14	1,1	1,0	0,8	211	7,3	19	3,0	14	4,0	1,3	3,9	0,7	4,3	0,8	2,3	0,4	2,4	0,4	4,5	1,7	0,4
JB-3 9	7,3	33	34	141	94	17	0,9	0,8	1,2	224	9,9	23	3,8	18	4,6	1,4	3,9	0,7	4,5	0,9	2,5	0,4	2,4	0,4	6,2	1,8	0,6
Literaturw.	7,2	34	34	194	100	15	1,1	0,9	0,9	245	8,8	22	3,1	16	4,3	1,3	4,7	0,7	4,5	0,8	2,5	0,4	2,6	0,4	5,6	1,3	0,5
Mittelwert	7,0	31	34	168	103	14	0,9	0,9	0,9	223	7,8	21	3,1	15	4,2	1,3	4,0	0,7	4,3	0,8	2,4	0,4	2,4	0,4	5,1	1,4	0,5
Min	6,2	27	32	139	81	13	0,2	0,6	0,8	198	6,7	17	2,7	14	3,8	1,2	3,6	0,6	3,8	0,7	2,2	0,3	1,9	0,3	4,2	1,1	0,4
Max	8,2	35	36	199	112	15	1,2	1,0	1,0	252	8,7	25	3,5	17	4,9	1,5	4,4	0,8	4,5	0,9	2,5	0,4	2,8	0,4	6,2	2,1	0,5
s	0,6	3	1	18	9	1	0,3	0,1	0,1	19	0,7	3	0,2	1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,6	0,3	0,0
s <sub>rel</sub> (%)	8,9	9	4	11	9	6	32,7	14,0	9,2	8	8,6	12	6,7	7	7,7	7,4	6,7	7,6	5,8	7,1	5,2	10,4	9,5	10,5	11,4	21,4	7,5
t	-1,1	-2,4	-0,6	-4,1	0,9	-3,2	-1,9	-2,1	-2,7	-3,2	-4,2	-0,7	-0,1	-0,6	-0,3	-0,5	-6,6	-2,4	-3,0	1,8	-2,4	-3,9	-1,8	-1,5	-2,7	1,3	0,8
rel. Fehler(%)	-3,4	-7,3	-0,9	-13,5	3,0	-6,2	-17,6	-9,4	-8,2	-8,8	-11,5	-3,0	-0,3	-1,3	-0,8	-1,3	-13,6	-6,1	-5,7	4,7	-4,3	-12,5	-5,6	-5,3	-9,3	10,7	2,2

Tabelle 10: Ergebnisse und Statistik (ICP-MS) des 9-fach aufgeschlossenen internationalen Gesteinsstandards JLK, Konzentrationen in (mg/kg),  $T$  ( $P, n$ ) = 2,3 für  $P = 95\%$  und  $n = 9$

Probe	Li	Sc	Co	Cu	Zn	Rb	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
JLK-1 1	48	15	19	65	153	146	2,0	4,5	12	548	37	85	10,0	39	8,2	1,3	6,0	1,2	7,3	1,3	3,7	0,5	3,6	0,6	43	18	3,4
JLK-1 2	56	16	20	66	160	155	2,0	4,9	12	539	37	85	9,9	38	8,1	1,3	5,9	1,1	6,8	1,3	3,7	0,6	3,6	0,5	42	19	3,9
JLK-1 3	48	18	16	57	133	158	1,6	5,4	14	665	46	102	10,9	40	8,9	1,3	6,5	1,1	6,8	1,4	4,0	0,6	4,1	0,6	48	20	4,1
JLK-1 4	48	14	16	60	156	126	1,7	6,5	12	588	43	98	10,8	45	10,3	1,5	7,7	1,4	8,1	1,6	4,3	0,6	4,4	0,6	59	20	4,2
JLK-1 5	44	16	16	61	144	135	2,0	5,9	13	592	39	93	9,9	38	8,5	1,4	7,1	1,2	7,3	1,4	4,1	0,6	4,3	0,6	51	17	3,9
JLK-1 6	54	14	15	53	145	152	1,7	3,9	12	622	42	86	9,6	39	8,8	1,2	7,2	1,2	7,1	1,3	3,7	0,6	3,7	0,5	46	23	4,3
JLK-1 7	49	16	16	60	140	154	2,2	4,8	11	558	37	88	9,4	38	8,1	1,1	6,9	1,2	6,2	1,2	3,8	0,6	3,8	0,6	45	19	3,6
JLK-1 8	46	16	16	52	128	138	2,3	4,2	11	536	35	82	8,7	34	6,8	1,2	6,5	1,3	6,2	1,2	3,6	0,5	3,6	0,6	45	18	3,6
JLK-1 9	54	17	20	64	155	140	1,9	5,2	11	556	37	83	9,4	36	8,0	1,2	7,0	1,2	6,6	1,2	3,9	0,6	3,8	0,6	44	20	3,9
JLK-1 10	51	15	16	54	143	108	1,9	4,9	12	548	37	83	8,9	32	7,0	1,4	7,2	5,8	1,1	5,9	1,2	3,7	0,6	3,6	42	18	3,7
Literaturw.	52	16	18	63	152	147	2,2	5,7	11	574	41	88	8,5	36	7,9	1,3	6,0	1,2	6,6	1,1	3,6	0,5	4,0	0,6	44	20	3,8
Mittelwert	49	16	18	62	150	146	1,8	5,3	12	585	41	92	10,4	41	8,9	1,4	6,5	1,2	7,2	1,4	3,9	0,6	3,9	0,6	47	19	3,9
Min	44	14	16	57	133	126	1,6	4,5	12	539	37	85	9,9	38	8,1	1,3	5,9	1,1	6,8	1,3	3,7	0,5	3,6	0,5	42	18	3,4
Max	56	18	20	66	160	158	2,0	6,5	14	665	46	102	10,9	45	10,3	1,5	7,7	1,4	8,1	1,6	4,3	0,6	4,4	0,6	59	20	4,2
s	4	1	2	5	11	11	0,2	0,8	1	43	4	7	0,7	3	0,9	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,2	0,0	0,3	0,0	5	2	0,3
s <sub>rel</sub> (%)	8	9	11	8	7	7	11,8	15,5	7	7	9	8	6,7	7	10,6	8,3	9,0	7,8	8,6	9,2	6,2	4,9	8,0	5,3	12	9	7,7
t	-1,5	-0,1	-0,3	-0,6	-0,4	-0,2	-5,3	-1,4	4,3	0,8	0,2	1,9	8,0	5,0	3,2	2,3	2,5	-1,1	3,2	7,6	4,2	5,2	-0,4	-0,6	1,7	-0,1	0,7
rel. Fehler (%)	-3,9	-0,3	-1,2	-1,5	-1,0	-0,6	-17,2	-6,8	11,1	1,9	0,5	5,2	21,9	14,0	12,5	6,9	8,0	-2,8	10,2	30,7	9,5	9,3	-1,1	-1,1	6,6	-0,3	2,0



