Geochronologische Rekonstruktion der Entwicklungsgeschichte des Wachtbergsees (Arzdorf) mit Hilfe von geochemischen und radiometrischen Proxyparametern

Diplomarbeit

im Fachbereich Geologie Paläontologie der Universität zu Köln (Institut für Mineralogie und Geologie)

Von

André Schmitz

Gutachter: PD. Dr. L. Schwark Zweitgutachter: Prof. Dr. Palme

Eigenständigkeitserklärung

Ich, André Schmitz, bestätige, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Sämtliche Textstellen, die nicht von mir stammen, sind als Zitate gekennzeichnet und mit dem genauen Hinweis auf ihre Herkunft versehen. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Die verwendeten Quellen (gilt auch für Abbildungen, Grafiken u.ä.) sind im Literaturverzeichnis aufgeführt.

Datum, 30.12.2005

Unterschrift

"Die Möglichkeit besteht. Das sagt die Theorie. Sie sagt dir, daß es geht. Sie sagt dir nur nicht, wie."

Frantz Wittkamp (*1943), deutscher freischaffender Graphiker, Maler und Autor

Inhaltsverzeichnis

Eiger	ständigkeitserklärung	I
Inhalt	sverzeichnis	
Vorw	ort	VI
1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Geographischer Überblick	2
2.1	Lage des Sees	2
2.2	Klima und Vegetation	4
2.3 2.3.1 2.3.2	Hydrologie und Limnologie Allgemeine Hydrologische und Limnologische Parameter Chemisch-Physikalische Parameter	7 7 8
2.4	Historischer Überblick	10
3	Geologischer Überblick	13
3.1	Die Devonischen Schichten	13
3.2	Der tertiäre Vulkanismus	14
3.3	Die Quartäre Überdeckung	16
4	Probennahme und Aufbereitung	17
4.1	Probennahme	17
4.2	Aufbereitung	19
4.3	Kernbeschreibung	21
	-	
5	Anorganische Analytik	23
5 5.1	Anorganische Analytik Dichte und Porosität	23
5 5.1 5.1.1	Anorganische Analytik Dichte und Porosität Methodik	23 23 23
5 5.1 5.1.1 5.1.2	Anorganische Analytik Dichte und Porosität Methodik Ergebnisse	23 23 23 24 24
5 5.1 5.1.1 5.1.2 5.2 5.2	Anorganische Analytik Dichte und Porosität Methodik Ergebnisse Radiometrische Alterbestimmung	23 23 23 24 26 27
5 5.1 5.1.1 5.1.2 5.2 5.2.1 5.2.2	Anorganische Analytik Dichte und Porosität Methodik Ergebnisse Radiometrische Alterbestimmung Allgemeine Grundlagen Methodik ²¹⁰ Pb	23 23 23 24 26 27
5 5.1 5.1.1 5.1.2 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.2 5.2.3	Anorganische Analytik Dichte und Porosität Methodik Ergebnisse Radiometrische Alterbestimmung Allgemeine Grundlagen Methodik ²¹⁰ Pb Methodik ¹³⁷ CS.	23 23 24 26 27 30 35
5 5.1 5.1.1 5.2 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.3 5.2.4	Anorganische Analytik Dichte und Porosität. Methodik Ergebnisse Radiometrische Alterbestimmung Allgemeine Grundlagen Methodik ²¹⁰ Pb Methodik ¹³⁷ CS. Ergebnisse Pb 210.	23 23 23 24 26 27 30 35 35
5 5.1 5.1.1 5.2 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.3 5.2.4 5.2.5	Anorganische Analytik Dichte und Porosität. Methodik. Ergebnisse Radiometrische Alterbestimmung Allgemeine Grundlagen. Methodik ²¹⁰ Pb Methodik ¹³⁷ CS. Ergebnisse Pb 210. Ergebnisse ¹³⁷ Cs.	23 23 23 24 26 27 30 35 35 39
5 5.1 5.1.1 5.2 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.3 5.2.4 5.2.5 5.3	Anorganische Analytik Dichte und Porosität. Methodik. Ergebnisse Radiometrische Alterbestimmung Allgemeine Grundlagen. Methodik ²¹⁰ Pb Methodik ¹³⁷ CS. Ergebnisse Pb 210. Ergebnisse ¹³⁷ Cs. Magnetische Suszeptibilität.	23 23 23 24 26 27 30 35 35 35 39 40
5 5.1 5.1.1 5.2 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 5.2.5 5.3 5.3.1	Anorganische Analytik Dichte und Porosität. Methodik. Ergebnisse Radiometrische Alterbestimmung Allgemeine Grundlagen Methodik ²¹⁰ Pb Methodik ¹³⁷ CS. Ergebnisse Pb 210 Ergebnisse ¹³⁷ Cs. Magnetische Suszeptibilität. Methodik.	23 23 23 24 26 27 30 35 35 35 39 40 41

5.4.1 Methodik	.44
5.4.2 Ergebnisse	.46
5.5 Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)	.47
5.5.1 Methodik	.47
5.5.2 Bestimmung des Glühverlusts (L.O.I.)	.47
5.5.3 Ergebnisse der wichtigsten Oxide	.47
5.5.4 Chemische Klassifikation des Basalts am Wachtbergsee	.47
5.5.5 Chemical Index of Alteration (C.I.A.)	.47
5.5.6 Ergebnisse Blei	.47
5.5.7 Andere Spurenelemente	.47
5.5.8 Trophiebewertung mit Hilfe der Elemente AI, Fe, und P	.47
6 Organische Analytik	.47
6.1 Kohlenstoff- (TOC), Schwefel- (TS) und Stickstoff- (TN) Bestimmung	.47
6.1.1 Methodik (TOC und TS)	.47
6.1.2 Methodik (TN)	.47
6.1.3 Methodik zur Bestimmung des TOC durch den LOI	.47
6.1.4 Ergebnisse Kohlenstoff Analytik	.47
6.1.5 Ergebnisse Stickstoff und Schwefel Analytik	.47
6.1.6 C/N-Verhältnis	.47
6.2 Kohlenstoff Isotopie (¹³ C/ ¹² C)	.47
6.2.1 Methodik	.47
6.2.2 Ergebnisse	.47
6.3 Rock Eval Analyse	.47
6.3.1 Methodik	.47
6.3.2 Ergebnisse	.47
6.4 Aufbereitung des Probenmaterials für die Molekularanalytik	.47
6.4.1 Methodik der Accelerated Solvent Extraction (ASE)	.47
6.4.2 Methodik der Umesterung	.47
6.4.3 Methodik der Derivatisierung mit BSTFA	.47
6.4.4 Ergebnisse	.47
6.5 Gaschromatographie/ Massenspektrometrie	.47
6.5.1 Methodik	.47
6.5.2 Allgemeine Ergebnisse	.47
6.5.3 Fettsäuren	.47
6.5.4 n-Alkohole	.47
6.5.5 Vergleich n-Alkohole mit Fettsäuren	.47
6.5.6 Sterole	.47
7 Zusammenfassung	47

Anhang	47
A.1 Klimadaten der letzten 50 Jahre	47
A.2 Geologische Karte	47
A.3 Skizzierung des Seeumrisses	111
A.4 Ergebnisse Sedimentparameter	112
A.5 Ergebnisse der RFA-Analyse	113
A.6 Ergebnisse der Organik-Elementaranalytik	116
A.7 Ergebnisse der Molekularanalytik	118
Literaturverzeichnis	47

Vorwort

Die hier vorliegende Diplomarbeit wurde im Fachbereich organische Geochemie des Mineralogischen-Geologischen Instituts der Uni Köln erarbeitet. Schon früher hat es in dieser Arbeitsgruppe Untersuchungen an Seen unter verschiedenen Fragestellungen gegeben. Sedimentablagerungen in Süßwasserseen stellen hochauflösende Archive dar, die Klimabedingungen und Umwelteinflüsse, durch Menschen verursachte Belastungen in einer jahreszeitlichen Auflösung dokumentieren. In den letzten Jahrzehnten hat, besonders in der Umweltgeologie, die Untersuchung an solchen Sedimenten einen wichtigen Stellenwert erhalten, da die Untersuchungen der Rekonstruktion von Umwelt- und Klimaentwicklungen in der Vergangenheit zum besseren Verständnis gegenwärtiger und zukünftiger Entwicklungen dienen können.

Vor allem die Kombination verschiedner Analysemethoden und deren praktische Anwendung machte die Arbeit für mich besonders abwechslungsreich und interessant. Ebenfalls konnte ich mir einen kleinen Überblick über das Potential verschaffen, das in solchen Analysen steckt.

Damit dies aber überhaupt möglich wurde, muss ich mich bei den Personen bedanken, die mich während der Arbeit unterstützt haben.

Vor allem Herrn Dr. Schwark, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit zu verdanken habe. Auch für die Unterstützung während der Arbeit und Hilfestellung bei der Ausarbeitung und Interpretation gilt ihm mein Dank.

Bei Herrn Professor Palme möchte ich mich für die Zweitkorrektur und für die Genehmigung der Arbeiten in der Mineralogischen Abteilung bedanken.

Bei Angelika Jöbgen bedanke ich mich für die Hilfe bei der Probennahme und auch für die Nutzung ihrer Ergebnisse der Wasseruntersuchung.

Weiteren Dank gilt Herrn Dr. Weckwerth und Herrn Otto für die Unterstützung bei der Altersbestimmung.

Frau Stapper und Frau Gölden gilt mein Dank für die Einweisungen und Unterstützung während der Laborarbeiten.

Außerdem möchte ich mich bei allen aus der Arbeitsgruppe organische Geochemie bedanken, die immer für Fragen und Hilfestellungen zur Verfügung standen.

Zum Schluss möchte ich mich vor allem bei meiner Familie und Freunden bedanken, die mich während der Diplomarbeit in vielerlei Hinsicht unterstützt haben. Besonders meinem Onkel Manfred Schlemminger für die Hilfe bei der Korrektur der Arbeit.

1 Einleitung und Zielsetzung

In der Eifel und deren Vorland gibt es viele örtliche Basaltvorkommen, die in zahlreichen Arbeiten wie zum Beispiel LASPEYRES (1901) und FRECHEN, J. & VIETEN, K. (1970) untersucht wurden. Diese Basalte wurden vor allem zum Beginn des 20. Jahrhunderts abgebaut. Wegen Unwirtschaftlichkeit und oft schlechter Verarbeitungsqualität des Gesteins selbst, wurden viele dieser Steinbrüche nach dem zweiten Weltkrieg wieder eingestellt und so der Natur überlassen. In einigen dieser alten Steinbrüche bildeten sich kleinere Seen, die durch die Bevölkerung als Bade- oder Angelseen genutzt werden, einige stehen auch unter Naturschutz und dienen als natürliche Biotope für viele Arten der einzigartigen Flora und Fauna der Eifelregion.

Einer dieser Seen ist der Wachtbergsee, der zur Zeit von einem Fischerverein genutzt wird. Seit einigen Jahren haben die Angler Probleme mit den von ihnen ausgesetzten Fischen, die teilweise direkt nach dem Aussetzen sterben, was vermutlich direkt mit der Wasserqualität des Sees in Zusammenhang zu bringen ist.

Um das Problem zu lösen, wurden bereits Untersuchungen von der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. M. Melkonian des Botanischen Instituts der Universität zu Köln durchgeführt. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde eine genauere Untersuchung und Bestimmung der Wasserqualität und der Algenassoziation vorgenommen und ein Restaurierungsplan für das eutrophe Gewässer erarbeitet (GEUPEL 2004). Jedoch fehlt bisher eine genauere Rekonstruktion der Entwicklungsgeschichte des Sees, was aus vielerlei Hinsicht bei einer geplanten Restaurierung des Sees behilflich sein könnte.

Ziel dieser Diplomarbeit soll es deshalb sein, mit Hilfe geochemischer Untersuchungsmethoden den Nährstoffgehalt des Sees über die Jahre seit seiner Entstehung anhand eines Sedimentkerns zu bestimmen. Da bei dem Sedimentkern keine Warven vorhanden sind, wird für die Datierung des Sedimentkerns auf radiometrische Untersuchungen zurückgegriffen. Eine Rekonstruktion der Entwicklungsgeschichte des Wachtbergsees sollte so zusammen mit den organisch geochemischen Verfahren durchaus möglich sein.

Unter einer ähnlichen Thematik wurde bereit im Rahmen einer Diplomarbeit von Richter (2004) der Fühlinger See (Köln) untersucht und dort erfolgreich verwendete Methoden sollen ebenfalls Anwendung in dieser Diplomarbeit finden und zu einem aussagekräftigen Ergebnis führen.

2 Geographischer Überblick

2.1 Lage des Sees

Es existieren prinzipiell 2 Seen, die in einem ehemaligen Basaltsteinbruch bei Arzdorf entstanden sind, nachdem dieser im Jahre 1956 stillgelegt worden ist. Der größere See, der Untersuchungsobjekt dieser Diplomarbeit ist, liegt auf einer Höhe von ca. 235 m über NN und hat die folgenden Koordinaten im Gauss-Krüger System: Rechtwert: ²⁵77.750 und Hochwert: ⁵⁶08.910 (entspricht ungefähr N 50°36'25.1; E 007°05'39.2).

Beide Seen liegen in einem etwas höheren Hügelland, welches an die Südgrenze der "Ville" grenzt, eine Art "Vorgebirge", das als Ausläufer der Eifel bezeichnet werden kann. Die Ville ist ein ca. 60 km langer und 7 - 14 km breiter, nordwestlich gerichteter Höhenzug zwischen dem Swist- und Erfttal im Westen und dem Rheintal im Osten.

Die Seen liegen in der Nähe der höchsten Erhebung von ca. 269 m des Hügelland bei Pissenheim, auch "Pissenheimer Schild" genannt, dessen Fuß bei Arzdorf, KI. Villip, Villip und Gimmersdorf liegt (RAUFF 1980). Die gesamte Region wird oft auch als Grafschaft bezeichnet.

Die Seen liegen ca. 500 Meter östlich von Arzdorf entfernt (s. Abbildung 1), welches zu der Gemeinde Wachtberg gehört. Arzdorf ist ein kleines Dorf mit ca. 274 Einwohnern. Die gesamte Gemeinde Wachtberg hat gegenwärtig rund 19.000 Einwohner (Angabe stammen von der offiziellen Homepage der Gemeinde Wachtberg <u>www.wachtberg.de</u>).



Abbildung 1: Topographische Karte mit Übersicht (rechts) der Region (LANDESVERMESSUNG NRW, BONN 2000)

Das Gebiet um Wachtberg dient als Naherholungsgebiet für die Stadt Köln und besonders für die Stadt Bonn, die ca. 15km nördlich von Arzdorf entfernt liegt. Direkt neben den Seen befindet sich ein Campingplatz (s. Abbildung 2), der zum Familiensportbund Bonn e.V. gehört. Der kleinere der beiden Seen gehört zu der Campinganlage und dient als Badesee. Der größere See ist von der Sportfischereigemeinschaft Bad Godesberg 1966 e.V. gepachtet. Von der Sportfischereigemeinschaft werden Fische in dem See ausgesetzt, um dort Angelsport zu betreiben.

Die wichtigsten Straßenverbindungen in der Gemeinde Wachtberg durchlaufen das Gemeindegebiet von Westen nach Nordosten (s. Abbildung 1). Vor allem die Gewerbegebiete im Raum Meckenheim, um Wachtberg oder der Gewerbepark in der Ortschaft Villip sind durch ein dichtes Straßennetz erschlossen. Die L 123 und L 158 sind an das Autobahnnetz A 565 Bonn (Anschluss A 61 Mönchengladbach - Ludwigshafen) angebunden. Die L 158 verläuft von Meckenheim über Villip und Pech nach Bad Godesberg und ist die am stärksten belastete Straße in der Region. Die L 123 führt über Meckenheim - Adendorf – Arzdorf - Berkum - Niederbachem nach Mehlem. Von Arzdorf kommend erreicht man den See, indem man die L123 ca. 1 km Richtung Osten fährt und dann rechts in einen Feldweg abbiegt, der dann direkt bis zum See führt. Der See ist dann über einen durch den Angelverein angelegten Zufahrtsweg erreichbar. Die letzten 100 m muss man entlang der steilen Uferwände, über eine der beiden Treppen, die zu einen mit Schwimmtanks befestigten Steg führen, zu Fuß gehen.



Abbildung 2: Luftbildaufnahme von den Seen. Deutlich zuerkennen von oben der Campingplatz, links der Bauernhof und die umliegenden Felder (LANDESVERMESSUNG NRW, BONN 2000).

Neben dem Naherholungstourismus spielt auch die Landwirtschaft eine wichtige Rolle für die Region. Überdurchschnittliche 8 Prozent der sozialversicherungspflichtigen Beschäftigten arbeiten in der Forst- und Landwirtschaft. Westlich an das Waldgebiet, an den See angrenzend, befindet sich ein größerer Bauernhof (s. Abbildung 2), der vor allem Schweinezucht betreibt.

Nordöstlich direkt neben den Seen und somit zu dessen Einzugsgebiet gehörend, befindet sich eine Obstplantage. Südöstlich daran anschließend befinden sich Felder, die zum Anbau von Getreide genutzt werden (s. Abbildung 2). Das potentielle Einzugsgebiet des Sees betrifft schätzungsweise ca. 5 ha der umliegenden landwirtschaftlichen Fläche, wobei ein gewisser Schutz durch den umgebenden Wald gegeben ist.

2.2 Klima und Vegetation

Das Klima der Eifel ist stark vom Atlantik beeinflusst, was Ursache dafür ist, dass es zu keinen dauerhaften Kaltlufteinflüssen im Winter kommt. Das Klima allgemein hat relativ milde Winter und verhältnismäßig kühle, niederschlagsreiche Sommer, wobei sich die Region, in der der zu untersuchende See liegt, im Regenschatten der Hocheifel befindet.

Da die Westwinde in der Eifel vorherrschen, regnet das meiste Wasser an den westlichen gelegenen Hängen der Hocheifel bzw. Ardennen und Hohe Venn ab, weshalb hier im Mittel "nur" ca. 600 mm Niederschlag pro Jahr¹ fallen (s. Tabelle 1).Dies ist im Gegensatz zu anderen Gebieten der Eifel, in denen bis zu 1200 mm fallen können, eher niedrig.

Jahr	1998	1999	2000	Ø 1956 - 2000
Niederschlagsumme [mm]	631,6	526	707,8	593
Temperatur- Tagesmittel [°C]	10,2	10,6	10,8	9,2

 Tabelle 1: Durchschnittsniederschlagsumme und Temperaturen-Tagesmitttel der Wetterstation Altendorf (Lehr- und Forschungsstation OVA Klein-Altendorf Institut für Gartenbauwissenschaft der Universität Bonn)

¹ Die hier benutzten Klimadaten stammen aus langjährigen Aufzeichnungen der privaten Wetterstation der Obstversuchsanlage Klein-Altendorf, welche ca. 10 km von Arzdorf entfernt liegt, was somit die Daten auch relevant für das Untersuchungsgebiet macht. Die Klimadaten werden seit 1956 von der Universität Bonn aufgezeichnet und dienen vor allem zur phänologische Datenerhebung für die dortige Obstplantage.

Die einzelnen Niederschlagsmengen können pro Monat und somit auch im Jahr stark variieren. Wie zum Beispiel Abbildung 3 zeigt war das Jahr 1998 regenreicher als im langjährigen Mittel, vor allem in den Monaten September bis November. Das Jahr 1999 war dagegen ein trockenes Jahr mit sehr wenigen Niederschlägen, dagegen das Jahr 2000 wieder regenreicher (Blanke, M., Klein-Altendorf, Universität Bonn, 2000).

Die Temperaturen sind mit einer durchschnittlichen Jahrestemperatur von ca. 10 °C vergleichbar mit anderen Regionen der Niederrheinischen Bucht, in der Temperaturen zwischen 10 - 12 °C vorherrschen (verglichen mit Angaben des DEUTSCHEN WETTER-DIENST 2004). Im Winter liegt die mittlere Temperatur um 2 °C (s. Abbildung 4), wobei es in den Wintermonaten häufig mehrere Wochen gibt, in denen die Temperatur unter 0 Grad absinkt. Der See kann dann komplett zufrieren, was zuletzt im Februar 2005 geschehen ist. Im Sommer liegen die Temperaturen bei durchschnittlich 15 - 18 °C (s. Abbildung 4).

Da sich die unterschiedlichen Wetter bzw. Klimabedingung auch auf das Seesediment auswirken können, könnte es durchaus interessant sein, den Niederschlag und die Temperaturen der letzten Jahre seit Entstehung des Sees mit den späteren Messergebnissen der Analytik zu vergleichen. Eine dementsprechende Niederschlags- und Temperaturtabelle mit Grafik befindet sich im Anhang (A.1 Klimadaten der letzten 50 Jahre) dieser Diplomarbeit. Ein genauer Vergleich und Bewertung erfolgt dann, wenn möglich, in einem der späteren Kapitel.



Abbildung 3: Niederschlagsmenge in den Jahren 1998 - 2000 und der Mittelwert der Jahre 1956 - 2000 (Lehr- und Forschungsstation OVA Klein-Altendorf des Instituts für Gartenbauwissenschaft der Universität Bonn).



