

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH Nr. 11786

Paläoklimarekonstruktion am Van See
(Ostanatolien, Türkei)

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Gerry Lemcke
Dipl. Geol. Georg August Universität Göttingen (BRD)
geboren am 3. April 1966
in Göttingen (BRD)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. D. M. Imboden
Prof. Dr. J. A. McKenzie
Dr. M. Sturm



CatE

Kurzfassung

Die Sedimente des Van Sees, des viertgrößten hydrologisch geschlossenen Seesystems der Erde, zeigen eine kontinuierliche, ungestörte, jahresweise Abfolge chemisch gefällter Karbonatlaminae. Diese Varvenfolge wurde ausgezählt und bildete die Grundlage, um *Häufigkeit*, *Dauer* und *Geschwindigkeit* von Klimaänderungen der letzten 14720 ± 426 Jahre vor heute in der Region des Van Sees, dem ostanatolischen Bergland, zu rekonstruieren.

Insgesamt 24 verschiedene mineralogische und geochemische Parameter wurden mit einer zeitlichen Auflösung zwischen 9 und 180 Jahren hinsichtlich ihrer Eignung als Paläoklimaproxy untersucht. Der Gesamtsedimenteintrag während des Holozäns war nahezu konstant und betrug im Mittel $185 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Deutlich höhere Werte kennzeichnen nur das Spätglazial, insbesondere den Zeitraum zwischen 12000-10460 Jahren vor heute, mit bis zu $360 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Korrelations- und Hauptkomponentenanalysen zeigen, daß der Anteil allochthoner Sedimente, charakterisiert durch die Akkumulation von Al, Fe und Quarz, während des Holozäns ebenfalls konstant blieb. Demgegenüber zeichnet sich die Karbonatsedimentation durch stark wechselnde Proportionen zwischen den überwiegend präzipitierten Mineralen Calcit, Aragonit und Magnesiumcalcit aus. Über eine Massenbilanz wurde abgesichert, daß diese Karbonate ausschließlich autochthon gebildet wurden.

Es wurde ein Modell erstellt, das zeigt, daß alle dem See zufließenden Ca^{2+} -Ionen aufgrund der extremen Karbonatsättigung des Seewassers ($\Sigma\text{CO}_2 = 82.5 \text{ mmol l}^{-1}$) im Verlauf eines Jahres vollständig gefällt werden. Die gelöste Ca^{2+} -Konzentration bleibt nahezu konstant (0.10 mmol l^{-1}). Die jährlich gefällten Karbonate des Van See Sedimentes werden damit zum zentralen "Datenträger" für Paläoklimainformationen. Vor diesem Hintergrund wurde ein spezielles Aufschlußverfahren entwickelt, das es erlaubt, selektiv nur die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse aus den autochthonen Karbonaten einer Gesamtsedimentprobe zu isolieren. Damit kann eine Anreicherung von Mg und Sr im Karbonat, insbesondere geeignet ist Mg, als empfindliches Proxy für Salinitätsänderungen (Seespiegelschwankungen) eingesetzt werden.

Über ein isotopisch-hydrologisches Gleichgewichtsmodell wurde die Anreicherung von $\delta^{18}\text{O}$ im Van See Wasser quantifiziert. Es wurde nachgewiesen, daß die beobachteten Variationen im $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Karbonate vor allem über Änderungen des Verdunstungsflusses erklärt werden können. Es ist somit möglich, aus den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Van See Karbonate Paläofeuchten zu rekonstruieren und damit Variationen in der Aridität des Van See Einzugsgebietes zu beschreiben.

Das CO_2 im Karbonatreservoir des Van See Wassers stand während des Spätglazials,

analog der heutigen Situation, im isotopischen Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 . Die Rate einer $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Anreicherung als Folge eines atmosphärischen CO_2 -Gasaustausches von heute $18 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ beträgt 1.8‰ pro 1000 Jahre. Aquatische Photoautotrophe führen zu einer $\delta^{13}\text{C}$ -Anreicherung von $0.5\text{--}0.9\text{‰}$ pro 1000 Jahre. Eine Änderung dieser Situation erfolgte zwischen 8556-2000 Jahren vor heute. In dieser Zeit sank das $\delta^{13}\text{C}$ der autochthonen Karbonate von 4.8‰ auf 2.2‰ . Ursache der Abnahme war die verstärkte $^{12}\text{C}_{\text{DIC}}/^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Fraktionierung der Oberflächenwässer mit zunehmender terrestrischer Vegetationsdichte. Ein Beleg für diesen Zusammenhang ist das erst- und einmalige Auftreten einer ausgeprägten Vegetationsbedeckung im Einzugsgebiet des Sees. Dies geht aus dem neuerstellten Pollendiagramm hervor.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, dann können für die Van See Region insgesamt acht Klimaphasen unterschieden werden: (1) vor 13500 a, (2) 13500-12900 a, (3) 12900-11550 a, (4) 11550-10460 a, (5) 10460-8190, (6) 8190-4200 a, (7) 4200-2100 a und (8) 2100 a bis heute. Eine gegenüber heute markant erhöhte Aridität charakterisierte die Klimaphasen 2, 4 und 7. Deutlich humidere Bedingungen kennzeichneten die Phase 6. Die Klimaphasen 1, 3 und 5 entsprachen in ihrem Klima etwa der heutigen Situation (Phase 8).

Der extreme Ariditätsschub der Klimaphase 4 - die relative Feuchte sank von 0.58 auf 0.48, der Seespiegel um bis zu 260 m - entspricht in Dauer (1090 a), Verlauf und Änderungsraten dem europäischen Kaltereignis der Jüngeren Dryas. Der Übergang ins Präboreal erfolgte nach Pollen-, Mg/Ca- und $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen innerhalb von 10-50 Jahren.

Von archäologischer Seite wurde die Hypothese formuliert, wonach der Untergang und die Migrationsbewegungen zahlreicher früher mesopotamischer Hochkulturen ab 4100 a vor heute auf eine markante Klimaverschlechterung (Dürre) zurückzuführen sind. Mit dem Nachweis zunehmender Aridität ab 4200 a vor heute in der Van See Region kann diese Hypothese unterstützt werden.

Diese Arbeit zeigt, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Einsetzen zunehmender Aridität der Van See Region und markant kühleren Klimabedingungen in Europa besteht (und umgekehrt). Eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen einzelnen Ariditätsschüben/Kaltphasen und ^{14}C -Aktivitätsmaxima (Sonnenaktivitätsminima) liefert Grundlagen für die Hypothese, wonach Änderungen der Sonnenaktivität als mögliche Auslöser synchroner Klimaänderungen im Holozän verantwortlich sind.

Abstract

The sediments of Lake Van, the fourth largest hydrologically closed lake system on earth, contain a continual, undisturbed sequence of chemically precipitated annual carbonate laminae. This varve sequence was counted, and forms the basis for a reconstruction of the *frequency, duration and rate* of climate changes occurring during the last 14720 ± 426 yr in the mountainous region of eastern Anatolia in which the lake is situated.

With a temporal resolution of between 9 and 180 yr, the suitability of a total of 24 different mineralogical and geochemical parameters as proxy palaeoclimate data was assessed. During the Holocene, total sedimentation rates were virtually stable at a mean around $185 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Significantly higher values than this occurred only during the Late Glacial, especially from 12000-10460 BP, with values of up to $360 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Correlation and principal components analyses show that the proportion of allochthonous sediment, characterized by the accumulation of Al, Fe and quartz, also remained constant during the entire Holocene. In contrast, carbonate sedimentation was distinguished by strong variations in the proportions of the predominant minerals precipitated out, *viz.* calcite, aragonite and magnesium calcite. Mass balance calculations confirmed that these carbonates were exclusively autochthonous in origin.

A model was constructed which showed that all Ca^{2+} ions entering the lake are precipitated out during the course of the year, due to the extremely high degree of carbonate saturation of the lake water ($\Sigma\text{CO}_2 = 82.5 \text{ mmol l}^{-1}$). The concentration of dissolved Ca^{2+} ions remains virtually constant at 0.10 mmol l^{-1} . The annually precipitated carbonates of Lake Van can therefore be regarded as the main palaeoclimatic "data carrier". With this background in mind, a special chemical technique was developed to separate out the autochthonous carbonates of a bulk sediment sample in order to determine the Mg/Ca and Sr/Ca ratios of the autochthonous carbonates alone. The degree of enrichment of the carbonates with Mg and Sr, especially with the former, can thus be employed as a sensitive proxy for changes in salinity (*i.e.* changes in lake level).

The enrichment of $\delta^{18}\text{O}$ in Lake Van water was quantified using an isotopic-hydrological equilibrium model. It was shown that the observed variations in the carbonate $\delta^{18}\text{O}$ signal can be explained mainly in terms of changes in the evaporative mass flux. It is therefore possible to reconstruct palaeohumidities based on the $\delta^{18}\text{O}$ values of the Lake Van carbonates, and hence to describe variations in the aridity of the Lake Van catchment area.

Analogous to the situation prevailing today, the CO_2 of the carbonate reservoir of the Lake Van water during the Late Glacial was in isotopic equilibrium with atmospheric

CO₂. Rates of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ enrichment due to gas exchange with the atmosphere (currently $18 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) were 1.8‰ per 1000 yr. The activities of aquatic photoautotrophs lead to an $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ enrichment of $0.5\text{--}0.9\text{‰}$ per 1000 yr. This situation changed during the period 8556–2000 BP, when the $\delta^{13}\text{C}$ values of the autochthonous carbonates sank from 4.8‰ to 2.2‰ . The cause of this isotopic impoverishment was an increase in $^{12}\text{C}_{\text{DIC}}/^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ fractionation in the surface water associated with an increase in terrestrial vegetation density. Evidence for this interpretation is supplied by a newly constructed pollen diagram showing the first and only occurrence of a period of marked vegetation cover in the catchment area of the lake during this period.

Summarising the results, a total of eight climate phases can be distinguished for the Lake Van region: (1) before 13500 BP; (2) 13500–12900 BP; (3) 12900–11550 BP; (4) 11550–10460 BP; (5) 10460–8190 BP; (6) 8190–4200 BP; (7) 4200–2100 BP; and (8) 2100 BP to the present. Phases 2, 4 and 7 were much more arid than today, Phase 6 more humid, and Phases 1, 3, and 5 similar to the situation prevailing today (Phase 8).

The extreme aridity event of Phase 4, when the relative humidity sank from 0.58 to 0.48 and the lake level fell by as much as 260 m, corresponds in duration (1090 yr), pattern and rate of change with the European Younger Dryas cold event. Based on analyses of pollen, Mg/Ca and $\delta^{18}\text{O}$, the transition from the Younger Dryas to the Preboreal lasted 10–50 yr.

Archaeologists have advanced the hypothesis that the decline and migration of many of the earlier Mesopotamian cultures subsequent to 4100 BP was the result of a marked worsening of climatic conditions, i.e., drought. The evidence brought here of increasing aridity in the Lake Van region beginning in 4200 BP supports this hypothesis.

This study demonstrates the synchronous occurrence of aridity in the Lake Van region and cool climate conditions in Europe. Good qualitative agreement between individual arid/cool phases and ^{14}C maxima (solar activity minima) lend credence to the hypothesis that changes in solar activity may trigger synchronous changes in climate during the Holocene.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Notationsverzeichnis	ix
Einführung	1
1.1 Klimawandel ("climate change")	1
1.2 Paläoklimaarchiv "Van See"	2
1.2.1 Bestehende Daten und ihre Probleme	2
1.2.2 Motivation für die aktuelle Untersuchung	3
1.3 Ziele und Struktur dieser Arbeit	4
Grundlagen zum Van See	5
2.1 Geologisch-petrographischer Überblick	5
2.2 Hydrologie und Morphologie	6
2.2.1 Niederschläge und Zuflüsse	6
2.2.2 Seespiegelschwankungen	8
2.2.3 Mischung und Stoffhaushalt	9
Stratigraphie und Varven	12
3.1 Kernbeschreibung und Korrelation	12
3.2 Varvenzählung	20
3.2.1 Grundlagen	20
3.2.2 Varvenaufbau und Varvenbildung	20
3.2.3 Varvenzählung (Sedimentdatierung)	22
3.3 Gesamtsedimenteintrag in den Van See	25
3.3.1 Der Sedimentfluß	25
3.3.2 Interpretation des Sedimentflux und eine Arbeitshypothese	26
Geochemische Tracer	28
4.1 Grundlagen	28
4.2 Geochemisch-mineralogische Analytik	29
4.2.1 Mineralgehalte ohne Tonminerale	29
4.2.2 Tonmineralbestand	32
4.2.3 REM-Analytik	33
4.2.4 Kohlenstoff und Stickstoff	34
4.2.5 Elemente I: HF-Vollaufschlüsse	36

4.2.5.1	<i>Al, Ti, K, Na: Elemente detritischer Minerale</i>	37
4.2.5.2	<i>Fe, Mn: Elementindikatoren für die Redoxsituation</i>	38
4.2.6	Elemente II: Essigsäureaufschlüsse	39
4.2.6.1	<i>Ca, Mg, Sr</i>	40
4.2.6.2	<i>Ca_{AAD}-Mg_{AAD}-Akkumulation</i>	42
4.2.6.3	<i>Mg_{klst.}-Fluktuationen</i>	48
4.2.7	Parametergruppierung	49
4.3	Sr-, Mg-Fixierung durch autochthone Karbonate	53
4.3.1	Grundlagen und Modellansatz	53
4.3.2	<i>Mg_xCa_{1-x}-Karbonate</i>	56
4.3.3	<i>Sr_xCa_{1-x}-Karbonate</i>	60
4.3.4	Sr, Mg in anorganischen Karbonaten als Salinitätsproxy?	63
4.4	Zusammenfassung	64
Stabile Isotope: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$		65
5.1	Grundlagen und allgemeine Definitionen	65
5.2	$\delta^{18}\text{O}$: Feuchte contra Temperatur	67
5.2.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie des Van Sees	67
5.2.2	$\delta^{18}\text{O}$ als Proxy der relativen Feuchte	69
5.2.2.1	<i>Formalismus</i>	69
5.2.2.2	<i>Ergebnisse</i>	72
5.2.2.3	<i>Einfluß der Temperatur t</i>	73
5.2.2.4	<i>Einfluß der Luftfeuchtigkeits- δ_a bzw. der Niederschlags- signatur δ_p</i>	74
5.2.2.5	<i>Einfluß der Zuflüsse</i>	74
5.2.2.6	<i>Einfluß des Karbonatgleichgewichtes</i>	75
5.2.2.7	<i>Schlußfolgerung</i>	76
5.3	$\delta^{13}\text{C}$: Spiegel der Vegetation	77
5.3.1	$\delta^{13}\text{C}$ -Stratigraphie des Van See	77
5.3.2	Variationen im DIC-Reservoir des Van See	78
5.3.2.1	<i>Vorbemerkung</i>	78
5.3.2.2	<i>Gleichgewichtsfraktionierung zwischen Karbonat und Atmosphäre</i>	79
5.3.2.3	<i>Modulation des DIC durch CO₂-Gasaustausch</i>	81
5.3.2.4	<i>Modulation des DIC durch aquatische Organismen</i>	83
5.3.2.5	<i>Modulation des DIC durch Änderungen der Vegetation</i>	85
5.3.2.6	<i>Schlußfolgerung</i>	87
5.4	Kovarianz zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$	87
5.4.1	Ausgangslage	87
5.4.2	Ergebnisse und Diskussion	88
5.4.3	Fazit	89
5.5	Das aktive ^{14}C-Isotop: Anmerkung zur Datierung	90
5.5.1	Vorbemerkung	90
5.5.2	Messungen und Diskussion	91

5.5.3	Schlußfolgerung	94
5.6	Zusammenfassung	95
Biologische Tracer: Pollen		96
6.1	Motivation für eine Pollenanalytik	96
6.2	Vegetationsgeschichte des Van See	98
6.2.1	Van See Pollendiagramm 1996	98
6.2.2	Vergleich der Van See Pollendiagramme 1978 und 1996	100
6.2.3	Vergleich des Van See Pollendiagramms mit anderen Lokalitäten	101
6.3	Sensitivitätsbetrachtung: Geochemie contra Pollen	103
6.4	Zusammenfassung	106
Klima am Van See im regional, globalen Kontext		108
7.1	Vorbemerkung	108
7.2	Klimaproxy	108
7.3	Die Klimaentwicklung am Van See	113
7.3.1	Warum Klimauntersuchungen am Van See	113
7.3.2	Klimaphasen (KP) der Van See Region (≈22000 bis heute)	114
7.3.2.1	<i>Hochglazial (Late Glacial Maximum, LGM)</i>	<i>114</i>
7.3.2.2	<i>Spätglazial und Holozän</i>	<i>116</i>
7.3.2.3	<i>Schlußfolgerung</i>	<i>119</i>
7.3.3	KP 4: Die Globale Kaltphase der "Jüngerer Dryas" (J.D.)	120
7.3.3.1	<i>Definition der Jüngerer Dryas</i>	<i>120</i>
7.3.3.2	<i>Van See: Klima und Environment zur Zeit der J.D.</i>	<i>120</i>
7.3.3.3	<i>Van See: J.D. im Vergleich mit europäischen Archiven</i>	<i>123</i>
7.3.3.4	<i>Schlußfolgerung</i>	<i>127</i>
7.3.4	KP 7: Ariditätsphase zwischen 4200-2100 a	129
7.3.4.1	<i>Van See: Klima und Environment zwischen 4200-2100 a</i>	<i>129</i>
7.3.4.2	<i>Steigende Aridität als Auslöser für einen Kollaps früher mesopotamischer Hochkulturen?</i>	<i>131</i>
7.3.4.3	<i>Ariditätsschub am Van See im Vergleich mit weiteren Archiven</i>	<i>132</i>
7.3.4.4	<i>Weitere holozäne Klimaschwankungen am Van See</i>	<i>135</i>
7.3.4.5	<i>Schlußfolgerung</i>	<i>138</i>
Methoden		139
A.1	Kernprobenahme	139
A.2	Magnetische Suszeptibilität	140
A.3	Probenentnahme und Probenaufbereitung	140
A.4	Sedimentanalytik	140
A.4.1	REM	140
A.4.2	Dünnschliffe und Varvenzählung	141

A.4.3	Trockensedimentdichte, Wassergehalt, Porosität und Sedimentflux ...	142
A.4.4	Kohlenstoff und Stickstoff	143
A.4.5	Mineralgehalt	143
A.4.6	Elementanalytik	144
A.4.6.1	<i>Vollaufschlüsse (HF)</i>	144
A.4.6.2	<i>Karbonatselektive Aufschlüsse (AAD)</i>	146
A.4.7	Stabile Isotope	152
A.4.8	Anmerkungen zur Berechnung der Isotopenanreicherung	154
A.4.9	¹⁴ C-AMS Datierung	157
A.4.11	Pollendiagramm des Van Sees	157
A.4.10	Archivierung der Originaldaten	157
Literaturverzeichnis		159
Abbildungsverzeichnis		178
Tabellenverzeichnis		180
Nachwort		181
Lebenslauf		184

Notationsverzeichnis

Lateinische Symbolik

AAD	Essigsäureaufschluß, <i>Acedic Acid Disintegration</i>	
Alk_T	Gesamtalkalität	[mmol l ⁻¹]
Ara	Aragonit	
Cc	Calcit	
(Ca,Mg,Sr) _{HF}	Ca, Mg, Sr über HF-Aufschluß bestimmt	
(Ca,Mg,Sr) _{AAD}	Ca, Mg, Sr über Essigsäure-Aufschluß bestimmt	
DIC	Gelöstes Karbonat, <i>Dissolved Inorganic Carbon</i>	[mmol l ⁻¹]
D	Verteilungskoeffizient zwischen Element und mineralischer Festphase	
Dol	Dolomit	
F_{CO_2}	CO ₂ -Flusses	[mol m ⁻² a ⁻¹]
F_e	Verdunstungsfluß	[km ³]
F_{in}	Zufluß	[km ³]
F_{out}	Abfluß	[km ³]
F_p	Niederschlagsfluß	[km ³]
$F_{Sed.}$	Sedimentfluß	[g m ⁻² a ⁻¹]
GCM	<i>Global Circulation Modell</i>	
HF	Flußsäure, <i>Hydro-Fluoric acid</i>	
HR	<i>Hydrologisches Regime</i> , Summe aller das hydrologische Gleichgewicht des Van Sees beeinflussender Größen	
<i>I</i>	<i>Ionenstärke</i>	[-]
J.D.	<i>Jüngere Dryas</i>	
K_H	Henrykoeffizient	[mol a ⁻¹]
K_H'	dimensionsloser Henrykoeffizient	[-]
K_W	Ionenprodukt des Wassers	
LGM	Glaziales Maximum, <i>Late Glacial Maximum</i>	
MgCc	Magnesiumcalcit	[-]
Mgn	Magnesit	[-]
Mg _{klast.}	Mg fixiert in silikatischen, <i>klastischen</i> Komponenten	
PDB	Isotopenstandard, <i>Pee Dee Belemnite</i>	[‰]
PIC	Anorganischer Kohlenstoffgehalt, <i>Particular Inorganic Carbon</i>	[mg g ⁻¹]
PIC _{Ca}	PIC, rechnerisch über Ca-Gehalt der Sedimente	[mg g ⁻¹]
PIC _{Coul.}	PIC, coulometrisch gemessen	[mg g ⁻¹]
POC	Organ. Kohlenstoffgehalt, <i>Particular Organic Carbon</i>	[mg g ⁻¹]
PTN	Totaler Stickstoffgehalt, <i>Particular Total Nitrogen</i>	[mg g ⁻¹]
Qz	Quarz	
R	Korrelationskoeffizient	
RCC	Fortlaufender Korrelationskoeffizient, <i>Running Correlation Coefficient</i>	[-]
SMOW	Isotopenstandard, <i>Standard of Mean Ocean Water</i>	[‰]
V	Volumen, Seevolumen	[km ³]

Griechische Symbolik

$\alpha_{Phase1-Phase2}$	Fraktionierungsfaktor	[-]
δ	δ -Notation für Isotopenanreicherungen	[‰]
$\Gamma_{sed.}$	Sedimentationsrate	[m a ⁻¹]
$\kappa_{Phase1-Phase2}$	Anreicherungsfaktor	[‰]
ϕ	Porosität	[-]
ρ_{ds}	Trockensedimentdichte	[g m ⁻³]
ψ_i	Anteil der Karbonatvarietät <i>i</i> am Gesamtkarbonat	[%]

Tiefgestellte Indizes

<i>a, atm</i>	Atmosphäre
<i>e</i>	Verdunstung
<i>in</i>	Zufluß
<i>out</i>	Abfluß
<i>p</i>	Niederschlag
See	auf Van See Wasser bezogen

Kapitel 1

Einführung

1.1 Klimawandel ("climate change")

Eine zentrale Frage vieler Klimauntersuchungen ist, ob bzw. in welchem Umfang anthropogene Aktivitäten Einfluß auf das globale Klima haben. Tatsache ist, daß Klimaänderungen mit zunehmender Siedlungsdichte und einer wachsenden Abhängigkeit der Gesellschaft von einer reibungslosen Versorgung mit Grund- und Luxusgütern, spürbar auf die Lebensbedingungen des Menschen rückwirken (Mintzer, 1992; Dieren, 1995).

Ein anthropogener Einfluß auf das Klima läßt sich nur abschätzen, wenn die Art und Größe langfristiger, natürlicher Klimaveränderungen bekannt sind. Menschliche Eingriffe sind dem natürlichen Klimaregime überlagert. Es ist von zentraler Bedeutung, ob eine anthropogene Klimamodulation durch natürliche Prozesse gedämpft oder verstärkt wird. Ausgangspunkt jeder Modellierung mit der Vorgabe einer Klimaprognose muß somit ein Blick zurück sein auf die Dynamik des historischen bzw. Paläo-Klimas. Aufgabe hierbei ist es, natürliche Klimaschwankungen zu detektieren und die Fragen nach ihrer *Häufigkeit* und *Dauer* ("frequency of change"), ihrer *Geschwindigkeit* ("rate of change") und ihrer *wirksamen Ausdehnung* - lokal oder global ("global change") - zu beantworten.

Kontinuierliche, historische Klimaaufzeichnungen reichen bis maximal 300 Jahre zurück (Birkeland, 1949; Manley, 1953; Behrens, 1965). In der Regel sind diese Datenreihen bei weitem zu kurz oder zu lückenhaft, um die oben genannten Fragen zu beantworten. Dies gilt insbesondere für den Nachweis längerfristiger Klimazyklen.

Es wird somit notwendig, auf natürliche Archive auszuweichen. Klimainformationen sind unter anderem in Grundwässern, Gletschern, Korallen, Baumringen oder Sedimenten gespeichert (z.B. Patzelt, 1977; Röthlisberger *et al.*, 1980; Beck *et al.*, 1992; Kromer & Becker, 1993; Denton & Hendy, 1994; Anderson & Webb, 1994; Saurer *et al.*, 1995; Goslar *et al.*, 1995; diese Arbeit).

Um im Sinne der gestellten Fragen interpretierbar zu sein, müssen Paläoklimaarchive folgende Bedingungen erfüllen:

1. Um übergeordnete Zusammenhänge aufzeigen zu können, sollten sie einen geographischen Bereich repräsentieren, der nicht ausschließlich durch lokalklimatische Einflüsse kontrolliert ist.
2. Um langfristige zyklische Klimaschwankungen sichtbar zu machen, sollte das zugrundegelegte Archiv den Zeitabschnitt des Holozäns, besser den bis zum letzten spätglazialen Maximum (LGM), abdecken.
3. Das Archiv muß einem System entstammen, das sensibel genug reagiert, auch untergeordnete Änderungen wichtiger klimatischer Größen, wie Temperatur, Niederschlag oder Feuchte, aufzuzeichnen.
4. Das Archiv muß kontinuierlich, möglichst jahresweise datierbar sein, um absolute Altersangaben zu ermöglichen und um Änderungsraten auch für kurzfristige Ereignisse (vgl. Jüngere Dryas) sicher bestimmen zu können.
5. Klimatische Änderungen müssen sich über mehr als einen Parameter (Proxy) nachweisen lassen. Dies erlaubt es, meßtechnische Artefakte auszuschließen. Zudem ist es nur über eine "Multiproxyanalyse" möglich, in einem vielfach rückgekoppelten natürlichen System die maßgeblichen Auslöser einer Klima- und Umweltveränderung zu evaluieren.
6. Die Proxy müssen möglichst eine jahresweise Auflösung erlauben, um auch kurzfristige Klimaänderungen nachweisen zu können.

Für das Holozän erfüllen, neben den durchgängig jahresweise laminierten Abfolgen der grönländischen Eisbohrkerne (z.B. Alley *et al.*, 1993; Dansgaard *et al.*, 1993; Mee-se *et al.*, 1994), bisher nur die laminierten Seesedimente des Soppensees (Lotter, 1988; Hajdas *et al.*, 1993), Holzmaars (Zolitschka, 1990; Hajdas *et al.*, 1995) oder Gosciarz's (Goslar *et al.*, 1995) diese Bedingungen. All diese Archive repräsentieren jedoch einen Raum, der ausschließlich vom atlantischen Klimaregime kontrolliert wird.

1.2 Paläoklimaarchiv "Van See"

Der Van See liegt im ostanatolischen Bergland, nahe der iranischen Grenze (43°E, 38.5°N). Er ist der größte Soda-See und, nach dem Volumen, der viertgrößte geschlossene See der Erde.

1.2.1 Bestehende Daten und ihre Probleme

Untersuchungen zu Seespiegeländerungen des Van Sees beginnen mit dem Ende des letzten Jahrhunderts (Sieger, 1888, 1894; Froedin, 1937; Ardel, 1938; Louis, 1938; Klaer, 1965). Eine zusammenfassende Darstellung hierzu gibt Schweizer (1975). Erste Untersuchungen zur Geochemie der Sedimente, ihres Polleninhaltes und ihrer Varvenstruktur werden von Kempe (1977) und zusammenfassend durch Degens & Kurtman (1978) publiziert. Kempe (1977) zeigt den jahreszeitlichen Charakter der für das Van

See Sediment typischen Laminae (Varven). Datierung und Beprobung dieser Arbeiten basieren jedoch auf einem Masterkern, der aus Sedimentmaterial verschiedener Kernstationen zusammengesetzt ist. Die Datierung erfolgte zudem nicht kontinuierlich ("floating chronology"), sondern ist über eine auf 1441 a n. Chr. geschätzte Aschelage kalibriert (Kempe, 1977). Die damals gewonnenen Ergebnisse weichen deutlich ab von den, vor allem über Pollenanalysen gewonnenen Paläoklimainformationen benachbarter Lokalitäten, wie Urmia oder Zeribar (vgl. Abb. 6.3; Zohary, 1973; van Zeist & Bottema, 1991). Dies führt dazu, daß, trotz des Mangels an gut aufgelösten Paläoklimaarchiven im mesopotamischen Raum, der Van See bis heute von einer regionalen/globalen Klimadiskussion weitestgehend ausgeklammert blieb (van Zeist & Bottema, 1991; Roberts & Wright, 1993).

1.2.2 Motivation für die aktuelle Untersuchung

Klimatisch wird der ostanatolisch-mesopotamische Raum - und damit die Van See Region - durch die Position des atmosphärischen Jet Stream und die Nordausdehnung des subtropischen Hochdruckgürtels kontrolliert (La Fontaine, 1990). Beide definieren die Grenze zwischen dem, Winterniederschläge liefernden, mediterranen Klimaregime aus SW und dem kontinental-ariden Klima Nordosteuropas. Jede Änderung dieses atmosphärischen Zirkulationsmusters wird zu einem neuen Verhältnis zwischen Zufluß und Verdunstung führen und damit im abflußlosen Van See zu einer Neueinstellung des hydrologischen Gleichgewichts. Infolge der Seespiegeländerungen und der daraus resultierenden Salinitätsänderungen ist ein maßgeblicher Einfluß auf die Art der autochthonen Partikel zu erwarten. Damit ergibt sich die Möglichkeit, über Parameter, die Änderungen in Evaporation oder Salinität des Sees archivieren, selbst geringste Fluktuationen des Klimas sehr genau zu dokumentieren. Zudem repräsentiert das Van See Archiv eine Region, die nicht unmittelbar und ausschließlich vom atlantischen Klimaregime beeinflusst wird (s.o.).

Während einer erneuten Expedition 1990 konnten insgesamt 10 lange Sedimentkerne aus dem Profundal des Van Sees gewonnen werden. Die Kerne aller Stationen lassen sich bereits makroskopisch über ihre gesamte Länge eindeutig miteinander korrelieren. Das neugewonnene Kernmaterial ist nahezu unbeeinflusst von Rutschungslagen und durchgängig laminiert (max. 882.3 cm). Bei einer zunächst grob abgeschätzten mittleren Sedimentationsrate von 0.5 mm a⁻¹ ergab sich hieraus ein zu erwartendes Alter von >17000 a. Damit liegt mit den *neuen* Van See Sedimenten eines der bis heute vollständigsten, jahresweise datierbaren Sedimentarchive weltweit vor.

Durch seine geographische Lage und die erwartete sehr gute Datierbarkeit seiner Sedimente erlangt die Untersuchung des Van Sees eine zentrale Bedeutung für das Verständnis der Klimaentwicklung im mesopotamischen Raum (erfüllt die Punkte 1-4 in Kap. 1.1). Im Anspruch, dieses Archiv über geeignete, zeitlich gut aufgelöste, vonein-

ander unabhängige Proxydatensätze zu interpretieren (Punkte 5, 6), begründet sich die Motivation zu dieser Arbeit.

1.3 Ziele und Struktur dieser Arbeit

Zentrales Anliegen dieser Arbeit ist es, *Art, Häufigkeit, Dauer* und insbesondere die *Geschwindigkeit klimatischer Änderungen* im ostanatolischen Raum zu rekonstruieren, und in das Netz bekannter überregionaler und globaler Paläoklimadaten einzubinden.

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist **Kap. 2** mit einer Zusammenstellung der wichtigsten geologischen und hydrologischen Rahmendaten.

In **Kap. 3** wird die Sedimentologie und die Stratigraphie der neugewonnenen Kerne diskutiert. Zunächst geht es um den Nachweis einer eindeutigen Korrelierbarkeit. Das Schwergewicht bildet die kontinuierliche Varvenzählung mit dem Ziel, eine absolute, jahresweise Datierung zu etablieren und die Sedimentationsflüsse zu berechnen.

Ein Hauptproblem jeder Paläoklimarekonstruktion liegt in der Definition sensitiver Proxy. Kritisch ist vor allem der Nachweis einer unmittelbaren Abhängigkeit der gemessenen Größen von klimarelevanten Faktoren, wie Temperatur und Niederschlag.

Diesbezüglich wird in **Kap. 4** zunächst das Potential einer allgemeinen geochemischen-mineralogischen Analytik untersucht. Die Größe des allochthonen Sedimenteintrages wird abgeschätzt. In einem zweiten Teil wird ein Verfahren zur selektiven Karbonatanalytik vorgestellt. Das Potential der Mg- und Sr-Fixierung in autochthonen Karbonaten als Paläosalinitätsindikator wird diskutiert.

In **Kap. 5** werden die maßgeblichen das $\delta^{18}\text{O}$ im Sediment modulierenden Größen evaluiert. Ein Modell wird entwickelt, um diese zu quantifizieren. Analog wird der Einfluß von Änderungen des Karbonatgleichgewichtes, des atmosphärischen CO_2 -Eintrages, der Vegetationsbedeckung des Einzugsgebietes sowie von CO_2 -Injektionen aus dem Erdmantel in den Van See Wasserkörper auf das $\delta^{13}\text{C}$ untersucht.

Ein neu erstelltes Pollendiagramm, als ein drittes unabhängiges Klimaproxy für den Van See, wird in **Kap. 6** diskutiert.

In **Kap. 7** erfolgt schließlich eine Synthese der verschiedenen, aus den jeweiligen Datensätzen abgeleiteten Informationen zu einem Klimamodell. Über den unmittelbaren Vergleich der einzelnen Proxy wird ihre jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit bzw. ihre Sensitivität hinsichtlich spezifischer Klimaänderungen evaluiert. Die Entwicklung am Van See wird mit weiteren regionalen und globalen Archiven verglichen. Einen Schwerpunkt bilden hier insbesondere die Klimaphasen der Jüngeren Dryas sowie ein zweiter ausgeprägter Ariditätsschub am Van See zwischen 4200-2100 a vor heute.

Angaben zur Methodik, zu einzelnen Berechnungsverfahren sowie zur Archivierung der Rohdaten finden sich zusammenfassend im **Anhang**.

Kapitel 2

Grundlagen zum Van See

2.1 Geologisch-petrographischer Überblick

Großtektonisch bezeichnet die Van Region das Zentrum einer Tripple Junction an der die afro-arabische, eurasische und die persische Lithosphärenplatte zusammentreffen.

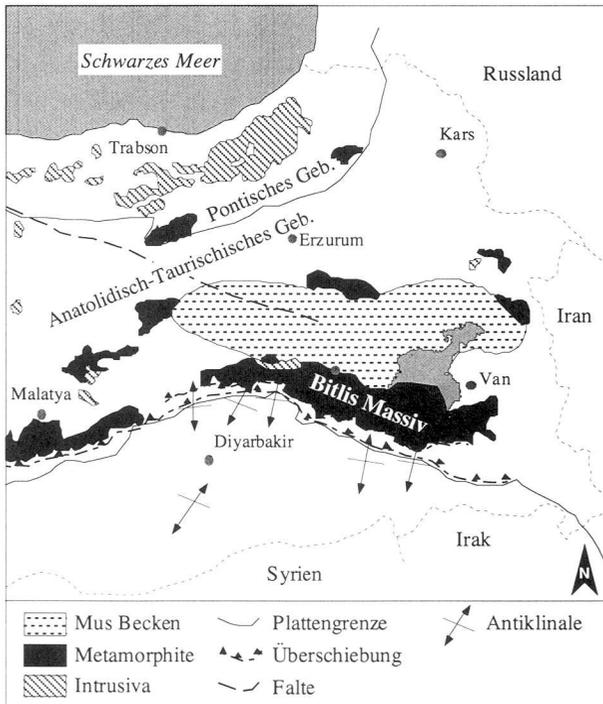


Abb. 2.1 Geographisch-tektonische Lage des Van Sees. Umgezeichnet nach Kurtman et al., 1978.

Der Van See bildet die E-Grenze des rund 250 km langen und rund 80 km weiten, fluviatil erodierten Mus-Beckens (Abb. 2.1), welches eine tektonische, E-W streichende

Depression zwischen dem anatolidisch-tauridischen Massiv im NW und dem südlich aufgeschobenen Bitlismassiv füllt (McKenzie, 1972, 1978; Kurtman, *et al.*, 1978).

Petrographisch ist das Südufer des Sees dominiert von den paläozoisch-metamorphen Gesteinen des Bitlismassives. Das östliche Einzugsgebiet kennzeichnen tertiäre und quartäre Konglomerate, Karbonate und Sandsteine. Die für den Sodachemismus des Sees verantwortlichen basaltischen bis dacitischen Vulkanite sind vor allem im N und NW aufgeschlossen. Neben Laven werden durch die solitären Vulkanbauten des Süphan (4434 m) und Nemruth (3050 m) vor allem Pyroklastika und Ignimbrite gefördert (Schweizer, 1975; Kurtman *et al.*, 1978; Abb. 2.2). Verantwortlich für die heutige Form des Van Sees ist ein während einer Nemrutheruption im oberen Pliozän gebildeter Lavariegel, der den See gegen die westlich gelegene Mus-Depression abschließt.

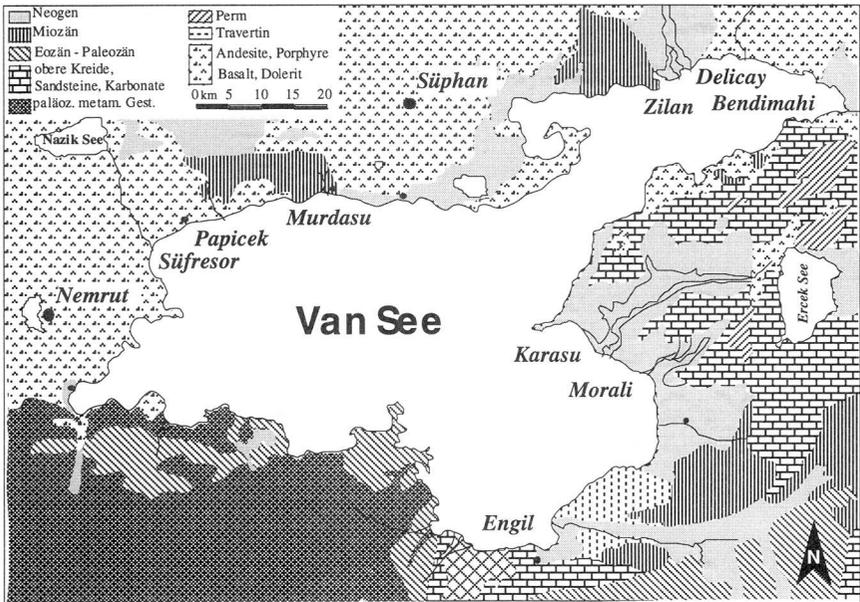


Abb. 2.2 Geologie des Van See Gebietes. Modifiziert nach Kurtman *et al.*, 1978.

2.2 Hydrologie und Morphologie

2.2.1 Niederschläge und Zuflüsse

Das Van See Einzugsgebiet ist charakterisiert durch eine ausgeprägte Kontinentalität (Tab. 2.1). Extreme Sommertrockenheit folgt nach ausgeprägten Frühjahres- und Win-

terniederschlägen. Das Verhältnis zwischen dem Sommereintrag der Zuflüsse und dem mittleren Abfluß der Monate April, Mai und Juni (hier erfolgen 54% des Jahresabflusses) übersteigt Werte von $>1:6.5$ (Schweizer, 1975; Kempe *et al.*, 1978). Die Feuchtigkeit wird dabei vor allem aus dem östlichen Mittelmeerraum, bzw. aus Zentralanatolien herangeführt (Weickmann, 1960). Mit über 1000 mm a^{-1} fallen die höchsten Niederschläge entlang des durchschnittlich über 3000 m hohen Bitlis Massives am SW-Ufer des Van Sees. Der größte Teil des Sees liegt jedoch im Regenschatten dieser Barriere und erhält lediglich $240\text{-}378 \text{ mm}$ Niederschlag im Jahr (Schweizer, 1975). Bei mittleren Jahrestemperaturen von unter $9 \text{ }^\circ\text{C}$ (Märzmittel unter $0 \text{ }^\circ\text{C}$) fällt der überwiegende Anteil dieses Niederschlags als Schnee, so daß sich die Abflußmaxima mit der Frühjahresschneesmelze erklären lassen (Kempe, 1977).

Tab. 2.1 Hydrologische Daten des Van Sees.

Parameter	Index	Wert	Einheit
Höhe des Seespiegels	H	1648.0 ¹	[m] ü. Meer
max. Seetiefe/mittl. Seetiefe	$h_{\text{max}}/h_{\text{mean}}$	457 / 170 ³	[m]
Seefläche	A_{See}	3522.0 ²	[km ²]
Seevolumen	V_{See}	576.0 ²	[km ³]
Gradient des Beckens	$A_{\text{See}}/V_{\text{See}}$	6.1	[km ⁻¹]
Größe des Einzugsgebietes	$A_{\text{Ezg.}}$	12522.2 ³	[km ²]
Niederschlag auf Seefläche ⁶	N_{See}	1.73 / 48.2 ^{3,4}	[km ³ a ⁻¹] / [cm a ⁻¹]
Niederschlag auf Einzugsgebiet ⁶	$N_{\text{Ezg.}}$	6.0 / 47.9 ^{3,4}	[km ³ a ⁻¹] / [cm a ⁻¹]
Eintrag durch Flüsse (Mittel) ⁶	F_{m}	2.5 / 70.1 ^{3,4,9}	[km ³ a ⁻¹] / [cm a ⁻¹]
Abflußvariabilität ⁸	$F_{\text{m max/min}}$	$> 1:6.5$ ³	[-]
Verdunstung ⁶	E	4.2 / 120.0 ^{3,4,7}	[km ³ a ⁻¹] / [cm a ⁻¹]
jährliche Seespiegelschwankung ⁶	S	1.76 / 50.0 ^{3,4}	[km ³ a ⁻¹] / [cm a ⁻¹]
Erneuerungszeit ($V_{\text{See}}/F_{\text{m}}$)	R	230.4	[a]
mittlere Lufttemperatur (Mittel) ⁶	T_{m}	8.9 ³	[°C]
mittlere Lufttemperatur (Min/Max) ⁶	$T_{\text{min/max}}$	-3.6 / 22.3 ³	[°C]
mittlere relative Feuchte (Mittel) ⁶	h_{m}	0.58 ⁵	[-]
mittlere relative Feuchte (Min/Max) ⁶	$h_{\text{min/max}}$	0.04 / 0.77 ⁵	[-]

Daten entstammen: ¹. Kempe *et al.*, 1991; ². Landmann *et al.*, 1992; ³. Kempe, 1977; ⁴. Schweizer, 1975; ⁵. Kempe & Degens, 1978;

⁶. für die Berechnung wurden 5 meteorologische Stationen herangezogen; Beobachtungszeitraum in Klammern: Van (37 a), Gevas (7 a), Tatvan (5 a), Ercis (10 a), Muradiye (11 a), es wurden jeweils die Mittelwerte der Einzelstationen addiert;

⁷. für 1971 ergeben direkte Evaporationsmessungen 4.17 km^3 (Kempe *et al.*, 1978);

⁸. Verhältnis aus mittlerem Monatsminimalabfluß (September) und mittlerem Monatsmaximalabfluß (Mai);

⁹. Nach Daten von 1970-1985 geben Reimer *et al.*, (1992) einen Zufluß von 1.38 km^3 , bzw., korrigiert um diffuse Einträge (Quellen etc.), von $\text{max. } 2.0 \text{ km}^3 \text{ an}$.

Die fünf Hauptzuflüsse, Süfresor, Zilan, Bendimahi, Karasu und Engil, dränieren rund 56% des Einzugsgebietes (Abb. 2.3). Wird deren Schüttungsmenge, in Relation zur entwässerten Fläche, auf das Einzugsgebiet hochgerechnet, so beträgt der mittlere Gesamtzufluß, ohne Niederschläge, über dem See $2.5 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$ oder 70.1 cm, berechnet als jährliche theoretische Seespiegelerhöhung. Auf die direkt ins Tatvanbecken (44% der Seefläche) entwässernden Flüsse, Engil, Karasu und Süfresor entfallen hiervon $0.39 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$ oder 13.5%, wobei die jährliche Zuflußmenge um bis zu 25% variiert (Schweizer, 1975, Kempe *et al.*, 1978).

2.2.2 Seespiegelschwankungen

Zwischen 1944 und 1974 betrug die im Verlauf eines Jahres beobachtete Seespiegelschwankung im Mittel $49.7 \pm 18.5 \text{ cm}$ (Kempe, 1977). Historische Beobachtungen (Sieger, 1888, 1894) und archäologische Evidenzen (Jacobi, 1960) zeigen eine Seespiegelerhöhung um etwa 20 m im Verlauf der letzten rund 1800 Jahre.

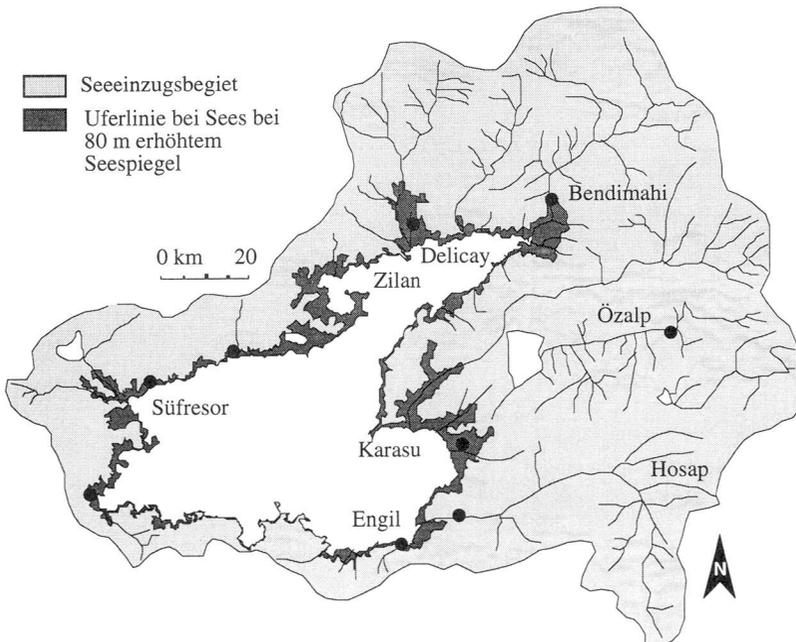


Abb. 2.3 Einzugsgebiet sowie Strandlinienverschiebung bei einer Seespiegelerhöhung um 80 m über das heutige Niveau (1646 m ü. Meer). Zusammengestellt und umgezeichnet nach Kempe (1977) und Schweizer (1975).

Deutliche Seespiegelniveaus sind durch Strandterrassen, 12 m, 22 m, 30 m, 55 m

und 80 m über dem heutigen Seeniveau (1646 m ü. Meer), belegt. Nach Schweizer (1975) erreichte der See unmittelbar nach der Eindämmung in sein heutiges Becken seinen Seespiegelmehrstand, 80 m über dem heutigen Niveau. Die tieferen Terrassen sind im Zuge nachfolgender Regressionen entstanden. Valetton (1978), Wong *et al.* (1978) und Degens *et al.* (1978) vertreten demgegenüber eine transgressive Entstehung der Strandterrassen, so daß die 80 m Strandlinie erst mit dem Hochglazial etwa 18000 Jahre vor heute erreicht wird. Übereinstimmend wird von allen Autoren das 22 m Niveau, für welches eine ^{14}C -Datierung vorliegt, mit rund 24000 Jahren datiert (Würm-III-Kaltphase).

Eine extreme Absenkung des Seespiegels, um bis zu max. 340 m gegenüber dem heutigen Stand, postulieren Kempe (1977), Kempe & Degens (1978), Khoo *et al.* (1978) und Schoell (1978) für den Zeitraum vom Präboreal bis ins Atlantikum (etwa 10000-6000 Jahre vor heute). Eine Auffüllung des Sees auf sein gegenwärtiges Niveau erfolgte nach den Autoren erst ab etwa 6000 Jahren vor heute.

Mit einem Seefläche/Seevolumen-Verhältnis von durchschnittlich 6.1 km^{-1} (Tab. 2.1) charakterisiert sich der Van See als tiefer Riftsee (Langbein, 1961). Ausgedehnte Schelfabhänge dominieren die Beckenmorphologie. Eine zusammenhängende Profundalebene mit einem Flächenanteil von rund 11% (3% des Volumens) findet sich erst unterhalb 400 m Wassertiefe (Abb. 3.1). Seespiegelabsenkungen führen zu einer annähernd gleichförmigen Abnahme der Seefläche mit abnehmender Wassertiefe. Ausgenommen ist der Tiefenbereich zwischen 15-25 m. Eine Absenkung über diesen Wert hinaus legt praktisch das gesamte Becken von Erzis trocken (17% der Seefläche, Abb. 3.1). Bedingt durch die sehr hohe Reliefenergie des Einzugsgebietes (die mittlere Höhe liegt über 3000 m ü. Meer) beträgt der Flächenzuwachs bei einer Seespiegelerhöhung z.B. auf den pleistozänen Höchststand (80 m) nur rund 1120 km^2 (30%). Das Volumen erhöht dabei um rund 340 km^3 auf etwa 914 km^3 . Die überflutete Landfläche beschränkt sich jedoch fast ausschließlich auf die Mündungsdeltas der großen Zuflüsse (Abb. 2.3).

2.2.3 Mischung und Stoffhaushalt

Kipfer *et al.* (1994) zeigen anhand von $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Wasseraltersbestimmungen, daß das Tiefenwasser des Van Sees im Mittel mindestens alle zwei Jahre mit den höheren Wasserschichten ausgetauscht wird. Trotz seiner Größe kann für den Van See eine regelmäßige, weitgehend vollständige vertikale Mischung des Wasserkörpers angenommen werden.

Ausgehend von CTD-Tiefenprofilen erreicht, nach Wüest *et al.* (1992), die konvektive vertikale Durchmischung der Winter 1988/1989 und 1989/90 eine maximale Tiefe von rund 80 m.

Mit der Schneeschmelze fließen dem Van See etwa 0.7 km^3 Frischwasser zu. Die Salinität der Oberflächenschicht sinkt dadurch auf rund 20.8‰, gegenüber ca. 21.14‰ des Tiefenwassers (>100 m). Abgesehen von dieser Oberflächenschicht ist der Wasserkörper des Van Sees trotz der sehr geringen Gradienten salinitäts- und nicht temperaturstabilisiert. Diese Schichtung ist nach Wüest *et al.* (1992) stabil genug, den auf etwa 0.15 W m^{-2} angegebenen geothermischen Wärmefluß zu kompensieren, so daß keine konvektive Tiefenwassermischung zu erwarten ist. Ein Stoffaustausch wird nach den Autoren dominiert durch eine vertikale turbulente Diffusion in der Größe zwischen $0.1\text{-}1.0 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dieses Austauschpotential wird als ausreichend erachtet, um das Tiefenwasser auch bei nicht vollständiger Zirkulation aerob zu halten, solange die Bruttosedimentation $15 \text{ g C m}^{-2}\text{a}^{-1}$ nicht übersteigt.

Tab. 2.2 Ionenbilanz des Van See Wassers und Stoffeintrag der Zuflüsse. Daten nach Reimer *et al.* (1992).

Element/Ion	Van See		Zuflüsse	
	Tiefenstufe	Tiefenstufe	Eintrag ¹	Fluß ²
	1 - 5 m	5 - 400 m	[g a ⁻¹] · 10 ⁶	[g m ⁻² a ⁻¹]
	[mg l ⁻¹]	[mg l ⁻¹]		
Ca	4.10	3.52	56680	16.09
Mg	107.0	110.0	23230	6.59
K	423.0	434.0	6274	1.78
Na	7760.0	7980.0	32600	9.25
Cl	5680.0	5880.0	11150	3.17
Fe	0.0333	0.1079	68	0.019
Mn	0.0021	0.0099	4	0.001
SO ₄	2350.0	2440.0	16090	4.57
HCO ₃	2929.0	3341.0	67820 ³	19.26 ³
CO ₃	2942.0	2655.0	-	-
PO ₄	0.33	0.53	112	0.03
SiO ₂	1.11	7.10	36900	10.48
NH ₄	<0.002	<0.002	90	0.03
NO ₃	<0.03	<0.03	1671	0.47
NO ₂	0.0006	0.0010	-	-
B	93.0	93.0	-	-
Ionensumme	21845.0	22945.0	-	-

¹, berechnet bezogen auf ein Zuflußvolumen von 1.38 km^3 ; ², bei gleichmäßiger Verteilung über die Seefläche; ³, umfaßt die Summe aller C-Spezies.

Charakteristisch für das Van See Wasser ist sein Sodachemismus (Na_2CO_3). Er ergibt sich aus der Dominanz gelöster Bikarbonate und Karbonate, welche weitgehend durch

Alkaliionen (Na, K) aus der Verwitterung vulkanischer Gesteine bilanziert werden (Kempe, 1977; Kempe *et al.*, 1991). Die Summe der gegenüber dem Meer etwa 100-fach angereicherten Karbonatspezies entspricht annähernd der des Chloridgehaltes (Tab. 2.2). Erdalkaliionen (Ca, Mg) sind stark abgereichert. Nach Tab. 2.3 liegen die pH-Werte bei 9.73 und 9.88 im Oberflächen- bzw. Tiefenwasser (Reimer *et al.*, 1992). Wie das Seewasser sind bereits die Flußwässer bezogen auf die wichtigsten Karbonatspezies (Calcit, Aragonit, Dolomit) deutlich übersättigt. Spontane Karbonatfällungen (whittings) werden jedoch erst im Mündungsbereich oder in weit größerem Ausmaß auf dem offenen See beobachtet.

Tab. 2.3 Wasserchemische Kenngrößen des Van Sees. Daten nach Reimer *et al.* (1992).

Parameter	Van See		Zuflüsse Eintrag ¹
	Tiefenstufe 1 - 5 m	Tiefenstufe 5 - 400 m	
pH	9.73	9.88	6.8 / 8.1 / 8.9 ⁶
Alkalinität	151.1 ²	155.0 ²	1.8-11.8 ²
Salinität	19.6 ³	21.4 ³	-
O ₂ -Sättigung	6.3 ⁴	0.5 / 4.7 / 8.3 ^{4,5}	3.9 / 7.6 / 9.9 ^{4,7}

¹. berechnet bezogen auf ein Zuflußvolumen von 1.38 km³; ². [meq l⁻¹]; ³. [‰]; ⁴. [mg l⁻¹]; ⁵. Min.-Wert (440 m W.-Tiefe) / Mittelwert (38 Messungen) / Max.-Wert (15 m W.-Tiefe); ⁶. Min.-Wert (Quelle, Adilcevaz) / Mittelwert (33 Flüsse) / Max.-Wert (Bendimahi, Mündung); ⁷. Min.-Wert (Swamp, Südküste) / Mittelwert (31 Flüsse) / Max.-Wert (Murdasu, Adilcevaz).

Kapitel 3

Stratigraphie und Varven

3.1 Kernbeschreibung und Korrelation

Eine hochaufgelöste Paläoklimarekonstruktion stellt eng definierte Anforderungen an das zugrundeliegende Archiv. Wichtige Kriterien dabei sind eine *homogene, durchgängige Datenaufzeichnung* durch sensible und leicht reaktive Paläoklimaindikatoren (sog. Proxy's) sowie eine *kontinuierliche, absolute Datierbarkeit* mit einer Auflösung von möglichst unter einem Jahrzehnt (vgl. Kap. 1.1).

Um eine möglichst dichte Zeitreihe zu erhalten, mußte aufgrund der anfallenden großen Probenmengen eine kontinuierliche Analyse auf einen Kern (Van 90-10) beschränkt werden. Die Auswahl dieses Kerns erfolgte nach Korrelation der vier im zentralen Tatvan Becken entnommenen Kerne (Abb. 3.1).

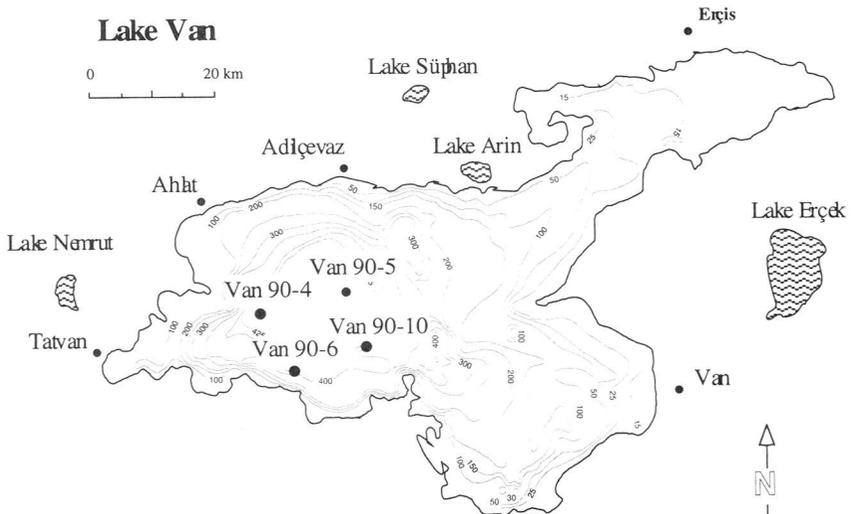


Abb. 3.1 Lage der korrelierten Langkerne im Van See Becken.

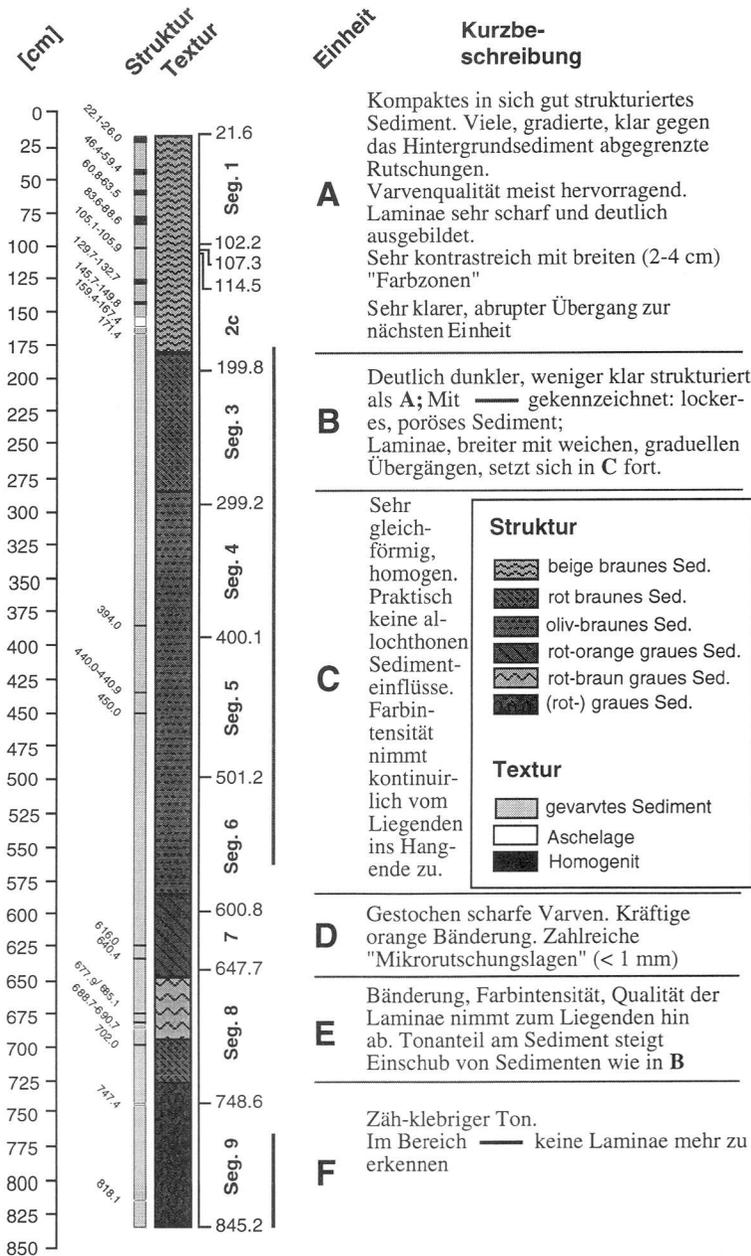


Abb. 3.2 Kern Van 90-10. Maßstabgetreues Kernprofil, ohne Vorfalkern.

Grundsätzlich stimmen die Kerne hinsichtlich ihres strukturellen und textuellen Aufbaus mit den während der Expedition 1974 entnommenen Kernen überein (Kempe, 1977; Degens & Kurtman, 1978). Abb. 3.2 verzichtet daher auf eine detaillierte, sedimentpetrographische Beschreibung, sondern faßt, exemplarisch für den Kern Van 90-10, Einheiten eines weitgehend homogenen Sedimentationsregimes zusammen. Makroskopisch ergibt sich diese Abgrenzung anhand der Kriterien: *Sedimentfärbung*, *Zähigkeit*, als Funktion des Tonanteils oder Anteils an organischer Substanz, *Häufigkeit und Qualität der Laminae* und *Häufigkeit allochthoner Einschaltungen* als Rutschungs/Homogenit-Horizont oder als Tufflage. Die Einstufung erfolgte jeweils am oxydierten Sediment. Jede Änderung in einem der genannten Parameter kennzeichnet einen Wechsel in der Art des Sedimenteintrags oder in den Sedimentationsbedingungen. Beides, z.B. die Änderung der Erosionsrate oder auch eine Sauerstoffabnahme durch Tiefenwasserstagnation, ist unmittelbar auf klimatisch oder anthropogen bedingte Veränderungen im See-Einzugsgebiet zurückzuführen.

Die Übergänge zwischen den zu einzelnen Einheiten zusammengefaßten Sedimentabschnitten verlaufen meist graduell, über einen Bereich von 5-15 cm. Lediglich im Übergang von **D**→**C** erfolgt der Wechsel abrupt, innerhalb von ca. 1 cm.

Änderungen in der Struktur und Textur bilden sich am deutlichsten in der Sedimentfärbung ab. Helles Sediment indiziert gegenüber dunklem einen geringeren Gehalt an organischer Substanz, eine höhere Mineralisation durch eine bessere Sauerstoffverfügbarkeit oder, in einem Karbonatmilieu, höhere Karbonatgehalte. Ungewöhnliche Sedimentationsbedingungen werden für den Zeitabschnitt der sehr hellen, vor allem aber ungewöhnlich orange-rot gefärbten Sedimente der Einheit **D** erwartet. Vergleichbare Sedimente finden sich in keinem anderen Kernabschnitt. Die im weiteren zu beobachtenden Farbwechsel sind deutlich, aber weit weniger ausgeprägt ausgebildet. Auffallend ist ein "schwammiges", eher poröses Sediment in **B** und **C**. Zum Liegenden hin, besonders ab **F**, nimmt der Tongehalt und damit die Zähigkeit des Sedimentes kontinuierlich zu. Bemerkenswert ist zudem, daß am Ende von **E** Sediment abgelagert wurde, welches sich optisch am Kern nicht von dem in **B** gefundenen unterscheiden läßt.

Alle Kerne sind bis auf die untersten 30-80 cm der Kernbasis durchgängig laminiert. Diese Lamination ergibt sich aus der regelmäßigen, klar begrenzten Abfolge einer jeweils hellen und dunklen Sedimentschicht. Die Mächtigkeit eines solchen Schichtpaares beträgt durchschnittlich 0.55 mm (vgl. Kap. 3.2.3).

Allochthone Einflüsse finden sich vor allem in **A** und **E** in Form von Bimstufungen lokaler Vulkaneruptionen oder als subaquatische Rutschungen. Die Korngröße der Aschelagen, meist reine Tuffe, liegt im Durchschnitt im Bereich Grobsilt-Feinsand. Sowohl die Aschelagen als auch die meist gut gradierten Rutschungslagen zeigen keine Anzeichen für ein erosives Einschneiden ins liegende Sediment. Ihre Mächtigkeit liegt im Mittel bei 0.8 cm.

Die wichtigsten Ergebnisse einer Detailbeschreibung der Kerne sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Ein wichtiges Kriterium für die Auswahl eines Kernes als Grundlage der Analytik ist die effektive, nicht durch Rutschungen und Aschelagen gestörte laminierte Sedimentlänge.

Tab. 3.1 Sedimentologische Kenndaten der vier profundalen Sedimentkerne aus dem Van See.

Kern	Kernlänge [cm]	Rutsch./Asche [cm]	Lamination [cm]	Ant. laminiert [%]
Van 90-10	107.1 / 817.5	25.2 / 137.5	81.9 / 714.0*	76.4 / 87.3
Van 90-4	118.6 / 769.1	12.3 / 132.8	106.3 / 636.3	89.6 / 82.7
Van 90-5	93.1 / 775.9	29.1 / 186.3	64.0 / 589.6	68.7 / 75.9
Van 90-6	79.3 / 882.3	18.5 / 151.8	60.8 / 730.5*	76.6 / 82.7

Auflösung 0.1 cm. [Vorfall/Hauptfall], separat gemessen. * die Kerne Van 90-10 und -6 erreichen spätglaziale Tone; weite Teile des letzten Segmentes zeigen keine Lamination mehr (Van 90-10, 71.0 cm; Van 90-6, 91.2 cm).

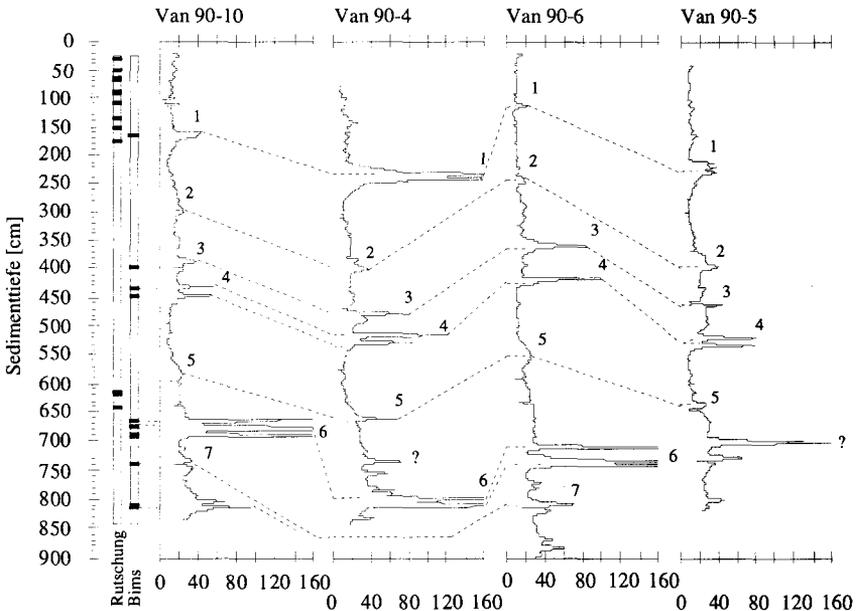


Abb. 3.3 Magnetischen Suszeptibilität der Van See Kerne Bimstufungen mit ihrem erhöhten Anteil an Mineralen mit hoher Magnetisierbarkeit treten als Leit-horizonte hervor. Rutschungslagen zeigen keine veränderten Suszeptibilitätswerte. Einheit der Suszeptibilitätsmessung: [-]. Nur Hauptfall. Top entsprechend Tiefe [cm] unter Sedimentoberfläche.

Bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität treten vor allem die Bimstufflagen mit ihrem erhöhten Anteil an Mineralen mit hoher Magnetisierbarkeit als Leithorizonte hervor. Der breite Integrationsbereich des Meßgerätes (Anh. A.2), einzelne während des Kernvorganges am Rand des Kernrohres verschleppte Bimspartikel (vgl. **1** in Abb. 3.3) und unmittelbar aufeinanderfolgende Aschelagen (**6**) führen zu oftmals sehr breiten Peaks. Eine zweifelsfreie Zuordnung ist daher nur gegen eine zusätzliche, direkte Korrelation der Sedimente möglich. Es fällt jedoch auf, daß Rutschungslagen die selben Suszeptibilitätswerte zeigen wie Abfolgen ungestörter Sedimentation. Ein Eintrag vom mittleren Seesediment abweichender Minerale durch externe, nicht vulkanisch bedingte Partikelströme größeren Ausmaßes kann so ausgeschlossen werden.

Die Korrelation der Suszeptibilitätsprofile ergibt folgendes:

1. Weitgehend übereinstimmende Peakmuster zeigen die im südlichen Teil des Tatvanbeckens entnommenen Kerne Van 90-10, -4 und -6. Der Kern Van 90-5, deutlich nördlicher, im Bereich der Schwelle zur Bucht von Adilcevaz entnommen, differiert hinsichtlich Intensität und Abfolge der Peaks.
2. Der küstenfernste Kern Van 90-10 zeigt erwartungsgemäß die geringsten Sedimentationsraten. Die mit **6** bezeichnete Bimsabfolge wird bereits in etwa 700 cm Sedimenttiefe erreicht, gegenüber 800 cm im Kern Van 90-4 oder 750 cm im Kern Van 90-6.
3. Die Sedimentationsrate zwischen einzelnen Markern variiert erheblich. Die größten Abweichungen finden sich oberhalb **1** (entspricht etwa Einheit **A** in Abb. 3.2) und unterhalb **5** (Einheiten **D**, **E**, **F**). Ein für das gesamte Becken relativ einheitlicher Sedimentfluß ergibt sich für die als Einheit **B** und **C** hervorgehobenen Abschnitte, entsprechend dem Zeitraum zwischen den Suszeptibilitätshorizonten **1** und **5**.

Die unter 3. beschriebenen Abweichungen gehen vor allem auf die erhöhte Häufigkeit und Mächtigkeit von Rutschungslagen in den küstennäheren Kernen zurück. So finden sich in dem durch extreme Sedimentationsbedingungen ausgezeichneten Abschnitt **D** 50 Einzelrutschungen (48 cm) im Kern Van 90-4, gegenüber nur 25 (10 cm) im Kern Van 90-10.

Grundsätzlich ist die Extrapolation von Daten, die an einem Einzelkern gewonnen worden sind, auf einen Gesamtablagerungsraum problematisch. So zeigen sich am Van See große Unterschiede in der Verbreitung und Mächtigkeit allochthoner Sedimente. Eine Interpretation allochthoner Prozesse basierend auf einem einzigen Kern verbietet sich. Die autochthone Sedimentation ist demgegenüber, bestätigt durch die exzellente Korrelierbarkeit der Kerne über eine Sedimentoberfläche von etwa 306 km², durch jeden der entnommenen Kerne (Van 90-4, -6, -10) in gleicher Weise repräsentiert.

Zwei der entnommenen Kerne, Van 90-10 und 90-4, sind detailliert über insgesamt

167 Markerlagen korreliert worden. Die Lateraldistanz zwischen beiden Probenahmeorten beträgt 17.5 km. Unterschiede in der lokalen Sedimentation lassen sich als Quotient $Q_{10/4}$ des Abstandes zweier aufeinanderfolgender Markerlagen ausdrücken:

$$Q_{10/4} = \frac{m_{10j} - m_{10i}}{m_{4j} - m_{4i}} \quad \text{mit } i < j \quad (3.1)$$

Diese quantitative Betrachtung bestätigt eine deutlich stärkere Sedimentakkumulation oberhalb 250 cm (um 30% erhöht) und zwischen 580-680 cm für den küstennäheren Kern Van 90-4. Zwischen 250-580 cm ist demgegenüber der Sedimentfluß im zentralen Becken um etwa 20% erhöht (Van 90-10). Irreguläre Sprünge wie sie sich durch fehlende oder verdoppelte Sedimentation zwischen einzelnen Markern ergeben, lassen sich nicht feststellen. Die wenigen Peaks mit $0.1 > Q_{10/4} > 1.9$, vor allem zwischen 580-660 cm, erklären sich aus den oben genannten zahlreichen zusätzlichen, dünnen Rutschungslagen im Kern Van 90-4, welche im Kern Van 90-10 fehlen (Einheit D).

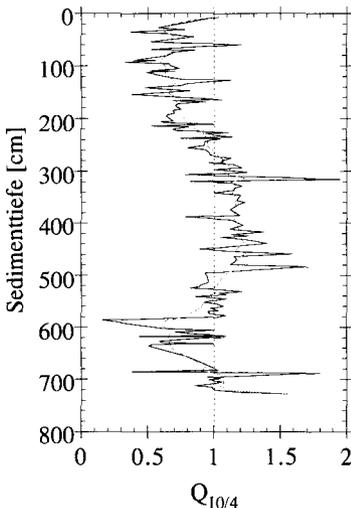


Abb. 3.4 Korrelation der Kerne Van 90-10 und Van 90-4. $Q_{10/4}$, Distanz zweier aufeinanderfolgender, in beiden Kernen als isochron abgelagert erkannter Marker (Gl. 3.1). Tiefenskala nach Van 90-10. Anzahl Markerlagen: 167.

Der Kern Van 90-6, welcher eine vergleichbare Endtiefe wie Van 90-10 erreicht, durchteuft eine lokale Störung. Zahlreiche Verwerfungen und Faltenstrukturen mit zum Teil erheblichen Sedimentverdoppelungen/Verlusten führen hier zu teilweise zeitlich deutlich differierenden Peakabfolgen (vor allem oberhalb des Markers 1 sowie zwischen 4 und 5).

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, erscheint es zulässig, den Kern Van 90-10 als Referenzkern für die autochthonen Sedimentationsprozesse im zentralen Tatvanbecken

heranzuziehen:

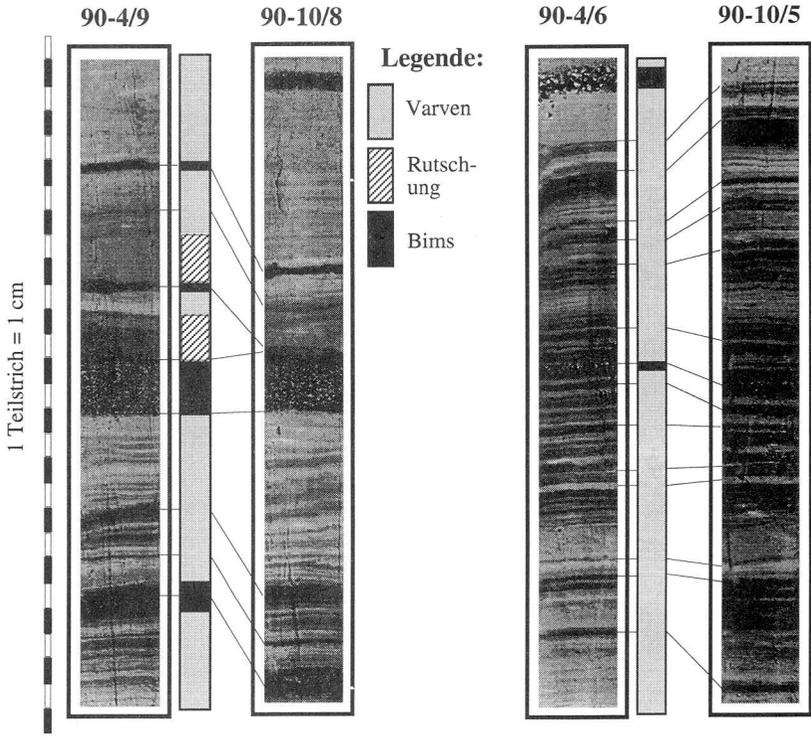
- Der Kern Van 90-10 durchteuft die maximale Sedimenttiefe (845.2 cm). Der Kern Van 90-6 ist zwar länger, kann jedoch nicht zuverlässig mit dem Vorfall korreliert werden (Tab. 3.1).
- Lediglich 12.7 % des Gesamtkerns zeigen keine Lamination (Tab. 3.1).
- Rutschungs- bzw. Aschelagen sind sehr klar begrenzt. Sequenzen mit Mikro-rutschungen (<1 mm), welche bei einer Zählung unter dem Binokular mit Varven verwechselt werden könnten, sind kaum nachzuweisen.
- Der Kern Van 90-10 entstammt der distalsten Position, d.h. die zu erwartenden Gehalte an allochthonem Hintergrundsediment sind minimal.

Die durch die geringere Sedimentationsrate etwas verminderte zeitliche Auflöserung¹ (gegenüber z.B. Van 90-4) wird zugunsten einer ungestörteren Sedimentabfolge und des zu erwartenden höheren maximalen Kernalters in Kauf genommen.