## A2 Analysen der „Detritus-Proben“

*Tabelle 11: Analysen von Schüttungslagen, Seeuntergrund, Bodenproben und Ufermaterial (vergl. 5.1.1 und Abb. A.1); Konzentrationen, wenn nicht anders angegeben, in mg/kg, Detection limits (DL) beziehen sich auf  $DL = xm_{Blind} + 3s_{Blind}$*

Probennr.	S(%)	TIC(%)	TOC (%)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti	Li	Sc	Co	Cu	Zn
STK 8/3b 302-306cm 1; Schüttung 5, Ufermaterial	0,2	10,2	2,8	382	289744	891	116	4563	323	128	<DL=6,5	316	601	17	1		1,8	1,5	4
STK 8/3b 347-342cm 1; Schüttung 3, Ufermaterial	0,4	10,0	5,0	627	323520	2950	120	4152	443	186	7	477	517	41	1	0,2	2,0	2,4	6
STK 8/3b 371-370,5cm 21; Schüttung 1, Ufermaterial	0,5	9,3	5,4	256	276237	2932	73	3949	802	72	12	303	529	14	1	0,3	1,7	2,0	9
STK2 610-608cm; Sand, A1	0,05	2,6	0,2	45232	83016	22404	20165	14191	744	10843	32	373	231	2094	12	3,1	4,0	2,4	21
STK 8/5b 627-625cm; Ton, A2	0,1	0,2	4,0	68034	13979	50078	25236	13440	778	7770	41	1102	102	4162	48	12,7	23,4	26,1	107
STK 8/3b 355-354,5cm 26; Schüttung 2	0,5	1,7	3,4	51228	66460	19950	16395	7000	278	9001	32	150	172	3749	41	6,4	7,7	7,2	61
STK 8/3b 340-336cm 1; Schüttung	0,3	2,4	1,3	41821	82906	16153	17201	8952	285	9735	35	341	213	2398	23	6,1	7,3	6,4	44
STK 8/3b 342,5-340cm 12; Schüttung bei 339,5-340cm	0,5	1,9	2,6	62984	69952	25814	19734	10315	286	6722	47	356	179	3817	57	8,5	9,4	14,7	76
STB 30 4-5cm; Fließerde, oben	0,1	1,6	4,5	32243	58840	15886	11779	7525	542	7859	18	1111	222	1965	20	4,8	6,0	14,0	69
STB 30 36-35cm; Fließerde, unten	0,1	0,7	2,9	43186	28459	17645	15161	7050	480	8619	20	640	133	2524	32	6,2	6,7	13,3	44
STB 25 4-5cm; Anmoorboden, oben	0,3	0,6	18,9	26566	45207	14998	7946	3662	1127	4815	29	4597	181	1676	20	4,3	5,1	30,5	84
STB 25 65-64cm; Anmoorboden, unten	1,4	0,2	46,5	1094	28353	8024	302	1001	24	222	11	354	109	55	1	0,2	2,6	10,4	5