Abbildung 4: Temperaturverteilung im Jahr der Jahre 1998 und 1999 und minimale, maximale und mittlere Durchschnittstemperaturen von 1956 - 1999 (Lehr- und Forschungsstation OVA Klein-Altendorf des Instituts für Gartenbauwissenschaft der Universität Bonn).

In der Eifel lassen sich die Wälder nach ELLENBERG (1996) in drei Standorttypen unterscheiden.

Der erste Standort sind die Hochflächen, auf denen vor allem Buchenwälder wachsen. Diese Pflanzengesellschaft ist typisch für die sauren Böden über Grauwacke und Tonschiefer der Hochflächen und kommt auch hier am See vor. Die beiden Seen sind von einen ca. 200 - 300 m breiten Buchenwald umgeben (vgl. Abbildung 2). Die Buche nimmt ca. 24% des Waldes der gesamten Eifel ein (ELLENBERG 1996). Vermutlich war die ganze Region um Arzdorf von Buchenwäldern bewachsen, welche jedoch der Landwirtschaft zum Opfer fielen. Direkt an den Wald schließen die Felder für den Getreideanbau und die Obstplantagen an. Neben den Buchen finden sich hier noch Eichen die ca. 26 % des Baumbestandes in der Eifel ausmachen. Nach der Abholzung großer Teile der Naturwälder wurde ca. 46% des Waldes mit standortfremden Nadelhölzern aufgeforstet. Man bemüht sich jedoch, den Wirtschaftswald in den kommenden Jahrzehnten wieder in einen Naturwald umzubauen.

Der zweite Standort wird von der Traubeneiche dominiert, die auf sonnenbeschienenen, dünnbodigen oder gar felsigen Hängen wachsen. Dieser Standort ist von Trockenheit und Wärme geprägt.

Die Kerbtäler und schmale Schluchten der Bäche bilden den dritten Standort. Dieser Standort ist durch Feuchtigkeit geprägt und das Klima in den Tälern und Schluchten ist dauerhaft kühl und feucht. Die als Schluchtwälder bezeichneten Wälder werden vor allem von Bergahorn und Eschen bewachsen. Gelegentlich kommen an solchen Hängen auch Spitzahorn, Linden und Bergulmen vor. Die Bäche, wie auch hier am Godesbergbach noch stellenweise vorhanden, sind in der Regel von Galeriewäldern aus Erlen und Weiden gesäumt, die stellenweise zu Erlenauen übergehen.

2.3 Hydrologie und Limnologie

2.3.1 Allgemeine Hydrologische und Limnologische Parameter

Die Hauptentwässerungsrichtung in der Region um Arzdorf ist der Godesbergbach, der südlich von Arzdorf entspringt. Er fließt zuerst nach NNW bis zum Grimmersdorferhof und ändert dann seine Richtung in NO. Seine Zuflüsse auf der rechten Seite laufen überwiegend in NW-Richtung, die auf der linken in O-Richtung mit leichten Abweichungen nach Süden. Er mündet bei Bonn-Bad Godesberg in den Rhein.

Wichtigster Grundwasserträger nach RAUFF (1980) ist der Hauptterrassenschotter. Grundwasserstauer sind nach seiner Meinung die darunter liegenden miozänen Tone oder, wo diese fehlen, die Verwitterungstone des Devons (vgl. Kapitel 3.1). Die meisten Quellen entspringen zwischen der Grenzfläche der Tone und den Schottern bzw. an der Grenzzone von Lößlehm und Siegenschichten, wie es sehr wahrscheinlich auch beim Godesbergbach bzw. bei dem zu untersuchenden See der Fall ist. Ein zweiter Grundwasserstrom durchfließt das stark zerklüftete Grundgebirge des Devons. Dieser Strom mündet nach RAUFF (1980) ebenfalls in die Bäche und bildet so für deren Wasserführung einen weiteren wichtigen Kompensationsapparat, indem er in niederschlagsarmen Jahreszeiten fortfährt den Bach zu speisen und in niederschlagsreichen Jahren wieder in das Grundwasserreservoir einspeist. Dieser Vorgang könnte auch erklären, warum der Wasserspiegel des Sees kaum jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt und daher eine immer gleich bleibende Wassermenge vorhanden ist. Genaue hinweise auf einen Kontakt zu diesem Grundwasserstock gibt es jedoch nicht. Andere Zufluss- bzw. Abflussmöglichkeiten besitzt der See nicht.

Als dritter Grundwasserstock (RAUFF 1980) sei, der Vollständigkeit halber, der der Niederterrassen erwähnt. Dieser liegt aber so tief, dass er für das Gebiet um den See kaum eine Rolle spielt.

Der zu untersuchende See ist ca. 110 m lang und ungefähr 50 m breit. Die tiefste Stelle beträgt ca. 5,8 m. Die Oberfläche beträgt ca. 4000 m². Der Uferbereich weißt eine Tiefe von 0 - 3 m auf und umfasst eine Fläche von ca. 1200 m². Der überwiegende Teil des Sees besitzt eine Tiefe von mehr als 5 m, was ca. 40 % der Gesamtfläche ausmacht. Das Gesamtvolumen beträgt ca. 17600 m³. Nach der LAWA (1998) ergibt sich mit Hilfe der Formel 1 eine mittlere Tiefe von 4,4 m.

1) Mittlere Tiefe
$$Zm = \frac{Gesamtvolumen V}{Gesamtoberfläche A}$$

Der See ist von steil abfallenden Uferwänden umgeben, was auf den Abbau des Basalts zu Beginn des 20. Jahrhunderts zurückzuführen ist. Das steile Relief setzt sich auch unter der Wasseroberfläche fort, so dass weder eine breite Uferzone, noch ein Litoralbereich ausgeprägt ist. Die bis zu 10 Meter hohen Uferwände und deren Bewaldung schützen den See vor starken Windangriffen und führen zu speziellen Lichtverhältnissen im Gewässer.

Der Seegrund, welcher aus Basaltgestein besteht, ist von 30 bis 50 cm mächtigen Sedimentschichten bedeckt. Die Entstehung des Sediments ist vor allem auf das Abrutschen des teilweise sehr stark verwitterten und lockeren Materials der Uferwände zurückzuführen. Der Laubeintrag der umgebenden Bewaldung spielt sehr wahrscheinlich auch eine wichtige Rolle. Zur zusätzlichen Sedimentbildung könnte auch die jahrelange Zufütterung der Fischfauna beigetragen haben. Laut Angaben des Fischervereins wurden bis einschließlich in das Jahr 2000 ca. 100 kg Karpfenfutter und bis zu 200 kg Brot pro Jahr an die Fische verfüttert.

2.3.2 Chemisch-Physikalische Parameter

Nach der LAWA (1998) kann der See als anthropogen entstandener Kleinsee bezeichnet werden und hinsichtlich physikalischer-chemischer Parameter, die im Rahmen einer Diplomarbeit des Fachbereichs Biologie der Universität Köln im Jahre 2004 untersucht wurden, als eutroph klassifiziert werden (GEUPEL 2004). Auch durch Untersuchungen des "Staatlichen Umweltamtes Köln" aus dem Jahre 2002 wurde der See als eutroph eingestuft. Dies bedeutet, dass der See reich an Nährstoffen ist, die auch in das Sediment eingelagert werden können, denn im Kontaktbereich zwischen Sedimentoberfläche und Wasser spielen Fällungs-, Lösungs- und Austauschvorgänge eine große Rolle (SCHWOERBEL 1993). Zur starken Eutrophierung des Sees könnte auch der Nährstoffeintrag aus dem Fischfutter geführt haben. Da der See relativ flach ist, weißt er im Sommer keine stabile Stratifikation auf. In unregelmäßigen Abständen kann es zu einer Vollzirkulation kommen, weshalb der See als polymiktisch zu bezeichnen ist.

Aus den Untersuchungen des Biologischen Instituts der Universität Köln geht hervor, dass das Epilimnion (vgl. Abbildung 5) teilweise die gesamte Seetiefe einnehmen kann, was zuletzt am 28.6. und 6.9.2004 festgestellt wurde. Das bedeutet, dass der See gleichmäßig temperiert war und somit keine Thermokline aufwies. Ein Metalimnion bzw. eine Sprungschicht tritt nach Definition von LAMPERT & SOMMER (1999) erst dann auf, wenn die Temperaturänderung in der Vertikalen mindestens 1 °C pro Meter beträgt. Das war im Sommerzeitraum fast immer bei einer Tiefe von 4 - 5 Metern der Fall. Im Frühjahr lag dann das Metalimnion in einer Tiefe von 2 Metern, mit Ausnahme Ende Mai, als das Metalimnion nur 1 Meter tief lag (s. Abbildung 5).

In Abbildung 5 sind die von Geupel 2004 zur Trophiebewertung herangezogenen Parameter Gesamtphosphor (TP-) und Chlorophyll Konzentrationen in Tiefenprofilen aufgetragen. Die Daten wurden von ihm von März bis Oktober 2004 aufgenommen und ordnen den See nach dem Trophiesystem für Kleinseen den Trophiegrad "eutroph 2" zu.

Ebenfalls von GEUPEL 2004 festgestellt, herrschen in 5 m Wassertiefen anoxische Bedingungen, die zu einer Rücklösung des im Sediment gebunden Phosphat durch Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ führen. Dies führt dazu, dass in den unteren Schichten erhöhte TP-Konzentrationen auftreten, die sich bei einer Vollzirkulation der Wassersäule im gesamten See verteilen. Auch nehmen die Mangangehalte des Tiefenwassers zur Sedimentoberfläche hin zu, was ebenfalls auf anoxische Bedingungen hindeutet.

Die Sicht- bzw. Secchitiefe ist die Tiefe, in der eine, im Durchmesser 30 cm große, weiße Scheibe mit bloßem Auge gerade noch gesehen werden kann. Das 2,7-fache der Secchi- oder Sichttiefe ist die euphotische Zone, die bis 1 % der Oberflächeneinstrahlung hinunter reicht (PADISAK 2003). In den Sommermonaten lag sie bei 2,0 m, wobei es hier auch zu Schwankungen zwischen 1,5 m im August und 2,7 m im Mai kam. Nach LAWA (2004) sind ein plötzlich auftretendes Minimum in der Secchitiefe und dessen langsame Abnahme als Klarwasserstadium zu bezeichnen, welches ein typisches Merkmal für eutrophe und mesotrophe Seen ist.

Die pH-Werte des Sees liegen im neutralen bis leicht basischen Bereich und schwanken zwischen 6,8 und 8,4 (Mittel 7,4), je nach Wassertiefe und Jahreszeit bei der gemessen wurde.



Abbildung 5: Tiefenprofile der zur Charakterisierung des Eutrophiegrades relevanten Parameter über den gesamten Versuchszeitraum: Links oben: Sauerstoffsättigung [%], rechts oben: Gesamtphosphor [mg/l], links unten: Chlorophyll Konzentration [µg/l], Rechts unten: Temperaturprofil zur Verdeutlichung der Schichtungsverhältnisse (GEUPEL 2004)

2.4 Historischer Überblick

Der Beginn des Basaltabbaus bei Arzdorf ist leider nicht genau zu bestimmen. Doch gibt es Hinweise, dass schon sehr früh mit dem Basaltabbau begonnen wurde. Schon die alte Kapelle im Dorf, welche aus dem 19.Jahrhundert stammt, besteht aus Basalten des Vorkommens bei Arzdorf. Die Archivarin der Gemeinde Meckenheim, Frau Sönnert, bestätigt, dass es für diese Zeit kaum Unterlagen zu finden sind, da diese nur noch bedingt vorhanden sind bzw. niemals vorhanden waren. Auch kommt hinzu, dass die Besitzer des Steinbruchs sehr häufig wechselten und ein Abbau des Basalts nur sporadisch geschah. Meist waren es kleinere Familien, die privat den Steinbruch neben der Landwirtschaft betrieben und nicht genau Buch führten. Eine Anmeldung des Steinbruchs war in den meisten Fällen nicht nötig bzw. wurde nie gemacht.

Ein Photo (Privatbesitz), veröffentlicht in der Festschrift zur 1200 Jahrfeier von Fritzdorf, welches um 1900 aufgenommen wurde, zeigt Arbeiter, die mit einfachen Mitteln wie Schaufel und Spitzhacken, vor den Basaltsäulen posieren. Die Personen lassen sich leider nicht identifizieren, aber dieses Bild ist der einzige dokumentierte Beweis dafür, dass der Basaltabbau schon vor 1900 betrieben wurde.

Den ersten schriftlichen Hinweis auf den Besitz des Steinbruchs liefert eine Urkunde in Altdeutsch aus dem Jahr 1901. In dieser wird H.J. Uhrmacher als Eigentümer des Steinbruchs erwähnt.

Zwischen 1903 - 1912 gehörte der Steinbruch einer Familie Schmitz, die den Steinbruch privat betrieb. Der Enkel des damaligen Besitzers, Paul Schmitz (geb. 1933), wohnt immer noch in Arzdorf und wurde von Angelika Jöbgen interviewt. In seinem Besitz befindet sich noch ein Buch, in dem die Einnahmen und Ausgaben sowie Lohnabrechnung der Arbeiter aufgelistet sind. Herr Schmitz erwähnte, dass nachdem der Besitzer, sein Großvater, verstorben war, der Steinbruch von dessen Kindern weiter verkauft wurde.

In einer Kopie von einem Beschwerdebrief von 1912 an die Stadtverwaltung wird ein Max Schäfer auf die Sicherheitsmängel in dem Steinbruch hingewiesen, was darauf schließen lässt, dass dieser den Steinbruch von Familie Schmitz erworben hat. Unterlagen wie lange er den Steinbruch betrieb, lassen sich leider nicht auffinden.

Aber aus Unterlagen der "Festschrift zur 1200 Jahrfeier der Ortschaft Fritzdorf" geht hervor, dass auch während des Ersten Weltkrieg der Steinbruch betrieben wurde und Kriegsgefangene zur Arbeit in dem Steinbruch gezwungen wurden.

Erst in Unterlagen von 1926 - 1932 wird ein Besitzer Stefan Welsch erwähnt, der eine Dampfmaschine für den Abbau des Basalts anmeldete. Dies wird auch durch den Zeitzeugen Herrn Schmitz bestätigt, der außerdem noch weiß, dass die Erbin von Stefan Welsch, Frau Welsch, den Steinbruch bis kurz vor dem Zweiten Weltkrieg weiterführte.

Im Jahre 1937 ist der Steinbruch auf die "Arzdorfer Basaltwerke Schmitz & Co" angemeldet worden, die vermutlich den Steinbruch bis nach den Zweiten Weltkrieg weiterführte.

Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde der Steinbruch von der Firma "Horst und Jüssen" aufgekauft, vermutlich als letzter Betreiber des Steinbruchs. Nach Angaben von Frau Zahn, Archivarin der Gemeinde Wachtberg, und Herrn Kleemann, Archivar von Remagen, wurde diese Firma jedoch später aufgelöst und Teile der Abbaurechte und vielleicht sogar Teile der Belegschaft gingen an die Firmen LAVADUR und Lavaunion über, die in Mayen bzw. Sinzig ansässig sind. Von der Firma "Horst und Jüssen" blieb nur noch die Firma "Horst Beton" in Sinzig übrig.

Wann genau der Abbau eingestellt wurde, lässt sich aus den Unterlagen nicht ersehen und auch über die erwähnten Firmen lassen sich keine genaue Angabe herausfinden. Nach Zeitzeugenangaben wurde jedoch der Abbau erst im Jahr 1952/53 komplett eingestellt.

Der Zeitzeuge Herr Schmitz erinnert sich aber daran, dass zwischen den einzelnen Abbauphasen bis zum endgültigen Ende des Steinbruchs dieser immer wieder mit Wasser voll lief, das bei erneutem Abbau dann abgepumpt werden musste.

Von 1953 bis 1966 lag der Steinbruch brach. Durch den damaligen Abbau an zwei unterschiedlichen Stellen bildeten sich zwei Seen, die zunächst von der einheimischen Bevölkerung als Badeseen genutzt wurden.

Erst mit der Übergabe des Gebiets an den "Familiensportbund Bonn e.V." im Jahre 1966, wurde einer der Seen mit Liegewiese und Sportplätzen umgestaltet. Der andere See ging wie bereits erwähnt an die "Sportfischereigemeinschaft Bad Godesberg 1966 e.V." über. Durch Anlegung von Stegen, dem Bau von kleiner Fischerhütten und Schutzmassnahmen vor Erosion an den Steilwänden wurde das Erscheinungsbild des Sees nachträglich verändert.

3 Geologischer Überblick

Das Gebiet, in dem der See liegt, gehört zu den nördlichsten Ausläufern der Eifel (vgl. Abbildung 6). Als Eifel wird der Teil des Rheinischen Schiefergebirges bezeichnet, der im Süden durch das Moseltal, im Osten durch das untere - mittlere Rheintal, im Norden durch das tertiäre Senkungsfeld der Niederrheinischen Bucht und im Westen durch die Staatsgrenze zu Belgien und Luxemburg begrenzt wird (MEYER 1989).

Die Eifel besteht im Wesentlichen aus einer mehrere tausend Meter mächtigen Abfolge klastischer Sedimente, die im rheno-herzynischen Teiltrog der Variszischen Geso-

synklinale im Verlaufe des Unterdevons abgelagert wurde. Im Norden schließt die Niederrheinische Bucht an. Die Niederrheinische Bucht, oft auch als Kölner Bucht bezeichnet, ist ein nach Südosten spitz zulaufendes Becken, das in das Rheinische Schiefergebirge eingebrochen ist (GRABERT 1998). Mit dem Rückzug des Meeres ab dem frühen Mittelmiozän aus der Niederrheinischen Bucht, kam zu einer Verlagerung von einer marinen zu einer fluviatil/limnischen Sedimentation. Sowohl die marinen als auch die Fluviatil/limnischen Sedimente spielen für die Region um Arzdorf keine Rolle.



Abbildung 6: Skizze der naturräumlichen Einheiten des Mittelrheintal (MEYER & STETS 1996)

3.1 Die Devonischen Schichten

Das Grundgebirge in der Region um Arzdorf wird von stark verwitterten Schichten des Devon, den Siegen Schichten aufgebaut (vgl. Anhang Abbildung 46). Meist handelt es sich um tiefgründig verwitterten Tonstein, oft auch kaolinisiert, der stellenweise in Tongruben abgebaut wird. Die Zersetzungszone dieser Schichten kann an manchen Orten bis zu 200 m tief reichen, wie von KNAPP (1978) bei einer Bohrung zwischen Meckenheim und Lüfteltberg festgestellt wurde. Die starke Verwitterung ist auf tropische Klimabedingungen während des Juras und der Kreide zurückzuführen, als die Siegen Schichten durch Hebung über den Meeresspiegel zu liegen kamen. Die hier auftretenden Tonschiefer sind im unverwitterten Zustand dunkelgrau bis schwarz. Bei beginnender Verwitterung zerfallen sie in Scherben mit einem oft muscheligen Bruch. Mit fortschreitender Verwitterung werden die Schiefer bzw. die Grauwacken in einen schmutzigen, graugelben oder braunen Lehm umgewandelt. Für die gelbbraune Färbung sind vor allem Eisenhydroxide verantwortlich (RAUFF 1980). Neben Eisenhydroxiden können noch Kalk, Alkalien und Phosphorsäuren erhalten geblieben sein, welche eine wichtige Rolle für die Pflanzenernährung spielen (Rauff 1980). Mit zunehmend toniger Zersetzung verschwinden aber auch diese genannten Anteile immer mehr und der Lehm bleicht langsam aus. Übrig bleibt, wie vielerorts zu finden, ein sandiger Ton oder ein toniger Sand.

3.2 Der tertiäre Vulkanismus

Die für die Untersuchung relevante geologische Geschichte beginnt mit Hebung der Eifel als Rumpfgebirge im Obereozän bis Unteroligozän, dem mittleren Abschnitt des Neogens. In der Eifel ist dieser Zeitraum vor allem durch Basaltvulkanismus gekennzeichnet, der sein Maximum vor ca. 42 - 34 Millionen Jahren erreichte (MEYER 1988), wobei es bis in das Miozän hinein noch zu Vulkanausbrüchen kommt. Diesem Alter wird auch das Basaltvorkommen bei Arzdorf zugeordnet. Ein weiterer Höhepunkt des Eifelvulkanismus wurde dann erst wieder im Quartär erreicht.

Der tertiäre Basaltvulkanismus wurde vor allem durch die seismisch, tektonische Aktivität im Bereich des Nordrands der Eifel bzw. südlich der Niederrheinischen Bucht verursacht. Auch heute wird der tektonische Zustand des Gebietes durch Aufsteigen der Rheinischen Masse und Absinken der Niederrheinischen Bucht bestimmt. Die südliche Niederrheinische Bucht bis an den Eifelnordrand ist eines der erdbebenreichsten Gebiete Mitteleuropas (MEYER 1988). Diese Aktivität war vor allem im Tertiär gekennzeichnet durch Bruchfaltenbildung mit Gräben und Dehnungen. Durch die generell dehnende Tektonik konnten sich tiefreichende Störungen bilden, die bis in die magmamobile Zone reichten und so Aufstiegspunkte für die Magma boten. So ist das gesamte Vulkanfeld auch deutlich in NW-SE-Richtung streichend, also parallel zu den Dehnungsbrüchen der südlichen Niederrheinischen Bucht (MEYER & STETS 1996). Seltsamerweise ist aber die Randstörung der einbrechenden Niederrheinischen Bucht frei von Vulkanismus (GRABERT 1998).