Abb. 3.5 (n. Seite) *Gegenüberstellung charakteristischer Sedimentabschnitte aus den Kernen Van 90-10 und Van 90-4, sowie eine Detailabbildung zur Lamination aus dem Kern Van 90-6 mit einer exemplarischen Zählung. Lateraldistanz zwischen Van 90-10 und Van 90-4: 17.5 km. Maßstab von A ist gültig auch für die Abbildungen unter B und C. Nomenklatur: z.B. Van 90/4, Kern Van See entnommen 1990, Segment 4*

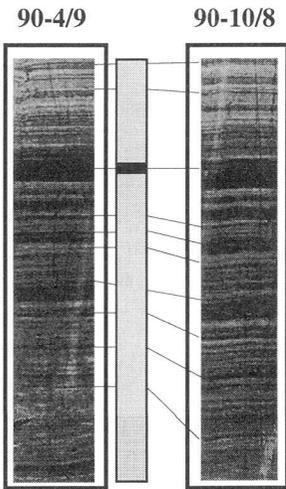
- A, Absolute Tiefe d. Bimslage im Zentrum: 688 cm (für Van 90-10), Alter 11688 a. Dies entspricht Einheit E in Abb. 3.2. Aschelagen führen häufig zur Kompaktion des Sedimentes. Sedimentverluste durch Erosion bei der Ablagerung der Bimslagen, d.h. ein Verlust von laminierten Sequenzen ist nicht feststellbar.
- B, Absolute Tiefe d. Bimslage im Zentrum: 439 cm (für Van 90-10), Alter 7032 a. Dies entspricht Einheit C in Abb. 3.2. Gleichförmige Sedimentation.
- C, Absolute Tiefe d. Bimslage: 720 cm (für Van 90-10), Alter 11688 a. Dies entspricht Einheit E in Abb. 3.2. Gleichförmige Sedimentation. Die großskalige, wechselnde hell-dunkel Färbung der Sedimente geht auf veränderte C_{org} und Fe, Mn-Gehalte zurück (vergl. Kap. 4.2).
- D, Detailschnitt aus dem Kern Van 90-6 (abs. Tiefe: 785 cm) mit Zählung der Laminae.

¹ Bedingt durch die Menge des verfügbaren Sedimentes und durch die technischen Möglichkeiten einer Sedimentmanipulation kann ein minimaler Probenabstand (Auflöserung) von etwa 0.3 cm nicht unterschritten werden.

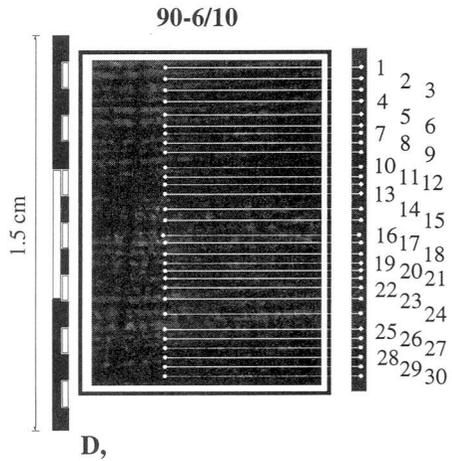


A,

B,



C,



D,

3.2 Varvenzählung

3.2.1 Grundlagen

Die kontinuierliche, absolute Datierung eines Klimaarchivs ist dann mit hoher Auflösung möglich, wenn dessen Aufbau in zeitlich definierten, über die Zeit unveränderten und klar gegeneinander abgegrenzten Intervallen erfolgt. Neben fossilen Bäumen (Becker & Kromer, 1986; Becker *et al.*, 1991) und Korallenriffen (Anderson & Webb, 1994) erfüllen vor allem Eisbohrkerne (Dansgaard *et al.*, 1989; Johnson *et al.*, 1992; Alley *et al.*, 1993; Tayler *et al.*, 1993) und Seesedimente (Zolitschka & Negendank, 1993; Rozanski *et al.*, 1992; Goslar, 1993; Hajdas, 1993) dieses Kriterium. Das maßgebliche Zeitintervall in diesen Archiven beträgt jeweils ein Jahr und ist kontrolliert durch den biologischen und klimatischen Jahresgang.

Wird ein Sedimentprofil durch den Wechsel zweier klar gegeneinander abgegrenzter, innerhalb eines Jahres abgelagerter Sedimenttypen aufgebaut, so wird ein solches Schichtpaar nach De Geer (1910) als Varve bezeichnet. Dieses klastische Varvenmodell, gekennzeichnet durch eine Änderung der jeweils abgelagerten Korngrößen, wurde für Seen durch Sturm & Matter (1978), Stabel (1986) und Sturm (1978, 1984) um chemische sowie durch Kelts & Hsü (1978) und Lotter (1989, 1991) um biogene Varvenmodelle erweitert.

3.2.2 Varvenaufbau und Varvenbildung

Die Laminierung der Van See Sedimente wurde von Kempe (1977) entdeckt, als Varven im Sinne von De Geer (1910) beschrieben und für eine Datierung der Sedimente herangezogen (Kempe & Degens, 1979). Die Qualität des damaligen Kernmaterials war jedoch nicht ausreichend, um die Varven bis zur Sedimentoberfläche auszu zählen. Als Referenzpunkt diente eine Aschelage, welche dem letzten bekannten Vulkanausbruch in der Nähe des Van Sees im Jahre 1441 n. Chr. (Pfaffengolz, 1950) zugeschrieben wurde (floating chronology). Nach Landmann *et al.* (1992) ist diese Zuordnung falsch. Das Varvenalter der Kerne ist um wenigstens 1500 a zu jung angegeben. Ein Beleg für den Jahrescharakter der Laminierung wird vor allem indirekt aus der spektralanalytischen Auswertung der Varvenmächtigkeiten über einen Zeitraum von 1024 Jahren abgeleitet (Auffinden des "Schwabe-Zyklus" des Sonnenspektrums).

Sedimentdünnschnitte erlauben jedoch auch einen direkten Nachweis einer jährlichen Abfolge der Lamination. Innerhalb einer farblich und lichtoptisch (Abb. 3.6) zweigeteilten Varve lassen sich in der Regel 3 Sequenzen unterscheiden:

1. *Stagnation; Spätherbst, Winter*: Keine bis sehr wenige Nannofossilien (Pollenkörner) sind in einer sehr dunklen, z.T. an Algenmatten erinnernde Matrix eingebettet. Der Seespiegel des Van Sees ist auf seinem jährlichen Tiefstand, die Zuflüsse sind durch den als Schnee fallenden Niederschlag deutlich reduziert (Kem-

pe, 1977) und die terrestrische biologische Produktivität ist vernachlässigbar. Es werden weder Pollen noch autochthon produzierte Karbonate in signifikanten Gehalten in den See eingetragen.

2. *Terrestrisch- biologische Produktion; Frühjahr:* Mit der Reproduktion der Landpflanzen kommt es zur Verbreitung von Pollen, welche sich im Sediment in einem schmalen Grenzbereich zwischen dunkler und heller Lage konzentrieren.
3. *Biogen-chemisch induzierte, autochthone Karbonatfällung; Frühjahr bis Spätsommer.* Mit dem Einsetzen der Schmelzwasserströme (April-Mai) erreicht der See einerseits seinen jährlichen Höchststand, andererseits wird gelöstes freies Ca in den karbonatarmen Wasserkörper eingetragen (Kempe, 1977; Reimer *et al.*, 1992). Ein Teil des Ca wird, sichtbar als whiting², unmittelbar vor den Flußmündungen als Karbonat gefällt. Ein weiterer Anteil fällt im Laufe des Jahres als Folge steigender Übersättigung des Seewassers mit dem durch Verdunstung sinkenden Seespiegels aus (Kap. 4.2.6.2). Dieses Karbonat bildet die helle Lage einer Varve.

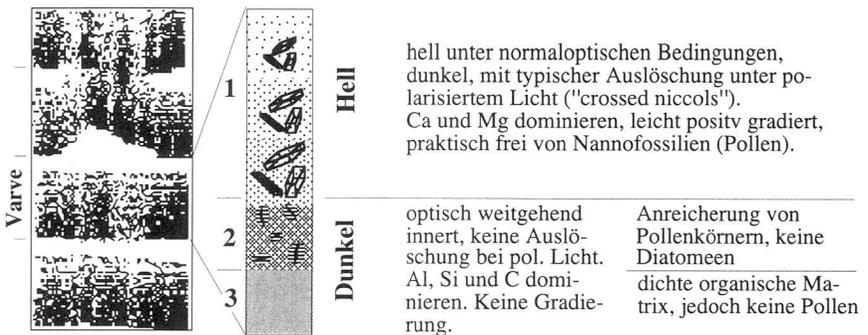


Abb. 3.6 Schema des verwendeten Varvenmodells mit den für die Anwendung bei der Varvenzählung wichtigsten Separationskriterien.

Der Jahrescharakter dieses Modells ist durch den Nachweis einer klar begrenzten Pollenlage zwischen Sommer- und Winter-Sedimentation belegt (Lotter, 1989; Lotter *et al.*, 1991). Für die Varvenzählung wird der Wechsel zwischen organischen und karbonatischen Lagen (optisch inert, bzw. aktiv unter polarisiertem Licht) als Grenzkriterium herangezogen. Pollenhorizonte sind im Dünnschliff unter dem Binokular nicht sichtbar. Die Durchschnittliche Korngröße der Mineralmatrix liegt bei 0.5-4.0 µm

² Vor allem von den Bahama Banks bekanntes Phänomen, großflächiger chemischer Karbonatfällung im Oberflächenwasser. Auf bis einige km² großen Flächen ist das Wasser zeitweise durch präzipitierende Karbonate milchig weiß gefärbt.

(Khoo *et al.*, 1978). Geochemisch ist die dunkle Lage durch die Dominanz von Al, Si und C, die Helle durch Ca und Mg charakterisiert (Landmann *et al.*, 1992)

Im Unterschied zu den biogen-chemischen Varvenmodellen für Hartwasserseen gemäßiger Breiten (Kelts & Hsü, 1978; Zolitschka, 1990) ist die Karbonatfällung im Van See in erster Linie rein chemisch, d.h. von der Ca-Konzentration sowie von der Karbonatsättigung kontrolliert und nicht von der biogenen Produktivität (Kap. 4.2.6.2). Eine Verdünnung des Seewassers durch erhöhte Niederschläge, eine verminderte Ca-Erosion oder eine reduzierte Verdunstung senken das Ionenaktivitätsprodukt für Ca-Karbonate im Hinblick auf die für eine Karbonatfällung nötige Sättigungskonzentration. Das heutige Seewasser ist jedoch so stark an Bikarbonat übersättigt, daß ein Ca-Eintrag durch die Zuflüsse ganz unterbunden werden müßte, um eine Ca-Fällung zu vermeiden. Eingetragenes Ca wird annähernd quantitativ gefällt (Reimer *et al.*, 1992). Jede Abnahme des Gesamtzuflusses senkt, bei gleichbleibender Verdunstung, den Seespiegel. Diese Konzentrationserhöhung erleichtert, vor allem in den Sommermonaten, eine Komplexbildung des Bikarbonates mit Alternativionen (Mg, Na). Ein mehrjähriges Ausbleiben einer Karbonatfällung und eine daraus folgende Unterbestimmung des Sedimentalters bei einer Auszählung der Varven kann hiernach weitgehend ausgeschlossen werden.

3.2.3 Varvenzählung (Sedimentdatierung)

Das Ergebnis der Varvenzählung, basierend auf 1568 Meßintervallen von 5 mm Länge über 166 Schriffe, ist in Abb. 3.7 zusammengestellt. Auffällig ist zunächst die systematische Variation der Sedimentationsrate. Signifikante Änderungen fallen sehr genau mit den auch makroskopisch feststellbaren Wechseln im Sedimentationsregime zusammen, wie die aus Abb. 3.2 übernommenen Grenzen (A-E) zeigen. Die mittlere Ablagerungsmächtigkeit liegt bei $0.55 \pm 0.24 \text{ mm a}^{-1}$, wobei die Sedimentation zwischen 180-580 cm (B-C) deutlich weniger fluktuiert als in den übrigen Abschnitten. Die Sedimenttiefe-Sedimentalter Kalibrationskurve ergibt sich nach einfachem Summieren der Zählungen. Das Maximalalter des durchgängig laminierten und sicher auszuzählenden Kernes beträgt 13699 a. Interpoliert man, basierend auf der mittleren Sedimentationsrate der letzten 50 cm des zählbaren Sedimentes über die unlaminierten 71 cm der Kernbasis, so folgt ein Gesamtalter des Kernes Van 90-10 von 14720 a.

Fehlerbetrachtung:

Hauptproblem bei einer Varvendatierung über sehr lange Zeiträume ist ihre Normierung gegen nur einen Fixpunkt, die Sedimentoberfläche (0 Jahre).

Bei ^{14}C AMS-Datierungen ist jeder Meßpunkt mit einem individuellen Fehler behaftet, welcher als solcher, einzeln, diskutiert werden kann (Bonani *et al.*, 1987; Hauenstein, 1994). Das Varvenalter einer bestimmten Sedimenttiefe ist hingegen immer mit dem

kumulativen Fehler aus der Summe aller vorangegangenen Meßungenauigkeiten behaftet (Lotter & Lemcke, in prep.). Um diese Unsicherheit abzuschätzen, wurde die Zählung nach einem Jahr an drei Segmenten über rund 5000 Varven wiederholt (Tab. 3.2). Die mittlere Abweichung beträgt hierbei $\pm 2.0\%$. Einen vergleichbaren Fehler (1.7%) finden Zolitschka *et al.* (1992) für die ebenfalls varvendatierte Chronologie des Holzmaars (BRD).

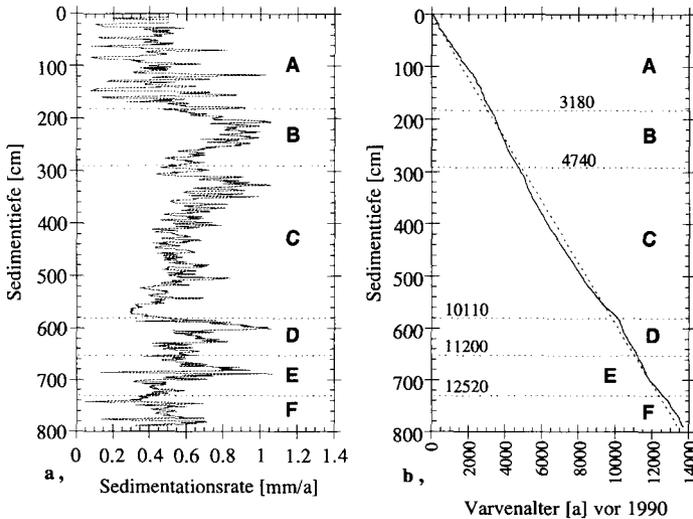


Abb. 3.7 Sedimentationsrate (a) und abgeleitetes Varvenmodellalter (b) für den Kern Van 90-10. Die Buchstaben (A-F) entsprechen den Sedimentationseinheiten nach Abb. 3.2. Die Angaben in b, definieren die Alter dieser Grenzlagen.

Tab. 3.2 Abschätzung des mittleren Varvenzählfehlers.

Seg.	abs. Tiefe [cm]	Einh. [-]	Mittel [counts/5 mm]	Stddev. [counts/5 mm]	Stddev. [%]	Jahre [a]
2c	115.8 - 199.3	A	6.97	0.12	1.7	1172 \pm 20
5	401.4 - 502.9	C	9.05	0.23	2.6	1848 \pm 48
8	648.8 - 748.3	E	9.15	0.17	1.9	1830 \pm 35
Mittel	-	-	-	0.17	2.0	-

Seg., Segment; abs. Tiefe, absolute Kerntiefe; Einh., Einheit gem. Abb. 2.2; Mittel, mittlere Anzahl von Varven je 5 mm; Stddev., Standardabweichung absolut, bzw. in Prozent; Jahre, Gesamtzahl Varven im Segment.

Eine für Varvenchronologien bisher einmalige weitere Kontrolle ermöglicht sich durch eine von Landmann *et al.* (1992, 1996) erarbeitete zweite unabhängige Zählung. Diese Messung wurde an der Referenzhälfte des Kernes Van 90-10, an separat hergestellten und korrelierten Dünnschliffen durchgeführt. Gezählt wurde hier mittels Bildanalyse durch Detektion der Hell- und Dunkelmaxima innerhalb eines Varvenzyklus.

Vergleicht man die jeweilige Datierung der Segmentenden, so zeigt sich grundsätzlich eine gute Übereinstimmung der absoluten Alter. Die mittlere Abweichung beträgt $\pm 1.3\%$ (Tab. 3.3).

Tab. 3.3 Vergleich der Varvenzählung dieser Arbeit (Kern Van 90-10) mit einer unabhängig durchgeführten Zählung (separater Dünnschliffsatz³ sowie separate Korrelation) an der Referenzhälfte des Kernes Van 90-10 durch Landmann *et al.* (1996). Angegeben ist jeweils das Alter für das Ende eines Segmentes.

Ende Seg.	diese Arbeit	Landmann <i>et al.</i>	Diff.	Fehler
	[a]	[a]	[a]	[%]
2c	3461	3300	+161	± 2.4
3	4838	4660	+178	± 1.3
4	6283	6220	+63	± 0.5
5	8138	8305	-167	± 1.0
6	10383	10560	-179	± 0.9
7	11124	11305	-181	± 0.8
8	12984	13480	-496	± 1.9
Mittel		-	-	± 1.3

Auffallend sind jedoch eine beträchtliche Differenz von 161 a am Ende des Segmentes 2c, für die sich keine Erklärung finden läßt, sowie die sprunghaft erhöhten Alter, wie sie Landmann *et al.* (1992) für die Zählung der Segmente 4, 5 und 8 angeben. So beträgt die Differenz für die Segmente 3, 6 und 7, die als sehr gut strukturiert beschrieben wurden (Abb. 3.2), lediglich 0.7% (31 Jahre bei 4360 gezählten Varven). Die sehr gleichförmig laminierten, doch weniger klar ausgebildeten Abschnitte der Segmente 4 und 5 divergieren dagegen um rund 10% (345 Jahre bei 3472 gezählten Varven), sowie um rund 15% für Segment 8. Die exzellente Übereinstimmung der Ergebnisse für die klar strukturierten mikrorutschungsfreien Sequenzen deutet in den übrigen Abschnitten auf vor allem systematisch bedingte Fehler beim Zählvorgang und nicht bei der Korrelation der Einzelschliffe hin. So wird eine rein Grauwert orientierte Bildanalyse

³ Im Gegensatz zur hier verwendeten Azeton/Harz-Methode (Anh. 4.2) wurde der bei Landmann *et al.* (1996) verwendete Schliffsatz nach der Trockensediment/Harz-Methode erstellt. Das Sediment wird zunächst gefriergetrocknet und dann in Araldit eingebettet. Ebenfalls ist die Standard-schliffgröße (24x48 mm) deutlich kürzer als die in dieser Arbeit verwendeten Schliffe (50x76 mm) wodurch mehr Anschlußkorrelationen nötig werden.

insbesondere die sehr homogenen, kontrastarmen Segmente möglicherweise überbewerten. Speziell in diesen Abschnitten wird die Kontrastverstärkung und Filterung der Grauwertrohdaten bzw. deren Transformation in zählbare Grauwertmaxima zum Problem. Landmann *et al.* (1992) gibt hierfür ein Fehlerpotential von bis zu 10% an.

Trägt man der Abweichung dieser bearbeiterabhängigen Zählung der Einzelsegmente Rechnung, ergibt sich ein Gesamtfehler für die Varvenzählung von $\pm 2.9\%$. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Varvendatierung ergibt sich somit ein Alter von 13699 ± 397 a für die Basis des durchgängig laminierten Sedimentes, bzw. ein Alter von 14720 ± 426 a für den Gesamtkern.

Anmerkung zur Nomenklatur

Werden keine weiteren Angaben gemacht, beziehen sich alle im folgenden angegebenen Alter auf die oben diskutierte Varvendatierung. Jahresangaben werden übersichtshalber nur mit der Einheit [a] versehen. Ein beispielsweise auf 4200 a datiertes Ereignis fand demgemäß 4200 *reale* oder *Kalenderjahre* vor 1990, dem Beginn der Van See Varvenzählung, statt.

3.3 Gesamtsedimenteintrag in den Van See

3.3.1 Der Sedimentfluß

Die Sedimentationsrate (Tab. 3.2) allein ist kein hinreichendes Maß zur Abschätzung einer Änderung im Sedimenteintrag, da letzteres durch Schwankungen im Porenwassergehalt beeinflusst wird. Der Gesamtsedimenteintrag eines Jahres (Sedimentfluß) berechnet sich aus der Gleichung:

$$F_{sed} = (1 - \Phi) \cdot \rho_{ds} \cdot \Gamma_{sed} \quad (3.2)$$

Hierbei sind: F_{sed} der Sedimentfluß [$\text{g m}^{-2}\text{a}^{-1}$], ρ_{ds} die Trockensedimentdichte [g m^{-3}], Φ die Porosität und Γ_{sed} die Sedimentationsrate [m a^{-1}].

Der Einfluß des Wassergehaltes auf den Sedimentfluß zeigt sich in den Van See Sedimenten vor allem in den Einheiten **B** und **C**. Die Zunahme der Varvenmächtigkeiten resultiert in diesen Abschnitten ausschließlich aus einer erhöhten Porosität des abgelagerten Materials, nicht auf einer Zunahme der Partikelmenge (Abb. 4.1).

Zusammengefaßt bleibt der Sedimenteintrag nach dem Übergang von **D** \rightarrow **C** in etwa konstant, mit einem Mittel von $185 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Abweichende, etwa einen Faktor 2 höhere Akkumulationsraten ($360 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$) finden sich zwischen 11800-10460 a. Insbesondere am Übergang zwischen den bisher nur makroskopisch definierten Sedimentationseinheiten werden Maximalwerte bis $700 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ erreicht. Dabei steigt der Sedimentfluß vor den Grenzen **E** \rightarrow **D**, **D** \rightarrow **C** und **C** \rightarrow **B** über jeweils 400-600 a an und kollabiert dann, nach dem Übergang, innerhalb weniger Jahrzehnte ("Sägezahnstruktur").

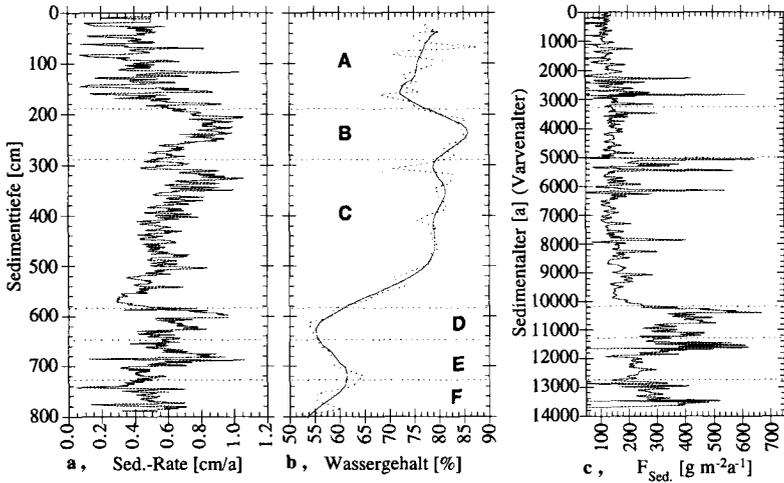


Abb. 3.8 Sedimentationsrate, Wassergehalt und daraus abgeleiteter Sedimentfluß für den Kern Van 90-10. Mit Ausnahme der Wassergehaltskurve (ausgezogene Linie; Butterworth Tiefpaßfilter) sind alle Graphen ungeglättet. Rohdaten der Wassergehalte aus Kempe & Konuk (1990).

Der sehr geringe Sedimentfluß des Van Sees ist charakteristisch für große, überwiegend autochthon kontrollierte, limnische oder kleinere marine Systeme. Castagnoli *et al.* (1995) bestimmten im Mittelmeer, für das Thyrrhenisches Becken $53 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ sowie $294 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ für den Golf von Taranto. Im Profundal des salinen Pyramid Lake (USA) sedimentieren rund $140 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ (Lebo *et al.*, 1994). Bereits deutlich höhere Werte geben Rosa (1985) sowie Charlton & Lean (1987) für den nordamerikanischen Ontario, bzw. Erie See an ($360 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ bis $800 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$). Für die Profundalflächen der sehr gut untersuchten Seen des schweizerischen Mittellandes findet man Flußraten von $340 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ bis $>1600 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Werte über $1000 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ gehen dabei auf einen dominierenden *allochthonen Sedimenteintrag* oder, in hocheutrophen System, auf eine *intensive Produktion organischer Substanz*, begleitet von der Bildung autochthoner Karbonate, zurück (Sturm *et al.*, 1982; Bloesch & Evans, 1982; Gunten *et al.*, 1987; Wan *et al.*, 1987; Lemcke, 1992; Fischer, 1996).

3.3.2 Interpretation des Sedimentflux und eine Arbeitshypothese

Einleitend wurde postuliert, daß über Fluktuationen der Sedimentationsrate unmittelbar Änderungen in der Umwelt widerspiegelt werden. Nach Abb. 3.8c ist, übereinstimmend mit der qualitativen Sedimentbeschreibung, ein einschneidender klima-

tischer Wechsel vor allem zwischen 11200-10110 a angezeigt. *Welche Prozesse sind nun in der Lage den Sedimentfluß maßgeblich zu modulieren?*

Gletscheraktivität. Viele Hochlagen der den Van See einschließenden Gebirge sind oder waren vergletschert (Schweizer, 1975). Erosion im Zuge von Gletschertrans- bzw. Gletscherregressionen im Einzugsgebiet ist ein wesentlicher Faktor für die Partikelkonzentration in den Zuflüssen proglazialer Seen (Bogen, 1988; Church & Slymaker, 1989). Verstärkt wird dieser Prozeß durch eine allgemein abnehmende Vegetationsbedeckung mit der Freilegung unverfestigter Böden bei abnehmenden Temperaturen (Kirkby & Morgan, 1980). Leemann (1993) findet für die Engadiner Seen (Schweiz) eine Zunahme des Sedimentflusses um mehrere Größenordnungen, sobald ihr Einzugsgebiet unter glazialen Einfluß gerät. Die Erosionsrate ist dabei unmittelbar an die Größe des vergletscherten Gebietes gekoppelt (Boulton, 1979; Hallet, 1979). Als typisch für den Mineralbestand glazialer Schmelzwassersuspensionen werden neben Ton vor allem große Mengen an Silt, insbesondere Quarzminerale, beschrieben (Anderson, 1978; Small, 1987; vgl. Kap. 4.3.1).

Zunehmende Produktivität, gekoppelt mit einer *biogen- oder chemisch induzierten Karbonatfällung* (z.B. Kelts & Hsü, 1978). Eine homogene Karbonatpräzipitation im Zuge steigender Übersättigung (z.B. Kunz, 1982) während einer Seespiegelsenkung oder die Zumischung Ca-reicher Wässer (Kap. 4.6.1) erhöhen den autochthonen Sedimentfluß. Mit einer Seespiegelsenkung steht zudem ein beträchtliches Areal unverfestigter, leicht mobilisierbarer Partikel für eine Resedimentation zu Verfügung.

Faßt man zusammen, können für die Erhöhung der Sedimentationsrate in **D** mehrere Arbeitshypothesen formuliert werden:

Das Anwachsen bzw. das Erreichen maximaler Sedimentationsraten definiert,

- a, einen *Seespiegeltiefstand* mit maximaler autochthoner Karbonatpräzipitation (homogen), *oder*
- b, Phasen *maximaler Produktivität* mit einer Akkumulation von organischem Kohlenstoff und erhöhter Karbonatpräzipitation (heterogen), *oder*
- c, eine zunehmende *Vergletscherung* des Einzugsgebietes als Folge verstärkter Erosion.

Im Folgenden wird eine Reihe von mineralogischen und geochemischen Parametern im Detail diskutiert, um diese Hypothesen zu überprüfen. Zusätzliche Proxy werden evaluiert um Klimaänderungen nicht nur im Bereich zwischen 11200-10110 a - dem Abschnitt deutlich erhöhter Sedimentflüsse im Van See - sondern über den gesamten Zeitabschnitt von 14720 a zu detektieren und zu interpretieren.

Kapitel 4

Geochemische Tracer

4.1 Grundlagen

Zentrales Anliegen dieser Arbeit ist die Rekonstruktion von Umwelt- bzw. Klima- wechselln im Verlauf der Zeit. Ziel muß es somit sein, Parameter (Proxy) zu evaluieren, die einerseits sensitiv genug sind, solche 4nderungen zu detektieren, und es andererseits erlauben, die Gre und Richtung eines solchen Wandels zu beschreiben. Die Definition solcher Proxy konzentriert sich dabei schwerpunktm4ig auf Sedimentabschnitte mit ausgepr4gten Gradienten. Nach der qualitativen Sedimentbeschreibung sowie den Messungen der Sedimentationsraten in Kap. 3 hebt sich hier vor allem die intensiv gef4rbbte Einheit **D** hervor (Abb. 3.2). Als Konsequenz wurde das Sediment im Abschnitt **D** und dessen 4bergangsbereiche durchg4ngig mit einer Auflösung kleiner 18 a beprobt und analysiert (Standard im 4brigen Kern: <180 a).

Allgemein sind bei der Verwendung von Seesedimenten zur Klimarekonstruktion grunds4tzlich zwei Mechanismen des Sedimenteintrages zu unterscheiden. Jede Ver4nderung im Einzugsgebiet, sei sie klimatisch oder durch anthropogene Eingriffe bedingt, 4ndert das Erosionspotential und damit den *allochthonen* Eintrag in den See. Dies gilt sowohl für den Eintrag partikul4rer als auch gelöster Stoffe (z.B. Reineck & Singh, 1975; Jones & Bowser, 1978).

Art und Menge des allochthonen Ioneneintrags sowie die spezifische seephysikalische und seebiologische Situation kontrollieren die *autochthone* Sedimentbildung. Neben der Produktion von Biomasse (z.B. Ohle, 1952, 1962; Schneider *et al.*, 1990) ist dies vor allem die Bildung von Karbonaten (Kelts & Hs, 1978). Wesentliche Umweltparameter wie Temperatur und Salinit4t werden hierbei unmittelbar im Mineral gespeichert, z.B. 4ber dessen Isotopensignatur oder Anteil an den im Kristallgitter inkorporierten Fremdionen (Kelts & Talbot, 1990, sowie die dort angegebene Literatur).

Aufgrund der sehr geringen mittleren Korngre der Van See Sedimente können die autochthonen Karbonatanteile nicht separiert werden. Alle Messungen wurden an Gesamtsedimentproben durchgeführt. Für eine Auswertung ist es deshalb wesentlich, den Anteil an allochthonem Karbonat im Sediment, bzw. dessen Variation zu kennen, um

die Größe einer allochthonen Fremdmodulation auf das im autochthonen Karbonat enthaltene Umweltsignal abschätzen zu können.

Gegenstand und Ziel des folgenden Kapitels ist es somit,

- a, wesentliche Minerale und geochemische Hauptelemente des Van See Sedimentes in Abhängigkeit der Zeit zu analysieren sowie deren jeweilige Stoffflüsse zu berechnen;
- b, die Variationen allochthoner geochemischer und mineralogischer Tracer wie Quarz (Qz) oder Aluminium (Al) zu diskutieren, um mögliche Änderungen in der Erosionsgeschichte des Einzugsgebietes aufzuzeigen;
- c, vor dem Hintergrund eines bekannten allochthonen Sedimenteintrages (vgl. b), den Anteil an autochthonem Karbonat abzuschätzen. Autochthone Karbonate werden jährlich im See gebildet und sind der wesentliche "Datenträger" für Paläoklimainformationen im Van See, sei es über ihre $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur (Kap. 5) oder ihre Spurenmetallkonzentration (Kap. 4). Grundlage für die Interpretation dieser Meßgrößen ist das Verständnis des Karbonatfällungsmechanismus im Van See;
- d, zu untersuchen, inwieweit der salinitätsabhängige Einbau von Strontium (Sr) und Magnesium (Mg) in autochthone Karbonate des Van Sees z.B. als Seespiegelproxy eingesetzt werden kann. Ziel ist auch, neben Pollenanalysen (Kap. 6) und stabilen Isotopen (Kap. 5), eine dritte unabhängige Klimaproxy-Gruppe verfügbar zu machen.

4.2 Geochemisch-mineralogische Analytik

4.2.1 Mineralgehalte ohne Tonminerale

Insgesamt 399 Proben ("smear slides") wurden röntgendiffraktometrisch analysiert. Neben Phyllosilikaten dominieren Quarz (Qz), Calcit (Cc) und Aragonit (Ara) den Mineralbestand im profundalen Van See Sediment (Abb. 4.2). Feldspäte, vor allem Plagioklase, liegen bereits nahe der Nachweisgrenze, d.h. übersteigen kaum einen Gehalt von 5 Gew.%. Der separat untersuchte Tonmineralbestand setzt sich vor allem aus Wechsellagerungs-Tonen (Illit-Montmorillonit) zusammen (Kap. 4.2.2).

Mit Ausnahme des Zeitabschnittes zwischen etwa 11650-19460 a (Einheit D, in Abb. 3.2) können in keiner Probe signifikante Anteile an Mg-Karbonaten (MgCc) nachgewiesen werden. Während dieser Zeit finden sich schlecht kristallisierte Mg-Karbonate der Mischreihe $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - MgCO_3 neben weitgehend Mg-freien Calciten (Mg-Gehalt um 4,9 mol.%). Es gibt keine homogene Mischung zwischen den Endgliedern CaCO_3 und MgCO_3 , die sich in einer Verschiebung des Hauptröntgenreflexes für Calcit manifestieren würde (Cc_{104} 29.406° 2 θ ; Abb. 4.1c).

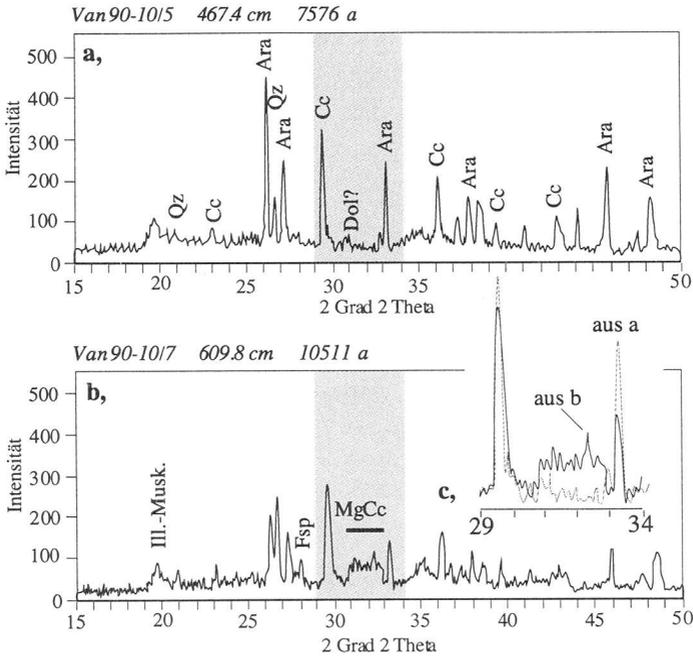


Abb. 4.1 Exemplarische Röntgendiffraktogramme ("smear slides"). **a**, Standardsituation, Mg-Karbonate nahe der Nachweisgrenze; **b**, typisch zwischen 11650 -10460 a; Peaks der $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - MgCO_3 -Mischreihe, Mg-Mineralen treten neben Calciten auf; **c**, Detail.

Die Quantifizierung von Qz, Cc und Ara beruht auf einer Normierung ihrer Intensitäten gegen einen internen Standard. Eicht man gegen den aus Coulometermessungen bekannten Gesamtkarbonatgehalt ($\text{PIC}_{\text{Coul.}}$), müssen, nach Gl. (4.1), die Peaks aller Karbonatvarietäten eindeutig auswertbar sein.

$$C_{\text{Min}} = \frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Std 1}} + I_{\text{Std 2}} + \dots + I_{\text{Std } i}} \cdot C_{\Sigma \text{Std}} \cdot \Psi \quad (4.1)$$

C, Konzentration [g kg^{-1}]; I Peakhöhe; Ψ , Absorptionskoeffizient, Indizes: Min, zu quantifizierendes Mineral; Std_i mineralische Varietät des Standards. ΣStd , Gesamtkohlenstoffgehalt aller Varietäten des Standards [g kg^{-1}]. Modifiziert nach Behbehani (1987).

Diese Bedingung ist zwischen 11650-10460 a nur für Ara und Cc, aufgrund der schlechten Kristallinität jedoch nicht für die Mg-Karbonate erfüllt. Für $C_{\Sigma \text{Std}}$ in Gl. 4.1 wurde daher nicht $\text{PIC}_{\text{Coul.}}$ eingesetzt, welches die Mg-Karbonate einschließt, sondern der aus dem Ca-Gehalt der Sedimente errechnete Karbonatgehalt (PIC_{Ca} ; vgl. Kap.

4.2.6). Da Aragonit kein Mg in sein Gitter einbaut (Füchtbauer & Richter, 1978) und die gefundenen Calcite nur sehr geringe Mg-Gehalte aufweisen, können die Hauptreflexe dieser Minerale gegen PIC_{Ca} als interner Standard eingesetzt werden ($\Sigma Std = PIC_{Ca}$, $I_{Std1} = I_{Ara}$, $I_{Std2} = I_{Cc}$).

Die Bedeutung dieser Unterscheidung (PIC_{Ca} oder PIC_{Coul} als Wert für den Standard) veranschaulicht Abb. 4.2. So führt eine Quantifizierung basierend auf PIC_{Coul} zu einer deutlichen Überbewertung von Cc und Ara, vor allem in Einheit D. In den verbleibenden Sedimentabschnitten ist das Ergebnis, unabhängig von der Wahl des Standards (PIC_{Coul} oder PIC_{Ca}), hingegen nahezu identisch.

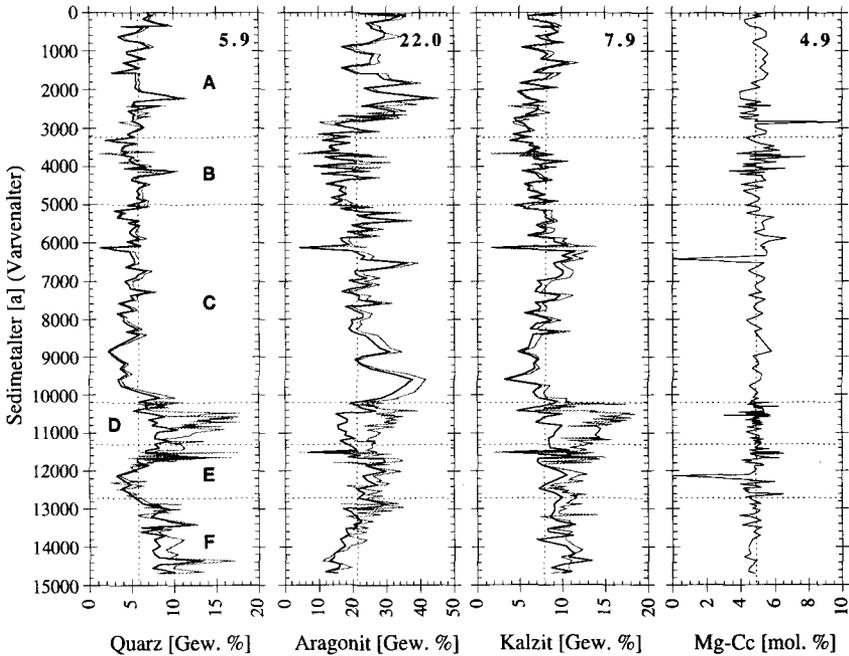


Abb. 4.2 Kern Van 90-10: Mineralgehalte, Hauptkomponenten einer röntgendiffraktometrischen Analyse ("smear slides"). Schwarz: Bestimmung basierend auf PIC_{Ca} ; oben rechts: Mittelwert über die Zeitreihe; Grau: Bestimmung basierend auf PIC_{Coul} .

Im Einzelnen zeigt sich, daß der Anteil des rein allochthon ins Sediment eingetragenen Qz über die letzten 10460 a praktisch stabil (5.4 ± 1.7 Gew.%) geblieben ist. Lediglich

zwischen 11650 a und 10460 a erhöht sich der Qz-Anteil um etwa 2.5 Gew.% auf 7.9 ± 1.4 Gew.%, was in etwa den Gehalten der Kernbasis entspricht (Einheit F).

Der zeitliche Verlauf des Calcitanteils zeigt ebenfalls ein nur sehr geringes Rauschen (7.9 ± 1.9 Gew.%), ist jedoch, in deutlichem Unterschied zum Qz, für die Zeit nach 10460 a schwach moduliert. Maxima finden sich etwa bei 0 a und 6400 a, die entsprechenden Minima bei 3200 a und 9600 a. Ein Plateau erhöhter Cc-Werte wie es für die Qz-Sedimentation zwischen 11650-10460 a charakteristisch ist, kann nicht nachgewiesen werden. Der Cc-Anteil bleibt hier annähernd konstant. Der Ursprungsort oder die Bildungsbedingungen der Calcite müssen dabei identisch, bzw. über die Zeit äußerst konstant geblieben sein. Ihr Mg-Gehalt, abhängig vom Entstehungsort, ist mit 4.9 ± 0.8 mol.% sehr gleichförmig. Dieser Wert entspricht in etwa der mittleren Meerwasserzusammensetzung von 5.16 mol.% (Füchtbauer & Richter, 1988).

Mit einer Variabilitätsbreite von annähernd 400% (4.2-42.8 Gew.%) ist Aragonit die reaktivste Sedimentkomponente. Ausgeprägte Minima finden sich zwischen 10460 a und 11650 a (D) und zwischen 3000 a und 5000 a (B). Das mittlere Ara/Cc-Verhältnis beträgt 3.1:1.

4.2.2 Tonmineralbestand

Aus je 5 Proben der Einheiten A bis F wurde die Fraktion kleiner $2 \mu\text{m}$ extrahiert und Textur-Tonmineralpräparate hergestellt (Abb. 4.3).

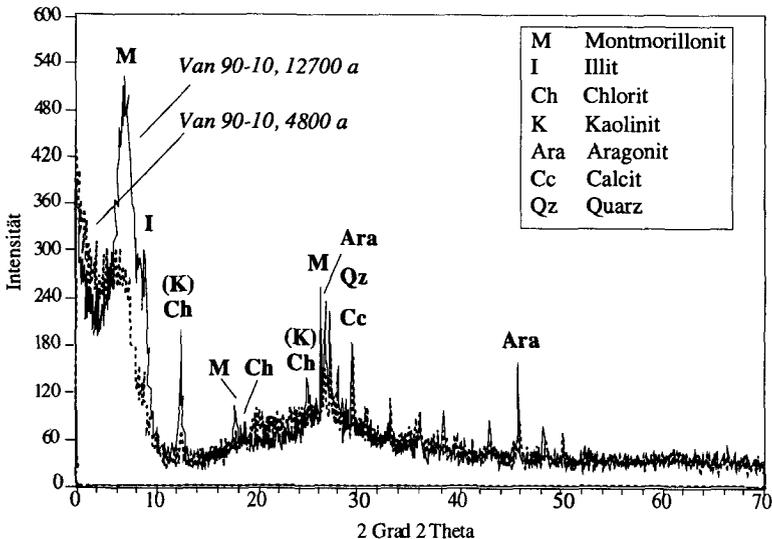


Abb. 4.3 Exemplarische Röntgendiffraktogramme von Van See Texturpräparaten.

Als Problem für die Analytik und Interpretation erweist sich der hohe Anteil an mikrokristallinem Karbonat (Kap. 4.2.3) und Quarz, die nicht von der Tonfraktion getrennt werden konnten und für den relativ hohen Untergrund verantwortlich sind. Montmorillonit-Illit-Wechselagerungen mit Schichtabständen zwischen 14Å und 21Å dominieren den Tonmineralbestand. Daneben finden sich, in wechselnden Konzentrationen, zusätzlich Chlorite, als Illit-Chlorit- bzw. Montmorillonit-Chlorit-Varietäten.

4.2.3 *REM-Analytik*

Basierend auf REM-Analysen können nur geringe Unterschiede in der Morphologie des Tonmineralbestandes ausgemacht werden (vgl. Kap. 4.2.2). Sowohl Korngröße (2-4 µm) als auch Textur bleiben über die Zeit nahezu unverändert. In jeweils verschiedenen Modifikationen liegen dagegen die Karbonatminerale vor:

- a, In Proben älter als etwa 11200 a dominieren Tonminerale. Innerhalb der Karbonatfraktion herrschen Aragonite mit deutlich ausgebildeten, nur gering untereinander verwachsenen Einzelkristallen (<1 µm) vor.
- b, In Proben zwischen etwa 11200 a und 10400 a finden sich neben Aragoniten zunehmend Calcitthomboeder (um 50 nm), die zu einzelnen Clustern (0.5-1.0 µm) verwachsen sind. Diese erscheinen solitär oder auf Tonmineraloberflächen aufgewachsen.
- c, In Proben, die jünger als 10400 a sind, treten die Calcitcluster zurück. Die Karbonatkorngröße (Ara und Cc) liegt mit 1-2 µm deutlich über den Werten älterer Proben.

Alle Karbonatkristalle erscheinen ideomorph kristallisiert. Gerundete Formen, die auf einen längeren Transport schließen lassen, fehlen. Sie unterscheiden sich damit deutlich von 2-5µm großen detritischen Karbonaten, wie sie Müller & Landmann (1992) für die Strandterrassen des Engil (Güselu) beschreiben. Eine durchschnittliche Korngröße von unter 2 µm entspricht nach Kunz (1984) den Erwartungen für rein chemisch nukleierte Karbonate. Dies ist konsistent mit dem völligen Fehlen von Ostrakoden- oder Coccolithenschalen, wie sie für die Terrassenkarbonate typisch sind (Veleton, 1978) und deren Bruchstücke als Nukleierungskeim dienen könnten (heterogene Karbonatnukleierung). Die Korngröße nimmt mit zunehmender Präzipitationsrate ab (Stumm, 1992; Raidt & Koschel, 1993). Die nur max. 1 µm großen Calcitcluster, wie sie um 10460 a gefunden werden, indizieren damit unter allen untersuchten Proben den Zeitabschnitt maximaler Ca-Übersättigung des Bildungsmilieus.

Korngrößen unter 100 nm liegen im Bereich des Auflösungsvermögens des verfügbaren REM, so daß nicht eindeutig beurteilt werden kann, inwieweit einzelne Karbonatcluster auf Tonmineraloberflächen aufgewachsen und damit authigen entstanden sind. Eine zusätzliche, syngenetische Karbonatbildung kann damit für den Zeitabschnitt zwischen 11200-10400 a nicht ausgeschlossen werden.

Diatomeen konnten nur in Verbindung mit Tuff- oder Aschelagen oder in Tiefenstufen entsprechend einem Sedimentalter von rund 5000 a nachgewiesen werden. Die hohe Si-Sättigung im Porenraum vulkanischer Tufflagen puffert eine Auflösung von Diatomeenschalen im siliziumaggressiven Van See Wasser (pH 9.81). Aufgrund der geringen Probenichte kann letztlich jedoch nicht entschieden werden, ob die Anreicherung auf bessere Lebensbedingungen (höherer Input) oder bessere Erhaltungsbedingungen (niedrigerer pH) zurückzuführen sind. Alle nachzuweisenden Arten, *Cyclotella caspia*, *Rhopalodia musculus*, *Rhopalodia gibberula* var. *musculus*, *Rhopalodia gibberula* var. *producta* und *Nitzschia*_{1,3} entstammen einem deutlich salinen Milieu.

4.2.4 Kohlenstoff und Stickstoff

Hinsichtlich des durch organische Prozesse verursachten Sedimentinputs wurde für den Van See die Akkumulation von Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt (Abb. 4.4).

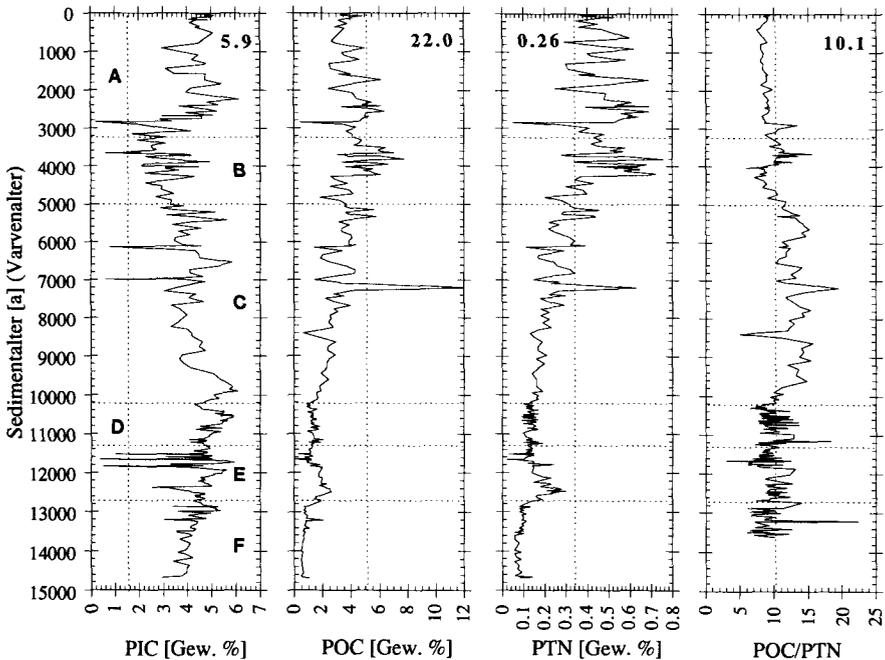


Abb. 4.4 PIC (particular inorganic carbon), POC (particular organic carbon) und PTN (particular total nitrogen) sowie POC/PTN-Verhältnis im Kern Van 90-10. Zahl oberer Rand: Mittelwert über den Datensatz.

Variationen in der Akkumulation von organischem Kohlenstoff (*particular organic carbon*, POC) sowie organischem Stickstoff, gemessen als PTN (*particular total nitrogen*), spiegeln Änderungen der Produktivität oder des Respirationsvermögens (Oxidationspotential) eines Sees wider (Tilzer *et al.*, 1981; Niessen, 1987; Schneider *et al.*, 1990). In Hartwasserseen gemäßigter Breiten ist der PIC (*particular inorganic carbon*)-Gehalt eng mit der Produktivität verknüpft. Einer Zunahme der Algenbiomasse folgt ein Anwachsen autochthoner biogener Karbonatfällung, die im Sediment mit erhöhten PIC (*particular inorganic carbon*)-Gehalten nachzuweisen ist (Kunz, 1983; Sturm, 1984; Stabel, 1986; Lemcke, 1992).

Fortlaufender Korrelationskoeffizient (running correlation coefficient, RCC)

Die Berechnung eines fortlaufenden Korrelationskoeffizienten erlaubt es, Änderungen in der gegenseitigen Abhängigkeit zweier Datensätze anschaulich darzustellen (Dean & Anderson, 1974).

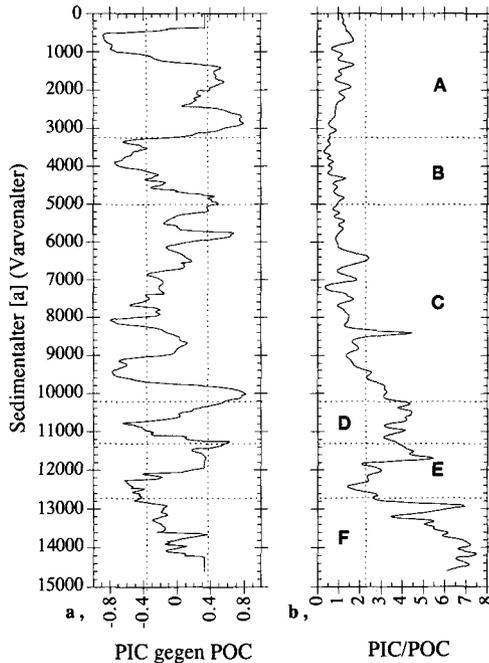


Abb. 4.5 *a*, Fortlaufender Korrelationskoeffizient (RCC). Alle Rohdaten sind auf 20 a interpoliert. Zeitintervall des Korrelationsfensters: 800 a (40 Punkte). Für alle Abschnitte, die ein Ergebnis größer oder kleiner als den Testwert (vertikale Linien) von ± 0.3934 ($\alpha = 0.01$; Murdoch & Barnes, 1986) liefern, ist die Korrelation signifikant. *b*, PIC/POC-Verhältnis.

Für die Berechnung wird ein Zeitintervall $[t_i, t_{i+x}]$ des Umfanges x ("Fenster") definiert, über das ein Korrelationskoeffizient (r) berechnet wird. Nach jeder Berechnung wird das Intervall um einen Zeitschritt $[t_{i+1}; t_{(i+x)+1}]$ verschoben, bis die gesamte Zeitreihe bearbeitet ist. Die Größe des maximal erreichten Korrelationskoeffizienten nähert sich dabei mit zunehmender Intervallgröße dem für eine Korrelation über den gesamten Datensatz gültigen Wert.

Wendet man eine solche Korrelationsanalyse (RCC) auf die in Abb. 4.4 zusammengestellten Meßdaten an, läßt sich kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Akkumulation von organischem Kohlenstoff (Primärproduktion) und der Intensität der Karbonatsedimentation nachweisen (Abb. 4.5a). Im Gegenteil: Einer maximalen POC-Akkumulation stehen minimale PIC-Fluxe gegenüber (Abb. 4.5b). Der durch Nipkow (1921), Rossknecht (1977), Sturm *et al.* (1982) oder Niessen & Sturm (1987) beschriebene Prozeß einer durch Primärproduktion induzierten Calcitpräzipitation ist, aus sedimentologischer Sicht, *nicht* auf das Karbonatfällungsregime des Van Sees übertragbar.

Das Verhältnis zwischen POC und PTN ermöglicht nach Meyers & Ishiwatari (1993) Aussagen über den Ursprung der organischen Substanz im Sediment. Charakteristische POC/PTN-Verhältnisse liegen für aquatische Photoautotrophe zwischen 4 und 10, für terrestrische Pflanzen über 20 (Golterman, 1984; Hanselmann, 1989). Nach Laczko (1988) erreicht der frühdiagenetische PIC-Abbau durch Transformation in bakterielle Biomasse oder durch CO_2 -Mineralisation unter aeroben Bedingungen maximal etwa 60% der Bruttosedimentation. Einmal sedimentiert, bleibt das Verhältnis stabil (Meyers, 1994). Selbst bei Annahme einer maximalen C-Respiration wird, bei einem POC/PTN-Mittelwert von 9.9 (Abb. 4.4), das C-Reservoir der Van See Sedimente überwiegend durch aquatische Organismen dominiert. Lediglich für den Zeitabschnitt zwischen 9600-5800 a kann ein erhöhter allochthoner, terrestrischer Anteil am organischen Material postuliert werden.

Die POC, (PTN)-Fluxe betragen seit etwa 11800 a rund $4.4 (0.4) \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Dieser Wert wird nur zwischen 4220-2000 a signifikant überschritten ($8.1/0.8 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$). Bei einer Resorption von max. 60% resultiert eine mittlere POC-Bruttosedimentation von $11 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ bzw. maximal $20 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Auf heutige Bedingungen übertragen, liegt damit die Produktivität des Van Sees, außer im oben genannten Zeitabschnitt, immer unter dem von Wüest *et al.* (1992) aufgestellten Grenzkriterium für aerobes Tiefenwasser bei nicht vollständiger Zirkulation von $15 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ für eine POC-Bruttosedimentation.

4.2.5 Elemente I: HF-Vollaufschlüsse

Das Interpretationspotential von (naß-)chemischen Sedimentanalysen variiert mit der Art und Stärke des verwendeten Aufschlusses. Al, Ti und Na sind Indikatoren eines allochthonen Sedimenteintrages (z.B. in Feldspäten, Tonmineralen) und sehr stabil im

Silikatgitter der jeweiligen Minerale gebunden. Um auch diese Elemente quantitativ zu erfassen, wurden 256 Proben über einen HF-Vollaufschluß ($\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$; Kap. A.4.6.1) gelöst. Alle mineralischen Verbindungen werden hierbei in Lösung gebracht. Bei der Interpretation der auch in leicht löslichen Phasen gebundenen Elemente, wie Ca, Mg, Sr, in Karbonaten, oder Fe, Mn, als Oxyde und Hydroxide, muß diese Aufschlußcharakteristik berücksichtigt werden. Detritische Komponenten können autochthon oder authigen kontrollierte Elementakkumulationen, z.B. durch Oxidation/Reduktion von Fe-Verbindungen, maskieren.

4.2.5.1 Al, Ti, K, Na: Elemente detritischer Minerale

Nach Abzug des Anteils der mineralischen Hauptkomponenten Aragonit, Calcit und Quarz vom Gesamtsedimentflux verbleibt ein "Rest" von rund 64% (Mittelwert).

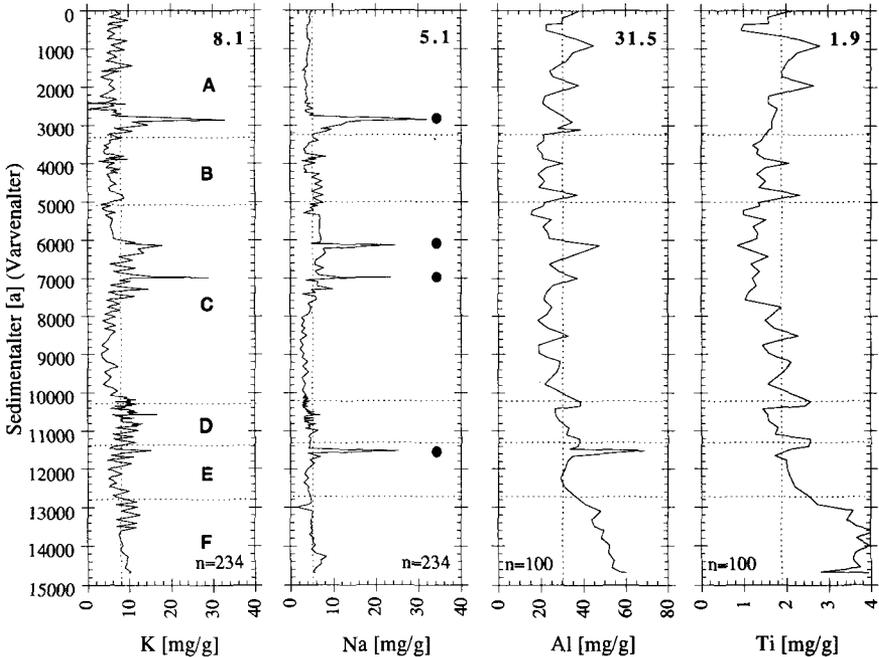


Abb. 4.6 Kern Van 90-10: K, Na, Al und Ti-Elementgehalte nach HF-Vollaufschluß. Zahl oberer Rand: Mittelwert über den Datensatz; n, Anzahl Meßpunkte. Punkte: Niveau von Tuff oder Aschelagen.

Dieser Anteil setzt sich, neben organischen Komponenten (Kap. 4.2.4) vor allem aus Tonmineralen zusammen. Da der Gehalt an weiteren silikatischen Klastika, neben

Quarz, 5 Gew.% nicht übersteigt (Kap. 4.2.1; auch Khoo *et al.*, 1978), kann der Al-Gehalt des Sedimentes als Tracer einer Tonmineralakkumulation eingesetzt werden. Al ist neben Si Hauptkomponente, mit für Illite bzw. Montmorillonite typischen Gehalten zwischen 13.8 Gew.% und 9.0 Gew.% (Wedepohl, 1967; Möller, 1986). Im Unterschied zu den meisten weiteren assoziierten Metallen substituiert Al in die Tetraederposition der mineralischen Silikatgitter und ist daher gegenüber syngenetischen Ionenaustauschprozessen stabil. Dies läßt sich auf Ti, das höchstangereicherte Spurenmetall der genannten Tone, übertragen (Jasmund & Lagaly, 1993).

Aufgrund der Kernbeschreibung und REM-Analytik werden erhöhte Tonmineralanteile vor allem an der Kernbasis erwartet. Dies findet sich in den hohen Al- und Ti-Konzentrationen der Einheit F bestätigt (Abb. 4.6). Mit dem Einsetzen durchgängig gearvter Sedimente stabilisieren sich die Gehalte. Die Mittelwerte von 31.5 mg g^{-1} und 1.9 mg g^{-1} für Al und Ti werden lediglich in den Einheiten C und B unterschritten.

Die K- und Na-Stratigraphie zeichnet die Anreicherung vulkanischer Minerale, bzw. die Niveaus einzelner Tufflagen nach. K ist in Illiten das häufigste Nebengemengteil (etwa 7.1 Gew.%. Es kann zudem auf *Phillipsite*, $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und *Sandimineralen*, $(\text{Na},\text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, zurückgeführt werden. Na findet sich in *Natrolithen*, $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Zeolithe als auch Alkalifeldspäte sind charakteristisch für die Verwitterung jungvulkanischer Gesteine (Möller, 1986; Matthes, 1987).

4.2.5.2 Fe, Mn: Elementindikatoren für die Redoxsituation

Im langjährigen Mittel entspricht der Verlauf der Fe- und Mn-Verteilung derjenigen von Al und Ti (Abb. 4.7). Fe ist zu bedeutenden Anteilen an Tonminerale gebunden (Tipping *et al.*, 1982; Hilton *et al.*, 1986) und erklärt so eine simultane Abnahme von Fe, Al und Ti in Einheit F und deren tendenzielle Zunahme in A. An Tonminerale oder weitere silikatische Klastika gebundenes Fe und Mn wird schnell sedimentiert und ist authigenen Austauschprozessen nicht verfügbar (Davison, 1993).

Die relative Mn-Anreicherung zwischen etwa 12100-10800 a sowie die überproportionale Mn-Akkumulation nach 3220 a werden daher auf veränderte Redoxbedingungen im Sediment-Wasser-Interface zurückgeführt. Fe^{2+} , als im anoxischen Milieu stabile Fe-Varietät, wird bedeutend leichter zum unlöslichen $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_3$ oxydiert als Mn^{2+} zu Mn^{3+} . Mn_3O_4 ist dabei das einzige in wäßriger Lösung thermodynamisch stabile Mineral. Daneben wird Fe^{2+} durch die authigene Bildung von Siderit, FeCO_3 , Pyrrhotin, FeS, oder Vivianit, $\text{Fe}_3(\text{PO})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, dem Lösungskreislauf entzogen (Hanselmann *et al.*, 1992; Davison, 1993). Darüber hinaus beschreibt Mn selbst in bereits schwach oxischem Milieu einen Kreislauf aus Rücklösung, Oxidation und Resedimentation (Stabel & Kleiner, 1983; Hamilton-Taylor *et al.*, 1984). Eine solche Zirkulation wird um so größere Seebereiche beeinflussen (Davison *et al.*, 1992), je weiter das für eine Mn-Fällung nötige Redoxniveau von der Sedimentoberfläche entfernt ist.

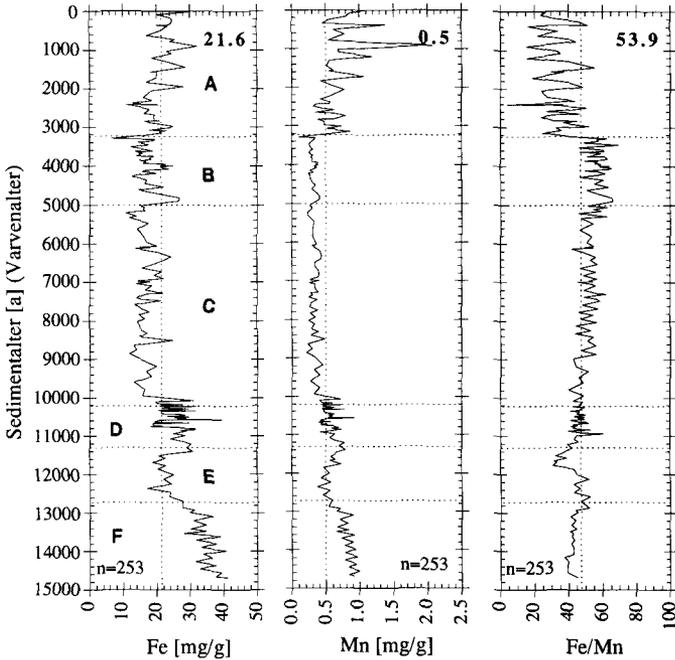


Abb. 4.7 Elementgehalte (HF-Vollaufschluß): Fe, Mn und Fe/Mn-Verhältnis im Kern Van 90-10. Zahl oberer Rand: Mittelwert über den Datensatz; n, Anzahl Meßpunkte.

Mit zunehmender Anoxie kann also mehr Mn aus höheren Seeniveaus gravitativ ("Trichtereffekt", Ohle, 1952) ins Beckentiefste umgelagert werden (Schaller, subm.). Unter der Annahme eines sich für beide Elemente gleichermaßen ändernden allochthonen Eintrages wird sich Mn folglich nur bei einer Erniedrigung des Redoxpotentials relativ zu Fe anreichern. Insbesondere für die Zeit zwischen 10800-3220 a wird somit ein gegenüber heute erhöhter Sauerstoffgehalt des bodennahen Wassers erwartet.

4.2.6 Elemente II: Essigsäureaufschlüsse

Flußsäure (HF) oder vergleichbar aggressive geochemische Vollaufschlüsse lösen alle mineralischen und organischen Sedimentkomponenten (Heinrichs & Herrman, 1990). Werden aus einer solchen Lösung die Konzentrationen für Ca, Mg und Sr als Karbonat-Indikatoren, $(Ca, Mg, Sr)[CO_3]$, bestimmt, so sind die erhaltenen Meßwerte in der Regel durch die aus Silikaten gelösten Anteile dieser Elemente verfälscht. Für eine

quantitative Betrachtung dieses Phänomens, dem bisher in praktisch keiner angewandten sedimentgeochemischen Arbeit Rechnung getragen wird, wurde ein Aufschluß entwickelt (AAD, acetic acid disintegration), der selektiv nur Karbonate und die mit ihnen assoziierten Ionen in Lösung bringt (Anh. A.4.6.2).

4.2.6.1 Ca, Mg, Sr: Elemente der Karbonatminerale

Unter der Annahme, Ca-Karbonate seien die einzige Ca-Quelle im Van See Sediment, ist zu erwarten, daß

- a, die aus einem HF-Aufschluß bestimmte Ca-Konzentration (Ca_{HF}) mit derjenigen identisch ist, die über einen karbonatselektiven-(Essigsäure)-Aufschluß (Ca_{AAD}) bestimmt wird,
- b, die Umrechnung des Ca_{HF} - bzw. Ca_{AAD} -Gehaltes in eine Karbonatkohlenstoffkonzentration (PIC_{Ca}) dem coulometrisch bestimmten Gesamtkohlenstoffgehalt (PIC_{Coul}) entspricht.

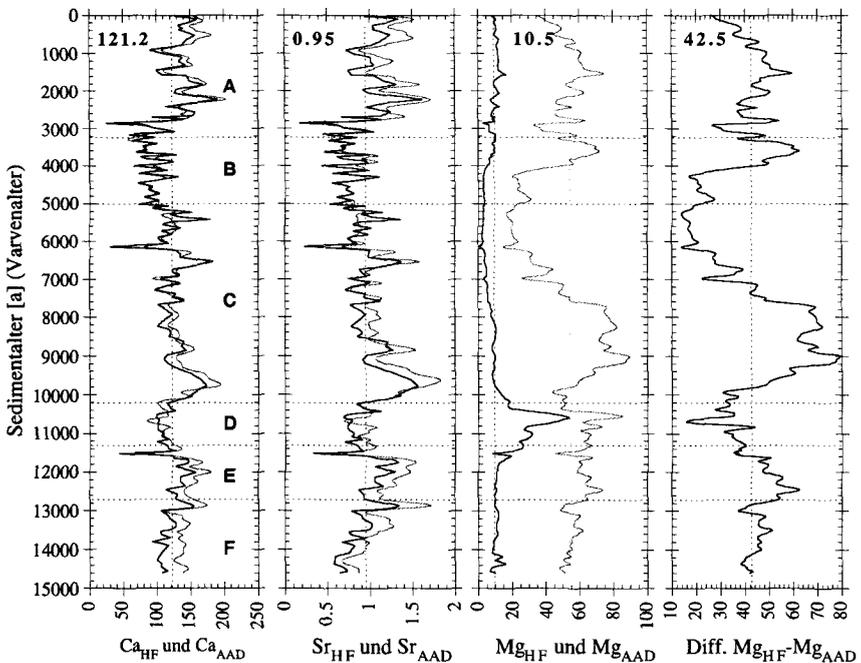


Abb. 4.8 Elementgehalte: Ca, Mg und Sr im Kern Van 90-10. Schwarz: Essigsäureaufschluß; Grau: HF-Vollaufschluß. Zahl oberer Rand: Mittelwert über den Datensatz. Einheiten [$mg\ g^{-1}$]

Nach den in Abb. 4.8 zusammengestellten Ergebnissen entspricht Ca diesen Bedingungen. Seit etwa 11400 a ist es quantitativ in Karbonaten gebunden. Dies gilt ebenso für Sr. Mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.98 folgt es der Ca-Kurve. Lediglich an der Kernbasis spiegelt sich in der Differenz zwischen Ca_{HF} und Ca_{AAD} ein geringer, nicht an Karbonatminerale gebundener Eintrag von Ca wider. Zunehmende Ca_{HF} -Werte indizieren einen wachsenden Anteil an silikatisch eingetragenen Ca. Dies deckt sich gut mit einer um etwa einen Faktor 2 erhöhten Tonmineralakkumulation (Silikate), wie sie aus dem erhöhten Al, Ti und Fe-Gehalt abgeleitet wird (Kap. 4.2.5).

Die Analyse von Mg zeigt stark abweichende Resultate und veranschaulicht damit die fundamentale Bedeutung selektiver Aufschlußverfahren. $Mg_{klast.}$ reflektiert den Anteil an detritisch in den Van See eingetragenen Mg ($Mg_{klast.}$ als $Mg_{HF}-Mg_{AAD}$). Die karbonatische Komponente wird vollständig maskiert (Abb. 4.8; vgl. Kap. 4.2.6.3).

In Abb. 4.9a wird der theoretische, aus Ca_{AAD} berechnete Karbonatkohlenstoffgehalt (PIC_{Ca}) mit den gemessenen coulometrischen Werten (PIC_{Coul}) verglichen.

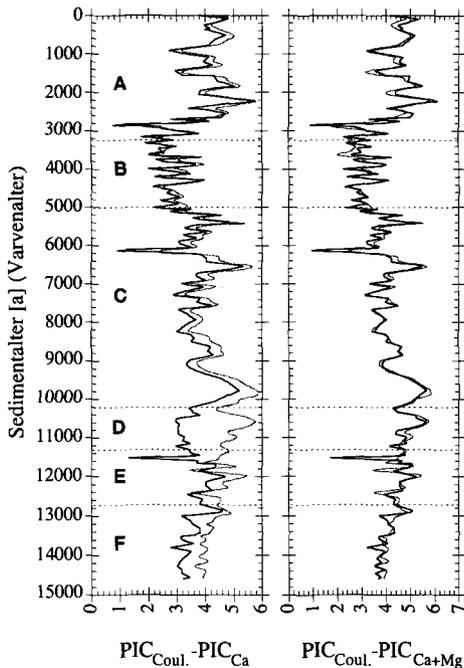


Abb. 4.9 Vergleich des coulometrisch gemessenen Gesamtkohlenstoffgehaltes ($PIC_{Coul.}$), schwarz, mit **a**, dem aus Ca (Ca_{AAD}) und **b**, mit dem aus der Summe von Mg und Ca (PIC_{Ca+Mg}) berechneten Kohlenstoffgehalt, graue Linie.

Ausgenommen in der Einheit **D** ist das gesamte im Im Van See Sediment akkumulierte Karbonat als Ca-Karbonat fixiert. Aufgrund der Aufschlußcharakteristik wird davon ausgegangen, daß das gefundene Mg_{AAD} ebenfalls als Karbonat gebunden ist. Analog zum PIC_{Ca} kann also Mg als $MgCO_3$ interpretiert und in ein PIC_{Mg} umgerechnet werden. Die Summe aus PIC_{Ca} und PIC_{Mg} sollte exakt PIC_{Coul} ergeben und das Defizit in Einheit **D** erklären, sofern die Annahme eines rein karbonatischen Mg zutrifft. Abb. 4.9b liefert den Beweis dieser These und dokumentiert gleichzeitig, daß der gewählte Aufschluß stark genug ist, die Karbonatphasen zu lösen, jedoch ein massives Leaching eines adsorptiv gebundenen Mg, z.B. von Tonmineraloberflächen, unterbleibt.

Faßt man zusammen, dann ist ein erheblicher Anteil der in **D** abgelagerten Karbonate aus Magnesium-Calciten ($MgCc$) zusammengesetzt. Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Auftauchen mikrokristalliner Mg-Karbonatphasen im Röntgendiffraktogramm (Abb. 4.2). Der Vorteil der Röntgenanalyse besteht darin, daß sie qualitativ, eine Aussage erlaubt, inwieweit Mg-freie (Cc) neben Mg-haltigen ($MgCc$) Karbonaten auftreten, oder ob eine homogene $MgCc$ -Mischkristallreihe vorliegt. Diese Unterscheidung ist über die direkte Bestimmung des Mg und Ca autochthoner Karbonate nicht möglich. Dafür erlaubt diese Methode eine Quantifizierung des Mg/Ca- oder Sr/Ca-Verhältnisses als eine wesentlichen Grundlage für die Anwendung des Spurenmetalteinbaus in autochthone Karbonate als Paläosalinitätsproxy (Kap. 4.3).

4.2.6.2 Ca_{AAD} - Mg_{AAD} -Akkumulation

Wenn Ca, Mg und auch Sr quantitativ an Karbonate gebunden sind, stellen sich unmittelbar die Anschlußfragen nach einer allochthonen oder autochthonen Herkunft dieser Karbonate, nach dem Karbonatgleichgewicht des Van Sees sowie nach den Prozessen, die eine jährliche Karbonatfällung kontrollieren (vgl. Varvenaufbau, Kap. 3.2.2).

Bei einer mittleren Ca-Konzentration der Zuflüsse von rund 41 mg l^{-1} (Tab. 2.2) ist ein Zufluß von rund 1.6 km^3 nötig, um den aktuellen Ca-Flux von $18.9 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$, der sich aus den Sedimenten ableiten läßt, zu bilanzieren. Dies entspricht lediglich 64% (Kemppe, 1977) bzw. 80% (Reimer *et al.*, 1992) des geschätzten Gesamtzuflusses in den Van See. Ein zusätzlicher, detritischer Calciteintrag zur Erklärung des sedimentierten Ca-Karbonats ist somit nicht nötig, sofern das jährlich zufließende Ca quantitativ gefällt wird.

Die Möglichkeit autochthoner Karbonatfällung läßt sich durch Gl. 4.2 beschreiben:

$$SI = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{\zeta}} \quad (4.2)$$

K_{ζ} , Gleichgewichtskonstante. Nach einem Modell von Gieskes (1974), in Stumm & Morgan (1981), ergeben sich Werte von $-\log K_{\zeta} = (0.1614 + 0.02892Cl - 0.0063) \cdot 10^{-6}$ für Calcit und analog von $-\log K_{\zeta} = (0.5115 + 0.02892Cl - 0.0063) \cdot 10^{-6}$ für Aragonit. *Cl*, Chlorinität [%e].

Übersteigt der Sättigungsindex SI den Wert 1, so ist aus thermodynamischer Sicht eine Karbonatfällung zu erwarten (Morse, 1983). Da die Ca-Ionenkonzentration, die Gesamtalkalinität (Alk_T) und der pH-Wert des Van See Wassers und seiner Zuflüsse bekannt sind (Kempe, 1977; Tugrul *et al.*, 1984; Reimer *et al.*, 1992), kann der Sättigungsindex bestimmt werden:

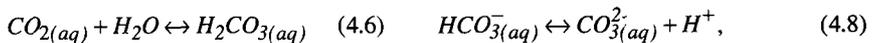
Die Gesamtalkalinität (Alk_T) des Van See Wassers berechnet sich nach,

$$Alk_T = HCO_3^- + 2CO_3^{2-} + B(OH)_4^- + OH^- - H^+, \quad (4.3)$$

wobei die Summe der Karbonatspezies gegeben ist durch:

$$\sum_{CO_2} = H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-}. \quad (4.4)$$

Da sowohl die Dissoziationreaktionen innerhalb des Karbonatgleichgewichtes,



als auch die entsprechenden Dissoziationskonstanten,

$$K_H = \frac{[CO_2]}{pCO_2} \quad (4.9) \quad K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]^*} \quad (4.11)$$

$$K_0 = \frac{[H_2CO_3]}{pCO_2 \cdot [H_2O]} \quad (4.10) \quad K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (4.12)$$

gegeben sind (Morse, 1983; Stumm & Morgan, 1981), läßt sich nach Umformen von Gl. 4.11 und Gl. 4.12, \sum_{CO_2} berechnen:

$$\sum_{CO_2} = [HCO_3^-] \cdot \left(1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1} \right); \quad (4.13)$$

analog gilt:

$$\sum_{CO_2} = [CO_3^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right). \quad (4.14)$$

Für die Berechnung der Gesamtalkalinität muß die Säurekonstante von Borsäure K_B einbezogen werden. Es gilt:

$$[B(OH)_4^-] = [H_3BO_3] \cdot \left(\frac{K_B}{[H^+]} \right). \quad (4.15)$$

Die Klammerausdrücke aus Gl. 4.13, Gl. 4.14 und Gl. 4.15 werden als $\xi_{HCO_3^-}$, $\xi_{CO_3^{2-}}$ und $\xi_{B(OH)_4^-}$ zusammengefaßt. Die $\sum CO_2$ des Van See Wassers in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Alkalinität läßt sich dann zusammengefaßt darstellen als:

$$\sum CO_2 = \frac{Alk_T - \frac{[H_3BO_3]}{\xi_{B(OH)_4^-}} - \frac{K_W}{[H^+]} + [H^+]}{\frac{1}{\xi_{HCO_3^-}} - \frac{2}{\xi_{CO_3^{2-}}}} \quad (4.16)$$

K_W , Ionenprodukt des Wassers (empirisch nach: $\log K_W = -4470.99T^{-1} + 6.0875 - 0.01706T$); T , absolute Temperatur [K]. Nach Harned & Owen (1958), in Stumm & Morgan (1981).