Tabelle 11: Fortsetzung

Probennr.	Rb	Mo	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
STK 8/3b 302-306cm 1; Schüttung 5, Ufermaterial	<DI=1,3	10	<DI=0,3	0,1	245	0,3	0,6	0,1	0,2	0,1	<DL=0,0 <sub>4</sub>	<DL=0,0 <sub>5</sub>	0,01	0,1	0,01	0,03	<DL=0,01	0,02	0,01	0,3	0,1	8
STK 8/3b 347-342cm 1; Schüttung 3, Ufermaterial	1,2	20	0,3	0,1	256	0,7	0,9	0,2	0,4	0,1	<DL=0,0 <sub>4</sub>	0,1	0,01	0,1	0,02	0,1	0,01	0,04	0,01	0,8	0,1	26
STK 8/3b 371-370,5cm 21; Schüttung 1, Ufermaterial	0,4	39	1,5	<DI=0,06	253	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	<DL=0,0 <sub>5</sub>	0,01	0,1	0,01	<DL=0,0 <sub>2</sub>	0,01	0,03	0,02	3	0,1	27
STK 2 610-608cm; Sand, A1	41	<DI=0,4	1,0	1,4	114	10	25	3	10	2,1	0,4	1,7	0,3	1,4	0,3	0,7	0,1	0,7	0,1	4	3	0,9
STK 8/5b 627-625cm; Ton, A2	108	1,1	3,1	6,0	330	40	98	9	36	7,2	1,4	6,4	1,0	5,4	1,1	3,0	0,4	3,0	0,4	23	12	6
STK 8/3b 355-354,5cm 26; Schüttung 2	86	11	3,1	3,9	382	24	53	6	23	4,5	0,8	3,3	0,5	3,2	0,6	1,5	0,2	1,6	0,3	13	9	18
STK 8/3b 340-336cm 1; Schüttung	76	6	1,8	2,6	256	19	47	5	18	3,9	0,7	3,3	0,5	3,2	0,6	1,7	0,2	1,6	0,2	10	6	6
STK 8/3b 342,5-340cm 12; Schüttung bei 339,5-340cm	124	8	4,9	6,1	432	26	56	7	26	4,7	1,0	3,8	0,6	3,2	0,6	1,8	0,3	1,9	0,2	20	11	8
STB 30 4-5cm; Fließerde, oben	52	0,7	3,6	1,7	201	17	42	4	16	3,3	0,6	2,8	0,4	2,3	0,4	1,2	0,2	1,2	0,2	55	5	2
STB 30 36-35cm; Fließerde, unten	69	0,4	2,5	2,4	264	22	54	5	19	3,9	0,7	3,4	0,5	3,2	0,6	1,7	0,2	1,7	0,3	22	6	2
STB 25 4-5cm; Anmoorboden, oben	32	3	9,8	1,6	318	14	32	3	12	2,5	0,5	2,3	0,3	2,1	0,4	1,1	0,2	1,1	0,2	53	4	49
STB 25 65-64cm; Anmoorboden, unten	2	38	9,7	0,1	57	0,6	1,3	0,1	0,5	0,1	0,04	0,1	0,01	0,1	0,02	0,1	0,01	0,1	0,01	0,5	0,2	91

## A3 Angaben zu den Massenbilanzrechnungen

*Tabelle 12: Zusammensetzung aller in den Massenbilanzrechnungen getesteter Modellkomponenten, fettgedruckt diejenigen, die verwendet wurden; Angaben in mg/kg*

	biog.- gefällter Calcit	Boden	Boden	Boden	Boden	minero- gener Detritus	minero- gener Detritus	minero- gener Detritus	minero- gener Detritus	minero- gener Detritus	Uferma- terial	Uferma- terial	Uferma- terial	Staub	Hy- droxy- Apatit	Hy- droxy- Apatit	Vivianit	Vivianit
	Calcit	Anmoor- boden 4-5cm	Anmoor- boden 65-64	Fließerde 4-5cm	Fließerde 36-35	Schüttung 339,5- 340cm	Schüttung 340- 336cm	Schüt- tung 2	Sand	Ton	Schüt- tung 1	Schüt- tung 5	Schüt- tung 3	UC We- depohl 1995	Balanza- no et al. 1974)	stöch.	stöch.	Medrano & Piper 1997
S	<b>0</b>	<b>3198</b>	14248	1272	865	<b>4552</b>	3094	4838	478	1457	4733	2467	4326	953	0	0	0	<b>280</b>
TIC	<b>120000</b>	<b>6163</b>	1709	16211	6987	<b>19173</b>	24203	17252	26183	2469	93140	101762	99784	3240	0	0	0	<b>0</b>
TOC	<b>0</b>	<b>188868</b>	464605	45490	29457	<b>25982</b>	13189	34002	2396	40497	53858	28023	49786	0	0	0	0	<b>0</b>
Al	<b>0</b>	<b>26566</b>	1094	32243	43186	<b>62984</b>	41821	51228	45232	68035	256	382	627	774400	0	0	0	<b>635</b>
Ca	<b>395750</b>	<b>45207</b>	28353	58840	28459	<b>69952</b>	82906	66460	83016	13979	276237	289744	323520	29450	373100	398400	0	<b>2644</b>
Fe	<b>0</b>	<b>14998</b>	8024	15886	17645	<b>25814</b>	16153	19950	22404	50078	2932	891	2950	30890	6200	0	314700	<b>328020</b>
K	<b>0</b>	<b>7946</b>	302	11779	15161	<b>19734</b>	17201	16395	20165	25236	73	115	120	28650	0	0	0	<b>83</b>
Mg	<b>2500- 5000</b>	<b>3662</b>	1001	7525	7050	<b>10315</b>	8952	7000	14191	13440	3949	4563	4152	13510	0	0	0	<b>1930</b>
Mn	<b>300-600</b>	<b>1127</b>	24	542	480	<b>286</b>	285	278	744	778	802	323	443	527	1500	0	20000	<b>0</b>
Na	<b>0</b>	<b>4815</b>	222	7859	8619	<b>6722</b>	9735	9001	10843	7770	72	128	186	25670	0	0	0	<b>371</b>
P	<b>500</b>	<b>4597</b>	354	1111	640	<b>356</b>	340	150	373	1102	303	316	477	665	185700	185300	123500	<b>124810</b>
Sr	<b>400-1000</b>	<b>181</b>	109	222	133	<b>179</b>	213	172	231	101	529	601	517	316	0	0	0	<b>0</b>
Ti	<b>0</b>	<b>1676</b>	55	1965	2524	<b>3817</b>	2398	3749	2094	4162	14	17	41	3117	0	0	0	<b>0</b>
Cu	<b>0</b>	<b>30</b>	10	14	13	<b>15</b>	6	7	2	26	2	2	2	14,3	0	0	0	<b>0</b>
Zn	<b>0</b>	<b>84</b>	5	69	44	<b>76</b>	44	61	21	107	9	4	6	520	22500	0	0	<b>0</b>
Ba	<b>300-600</b>	<b>372</b>	382	201	264	<b>432</b>	256	382	114	330	258	245	256	668	0	0	0	<b>0</b>
La	<b>0</b>	<b>14</b>	1	17	22	<b>26</b>	19	24	10	40	0,30	0,32	1	32,3	0	0	0	<b>0</b>
Pb	<b>0</b>	<b>10*</b>	0,50	55	22	<b>20</b>	10	13	4	23	3	0,30	1	170	0	0	0	<b>0</b>