In der Nähe von Wachtberg kam es zum Aufdringen von intermediären Differentiaten (Latite, Trachyte, Trachyttuffe), die sich über das verwitterte devonische Grundgebirge (Siegenschichten) ergossen.

Die meisten Basaltvorkommen sind laut LASPEYRES (1901) als Stöcke oder Trichterkuppen einzustufen, in die, nachdem ein Trichter aus dem Tuff bzw. Nebengestein ausgesprengt worden war, die Schmelze ausfloss. Andere Autoren wie zum Beispiel RICHTER (1935) nehmen ein Eindringen der Schmelze in Trachytuffe an, demnach wäre die Lava dann unter einer Tuffüberdeckung erstarrt. Beides ist durchaus möglich, wobei die letztere Annahme für eine Vielzahl von Basalten im Schiefergebirge, bei sehr genauen vulkanologischen Untersuchungen, nachgewiesen werden konnte (RICHTER 1935). Aus diesen Erkenntnissen ist eine solche Entstehung auch für die Gesteine in der Region Arzdorf sehr wahrscheinlich.

Bei dem hier am See vorkommenden Basalt handelt es sich nach FRECHEN & VIETEN (1970) um einen Nephelin–Sanidinbasanit. Auch eigene Untersuchungen am Basaltgestein des Sees ergaben eine basanitsiche Zusammensetzung (genaue Berechung und Erläuterungen hierzu erfolgen in dem Kapitel 5.5.4). Das Vorkommen erstreckt sich ca. 500 m nach NW. An dessen Südrand kommen auch Tuffe zum Vorschein, in deren Nähe sich auch der untersuchte See befindet (Rauff 1980; Wilckens 1927). Die Tuffe sind meistens grau - gelblich und bestehen überwiegend aus basaltischen und trachytischen Material. Der Feldspatanteil ist dabei stark kaolinisiert, in der stark verwitterten Matrix sind aber immer noch die winzigen kleinen Biotitblättchen und helle Sanidinkörner zu erkennen.



Abbildung 7: Photo der nördlichen Steilwand des Sees; rechts zu erkennen die typische Abkühlungsform des Basalts, darüber die gelblichen Lehme mit kugeligen Einschlüssen.

Deutlich ist auch die Grenze zwischen Basalt-Tuff und Basalt zu erkennen. Hier am See oft auch als Grenztuff bezeichnet, da er eine Grenzzone zwischen durchbrochenem Gestein und Lava bildet (Rauff 1980). Der Tuff liegt auf einem stark verwitterten mit Eisensteinstückchen durchsetzten Devonsandstein. Der Tuff ist stellenweise völlig verwittert und hat eine graugelbliche Färbung.

Der Basalt ist säulenförmig. Bei Arzdorf haben die Pfeiler einen Durchmesser von bis zu 75 cm, die Seitenfläche ist stellenweise 50 cm breit. In den schwarzgrauen Basalten lassen sich oft makroskopsisch große Ausscheidungen von Olivin und Augit erkennen. Der Rest der Grundmasse ist sehr feinkörnig. Die Basaltsäulen sind durch Verwitterung in allmählich immer kleiner werdende Kugeln herausgewittert, die von einer gelben mehr lehmigen bis tonigen Verwitterungsmasse umschlossen sind (s. Abbildung 7). Oft hat sich mit starkem Vorschreiten der Verwitterung ein dunkler, graugrünlicher Tonboden gebildet (Basaltwackenton).

3.3 Die Quartäre Überdeckung

Die quartäre Vulkantätigkeit fand etwa gleichzeitig mit der starken Hebung des Schiefergebirges nach der Bildung der Hauptterrassen statt, welche als kleine Reste in der Nähe von Arzdorf vorhanden sind (Rauff 1980). Der quartäre Vulkanismus hingegen blieb auf das Gebiet des Laacher Sees und den westlichen Teil der Eifel begrenzt.

Große Teile der Region um Wachtberg sind von Löß bedeckt, welcher jedoch an vielen Stellen umgelagert wurde. Zusammen mit anderen jüngeren Umlagerungsprodukten der verwitterten Gestein bildet er einen Schluff, der meist kalkfrei und oberflächlich stark verlehmt ist. Dieser Schluff bedeckt auch große Teile des Gebiets um den See. Man spricht auch von Lößlehm der im Gegensatz zu normalen Löß entkalkt ist. Löß bildet einen fruchtbaren Boden, was die fruchtbaren Felder um den See und die Felder in der wenige Kilometer entfernten Grafschaft erklärt. Vermutlich war die ganze Region einmal mit Löß bedeckt und dieser wurde erst nachträglich durch Wind und Wasser abgetragen (RAUFF 1980).

An Stellen wo auch heute noch Wälder stehen, hat der Waldboden einen Grauerdencharakter angenommen, der unter dem Einfluss von Humusstoffe weiter verwittert (Rauf 1980).

4 Probennahme und Aufbereitung

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist es, eine genaue Entwicklung des Sees zu rekonstruieren, der mit der Einstellung des Basaltabbaus im Jahr 1953 entstanden ist. Die Rekonstruktion der Entwicklungsgeschichte des Sees greift dabei auf Daten zurück, die aus der Untersuchung des Sedimentkerns gewonnen wurden.

Um zu gewährleisten, dass die entnommenen Proben möglicht unverfälscht die Entwicklung des Sees widerspiegeln, musste ein ungestörter Sedimentkern aus dem See entnommen werden. Als am besten geeignete Probennahme hatte sich dabei die Entnahme durch einen Taucher bewährt. Bei stark wassergesättigten, lockeren Sedimenten, wie es hier am Wachtbergsee der Fall ist, hätten andere Methoden nur zu einer Störung des Sedimentgefüges geführt und eine chronologische Rekonstruktion des Kern wäre nur schwer bzw. gar nicht möglich gewesen.

4.1 Probennahme

Ein erster Kern wurde bereits im November 2004 durch einen Taucher gezogen. Hierzu wurde ca. 60 cm langes Plexiglasrohr mit einem Durchmesser von 6cm verwendet, das am unteren Ende mit einem Korken verschlossen wurde. Der entnommene Kern hatte eine Länge von 40 cm und wurde kurze Zeit nach der Entnahme eingefroren. Da das Rohr nur einen Durchmesser von 6 cm besaß und somit die Probenausbeute relativ gering war, wurde später noch ein zweiter Kern aus dem See gezogen. Da beide Probennahmen ähnlich verliefen, wird nur auf die zweite Probennahme genauer eingegangen, da dieser Kern detaillierte untersucht wurde.

Die Witterungsverhältnisse ließen eine zweite Probenentnahme jedoch erst am 18. März 2005 zu, weil in den Monaten zwischen November und März der See komplett oder zum Teil zugefroren war oder die Wetterverhältnisse ein sicheren Tauchgang nicht gewährleisteten.

Der zweite Kern wurde ebenfalls mit Hilfe von Tauchern im Wachtbergsee genommen. Die Entnahmestelle befand sich unmittelbar neben der ersten Entnahmestelle, am tiefsten Punkt des Sees bei einer Tiefe von ca. 5 m (siehe Abbildung 47). Diese Stelle wurde aus zwei Gründen gewählt:

- 1. Der See ist hier mit ca. 50 Metern am breitesten und sollte somit weit genug von stärkeren Einträgen durch gröberes Material von den umliegenden Hängen entfernt sein.
- Zweitens ist an dieser Stelle das Bodenrelief relativ flach, d.h. dass es hier zu keinen Fließerscheinungen, hervorgerufen durch die Hangneigung, im viskosen Sediment kommen konnte.

Neben dieser etwas größeren Relieffläche befindet sich noch eine kleine Mulde auf einer Tiefe von 5,80 m, die aber gemieden wurde, weil hier Rutschungen und Überlagerungen mit den umliegenden Bereichen sehr viel wahrscheinlicher sind als es auf einer großen Fläche mit weniger Neigung der Fall ist. Außerdem ist zu vermuten, dass es durch die bereits schon erwähnten Faktoren an dem tiefsten Punkt zu einer erhöhten Sedimentmächtigkeit kommen kann, die nicht die natürliche Akkumulationsrate widerspiegelt.

Zur Entnahme des zweiten Sedimentkerns wurde ein ca. 120 cm langes mit einem Durchmesser von 10 cm großes Plexiglas Rohr verwendet, welches zuvor der Länge nach durchtrennt und mit wasserdichten Tapeband wieder zusammengeklebt wurde, um eine spätere Entnahme der Kerns zu erleichtern.

Im See wurde das Rohr durch den Taucher so langsam und senkrecht wie möglich in das Sediment per Hand gedrückt, um eine Verwirbelung bzw. Störung des Materials so gering wie möglich zu halten. Außerdem wurde versucht, die Sedimentschichten soweit wie möglich zu durchteufen, d.h. im besten Falle bis zum anstehenden Basaltgestein, um das seit der Entstehung des Sees akkumulierte Sediment vollständig im Rohr aufnehmen zu können. Die obere Öffnung des Rohrs wurde mit Hilfe eines Gummistopfens verschlossen, der noch mal eine ca. 1 cm große verschließbare Öffnung enthielt, so dass bei geöffnetem Zustand der Öffnung das Wasser das Rohr durchströmen konnte. Es stellte sich jedoch heraus, dass es sinnvoller war, wenn man den Gummistopfen zunächst komplett wegzulassen und ihn dann vorsichtig einzusetzen, wenn das Rohr im Sediment eingeführt war. Erst dann konnte diese kleine Öffnung verschraubt werden. Die Öffnung war mit einem Durchmesser von 1 cm zu klein um eine ungestörte Durchströmung des Rohrs zu gewährleisten. Bei vorherigen Probenahmeversuchen mit dem Stopfen im Rohr wurde das sehr lockere Material durch die leichte Druckwelle, die das Rohr bei Bewegung im Wasser erzeugt aufgewirbelt und floss am Rohr vorbei. Deshalb war es notwendig den Wasserwiderstand des Rohrs beim Eintauchen in das Sediment so gering wie möglich zu halten. Nachdem das Rohr mit dem Gummistopfen fest verschlossen wurde, konnte es vorsichtig aus dem Sediment gezogen werden. Infolge des verschlossenen oberen Teils des Rohrs konnte sich ein Unterdruck aufbauen, der den Kern im Rohr festhielt und so konnte dieser beim Herausziehen aus dem Sediment nicht herausrutschen. Das untere Ende des Rohrs wurde anschließend durch eine Plastikkappe fest verschlossen.

Nachdem der Kern an Land gebracht worden war, wurde etwa 20 min gewartet bis sich die oberen aufgewirbelten Sedimentschichten in den obersten Zentimetern des Rohres wieder abgesetzt hatten, um dann das überstehende Wasser vorsichtig abzupumpen. Anschließend wurde in das Rohr von oben ein handelüblicher Blumensteckschaumstoff eingesetzt, damit bei Transport im PKW das stark wassergesättigte, lockere Probenmaterial nicht zu stark hin und her schwappen konnte bzw. aufwirbelte und sich so neu durchmischte. Leider ließ sich dies nicht 100% vermeiden, da der Pkw mit keiner speziellen Halterung für das Rohr ausgestattet war. Des Weiteren wurde versucht das Rohr möglichst senkrecht zu transportieren, um ebenfalls eine Störung des Gefüges des leicht viskosen Sediments zu vermeiden, leider reichte die Höhe des Pkws nicht aus und so musste das Rohr in leichter Schräglage transportiert werden. Deshalb ist es durchaus wahrscheinlich, dass sich die oberen 5 - 10 cm während des Transports durchmischt haben, was bei einer späteren Analyse mit berücksichtig werden sollte. Zum Schutz vor Sonneneinstrahlung wurde das Probenrohr in eine etwas dickere Plastiktüte eingewickelt, die erst bei der weiteren Aufbereitung entfernt wurde.

4.2 Aufbereitung

Der erste Kern wurde gefroren in zwei Hälften geschnitten und anschließend die eine Hälfte in jeweils 3 cm große Abschnitte unterteilt und in Probengläschen umgefüllt. Anschließend wurden die Probengläschen in einem Gefriertrockner gefriergetrocknet. Das getrocknete Probenmaterial wurde danach fein gemahlen und über Nacht erneut in einem Trockenofen bei 80 °C getrocknet. Die ausgebeuteten Probenmengen lagen zwischen 2 - 6 g. Diese großen Unterschiede in der Menge kamen vor allem dadurch zustande, dass der Kern schief aufgeschnitten wurde und so im oberen Kernbereich weniger Material zu Verfügung stand.

Der zweite Kern konnte feiner und besser beprobt werden. Doch bevor mit der eigentlichen Aufteilung des Kerns begonnen werden konnte, musste dieser sachgerecht entwässert werden. Da das Probenmaterial stark wassergesättigt war, konnte der untere Deckel am Plexiglasrohr nicht entfernt werden, da sonst das komplette Sediment ausgeflossen wäre.

Die einzige Methode, die in Frage kam, war den kompletten Kern samt Rohr einzufrieren und erst dann im tiefgefrorenen Zustand zu bearbeiten. Als weiteres Problem trat auf, dass das Einfrieren in möglichst senkrechter Position geschehen musste, wegen der sonst drohenden Sedimentdurchmischung. Deshalb konnten die handelsüblichen Tiefkühltruhen des Geologischen Instituts vorerst nicht benutzt werden, da das Rohr eine Gesamtlänge von 120 cm hatte und diese Tiefkühltruhen im Durchschnitt nur 90 cm tief bzw. so überfüllt waren, dass der Kern hätte wagerecht eingefroren werden müssen. Letztendlich wurde der Kern dann in leichter Schräglage in einer 1 m tiefen Kühltruhe eingefroren, was aber auf das Gefüge des Sediment kaum Auswirkung haben sollte, da bei –20 °C der Kern schneller gefroren war, als das sich das zähflüssige Probenmaterial bewegen und vermischen konnte.

Nachdem der komplette Kern mehrer Tage bei –20 °C gefroren wurde, konnte das Plexiglasrohr entlang der Trennlinien aufgeschnitten werden und der Kern ohne Probleme entnommen werden. Mit einer handelsüblichen Stichsäge wurde dieser entlang der Mitte (hierzu diente die eine Rohrhälfte als Führung) in zwei, gleichgroße Hälften geschnitten.

Die erste Hälfte (s. Abbildung 8) wurde zur weiteren Verarbeitung weiter unterteilt. Es wurde versucht, den Kern möglichst in 1 cm große Abschnitte weiter aufzuschneiden. Da das Sägeblatt aber auch eine gewisse Dicke hatte und so immer etwas Probenmaterial verloren ging, hatten die meisten Scheiben nach dem Sägen eine Dicke von ca. 0,8 cm. Außerdem brach der Kern beim ersten Sägeversuch in 2 Hälften, so dass der obere Abschnitt nicht in 1 cm sondern in Stücke von 3, 2 und 3 cm zerlegt werden musste. Der restliche Kern konnte, aber wie beschrieben, in 1 cm Stücke zerschnitten werden. Von jedem der einzelnen Stücke wurden die genaue Dicke und das Gewicht bestimmt, um später weitere Parameter wie zum Beispiel die "Rohdichte" berechnen zu können (s. Kapitel 5.1).

Erst nachdem dies geschehen war wurden die Proben in einer Gefriertrocknungsanlage (Typ Steris Lyoayc GT2) bei einem Vakuum von 9 x 10⁻² mbar gefriergetrocknet. Dieser Vorgang dauerte bis zu 3 Tage. Anschließend wurden die Probenstücke erneut eingewogen um später auch die "Trockendichte" bestimmen zu können (s. Kapitel 5.1). Nachdem die Roh- und Trockendichte bestimmt worden war, wurden die einzelnen Proben gemahlen und in Schnappdeckelgläschen überführt. Die Schnappdeckelgläschen wurden sowohl im leeren als auch im befüllten Zustand eingewogen, um die Nettoprobenmenge zu ermitteln.

Außerdem erhielten die Proben eine Nummerierung mit 997745 beginnend und 997788 endend. Insgesamt waren es 44 Proben plus drei weitere Referrenzproben, die aus dem Basalt, Tuff und Boden der umliegenden Bereiche des Sees stammen. Diese Proben wurden entsprechend den Methoden in den folgenden Kapiteln je nach Notwendigkeit noch weiter aufgearbeitet und anschließend auf bestimmte Parameter hin untersucht.

4.3 Kernbeschreibung

Beide Kerne waren recht einheitlich aufgebaut. Mit bloßem Auge konnten keine Schichtung erkannt werden. Die Kerne waren durchgehend dunkel-grau bis schwarz, mit einigen Einschlüssen von dunklen, schwarzen organischen Pflanzenmaterial, die vor allem im oberen Bereich auftraten. Auffällig war hier, dass dieses Material, über-



wiegend aus Blättern bestehend, noch gut erhalten war, d.h. dass es sich kaum zersetzt hatte. Auch bei der weiteren Aufbereitung des Kerns befanden sich in allen Tiefen immer wieder zum Teil noch komplett erhaltene Blätter. Die Gesamtlänge des ersten Kern betrug nach dem Gefrieren 40 cm. Der zweite Kern hatte eine Mächtigkeit von 53 cm direkt nach dem Ziehen. Nachdem er einen Tag ruhig stehen gelassen wurde, verringerte sich die Mächtigkeit jedoch auf 50 cm.

In wieweit sich das Sediment schon durch die Probennahme gestaucht hatte, lässt sich nur schwer bestimmen. Nach BLOMQVIST (1985) staucht sich der wassergesättigte Teil eines Sediments kaum. Da aber der gesamte Kern stark wassergesättigt war, sollte es im gesamgesamten Bereich kaum zu einer Stauchung gekommen sein. Außerdem hängt die Stauchung auch von Durchmesser des Probenrohrs ab. Hier gilt, umso größer der Durchmesser des Probenrohrs desto geringer die Stauchung des Sediments. Da bei der Probennahme der beiden Kerne unterschiedlich dicke Rohre verwendet wurden, sollte dennoch eine spätere Korrelation beider Kerne über den Vergleich von den bestimmten Parametern möglich sein. Da nur maximal 50 cm durchteuft das Sediment wurden und extrem wassergesättigt war, sollte sich die Stauchung beider Kerne in Grenzen halten und nur einige

21

Abbildung 8: Photo von der gefrorenen Kernhälfte

wenige cm betragen. Blomqvist (1985) geht bei einen Kern von 50 cm von einer Stauchung von maximal 4 cm aus, was bei dem Sediment des Wachtbergsees extrem viel wäre.

Die oberen 5 - 8 cm des Kerns waren extrem wassergesättigt und bildeten einen fließfähigen Schlamm. Vermutlich kam es hier zu einer leichten Durchmischung in den oberen 3 cm während des Transports. Der untere Abschnitt war ebenfalls leicht viskos, jedoch nicht so stark wasserdurchsättigt wie der obere Abschnitt. Bei genauerem Hinsehen konnte man in den unteren 15 cm des Kerns vereinzelte hellere Komponenten erkennen, bei denen es sich überwiegend um oft nur 1 - 2 mm große Basaltbruchstücke handelte. Blattreste waren in diesen Abschnitten eher selten.

Das Sediment war sehr feinkörnig mit einem hohen Ton bzw. Schluffanteil. Größere Brocken aus z. B. Basalt oder anderen vom Hang abgerutschten Material war im Kern kaum vorhanden und hatten, wenn vorhanden, eine maximale Größe von 1 - 2 mm.

Der Kern roch leicht faulig, was wohl durch Zersetzungsprozesse des Pflanzenmaterials bzw. durch die anoxischen Bedingungen in dieser Seetiefe zustande kam. Ansonsten deutet sowohl die dunkel Farbe als auch die teils unzersetzten Blattreste ebenfalls auf anoxische Bedingungen im Sediment hin.

Es gab keine Hinweise auf Lebewesen z.B. Bioturbation im Sediment, die das Sedimentgefüge gestört haben könnten. Nur die im See vorhandenen Fische können den oberen Bereich des Sediments stören, was aber unter den anoxischen Bedingungen am Seegrund eher unwahrscheinlich ist.

5 Anorganische Analytik

5.1 Dichte und Porosität

Die Dichte ist eine physikalische Eigenschaft eines Materials. Sie ist das Verhältnis der Masse m eines Körpers zu seinem Volumen V.

Die Porosität ist ein Maß für den in Gesteinen, Böden usw. insgesamt vorhandenen Porenraum, sie hängt vor allem von der Größe und Form der Teilchen und der Art ihrer Packung ab. Die Porosität gibt an, wie viel Wasser ein Gestein aufnehmen kann, wenn alle Poren gefüllt sind und wird in % angeben. Je kleiner die Teilchen sind und je mehr sie sich von ihren Formen her unterscheiden, desto enger passen sie zusammen. Sedimente haben daher eine höhere Porosität als Magmatite und Metamorphite.

5.1.1 Methodik

Die Probenstücke wurden nach dem Zersägen des Kerns im nassen Zustand eingewogen und deren Dicke bestimmt. Außerdem wurde der Radius des Probenrohrs bzw. Kerns gemessen, welcher 4,5 cm betrug und für alle Proben gleich war.

Anschließend wurden die Proben, wie bereits schon im Kapitel zuvor erwähnt, komplett vom Wasser befreit und erneut eingewogen.