Nur in stark verdünnten Lösungen, wie Süßwasser, kann näherungsweise mit Ionenkonzentrationen m_i anstelle von Aktivitäten a_i gerechnet werden. Hierbei gilt der Zusammenhang $a_i = m_i \gamma_i$, mit γ_i als Aktivitätskoeffizient. Für unendlich verdünnte Lösungen geht γ_i gegen 1. Um die Salinität des Van See Wassers einzubeziehen, erfolgt eine Anpassung der Dissoziationskonstanten $K_{0.1}$ an die jeweilige Ionenstärke I . Die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen werden mittels *Davies-Approximation* bestimmt:

$$\gamma_i = -Az^2 \left(\frac{I^{-1/2}}{1 + I^{-1/2}} - 0.2I \right) \quad (4.17)$$

mit $A = 1.82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ und $I = \sum m_i z_i^2$. ϵ , Dielektrizitätskonstante (für Wasser etwa $7.0 \cdot 10^{-10}$ C V⁻¹m⁻¹); T , absolute Temperatur [K].

Die Konstanten der Gl. 4.11 und 4.12 können damit wie folgt korrigiert werden: :

$$K_1^{korr.} = K_1 \cdot \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_2}} \quad (4.18) \quad K_2^{korr.} = K_2 \cdot \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} \quad (4.19)$$

Unter Anwendung der oben beschriebenen Gleichungen ergeben sich für das Van See Wasser Karbonat-Sättigungsfaktoren zwischen 7-10, für die Zuflüsse Werte unter 0.1 (Tab. 4.1). Das Van See Wasser ist somit hoch mit Karbonat übersättigt.

Ausgehend von diesen Daten kann ein Mischungsmodell formuliert werden, welches den pH- und Sättigungsverlauf in Abhängigkeit der Mischung von Van See Wasser mit den Zuflüssen beschreibt. Dazu wird Gl. 4.3 unter Anwendung der in Gl. 4.13 bis 4.15 definierten Größen umformuliert zu:

$$Alk_T = \sum CO_2 \cdot \left(\frac{1}{\xi_{HCO_3^-}} + \frac{2}{\xi_{CO_3^{2-}}} \right) + \frac{K_W}{[H^+]} + \frac{[H_3BO_3]}{\xi_{B(OH)_4^-}} - [H^+] \quad (4.20)$$

Tab. 4.1 Kerngrößen für das Karbonatsystem des Van See Wassers und seiner Zuflüsse. Die Seedaten entsprechen dem Mittel der obersten 50 m Wassersäule, die Flüsse einem Mittel von 63 Meßpunkten über alle Zuflüsse.

gegeben	Temp. [°C]	pH [-]	Alk _T [meq/l]	H ₃ BO ₃ [mmol/l]	I [-]	Cl [‰]	Ca [mmol/l]	Mg [mmol/l]
See	19.1	9.73	150.00	8.5	0.43	5.68	0.102	4.40
Fluß (mean)	18.2	8.03	5.38	-	0.005	-	1.66	0.76
Fluß (min)	10.6	6.17	0.62	-	0.005	-	0.182	0.08
Fluß (max)	30.1	8.94	12.13	-	0.005	-	4.53	1.82
berechnet	ΣCO_2 [mmol/l]	HCO ₃ [mmol/l]	CO ₃ [mmol/l]	SI _{Cc} [-]	SI _{Ara} [-]	SI _{Mg} [-]		
See	82.53	16.94	65.58	10.63	7.53	~45		
Fluß ¹⁾	2.10	2.01	0.04	0.03	0.02	-		

Eingabedaten zusammengestellt nach Reimer et al., (1992). Temp., Temperatur; pH, pH-Wert; Alk_T, Gesamtalkalinität; H₃BO₃, Borgehalt; I, Ionenstärke; Cl, Chlorinität; Ca, Ca-Gehalt; ΣCO_2 , Karbonatalkalinität; HCO₃, CO₃, Bikarbonat-, Karbonatkonzentration; SI, Sättigungsindex für Cc, Ara und Magnesiumkarbonat (MgCO₃·3H₂O).

¹⁾ Mittel über einzelne Zuflüsse, deren pCO₂ annähernd im Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht.

Da sowohl Alk_T als auch ΣCO_2 der sich mischenden Wässer bekannt sind (Tab. 4.1), kann der sich bei der Mischung neu einstellende pH-Wert berechnet werden (Gl. 4.20). Damit sind alle Größen verfügbar, um nach Gl. 4.14 die Karbonatspeziesverteilung des Mischwassers zu bestimmen und entsprechend den Ionengehalten die Sättigungsindizes kalkulieren zu können⁴ (Abb. 4.10, 4.11).

Bei Flußwasseranteilen von 5-15% erreicht der pH-Wert, und damit die Alkalinität, seine höchsten Werte. Nach Morse & Shiliang (1993) wird eine homogene Karbonatnukleierung ab einem SI zwischen 20-25 möglich. Abhängig von inhibierenden Ionen, der Temperatur und vorhandenen Kristallisationskeimen wird bei den erreichten Sättigungen (SI_{Cc} > 50) Ca-Karbonat ausfallen. Daß ein maximaler Sättigungsindex erst bei Anteilen > 40% (Seewasser) angezeigt wird, geht auf die Annahme einer linearen Mischung der Einzelkomponenten zurück; ein Großteil des Ca wird bereits zu einem früheren Zeitpunkt gefällt werden und damit bei äquivalentem Mischungsverhältnis nicht mehr in dem angenommenen Ausmaß verfügbar sein⁵.

⁴ Das Modell basiert auf einer linearen Mischung der Einzelkomponenten. Alk_T, ΣCO_2 , H₃BO₃, I und Cl sind für jedes Mischungsverhältnis Neuberechnet. Alle Konstanten sind jeweils aktivitätskorrigiert.

⁵ Hier fehlt letztlich die Kenntnis, bei welchem SI die Karbonatfällung einsetzt. Es existiert kein linearer Zusammenhang zwischen dem Grad der Übersättigung und der Präzipitationsrate, die damit - theoretisch - nicht bestimmt werden kann (Morse, 1983).

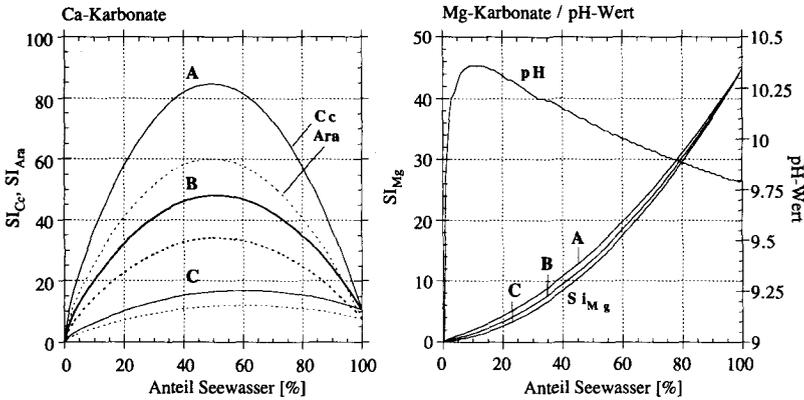


Abb. 4.10 Veränderung der Calcit-, Aragonit- und Mg-Karbonatsättigung sowie des pH-Wertes mit zunehmender Mischung des Van See Wassers mit dem Wasser seiner Zuflüsse bei variablen Metallionenkonzentrationen:
 Alk: 5.4, ΣCO_2 : 5.7, sonst: A, Ca: 3.0, Mg: 1.2; B, Ca: 1.7, Mg: 0.7; C, Ca: 0.5, Mg: 0.3. Van See Wasser: Alk: 150, ΣCO_2 : 83, Ca: 0.10, Mg: 1.2. Einheiten: Alk, [meq l⁻¹]; ΣCO_2 , Ca, Mg, [mmol l⁻¹].

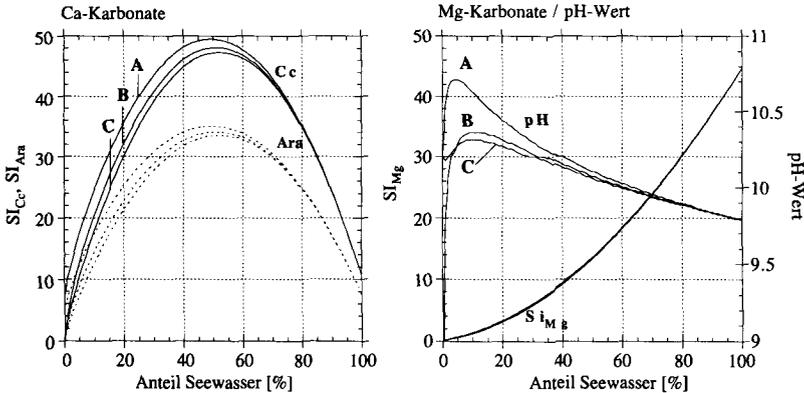


Abb. 4.11 Veränderung der Calcit-, Aragonit- und Mg-Karbonatsättigung sowie des pH-Wertes mit zunehmender Mischung des Van See Wassers mit dem Wasser seiner Zuflüsse bei variabler Alkalinität und ΣCO_2 :
 Ca: 1.7, Mg: 0.7, sonst: A, Alk: 10.3, ΣCO_2 : 9.4; B, Alk: 5.4, ΣCO_2 : 5.7; C, Alk: 2.0, ΣCO_2 : 1.8. Van See Wasser: Alk: 150, ΣCO_2 : 83, Ca: 0.10, Mg: 1.2. Einheiten: Alk, [meq l⁻¹]; ΣCO_2 , Ca, Mg, [mmol l⁻¹].

Die in der Natur häufig vor den Flußmündungen beobachtbaren "whitings" lassen sich im Modell eindeutig nachvollziehen; das Seewasser wirkt als Barriere, an der ein überwiegender Teil des über die Flüsse in den See kommenden Ca gefällt wird.

Mit zunehmendem Seewasseranteil zeigt sich zudem ein Anwachsen der Mg-Karbonatsättigung (berechnet für $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $K_S 10^{-5.19}$, Stumm & Morgan, 1991). Ursache ist neben einer steigenden Karbonatkonzentration die Zunahme der verfügbaren Mg-Ionen mit wachsendem Seewasseranteil. Eine Fällung von Hoch-Mg-Calciten bzw. Magnesiten ist damit im Zuflußbereich (geringe Seewasseranteile) kaum wahrscheinlich. Bedingt durch die sehr geringen Mg-Konzentrationen wird in diesen Bereichen die Präzipitation von Calcit und untergeordnet Aragonit erwartet (Mg-Ionen inhibieren eine Cc- zugunsten einer Ara-Fällung). Die im Röntgendiffraktogramm nachgewiesenen Calcite der Form $\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.94}[\text{CO}_3]$ (Abb. 4.1) werden diesem Bildungsmilieu zugeordnet.

Ebenfalls ersichtlich ist, daß eine Änderung der Ca-Konzentration in den Zuflüssen (Abb. 4.10) einen weitaus größeren Einfluß auf die Sättigung und damit auf die Menge des zu fällenden Karbonates hat, als Verschiebungen in ihrer Karbonationenkonzentration (Abb. 4.11). Die natürliche, durch die Flüsse abgedeckte Schwankungsbreite (Tab. 4.1) - vor allem die östlich gelegenen Zuflüsse Murdasu, Bendimahi und Engil haben hohe Ca-Frachten (Reimer *et al.* 1992) - ist zudem weitaus größer als die bei einer Verdunstung zu erwartende Ca-Fluktuation. So erhöht sich der Ca-Anteil des Van See Wassers bei einem 50%-igen Wasserverlust lediglich auf 0.2 mmol l^{-1} . Dies sind etwa 12% der mittleren durch die Zuflüsse eingetragenen Ca-Konzentration.

Im Verlauf der Van See Stratigraphie werden mit bis zu $76 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ die maximalen Ca-Fluxe vor allem zwischen 10460 a und 10000 a erreicht (Abb. 4.12). Bei unveränderter Konzentration muß das Zuflußvolumen auf ca. $7 \text{ km}^3\text{a}^{-1}$, bei unverändertem Volumen muß die Konzentration auf rund 170 mg Ca pro Jahr erhöht werden, um diesen Ca-Flux zu ermöglichen: Werte, wie sie heute der Murdasu bei Adilcevez liefert, bzw. wie sie im Zuge des Schmelzwassereintrages während des Frühjahres vorkommen

Zusammenfassend ergeben sich folgende Ergebnisse:

- Die Zuflüsse liefern genügend gelöstes Ca, um den aus den Sedimenten abgeleiteten Ca-Flux zu bilanzieren.
- Der Chemismus des Van See Wassers wirkt als Barriere, an der das zufließende gelöste Ca annähernd quantitativ gefällt wird. Hierbei steigt der Aragonitanteil mit abnehmender Ca-Konzentration.
- Schwankungen im Ca-Flux der Sedimente erklären sich in erster Linie durch Änderungen in der totalen Ca-Zufuhr, weniger durch Änderungen des Seevolumens (Verdunstung).

Die Ausbildung der für den Van See charakteristischen Laminae ist damit unmittelbar an den jährlichen Schmelzwassereintrag gebunden. Da das zufließende Ca quantitativ in das Sediment überführt wird, ergibt sich die Schlussfolgerung einer über die Zeit nahezu stabilen Ca-Konzentration des Van See Wassers. Dies setzt allerdings eine weitgehend konstante Karbonationenkonzentration voraus - eine Annahme, die vor dem Hintergrund der extrem hohen Alkalinität des Van Sees (hohe Pufferkapazität) gerechtfertigt scheint.

4.2.6.3 $Mg_{\text{kl.}}$ -Fluktuationen

In Abb. 4.8 zeigt sich, daß ein beträchtlicher Anteil des im Van See Sediment nachzuweisenden Mg in Silikaten (Mg_{HF}) und nicht in Karbonaten (Mg_{AAD}) gebunden ist.

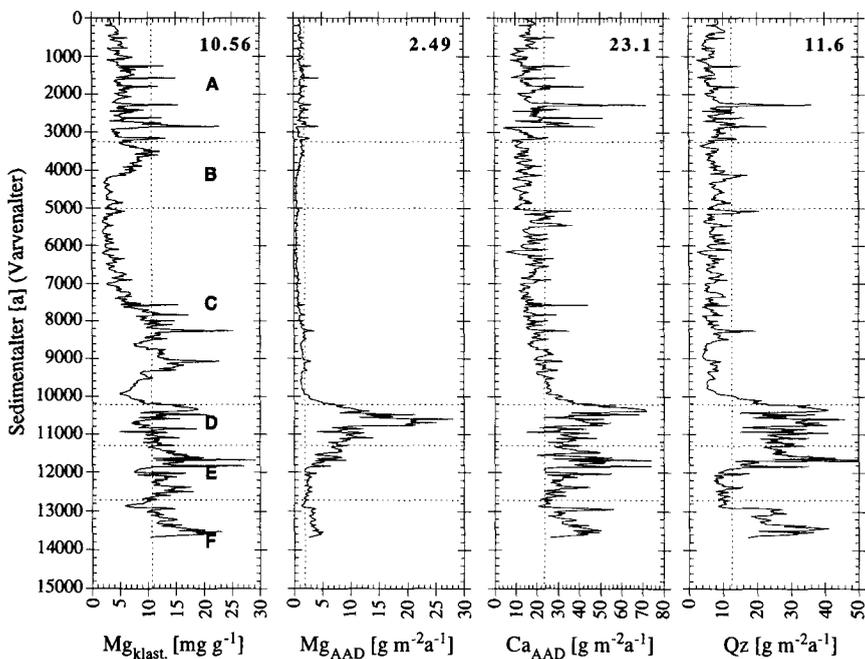


Abb. 4.12 Stoffflußraten für ausschließlich silikatisches Mg, $Mg_{\text{kl.}}$, ausschließlich karbonatisches Mg und Ca, Mg_{AAD} und Ca_{AAD} , sowie Quarz, Qz . Zahl oberer Rand: Mittelwert über den Datensatz.

Die Differenz aus beiden Analysen wird als klastischer oder detritischer Mg-Anteil ($Mg_{\text{kl.}}$) interpretiert. Auffallend ist die hohe Variabilität der Akkumulation dieses Parameters im Vergleich, beispielsweise, zum ebenfalls rein allochthon eingetragenen

Qz. Bei einem Mittelwert von 42.5 mg g^{-1} ($10.56 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$)⁶ liegen die gefundenen Werte zwischen 80 mg g^{-1} ($25 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$) und 15 mg g^{-1} ($3 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$).

Mg findet sich vor allem in für mafische bis intermediäre Vulkanite typischen Silikaten der Olivin-, $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, oder Pyroxengruppe, $(\text{Ca,Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, sowie in Tonmineralen. Da Erstere nur in Konzentrationen bis max. 5 Gew.% (Kap. 4.2.1) nachzuweisen sind, müssen die Fluktuationen auf Änderungen im Mg-Gehalt der detritisch eingetragenen Tonminerale zurückführbar sein.

Der Mg-Gehalt der für die Van See Sedimente typischen Tone variiert um einen Faktor 11 (18 mg g^{-1} Illit, 198 mg g^{-1} Chlorit; Jasmund & Lagaly, 1993). Ihre Al-Konzentrationen schwanken dagegen lediglich um einen Faktor 1.8 (148 mg g^{-1} Illit, 79 mg g^{-1} Chlorit). Bei einem mittleren Al-Gehalt der Sedimente von 31 mg g^{-1} ergibt sich daraus ein theoretischer Tonmineralgehalt zwischen 21-39 Gew.%. D.h., die durch den Tonanteil erklärbare Mg-Konzentration fluktuiert, abhängig vom Chloritanteil, zwischen 4 mg g^{-1} (reiner Montmorillonit-Illit) und 77 mg g^{-1} (reiner Chlorit). Die Variationen im Mg-Gehalt der Van See Sedimente könnten somit allein durch Verschiebungen der Mineralvarietäten innerhalb der Tonmineralfraktion erklärt werden, *ohne* dabei signifikante Änderungen in der Al-Konzentration hervorzurufen.

4.2.7 Parametergruppierung: *allochthon* - *autochthon*

Bei der Darstellung der Konzentrationsprofile fällt die gute Korrelation einzelner Parameter über die Zeit auf.

Um die Daten hinsichtlich einer möglichen Zusammengehörigkeit zu klassifizieren, werden alle Meßparameter in einer einheitlichen Matrix zusammengefaßt und einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen (Pearson, 1901; ter Braak, 1992; Smilauer, 1994). Die Daten gruppieren sich absteigend in Abhängigkeit der durch sie erklärten Varianz (Manly, 1994). So erklären in Abb. 4.13 die beiden Hauptachsen 59% der Gesamtvarianz (x-Achse: 34%; y-Achse 25%); die einzelnen Parameter sind in Relation dazu aufgetragen.

Diese rein statistische Betrachtung erlaubt es - in erster Näherung - die geochemischen Parameter (fett: Indikatorelemente) entsprechend ihrer Sedimentationsgenese zu gruppieren:

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1. <i>allochthone</i> Komponenten (pos. x-Achse): | K, Al, Fe, Qz, Ti, Mn, Cc |
| 2. <i>vulkanische Aschen/Tuffe</i> (pos. y-Achse): | Na, K |
| 3. <i>organische Substanzen</i> (neg. x-Achse): | POC, PTN, PTC |
| 4. <i>autochthone</i> Komponenten (neg. y-Achse): | Ara, Sr, Ca, PIC, Mg |

⁶ Die Umrechnung in Stoffflüsse beinhaltet eine Manipulation der Rohdaten. Im Text wird daher in der Regel nur mit den originalen, relativen Daten gearbeitet.

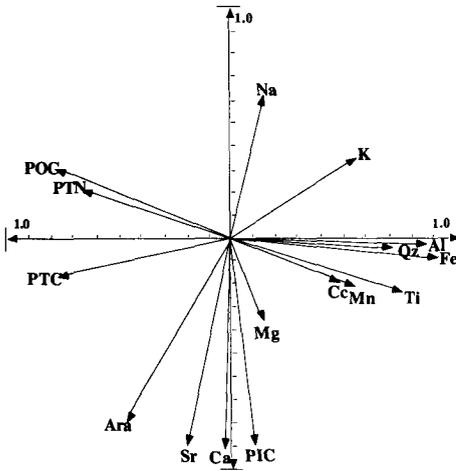


Abb. 4.13 Hauptkomponentenanalyse aller am Kern Van 90-10 erhobenen Parameter. Datenaufbereitung: Interpolation auf eine einheitliche Schrittweite von 20 a; anschließend Tiefpaßfilterung mit einer Ausschlußfrequenz von 200 a. Berechnung mittels CANOCO (ter Braak, 1992).

Unter Berücksichtigung der jeweils erklärten Varianz (Vektorlänge) und der Güte der Korrelation (Winkel zwischen den Vektoren) können die Elemente des II-Quadranten weiter differenziert werden:

- **Calcit-Quarz-Subgruppe:** Berechnet man gleitende Korrelationskoeffizienten (*RCC*, vgl. Kap. 4.2.4), so sind rund 34% des Cc gegenüber dem allochthonen Qz signifikant korreliert (vgl. auch Abb. 4.13). Diese Berechnung, nach der ein Eintrag von Cc (im Unterschied zu Ara) als detritisch ausgewiesen wird, steht in klarem Widerspruch zur These einer rein autochthonen Cc-Fällung. Diese wird gestützt durch:
 - das Fehlen makroskopischer Kristallisationskeime, wie sie für Flachwasser- und Terrassenkarbonate typisch sind (Kap. 4.2.3),
 - eine perfekte Kristallform, die lange fluviatile Transporte ausschließt,
 - die Tatsache, daß, bezogen auf den heutigen Input an gelöstem Ca, für eine Bilanzierung des sedimentierten CaCO_3 ein detritischer Ca-Eintrag unnötig ist. Es wurde gezeigt, daß die mit dem Eintritt der Flüsse in den Van See erreichte Übersättigung ausreichend ist, um das fluviatile Ca zu fällen (Kap. 4.2.6.2).

Die Sedimentation von Cc und Qz ist damit ähnlich moduliert, ohne daß beide Minerale der selben Genese entstammen.

- **Aluminium-Titan-Eisen-[Ton]-Subgruppe:** Es zeigt sich (vgl. Kap. 4.2.5.2), daß der Fe-Eintrag zu bedeutenden Anteilen durch die Menge der Tonminerale (Al, Ti) und nicht durch Redoxprozesse (Mn) kontrolliert wird. Tonminerale und Qz sind Indikatoren eines detritischen Sedimenteintrages. Dennoch findet sich auch hier praktisch kein signifikanter Zusammenhang im Sedimentationsverhalten beider Parameter (Abb. 4.14).

- *Mg_{kl.}-Subgruppe*: Nach Dean & Gorham (1976), Dean (1993) oder Lotter *et al.* (1992) ist Mg ein Anzeiger detritischen Sedimenteintrages, überwiegend kontrolliert durch eine Dolomiterosion im Einzugsgebiet. Unkorreliert gegenüber allen weiteren geochemischen Kenngrößen ist die Mg-Akkumulation im Van See durch die Art, chemische contra physikalische, und nicht durch die Intensität der Verwitterung im Einzugsgebiet gesteuert (Kap. 4.2.6.3).

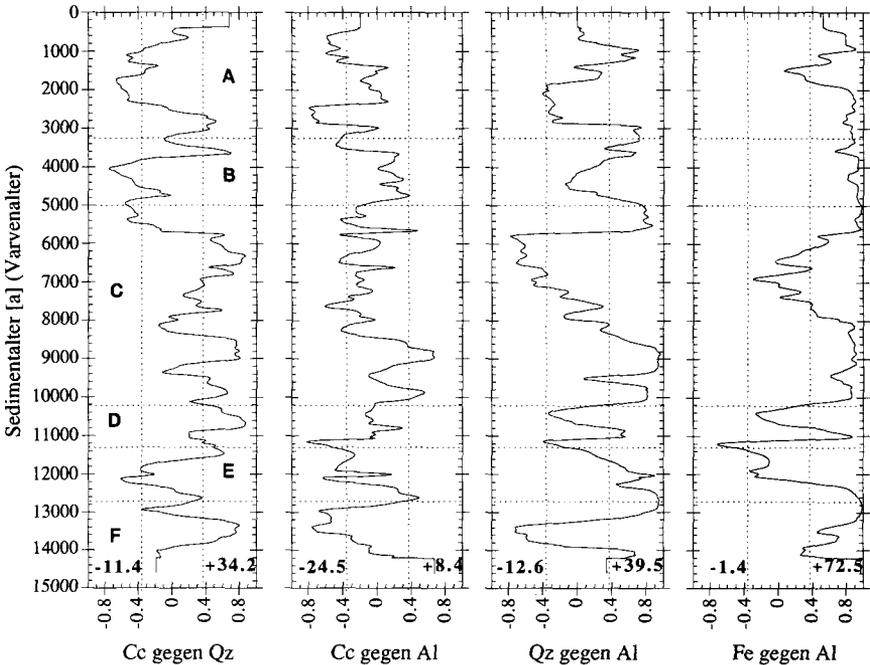


Abb. 4.14 Gleitende Korrelation (RCC) für die Parameterpaare Cc-Qz, Cc-Al, Qz-Al und Fe-Al. Alle Rohdaten sind auf 20 a interpoliert. Zeitintervall des Korrelationsfensters: 800 a. Alle Daten größer oder kleiner als der Testwert von 0.393 ($\alpha = 0.01$) sind signifikant. (vgl. Abb. 4.6) Die Zahlen am unteren Rand geben den prozentualen Anteil einer positiven/negativen Korrelation.

Nach dieser Gruppierung wird die Varianz der geochemisch-mineralogischen Parameter, wie sie bisher für den Van See diskutiert wurden, durch ein quinäres System aus [PIC-POC-Ton-Qz-Mg_{kl.}] beschrieben (Abb. 4.15).

Im Hinblick auf die am Van See Sediment unterschiedenen Einheiten A-F lassen sich Änderungen im Sedimentationsregime jedoch vor allem über die Intensität der PIC-

POC-Sedimentation [System: Ton-PIC-POC] definieren. In der detritischen Fraktion ist es der Anteil an Qz [Si], der eine Differenzierung erlaubt [System: Si-Ton-PIC].

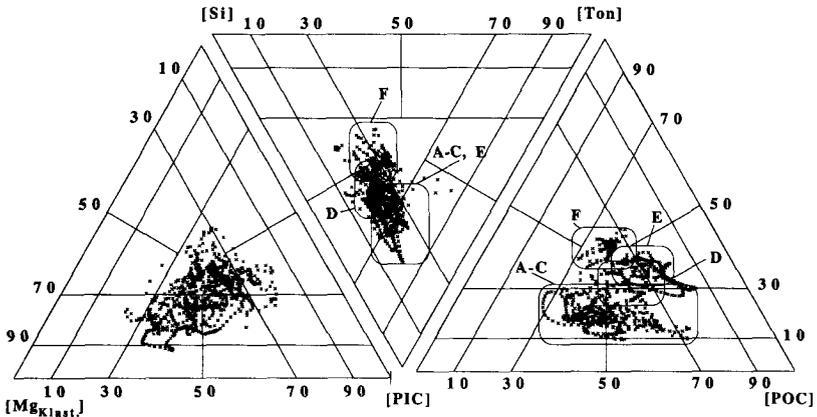


Abb. 4.15 Ternäre Darstellungen des Systems [PIC-POC-Ton-Qz-Mg_{klast.}]. Qz wird als Si berechnet. Der Anteil von jeweils drei Komponenten wird ohne Berücksichtigung des "Restes" auf 100% normiert; somit entsprechen die Diagrammwerte nicht den realen Gehalten.

Zusammenfassung:

Das im Van See Sediment nachzuweisende Ca kann vollständig auf die über die Zuflüsse in gelöster Form eingetragene Ca-Menge zurückgeführt werden. Es lassen sich keine allochthonen Karbonate nachweisen. Als Folge der Mischung zwischen See und Flußwasser kommt es vor allem im Mündungsbereich der Zuflüsse zu extremen Ca-Karbonatsättigungen. Mit zunehmendem Seewasseranteil steigt die Übersättigung und damit die Möglichkeit zur Fällung von Mg-Karbonaten. Bei starkem Zufluß, bzw. in Ufernähe sind deswegen Calcit und Aragonit, bei Präzipitation in den zentralen Seebereichen eher Mg-Calcite und Ca-Magnesite zu erwarten.

Deutliche Änderungen in der Elementverteilung und dem Elementfluß beschränken sich auf den Abschnitt D (11650-10460 a). Neben der markanten Zunahme von allochthonem Qz kennzeichnet sich diese Phase durch eine deutliche Verschiebung innerhalb der sedimentierten Karbonatphase. Ca-Magnesite treten an Stelle von Aragoniten auf. Wie in Kap. 4.3.3 gezeigt wird, weist dies auf eine drastisch erhöhte Salinität im Van See Wasser in dieser Zeit hin.

Ein erhöhter Anteil an detritischem Sedimentinput ist charakteristisch für F. Für alle verbleibenden Zeitabschnitte (A, B, C, E) dokumentieren die bisher diskutierten Para-

meter eine weitgehend homogene Sedimentationsgeschichte. Eine signifikante Ausgrenzung geochemischer Provinzen ist hier nicht möglich.

4.3 Sr-, Mg-Fixierung durch autochthone Karbonate

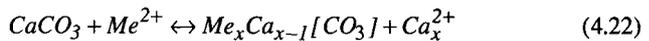
4.3.1 Grundlagen und Modellansatz

Bei der Bildung autochthoner Karbonate werden neben Ca^{2+} weitere Kationen in das Karbonatgitter eingebaut, allerdings meist nur in Spuren. Das Ausmaß ist abhängig von der Kristallstruktur der sich bildenden Karbonate und den Umgebungsbedingungen. Durch die Kristallstruktur ist die Größe vakanter Kationenplätze und damit das Spektrum potentieller Austauschionen definiert. So nimmt der rhomboedrische Aragonit um etwa einen Faktor 10 mehr Sr^{2+} in sein Gitter auf als Calcit, dafür jedoch praktisch kein Mg^{2+} .

Das Verhältnis zwischen Spurenmetall und Ca im Mineral (*Min*) ist proportional zu ihrem Verhältnis in der Ausgangslösung (*See*) und wird über einen temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten *D* charakterisiert (Gl. 4.21). Es gilt:

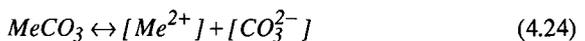
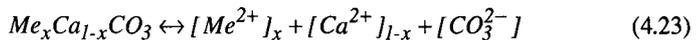
$$\left(\frac{\text{MeCO}_3}{\text{CaCO}_3} \right)_{\text{Min.}} = D_{\text{Min.}}^{\text{Me}} \left(\frac{\text{Me}^{2+}}{\text{Ca}^{2+}} \right)_{\text{See}} \quad (4.21)$$

In Abb. 4.8 wurde gezeigt, daß Sr und Mg im Van See System annähernd quantitativ an Karbonate gebunden sind. Die Bindung dieser Metallionen (*Me*) erfolgt vor allem durch Ca^{2+} -Substitution im CaCO_3 -Gitter (McIntire, 1963; Zehman, 1969; Veizer, 1983). Dieser Austausch kann formuliert werden als:



Me, inkorporierte Phase (wie Sr, Mg); *x*, relativer molarer Anteil des substituierten Metalls.

Für den Prozeß der Karbonatbildung sind im Hinblick auf eine Spurenmetallinkorporation zwei Systeme zu betrachten:



Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten lauten:

$$K_S^{\text{Ca}} = \frac{[\text{Me}^{2+}]_x \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{1-x} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3} \quad (4.25) \quad K_S^{\text{Me}} = \frac{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{\text{MeCO}_3} \quad (4.26)$$

K_S^{Ca} , Gleichgewichtskonstante des Ca-Systems der Gl. 4.24; K_S^{Me} , entsprechend für Gl. 4.25.

Für ein homogenes Gleichgewicht (keine Konzentrationsgradienten in Lösung und Festphase im Verlauf einer Präzipitation; Veizer, 1983) läßt sich der Verteilungskoeffizient D der Gl. 4.21 beschreiben als :

$$D_{Min.}^{Me} = \frac{K_S^{Ca}}{K_S^{Me}} = \frac{[Me^{2+}]_x \cdot [Ca^{2+}]_{1-x} \cdot MeCO_3}{[Me^{2+}] \cdot Me_xCa_{1-x}CO_3} \quad (4.27)$$

umgeformt, ergibt sich mit Gl. 28 das Analogon zu Gl. 4.21:

$$\left(\frac{[Me^{2+}]}{[Me^{2+}]_x \cdot [Ca^{2+}]_{1-x}} \right)_{See} = \frac{1}{D_{Min.}^{Me}} \cdot \left(\frac{MeCO_3}{Me_xCa_{1-x}CO_3} \right)_{Min.} \quad (4.28)$$

Sind das Me/Ca-Verhältnis autochthon präzipitierter Karbonate über eine entsprechende Analytik sowie der mineralspezifische Verteilungskoeffizient bekannt, kann das Me/Ca-Verhältnis des Bildungsmilieus rekonstruiert werden.

Voraussetzungen für eine Salinitätsrekonstruktion über eine Spurenmetallfixierung

Die Rekonstruktion der Paläosalinität basiert darauf, daß mit einer Änderung des Seespiegels, und damit des Seevolumens, eine Aufkonzentrierung bzw. Verdünnung der Me-Konzentration des Seewassers erfolgt. Aus dem Me/Ca-Verhältnis der autochthon präzipitierten Karbonate, die dieses Verhältnis konservieren, lassen sich - bei konstant gehaltener Ca-Konzentration des Seewassers - relative Änderungen der Me-Konzentration als Maßzahl einer Salinitätsänderung rekonstruieren (Abb. 4.16).

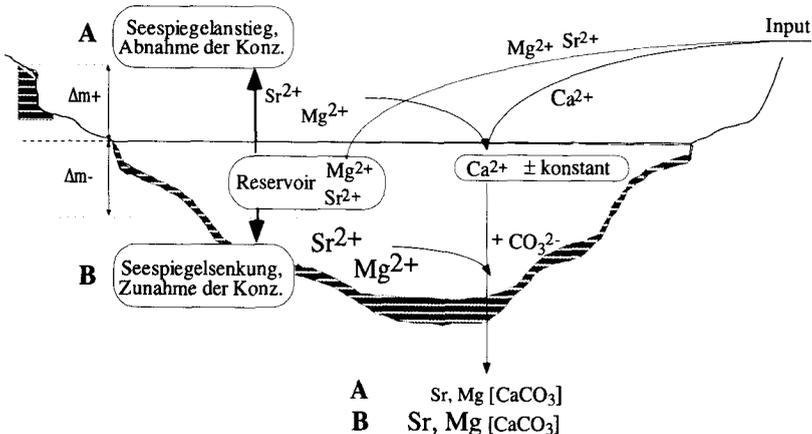


Abb. 4.16 Schema zum Spurenmetalleinbau in autochthone Karbonate. Erläuterungen siehe Text.

Um eine quantitative Aussage zu ermöglichen, müssen folglich eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein, so muß gelten, daß

- a, die Ca-Konzentration des Sees als konstant angenommen werden kann.
- b, die über die Alkalinität und den pH-Wert des Seewassers beeinflusste CO_3^{2-} -Aktivität des Seewassers konstant bleibt,
- c, die Verteilungskoeffizienten aller beteiligten Minerale bekannt sind und eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen,
- d, die Me-Konzentrationsschwankungen der Zuflüsse vernachlässigbar sind,
- e, sich mit dem fluviatilen Eintrag von Metallionen ein Me-Reservoir bildet, d.h. eingetragene Me-Ionen nicht quantitativ durch einen Verlust infolge Sedimentation bilanziert werden (durch Konzentrationsschwankungen dieses Me-Reservoir werden bei konstantem Ca-Gehalt Seespiegelschwankungen letztlich aufgezeichnet; Abb. 4.16). Um für eine Paläosalinitätsrekonstruktion einsetzbar zu sein, muß diese durch eine "natürliche" Akkumulation verursachte Zunahme der Me-Konzentration bekannt sein und deutlich kleiner, als die Änderungen, wie sie im Verlauf einer Seespiegeländerung zu erwarten wären.

In Kap. 4.2.6 wurde gezeigt, daß aufgrund der extremen Alkalinität des Van See Wassers zusätzlich eingetragenes Ca quantitativ gefällt wird. Schwankungen in der Ca-Konzentration der Zuflüsse werden dadurch "gepuffert". Sie können unmittelbar über veränderte Ca-Fluxraten im Sediment nachgewiesen werden (Abb. 4.12). Damit ist die im Seewasser des Van Sees verbleibende "Restkonzentration" an Ca wegen der extremen Karbonationenkonzentration und des hohen pH vor allem von der CO_3^{2-} -Aktivität des Wassers abhängig.

Im Hinblick auf eine Rekonstruktion der Paläosalinität des Van Sees sind Änderungen in diesem System, und damit Fehler in der Interpretation, im wesentlichen über zwei Mechanismen denkbar:

Eine *Erhöhung des pH-Wertes*, z.B. durch lange Wasseraufenthaltszeiten (zunehmende Lösung des alkalischen vulkanischen Gesteins), bewirkt eine relative Erhöhung der CO_3^{2-} -Konzentration. Ohne den Sättigungsindex für Karbonat zu ändern, wird bei konstantem Ionenaktivitätsprodukt weniger Ca in Lösung gehalten (vgl. Gl. 4.30). Zufließendes Ca wird folglich effizienter gefällt, und die freie Ca-Konzentration des Van See Wassers sinkt.

Eine *Verdünnung des Seewassers*, z.B. durch Wiederauffüllung nach einer Eindampfungsphase, senkt die relative Aufenthaltszeit (pH-Wert Senkung). Als Folge davon steigt die freie Ca-Konzentration.

Die beiden folgenden Abschnitte untersuchen nun im einzelnen, inwieweit die Mg/Ca- bzw. Sr/Ca-Verhältnisse als Paläosalinitätsproxy am Van See eingesetzt werden können.

4.3.2 Mg_xCa_{1-x} -Karbonate

Die heutige Mg-Konzentration der Van See Zuflüsse beträgt rund 7% derjenigen des Seewassers (Abb. 4.17). Eine Massenbilanz zeigt, daß von diesem fluviatil eingetragenen Mg nur 1.7% dem Mg-Reservoir des Sees hinzugefügt werden. Der größte Teil wird durch den Einbau in Karbonate, durch Absorptionsprozesse an Tonminerale und durch die Akkumulation im Porenwasser dem Seewasser entzogen. Durch diesen Eintrag erhöht sich die Konzentration des im Van See Wasser gelösten Mg um jährlich $7.2 \cdot 10^{-4}\%$. Die allein durch diese Akkumulation bedingte Änderung des Mg/Ca-Verhältnisses beträgt umgerechnet auf einen Seespiegelanstieg 1.8 m pro 1000 Jahre. Die Punkte d und e der oben gestellten Bedingungen sind damit erfüllt.

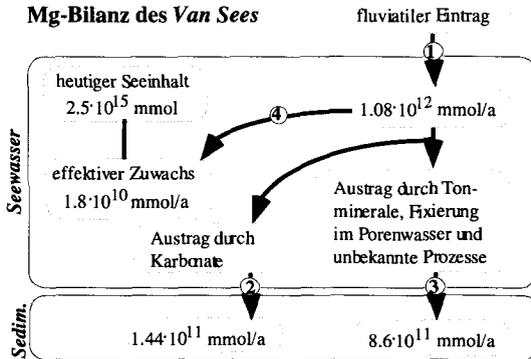


Abb. 4.17 Stoffbilanz für den Mg-Fluß im Van See. 1, Daten zur Konzentration und Eintragsmenge nach Reimer et al. (1992); 2, berechnet für ein Sealter von 60100 a (Kempe, 1977); 3, Austrag, der erklärt werden muß, um bei gegebenem Sealter und heutiger Inputsituation das gegenwärtige Mg-Salzalter des Van Sees von 2700 a zu erklären; 4, reale Zunahme der Mg-Konzentration pro Jahr.

Im Van See liegen mit Calcit (Cc), Aragonit (Ara) und Mg-Calciten (MgCc) verschiedene Karbonatvarietäten im Sediment vor. Jedes dieser Minerale hat grundsätzlich einen anderen Verteilungskoeffizienten D_{Min}^{Mg} , der für den Mg-Einbau berücksichtigt werden muß. Das Verhältnis der Karbonatvarietäten untereinander ist durch Röntgenanalysen bekannt (Kap. 4.3.1).

Aragonit baut kein Mg in sein Kristallgitter ein (Lippmann, 1973). Alles karbonatisch gebundene Mg ist folglich durch Karbonatvarietäten der MgCc-Mischreihe fixiert. Gemäß Gl. 4.28 läßt sich der Mg-Einbau in die autochthonen Karbonate des Van Sees wie folgt formulieren (Gl. 4.29):

$$\left(\frac{[Mg]}{[Ca]}\right)_{See} = \frac{1}{D_{MgCc}^{Mg}} \cdot \left(\frac{[Mg]}{[Ca_{Tot} - Ca_{Ara}]}\right)_{Karb.} \quad (4.29)$$

mit $Ca_{Tot} - Ca_{Ara}$ als Differenz zwischen Gesamt- und durch Aragonit gebundenem Ca.

Der Verteilungskoeffizient D_{MgCc}^{Mg} ist in zahlreichen Arbeiten experimentell bestimmt worden (Katz, 1977; Thorstensen & Plummer, 1977; Mucci & Morse, 1983; Oomori *et al.*, 1987). Hier wird mit dem Wert von Mucci & Morse (1983) von $1.23 \cdot 10^{-2}$ gearbeitet (bei 10°C). Die in einzelnen Untersuchungen festgestellten Abweichungen von diesem Wert gehen vor allem auf sehr hohe CO_3^{2-} -Konzentrationen zurück, die eine simultane Anpassung der Gleichgewichtskoeffizienten K_S^{Ca} und K_S^{Mg} verhindern. In diesen Fällen wird eine überproportionale Mg-Fixierung beobachtet (Lahann & Siebert, 1982; Mackenzie *et al.*, 1983; Burton & Walter, 1991). D_{MgCc}^{Mg} ist abhängig von der Temperatur und steigt um $5.8 \cdot 10^{-4}$ Einheiten pro 1°C Temperaturzunahme (Oomori *et al.*, 1987).

Angewendet auf die Van See Karbonate ergibt sich das in Abb. 4.18 dokumentierte Ergebnis. Um eine Diskussion zu erleichtern, sind einzelne Zeitabschnitte zu Phasen zusammengefaßt (Mg_{I-VI}).

Es zeigt sich, daß das Mg/Ca-Verhältnis des Seewassers über die vergangenen 3400 a weitgehend auf dem heutigen Niveau stabil geblieben ist (Mg_{VI}). Hierbei stimmt das rekonstruierte Mg/Ca_{See} von 103 mg l⁻¹ sehr gut mit den tatsächlich gemessenen Werten überein (110 mg l⁻¹). Ähnliche Salinitäten charakterisieren den See zwischen 10460-8190 a (Mg_{III}) sowie zwischen 11950 a und dem Kernende (Mg_I).

Eine Eindampfungsphase mit drastisch steigenden Mg-Salinitäten kennzeichnet den See in der Phase Mg_{II} (11950-10460 a). Unter Annahme heutiger Ca_{See}-Gehalte (bei der zu erwartenden pH-Steigerung sind tiefere Werte zu erwarten; s.o.) erhöht sich die Mg-Konzentration von 103 mg l⁻¹ auf 560 mg l⁻¹ (Mittel: 213 mg l⁻¹). Bei homogener Verdunstung resultiert daraus ein, gegenüber heute, um 260 m (Mittel: 160 m) abgesenkter Seespiegel. Während das Mg/Ca-Verhältnis hierbei zunächst über rund 1200 a kontinuierlich zunimmt, erfolgt die Rückstellung innerhalb weniger als 50 a. Dieses am Kern Van 90-10 gemessene Ergebnis kann am parallel entnommenen 17.5 km entfernten Kern Van 90-4 in Dauer und Amplitude exakt reproduziert werden (Abb. 4.18c). Ein sedimentgeochemisches Artefakt als Ursache der extremen Mg/Ca-Verhältnisse ist damit ausgeschlossen.

Die Bildung von Ca-Magnesiten der Form $Ca_{0.29}Mg_{0.71}[CO_3]$, wie sie gemäß Abb. 4.18a auftreten (vgl. Abb. 4.1), ist nach Christ & Hostetler (1970) an hochsaline Milieus, hohe CO_3^{2-} -Gehalte und hohe pH-Werte gebunden. Damit bestätigt sich die Vorstellung einer *drastischen Seespiegelsenkung* zwischen 11950-10460 a (Kap. 4.2.2).

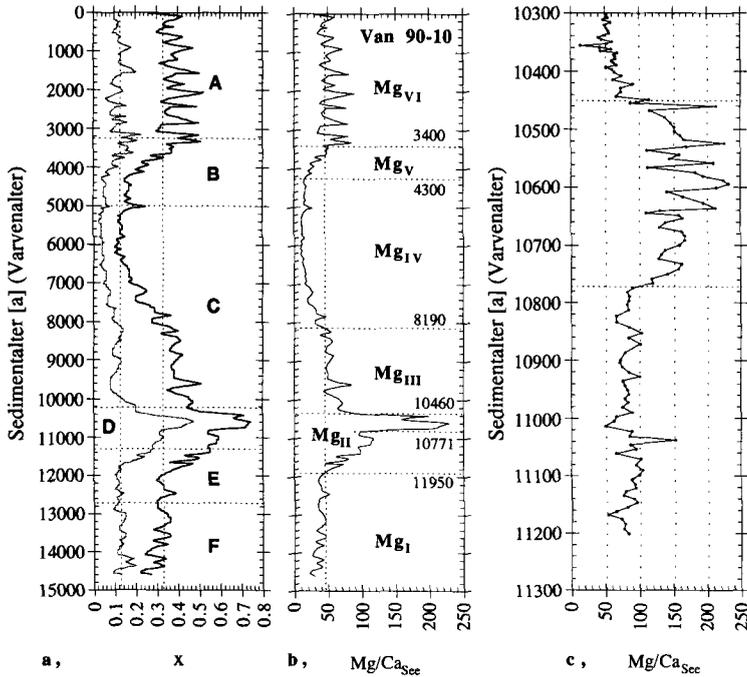


Abb. 4.18 Kern Van 90-10. a, x-Wert des aus dem Mg/Ca -Verhältnis abzuleitenden $Mg_xCa_{1-x}(CO_3)$ -Karbonates, unter Berücksichtigung (grau) des gesamten Ca -Gehaltes bzw. (schwarz) ohne den im Aragonit fixierten Ca -Anteil; b, Paläo- Mg/Ca -Verhältnis im Van See Wasser. Rechts der vertikalen Linie sind steigende, links sinkende Salinitäten indiziert; c, Referenzmessung mit halber Meßauflösung am Kern Van 90-4.

Niedrige Mg -Salinitäten kennzeichnen den Abschnitt Mg_{IV} (8190-4300a). Die Annahme eines bis zu 100 m erhöhten Seespiegels, wie er aus dem Rückgang der berechneten Mg -Salinitäten (bis 25 mg l^{-1}) folgt, erscheint jedoch unrealistisch. Im Unterschied zum oben postulierten Seetiefstand - Kempe (1977) und Degens *et al.* (1978) diskutieren aufgrund eines Sedimentationsmodells eine Reduktion bis zu 340 m - finden sich bisher keinerlei geomorphologischen Evidenzen eines im Holozän derart erhöhten Seespiegels (Schweizer, 1975).

Diskussion der Unsicherheiten im Rahmen einer quantitativen Betrachtung

Eine wesentliche Grundannahme für eine Transformation der Mg/Ca -Verhältnisse in reale Salinitäten ist die Annahme konstanter Ca -Konzentrationen im See. Beim heuti-

gen pH-Wert entspricht ΣCO_2 (Gl. 4.16) annähernd der CO_3^{2-} -Konzentration im See ($\text{pH}_{\text{See}}, 9.91 > \text{pK}_{\text{S}2}, 9.23$). Mit einer pH-Erhöhung (Seespiegelsenkung) steigt ΣCO_2 linear mit CO_3^{2-} (Abb. 4.19). Eine pH-Wert-Senkung um lediglich 0.6 Einheiten ($\text{pH}_{\text{See}} \leq \text{pK}_{\text{S}2}$), z.B. durch Zustrom der relativ zum Van See neutralen Zuflußwässer, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des HCO_3^- . Die ΣCO_2 sinkt bei gleichzeitiger nichtlinearer Abnahme des CO_3^{2-} (z.B. Stumm & Morgan, 1981).

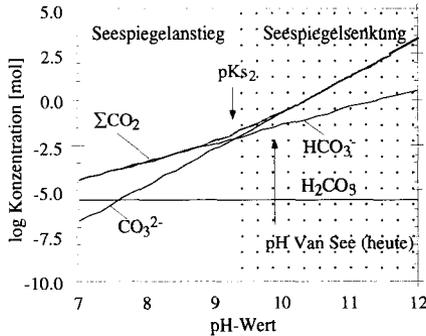


Abb. 4.19 Karbonatspeziesverteilung des Van See Wassers in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Dies bedeutet, daß Seespiegelsenkungen oder -anstiege, die pH-Wert-Änderungen auslösen, zu einer Erniedrigung bzw. Erhöhung des freien, verfügbaren Ca bei konstantem Ionenaktivitätsprodukt (IAP) führen:



Dies beeinträchtigt die Möglichkeiten einer Quantifizierung, hat jedoch keinen Einfluß auf die Sensitivität der Methode gegenüber Salinitätsänderungen. Im Gegenteil: Unter dem genannten Szenario ist ein Ansteigen der freien Ca-Konzentration mit zunehmendem Seespiegel zu erwarten. Dieser Effekt wirkt verstärkend: Das Mg/Ca-Verhältnis wird überproportional reduziert.

Ein weiteres zu berücksichtigendes Moment ist, daß mit sinkenden Salinitäten (abnehmende Ionenstärke) die Aktivität des Wassers erhöht wird. Mg-Ionen werden stärker hydratisiert. Eine Mg-Karbonatbildung wird erschwert (Christ & Hostetler, 1970). Dieser Effekt kann ebenfalls eine überproportionale Reduktion des Mg/Ca-Verhältnisses mit steigenden Seespiegeln erklären.

Ebenfalls verstärkend wirken Temperatureffekte. Unter Annahme einer max. 5 °C tieferen mittleren Jahrestemperatur um 10600 a ("Jüngere Dryas" vgl. Kap. 7) errechnet sich eine Seespiegelabsenkung von ca. 280 m statt 260 m, entsprechend einer Erhöhung des rekonstruierten $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{See}}$ um 1.5% pro 1°C Temperaturabnahme. Vor dem

Hintergrund des deutlich größeren durch Salinitätsänderungen verursachten Gradienten spielt diese Fehlerquelle jedoch eine untergeordnete Rolle.

Schlußfolgerung:

Faßt man zusammen, dann dokumentiert sich mit der Phase Mg_{II} (11950-10460 a) ein drastisch reduzierter Seespiegel des Van Sees. Nach diesem Niedrigstand sinkt die Salinität des Seewassers innerhalb von etwa 50 a auf das stabile Niveau der Phase Mg_{III}. Eine zweite Erhöhung des Zufluß/Verdunstungs-Verhältnisses erfolgt 8190 a. Über etwa 1000 a steigt der Seespiegel weiter an. Mit Mg_{IV} wird der Zeitabschnitt (8190-4300 a) der relativ höchsten Niederschlagsintensität oder Humidität am Van See während der letzten 14720 a erreicht. Eine Reduktion des Zuflusses bzw. eine Erhöhung der Verdunstung unter Erreichen des aktuellen Gleichgewichtes beginnt um 4300 a und markiert den Übergang zu Phase Mg_V. Ob mit dem dortigen lokalen Mg/Ca-Maximum eine weitere kurzfristige Senkung des Seespiegels angezeigt wird, ist unsicher. Spätestens seit diesem Zeitpunkt (3400 a) ist das heutige hydrologische Gleichgewicht erreicht (Mg_{VI}).

Diese Vorstellung von diskreten, in einzelnen Schüben verlaufenden Seespiegeländerungen wird durch die zahlreichen, gut ausgeprägten, den Van See umgebenden pleistozänen Strandterrassen unterstützt; sie bilden sich nur unter konstantem Seeniveau (Schweizer, 1975; Valetton, 1978).

4.3.3 Sr_xCa_{1-x}-Karbonate

Im Unterschied zu Mg wird Sr in alle Karbonatvarietäten eingebaut. In Abhängigkeit vom gebildeten Mineral gelten jedoch deutlich differierende Verteilungskoeffizienten, D_{Min}^{Sr} . (Holland *et al.*, 1964; Kinsman & Holland, 1969; Lorens, 1981; Pingitore & Eastman, 1986). Für eine Rekonstruktion des Sr/Ca-Verhältnisses des Seewassers zur Zeit der Karbonatpräzipitation wird der Anteil der einzelnen Varietäten gemäß ihrem Sedimentanteil gewichtet. Für die Berechnung wird Gleichung 4.28 umgeformt zu:

$$\left(\frac{[Sr]}{[Ca]} \right)_{See} = \left(\frac{[Mg]}{[Ca]} \right)_{Karb.} \cdot \left(\frac{\alpha_{Ara}}{D_{Ara}^{Sr}} + \frac{\alpha_{Cc}}{D_{Cc}^{Sr}} + \frac{\alpha_{MgCc}}{D_{MgCc}^{Sr}} \right) \quad (4.31)$$

mit $\alpha_i = \frac{[i]}{\sum [Ara, Cc, MgCc]}$ wobei $i = Ara, Cc, MgCc$; D_i^{Sr} , Verteilungskoeffizienten mit $D_{Cc}^{Sr} = 0.06 \pm 0.01$, $D_{MgCc}^{Sr} = 0.14 \pm 0.02$ (Pingitore & Eastman, 1986) und $D_{Ara}^{Sr} = 1.17 \pm 0.04$, (Kiensmann & Holland, 1969).

Die Temperaturabhängigkeit der Sr-Verteilungskoeffizienten über den zu erwartenden Temperaturbereich kann vernachlässigt werden. Das rekonstruierte Sr/Ca_{See}-Verhältnis steigt um lediglich 0.04% pro 1°C Temperaturzunahme.

Ergebnisse:

Aus dem Oberflächensediment läßt sich ein Sr-Flux von $0.13 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ ableiten. Dies entspricht dem Sr-Eintrag durch die Zuflüsse ($0.15 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$; Reimer *et al.*, 1992). Daraus leitet sich ab, daß das jährlich eingetragene Sr praktisch quantitativ über eine Karbonatfällung (vgl. Abb. 4.8) ins Sediment überführt wird. Im Sinne der unter 4.3.1 formulierten Bedingungen kann sich somit kein Sr-Reservoir ausbilden, über dessen Konzentrationsänderungen der Nachweis einer Salinitätsänderung direkt möglich wäre.

Dies wird durch die Messungen bestätigt (Abb. 4.20). Aus dem heutigen Sr/Ca-Verhältnis der Karbonate von $19.7 \cdot 10^{-3}$ berechnet sich eine Sr-Konzentration des Seewassers von etwa 0.17 mg l^{-1} . Dieser Wert liegt, ebenso wie die einzige verfügbare, direkte Messung des Seewassers von 0.7 mg l^{-1} (Irion, 1973), deutlich unter der mittleren Zuflußkonzentration von 0.94 mg l^{-1} (Reimer *et al.*, 1992).

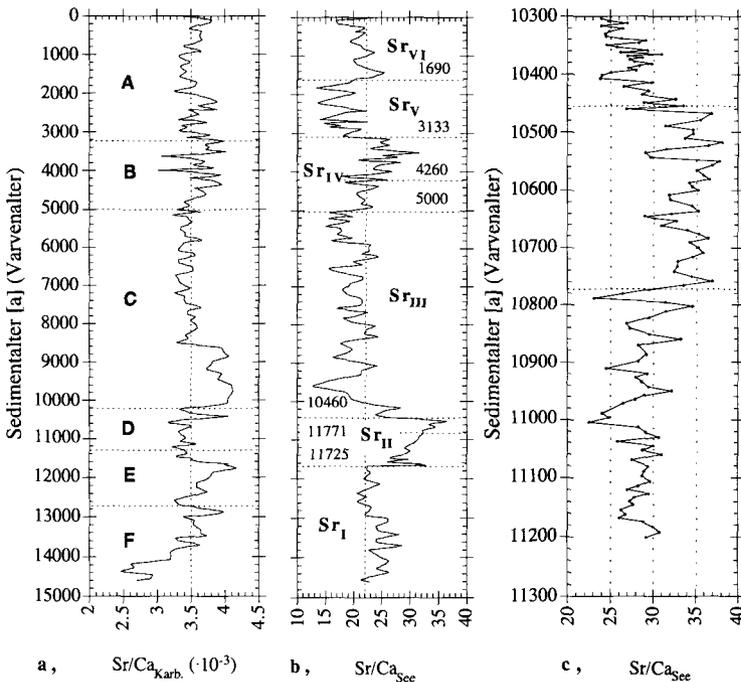


Abb. 4.20 Kern Van 90-10. **a**, Sr/Ca-Verhältnis im Karbonat; **b**, Paläo-Sr/Ca-Verhältnis im Van See Wasser bei konstantem Verteilungskoeffizienten. Rechts der vertikalen Linie sind steigende links, sinkende Salinitäten indiziert; **c**, Referenzmessung am Kern Van 90-4.

Relative Sr-Anreicherungen lassen sich zwischen 11725-10460 a - entspricht der Phase Mg_{II} der Mg-Stratigraphie - und 5000-3200 a nachweisen. Unter Berücksichtigung obiger Argumente gehen diese Schwankungen im Sr/Ca-Verhältnis auf Änderungen der Sr-Konzentration der Zuflüsse zurück. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Fluktuationen ein Artefakt dokumentieren, welches durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der präzipitierenden Karbonate hinsichtlich eines Sr-Einbaus bedingt wird. So baut Aragonit etwa 20 mal mehr Sr in sein Gitter ein als Calcit. Mit zunehmender Aragonitpräzipitation nimmt folglich die Sr-Konzentration stärker ab als im Falle einer dominierenden Calcitproduktion. Es kann nun gezeigt werden, daß eine Zunahme des Sr/Ca-Verhältnisses direkt an die Intensität der Aragonitpräzipitation gekoppelt ist. Nach dem abrupten Wechsel (11725 a) von einer Aragonit in eine Mg-Karbonat dominierten Präzipitation nimmt das Sr/Ca-Verhältnis kontinuierlich zu (Abb. 4.2, 4.20a,b).

Mit zunehmender Salinität eines Systems löst Aragonit typischerweise Calcit im Sediment ab (Füchtbauer & Detlev; 1988). *Wie erklärt sich eine Abnahme der Aragonitpräzipitation bei einer postulierten Salinitätserhöhung zwischen 11725 und 10460 a?*

Im Unterschied zum Aragonit ist Calcit aufgrund seiner Kristallstruktur gezwungen, Mg-Ionen entsprechend seinem Verteilungskoeffizienten D_{Ara}^{Mg} in sein Kristallgitter einzubauen (Lippmann, 1973). Mit zunehmendem Mg/Ca-Verhältnis des Seewassers steigt die Energie, die aufgewandt werden muß, um die Hydrathüllen der Mg-Ionen zu brechen. Eine Aragonitbildung wird thermodynamisch begünstigt und erklärt so die allgemein steigenden Aragonitkonzentrationen mit zunehmender Salinität. Mit weiter steigender Salinität (Ionenstärke) erhöht sich einerseits die Mg-Konzentration (s.o.), gleichzeitig sinkt die Aktivität des Seewassers. Damit nimmt der Anteil schwach hydratisierter Mg-Ionen markant zu. Anstelle von Aragonit wird die Präzipitation von Hoch-Mg-Calcit bzw. Ca-Magnesit möglich (Christ & Hostetler, 1970; Bush, 1987). Der Nachweis eines solchen Prozesses am Van See ist ein weiteres Indiz für sehr hohe Salinitäten (tiefe Seespiegel) am Van See zwischen 11725 a und 10460 a.

Ein Wechsel in der Zusammensetzung der präzipitierten Karbonatminerale erfolgt nach Überschreiten eines "Grenzwertes" auffallend abrupt ("An-Aus-schalten"). Dabei sind die durch die Sr/Ca-(Aragonit)-Stratigraphie ausgewiesenen Phasen einer erhöhten Salinität identisch mit den Abschnitten steigender Mg/Ca-Verhältnisse: Eine geringere Salinität (höhere Seespiegel) wird angezeigt zwischen 11725-10460 a und 5000-3133 a (Phasen Mg_{II}-Sr_{II}, Mg_V-Sr_{IV}, Abb. 4.18, 4.20).

Schlußfolgerung

- In den Van See eingetragenes Sr wird quantitativ mit dem präzipitierten Karbonat ins Sediment überführt. Es gibt kein Sr-Reservoir, über das Konzentrationsänderungen im Sinne einer Paläosalinitätsmessung detektiert werden können.

- Die aus dem Sr/Ca-Verhältnis abzuleitenden Sr-Änderungen gehen unmittelbar auf die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Sr inkorporierenden Karbonate zurück.
- Die Sr-Akkumulation ist durch Aragonit kontrolliert. Aufgrund dieser Kopplung kann das Sr/Ca-Verhältnis *indirekt* als Salinitätsproxy herangezogen werden. Abrupt erniedrigte Aragonitkonzentrationen bzw. erhöhte Sr/Ca-Verhältnisse indizieren erhöhte Salinitäten (und umgekehrt).

4.3.4 Sr, Mg in anorganischen Karbonaten als Salinitätsproxy?

Spurenmetallmessungen gewinnen als unabhängige Temperatur- und Salinitätsproxy zunehmend an Bedeutung (Gasse, 1987; De Decker *et al.*, 1988; Anadon & Julia, 1990; Engstrom & Nelson, 1991; Holmes *et al.*, 1992). Die meisten Arbeiten basieren auf der Analytik biogener Karbonate (Ostracoden-, Foraminiferenschalen).

Mit dem hier vorgestellten Verfahren des selektiven Karbonatleaching (Anh. A.4.6.2) läßt sich das Sr,Mg/Ca-Signal auch aus den autochthonen Karbonaten eines Gesamtsedimentes isolieren. Dies erlaubt die Analytik von Sedimenten, die keine Karbonatschalen tragenden Organismen beinhalten (Van See). Da die Messung nicht an das Auffinden der Spezies gebunden ist, wird zusätzlich die zeitliche Auflösbarkeit erhöht.

Die Präzision der Messung reicht aus, um Volumenänderungen des Van Sees, die 1.1% überschreiten, aufzulösen (bei Temperaturkonstanz). Bei heutigem Seeniveau ist dies gleichbedeutend mit einer Seespiegeländerung von 5 m oder einer Volumenänderung von 19 km³. Der maximale Fehler von 4.1% für Doppelbestimmungen (Tab. Anh. A.3) liegt dabei deutlich unter der Unsicherheit, die z.B. Chivas *et al.* (1985) oder Palacios-Fest *et al.* (1993) für ihre an Ostracoden durchgeführten Messungen angeben (ca. 10%).

Fehler resultieren vor allem aus der für eine Umsetzung der Sr,Mg/Ca-Verhältnisse in Paläosalinitäten geforderten Konstanz der Ca_{See}-Gehalte über die Zeit. Nach Curtis & Hodell (1993) und Chivas *et al.* (1993) ist dies in hydrogeochemisch einfachen, übersättigten Systemen gewährleistet. Am ebenfalls hoch gesättigten, abflußlosen Van See zeigt sich demgegenüber, daß Änderungen des Karbonatgleichgewichtes infolge Änderungen des pH-Wertes mit variierender Salinität als zusätzliche Mastervariable berücksichtigt werden müssen. Alle beeinflussenden Faktoren wirken hierbei verstärkend. Eine Zunahme von Temperatur, pH-Wert und Salinität resultiert in einer überproportionalen Sr,Mg-Anreicherung. Dies schränkt eine quantitative Betrachtung ein, macht jedoch das Sr,Mg/Ca-Verhältnis in autochthonen Karbonaten zu einem umso sensibleren Instrument am Van See Sediment, um *Häufigkeit, Richtung, Dauer* sowie *Rate* einer Salinitätsänderung mit einer Auflösung unter 10 a zu bestimmen (Van 90-4: ≤8 a).

4.4 Zusammenfassung

Die wichtigsten Minerale und geochemischen Hauptelemente werden analysiert, um Variationen im allochthonen und autochthonen Sedimenteintrag aufzuzeigen.

Der Sedimentflux beträgt über das Holozän konstant $185 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Abweichungen finden sich vor allem zwischen 11950-10460 a mit $360 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$.

Über eine Hauptkomponentenanalyse lassen sich die gemessenen Parameter vier sedimentgenetischen Gruppen zuordnen: *Allochthone Komponenten* (K, Al, Fe, Qz, Ti, Mn, Cc), *vulkanische Aschen/Tuffe* (Na, K), *organische Substanzen* (POC, PTN, PTC) und *autochthone Komponenten* (Ara, Sr, Ca, PIC, Mg). Eine signifikante Ausgrenzung von geochemischen Provinzen über diese Parameter ist nicht möglich. Lediglich über das ternäre System [Qz-Ton-PIC] läßt sich das Spätglazial mit leicht erhöhten detritischen Sedimenteinträgen vom Holozän abgrenzen.

Eine Massenbilanz sowie Simulationen zum Karbonatfällungsmechanismus des Van Sees belegen eine autochthone Herkunft des im See sedimentierten Karbonates. Alles in den See eingetragene, gelöste Ca wird aufgrund der hohen Alkalinität (150 meq l^{-1}) und der extremen Karbonatsättigung ($\text{CO}_3^{2-} = 65.58 \text{ mmol l}^{-1}$) im Verlauf eines Jahres quantitativ gefällt. Die Ca-Konzentration des Seewassers bleibt im Mittel über die Jahre konstant. Der Sättigungsindex für Calcit liegt bei 10.6, der für Aragonit bei 7.5.

Es wird ein Verfahren vorgestellt, das es erlaubt, selektiv das Sr,Mg/Ca-Verhältnis der autochthonen Karbonate eines Gesamtsedimentes zu bestimmen. Unterstützt durch Röntgendiffraktometeranalysen wird der Anteil an Calcit, Aragonit, Mg-Calcit und Ca-Magnesit berechnet.

Über das am Karbonat bestimmte Mg/Ca-Verhältnis ist das entsprechende Ionenverhältnis des Seewassers zur Zeit der Mineralbildung definiert. Das Potential des damit gegebenen Paläosalinitätsproxys wird diskutiert. Es zeigt sich, daß Sr quantitativ mit den präzipitierenden Karbonaten gefällt wird. Im Unterschied zu Mg verbleiben keine freien Sr-Ionen im Seewasser, über deren Konzentrationsänderung eine Änderung in der Salinität des Seewassers detektiert werden kann. Demgegenüber dokumentiert das Mg/Ca-Verhältnis einen extremen Seespiegeltiefstand zwischen 11950-10460 a. Unter Annahme heutiger Ca-Gehalte steigt die Mg-Konzentration von 103 mg l^{-1} auf 560 mg l^{-1} . Gegenüber heute erhöhte Seespiegel finden sich zwischen 8190-3400 a (Mg-Konzentration um 25 mg l^{-1}).

Als problematisch für die Quantifizierung der Ergebnisse erweist sich im wesentlichen die für eine Umsetzung der Mg/Ca-Verhältnisse in Paläosalinitäten geforderte Konstanz der Ca-Konzentration im Seewasser. Hier sind es vor allem Änderungen im pH-Wert, die über eine Verschiebung des Karbonatgleichgewichtes für Fehler verantwortlich zeichnen.

Kapitel 5

Stabile Isotope: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$

5.1 Grundlagen und allgemeine Definitionen

Seit den Pionierarbeiten von Emiliani (1955) und Stuiver (1968, 1970) ist die $\delta^{18}\text{O}$ - sowie $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur autochthon präzipitierter Karbonate eines der wichtigsten Proxy der marinen und limnischen Paläoklimatologie (Eicher & Siegenthaler, 1976; Grafenstein *et al.*, 1992; Casanova & Hillaire-Marcel, 1993; Fontes *et al.*, 1994; Hammarlund & Lemdahl, 1994; Keigwin, 1995; Rosen *et al.*, 1995).

Der Isotopen- δ -Wert ist definiert durch das Verhältnis des schwereren zum leichteren Isotop eines Elementes in bezug auf einen Standard:

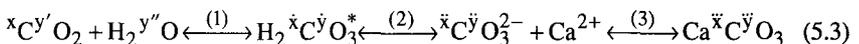
$$\delta = \frac{R_{\text{Karb.}} - R_{\text{Std.}}}{R_{\text{Std.}}} \cdot 1000, \text{ mit} \quad R = \left(\frac{m_{\text{Element}}}{n_{\text{Element}}} \right). \quad (5.1)$$

Alle Angaben nach Craig (1957) in [‰ PDB, *Pee Dee Belemnite*] oder [‰ SMOW, *Standard of Mean Ocean Water*]. Für den Standard des $^{13}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses wird der Wert von $11237.2 \pm 2.9 \cdot 10^6$, für den des $^{18}/^{16}\text{O}$ der Wert $2067.1 \pm 2.1 \cdot 10^6$ verwendet (Craig, 1957). R , Massenverhältnis; m, n , Massenzahl des Elementes, wobei $m > n$.

Erfolgt keine separate Angabe zum Standard, dann beziehen sich angegebene Werte immer auf [‰ PDB]. Die Isotopenfraktionierung α läßt sich ausdrücken durch das Verhältnis der betrachteten Isotope im Produkt in Bezug zum Verhältnis im Edukt:

$$\alpha_{p-e} = R_p / R_e. \quad (5.2)$$

Die Kopplung des atmosphärischen Isotopensignals an das Karbonatsystem ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt. Symbolisch wird der Prozeß durch Gl. 5.3 beschrieben (in Klammern die verschiedenen Fraktionierungen entsprechend der Abb. 5.1):



x , Verhältnis der Isotope $^{13}/^{12}\text{C}$; y , Verhältnis $^{18}/^{16}\text{O}$; y entspricht dem Mischsignal aus $y' + y''$; $\check{x}(\check{y}) \dots \check{x}(\check{y})$, jeweils neu eingestelltes Isotopenverhältnis nach thermischer oder kinetischer Fraktionierung; *Dissoziation* entsprechend den Gleichungen 4.6 bis 4.13 (Kap. 4).

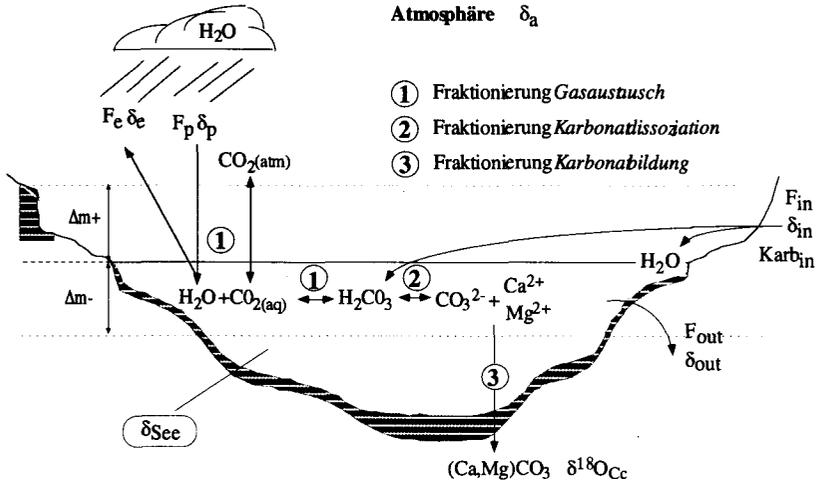


Abb. 5.1 Schema zur Kopplung des $\delta^{18}\text{O}$ im Karbonat an die Bedingungen im Seewasser und der Atmosphäre. Abkürzungen und Indizes entsprechend ihrer Verwendung in Text und Formeln.
F, Flux; δ , δ -Notation gemäß Gl. 5.1; Indizes: *p*, Niederschlag; *e*, Verdunstung; *atm.*, Atmosphäre; *aq*, aquatisch; *in*, Zufluß; *out*, Abfluß; *See*, Seewasser, Δm , Seespiegeländerung.

Das Isotopenverhältnis autochthoner Karbonate ist vor allem kontrolliert durch die Zusammensetzung des Seewassers zur Zeit der Mineralbildung (1 in Abb. 5.1) und durch die im Zuge der Gleichgewichtseinstellung stattfindenden Fraktionierungen während der Mineralbildung (2, 3 in Abb. 5.1).

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{See}}$ -Signatur des Seewassers wird primär beeinflusst durch das DIC (Dissolved Inorganic Carbon)-Reservoir des Sees (Mook, 1970; Bird *et al.*, 1994) und durch das herrschende Karbonatgleichgewicht in Abhängigkeit des atmosphärischen CO_2 -Partialdrucks und seines $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes (McKenzie, 1985; Hollander & McKenzie, 1991).

Variationen im $\delta^{18}\text{O}_{\text{See}}$ -Signal gehen vor allem auf Änderungen der Niederschlags- und Verdunstungsprozesse zurück (Talbot, 1990; Rozanski *et al.*, 1993; McKenzie, 1993; Gat *et al.*, 1994). Verdunstungsprozesse, welche über Änderungen der relativen Feuchte beschrieben werden können (Gonfiantini, 1986; Gat & Bowser, 1991), führen zu steigenden $\delta^{18}\text{O}$ -Werten als Folge einer kinetischen Fraktionierung.

Sowohl für $\delta^{13}\text{C}$ als auch $\delta^{18}\text{O}$ ist die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierungsprozesse wichtig. Für $\delta^{18}\text{O}$ bewirkt eine Temperaturerhöhung, je nach Phasenübergang, eine Anreicherung bzw. eine Abnahme des schwereren Isotops als Folge von Gleichgewichtsfractionierungsprozessen. So nimmt global das $\delta^{18}\text{O}$ der Niederschläge um

0.6‰ pro 1°C zu (Dansgaard, 1964; Rozanski *et al.*, 1992), beim Einbau des $\delta^{18}\text{O}$ in das Karbonatgitter jedoch um -0.24‰ pro 1°C ab (Epstein *et al.*, 1953; Stuiver, 1970).

Ziel des nachfolgenden Kapitels ist es,

- eine für das Van See Gebiet repräsentative $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Stratigraphie zu etablieren,
- durch Korrelation mit den unabhängigen Klimaproxy der Sr,Mg/Ca-Stratigraphie, (Kap. 4.3) und einer Pollenstratigraphie (Kap. 6), die spezifischen, das Isotopensignal am Van See modulierenden Variablen zu identifizieren und über ein Modell zu quantifizieren, sowie
- Daten bereitzustellen, die es erlauben, die Van See Region durch direkte Korrelation mit den weltweit erhobenen $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphien vergleichbarer Archive in das Netz global verfügbarer Paläoklimainformationen einzubinden (Keigwin, 1995; Bond, 1995; Weaver, 1995; Peel, 1995).

5.2 $\delta^{18}\text{O}$: Feuchte contra Temperatur

5.2.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie des Van Sees

Die autochthonen Van See Karbonate setzen sich aus Aragonit (*Ara*), Calcit (*Cc*) und Mg,Ca-Karbonaten (*MgCc*) zusammen. Da der Fraktionierungsfaktor für den Phasenübergang vom Seewasser zur Festphase je nach Mineral differiert, erhält man mit der Isotopenmessung zunächst ein Mischsignal ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Karb.}}$).