\*10 statt 53 eingesetzt, da der Original-Wert vermutlich anthropogen verursacht ist.



Tabelle 12: Fortsetzung

	biogener Mg-Cc	Diato- meen- Gerüste	Diato- meen- Gerüste	Plankton	Phyto- plankt. 1 **	Phyto- plankt. 2 **	Phyto- plankt. 3 **	FeS	Pyrit	Pyrit 1 anoxic- sulfidic	Pyrit 2 anox- nonsul- fidic	Pyrit 3 TOC- rich marsh sed.	Pyrit 4 anox- nonsul- fidic	Pyrit 5 anox- nonsul- fidic	K-Feld- spat	K-Feld- spat	Musco- wit	Chlorit	Ca- Phase
	Martin & Knauer 1973	Martin & Knauer 1973		Martin & Knauer 1973	Martin & Knauer 1973	Martin & Knauer 1973	Stöchio -metr.		Huerta- Diaz Morse 1992	Huerta- & Diaz Morse 1992	Huerta- & Diaz Morse 1993	Huerta- & Diaz Morse 1994	Huerta- & Diaz Morse 1995	Tilley & 1954	Spencer 1930	Lam- bert 1959	Orcel 1927	Ele- men- tares Ca	
S	0	0	0	12000	12000	12000	325200	530000	530000	530000	530000	530000	530000	0	0	0	0	0	
TIC	123787	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
TOC	0	0	0	350000	350000	350000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Al	0	620	2550	444	110	444	38	0	0	0	0	0	0	0	107100	105600	143700	146500	
Ca	332550	0	0	5,3	6,5	5,3	6,5	0	0	0	0	0	0	0	5600	0	0	0	1E+06
Fe	0	220	560	1510	224	1510	231	634800	460000	446900	466500	468000	442000	461750	8500	6000	0	0	
K	0	0	0	13,3	13,3	13,3	11	0	0	0	0	0	0	0	1300	600	52250	11000	
Mg	48843	0	0	15,5	16,4	15,5	11	0	0	0	0	0	0	0	27300	67400	93200	0	
Mn	400	0	4,3	13,3	6,1	13,3	7,7	0	1300	22348	1626	1308	4775	263	600	0	0	186700	
Na	0	0	0	106	138,3	106	88,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4200	
P	0	0	0	1000	1000	1000	1000	0	0	0	0	0	0	0	62600	41000	2600	0	
Sr	1500	0	0	119	147	119	697	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ti	0	115	400	27	0	27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Cu	0	5,6	9	7,4	3,2	7,4	14,8	0	150	836	1090	609	15556	5263	500	0	5200	0	
Zn	0	5	10	70	19	122	24	0	100	217	999	104	7656	2931	0	0	0	0	
Ba	0	0	0	19	33	19	287	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
La	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Pb	0	0	0	2	0	7,2	9,2	0	10	14	23	11	177	21	0	0	0	0	

\*\* S-, TIC-, TOC-, P- und La-Konzentrationen geschätzt

Tabelle 13: Ergebnisse der Massenbilanzrechnung für den untersuchten Sedimentabschnitt aus Zeitscheibe III, Konzentrationen in mg/kg