Die Roh- bzw. Trockendichte konnte über die folgende Formel berechnet werden:

$$2) \qquad d = \frac{x}{V}$$

d= Rohdichte bzw. Trockendichte x= Gewicht der Probe (nass bzw. trocken) V= Volumen der Probe

Das Volumen der halben Kernstücke berechnet sich nach der Formel:

$$W = \frac{\pi * r^2 * h}{2}$$

V= Volumen des Probenscheibe r= Radius des Zylinders h= Dicke des Probenstücks Neben der Roh- bzw. der Trockendichte wurde zusätzlich der Wassergehalt bestimmt. Der Wassergehalt gibt Auskunft über den Anteil (Gehalt) an Wasser der Probe und wird in Massenprozent angegeben. Er berechnet sich nach der folgenden Formel:

4) Wassergehalt =
$$\frac{\text{Probengewicht (naß) - Probengewicht (trocken)}}{\text{Probengewicht (naß)}}*100$$

Mit Hilfe der aus den vorherigen Formeln erhaltenen Werte war es nun möglich, die Porosität zu berechnen, die später vor allem bei der ¹³⁷Cs und ²¹⁰Pb Altersbestimmung zur Auswertung und Korrektur benötigt wird.

Nach BERNER (1971) wird die Porosität über die Gewichtsprozente des Wasseranteils nach folgender Formel berechnet:

5)
$$\Phi = \frac{W * p_{sed}}{W * p_{sed} + (1 - W) p_{Wasser}}$$

Φ = Porosität

W = Wasseranteil in Gewichtprozent

P sed = Trockendichten des Sediments

P _{Wasser} = Dichte des Porenwassers (= 0,9997; angenommen bei einer Salinität von 27 ‰ und Temperatur von 10°C des Porenwassers (O' Sullivan et al. 1997))

5.1.2 Ergebnisse

Wie bei einem sehr jungen Sediment zu erwarten, nimmt die Trockendichte mit zunehmender Tiefe zu (s. Abbildung 9). Dies liegt vor allem daran, dass mit zunehmender Auflast durch das neu akkumulierte Material die Poren im Sediment verdichtet werden und so das Wasser verdrängt wird. Dies bedeutet gleichzeitig aber auch, dass der Wassergehalt abnimmt. Bei den Proben aus dem oberen Bereich betrug der Wassergehalt noch über 80 % und sank dann mit zunehmender Tiefe bis auf fast 50 % (vgl. Abbildung 9).

Abgesehen von einem ziemlich starken Einbruch bei einer Tiefe von 37 - 42 cm war die Abnahme des Wassergehalts mit zunehmender Tiefe recht gleichmäßig (vgl. Abbildung 9). Warum es zu einem so extremen Abfall des Wassergehalts bei einer Tiefe von 37 -42 cm kam, kann zunächst nicht ganz geklärt werden. Es kommen zwei Ursachen in Betracht: als erstes könnten durch eine stärkere Rutschung zu diesem Zeitpunkt etwas größere Basaltstücke oder Material von den Uferwänden ins das Sediment eingetragen worden sein. Der Basalt bzw. Tuff und Boden hat eine viel höhere Dichte und ein geringeres Porenvolumen, also auch geringere Porosität und kann somit weniger Wasser aufnehmen als das normal akkumulierte Sediment. Zusätzlich kann es durch die Rutschung zu einer weiteren Verdichtung und somit einer Verdrängung des Wassers des Sediments gekommen sein. Wie bereits erwähnt, ist in dieser Tiefe ein erhöhter Anteil an Basalt feststellbar, jedoch waren die meisten Körner nur wenige mm groß, so dass dies nicht der alleinige Grund für diesen extremen Abfall sein kann.

Als zweite Möglichkeit kommt eine anthropogene Beeinflussung der natürlichen Sedimentation des Sees in Betracht. Durch Baumassnahmen, wie zum Beispiel Aufschüttung des Uferbereichs für den Steg, kann es zu einem Eintrag von gröberem Akkumulationsmaterial gekommen sein. Dieses gröbere Material, überwiegend bestehend aus



Abbildung 9: Die Grafik zeigt das Verhalten der Roh- (dunkelblaue Quadrate) / Trockendichte (hellblaue Kreise), des Wassergehalt (hellgrüne Dreiecke) und der Porosität (dunkelgrüne Rauten) mit zunehmender Tiefe.

abgetragenem Material der Umerhöhten gebung (was einen Sandanteil aufweist), hat eine höhere Dichte als das natürlich durch Wind eingetragene Material. Aus diesem Grund kann man eine höhere Rohdichte annehmen. Die Korngröße des so eingetragenen Materials ist deutlich größer im Vergleich zu den natürlichen Einträgen, so dass auch größere Porenräume vorhanden sind, die sich anstelle von Wasser mit den Partikeln verfüllen. feineren Deshalb ist der Wassergehalt hier deutlich geringer als wenn das gesamte Sediment eine einheitliche Korngröße hätte. Die Porosität ist deshalb auch geringer als in den umliegenden Bereichen (s. Abbildung 9).

Beide beschriebenen Möglichkeiten sind durch aus wahrscheinlich, da Rutschungen auch durch menschliche Eingriffe verursacht werden können. Daher schließen sich beide Möglichkeiten nicht gegenseitig aus, eher wird eine Rutschung durch menschliche Eingriffe begünstig.

Die geringste Porosität im gesamten Kernprofil befindet sich jedoch bei einer Tiefe von 27 - 28 cm. Hier kommt es auch zu einem extremen Abfall der Roh- bzw. Trockendichte. Die genaue Ursache hierfür ist kann leider nicht geklärt werden, besonders wenn man den Wassergehalt betrachtet, der nur leicht abfällt, obwohl die Porosität viel geringer ist als in den anderen Kernbereichen.

Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass dieser Abfall eher mit der Aufbereitung des Kerns zu tun haben könnte, als mit einem natürlichen Phänomen. Der Kern wurde wie in Kapitel 4.2 erwähnt mit einer Handsäge in Scheiben gesägt. Diese Scheiben konnten jedoch nicht immer exakt gerade geschnitten werden, so dass die Dicke innerhalb einer Scheibe um teilweise 1 - 2 mm schwanken kann. Wegen dieser Unterschiede wurde zur Berechnung des Volumens die Dicke der Scheiben gemittelt. Der Abfall wird deshalb wohl nicht ganz so stark sein, wie es die Grafik in Abbildung 9 zeigt.

5.2 Radiometrische Alterbestimmung

Innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte hat sich die Messung von natürlichem und aus der Atmosphäre eingetragenem ²¹⁰Pb als Standardmethode zur Altersbestimmung von jungen Sedimenten weitgehend durchgesetzt. ²¹⁰Pb hat eine Halbwertzeit von 22,3 Jahren und eignet sich im Gegensatz zu ¹⁴C vor allem zur Bestimmung von jüngeren Sedimenten. Blei-210 kommt als Mitglied der geogenen Uran-238 Familie ubiquitär vor und mit einem Datierzeitfenster von ca. 150 Jahren (KRISHNASWAMI ET AL. 1971) lassen sich die durch menschliche Aktivitäten bewirkten Umweltveränderungen vom prä-industriellen Zeitalter bis zur Neuzeit ideal verfolgen. Diese Methode stellt zudem ein wichtiges Werkzeug zur Bestimmung von Sedimentationsraten dar und kann damit zur Beurteilung von Umweltveränderungen durch Gewässereutrophierung, verstärkte Erosion und andere menschliche Einflüsse auf Seen und Fließgewässer dienen.

Als eine zweite Untersuchungsmethode hat sich die ¹³⁷CS Methode durchgesetzt. ¹³⁷Cs wurde durch oberflächliche Atomwaffentests und dem Reaktorunglück von Tschernobyl in die Luft gebracht und verfrachtet. Es kann somit in vielen Orten der Welt nachgewiesen werden. Der Horizont mit der größten spezifischen ¹³⁷Cs-Aktivität wird dabei ungefähr auf das Jahr 1963 datiert, ein etwas kleinerer Peak wird dem Jahr 1986 zugeordnet, so dass eine grobe Zeiteinteilung anhand dieser 2 Peaks möglich ist.

5.2.1 Allgemeine Grundlagen

Beide Methoden basieren auf der Messung der Gammastrahlung, die beim Zerfall von radioaktiven Isotopen entsteht. Gammastrahlung ist ein Bestandteil der radioaktiven Strahlung, welche durch verschiedene in einem Atomkern stattfindende Prozesse entsteht. Sie entsteht durch die Energieabgabe eines Atomkerns.

Gammastrahlung wird als Quantenstrom bestimmter Energie betrachtet. Hierbei ist es üblich, die Energie in Elektronenvolt (eV) anzugeben. Ein Elektronenvolt ist die Energie, die ein Teilchen mit der kleinstmöglichen Ladungsmenge (Elementarladung 1,602×10-19 C) erfährt, wenn es ein Potential von einem Volt durchläuft (TIPPLER 1994).Gammastrahlung ist nur aufgrund des Absorptionsvermögens von Materie messbar.



Abbildung 10: Photo von der Messanlage für die Datierung, links sieht man das Bleihaus mit dem Detektor und recht ist die Registriereinheit mit TMCA und ADC.

Die Absorption von Gammastrahlung erzeugt durch Wechselwirkungsmechanismen wie Photoeffekt, Comptoneffekt und Paarbildungseffekt in Materie Veränderungen, die man messen kann.

Die gammaspektrometrische Messung des ¹³⁷Cs und ²¹⁰Pb im Sediment erfolgte mit einem High Purity Germanium-Detektor, mit einer Nachweisempfindlichkeit bei 300 keV der Arbeitsgruppe Kosmochemie des Geologischen-Mineralogischen Instituts. Der Messanlage besteht im Prinzip aus 2 Bereichen (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11).



Abbildung 11: Skizze der Apparatur zur Messung der Gammastrahlung

Die erste Einheit bildet das Bleihaus mit dem Detektor, der in dem unteren Abschnitt des Bleihauses durch eine Öffnung eingelassen ist. Die Öffnung ist dabei nur geringfügig größer als der Detektor, da keine Umgebungsstrahlung in das Bleihaus eindringen soll. Die aktive Fläche des Detektors beträgt 30 cm², die aktive Dicke 20 mm und der Durchmesser 62 mm. Diesen Teil der Messapparatur kann man auch als den Messbereich bezeichnen (s. Abbildung 11).

Das quaderförmige Bleihaus mit Kantenlängen von 30,30 und 40 cm besteht aus ca. 10 cm dicken Bleiwänden, welche die natürliche Umgebungsstrahlung abhalten soll.

Durch eine obere Öffnung kann die Probe auf den Detektor gebracht werden. Die Probe wird dazu gleichmäßig in einer dünnen Plastikpetrischale verteilt und das Gewicht der Probe notiert. Die Petrischale wird dann mittig auf den Detektor gestellt. Die obere Öffnung des Bleihauses wird anschließend mit zwei Bleideckeln verschlossen.

Der Detektor (s. Abbildung 11) ist ein so genannter Halbleiterdetektor bestehend aus Germanium Silizium. Um den Detektor herum ist noch mal ein Stahlring angebracht, der die Strahlung des Bleis aus dem Bleihaus reduzieren soll. Dies ist hier besonders wichtig, da das ²¹⁰Pb der Probe und nicht das Blei des Bleihauses gemessen werden soll.

Da der Detektor durch die anliegende Hochspannung extrem heiß werden kann und dies bei Überhitzung zur vollständigen Zerstörung des Detektors führt, wird dieser mit Hilfe von flüssigen Stickstoff gekühlt.

Die Aufgabe des Detektors ist die Registrierung einer Strahlung durch freiwerdende Ladungsträger. Diese Ladungsträger führen zu einem Stromfluss, der ein Strahlungsereignis anzeigt. Detektiert wird die der freiwerdenden Ladungsträger proportionale Energie. Diese Energie ist immer die kinetische Energie der durch die Wechselwirkung mit Materie emittierten Elektronen (und Positronen). Um die geringe Energie überhaupt messbar und weiterverarbeitbar zu machen, dient ein Vorverstärker, der in die Messsonde integriert sein kann, und der Hauptverstärker, der sich im Registrierbereich der Messapparatur befindet.

Der Registrierbereich bildet somit die zweite Einheit der Messapparatur (s. Abbildung 11). Das Signal kommt zuerst durch den Vorverstärker. Die Aufgabe des Vorverstärkers ist es, die Anzahl der gebildeten Ladungsträger so zu vermehren, dass eine elektronischen Weiterverarbeitung möglich ist, ohne dass dabei die Proportionalität zur entstandenen Ladungsmenge verloren geht.

Der nachfolgende Hauptverstärker hat zwei wesentliche Aufgaben zu erfüllen. Seine Hauptaufgabe ist die Umwandlung des Vorverstärkerausgangsignals in einen Spannungspuls, der der ursprünglichen Ladungsmenge proportional ist. Zu der Ladungsmenge proportional ist die Höhe des Spannungspulses, die so genannte Impulshöhe. Der Hauptverstärker wird daher auch Pulsprozessor genannt. Daneben passt der Hauptverstärker das Ausgangssignal an den vom nachfolgenden Analog-Digital-Konverter (ADC) genutzten Bereich an.

Der Vielkanalanalysator (engl.: Multi Channel Analysator; kurz MCA) registriert dann die Impulse verschiedener Höhe. Die Einordnung eines Impulses erfolgt hier durch einen Analog-Digital-Konverter (ADC), der die Impulshöhe eines Impulses in eine binäre Zahl umwandelt und anhand dieser Zahl den Impuls einem Kanal zuordnet.

Die Ausgabe der Impulse pro Kanal erfolgt dann auf einem PC mit Hilfe einer speziellen Software, mit der die Zählung der Impulse in Echtzeit dargestellt wird, mit dem Vorteil, dass man von Beginn an die Messung verfolgen kann. Außerdem erhält man schon nach kurzer Zeit einen Gesamteindruck des aufzunehmenden Spektrums. Somit ist das Ende der Messung leicht festzustellen, da hier eindeutig zu erkennen ist wann genügend Informationen über das Spektrum vorhanden sind.

Die Integration der für unsere Messung relevanten Peaks erfolgt dann über eine weitere Software, da diese die Peaks besser darstellt und somit die Integration präzisiert wird. In der Praxis erwiesen sich beide Programme problematisch, da beide Versionen veraltet sind und nur unter DOS laufen. Bei der Integrationssoftware ist man außerdem darauf angewiesen, dass diese die benötigten Peaks, automatisch findet, was sich bei sehr kleinen Peaks oder bei 2 dicht nebeneinander liegenden Peaks als schwierig erwies. Außerdem hat man nur mit Hilfe von 3 Funktionen Einfluss auf den Bereich der
integriert werden soll, was bei einer so genauen Messung etwas wenig ist. Zwar besteht die Möglichkeit diese Funktionen zu kombinieren, aber eine manuelle Markierung des Bereichs wäre genauer und sicherlich wünschenswert. Bei der Messung verwendet Software, ist die Darstellung der Peaks zu ungenau, als das man die Peakfläche ordentlich integrieren könnte.

5.2.2. Methodik ²¹⁰Pb

Die Datierung mittels ²¹⁰Pb basiert auf dem Eintrag von atmosphärischem, so genanntem "überschüssigem" ²¹⁰Pb (oft auch als unsupported oder excess Blei bezeichnet), dessen Zufuhr zeitlich nahezu konstant ist. Das ²¹⁰Pb kann gammaspektrometrisch über seine Gammalinie bei 46,5 keV bestimmt werden. Das gemessene ²¹⁰Pb setzt sich aber neben dem atmosphärischen Anteil auch aus einen geogenem dem so genanntem "unterstützten" (supported) ²¹⁰Pb zusammen. Für die Datierung ist aber nur das unsupported ²¹⁰ Pb relevant. Der supported ²¹⁰Pb Anteil wird innerhalb des Sediments gebildet und deshalb müssen die Messwerte für das ²¹⁰Pb_{unsupported} nach der unten stehenden Formel korrigiert werden:

6) ${}^{210}Pb_{unsupported} = {}^{210}Pb_{total} - {}^{210}Pb_{supported}$

Der Anteil an geogenen, supported ²¹⁰Pb befindet sich im Gleichgewicht mit seinen Vorläuferisotopen und kann somit über deren Aktivität bestimmt werden. Bei dieser Arbeit wurden die Isotope in der nachfolgenden Tabelle 2 ebenfalls gemessen und deren Aktivität bestimmt. Die Auswahl dieser Isotope hat sich bereits in einer Doktorarbeit (REGIER 2003) zur Bestimmung des Alters der Proben aus einem Stausee als sinnvoll erwiesen. Da es sich bei dieser Arbeit ebenfalls um ein Seesediment handelte und der selbe Detektor verwendet wurde, konnten die Werte für den Isotopenanteil, die Nachweiswahrscheinlichkeit und den Korrekturfaktor des Detektors auf theoretische 100 % aus dieser Arbeit übernommen werden (s. Tabelle 2).

Isotop	²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Bi	¹³⁷ Cs
Energie (keV)	46,6	185,9	241,9	295,2	351,9	609,9	661,6
Effizienz (%)	7	7,7	6,1	5,0	4,2	2,4	2,2
Korrekturfaktor auf 100 %	14,3	13	16,4	19,9	23,8	41,4	45
lsotopenhäufigkeit (%)	4	5,7	7,5	19,2	37,1	43	84,6

 Tabelle 2: Für die Bleidatierung herangezogenen Nuklide mit ihren Eigenschaften (teilweise übernommen aus REGIER 2003)

Das ²¹⁰Pb_{supported} lässt sich nun aus dem Mittelwert seiner Vorläuferisotope nach der Formel 7 berechnen:

7)

$${}^{210}\text{Pb}_{\text{supported}} = \frac{1}{5} * ({}^{226}\text{Ra}_{(185,9\text{keV})} + {}^{214}\text{Pb}_{(241,9\text{Kev})} + {}^{214}\text{Pb}_{(295,2\text{keV})} + {}^{214}\text{Pb}_{(351,9\text{keV})} + {}^{214}\text{Bi}_{(609,9\text{keV})})$$

Die gemessenen Zerfallsraten der Vorläuferisotope und des Pb-210 müssen noch verschiedenen Korrekturen unterzogen werden. Unter anderem muss von jedem Isotop die Hintergrundstrahlung subtrahiert werden. Diese kann bestimmt werden, indem man den Detektor ohne eine Probe (leer) laufen lässt. Da die Hintergrundstrahlung in den meisten Fällen extrem gering ist, muss die Hintergrundmessung 5 - 7 Tage laufen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Neben der Hintergrundstrahlung muss für jedes Nuklid dessen Isotopenhäufigkeit und dessen Nachweiswahrscheinlichkeit am Detektor auf 100 % hochgerechnet werden. Zum Schluss müssen die Ergebnisse noch über das Probengewicht auf ein Kilogramm hochrechnet werden, da die Aktivität in Becquerel pro Kilogramm angeben wird. Für alle diese Korrekturen wird die folgende Formel verwendet.

8)

$$A_{ges} = (R_{Probe} - R_{Untergrund}) * \frac{100}{Isotopenhäufigkeit[\%]} * \frac{Korrekturfaktor[\%]}{60} * \frac{1000g}{Probengewicht[g]}$$

A_{ges}= Aktivität der gesamten Probe für das jeweilige Isotop [Bq/kg]
 R_{Probe}= Zählrate für das zu berechnende Isotop der Probe [counts/min]
 R_{Untergrund}= Zählrate für das zu berechnende Isotop beim Untergrund [counts/min]

Die Zählrate R für die einzelnen Peaks wurden mit Hilfe der Software TMCA der Firma Target durch integrieren der gemessenen Peaks bestimmt. Die Ergebnisse wurden von der Software bereits in Counts pro Minute mit dem dazugehörigen Fehler ausgegeben. Jede Probe musste jeweils für 2 Tage im Bleihaus mit dem Detektor gemessen werden, um einen ausreichenden Peak bei den Vorläuferisotopen von Blei-210 für die Integration zu erhalten. Die Identifikation der niedrigenergetischen Peaks erwies sich wegen des im niedrigenergetischen Bereich auftretenden hohen Untergrunds als schwierig, weshalb die Berechnung des ²¹⁰Pb_{supported} nur mit den hochenergetischen Gammalinien der Isotope ²¹⁴Pb und ²¹⁴Bi erfolgte. Bei allen anderen Isotopen waren die Schwankungen, die sich vor allem durch Überlagerungen mit anderen Gammalinien von anderen Isotopen in diesem Bereich erklären lassen, zu extrem.

Zur Bestimmung von Altersprofilen durch ²¹⁰Pb-Messungen haben sich in der Literatur zwei Methoden durchgesetzt:

1. Das "Constant Initial concentration" Modell (kurz: CIC; GOLDBERG (1962); KRISHNASWAMI ET AL. (1971)), setzt voraus, dass das Sediment eine konstante Anfangskonzentration an ²¹⁰Pb (Initial Blei) hat, unabhängig von der Akkumultionsrate. D.h. alle eingetragenen Partikel haben dieselben Blei-210 Konzentrationen. Das hat zur Folge, dass die Zufuhr von ²¹⁰Pb im Sediment direkt mit dem Maß der Sedimentationsrate variieren muss. Damit dieses Modell gültig ist, muss die Tiefe der Sedimentproben um die Kompaktion in zunehmender Tiefe korrigiert werden. Bei konstanter Sedimentationsrate und wenn die Aktivität des Blei-210 mit zunehmender Tiefe abnimmt, kann man mit Hilfe der Formel 9) die Konzentration von Blei pro Masseeinheit des trockenen Sediments berechen (Berechnungen nach LIMA ET AL 2005).