Für die Fraktionierung zwischen Calcit und Wasser α_{Cc-See} bestimmen Tarutani *et al.* (1969) Größen zwischen 1.0342 (0°C) und 1.0284 (25°C); 1.0291 (25°C) ist der entsprechende Faktor für $\alpha_{Ara-See}$. Für die Anreicherung zwischen Aragonit und Calcit α_{Cc-Ara} folgt daraus ein Wert von 1.000681 (Gl. 5.2) oder entsprechend eine $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherung (κ) des Aragonit von 0.59‰ gegenüber Calcit (25°C).

Für jedes mol.% Mg, welches im Kristallgitter eines Mg-Calcits gebunden ist, erhöht sich der Fraktionierungsfaktor gegenüber einem reinen Calcit mit dem Fraktionierungsfaktor α_{Cc-See} um $6 \cdot 10^{-5}$ (Tarutani *et al.*, 1969). Ein unter äquivalenten Bedingungen präzipitierender Magnesit ist damit um 7.02‰ schwerer als Calcit .

Für die Umrechnung von α in einen Anreicherungsfaktor κ gilt:

$$\kappa = (\alpha - 1)1000 \quad (5.4)$$

Ausgehend von diesen Daten können die originalen $\delta^{18}\text{O}_{\text{Karb.}}$ -Messungen in $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$ -Werte transformiert werden (Gl. 5.5), d.h. der theoretische $\delta^{18}\text{O}$ -Wert eines unter gleichen Bedingungen gefällten reinen Calcites läßt sich berechnen. Die Korrektur ist notwendig, um bei der Rekonstruktion der letztlich gesuchten $\delta^{18}\text{O}_{\text{See}}$ -Daten kristallisationsbedingte Artefakte auszuschließen.

$$R_{Cc}^{Ox.} = R_{Karb.}^{Ox.} \left(\psi_{Cc} + \frac{\psi_{Ara}}{1 + \kappa_{Cc-Ara}^{Ox.}} + \frac{\psi_{MgCc}}{1 + \kappa_{Cc-Mgn}^{Ox.}} \right) \quad (5.5)$$

R_i^j , Isotopenverhältnis oder δ -Wert [‰ PDB]; i , Mineralphase, Ara , Cc , Mgn . (Magnesit), bez. Mischkarbonat, $Karb.$; j , Sauerstoffisotope; ψ_i , relativer Anteil der Mineralphase am Gesamtkarbonat; κ , Anreicherungsfaktor, $\kappa_{Cc-Ara}^{Ox.}=0.59$, $\kappa_{Cc-Mgn}^{Ox.}=7.02$ (vgl. Text).

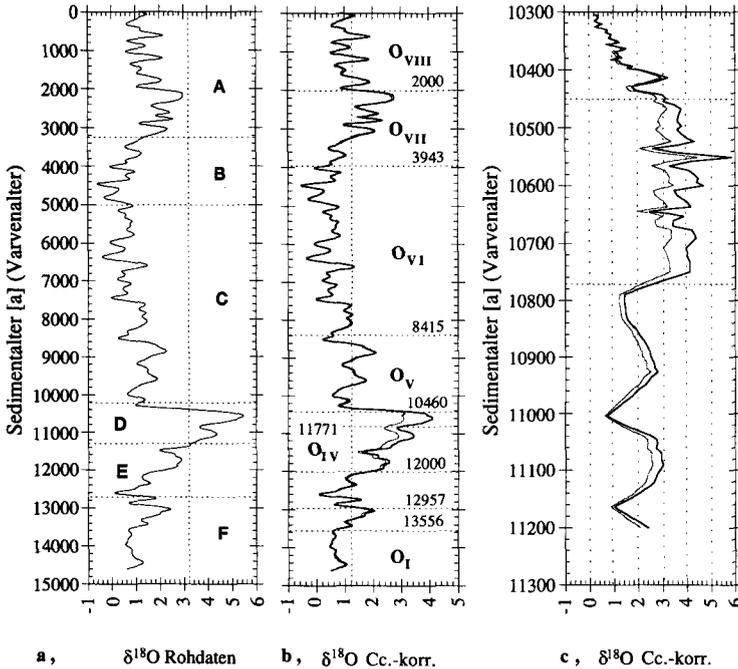


Abb. 5.2 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte [‰ PDB]. a, Roh-Meßdaten nach Craig-Korrektur (Craig, 1957) für den Kern Van 90-10; b, auf Cc normalisierte Werte, Van 90-10; c, Cc-normalisierte Werte für einen hochaufgelösten Abschnitt am Kern Van 90-4. grau, berechnet bei rein magnesitischer; schwarz, bei dolomitischer Bindung des Mg-Gehaltes (siehe Text).

Das Problem dieser Korrektur liegt darin, daß durch die Röntgendiffraktometeranalysen (Abb. 4.2) zwar das Aragonit/Calcit-Verhältnis sehr genau bekannt ist, jedoch unklar bleibt, wieviel Ca letztlich in den als Ca-Magnesit nachzuweisenden Mischformen gebunden ist. In Abb. 5.2 ist eine Korrektur für κ_{Cc-Mgn} deshalb sowohl für eine ausschließlich magnesitische, MgCO_3 , als auch für eine dolomitische Zusammensetzung, $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, berechnet. Analog der Metallfixierung (Kap. 4.3) ist der Einfluß der

Mg-Karbonate auf die Isotopenanreicherung lediglich zwischen 12000-10460 a ($^{18}\text{O}_{\text{IV}}$) signifikant. Hier jedoch wird das $\delta^{18}\text{O}_{\text{Karb.}}$ -Ausgangssignal - unter Annahme einer magnesitischen Zusammensetzung - deutlich um bis zu 2.4‰ gesenkt. Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$ -Anreicherung erreicht hierbei annähernd die Werte, wie sie auch um 2000 a gemessen werden.

5.2.2 $\delta^{18}\text{O}$ als Proxy der relativen Feuchte

Verglichen mit den meisten europäischen Seesystemen - hier spiegeln sich im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert größtenteils Änderungen des Niederschlagssignals wider - werden im Van See Sediment sehr hohe Sauerstoffisotopenwerte bestimmt (bis 5.4‰). So messen Eicher & Siegenthaler (1976) am Gerzensee oder Fischer (1996) am Soppensee (beide CH) Werte von -6.4‰ bzw. -7.7‰. Goslar *et al.* (1995) finden am Gosciadz (Polen) -8.2‰.

Die am Van See gefundenen starken $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherungen sind kennzeichnend für abflußlose Seen, in denen der Zufluß über die Verdunstung kompensiert wird ($F_{\text{in}} \leq F_{\text{e}}$). So messen beispielsweise Casanova & Hillaire-Marcel (1993) im Bogoria See (Kenya) 6‰, am Natron-Magadi See (Kenya-Tanzania) 5.4‰ und 6‰ am Tanganyika See (Burundi). Diese Werte werden jedoch nur in Zeiten eines geschlossenen hydrologischen Systems erreicht.

Die Wasserbilanz des abflußlosen Van Sees wird ausschließlich durch das Verhältnis aus Zufluß und Verdunstung $F_{\text{in}}/F_{\text{e}}$ kontrolliert. Die Größe des Verdunstungsflusses wird durch die damit verbundenen Fraktionierungsprozesse beim Übergang Seewasser-Atmosphäre zu einem maßgeblichen Faktor der Isotopenanreicherung im Van See. Der Verdunstungsfluß F_{e} ist neben der Temperatur vor allem durch die relative Feuchte h kontrolliert. Damit gibt es eine sensible Kopplung von h , und damit F_{e} , an das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal. Dieser Zusammenhang wird in zahlreichen Untersuchungen arider Gebiete zur Quantifizierung des rezenten hydrologischen Regimes eingesetzt (Dincer, 1968; Merlivat & Contic, 1975; Gonfiantini, 1986; Gat, 1995). Gat & Bowser (1991) zeigen, daß die relative Feuchte als Mastervariable einer Isotopenanreicherung in evaporativen Systemen interpretiert werden kann.

Mit der nachfolgenden Analyse wird der umgekehrte Ansatz verfolgt: Ziel ist es, Änderungen der relativen Feuchte h aus den $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen der autochthonen Van See Karbonate zu rekonstruieren.

5.2.2.1 Formalismus

Nach Kipfer *et al.* (1994) mischt der Van See alle 2-3 Jahre. Isotopenmessungen der Wassersäule zeigen keine signifikanten Änderungen mit der Tiefe (Kemp *et al.*, 1992). Geht man somit in erster Näherung von einem homogenen Wasserkörper aus, läßt sich das hydrologisch-isotopische Gleichgewicht des Van Sees wie folgt beschreiben (siehe Anh. A.4.8 für Details):

$$\frac{d(V\delta_{See})}{dt} = F_{in}\delta_{in} - F_{out}\delta_{See} - F_e\delta_e \quad (5.6)$$

V , Seevolumen; δ , Isotopenwert [SMOW]; F , Flux [Volumen Zeit^{-1}]; Subskripte: *See*, Seewasser; *in*, Zuflüsse; *out*, Abfluß; *e*, Verdunstung.

Obwohl der Van See heute abflußlos ist, wird der Term $F_{out}\delta_{out}$ eingeführt, um die Simulation von Paläoseespiegelhochständen zu erlauben. Der See hat einen natürlichen Abfluß, 94 m über dem heutigen Niveau (Schweizer, 1975).

Während der letzten 15000 a ist der Van See abflußlos (Schweizer, 1975). Die Berechnung eines theoretischen Karbonatisotopenwertes δ_{Cc} in Abhängigkeit des hydrologischen Regimes HR ist neben sich ändernden Zuflußisotopenwerten vor allem von dem Verdunstungsfluß F_e und der damit verbundenen Fraktionierung abhängig. Das Isotopensignal von F_e , δ_e , kann, modifiziert durch Gat & Bowser (1991), nach einem Evaporationsmodell von Craig & Gordon (1965) berechnet werden:

$$\delta_e = \frac{\phi\delta_{See} - h\delta_a - \epsilon}{(1-h) + \Delta\epsilon / 1000} \quad (5.7)$$

h , relative Feuchte; ϕ , Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor, berechnet nach Gonfiantini (1980); $\Delta\epsilon$, kinetischer Anreicherungsfaktor (Verdunstung), es gilt: $\Delta\epsilon = \zeta(1-h)$ wobei ζ ein konstanter Faktor ist (Gonfiantini, 1986); ϵ , errechnet sich nach Gat & Bowser (1991): $\epsilon = (1-\phi)1000 + \Delta\epsilon$; δ_a , Isotopenwert des atmosphärischen Wassergehaltes, für kontinentale Lokalitäten im Gleichgewicht mit δ_p : $\delta_a = -\epsilon' + \delta_p$ mit $\epsilon' = \epsilon - \Delta\epsilon$ (Gat, 1995).

Mit $x = (1-h) + \Delta\epsilon / 1000$ läßt sich Gl. 5.5 somit schreiben als (vgl. Anh. A.4.8):

$$\frac{d(\delta_{See}V)}{dt} = -\delta_{See} \underbrace{\left(F_{out} + F_e \frac{\phi}{x} \right)}_A + F_e \underbrace{\left(\frac{h\delta_a + \epsilon}{x} \right)}_B + F_{in}\delta_{in} \quad (5.8)$$

In einem abflußlosen See bewirkt jede Änderung des HR eine Änderung des Seespiegels. Es gibt kein "hydrologisches steady state" im Sinne eines konstanten Seespiegels und damit einer konstanten Seeoberfläche. Betrachtet man HR jedoch in einem durch die Schrittweite der Isotopenmessungen am Kern vorgegebenen Zeitintervall als konstant, so kann Gl. 5.8 vereinfacht werden zu:

$$\frac{d\delta_{See}(t)}{dt} = -\delta_{See} \frac{A + m(t)}{V(t)} + \frac{B}{V(t)} \quad (5.9)$$

Subskript t entsprechend einem diskreten Zeitschritt zwischen zwei Isotopenmeßpunkten.

F_{in} , h , und $V(0)$, das aktuelle Seevolumen, sind bekannt bzw. wählbare Modellparameter. Der Verdunstungsfluß $F_{e(t)}$ kann damit, unter den gegebenen Bedingungen, ausgedrückt werden durch (Gonfiantini, 1986; Schwarzenbach *et al.*, 1993):

$$F_{e(t)} = C_S(1-h)vA_{See(t)} \quad (5.10)$$

C_S [-], Sättigungskonzentration des Wasserdampfes an der Grenzschicht See-Atmosphäre; v [Strecke Zeit^{-1}], von der Windgeschwindigkeit abhängige Rate des Grenzschichtdurchganges für Wasserdampf; $A_{See(t)}$ [km^2], Seeoberfläche zum Zeitpunkt t . Da F_{in} als Modellparameter konstant gehalten wird und $F_{e(0)}$ bekannt ist, kann die Volumenänderung $V_{See(t+1)}$ für den folgenden Zeitschritt prognostiziert werden. Die zugehörige Seefläche $A_{See(t+i)}$ wird durch Interpolation (auf Grundlage der bathymetrischen Karte des Van Sees) bestimmt, wenn gilt: $V_{See(t+1)} < V(0)$ bzw. durch Extrapolation, wenn gilt: $V_{See(t+1)} > V(0)$. Hierbei werden nur die Daten zwischen 0-40 m Wassertiefe (Schelf) herangezogen.

Damit sind alle Parameter gegeben, um die $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherung des Van Sees bei bekannten hydrologisch-atmosphärischen Eckdaten, nach Vorgabe von *Temperatur*, *Zuflußmenge* und *relativer Feuchte*, zu berechnen.

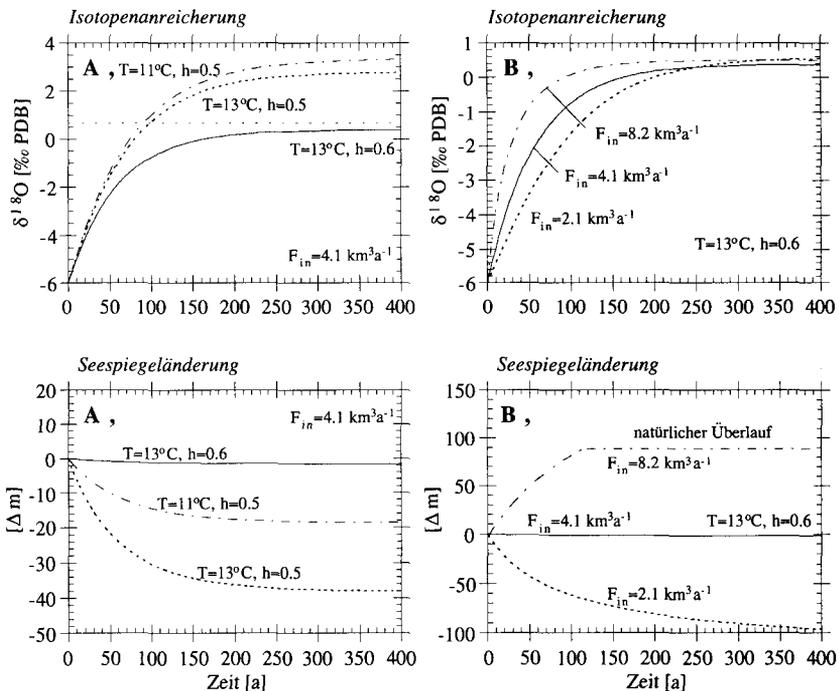


Abb. 5.3 Simulation des Einflusses verschiedener Klimabedingungen auf die Isotopenanreicherung autochthon präzipitierender Karbonate im Van See und die entsprechende Seespiegelentwicklung. Inputgrößen siehe Text (Kap. 5.2.2.2)
A, Variation der rel. Feuchte und der Temperatur bei konstantem Zufluß.
B, Variation des Zuflusses bei konstanter Temperatur und relativer Feuchte.

Die Temperatur, welche im Formalismus der Gleichungen 5.6-5.10 nicht direkt auftaucht, ist in den jeweiligen Fraktionierungsfaktoren (ϕ , $\Delta\epsilon$) enthalten. Darüber hinaus hat sie, über die Kontrolle der Sättigungskonzentration C_S einen maßgeblichen Einfluß auf den Verdunstungsfluß.

5.2.2.2 Ergebnisse

Als mittlere aktuelle Werte für h , T , F_{in} des Van Sees gibt Kempe (1977) Größen von 0.58, 13.8 °C und $4.2 \text{ km}^3\text{a}^{-1}$ an (Tab. 2.1). Für das atmosphärische $\delta^{18}\text{O}$, δ_a , errechnen sich Werte zwischen -21.41‰ SMOW (11°C) und -21.04‰ SMOW (15 °C). Für die Zuflüsse messen Schöll & Faber (1978) ein δ_{in} von -10.91‰ SMOW.

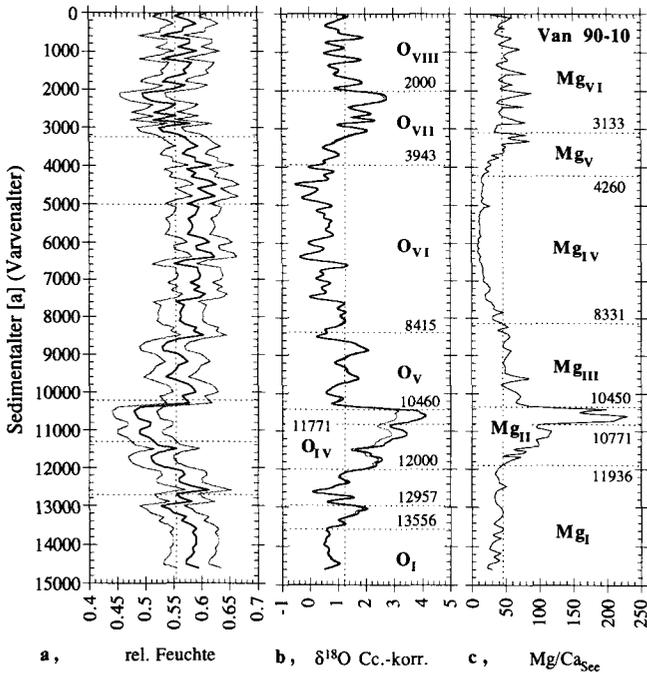


Abb. 5.4 a, Rekonstruktion von h , in Abhängigkeit von Δt und $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$ (vgl. A.3.1). Berechnet für $T_{\text{const.}}=13^\circ\text{C}$ (schwarz) sowie 11°C (linke) und 15°C (rechte graue Linie). $F_{in \text{ const.}}$ $4.1 \text{ km}^3\text{a}^{-1}$, δ_p , -10.91 (13°C); b, c, Vergleich $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$ -Messwerte mit dem rekonstruierten $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{sec}}$ -Verhältnis.

Ausgehend von diesen Vorgaben errechnet sich ein theoretischer $\delta^{18}\text{O}_{\text{mod}}$ -Modellwert für die heute präzipitierenden Karbonate des Van Sees von 0.84‰ [PDB]. Damit wird das in den letzten 100 a gemessene $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$ von 0.78‰ sehr gut reproduziert (vgl.

Abb. 5.2). Eine gute Übereinstimmung findet sich auch zwischen dem modellierten, $4.3 \text{ km}^3\text{a}^{-1}$, und dem gemessenen Verdunstungsfluß F_e von $4.2 \text{ km}^3\text{a}^{-1}$. Die Gültigkeit der Modellvariablen ist damit grundsätzlich bestätigt.

Werden, wie in Abb. 5.3 dargestellt, verschiedene Klimabedingungen simuliert, so dokumentiert sich ein dominanter Einfluß wechselnder relativer Feuchten auf die Isotopenanreicherung der Van See Karbonate. Der im wesentlichen in der Karbonat-Wasser Fraktionierung zum Ausdruck kommende Temperatureffekt (-0.24‰ pro 1°C) wird bereits durch ein Änderung der rel. Feuchte Δh von ≤ -0.01 kompensiert.

Temperatur und Zuflußvolumen steuern demgegenüber jedoch maßgeblich die Fluktuationen des Seespiegels und die Geschwindigkeit, mit der ein "isotopisches steady state" erreicht wird.

Vernachlässigt man Temperaturschwankungen ($T_{const.}$) über die Zeit, dann läßt sich der Isotopenrecord des Van Sees in relative Feuchten umrechnen (Abb. 5.4). Hierfür wird basierend auf der Differenz $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C}_c}$ zweier im Kern aufeinanderfolgender Isotopenmessungen derjenige Wert für h berechnet, der nötig ist, um $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C}_c}$ zu erklären (abhängig vom dabei eingeschlossenen Zeitintervall und einer konstanten vorgegebenen Temperatur).

Abnehmende Feuchten korrelieren klar mit zunehmenden Mg-Salinitäten und umgekehrt. Damit untermauert das $\delta^{18}\text{O}_{\text{C}_c}$ bzw. die daraus rekonstruierte Paläofeuchte, als unabhängiges Proxy, die anhand der Mg/Ca-Stratigraphie aufgestellte These zunehmender Aridität zwischen 12000-10460 a und 4100-2100 a sowie erhöhter Humidität (Seespiegelerhöhung) zwischen 8415-4100 a.

Die Isotopenanreicherung im Van See monokausal nur auf den Parameter der rel. Feuchte zu reduzieren, impliziert eine große Unsicherheit. Wichtige Eckdaten für das Paläoenvironment, wie Temperatur, Windgeschwindigkeit, Niederschlagsmenge, sind nur rudimentär bekannt oder müssen geschätzt werden. Dies hat Auswirkungen auf die absolute Genauigkeit der rekonstruierten Werte, nicht jedoch auf die Richtigkeit des dadurch angezeigten Trends, wie im folgenden gezeigt wird.

5.2.2.3 Einfluß der Temperatur t

Nach Modellrechnungen und Paläotemperaturrekonstruktionen überstreichen die Temperaturänderungen Δt in Zentraleuropa während der letzten 14000 a einen Bereich zwischen -6°C , Jüngere Dryas *J.D.* (Kap. 7.3.3), und $+2^\circ\text{C}$ zur Zeit des atlantischen Klimaoptimums (COHMAP, 1988). Mit zunehmend südlicheren Lagen schwächt sich dieser Gradient ab. So wird für den mediterranen Raum ein Δt von lediglich -2°C angegeben.

Ausgehend von diesen Daten liegen die temperaturbedingt erklärbaren Variationen des $\delta^{18}\text{O}_{\text{C}_c}$ im Intervall zwischen -2.1‰ und 0.7‰ ; dies entspricht einer Temperaturab-

nahme um $-6\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. -zunahme um $+2\text{ }^\circ\text{C}$. Dieser Temperatureffekt ist dabei gegenläufig zu den Auswirkungen einer geänderten rel. Feuchte. Mit jedem Grad einer, z.B. im Abschnitt O_{IV} (J.D., Kap. 7.3.3), erwarteten Temperaturabnahme muß eine erhöhte Aridität bzw. eine Reduktion der rel. Feuchte um $\Delta h = -0.02$ pro 1°C postuliert werden, um die gemessene Isotopenanreicherung erklären zu können (Abb. 5.3).

5.2.2.4 Einfluß der Luftfeuchtigkeits- δ_a bzw. der Niederschlagssignatur δ_p

Neben der Temperatur ist die Herkunft der dem Niederschlagssignal δ_p zugrundeliegenden atmosphärischen Feuchte δ_a zu berücksichtigen. Mit zunehmender Entfernung von der "Quelle" und zunehmender Höhenstufe steigt δ_a ("Kontinentaleffekt", Dansgaard, 1964). So führen McKenzie & Hollander (1993) die Variabilität des $\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ -Signals im Greifensee (CH) auf geänderte atmosphärische Zirkulationsmuster zurück.

Das Van See Gebiet liegt im Grenzbereich zwischen dem eher feuchten, mediterranen (δ_p um -5%) und dem trockenen, kontinentalen Klima Nordosteuropas (δ_p um -10% , Dansgaard, 1964; Gat, 1980). Mit einer Abkühlung der Nordhemisphäre erhöht sich die Kontinentalität der Van Region (Williams *et al.*, 1993; vgl. Kap. 7.3). Damit gerät der See in Kaltphasen stärker unter den Einfluß leichterer δ_a -Werte. Beispielhaft ist dies dokumentiert in unmittelbar das Niederschlagssignal aufzeichnenden Archiven, so im GRIP-Eisbohrkern (GRIP, 1993) oder den Sedimenten zentraleuropäischer Seen (Siegenthaler *et al.*, 1984; Ralska-Jasiewiczowa *et al.*, 1992; Fischer *et al.*, 1996). Dieser Prozeß ist damit *nicht* geeignet, die z.B. während der Kaltphase der Jüngerer Dryas (O_{IV} in Abb. 5.4) gemessene Isotopenanreicherung zu erklären. Er wirkt im Gegenteil antagonistisch. Gemeinsam mit erniedrigten Temperaturen erfordert ein abnehmendes δ_p niedrigere Feuchten, um die beobachtete Isotopenanreicherung zu erklären.

Der Van See ist ein intramontanes Becken. Seine Zuflüsse speisen sich ausschließlich aus den lokalen Niederschlägen. Als Folge der geschlossenen Lage wird ein Abführen evaporierten Wassers erschwert. Das δ_a der atmosphärischen Feuchte ist so sehr stark an die Isotopenanreicherung des Seewassers gekoppelt: Variationen im Verhältnis $\delta_a/\delta_{\text{See}}$ werden dadurch abgeschwächt ("isotopic-feedback", Gat & Bowser, 1991; Gat, 1995). Die rel. Feuchte h verbleibt als einziger variabler Term in Gl. 5.8.

In welchem Ausmaß solche feedback-Reaktionen am Van See wirksam sind, kann aufgrund fehlender Meßdaten nicht abgeschätzt werden. Das Auftreten einer solchen Rückkopplung wirkt jedoch in jedem Fall abschwächend ("Puffer") auf Änderungen des δ_a mit wechselnden atmosphärischen Zirkulationsströmen.

5.2.2.5 Einfluß der Zuflüsse

Wie gezeigt wurde, beschränkt sich die Bedeutung der Zuflußmenge auf das Isotopengleichgewicht des Van Sees im wesentlichen auf die Geschwindigkeit, mit der das System ein Gleichgewicht einstellt. F_{in} hat nur einen sehr geringen Einfluß auf den

Gleichgewichtswert ("steady state") des $\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$, welcher sich bei einem gemessenen maximalen $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ von 6‰ innerhalb von 90-160 a einstellt (Abb. 5.3, 5.5). Diese Geschwindigkeit ist hinreichend für die Annahme, daß die mittleren $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ -Variationen von max. 1.2‰, wie sie im Verlauf der Isotopenstratigraphie vor allem während des Holozäns gemessen werden, im Gleichgewicht mit Änderungen der rel. Feuchte Δh erfolgen.

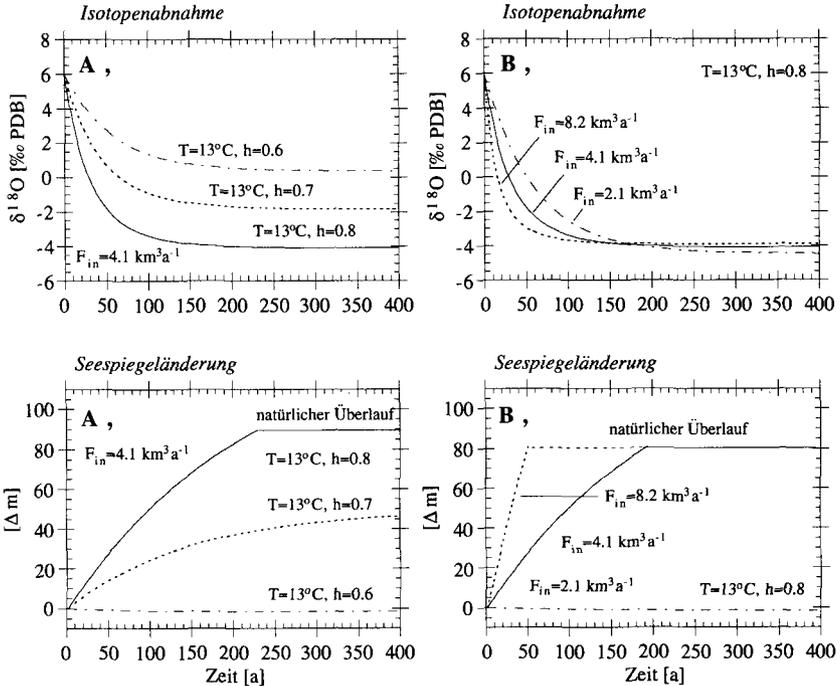


Abb. 5.5 Simulation des Einflusses verschiedener Klimabedingungen auf die Isotopenabnahme autochthon präzipitierender Karbonate im Van See und seine Seespiegelentwicklung, ausgehend vom aktuellen Seeniveau. Inputgrößen siehe Text (Kap. 5.2.2.2):
 A, Variation der relativen Feuchte und Temperatur bei konstantem Zufluß;
 B, Variation des Zuflusses bei konstanter Temperatur und relativer Feuchte.

5.2.2.6 Einfluß des Karbonatgleichgewichtes $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$

In Kap. 4.2 wird der Einfluß der Wasseraufenthaltszeit auf den pH-Wert, und damit das Karbonatgleichgewicht, des Van Sees diskutiert. Die unerwartet niedrigen Mg/Ca-

Verhältnisse, wie im Abschnitt O_{IV}, werden unter anderem mit dem Übergang eines vom CO_3^{2-} in ein HCO_3^- dominiertes Karbonatsystem erklärt ($\text{pH} \leq 9.6$).

Inwieweit sind hierbei Auswirkungen auf das Isotopenverhältnis der Karbonate zu erwarten?

Für die Fraktionierungsfaktoren der verschiedenen Karbonatspezies geben Usdowski & Hoefs (1993) ein α von 1.0396 ($\text{H}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$), 1.0346 ($\text{HCO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$) und 1.0183 ($\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$) an.

Bei einem gemessenen mittleren $\delta^{18}\text{O}$ des Seewassers von 0.24‰ SMOW (Kempe *et al.*, 1992) folgt ein α von 1.03, um den über die letzten 100 a gültigen $\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ -Wert der Van See Sedimente (0.78‰) zu reproduzieren. Dieser Faktor entspricht dem in dieser Arbeit verwendeten, nach O'Neil *et al.* (1969) berechneten Fraktionierungsfaktor für das Karbonat-Wasser-Gleichgewicht mit einem α von ebenfalls 1.03.

Die oben genannten, von Usdowski & Hoefs (1993) bestimmten Werte sind damit generell zu hoch. Sie lassen sich nicht unmittelbar auf den Van See übertragen. Beispielsweise ergäbe sich bei der aktuellen Karbonatspeziesverteilung (Tab. 4.1) ein $\delta^{18}\text{O}_{\text{Karb.}}$ von -7.4‰ statt 0.78‰. Bei einer Senkung des pH-Wertes um 0.17 unter den Umschlagpunkt des $\text{CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$ -Gleichgewichtes im Van See ($\text{pK}_{\text{S}2}$ 9.23; Abb. 4.19) folgt ein $\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ von -2.7‰ (HCO_3^- dominiertes Karbonatsystem).

Dermaßen niedrige Werte werden an keiner Van See Probe gemessen. Es ist jedoch ersichtlich, daß mit dem Wechsel der maßgebenden Karbonatspezies grundsätzlich massive Änderungen des Isotopensignals in der Größenordnung um 5‰ zu erwarten sind, auch wenn bisher keine Arbeiten bekannt sind, die drastische Sprünge im $^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ autochthoner Karbonate in Paläoenvironmentuntersuchungen auf pH-Wert Schwankungen bzw. auf Änderungen der dominierenden Karbonatphase zurückführen.

Faßt man zusammen, dann wird mit sinkendem pH und steigenden Anteilen an HCO_3^- -Ionen, bei gleicher Ausgangslösung, das $^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ des ausfallenden Calcits erhöht. Damit wirkt dieser Prozeß ebenfalls verstärkend: Ein Absinken des pH unter den Wert von $\text{pK}_{\text{S}2}$ (HCO_3^- statt CO_3^{2-} System) im Zuge des postulierten Seespiegelanstiegs im Abschnitt O_{VI} hätte statt der gemessenen -0.8‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ -Werte um -5‰ zur Folge (gemäß den Ergebnissen von Usdowski & Hoefs, 1993). Der zu diskutierende Wert der rel. Feuchte erhöhte sich dabei von 0.63 auf etwa 0.8 (Abb. 5.4).

5.2.2.7 *Schlußfolgerung*

Die Berechnung der rel. Feuchte im Van See Gebiet während der vergangenen 14720 a, wie sie Abb. 5.4a dargestellt ist, basiert auf der Annahme heutiger Klima- und Isotopendaten. Versucht man, erwarteten Klimaänderungen, so beispielsweise einer markanten Abkühlung im Verlauf der Jüngerer Dryas *J.D.* (vgl. Kap. 7.3.3), Rechnung zu tragen, dann zeigt sich, daß die rekonstruierten Werte für die rel. Feuchte unter allen

Gegebenheiten - Änderungen der Temperatur, des Niederschlages, des Zuflußvolumens oder des Karbonatgleichgewichts - eine *Minimalanforderung* darstellen, um die gemessenen Isotopenanreicherungen erklären zu können. So ist für die genannte *J.D.* eher eine höhere, als die angegebene Aridität (niedrigere rel. Feuchte) wahrscheinlich.

5.3 $\delta^{13}\text{C}$: Spiegel der Vegetation

5.3.1 $\delta^{13}\text{C}$ -Stratigraphie des Van Sees

Entsprechend dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal stellt das an den autochthonen Van See Karbonaten gemessene $^{13}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis ein Mischsignal dar. Um den Einfluß der verschiedenen mineralspezifischen Fraktionierungsfaktoren auf den Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Stratigraphie zu eliminieren, wird das gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb.}}$ nach Gl. 5.11 auf den Wert eines theoretisch reinen Calcit umgerechnet (analog zum $\delta^{18}\text{O}_{\text{Karb.}}$; Gl. 5.5):

$$R_{\text{Cc}}^{\text{Carb.}} = R_{\text{Karb.}}^{\text{Carb.}} \left(\psi_{\text{Cc}} + \frac{\psi_{\text{Ara}}}{1 + \kappa_{\text{Cc-Ara}}^{\text{Carb.}}} + \frac{\psi_{\text{MgCc}}}{1 + \kappa_{\text{Cc-Mgn.}}^{\text{Carb.}}} \right) \quad (5.11)$$

$\kappa_{\text{Cc-Ara}}^{\text{Carb.}}$: Anreicherungsfaktor, je nach Autor zwischen 1.4‰-1.8‰ (Rubinson & Clayton, 1969; Turner, 1982); $\kappa_{\text{Cc-Mgn.}}^{\text{Carb.}}$, nach Friedman & O'Neil (1977), 2.0‰.

Das $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ -Profil des Van Sees (Abb. 5.6) präsentiert sich sehr viel gleichförmiger als die $\delta^{18}\text{O}$ - oder Sr,Mg/Ca-Stratigraphie. Die durch diese Proxy vor allem zwischen 12000-10460 a angezeigte große Dynamik einer Klima- und Environmentänderung wird durch $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ nicht nachvollzogen. So sind im Bereich der durch C_I bis C_V zusammengefaßten Zeitabschnitte die Werte annähernd stabil. Der dort gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ -Mittelwert von 4.0‰ entspricht etwa dem über die letzten 2000 a gültigen Wert von 4.2‰. Änderungen der Isotopensignatur finden sich vor allem in den Abschnitten C_{VI} und C_{VII} . Für C_{VI} ergibt sich eine Abnahme von -0.3‰ pro 1000 a und für C_{VII} eine Zunahme von durchschnittlich 1.3‰ pro 1000 a. Insgesamt umfassen die Messungen ein Intervall von rund 3‰.

Experimente von Turner (1982) ergaben, daß mit zunehmender Präzipitationsrate die Fraktionierung zwischen den einzelnen Karbonatphasen abnimmt (kinetische Fraktionierung). So zeigen aus hoch übersättigten Lösungen simultan gefällte Calcite und Aragonite keine Unterschiede hinsichtlich ihrer ^{13}C -Signatur. In Abb. 5.6 ist daher neben einer reinen Gleichgewichtssituation die Korrektur unter Einbezug einer zusätzlichen kinetischen Fraktionierung berechnet.

Wie die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$ -Messungen, sind die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ -Werte der Van See Karbonate auffallend hoch. Werte $\geq 4\%$ (C_{IV} , C_{VII}) entsprechen marinen Messungen und lassen ein isotopisches Gleichgewicht des Van See C-Reservoirs mit der Atmosphäre vermuten.

Für die folgende Diskussion stellt sich damit zunächst die Frage, inwieweit diese Annahme bestätigt werden kann. Mit zunehmendem atmosphärischen Gleichgewicht nehmen die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ -Werte autochthoner Karbonate zu. Stimmt die Hypothese, daß der See heute (C_{VIII}) im Gleichgewicht mit dem Isotopensignal des atmosphärischen CO_2 steht, dann sind für das Van See System Mechanismen zu suchen, die eine $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ -Abnahme (C_{VI}) erklären.

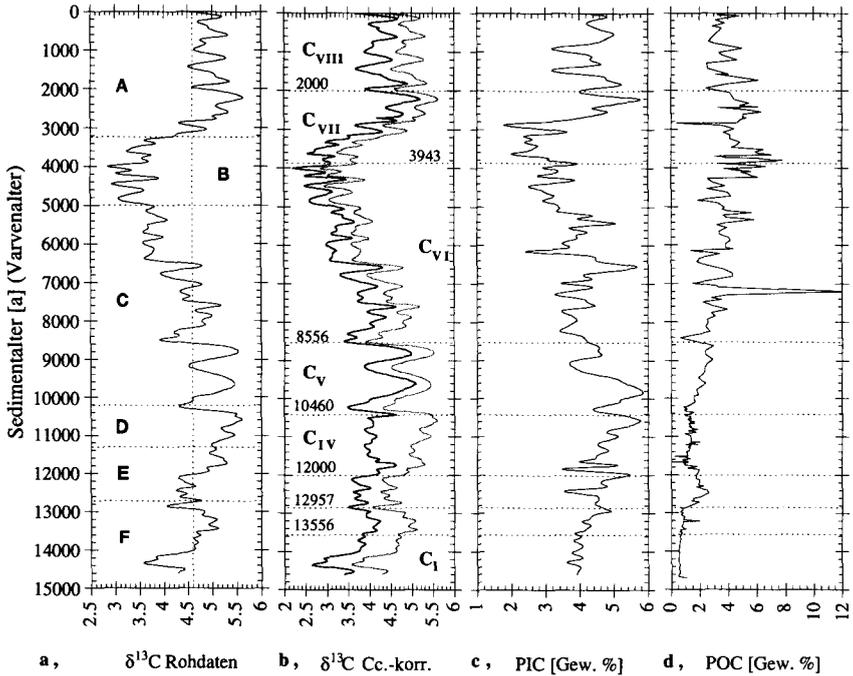


Abb. 5.6 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ PDB]: **a**, Roh-Meßdaten für den Kern Van 90-10; **b**, auf Cc normalisierte Werte. Schwarz, Cc-Werte bei Gleichgewichtsfractionierung ohne kinetische Effekte; grau, Cc-Werte bei wirksamer kinetischer Fraktionierung; **c**, PIC-Gehalt [Gew. %]; **d**, POC-Gehalte [Gew. %].

5.3.2 $\delta^{13}\text{C}$ Variationen im DIC-Reservoir des Van Sees

5.3.2.1 Vorbemerkung

Änderungen im $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ eines Seesystems zu diskutieren, ist komplexer als die Mechanismen einer $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$ -Variation zu identifizieren. Die Gründe hierfür sind, daß neben den Fraktionierungen im Zuge des Gasaustausches an der Atmosphäre/Wasser-Grenz-

schicht, zusätzlich die Reaktionskinetik innerhalb des Karbonatgleichgewichtes sowie biochemische Prozesse berücksichtigt werden müssen (Abb. 5.7).

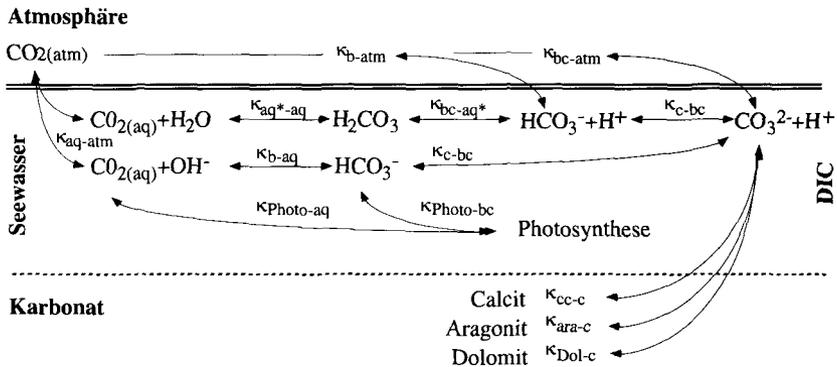


Abb. 5.7 Schema zur anorganischen, isotopischen Gleichgewichts-Karbonatfraktionierung. Nomenklatur der Anreicherungsfaktoren (κ) entsprechend ihrer Verwendung im Text.

Austauschprozesse innerhalb des DIC-Pools (Dissolved Inorganic Carbon) lassen sich über Gleichgewichtsfractionierungen beschreiben (Emrich *et al.*, 1970; Michaelis *et al.*, 1985). Bei Interaktionen des DIC mit der Atmosphäre (CO_2 -Gasaustausch), der Karbonatpräzipitation und, wesentlich bei einer biochemischen C-Assimilation, durch Photosyntheseprozesse dominieren zunehmend kinetisch bedingte Fractionierungen (Park & Epstein, 1960; Turner, 1982; Zhang *et al.*, 1995). In erster Näherung gilt, daß mit zunehmendem Gasaustausch und abnehmender aquatischer und terrestrischer biologischer Aktivität das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des DIC zunimmt.

Als wichtigste das DIC-Reservoir eines Sees beeinflussende Faktoren werden nachfolgend diskutiert:

- Austauschprozesse mit atmosphärischem CO_2 (Kap. 5.3.2.3),
- Photosynthese- und Respirationsprozesse (Kap. 5.3.2.4),
- Menge und $\delta^{13}\text{C}$ des zufließenden DIC (Kap. 5.3.2.5).

Für weitere Informationen zur organisch/anorganischen ^{13}C -Fraktionierung sei auf die Arbeiten von Urey (1947), Mook (1970), Deines (1980), Hoefs (1980), O'Leary (1981), Chondrogianni (1992) und Farquhar & Lloyd (1993) verwiesen.

5.3.2.2 Gleichgewichtsfractionierung zwischen Karbonat und Atmosphäre

Das $\delta^{13}\text{C}$ des atmosphärischen CO_2 sank in Verlaufe des Holozän von -6.4‰ PDB auf gegenwärtig -7.6‰ (Keeling *et al.*, 1979; Friedli *et al.*, 1986). Folgt man dem Schema von Abb. 7.5 läßt sich, bei bekannter Verteilung der Karbonatspezies (Kap. 4.3.6.2),

der theoretische $\delta^{13}\text{C}$ -Wert eines im Gleichgewicht mit der Atmosphäre stehenden DIC-Reservoirs berechnen:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}'} = \delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} + \left(\tau_{\text{H}_2\text{CO}_3} \kappa_{\text{aq-atm}} + \tau_{\text{HCO}_3^-} \kappa_{\text{bc-atm}} + \tau_{\text{CO}_3^{2-}} \kappa_{\text{c-atm}} \right) \quad (5.12)$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}'}$, Isotopensignal des DIC im Gleichgewicht mit der Atmosphäre; $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, Isotopenwert der Atmosphäre; τ_i , rel. Anteil der Karbonatspezies i ; $\kappa_{\text{aq-atm}}$, $(-0.0049T)-1.31$; $\kappa_{\text{bc-atm}}$, $(-0.141T)+10.78$; $\kappa_{\text{c-atm}}$, $(-0.052T)+7.22$ (alle: Zhang *et al.*, 1995). $\kappa=(\alpha-1)1000$; T , [°C].

Unter Verwendung der in Tab. 4.1 zusammengestellten Daten erhält man ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}'}$ von 1.9‰ oder 3.1‰, entsprechend dem aktuellen bzw. vorindustriellen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des atmosphärischen CO_2 . Für Calcite, die im Gleichgewicht zu diesem DIC-Reservoir gefällt werden, resultiert ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ zwischen 3.7‰ und 5.4‰ (Emrich *et al.*, 1970; Turner, 1982; Mc Connaughey, 1989).

Eine Fraktionierung zwischen DIC und Calcit in der Größe von rund 2‰ entspricht den von Turner (1982) berechneten 1.8-2.3‰ für die Bildung von Calcit unter Gleichgewichtsbedingungen. Kinetische Effekte, die eine Fraktionierung zwischen DIC und Cc während einer schnellen Karbonatnukleierung aufheben (Turner, 1982; Michaelis *et al.*, 1985), werden damit nicht wirksam. Eine Korrektur der durch die verschiedenen Karbonatvarietäten verursachten Anreicherungen ist somit für die Rekonstruktion des $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ notwendig (Gültigkeit der schwarzen Linie in Abb. 5.6b).

Tab. 5.1 Gleichgewichtsfractionierung zwischen Karbonat und Atmosphäre: Vergleich der theoretisch erwarteten mit den am Van See gemessenen Werten.

	theoretisch erwartet aktuell [‰ PDB]	theoretisch erwartet vorindustriell [‰ PDB]	gemessen See [‰ PDB]	gemessen Zuflüsse [‰ PDB]
DIC	1.9	3.1	2.7	2.56
Karbonate	3.7	5.4	4.78	-

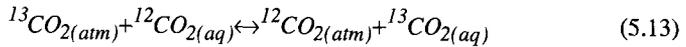
Sowohl das von Kempe *et al.* (1992) für den Van See und seine Zuflüsse bestimmte $\delta^{13}\text{C}$ des DIC von 2.70‰ bzw. 2.56‰ als auch das im Rahmen dieser Arbeit gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ -Mittel von 4.78‰ (Abb. 5.5) für die vergangenen 100 a deckt sich damit mit den theoretischen Gleichgewichtswerten (Tab. 5.1): *Das DIC des Van Sees steht somit grundsätzlich im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 .*

Limnische Systeme, deren $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ annähernd im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 steht, sind fast ausschließlich auf große, vor allem aber abflußlose Seen mit hohen Wasseraufenthaltszeiten und erhöhter Alkalinität beschränkt. So finden Spencer *et al.* (1984) und McKenzie (1985) im Great Salt Lake (USA) $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bis $\geq 4\text{‰}$. Im Natron-Magadi (Kenya-Tanzania) liegen die Gehalte bei bis zu 5‰ (Hillaire-

Maecel & Casanova, 1987) im Botsumtwi (Ghana) bei max. 4.5‰ (Talbot & Kelts, 1986; Talbot, 1990)⁷.

5.3.2.3 $\delta^{13}\text{C}$ -Modulation des DIC durch CO_2 -Gasaustausch

Die Isotopenfraktionierung durch Gastransfer zwischen $\text{CO}_2(\text{atm})$ und $\text{CO}_2(\text{aq})$ mit $\kappa_{\text{atm-DIC}} > 0$ ist gegenüber der DIC-Assimilation photoautotropher Organismen mit $\kappa_{\text{DIC-Photo}} < 0$ ein langsam ablaufender Prozeß (McKenzie, 1982; Lee *et al.*, 1987; Aravena *et al.*, 1992). In Abhängigkeit der Art und Intensität der aquatischen Produktivität ist daher das $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ gegenüber dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ der Atmosphäre im allgemeinen verringert. So gibt Hollander (1989) für den eutrophen Greifensee (CH) ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ von -14‰ an. Ähnliche Werte, -10 bis -12‰, beschreiben Fischer (1996) für den Soppensee (CH) oder Chondrogianni (1992) für den Bodensee (-10 bis -12‰).



Das $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des Seewassers wird kontrolliert durch das $\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$ der Zuflüsse, den CO_2 -Gasaustausch und die Art und Intensität biologischer Aktivität (s. hierzu Kap. 5.3.2.4).

Die Fraktionierung während des reinen CO_2 -Transfers (Gl. 5.13) ist mit $\kappa_{\text{kin. aq-atm}} \approx -0.81$ bis -0.95 (kin, kinetisch, bei 21°C bzw. 5°C) und $\kappa_{\text{kin. aq-atm}} \approx -1.37$ (13°C) relativ gering (Zhang *et al.*, 1995). Infolge der sehr schnellen Hydratisierung des $\text{CO}_2(\text{aq})$ zu HCO_3^- resultiert jedoch letztlich eine für das DIC maßgebliche ^{13}C -Anreicherung von etwa 8.8 ‰ ($\kappa_{\text{HCO}_3\text{-atm}} = 8.9$, 13°C, Zhang *et al.*, 1995; vgl. auch Emrich *et al.*, 1970; Mook *et al.*, 1974; Inoue & Sugimura, 1985).

Da mit zunehmender Intensität des Gasaustausches das DIC-Reservoir des Sees stärker rezykliert wird, ist ein Gleichgewicht des $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ mit der Atmosphäre unmittelbar an das Ausmaß eines CO_2 -Gasflusses gekoppelt. Dieser kann grundsätzlich formuliert werden als:

$$F_{\text{CO}_2} = D_{\text{CO}_2} \alpha_{\text{CO}_2} \frac{1}{\eta} [P_{\text{atm}} - P_{\text{aq}}], \quad \text{mit } v = \frac{D_{\text{CO}_2}}{\eta}. \quad (5.14)$$

F_{CO_2} , Gasfluß [$\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]; D_{CO_2} , molekulare Diffusivität [cm^2s^{-1}]; α_{CO_2} , CO_2 -Löslichkeit in Wasser [$\text{mol cm}^{-3}\text{atm}^{-1}$]; η , Dicke der stagnierenden Grenzschicht [m]; $P_{\text{atm, aq}}$, CO_2 -Partialdruck von Atmosphäre und Wasser [atm]; v , "Piston-Geschwindigkeit" [cm s^{-1}].

Die Gleichung 5.14 ist jedoch nur gültig für Systeme, deren pH einen Wert von etwa 8 nicht übersteigt (Reaktion $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$, Abb. 5.6). Bereits in den 30-iger Jahren zeigen Mills & Urey (1940) und später Bolin (1960) und Hoover & Berkshire (1969), daß der Gasaustausch durch die direkte Reaktion von CO_2 mit OH^- bei pH-Werten um 10

⁷ Diese Daten sind nicht um die zusätzliche Fraktionierung durch Aragonit oder Mg-Calcit korrigiert, beinhalten jedoch keine Dolomitproben.

(vgl. Abb. 5.7) drastisch beschleunigt wird. In einer neueren Arbeit schlägt Smith (1985) ein Modell vor, um diesen chemisch beschleunigten Eintrag zu quantifizieren; Gl. 5.14 erweitert sich hiernach zu (Smith, 1985):

$$F_{CO_2} = D_{CO_2} \alpha_{CO_2} \frac{\cosh(r\eta)}{\sinh(r\eta)} r [P_{atm} - P_{aq}] \quad (5.15)$$

mit:

$$r \equiv \sqrt{\frac{k_{12}a_H + k_{13}K_w}{D_{CO_2}a_H}}$$

k_{ij} : Reaktionsgeschwindigkeit; nach Stumm & Morgan (1981): $k_{12} \approx 0.037 \text{ s}^{-1}$ ($CO_2 \rightarrow H_2O$) und $k_{13} \approx 8.5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($CO_2 \rightarrow OH^-$); a_H , 10^{-pH} ; K_w , $10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ l}^{-2}$.

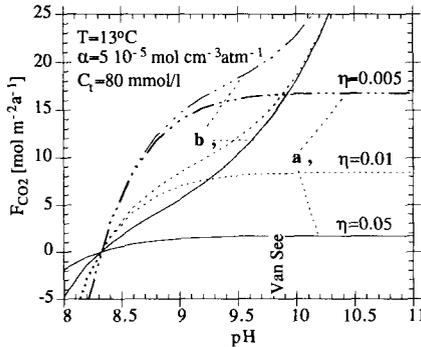


Abb. 5.8 Theoretischer CO_2 -Flux des Van Sees (für CO_2 -Eintrag ist F_{CO_2} positiv), basierend (a) auf der Partialdruckdifferenz ΔP_{atm-aq} allein bzw. (b) chemisch beschleunigt durch die direkte Reaktion von CO_2 mit H_2O bei pH-Werten > 8.2 . Berechnet nach einem Modell von Smith (1985) in Abhängigkeit des pH und der Mächtigkeit der stagnierenden Grenzschicht η [m]. Beziehung zwischen η und der Windgeschwindigkeit u nach Portielje & Lijklema (1995); α , $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$, für $T=13^\circ C$ (Imboden, 1994); D_{CO_2} , $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Liss, 1973).

Ohne Berücksichtigung des chemisch forcierten Gasimportes berechnet sich ein CO_2 -Eintrag in den Van See zwischen $2-8 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ bei Windgeschwindigkeiten im Bereich von $2-5 \text{ m s}^{-1}$. Unter Einbezug des chemischen CO_2 -Importes erhält man Werte von etwa $18 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Abb. 5.8).

Dieser für den Van See bestimmte Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit Langzeituntersuchungen (1959-1980), wie sie von Peng & Broecker (1980) an drei abflußlosen Seen der westlichen Vereinigten Staaten durchgeführt wurden. Sie messen $6 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für den Pyramid Lake (pH 8.9), $17 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für den Walker Lake (pH 9.3)

und $38 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ für den Mono Lake (pH 9.7). Diese drei Seen sind dem Van See in Karbonatchemismus und pH-Wert unmittelbar vergleichbar.

Legt man den Fluß von $18 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ zugrunde und schließt zusätzliche Zehrungsprozesse aus, dann beansprucht eine Äquilibration des Van See-DIC mit der Atmosphäre ausschließlich durch atmosphärischen CO_2 -Eintrag rund 750 a. Bei einem mittleren $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ von 2.5‰ für äquilibriertes DIC (s.o.) resultiert hieraus eine CO_2 -bedingte Anreicherungsrate des DIC von 1.8‰ pro 1000 a (Abb. 5.9). Daraus folgt, daß grundsätzlich sämtliche, insbesondere die im Abschnitt C_{VII} (Abb. 5.6) gemessenen ^{13}C -Akumulationen von maximal 1.3‰ pro 1000 a, über einen atmosphärischen CO_2 -Eintrag plausibel erklärt werden können.

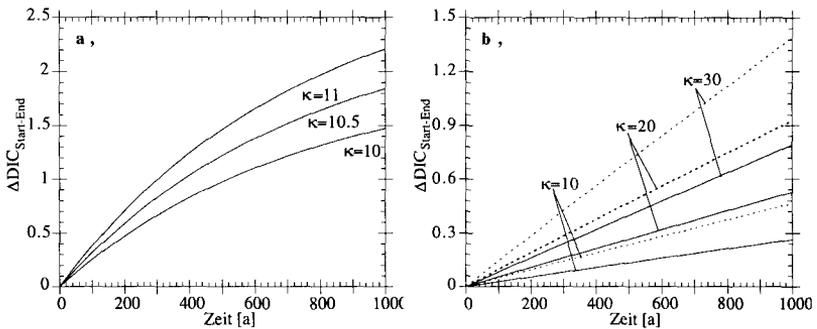


Abb. 5.9 Abschätzung der DIC-Änderungsrate durch (a) ausschließlich atmosphärischen CO_2 -Gasaustausch ($18 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$), und (b) ausschließlich durch photosynthetisch bedingte Fraktionierungen.

Für a: κ , $\kappa_{\text{DIC-atm}}=10.0, 10.5$ und 11.0‰ ; für b: κ , $\kappa_{\text{photo-DIC}}=-10, -20$ und -30‰ , gestrichelt: $\text{POC}_{\text{Brutto}}=1.6 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$, durchgezogen: $\text{POC}_{\text{Brutto}}=0.9 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$. $\text{DIC}_{\text{See}}, 82 \text{ mmol l}^{-1}$.

5.3.2.4 $\delta^{13}\text{C}$ Modulation des DIC durch aquatische Organismen

Seit den Arbeiten von Oana & Deevey (1960) wird das $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_c}$ autochthoner Karbonate überwiegend als Paläoproduktivitätsproxy interpretiert (Kroopnick, 1980; McKenzie, 1982; LaZerte, 1983; McKenzie, 1985).

Monatliche Messungen während mehrerer Jahre bestätigen, daß das DIC-Signal in Seen und auch im marinen Bereich maßgeblich durch biochemische Photosynthese und Respirationprozesse gesteuert wird (Quay *et al.*, 1986; Lee *et al.*, 1987; Hollander, 1989; Chondrogianni, 1992; Fischer, 1996). Sie dokumentieren jedoch auch, daß für Seen mit langen Aufenthaltszeiten und periodisch hohen pH-Werten der CO_2 -Gasaustausch wesentlich an der DIC-Fraktionierung beteiligt ist (Mook, 1970; Quay *et al.*, 1986; Talbot, 1990; Chondrogianni, 1992).

Eine photosynthetische $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Abnahme basiert darauf, daß sowohl emerse als auch submerse aquatische Pflanzen bevorzugt ^{12}C assimilieren. Erstere folgen dem C_3 -Photosynthesezyklus ("Calvin Cycle"). Für sie werden typischerweise Werte zwischen -24‰ und -30‰ gemessen. Charakteristisch für C_4 -Autotrophe ("Hatch-Slack Cycle") sind $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte von -12‰ bis -20‰ (Smith & Epstein, 1971; Hoefs, 1980; Farquhar & Lloyd, 1993; Bird *et al.*, 1994). Abhängig vom Respirationsvermögen (Sauerstoffgehalt) wird das vor allem der photischen Zone entzogene ^{12}C zum größten Teil im Hypolimnion wieder freigesetzt (Broecker & Peng, 1982; Hollander, 1989). Im Zuge der winterlichen Konvektion wird ein dadurch hervorgerufener $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Gradient wieder ausgeglichen. Für die $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Signatur autochthoner Karbonate bedeutet dies zweierlei:

- In den meisten Hartwasserseen wird die Karbonatfällung oberflächennah biogen induziert (Kap. 4.2.4). Dabei steht $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ im Gleichgewicht mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, folglich steigt $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ mit zunehmender Produktivität.
- Eine langfristige Zunahme des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ bedingt einen kontinuierlichen, dauerhaft-entzogenen Entzug von ^{12}C , z.B. durch Sedimentation bzw. durch eine gesteigerte Produktivität.

Diese Beziehung dokumentiert sich in einer streng positiven Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ und POC-Fluß, sofern die ^{13}C -Anreicherung durch die Produktivität kontrolliert ist. Beispielhaft können dies McKenzie (1982, 1985) für den Greifensee (CH) oder Aravena *et al.* (1992) für zwei kanadische Seen nachweisen.

Angewandt auf die im Abb. 5.6 zusammengestellten $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -POC-Stratigraphien zeigt sich, daß das oben diskutierte Modell *nicht* auf die $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Anreicherung der Van See Karbonate übertragbar ist.

Abnehmende $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Werte korrelieren mit zunehmendem POC-Gehalt: So fällt das $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Minimum (2.4‰) mit dem POC-Maximum (7 Gew.%) zusammen. Das hieraus abzuleitende Postulat eines von Produktivitätsschwankungen unabhängigen $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ des Van Sees kann durch eine Isotopenbilanz unterstützt werden:

Wie gezeigt wurde, beträgt der heutige CO_2 -Input in den Van See rund $18 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Dieser Eintrag erlaubt eine organische C-Produktion (POC^8) von $4.9 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Nach Kap. 4.2.4 werden jedoch nur zwischen 0.9 bis max. $1.6 \text{ mol POC}_{\text{Brutto}} \text{ m}^{-2}\text{a}^{-1}$ umgesetzt. Also werden lediglich 18-34% des durch CO_2 -Eintrag verfügbaren C zum Aufbau organischer Biomasse genutzt. Legt man eine mittlere Fraktionierung $\kappa_{\text{Photo-DIC}}$ von -22‰ zugrunde, läßt sich aus diesen Angaben eine $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Akkumulationsrate von lediglich 0.5-0.9‰ pro 1000 a abschätzen (Abb. 5.9b). Durch das enorme DIC-Reservoir des Van Sees werden photosynthetisch verursachte ^{13}C -Anreicherungen sehr

⁸ Nach Smith (1985) beträgt die maximale, durch atmosphärischen CO_2 -Eintrag unmittelbar unterstützte POC-Produktion $21.9 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$.

wirksam kompensiert. Um die Anreicherung im Abschnitt C_{VII} zu erklären, müßte die Produktivität annähernd verdoppelt werden. Statt dessen sinkt sie in diesem Zeitraum um etwa 40% (Abb. 5.6).

5.3.2.5 $\delta^{13}\text{C}$ -Modulation des DIC durch Änderungen der Vegetation

Fluviatiles $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ wird grundsätzlich durch die selben Prozesse kontrolliert wie das limnische $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, d.h. durch Gasaustausch sowie durch Photosynthese und Respiration. Einflüsse der terrestrischen Vegetation, insbesondere die Auswirkungen bakteriologischer (methanogener) Abbauprozesse innerhalb der Böden, auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Fraktionierung müssen jedoch verstärkt berücksichtigt werden.

Das $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ der Bodenluft beträgt als Folge des Abbaus der an ^{13}C abgereicherten organischen Substanz durchschnittlich -25‰ (Galimov, 1966; Mook, 1970; Stumm & Morgan, 1981). Unterstützt durch die in der Regel erhöhten CO_2 -Partialdrücke im Boden überprägt sich dieses an ^{13}C abgereicherte Signal auf infiltriertes Regenwasser und beeinflusst so das $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ der den Niederschlag abführenden Grund- und Oberflächenwässer (Cerling, 1984). Mook (1970) mißt in einer kontinuierlichen 3 Jahre umfassenden Kampagne für den Rhein ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ zwischen -9 und -11‰. Vergleichbare Werte (-11.5 bis -12.9‰) findet Hollander (1989) für die Zuflüsse des Greifensees (CH), die damit auch den Basiswert des Seewassers begründen (-11.2 bis -11.5‰).

Vor dem Hintergrund der äußerst geringen, durch Gasaustausch und aquatische C-Assimilation erklärbaren $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Änderungsraten wird die Hypothese formuliert, daß Variationen im $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ des Van Sees durch Änderungen der Vegetationsart und -dichte gesteuert werden.

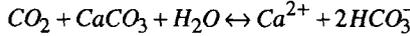
Es fällt auf, daß das heute dem Van See zufließende $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des Seewassers nahezu identisch ist (2.56‰ bzw. 2.70‰). Das mit dem atmosphärischen CO_2 äquilibrierte $\delta^{13}\text{C}$ des Niederschlags ($6.0 \text{ km}^3\text{a}^{-1}$, Tab. 2.1) gelangt damit, praktisch unbeeinflusst durch Fraktionierungsprozesse, über die Zuflüsse ($1.38\text{-}2.5 \text{ km}^3\text{a}^{-1}$) in den See. Dies ist nur möglich unter den Gegebenheiten eines weitgehend vegetationsarmen Einzugsgebietes, entsprechend der heutigen Situation der Van Region.

Das $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vereinzelt gemessener sublakustriner Quellaustritte ist mit Werten im Bereich zwischen -1.09 bis 1.49‰ (Kempe *et al.*, 1992) etwas leichter als die Oberflächenwässer. Hierin spiegelt sich möglicherweise ein geringer Eintrag von leichtem postvulkanischem CO_2 (-5 bis -1‰, Hoefs, 1980) wider.

Da sowohl Zufluß- als auch Seevolumen und deren DIC-Konzentrationen bekannt sind, läßt sich abschätzen, in welchem Umfang sich das $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ der Zuflüsse ändern muß, um die langfristigen $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Schwankungen zu erklären (Gl. 5.16). Die Menge an zufließendem DIC_{in} ist größer als die DIC-Verluste durch Sedimentation DIC_{Sed} . Dies erklärt die Akkumulation des enormen DIC_{See} -Reservoirs des Van Sees.

$$\frac{d(\delta\text{DIC}_{\text{See}})}{dt} = \psi_{in}\delta\text{DIC}_{in} + \psi_{\text{See}}\delta\text{DIC}_{\text{See}} \quad (5.16)$$

wobei gilt: $\delta\text{DIC}_{\text{See}}(t) \cdot \alpha_{\text{CC-DIC}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}(t)$



ψ_i , relativer Anteil von i am Gesamt-DIC; in , See , $Sed.$, Zufluß, Seewasser, Sediment; DIC_{in} , $5.6 \cdot 10^9 \text{ mol a}^{-1}$ (Reimer *et al.*, 1992); DIC_{See} , $4.7 \cdot 10^{13} \text{ mol a}^{-1}$ (berechnet nach Alkalinitätsmessungen von Reimer *et al.*, 1992); DIC_{Sed} , $2.8 \cdot 10^9 \text{ mol a}^{-1}$; $\delta\text{DIC}_{\text{See}}$, 2.7‰.

Nach dieser in Abb. 5.10 dargestellten Abschätzung ist es ausreichend, das $\delta^{13}\text{C}_{in}$ der Zuflüsse auf $\approx 0.0\text{‰}$ zu senken, um das $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des Seewassers langfristig von 2.7‰ (C_V , in Abb. 5.5) auf 0.4‰ zu senken (C_{V1}). Vor dem Hintergrund der typischerweise für bewaldete Einzugsgebiete zu erwartenden δDIC -Abflußwerte von $\approx -11\text{‰}$ (Mook, 1970; Cerling, 1984; Hollander, 1989) sollten die im Abschnitt C_{V1} sinkenden $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Werte unter der Annahme einer gegenüber heute dichteren Vegetationsdecke erklärbar sein (vgl. Kap. 6).

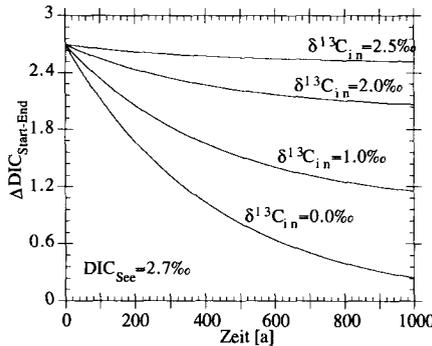


Abb. 5.10 Abschätzung der DIC-Änderungsrate mit variablem $\delta^{13}\text{C}_{in}$ der Van See Zuflüsse, ausgehend vom aktuellen DIC des Seewassers von 2.7‰, siehe Text. Zuflußvolumen $1.28 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$, Seevolumen 576 km^3 (Reimer *et al.*, 1992). DIC_{See} 82 mmol l^{-1} , DIC_{in} 3.8 mmol l^{-1} (Kempe *et al.*, 1992; Reimer *et al.*, 1992).

Das Modell eines mit zunehmender Vegetationsdichte abnehmenden $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ wird auch von Talbot (1990) diskutiert. So zeigen die humiden, von Wald umgebenen Seen Bossumtwi oder Turkana (beide Afrika) deutlich leichtere $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Gehalte als die semiariden Becken des Great Salt Lake (USA) oder Natron-Magadi (Afrika). Wechsel in der Vegetation drücken sich dabei auch dadurch aus, daß trockenheitsliebende C_4 -Pflanzen das DIC weniger an ^{13}C reduzieren als die mehrheitlich feuchtere Bedingungen bevorzugenden C_3 -Autotrophen (Salomons, 1978; Cerling, 1984; Quade *et al.*, 1989).

5.3.2.6 *Schlußfolgerung*

Faßt man die oben zusammengetragenen Argumente zusammen, dann charakterisiert sich der ^{13}C -Kreislauf des Van Sees durch ein annähernd im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 stehendes $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, sowohl des Seewassers als auch der Zuflüsse. Weiterhin bemerkenswert ist ein enorm großes DIC-Reservoir des Seewassers. $\delta^{13}\text{C}$ -Schwankungen als Folge eines CO_2 -Gasaustausches oder durch Photosynthese- bzw. Respirationsprozesse werden dadurch weitgehend gepuffert. Die durch diese Prozesse erklärbaren Raten einer $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Abnahme liegen bei 1.8‰ pro 1000 a bzw. 0.5–0.9‰ pro 1000 a.

Die beobachtete langfristige $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Abnahme im Abschnitt C_{VI} (Abb. 5.6) wird auf einen Wechsel in der Vegetationsart und -dichte zurückgeführt. Diese Modellvorstellung vermag als einzige die zwischen etwa 8556–3943 a beobachtete Isotopenabnahme mit der geforderten Rate von -0.3‰ pro 1000 a zu erklären.

Damit ergibt sich das Bild einer zwischen 14760 a und 8556 a (C_{I} – C_{V} , Abb. 5.6) weitgehend einheitlichen Vegetation am Van See. Das $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ liegt rund 1‰ unter den heutigen Werten. Ab etwa 8556 a wird erwartet, daß die Vegetationsdichte und damit der Bodenanteil kontinuierlich zunehmen. Als Folge der dadurch verstärkt wirksamen Fraktionierungsprozesse erreicht das $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ um 3943 a ein Minimum (Ende C_{VI}). Dieser Zeitpunkt markiert gleichzeitig den Beginn einer erneuten Reduktion terrestrischer Biomasse. Spätestens um etwa 2000 a erreicht das $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ das aktuelle Niveau, welches für das heute vegetationsarme Einzugsgebiet des Sees typisch ist (vgl. Kap. 6).

5.4 Kovarianz zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$

5.4.1 *Ausgangslage*

Über das gesamte Sedimentprofil des Van Sees sind $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ signifikant korreliert (Abb. 5.11). Kovariante Trends dieser beiden Isotope werden bereits von Stuiver (1970) oder Eicher & Siegenthaler (1976) beschrieben, doch erst seit Gennett & Grossman (1986), Gasse *et al.* (1987) oder Talbot (1990) hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als Environmentproxy untersucht. Quintessenz dieser Arbeiten ist eine zunehmende Korrelation beider Parameter mit steigenden Wasseraufenthaltszeiten. Dies ermöglicht sowohl eine wachsende Kontrolle des $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ durch atmosphärisches CO_2 als auch das Wirksamwerden einer evaporativen $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherung. Talbot (1990) postuliert anhand einer Zusammenstellung eines großen Teils der bisher publizierten limnischen Daten einen Korrelationskoeffizienten $R \geq 0.7$ als Grenzkriterium für die Unterscheidung zwischen offenen und geschlossenen, abflußlosen Seesystemen. Mit zunehmender positiver Korrelation resultiert eine zunehmende Aufenthaltszeit und umgekehrt.

5.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Mit einem $R_{180-13C} = 0.73$ für Messungen mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}} \approx 5.5\text{‰}$, dem Grenzwert eines Gleichgewichtes mit atmosphärischem CO_2 , erfüllt der nachweislich seit mindestens 20000 a abflußlose Van See gerade eben das genannte Grenzkriterium eines geschlossenen Seesystems (Abb. 5.11a). Unterzieht man die Daten einer detaillierteren Analyse über die Berechnung von gleitenden Korrelationskoeffizienten (RCC), so ergibt sich für etliche Abschnitte die Situation eines "offenen" hydrologischen Regimes. Hierbei existiert jedoch kein Zusammenhang mit der "Quasi-Öffnung" des Sees in Abschnitt C, für die eine Wiederauffüllung des Beckens postuliert wird (z.B. Kap. 4.3.2).

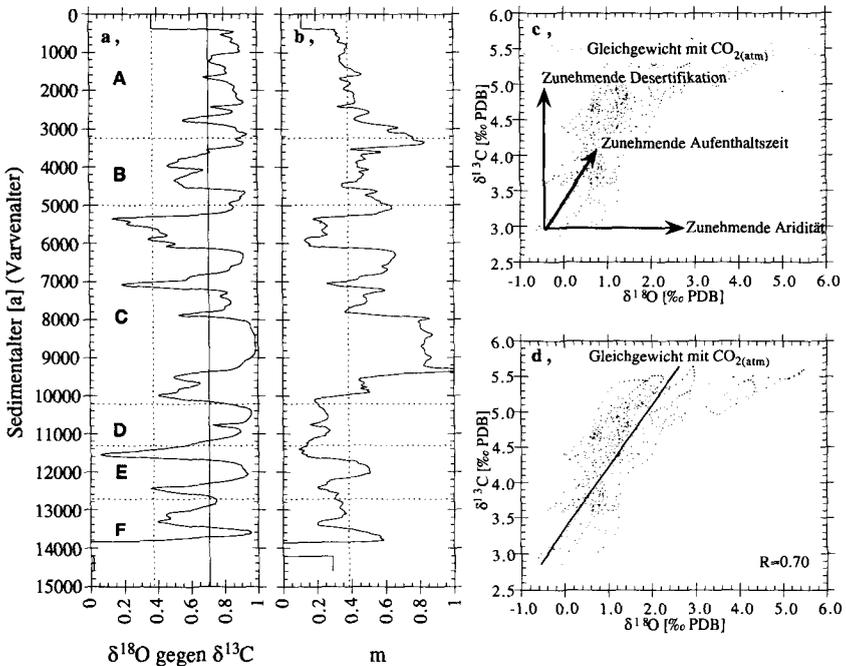


Abb. 5.11 a, Kovarianz zwischen $\delta^{18}\text{O}_{\text{CC}}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ als RCC-Analyse (Kap. 4.3.4); Fenstergröße: 800 a; gepunktete Linie: alle Daten rechts davon sind signifikant bezüglich $n=40$, auf 0.5% Niveau; durchgezogene Linie: Grenzkriterium nach Turner (1990) für ein "geschlossenes" (rechts) bzw. "offenes" hydrologisches System; b, analog a, es ist nicht der Korrelationskoeffizient, sondern die Steigung m berechnet; c, Schema zur Kovarianz zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$; d, xy-Plot der Daten.

Wenn $R_{180-13C}$ gegenüber gravierenden Schwankungen im hydrologischen System inert ist - so hat auch die massive Eindampfung des pleistozänen Great Salt Lake

(USA) auf sein gegenwärtiges Niveau keinen Einfluß auf die Kovarianz (Talbot, 1990) - muß die Aussagekraft einer solchen Maßzahl hinterfragt werden.

Lange Aufenthaltszeiten sind *eine* Voraussetzung für die Ausbildung einer Kovarianz. Sie erlaubt vor allem die Entkopplung des $\delta^{18}\text{O}$ von Temperatureffekten, welche zunehmend von einer evaporativen Anreicherung überlagert werden (Gat, 1981; Gonfiantini, 1986). Ist jedoch eine Kovarianz potentiell gegeben, wird deren Qualität weniger von der Aufenthaltszeit als vielmehr durch die Prozesse kontrolliert, welche die Anreicherung/Abnahme eines einzelnen Isotops steuern. Diese werden jedoch weniger durch den Korrelationskoeffizienten $R_{180-13C}$, sondern vielmehr durch die Steigung $m_{180-13C}$ der Regression beschrieben. So ist $\delta^{13}\text{C}$ oberhalb 5.5‰ im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 und damit gegenüber einer weiteren Zunahme inert. Demgegenüber fluktuiert das $\delta^{18}\text{O}$ über einen Bereich von annähernd 2.5‰. Die Steigung $m_{180-13C}$ in diesem Bereich tendiert folglich gegen 0. Hinsichtlich einer Umweltrekonstruktion bedeutet dies, daß Änderungen eher unter den Parametern zu suchen sind, die das $\delta^{18}\text{O}$ kontrollieren, als unter denen, welche Variationen im $\delta^{13}\text{C}$ veranlassen. Es ist augenscheinlich, daß z.B. eine zunehmende Aridität einen Rückgang der Vegetationsdichte nach sich zieht. Für eine Interpretation ist somit der *Übergang* aus einer mehr oder minder stabilen Situation indikativ, nicht der *absolute Wert* von $m_{\text{Ox-Carb}}$ an sich.

Übertragen auf die Van See Stratigraphie heißt dies, daß die Abschnitte **F**, **E**, **D** durch z.B. Änderungen der Aridität und nicht durch Wechsel im DIC gekennzeichnet sind. Es bedeutet auch, daß sich die Abschnitte **C**, **B** vor allem durch Änderungen im $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ charakterisieren, also z.B. eine hohe Dynamik im zufließenden DIC aufweisen.

Beide Punkte sind in sehr guter Übereinstimmung der Paläoklimarekonstruktion, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln für die einzelnen Parameter im Detail diskutiert wurde und in Kap. 7 zusammenfassend dargestellt wird.

5.4.3 Fazit

Die Kovarianz der Van See Isotope ($R_{180-13C}=0.73$) unterstützt einen Ansatz von Turner (1990) wonach sich "offene" und "geschlossene" hydrologische Systeme über einen Grenzkorrelationskoeffizienten von 0.7 separieren lassen. Es zeigt sich aber auch, daß $R_{180-13C}$ als Proxy, selbst gegenüber drastischen Änderungen, innerhalb eines geschlossenen Systems weitgehend stabil ist. Um Anhaltspunkte über Änderungen innerhalb eines Paläoenvironments zu erhalten, wird daher vorgeschlagen, im Rahmen einer RCC-Analyse nicht $R_{180-13C}$, sondern die Steigung $m_{180-13C}$, zu berechnen. Das Modell beruht auf der Annahme, daß der Parameter, der eine Änderung auslöst, eine größere Streuung aufweist und somit die Steigung zu seinen Gunsten ändert.