	Mittelwert Laminit II, rötlich I, 2.650-2.490 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Laminit II, grün- lich, 2.490-2.250 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Lam. II, gr. Kalkmulde u., 2.250-2.175 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Lam. II, gr. Kalkmulde m., 2.175-2.100 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Lam. II, gr. Kalkmulde o., 2.100-1.960cal a BP	berechnete Zusammen- setzung
S	4749	3961	7861	7957	6599	6889	13059	13747	6806	6752
TIC	96186	86094	92539	96208	93070	98089	87500	96045	98798	100466
TOC	48072	47950	49102	49181	45116	45270	64791	65028	38091	38197
Al	953	1005	2297	2266	1388	1507	1275	1342	884	930
Ca	280210	284034	318811	317525	325328	323650	319877	316883	331880	331424
Fe	2474	2556	6632	6846	6342	6001	10581	10728	4879	5204
K	271	298	616	693	404	456	331	397	233	278
Mg	2388	2302	3463	3550	3398	3498	3413	3398	3306	3486
Mn	240	226	443	425	488	509	484	515	475	520
Na	172	115	307	250	238	169	215	154	182	106
P	459	499	797	702	731	792	244	590	226	531
Sr	426	448	430	421	491	508	402	424	397	433
Ti	55	61	137	137	105	91	79	81	57	56
Cu	7	2	6	3	4	3	4	5	4	3
Zn	9	11	13	13	17	12	13	17	10	10
Ba	206	224	202	257	168	256	214	251	207	259
La	0,6	0,4	1,4	0,9	0,7	0,6	0,9	0,5	0,8	0,4
Pb	0,9	0,6	1,8	1,1	2,5	0,8	4,8	1,0	5,4	0,6
Konz. in Calcit Mg:3000, Mn:300, Sr:600		Mg:4000, Mn: 500, Sr: 500		Mg:4000, Mn: 600, Sr: 600		Mg:4000, Mn: 600, Sr: 500		Mg:4000, Mn: 600, Sr: 500		
berechnete	Calcit	0,72	Calcit	0,80	Calcit	0,81	Calcit	0,80	Calcit	0,83
Fraktionen	Plankton	0,14	Plankton	0,14	Plankton	0,13	Plankton	0,18	Plankton	0,11
der Sediment-	Pyrit	0,004	Pyrit	0,012	Pyrit	0,010	Pyrit	0,022	Pyrit	0,010
Komponenten	Schüttung 339,5	0,015	Schüttung 339,5	0,035	Schüttung 339,5	0,023	Schüttung 339,5	0,020	Schüttung 339,5	0,014
Statistik	Summe	0,87	Summe	0,99	Summe	0,98	Summe	1,02	Summe	0,97
	r <sup>2</sup>	0,9986	r <sup>2</sup>	0,99985	r <sup>2</sup>	0,99974	r <sup>2</sup>	0,99923	r <sup>2</sup>	0,99997
	ss res.	13	ss res.	12	ss res.	12	ss res.	13	ss res.	13
	SE Calcit	0,0104	SE Calcit	0,0040	SE Calcit	0,0053	SE Calcit	0,0086	SE Calcit	0,0017
	SE Plankton	0,0091	SE Plankton	0,0034	SE Plankton	0,0046	SE Plankton	0,0075	SE Plankton	0,0015
	SE Pyrit	0,0045	SE Pyrit	0,0021	SE Pyrit	0,0027	SE Pyrit	0,0038	SE Pyrit	0,0007
	SE Schüttung	0,0468	SE Schüttung	0,0180	SE Schüttung	0,0239	SE Schüttung	0,0387	SE Schüttung	0,0075
			SE Vivianit	0,0041	SE Vivianit	0,0055				

Tabelle 13: Fortsetzung

	Mittelwert Laminit II, Latène unten 1.960-1.920cal a BP	berechnete Zu- sammensetzung	Mittelwert Laminit II, Latène oben 1.920-1.875 cal a BP	berechnete Zusammenset- zung	Mittelwert Laminit II, rötlich II 1.875-1.525 cal a BP	berechnete Zu- sammensetzung	Mittelwert Laminit III, Alamannen 1.525-1.440 cal a BP	berechnete Zusammenset- zung
S	8847	8052	27404	27551	8275	8540	5818	5775
TIC	51861	50108	93507	82462	97924	104783	71681	76029
TOC	79207	79493	36515	35912	38091	38257	76913	77003
Al	37263	36016	11052	9837	1256	1308	3882	3875
Ca	168230	169089	270414	272998	355828	345702	252712	251143
Fe	16356	17817	27924	26502	7397	6889	4743	4404
K	8673	11261	2695	3071	285	396	901	1187
Mg	6513	7193	2967	3262	2639	2818	3189	3118
Mn	302	304	526	506	383	373	382	402
Na	1729	3855	594	1055	205	146	537	426
P	658	551	644	478	456	550	286	549
Sr	231	255	268	304	680	712	423	411
Ti	1770	2183	529	596	65	79	244	235
Cu	21	11	12	10	7	3	4	3
Zn	63	57	25	23	10	10	17	20
Ba	299	348	207	268	271	272	207	217
La	22,1	14,7	7,9	4,0	0,8	0,5	2,7	1,5
Pb	16,7	11,7	8,8	3,7	0,9	0,7	2,2	1,7
Konz. in Calcit	Mg:4000, Mn: 400, Sr: 400		Mg:2500, Mn: 600, Sr: 400		Mg:3000, Mn: 400, Sr: 800		Mg:4000, Mn: 600, Sr: 600	
berechnete	Calcit	0,33	Calcit	0,66	Calcit	0,87	Calcit	0,62
Fraktionen der	Plankton	0,18	Plankton	0,09	Plankton	0,11	Plankton	0,22
Sediment-	Pyrit	0,006	Pyrit	0,05	Pyrit	0,014	Pyrit	0,006
Komponenten	Schüttung 339,5	0,57	Schüttung 339,5	0,16	Schüttung 339,5	0,02	Schüttung 339,5	0,060
Statistik	Summe	1,09	Summe	0,96	Summe	1,01	Summe	0,91
	r <sup>2</sup>	0,99939	r <sup>2</sup>	0,99824	r <sup>2</sup>	0,99930	r <sup>2</sup>	0,99969
	ss res.	13	ss res.	13	ss res.	13	ss res.	13
	SE Calcit	0,0042	SE Calcit	0,0110	SE Calcit	0,0090	SE Calcit	0,0044
	SE Plankton	0,0037	SE Plankton	0,0096	SE Plankton	0,0079	SE Plankton	0,0038
	SE Pyrit	0,0019	SE Pyrit	0,0048	SE Pyrit	0,0040	SE Pyrit	0,0019
	SE Schüttung	0,02	SE Schüttung	0,0495	SE Schüttung	0,0407	SE Schüttung	0,0198