9)
$$C(x) = C(0) * EXP(-\frac{\lambda}{r} * m)$$

 $C_{(x)}$ = ²¹⁰Pb_{excess} Konzentration pro Kilogramm des trockenen Sediments [Bq/kg] bei einer Tiefe x $C_{(0)}$ = ²¹⁰Pb_{excess} an der Sedimentoberfläche

 λ = Zerfallskonstante von ²¹⁰Pb = 0,03114 [y⁻¹]

r= Mass accumulation rate [g/cm²y]

m= kumulative Trockenmasse [g/cm²]

Die kumulative Trockenmasse berücksichtigt dabei die zunehmende Kompaktion des Sediments mit zunehmender Tiefe und wird wie folgt berechnet:

$$10) \qquad m = \Sigma(DBD_{(x)} * T_{(x)})$$

m= kumulative Trockenmasse [g/cm²] DBD(x)= Trockendichte, "Dry Bulk Density" [g/cm³] T(x)= Dicke des der Sedimentlage [cm]

Die Trockendichte, "Dry Bulk Density" (DBD) berechnet sich nach:

11)
$$DBD = (1 - \Phi_{(x)}) p_{sed}$$

Φ= Porosität bei Tiefe X

P_{sed}= Trockendichte des Sediments [g/cm³)

Der Wert für die "Mass Accumulation Rate" (r) ergibt sich aus dem Verhältnis der Zerfallskonstante von Blei-210 mit der Steigung der Geraden im halblogarithmischen Diagramm von den ²¹⁰Pb_{exc} Konzentration gegen die kumulative Trockenmasse.

Um das Alter der Proben zu erhalten, müssen die aus der vorherigen Berechnung erhaltenen Werte in die unten stehende Gleichung für das Alter (t) eingesetzt werden:

12)
$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(\frac{C_{(0)}}{C_{(x)}})$$

Die Sedimentationsrate (R) ergibt sich dann nach der Gleichung:

13)
$$R = \frac{r}{DBD}$$

r= Massaccumulation rate [g/cm²y] DBD= Trockendichte, "Dry Bulk Density" [g/cm³] 2. Das "Constante Rate Of Supply" Model (kurz: CRS; Appleby and Oldfield (1978), Krishnaswami et al. (1971)) geht davon aus, dass der Eintrag von ²¹⁰Pb_{excess} aus der Atmosphäre konstant ist und es zu dessen schneller Übertragung in das Sediment kommt.

Daraus folgt, dass sich bei Änderungen der Sedimentationsrate auch die Anfangskonzentration an ²¹⁰Pb im Sediment ändert. Das Sediment darf aber nicht gestört sein zum Beispiel durch Durchmischungen, Bioturbation oder Ähnlichem. Deshalb gilt für das CRS Model, bei sich ändernder Sedimentationsrate und sich ändernder Kompaktion im Kern, folgende Gleichung (nach LIMA ET AL 2005):

14) $A_{(x)} = A_{(0)} \exp(-\lambda t)$

$$\begin{split} A(x) &= \text{Residual} \ ^{210}\text{Pb}_{\text{excess}} \text{ bei Tiefe x [Bq/m^2]} \\ A(0) &= \text{Residual} \ ^{210}\text{Pb}_{\text{excess}} \text{ an der Sediment-Wasser Grenze} \\ \lambda &= \text{Zerfallskonstante von} \ ^{210}\text{Pb}_{\text{excess}} = 0,03114 \ [y^{-1}] \\ &= \text{Alter [y]} \end{split}$$

Das Residual ²¹⁰Pb_{excess} kann durch numerische Integration des Graphen von der Konzentration ($C_{(x)}$) gegen die Tiefe (x) errechnet werden, es gilt dann nach APPLEBY (2001):

15)
$$A(x) = \int_{x}^{\infty} C(x) dx \text{ und } A(0) = \int_{0}^{\infty} C(x) dx$$

Es kann auch anstatt der Tiefe (x) die kumulative Trockenmasse (m) verwendet werden (Lima et al. 2004), so dass bei der Berechnung die zunehmende Kompaktion mit zunehmender Tiefe mit berücksichtigt wird.

Durch Umformung von Gleichung 14 ergibt sich ein Alter t nach der Gleichung:

16)
$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(\frac{A(0)}{A(x)})$$

Die "Mass Accumulation rate" berechnet sich dann nach

17)
$$r = \frac{\lambda A(x)}{C(x)}$$

5.2.3 Methodik ¹³⁷ CS

Diese Methode ist etwas einfacher als die ²¹⁰Pb Methode, da es hier nur auf den Konzentrationsnachweis von ¹³⁷Cs ankommt und weil diese aus der gut bekannten Geschichte des Auftretens des Radionuklids, was mit den Nuklearwaffentest korreliert, abgeleitet werden kann. Da es sich um ein künstliches Nuklid handelt, wäre das erste Auftreten im Sediment mit den Jahr 1953, dem ersten Atomwaffentest, gleich zu setzen. Mit dem Höhepunkt der oberirdischen Atomwaffentests im Jahre 1963 sollte auch das ¹³⁷Cs im Sediment ein Maximum anzeigen und dann allmählich auf Null zurückgehen. Erst mit dem Reaktorunglück von Tschernobyl im Jahre 1986 sollte dann die ¹³⁷Cs Kurve wieder schlagartig ansteigen.

Zur Messung wurde dieselbe Apparatur wie schon bei der ²¹⁰Pb Messung verwendet. Wegen der höheren Energie der ¹³⁷Cs Linie bei 661,64 KeV und des geringeren Untergrunds kann man das ¹³⁷Cs viel besser und genauer messen. Hier reicht im Allgemeinen eine viel kürzere Messdauer aus als es beim ²¹⁰Pb der Fall ist. ²¹⁰Pb und ¹³⁷Cs wurden parallel gemessen, weshalb zu Gunsten des ²¹⁰Pb die Messdauer hier ebenfalls bis zu 2 Tagen betrug. Je nach Probenmenge konnte man schon nach wenigen Stunden einen deutlichen Peak bei 661,64 KeV auf dem Bildschirm erkennen.

Dieser Peak wurde ebenfalls mit Hilfe der TMCA Software integriert und auf die Einheit Bq/kg nach der Formel 8 umgerechnet. Die erhaltenen Ergebnisse konnten so untereinander besser verglichen und nach den erwähnten Kriterien ausgewertet werden. Eine weitere Umrechnung nach einem bestimmten Altermodel wie es bei ²¹⁰Pb der Fall ist, ist nicht notwendig.

5.2.4 Ergebnisse Pb 210

Abbildung 12 zeigt das abnehmende ²¹⁰Pb_{excess} mit zunehmender Tiefe. Deutlich ist der exponentielle Verlauf der Kurve zu erkennen, was auf eine fast ungestörte Lagerung des Sediments hindeutet. Jedoch sind die Bleikonzentrationen in den ersten 8 cm des Kerns etwas zu niedrig, was an der Durchmischung des Sediments während des Transports des Kerns im Plexiglasrohr lag. Der Wert bei einer Tiefe von 37 und 38 cm ist ebenfalls viel zu niedrig. Hier ist sehr wahrscheinlich der Eintrag von umliegendem Gestein die Hauptursache für die Verdünnung der Blei-210 Konzentrationen, da dieses kein ²¹⁰Pb enthält und deshalb bei einem Eintrag die eigentliche Konzentration im Sediment verdünnt. Auch andere Messungen, wie zum Beispiel die für Kohlenstoffgehalte oder andere Elementaranalysen, bestätigen einen solchen Eintrag. Wie schon bei der Probennahme festgestellt, waren die obersten 8 cm des Kerns extrem wassergesättigt und flüssig. Da man annehmen kann, dass dies auch zum Zeitpunkt des Eintrags von

Außen bei der Sedimentprobe der Tiefe 37 bzw. 38 cm so war, können auch die darun-



Abbildung 12: Die Grafik zeigt die exponentielle Abnahme des ²¹⁴Pb_{excess} mit zunehmender Tiefe (blaue Punkte), ebenfalls dargestellt ist das "supported" Blei-210 (schwarze Punkte) das linear mit zunehmender Tiefe verläuft ter liegenden Sedimentlagen bis zu einer Tiefe von 42 cm von einem solchen Eintrag beeinflusst worden sein. So kam es durch eine Rutschung zu einer leichten Durchmischung des Sediments (vermutlich die obersten 3 - 4 cm). Durch weiteres einsinken gröberer, schwerer die Partikel in darunter liegenden Schichten (bis zu einer Tiefe von 8 cm möglich) wurde der gesamten Abschnitt von 37 - 44 cm Teufe in seiner Zusammensetzung leicht verändert.

Da diese Proben (sowohl die Proben der oberen 8 cm als auch die Proben der letzten 15 cm) nicht die natürliche Konzentration von ²¹⁰Pb_{excess} darstellen, sondern viel niedrigere Werte liefern, also bei einer Berechnung viel ältere Daten liefern würden, wurde diese bei der

Altersberechnung zunächst nicht mit berücksichtigt. Unter natürlichen Bedingungen müsste die Exponentialkurve in den oberen Zentimetern steiler verlaufen. Dagegen sollte die Kurve ab einer Tiefe von 37 cm etwas weniger abfallen als es die Abbildung 12 zeigt. Insofern wurden zur Bestimmung der Steigung der Geraden im halblogarithmischen Diagramm von 210Pb_{exc} Konzentration gegen die kumulative Trockenmasse nur die Werte im Bereich von 8 - 35 cm verwendet.

Ebenfalls in Abbildung 12 dargestellt ist das ²¹⁰Pb_{supported}, welches über den gesamten Kern konstant ist. Hier kommt es vereinzelt zu Ausreißern, die eine erhöhte Konzentration aufweisen, was sehr wahrscheinlich eine messtechnische Ursache hat. Da aber bei diesen Proben auch das gesamte Blei-210 eine erhöhte Konzentration hatte, gleicht sich dies bei der Berechnung für das ²¹⁰Pb_{excess} wieder aus, wie Abbildung 12 deutlich zeigt.

Die Altersstufen des Sediments des Wachtbergsees, die nach den verschiedenen Modellen berechnet wurden, sind in Tabelle 3 dargestellt. Beim Vergleich des CRS mit dem CIC Modell liefern sowohl das CRS als auch das CIC Altermodell akzeptable Ergebnisse. Beide Modelle haben fast identische Alter. Während beide Modelle noch mit dem Tschernobyl Peak (1986) aus der ¹³⁷Cs Messung vereinbar sind, ist der untere Abschnitt des Kerns zu alt. Die Cäsium-137 Bestimmung hat gezeigt, dass ein zweiter Peak, der den Höhepunkt der Atomwaffentests (1963) darstellt, nicht vorhanden ist. Beide Altermodelle weisen jedoch Alter bis 1958 auf.

Dies liegt, wie schon zuvor vermutet, an einem erhöhten Eintrag des umliegenden Gesteins in das Sediment. So ist deutlich ein leichter Sprung in den Altern ab einer Tiefe von 36 cm bis 42 cm zu erkennen. Hier fällt das Alter plötzlich um bis zu 3 Jahre pro cm ab, wogegen es im oberen Sedimentabschnitt durchschnittlich nur ein Jahr pro cm abnimmt. Es ist zunächst erstaunlich, dass obwohl die Blei-210 Werte zur Berechnung der Exponentialkurve weggelassen wurden, immer noch etwas ältere Daten herauskommen, als zu vermuten wäre. Dies ist damit zu erklären, dass zur Brechung des Alters auch die kumulative Trockenmasse, Porosität und Trockendichte benötigt werden, die ebenfalls durch die Rutschung beeinflusst worden sind. Diese Daten lassen sich leider nicht ohne weiteres interpolieren bzw. korrigieren, daher sind etwas ältere Daten das Resultat der Berechnung. Geht man von der Annahme aus, dass 1 cm des Sedimentkerns mit einem Jahr Ablagerungszeit gleichzusetzen ist und interpoliert man die letzten 10 cm, dann liegt das maximale Alter bei 1965. Das wäre exzellent mit den CS-137 vereinbar. Gleichzeitig wäre dies auch eine einfache Methode, die Sedimentationsrate zu berechnen. Der Abschnitt von 10 bis 35 cm wäre mit 23 Jahren gleichzusetzen und somit ergebe sich eine Sedimentationsrate von 1,15 cm pro Jahr. Legt man die Formel 13 der Berechnung zu Grunde, sind jedoch sehr unterschiedliche Sedimentationsraten das Resultat. Für den oberen Abschnitt erhält man viel zu hohe Werte (bis zu 4 cm pro Jahr) für den unteren Abschnitt viel zu niedrige Werte (teilweise unter 1 cm pro Jahr). Daher kann angenommen werden, dass sich diese Formel auf das Sediment des Wachtbergsees nicht anwenden lässt. Da die Blei-210 Kurve einen nahezu konstanten Eintrag anzeigt, sollte auch alles andere Material konstant in das Sediment eingetragen worden sein. Die Ursache für diese unterschiedlichen Werte liegt vielmehr darin, dass die Kompaktion und Diagenese des Sediments noch nicht abgeschlossen ist. Bei der Berechnung der Sedimentationsrate wird jedoch nicht die Kompaktion, wie es bei der Altersberechnung der Falls war, berücksichtigt. Hier kommt es vor allem auf die Porosität und die Trockendichte an, die extrem schwanken, was mit dem sehr hohen Wassergehalt des Sediments zusammenhängt. Deshalb kommt es auch zu einer Abnahme der Sedimentationsrate mit zunehmender Tiefe. Es ist anzunehmen, dass diese Berechnung für ein junges, unkonsolidiertes und stark wassergesättigtes Sediment nicht anwendbar ist.

Für den unteren Kernabschnitt ab einer Tiefe von 30 cm erhält man jedoch akzeptable Werte, die nur zwischen 1,0 und 1,4 cm/Jahr schwanken, wenn man den gestörten Bereich mit 0,5 cm/Jahr außer Betracht lässt. Dies würde bedeuten, dass die Veränderungen, die durch Kompaktion und die damit verbundene Verdrängung des Wassers im Porenraum vorerst abgeschlossen ist und somit auch die natürlichen Sedimentationsraten wiedergegeben wird.

	Jahreszahl									
Probennr.:	Teufe [cm]	DBD [g/cm ³]	m [g/cm²]	²¹⁰ PB _{exc} [Bq/kg]	Fehler (+/-) [Bq/kg]	¹³⁷ Cs [Bq/kg]	CRS mit Kompak- tion Korrektur	CIC mit Kompak- tion Korrektur	Alter für Bereich von 36 - 50	Bemerkungen:
997745	0-3	0.06	0.18	261.21	17.24	34.88	2005 ±0	2005 ±0		Jahr der Kern
997746	3-5	0.06	0.40	284.21	23.87	39.32	2004 ±0	2004 ±0		Entnahme
997747	5-8	0.07	0,74	248,52	19,85	41,36	2003 ±0	2003 ±0		(2005)
997748	8-9	0,08	0,88	286,94	28,21	54,84	2002 ±0	2002 ±0		` ,
997749	9-10	0,09	1,02	267,01	47,99	45,10	2001 ±0	2002 ±0		
997750	10-11	0,07	1,15	245,92	13,46	49,34	2001 ±0	2001 ±0		
997751	11-12	0,09	1,33	202,92	22,89	39,98	2000 ±0	2000 ±0		
997752	12-13	0,10	1,49	216,69	22,54	47,54	1999 ±0	2000 ±0		
997753	13-14	0.11	1,71	236,66	23,61	38,73	1998 ±1	1999 ±1		
997754	14-15	0,13	1,93	188,61	27,90	46,91	1997 ±1	1998 ±1		
997755	15-16	0,12	2,16	217,18	20,04	51,63	1996 ±1	1997 ±1		
997756	16-17	0.11	2.34	177.35	34.86	52.33	1996 ±1	1996 ±1		
997757	17-18	0.11	2.54	206.79	18.98	60.65	1995 ±1	1995 ±1		
997758	18-19	0.11	2.74	179.81	25.64	62.50	1994 ±1	1995 ±1		
997759	19-18	0.12	2.98	206.75	22.34	64.85	1993 ±1	1994 ±1		
997760	20-21	0.12	3.19	141.83	13.53	75.95	1992 ±1	1993 ±1		
997761	21-22	0.12	3.41	127.44	21.95	68,71	1991 +1	1992 +1		
997762	22-23	0.14	3.64	163.99	25.64	73.76	1990 ±1	1991 ±1		
997763	23-24	0.14	3.87	147.84	15.25	89.50	1989 +1	1990 +1		
997764	24-25	0.13	4 09	169.94	56 41	91,39	1989 +1	1989 +1		
997765	25-26	0.15	4.32	154.24	19.55	91,94	1988 +2	1988 +1		
997766	26-27	0.17	4.64	143.59	13.99	78.48	1986 +2	1987 +2		
997767	27-28	0.12	4.80	150.00	17.51	96.20	1986 ±2	1986 ±2		Tschernobyl
997768	28-29	0.14	5.01	153,17	22.13	98,61	1985 +2	1985 +2		Peak
997769	29-30	0.16	5.29	151.24	12.86	66.86	1984 ±2	1984 ±2		
997770	30-31	0.17	5.53	109.06	18.09	55.01	1983 +2	1983 +2		
997771	31-21	0.17	5 79	131 16	16,68	49.73	1981 +2	1982 +2		
997772	32-33	0.16	5.97	103.45	37.21	28.72	1981 +2	1981 +2		
997773	33-34	0.15	6.22	160,82	20.43	44 05	1980 +2	1980 +2		
997774	34-35	0.17	6.47	145 56	16.41	37 19	1979 +2	1979 +2		
997775	35-36	0,17	6 68	103.94	17 28	37.04	1978 +2	1978 +2		
997776	36-37	0,10	6 94	101 19	8.83	28.93	1977 +2	1977 +2	1977	
997777	37-38	0.35	7 47	69 34	10.60	17 33	1975 +3	1975 +3	1976	durch
997778	38-39	0.41	8.01	32.05	4 66	14 98	1972 +3	1973 +3	1975	Rutschung
997779	39-40	0,40	8.46	63.42	10.94	20.66	1970 +3	1971 +3	1974	gestörter
997780	40-41	0,40	8 93	70 59	13.44	23,00	1969 +3	1969 +3	1973	Bereich
007781	41-42	0,23	0,00	72.04	10.28	20,70	1967 ±3	1068 ±3	1972	Dereich
997782	42-43	0.24	9.65	83 52	12.40	31 76	1966 +3	1966 +3	1971	Atomwaffentest
997783	43-44	0.22	9.95	68.94	12,40	34.24	1964 +3	1965 +3	1970	neak nicht
997784	44-45	0.21	10.22	57 58	22,75	41 73	1963 +/	1964 +4	1969	vorhanden
997785	45-46	0,21	10,22	43.40	14.63	41,75	1963 ±4	1963 +4	1968	nur abklingender
997786	46-47	0,13	10,40	44 02	6.85	46.65	1961 ±4	1962 ±4	1967	Schenkel doc
997787	47-49	0,20	11 12	70.54	14 38	47.51	1960 ±4	1960 +4	1966	Atomwaffennesko
997788	48-50	0,20	11.57	83.80	6.61	54 15	1958 +/	1958 +4	1965	von 1963
997788	48-50	0,15	11,57	83,80	6,61	54,15	1958 ±4	1958 ±4	1965	von 1963

 Tabelle 3: Wichtige Sedimentparameter (kumulative Trockenmasse, "Dry Bulk Density") zur Berechnung des Alters nach dem CRS und CIC Modell.

5.2.5 Ergebnisse ¹³⁷Cs

Die Ergebnisse der ¹³⁷Cs Messung zeigen eine deutliche erhöhte Konzentration von ¹³⁷Cs bei den in der Mitte des Sedimentkerns entnommenen Proben. Das Maximum dieses Konzentrationspeaks liegt bei einer Tiefe von 28 - 29 cm (Probe 24) und kann dem Tschernobyl Ereignis von 1986 zugeordnet werden (vgl. Abbildung 13).

Ein zweiter Peak, der das Maximum der Nuklearwaffentest von 1963 anzeigt, ist leider nicht zu erkennen. Vermutlich wurde das Plexiglasrohr, welches zur Probennahme benutzt wurde, nicht ausreichend tief genug im Sediment platziert. Deshalb muss die erste Aussage aus Kapitel 4.1, dass bei der Probennahme das Sediment bis auf den Basalt durchdrungen wurde, revidiert werden. Da der See aber seit ca. 1953 existiert, hätte das ¹³⁷Cs im Jahre 1963, in dem der Höhepunkt der Nuklearwaffentests an der Erdoberfläche erreicht wurde, bei einer vollständigen Entnahme des Sediments aus dem See, auch in den Messungen vorhanden sein müssen.



Abbildung 13: Cäsium-137 Konzentration mit zunehmender Tiefe im Wachtbergsee. Wichtige Zeitmarken und Skala aus CIC Altersmodel sind ebenfalls dargestellt.