5.5 Das aktive ^{14}C -Isotop: Anmerkung zur Datierung⁹

5.5.1 Vorbemerkung

Das aktive ^{14}C -Isotop, das heute im Verhältnis $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}:^{14}\text{C}$ von $0.99:0.0:1.18 \cdot 10^{-12}$ vorliegt, findet sich analog den stabilen C-Isotopen in allen CO_2 fixierenden Prozessen (Damon & Sternberg, 1986). Grundvoraussetzung dafür, den ^{14}C -Zerfall zur Altersbestimmung heranziehen zu können, ist der Nachweis eines geschlossenen CO_2 -Systems und einer über die Zeit konstanten Anfangsaktivität (Siegenthaler *et al.*, 1980). Detaillierte ^{14}C -Aktivitätsmessungen an Baumringen dokumentieren, daß insbesondere Letzteres im Verlauf des Holozäns nicht gewährleistet ist (Abb. 5.12).

Finden sich jedoch innerhalb der Sedimentabfolge Fragmente terrestrischen organischen Materials (z.B. Blätter, sog. "Makroreste"), so läßt sich aus dem Vergleich der gemessenen ^{14}C -Aktivität gegen die Kalibrationskurve (Abb. 5.12) eine sehr genaue Datierung ableiten (Olsson, 1986; Stuiver & Kra, 1986; Hajdas, 1993; Kromer & Becker, 1993).

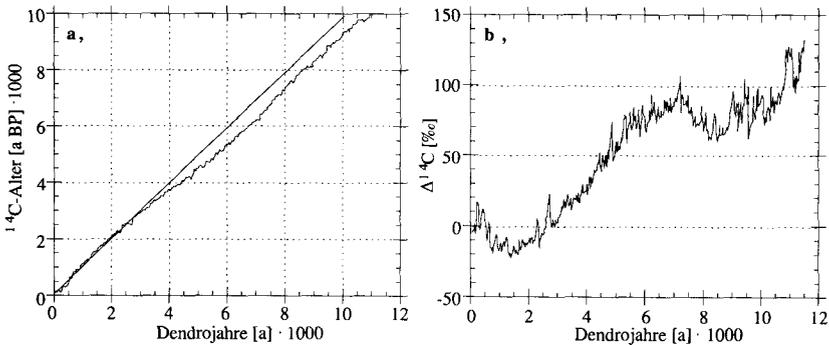


Abb. 5.12 a, ^{14}C -Kalibrationskurve basierend auf Baumringmessungen (Stuiver & Kra, 1986; Kromer & Becker, 1993); b, aus der Kalibrationskurve abgeleitete Schwankungen im atmosphärischen ^{14}C . Beide Kurven digitalisiert nach Hajdas (1993).

Die größte Genauigkeit wird bei der Verwendung von ausschließlich organischem Material erreicht. Nur hier kann davon ausgegangen werden, daß der Kohlenstoff der zu messenden Probe durch Stoffwechselfvorgänge bis zur Ablagerung im Sediment im Gleichgewicht mit dem ^{14}C -Reservoir der Atmosphäre stand. Im Unterschied hierzu führen ^{14}C -AMS-Datierungen limnischer Karbonate in der Regel zu deutlich überhö-

⁹ Wird nicht unter Kap. 3.2.3 "Varvenzählung (Sedimentdatierung)" diskutiert, da erst an dieser Stelle die nötigen Hintergrundinformationen (PIC, POC, $\delta^{13}\text{C}$; Kap. 4 und 5) verfügbar sind.

ten Altern. Verantwortlich hierfür ist der ^{14}C -inaktive, "tote" Kohlenstoff allochthoner Karbonate, die sich nicht vom autochthonen Material separieren lassen (sog. "Hartwassereffekt"; Deevey *et al.*, 1954; MacDonald *et al.*, 1987).

5.5.2 Messungen und Diskussion

Ein zentraler Vorzug des Van See Sedimentarchives ist die Existenz einer absoluten, jahresweise datierbaren, durchgängigen Varvenchronologie (Kap. 3). Wegen der Größe des Sees, der geringen Vegetationsdichte seines Einzugsgebietes sowie der distalen Lage der entnommenen Kerne konnten bisher keine genügend großen organischen Makroreste ($\geq 1 \text{ mg C}$) extrahiert werden, um die Richtigkeit dieser Varvenstratigraphie zu untermauern. ^{14}C -AMS-Datierungen von einzelnen Pollenkörnern, wie sie von Hauenstein (1994) versucht wurden, lieferten keine glaubwürdigen Resultate. Damit entzieht sich die Van See Varvensequenz bisher auch der Möglichkeit, als Grundlage einer Verlängerung der auf etwa 11400 a limitierten Dendrokalibrationskurve zu dienen (Kromer & Becker, 1993). Arbeiten mit diesem Ziel werden seit 1990 beispielsweise von Lotter *et al.* (1989, 1991), Hajdas (1993), Hajdas *et al.* (1993, 1995) oder Zolitschka *et al.* (1992, 1993) an verschiedenen laminierten Sedimentarchiven vorangetrieben.

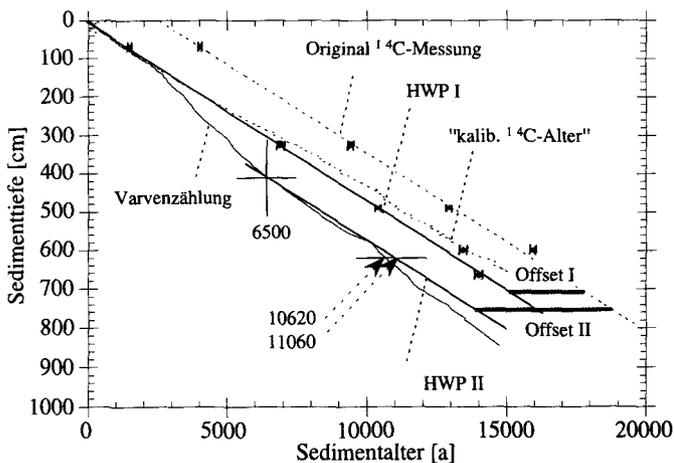


Abb. 5.13 Korrektur und Interpretation der ^{14}C -AMS-Datierung an Van See Gesamtkarbonaten. Erklärung s. Text.

Existieren jedoch ^{14}C -AMS Datierungen autochthoner Karbonate, läßt sich die Größe eines Hartwassereffektes am Van See evaluieren. Fünf Sedimentproben konnten auf

dem Beschleunigermassenspektrometer der ETH Zürich gemessen werden. Die gefundenen Alter zeigen eine nahezu lineare Zunahme mit der Tiefe, Interpoliert man die erhaltenen Meßdaten, so findet sich, bezogen auf die Sedimentoberfläche (0 a), eine Altersdifferenz von rund 2600 a (Offset I, Abb. 5.13). Bezogen auf die Varvenzählung am Van See gilt dieser Offset nur für den Zeitraum zwischen etwa 2800 a und heute. Mit zunehmender Sedimenttiefe erhöht sich die Altersdifferenz zwischen der ^{14}C -AMS-Datierung und der Varvenzählung auf 4860 a (Offset II, Abb. 5.13). Ursache dieses Hartwassereffektes können folgende Einflußfaktoren sein:

Oxidation alter organischer Substanz:

Respirationsprozesse setzten neben inaktivem ^{14}C gleichzeitig das in organischer Substanz angereicherte ^{12}C frei. Die für diesen Prozeß typischerweise negativen $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte können jedoch nicht nachgewiesen werden (Kap. 5.3.2).

Zufuhr sehr alter Wässer:

Für das poröse jungvulkanische Einzugsgebiet des Van Sees ist die Konservierung fossiler Wässer kaum wahrscheinlich.

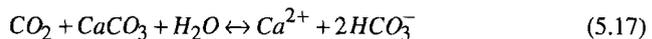
Mitbestimmung alter detritischer Karbonate:

Dieser Prozeß ist ebenfalls wenig wahrscheinlich. Wie in Kap. 4.2.6.2 gezeigt wurde, bilanziert sich das in die Van See Sedimente eingetragene Karbonat praktisch ausschließlich über gelöst eingetragenes Ca. Detritische Anteile liegen nur akzessorisch vor.

Kontamination des zufließenden DIC mit altem gelösten Karbonat:

Karbonatlösung ist mit Sicherheit ein wichtiger Faktor für den Karbonathaushalt des Van Sees, der sich nicht zuletzt im enormen DIC-Reservoir des Sees manifestiert. Die den Van See umgebenden Terrassenkarbonate zeigen ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ von 3-6‰ (Kemp *et al.*, 1992). Werden diese Karbonate gelöst, dann entspricht das resultierende $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ demjenigen des Seewassers. Eine Einmischung solcher Lösungen anhand des $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ -Signals der Karbonate ist folglich nicht nachweisbar.

Vereinfacht läßt sich die Lösung von ^{14}C -inaktivem ("totem") Karbonat nach Gl. 5.17 beschreiben:



Die Aktivität der resultierenden DIC-Lösungen kann hierbei um maximal 50% reduziert werden (Fontes *et al.*, 1995).

Wie erwähnt, beträgt der Hartwassereffekt im Van See 2600 a bzw. 4860 a. Nach einem Modell von Hauenstein (1994) lassen sich diese Werte durch einen ^{14}C -inaktiven Anteil von 30% bzw. 55% erklären. Berücksichtigt man die durch die Reservoirgröße bedingte Trägheit des DIC_{See} , so ließe sich die Altersdifferenz der ^{14}C -AMS-Datie-

rung der autochthonen Karbonate gegenüber der Varvendatierung am Van See durch Lösungsprozesse begründen.

Eintrag von CO_2 aus dem Erdmantel:

Kipfer *et al.* (1993, 1994) und Aeschbach-Hertig (1994) diskutieren mögliche He-Injektionen aus dem Erdmantel in den Wasserkörper des Van Sees. Eingetragen werden können die Gase entlang des Störungssystems der Zagros Erdbebenlinie, die das Seebecken durchzieht.

Direktmessungen des $\text{C}/^{3}\text{He}$ -Verhältnisses am Nemruthkratersee erlauben es, aus dem ^4He -Fluß einen potentiellen CO_2 -Input aus dem Erdmantel mit $6 \pm 1.8 \text{ mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ abzuschätzen (Kipfer, pers. Mitt.). Dies entspricht etwa 30% des durch atmosphärische Gasaustauschprozesse umgesetzten CO_2 . Mantel- CO_2 ist ^{14}C inaktiv. Das aus dem Mantel eingetragene CO_2 wäre damit ebenfalls ausreichend, um einen Hartwassereffekt von rund 2600 a zu erklären.

CO_2 -Exhalationen aus dem Erdmantel haben ein $\delta^{13}\text{C}$ von 0 bis -9‰ (Taylor, 1986; Javoy & Pineau, 1991). Dieser Wert ist damit dem $\delta^{13}\text{C}$ des atmosphärischen CO_2 vergleichbar (-6.65‰, Leuenberger *et al.*, 1992). Ein Eintrag von Mantel- CO_2 in den Van See kann daher über die $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Signatur der Karbonate nicht sicher nachgewiesen werden.

In der Regel werden die einen Hartwassereffekt bewirkenden Ursachen als konstant angesehen (Aravena *et al.*, 1992; Fontes *et al.*, 1994). Eine Korrektur der am Gesamtkarbonat gemessenen ^{14}C -Alter [a BP] erfolgt durch simples Subtrahieren des erhaltenen Offsets von der gesamten Meßserie. Überträgt man dieses Vorgehen auf die Van See Daten (Abb. 5.13), ergibt sich das als "Hartwasserperiode I" (*HWP I*) bezeichnete ^{14}C -Alter [a BP]. Es zeigt sich nun, daß die so erhaltenen Daten das reale Sedimentalter [a] *ausschließlich* für den Zeitraum zwischen 0 a bis etwa 2700 a reproduzieren. Für ältere Sedimente ergibt sich eine weitere zwischen 2700-6500 a zunehmende und schließlich konstante Altersdifferenz von 2260 a zwischen dem Alter der *HWP I* und dem Varvenalter (entspricht *HWP II*).

Kalibriert man die ^{14}C -Alter, d.h. rechnet man die ^{14}C -Alter [a BP] in reale Alter [a] um, dann beobachtet man eine Verschiebung der ursprünglich gemessenen Werte zugunsten höherer Sedimentalter. Diese Abweichung ist in Fluktuationen der ^{14}C -Aktivität begründet. Als Folge steigt mit zunehmender Sedimenttiefe das Varvenalter (Kalendarjahre) schneller als das ^{14}C -Alter. In Abb. 5.13 ist diese Korrektur mit dem "kalibrierten ^{14}C -Alter" beispielhaft für *HWP I* berechnet. Es zeigt sich klar, daß die mit *HWP II* bezeichnete Altersdifferenz nicht durch die bei einer Kalibration verursachten Verschiebungen erklärt werden kann.

Ein Fehler der Varvendatierung in der Größenordnung von 4860 a kann ausgeschlossen werden (Kap. 3). Ebensowenig kann ein Hiatus von 1.24 m - berechnet aus der

mittleren Sedimentationsrate von 0.55 mm a^{-1} - begründet werden, weder vegetationsgeschichtlich noch geochemisch (vgl. Kap. 6).

Zwischen 14720 a und etwa 6500 a ist das $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ annähernd konstant (Abb. 5.6). Änderungen im $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ finden sich vor allem zwischen 6500 a und 2800 a. Dies entspricht dem Bereich, in dem auch der Übergang der *HWP II* in die *HWP I* beobachtet wird. Die Vermutung, daß aus konstanten $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ -Werten auf einen unveränderten Hartwassereffekt rückgeschlossen werden kann, wird auch von Aravena *et al.* (1992) an zwei kanadischen Seen diskutiert. Wie gezeigt ist die Abnahme des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ primär einer zunehmenden Produktivität im terrestrischen Einzugsgebiet des Van Sese zuzuschreiben (Kap. 5.4). Hierdurch wird der Umsatz des ^{14}C -aktiven atmosphärischen CO_2 erhöht. Gleichzeitig läßt sich aus der $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ - und Mg/Ca-Stratigraphie eine Zunahme der Niederschläge bzw. Abflussmengen ableiten (vgl. Kap. 4.4.2). Nach Gasse *et al.* (1987), Talbot & Kelts (1990) und Gasse & Fontes (1992) sind diese Prozesse grundsätzlich geeignet, das DIC_{See} zu "verjüngen". Sie liefern so eine mögliche Erklärung für die Existenz von zwei verschiedenen Hartwassersituationen im Van See.

Fixiert man die Alter der *HWP II* bei 6500 a, dem Beginn einer Änderung im Hartwasserregime, so läßt sich die Varvendatierung sehr grob reproduzieren. Die Altersdifferenz für den Übergang der Sedimenteinheiten D-C, Ende der Jüngeren Dryas (Kap. 7.3.3), beträgt rund 440 a. Nach korrigiertem Gesamtkarbonat- ^{14}C -Alter wäre dieser Übergang bei 11060 a und nicht bei 10460 a, wie er aufgrund der Varvenzählung datiert ist (Abb. 5.13).

5.5.3 *Schlußfolgerung*

Es ist ausdrücklich *nicht* das Ziel der oben geführten Diskussion, für eine ^{14}C -AMS Datierung am Gesamtkarbonat des Van Sees ein Verfahren aufzuzeigen, um Hartwassereffekte zu korrigieren bzw. die varvengestützte Chronologie abzusichern. Vielmehr soll gegenüber der absoluten Varvendatierung als Referenz gezeigt werden, daß:

- eine pauschale Korrektur des Hartwassereffektes, welche allein auf dem festgestellten Offset beim "0 a -Durchgang" basiert, unzulässig ist;
- im Van See ein "Generationswechsel" zweier bezüglich ihrer ^{14}C -Aktivität grundverschiedener DIC_{See} -Reservoirs stattfindet. Zwischen 6500-2800 a ändert sich der Hartwassereffekt von 4860 a auf 2600 a;
- neben einem Eintrag an gelöstem, ^{14}C -inaktivem Karbonat, die direkte Injektion von Mantel- CO_2 eine bedeutende Rolle für die Ausbildung des Hartwassereffektes im Van See spielen kann;
- Änderungen im Hartwassereffekt durch Änderungen im $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$, aber auch PIC, begleitet sind und so identifiziert werden können.

Über die Ursachen einer Änderung der Hartwassersituation am Van See kann angesichts der wenigen existierenden Daten letztlich nur spekuliert werden. Sinkende $\delta^{13}\text{C}_{\text{CC}}$ - und PIC-Gehalte rücken jedoch eine zunehmende Produktivität im Einzugsgebiet, steigenden fluviatilen Zufluß (Seespiegelanstieg) und konsequenterweise abnehmende Konzentrationen an gelöstem, fossilem Karbonat im DIC_{in} in den Vordergrund.

5.6 Zusammenfassung

Mit einer zeitlichen Auflösung bis zu 8 a (durchschnittlich 90 a) werden die autochthonen Karbonate des Van Sees auf ihr $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis hin analysiert.

Ein numerisches, hydrologisch-isotopisches Gleichgewichtsmodell für die $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherung des Van See Wassers wird formuliert. Der Einfluß von Änderungen der Temperatur, des Karbonatgleichgewichtes sowie des $\delta^{18}\text{O}$ der Zuflüsse und der atmosphärischen Feuchte werden diskutiert. Es zeigt sich, daß Variationen im $\delta^{18}\text{O}$ der Van See Karbonate vor allem durch die Größe des Evaporationsflusses (rel. Feuchte h) moduliert sind. Unter Berücksichtigung der jeweils präzipitierten Karbonatvarietät werden aus den $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen Änderungen der rel. Feuchte im Paläo-Einzugsgebiet des Van Sees berechnet. Extreme Trockenheit ($h=0.48$) findet sich zwischen 12000 -10460 a und 4200-2100 a ($h=0.5$). Humide Bedingungen mit einer relativen. Feuchte von 0.62 kennzeichnen die Phase von 8415-3943 a. Der aktuelle Wert liegt bei 0.58.

Das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal sowohl des Van See Wassers als auch das seiner Zuflüsse steht, die Zeit zwischen 8556-2000 a ausgenommen, im isotopischen Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre. Um die hier beobachtete Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ von 4.78‰ auf 2.2‰ zu erklären, ist eine Reduktion des $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ der Zuflüsse von gegenwärtig 2.56‰ auf 0‰ nötig. Erklärt wird dies mit einer Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ der Grund- und Oberflächenwässer mit zunehmender Vegetationsbedeckung. Die Raten einer $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Zunahme durch atmosphärischen CO_2 -Eintrag ($18 \text{ mmol m}^{-2}\text{a}^{-1}$) und durch aquatische Photoautotrophie werden bestimmt. Sie liegen bei 1.8‰ bzw. bei 0.5-0.9‰ pro 1000 a.

Für die Kovarianz von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ wird fortlaufend der Korrelationskoeffizient und die Steigung der Regression berechnet. Änderungen der Steigung erweisen sich dabei als deutlicher Indikator eines geänderten hydrologischen Gleichgewichts. Demgegenüber liegen die Korrelationskoeffizienten mit Werten von 0.4-0.98 z.T. deutlich unter dem von Talbot (1992) postulierten Grenzkriterium ($R=0.7$) für geschlossene Seen.

Deutliche Abweichungen zeigen fünf ^{14}C -AMS Altersbestimmungen an autochthonen Karbonaten, verglichen mit der Varvendatierung: Bis 6500 a beträgt der Offset 4860 a, nach 2800 a reduziert sich dieser Hartwassereffekt auf 2800 a. Ursache ist der Eintrag an gelöstem Karbonat und die direkte Injektion von ^{14}C inaktiven CO_2 aus dem Erdmantel ($6 \text{ mmol m}^{-2}\text{a}^{-1}$).

Kapitel 6

Biologische Tracer: Pollen

6.1 Motivation für eine Pollenanalytik

Als wichtiges Ergebnis der vorangegangenen Kapitel werden markante Klimaänderungen innerhalb der letzten rund 15000 a für das Van See Gebiet postuliert. Diese Rekonstruktion stützt sich bisher primär auf die Interpretation mineralogisch-geochemischer Analysen. Stimmen die dabei gemachten Aussagen, dann müssen sich die beschriebenen Wechsel im Niederschlags- und Verdunstungs-Regime auch in Änderungen der lokalen und regionalen Vegetation nachweisen lassen (Eicher & Siegenthaler, 1976; Lotter *et al.*, 1995; Wright, 1996). Ein Ziel dieses Kapitels ist es, die Klimarekonstruktion, die vor allem auf Messungen des $\delta^{18}\text{O}$ - und $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{See}}$ -Verhältnisses basiert (Kap. 4, 5), anhand der davon unabhängigen Pollenstratigraphie zu überprüfen.

Pflanzenvergesellschaftungen, charakterisiert durch Summe und Qualität der in einer Pollenzone vorkommenden Arten, reagieren sehr sensibel auf Änderungen im Temperatur- und Niederschlagsregime (Zohary, 1973; Roberts & Wright, 1993). Hierbei beeinflusst die pflanzenverfügbare Feuchte die Vegetationsentwicklung stärker als Änderungen der Temperatur (van Zeist & Woldering, 1978).

Aus dem ostanatolisch-mesopotamischen Raum (Urmia, Zeribar; beide Iran) wurden mehrere Pollendiagramme publiziert. Auch existiert eine Untersuchung aus der Van Region (Sögütlü) und vom Van See selbst (van Zeist & Woldring, 1978; van Zeist & Bottema, 1991). Die Erstellung eines zusätzlichen Diagramms wird durch die folgenden drei Argumente motiviert:

- Das von van Zeist & Woldring (1978) untersuchte Material ist aus zwei Kernen zusammengestellt (Kempe, 1977). Die Qualität der Korrelation bzw. die Kompatibilität beider Probenahmeorte ist heute nicht mehr rekonstruierbar. So basiert beispielsweise die Stratigraphie auf Probennummern; eine durchgehende Tiefenskala fehlt.
- Die Meßauflösung des existierenden Pollendiagrammes ist auf 10 cm beschränkt.
- Für die bestehenden Analysen gibt es keine kontinuierliche Datierung, d.h. die damaligen Messungen können nicht in die hier erarbeitete Chronologie eingehängt werden. Für das von van Zeist & Woldering (1978) erstellte Diagramm ex-

istieren nur Altersangaben zu einzelnen Aschelagen (5 Werte). Diese Alter basieren auf den Varvenzählungen von Kempe (1977), welche später von Landmann *et al.* (1992) korrigiert wurden.

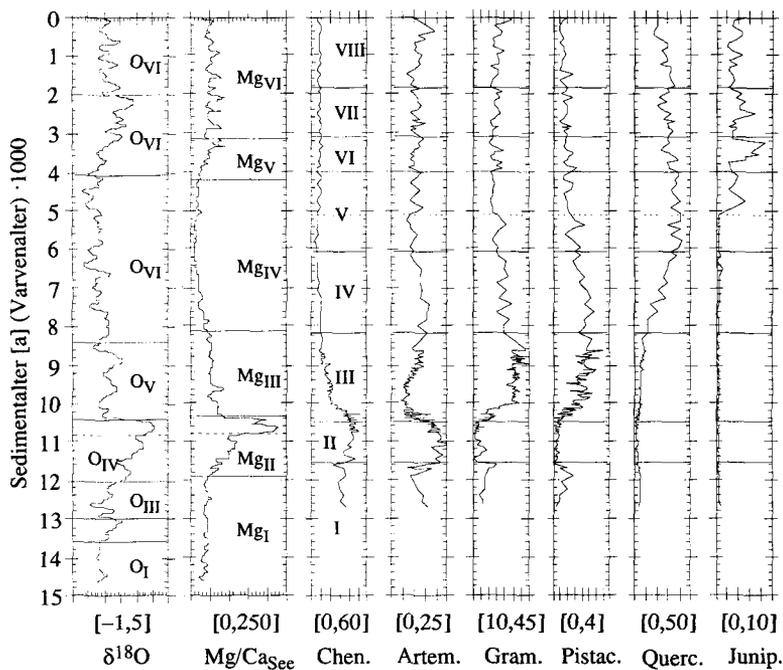


Abb. 6.1 Ausschnitt aus dem 1996 erstellten Pollendiagramm des Van Sees (Wick *et al.*, in prep.) im Vergleich gegen $\delta^{18}\text{O}$ und $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{See}}$. [x,y] gibt das Intervall der Skalierung an. Einheiten: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ [‰]; $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{See}}$ [-]; Chenopodiaceae, Artemisia, Gramineae, Pistacia, Quercus und Juniperus in [%], wobei römische Ziffern einzelne Pollenzonen bezeichnen.

Das von Wick *et al.* (in prep.) neuerstellte Pollendiagramm des Van Sees basiert auf der durchgängigen kontinuierlichen Beprobung des Kerns Van 90-4 (Abb. 6.1; im Detail siehe Anh. A.4). Da dieser Kern über 167 Markerlagen mit dem Kern Van 90-10 korreliert ist (Kap. 3.1), kann die dort durchgeführte Varvendatierung unmittelbar auf die neue Pollenstratigraphie übertragen werden. Die zeitliche Auflösung der Analytik beträgt durchschnittlich 130 a, für den Zeitraum zwischen 10600-8600 a etwa 18 a.

Auf der Grundlage der gemeinsamen Datierung kann das neuerstellte Pollendiagramm direkt mit den mineralogisch-geochemischen Proxy (Kap. 4, 5) verglichen werden. Nachfolgend werden zunächst die Fragen beantwortet, inwieweit sich die beiden Van See Pollendiagramme entsprechen und, ob sich die Vegetationsentwicklung am Van

See auch chronologisch in die Stratigraphien benachbarter Untersuchungsgebiete einhängen läßt. Ein weiterer Aspekt ist die Frage, mit welcher Geschwindigkeit sich Klimaänderungen in dem biologischen Proxy des Van See Pollendiagramms, gegenüber den durch geochemische Analytik angezeigten Änderungsraten, manifestieren (Sensitivitätsanalyse). Ein Ziel für den Zeitabschnitt jünger als 5000 a ist es zudem, anthropogene von klimatischen Einflüssen als Ursache von Veränderungen in der Umwelt zu unterscheiden (vgl. auch Kap. 7).

6.2 Vegetationsgeschichte des Van Sees

6.2.1 Van See Pollendiagramm 1996

Basierend auf Wechseln in der Konzentration einzelner oder mehrerer Arten lassen sich innerhalb der Van See Stratigraphie einzelne Pollenzonen ausweisen (Abb. 6.1). Die aus der Pollenvergesellschaftung abzuleitenden klimatisch bzw. anthropogen verursachten Wechsel innerhalb der Vegetation werden im folgenden kurz beschrieben. Detaillierte palynologische Betrachtungen zu einzelnen Arten finden sich bei van Zeist & Woldering (1978), van Zeist & Botema (1991) oder Wick *et al.* (in prep.). Die Definition einzelner Vegetationstypen folgt weitgehend dem für den Nahen Osten gültigen Klassifikationsschema von Zohary (1973):

Van See Pollenzone, VPz I (?-11550 a): Steppenvegetation; dominiert durch *Chenopodiaceae* (Meldengewächse), *Artemisia* (Beifuß), *Umbelliferae* (Doldenblütler) bzw. *Gramineae* (Gräser). Auffallend hoch sind die Konzentrationen an *Ephedra* (Meerträubchen), Zeiger ausgesprochen arider, wüstenähnlicher Bedingungen. Demgegenüber müssen aber auch einzelne Enklaven höherer, semiaride-humide Bedingungen beanspruchender Vegetation ausgebildet gewesen sein, wie beträchtliche Anteile an *Betula* (Birke), *Pistacia* (Pistazie) und *Quercus* (Eiche, bis 5%) zeigen. Insgesamt etwa 20% der Pollen stammen von Bäumen und Sträuchern.

Dieses Nebeneinander spiegelt eine Grundproblematik der pollenbasierten Klimainterpretation am Van See wider. Der Norden und Osten des Sees sind mit Niederschlägen zwischen 300-400 mm a⁻¹ deutlich trockener als der Süden und Westen mit 600 bis über 1000 mm a⁻¹ (Schweizer, 1975). Aride bzw. semi-aride und humide Bedingungen indizierende Pollenvergesellschaftungen finden sich somit zu gewissen, wenn auch geringen Anteilen nebeneinander im Sediment.

VPz II (11550-10460 a): Steppen/Wüstenvegetation, hohe Aridität
Subzone VPz II_a (11550-10950 a): *Betula* und *Quercus* nehmen um etwa 50% ab. *Gramineae* sinken zugunsten von *Artemisia* und *Chenopodiaceae*, die mit 20% und 45% ihre Blüte erleben. Der Übergang vollzieht sich innerhalb etwa 150 a. Markiert wird

die Grenze VPz I → VPz II durch einen extremen *Ephedra*-Anstieg (18%, 2 Proben; Abb. Anh. A.4).

Subzone II_b (10950-10460 a): Wie VPz II_a, jedoch erreichen *Gramineae* und *Quercus* (um 5%) ihr absolutes Minimum

VPz III (10460-8190 a): Beginnende Waldausbreitung, zunehmende Feuchte (Step-pen/Wald-Übergangsvegetation); Markante Anstiege von *Gramineae*, *Pistacia* und *Quercus* - letzterer erholt sich bis auf das Niveau der VPz I - sowie ein deutlicher Rückgang an *Artemisia* und *Chenopodiaceae* indizieren zunehmend *feuchtere* Klimabedingungen bzw. den langsamen Übergang zu einer lichten Waldvegetation.

Auffallend ist der Übergang VPz II → VPz III: Beim Übergang um 10460 a erfolgt eine erste Erhöhung der *Gramineae*-Konzentration von 14 auf 24% sowie ein *Artemisia*-Einbruch. Der Wechsel vollzieht sich innerhalb von 80 a und markiert damit deutlich den Übergang zu VPz III. *Chenopodiaceae*, *Gramineae* oder auch *Pistacia* erreichen dann jedoch erst zwischen 10220 und etwa 10000 a, also rund 200 a später ihr für VPz III typisches Niveau.

VPz IV (8190-6060 a): Waldausbreitung, Erreichen des klimatischen Optimums (Step-pen/Wald-Vegetation); Zunahme von *Pistacia*, *Pinus* und vor allem *Quercus*. *Ephedra* verschwindet. Deutliche Zunahme der pflanzenverfügbaren Feuchte (*Quercus*-Anstieg).

VPz V (6060-4050 a): Klimaoptimum, (Oro-Mediterranische-Waldvegetation nach Zohary, 1973); Die offene Eichen-Mischwaldvegetation mit einer oberen Baumgrenze um etwa 2500-2700 m (Zohary, 1973; van Zeist & Bottema, 1991) ist etabliert. Optimum hinsichtlich Temperatur und Feuchte.

Ab etwa 5070 a läßt sich mit dem drastischen Anstieg von *Juniperus* (Wacholder) ein *menschlicher Einfluß* zweifelsfrei nachweisen. Erste anthropogene Weidezeiger wie *Rumex* (Sauerampfer) oder *Plantago* (Wegerich) finden sich bereits seit etwa 7400 a.

VPz VI (4050-3100 a): Waldrückgang unter menschlichem und klimatischem Einfluß; Etwa um 4050 a wird erstmals wieder ein Anstieg der *Gramineae* sowie eine Abnahme von *Quercus* beobachtet. Etwas verzögert erreicht *Juniperus* sein absolutes Maximum (3800-3100 a) und deutet auf eine intensive ackerbaulicher Bewirtschaftung hin.

VPz VII (3100-1830 a): Rückgang des Ackerbaus als Folge einer Klimaverschlechterung (Zunahme der Aridität); Der drastische *Juniperus*-Einbruch (3100 a) deutet möglicherweise einen Kollaps ackerbaulicher Bewirtschaftung an. Seit dem Beginn menschlicher Aktivitäten, auch zu Zeiten einer vermuteten intensiven Landwirtschaft (*Juniperus*-Maximum), lassen sich keine markanten Rodungen nachweisen (kein Abfall der Baumpollen). Die *Quercus*-Depression zwischen 2500-1830 a wird somit primär klimatischen (Ariditätszunahme), nicht anthropogenen Ursachen (Rodung) zuge-

schrieben. Unterstützt wird diese Hypothese durch das zeitgleiche lokale $\delta^{18}\text{O}$ -Maximum (O_{VII}, vgl. Kap. 7). Um 2200 a erreichen, wie aus dem Auftreten von *Juglans* (Walnuß) folgt, die Römer den Van See (Kulturwechsel).

VPz VIII (1830 a-heute): Heutige Situation. Steppenvegetation

6.2.2 Vergleich der Van See Pollendiagramme 1978 und 1996

Vergleicht man das von van Zeist & Woldering (1978) erstellte Diagramm mit den neu vorliegenden Ergebnissen, so sind die beiden Stratigraphien hinsichtlich ihrer Palynologie weitgehend identisch (Abb. 6.2).

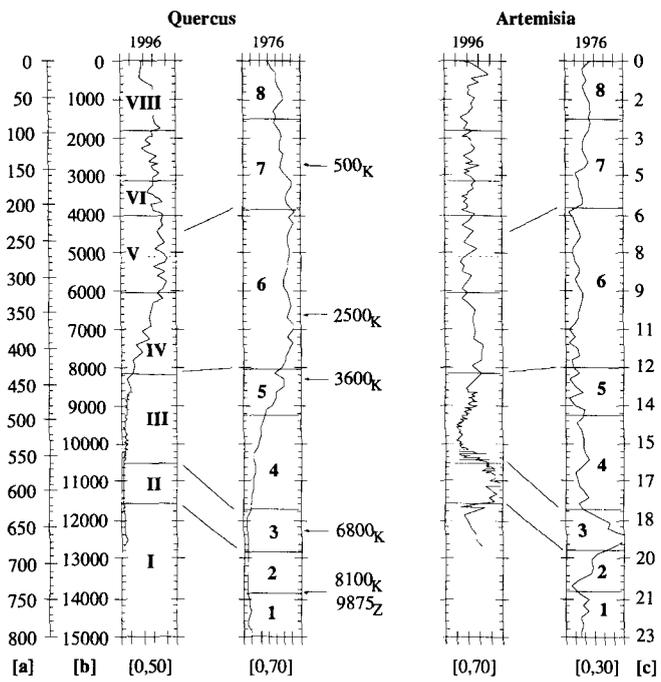


Abb. 6.2 Vergleich von *Quercus* und *Artemisia* in dem 1976 und 1996 erstellten Pollendiagramm des Van Sees (van Zeist & Woldering, 1976). Pfeile markieren Datierungen nach Kempe (1977) (Index K) bzw. nach van Zeist & Bottema (1991). [a] Sedimenttiefe [cm] und [b] Sedimentalter gültig für das Profil 1996. [c] "Arbeitsskalierung" in [cm] gemäß dem Van See Pollendiagramm von Zeist & Woldering (1978). Es existieren im Original weder eine durchgängige Tiefe noch eine kontinuierliche Datierung.

Deutliche Abweichungen ergeben sich jedoch in der zeitlichen Einstufung der jeweiligen Vegetationswechsel, welche für das alte Diagramm auf der Varvendatierung von Kempe (1977) beruht. Das Zentrum des *Artemisia*-Maximums, im Zeist-Diagramm (Zone 3) mit etwa 6800 a angegeben, ist nach der vorliegenden Datierung rund 11000 a alt (VP_{ZII}). Das *Quercus*-Optimum wird zwischen etwa 3400 a und 1000 a plaziert statt zwischen 8000 a und 4400 a. Das Auftreten von *Juglans*, der charakteristischen Zeigerart für einen Einfluß der Römer, wird auf etwa 300 a (!) datiert, gegenüber 2200 a in der hier vorgestellten Stratigraphie.

Die Zeitskala von Kempe (1977) ist damit gegenüber den hier vorgestellten Daten je nach Tiefenstufe zwischen 1900 a und 4200 a zu jung.

6.2.3 Vergleich des Van See Pollendiagramms mit anderen Lokalitäten

Mit der bisher verfügbaren (alten) Datierung ließ sich das Van See Diagramm nicht schlüssig mit bestehenden Pollenstratigraphien benachbarter Untersuchungsgebiete korrelieren (van Zeist & Woldering, 1976; van Zeist & Bottema, 1991; Landmann *et al.*, 1992). Die Vegetationsentwicklung des Van Sees erschien gegenüber den Stratigraphien der Seen Sögütlü, Zeribar und Urmia um 2200-4000 a verspätet (Abb. 6.3).

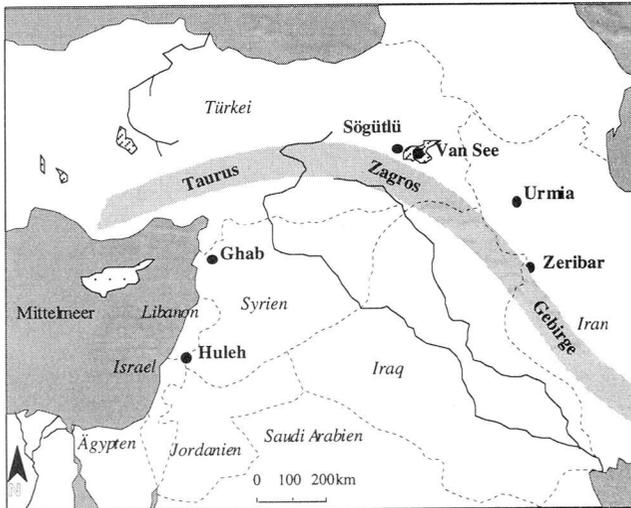


Abb. 6.3 Geographische Lage der im Text erwähnten Probenahmeorte für Pollenuntersuchungen. Hervorgehoben ist ein Bereich des ostanatolisch-tauridischen Gebirgsmassives. Umgezeichnet nach Wright (1993)

Diese Gebiete sind analog dem Van See klimatisch durch das anatolidisch-tauridische Gebirgsmassiv beeinflusst und ihre natürliche Vegetation entspricht gemäß ihrer Höhenstufe (1280-1650 m ü.N.N.) einheitlich dem "kurdo-zagrosischen Eichen-Steppen-Gürtel" (Zohary, 1973). Folglich ist für diese Gebiete eine qualitativ und zeitlich annähernd gleichverlaufende Vegetationsentwicklung zu erwarten.

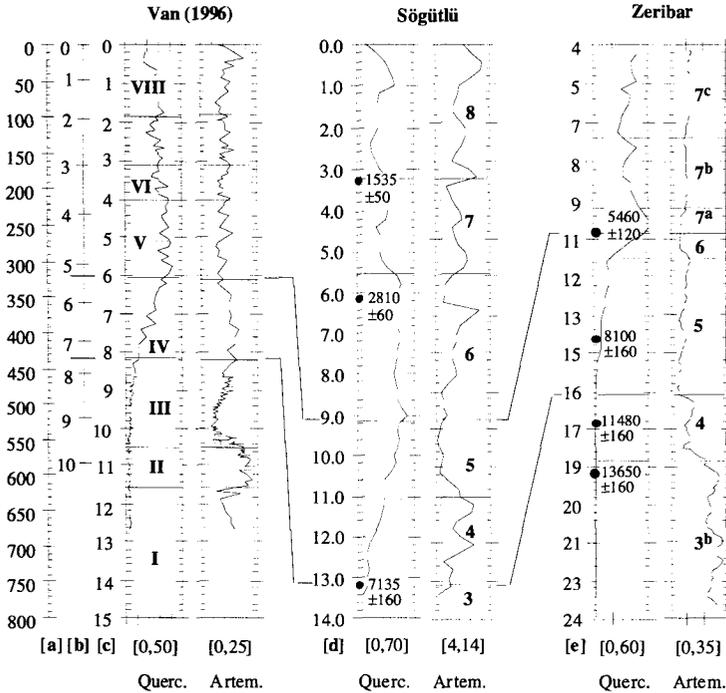


Abb. 6.4 Vergleich des Van See Pollendiagramms (1996) mit dem von Sögütlü und Zeribar (Umgezeichnet nach van Zeist & Bottema, 1991). Eingetragen sind lokale Pollenzonen sowie mit ¹⁴C-Datierungen. [a] Sedimenttiefe Van See [cm]; [b] ¹⁴C-Alter [a PB · 1000] nach Abb. 5.12 aus [c] abgeschätzt; [c] Varvenalter Van See [a · 1000]; [d] u. [e] jeweilige Sedimenttiefe [m].

Das Pollendiagramm des nur 30 km westlich von Tatvan gelegenen Sögütlü-Torfmoores ist über drei ¹⁴C-Datierungen an organischem Material zeitlich fixiert (Abb. 6.3). Der Beginn der Waldausbreitung, indiziert durch einen *Quercus*-Anstieg (VPZ_{III}) bzw. das Erreichen des *Quercus*-Optimums (VPZ_{IV-V}), kann so auf etwa 8170 a und 4800-5500 a datiert werden (van Zeist & Bottema, 1991). Unter Berücksichtigung der relativ hohen Ungenauigkeiten, die sich aus der Interpolation der drei ¹⁴C-Alter auf ein

Zonenalter ergeben, erfolgt damit die Waldentwicklung am Sögütlü und am Van See zeitgleich (8190 a bzw. 6060 a, Korrelation Abb. 6.4).

Zum Vergleich: Für den rund 450 km südöstlich gelegenen Zeribar See beginnt eine Waldausbreitung bereits um etwa 11500 a. Das Vegetationsoptimum wird analog dem Van See um etwa 6100 a erreicht.

Es gibt keine Hinweise auf eine "kleinräumige klimatische Sonderentwicklung der Van Region" (van Zeist & Woldering, 1976), bedingt durch ein unterschiedliches Paläoklimaregime für den Westiran und Ostanatolien. Da bis vor wenigen Jahren die Richtigkeit der Datierung von Kempe (1977) nicht in Frage gestellt wurde, haben vor allem van Zeist & Woldering (1978) und van Zeist & Bottema (1982) über ein solches Klimaregime spekuliert. Die Nichtexistenz einer solchen Entwicklung, durch Zeist & Bottema (1991) und Landmann *et al.* (1992) erstmals diskutiert, wird mit dem hier neu vorgelegten und kontinuierlich datierten Diagramm bewiesen. Damit ergibt sich auch ein wichtiges Argument dafür, daß die Ergebnisse einer aus dem Van See Archiv abgeleiteten Klimarekonstruktion grundsätzlich auf die Region des ostanatolischen Berglandes übertragen werden kann.

Anmerkung:

Die unmittelbare Nachbarschaft und eine vergleichbare Höhenstufe zwischen Van See und Sögütlü lassen von vorneherein eine synchrone Klimaentwicklung erwarten. Die schwer nachvollziehbare Hypothese mikroklimatischer Unterschiede zwischen beiden Seen basiert letztlich nur auf der fehlerhaften Datierung der Van See Sedimente durch Kempe (1977). Es erscheint demnach zulässig zunächst beide Pollenstratigraphien, z.B. basierend auf dem Einsetzen des *Quercus*-Anstiegs zu parallelisieren und dann, in einem zweiten Schritt, die ¹⁴C-Datierungen des Sögütlü auf den Van See zu übertragen. Man erhält indirekt eine absolute, unabhängige Altersbestimmung die es erlaubt, die Richtigkeit der hier vorgestellten Varvendatierung der Van See Sedimente zu belegen.

6.3 Sensitivitätsbetrachtung: Geochemie contra Pollen

Eine wesentliche Motivation zur Erstellung eines neuen Pollendiagramms ist die Beantwortung der Frage, *ob anhand der mineralogisch-geochemischen Analysen postulierte Klimawechsel über Art und Häufigkeit von Änderungen in der Vegetation nachvollzogen werden?* Stimmen beide Proxy in Ihrer Aussage überein, so liegt eine weitere Evidenz für die Richtigkeit der bisher formulierten Klimaänderungen der Van See Region vor.

Zonengrenzen innerhalb einzelner Stratigraphien sind durch die Änderung eines bis dahin weitgehend stabilen Zustandes (Gradientenwechsel) definiert. Erfolgen, wie in Abb. 6.1 für Pollen, Mg/Ca_{See} und δ¹⁸O exemplarisch dargestellt, die jeweiligen

Wechsel synchron, so zeigt sich damit eine hervorragende Übereinstimmung hinsichtlich der die Änderung auslösenden Umweltbedingungen:

- *Artemisia*- und *Chenopodiaceae*-Maxima, und ein absolutes Minimum an Baumpollen (VP_{ZII}) indizieren eine sehr hohe Aridität. Dies entspricht einem Seespiegeltiefstand und hoher Evaporation ($F_e > F_{in}$), wie dies aus den Mg/Ca_{See}- bzw. $\delta^{18}O$ -Werten abgeleitet wird (O_{IV} , Mg_{II}).
- Zunehmende Konzentrationen an *Gramineae* oder *Pistacia* decken sich mit dem Postulat steigender Niederschläge. Die verfügbare Feuchte erlaubt jedoch noch keine ausgedehnten Waldbestände ($VP_{ZIII-OV-MgIII}$).
- Das Erscheinen und das Optimum von *Quercus*, welcher humide Bedingungen anzeigt (Roberts & Wright, 1991), fällt mit der Phase einer deutlich positiven Wasserbilanz ($F_e < F_{in}$) und den höchsten rekonstruierten relativen Feuchten zusammen ($VP_{ZIV-V-OVI-MgIV}$).
- Der Einbruch von *Juniperus* und *Quercus* im Verlauf der Zone VP_{ZVII} deckt sich mit der Annahme, der See erreiche sein heutiges hydrologisches Gleichgewicht. Mit dem Übergang Mg_{IV} - Mg_V wechselt das System vom Zustand $F_{in} > F_e$ zu $F_{in} \leq F_e$. Das lokale Maximum im $\delta^{18}O$ (O_{VII} , Pollenzone VP_{ZVII}) unterstützt diese Vorstellung einer Ariditätszunahme.

Seespiegelschwankungen und Variationen im $\delta^{18}O$, beides Ariditätsproxy, lassen sich unmittelbar mit Vegetationsänderungen korrelieren. Die den Pflanzen zur Verfügung stehende Feuchte ist dabei der entscheidende Parameter.

Überträgt man dieses Modell auf den Zeitraum jünger als 5000 a, so läßt sich der Rückgang von *Quercus* ab 4000 a eindeutig auf klimatische und nicht auf anthropogene Ursachen zurückführen: Ab 4300 a bzw. 4100 a steigen sowohl Mg/Ca_{See} als auch $\delta^{18}O$. Im Gegenteil, die zunehmende Aridität scheint einen nachhaltigen Einfluß auf die frühen menschlichen Siedlungsformen zu haben: Der massive Einbruch von *Juniperus* - zeitgleich mit dem lokalen $\delta^{18}O$ -Maximum zwischen 3100-2000 a - kann als Aufgabe des Ackerbaus bzw. als Rückkehr zu einer extensiven Weidewirtschaft gedeutet werden (Wick, pers. Mitt.).

Wenn Seespiegelschwankungen und Ariditätsänderungen unmittelbar über einen Vegetationswechsel nachvollzogen werden können, stellt sich die Anschlußfrage, *ob sich aus den genannten biologischen bzw. chemischen Proxy vergleichbare Raten einer Umweltveränderung ("rate of change") ableiten lassen?*

Obwohl die Zonengrenzen der einzelnen Parameter grundsätzlich sehr gut übereinstimmen (Abb. 6.5, 7.1), finden sich insbesondere in Phasen abrupter Klimawechsel zum Teil beträchtliche Abweichungen für die Dauer der Phasenübergänge. So wird der Beginn der Trockenphase der Jüngerer Dryas durch das $\delta^{18}O$ und Mg/Ca_{See}-Verhältnis (O_{IV-V} bzw. Mg_{II-III}) fast 450 a früher angezeigt als durch die Pollenzonen (Zone II, Abb. 6.1, 6.5). Für das Ende dieses Abschnitts ergibt sich aus beiden Archi-

ven einheitlich ein Alter von 10460 a. Während sich jedoch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte innerhalb von 160 a auf ihr frühholozänes Niveau normalisieren, erreicht die Vegetation erst um etwa 10150 a, also ca. 300 a später, ihre den klimatischen Bedingungen entsprechende Ausdehnung.

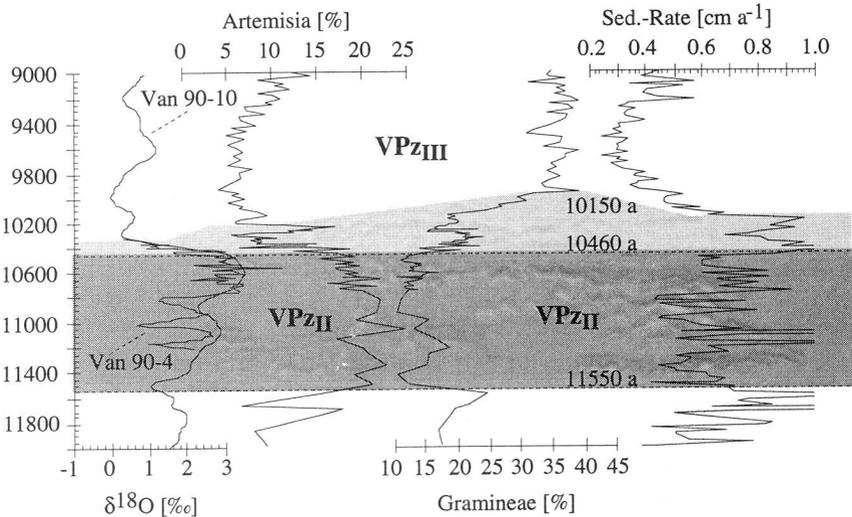


Abb. 6.5 Gegenüberstellung von $\delta^{18}\text{O}$, Artemisia, Gramineae und der Sedimentationsrate für den Zeitraum 12000-9000 a. Hervorgehoben sind die Pollenzone II (Jüngere Dryas), sowie deren Übergangsbereich in die Zone III (s. Text)

Vollzieht sich ein Klimawechsel, so passen sich die jeweiligen Proxy entsprechend der Rate dieser Änderung und ihrer individuellen Reaktionsgeschwindigkeit an. Im Fall eines abrupten (<10 a) Wechsels beispielsweise, unterscheiden sich die einzelnen Parameter ausschließlich durch ihre spezifische Anpassungsgeschwindigkeit.

In Kap. 5.2.2 wird für $\delta^{18}\text{O}$ gezeigt, daß bei einer Änderung der Rahmenbedingungen 90-160 a beansprucht werden, um das neue isotopische Gleichgewicht zu erreichen. Ein abrupter Klimawechsel zeichnet sich damit erst mit durchschnittlich 130 a Verzögerung (Übergangszeit) in vollem Umfang im sedimentierten $\delta^{18}\text{O}$ ab.

Die um 10460 a beobachtete Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf ein neues Gleichgewicht vollzieht sich innerhalb von 160 a (Abb. 6.5). Der Zusammenbruch des kalt-ariden Klimas am Van See ereignet sich damit in einer Zeitspanne, die deutlich kleiner als 160 a ist (Abb. 5.2.2).

Die bei abnehmender Evaporation zu erwartende rapide Wiederauffüllung des Seebeckens läßt eine massive Erhöhung des Sedimenteintrages erwarten. So erhöht sich der Sedimentflux ab 10460 a innerhalb von 10-20 a um etwa 25% (Abb. 6.5).

Faßt man beide Ergebnisse zusammen, dann erfolgt der Klimaübergang innerhalb von 10 a bis maximal 160 Jahren.

Die Vegetation beansprucht demgegenüber mit etwa 300 a deutlich mehr Zeit, um unter den veränderten Umweltbedingungen ein neues Gleichgewicht einzustellen. Dabei fällt auf, daß im Vergleich zu anderen Proxy der Wechsel zu humideren Bedingungen zeitgleich, eine Klimaverschlechterung hingegen erst deutlich verzögert angezeigt wird.

Die aus den pollenanalytischen Untersuchungen abzuleitenden Klimaänderungen am Van See decken sich damit grundsätzlich mit der Klimahypothese, wie sie aus den geochemischen Proxy abgeleitet wird. Die Vegetation reagiert als Klima-Indikator jedoch mit deutlich geringerer Sensibilität, was insbesondere eine realistische Abschätzung der Geschwindigkeit eines Klimaübergangs praktisch unmöglich macht. So bewirken z.B. schon geringe Änderungen des Seespiegels oder der Evaporation ein Signal im $\delta^{18}\text{O}$, ohne daß unmittelbare Reaktionen innerhalb der Vegetation beobachtet werden können.

6.4 Zusammenfassung

Ein neu erstelltes Pollendiagramm für die vergangenen 12700 a wird diskutiert. Mit einer jahresweisen absoluten Datierung bei einer Auflösung von minimal 18 a (zwischen 10600-8600 a, sonst durchschnittlich 130 a) liegt eines der detailliertesten, chronologisch exakt einzustufenden Diagramme des ostanatolisch-westiranischen Raumes vor.

Das durch die jeweiligen Pollenzonen angezeigte Klimaregime deckt sich mit dem Modell, wie es anhand auf der geochemisch-mineralogischen Analytik formuliert wird: *Extreme Trockenheit* zwischen 11550-10460 a (Jüngere Dryas), *Übergangsphase* zu beständig feuchterem Klima zwischen 10460-6060 a und, *Klimaoptimum* zwischen 6060-4050 a. Ab 5070 a läßt sich der Einfluß des Menschen eindeutig nachweisen.

Über die Änderungsrate des Sedimentflusses und des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes läßt sich nachweisen, daß der Klimawechsel um 10460 a innerhalb von 10 a bis maximal 160 a vollzogen wurde. Das Einsetzen dieses Wechsel wird durch das Pollendiagramm ohne Verzögerung wiedergegeben. Ein den neuen Klimabedingungen angepaßtes Gleichgewicht stellt sich jedoch erst über einen Zeitraum von 300 a ein und dokumentiert die langsame Reaktionsgeschwindigkeit einer Pflanzenvergesellschaftung auf Klimaänderungen.

Die hohe Korrelation der geochemischen ($\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{See}}$, $\delta^{18}\text{O}$) mit dem biologischen Proxy (Pollen) erlaubt Hinweise auf eine Einflußnahme des Klimas auf die frühen anthropogenen Siedlungsformen am Van See. Eine nach dem Klimaoptimum ab etwa 4200 a erneut zunehmende Aridität zwingt ab 3100 a die Bevölkerung zu einer markanten Einschränkung des Ackerbaus (Einbruch der *Juniperus*-Population).

Kapitel 7

Klima am Van See im regionalen, globalen Kontext

7.1 Vorbemerkung

Schwerpunkt der bisher geführten Diskussion bildet die Analyse und Interpretation einzelner Parametergruppen. Für den Mg- und Sr-Einbau in autochthone Karbonate (Kap. 4), $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen (Kap. 5) werden Methoden entwickelt, die es erlauben, *Seespiegelschwankungen* sowie Änderungen der *relativen Feuchte* und *Vegetationsbedeckung* zu rekonstruieren. Die *Artenzusammensetzung* der Vegetation wird aus einem neu erstellten Pollendiagramm abgeleitet (Kap. 6). Damit stehen mehrere voneinander unabhängige Proxydatensätze (Modelle) zur Verfügung, welche Änderungen im Van See Einzugsgebiet beschreiben. Relative Feuchte, Seespiegelschwankungen oder das Artenspektrum der Vegetation sind Ausdruck des jeweiligen Klimas. Darüber hinaus reagieren die genannten Größen mit unterschiedlicher Empfindlichkeit und Geschwindigkeit (Abb. 6.5) auf die sie steuernden Parameter wie Temperatur, Niederschlag oder Verdunstung. Vor dem Hintergrund der jahresweisen Datierung ist es somit möglich, einzelne Klimaphasen (KP) aufzuzeigen und zu datieren sowie die Geschwindigkeit der jeweiligen Klimaänderungen zu bestimmen. Damit wird es möglich, das Van See Archiv in den Kontext bestehender, regionaler und globaler Klimamodelle zu stellen und Prozesse zu studieren, welche Klimaänderungen auszulösen vermögen.

7.2 Klimaproxy

Paläoklima- oder Paläoumweltuntersuchungen erfolgen indirekt. Die letztlich gesuchten, klimarelevanten Angaben wie Temperatur, relative Feuchte, Höhe des Seespiegels oder Erosionsrate werden aus Modellen abgeleitet, welche den Fluß der einzelnen Meßgrößen ins Sediment parametrisieren. Diese Prozesse sind nicht monokausal. So wird z.B. die Akkumulation von $\delta^{18}\text{O}$ im Sediment sowohl von der Intensität der Verdunstung, der Temperatur, der Windgeschwindigkeit und der Kontinentalität als auch

von der Seegröße beeinflusst: Um aus Proxydaten das Klima rekonstruieren zu können, müssen somit folgende Probleme gelöst werden:

- Für jede Meßgröße (Proxy) muß ein eigenständiges Modell erstellt werden, das die Vielzahl von beeinflussenden Faktoren auf möglichst wenige, eventuell nur einen Parameter reduziert. Beispielsweise wird die Akkumulation von $\delta^{18}\text{O}$ im Van See durch Änderungen im Evaporationsfluß (Kap. 5.2) kontrolliert, das $\delta^{13}\text{C}$ durch die Dichte der Vegetation im Einzugsgebiet (Kap. 5.3),
- Ein existierendes Interpretationsmodell kann nicht automatisch auf neue Lokalitäten übertragen werden. Es muß in der Regel erheblich modifiziert werden. So wird im Unterschied zum Van See die $\delta^{18}\text{O}$ -Akkumulation der meisten zentraleuropäischen Seen durch Änderungen des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals im Niederschlag moduliert (McKenzie, 1993; Rozanski et al., 1993), nicht durch Evaporationsprozesse.
- Die Sensitivität der einzelnen Proxy gegenüber einer Klimaänderung ist verschieden. Im Van See reagieren $\delta^{18}\text{O}$ und $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{see}}$ früher und differenzierter als das Pollenspektrum (Abb. 6.1). Für die Definition einzelner Klimaphasen ist die Wahl des zugrundeliegenden Proxy-Parameters entscheidend (vgl. Kap. 7.4).

Um eine möglichst quantitative Aussage über die Existenz und Dauer einzelner Klimaphasen (KP) zu erhalten, müssen folglich verschiedene, auf voneinander unabhängigen Proxy basierende Klimamodelle gegeneinander getestet werden. Dies bedingt die Analytik mehrerer gegenüber Änderungen im Einzugsgebiet/Klima *sensitiver* Parameter. Gleichzeitig müssen die gemessenen Größen eine *globale* Interpretation erlauben, soll die für ein Archiv entwickelte Aussage mit anderen Lokalitäten korreliert und zu einem regionalen, eventuell globalen Klimamodell verknüpft werden können. Global bedeutet in diesem Sinne, daß die aus einem Proxy abgeleiteten Änderungen der lokalen Umwelt auf eine überregionale, klimatische Ursache zurückzuführen sind. Beispielsweise zeichnet sich ein infolge zunehmender Aridität sinkender Seespiegel im Mg/Ca - und Ara/Cc -Verhältnis der Van See Sedimente ab. Ariditätsänderungen sind ein überregionales, klimatisches Phänomen. Die genannten Proxy sind damit im Sinne der Definition global.

In Bezug auf die hier gemessenen Parameter lassen sich für die Van See Sedimente drei Qualitäten von Klimaproxy unterscheiden.

1. Nicht, bis wenig sensitive, ausschließlich lokale Proxy: Cc , PIC , POC , PTN , Ca , Ca_{AAD} , Mg , Al , Ti , $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{AAD}}$,

Die Messung dieser Parameter ist von entscheidender Bedeutung für die Abschätzung des allochthon/autochthon-Verhältnisses der Van See Sedimente (Kap. 4.3.7). Obwohl die Sedimentationsmechanismen dieser Elemente z.T. genau modelliert werden können (z.B. Ca , Kap. 4.2.6.2), lassen sich keine interpretierbaren Abhängigkeiten von klimatischen Veränderungen aufzeigen.

2. Sensitive, lokale Proxy: *Sed.-Rate, Ara, Na, K, Fe, Mn, Sr, Sr_{AAD}, Mg_{AAD}, $\delta^{13}C$.*

Diese Parameter sind hoch sensitiv bezüglich spezifischer Änderungen im Einzugsgebiet des Sees bzw. des Sees selbst. So ist der Na- und K-Gehalt des Sedimentes ein Indikator für vulkanische Tephralagen (Kap. 4.3.5.1). Aus dem Fe/Mn-Verhältnis läßt sich die Redoxsituation der Sediment/Wasser-Grenzschicht abschätzen. Die Ursachen für eine Veränderungen sind jedoch ausschließlich lokal. Damit können die Stratigraphien dieser Meßgrößen nicht, oder nur sehr bedingt mit anderen Lokalitäten korrelieren werden. Die Ergebnisse bleiben auf den Van See bzw. die Van Region beschränkt (*lokal*).

Einen Grenzfall stellen detaillierte jahresweise Messungen der Sedimentationsrate dar. Jede Änderung z.B. der Produktivität oder der Erosion schlägt sich unmittelbar in der Varvenmächtigkeit nieder. Mit der Sedimentationsrate wird so die Summe aller den See bzw. dessen Einzugsgebiet beeinflussender Veränderungen erfaßt, nur, daß diese Veränderungen allein aufgrund der Mächtigkeitsanalyse der Varven in der Regel nicht differenziert werden können. Trotzdem gewinnt dieses Proxy zunehmend an Bedeutung und wird hier genannt. Es ist das derzeit einzige praktikable zu messende Proxy, daß es erlaubt eine kontinuierliche, *jahresweise* aufgelöste Datenreihe aus Seesedimenten zu extrahieren. Mächtigkeitsbestimmungen und eine Interpretation der kontinuierlichen Van See Varvensequenz sind bei Landmann *et al.* (1992) beschrieben. Vergleichbare Analysen stellen Zolitschka (1990) und Zolitschka *et al.* (1992) für die Sedimente einiger Eifelmaare (BRD) vor.

3. Sensitive, globale Proxy: *$\delta^{18}O$, Mg/Ca_{AAD}, Pollen, Qz.*

Variationen dieser Proxy lassen sich primär auf Änderungen der Temperatur, der Verdunstung und der verfügbaren Feuchte zurückführen (Kap. 4-6). Im Unterschied zu den oben genannten Parametern können diese Größen entweder direkt ($\delta^{18}O$) oder über die durch sie angezeigten Änderungen (Gletscher-, Seespiegel-, Vegetationsänderungen) unmittelbar mit anderen Paläoklimaarchiven korreliert werden (z.B. Asien, Campo & Gasse, 1993; Afrika, Rognon, 1987; Europa, Dansgaard *et al.*, 1993; vgl. Kap. 7.3).

Die Bedeutung der globalen Proxy für eine Paläoklimarekonstruktion am Van See

Nur vier der vierundzwanzig am Van See gemessenen Parameter erfüllen das Kriterium eines globalen Proxy ($\delta^{18}O$, Mg/Ca_{AAD}, Pollen, Qz) Die Pollenverteilung, das Sauerstoffisotopenverhältnis oder die Aufzeichnung von Gletscheraktivitäten (über Qz-Eintrag, vgl. Kap. 4.1) stellen dabei "klassische Verfahren" dar. Das bedeutet, daß sich immer noch fast ausnahmslos alle marinen oder limnischen Paläoklimauntersuchungen an Sedimenten auf diese Größen abstützen (z.B. Roberts *et al.*, 1993; Fontes *et al.*, 1994; Goslar *et al.*, 1995; Keigwin, 1995). Welche Bedeutung haben diese Proxy für die Untersuchung des Van See Archivs?

Die Gletscheraktivität in der Van See Region ist im Verlaufe des Holozäns auf ein Maß reduziert (Schweizer, 1975), das keine nachweislichen Änderungen im Qz-Eintrag verursacht (Abb. 4.3).

Pollenzonen erlauben die klare Definition von Vegetationswechsellern und damit implizit von Klimawechseln. Systembedingt werden hierbei jedoch häufig sehr lange Zeiträume für eine Gleichgewichtseinstellung unter geänderten klimatischen Bedingungen beansprucht. Aus Pollendiagrammen lassen sich somit kaum Angaben zur realen Geschwindigkeit von Klimaübergängen ableiten (vgl. Abb. 7.3). Die Interpretation wird spätestens seit 5000 a zusätzlich durch anthropogene Einflüsse erschwert.

Für die Bestimmung von Änderungsraten ("rate of climatic change") verbleibt damit unter den "klassischen Proxy" lediglich die $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie. Ein Modell für die Beschreibung von Änderungen im $\delta^{18}\text{O}$ (Kap. 5.2.2) erlaubt es, sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit des $\delta^{18}\text{O}$ -Systems auf Klimaänderungen zu bestimmen als auch jene Faktoren zu rekonstruieren, welche für Variationen in der $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherung verantwortlich sind (90-160 a; vgl. Abb. 7.3)

Von den bisher genannten Parametern (Qz, Pollen, $\delta^{18}\text{O}$) liegt nur mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal autochthoner Karbonate ein Proxy vor, das über den gesamten untersuchten Zeitraum von 14720 a sensitiv, und zudem schnell genug ist, um auch die Rate einer Klimaänderung sicher bestimmen zu können. Zur Absicherung dieser Ergebnisse ist es unbedingt notwendig zusätzliche Klimaproxy zur Verfügung zu stellen.

Allgemeine Elementanalytik als Proxy einer Paläoklimauntersuchung am Van See?

Unter den verbleibenden über geochemische Vollaufschlüsse (HF-Analytik) erhobenen Proxydaten stellen lediglich die Gehalte von Fe und Mn zwei "lokale Proxy" dar (Redoxsituation), die den Aufwand dieser Art Analytik rechtfertigen. So sind z.B. Na und Ti zwar hochsensitive Indikatoren für den Nachweis vulkanischer Aktivität im Einzugsgebiet, die Einschaltung von Aschelagen kann jedoch in den feinlaminierten Sedimenten problemlos auch visuell oder über Suszeptibilitätsmessungen nachgewiesen werden (Abb. 3.3).

Unter den Gesichtspunkten einer Paläoklimauntersuchung erscheint eine Vollaufschlußanalytik damit wenig aussagekräftig. Die hierbei erfaßten Elemente werden vor allem über detritische Minerale ins Sediment eingetragen (vgl. Kap. 4.2.7). Eine Zunahme der Erosion erhöht den Gesamtfluß dieser Elemente, jedoch nicht deren prozentuale Beziehung untereinander. Die selektive Änderung eines Elementes ist nur bei gravierenden mineralogischen Wechseln innerhalb des Einzugsgebietes zu erwarten. Ein Beispiel hierfür ist die Variation der Mg_{HF} -Akkumulation im Van See, die auf selektive Änderungen der Tonmineralsynthese zurückgeführt wird (Kap. 4.2.6.3).

Letztlich sind diese Fluktuationen innerhalb der einzelnen Elementstratigraphien zu gering bzw. die Streuung zu hoch, um eine klare, chronologische Unterscheidung von

sog. geochemischen Provinzen (vgl. Kap. 4.2.7, Abb. 4.15) zu ermöglichen, wie sie Dean (1993) am Elk Lake (USA) ausgrenzt. Auch dort ist die Interpretation des Elementeintrags hochgradig an die lokalen Gegebenheiten gebunden und kann nicht zu einem klimatischen Modell synthetisiert werden. Die erarbeitete Zonierung hat ausschließlich stratigraphische Bedeutung.

Durch die starke Kopplung der meisten Elemente an detritische Minerale muß zusätzlich mit einem "Grundrauschen" gerechnet werden, durch das autochthone Änderungen maskiert werden. So wird Fe zu einem erheblichen Teil durch Tonminerale eingetragen (Kap. 4.2.5.2). Da nur unter großem Aufwand (Schaller, 1996) die Größe der autochthonen Fe-Fixierung bestimmt werden kann, bleibt ein aus Vollaufschlüssen abgeleitetes Fe/Mn-Verhältnis hinsichtlich einer Abschätzung der Redoxsituation in seiner Aussage limitiert.

Selektive Elementanalytik an autochthonen Karbonaten als zusätzliches unabhängiges Klimaproxy am Van See?

Aussagekräftige geochemische Klimaproxy ergeben sich vor allem bei der selektiven, elementspezifischen Analyse autochthoner, kontinuierlich gebildeter Partikel. Dabei wird nur die Phase aufgeschlossen, welche Veränderungen (z.B. $\delta^{18}\text{O}$) kontinuierlich aufzeichnet bzw. im Sediment konserviert. Diesem Prinzip entspricht die hier vorgestellte selektive Spurenmetallanalytik an autochthonen Karbonaten (Kap. 4.3).

Die Idee leitet sich aus den frühen Arbeiten von Chivas et al. (1985) an Ostrakodenschalen ab. Grundprinzip ist die Tatsache, daß bei der Karbonatpräzipitation Sr und Mg proportional ihrer Konzentration in der Ausgangslösung in das sich bildende Mineral eingebaut werden (temperaturabhängig). Ist die Ausgangslösung (Seewasser) während des betrachteten Zeitraumes bezüglich Ca soweit gesättigt, daß ein Überschuß unmittelbar als Karbonat gefällt wird, kann die Ca-Konzentration als konstant angenommen werden. Das Sr/Ca- bzw. Mg/Ca-Verhältnis zeichnet damit eine Salinitäts-(Seespiegel)-abhängige Änderung der Konzentration des entsprechenden Metalls auf, es sei denn, das entsprechende Element werde quantitativ mit dem Überschußkarbonat gefällt, wie dies am Van See für Sr zutrifft (Kap. 4.3.2). Die Sensitivität des Mg/Ca-Verhältnisses hinsichtlich einer Änderung der Salinität des Seewassers wird im direkten Vergleich mit der $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie eindrücklich dokumentiert (Abb. 5.4).

Neben dem $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis steht damit ein weiteres unabhängiges globales Proxy für den Van See zu Verfügung, welches es erlaubt Richtung, Häufigkeit und Rate von Klimaänderungen exakt zu bestimmen. Gemeinsam mit den Ergebnissen der Pollenanalytik, lassen sich folglich einzelne Klimaphasen auszugrenzen und, insbesondere für das spätere Holozän, anthropogene von klimatischen Einflüssen als Ursache von Umweltveränderungen unterscheiden.

7.3 Die Klimaentwicklung am Van See

7.3.1 Warum Klimauntersuchungen am Van See

Global gesehen liegt der ostanatolisch-mesopotamische Raum und damit der Van See im Grenzbereich zwischen vier verschiedenen Klimaregimen (Abb. 7.1).

Das gemäßigt feuchte Klima Nordeuropas wird vor allem durch die Druckverteilung über dem Nordatlantik kontrolliert (1). Durch die alpine Gebirgskette in seiner Südausdehnung eingeschränkt wird dieses Klimaregime im Mittelmeerraum durch den Einfluß des subtropischen Hochdruckgürtel (2) überlagert. Trockene Sommer und feuchte Winter sind die Folge. Zunehmend ostwärts, mit abnehmendem Einfluß des Mittelmeers als Feuchtigkeitslieferant, gewinnen Kontinentaleffekte an Bedeutung (3). Ostanatolien zeichnet sich durch krasse Klimagegensätze zwischen Sommer (extrem trocken) und Winter (große Kälte, Schnee) aus. Jenseits des Persischen Golfes dominiert das Regime des asiatischen Monsuns (4) mit Starkniederschlägen vor allem im Sommer (zusammengefaßt nach Angaben von Wigley & Farmer, 1982; Roberts & Wright, 1993; Wright, 1993).

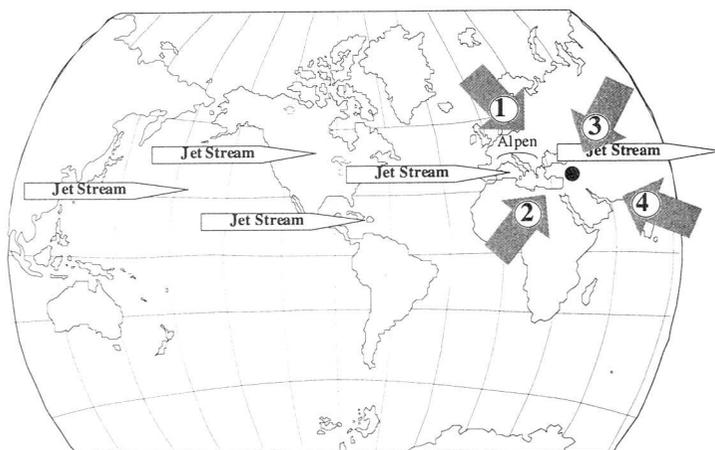


Abb. 7.1 Schematische Darstellung der Lage des Van Sees im Grenzbereich des Klimas, wie es Nordeuropa, den Mittelmeerraum und Asien dominiert. Bezeichnung (1...4) siehe Text; • Van Region. Umgezeichnet nach Angaben aus Roberts & Wright (1993).

Die Van See Region ist maßgeblich durch die Position des atmosphärischen Jet Stream sowie durch die Ausdehnung des subtropischen Hochdruckgürtels kontrolliert (La Fontaine, 1990). Ersterer bringt mit Tiefdruckzyklonen Feuchtigkeit aus hohen bis mittleren Breiten. Bereits durch eine geringe Beeinflussung dieses "Kräftegleichgewichts"

verschiebt sich die Grenze zwischen mediterranem (feuchtem) und kontinentalem (aridem) Klima. In der Folge ändert sich das klimatisch-hydrologische Gleichgewicht des abflußlosen Van Sees und damit die entsprechenden Proxydaten, wie $\delta^{18}\text{O}$ oder Mg/Ca. Die lokalen Bedingungen spiegeln damit Änderungen des regionalen/globalen Klimaregimes wider.

Die zentrale Bedeutung von Paläoklimauntersuchungen im ostanatolisch-mesopotamischen Raum begründet sich in seiner speziellen geographischen Position. Der Van See ist die einzige Lokalität in diesem klimatisch hoch sensiblen Bereich, für die eine hochaufgelöste Multiproxyanalyse vorliegt, welche auf einer kontinuierlichen jahresweisen Altersbestimmung über die letzten 14700 a basiert. Lage, Datierung und Anzahl verfügbarer globaler Klimaproxy (Kap. 7.2) rücken den Van See in eine Schlüsselposition für das Verständnis der Klimaentwicklung im Schnittpunkt zwischen Europa, Afrika und Asien seit dem Spätglazial.

7.3.2 *Klimaphasen (KP) der Van See Region (≈ 22000 bis heute)*

Faßt man die Ergebnisse der untersuchten Proxydatensätze (Kap. 4-6) zusammen, dann lassen sich am Van See für die vergangenen 14720 a insgesamt acht Klimaphasen (KP) unterscheiden (Abb. 7.2, Tab. 7.1). Eine Klimaphase bezeichnet hierbei einen Zeitabschnitt konstanter oder sich konstant in eine Richtung entwickelnder Umweltbedingungen.

7.3.2.1 *Hochglazial (Late Glacial Maximum LGM)*

Der Beginn der Klimaphase 1 wird mit dem Seespiegelhochstand (+80 m) des Van Sees im Zeitraum zwischen 22000-18000 a (Valeton, 1978; Wong *et al.*, 1978; Degens *et al.*, 1978) definiert. Geht man davon aus, daß das die Ergebnisse des bis 24000 a zurückreichenden Pollendiagramms von Zeribar (Abb. 6.4; van Zeist & Bottema, 1991) auf das Van See Einzugsgebiet übertragen werden können (Kap. 6.2.3), dann herrscht zur Zeit des Hochglazial (*Late Glacial Maximum*, LGM) eine Kalt-Trocken-Steppe vor. Dieser scheinbare Gegensatz zwischen einem kalt-ariden Klima einerseits und einem Seespiegelhochstand andererseits ist typisch für das anatolisch-iranischen Plateau zur Zeit des LGM (Roberts, 1983; Willimas *et al.*, 1992; Prentice *et al.*, 1992; Wright, 1993; Roberts & Wright, 1993).

Modellrechnungen (CLIMAP, 1976; COHMAP, 1988; Kutzbach *et al.*, 1993) und Pollenanalysen (van Zeist & Bottema, 1991; Wright, 1993; Roberts & Wright, 1993) zeigen, daß das LGM durch kalte und deutlich trockenere Bedingungen charakterisiert wird (Gates, 1976; Jacobs & Sahagian, 1993; Taylor *et al.*, 1993). Hauptursache hierfür sind, neben einer abgeschwächten Solarstrahlung (COHMAP, 1988), die massive Ausdehnung der nordhemisphärischen Vereisung (Williams *et al.*, 1993, Wright, 1993). Letztere bedingt eine Verstärkung der Hochdruckzone über Skandinavien und

Sibirien. Damit wird einerseits das kalt-aride nordosteuropäische Kontinentalklima südwärts verlagert, andererseits erhöht sich die Häufigkeit und Stärke der winterlichen Westwindstürme über dem mediterranen Raum. Bei einer geschätzten Abnahme der Januartemperaturen um etwa 10°C (Kutzbach *et al.*, 1993) können diese Luftmassen jedoch nur noch einen Bruchteil der heutigen Feuchtigkeit aufnehmen. Kalte, winteraride Bedingungen mit deutlich verminderten Niederschlägen sind die Folge.