Tabelle 14: Ergebnisse der Massenbilanzrechnung für den untersuchten Sedimentabschnitt aus Zeitscheibe II, Konzentrationen in mg/kg

	Mittelwert Laminit I, Typ V 8.200-8.050 cal a BP	berechnete Zusammenset- zung	Mittelwert Laminit I, Typ VI 8.050-7.775 cal a BP	berechnete Zusammenset- zung	Mittelwert Laminit I, Typ VII 7.775-7.600 cal a BP	berechnete Zusammenset- zung	Mittelwert Laminit I, Typ VIII 7.600-7.450 cal a BP	berechnete Zu- sammensetzung
S	12605	13206	33705	33694	18006	18169	30455	31847
TIC	80970	85322	39119	39097	87580	88962	63900	68515
TOC	88919	88700	220741	220718	87031	86957	133835	133475
Al	4205	4204	884	885	267	268	403	421
Ca	287847	280309	169011	168989	292953	291135	235156	225227
Fe	11448	10669	29898	29862	13844	13613	26104	24335
K	1258	1286	275	191	85	53	118	84
Mg	5499	5051	3415	3391	5324	5045	3958	3336
Mn	337	326	240	506	356	337	277	273
Na	548	463	193	176	137	43	167	67
P	710	612	927	860	636	604	681	662
Sr	781	751	367	355	560	572	409	397
Ti	271	255	57	55	16	16	24	26
Cu	9	6	25	13	7	6	12	11
Zn	30	24	151	50	18	20	26	32
Ba	470	441	334	102	211	219	159	177
La	3,6	1,7	1,5	0,3	0,3	0,1	0,5	0,1
Pb	2,6	2,0	2,0	2,0	0,5	0,8	0,7	1,4
Konz. in Calcit	Mg:5000, Mn:400, Sr:1000, Ba 600		Mg:5000, Mn:400, Sr:800, Ba 300		Mg:5000, Mn:400, Sr:700, Ba 300		Mg:5000, Mn:350, Sr:600, Ba 300	
berechnete Fraktionen der Sediment-Komponenten	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5 biog. Mg-Cc	0,68 0,25 0,019 0,065 0,020	Calcit Plankton Pyrit Anmoorboden biog. Mg-Cc Ca-Phase Siderit	0,27 0,62 0,049 0,023 0,039 0,047 0,013	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5 biog. Mg-Cc	0,71 0,25 0,029 0,003 0,030	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5 biog. Mg-Cc	0,56 0,38 0,051 0,004 0,010
Statistik	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung SE Mg-Cc	1,03 0,9995  0,0311 0,0052 0,0026 0,0269 0,0361	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung SE Mg-Cc SE Ca-Phase SE Siderit	1,06 0,999998 1 0 0,0031 0,0025 0,0002 0,0048 0,0028 0,0005 0,0004	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung SE Mg-Cc	1,02 0,99996  0,0094 0,0016 0,0008 0,0081 0,0109	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung SE Mg-Cc	1,01 0,9989 1 3 0,0372 0,0062 0,0031 0,0321 0,0431