In Abbildung 13 kann man aber erkennen, dass der 63er Peak ansatzweise noch vorhanden ist. Der Abfall der ¹³⁷Cs Konzentration von einer Tiefe von 50 cm bis zu einer Tiefe von 39 cm ist sehr gut zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass es sich hier vermutlich um das Abklingen des ¹³⁷Cs Maximums im Jahre 1963 handelt. Der 63er Peak sollte im Vergleich mit den Ergebnissen von DOMINIK AND SPAN (1992), EHLERS ET AL. UND (1993) CALLWAY ET AL. (1996) etwas niedriger sein, als der der durch die Explosion des Tschernobyl Reaktors verursacht wurde, da vor allem in Nordeuropa das freigesetzte ¹³⁷Cs des Tschernobyl Unglücks viel intensiver ist, als Atomwaffentest das durch die freigesetzte. Insofern kann angenommen werden, dass, wenn man noch einige wenige Zentimeter tiefer in das Sediment eingedrungen wäre, man das Maximum aus dem Jahre 1963 noch erreicht hätte.

Der 86er Peak erstreckt sich über einen Abschnitt von fast 15 cm. Deutlich in Abbildung 13 ist der scharfe Anstieg an der Basis und der langsame Abfall zum Top hin zu erkennen. Der Peak ist verhältnismäßig breit, wenn man bedenkt, dass es sich eigentlich nur um ein sehr kurzes Ereignis gehandelt hat. Auch die Tatsache, dass die Konzentration nie auf Null zurückgeht, deutet darauf hin, dass es im Sediment im Laufe der Zeit zu einer Verteilung des ¹³⁷Cs gekommen ist oder zu einer weiteren Einschwemmung von ¹³⁷Cs-Material aus dem Umland. Wie bereits erwähnt, war der obere Kernabschnitt (ca. die ersten 10 cm) extrem wassergesättigt, so das eine leichte Durchmischung in den oberen 10 cm im Sediment, über den gesamten Ablagerungszeitraum gesehen immer vorhanden war.

5.3 Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität charakterisiert die Magnetisierbarkeit eines Materials. Die Suszeptibilität eines Sediments setzt sich aus den Einzelmineralsuszeptibilitäten in Abhängigkeit von ihrem Volumenanteil zusammen (CARMICHAEL 1982). Man unterscheidet dabei 3 Arten von Mineralen (THOMPSON ET AL. (1986); CARMICHAEL (1982)):

 ferromagnetische Minerale, die einen hohen Eisengehalt haben, wie zum Beispiel Magnetit und durch hohe Messwerte gekennzeichnet sind;

2. paramagnetische Minerale, wie z.B. Biotit, die leicht magnetisierbar sind und durch niedrige Fe-Gehalte gekennzeichnet sind;

 diamagnetische Minerale wie Quarz oder Kalziumkarbonat, aber auch organisches Material, die niedrige und sogar negative Werte erzeugen.

Die Messergebnisse liefern somit Informationen über die relative Verteilung an magnetisierbaren Mineralen und nicht magnetisierbaren Mineralen im Sediment bzw. der Probe. Die Suszeptibilität ist dimensionslos, wird aber häufig auf die Einheitsmasse oder ein Mol einer Substanz bezogen.

Die magnetische Suszeptibilität (ĸ) ist nach der Gleichung

18)
$$K = \frac{M}{H}$$

M= Magnetisierung H= magnetische Feldstärke

eine Proportionalitätskonstante zwischen einem angelegten magnetischen Feld mit der magnetischen Feldstärke H und der dadurch induzierten Magnetisierung M (TIPPLER 1994). Sie beschreibt damit als Materialkonstante die Magnetisierbarkeit eines Minerals (bzw. Elements) oder eines Gesteins.

Vorteil der Messung der magnetischen Suszeptibilität ist, dass sie eine nicht destruktive Untersuchungsmethode ist, d.h. das Probenmaterial wird nicht verändert und kann somit auch für spätere Analysen weiter verwendet werden.

5.3.1 Methodik

Zur Messung der Suszeptibilität wurde eine Kappabridge KLY-2 der Firma Geofyzika, Brno benutzt. Damit ein einwandfreier Betrieb des Gerätes gewährleistet wurde, durften sich in der Nähe des Gerätes keine eisenhaltigen oder elektronischen Gegenstände wie Armbanduhren, Schlüssel, Mobiltelefone usw. befinden, da diese die Messgenauigkeit des Gerätes durch ihr eigenes magnetisches Feld störend beeinflusst hätten. Die Messgenauigkeit des Geräts beträgt nach Angaben des Herstellers maximal 0,1 % des angezeigten Wertes, welcher als system-spezifische Einheit SI * 10⁻⁶ angezeigt wird.

Die Probe wurde mit ihrem Probenglas in eine ca. 3 cm große Öffnung in die Messzelle eingelassen. Die Messzelle ist ca. 5 cm tief und von einer Spule umgeben, an der ein elektrisches Wechselfeld aufgebaut wird, was die Probe magnetisch induziert.

Am Messgerät können 11 Messbereiche eingestellt werden, wobei die Wahl des Messbereichs von der Stärke der Magnetisierbarkeit des Probenmaterials abhängt. Jedem Messbereich (Range 1 - 11) wird ein bestimmter Faktor zugeordnet, der dann später mit dem gemessenen Wert multipliziert werden muss. Zum Beispiel muss für niedrige Suszeptiblitätswerte der Messbereich (Range 1) mit dem Faktor 0,5 und für hohe Suszeptiblitätswerte (Range 11) der Faktor 100 gewählt werden.

Um die Werte hinterher miteinander vergleichen zu können, müssen die erhaltenen Werte für die magnetische Suszeptibilität (K) noch auf die Probenmenge (G) normiert werden. Somit ergibt sich für die Suszeptibilität K:

19)
$$\kappa = \frac{X(Messwert) * F(Messfaktor)}{M(Probenmenge)}$$

5.3.2 Ergebnisse

Wenn man die Messergebnisse der beiden Kerne vergleicht, fällt auf, dass sie nur im mittleren Tiefenbereich von 10 – 30 cm miteinander korrelieren. Vor allem im Tiefenbereich (30 - 50cm) gibt es erhebliche Abweichungen.

Bei Kern 2, welcher in 1 cm Schritten beprobt werden konnte, fällt zusätzlich auf, dass zwischen einzelnen nachfolgenden Proben oft extreme Schwankungen vorhanden sind

(vgl. Abbildung 14). Diese Schwankungen können dadurch erklärt werden, dass es in diesen Abschnitten vermutlich zu einem erhöhten Eintrag von basaltischem Material gekommen ist, sich die Proben also in ihrem Anteil ferromagnetischen Materials unterscheiden.

Nach EVAN & HELLER (2003) gibt es drei Hauptquellen aus denen es zum Eintrag von

ferromagnetischem Material kommt. Erstens kann Material durch Erosion des umliegenden Gesteins in den See eingetragen und so mit dem anderen natürlichen Material akkumuliert werden. Beim Wachtbergsee ist es vor allem der verwitternde Basalt der Steilwände, der für einen solchen Eintrag in Frage kommt. Der Basalt bei Arzdorf hat eine Magnetische Suszeptibilität von 920 SI * 10⁻⁶, die damit mehr als doppelt so hoch ist wie die durchschnittliche Suszeptibilität der Sedimentproben, die im Durchschnitt 370 SI *10⁻⁶ beträgt. Auch die Seeumrandung aus Tuff und verwitterten



Abbildung 14: Magnetische Suzeptibilität gegen die Tiefe (rote Punkte= Kern 2; blaue Quadrate Kern 1)

Bodenmaterial weisen mit einer Suszeptibilität von 799 bzw. 500 SI * 10⁻⁶ eine erheblich höhere Suszeptibilität auf, als der höchste gemessene Wert bei den Seesedimentproben. Als weitere mögliche Eintragsquelle kommen lufttransportierte Partikel in Frage, die vor allem durch die Industrie in den letzten 150 Jahre zugenommen haben (OLDFIELD AND RICHARDSON 1990). Als dritte Möglichkeit gibt es noch den Eiseneintrag in Form von gelösten Partikeln bei anaeroben Bedingungen. Die beiden letzteren Möglichkeiten sind für den Eintrag von ferromagnetischem Material am Wachtbergsee als weniger bedeutend einzustufen. Es ist davon auszugehen, dass das ferromagnetische Material im Sediment überwiegend von der Erosion des Basalts her stammt. Deshalb wird das aus anderen möglichen Eintragsquellen stammende Material sehr stark von dem ferromagnetischen Material des verwitternden Basalts überlagert, so dass dieses kaum noch von Bedeutung sein sollte.

Bei Kern 1 kommt es nicht zu solchen extremen Schwankungen zwischen den einzelnen Proben wie bei Kern 2. Das ist damit zu erklären, dass die Messabschnitte viel größer (alle 3 cm) waren und so vermutlich einen gemittelten Wert zu demselben Abschnitt von Kern 2 darstellen.

Bei beiden Kernen (bei Kern 1 von dem ersten Wert mal abgesehen) steigt die Suszeptibilität allmählich mit zunehmender Tiefe langsam an. Dies kann in direktem Zusammenhang mit der zunehmenden Verdichtung des Sediments mit der Tiefe gebracht werden (vgl. hierzu auch Abbildung 9). Bei Kern 2 steigt die Suszeptibilität nach den ersten 10 cm schlagartig an, was auf einen Austausch der Sedimentoberfläche mit dem Wasser oder durch den Abbau von ferromagnetischem Material durch Bakterien schließen lässt (EVAN & HELLER 2003). Bei Kern 1 sind jedoch die Anfangswerte für die Suszeptibilität viel höher als bei Kern 2, auch unterscheiden sich Beide in den tieferen Kernabschnitten. Bei Kern 2 fällt die Suszeptibilität ab dem 29ten Zentimeter zunächst leicht ab und steigt dann ab dem 42ten Zentimeter wieder an. Kern 1 hat dagegen schon hohe Anfangswerte und steigt dann kontinuierlich bis auf ein Maximum von fast 440 SI ⁻⁶an, wobei der nachfolgende zuletzt gemessene Wert dieser Probenreihe wieder deutlich unter diesem Maximum liegt. Warum sich beide Kerne sich in der Höhe der maximalen Suszeptibiltät und in einzelnen Abschnitten so massiv voneinander unterscheiden, kann leider nicht nachvollzogen werden. Ursachen könnten bei der Probennahme und bei der Aufbereitung des Kerns zu finden sein. Bei der Probennahme wurde bei Kern 1 ein Plexiglasrohr mit geringerem Durchmesser verwendet und somit wurde das Sediment schon bei der Probennahme stärker gestaucht. Hinzu kommt das Kern 1 schräg aufgeschnitten wurde und somit viel zu wenig Probenmaterial für die meisten Proben zu Verfügung stand. Alle Proben wurden, um sie untereinander vergleichen zu können, durch ihr Probengewicht dividiert. Bei so extremen Unterschieden in den Einwaagen könnte dies ebenfalls eine gewissen Faktor ausmachen, der leider nicht ermittelt werden konnte.

Fehler an der Kappabridge können ausgeschlossen werden, da fast jede Probe mit etwas zeitlichem Abstand zweimal gemessen wurde.

Jedoch kann man nur spekulieren, ob die erwähnten Fehlerursachen ausreichen solche gravierenden Unterschiede, wie sie hier zwischen beiden Kernen auftreten, zu erklären. Die einfachste und sinnvollste Erklärung, die bis jetzt noch nicht berücksichtigt wurde, ist vielleicht die, dass beide Kerne zwar in unmittelbarer Nähe aber nicht an derselben Stelle genommen wurden. Deshalb ist es durchaus wahrscheinlich, dass Kern 1 durch vereinzelte Einträge von Basalt, mehr beeinflusst wurde als es bei Kern 2 der Fall war.

5.4 Spektrale Farbmessung

Die heutigen spektralen Farbmessgeräte sind hochpräzise Geräte, welche sehr genaue und reproduzierbare Ergebnisse liefern. Ein Messgerät lässt sich in Bezug auf die Farbwahrnehmung nicht täuschen, wie das häufig dem menschlichen Betrachter passieren kann.

Bei den Geräten ist der Farbraum genau festgelegt, und kann nicht wie das menschliche Auge beeinflusst werden. Der Farbraum, der hier bestimmt wurde ist der so genannte L*a*b*-Farbraum. Der L*a*b*-Farbraum wurde 1976 von der "Commission Internationale d' Eclairage" (CIE) verbessert und zur internationalen Norm in der Farbmessung erklärt (man kann der Einfachheit halber auch die "*" weglassen). Lab-Farben sind "geräteunabhängig", dass bedeutet die Farben sind eindeutig und auf allen Geräten nachvollziehbar, egal ob es sich bei dem Gerät um einen Scanner, Bildschirm oder Drucker handelt. Die Lab-Farben bestehen aus drei Komponenten: dem Luminanzteil L*, der die Helligkeit angibt, der a*-Komponente (das sind die Farben grün bis rot) und der b*-Komponente (blau bis gelb).

Mit Hilfe der spektralen Farbmessung kann man schon einen ersten Überblick über die relative Zusammensetzung des Sediments erhalten. Die Farbe eines Sediments hängt von der Menge und der Art der pigmentierten Minerale und vor allem von dem Anteil an organischen Substanzen ab, aus welchen das Sediment aufgebaut ist. Bei organischem Material gilt außerdem, dass mit zunehmendem Alter einer Probe diese dunkler wird (BALSAM ET AL. 1997). Während Sedimente mit einem hohen organischen Anteil eher dunkel sind und niedrige Werte beim Luminanzteil L* liefern (der Wert 0 würde dabei ein vollkommenes Schwarz anzeigen), sind Sedimente mit geringerm organischem Anteil eher hell und würden deshalb beim Luminanzteil L* hohe Werte liefern (der Wert 100 würde hier für ein perfektes Weiß stehen).

Die Farbmessung hat außerdem den Vorteil, dass das Material dabei unverändert bleibt. Wie die Messung der magnetischen Suszeptibilität ist die Farbmessung eine nicht destruktive Untersuchungsmethode. Sie kann außerdem direkt am Kern erfolgen, ohne diesen in einzelne Abschnitte auf zu teilen.

5.4.1 Methodik

Zur Messung der Farbe und Helligkeit wurde das portable Spektrophotometer CM-2002 der Firma Minolta des Geologisch-Mineralogischen Instituts verwendet. Die Messung konnte direkt durch Aufsetzten der Messöffnung auf die Kernoberfläche bzw. durch Aufsetzen an die Schnappdeckelgläschen erfolgen. Das Minolta CM-2002 verfügt über eine Xenon Impuls Lichtquelle mit einem Lichtwellenspektrum von 400 - 700 nm. In diesem Bereich kann das Gerät die Daten in 10 nm-Schritten aufnehmen. Zur Messung sendet die Xenon Lampe einen kurzen Lichtblitz aus, der zu einer Öffnung, die auf der Kernoberfläche liegt, gelangt. Der Durchmesser der Messöffnung des Geräts beträgt 8 mm, so dass es möglich war, in einem Abstand von ca. 1 cm Messdaten am Kern aufzunehmen. Von der Sedimentoberfläche wird ein Teil dieses Lichtes reflektiert und gelangt über ein Fiberglaskabel direkt zu dem ersten Lichtsensor. Ein zweiter Sensor nimmt dabei die Lichtstärke auf.

Bevor jedoch mit der eigentlichen Messung begonnen werden konnte, musste das Gerät mit Hilfe einer weißen Keramikplatte kalibriert werden. Die Werte für diese Platte sind auf dem internen Speicher des Geräts hinterlegt, so dass das Gerät sich automatisch auf diesen Standard einstellen kann und so die gemessenen Ergebnisse reproduzierbar bzw. miteinander vergleichbar sind. Die Keramikplatte wurde, um Fehler zu vermeiden, mindestens 3-mal hintereinander gemessen und die erhaltenen Werte am Gerät miteinander vergleichnet werden, beginnend von der Sedimentoberfläche bis zum tiefsten Punkt des Kerns. Die so gewonnen Daten wurden direkt im Gerät gespeichert und später auf dem Computer mit den Programm SpectraMagic Ver. 3.60 Release No. 2 bearbeitet. Die Ausgabe der Farben und Helligkeitswerte erfolgt nach den oben erwähnten Lab-Farbsystem.



Abbildung 15: Skizze zur Funktionsweise des Minolta CM 2002 (Manual Minolta CM 2002)

5.4.2 Ergebnisse

Die Messung der Farbwerte der "getrockneten Kerne" konnte leider nur an den getrockneten und gemahlenen Proben in den Schnappdeckelgläschen gemacht werden, da eine Trocknung des kompletten Kerns wegen der schon in Kapitel 4.2 erwähnten Problematik nicht möglich war. Deshalb ist ein Vergleich der "nassen" Farbmessung mit der "trocknen" Farbmessung nur bedingt möglich, da bei den trocknen Proben auch die Reflexion der Schnappdeckelgläschen eine Rolle spielte. Hinzu kommt bei den getrockneten Proben, dass diese gemahlen und dadurch homogenisiert wurden, was zu einer Aufhellung des Probenmaterials führte.

Die Bestimmung der Farbe am nassen, gefrorenen Kern erwies sich ebenfalls als schwierig, da diese wegen der stark reflektierenden Eisoberfläche des Sedimentkerns beeinflusst wurde. So können die Werte, je nachdem an welcher Stelle man das Farbmessgerät an die Kernoberfläche hielt, stark von einander abweichen, da beim halbieren des Kerns mit der Säge die Oberfläche nicht exakt eben geschnitten werden konnte.

Ein zusätzlicher Faktor, der die Farbmessung am nassen Kern beeinflusste, ist darin zu sehen, dass das Probenmaterial noch nicht homogenisiert war, so dass einzelne Körner wie zum Beispiel die 1 mm großen Körner aus Basalt die Farbmessung ebenfalls beeinflussten.

Das enthaltene Wasser selbst hat nach CLARK (1981) nur einen kleinen Effekt ("water effect") auf die Messung, jedoch wird er mit zunehmender Wellenlänge größer und so kann es in manchen Wellenbereichen zur Absorption kommen.

Trotz dieser störenden Faktoren ist zu erkennen, dass beide "trockenen" Kerne einen leichten Trend zur Aufhellung mit zunehmender Tiefe aufweisen. Beim nassen Kern ist dies auch zu erkennen, wobei dieser insgesamt viel dunkler war als der spätere getrocknete und aufgemahlene Kern. Deshalb sind die Werte für L* vom "nassen" Kern mit L* von 10 bis 30 viel niedriger als die Werte für den "trockenen" Kern, für den die Werte für L* zwischen 35 und 50 schwanken (Abbildung 16).

Beim Vergleich der beiden "trockenen" Kerne (Kern 1 und Kern 2) stellte sich heraus, dass diese ähnliche Ergebnisse lieferten, wobei Kern 1 etwas dunkler war als Kern 2.

Warum Kern 1 dunkler war kann damit erklärt werden, dass die Proben von Kern 1 einige Wochen in den Schnappdeckelgläschen aufbewahrt wurden, bevor sie gemessen wurden. Durch diese lange Lagerungszeit kam es sehr wahrscheinlich zu einer chemischen Reaktion an der Oberfläche der feinen Körner des Probenmaterials. So könnte sich zum Beispiel eine feine Oxidationsschicht auf den Körnern gebildet haben, was zu einer leichten Verdunkelung der gesamten Probe geführt hat.



Bei Kern 2 lagen zwischen der Aufbereitung und der Messung nur wenige Tage, weshalb dieser Effekt nicht bzw. nur in einem geringeren Maße aufgetreten ist.

Abbildung 16: F* gegen die Teufe für Kern 2 (Nass = gelbe Punkte), Kern 2 (trocken= blaue Dreiecke und Kern 1 (trocken= hellgrüne Quadrate)

Außerdem wurden die Proben von Kern 1 nach der Gefriertrocknung in einem Trockenofen eine Nacht lang bei 75 °C offen stehen gelassen, um so restliche Feuchtigkeit zu entfernen. Bei Kern 2 wurde auf diesen Schritt verzichtet, da hier die Proben insgesamt länger in der Gefriertrocknungsanlage gelassen wurden, um eine Restfeuchtigkeit von vornherein ausschließen zu können. Ein weiterer Nachteil, der sich durch das Erhitzen im Trockenofen ergab war, dass eine Erhitzung auch immer eine leichte Veränderung der Probe verursachen kann. So könnten zum flüchtige Beispiel leicht Komponenten entwichen oder die Oxidations-Reaktionen beschleunigt worden sein.

Alle drei Messreihen zeigen einen

Trend zur Aufhellung mit zunehmender Tiefe. Dies hängt vor allem mit der Abnahme des organischen Materials mit zunehmender Tiefe zusammen. Schon bei der Aufbereitung des Kerns war deutlich zu erkennen, dass die Lagen an dunklem sich rasch zersetzenden Material, überwiegend Blätter von den umliegenden Waldgebieten, mit zunehmender Tiefe immer weniger wurden (vgl. Kapitel 4.3).

Der verwitterte Basalt, der etwas heller ist als das sich zersetzende organische Material, wurde im Laufe der Jahre immer konstant eingetragen und sollte somit die Farbänderungen mit zunehmender Tiefe kaum beeinflusst haben. Zwar führt die Verwitterung von Basalt zu einer Aufhellung der Minerale im Gestein, aber bei dem jungen Alter des Sees sollte dies eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu der Zersetzungsgeschwindigkeit des organischen Materials haben und somit auch einen geringeren Einfluss auf die Farbänderungen im Sediment haben. Der dunkle Basalt bzw. dessen Verwitterungsprodukte, die den größten Anteil am Aufbau des Sediments stellen, sind aber für das relativ dunkle graue Erscheinungsbild der Proben verantwortlich, weshalb das gesamte Seesediment durchgehend schwarz - grau wirkt.