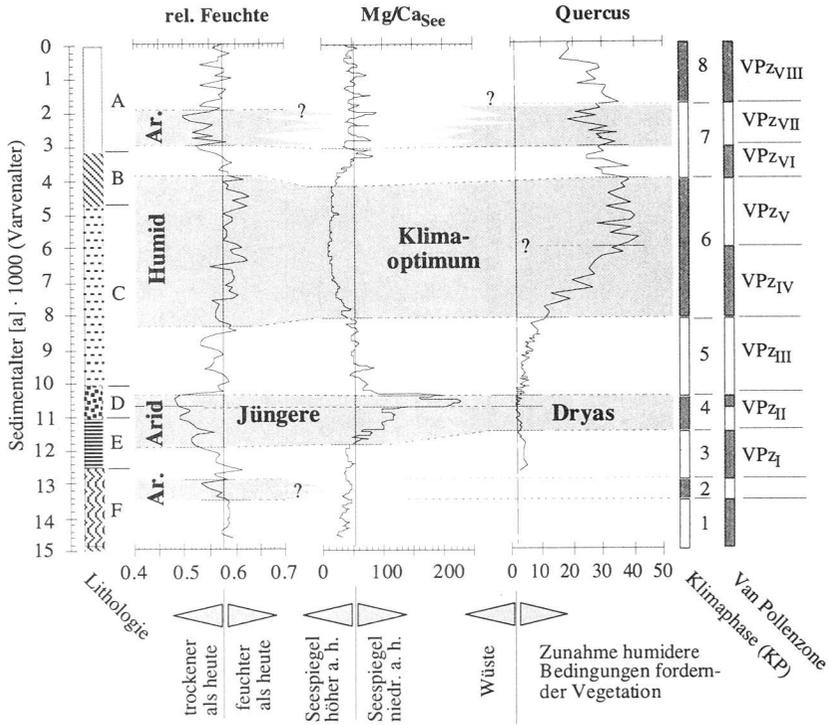


Abb. 7.2 Klimaphasen (KP) am Van See. A...F: lithologische Einheiten nach Abb. 3.2; 8...1: Definition der Klimaphasen am Van See; VPzVIII...VPzI: Van See Pollenzone nach Abb. 6.1.

Gleichzeitig ist zur Zeit des LGM die Differenz zwischen Sommer- und Wintersolar-einstrahlung minimal (COHMAP, 1988) wodurch die Saisonalität des Klimas gedämpft wird. Der Einfluß des ariden subtropischen Hochdruckgürtels bleibt auf niedrigere Breiten limitiert, so daß feuchtere Luftmassen auch im Sommer wetterbestimmend bleiben (Williams *et al.* 1993). Als Folge werden für Ostanatolien eine verminderte Verdunstung (COHMAP, 1988; Robert & Wright, 1993) und, verglichen mit den

heutigen Werten, um etwa 25% erhöhte Sommerniederschläge postuliert (Kutzbach *et al.*, 1993). Damit resultiert trotz insgesamt erniedrigter Niederschläge eine positive Zuflußbilanz. Mit dieser Verschiebung der Saisonalität erklären Roberts & Wright (1993) das Vorherrschen einer kalt-ariden Steppenvegetation bei einem gleichzeitig erhöhten Seespiegel, Bedingungen, wie sie sich auch für den Van See zur Zeit des LGM nachweisen lassen.

7.3.2.2 Spätglazial und Holozän

Aus der Periodizität von $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen an marinen Sedimentkernen ($>100'000$ a) leitet sich die Hypothese ab, daß langskalige Klimaänderungen zu einem bedeutenden Teil an die Zyklizität der Erd-Sonnen-Geometrie gekoppelt sind (Hays *et al.*, 1976). Diese, durch die sog. Milankovitch-Zyklen (z.B. Berger, 1977) beschriebenen Variationen von Intensität und Saisonalität der solaren Einstrahlung, werden allgemein als "Schrittmacher" langskaliger Klimaänderungen aufgefaßt (Hays *et al.*, 1976; Berger & Labeyrie, 1987; COHMAP, 1988; Overpeck *et al.*, 1989). Änderungen der Saisonalität und Verteilung der Solarstrahlung und die damit gekoppelte Größe der kontinentalen Eisschilde stellen zentrale Inputgrößen globaler Paläoklimamodelle (GCM, Global Circulation Model) dar, wie sie durch CLIMAP (1976) oder neu durch COHMAP (1988) entwickelt werden. Für die Klimaentwicklung des Van Sees nach dem Abklingen des LGM sind vor allem die folgenden beiden großräumigen Klimaänderungen zu diskutieren:

Erstens: Mit dem Abschmelzen der subpolaren Eismassen wird der Einfluß des glazialen, nordhemisphärischen Hochdruckgebietes abgeschwächt. Dies bedingt eine zunehmende Nordostausdehnung des sommerlichen subtropischen Hochdruckgürtels und einen verminderten Kaltluftzustrom aus dem nordöstlichen euro-asiatischen Kontinent. Im zentralen und östlichen Mittelmeerraum entwickelt sich das mediterrane Klimaregime. Charakteristisch hierfür sind Winterniederschläge als Folge des Feuchtigkeit bringenden atlantischen Westwindgürtels und überwiegend aride Sommer durch die dann trockenen, warmen Luftmassen aus Südsüdwest (COHMAP, 1992; LaFontaine *et al.*, 1990).

Zweitens: Zeitgleich mit dem Ende des LGM verstärkt sich die Saisonalität und Intensität der Solarstrahlung. Die dadurch erklärbaren Temperaturdifferenzen erreichen ihr Maximum etwa um 10000 a. Kutzbach *et al.* (1993) geben hierfür, verglichen mit heutigen Werten, 2-3°C höhere Juli und etwa 1.5°C niedrigere Januartemperaturen an. Als Folge des verschärften thermischen Gegensatzes zwischen den Jahreszeiten und der verstärkten Erwärmung der großen kontinentalen Landmassen des indo-asiatischen Raumes und Afrikas kommt es zur Ausbildung eines Sommermonsuns (Robert & Wright, 1993; Williams *et al.*, 1993; Bryson & Bryson, 1994).

Nach Abb. 7.2 sind der Seespiegel (Ca/Sr_{See}) und die rel. Feuchte am Van See von etwa 15000 a bis zum Ende der KP 3 um 11550 a relativ konstant. Es lassen sich keine über dem heutigen Seeniveau liegenden Strandterrassen nachweisen, die jünger sind als 18000 a (Schweizer, 1975; Valetton, 1978). Es wird folglich vermutet, daß sich der Seespiegel als Folge der zunehmenden Sommeraridität zwischen 18000 a und spätestens 15000 a auf sein dann gültiges Niveau gesenkt hat.

Im Verlauf der weiteren Entwicklung nimmt die Aridität bis zum Ende der KP 5 (8190 a) langsam aber kontinuierlich zu. Folgt man der Rekonstruktion der rel. Feuchte, sind die Bedingungen am Van See im Frühholozän (10450-8180 a) trockener als heute. Zu einen ähnlichen Ergebnis kommt Roberts (1953) mit einem deutlich erniedrigten Seespiegel (9000 a) des dem Van See vergleichbar gelegenen Zeribar Sees (Abb. 6.7). Dies entspricht der Modellvorstellung einer negativen Wasserbilanz infolge einer kontinuierlich verstärkten Insolation wie sie für die Berechnung der GCM-Rekonstruktionen herangezogen wird (s.o.). Die dadurch erhöhte Sommeraridität führt in den Regionen des mesopotamischen Raumes, die nicht von den gegenüber heute deutlich weiter vorrückenden Sommermonsunniederschlägen erreicht werden, zu Seespiegelsenkungen. Nach von Roberts & Wright (1993) zusammengestellten Daten dehnt sich der Monsungürtel bis maximal 36° nördlicher Breite aus. Die zunehmende Aridität des jenseits dieser Grenze liegenden Van Sees entspricht diesem Bild.

Vor diesem Hintergrund erscheint es unwahrscheinlich, daß der klar abgegrenzte abrupte Ariditätsschub der KP 4 durch den Prozeß einer sich allmählich verstärkenden Insolation bzw. Saisonalität erklärt werden kann, wie es noch Wright (1993) postuliert. Vielmehr scheint diese Phase der Jüngerer Dryas J.D. (11550-10460 a) der allgemeinen Entwicklung überlagert (zur J.D. vgl. Kap. 7.4). Das heißt, das sich bis dahin langsam aufbauende Regime gemäßigt kalter, zunehmend humider Winter wird unterbrochen und durch das System der extrem kalt-ariden, kontinentalen Winter des LGM ersetzt. Nach Pollen und Eisuntersuchungen liegen die Jahrestemperaturen der J.D. durchschnittlich 5 °C unter den heutigen Werten (Rind, 1989). Im Unterschied zum LGM treten damit neben aride Sommer kalt-aride Winter. Als Folge lassen sich am Van See drastisch reduzierte rel. Feuchten, eine markante Seespiegelsenkung sowie mit dem Einsetzen von *Ephedra*, bzw. der Dominanz von *Artemisia* und *Chenopodiaceae* eine Desertifikation des Einzugsgebietes nachweisen. Mit dem Ende der J.D.-Störung "springt" das Klima am Van See in den durch die globale Temperaturentwicklung und die Saisonalität der Solarstrahlung vorgegebenen Modus zurück.

Wie oben erwähnt, kommt es infolge der geänderten orbitalen Parameter auf den großen kontinentalen Landmassen Afrikas und des indo-asiatischen Raums zur Ausbildung des Sommermonsuns. Entsprechend läßt sich ab 15000 a in den potentiell vom Monsun beeinflussten Gebieten Zentral- und Nordafrikas, oder Tibets ein Einsetzen pluvialer (feuchter) Bedingungen mit markanten Seespiegelanstiegen nachweisen

(Rognon, 1987). Ein massiver Kaltluftzustrom, wie er als Ursache des Ariditätsschubes der J.D. am Van See angesehen wird, maskiert den für die Ausbildung des Monsuns nötigen thermischen Gradienten zwischen Land und Meer. Konsequenterweise ist ein Aussetzen bzw. eine Abschwächung der Monsunniederschläge in den genannten Gebieten zu erwarten. Entsprechende "Ariditätskrisen" (Rognon, 1987) werden in Tibet (Campo & Gasse, 1993; Fontes *et al.*, 1994), in Nordafrika (Rognon, 1987; Magaritz & Goodfriend, 1987) oder Zentralafrika (Casanova & Hillaire-Marcel, 1993) nachgewiesen.

Eine grundsätzliche Änderung des allgemein eher ariden Klimas am Van See stellt die KP 6 (8190-4200 a) dar. Die Bedingungen werden deutlich feuchter und erlauben sowohl einen markanten Anstieg des Seespiegels als auch erstmals eine signifikante Ausbreitung von Bäumen (Abb. 7.2). Entlang einem Transsekt vom Mittelmeer ins zentralanatolische Hochland erfolgt der zeitliche Übergang von der Steppen in die Waldvegetation kontinuierlich später (van Zeist & Bottema, 1991; Baruch & Bottema, 1991; Wright, 1993). Die Zagroskette mit den Lokalitäten Van und Zeribar wird gegenüber den Küstengebieten erst deutlich verzögert von der für eine ausgedehnte Vegetationsentwicklung nötigen Feuchtigkeitsmenge erreicht.

Tab. 7.1 Zusammenfassung der Klimaphasen am Van See. Dauer der einzelnen Abschnitte gemäß Van See Pollenzonen (VPz).

KP	Beginn [a]	Dauer [a]	rel. Feuchte	Seespiegel	Vegetation	VPz	Bemerkung
8	2100	2100	s.-arid	aktuelles Niveau.	Steppe	VIII	
7	4200	2100	<u>s.-arid</u> / arid	sinkend	<u>St./Wald</u>	VII, VI	"Ariditäts- krise"
6	8190	3990	humid	steigend, <u>konstant</u> .	<u>St./Wald</u>	V, IV	Vegetations- optimum
5	10460	2270	s.-arid/ <u>humid</u>	drast. steig., <u>konst.</u>	St./Wald	III	
4	11550	1090	arid	drast. sinkend	<u>St./Wüste</u>	II	Jüng. Dryas
3	12900	1350	s.-arid	konstant	Steppe	I	
2	13500	600	s.-arid/arid	konstant	?	-	
1	-	-	s.-arid	konstant	?	-	

KP, Klimaphase;

VPz, lokale Van See Pollenzone.

Ein zentrales Kriterium für die Aridität des zentralanatolisch-mesopotamischen Raumes ist der Verlauf bzw. die Intensität der winterlichen Tiefdruckzyklone entlang des Mittelmeeres (Gat & Magaritz, 1980; La Fontaine, 1990; Bryson & Bryson, 1994). Kalte Bedingungen über der nordosteuropäischen-eurasischen Landmasse führen zur Bildung von Hochdruckzellen und dem Abfließen kalter arider Luftmassen nach Süd-

westen (Roberts & Wright, 1993). Diese Stömung wirkt als "Barriere" für das Vordringen der feuchten mediterranen Westwinde. Nach Paläotemperaturrekonstruktionen für Norwegen liegen die Jahresmitteltemperaturen im Zeitraum zwischen 8000-4000 a rund 2°C über den heutigen Werten (Nesje & Kvamme, 1991). Die Vergletscherung und damit der Einfluß der nordhemisphärischen subpolaren Hochdruckzellen erreicht ihr absolutes Minimum. Die Grenze des kalt-ariden Kontinentalklimas verschiebt sich folglich nordwärts und ermöglicht zunehmend das Vordringen der winterlichen Westwindströme aus dem mediterranen Raum. Gemeinsam mit einer erhöhten Feuchtigkeitssättigung infolge der leicht höheren Temperaturen lassen sich so möglicherweise die erhöhten Feuchten bzw. der steigende Seespiegel des Van Sees während der KP 5 und 6 (10460-3900 a) erklären.

Die KP 7 (4200-2100 a; "Ariditätskriese") spiegelt eine weitere abrupte nordhemisphärische Abkühlung wider. Die kurze Dauer und die hohe Geschwindigkeit des Klimaübergangs erlauben es nicht, diesen Abschnitt im Rahmen einer allgemeinen, langskaligen Klimaentwicklung zu erklären (siehe Kap. 7.4).

Mit dem Rückgang der Temperaturen erreichen Seespiegel und rel. Feuchte des Van Sees ihr heutiges Niveau (KP 8, 2100 a bis heute; Seespiegel bereits ab etwa 3100 a).

7.3.2.3 *Schlußfolgerung*

Paläoklimarekonstruktionen basierend auf GCM-Simulationen liefern wichtige Hinweise zu den Mechanismen einer Klimaveränderungen. Ein wesentliches Manko hinsichtlich eines direkten Vergleiches dieser Modelle mit lokalen Klimaarchiven ist ihre sehr schlechte räumliche und zeitliche Auflösung. Im Gegensatz dazu liefert die Stratigraphie des Van Sees eine kontinuierliche, hoch aufgelöste Chronologie der lokalen und vor allem auch kurzfristigen Klimaänderungen.

Die *langskaligen* Klimaänderungen der Van See Region lassen sich, folgt man den GCM-Rekonstruktionen, in Abhängigkeit der Intensität und Saisonalität der Solarstrahlung, sowie der Wirksamkeit eines nordhemisphärischen Kaltluftstrom erklären:

- Änderungen der Erd-Sonnen-Geometrie sind neben allgemein ansteigenden Temperaturen verantwortlich für die Entwicklung eines mediterranen Klimaregimes nach dem Ende des LGM.
- Die Ergiebigkeit der Winterniederschläge bzw. die Sommeraridität ist kontrolliert durch das temperaturabhängige Feuchtigkeitsaufnahmevermögen der vom Mittelmeerraum her zuströmenden Luftmassen. Diese sind in ihrer Ausdehnung limitiert durch die Südostgrenze der kontinental-ariden nordosteuropäischen Klimazone.

Die *kurzfristigen, abrupten* Ariditätsphasen, wie sie zwischen 11550-10460 a (KP 4) und 4200-2100 a (KP 7; Abb. 7.2) am Van See nachgewiesen werden, sind diesem langskaligen Regime überlagert. Sie werden als Ergebnis einer merklichen zumindest

nordhemisphärischen Abkühlung interpretiert, die sich *nicht* durch das Regime langsamer orbitaler Änderungen erklären lassen.

Im Folgenden werden diese beiden Zeitabschnitte, insbesondere ihre Kopplung an eine nordhemisphärische Abkühlung, aufgrund ihrer Bedeutung gesondert diskutiert.

7.3.3 KP 4: Die globale Kaltphase der "Jüngere Dryas (J.D.)"

Der Begriff der Jüngeren Dryas wird in dieser Arbeit synonym mit der KP 4 (Abb. 7.1) verwendet. Es wird postuliert, daß die zwischen 11550-10460 a beobachtete "Ariditätskriese" am Van See der abrupten nordhemisphärischen Abkühlung entspricht, wie sie das J.D.-Ereignis in Zentral- und Nordeuropa definiert.

7.3.3.1 Definition der Jüngeren Dryas

Im ursprünglichen Sinn beschreibt die J.D. eine Biozone im Übergang des Spätglazials ins Holozän (Firbas, 1949). Sie wird nach den jeweiligen regionalen Pollenzonen (z.B. Zoller, 1987; Lotter, 1988; Amman, 1989), entsprechend den Kriterien des *Firbas*-Systems (1949, 1954) festgelegt. Diese strikt für den europäischen Raum gültige Definition wird durch Mangerud *et al.* (1974) aufgeweicht, indem er dem System der Biozonen dasjenige der Chronozonen überlagert. Hiernach entspricht der J.D. der Zeitraum zwischen 11000-10000 ¹⁴C a BP. Seit dieser "erweiterten Definition" der J.D. werden beträchtliche Anstrengungen unternommen, die nicht kalibrierten ¹⁴C-Alter der J.D. Chronozone in ein reales Alter (Kalenderjahre) zu transformieren (z.B. Stuiver *et al.*, 1986; Kromer & Becker, 1992; Lotter *et al.*, 1992; Hajdas *et al.*, 1993; Hajdas *et al.*, 1995). Diese Arbeiten ergeben bisher kein einheitliches Bild. Vielmehr führt der dort verfolgte *chronostratigraphische Ansatz*, welcher grundsätzlich von einer Zeitgleichheit des J.D.-Ereignisses ausgeht, zu einer Inflation an Daten hinsichtlich des Endes der J.D. (Tab. 7.3).

Eine Korrelation des Van See Ereignisses mit der europäischen J.D. Kaltphase kann folglich nicht über eine Datierung, sondern nur über einen *prozeßorientierten Ansatz* erfolgen. Es wird angenommen (Kap. 7.3.2), daß eine zunehmende nordhemisphärische Abkühlung zu einer verstärkten Kontinentalität der Van See Region führt. Der Zustrom feuchter mediterraner Luftmassen wird reduziert und die Sommeraridität erhöht. Nach dieser Vorstellung muß einer Abnahme der Temperaturen im Verlauf der J.D. Nordeuropas die Zunahme arider Bedingungen am Van See entsprechen. Der Begriff der J.D. wird folglich am Van See im Sinn einer "der J.D. [Europas] korrelierten Klimaphase" gebraucht.

7.3.3.2 Van See: Klima und Environment zur Zeit der J.D.

Die Auswirkungen der J.D. auf den Van See können an drei voneinander unabhängigen Proxydatensätzen nachgewiesen werden ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca, Pollen; vgl. Kap. 7.2). Da

davon auszugehen ist, daß sich jede Änderung im Van See Einzugsgebiet bezüglich Vegetation oder Abfluß bzw. jede Änderung der Produktivität des Sees in einer Änderung der Sedimentationsrate niederschlägt, wird letztere zusätzlich herangezogen.

Die allgemeine Definition der J.D. am Van See führt, je nach gewählttem Proxy, zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der Dauer des Ereignisses (Abb. 7.2, 7.3, Tab. 7.2). Übereinstimmung zeigen alle Proxy hinsichtlich des Endes der J.D. Die verfügbare Feuchte, der Seespiegel und die Vegetation nehmen ab 10460 a zu.

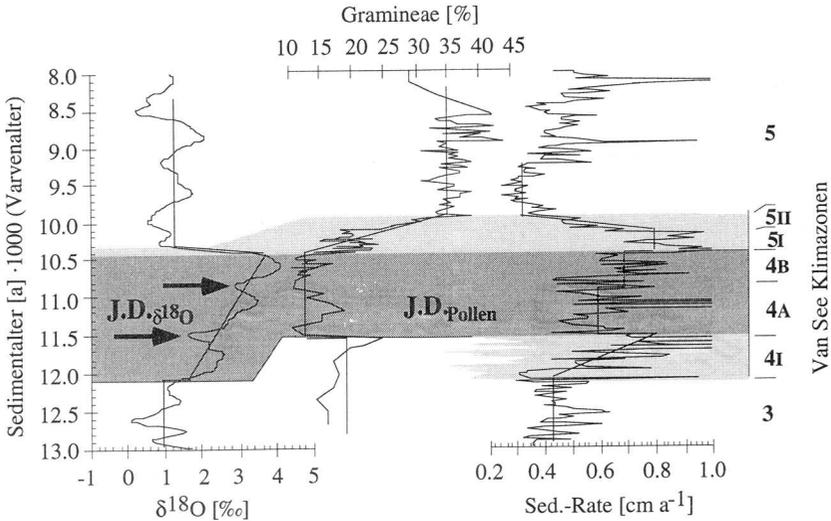


Abb. 7.3 Jüngere Dryas am Van See. Dauer und Änderungsraten für verschiedene Proxy. Vergl. auch Abb. 6.5.

Unterschiede herrschen vor allem in Bezug auf die Sensitivität bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die einzelnen Proxy auf eine erfolgte Klimaänderung reagieren. Unter Berücksichtigung der für die Gleichgewichtseinstellung notwendigen Zeit ergibt sich aus der $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie eine Dauer von maximal 160 a (Kap. 5.2.2, 6.3). Die unmittelbar nach Ende der J.D. signifikant ansteigenden Sedimentationsraten (KP 51) bestätigen einen markanten Klimaumschwung innerhalb weniger Jahrzehnte (Tab. 7.2). Dies entspricht sehr gut einem erwarteten Abschmelzen höher gelegener Gletscher im Einzugsgebiet des Van Sees (Landmann *et al.*, 1992; Landmann *et al.*, 1996) mit grundsätzlich steigenden Jahresmitteltemperaturen nach dem Ende der J.D. Gleichzeitig werden im Zuge einer Wiederauffüllung des Van See Beckens die weitgehend unverfestigten Seesedimente mobilisiert (Fehlen einer ausgeprägten Vegetation). Diese Vorstellung wird unterstützt durch die Tatsache eines abnehmenden Sedimentin-

puts mit zunehmender Ausbreitung der den Boden stabilisierenden Vegetation (*Gramineae*-Anstieg, KP 5II, Abb. 7.3). Unter Einbezug der Mg/Ca-Stratigraphie scheint es realistisch, für den Klimaübergang J.D.-Präboreal am Van See einen Zeitraum zwischen 20-40 a anzunehmen (Tab. 7.2).

Massive Unterschiede ergeben sich bei der Festlegung des J.D.-Beginns. Ein *langsamer* Anstieg im $\delta^{18}\text{O}$ beginnt um 12100 a, die Absenkung des Seespiegels um 11900 a. Demgegenüber markiert die Vegetation einen *abrupten* Übergang in die J.D. erst um 11550 a, also 450 a später. Entsprechend der Definition der J.D. als Ariditäts- bzw. Kaltphase ergibt sich damit eine Dauer von 1560 a, angegeben als $\text{J.D.}_{\delta^{18}\text{O}}$. Definiert man die J.D. in Anlehnung an die europäische Klassifikation nach Biozonen über das *Artemisia*-Maximum (Lotter, 1988; Amman, 1989), so ergibt sich eine Dauer für die J.D. von 1090 a als $\text{J.D.}_{\text{Pollen}}$.

Innerhalb der Klimaphase der $\text{J.D.}_{\delta^{18}\text{O}}$ zeigt sich eine Dreiteilung (Pfeile in Abb. 7.4). Die kurzen Rekurse im $\delta^{18}\text{O}$ finden eine eindeutige Bestätigung sowohl im Mg/Ca_{See}-Verhältnis, als auch in der Vegetation und Änderungen der Sed.-Rate. Es ist somit auszuschließen, daß es sich um ein meßtechnisches Artefakt handelt. Das Vordringen zunehmend arider Bedingungen am Van See erfolgt somit in einzelnen Schüben und nicht kontinuierlich. Das Maximum wird zwischen 10770 a und 10460 a erreicht (KP 4B, Abb. 7.3).

Tab. 7.2 Dauer der Jüngerer Dryas am Van See; Kenndaten in Abhängigkeit der Proxy

Proxy	Beginn J.D. [a]	Ende J.D. [a]	Dauer J.D. [a]	$\ddot{\text{A}}\text{R}_{\text{in}}$ [a]	$\ddot{\text{A}}\text{R}_{\text{out}}$ [a]
$\delta^{18}\text{O}$	12100	10460	1640	kont.	max. 160 ¹
Mg/Ca	11950	10460	1490	kont.	20-40 ²
Pollen	11550	10460	1090	<60	540 ²
Sed.-Rate	11550	10460	1090	<100	10-20, 540 ³

$\ddot{\text{A}}\text{R}_{\text{in/out}}$ Änderungsrate, Geschwindigkeit des Klimaübergangs für die Grenze Alleröd-J.D. (in) und J.D.-Präboreal (out).

¹, Dauer des Isotopenüberganges. Gemäß der Geschwindigkeit der isotopischen Gleichgewichtseinstellung im Van See (Kap. 5.2.2, 6.3) ist eine Änderungsrate von 10-70 a wahrscheinlich.

², Dauer entsprechend der Messung.

³, Aufgrund der sehr hohen Dynamik von Änderungen innerhalb der Sedimentationsrate kann nicht exakt entschieden werden, wann die klimatischen Bedingungen des Präboreals erreicht sind. Das angegebene Alter entspricht einem Maximalalter.

7.3.3.3 Van See: J.D. im Vergleich mit europäischen Archive

Biozonen, wie sie der ursprünglichen Definition der J.D. zugrunde liegen, lassen sich aufgrund der jeweils unterschiedlichen geobotanischen und klimatischen Ausgangssituation nur bedingt überregional korrelieren. Im Unterschied hierzu erfolgt eine Isotopenfraktionierung nach Prozessen, die ortsunabhängig sind. Um eine einheitliche Korrelation zu erlauben, ist für eine Reihe von Lokalitäten (Soppensee, Gerzensee, beide Schweiz oder Gosciak See, Polen) ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Biozone der J.D. und dem analog aufgezeichneten $\delta^{18}\text{O}$ -Minimum (Abkühlung) nachgewiesen worden (Eicher & Siegenthaler, 1976; Lotter *et al.*, 1992; Goslar *et al.*, 1995; Fischer, 1996). Die aus Seesedimenten extrahierten $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphien korrelieren dabei unmittelbar mit den entsprechenden Profilen der grönländischen Eisbohrkerne, z.B. des GRIP oder GISP 2¹⁰ wie dies in Arbeiten von Siegenthaler *et al.* (1984), Dansgaard & Oeschger (1989) oder Goslar *et al.* (1995) gezeigt wird.

Eine nordhemisphärische Abkühlung dokumentiert sich in einer temperaturbedingten Abnahme des $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses im Niederschlag (Emiliani, 1955, Stuiver, 1968, Oeschger & Mintzer, 1992). Dieses Signal wird direkt, ohne weitere Modifikationen (Karbonatfraktionierung etc.) im Eis konserviert. Im Unterschied zu den meisten Sedimentarchiven (s.u.) basieren die grönländischen Daten zudem auf einer absoluten, kontinuierlichen, jahresweisen Datierung und $\delta^{18}\text{O}$ -Messung. Folglich gelten Eiskerne momentan als "Schlüsselarchiv" für Klimaänderungen der Nordhemisphäre (z.B. Dansgaard, 1987; GRIP, 1993; Alley *et al.*, 1993; Meese *et al.*, 1994; Peel, 1995) mit dem auch das Van See Archiv verglichen werden muß. Tatsächlich erscheint die Datierung des Endes der J.D. wie sie am Van See bestimmt wurde gegenüber den Ergebnissen der $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie des GRIP-Kernes (Dansgaard *et al.*, 1982) um rund 1090 a zu jung (Abb. 7.5).

Wie bereits angesprochen, ist die genaue Datierung der J.D. zur Zeit noch Gegenstand der Forschung (Hajdas *et al.*, 1993; Hajdas *et al.*, 1995; Goslar *et al.*, 1995). Hauptproblem einer exakten unabhängigen ¹⁴C-Datierung ist ein ¹⁴C-Aktivitätsplateau im Bereich der J.D. Trotz zunehmendem realen Alter werden in diesem Abschnitt bei gleicher ¹⁴C-Aktivität konstante ¹⁴C-Alter berechnet (Stuiver & Kra, 1993; Edwards *et al.*, 1993). Ein Lösungsansatz für dieses Problem besteht darin, gevarvte Seesedimente mit ¹⁴C zu datieren und die gefundenen Alter über die bestehende Baumringkalibrationskurve (Kromer & Becker, 1993) in Kalenderjahre umzurechnen. Vor Beginn des ¹⁴C-Plateaus wird die Zählung ausschließlich über die gevarvten Sedimente weitergeführt und so die J.D. datiert. Nach dieser Methode sind die nicht durchgängig gevarvten Sedimente des Soppensees (Lotter, 1989; Hajdas 1993) und des Gosciak (Ralska-Jasiewiczowa *et al.*, 1987; Goslar *et al.*, 1995) datiert.

¹⁰ GRIP, Greenland Ice Drilling Projekt; GISP 2, Greenland Ice Shield Projekt

Tab. 7.3 Ende, Dauer und Geschwindigkeit des Klimaübergangs der Jüngerer Dryas für einzelne jahresweise laminierte Archive in Europa (erweitert und modifiziert nach Fischer, 1996)

Ort	Ende [a]	Dauer	ÄR [a]	Datenb.	Identifikation	Ref.
Dye 3	10720±150		-	Eis	δ ¹⁸ O	Hammer <i>et al.</i> (1986) Dansgaard <i>et al.</i> (1989)
GRIP	11550±70	1050	50	Eis	δ ¹⁸ O	Dansgaard <i>et al.</i> (1989) Johnson <i>et al.</i> (1992)
GISP2	11640±250	1250	40 5-20	Eis	δ ¹⁸ O	Alley <i>et al.</i> (1993) Taylor <i>et al.</i> (1993)
Dendr.	11280 10970		-	Baumr.	δ ¹³ C	Becker & Kromer (1986) Becker <i>et al.</i> (1991)
Sopp.	10700 10986±69	684±22 897±26	- 30-60	Seesed. Pollen	δ ¹⁸ O	Lotter <i>et al.</i> (1992) Hajdas <i>et al.</i> (1993) Fischer (1996)
Gos.	11200		50	Seesed.	δ ¹⁸ O/Pollen	Rozanski <i>et al.</i> (1992) Goslar <i>et al.</i> (1993) Goslar <i>et al.</i> (1995)
Holz.	11440±120 10630±183 11490	450	-	Seesed.	Varvenm.	Zolitschka <i>et al.</i> (1992) Hajdas <i>et al.</i> (1995)
Schw.	10750		-	Sed.	Varvenmächt.	Björk <i>et al.</i> (1987)
Van	10460±303	1090	10-50	Seesed.	δ ¹⁸ O/Spuren met./Pollen	diese Arbeit

Orte: Dye 3, GRIP und GISP2, Grönland (Dänemark); Sopp., Soppensee (Schweiz); Gos., Gosciaz (Polen); Holz., Holzmaar (Deutschland); Schw., schwedische Varvenchronologie; Van, Van See (Türkei).

ÄR, Änderungsrate: Zeitdauer zur Einstellung eines neuen stabilen Zustandes nach Ende der J.D.

Datenb., Datenbasis (Archiv); Identifikation, Proxy das die Identifikation der J.D. ermöglicht

Im Rahmen des Fehlers entspricht die J.D. des Gosciaz damit in Länge und Dauer den Ergebnissen des GRIP-Eiskerns (Tab. 7.3). Das zu junge Alter der Soppensee stratigraphie führen Hajdas *et al.* (1996) auf eine fehlerhafte Definition der J.D.-Präboreal Grenze zurück. Die Einstufung erfolgt am Soppensee nach Biozonen (Lotter *et al.*, 1992) und nicht, wie am Gosciaz und GRIP, nach δ¹⁸O. Deutlich jünger sind die ausschließlich auf einer kontinuierlichen Zählung durchgängig gevarvter Sedimente beruhenden Datierungen des Holzmaar (Zolitschka *et al.*, 1992), der schwedischen Varvenchronologie (Björk *et al.*, 1987) und des Van Sees. Sowohl für die schwedische Abfolge (Wohlfahrt, pers. Mitt.) als auch die Holzmaarsequenz (Hajdas *et al.*, 1995)

konnten erhebliche Lücken¹¹ in der Varvenabfolge nachgewiesen werden. So wird die J.D. des Holzmaar statt 10630 a (Zolitschka *et al.*, 1992) nunmehr um 860 a älter, auf 11490 a datiert (Hajdas *et al.*, 1995). Die ebenfalls über Pollen eingestufte Phase der J.D. bleibt mit 450 a jedoch extrem kurz.

Was ergibt sich aus diesem Kurzreview zur Datierung der J.D. im Hinblick auf das am Van See gemessene, deutlich jüngere Alter?

- Die Unsicherheiten hinsichtlich einer exakten Datierung der J.D. sind sehr groß. Neben der zeitlichen Einstufung ist auch die Frage nach den Grenzkriterien (Pollens, Isotope etc.) der J.D. nicht einheitlich beantwortet.
- Faßt man die Ergebnisse der wenigen bisher existierenden, gut datierten Archive zusammen (Tab. 7.3), dann wird die Einstufung für das Ende der J.D. mit jeder Neubearbeitung zu höheren Altern hin korrigiert. Gegenwärtig wird ein Alter um 11400 a diskutiert.
- Für alle Lokalitäten, an denen die J.D. über eine Exkursion des $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses definiert wird, ergibt sich übereinstimmend eine Dauer von rund 1200-1050 a. Einstufungen gemäß Biozonen ergeben demgegenüber stark streuende und deutlich kleinere Werte (Tab. 7.2).
- Für den Klimaübergang J.D.-Präboreal wird einheitlich eine Zeitdauer von maximal etwa 60 a angegeben.

In Abb. 7.4 wird die J.D. des Van Sees direkt mit dem entsprechenden Abschnitt der GRIP-Stratigraphie überlagert. In einem ersten Modell (Abb. 7.4c) wird ein systematischer, gleichförmig verteilter Datierungsfehler einer der beiden Stratigraphien angenommen¹². Die Van See Stratigraphie wird über das Ende der J.D. mit der GRIP-Datierung synchronisiert, d.h. um 9.8% gestreckt. Die so aufbereiteten Daten zeigen *keine* Übereinstimmung in der Länge der J.D. beider Archive (Pfeile in Abb. 7.4). In einem zweiten Modell (Abb. 7.4d) wird davon ausgegangen, daß die Unterschiede auf eine lokal fehlerhafte Datierung zurückgehen, die Methode der jeweiligen Altersbestimmung an sich jedoch korrekt ist. Die Abschnitte der J.D. beider Kurven werden mit ihrer Originaldatierung überlagert. Es zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung hinsichtlich *Verlauf, Dauer* und *Gradient* des Ereignisses. Es fällt auf, daß im GRIP-Kern nur der ausgeprägte letzte Abschnitt¹³ einer in beiden Archiven bereits deutlich früher einsetzenden, kontinuierlichen Klimaverschlechterung als J.D. ausgewiesen ist. Trägt man diesem Umstand Rechnung, dann entspricht die Dauer der J.D. am Van See mit 1090 a den Ergebnissen von GRIP (1050 a) und Gosciadz (1060 a). Je nach Proxy wer-

¹¹ Eine Lücke ist als ein klar begrenzter Sedimentabschnitt zu verstehen, in dem die als Varven interpretierten Laminae nicht jährlich, sondern in nicht bestimmbareren Zeitintervallen angelagert wurden und so zu einer Fehldatierung führen.

¹² Beide Archive sind über eine Zählung von Jahreslagen datiert.

¹³ Der Beginn der J.D. des GRIP fällt genau mit dem ersten Rekurs (Abb. 7.3) der Isotopenkurve zusammen, er deckt sich mit der Definition des J.D. Begins am Van See gemäß Pollen.

den am Van See 10 bis max. etwa 160 a für den Übergang J.D.-Präboreal bestimmt. Dies stimmt ebenfalls sehr gut überein mit den Messungen am Eis (Johnsen *et al.*, 1992; Taylor *et al.*, 1993; Alley *et al.*, 1993) und den Ergebnissen von innereuropäischen Archiven wie Soppensee oder Gosciarz (Goslar *et al.*, 1995; Fischer *et al.*, *subm.*).

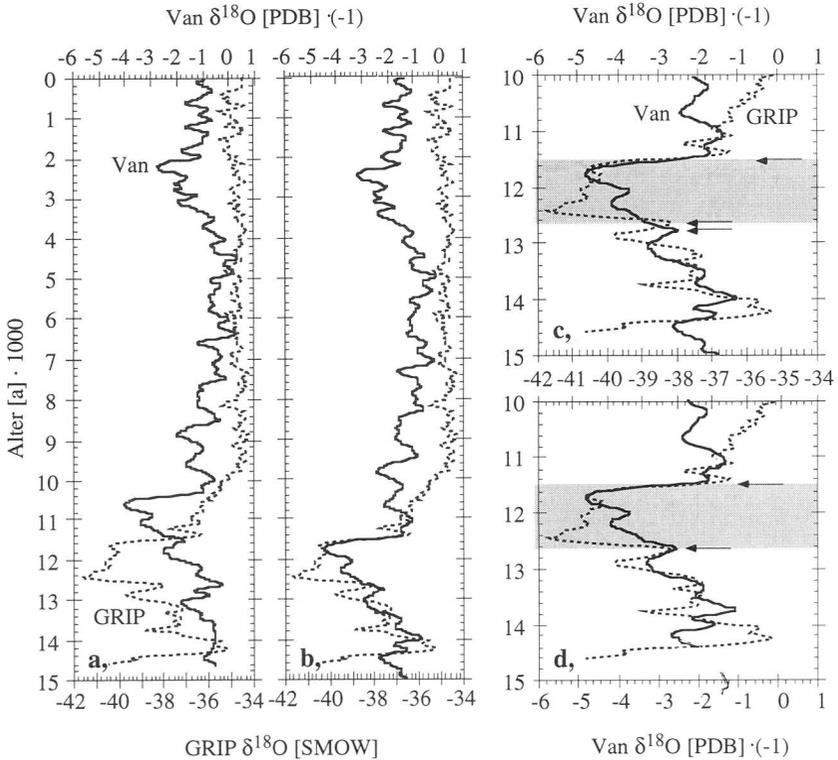


Abb. 7.4 $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie des GRIP Eisbohrkernes (Dansgaard *et al.* 1982) im Vergleich mit der des Kerns Van 90-10. **a**, Kurven aufgetragen gemäß ihrer Originaldatierung; **b**, Van See Kurve für einen Ausgleich der Altersdifferenz unter Annahme eines systematischen linearen Fehlers um 9,8% gestreckt (siehe Text); **c**, Ausschnittsvergrößerung der J.D. bei gestreckter Van See Kurve; **d**, Überlagerung der J.D. beider Kurven unter Beibehaltung der Originaldatierung. Grau, Zeitintervall der J.D.; Pfeile, Anfang u. Ende der J.D. Die Ausgangsdaten der Kurven wurden auf ein einheitliches Intervall von 20 a interpoliert und anschließend mit einer Ausschlußfrequenz von 400 a tiefpaßgefiltert.

Faßt man zusammen, so kann es als zweifelsfrei angesehen werden, daß die ausgeprägte Aridität der KP 4 des Van Sees (J.D.) dem J.D.-Ereignis Nordeuropas entspricht. Damit ist die J.D. eindeutig in einer Region nachgewiesen, die nicht direkt vom atlantischen Klima- und Niederschlagsregime erreicht wird.

Die sehr gute Übereinstimmung bezüglich der Dauer der J.D. ist zudem ein weiteres wichtiges Indiz für die Richtigkeit der Annahme, daß die der Datierung zugrundeliegenden Laminae Jahreslagen entsprechen (vgl. Kap. 3.2.2).

Womit begründen sich dann die großen Abweichungen zwischen Van See, Soppensee, Gosciadz, Holzmaar und GRIP?

Bei der Betrachtung eines möglichen Fehlers der Van See Varvendatierung sind grundsätzlich drei Fehlerquellen zu diskutieren: (1) Es fehlt Sediment, (2) die Zählung ist mit einem systematischen kontinuierlichen Zählfehler behaftet (s.o.), (3) einzelne Jahre sind im Sediment nicht als Laminae erkennbar.

Die Punkte 1 und 2 werden ausführlich im Kap. 3.2.3 diskutiert und erscheinen wenig wahrscheinlich. Die sehr gute, in hoher Auflösung gegen einen 17 km entfernten Parallelkern durchgeführte Korrelation einzelner Markerlagen schließt Sedimentverluste (Hiaten) in der Größenordnung von rund 60 cm aus¹⁴. Die hier vorgestellte Zählung wurde an einem unabhängigen zweiten Schiffsatz mit einer abweichenden Methode durch Landmann *et al.* (1992) bestätigt. Die Abweichung zwischen den beiden Datierungen liegt bei 1.3% (Tab. 3.3). Systematische bearbeiterabhängige Fehler bei der Zählung, der Korrelation der Kernsegmente oder der Einzelschliffe können so ebenfalls ausgeschlossen werden. Es muß folglich - so wie dies die Überlagerung der J.D. in Abb. 7.4d zu bestätigen scheint - davon ausgegangen werden, daß in bestimmten Kernabschnitten einzelne Jahre nicht, oder nicht als solche erkennbar im Sediment abgebildet sind. Dies gilt, sofern zukünftige Arbeiten ein Alter von etwa 11400 a für das Ende der J.D. bestätigen. Welche Abschnitte für die mögliche Unterbestimmung verantwortlich sind, darüber kann ohne zuverlässige, unabhängige Datierung, z.B. über ¹⁴C-AMS an terrestrischen Makroresten (vgl. Kap. 5.5), nur spekuliert werden. Sowohl die Zählung von Landmann *et al.* (1992) als auch die hier vorgestellte Datierung basieren auf dem Kern Van 90-10. Die detaillierte Korrelation mit dem Kern Van 90-4 schließt Sedimentverluste weitgehend aus, doch ersetzt sie keine eigenständige Zählung. Eine weiterführende Fehleranalyse wird folglich zweckmäßig mit der unabhängigen Datierung eines weiteren Kerns beginnen.

7.3.3.4 *Schlußfolgerung*

Die der J.D. zugeordnete $\delta^{18}\text{O}$ -Exkursion im GRIP-Eiskern bzw. im Van See zeigt eine exzellente Übereinstimmung hinsichtlich Verlauf, Dauer und Änderungsraten. Dies

¹⁴ Bei einer durchschnittlichen Sedimentationsrate von 0.55 ± 0.24 mm und fehlenden ca. 1090 a (bezogen auf die GRIP-Datierung) resultiert eine mittlere Sedimentmächtigkeit von rund 60 cm.

erlaubt die zweifelsfreie Korrelation der "Ariditätskrise" der KP 4 des Van Sees mit dem J.D.-Ereignis wie es für Europa definiert ist. Damit wird die Hypothese unterstützt (Kap. 7.3.2.3), wonach sich am Van See in den einzelnen Ariditätsschüben nord-nordosteuropäische Kaltphasen dokumentieren (s.u.). Die J.D. wird damit am Van See eindeutig in einer Region nachgewiesen, die nicht unmittelbar vom atlantischen Klima bzw. dessen Zirkulations- und Niederschlagsregime beeinflusst wird.

Die Van See Biozone entspricht bezüglich Zeitdauer der J.D., wie sie z.B. über $\delta^{18}\text{O}$ am GRIP bestimmt wurde. Sie ist damit bedeutend länger als die J.D. Biozonen am Soppensee oder Holzmaar und verdeutlicht die Problematik, globale Klimaereignisse anhand lokaler Veränderungen der Vegetation zu definieren.

Die absolute Datierung des Endes der J.D. am Van See erscheint mit 10460 a gegenüber den Altersangaben vergleichbar untersuchter Archive zu jung. Ob sich jedoch das "Eis"-Alter von rund 11550 a, wie es seit kurzem auch für die zuvor z.T. erheblich jünger datierten Sedimente des Holzmaars diskutiert wird, bestätigt, muß abgewartet werden. Alle in dieser Arbeit diskutierten Altersangaben beziehen sich ausschließlich auf die in Kap. 3.2.3 dokumentierte Datierung, die auf der Zählung der jährlichen Laminiierung der Van See Sedimente beruht.

Eine durchgängige Varvensequenz sowie die hohe Genauigkeit, mit der die einzelnen Laminae bestimmt werden können (vgl. Doppelbestimmung durch Landmann *et al.*, 1992), machen den Van See momentan zu einem der zeitlich bestaufgelösten Sedimentarchive weltweit. Möglichkeiten einer Optimierung der bisher nur über den Fixpunkt der Sedimentoberfläche kalibrierten Zählung werden vor allem in der Entnahme küstennäherer Kerne gesehen. Mit zunehmender Landnähe wird die Wahrscheinlichkeit, ^{14}C -datierbare terrestrische Makroreste aufzufinden, steigen. Eine sichere Korrelation dieser zusätzlichen Kerne mit dem hier datierten Material sollte aufgrund der in Kap. 3.1 präsentierten Ergebnisse problemlos möglich sein (vgl. auch Abb. 3.5).

Anmerkung

Der überwiegende Anteil der bisher verfügbaren Klimamodelle geht davon aus, das J.D.-Ereignis sei durch Änderungen des atlantischen Strömungsregimes ausgelöst worden (Broecker & Denton, 1989; Weaver, 1995; Bond, 1995; Manabe & Stouffer, 1995). Die Auswirkungen sollten somit weitgehend auf Europa beschränkt bleiben, wie Paläo-GCM-Analysen nachweisen, die für niedere nördliche Breiten und die gesamte Südhemisphäre nur sehr geringe oder gar keine Änderungen des Temperaturregimes postulieren (Rind *et al.*, 1986; Rind, 1989). Im Gegensatz dazu zeigen Paläoklimauntersuchungen zweifelsfrei, daß der Einfluß einer Kaltphase, wie sie der J.D. entspricht, weltweit beobachtet wird (aktuellstes Review: Troelstra *et al.*, 1995).

Eine direkte, quantitative Korrelation der J.D. des Van Sees mit äquatorialen oder südhemisphärischen Lokalitäten - analog dem hier durchgeführten Vergleich mit GRIP -

ist jedoch nur gegen eine ähnlich gut aufgelöste $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie und Datierung möglich. Diese Daten liegen bisher nicht vor. Hier eröffnen sich mit dem vor kurzem in den peruanischen Anden erbohrten Huascarán-Eiskern (Tompson *et al.*, 1995; Broecker, 1995) neue Perspektiven. Zudem beginnen gegenwärtig die Bohrarbeiten in der Antarktis für einen weiteren, möglicherweise gegenüber den Kernen von Vostoc und Dome besser aufgelösten Eiskern.

7.3.4 *KP 7: Ariditätsphase zwischen 4200-2100 a*

Mit der KP 7, zwischen 4200-2100 a wird am Van See ein zweiter der J.D. vergleichbarer klar begrenzter Ariditätsschub nachgewiesen. Für die Diskussion rücken vor allem zwei Fragen in den Vordergrund:

1. Lassen sich mit der KP 7 des Van Sees weitere Lokalitäten korrelieren bzw. Evidenzen finden, welche die Hypothese unterstützen, *daß Ariditätsschübe am Van See mit europäischen (globalen) Kaltphasen gekoppelt sind?*
2. Archäologische Untersuchungen zeigen markante Einbrüche in der Entwicklung der frühen mesopotamischen Hochkulturen zwischen etwa 4000-3000 a (Späte Bronzezeit). Als ein mögliches auslösendes Element wird eine zunehmende Trockenheit diskutiert (z.B. Weiss, 1982). *Inwieweit läßt sich die Vorstellung eines klimabedingten Kollapses früher mesopotamischer Kulturen mit der am Van See nachgewiesenen Ariditätsphase stützen?*

7.3.4.1 *Van See: Klima und Umwelt zwischen 4200-2100 a*

Ein markanter Unterschied zur sonst sehr ähnlich strukturierten Klimaphase der J.D. ist der nur anfangs synchrone Verlauf zwischen einer Änderung der rel. Feuchte ($\delta^{18}\text{O}$) und des Seespiegels (Mg/Ca). Während das $\delta^{18}\text{O}$ ungefähr kontinuierlich ansteigt und etwa um 2100 a sein Maximum erreicht, nimmt des Mg/Ca-Verhältnis nur bis etwa 3400 a zu. Stark schwankende Mg-Salinitäten (Kap. 4.3.1) kennzeichnen den Van See im weiteren Verlauf bis heute (Abb. 7.5).

Die Meßauflösung dieses Zeitabschnitts liegt mit gegenwärtig etwa 180 a deutlich unter der für die J.D. mit <20 a. Trägt man diesem Umstand Rechnung, so beginnt die KP 7 übereinstimmend für alle Proxy etwa um 4200 a (Anstieg Mg/Ca ca. 4300 a, $\delta^{18}\text{O}$ ca. 4100 a, Pollen reagieren ab ca. 3900 a). Ab diesem Zeitpunkt steigt die Aridität. Die unter mediterranen Bedingungen vor allem im Winter herangeführten Niederschläge reichen zunächst nicht aus, den steigenden Verdunstungsfluß auszugleichen. In der Folge kommt es zu einem Absinken des Seespiegels (KP 7A). Nach 3400 a ändert sich das Regime. Winterniederschläge scheinen den Van See in einer Menge zu erreichen, die ausreichend ist, eine bis 2100 a schrittweise weiter ansteigende Verdunstung zu kompensieren (KP 7B). Der Seespiegel erreicht in etwa sein heutiges Niveau.

Auffallend ist jedoch das sehr labile hydrologische Gleichgewicht, dokumentiert in den, gegenüber der KP 6, starken Fluktuationen der gemessenen Mg-Salinitäten.

Die Ergebnisse zeigen grundsätzlich eine Verstärkung der Saisonalität im Verlauf der KP 7. Mit einer Verlagerung der Niederschläge überwiegend in das Winterhalbjahr kommt es zu einer Abnahme der pflanzenverfügbaren (Sommer-) Feuchte. Übereinstimmend mit dieser Vorstellung reduziert sich der *Quercus*-Bestand ab 3900 a (vgl. Kap. 6.3). Die Vegetation erholt sich jedoch unmittelbar mit dem Rückgang der Aridität ($\delta^{18}\text{O}$) nach 2100 a.

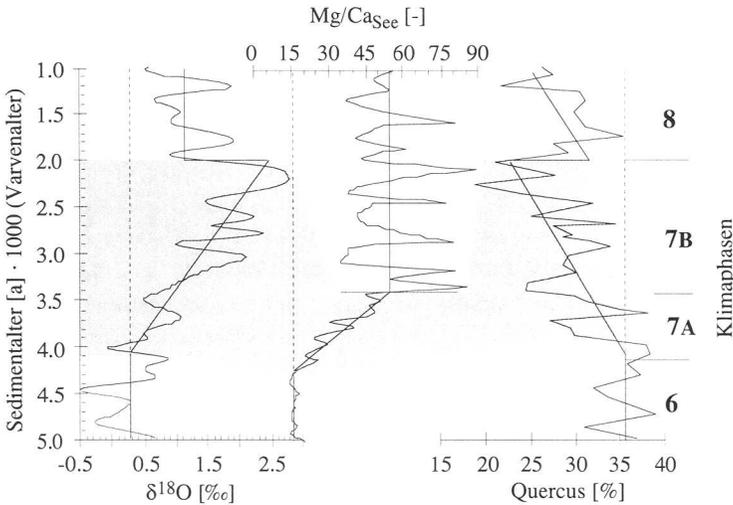


Abb. 7.5 Ariditätsphase am Van See zwischen 4200-2100 a (KP 7). Ausschnittsvergrößerung.

Die Frage ob der Rückgang der *Quercus*-Bestände nicht Rodungen zuzuschreiben ist, kann verneint werden. Erste Anzeiger anthropogener Aktivität im Van See Raum finden sich ab 7400 a. Sicher nachzuweisen ist ein menschlicher Einfluß seit rund 5070 a (Kap. 6.2.1). Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, daß Rodungen im Zuge dieser Siedlungnahme in einer solchen Weise auf das lokale Klima zurückwirken, daß es zu einer Intensivierung der Verdunstung bzw. einer Absenkung des Seespiegels kommt. Zudem sollten Rodungen mit dem Ziel landwirtschaftliche Nutzfläche zu schaffen von einer Zunahme an Weidepflanzen begleitet sein. Hierzu finden sich keine Hinweise im Pollendiagramm.

7.3.4.2 Steigende Aridität als Auslöser für einen Kollaps früher mesopotamischer Hochkulturen?

Schließt man menschlichen Einfluß auf die Aridität der KP 7 aus (s.o.), so stellt sich unmittelbar die Gegenfrage nach einem Einfluß des Klimas auf den Menschen.

Der Untergang zahlreicher Zivilisationen des östlichen Mittelmeerraumes bis zum Ende der späten Bronzezeit (3200 a) wird traditionell mit der Infiltration durch neue Volksstämme begründet (Weiss, 1982). Auffallend ist hierbei die große zeitliche Übereinstimmung und regionale Ausdehnung dieser Ereignisse. Die Frage nach einer übergeordneten Ursache führt letztlich zu der Hypothese, Klimaänderungen, insbesondere eine zunehmende Trockenheit für die Migrationsbewegungen verantwortlich zu machen (Carpenter, 1966; Wendland & Brysen, 1973; Weiss, 1982; Weiss & Courty, 1993).

Weiss *et al.* (1993) datiert für das Tell Leilan, rund 200 km südwestlich des Van Sees den Zusammenbruch des "Akkadian-Empire" auf 4200-3800 a. Pedogenetische Untersuchungen dieser Lokalität dokumentieren nach Courty (1994) eine zeitgleich abnehmende Bodenfeuchte sowie einen steigenden Anteil äolischer Sedimente. Beides ist Ausdruck einer zunehmenden Trockenheit und belegt nach den Autoren einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen Klima und Siedlungsstabilität¹⁵.

Die damalige Bewässerungswirtschaft war von der Abflußintensität des Euphrat bzw. Tiger abhängig (Weiss & Courty, 1993). Deren Wasserführung wird wesentlich durch die Niederschlagsmenge und die Intensität der Verdunstung im Quellgebiet kontrolliert. Dieses umfaßt vor allem das ostanatolische Hochland. Klimaänderungen in diesem Bereich werden in den Van See Sedimenten konserviert. Die hier nachgewiesene Abnahme der rel. Feuchte sowie des Seespiegels ab 4200 a deckt sich mit der Vorstellung einer zunehmenden Aridität und einer eingeschränkten Wasserführung der großen Flußsysteme, wie sie von Weiss *et al.* (1993) für den "sozialen und kulturellen Kollaps" verantwortlich gemacht werden. Eine Wiederbesiedlung läßt sich ab 3500 a nachweisen. Dies entspricht etwa dem Zeitpunkt eines weitgehend auf dem heutigen Niveau stabilisierten Seespiegels des Van Sees (3400 a).

Für die Van Region selber liegen nur sehr spärliche Informationen über mögliche Siedlungsformen vor. Das Maximum allgemeiner Migrationsbewegungen in Richtung des ostanatolischen Raumes datieren Wendland & Bryson (1973) und Weiss (1982) auf rund 3200 a. Dies entspricht dem Beginn deutlich erhöhter Sommeraridität (KP 7B) und deckt sich mit dem Einbruch von *Juniperus* (3100-2600 a), was als Aufgabel einer intensiveren Ackerbaukultur gedeutet wird (Kap. 6.3).

¹⁵ Der Ansatz, archäologische Daten unmittelbar mit Paläoklimauntersuchungen zu koppeln, war Gegenstand des NATO-ARW Workshops: Third Millenium BC Abrupt Climate Change And Old World Social Collapse (19.-24.9.1994, Kemer, Türkei)

Diese Beispiele ersetzen keine vollständige Analyse und Interpretation archäologischer Daten. Sie erlauben es jedoch, mögliche Auswirkungen der am Van See dokumentierten Klimaänderungen auf menschliche Siedlungen zu formulieren und zu überprüfen:

- Die Daten am Van See indizieren eine steigende Aridität bei gleichzeitig sinkenden Winterniederschlägen zwischen 4200-3100 a (KP 7A). Für diesen Zeitabschnitt wird ein massiver "Wasserstreiß" für alle auf einer Bewässerungskultur basierenden Siedlungsformen des südostmesopotamischen Raumes erwartet.
- Zwischen 3100-2100 kompensieren die Winterniederschläge eine weiterhin steigende Aridität (KP 7B). Damit wird die Infiltration und Neubesiedlung durch Staatsformen mit einer effizienten Wasserbewirtschaftung, nicht jedoch von weniger entwickelten Kulturen möglich (vgl. Weiss, 1982, Figuren 1 und 2).

Gegenwärtig, liefert das Van See Archiv die einzige durchgängige Datenreihe zum Paläoklima, welche die Zeit des Unterganges der frühen mesopotamischen Hochkulturen (Späte Bronzezeit) abdeckt. Die von Seiten der Archäologie erwartete, großräumige Zunahme der Aridität, als Ursache von Migrationen, wird mit dieser Arbeit bestätigt.

7.3.4.3 *Ariditätsschub am Van See im Vergleich mit weiteren Archiven*

Die Trockenheit der J.D. Klimaphase am Van See wurde mit einer zunehmenden nordhemisphärischen Abkühlung assoziiert. Kalte kontinentale Strömungen aus SE führen zu einer Erhöhung der Aridität bzw. schwächen den Zustrom feuchter Luftmassen aus dem Mittelmeerraum. Entsprechende Trockenphasen in Afrika und Asien deuten auf zeitgleich deutlich abgeschwächte Monsunniederschläge in diesen Regionen (Kap. 7.3.2).

Dieser Zusammenhang läßt sich auch für den Zeitabschnitt der holozänen Ariditätskrisis des Van Sees zeigen (Tab. 7.4). Nach Campo & Gasse (1993) und Fontes *et al.* (1994) durchlaufen die vom Monsun beeinflussten Seen in Westtibet zwischen 3900-3200 a eine ausgeprägte holozäne Trockenphase. $\delta^{18}\text{O}$ gestützte Seespiegeluntersuchungen von Casanova & Hillaire-Marcel (1993) am Tanganyika See (Afrika) zeigen einen Tiefststand zwischen 3500-2000 a. Gerasimenko (1994) dokumentiert für die östliche Ukraine eine markante Abnahme der Bodenfeuchte zwischen 4200-3700 a. Röthlisberger *et al.* (1980) zeigt Gletschervorstöße in den Schweizer Alpen im Zeitraum 3500-2200 a. Entsprechend finden Nesje & Kvamme (1991) eine Zunahme des norwegischen Jostedalsgletschers (3800-3000 a). Extreme Änderungen im Environment zwischen etwa 4000-2000 a lassen sich zudem für Australien (Lake Keilambete, Chivas *et al.*, 1986), Haiti (Lake Miragoane, Curtis & Hodell, 1993) oder die USA (Salt Lake, McKenzie & Eberli, 1987) nachweisen.

Tab. 7.4 Mit der holozänen Ariditätskrise (4200-2100 a) des Van See assoziierte Trocken- bzw. Kaltphasen in verschiedenen Paläoklimaarchiven weltweit (s. Text).

Ort	Land	Zeitraum [a]	Datierung	Proxy	Referenz
Van See	Türkei	4.2-2.1	Varven	Iso, LL, Pol.	diese Arbeit
Leilan	Syrien	4.2-3.8	AC, $^{14}\text{C}_\text{B}$	AD, DF	Weiss <i>et al.</i> (1993) Weiss & Courty (1993)
Ukraine	Russ.	4.2-3.7	AC, $^{14}\text{C}_\text{B}$	AD	Gerasimenko (1994)
Lake Bangong	Tibet	3.9-3.2	$^{14}\text{C}_\text{Bkor.}$	Iso, Pol.	Gasse (1994) Fontes <i>et al.</i> , (in press)
Lake Tanganyika	Afrika	3.5-2.0	$^{14}\text{C}_\text{B}$	Iso	Casanova & Hillaire-Marcel (1993)
GISP 2	Grönl.	3.1-2.4	Varven	DF	O'Brien <i>et al.</i> (1995)
Jostedalsbreen	Norw.	3.8-3.0	?	GV	Nesje & Kvamme (1991)
Salt Lake	USA	3.8-3.0	?	Iso	McKenzie & Eberli (1987)
Lake Miragoane	Haiti	4.0-2.5	$^{14}\text{C}_\text{B}$	Iso, LL	Curtis & Hodell (1993)

Datierung: Varven, Varvenzählung bzw. Zählung von Jahreslagen; AC, Archäologische Chronologie; $^{14}\text{C}_\text{B}$, ^{14}C -Datierung am Gesamtkarbonat.; $^{14}\text{C}_\text{Bkor.}$, ^{14}C -Datierung am Gesamtkarbonat, korrigiert um Hartwassereffekt.

Proxy: Iso, $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenmessungen; LL, Seespiegeluntersuchungen basierend auf Mg/Ca bzw. Sr/Ca-Analysen (Lake Level); Pol. Pollenanalysen, AD, Archäologische Daten; DF, Windverfrachtung, Lößablagerung (Dust Flow); GV, Gletschervorstoß.

Die Qualität dieser Untersuchungen, d.h. die Unsicherheiten der Datierungen und die teilweise Inkompatibilität der Proxy erlaubt keinen "Beweis" eines möglichen kausalen klimatischen Zusammenhangs zwischen den einzelnen Archiven. Es zeigt sich jedoch klar, daß die KP 7 des Van See kein isoliertes, lokales Ereignis darstellt. Vielmehr rechtfertigt die Datenfülle die Annahme, daß sich in der drastischen Zunahme der Aridität eine über weite Teile der Nordhemisphäre nachzuweisende, abrupte Klimaänderung am Ende des klimatischen Optimums (Atlantikum) dokumentiert. Das Anwachsen der Gletscher in den Alpen und in Skandinavien liefert klare Hinweise auf eine (nord)europäische Abkühlung.

Warum werden diese Abkühlungsereignisse nicht, vergleichbar der vorangegangenen Kaltphase der J.D., in den Eisbohrkernen des GRIP oder GISP 2 nachgewiesen?

Eine Ursache für das relative Desinteresse am Holozän sind wohl forschungspolitische Aspekte. Vor dem Hintergrund der extremen $\delta^{18}\text{O}$ -Exkursionen im Verlauf z.B. des Eem oder der J.D. (Dansgaard *et al.*, 1983) erscheint die Isotopenstratigraphie des Holozän sehr stabil. Dies führt zu der verbreiteten Aussage eines außerordentlich konstanten, monotonen holozänen Klimas (Taylor *et al.*, 1992; Alley *et al.*, 1993; Mayewski *et al.*, 1993). Trotz der u.a. oben tabellierten Indizien und Hinweisen im Eis selbst

(Beer *et al.*, 1988; Lukasczyk, 1994; O'Brien *et al.*, 1995) beherrschen folglich die glazialen und interglazialen Zyklen das Interesse der Eisanalytik.

Ein weitere Ursache ist die gegenwärtige Fixierung auf eine einzige Lokalität (Summit in Grönland) und ein Proxy ($\delta^{18}\text{O}$). Trotz einer Vielzahl von Untersuchungen (Staub, vulkanische Aschen, CO_2 , ^{10}Be , ^{36}Cl , CH_4 , $\delta^{18}\text{O}$; z.B. Barnola *et al.*, 1987; Beer *et al.*, 1988; Chappellaz *et al.*, 1993; Baumgartner, 1995), stützt sich die Klimainterpretation am grönländischen Eis immer noch vorwiegend auf $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen, hier vor allem auf die Kerne des GRIP und GISP 2. Grund ist wohl vor allem die Verfügbarkeit einer sehr gut zeitlich aufgelösten, durchgängigen $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie (Dansgaard *et al.*, 1993; Alley *et al.*, 1993; Charles *et al.*, 1994).

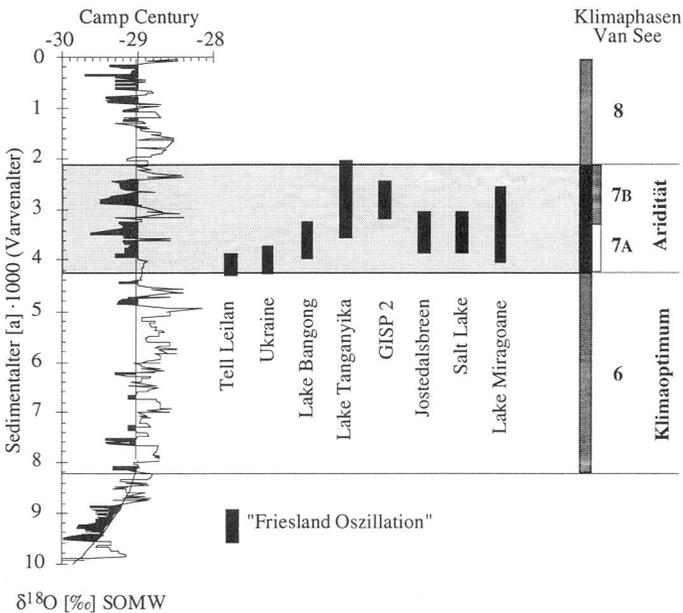


Abb. 7.6 Klimaverschlechterungen (Abkühlungen; schwarz hervorgehoben) im Eiskern des Camp Century (Dansgaard *et al.*, 1970; ungezeichnet nach Oeschger & Arquit, 1989). Zum Vergleich sind die Zeitintervalle markanter Trocken und Kaltphasen weiterer Paläoklimaarchive eingetragen (siehe Tab. 7.4). Der Bereich der Ariditätskrisis der KP 7 des Van See ist grau hervorgehoben.

Betrachtet man statt der Kerne von Summit die $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie des näher an der Küste gelegenen Camp Centurie Kernes (Dansgaard *et al.*, 1970; Stocker, 1989), so läßt sich der Beginn einer Kaltphase ab etwa 4000 a auch im $\delta^{18}\text{O}$ nachweisen (Abb. 7.6). Die Exkursion ist bedeutend schwächer als die der J.D., jedoch in der gleichen

Größenordnung wie die als "Friesland Oszillation" ausgegrenzte Kaltphase. Ihre Amplitude ist vergleichbar mit der $\delta^{18}\text{O}$ -Auslenkung während des klimatischen Optimums. Als mögliche Ursache für das Fehlen eines entsprechenden $\delta^{18}\text{O}$ -Signals in den Summit-Kernen wird eine glazio-isostatische Ausgleichsbewegung diskutiert.

7.3.4.4 *Zusätzliche holozäne Klimaschwankungen am Van See?*

Die gegenwärtig detailliertesten Informationen zu Klimaschwankungen im Holozän lassen sich aus Gletscherstandanalysen ableiten, wie sie Zoller (1977), Patzelt (1977) und vor allem Röthlisberger et al. (1980) für die Alpen vorlegen. Diese Arbeiten dokumentieren ausgedehnte Gletschervorstöße zwischen ca. 3500-2000 a. Die gute Übereinstimmung der KP 7 (4200-2100 a) mit dieser Klimaverschlechterung sowie das weitgehend zeitgleiche Auftreten von einschneidenden Änderungen in zahlreichen weiteren Paläoklimaarchiven (Tab. 7.4) führt zu der Hypothese, daß dieser Ariditätsschub am Van See einer (nord)europäischen Abkühlung entspricht (s.o.).

Gletscherstandänderungen (Röthlisberger *et al.*, 1980) und Seespiegeländerungen, abgeleitet aus Seen des französischen und schweizerischen Jura (Magny, 1993), zeigen jedoch zusätzlich mindestens 2 Phasen einer Abkühlung: zwischen etwa 700-100 a und 6400-4800 a. Stimmt obige Hypothese, dann sollten sich diese Abschnitte ebenfalls in der $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie der Van See Sedimente nachweisen lassen.

Um langfristige Fluktuationen zu unterdrücken, sind die Daten der gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve des Van Sees in Abb. 7.7 zunächst um den Trend korrigiert und dann mit einer Ausschlußfrequenz von 600 a tiefpaßgefiltert ($\delta^{18}\text{O}^*$). Bezogen auf den Mittelwert der erhaltenen Daten finden sich Maxima, welche eine erhöhte Aridität anzeigen, um etwa 600 a, 2100-3100 a, 5400 a, 6500 a, 7800 a, 8800 a und 10600 a. Neben dem Abschnitt der KP 7 zeigt sich damit bis etwa 6000 a eine akzeptable Übereinstimmung zwischen einer Zunahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte am Van See und einem vorherrschend kühleren Klima in Europa.

O'Brien *et al.* (1995) werten die Fluktuationen der Meersalz- sowie der Staubkonzentration im Eis des GISP 2 Kernes statistisch aus. Sie finden zunehmende Akkumulationsraten zwischen 600-0 a, 3100-2400 a, 6100-5000 a, 8800-7800 a und 11300 a und interpretieren diese Abschnitte als Indikatoren einer weltweiten Abkühlung (Abb. 7.7). Mit Ausnahme der Phase zwischen 8800-7800 a deckt sich ihr Ergebnis sehr gut mit den Daten der Gletscher- und Seespiegeluntersuchungen, sowie mit den Ariditätsschüben am Van See.

Akzeptiert man diesen Vergleich als weiteres wichtiges Indiz für die synchrone Klimaänderung am Van See und in Europa, dann stellt sich Frage nach der gemeinsamen Ursache dieser Ereignisse. Als mögliche Auslöser sind u.a. Fluktuationen der Ozeanströmungen, der kontinentalen und polaren Eisschilde, der CO_2 -Konzentration, sowie ins-

besondere Änderungen des Erdmagnetfeldes und der Sonnenaktivität zu diskutieren (Denton & Karlen, 1973; Bradley, 1989; Stuiver & Braziunas 1991; Magny, 1993).

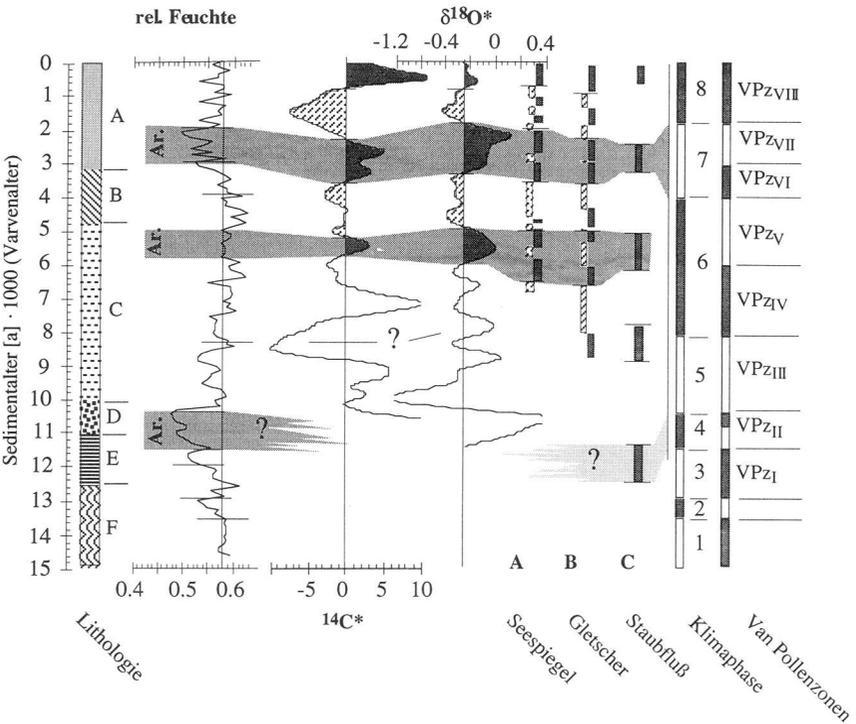


Abb. 7.7 $\delta^{18}O$ -Fluktuationen am Van See im Vergleich zu Intensitätsänderungen der ^{14}C -Produktion sowie zu Proxy (nord)europäischer Kaltphasen. $\delta^{18}O^*$, $^{14}C^*$; Isotopenkurve (Van See), bzw. ^{14}C -Aktivitätskurve (Stuiver & Kra, 1986; Komer & Becker, 1993). Originaldaten jeweils auf 20 a interpoliert (spline), um den Trend korrigiert und mit einer Ausschlußfrequenz von 600 a tiefpaßgefiltert (Butterworth). Seespiegel; Seespiegeloszillationen aus dem französischen und schweizerischen Jura (umgez. n. Magny, 1993). Dunkel hervorg. sind Seesp.-hochstände. Gletscher; Gletschervorstöße in den Schweizer Alpen (umgez. n. Röthlisberger et al., 1980). Dunkel hervorg. sind Gletschervorstöße Staubfluß; Phasen erhöhten Staubeintrages im GISP 2 Eiskern, nach O'Brien et al. (1995) Indikator globaler Kaltphasen.

Obschon von vielen Autoren angezweifelt (z.B. Stuiver et al., 1991), wird vor allem der Einfluß der Sonnenaktivität, welche sich in der ^{14}C -Akkumulation ausdrückt, in

jüngster Zeit erneut als mögliche Ursache kurzfristiger Klimaschwankungen im Holozän diskutiert (Magny, 1993; O'Brien *et al.*, 1995). Grundlage hierfür bildet eine Arbeit von Stuiver & Quay (1980), welche eine erhöhte ^{14}C -Produktion mit den Sonnenfleckenminima des Maunder- (1714-1654), Spörer- (1534-1416) und Wolf-Ereignisses (1342-1242) korrelieren. Diese drei Phasen entsprechen der Klimaverschlechterung während der "Kleinen Eiszeit". Messungen des kosmogenen ^{36}Cl -Isotops von Lukaszczuk (1994) an Eisbohrkernen (Milcent, Dye 3), welche die ^{14}C -Maxima exakt reproduzieren, bestätigen eine "solare" Ursache für die ^{14}C -Änderungen.

Gibt es eine Korrelation zwischen den Kaltphasen ($\delta^{18}\text{O}$ -Maxima) am Van See und einer Abnahme der Sonnenaktivität (^{14}C -Aktivitätsmaxima)?

Die von Stuiver & Kra (1986) und Komer & Becker (1993) publizierte ^{14}C -Aktivitätskurve wurde in gleicher Weise wie die $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve des Van Sees aufbereitet ($^{14}\text{C}^*$) und dieser ($\delta^{18}\text{O}^*$) in Abb. 7.7 gegenübergestellt. Zurück bis etwa 6000 a läßt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Zunahme der ^{14}C -Aktivität und erhöhten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Van See Sediment nachweisen. Die Alter der am Van See detektierten holozänen Ariditätsschübe decken sich mit den aus Gletscher-, Seespiegel- und Staubflußdaten abgeleiteten Zeiten einer deutlichen Abkühlung des europäischen Raumes (Röthlisberger *et al.*, 1980; Magny, 1993; O'Brien *et al.*, 1995). Dieses Ergebnis ist ein wichtiges Argument für die Hypothese eines Zusammenhanges zwischen Sonnenaktivität und Klima.

Anmerkung:

In Abb. 7.7 werden die Länge und im Fall von $\delta^{18}\text{O}^*$ auch die Intensität einzelner Klimaereignisse mit den entsprechenden Abschnitten der $^{14}\text{C}^*$ -Aktivitätskurve verglichen. Mit dieser Gegenüberstellung wird implizit angenommen, es bestehe ein monokausaler Zusammenhang zwischen Klimaänderungen und Fluktuationen der Sonnenaktivität. Vor dem Hintergrund der hochgradig rückgekoppelten Mechanismen die das Klima beeinflussen, ist eine solche Annahme jedoch kaum wahrscheinlich. Ein weiteres Argument gegen einen solchen Zusammenhang ist, daß die bekannten Schwankungen der Sonnenaktivität - Änderungen in der Energieeinstrahlung welche für die Prozesse der Erdatmosphäre wirksam sind - zu schwach sind, um Klimaänderungen *direkt*¹⁶ anzutreiben (Stuiver *et al.*, 1991). Trotz dieser Einschränkungen werden mit den hier vorgestellten Ergebnissen weitere Hinweise vorgelegt, die für einen Zusammenhang von Klimaentwicklung und Sonnenaktivität sprechen. Weitere Untersuchungen sollten sich auf die Frage konzentrieren, inwieweit Änderungen der Sonnenaktivität ein möglicher *Auslöser* für Klimaänderungen sind.