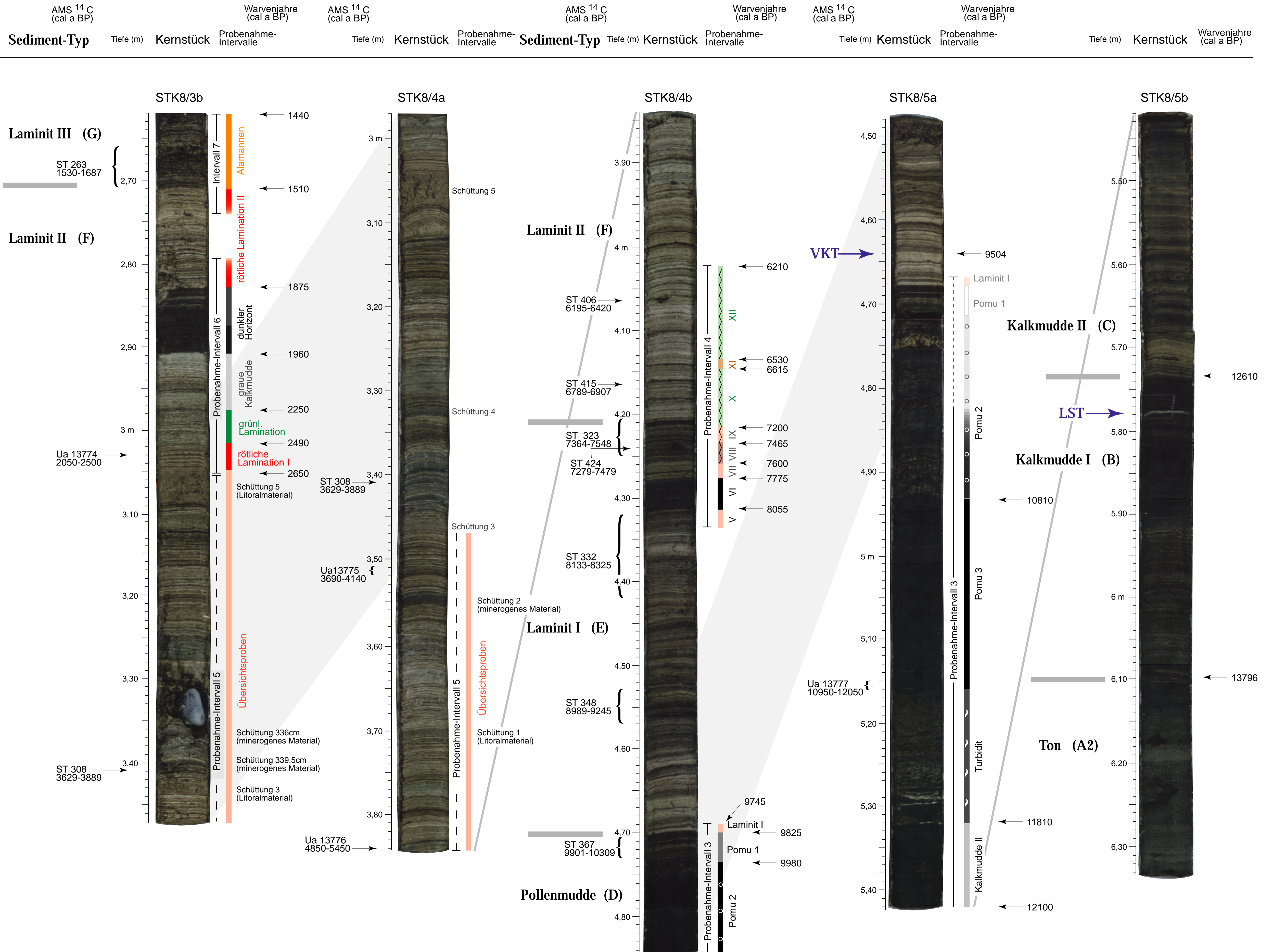
Tabelle 14: Fortsetzung

	Mittelwert Laminit I, Typ IX 7.450-7.225 cal a BP	berechnete Zusammenset- zung	Mittelwert Laminit II, Typ X 7.225-6.625 cal a BP	berechnete Zusammenset- zung	Mittelwert Laminit II, Typ XI 6.625-6.550 cal a BP	berechnete Zu- sammensetzung	Mittelwert Laminit II, Typ XII 6.550-6.200 cal a BP	berechnete Zu- sammensetzung
S	37702	38285	19158	19766	16161	15498	11047	11693
TIC	56771	60651	81592	84722	69758	67065	85453	92423
TOC	134429	134217	72241	72172	70095	70124	48572	48673
Al	2069	2059	388	343	336	341	194	219
Ca	212084	198712	280877	279435	219990	221203	307422	304820
Fe	31197	30489	15978	15409	11188	11757	9109	8967
K	520	597	66	82	37	82	53	51
Mg	3519	3692	3933	3571	2909	2836	3663	3877
Mn	365	368	442	434	288	287	450	451
Na	275	242	125	49	113	48	119	32
P	696	632	597	560	543	481	531	525
Sr	332	345	438	448	329	332	445	440
Ti	111	125	23	21	19	21	16	13
Cu	13	13	5	6	7	5	5	4
Zn	29	35	16	18	29	17	15	12
Ba	160	164	188	217	171	173	175	235
La	0,5	0,8	0,3	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1
Pb	0,6	2,0	0,4	0,8	0,4	0,7	0,2	0,5
Konz. in Calcit	Mg:5000, Mn:550, Sr:550, Ba 300		Mg:5000, Mn:550, Sr:600, Ba 300		Mg:5000, Mn:450, Sr:550, Ba 300		Mg:5000, Mn:550, Sr:550, Ba 300	
berechnete Fraktionen der Sediment-Komponenten	Calcit	0,48	Calcit	0,71	Calcit	0,56	Calcit	0,77
	Plankton	0,38	Plankton	0,21	Plankton	0,20	Plankton	0,14
	Pyrit	0,063	Pyrit	0,033	Pyrit	0,025	Pyrit	0,019
	Schüttung 339,5	0,030	Schüttung 339,5	0,004	Schüttung 339,5	0,004	Schüttung 339,5	0,003
	biog. Mg-Cc	0,020						
Statistik	Summe	0,97	Summe	0,95	Summe	0,79	Summe	0,93
	r <sup>2</sup>	0,9983	r <sup>2</sup>	0,9998	r <sup>2</sup>	0,9998	r <sup>2</sup>	0,9994
	ss res.		ss res.	13	ss res.	13	ss res.	13
	SE Calcit	0,0353	SE Calcit	0,0034	SE Calcit	0,0029	SE Calcit	0,0071
	SE Plankton	0,0059	SE Plankton	0,0029	SE Plankton	0,0025	SE Plankton	0,0071
	SE Pyrit	0,0030	SE Pyrit	0,0015	SE Pyrit	0,0013	SE Pyrit	0,0071
	SE Schüttung	0,0304	SE Schüttung	0,0151	SE Schüttung	0,0130	SE Schüttung	0,0071
	SE Mg-Cc	0,0409						