Bei Kern 2 ist der Anstieg der F*-Werte mit 42 in den oberen Zentimeter auf einen Wert bis 52 in den letzten Zentimetern für den menschlichen Betrachter kaum wahrnehmbar. Der Anstieg verläuft linear und gleichmäßig. Extreme Farbänderungen von einer zu nächsten Tiefe bzw. von der vorherigen zur nächsten Probe, treten, mit Ausnahme bei einer Tiefe von 37 cm nicht auf. Warum bei einer Tiefe von 37 cm bei Kern 2 der Wert fast 10 % von dem vorherigen und dem nachfolgenden abweicht, lässt sich zunächst nicht klären. Ursache könnte vielleicht ein kurzzeitiger stärkerer Eintrag von Bodenmaterial an der Stelle, zu diesem Zeitpunkt, im See gewesen sein. Bei Kern 1 dagegen tritt dies nicht auf, hier verläuft die Aufhellung des Kerns gleichmäßig, wobei hier zu bedenken ist, dass der Kern nur in 3 cm Schritten beprobt wurde und nicht wie Kern 2 in 1 cm Abschnitten.

Am "nassen" Kern sieht man, dass die Helligkeit des Sediments auch vom Wassergehalt abhängt. So erhält man vor allem in den oberen 10 cm des Kern höhere Werte für F* zwischen 20 und 30 (siehe Abbildung 16), weil hier der Wassergehalt bei fast 90 % liegt und das Wasser im gefroren Zustand helle Eiskristalle bildet die das eigentliche Ergebnis verfälschen bzw. mehr Licht an den Sensor zurückreflektieren.

5.5 Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)

Die Röntgenfluoreszenz, RFA oder auch x-ray-flourescence genannt, zählt zu den vielseitigsten Multielementmethoden der chemischen Analytik. Die RFA ermöglicht es, mit Hilfe von Röntgenstrahlen die chemische Zusammensetzung einer Probe qualitativ und quantitativ festzustellen. Die Grundlagen dieses Verfahrens ist die Anregung der Fluoreszenzstrahlung einer Probe durch energiereiche Röntgenquanten und die anschließende Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente. Bestimmt werden können vor allem die wichtigsten Hauptelemente (wie z.B. Mg, Al, Si, Fe) und Spurenelemente (z.B. Cr, Ni, Mn, Zn). Für diese Arbeit war es vor allem wichtig die Elemente Pb, Al, Fe, Mn und P zu analysieren, da diese für den Stoffaustausch zwischen Sedimentoberfläche und Wassersäule und in der Umweltbelastung eine wichtige Rolle spielen.

Die RFA Messung wurde in der Mineralogischen Abteilung des Geologischen Mineralogischen Instituts Köln an einem PHILIPS PW 2400 Röntgenspektrometer durchgeführt.

5.5.1 Methodik

Da die instrumentellen Fehler der RFA-Geräte vernachlässigbar sind, ist die Richtigkeit der Messdaten wesentlich von der Präparation der Standardsubstanzen und des zu analysierenden Probematerials abhängig.

Bevor jedoch mit der eigentlichen Messung begonnen werden konnte, musste das Probenmaterial gründlich aufbereitet werden. Für die Untersuchung wurden Schmelztabletten angefertigt, die, im Gegensatz zu den Presstabletten, den Vorteil haben, dass man weniger Probenmaterial verwenden kann. Für einen Pressling benötigt man bis zu 8 g Probenmaterial, das leider nicht zur Verfügung stand, da oft nur 1-2 g Probenmaterial existierten. Nachteile der Schmelztabletten sind jedoch die verhältnismäßig hohe Probenverdünnung, die die Nachweisgrenze von Spurenelementen beeinflusst. Außerdem kommt es zu einem Verlust von leicht flüchtigen Elementen wie As, Cd und S beim Einschmelzen der Probe.

Um eine Schmelztablette herzustellen, muss das Probenmaterial sehr fein gemahlen werden, was bereits bei der Kernaufbereitung geschah (s. Kapitel 4). Bei der RFA gilt, je feiner die Probe desto intensiver die Anregung der Fluoreszenstrahlung einer Probe, desto genauer auch das Ergebnis. Als ungefährer Richtwert gilt eine Korngröße von kleiner als 60 µm. Nach dem Mahlen wurde das entstandene Pulver bei einer Temperatur von 105 ° C vorgetrocknet, was auch schon bei der Kernaufbereitung geschehen war (vgl. Kapitel 4), um dann mit Lithiumtetraborat zu einer homogenen Masse vermischt zu werden. Für diese Arbeit wurden genau 600 mg Probenmaterial eingewogen und mit 3,64135 g Lithiumtetraborat vermischt.

Bevor nun mit dem eigentlichen Schmelzvorgang begonnen werden konnte, wurde dem homogenen Gemisch je Probe noch eine Spatelspitze Ammoniumnitrat (NH₄NO₃), das als Oxidationshilfe dient, hinzugefügt und dann die Probe nochmals homogenisiert. Zum Aufschmelzen wurde die homogene Probe in einen Platintiegel umgefüllt und auf eine Brennerstaße OXIFLUX 5, bestehend aus 5 Brennern, gestellt (s. Abbildung 17). Mit Hilfe der ersten 3 Brenner wurde die Probe bei einer Temperatur von ca. 400°C (1. Brenner) bis 600°C (3. Brenner) zunächst voroxidiert. Auf jeder Stufe musste die Probe mindestens 6 Minuten verweilen.



Abbildung 17: Brennerstraße OXIFLUX 5 zum Aufschmelzen des Probenmaterials

Das vollständige Aufschmelzen der Probe erfolgte auf den zwei Hauptbrennern bei Temperaturen von 1050°C bis 1150°C, was ebenfalls pro Brenner ca. 6 Minuten dauerte. Die Zeit musste teilweise jedoch verlängert werden, da nicht immer alles Material zu 100 % aufgeschmolzen war. Dies ist bei hohen Kohlenstoffgehalten der Probe oft der Fall. Die heiße Schmelze wurde dann in eine Tablettenform, die so genannte Kokille, die ebenfalls aus Platin besteht, abgegossen und in einem Luftstrahl abgekühlt. Die Größe dieser Glastabletten betrug im Durchmesser ca. 30 mm.

Als Analysator diente ein PHILIPS PW 2400 Röntgenspektrometer. Die Probe wird durch eine Schleuse in das Spektrometer eingebracht, wo sie von der Röntgenröhre bestrahlt wird. Durch die starke Röntgenstrahlung (primäre Röntgenstrahlung) werden die Atome der Probe selber zum Aussenden von Röntgenstrahlung, die charakteristisch für ihre chemische Zusammensetzung ist und als sekundär bzw. Fluoreszenzstrahlung bezeichnet wird, angeregt. Die für jedes Element charakteristische Strahlung entsteht, wenn durch die energiereiche Strahlung innere Elektronen eines Atoms auf ein höheres Niveau gehoben werden und die entstandenen Leerstellen durch Elektronen höherer Energieniveaus wieder besetzt werden. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Besetzungsniveaus wird dann in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung mit spezifischer Wellenlänge frei (HAHN-WEINHEIMER & WEBER-DIEFENBUCH, 1995).



Abbildung 18 : Schematische Darstellung der wichtigsten Komponente des Röntgenspektrometer (nach KLEIN & HURLBUT 1998)

Die nach allen Seiten ausgehende Strahlung der Probe gelangt durch den Kollimator zu einem Analysatorkristall (s. Abbildung 18). Das Philips PW 2400 Röntgenspektrometer, das hier benutzt wurde, hat 5 solcher Analysatorkristalle, die dafür sorgen, dass durch Beugung die polychromatische Strahlung der Probe in einzelne Wellenlängen aufgelöst wird und somit deren einzelne Registrierung mittels eines Detektors ermöglicht (s. Abbildung 18). Anhand des Beugungswinkels der Röntgenstrahlung und des bekannten 2d-Wertes (d ist der Abstand der zur Schnittfläche parallelen Netzebenen) des Analysatorkristalls ist zunächst eine qualitative Bestimmung eines chemischen Elementes möglich. Durch die Messung der Intensität der Röntgenstrahlung erhält man mit Hilfe eines Standards, der zur Kalibrierung des Geräts dient, eine quantitative Bestimmung des Elementes. Es gilt hierbei, dass die emittierte Röntgenstrahlung proportional zum jeweiligen Elementgehalt ist.

5.5.2 Bestimmung des Glühverlusts (L.O.I.)

Das Probenmaterial besteht in gewissem Maße aus flüchtigen Bestandteilen, die bei der Herstellung der Schmelztabletten entweichen, daher muss dieser Anteil mit Hilfe der Glühverlustbestimmung ("Loss on Ignition"; L.O.I.) ermittelt werden. Zu den verflüchtigten Anteilen zählen vor allem H₂O, CO₂, F, Cl, S und z.T. auch K, Na (wenn zu lange geglüht wurde). Als weitere kommen noch hinzu: O₂ (Oxidation, z.B. FeO zu Fe₂O₃), später CO₂ (CaCO₃ zu CaO) und natürlich auch der größte Teil des organischen Materials.

Um den Glühverlust zu ermitteln, werden normalerweise 1 g des Probenmaterials in einem Keramiktiegel eingewogen und in einem Ofen bei 1000°C über 2 Stunden geglüht. Infolge der begrenzten Menge des Probenmaterials konnten nur 600 mg eingewogen und im Muffelofen gebrannt werden. Nach dem Glühen wurde, das Probenmaterial im Keramiktiegel erneut eingewogen und so die Menge des entwichenen Anteils bestimmt. Der Glühverlust (L.O.I.) berechnet sich dann nach der Formel:

20)
$$Gl\ddot{u}hverlust[\%] = \frac{(\text{Tiegel} + \text{Probe}) - (\text{Tiegel} + \text{Probe gegl\"uht})}{\text{Einwaage Probenmaterial}} *100$$

5.5.3 Ergebnisse der wichtigsten Oxide

Die Summe der Hauptelementoxide beträgt ca. 70 - 80 Gew.-% der gemessenen Proben. Die restlichen 20 - 30 Gew.-% bestehen aus leicht flüchtigen Bestandteilen die während des Schmelzens verbrannten (ermittelt durch den LOI bei 1000°C). Dieser hohe LOI ist vor allem auf den hohen Anteil an TOC im Sediment zurückzuführen, aber auch Tonminerale spielen hier eine wichtige Rolle.

Um die Hauptelementoxide besser miteinander vergleichen zu können, sind diese auf einen Wert von 100 % normiert worden (s. Anhang A.5). Aus den normierten Werten ergeben sich als wichtigste Hauptelementoxide im Sediment SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃, deren summierter Anteil ca. 85 % des Sediments am Wachtbergsee ausmachen. Ebenfalls wichtig sind die Elementoxide MgO und CaO, die den größten Teil der restlichen Elementoxide ausmachen (im Durchschnitt 10 % der gesamten Hauptelementoxide). Die restlichen Elementoxide wie TiO₂, MnO, MgO, CaO, K₂O, Na₂O und P₂O₅, mit einem Gew.-% Anteil von 0 - 2 % spielen für den gesamten Sedimentaufbau nur eine untergeordnete Rolle.

Wie Abbildung 19 zeigt, ist der prozentuale Anteil der 3 wichtigsten Oxide über das ganze Kernprofil bis zu einer Tiefe von 35 cm nahezu konstant, dies ist auch bei Kern 1 der Fall. Bei Kern 1 weichen die Proben zwar leicht von Kern 2 ab, was aber daran liegt, dass die Probenmenge, die zur Herstellung der Schmelztabletten benutzt wurde, nur halb so groß war wie bei Kern 1. Ab einer Teufe von 35 cm kommt es zu einer Verringerung des SiO₂ Anteils, dessen Minimum von 45 Gew.-% bei einer Tiefe von 38 cm erreicht wird. Ebenfalls fällt die Kurve von Aluminiumoxid bei der Tiefe von 35 cm leicht ab. Dagegen steigt Fe₂O₃ an. Wenn man die Zusammensetzung des Basanit (SiO₂= 44 %, Al₂O=13 %, Fe₂O₃= 13), des Tuffs (SiO₂= 46 %, Al₂O=16 %, Fe₂O₃= 17) und des Bodens (SiO₂= 46 %, Al₂O=20 %, Fe₂O₃= 22) am Wachtbergsee mit den Extremwerten bei einer Tiefe von 38 cm vergleicht, kann vermutet werden, dass es durch Erosion zu

einem erhöhten Eintrag dieser 3 Komponenten gekommen ist. Vor allem der Tuff und das Bodenmaterial sind die Hauptbestandteile dieses Eintrags gewesen, da deren Werte zu diesen Extremwerten am besten vergleichbar sind.

Ebenfalls ist aus Abbildung 19 ersichtlich, dass dieser Eintrag, der wohl einem kurzzeitigen Ereignis wie zum Beispiel einer Rutschung zuzuordnen ist, sich über einen Bereich von 6 cm erstreckt. Erst auf einer Tiefe von 42 cm erreichen die Werte wieder das vorherige Niveau. Dies kann bedeuten, dass das Sediment in dem Abschnitt von 37 -42 cm nicht die natürlich Sedimentation wiedergibt. Aus diesem Grund wurde dieser Kernabschnitt auch schon bei der Alterbstimmung in Kapitel 5.2 nicht mit berücksichtigt.



Abbildung 19: Elementoxide die den Hauptanteil am Sedimentaufbau des Wachtbergsees liefern

5.5.4 Chemische Klassifikation des Basalts am Wachtbergsee

Bei dem Probenmaterial für die RFA wurde auch eine Probe von dem unverwitterten Gesteins aufgemahlen, eingeschmolzen und ebenfalls mit der RFA gemessen. Da die von der Software der RFA herausgegebenen Ergebnisse aber nur eine Verteilung der Elementoxide angeben (s. Tabelle 4) und nicht den eigentlichen Mineralbestand, mussten diese Werte noch mit Hilfe der Normberechnung nach der CIPW Norm (wurde von **C**ROSS, **I**DDINGS, **P**IRSON und **W**ASHINGTON im Jahr 1902 eingeführt) umgerechnet werden. Mit Hilfe dieser Normberechnung ist die Umwandlung der chemischen Analyse eines Gesteins in einen nach bestimmten Regeln normierten Mineralbestand möglich. Erst der Mineralbestand macht die Klassifikation nach potentiellen mineralischen Komponenten und den Vergleich mit anderen Gesteinen möglich.

Schon aus der chemischen Zusammensetzung des "Basalts" in Tabelle 4 wird ersichtlich, dass der Basalt am Wachtbergsee ungefähr der chemischen Durchschnittszusammensetzung des Basalts nach NOCKOLDS (1954) entspricht.

Elementoxide in Gew-%	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P ₂ O ₅
Wachtbergsee	42,41	2,32	13,09	7,67	4,68	10,53	11,31	3,05	1,03	0,66
Basalt nach Nockolds	50,83	2,03	14,07	9,05	2,88	6,34	10,42	2,23	0,82	0,23

 Tabelle 4: Elementoxide (in Gewichtsprozent) des Basalts: Zeile 1 bestimmt mit Hilfe der RFA Analyse;

 unten chemische Durschnittszusammensetzung für einen Basalt nach NOCKOLDS (1954)

Der SiO₂ Anteil ist mit 42 % jedoch sehr niedrig, weshalb es sich bei dem Gestein vermutlich nicht um einen "Standardbasalt" sondern eher um einen ultrabasischen Basalt handelt. Deutliche Unterschiede fallen auch beim Eisengehalt auf. Das Ergebnis der RFA für Fe₂O₃ (vgl. Tabelle 13) am Wachtbergsee ist mit 12,35 % sehr hoch, und der Wert für FeO wird erst gar nicht angegeben. Methodisch sind bei der RFA Fe²⁺ und Fe³⁺ nicht zu unterscheiden, so dass der Fe₂O₃ Anteil den gesamten Eisengehalt der Probe widerspiegelt. Der bei der RFA angegebene Wert kann aber mit Hilfe der Gleichung 21 von JENSEN (1976) in einen FeO und Fe₂O₃ Anteil umgerechnet werden.

21) $FeO = (Fe_2O_{3[Total]} - TiO_2 - 1,5) * 0,8998$

Aus der Gleichung 21 ergibt sich für FeO ein Wert von 7,67 Gew-%. Der Fe₂O₃ Anteil errechnet sich durch Subtraktion des errechneten FeO von dem gemessenen Fe₂O₃ und ergibt somit 4,68 Gew-%. Die so errechneten Werte sind durchaus vergleichbar,

mit denen des "Standardbasalts" von NOCKOLDS (1954), wobei dieser einen um etwa 2 Gew-% höheren Anteil an FeO hat, dagegen ist aber der Fe_2O_3 Wert um dieselbe Größenordnung geringer.

Mit Hilfe der CIPW Normberechnung, die zwischen FeO und Fe₂O₃ unterscheidet, ist es möglich den Mineralbestand in Tabelle 5 zu berechnen.

Mineralbestand	Chemische Formel	Anteil		
Apatit	P ₂ O ₅ *3,33CaO	1,61 Gew%		
Ilmenit	TiO ₂ *FeO	4,55 Gew%		
Orthoklas	$K_2O^*AI_2O_3^*6SiO_2$	6,28 Gew%		
Albit	Na ₂ O*Al ₂ O ₃ *6SiO ₂	7,40 Gew%		
Anorthit	CaO*Al ₂ O ₃ *2SiO ₂	19,54 Gew%		
Magnetit	FeO*Fe ₂ O ₃	4,49 Gew%		
Diopsid	CaO*(Mg,Fe)O*2SiO ₂	26,35 Gew%		
Olivin	2(Mg,Fe)O*SiO ₂	19,39 Gew%		
Nephelin	$Na_2O^*Al_2O_3^*2SiO_2$	10,39 Gew%		

Tabelle 5: Tabelle 3 umgerechnet auf die Standardminerale der CIPW-Norm

Aus dem Mineralbestand wird ersichtlich, dass es sich bei dem Gestein am Wachtbergsee um einen Alkalibasalt handelt.

Neben der CIPW Norm lässt sich das Gestein auch nach dem Na_2O+K_2O/SiO_2 Verhältnis nach LE BAS ET AL. (1998) einordnen. In einem Diagramm nach LE BAS ET AL. (s. Abbildung 20) wird SiO₂ auf der X-Achse und Na_2O+K_2O auf der Y-Achse aufgetragen. Die Werte hierfür lassen sich direkt aus der Tabelle 4 entnehmen.

Der Basalt am Wachtbergsee kommt dabei in dem Feld vom Basanit zu liegen. Dieses Ergebnis bestätigt auch die Ergebnisse von FRECHEN & VIETEN (1970), die das Gestein bei Arzdorf ebenfalls als Basanit bezeichneten, wie schon bereits in Kapitel 3.2 erwähnt.



Abbildung 20: Chemische Klassifikation und Nomenklatur magmatischer Gesteine aus dem Na₂O + K₂O/ SiO₂ Verhältnis. q= normativer Quarz; ol= normativer Olivin (nach Le BAS ET AL. aus Le MAITRE (1989))

5.5.5 Chemical Index of Alteration (C.I.A.)

Der CIA (Chemical Index of Alteration) ist ein Maß für die Verwitterung von Feldspäten gegenüber Tonmineralen. Bei der Alteration wird das verwitternde Gestein an Aluminium angereichert und verarmt an erdalkalischen Komponenten. Im Prinzip spiegelt dies die Umwandlung der Feldspäte durch komplexe chemische Prozesse in Tonminerale wider. Das bedeutet, dass umso mehr ein Gestein verwittert ist, umso stärker auch der Anteil an Tonmineralen ist (vorausgesetzt das ausreichend Feldspat vorhanden ist). Diesen Sachverhalt nutzten NESBITT & YOUNG (1982,1984 & 1989) um über einen chemischen Index der Alteration durch Verwitterung den C.I.A. zu entwickeln.

Die Berechnung des CIA erfolgt über die Formel:

22)
$$CIA = \frac{Al_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)} *100$$

CaO* = silikatischer CaO-Anteil der Probe

Die Abbildung 21 zeigt, dass die Ergebnisse für den C.I.A. bei beiden Kernen zwischen 68 und 82 schwanken. D.h., dass die Alteration im Sediment schon weit fortgeschritten ist. Dies wiederum bedeutet, dass ein Großteil der Feldspäte schon in Tonminerale umgewandelt wurden. Ebenfalls ist zu sehen, dass mit zunehmender Tiefe, also auch mit zunehmendem Alter die Werte ansteigen. Auch hier kommt es, wie schon bei anderen Proben auffällig, zu einem Extremwert bei einer Tiefe zwischen 37 und 42 cm. Da dieser Wert den niedrigsten Wert im CIA Diagramm bildet, liegt die Vermutung nahe, dass es zu diesem Zeitpunkt zu einem Eintrag von unverwittertem Basalt (CIA von 45) oder Tuff (CIA von 63) gekommen ist. Bei Kern 1 tritt dieser Abfall nicht auf.

Kern 1 und Kern 2 korrelieren im Abschnitt von 0 - 24 cm noch sehr gut miteinander.