¹⁶ *Direkt* meint, daß beispielsweise eine Zunahme der Aridität am Van See linear gekoppelt ist mit einer Zunahme der über die Sonne eingestrahelten Energie, sprich Wärme.

7.3.4.5 *Schlußfolgerung*

Der Ariditätsschub am Van See zwischen 4200-2100 a (KP 7) ist kein isoliertes, lokales Ereignis. Ähnlich kurzfristige und einschneidende Klimaänderungen lassen sich in den verschiedensten Klimaarchiven über die gesamte Nordhemisphäre nachweisen.

Eine detaillierte Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve zeigt zudem, daß die Aridität der KP 7 kein einmaliges Ereignis innerhalb des Holozäns darstellt. Kürzere und weniger ausgeprägte Phasen einer relativ erhöhten Trockenheit sind für 600 a, 2100 a, 3100 a, 5400 a, 6500 a, 7800 a und 10600 a dokumentiert. Diese Ereignisse lassen sich eindeutig mit Kaltphasen in (Nord)Europa korrelieren wie sie sich z.B. durch Gletschervorstöße im Alpenraum manifestieren. Die hier formulierte Hypothese, nach der ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Ariditätsschüben am Van See und dem Einsetzen von nordhemisphärischen Abkühlungsphasen besteht, gilt damit neben der Klimaphase der Jüngerer Dryas auch für die Klimaentwicklung während des Holozäns.

Es kann weiterhin eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen dem Einsetzen von Kaltphasen/Ariditätsschüben und entsprechend nachzuweisenden ^{14}C -Aktivitätsmaxima gezeigt werden. Damit wird die Vermutung unterstützt, in der Abnahme der Sonnenaktivität (Sonnenfleckenninima) einen Auslöser für die global nachgewiesenen synchronen Klimaveränderungen im späten Holozän zu sehen.

Mit dem klaren Nachweis einer zunehmenden Aridität am Van See ab 4200 a wird die Existenz einer von archäologischer Seite postulierten und für den Untergang zahlreicher früher mesopotamischer Hochkulturen verantwortlich gemachten Klimaverschlechterung (Dürre) bestätigt.

Gegenwärtig noch spekulativ bleiben die Ursachen für den nur teilweise synchronen Verlauf von $\delta^{18}\text{O}$ und Mg/Ca im Verlauf der KP 7. Die Zunahme der Aridität, d.h. die Abnahme der relativen Feuchte ($\delta^{18}\text{O}$), ist für den gesamten Zeitraum zwischen 4200-2100 a dokumentiert. Sie wird durch einen zeitgleich verlaufenden Niedergang der *Quercus*-Bestände bestätigt. Demgegenüber kann Rückgang des Seespiegels (Mg/Ca) nur zwischen 4200-3100 a gezeigt werden. Hier bleibt zu untersuchen, ob mit $\delta^{18}\text{O}$ und Mg/Ca zwei Proxy vorliegen, die es erlauben, Umweltveränderungen der Van See Region zu unterscheiden, die zurückzuführen sind auf (a) Schwankungen der vor allem im Sommer wirksamen Verdunstung oder (b) auf Änderungen der insbesondere im Winter herangeführten Niederschläge.

Anhang

Methoden

A.1 Kernprobenahme

Die Entnahme von insgesamt 9 langen Sedimentkernen erfolgte zwischen dem 19.-25.6.1990 mit Hilfe eines Kullenberg Kolbenlotes (Kelts *et al.*, 1986) aus dem zentralen Teil des Van Sees (Tab. A.1).

Tab. A.1 Kernstationen und Kerngewinn der im Van See gewonnenen Langkerne (Daten nach: Kempe, 1990).

Kernbez.	Lokalität	Wassertiefe	Hauptfall	Vorfall
	[Breite - Länge]	[m]	[cm]	[cm]
Van 89-1	38° 32.8' - 42° 30.0'	340	584	96
Van 90-2	38° 33.7' - 42° 40.2'	435	760	95
Van 90-3	38° 33.9' - 42° 35.9'	432	-	82
Van 90-4	38° 34.6' - 42° 37.1'	440	794	123
Van 90-5	38° 37.8' - 42° 45.7'	446	802	95
Van 90-6	38° 30.3' - 42° 40.5'	396	890	81
Van 90-7	38° 42.9' - 42° 32.4'	240	484	-
Van 90-8	38° 41.0' - 42° 34.2'	130	-	70
Van 90-9	38° 40.8' - 42° 34.8'	115	314	98
Van 90-10	38° 32.4' - 42° 48.0'	420	836	117

Im Spätsommer 1990 wurden die Kerne, die an Bord der Syphan in ein Meter lange Segmente unterteilt, bezeichnet und für den Transport gasdicht verschlossen worden waren, im Forschungszentrum für Limnologie (EAWAG, Kastanienbaum, CH) geöffnet, d.h. in jeweils zwei äquivalente Hälften geteilt. Durch *G. Landmann* und *A. Reimer* des Institutes für Biogeochemie und Meereschemie der Universität Hamburg erfolgten unmittelbar anschließend eine erste Dokumentation, Porenwassermessungen sowie eine durchgängige Bestimmung der Eh- und pH-Werte (Kempe *et al.*, 1990). Die verbliebenen Kernhälften wurden bis Sept. 1992 gasdicht verschlossen bei 4 °C gelagert und bildeten die Grundlage aller hier vorgestellten Ergebnisse.

A.2 Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität wurde am Limnologischen Institut der Universität Konstanz an Sedimenthalbkernen gemessen. Eingesetzt wurde eine Spule der Fa. *Bar-tington Instruments* (Oxford, UK). Die Spule mißt über einen Bereich von etwa 7 cm (Gaußverteilung), was zu einer Abnahme der Meßwerte jeweils am Ende eines Seg-mentes führt. Die Größe dieser Intensitätsabnahme wurde an makroskopisch ungestör-ten, homogenen Sedimenthalbkernen bestimmt und zu den Meßwerten der jeweiligen Segmentenden addiert. Alle Meßdaten wurden gegen die Werte einer Umgebungsmes-sung korrigiert. Die Schrittweite zwischen zwei Einzelmessungen beträgt 1 cm.

A.3 Probenentnahme und Probenaufbereitung

Nach Aufnahme der makroskopisch erfaßbaren Sedimentstratigraphie wurde der Kern Van 90-10 unter Berücksichtigung lithologischer Einheiten durchgängig beprobt. Der Abstand zwischen zwei Proben beträgt maximal 1 cm (918 Proben). Zusätzlich wurden 130 Proben aus dem Kern Van 90-4 entnommen. Hier integriert eine Einzelprobe ma-ximal über 0.5 cm.

Der Van See ist ein salines System. Für die Analytik müssen wasserlösliche Salze aus dem Sediment entfernt werden. Hierzu wurde ein Dialyseverfahren eingesetzt. Die ge-friergetrockneten Proben wurden mit destilliertem Wasser geschlämmt und in einen Dialysierschlauch (DTV 3-20/32") der Fa. *Medicell International Ltd.* (London, U.K.) überführt. In einem 500 ml fassenden Erlenmeyerkolben wurde jeweils eine der so auf-bereiteten Proben, unter ständigem Rühren, solange mit dest. Wasser überschichtet, bis die im Überstand gemessene Leitfähigkeit auf 20 μ S absank. Um eine Kontamination der Proben durch aus dem Dialysierschlauch gelöste Metallverbindungen ("Weich-macher") auszuschließen, wurde dieser vor der Verwendung jeweils während 2 Stun-den zunächst in 10%-iger Titriplex-III-Lösung (*Merck*) gekocht und anschließend 5 mal in siedendem dest. Wasser gespült.

Erneut gefriergetrocknet und analysenfein zermahlen fand keine weitere Aufbereitung der Sedimentproben statt.

A.4 Sedimentanalytik

A.4.1 REM

Für REM-Analysen wurden die Proben auf graphitbeschichtete Targets geklebt und mit Graphit oder Gold gesputtert. Für die Aufnahmen wurde ein Gerät der Fa. *Leitz, Wetzlar*, ausgerüstet mit einem Ge-Detektor der Fa. *ETP Semra PTY Ltd.* (Australien) eingesetzt. Für eine Bild- und Elementauswertung stand die *Voyager* Software der Fa. *Noran Instruments* (Schweiz) zur Verfügung.

A.4.2 Dünnschliffe und Varvenzählung

Die Herstellung der Sedimentdünnschliffe erfolgte modifiziert nach Vorschlägen von Card (V. Card, pers. Mitteilung) und Lamoureux (1994).

Ziel der Methode ist es, eine mechanische Beanspruchung des weichen Sedimentes bei der Schliffherstellung möglichst zu vermeiden. Als einzige direkte Manipulation wurde je ein Viertel des Kernes Van 90-10 aus den Kernhälften (Anh. A.1) ausgeschnitten und in eine Polypropylen-Box überführt (Länge der Einzelstücke etwa 30 cm). In einem weiteren Schritt wurde das Porenwasser durch technisches Aceton bis auf einen Restwassergehalt von max. 1% ausgetauscht. Anschließend wurde das Aceton durch das extrem niedrigviskose 4-Komponenten-Epoxyharz der Fa. *SPurr* (BRD, Low Viscosity Embedding Kit) ersetzt. Nach dem Aushärten im Trockenschrank (58 °C)

wurden die eingegossenen Sedimentstücke auf die Größe der letztlich verwendeten Dünnschliffe (5.08×7.62 cm) zugeschnitten. Das Aufkleben der Rohlinge auf Objektträger sowie die Herstellung der Schliffe (abgedeckte, petrographische Schliffe, 30 µm) erfolgte durch die Fa. *Spectrum Petrographics, Inc.*, (USA).

Die Varvenzählung erfolgte in 3 Schritten:

1. *Korrelation der Schliffe* (Abb. A.1): Die Korrelation erfolgte mit absteigender Präferenz und Genauigkeit, (a) anhand eindeutiger Markerlagen oder Varvenabfolgen im Überschneidungsbereich der zu korrelierenden Schliffe, (b) nach vor der Schliffherstellung gesetzten Korrelationsbohrungen, (c) durch eine Rekonstruktion des Korrelationsniveaus über einen Vergleich des Abstandes zweier Markerlagen im Kern (Kernphotos) mit deren Abstand in den Schliffen. Die Längenabweichung eines korrelierten Schliffsatzes bezogen auf die Länge des

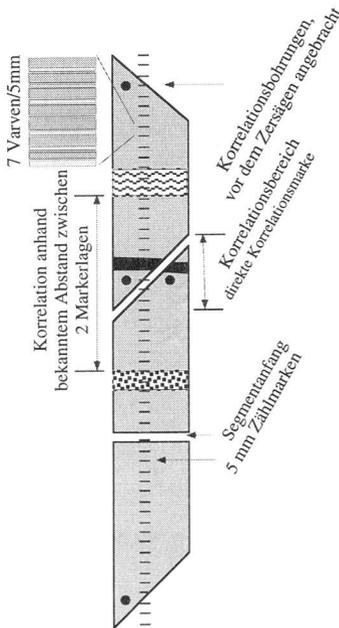


Abb. A.1 Schliffkorrelation

ursprünglichen Kernsegmentes betrug maximal ± 0.3 cm. Beim Segmentieren der nach der Bohrung bis zu 8.90 m langen Kerne in etwa ein Meter lange Abschnitte konnten geringe Sedimentverluste nicht ausgeschlossen werden. Der Verlust zwischen zwei Segmenten wurde rekonstruiert indem der Abstand zwischen zwei Markerlagen, je eine oberhalb und unterhalb der Schnittstelle, mit der Distanz dieser Markerlagen in einem Referenzkern verglichen wurde. Aus der

Abweichung wurde über die mittlere Sedimentationsrate des betroffenen Kernsegmentes die Anzahl "verlorener" Varven berechnet und addiert.

2. *Zählung*: Der Schlichsatz jedes Segmentes wurde durchgängig, vom Top zur Basis, alle 5 mm mit einer Marke versehen (Abb. A.1). Die Varven zwischen den jeweiligen Marken wurden unter einem Binokular gezählt. Zusätzlich wurde jedes Zählintervall hinsichtlich der Qualität der Varven bewertet; die Kategorien sind, (1) sehr gut, keine Unsicherheit, (2) befriedigend, leichte Unsicherheit, (3) mangelhaft, hohe Unsicherheit, (4) nicht zählbar und (6) keine Varven.
3. *Kontrolle*: Einzelne Segmente wurden nach einem Jahr erneut korreliert und gezählt. Zusätzlich stand eine unabhängige Schliiffpräparation und Zählung durch Landmann (1994) an der Referenzhälfte des Kerns Van 90-10 zur Verfügung.

A.4.3 Trockensedimentdichte, Wassergehalt, Porosität und Sedimentfluß

Die Trockensedimentdichte wurde pyknometrisch bestimmt. Die Sedimentdichte errechnet sich, über das Feststoffvolumen, aus der Masse des Wassers, welches durch das im Pyknometer eingewogene Sediment verdrängt wird:

$$\rho_{ds} = \frac{m_1 \cdot \rho_{H_2O_{dest.}}}{m_1 + m_2 - m_3} \quad (\text{A.1})$$

ρ_{ds} gibt die Trockensedimentdichte [g m^{-3}], m_1 , Masse des eingewogenen Sedimentes [g], m_2 , Summe der Massen des Pyknometers und dessen Volumen, aufgefüllt mit bi.-dest. Wasser [g], m_3 , Summe der Massen des Pyknometers und m_2 , aufgefüllt mit bi.-dest. Wasser [g], $\rho_{H_2O_{dest.}}$ Dichte von bi.-dest. Wasser [g m^{-3}].

Die für die Bestimmung der Porosität nötigen Wassergehaltsmessungen wurden, an allen Kernen, durch Reimer und Landmann (Kempe *et al.*, 1990) durchgeführt. Die Berechnung der Porosität erfolgte nach Müller (1964):

$$\Phi = \frac{m_{pw} / \rho_{pw}}{m_{pw} / \rho_{pw} - m_{ds} / \rho_{ds}} \quad (\text{A.2})$$

Es sind: Φ die Porosität, m_{pw} und ρ_{pw} die Masse bzw. die Dichte des Porenwassers [g bzw. g m^{-3}], m_{ds} und ρ_{ds} sind die entsprechenden Größen des Trockensedimentes [g bzw. g m^{-3}].

Bei bekannter Porosität wurde der *Sedimentfluß* nach Gl. A.3 berechnet:

$$F_{sed.} = (1 - \Phi) \cdot \rho_{ds} \cdot \Gamma_{sed.} \quad (\text{A.3})$$

Hierbei sind: $F_{sed.}$ der Sedimentfluß [$\text{g m}^{-2}\text{a}^{-1}$], ρ_{ds} die Trockensedimentdichte [g m^{-3}], Φ die Porosität und $\Gamma_{sed.}$ die Sedimentationsrate [m a^{-1}].

A.4.4 Kohlenstoff und Stickstoff

Die Bestimmung des partikulären totalen Kohlenstoffs (PTC) sowie des partikulären totalen Stickstoffs (PTN) erfolgte mit einem CNS-Autoanalyser (*Carlo Erba*). Etwa 0.7 mg Trockensediment wurden in eine Sn-Kapsel eingewogen und in einer O₂-Atmosphäre verbrannt. Die Oxidationsprodukte (CO₂, NO_x) wurden in einer CU-WO₃ Säule zu den Elementen reduziert und die Gehalte gaschromatographisch gegen Sulfa- nilamid (C₆H₈N₂O₂S) als Standard quantifiziert.

Der Anteil an partikulärem anorganischem Kohlenstoff (PIC) wurde coulometrisch (Coulometer 5011, *Laborlux S.A.*) bestimmt. 40-60 mg Trockensediment wurden hierzu mit 2 n HCl aufgeschlossen. Das dabei freigesetzte CO₂ reagierte unter Entfärbung einer zugegebenen Indikatorlösung mit Monoethanolamin zu Hydroxetylcarbaminsäure. Die Messung basiert auf der Transmissionsabnahme eines diese Lösung passierenden Lichtstrahls mit zunehmender CO₂-Konzentration. Die Quantifizierung der CO₂-Menge bzw. eine Rückrechnung auf den PIC-Gehalt der Probe erfolgt durch potentiometrische Rücktitration auf die Ausgangstransmission bei CO₂-freier Lösung (Pt-Kathode, Ag-Anode, Standard: CaCO₃reinst, Merck).

A.4.5 Mineralgehalt

Der Mineralinhalt der Sedimente wurde mit einem Diffraktometer der *Scintag Inc.* (USA) an der ETH Zürich gemessen (CuK_α Strahlen, Serienmessungen zwischen 25° und 50° 2Θ, bei 2° 2Θ min⁻¹).

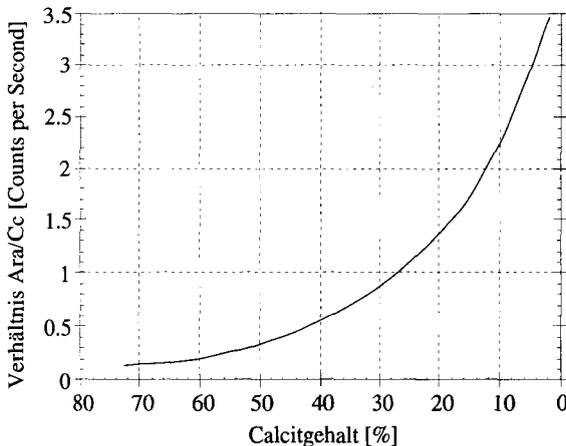


Abb. A.2 Eichgerade für die Bestimmung des Aragonit/Calcit-Verhältnisses ausgehend vom Verhältnis der Peakhöhen Aragonit/Calcit.

Quarz diente als interner Standard um eine mögliche Gerätedrift (Winkeldrift) zu kor-

rigieren. Die Quantifizierung von Quarz, der Ca- und der Mg-Karbonate folgte weitgehend der Arbeit von Behbehani (1987). Da am Van See Calcite neben Aragoniten auftreten, wurde zunächst die Summe der Peakhöhen beider Minerale bestimmt. Der Anteil dieses theoretischen Ca-Karbonates am Gesamtsediment wurde bestimmt. Als externer Standard wurde dabei die separat gemessene Konzentration an anorganischem Kohlenstoff (PIC) eingesetzt (Kap. 4.2.4). Die Auftrennung in die Gehalte der Einzelminerale Aragonit und Calcit erfolgte im Anschluß über ihr Peakhöhenverhältnis (Hauptreflexe) nach der in Abb. A.2 wiedergegebenen Beziehung. Der Mg-Calcitgehalt wurde nach Goldsmith *et al.* (1961) berechnet.

A.4.6 *Elementanalytik*

Bei der Elementanalytik wurde klar unterschieden zwischen *Vollaufschlüssen* (HF, HydroFloric acid, Flußsäure) und *karbonatselektiven Aufschlüssen* (AAD, Acetic Acid Disintegration). HF-Aufschlüsse erlauben einen quantitativen Gesteinsaufschluß. Er ist notwendig zur Bestimmung des normativen Elementbestandes der Sedimentprobe. Das hier eingesetzte AAD-Aufschlußverfahren wurde so konzipiert, daß es selektiv nur die Karbonatfraktion einer Gesamtsedimentprobe in Lösung bringt. Dies erlaubt die Quantifizierung der während der Mineralbildung in das Karbonatgitter eingebauten Sekundärionen (Sr, Mg).

A.4.6.1 *Vollaufschlüsse (HF)*

Die Herstellung der HF-Aufschlüsse erfolgte nach einer Routine von Heinrichs & Herrmann (1990) für silikatische Gesteinsproben, mit HNO₃, HF und HClO₄ als reaktiven Säuren. Etwa 50 mg Trockensediment wurde mit diesen, jeweils konzentrierten Säuren, im Verhältnis 3:1:3 überschichtet und im Autoklaven (Heinrichs & Herrmann, 1990) bei einer Endtemperatur von 180°C aufgeschlossen. Um Überdruckreaktionen auszuschließen, wurde schrittweise aufgeheizt (1 h 50°C, 1 h 80°C, 1 h 120°C, 1 h 150°C, 4 h 180°C). Nach dem Auskühlen wurde die wasserklare Aufschlußlösung über etwa 4 Stunden bei 160-180 °C bis fast zur Trockne abgeraucht. Der Niederschlag wurde mit 1 ml HNO₃conc aufgenommen und mit bi.-dest. Wasser auf 50 ml verdünnt. Der Elementgehalt wurde ohne weitere Zwischenverdünnungen unmittelbar aus dieser Lösung an einem ICP-AES (*Spectro Analytical Instruments Inc.*, UK) bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals größere Serien von HF-Vollaufschlüssen, unter Druck bei 180°C, zur quantitativen Sedimentanalytik an der EAWAG durchgeführt. Mehrfachmessungen und Aufschlußduplikate ergaben hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Methode folgende Resultate (Tab. A.2):

- *Messung innerhalb einer Serie*, d.h. es erfolgte zwischen den Messungen keine Neukalibration oder ein Neustart des ICP-AES. Unter diesen Bedingungen ergaben verschiedene Aufschlüsse einer Sedimentprobe (Mehrfachaufschluß) bei Einwaagen zwischen 10 und 100 mg einen Fehler von maximal $\pm 2\%$ (*relative Meßgenauigkeit*)

- *Messung in unterschiedlichen Serien*, d.h. die Messungen wird nach einer Rekalibration oder einem Neustart des ICP-AES wiederholt. Hierbei schwanken die Meßergebnisse mit z.T. bis $\pm 5\%$ beträchtlich. Dieser gerätebedingte systematische Fehler wurde durch die Kalibration der Ergebnisse gegen die bekannten Daten eines externen, jeweils mitgemessenen Standardsedimentes¹ eliminiert.
- *Absolute Meßgenauigkeit*. Um die *absolute Meßgenauigkeit* der eingesetzten Methode abzuschätzen wurde ein internationales Standardsediment² aufgeschlossen und analysiert. Die Elemente Ca, Mg, Fe, Mn sowie Al, Ti und Sr, letztere wurden einem späteren Meßprogramm hinzugefügt, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den im Ringversuch gefundenen Werten. Da Al, Ti und Sr nur von zwei Labors analysiert wurden, ist keine Fehlerabschätzung möglich (Al: Std. 36.1, gefunden, 34.45 mg/g; Ti: Std. 2.34, gefunden, 1.86 mg/g; Sr: Std. 0.17, gefunden, 0.14 mg/g). Unterbestimmt wurden Cu und K.

Tab. A.2 Meßduplikate HF-Vollaufschlüsse.

Meßtag	Probe	EW	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	K
		[mg]	[mg/g]								
Nov. 95	Ba 93	52.1	82.5	8.7	27.1	139.4	0.54	0.10	0.07	0.16	8.0
	Ba 93	57.9	83.0	8.8	27.4	141.0	0.55	0.10	0.06	0.15	8.0
	Ba 93	70.4	82.2	8.6	27.2	138.8	0.55	0.09	0.05	0.14	7.8
	Ba 93	43.3	83.1	8.8	27.7	140.6	0.55	0.10	0.06	0.15	8.2
	Ba 93	51.6	82.4	8.7	27.2	138.8	0.54	0.09	0.05	0.15	7.9
<i>Mittel</i>		55.0	82.65	8.74	27.31	139.74	0.55	0.10	0.05	0.15	7.97
<i>Stddev.</i>			0.39	0.08	0.25	1.04	0.00	0.00	0.01	0.01	0.17
	Ba 92	62.9	267.8	10.0	17.4	0.9	0.06	0.02	0.04	0.05	8.0
	Ba 92	76.0	264.0	9.8	17.1	0.9	0.07	0.02	0.06	0.06	7.8
	Ba 92	57.0	239.5	9.0	15.6	0.8	0.06	0.02	0.06	0.03	7.2
	Ba 92	56.6	267.0	10.0	17.6	0.9	0.19	0.02	0.07	0.10	7.9
	Ba 92	46.2	269.4	10.2	17.9	0.9	0.07	0.03	0.05	0.07	8.1
	<i>Mittel</i>		59.7	261.54	9.78	17.09	0.89	0.09	0.02	0.06	0.06
<i>Stddev.</i>			12.49	0.46	0.89	0.04	0.06	0.00	0.01	0.03	0.36
	610	44.5	134.9	70.1	16.3	0.3	0.06	0.04	0.06	0.07	7.9
	610	44.0	134.1	70.2	16.4	0.3	0.06	0.05	0.07	0.07	7.8
	610	70.8	134.7	68.3	16.3	0.3	0.05	0.04	0.07	0.07	7.9
	610	60.4	132.5	68.3	16.2	0.3	0.06	0.04	0.07	0.06	7.8
	610	59.4	137.0	71.0	16.8	0.3	0.06	0.04	0.07	0.07	7.9
	<i>Mittel</i>		55.8	134.66	69.58	16.42	0.30	0.06	0.04	0.07	0.07
<i>Stddev.</i>			1.63	1.22	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07

¹ Das Standardsediment entspricht einem Querschnitt der verfügbaren Van See Sedimente.

² Unter Beteiligung von 19 internationalen Labors wurden drei Proben analysiert (Ringversuch). Es wurden unterschiedliche Methoden sowohl beim Aufschluß als auch bei der Analyse eingesetzt. Die hier angegebenen Werte entsprechen dem Mittel der Analyseergebnisse der verschiedenen Labors und repräsentieren somit *nicht* zwangsläufig den quantitativ richtigen Elementgehalt. Referenz: Dr. R. Baudo, CNR-Instituto Italiano di Idrobiologia, 28048 Palanza, Italy. 1983.

Tab. A.2 Forsts.

Meßtag	Probe	EW [mg]	Ca [mg/g]	Mg [mg/g]	Fe [mg/g]	Mn [mg/g]	Zn [mg/g]	Cu [mg/g]	Cr [mg/g]	Ni [mg/g]	K [mg/g]
	FSM	98.3	181.9	4.4	16.8	0.5	0.13	0.02	0.05	0.05	7.0
	FSM	109.6	183.7	4.4	16.6	0.5	0.13	0.02	0.05	0.04	7.0
	FSM	49.7	186.2	4.5	17.3	0.5	0.14	0.02	0.07	0.04	7.1
	FSM	42.2	187.7	4.6	17.9	0.5	0.14	0.03	0.07	0.04	6.9
<i>Mittel</i>		74.9	184.88	4.46	17.16	0.51	0.13	0.02	0.06	0.04	7.02
<i>Stddev.</i>			2.56	0.12	0.57	0.03	0.01	0.001	0.01	0.001	0.08
	Std. 2	61.4	22.2	13.7	36.6	7.1	0.45	0.06	0.08	0.07	2.79
	Std. 2	73.9	20.8	13.0	34.6	6.7	0.42	0.05	0.08	0.08	2.67
	Std. 2	70.4	21.5	13.5	35.9	7.0	0.44	0.06	0.09	0.08	2.74
	Std. 2	64.5	21.5	13.5	36.0	7.0	0.45	0.06	0.09	0.08	2.75
	Std. 2	30.8	21.9	13.8	37.0	7.2	0.44	0.07	0.09	0.08	2.74
<i>Mittel</i>		60.2	21.61	13.51	36.03	6.99	0.44	0.06	0.09	0.08	2.73
<i>Stddev.</i>			0.51	0.32	0.90	0.15	0.01	0.01	0.001	0.001	0.04
Aug.93	Std. 2	61.4	23.2	14.6	37.8	7.7	0.49	0.06	0.10	0.08	3.13
Aug.93	Std. 2	73.9	21.7	13.6	35.4	7.3	0.46	0.05	0.09	0.07	2.92
Aug.93	Std. 2	70.4	23.1	14.5	37.8	7.7	0.50	0.06	0.10	0.08	3.13
Aug.93	Std. 2	64.5	23.2	14.7	38.0	7.8	0.49	0.06	0.10	0.06	3.14
Aug.93	Std. 2	30.8	23.8	15.1	39.2	8.0	0.53	0.07	0.12	0.11	3.16
<i>Mittel</i>		60.2	22.99	14.51	37.65	7.70	0.49	0.06	0.10	0.08	3.09
<i>Stddev.</i>			0.79	0.55	1.39	0.27	0.03	0.01	0.01	0.02	0.09
<i>Ringtest</i>			22.87	12.06	38.9	6.66	0.39	0.057	0.049	0.053	2.4

Meßtag, Meßdatum; Probe, Probenidentifikation; EW, Einwaage [mg]; Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, K Elementgehalte [mg g⁻¹]. Meßgerät: ICP-AES. Mittel, arithmetisches Mittel; Stddev., Standardabweichung; Ringtest, Ergebnisse des internationalen Ringversuches (s.o.).

A.4.6.2 Karbonatselektive Aufschlüsse (AAD)

Für das Karbonatleaching der Van See Sedimente wurde nach Auswertung umfangreicher Vorversuche folgender Aufschluß eingesetzt:

Etwa 25 mg Sediment wurden mit 5 ml einer 0.35 molaren Essigsäure (CH₃COOH) in 10 ml fassende Zentrifugenröhrchen eingefüllt und während 120 min. intensiv geschüttelt. Anschließend wurde die Suspension bei 5000 U/min. während 10 min. zentrifugiert. 1 ml des wasserklaren Überstandes wurde in ein 15 ml Polypropylen-Enghalsfläschchen überführt und mit 0.5 ml HNO₃conc., 1 ml Rh-Lösung (1.75 ppm) sowie 15 ml bi.-dest. Wasser versetzt und homogenisiert. Rhodium, im Endvolumen mit einer Konzentration von 0.1 ppm, diente als interner Standard, um eine mögliche Geräterift (ICP-MS, *Elan 5000*, *Perkin Elmer*, UK) bei der Messung zu korrigieren. Der Verdünnungsfaktor, bezogen auf die Einwaage, lag bei durchschnittlich 4770.

Der Meßfehler von innerhalb eines Meßtages duplizierten Aufschlüssen (zwei Sets mit je 8 unabhängigen Aufschlüssen eines Sedimentes) lag bei ±1.04% für Ca, bei ±2.05% und ±0.98% für Mg bzw. Sr (Tab. A.4). Wurden die Daten mehrerer Meßtage, bedingt

durch die große Probenmenge der Einzelprofile (186 Proben für Van 90-10), zusammengefaßt, erhöhten sich die Unsicherheiten gerätebedingt (siehe HF-Aufschlüsse) auf $\pm 1.23\%$ für Ca, $\pm 4.37\%$ für Mg und $\pm 3.29\%$ für Sr (Tab. A.6).

Vorversuche:

Problematisch bei einem Leaching der Van See Sedimente ist, daß neben dem leicht löslichen Calcit und Aragonit auch die schwererlöslichen Karbonatvarietäten der Mg-Calcit-Magnesit Mischreihe vorliegen. Es mußte daher mit Säurestärken und Reaktionszeiten gearbeitet werden, die bereits ausreichend waren, adsorbtiv z.B. an Tonmineraloberflächen gebundene Elemente wie Pb oder Cu in Lösung zu bringen. Durch diese Kontaminationen erklären sich die schwer zu reproduzierenden Ergebnisse für Messungen von Elementen wie Pb und Cu (Tab. A.3 bis A.6).

Sr ist fast ausschließlich im Aragonitgitter gebunden (Aragonit ist gegenüber Calcit um einen Faktor 10 an Sr angereichert). Nicht in Karbonatvarietäten gebundenes Mg ist in der Kationengruppe von Tonmineralen oder in der SiO₂-Gruppe von Silikaten (z.B. Plagioklase) fixiert und so für Essigsäureaufschlüsse unlöslich. Für die Elemente Sr und Mg sind Probleme durch Kontaminationen somit weitgehend ausgeschlossen.

Für die Aufschlußtests wurde nach ersten Versuchen mit HCl und Chloressigsäure ausschließlich Essigsäure eingesetzt. Die Säurestärke wurde zwischen 0.01 mol l⁻¹ und 5.0 mol l⁻¹, die Reaktionszeit zwischen 5 min. und 3 Tagen variiert. Für jeden Zeit/Säurestärkeschritt wurden zwischen 2 und 8 Doppelproben gemessen. Die Aufschlußeffizienz wurde gegen die Resultate aus HF-Vollaufschlüssen und in Einzelfällen über einen röntgendiffraktometrischen Karbonatnachweis kontrolliert. Die wichtigsten Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt und kommentiert (Tab. A.3 bis A.6).

Tab. A.3 Zeit/Säurestärketest zwischen 5-68 h. Säurestärke von 0.1, 1.0 und 5.0 mol l⁻¹ (Probensuffix -0.1, -1.0 und -5.0). 2 Meßduplikate pro Meßpunkt (A, B)

Probe	EW	R-Zeit	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	K
	[mg]	[h]	[mg/g]								
1-0.1 A	54.8	5.00	89.29	8.20	0.13	0.29	0.01	0.01	0.01	0.00	1.58
2-0.1 A	32.2	23.15	97.56	12.21	0.24	0.40	0.02	0.01	0.00	0.03	0.16
3-0.1 A	21.8	44.30	100.30	13.87	0.50	0.48	0.04	0.02	0.00	0.00	0.18
4-0.1 A	23.0	54.30	100.42	14.25	0.55	0.48	0.03	0.01	0.01	0.00	0.18
5-0.1 A	17.9	68.30	104.70	14.85	0.77	0.51	0.05	0.03	0.03	0.01	0.21
6-0.1 A	20.1	68.30	105.64	15.26	0.74	0.51	0.05	0.03	0.01	0.01	0.24
1-0.1 B	22.7	5.00	97.54	12.22	0.39	0.42	0.03	0.02	0.01	0.00	2.36
2-0.1 B	24.2	23.15	100.04	13.45	0.41	0.46	0.02	0.02	0.00	0.00	1.65
3-0.1 B	30.9	44.30	98.19	13.29	0.30	0.44	0.02	0.01	0.01	0.00	1.70
4-0.1 B	18.6	54.30	102.95	14.79	0.71	0.51	0.04	0.03	0.01	0.00	2.25
5-0.1 B	30.3	68.30	103.68	14.12	0.37	0.48	0.04	0.01	0.00	0.00	1.94
6-0.1 B	22.7	68.30	107.10	15.31	0.66	0.51	0.04	0.01	0.00	0.00	1.64
Mittel B/A			1.02	1.06	0.97	1.06	0.99	0.83	0.47	0.03	4.53

Tab. A.3 Forsts.

Probe	EW	R-Zeit	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	K
	[mg]	[h]	[mg/g]								
1-1.0 A	28.5	5.00	104.28	14.97	2.69	0.49	0.03	0.05	0.00	0.00	2.32
2-1.0 A	23.1	23.15	106.30	17.10	3.51	0.53	0.04	0.04	0.01	0.01	2.21
3-1.0 A	29.2	44.30	106.42	16.95	6.40	0.54	0.03	0.04	0.01	0.00	2.10
4-1.0 A	24.7	54.30	110.87	19.21	4.17	0.58	0.05	0.04	0.01	0.01	2.08
5-1.0 A	30.7	68.30	111.53	18.35	3.81	0.57	0.04	0.04	0.01	0.00	2.24
6-1.0 A	31.8	68.30	114.24	19.81	4.45	0.58	0.04	0.03	0.00	0.00	2.09
1-1.0 B	28.8	5.00	103.19	15.20	2.72	0.51	0.04	0.04	0.00	0.01	1.99
2-1.0 B	31.8	23.15	108.74	16.70	3.14	0.54	0.04	0.03	0.00	0.04	1.93
3-1.0 B	28.1	44.30	116.22	18.26	3.82	0.57	0.03	0.04	0.01	0.00	2.24
4-1.0 B	25.3	54.30	110.72	19.12	4.16	0.57	0.04	0.04	0.00	0.01	2.32
5-1.0 B	22.7	68.30	112.33	19.44	4.48	0.58	0.06	0.05	0.01	0.02	2.61
6-1.0 B	23.8	68.30	112.17	20.49	4.93	0.59	0.06	0.05	0.02	0.01	2.78
<i>Mittel B/A</i>			<i>1.01</i>	<i>1.03</i>	<i>0.93</i>	<i>1.02</i>	<i>1.09</i>	<i>1.03</i>	<i>1.06</i>	<i>5.90</i>	<i>1.06</i>
1-5.0 A	28.6	5.00	114.98	18.21	6.69	0.57	0.04	0.05	0.00	0.01	2.47
2-5.0 A	36.4	23.15	122.00	20.95	7.58	0.61	0.03	0.06	0.01	0.02	2.26
3-5.0 A	28.3	44.30	122.18	23.34	8.52	0.64	0.05	0.05	0.00	0.00	2.26
4-5.0 A	28.9	54.30	122.19	25.08	9.12	0.66	0.05	0.06	0.02	0.06	2.69
5-5.0 A	34.5	68.30	124.30	24.01	8.75	0.65	0.04	0.05	0.01	0.04	2.39
6-5.0 A	29.4	68.30	125.49	26.90	9.99	0.70	0.05	0.05	0.00	0.05	2.82
1-5.0 B	33.8	5.00	118.85	19.02	6.96	0.59	0.04	0.05	0.01	0.03	2.46
2-5.0 B	26.5	23.15	117.26	22.00	8.20	0.62	0.04	0.06	0.01	0.02	2.67
3-5.0 B	25.5	44.30	294.46	56.46	20.94	1.55	0.07	0.11	0.02	0.06	5.73
4-5.0 B	26.0	54.30	121.48	25.23	9.16	0.66	0.05	0.05	0.00	0.01	2.37
5-5.0 B	25.6	68.30	125.58	25.65	9.33	0.67	0.05	0.05	0.01	0.02	2.50
6-5.0 B	29.4	68.30	127.41	27.65	9.94	0.70	0.06	0.04	0.00	0.02	2.74
<i>Mittel B/A</i>			<i>1.24</i>	<i>1.27</i>	<i>1.27</i>	<i>1.25</i>	<i>1.15</i>	<i>1.11</i>	<i>1.17</i>	<i>0.95</i>	<i>1.24</i>

Probe, Probenidentifikation; EW, Einwaage [mg]; R-Zeit, Reaktionszeit [h]; Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, K Elementgehalte [mg/g]. Messung: ICP-AES.

Anmerkung zu Tab. A.3: Mit Ausnahme bei einer Säurestärke von 0.1 mol l⁻¹ wird keine signifikante Konzentrationszunahme mit der Zeit bestimmt. Mit steigenden Reaktionszeiten und Säurestärken finden sich zunehmend wachsende Konzentrationen von Ionen, die nicht einer Karbonatlösung zuzuordnen sind. Deutlich ist vor allem der Anstieg für Fe und Mn, z.B. durch Lösung von Fe-Hydroxiden wie Limonit (FeOOH).

Tab. A.4 Zeit/Säurestärketest zwischen 0-340 min. Säurestärke von Set A, 0.05 mol/l, Set B, 0.5 mol/l, Set C, 1.0 mol/l und Set D, 5.0 mol/l.

Set	Nr	EW	Verd.-Fak.	R-Zeit	Mg/Ca	Sr/Ca	Mg	Ca	Cu	Sr	Pb
		[mg]		[min]	/100	/1000	[mg/g]	[mg/g]	[ug/g]	[mg/g]	[ug/g]
A	1	21.4	4088.79	15	9.60	8.56	3.91	40.78	0.00	0.35	0.00
A	2	22	3977.27	40	10.40	8.48	4.38	42.10	0.00	0.36	0.00

Tab. A.4 Forts.

Set	Nr	EW [mg]	Verd.-Fak.	R-Zeit [min]	Mg/Ca /100	Sr/Ca /1000	Mg [mg/g]	Ca [mg/g]	Cu [ug/g]	Sr [mg/g]	Pb [ug/g]
A	3	22	3977.27	50	11.14	8.49	4.70	42.18	0.00	0.36	0.00
A	4	21.7	4032.26	65	10.94	8.46	4.69	42.92	0.00	0.36	0.00
A	5	23.6	3707.63	90	12.09	8.46	4.83	39.93	0.00	0.34	0.00
A	6	23.7	3691.98	120	12.85	8.50	5.12	39.89	0.00	0.34	0.00
A	7	28.4	3080.99	250	14.89	8.50	5.02	33.74	0.00	0.29	0.00
A	8	23	3804.35	340	14.72	8.49	6.12	41.54	0.00	0.35	0.00
<i>Mittel</i>					<i>12.08</i>	<i>8.49</i>	<i>4.85</i>	<i>40.38</i>	<i>0.00</i>	<i>0.34</i>	<i>0.00</i>
<i>Stddev.</i>					<i>3.805</i>	<i>0.001</i>	<i>0.639</i>	<i>2.895</i>	<i>0.000</i>	<i>0.024</i>	<i>0.000</i>
B	1	26.4	3314.39	23	16.02	8.26	16.44	102.62	0.00	0.85	0.00
B	2	22	3977.27	33	-	-	-	-	-	-	-
B	3	22	3977.27	43	19.14	8.18	22.40	117.01	0.00	0.96	0.00
B	4	24.8	3528.23	58	19.03	8.11	22.66	119.05	0.00	0.97	0.00
B	5	28.8	3038.19	83	19.48	8.15	22.61	116.05	0.00	0.95	0.00
B	6	25.5	3431.37	113	19.25	8.08	22.69	117.84	0.00	0.95	0.00
B	7	28.1	3113.88	243	20.13	8.07	23.59	117.18	0.00	0.95	0.00
B	8	30	2916.67	333	19.43	8.06	23.40	120.44	0.00	0.97	0.00
<i>Mittel:</i>					<i>18.93</i>	<i>8.13</i>	<i>21.97</i>	<i>115.74</i>	<i>0.00</i>	<i>0.94</i>	<i>0.00</i>
<i>Stddev.</i>					<i>1.772</i>	<i>0.005</i>	<i>2.478</i>	<i>5.965</i>	<i>0.000</i>	<i>0.042</i>	<i>0.000</i>
C	1	28.5	3070.18	14	19.81	8.22	22.60	114.07	7.10	0.94	0.72
C	2	29.8	2936.24	28	20.45	8.19	23.75	116.11	8.37	0.95	1.14
C	3	23.8	3676.47	45	18.90	8.36	21.94	116.11	17.10	0.97	3.37
C	4	22.5	3888.89	60	20.62	8.27	23.06	111.83	10.27	0.93	1.92
C	5	21	4166.67	90	20.68	8.24	24.62	119.07	10.50	0.98	1.10
C	6	22.9	3820.96	120	21.16	8.28	26.23	123.94	10.11	1.03	1.72
C	7	24.2	3615.70	238	21.68	8.27	24.61	113.55	8.85	0.94	1.56
C	8	25.6	3417.97	360	22.85	8.26	27.26	119.29	10.26	0.99	2.08
<i>Mittel:</i>					<i>20.77</i>	<i>8.26</i>	<i>24.26</i>	<i>116.75</i>	<i>10.32</i>	<i>0.96</i>	<i>1.70</i>
<i>Stddev.</i>					<i>1.409</i>	<i>0.002</i>	<i>1.811</i>	<i>3.890</i>	<i>2.984</i>	<i>0.033</i>	<i>0.814</i>
D	1	27.8	3147.48	14	19.53	8.38	21.39	109.55	19.58	0.92	2.59
D	2	23.4	3739.32	28	20.47	8.33	20.77	101.46	13.99	0.84	1.72
D	3	21.8	4013.76	45	20.60	8.25	21.33	103.52	19.69	0.85	2.93
D	4	23	3804.35	60	20.93	8.30	25.42	121.47	19.05	1.01	2.84
D	5	22.1	3959.28	90	21.18	8.33	27.34	129.07	24.82	1.07	4.85
D	6	21.6	4050.93	120	21.76	8.32	27.18	124.92	20.88	1.04	3.28
D	7	21.8	4013.76	238	23.18	8.26	26.65	114.95	19.75	0.95	3.22
D	8	23.8	3676.47	360	24.25	8.30	28.30	116.73	18.82	0.97	3.73
<i>Mittel:</i>					<i>21.98</i>	<i>8.29</i>	<i>24.80</i>	<i>115.21</i>	<i>19.57</i>	<i>0.96</i>	<i>3.15</i>
<i>Stddev.</i>					<i>2.055</i>	<i>0.001</i>	<i>3.118</i>	<i>9.897</i>	<i>2.959</i>	<i>0.083</i>	<i>0.907</i>

Set, Säurestärkegruppe; Nr, Probenummer; Verd.-Fak., Gesamtverdünnungsfaktor; R-Zeit, Reaktionszeit; Mg/Ca bzw. Sr/Ca, Elementverhältnis [Masse]; Mg, Ca, Cu, Sr, Pb, Elementgehalte [mg/g],

Anmerkung zu Tab. A.4: Alle Messungen dieses Kurzzeitversuches (vgl. Tab. A.3) zeigen zunächst eine geringe Zunahme des Anteils geleachter Metalle mit der Zeit. Nach etwa 120 min. stabilisieren sich die Konzentrationen auf einen Wert, der dem durch die Säurestärke gegebenen Lösungsvermögen (Endkonzentration) entspricht. Die Sets B, C und D zeigen praktisch keine Unterschiede in den Endkonzentrationen für Ca, Mg und Sr jedoch signifikante Abweichungen bezüglich Cu und Pb. Letzteres wird in der Lösung erst ab einer Säurekonzentration von 1.0 mol l⁻¹ gefunden.

Tab. A.5 Meßduplikate (AAD) bei einer Reaktionszeit von 120 min und Säurestärken von A, 0.17 mol l⁻¹ bzw. B, 0.35 mol l⁻¹. Zu den Abkürzungen siehe Tab. A.2.

Set	Nr	EW [mg]	Verd.-Fak.	R-Zeit [min]	Mg/Ca /100	Sr/Ca /1000	Mg [mg/g]	Ca [mg/g]	Cu [ug/g]	Sr [mg/g]	Pb [ug/g]
A	1	28.5	3070.18	120	20.27	8.29	22.93	113.11	1.64	0.94	0.00
A	2	32.7	2675.84	120	20.02	8.39	23.06	115.16	1.65	0.97	0.00
A	3	16.8	5208.33	120	21.22	8.67	24.26	114.35	2.80	0.99	0.00
A	4	25.3	3458.50	120	20.41	8.55	23.70	116.13	1.81	0.99	0.00
A	5	23.7	3691.98	120	20.38	8.60	22.93	112.51	1.74	0.97	0.00
A	6	27.1	3228.78	120	20.38	8.59	23.21	113.86	1.48	0.98	0.00
A	7	28.6	3059.44	120	-	-	-	-	-	-	-
A	8	28.4	3080.99	120	20.47	8.51	23.48	114.67	1.58	0.98	0.00
A	9	29.9	2926.42	120	19.73	8.60	23.14	117.28	4.75	1.01	0.00
A	10	29.6	2956.08	120	20.20	8.64	23.17	114.71	3.23	0.99	0.00
Min		16.8	2675.8		19.73	8.51	22.93	112.51	1.48	0.97	0.00
Max		32.7	5208.3		21.22	8.67	24.26	117.28	4.75	1.01	0.00
Mittel		27.1	3335.7		20.40	8.59	23.41	114.79	2.49	0.99	0.00
Stddev.		4.4	716.4		0.44	0.052	0.45	1.54	1.20	0.01	0.00
B	1	18.9	4629.63	120	21.27	8.71	25.31	118.97	6.71	1.04	0.00
B	2	25	3500.00	120	20.23	8.61	24.09	119.09	5.56	1.03	0.00
B	3	15.2	5756.58	120	21.78	8.73	25.83	118.59	6.39	1.04	0.00
B	4	15.9	5503.14	120	21.57	8.65	26.03	120.68	6.20	1.04	0.00
B	5	17.3	5057.80	120	21.09	8.68	25.20	119.50	6.50	1.04	0.00
B	6	24.3	3600.82	120	20.85	8.59	24.81	118.98	5.81	1.02	0.00
B	7	21.5	4069.77	120	21.13	8.66	25.50	120.66	7.61	1.05	0.00
B	8	21.7	4032.26	120	20.62	8.60	24.61	119.34	5.40	1.03	0.00
B	9	16.9	5177.51	120	21.21	8.65	25.69	121.09	5.74	1.05	0.00
B	10	23.8	3676.47	120	20.69	8.61	24.70	119.36	6.62	1.03	0.00
Min		15.2	3500.0		20.62	8.59	24.61	118.59	5.40	1.02	0.00
Max		25.0	5756.6		21.78	8.73	26.03	121.09	7.61	1.05	0.00
Mittel		20.1	4500.4		21.12	8.64	25.29	119.77	6.28	1.04	0.00
Stddev.		3.7	834.2		0.41	0.047	0.55	0.91	0.68	0.01	0.00

Anmerkung zu Tab. A.5: Zusammenstellung der Meßduplikate für den Aufschluß wie er für die Routineanalytik eingesetzt wurde, d.h. mit einer Säurestärke(CH₃COOH) von 0.35 mol l⁻¹ und einer Reaktionszeit von 120±5 min.

Tab. A.6 Variabilität der Messungen (AAD) an einem Van *Standard sediment*³ die während der Meßserien zum Kern Van 90-10 und Van 90-4 mitbestimmt wurden.

Meßdatum	Probe:	EW	Verd.-Fak.	Mg/Ca	Sr/Ca	Mg	Ca	Cu	Sr	Pb
		[mg]		/100	/1000	[mg/g]	[mg/g]	[ug/g]	[mg/g]	[ug/g]
21.07.94	Std 1	18.70	4679.14	22.66	7.62	26.10	115.19	8.33	0.88	4.68
21.07.94	Std 2	17.80	4915.73	22.11	7.70	25.58	115.74	8.66	0.89	3.95
21.07.94	Std 3	22.40	3906.25	21.63	7.65	25.59	118.32	7.31	0.91	3.31
21.07.94	Std 4	17.20	5087.21	22.76	7.62	27.00	118.64	7.73	0.90	3.91
22.07.94	Std 5	21.10	4146.92	21.23	8.04	24.37	114.74	5.57	0.92	3.35
22.07.94	Std 6	20.20	4331.68	21.93	7.95	25.21	114.98	5.38	0.91	3.32
22.07.94	Std 7	22.10	3959.28	20.33	7.86	23.65	116.37	5.95	0.91	3.22
22.07.94	Std 8	25.40	3444.88	21.37	7.79	24.62	115.21	5.03	0.90	2.68
22.07.94	Std 9	20.10	4353.23	21.53	7.80	24.40	113.30	6.17	0.88	3.36
22.07.94	Std 10	19.10	4581.15	21.76	7.74	25.53	117.30	7.51	0.91	3.17
22.07.94	Std 11	23.00	3804.35	20.92	7.73	24.83	118.68	5.88	0.92	2.93
22.07.94	Std 12	17.40	5028.74	21.83	7.74	25.38	116.23	6.47	0.90	3.28
22.08.94	Std 13	25.90	3378.38	21.20	8.84	23.57	111.18	7.30	0.98	2.59
22.08.94	Std 14	22.70	3854.63	20.73	8.74	23.36	112.68	8.06	0.98	2.60
22.08.94	Std 15	16.30	5368.10	20.81	8.02	23.86	114.68	10.57	0.92	2.83
22.08.94	Std 16	23.10	3787.88	21.18	7.93	23.55	111.22	8.35	0.88	2.48
22.08.94	Std 17	29.40	2976.19	21.64	7.92	24.45	112.96	6.69	0.89	2.18
22.08.94	Std 18	19.40	4510.31	21.65	8.74	22.74	105.06	8.59	0.92	2.35
22.08.94	Std 19	19.40	4510.31	22.63	8.79	23.25	102.74	8.23	0.90	2.54
<i>Min.</i>						22.74	102.74	5.03	0.88	2.14
<i>Max.</i>						27.00	118.68	10.57	0.98	4.68
<i>Mittel</i>						25.58	113.96	7.25	0.91	3.09
<i>Stddev.</i>						1.12	4.20	1.41	0.03	0.63

Meßdatum, Tag der Messung; Probe, Laufnummer der Standardprobe; Verd.-Fak., Gesamtverdünnungsfaktor; Mg/Ca bzw. Sr/Ca, Elementverhältnis [Mas-se]; Mg, Ca, Cu, Sr, Pb, Elementgehalte [mg/g], Mittel, gewichtetes Mittel der Messungen, Min, Max, Minimal- und Maximalwert, Stddev., Standardabweichung.

Anmerkung zu Tab. A.6: Meßduplikate im Rahmen der Routineanalytik der Kerne Van 90-10 und Van 90-4. Gemäß den theoretischen Überlegungen (siehe Vorversuche, S. 147) werden gute Reproduzierbarkeiten bei kleinen Standardabweichungen für Ca, Mg und Sr gefunden. Deutlich problematischer und für eine Interpretation ungeeignet: Cu und Pb.

³ Aus 60 Tiefenstufen des Kerns Van 90-10 wurden Sedimentproben entnommen, getrocknet, entsalzen, homogenisiert und gemörsert und als *Van See Standardsediment* bei allen Meßserien als Referenz mit aufgeschlossen und analysiert.

A.4.7 Stabile Isotope

Die Verhältnisse der stabilen Sauerstoff- ($\delta^{18}\text{O}$) und Kohlenstoffisotope ($\delta^{13}\text{C}$) der Gesamtkarbonatfraktion wurden am *VG Micromass 903 Tripple Collector* (UK) Massenspektrometer des Geologischen Instituts der ETH Zürich (CH) bestimmt. Das der Messung zugrundeliegende CO_2 -Gas wurde aus jeweils 1-3 mg Sediment durch Überschichten mit 100%-iger Phosphorsäure bei 50 °C generiert. Alle Ergebnisse sind in der konventionellen δ -Notation, als Abweichung des Isotopenverhältnisses der Probe vom internationalen PDB- (*Pee Dee Belemnite*)-Standard, in Promille [‰] angegeben. Die Berechnung folgt Gl. A.4:

$$\delta = \frac{R_{\text{Karb}} - R_{\text{Std}}}{R_{\text{Std}}} \cdot 1000. \quad (\text{A.4})$$

R_{Karb} , R_{Std} entspricht dem Verhältnis des schwereren zum leichteren Isotop in der Karbonatprobe *Karb* bzw. im Standard *Std*.

Alle Messungen wurden nach Craig (1957) korrigiert. Zusätzlich fand eine Normierung der Ergebnisse gegen den laborinternen Standard (MS 2) statt. Bei Sollwerten für den Standard von -0.1‰ für $\delta^{13}\text{C}$ sowie -1.1‰ für $\delta^{18}\text{O}$ ergaben sich nach insgesamt 35 Meßtagen Mittelwerte von -0.10‰ bei einer Standardabweichung von 0.069‰ für $\delta^{13}\text{C}$ und von -1.26 ‰, bei einer Standardabweichung von 0.140 für $\delta^{18}\text{O}$ (Tab. A.7).

Der Meßfehler, errechnet aus 14 Doppelbestimmungen der ohne weitere Aufbereitung gemessenen Proben liegt bei $\pm 0.07\%$ für $\delta^{13}\text{C}$ bzw. $\pm 0.31\%$ für $\delta^{18}\text{O}$ (Tab. A.3).

Tab. A.7 Isotopenwert des laborinternen Standards (MS 2), bestimmt vor jedem Meßtag. Der Sollwert für ^{13}C beträgt -0.1 ‰ PDB bzw. -1.1 ‰ PDB für $\delta^{18}\text{O}$.

Meßtag	Druck	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Präz. C	Präz. O	Diff. C	Diff. O
29.03.93	5.28	-0.057	-1.159	0.003	0.011	0.043	-0.059
30.03.93	4.82	-0.082	-1.273	0.002	0.011	0.018	-0.173
05.04.93	3.38	-0.093	-1.382	0.004	0.011	0.007	-0.282
15.04.93	4.83	0.024	-1.106	0.003	0.014	0.124	-0.006
22.04.93	3.60	-0.006	-1.118	0.002	0.005	0.094	-0.018
13.05.93	2.70	-0.076	-1.268	0.008	0.013	0.024	-0.168
17.05.93	2.98	-0.076	-1.364	0.006	0.003	0.024	-0.264
28.05.93	3.13	-0.051	-1.235	0.006	0.014	0.049	-0.135
16.06.93	3.19	-0.081	-1.281	0.009	0.017	0.019	-0.181
22.07.93	2.97	-0.078	-1.135	0.011	0.016	0.022	-0.035
06.08.93	1.76	-0.188	-1.658	0.007	0.005	-0.088	-0.558
19.08.93	2.74	-0.061	-1.253	0.014	0.040	0.039	-0.153
28.10.93	4.30	-0.050	-1.160	0.003	0.008	0.050	-0.060
19.11.93	2.13	-0.132	-1.324	0.009	0.013	-0.032	-0.224
24.11.93	2.43	-0.114	-1.289	0.006	0.013	-0.014	-0.189
09.12.93	4.61	-0.189	-1.532	0.010	0.015	-0.089	-0.432
20.12.93	4.73	-0.125	-1.370	0.017	0.030	-0.025	-0.270

Tab. A.7 Forts.

Meßtag	Druck	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Präz. C	Präz. O	Diff. C	Diff. O
18.01.94	2.79	0.004	-1.001	0.008	0.014	0.104	0.099
25.01.94	3.14	0.055	-1.025	0.013	0.019	0.155	0.075
01.02.94	4.99	-0.083	-1.210	0.001	0.025	0.017	-0.110
08.02.94	4.09	-0.031	-1.010	0.023	0.030	0.069	0.090
17.02.94	6.47	-0.055	-1.285	0.013	0.026	0.045	-0.185
18.02.94	4.32	-0.103	-1.255	0.006	0.009	-0.003	-0.155
24.02.94	4.91	-0.199	-1.282	0.007	0.005	-0.099	-0.182
18.03.94	5.29	-0.196	-1.399	0.018	0.023	-0.096	-0.299
21.04.94	7.22	-0.084	-1.173	0.008	0.016	0.016	-0.073
06.05.94	2.97	-0.164	-1.305	0.006	0.017	-0.064	-0.205
11.05.94	2.50	-0.165	-1.335	0.008	0.022	-0.065	-0.235
18.05.94	5.02	-0.100	-1.194	0.006	0.013	0.000	-0.094
01.06.94	2.50	-0.144	-1.335	0.010	0.031	-0.044	-0.235
08.06.94	4.70	-0.008	-1.123	0.010	0.022	0.092	-0.023
22.06.94	3.58	-0.205	-1.373	0.012	0.025	-0.105	-0.273
06.07.94	2.84	-0.154	-1.224	0.009	0.018	-0.054	-0.124
13.07.94	3.39	-0.051	-1.130	0.007	0.012	0.049	-0.030
27.07.94	4.88	-0.219	-1.436	0.005	0.014	-0.119	-0.336
Mittel:	3.86	-0.10	-1.26	0.01	0.02	0.00	-0.16
Stddev.:		0.069	0.140	0.005	0.008	0.069	0.140
Meßtage:	35						

Präz. C sowie Präz. O geben die Standardabweichungen von jeweils 20 Einzelbestimmungen des Isotopenverhältnisses im Massenspektrometer an. Diff. C und Diff. O kennzeichnen die absolute Abweichung des gemessenen Wertes von den Sollwerten.

Tab. A.8 Doppelbestimmungen der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von Van See Karbonaten. Die mit (*) versehenen Proben wurden aufgrund ihrer extremen Abweichung bei Bestimmung der Gesamtstandardabweichung (Stddev.) nicht berücksichtigt.

Meßtag	Probe	mittl. Tiefe [cm]	$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{18}\text{O}$		Stddev.	
			orig. [‰] PDB	δ^{18} orig. [‰] PDB	corr. [‰] PDB	δ^{18} corr. [‰] PDB	$\delta^{13}\text{C}$ [‰] PDB	δ^{18} [‰] PDB
25.01.94	487	604.8	5.29	5.26	5.41	5.17	0.12	0.43
08.02.94	487		5.11	4.68	5.23	4.57		
01.02.94	506	623.7	3.48	0.93	3.67	1.03	1.19*	1.69*
08.02.94	506		5.19	3.53	5.35	3.42		
22.07.93	820	737.4	6.75	5.11	7.11	5.12	1.71*	2.91*
08.02.94	820		4.49	1.11	4.69	1.01		
25.01.94	484	601.8	5.18	5.34	5.29	5.25	0.05	0.33
17.02.94	484		5.12	4.62	5.36	4.79		

Tab. A.8 Forts.

Meßtag	Probe	mittl. Tiefe [cm]	δ 13 C	δ 18	δ 13 C	δ 18	Stddev.	Stddev.
			orig. [%o] PDB	orig. [%o] PDB	corr. [%o] PDB	corr. [%o] PDB	δ 13 C [%o] PDB	δ 18 [%o] PDB
25.01.94	488	605.9	5.62	5.29	5.76	5.20	0.01	0.03
17.02.94	488		5.49	4.98	5.74	5.15		
08.02.94	883	800.0	4.26	1.10	4.45	1.00	0.10	0.23
17.02.94	883		4.29	1.16	4.58	1.33		
08.02.94	892	809.3	3.66	0.33	3.83	0.22	0.19	0.41
17.02.94	892		3.82	0.63	4.10	0.80		
25.01.94	481	598.7	5.37	4.23	5.53	4.13	0.02	0.35
18.02.94	481		5.35	4.50	5.56	4.64		
25.01.94	482	599.8	5.37	4.82	5.51	4.73	0.06	0.21
18.02.94	482		5.21	4.30	5.43	4.43		
25.01.94	483	600.8	5.21	5.07	5.32	4.98	0.01	0.27
18.02.94	483		5.12	4.46	5.32	4.60		
25.01.94	486	603.7	5.63	5.70	5.76	5.61	0.08	0.01
18.02.94	486		5.46	5.46	5.65	5.60		
18.02.94	707	578.7	4.09	1.44	4.43	2.52	0.02	0.27
24.02.94	707		4.00	1.04	4.45	2.14		
25.01.94	489	606.8	5.66	5.58	5.80	5.49	0.16	0.64
18.03.94	489		5.51	5.18	6.02	6.39		
18.03.94	492	609.8	5.14	5.00	5.66	5.23	0.05	0.37
24.02.94	492		5.05	4.59	5.59	4.70		
18.03.94	767	683.7	4.76	2.51	5.34	2.74	0.05	0.39
21.04.94	767		4.78	2.19	5.26	2.19		
22.06.94	33	20.2	4.53	3.45	4.98	3.65	0.02	0.43
06.07.94	33		4.59	3.00	5.01	3.05		
<i>Min.</i>							0.01	0.01
<i>Max.</i>							1.71	2.91
<i>Mittel</i>							0.24	0.56

A.4.8 Anmerkungen zur Berechnung der Isotopenanreicherung

Unter Berücksichtigung der Zwischenschritte leiten sich die Gleichungen in Kap. 5.2.1 wie folgt her:

$$\frac{d(V\delta_{See})}{dt} = F_{in}\delta_{in} - F_{out}\delta_{See} - F_e\delta_e \tag{5.5}$$

δ_e (Gat & Bowser, 1991) wird substituiert mit:

$$\delta_e = \frac{\phi\delta_{See} - h\delta_a - \epsilon}{(1-h) + \Delta\epsilon/1000} \tag{5.6}$$

Es folgt:

$$\frac{d\delta_{See}V}{dt} + \frac{dV\delta_{See}}{dt} = F_{in}\delta_{in} - F_{out}\delta_{See} - F_e \frac{\phi\delta_{See} - h\delta_a - \varepsilon}{(1-h) + \Delta\varepsilon/1000}. \quad (5.7a)$$

Schreibt man $x = (1-h) + \Delta\varepsilon/1000$ so ergibt sich 5.8 über:

$$\frac{d\delta_{See}V}{dt} + \frac{dV\delta_{See}}{dt} = F_{in}\delta_{in} - F_{out}\delta_{See} - F_e\delta_{See} \frac{\phi}{x} + F_e \frac{h\delta_a}{x} + F_e \frac{\varepsilon}{x} \quad (5.7b)$$

$$\frac{d\delta_{See}V}{dt} + \frac{dV\delta_{See}}{dt} = -\delta_{See} \underbrace{\left(F_{out} + F_e \frac{\phi}{x} \right)}_A + \underbrace{F_e \left(\frac{h\delta_a + \varepsilon}{x} \right)}_B + F_{in}\delta_{in}. \quad (5.7)$$

Volumenänderungen im Van See sind ausgedrückt durch:

$$\frac{dV(t)}{dt} = F_{in}(t) - F_e(t) - F_{out}(t) = m(t) \quad (5.8a)$$

Die zeitliche Auflösung der Isotopenmessungen liegt zwischen acht Jahren, in Abschnitten großer Meßwertgradienten, und 100 a in Abschnitten relativer Stabilität. Es wird nun davon ausgegangen, daß die hydrologischen Bedingungen des Van Sees innerhalb der durch jeweils zwei Isotopenmessungen vorgegebenen Zeitabschnitte als konstant angesehen werden können. Für das Volumen zur Zeit $t+1$ folgt dann:

$$V_{(t+1)} = V_{(t)} + \Delta tm(t) \quad (5.8b)$$

t definiert jeweils einen diskreten Zeitschritt, $t=0$ entspricht dem "ist"-Zustand heute.

Gleichung 5.8 vereinfacht sich dann zu:

$$\frac{d\delta_{See}}{dt} V_{(t)} + m_{(t)}\delta_{See} = -\delta_{See}A + B \quad (5.8c)$$

$$\frac{d\delta_{See}}{dt} = -\delta_{See} \frac{A + m_{(t)}}{V_{(t)}} + \frac{B}{V_{(t)}} \quad (5.8)$$

Die Verdunstungsflux F'_e evaporierenden Wassers ist beschrieben durch (z.B. Gonfiantini, 1986; Schwarzenbach et al., 1993):

$$F'_e = v(K'_H C_{See} - C_a) \quad (5.9a)$$

K'_H , dimensionsloser Henrykoeffizient; C_{See}, C_a , Wasserdampfsättigung des Seewassers und der unmittelbar überstehenden atmosphärischen Grenzschicht.

Da für die relative Feuchte h gilt,

$$h = \frac{C_a}{K'_H C_{See}} = \frac{C_a}{C_S}, \tag{5.9b}$$

C_S , Sättigungskonzentration

folgt für die Verdunstungsflux über der Wasserfläche $A_{See(t)}$ des Van Sees in Abhängigkeit der herrschenden Windgeschwindigkeit u (berechnet mit 2 ms^{-1}):

$$F_{e(t)} = C_S(1 - h) v A_{See(t)} \tag{5.9}$$

$v [\text{ms}^{-1}]$ läßt sich approximieren durch (Schwarzenbach et al., 1993):

$$v_{H_2O} \approx 0.2u + 0.3 \tag{5.9c}$$

Durch die Varvendatierung der Van See Sedimente ist Δt zwischen zwei Isotopenmessungen bekannt. Für jeden Zeitschritt läßt sich nun, bei gegebenem h und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-Start}}$ der nach Δt erreichte $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-End}}$ -Wert errechnen. Umgekehrt kann aus dem durch die Messungen bekannten $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}} (\Delta t)$ h bestimmt werden. Abb. A.3 veranschaulicht diesen Zusammenhang für ein $\Delta t=100$ a. Beträgt beispielsweise der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-Start}}$ -Wert 0‰ und fallen nach 100 a Karbonate mit einer mittleren Zusammensetzung von 2.4‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-End}}$ aus, dann ist für diese Anreicherung eine rel. Feuchte h von 0.5 nötig.

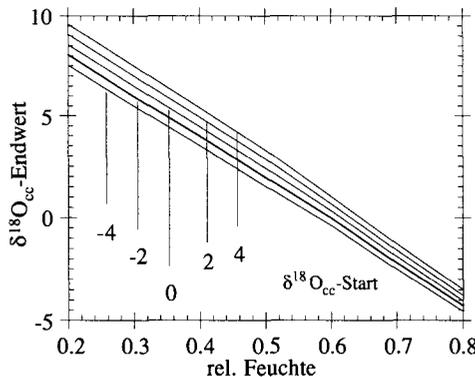


Abb. A.3 Isotopenanreicherung des Van See über 100 a. In Abhängigkeit des Ausgangsisotopenwertes ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-Start}}$) folgt der bei gegebenem h erreichte $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-End}}$. Berechnet für Δt , 100 a; T , 13 °C, F_{in} , $4.1 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$, δ_p , -10.91,

Die Rekonstruktion des in Abb. 5.4 dargestellten Wertes für h erfolgte in Abhängigkeit von Δt und $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}$, mit T_{const} bei 11, 13 und 15 °C sowie $F_{in \text{ const}}$ von 4. $1 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$, iterativ durch eine Optimierungsroutine.

A.4.9 ¹⁴C-AMS Datierung

Die Sedimentproben für eine an Karbonatmineralen durchgeführte ¹⁴C-AMS Datierung wurden durch *I. Hajdas* aufbereitet (zur Methode vgl. Hajdas, 1993). Die Messungen erfolgten am Institut für Teilchenphysik der ETH Zürich (Hönggerberg).

Die drei ¹⁴C AMS-Altersdatierungen an Pollenproben, die aus den Van See Sedimenten extrahiert wurden, führte *J. Hauenstein* durch. Angaben zur Methode sowie eine detaillierte Diskussion der Resultate findet sich bei Hauenstein (1994).

A.4.10 Pollendiagramm des Van Sees

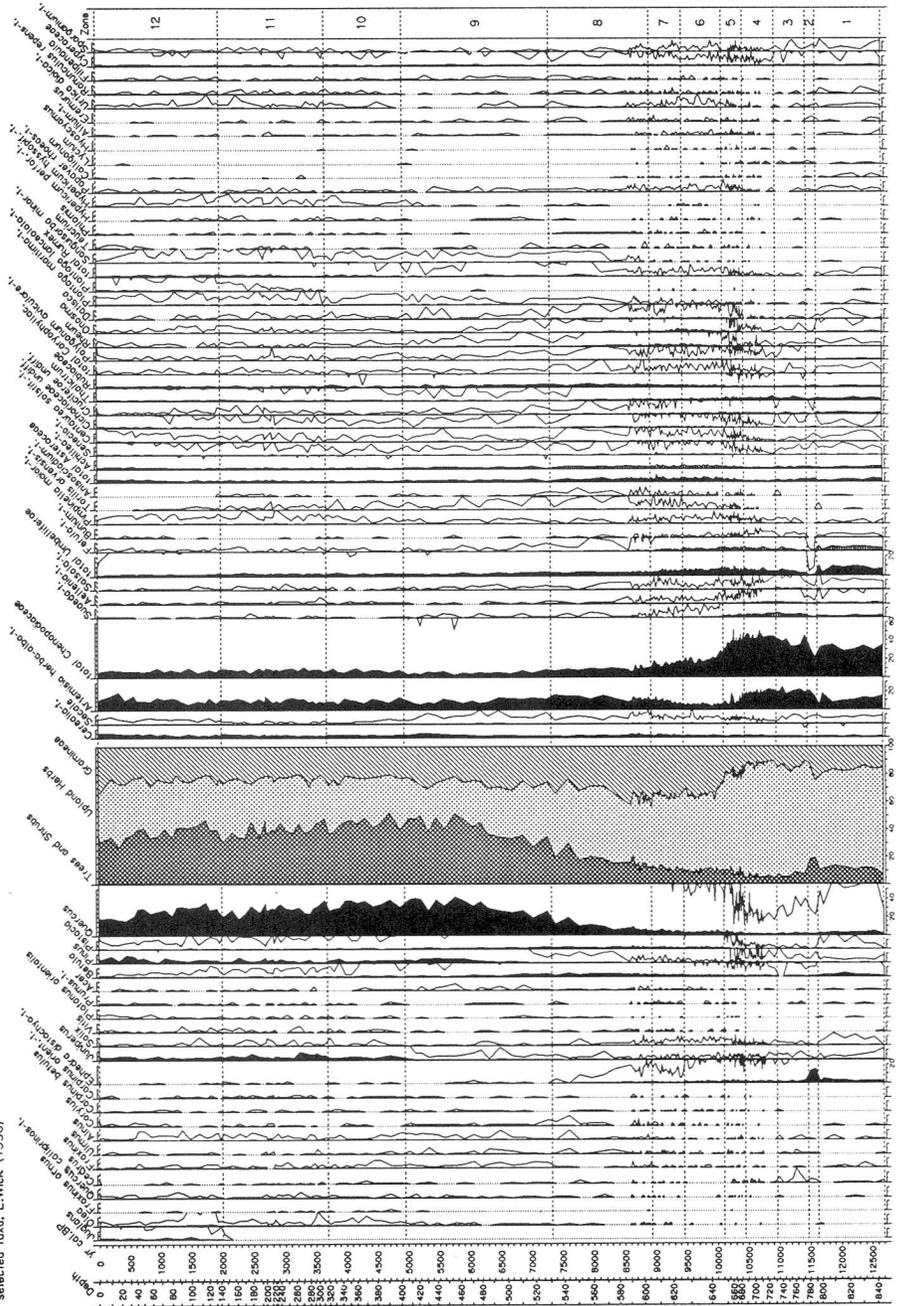
Das in Kap. 6 diskutierte Pollendiagramm wurde von *L. Wick*, Doktorandin am Paläobotanischen Institut der Universität Bern, im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit neu erstellt (NF-Projekt: Kredit-Nr. 31-42389.94). Es basiert auf dem Kern Van 90-4, welcher mit dem datierten und für die geochemischen Analysen herangezogenen Kern Van 90-10 korreliert ist (Abb. 3.4; S. 17). Eine Publikation, die speziell die Palynologie des Van Sees diskutiert, ist in Vorbereitung (Wick *et al.* in prep.)

Einen Ausschnitt mit der Zusammenstellung der wichtigsten ausgezählten Arten gibt Abb. A.4. Die Kurven der im Text diskutierten Spezies wurden diesem Diagramm entnommen, digitalisiert und für eine Darstellung vergleichbar derjenigen der geochemischen Analyseergebnisse umgezeichnet.

A.4.11 Archivierung der Originaldaten

Der Umfang der im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Meßdaten ist zu groß, um sinnvoll, tabellarisch in einem Anhang aufgeführt werden zu können. Alle Rohdaten sind in der Datenbank der Umweltphysik der EAWAG, Überlandstraße 133, 8600 Dübendorf, CH abgelegt. Auf Anfrage können die Daten von dort, oder direkt vom Autor in elektronischer Form oder als Papierausdruck bezogen werden.

VAN 90-4
 selected for. L.Wick (1996)



Literaturverzeichnis

- Aeschbach-Hertig, W., R. Kipfer, M. Hofer, D.M. Imboden, R. Wieler and P. Signer, 1996. Quantification of gas fluxes from the subcontinental mantle: The example of Laacher See, a maar lake in Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60**: 31-41.
- Alley, R.B., D.A. Meese, C.A. Shuman, A.J. Gow, K.C. Taylor, P.M. Grootes, J.W.C. White, M. Ram, E.D. Waddington, P.A. Mayewski and G.A. Zielinski, 1993. Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event. *Nature*. **362**: 527-529.
- Ammann, B., 1989. Response times in bio- and isotope-stratigraphies to Late Glacial climatic shifts - an example from lake deposits. *Eclogae geol. Helv.* **82**: 183-190.
- Ammann, B. and A.F. Lotter, 1989. Late-Glacial radiocarbon- and palynostratigraphy on the Swiss Plateau. *Boreas*. **18**: 109-126.
- Anderson, D.M. and R.S. Webb, 1994. Ice-age tropics revisited. *Nature*. **367**: 23-24.
- Anderson, L.W., 1978. Cirque glacier erosion rates and characteristics of Neoglacial tills, Panngirtung Fjord area, Baffin Island, N.W.T., Canada. *Arctic Alp. Res.* **10**: 749-760.
- Anonymous, 1990. Ein See wie das Urmeer. *Geo*. 149.
- Aravena, R., B.G. Warner, G.M. MacDonald and K.I. Hanf, 1992. Carbon isotope composition of lake sediments in relation to lake productivity and radiocarbon dating. *Quaternary Research*. **37**: 333-345.
- Ardel, A., 1938. Au sujet des variations du niveau du lac de Van durant la période quaternaire. In: T. Crciga (ed.). *Travaux de la Section*. Leiden. 261-269.
- Barnola, J.M., D. Raynaud, Y.S. Korotkevich and C. Lorius, 1987. Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. *Nature*. **329**: 408-414.
- Baruch, U. and S. Bottema, 1991. Palynological evidence for climatic changes in the Levant ca. 17,000 - 9,000 BP. In: O. Bar-Yosef and F.R. Valla (ed.). *The Natufian culture in the Levant*. Ann Arbor, Michigan, Prehistory Press. 11-20.
- Beck, J.W., R.L. Edwards, E. Ito, F.W. Taylor, J. Recy, F. Rougerie, P. Joannot and C. Henin, 1992. Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*. **257**: 644-647.
- Becker, B. and B. Kromer, 1986. Extension of the Holocene dendrochronology by the Preboreal pine series, 8800 to 10,100 BP. *Radiocarbon*. **28**: 961-967.
- Becker, B., B. Kromer and P. Trimborn, 1991. A stable-isotope tree-ring time scale of the Late Glacial/Holocene boundary. *Nature*. **353**: 647-649.
- Beer, J., U. Siegenthaler, G. Bonani, R.C. Finkel, H. Oeschger, M. Suter and W. Wölfli, 1988. Information on past solar activity and geomagnetism from ¹⁰Be in the Camp Century ice core. *Nature*. **331**: 675-679.
- Behbehani, A.R., 1987. Sedimentations- und Klimageschichte des Spät- und Postglazials im Bereich der nördlichen Kalkalpen (salzkammergutseen, Österreich). *Göttinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie*. **34**:
- Behrens, A., 1965. *Die zweihundertjährige Luftdruckreihe von Mailand 1763-1962*. Universität Zürich. 91.
- Berger, A.L., 1977. Support for the astronomical theory of climatic change. *Nature*. **269**: 44-45.
- Berger, W.H. and L.D. Labeyrie, 1987. Abrupt climatic change - an introduction. In: W.H.