A3 Angaben zu den Massenbilanzrechnungen

Tabelle 15: Ergebnisse der Massenbilanzrechnung für den untersuchten Sedimentabschnitt aus Zeitscheibe I, Konzentrationen in mg/kg

	Mittelwert Kalk- mudde II, 12.100-11.810 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Pomu 4 (Turbidit) 11.800 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Pomu 3 11.795-10.810 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Pomu 2 10.810-9.980 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Pomu 1 9.980-9.825 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung	Mittelwert Laminat I 9.825-9.745 cal a BP	berechnete Zusammen- setzung
S	14800	16179	14000	14202	30000	29995	24000	23976	16000	17489	7000	7305
TIC	32300	35329	44000	44813	6000	6129	12000	11982	51000	56874	97000	96719
TOC	124600	125174	150000	150053	243000	242954	155000	154982	149000	148820	76000	75967
Al	12988	14528	18334	18304	5928	5799	2764	2738	697	818	327	446
Ca	127343	127225	144078	143911	45045	44953	60730	60712	190377	187635	318952	319009
Fe	20444	20151	17249	17139	40744	40655	18013	18002	13175	11618	4933	4532
K	3286	4338	4770	5684	1519	1676	694	682	264	203	112	112
Mg	5612	4987	7355	7024	2942	2786	2096	2078	3716	2471	4261	4086
Mn	280	756	357	340	1162	134	161	99	314	228	330	338
Na	1240	2635	2203	1978	564	1043	286	277	138	112	99	60
P	505	2686	591	643	18372	18437	535	485	756	664	556	621
Sr	396	391	469	449	148	152	163	153	414	430	832	832
Ti	710	916	1203	1109	350	336	145	187	51	50	21	27
Cu	17	21	11	10	13	12	9	11	9	7	5	3
Zn	56	53	51	52	73	58	68	39	36	33	24	16
Ba	228	272	251	238	115	49	104	43	165	154	285	248
La	8,0	7,6	11,7	7,4	3,9	2,1	1,7	0,9	0,9	0,3	0,8	0,1
Pb	6,0	5,8	5,9	6,6	3,4	3,4	1,8	1,9	0,6	1,3	0,5	0,6
Konz. in Calcit	Mg:5000, Ba:300	Mn:400, Sr:1000	Mg:5000, Ba:400	Mn:400, Sr:1000	Mg:5000, Ba:300	Mn:400, Sr:800	Mg:5000, Ba:300	Mn:400, Sr:800	Mg:5000, Ba:300	Mn:400, Sr:800	Mg:5000, Ba:300	Mn:400, Sr:1000
berechnete Fraktionen der Sediment- Komponenten	Calcit Plankton Pyrit Anmoorboden biog. Mg-Cc	0,23 0,063 0,026 0,55 0,038	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5 Siderit biog. Mg-Cc	0,27 0,41 0,015 0,29 0,005 0,056	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5 biog. Mg-Cc	0,69 0,040 0,083 0,075 0,048 0,037	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5 biog. Mg-Cc	0,065 0,44 0,035 0,034 0,029	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5	0,47 0,42 0,023 0,010	Calcit Plankton Pyrit Schüttung 339,5	0,81 0,22 0,009 0,006
Statistik	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Boden SE Mg-Cc	0,90 0,999415 13 0,0220 0,0211 0,0018 0,0395 0,0247	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung SE Siderit SE Mg-Cc	1,04 0,999954 12 0,0073 0,0012 0,0008 0,0064 0,0011 0,0084	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung SE Apatit SE Lipscombite SE Mg-Cc	0,93 0,99998 12 0,0011 0,0007 0,0060 0,0025 0,0012 0,0084	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung SE Ca-Phase SE Opal SE Mg-Cc	0,98 0,9999996 10 0,0008 0,0001 0,0001 0,0015 0,0001 0,0983 0,0008	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung	0,93 0,9991 13 0,0066 0,0057 0,0029 0,0296	Summe r <sup>2</sup> ss res. SE Calcit SE Plankton SE Pyrit SE Schüttung	1,04 0,999996 13 0,0006 0,0005 0,0003 0,0027



# LEBENS LAUF

Name: Karin Eusterhues  
geboren am: 18.04.1968 in Bochum  
Eltern: Marietheres Eusterhues, geb. Nelle  
Friedhelm Eusterhues  
Geschwister: Harald Eusterhues  
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung: 1974 - 1978: Astrid Lindgren-Grundschule Bochum  
1978 - 1987: Rudolf Steiner Schule Bochum  
mit Abschluß Abitur

Herbst 1987: Einschreibung an der Ruhruniversität Bochum  
im Fach Mineralogie

März 1988 - Februar 1989: Aufenthalt in Südamerika

Sommersemester 1989: Wiederaufnahme des Studiums

Herbst 1992: Einschreibung an der Johannes Gutenberg Universität Mainz  
Frühjahr 1994: Diplom; Titel der Diplomarbeit: Geochemie miozäner Vulkanite Nordchiles (18°-20°S)

Sommer 1994 - Sommer 1995: Fortbildung zur „Fachkraft im technischen Umweltschutz“ in Clausthal Zellerfeld

Seit Herbst 1995 in der Arbeitsgruppe Umweltgeologie von Prof. Dr. Jürgen Schneider, IGDL, Universität Göttingen

Göttingen, den 7. März 2000