- Berger and L.D. Labeyrie (ed.). *Abrupt Climatic Change - Evidence and Implications*. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company. 3-22.
- Bird, M.I., P. Giresse and A.R. Chivas, 1994. Effect of forest and savanna vegetation on the carbon -isotope composition of sediments from Sanaga River, Cameroon. *Limnol. Oceanogr.* **39**: 1845-1854.
- Birkeland, B.J., 1949. *Old Meteorological Observations at Trondheim. Atmospheric pressure and temperature during 185 years*. Geofysiske Publikasjoner. Oslo, Grondahl & Sons Boktrykkeri.
- Björk, S., P. Sandgren and B. Holmquist, 1987. A magnetostratigraphic comparison between ¹⁴C years and varve years during the late Weichselian, indicating significant differences between the time scales. *J. Quat. Sci.* **2**: 133-140.
- Bloesch, J. and R.D. Evans, 1982. Lead-210 dating of sediments compared with accumulation rates estimated by natural markers and measured with sediment traps. *Hydrobiologia.* **92**: 579-586.
- Bobek, H., 1938. Forschungen im zentralkurdischen Hochgebirge zwischen Van- und Urmia-See (Südost-Anatolien und West-Azerbaican). *PGM.* **84**: 152-228.
- Bobek, H., 1940. Die gegenwärtige und eiszeitliche Vergletscherung im Zentralkurdischen Hochgebirge (Osttaurus, Ostanatolien). *Zeitschrift für Gletscherkunde.* **27**: 50-87.
- Bogen, J., 1988. A monitoring programme of sediment transport in Norwegian rivers. *IAHS Publ.* **174**: 149-159.
- Bolin, B., 1960. On exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the sea. *Tellus.* **1960**: 274-281.
- Bonani, G., J. Beer, H. Hofmann, H.A. Synal, M. Suter, W. Wölfli, C. Pfeleiderer, C. Junghans and K.O. Münnich, 1987. Fractionation, precision and accuracy in ¹⁴C and ¹³C measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* **B29**: 87-90.
- Bond, G.C., 1995. Climate and the conveyor. *Nature.* **377**: 383-384.
- Bottinga, Y., 1968. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbondioxide-water. *J. Phys. Chem.* **72**: 800-808.
- Boulton, G.S., 1979. Processes of glacier erosion on different substrata. *J. Glaciology.* **23**: 15-38.
- Bradley, S.B., 1989. *Global changes of the past*. Boulder, Colorado, UCAR/Office for Interdisciplinary Earth Studies.
- Broecker, W.S., 1995. Cooling the tropics. *Nature.* **376**: 212-213.
- Broecker, W. and T.H. Peng, 1982. *Tracers in the Sea*. New York, Eldigo Press, Lamont-Doherty Geological Observatory.
- Broecker, W.S. and D.H. Denton, 1989. The role of ocean-atmosphere reorganisations in glacial cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **53**: 2465-2501.
- Bryson, R.A. and R.U. Bryson, 1994. High resolution simulations of regional holocene climate: North Africa, the Northwestern United States and the Near East. *Paper Draft (NATO ARW)*.
- Burton, A.B. and L.M. Walter, 1991. The effects of P_{CO2} and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and MgCl₂-CaCl₂ solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **55**: 777-785.
- Bush, P.R., 1987. *The formation of magnesite in the coastal plain sediments of Abu Dhabi, United Arab Emirates*. Conf. Quatern. Sed. Arab. Gulf and Mesopotam. Reg., 7.-12.2.87.

- Campo, E.V. and F. Gasse, 1993. Pollen and diatom-inferred climatic and hydrological changes in Sumxi Co Basin (Western Tibet) since 13.000 yr B.P. *Quaternary Research*. **39**: 300-313.
- Carpenter, R., 1966. *Discontinuity in Greek Civilisation*. Cambridge, Cambridge University Press.
- Casanova, J. and C. Hillaire-Marcel, 1993. Carbon and Oxygen Isotopes in African Lacustrine Stromatolites: Paleohydrological Interpretation. *Geophysical Monograph*. **78**: 123-133.
- Castagnoli, G.C., A. Albrecht, J. Beer, G. Bonino, C. Shen, E. Callegari, C. Taricco, B. Ditrach-Hannen, P. Kubik, M. Suter and G.M. Zhu, 1995. Evidence for enhanced ^{10}Be deposition in Mediterranean sediments 35 kyr BP. *Geophysical Research Letters*. **22**: 707-710.
- Cerling, T.E., 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*. **71**: 229-240.
- Chappellaz, J., T. Blunier, D. Raynaud, J.M. Barnola, J. Schwander and B. Stauffer, 1993. Synchronous change in atmospheric CH_4 and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature*. **366**: 443-445.
- Charles, C.D., D. Rind, J. Jouzel, R.D. Koster and R.G. Fairbanks, 1994. Glacial-interglacial changes in moisture sources for greenland: Influences on the ice core record of climate. *Science*. **263**: 508-511.
- Charlton, M.N. and D.R.S. Lean, 1987. Sedimentation, resuspension and oxygen depletion in Lake Erie (1979). *J. Great Lakes Res.* **13**: 709-723.
- Chivas, A.R., P. De Decker, J.A. Cali, A. Chapman, E. Kiss and J.M.G. Shelley, 1993. Coupled stable-isotope and trace-element measurements of lacustrine carbonates as paleoclimatic indicators. In: P.K. Swart, K.C. Lohmann, J.A. McKenzie and S. Savin (ed.). *Climate change in continental isotopic records*. Washington, USA, American Geophysical Union. 113-122.
- Chivas, A.R., P. De Deckker and J.M. Shelley, 1986. Magnesium and strontium in non-marine ostracod shells as indicators of paleosalinity and paleotemperature. *Hydrobiologia*. **143**: 135-142.
- Chivas, A.R., P. De Deckker and J.M.G. Shelley, 1985. Strontium content of ostracods indicates lacustrine paleosalinity. *Nature*. **316**: 251-253.
- Chondrogianni, C., 1992. *Stabile Kohlenstoffisotope in hochproduktiven Litoralflächen des Bodensees - Indikation für die Kopplung physikalischer, biologischer und geochemischer Prozesse im Kohlenstoff-Kreislauf*. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen. Heidelberg, Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Heidelberg.
- Christ, C.L. and P.B. Hostetler, 1970. Studies in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (II): The activity-product constant of magnesite. *Amer. J. Sci.* **268**: 439-453.
- Church, M. and O. Slaymaker, 1989. Disequilibrium of Holocene sediment yield in glaciated British Columbia. *Nature*. **337**: 452-454.
- CLIMAP, 1981. *Seasonal reconstructions of the earth's surface at the Last Glacial Maximum*. GSA Map and Chart Series MC-36. Boulder, Colorado, Geological Society of America.
- COHMAP, 1988. Climatic changes of the last 18,000 years: Observations and model simulations. *Science*. **241**: 1043-1052.
- Courty, M.-A., 1994. *The scenario of environmental degradation in Tell Leilan region (NE Syria) during the late third millennium abrupt climate change*. NATO ARW on Third Millennium BC abrupt climate change and old world social collapse. abstract volume.

- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **12**: 133-149.
- Craig, H. and L.I. Gordon, 1965. *Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere*. Conference on stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. 9-130.
- Curtis, J.H. and D.A. Hodell, 1993. An Isotopic and trace element study of ostracods from Lake Miragoane, Haiti: A 10.500 year record of paleosalinity and paleotemperature changes in the Caribbean. In: P.K. Swart, K.C. Lohmann, J.A. McKenzie and S. Savin (ed.). *Climate change in continental isotopic records*. Washington, USA, American Geophysical Union. 135-152.
- Damon, P.E. and R.E. Sternberg, 1989. Global production and decay of radiocarbon. *Radio-carbon.* **31**: 697-703.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus.* **16**: 436-468.
- Dansgaard, W., 1987. Ice core evidence of abrupt climatic change. In: W.H. Berger and L.D. Labeyrie (ed.). *Abrupt Climatic Change*. Dordrecht, Reidel. 223-233.
- Dansgaard, W., H.B. Clausen, N. Gundestrup, C.U. Hammer, S.E. Johnsen, P.M. Kristindottir and N. Reeh, 1982. A new Greenland deep ice core. *Science.* **218**: 1273-1277.
- Dansgaard, W., S.J. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, C.U. Hammer, C.S. Hvidberg, J.P. Steffensen, A.E. Sveinbjörndottir, J. Jouzel and G. Bond, 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature.* **364**: 218-220.
- Dansgaard, W., J.W.C. White and S.J. Johnsen, 1989. The abrupt termination of the Younger Dryas climate event. *Nature.* **339**: 532-534.
- Davison, W., C. Woof and E. Rigg, 1982. The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurement of fluxes using sediment traps. *Limnol. Oceanogr.* **27**: 987-1003.
- Davison, W., 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews.* **34**: 119-163.
- De Geer, G., 1910. *A geochronology of the last 12000 years*. XI. International Geological Congress CR I. 241-253.
- Dean, W.E., 1993. Physical properties, mineralogy, and geochemistry of Holocene varved sediments from Elk Lake, Minnesota. In: J.P. Bradbury and W.E. Dean (ed.). *Elk Lake, Minnesota: Evidence for rapid climate change in North-Central United States: Boulder, Colorado*. Denver, Geological Society of America. Special Paper. 135-157.
- Dean, W.E. and R.Y. Anderson, 1974. Application of some correlation coefficient techniques to time-series analyses. *Mathematical Geology.* **6**: 363-372.
- Degens, E.T. and F. Kurtman, 1978. *The Geology of Lake Van*. Ankara, MTA Press.
- Degens, E.T., H.K. Wong, S. Kempe and F. Kurtman, 1984. A Geological study of Lake Van, Eastern Turkey. *Geologische Rundschau.* **73**: 701-734.
- Deines, P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz and J.C. Fontes (ed.). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1: The Terrestrial Environment A*. Elsevier. 329-406.
- Denton, G.H. and C.H. Hendy, 1994. Younger Dryas age advance of Franz Josef Glacier in the southern alps of New Zealand. *Science.* **264**: 1434-1437.
- Denton, G.H. and W. Karlen, 1973. Holocene Climatic Variations - Their Pattern and Possible Cause. *Quaternary Research.* **3**: 155-205.

- Dieren van, W., 1995. *Mit der Natur rechnen. Der neue Club-of-Rome-Bericht*. Basel, Boston, Berlin, Birkhäuser.
- Dincer, T., 1968. The use of oxygen 18 and deuterium concentrations in the water balance of lakes. *Water Resources Research*. **4**: 1289-1307.
- Edwards, R.L., J.W. Beck, G.S. Burr, D.J. Donahue, J.M.A. Chappell, A.L. Bloom, E.R.M. Druffel and F.W. Taylor, 1993. A large drop in atmospheric $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ and reduced melting in the Younger Dryas, documented with ^{230}Th ages of corals. *Science*. **260**: 962-968.
- Eicher, U. and U. Siegenthaler, 1976. Palynological and oxygen isotope investigations on Late-Glacial sediment cores from Swiss lakes. *Boreas*. **5**: 109-117.
- Emiliani, C., 1955. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*. **63**: 538-578.
- Emrich, K., D.H. Ehalt and J.C. Vogel, 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Plan. Sci. Letters*. **8**: 363-371.
- Epstein, S., R. Buchsbaum, H.A. Lowenstam and H.C. Urey, 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Analytical Chemistry. Geol. Soc. America*. **64**: 1315-1326.
- Farquhar, G.D. and L. Lloyd, 1993. Carbon and oxygen isotope effects in the exchange of carbon dioxide between terrestrial plants and the atmosphere. In: J.R. Ehrlinger, A.E. Hall and G.D. Farquhar (ed.). *Stable isotopes and plant carbon-water relations*. San Diego, Boston, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, Academic Press, Inc. 47-71.
- Firbas, F., 1949. *Spät- und nacheiszeitliche Waldgeschichte Mitteleuropas nördlich der Alpen*. Jena, Fischer.
- Fischer, A., 1996. *Isotopengeochemische Untersuchungen ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) im Wasser und an den Sedimenten des Soppensee (Kt. Luzern, Schweiz): Das Klima und die Entwicklungsgeschichte des Sees seit dem Spätglazial*. Diss. ETH Zürich, in prep.
- Fischer, A. and J.A. McKenzie, 1996. Late Glacial to Early Holocene paleoclimatic record in central Europe: A stable isotope study in lake carbonates from Soppensee, Central Switzerland - Preliminary results.
- Fontes, J.C., F. Melieres, E. Gibert, L. Qing and F. Gasse, 1994. Stable isotope and radiocarbon balances of two Tibetan lakes (Sumxi Co, Longmu Co) from 13.000 B.P. *Quaternary Science Reviews*. **12**: 875-887.
- Friedli, H., H. Lotscher, H. Oeschger, U. Siegenthaler and B. Stauffer, 1986. Ice core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature*. **324**: 237-128.
- Friedman, I. and J.R. O'Neil, 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *United States Geological Survey, Professional Paper*. Data of Geochemistry, 6th Edition: 440-KK.
- Froedin, J., 1937. La morphologie de la Turquie Sud-Est. *GA*. **19**: 1-29.
- Füchtbauer, H. and D.K. Richter, 1988. Karbonate. In: H. Füchtbauer (ed.). *Sedimente und Sedimentgesteine*. Stuttgart, Schweizerbart. 233-434.
- Galimov, E.M., 1966. Isotopic carbon composition of CO_2 in the soil. *Geokhimiya*. **9**: 1110.
- Gasse, F. and J.C. Fontes, 1992. Climatic changes in northwest Africa during the last deglaciation (16-7 ka BP). In: E. Bard and W.S. Broecker (ed.). *The last deglaciation: Absolute and radiocarbon chronologies*. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag. 295-325.
- Gasse, F., J.C. Fontes, J.C. Plaziat, P. Carbonel, I. Kacsarska, P. De Deckker, I. Soulie-Marsche, Y. Callot and P. Dupeuble, 1987. Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from North Sahara. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **60**: 1-46.

- Gat, J.R., 1980. The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: P. Fritz and J.C. Fontes (ed.). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Vol. 1: The Terrestrial Environment A*. Elsevier. 21-47.
- Gat, J.R., 1995. Stable isotopes and the water balance of fresh and saline lakes. In: A. Lerman, D.M. Imboden and J.R. Gat (ed.). *Physics and chemistry of lakes*. Heidelberg, Berlin, New York, Springer Verlag. 139-166.
- Gat, J.R. and C. Bowser, 1991. The heavy isotope enrichment of water in coupled evaporative systems. *Stable Isotope Geochemistry*. 3: 159-168.
- Gat, J.R., C.J. Bowser and C. Kendall, 1994. The contribution of evaporation from the Great Lakes to the continental atmosphere: estimate based on stable isotope data. *Geophysical Research Letters*. 21: 557-560.
- Gat, J.R. and M. Magaritz, 1980. Climatic variations in the Eastern Mediterranean Sea area. *Naturwissenschaften*. 67: 80-87.
- Gennet, J.A. and E.L. Grossman, 1986. Oxygen and carbon isotope trends in a Late Glacial-Holocene pollen site in Wyoming, USA. *Geographie Physique et Quaternaire*. 40: 161-169.
- Gerasimenko, N., 1994. *Environmental and climatic changes between 3 and 5 kyr PB in eastern Ukraine*. NATO ARW on Third Millenium BC abrupt climate change and old world social collapse. *abstract volume*.
- Golterman, H.L., 1984. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22: 23-59.
- Gonfiantini, R., 1986. Environmental isotopes in lake studies. In: P. Fritz and J.C. Fontes (ed.). *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, Elsevier. 113-163.
- Goslar, T., 1993. Varve chronology of the Late Glacial and early Holocene parts of laminated sediments of the lake Gosciąz. Note added in proof. *Polish Botanical Studies, Guidebook. Series 8*: 826-832.
- Goslar, T., M. Arnold, E. Bard, T. Kuc, M.F. Pazdur, M. Ralska-Jasiewiczowa, K. Rozanski, N. Tisnerat, A. Walanus, B. Wicik and K. Wieckowski, 1995. High concentration of atmospheric ^{14}C during the Younger Dryas cold episode. *Nature*. 377: 414-417.
- Goslar, T., M. Ralska-Jasiewiczowa, K. Rózánski, M. Arnold, E. Bard, B. Van Geel, M.F. Pazdur, K. Szeroczyńska, B. Wicik, K. Wieckowski and A. Walanus, 1993. High-resolution lacustrine record of the Late Glacial/Holocene Transition in Central Europe. *Quat. Sci. Rev.* 12: 287-294.
- Grafenstein von, U., H. Erlenkeuser, J. Müller and A. Kleinmann-Eisenmann, 1992. Oxygen isotope records of benthic ostracods in Bavarian lake sediments. *Naturwissenschaften*. 79: 145-152.
- GRIP, 1993. Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core. *Nature*. 364: 203-207.
- Gunten von, H.R., M. Sturm, H.N. Erten, E. Rössler and F. Wegmüller, 1987. Sedimentation rates in central lake Constance determined with ^{210}Pb and ^{137}Cs . *Schw. Z. Hydrol.* 49: 275-283.
- Hajdas, I., 1993. *Extension of the Radiocarbon Calibration Curve by AMS Dating of Laminated Sediments of Lake Soppen and Holzmaar*. Diss. ETH Zürich, Nr. 10157. 147.
- Hajdas, I., S.D. Ivy, J. Beer, G. Bonani, D. Imboden, A.F. Lotter, M. Sturm and M. Suter, 1993. AMS radiocarbon dating and varve chronology of lake Soppensee: 6000 to 12 000

- ^{14}C years BP. *Climate Dynamics*. **9**: 107-116.
- Hajdas, I., B. Zolitschka, S.D. Ivy-Ochs, J. Beer, G. Bonani, S.A.G. Leroy, J.W. Negendank, M. Ramarth and M. Suter, 1995. AMS radiocarbon dating of annually laminated sediments from Lake Holzmaar, Germany. *Quaternary Science Reviews*. **14**: 137-143.
- Hallet, B., 1979. A theoretical model of glacial abrasion. *J. Glaciology*. **31**: 108-114.
- Hamilton-Taylor, J. and E.B. Morris, 1985. The dynamics of iron and manganese in the surface sediments of a seasonally anoxic lake. *Arch. Hydrobiol.* **72**: 135-165.
- Hammarlund, D. and G. Lemdahl, 1994. A Late Weichselian stable isotope stratigraphy compared with biostratigraphical data: a case Study from southern Sweden. *Journal of Quaternary Science*. **9**: 13-31.
- Hanselmann, K., 1989. Rezente Seesedimente. Lebensräume für Mikroorganismen. *Die Geowissenschaften*. **7**: 98-112.
- Hanselmann, K.W., M. Lazaretti, H. Brandl and R. Bachofen, 1992. Mikrobiell regulierte Eisenrücklösung, gekoppelt mit Nährstoffzyklisierung in Sedimenten des Ceresio (Lago di Lugano). 2. Zwischenbericht.
- Hauenstein, J., 1994. *Herstellung von mikrogramm-grossen Kohlenstoffproben für die Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes sowie Untersuchung von fossilen Pollen und polarem Gletschereis*. Physik. Diss. Universität Bern. 140.
- Hays, J.D., J. Imbrie and N.J. Shackleton, 1976. *Science*. **194**: 1121-1132.
- Hefter, J., V. Thiel, A. Jenisch, U. Gallig, S. Kempe and W. Michaelis, 1993. Biomarker indications for microbial contributions to recent and late Jurassic carbonate deposits. *submitted to Fazies*.
- Heinrichs, H. and A.G. Herrmann, 1990. *Praktikum der analytischen Geochemie*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag.
- Hillarie-Marcel, C. and J. Casanova, 1987. Isotopic hydrology of the Magadi (Kenya)-Natron (Tanzania) basin during the Late Quaternary. *Paleogeographie, Paleoclimatology, Paleoecology*. **58**: 155-181.
- Hilton, J., G.J. Long, J.S. Chapman and J.P. Lishman, 1986. Iron mineralogy of sediments. A Mossbauer study. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **50**: 2147-2151.
- Hoefs, J., 1980. *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.
- Hollander, D.J., 1989. *Carbon and Nitrogen Isotopic Cycling and Organic Geochemistry of Eutrophic Lake Greifen: implications for preservation and accumulation of ancient organic carbon-rich sediments*. Mitteilungen aus dem Geologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule und der Universität Zürich, Neue Folge, Nr. 279.
- Hollander, D.J. and J.A. McKenzie, 1991. CO_2 control on carbon-isotope fractionation during aqueous photosyntheses: Apaleo- pCO_2 barometer. *Geology*. **19**: 929-932.
- Hoover, T.E. and D.C. Berkshire, 1969. Effects of hydration on carbon dioxide exchange across an air-water interface. *Journal of Geophysical Research*. **74**: 456-464.
- Imboden, D.M., 1994. *Einführung in die Physik aquatischer Systeme*. Vorlesungsskript. Zürich, Umweltp Physik ETH.
- Inoue, H. and Y. Sugimura, 1985. Carbon isotopic fractionation during CO_2 exchange process between air and sea water under equilibrium and kinetic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **49**: 2453-2460.

- Irion, G., 1973. Die anatolischen Salzseen, ihr Chemismus und die Entstehung ihrer chemischen Elemente. *Archiv für Hydrobiologie*. **71**: 517-557.
- Issar, A.S., 1995. Climatic Change and the History of the Middle East. *American Scientist*. **83**: 350-355.
- Jasmund, K. and G.H. Lagaly, 1993. *Tone und Tonminerale: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt, Steinkopff.
- Javoy, M. and F. Pineau, 1991. The volatile record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: Chemical and isotopic compositions of gas trapped in the vesicles. *Earth Planet. Sc. Lett.* **107**: 598-611.
- Johnsen, S.J., H.B. Clausen, W. Dansgaard, K. Fuhrer, N. Gundestrup, C.U. Hammer, P. Iversen, J. Jouzel, B. Stauffer and J.P. Steffensen, 1992. Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature*. **359**: 311-313.
- Jones, B.F. and C.J. Bowser, 1978. The mineralogy and related chemistry of lake sediments. In: A. Lerman (ed.). *Lakes. Chemistry, Geology, Physics*. New York, Heidelberg, Berlin, Springer Verlag. 179-236.
- Jouzel, J., C. Lorius, S. Johnsen and P. Grootes, 1994. Climate instabilities: Greenland and Antarctic records. *C.R. Acad. Sci. Paris*. **II**: 65-77.
- Katz, A., 1973. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90°C and one atmosphere. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. **37**: 1563-1586.
- Keeling, C.D., W.G. Mook and P.T. Tans, 1979. Recent trends in the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric carbon dioxide. *Nature*. **277**: 121-122.
- Keigwin, L.D., 1995. The North Pacific through the millennia. *Nature*. **377**: 485-486.
- Kelts, K. and K.J. Hsü, 1978. Freshwater carbonate sedimentation. In: A. Lerman (ed.). *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*. New York, Springer-Verlag. 295-323.
- Kelts, K., U. Briegel, K. Ghilardi and K. Hsü, 1986. The limnology-ETH coring system. *Schweiz. Z. Hydrol.* **48**: 104-115.
- Kelts, K. and M. Talbot, 1990. Lacustrine carbonates as geochemical archives of environmental change and biotic/abiotic interactions. In: M. Tilzer and C. Serruya (ed.). *Large Lakes. Ecological structure and function*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag. 288-311.
- Kempe, S., 1990. Der Ur-Ozean: Ein Sodameer. *Bild der Wissenschaften*. **Sep.**: 130-133.
- Kempe, S. and E.T. Degens, 1978. Lake Van varve record: The past 10420 years. In: E.T. Degens and F. Kurtman (ed.). *Geology of Lake Van*. Ankara, MTA Press.
- Kempe, S. and E.T. Degens, 1979. Varves in the Black Sea and in Lake Van (Turkey). In: C. Schlüchter (ed.). *Moraines and Varves*. Rotterdam, A.A. Balkema. 300-308.
- Kempe, S., J. Kazmierczak, G. Landmann, T. Konuk, A. Reimer and A. Lipp, 1991. Largest known mikrobialites discovered in Lake Van, Turkey. *Nature*. **349**: 605-608.
- Kempe, S. and T.F. Konuk, 1990. Berichte zur 3. Internationalen Van See Expedition 7. Juni bis 6. Juli 1990. *DFG Fahrtbericht*. **57**.
- Kempe, S., G. Landmann and A. Reimer, 1992. *Sediments of Lake Van, Eastern Anatolya*. Amer. Geophys. fall Meeting. 206.
- Kempe, S., G. Landmann and A. Reimer, 1992. Van See: Isotopenmessungen am Wasser, gelösten Karbonat, Sedimenten und Mikrobialiten. *DFG Projekt Wo 395/2-1 bis2-4, Abschlußbericht*.
- Kempe, S. and A. Reimer, 1990. Lake Van: first nutrient results. *SALINET*. **4**: 31-33.

- Khoo, F., E.T. Degens and A. Lambert, 1978. Geochemistry of Lake Van sediments. In: E.T. Degens and F. Kurtman (ed.). *The Geology of Lake Van*. Ankara, The Mineral research and Exploration Institute of Turkey. 81-91.
- Kinsman, D.J.J. and H.D. Holland, 1969. The co-precipitation of cations with CaCO_3 -IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **33**: 1-17.
- Kipfer, R., W. Aeschbach-Hertig, H. Baur, M. Hofer and D. Imboden, 1993. Helium aus dem Erdmantel als Schlüssel zum Verständnis der Tiefenwassererneuerung im Van See oder die geochemischen Grenzen der ^3H - ^3He -Methode. In: H.K. Wong (ed.). *Abschlußbericht DFG Projekt Wo 395/2-1 bis 2-4*. Hamburg. 18.
- Kipfer, R., A.-H. W., H. Baur, M. Hofer, D.M. Imboden and P. Signer, 1994. Injection of mantle type helium into Lake Van (Turkey): the clue for quantifying deep water renewal. *Earth and Planetary Science Letter*. **125**: 357-370.
- Kirkby, J.M. and R.P.C. Morgan, 1980. *Soil erosion*. Publication of the British geomorphological research group. Chichester, Wiley.
- Klaer, W., 1965. Geomorphologische Untersuchungen in den Randgebirgen des Van See (Ostanatolien). *ZG, N.F.* **9**: 346-355.
- Klug, H.P. and L.E. Alexander, 1954. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York, Wiley.
- Kromer, B. and B. Becker, 1992. Tree-ring ^{14}C calibration at 10,000 B.P. In: E. Bard and W.S. Broecker (ed.). *The Last Deglaciation: Radiocarbon and Absolute Chronologies*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag. 3-11.
- Kromer, B. and B. Becker, 1993. German oak and pine ^{14}C calibration, 7200 BC to 9400 BC. *Radiocarbon*. **35**: 125-135.
- Kroopnick, P., 1980. Isotopic fractionation during oxygen consumption and carbonate dissolution within the north Atlantik deep water. *Earth and Planetary Science Letters*. **49**: 485-498.
- Kuniholm, P.I., 1990. Archaeological evidence and non-evidence for climatic change. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **330**: 645-655.
- Kunz, B., 1983. *Heterogene Nukleierung und Kristallwachstum von CaCO_3 (Calcit) in natürlichen Gewässern*. Chemie EAWAG. 160.
- Kunz, B. and W. Stumm, 1984. Kinetik der Bildung und des Wachstums von Calciumcarbonat. *Vom Wasser*. **62**: 279-293.
- Kurtman, F., M.F. Akkus and A. Gedik, 1978. The geology and the oil potential of the Mus-Van region. In: E.T. Degens and F. Kurtman (ed.). *The geology of Lake Van*. Ankara, The Mineral Research and Exploration Institute of Turkey. 124-133.
- Kutzbach, J.E. and F.A. Street-Perrot, 1985. Milancovitch forcing of fluctuations in the level of tropical lakes from 18 to 0 kyr B.P. *Nature*. **317**: 130-134.
- Kutzbach, J.E. and T. Webb III, 1993. Conceptual Basis for Understanding Late-Quaternary Climates. In: H.E. Wright Jr., J.E. Kutzbach, T. Webb III, W.F. Ruddiman, F.A. Street-Perrott and P.J. Bartlein (ed.). *Global Climates since the Last Glacial Maximum*. Minneapolis, University of Minnesota Press. 5-11.
- La Fontaine, C.V., R.A. Bryson and W.M. Wendland, 1990. Airstream reargions of North Africa and the Mediterranean. *Jour. Climate*. **3**: 366-372.

- Laczko, E., 1988. *Abbau von planktischem Detritus in Sedimenten voralpiner Seen: Dynamik der beteiligten Mikroorganismen und Kinetik des biokatalysierten Phosphoraustausches*. EAWAG News. 203.
- Lahann, R.W. and R.M. Siebert, 1982. A kinetic model for distribution coefficients and application to Mg-calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **46**: 2229-2237.
- Landmann, G., A. Reimer and S. Kempe, 1992. Sedimentologie und Warvenchronologie des Van Sees. In: S. Kempe (ed.). *Abschlußbericht DFG Projekt Wo 395/2-1 bis 2-4*. Hamburg, Selbstverlag.
- Landmann, G., A. Reimer, G. Lemcke and S. Kempe, 1996. Dating Late Glacial abrupt Climate Change in the 14570 years long continuous varve record of Lake Van/Turkey. *Paläo* **3**. in press.:
- LaZerte, B.D., 19883. Stable carbon isotope ratios: Implications for the source of sediment carbon and for phytoplankton carbon assimilation in lake Memphremagog, Quebec. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40**: 1658-1666.
- Le Strange, G., 1966. *The lands of Eastern Caliphate*. London,
- Lebo, M.E., J.E. Reuter and P.A. Meyers, 1994. Historical changes in sediments of Pyramid Lake, Nevada, USA: consequences of changes in the water balance of a terminal desert lake. *Journal of Paleolimnology*. **12**: 87-101.
- Lee, C., J.A. McKenzie and M. Sturm, 1987. Carbon isotope fractionation and changes in the flux and composition of particulate matter resulting from biological activity during a sediment trap experiment in Lake Greifen, Switzerland. *Limnol. Oceanogr.* **32**: 83-96.
- Leemann, A., 1993. *Rhythmite in alpinen Vorgletscherseen - Warvenstratigraphie und Aufzeichnung von Klimaveränderungen*. Diss. ETH. **10386**: 1-129.
- Lemcke, G., 1992. *Ablagerungen aus Extremereignissen als Zeitmarken der Sedimentationsgeschichte im Becken von Vitznau/Weggis (Vierwaldstättersee, Schweiz)*. Diplom Umweltgeologie der Univ. Göttingen (BRD). 154.
- Lemcke, G. and M. Sturm, 1996. $\delta^{18}\text{O}$ and trace element measurements as proxy for a reconstruction of lake level changes at Lake Van (Turkey) between 14720 and today. *NATO ARW 1992 Kemer (Türkei)*, in press.
- Leuenberger, M., U. Siegenthaler and C.C. Langway, 1992. Carbon isotope composition of atmospheric CO_2 during the last ice age from an Antarctic ice core. *Nature*. **357**: 488-490.
- Lippmann, F., 1973. *Sedimentary carbonate minerals*. Monogr. Ser. of Theoret. and Experim. Studies. Berlin, Heidelberg, New York, Springer.
- Liss, P.S., 1983. Gas transfer: Experiments and geochemical implications. In: P.S. Liss and W.G.N. Slinn (ed.). *Air-sea exchange of gases and particles*. D. Reidel Publishing Company. 241-298.
- Lotter, A.F., 1989. Evidence of annual layering in Holocene sediments of Soppensee, Switzerland. *Aquatic Sciences*. **51**: 19-30.
- Lotter, A.F., 1991. Absolute dating of the Late-Glacial period in Switzerland using annually laminated sediments. *Quaternary Research*. **35**: 321-330.
- Lotter, A.F., B. Amman, J. Beer, I. Hajdas and M. Sturm, 1992. A step towards an absolute time-scale for the Late-Glacial: Annually laminated sediments from Soppensee (Switzerland). In: E. Bard and W.S. Broecker (ed.). *The Last Deglaciation: Radiocarbon and Absolute Chronologies*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag. 45-68.

- Lotter, A.F., H.J.B. Birks and B. Zolitschka, 1995. late-glacial pollen and diatom changes in response to two different environmental perturbations: volcanic eruption and Younger Dryas cooling. *Journal of Paleolimnology*. **14**: 23-47.
- Lotter, A.F., U. Eicher, U. Siegenthaler and H.J.B. Birks, 1992. Late-glacial climatic oscillations as recorded in Swiss lake sediments. *Journal of Quaternary Science*. **7** (3): 187-204.
- Louis, H., 1938. Eiszeitliche Seen in Anatolien. *ZGEB*. 267-285.
- Lukasczyk, C.E., 1994. ¹³Chlor im Grönlandeis. Diss. ETH Zürich. Nr. **10688**. 274.
- MacDonald, G.M., R.P. Beukens and W.E. Kieser, 1991. Radiocarbon dating of limnic sediments: a comparative analysis and discussion. *Ecology*. **72**: 1150-1155.
- Magaritz, M. and G.A. Goodfriend, 1987. Movement of the desert boundary in the levant from latest Pleistocene to early holocene. In: W.H. Berger and L.D. Labeyrie (ed.). *Abrupt climatic change: Evidence and implications*. Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, D. Reidel Publishing Company. 173-183.
- Magny, M., 1993. Solar influences on Holocene climatic changes illustrated by correlations between past lake-level fluctuations and the atmospheric ¹⁴C record. *Quaternary Research*. **40**: 1-9.
- Mangerud, J., S.T. Andersen, B.E. Berglund and J.J. Donner, 1974. Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification. *Boreas*. **3**: 109-128.
- Manley, G., 1953. The mean temperature of central England, 1698-1952. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, London*. **79**: 242-261.
- Manly, F.J., 1994. *Multivariate statistical methods: A primer*. London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, Chapman & Hall.
- Matthes, S., 1987. *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo,
- Mayewski, P.A., L.D. Meeker, S. Whitlow, M.S. Twickler, M.C. Morrison, R.B. Alley, P. Bloomfield and K. Taylor, 1993. The atmosphere during the Younger Dryas. *Science*. **261**: 195-197.
- McConnaughey, T., 1989. ¹³C and ¹⁸O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **53**: 151-162.
- McIntire, W.L., 1963. Trace element partition coefficients - a review of theorie and application to geology. *Geochimica et cosmochimica acta*. **27**: 1209-1264.
- McKenzie, 1993. Pluvial conditions in the eastern Sahara following the penultimate deglaciation: imolications for changes in atmospheric circulation patterns with global warming. *Palaeo*. **103**: 95-105.
- McKenzie, D., 1972. Active tectonics of the Mediterranean region. *JGR*. **30**: 109-185.
- McKenzie, D., 1978. Active tectonics of the Alpine-Himalayan belt: the Aegean and the surrounding regions. *Geophys. J. R. astr. Soc.* **55**: 217-254.
- McKenzie, J.A., 1982. Carbon-13 cycle in Lake Greifen: A model for restricted ocean basins. In: S.O. Schlanger and M. Cita (ed.). *Nature and Origin of Cretaceous Carbon-Rich Facies*. London, Academic Press. 197-208.
- McKenzie, J.A., 1985. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. In: W. Stumm (ed.). *Chemical Processes In Lakes*. John Wiley&Sons. 99-118.
- McKenzie, J.A. and G.P. Eberli, 1987. Indications for abrupt Holocene climatic change: Late Holocene oxygen isotope stratigraphy of the Great Salt Lake, Utha. In: W.H. Berger and L.D. Labeyrie (ed.). *Abrupt climatic change: Evidence and implications*. Dordrecht,

- Boston, Lancaster, Tokyo, D. Reidel Publishing Company. 127-136.
- McKenzie, J.A. and D.J. Hollander, 1993. Oxygen-isotope record in recent carbonate sediments from lake Greifen Switzerland (1750-1986): application of continental isotopic indicator for evaluation of changes in climate and atmospheric circulation pattern. In: P.K. Swart, K.C. Lohmann, J. McKenzie and S. Savin (ed.). *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Washington, American Geophysical Union. 101-111.
- Meese, D.A., A.J. Gow, P. Grootes, P.A. Mayewski, M. Ram, M. Stuiver, K.C. Taylor, E.D. Waddington and G.A. Zielinski, 1994. The accumulation record from GISP2 core as an indicator of climate change throughout the Holocene. *Science*. **266**: 1680-1683.
- Merlivat, L., 1970. Quantitative aspects of the study of water balance in lakes using the Deuterium and Oxygen-18 concentration in water. In: *Isotope Hydrology*. Vienna, IAEA. 89-107.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* **114**: 289-302.
- Meyers, P.A. and R. Ishiwatari, 1993. Lacustrine organic geochemistry - An overview of indicators of organic matter sources and diageneses in lake sediments. *Org. Geochem.* **20**: 867-900.
- Michaelis, J., E. Usdowski and G. Menschel, 1985. Partitioning of ^{13}C and ^{12}C on degassing of CO_2 and the precipitation of calcite: A Reyleigh-type fractionation and a kinetic model. *Am. J. Sci.* **285**: 318-327.
- Mills, G.A. and H.C. Urey, 1940. The kinetics of isotope exchange between carbon dioxide, bicarbonate ion, carbonate ion and water. *J. Am. Chem. Soc.* **62**: 1019.
- Mintzer, I.M., 1992. *Confronting Climate Change. Risks, Implications and Responses*. 382.
- Möller, P., 1986. *Anorganische Geochemie: Eine Einführung*. Heidelberger Taschenbücher. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, Springer Verlag.
- Mook, W.G., 1970. *Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands*. Isotope Hydrology 1970. 163-190.
- Mook, W.G., J.C. Bommerson and S. W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Plan. Sci. Letters*. **22**: 169-176.
- Morse, J.W., 1983. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In: R.J. Reeder (ed.). *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. Virginia, Reviews in Mineralogy. 227-264.
- Morse, J.W. and S. He, 1993. Influences of T, S and P_{CO_2} on the pseudo-homogeneous precipitation of CaCO_3 from seawater: implications for whiting formation. *Marine Chemistry*. **41**: 291-297.
- Mucci, A. and J.W. Morse, 1983. The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **47**: 217-233.
- Mucci, A. and J.W. Morse, 1984. The solubility of calcite in seawater solutions of various magnesium concentration, $I_{\text{T}}=0.697$ m at 25°C and one atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **48**: 815-822.
- Müller, G. and G. Landmann, 1992. Chronologie und Sedimentologie der laminierten glazialen Seesedimente von Güsselsu, Van See. In: S. Kempe (ed.). *Abschlußbericht DFG Projekt Wo 395/2-1 bis 2-4*. Hamburg, Selbstverlag. 21.
- Nesje, A. and M. Kvamme, 1991. Holocene Glacier and climate Variations in western Norway: evidence for early Holocene glacier demise and multiple Neoglacial events.

- Geology*. **19**: 610-612.
- Niessen, F., 1987. *Sedimentologische, geophysikalische und geochemische Untersuchungen zur Entstehung und Ablagerungsgeschichte des Luganersees*. Mitt. Geol. Inst. Eidg. Tech. Hochs. u. Univ. Zürich, Neue Folge. Zürich,
- Niessen, F. and M. Sturm, 1987. Die Sedimente des Baldeggersees ((Schweiz) - Ablagerungs und Eutrophierungsgeschichte während der letzten 100 Jahre. *Arch. Hydrobiol.* **180**: 365-383.
- Nipkow, F., 1921. Vorläufige Mitteilungen über Untersuchungen des Schlammabsatzes im Zürichsee. *Zeitschrift für Hydrologie*. **1**: 100-122.
- O'Brien, S.R., P.A. Mayewski, L.D. Meeker, D.A. Meese, M.S. Twickler and S.I. Whitlow, 1995. Complexity of Holocene Climate as reconstructed from a Greenland ice core. *Science*. **270**: 1962-1964.
- O'Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochem.* **20**: 553-567.
- O'Neil, J.R., R.N. Clayton and T.K. Mayeda, 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* **51**: 5547-5558.
- Oana, S. and E.S. Deevey, 1960. Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. *Am. J. Sci.* **258**: 253-272.
- Ohle, W., 1952. Die hypolimnische Kohlendioxid Akkumulation als produktionsbiologischer Indikator. *Arch. Hydrobiol.* **46**: 196-211.
- Ohle, W., 1962. Der Stoffhaushalt der Seen als Grundlage einer allgemeinen Stoffwechselfeldynamik der Gewässer. *Kieler Meeresforschung*. **18**: 107-120.
- Olsson, I., 1986. Radiometric methods. In: B. Berglund (ed.). *Handbook of Holocene palaeoecology and palaeohydrology*. Chichester, John Wiley & Sons. 273-312.
- Oomori, T., H. Kaneshima and Y. Maezato, 1987. Distribution coefficient of Mg^{2+} ions between calcite and solution at 10-50°C. *Marine Chemistry*. **20**: 327-336.
- Overpeck, J.T., L.C. Peterson, N. Kipp, J. Imbrie and D. Rind, 1989. Climate change in the circum-North Atlantic region during the last deglaciation. *Nature*. **338**: 553-557.
- Palacios-Fest, M.R., A.S. Cohen, J. Ruiz and B. BlanK, 1993. Comparative paleoclimatic interpretations from nonmarine ostracodes using faunal assemblages, trace elements, shell chemistry and stable isotope data. In: (ed.), *Climate change in continental isotopic records*. American Geophysical Union.
- Park, R. and S. Epstein, 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **21**: 110-126.
- Patzelt, G., 1977. Der zeitliche Ablauf und das Ausmass postglazialer Klimaschwankungen in den Alpen. In: B. Frenzel (ed.). *Dendrochronologie und postglaziale Klimaschwankungen in Europa*. Wiesbaden. 248-259.
- Pearson, K., 1901. On lines and planes of closest fit to a system of points in space. *Philosophical Magazine*. **2**: 557-572.
- Peel, D.A., 1995. Profiles of the past. *Nature*. **378**: 234-235.
- Peng, T.-H. and W. Broecker, 1980. Gas exchange for three closed basin lakes. *Limnol. Oceanogr.* **25**: 789-796.
- Pfaffengolz, K.N., 1950. Über die Entstehung der Seen: Sewan (Armenien), Wan (Anatolien) und Urmia (Iran). *Mitteilungen der Akademie der Wissenschaften, USSR, Geol. Serie*. 125-138.
- Pingitore Jr., N.E. and M.P. Eastman, 1986. The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite at 25°

- and 1 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **50**: 2195-2203.
- Portielje, R. and L. Lijklema, 1995. Carbon dioxide fluxes across the air-water interface and its impact on carbon availability in aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.* **40**: 690-699.
- Prentice, I.C., J. Guiot and S.P. Harrison, 1992. Mediterranean vegetation, lake levels and paleoclimate at the Last Glacial Maximum. *Nature*. **360**: 658-660.
- Quade, J., T.E. Cerling and J.R. Bowman, 1989. Systematic variations in the carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevation transects in the southern Great Basin, United States. *Geol. Soc. Am. Bull.* **101**: 464-475.
- Quay, P.D., S.R. Emerson, B.M. Quay and A.H. Devol, 1986. The carbon cycle for Lake Washington - A stable isotope study. *Limnol. Oceanogr.* **31**: 596-611.
- Raidt, H. and R. Koschel, 1993. Variable morphology of calcite crystals in hardwater lakes. *Limnologia*. **23**: 85-89.
- Ralska-Jasiewiczowa, M., B.v. Geel, T. Goslar and T. Kuc, 1992. The record of late Glacial/Holocene transition in the varved sediments of lake Gosciadz, entral Poland. *Sveriges Geologiska Undersökning*. **81**: 257-268.
- Ralska-Jasiewiczowa, M., B. Wicik and K. Wieckowski, 1987. Lake Gosciadz - a site of annually laminated sediments covering 12.000 years. *Bulletin of the Polish Academy of Science; Earth Science*. **35**: 127-137.
- Reimer, A., G. Landmann and S. Kempe, 1992. Wasserchemie des Van Sees, seiner Zuflüsse und der Porenwässer. *DFG Projekt Wo 395/2-1 bis 2-4, Abschlußbericht*.
- Reineck, H.-E. and Singh, I.B. *Depositional Sedimentary Environments*. Berlin, Heidelberg, New York, Spinger Verlag. 439.
- Rind, D., 1989. The Paleorecord: How useful ist it in testing models for future climate prediction? In: R.S. Bradley (ed.). *Global Changes of the Past*. Boulder, Colorado, UCAR/Office for Interdisciplinary Earth Studies. 397-420.
- Rind, D., D. Peteet, W.S. Broecker, A. McIntyre and W. Ruddiman, 1986. The impact of cold North Atlantic sea surface temperatures on climate: implications for the Younger Dryas cooling (11-10 k). *Climate Dynamics*. **1**: 3-33.
- Roberts, N., 1953. *The Holocene. An Environmental History*. Oxford, Blackwell Ltd.
- Roberts, N., M. Taieb, P. Barker, B. Damnati, M. Icole and D. Williamson, 1993. Timing of the Younger Dryas event in East Africa from lake level changes. *Nature*. **366**: 146-148.
- Roberts, N. and J. Wright, H.E., 1993. Vegetational, Lake Level, and Climatic History of the Near East and Southwest Asia. In: H.E. Wright Jr., J.E. Kutzbach, T. Webb III, W.F. Ruddiman, F.A. Street-Perrott and P.J. Bartlein (ed.). *Global Climates since the Last Glacial Maximum*. Minneapolis, Minnesota University Press. 194-220.
- Rognon, P., 1987. Aridification and abrupt climatic events on the Saharian northern and southern margins, 20.000 y BP to present. In: W.H. Berger and L.D. Labeyrie (ed.). *Abrupt climatic change: Evidence and implications*. Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, D. Reidel Publishing Company. 209-220.
- Rosa, F., 1985. Sedimentation and Sediment resuspension in Lake Ontario. *J. Great Lakes Res.* **11**: 13-25.
- Rosen, M.R., J.V. Turner, L. Coshell and V. Gailitis, 1995. The effects of water temperature, stratification, and biological activity on the stable isotopic composition and timing of carbonate precipitation in a hypersaline lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **59**: 979-990.
- Rosknecht, M., 1977. Zur authochthonen Calcitfällung im Bodensee-Obersee. *Arch. Hydrobiol.* **81**: 35-64.

- Röthlisberger, F., 1986. *10 000 Jahre Gletschergeschichte der Erde*. Aarau, Frankfurt a.M., Salzburg, Verlag Sauerlaender.
- Röthlisberger, F., P. Haas, H. Holzhauser, W. Keller, W. Bircher and F. Renner, 1980. Holocene climatic fluctuations - Radiocarbon dating of fossil soils and woods from moraines and glaciers in the Alps. *Geographica Helvetica*. **35**: 21-52.
- Rozanski, K., L. Araguas-Araguas and R. Gonfiantini, 1992. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*. **258**: 1992.
- Rozanski, K., L. Araguás-Araguás and R. Gonfiantini, 1993. Isotopic Patterns in Modern Precipitation. In: P.K. Swart, K.C. Lohmann, J. McKenzie and S. Savin (ed.). *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Amer. Geophys. Union. 1-36.
- Rozanski, K., T. Goslar, M. Dulinski, T. Kuc, M.F. Pazdur and A. Walanus, 1992. The Late Glacial-Holocene transition in Central Europe derived from isotope studies of laminated sediments from lake Gosciadz (Poland). In: E. Bard and W.S. Broecker (ed.). *The Last Deglaciation: Radiocarbon and Absolute Chronologies*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag. 69-80.
- Rubinson, M. and R.N. Clayton, 1969. Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **33**:
- Salomons, W., A. Goudie and W.G. Mook, 1978. Isotopic composition of calcrete deposits from Europe, Africa and India. *Earth Surface Proces.* **3**: 43-57.
- Saurer, M., U. Siegenthaler and F. Schweingruber, 1995. The climate-carbon isotope relationship in tree rings and the significance of site conditions. *Tellus*. **47B**: 320-330.
- Schaller, T. and B. Wehrli. Focusing of Manganese in Lake Sediments-An Indicator of Deep-Water Oxygen Conditions. *subm. to Aquatic Geochemistry*.
- Schneider, J., J. Röhrs and P. Jäger, 1990. Sedimentation and eutrophication history of Austrian alpine lakes. In: M.M. Tilzer and C. Serruya (ed.). *Large Lakes. Ecological structure and function*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag. 316-332.
- Schoell, M. and E. Faber, 1978. Oxygen isotope study of Lake Van sediments and waters. In: E.T. Degens and F. Kurtman (ed.). *The geology of Lake Van*. Min. Res. Explor. Inst. Turkey.
- Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend and D.M. Imboden, 1993. *Environmental organic chemistry*. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Schweizer, G., 1975. *Untersuchungen zur Physiogeographie von Ostanatolien und Nordwestiran. Geomorphologische, klima- und hydrogeographische Studien im Vansee- und Reizayehsee-Gebiet*. Tübinger geographische Studien. **60/9**:
- Siegenthaler, U., U. Eicher and H. Oeschger, 1984. Lake sediments as continental $\delta^{18}\text{O}$ records from the Glacial to Post-Glacial transition. *Annals of Glaciology*. **5**: 149-152.
- Siegenthaler, U., M. Heimann and H. Oeschger, 1980. ^{14}C variations caused by changes in the global cycle. *Radiocarbon*. **22**: 177-191.
- Sieger, R., 1888. Die Schwankungen der hocharmenischen seit 1800 in Vergleichung mit einigen verwandten Erscheinungen. *MÖGG*. **31**: 95-426.
- Sieger, R., 1894. Die Schwankungen der armenischen Seen. *Globus*. **65**: 73-75.
- Small, R.J., 1987. Moraine sediment budgeted. In: A.M. Gurnell and M.J. Clark (ed.). *Glacio-fluvial sediment transfer*. 165-197.
- Smilauer, P., 1994. Exploratory analysis of paleoecological data using the program Cano-Draw. *Journal of Paleolimnology*. **12**: 163-169.

- Smith, S.V., 1985. Physical, chemical and biological characteristics of CO₂ gas flux across the air-water interface. *Plant, Cell and Environment*. **8**: 387-398.
- Spencer, R.J., M.J. Baedeker, H.P. Eugster, R.M. Forester, M.B. Goldhaber, B.F. Jones, K. Kelts, J. McKenzie, D.B. Madson, S.L. Rettig, M. Rubin and C.J. Bowser, 1984. Great Salt Lake, and precursors, Utha: the last 30000 years. *Contrib. Mineral. Petrol.* **86**: 321-334.
- Stabel, H.H. and J. Kleiner, 1983. Endogenic flux of manganese to the bottom of Lake Constance. *Arch. Hydrobiol.* **98**: 307-316.
- Stabel, H.-H., J. K uchler-Krischun, J. Kleiner and P. Merkel, 1986. Removal of strontium by coprecipitation in Lake Constance with calcite. *Naturwissenschaften*. **73**: 551.
- Stabel, H.H., 1986. Calcite Precipitation in Lake Constance: Chemical equilibrium, sedimentation and nucleation by algae. *Limnol. Oceanogr.* **31**: 1081-1093.
- Stuiver, M., 1968. Oxygen 18 content of atmospheric precipitation during last 11,000 years in the Great Salt Lakes region. *Science*. **162**: 994.
- Stuiver, M., 1970. Oxygen and carbon isotope ratios of fresh-water carbonates as climatic indicators. *J. Geophys. Research*. **75**: 5247-5257.
- Stuiver, M. and T.F. Braziunas, 1991. Climatic, Solar, Oceanic and Geomagnetic Influences on Late-Glacial and Holocene Atmospheric ¹⁴C/¹²C Change. *Quaternary Research*. **35**: 1-24.
- Stuiver, M. and R. Kra, 1986. Radiocarbon Calibration Issue. *Radiocarbon*. **28**: 805-1030.
- Stuiver, M., B. Kromer, B. Becker and C.W. Ferguson, 1986. Radiocarbon age calibration back to 13,300 years BP and the ¹⁴C age matching of the German oak and US Bristlecone pine chronologies. *Radiocarbon*. **28**: 969-979.
- Stuiver, M. and P.D. Quay, 1980. Changes in atmospheric Carbon-14 attributed to a variable Sun. *Science*. **207**: 11-19.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, John Wiley & Sons, Inc.
- Stumm, W. and J.J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry (2nd edition)*. New York, Wiley Interscience.
- Sturm, M., 1978. Origin and composition of clastic varves. In: C. Schlüchter (ed.). *Moraines and Varves, Origin/Genesis/Classification*. Zürich, Proceedings of INQUA Symposium on Genesis and Lithology of Quaternary Deposits. 281-285.
- Sturm, M., 1984. Suspended particles in Lakes. *EAWAG News*. **16/17**: 3-6.
- Sturm, M. and A. Matter, 1978. Turbidites and varves in Lake Brienz (Switzerland): deposition of clastic detritus by density currents. In: A. Matter and M.E. Tucker (ed.). *Modern and Ancient Sediments*. Oxford, Blackwell Scientific Publications. 147-168.
- Sturm, M., U. Zeh, J. M ller, L. Sigg and H.H. Stabel, 1982. Schwebstoffuntersuchungen im Bodensee mit Intervall-Sedimentationsfallen. *Eclogae geol. Helv.* **75**: 579-588.
- Talbot, M.R., 1990. A review of the paleohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*. **80**: 261-279.
- Talbot, M.R. and K. Kelts, 1990. Paleolimnological Signatures from Carbon and Oxygen Isotopic Ratios in Carbonates from Organic Carbon-Rich Lacustrine Sediments. In: B.J. Katz (ed.). *Lacustrine Basin Exploration*. 99-112.

- Tarutani, T., R.N. Clayton and T.K. Mayeda, 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**:
- Taylor, K.C., G.W. Lamorey, G.A. Doyle, R.B. Alley, P.M. Grootes, P.A. Mayewski, J.W.C. White and L.K. Barlow, 1993. The 'flickering switch' of late Pleistocene climate change. *Nature.* **361**: 432-436.
- ter Braak, C.J.F., 1988. *Canoco - a FORTRAN program for Canonical Community Ordination*. Technical Report LWA-88-02. Wageningen, Netherlands, Agricultural Mathematics Group.
- Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson, M.E. Davis, P.-N. Lin, K.A. Henderson, J. Cole-Dai, J.F. Bolzan and K.-b. Liu, 1995. Late Glacial Stage and Holocene Tropical Ice Core Records from Huascarán, Peru. *Science.* **269**: 46-50.
- Thorstensen, D.C. and L.N. Plummer, 1977. Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase - Example the magnesian calcites. *Amer. J. of Sci.* **277**: 1203-1223.
- Tilzer, M.M., H.-H. Stabel and U. Sommer, 1981. Die Rolle der Primärproduktion und Sedimentation für den Kohlenstoff- und Nährstoffkreislauf des Bodensee-Überlinger Sees. *Int. DFG-Bericht, Limnol. Inst. Univ. Konstanz.*
- Tipping, E., C. Woof and M. Ohnstad, 1982. Forms of iron in the oxygenated waters of Esthwaite Water, U.K. *Hydrobiologia.* **92**: 383-393.
- Troelstra, S.R., J.E. Hinte van and G.M. Ganssen, 1995. *The Younger Dryas*. Proceedings of a workshop at the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences on 11-13 April 1994. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, Koninklijke nederlandse Akademie van Wetenschappen.
- Tugrul, S., G. Dümlü, Ö. Bastürk, R. Ilhan and T. Balkas, 1983. Van Gölü Özümlene Kapasitesinin. Saptamasi Ve Evsel Nitelikli Atıksu. Aritimi Ve Desarji Optimizasyonu. *Tübitak Report, Proj. No. 0730018301.* 185.
- Turner, J.V., 1982. Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**: 1183-1191.
- Urey, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc.* 562-581.
- Uzdowski, E. and J. Hoefs, 1993. Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: A re-examination of data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **57**: 3815-3818.
- Veizer, J., 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In: J.R. Richard (ed.). *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. Virginia, Mineralogical Society of America. 265-300.
- Veleton, I., 1978. A morphological and petrological study of the terraces around Lake Van, Turkey. In: E.T. Degens and F. Kurtman (ed.). *The geology of Lake Van*. Ankara, The Mineral research and Exploration Institute of Turkey. 64-80.
- Wan, G.J., P.H. Santschi, M. Sturm, K. Farrenkothen, A. Lueck, E. Werth and C. Schuler, 1987. Natural (^{210}Pb , ^7Be) and fallout (^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr) radionuclides as geochemical tracers of sedimentation in Greifensee, Switzerland. *Chemical Geologie.* **63**: 181-169.
- Weaver, A.J., 1995. Driving the ocean conveyor. *Nature.* **378**: 135-136.
- Wedepohl, K.H., 1967. *Geochemie*. Sammlung Göschen. Berlin, Walter de Gruyter & Co.

- Weiss, B., 1982. The decline of Late Bronze Age civilisation as a possible response to climate change. *Climatic change*. 4: 173-198.
- Weiss, H., M.-A. Courty, W. Wetterstrom, F. Guichard, L. Senior, R. Meadow and A. Curnow, 1993. The Genesis and Collapse of Third Millennium North mesopotamian Civilisation. *Science*. 261: 995-1004.
- Weiss, H. and C. M.-A., 1993. The genesis and collapse of the Akkadian empire: The accidental refraction of historical law. In: M. Liverani (ed.). *Akkad: The first world empire*. Padua, Sargon. 131-158.
- Wendland, W.M. and R.A. Bryson, 1973. Dating climatic episodes of the Holocene. *Quaternary Research*. 4: 9.
- Wigley, T.M.L. and G. Farmer, 1982. Climate in the Eastern Mediterranean and Near East. In: J.L. Bintliff and W. Zeist van (ed.). *Paleoclimates, Paleoenvironments and Human Communities in the Eastern Mediterranean Region in Later Prehistory*. Oxford, British Archaeological Reports. 3-37.
- Williams, M.A.J., D.L. Dunkerley, P. De Deckker, A.P. Kershaw and T.J. Stokes, 1993. *Quaternary Environments*. Somerset, Great Britain, Hodder & Stoughton Ltd.
- Wright, H.E.J., 1993. Environmental determinism in Near Eastern prehistoric archaeology. *Current Anthropology*.
- Wright, J., H.E., 1996. Global climate changes since the last glacial maximum: evidence from paleolimnology and paleoclimate modeling. *Journal of Paleolimnology*. 15: 119-127.
- Wüest, A., D.M. Imboden and M. Schurter, 1992. Vertikale Dichtestruktur und Mischung im Van See. In: H.K. Wong (ed.). *Abschlußbericht DFG Projekt Wo 395/2-1 bis 2-4*. Hamburg. 20.
- Zeist, W. van and S. Bottema, 1982. Vegetational history of the Eastern Mediterranean and the Near East during the last 20,000 years. In: J.L. Bintliff and W. van Zeist (ed.). *Paleoclimates, Paleoenvironments and Human Communities in the Eastern Mediterranean Region in Later Prehistory*. BAR International Series. 277-321.
- Zeist, W. van and S. Bottema, 1991. Late Quaternary vegetation of the Near East. *Beihefte zum Tübinger Atlas des Vorderen Orients*. Wiesbaden, Dr. Ludwig Reichert Verlag.
- Zeist, W. van and H. Woldring, 1978. A pollen profile from Lake Van; a preliminary report. In: E.T. Degens and F. Kurtman (ed.). *Geology of Lake Van*. Ankara, MTA Press.
- Zemann, J., 1969. Crystal chemistry. In: K.H. Wedepohl (ed.). *Handbook of Geochemistry*. Berlin, Springer. 12-36.
- Zhang, J., P.D. Quay and D.O. Wilbur, 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59: 107-114.
- Zohary, M., 1973. *Geobotanical Foundations of the Middle East*. Stuttgart, Amsterdam,
- Zolitschka, B., 1990. Spätquartäre Jahreszeitlich geschichtete Seesedimente ausgewählter Eifelmaare. *Documenta Naturae*. 60: 1-226.
- Zolitschka, B., B. Haverkamp and J.F.W. Negendank, 1992. Younger Dryas oscillation - varve dated microstratigraphic, palynological and palaeomagnetic records from Lake Holzmaar, Germany. In: E. Bard and W.S. Broecker (ed.). *The Last Deglaciation: Radiocarbon and Absolute Chronologies*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag. 81-101.
- Zolitschka, B. and J.F.W. Negendank, 1993. Lago Grande di Monticchio (Southern Italy) a high resolution sedimentary record of the last 70,000 years. In: J.F.W. Negendank and B. Zolitschka (ed.). *Paleolimnology of European Maar Lakes*. Berlin Heidelberg, Springer-

Verlag. 278.

Zoller, H., 1977. Alter und Ausmaß postglazialer Klimaschwankungen in den Schweizer Alpen. In: B. Frenzel (ed.). *Dendrochronologie und Klimaschwankungen in Europa*. Wiesbaden, Steiner Verlag. 271-281.

Zoller, H., 1987. Zur Geschichte der Vegetation im Spätglazial und Holozän der Schweiz. *Mitt. Naturf. Ges. Luzern*. **29**: 123-149.

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 2

Abb. 2.1	Geographisch-tektonische Lage des Van Sees.....	5
Abb. 2.2	Geologie des Van See Gebietes.	6
Abb. 2.3	Hydrologisches Einzugsgebiet des Van Sees.....	8

Kapitel 3

Abb. 3.1	Lage der korrelierten Langkerne im Van See Becken.	12
Abb. 3.2	Kern Van 90-10. Maßstabgetreues Kernprofil, ohne Vorfalkern.	13
Abb. 3.3	Suszeptibilitätsprofile.....	15
Abb. 3.4	Korrelation der Kerne Van 90-10 und Van 90-4.	17
Abb. 3.5	Ausgewählte Kernphotos	18
Abb. 3.6	Schema des verwendeten Varvenmodells	21
Abb. 3.7	Sedimentationsrate und Varvenmodellalter der Van See Sedimente.....	23
Abb. 3.8	Sedimentationsrate, Wassergehalt und Sedimentfluß	26

Kapitel 4

Abb. 4.1	Exemplarische Röntgendiffraktogramme (texturfreie Präparate).....	30
Abb. 4.2	Gehalte an Quarz, Aragonit, Calcit und Mg-Calcit	31
Abb. 4.3	Exemplarische Röntgendiffraktogramme (Texturpräparate)	32
Abb. 4.4	Gehalte an PIC, POC und PTN sowie das Verhältnis POC/PTN	34
Abb. 4.5	Gleitende Korrelation (RCC) für PIC und POC sowie das PIC/POC-Verhältnis	35
Abb. 4.6	Gehalte an K, Na, Al und Ti (HF-Aufschlüsse).....	37
Abb. 4.7	Gehalte an Fe und Mn sowie das Fe/Mn-Verhältnis.....	39
Abb. 4.8	Gehalte an Ca, Sr und Mg gemessen aus HF-Vollaufschluß- und Essigsäureaufschlußlösungen	40
Abb. 4.9	Vergleich des mineralogisch und geochemisch bestimmten PIC-Gehaltes.....	41
Abb. 4.10	Modell zur Karbonatfällung bei variablen Metallionenkonzentrationen.....	46
Abb. 4.11	Modell zur Karbonatfällung bei variabler Alkalinität und ΣCO_2	46
Abb. 4.12	Elementflux für Mg, Ca und Qz.....	48
Abb. 4.13	Hauptkomponentenanalyse aller gemessenen Parameter	50
Abb. 4.14	Gleitende Korrelation (RCC) für die Parameterpaare Cc-Qz, Cc-Al, Al-Fe und Fe-Mn.	51
Abb. 4.15	Ternäre Darstellungen des Systems [PIC-POC-Ton-Qz-MgKlast.]	52
Abb. 4.16	Schema zum Spurenmetalleinbau in autochthone Karbonate.	54
Abb. 4.17	Stoffbilanz für Mg-Fluß im Van See	56
Abb. 4.18	Paläosalinitätsrekonstruktion über das Mg/Ca-Verhältnis autochthoner Karbonate	58
Abb. 4.19	Karbonatspeziesverteilung des Van See Wassers in Abhängigkeit vom pH-Wert.	59
Abb. 4.20	Paläosalinitätsrekonstruktion über das Sr/Ca-Verhältnis autochthoner Karbonate	61

Kapitel 5

Abb. 5.1	Schema zur Isotopenanreicherung	66
----------	---------------------------------------	----

Abb. 5.2	$\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphien für die Kerne Van 90-10 und Van 90-4	68
Abb. 5.3	Simulation der Isotopenanreicherung im Van See	71
Abb. 5.4	Rekonstruktion der rel. Feuchte am Van See	72
Abb. 5.5	Simulation der Isotopenabreicherung im Van See	75
Abb. 5.6	$\delta^{13}\text{C}$ -Stratigraphie für den Kern Van 90-10	78
Abb. 5.7	Schema zur anorganischen, isotopischen Gleichgewichts-Karbonatfraktionierung	79
Abb. 5.8	Theoretischer CO_2 -Flux des Van Sees	82
Abb. 5.9	Modell zur Änderung der DIC-Änderungsrate bei atmosphärischem CO_2 -Austausch und durch photosynthetisch bedingte Fraktionierungen	83
Abb. 5.10	Modell zur Änderung der DIC-Änderungsrate bei variablem $\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$ der Van See Zuflüsse	86
Abb. 5.11	Kovarianz zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$	88
Abb. 5.12	^{14}C -Dendrokalibrationskurve und ^{14}C -Aktivität über das Holozän	90
Abb. 5.13	Korrektur und Interpretation der ^{14}C -AMS Datierung an Van See Gesamtkarbonaten	91

Kapitel 6

Abb. 6.1	Ausschnitt aus dem 1996 erstellten Pollendiagramm des Van Sees	97
Abb. 6.2	Vergleich von <i>Quercus</i> und <i>Artemisia</i> über zwei Pollendiagramme des Van Sees erstellt 1996 und 1976	100
Abb. 6.3	Geographische Lage publizierter Pollendiagramme aus dem mesopotamischen Raum	101
Abb. 6.4	Vergleich des Van See Pollendiagramms (1996) mit dem von Söğütlü und Zeribar	102
Abb. 6.5	Gegenüberstellung von $\delta^{18}\text{O}$, <i>Artemisia</i> , Gramineae und der Sedimentationsrate für den Zeitraum 12000-9000 a.	105

Kapitel 7

Abb. 7.1	Schematische Darstellung zum Klimaregime der Van See Region	113
Abb. 7.2	Klimaphasen (KP) am Van See.	115
Abb. 7.3	Jüngere Dryas am Van See. Dauer und Änderungsraten für verschiedene Proxy.	121
Abb. 7.4	Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphien des GRIP-Eisbohrkerns und des Van Sees	126
Abb. 7.5	Ariditätsphase am Van See zwischen 4200-2100 a (KP 7).	130
Abb. 7.6	Eiskern des Camp Century Projekts (Grönland)	134
Abb. 7.7	$\delta^{18}\text{O}$ -Fluktuationen am Van See im Vergleich gegen Intensitätsänderungen der ^{14}C -Produktion	136

Anhang

Abb. A.1	Schliffpräparation	141
Abb. A.2	Eichgerade für eine Bestimmung des Aragonit/Calcitverhältnisses	143
Abb. A.3	Isotopenanreicherung des Van See über 100 a.	156
Abb. A.4	Pollendiagramm des Van Sees (Original)	158

Tabellenverzeichnis

Kapitel 2

Tab. 2.1	Hydrologische Daten des Van Sees.	7
Tab. 2.2	Ionenbilanz des Van See Wassers und Stoffeintrag der Zuflüsse.	10
Tab. 2.3	Wasserchemische Kenngrößen des Van Sees.	11

Kapitel 3

Tab. 3.1	Sedimentologische Kenndaten der vier profundalen Sedimentkerne aus dem Van See.	15
Tab. 3.2	Abschätzung des mittleren Varvenzählfehlers.	23
Tab. 3.3	Vergleich der Varvenzählung dieser Arbeit mit einer unabhängig durchgeführten Zählung (Kern Van 90-10)	24

Kapitel 4

Tab. 4.1	Kenngrößen für das Karbonatsystem des Van See Wassers und seiner Zuflüsse.	45
----------	---	----

Kapitel 5

Tab. 5.1	Gleichgewichtsfractionierung zwischen Karbonat und Atmosphäre.	80
----------	---	----

Kapitel 7

Tab. 7.1	Zusammenfassung der Klimaphasen am Van See.	118
Tab. 7.2	Dauer der Jüngerer Dryas am Van See	122
Tab. 7.3	Ende, Dauer und Geschwindigkeit des Klimaübergangs der Jüngerer Dryas für einzelne jahresweise laminierte Archive in Europa.	124
Tab. 7.4	Trocken- bzw. Kaltphasen zwischen 4200-2100 a in verschiedenen Paläoklimaarchiven weltweit	133

Anhang

Tab. A.1	Kernstationen und Kerngewinn der im Van See gewonnenen Langkerne	139
Tab. A.2	Meßduplikate HF-Vollaufschlüsse.	145
Tab. A.3	Zeit/Säurestärketest zwischen 5-68 h für Essigsäureaufschlüsse	147
Tab. A.4	Zeit/Säurestärketest zwischen 0-340 min für Essigsäureaufschlüsse	148
Tab. A.5	Meßduplikate bei einer Reaktionszeit von 120 min für Essigsäureaufschlüsse	150
Tab. A.6	Variabilität der Essigsäureaufschlußmessungen an einem Van Standard-sediment	151
Tab. A.7	Isotopenwert des laborinternen Standards (MS 2), bestimmt vor jedem Meßtag.	152
Tab. A.8	Doppelbestimmungen der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von Van See Karbonaten.	153

*Knowledge may have its purposes,
but guessing is always more fun than knowing.*

W.H. Auden (1907-1974)

Nachwort

Als Geowissenschaftler unter Physikern zu arbeiten ist nicht ohne Spannung. Während jene allzu gern den simplen Mechanismus stark vereinfachter Numerik zur Wahrheit kürten, sieht sich unsereins, Wahrheit in den Händen haltend - da oder gerade weil in Form natürlicher Archive - häufig überfordert, einen steuernden Mechanismus überhaupt nur zu erkennen.

Die Synthese von beidem zumindest zu versuchen, den eigenen, ausbildungsbedingten geologischen Denkraumen zu überwinden, diesen Ansporn verdanke ich vor allem *Dieter Imboden* und der durch ihn gewährten Möglichkeit als Geologe unter Physikern tätig werden zu können. Neben der wohlthuenden Geborgenheit geologischer Gedankenwelten bot mir *Mike Sturm* jeglichen unbezahlbaren Freiraum in dem diese Arbeit ohne, außer durch mich selbst bedingte Repressionen entstehen konnte. Freiraum, im eigentlichsten Sinne bot mir auch *Judy McKenzie*, indem sie mir "Ihr" 903-Massenspektrometer der ETHZ für annähernd 500 Arbeitsstunden zur Verfügung stellte. Allen Dreien gilt mein besonderer Dank für die intensive und kritische Korrektur des Manuskriptes innerhalb von nur 6 Wochen.

Andrzej Fischer hat nicht nur für mich mehr als eine Überstunde geleistet während seiner Assistenz im Isotopenlabor. Ohne seine ungezählten Hilfestellungen und zahlreichen wertvollen Hinweise wäre diese Arbeit ein volles Kapitel ärmer. In dieser Richtung ebenfalls ein herzliches Dankeschön an *Arnold Stahel*, der annähernd 400 Van See Proben auf seinem Röntgendiffraktometer zuließ. *Christoph Mohr* und *David Kistler* ermöglichten die Messungen am ICP-AES sowie -MS. Über 900 Probedöschen duldet seit nunmehr drei Jahren *Caroline Stengel* in den Schubladen ihres Labors. Ihr und *Wisi Zwysig*, ein Danke für die Hilfe in allen Laborfragen und Entschuldigung für die durch mich verursachten Turbulenzen betreffs Installation einer "echten" HF-Kapelle sowie als Folge einer Einlagerung von 150 Litern technischen Acetons. Durch brillantes Tuning des EAWAG REM ermöglichte *Yvo Weidmann* faszinierende Einblicke "zwischen" die Van See Minerale.

Ein herzliches Dankeschön gilt *Lucia Wick*. Ihr Engagement ermöglichte, neben der finanziellen Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Kredit-Nr. 31-42389.94), die Erstellung des neuen Van See Pollendiagramms.

Allen weiteren unmittelbar Beteiligten in obigem Umfange danken zu wollen, ist kaum möglich. Nicht unerwähnt bleiben sollen jedoch *Martin I*, der mir den Genuß von Mozzarella mit frischem Basilikum selbst im Hochgebirge nahebrachte, oder *Bettina*, der ich nicht nur Einsichten in die Tiefen schweizerischer Höhlen sondern auch in die Abgründe meiner Orthographiekennnisse verdanke. Dann sind da *Tissi*, *Luki*, *Werner*, *Manuel*, *Stefan*, *Frank*, *Roli* und *André*, die meinen eindringlichen Aufforderungen zur intensiven Diskussion - in meiner Rolle als "Chef des DoktorandInnenseminars" - während 3 Jahren zäh widerstanden haben. Besonders gefreut hat mich, daß mit dem Auftauchen "frischer" DoktorandInnen in den letzten Monaten meiner Arbeitszeit, neben *Martin II*, *Martin III*, *Christoph II* und *Sabine*, mit *Christoph I* und *Gerhard* zwei eher geologisch denkende Menschen in mein Umfeld getreten sind. Vor allem *Gerhard* verdanke ich während der Endphase dieser Arbeit zahlreiche wichtige Informationen und spannende Diskussionen. Je nach Frage, mit Tips reichlich versorgt haben mich *Jürg*, *Tobias*, *Christina*, *Christian*, *Stefano*, *Roki*, *Andy* und *David* (ihm verdanke ich ein sprachlich korrektes "apstrakt").

Ein Dank auch an die Gruppe um *Stefan Kempe*. Auf der Suche nach einem praktikablen Langkernbohrgerät inklusive Bedienung hat er meinen Einstieg in das Van See Projekt ausgelöst. Auf diesem Wege einen lieben Gruß an die "Hamburger" *Ali*, *Günter* und *Andreas*.

Chrischai, *Madeleine*, *Kurt*, *Vera* und *Rudi* - nicht so sehr diese Arbeit als vielmehr ich selbst verdanke Euch viel in diesem mehr als spannenden Lebensabschnitt, den es umfaßt, eine Diss. zu schreiben.

Die vorliegende Arbeit entstand in unmittelbarem Kontext mit weiteren interdisziplinären Projekten zur Paläoklimarekonstruktion wie sie an der Abteilung für Umweltphysik der EAWAG vorangetrieben werden.

Finanziell unterstützt wurde die Arbeit durch einen EAWAG L&F Kredit (Nr. 96.30).

Lebenslauf

03. Apr. 1966 geboren in Göttingen (BRD) als Sohn von Vera und Rudolf Lemcke.
- Sept. 72 bis Juli 76 Grundschule in Kaufbeuren.
- Sept. 76 bis Mai 86 Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Ausbildungszweiges des staatlichen Gymnasiums Kaufbeuren.
- Okt. 86 bis Feb. 92 Studium der Geologie und Paläontologie an der *Georg-August Universität* zu Göttingen (BRD).
- Jan. bis März 90 Beschäftigung in der Erdölexploration bei *BEB Erdgas und Erdöl* in Hannover (BRD).
- März bis Juni 90 Übernahme der fachlich-technischen Leitung der Kernprobenahme im Rahmen der 3. Internationalen Van See Expedition.
- Feb. 1992 Diplom in Geologie, Paläontologie, Mineralogie und Ingenieurgeologie.
Diplomarbeit über das Thema: "*Ablagerungen aus Extremereignissen als Zeitmarken der Sedimentationsgeschichte im Becken von Vitznau/Weggis (Vierwaldstättersee, Schweiz)*" unter Prof. Dr. J. Schneider (Univ. Göttingen, BRD).
- März bis Juli 92 Assistenzen bei Prof. Dr. Jürgen Schneider (Univ. Göttingen, BRD) sowie Dr. A.F. Lotter (Univ. Bern, CH).
- Sept. 92 bis Aug. 96 Dissertation in der Abteilung für Umweltphysik an der ETH/EAWAG Zürich (CH) unter Prof. Dr. D. M. Imboden.