68

0

5

10

15

20

70

72

Ab einer Teufe von 24 cm kommt es bei Kern 2 immer wieder zu niedrigeren CIA-Werten.

Ursachen können in den Unterschieden der Sedimentkerne selbst liegen (unterschiedliche Probennahme, Probenaufbereitung und Probenmenge). Aber auch eine unterschiedliche Beeinflussung durch Eintrag von unverwittertem Gestein kann eine wichtige Rolle spielen.

Die letztgenannte Möglichkeit wird wohl auch hier der Hauptgrund für das unterschiedliche Ergebnis in manchen Abschnitten bei beiden Kernen sein, denn mit einem CIA Wert von 45 liegt der Basanit weit unter dem Durchschnitt. Teufe in cm 30 30 40 45 50

C.I.A. in %

76

78

80

Kern 1

Kern 2

82

2005

2003

2001

1997

1993

destort

74

Abbildung 21: CIA berechnet für die Proben von Kern 1 (blaue Quadrate) und Kern 2 (rote Punkte) nach der Formel 22 und aufgetragen gegen die Teufe

Eine weitere Möglichkeit den Index der

Alteration zu bestimmen, ist das Auftragen der Komponenten AI_2O_3 , Na_2O+CaO und K_2O in einem Dreiecksdiagramm (s. Abbildung 22). Mit fortgeschrittener Verwitterung bewegen sich alle Proben auf einer Linie in Richtung der AI_2O_3 Ecke (in Pfeilrichtung), d.h. es kommt zu einer Abreicherung von Na_2O+CaO . Deutlich ist in Abbildung 22 zu erkennen, dass sich alle Proben auf einer Linie in Richtung des Pfeils parallel zur $Na_2O+CaO - AI_2O_3$ Achse befinden. Dabei liegen die tiefsten Proben am nächsten zur oberen Ecke, was die Deutung zulässt, dass sich diese Proben schon in einem fortgeschrittenerem Stadium der Verwitterung befinden als die oberen, jüngeren Proben.

Eine Fortführung des Alterationsprozesses würde in einer Kaolinisierung des Materials enden.

Ebenfalls auf einer Linie mit den Proben befinden sich der Basanit, der Tuff und der Boden parallel zur Na₂O+CaO – AI_2O_3 Achse.

Es ist deshalb davon auszugehen, dass der Hauptanteil des Sediments im See nur aus der Verwitterung des umliegenden Materials stammt. Der Boden um den Wachtbergsee bildet dabei das am weitesten fortgeschrittene Stadium der Alteration.



Abbildung 22: Das Na₂O + CaO-Al₂O₃-K₂O Diagramm (NESBIT & YOUNG 1989) zeigt die Alterationstrends der Sedimentproben (Blaue Punkte Kern 1 und Rote Punkte Kern 2). Die Zusammensetzung des Basanit, der Tuffe und des Bodens am Wachtbergsee sind ebenfalls dargestellt (grüne Punkte).

5.5.6 Ergebnisse Blei

Am Wachtbergsee kommen zwei Quellen für eine Bleizufuhr in Frage. Erstens kann Blei auf geogenem Weg ins Sediment gelangen. Das Blei ist dabei auf die Verwitterung bleihaltiger Gesteine zurückzuführen und soweit es sich hierbei um schwerlösliche Bleisulfide handelt, ist die Umweltgefährdung, als relativ gering einzustufen. Wie aber die RFA Analyse gezeigt hat, ist im Basalt kein Blei enthalten und die Menge von 0,7 bzw. 3,3 ppm, die im Tuff bzw. im Boden enthalten sind, ist ebenfalls sehr gering. Da sich aber im Sediment Bleigehalte von durchschnittlich 55 ppm nachweisen lassen, können die umliegenden Gesteine als alleinige Bleiquelle ausgeschlossen werden. Das Blei im Sediment des Wachtbergsees stammt sehr wahrscheinlich aus reaktionsfähigen Bleiverbindungen von Abluft- und Verbrennungsprozessen. Diese Bleiverbindungen sind in der Regel leicht mobilisierbar und stellen so eine Gefahr für die Umwelt und den Menschen dar, da sie leicht in die Nahrungskette gelangen können.

Im Sediment treten Bleigehalte von 32 - 85 ppm auf, wobei die höchsten Konzentrationen sich in den unteren Abschnitten des Kerns befinden und dann allmählich zum Top hin auf 32 ppm zurückgehen (vgl. Abbildung 23). Auch kommt es hier zu einem Ein-



Abbildung 23: Bleikonzentration (in ppm) mit zunehmender Tiefen und Alter.

bruch der Bleikonzentration in einem Bereich zwischen 37 - 44 cm, der auf die Rutschung zurückzuführen ist, wodurch es zu einem Eintrag von Material kam was weniger oder sogar gar kein Blei enthielt.

Von diesen Werten abgesehen korreliert die Bleikurve mit der Geschichte von Bleizusätzen im Benzin. Wegen seiner Toxizität ist die Verwendung von Blei, Bleilegierungen und Bleiverbindungen wachsenden gesetzlichen Einschränkungen unterworfen. Entsprechende Produkte und Anwendungen sind vollständig ersetzt (wie Bleitetraethylen im Benzin) worden oder der Bleigehalt durch Grenzwerte auf einen, der technischen Verunreinigung

entsprechenden Wert, beschränkt (z. B. Zinn und Lot). Diese Produkte werden "bleifrei" genannt.

Die Abbildung 23 zeigt ebenfalls die Geschichte der Bleizusätze im Benzin. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit Einführung des bleifreien Benzins zu Beginn der 80er Jahre, die Bleikonzentration im Sediment zunächst etwas zurückgeht. Durch den zunehmenden Benzinverbrauch steigen die Werte bis zum Jahr 1986 wieder an und gehen dann, mit dem Verbot von verbleiten Normalbenzin im Jahre 1988, bis zu einem Wert auf 50 ppm im Sediment zurück. Erst mit dem Verzicht der Mineralölindustrie auf den Verkauf von verbleitem Superbenzin, im Jahre 1996, kommt es dann zu einem weiteren Rückgang der Bleikonzentration im Wachtbergsee. Dieser Rückgang wird dann nochmals im Jahre 2000, in dem die EU ein Verbot von verbleitem Benzin durchsetzte, verstärkt. Zusätzlich wurde das Blei aus Kohlekraftwerken durch die Installation von Filtern reduziert. Der heutige Eintrag von Blei ins Sediment liegt bei Werten um die 30 - 35 ppm (s. Abbildung 23).

5.5.7 Andere Spurenelemente

Neben den Hauptelementoxiden und dem Blei wurden durch die RFA auch Konzentrationen (in ppm) von anderen Elementen (zum Teil Spurenelementen) bestimmt. Für umweltrelevante Untersuchungen sind die meisten dieser Elemente aber uninteressant. Da auch deren Konzentrationen im Sediment konstant ist, sollen diese nur der Vollständigkeit wegen kurz erwähnt werden.

Die Abbildung 24 zeigt die 7 Elemente, die die größte Konzentration im Sediment des Wachtbergsees aufweisen. Man sieht, dass die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe relativ konstant sind, wobei Kobalt (Co), Vanadium (V), Nickel (Ni) und Chrom (Cr) einen leichten Anstieg mit zunehmender Tiefe zeigen. Dagegen fällt Zink leicht ab. Nickel zeigt bei 26 und 33 cm einen extremen Anstieg in der Konzentration. Strontium und Barium liegen in sehr geringen Mengen natürlich im Wasser vor. Barium tritt anstelle von Kalium in vielen gesteinsbildenden Mineralen auf, besonders in Glimmern und Feldspäten. Strontium befindet sich in Glimmern, Feldspäten und Kalkspäten. Da der Ionenradius des zweiwertigen Strontiums zwischen jenem des Calciums und dem des Bariums liegt, ersetzt es häufig diese Elemente. Bei der Verwitterung ist Strontium sehr mobil und wird besonders beim Zerfall von Feldspäten und Kalken freigesetzt. Die Strontium- und Bariumkonzentration ist mit 700 ppm im Basalt am höchsten. Die leichten Schwankungen von Strontium bzw. Barium im Sediment könnten somit einen natürlichen Eintrag aus dem Basalt widerspiegeln.

Bei allen Elementen lässt sich der Abschnitt des Eintrags von Basalt, Bodenmaterial und Tuff bei einer Tiefe zwischen 37 und 44 cm erkennen. So sind die Konzentration für V, Cr, Sr und Ba vor allem im Tuff und Basalt viel höher als im Sediment, und würden, bei einem Eintrag in das Sediment zu einem Anstieg der dortigen Werte führen (vgl. Abbildung 24). Dagegen haben Nickel und Zink im Tuff und im Basalt niedrigere Werte als im Sediment, weshalb diese Elemente von außerhalb zugeführt worden sein müssen. Zink zählt zu den essentiellen Spurenelementen für den Stoffwechsel von Lebewesen. Es ist Bestandteil mehrerer Enzyme, beispielsweise der RNA-Polymerase und der Glutathionperoxidase und könnte im Fischfutter und Brot, das von den Anglern jedes Jahr verfüttert wird, vermehrt enthalten sein. Nickel wird zur Stahlveredelung eingesetzt. Geringe Nickelzusätze erhöhen im Stahl die Korrosionsbeständigkeit, die Härte und die Zähigkeit. Da der Steg im Wachtbergsee überwiegend aus Stahl besteht, könnte der Eintrag von Nickel hierher stammen.



Abbildung 24: Konzentration der 7 häufigsten Nebenelemente im Sediment des Wachtbergsees aufgetragen gegen die Teufe.

5.5.8 Trophiebewertung mit Hilfe der Elemente Al, Fe, und P

Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Sediment und Wasserkörper und der Speicherung von Stoffen in den Sedimenten, können Seesedimente als wichtige zusätzliche Informationsquelle für die Bewertung des Trophiezustandes und zur Abschätzung vergangener und zukünftiger trophischer Entwicklungen herangezogen werden (MAA-BEN 2003). Die chemischen und mikrobiellen Prozesse im Sediment haben großen Einfluss auf die Freisetzung von Nährstoffen und die Trophie. Phosphor nimmt im Ökosystem See eine zentrale Rolle ein. Als Energieträger ist es für alle Organismen ein essentielles Nährelement. Es tritt fast ausschließlich in der Form des Phosphorsäurerestes (PO₄³⁻, Orthophosphat) auf. Durch sein niedriges Löslichkeitsprodukt zu einigen Kationen wie Al³⁺ und Fe³⁺ wird es in wässriger Lösung ausgefällt und kann auf den Grund eines Sees als Phosphatkomplex sedimentieren. Unter reduzierenden Bedingungen löst sich der Eisen-Phosphatkomplex unter Reduktion des Fe³⁺ zu Fe²⁺ auf und das Phosphat kann, ebenso wie Eisen, in Lösung gehen. Im anaeroben Milieu wird so eine erhebliche Menge an Phosphat aus dem Schlamm eutropher Seen freigesetzt (LAMPERT & SOMMER 1993, SCHWOERBEL 1993).

Die Löslichkeit von Fe-P-Komplexen ist stark vom Redoxpotential abhängig. Im Gegensatz dazu ist die Aluminium und Phosphorabhängigkeit redoxunabhängig und relativ stabil. Nach JENSEN ET AL. 1992, RYDIN ET AL. 2000 UND KOPACEK ET AL. 2000 kann ein Sediment Phosphor nur dann dauerhaft binden, wenn das molare Verhältnis zwischen Metall und Phosphor einen bestimmten Wert überschreitet. Für Fe:P sollte dieser Wert größer als 15 sein, für Al:P größer als 11.

Für den Wachtbergsee ergibt sich ein Fe:P-Verhältnis, das durchschnittlich über 15 liegt. Die Al:P-Verhältnisse haben Werte über 20. In Abbildung 25 ist zu erkennen, dass die Werte in den oberen 22 cm relativ konstant bleiben. In dem Abschnitt von 22 - 41 cm steigen die Werte an. Die Werte bei 41 cm und 42 cm zeigen einen extremen Rückgang der Phosphorbindungsvermögen an. Erstaunlicherweise liegt dieses Minimum genau unter dem durch die Rutschung beeinflussten Bereich. In dem gestörten Abschnitt kommt es ebenfalls zu einem leichten Einbruch der Werte, jedoch sind diese



Abbildung 25: Metall: Phosphor Ratio's aufgetragen gegen die Tiefe

nicht so extrem, wie es von 41 - 42 cm der Fall ist. Die Ursache für diesen Einbruch könnte aber durch die Rutschung ausgelöst worden sein. So könnte es, durch den Eintrag von Bodenmaterial und einer Durchmischung im Sediment, zu einer kurzzeitigen Störung des natürlichen Phosphorbindevermögens gekommen sein. Der Boden enthält viel mehr Alumnium und Eisen als das natürlich akkumulierte Sediment, was dazu geführt haben könnte, dass kurzzeitig mehr Phosphor gebunden werden konnte. Über das Porenwasser die gelangten gebildeten Phosphorkomplexe in die darunter liegenden Schichten.

Eine Einschätzung über das Phosphorrückhalte-Potential liefert der Metall:Phosphor-Summenquotient (MPS). Er berechnet sich nach:

23)
$$MPS = \frac{\frac{C_{Fe}}{M_{Fe}} + \frac{C_{Al}}{M_{Al}}}{\frac{C_{P}}{M_{P}}}$$

MPS= molarer Metall: Phosphor-Summenquotient [dimensionslos]
 Ci= Konzentration des jeweiligen Elements (Fe, Al, P) [g/kg TS]
 Mi= molare Masse des jeweiligen Elements (Fe, Al, P) [g/mol]
 (M_{Fe}=55,85 g/mol; M_{Al}= 26,98 g/mol; M_P=30,97 g/mol)

Nach MAABEN (2003) kann ein signifikanter Anstieg in den SRP(Soluble Reactive Phosphorus = löslicher reaktiver Phosphor) Konzentrationen festgestellt werden, wenn der MPS im Sediment geringer als 17 ist. Daraus kann man schließen, dass die Sedimente, die einen MPS unter 17, haben ein zu geringes P-Bindungspotential besitzen, um die Freisetzung des gelösten Phosphats zu unterbinden.

Beim Wachtbergsee liegt der MPS in den oberen 21 cm konstant bei 35 und steigt dann wie schon die AI:P- und Fe:P-Werte bis auf einen Tiefe von 41 cm weiter an. Auch hier lässt sich ebenfalls ein Minimum für die Tiefe von 42 und 43 cm feststellen.

Der Abnahme der MPS-Werte zum Top lässt darauf schließen, dass das P-Bindungsvermögen im Sediment immer weiter abgenommen hat. Dies kann mit nach MAABEN (2003) mit einer zunehmenden Trophierung des Sees in Zusammenhang gebracht werden.

Im Jahr 1990 kommt es zu einer verstärkten Abnahme der Fe:P-, Al:P- und MPS-Werte Von 1991 bis heute bleiben sie dann auf einem konstanten Niveau. Es ist zu vermuten, dass sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, bei dem es sowohl zur Rücklösung als auch zur Bindung des Phosphors kommt. Es ist kein weiterer Anstieg der Phosphorkonzentration im Sediment festzustellen, was an den im Sediment und Wassersäule eingestellten anoxischen Bedingungen liegen kann. Bakterien und Algen, die mit sehr wenig Licht auskommen und die in der Tiefe reichlicher vorhandenen Nährstoffe nutzen, spielen dabei auch eine wichtige Rolle.

6 Organische Analytik

6.1 Kohlenstoff- (TOC), Schwefel- (TS) und Stickstoff- (TN) Bestimmung

Das Element Kohlenstoff tritt in einer Vielzahl von anorganischen und organischen Spezies bzw. Verbindungen auf, die jeweils in gelöster oder partikulärer Form vorkommen können. Zum Beispiel bauen Pflanzen aus Wasser, Kohlendioxid und Nährstoffen, wie Stickstoff, Phosphor, Schwefel und andere Spurenelemente, organische Substanz also Pflanzenmasse auf. In Sedimenten lagern sich mit dem abgestorbenen organischen Material auch die Nährstoffe ab. Der überwiegende Teil des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Sediment stammt vermutlich aus dem abgestorbenen Pflanzenmaterial und ist damit von zentraler Bedeutung bei der Untersuchung der organischgeochemischen Signatur des Sediments. Da nicht genügend Zeit für Messungen an beiden Kernen zu Verfügung stand, wurde die Bestimmung von TOC, TS und TN nur am ersten Kern durchgeführt, für Kern 2 wurden die TOC später über den LOI berechnet (s. Kapitel 6.1.3)

6.1.1 Methodik (TOC und TS)

Zur Kohlenstoffanalyse und Schwefelanalyse wurde ein Leco CS-225, ein mikroprozessorgesteuertes Analysegerät, verwendet. Das CS-225 besteht aus einem Hochfrequenzinduktionsofen, in dem das Probenmaterial bei ca. 2500°C unter Sauerstoffzufuhr verbrannt wird. Mit Hilfe eines Trägergases werden die Verbrennungsprodukte (vor allem CO, CO₂ und SO₂) zuerst über eine Halogenfalle, die zum Entfernen eines möglichen Chloranteils dient und dann über eine Anhydrone (eine mit Mg(ClO₄)₂ gefüllte) Feuchtigkeitsfalle zu einem Infrarotdetektor geführt.

Am IR-Detektor werden Infrarotstrahlen von einer IR-Quelle emittiert und durch die Verbrennungsgase gesendet. Dabei absorbiert jedes Gas das IR-Licht unterschiedlich, so dass die Intensitätsänderung bestimmt werden kann. Unter Berücksichtigung der Einwaage kann man nun den Kohlenstoffanteil bzw. den Schwefelanteil berechnen.

Damit der Schwefel von dem Kohlenstoff unterschieden werden kann, wird der Gasstrom nachdem er die Schwefelmesszelle passiert hat, durch ein Katalyserohr geleitet, in dem durch Oxidation bei einer Temperatur von 348°C, CO zu CO₂ und SO₂ zu SO₃ reagiert. Das SO₃ wird anschließend durch eine mit Zellulose gefüllte Falle entfernt. Das nun vom Schwefel befreite Gas wird erneut zu einem IR Detektor geleitet und wie zuvor beschrieben, kann nun auch der Kohlenstoff bestimmt werden.

Wegen des geringen Anteils an Karbonat in der Probe, was mit der Beschaffenheit der umliegenden Gesteine und Verwitterungsmaterialien (vgl. Kapitel 3) des Sees zusammenhängt, wurde auf die Bestimmung des gesamten Karbonatkohlenstoffs (TIC = total inorganic carbon) zu Gunsten der geringen Probenmenge verzichtet und nur der organisch gebundene Kohlenstoff (TOC = total organic carbon) bestimmt. Vermutlich würden sich beide Werte nur geringfügig unterscheiden und man könnte den TC gleich dem TOC setzen. Dies bedeutet, dass der komplette Kohlenstoff als TOC in der Probe vorliegt.

Trotzdem wurde die Probe bevor sie in dem Leco Cs 225 Analysator analysiert wurde, mit einigen wenigen Tropfen 10%iger HCl, welches zur Beschleunigung der Zersetzungsprozesses des Kalzium Karbonats dient, behandelt und in einem Sandbad bei ca. 75°C über Nacht stehen gelassen, um sicher zu gehen, dass nicht doch gering vorhandene Karbonatmengen die Messergebnisse verfälschen. Schon beim Versetzen des homogenisierten Probenmaterials mit der HCl konnte man erkennen, dass sich kein Kalziumkarbonat (CaCO₃) im Probenmaterial befand, da dieses sonst wegen der Bildung von CO₂ nach der Formel 24 leicht aufgebraust hätte.

24) CaCO₃ + 2 HCl \rightarrow CO₂+ H₂O+Ca+ 2 Cl⁻

Da die Menge des zur Verfügung stehenden Probenmaterials sehr gering war, wurde anstatt der normalerweise üblichen 100 mg nur 30 mg in einen Keramiktiegel eingewogen. Nach Einwaage und nach der Entkarbonatisierung wurden die Proben je Keramiktiegel mit jeweils einer bestimmten Menge Eisen- und Wolframgranulat versehen. Das Granulat sollte eine gleichmäßige und vollständige Verbrennung gewährleisten.

6.1.2 Methodik (TN)

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs (TN) erfolgte mit einem Elementaranalysator "Vario EL" der Firma Elementar, der neben dem Stickstoff auch die Elemente Kohlenstoff und Schwefel misst. Grundlage für die Bestimmung ist die oxidative Verbrennung der luftdicht verschlossenen Probe in einer mit Sauerstoff hoch angereicherten Helium-Atmosphäre bei einer Temperatur von ca. 1150°C. Bei der oxidativen Verbrennung entstehen neben molekularem Stickstoff die Oxidationsprodukte CO₂, H₂O, NO, NO₂, SO₂, SO₃. Die Stickoxide und Schwefeloxide werden zu einem Kupferrohr geleitet und bei ca. 850°C zu molekularem Stickstoff und SO₂ reduziert. Wasser und störende Halogenverbindungen werden anschließend in einem Trockenrohr entfernt. Die restli-
che Gasmischung wird in u-förmigen Trennsäulen nach gaschromatographischen Prinzipien aufgetrennt. Der von den Adsorptionssäulen unbeeinflusste Stickstoff tritt mit dem Trägergas Helium als erste Komponente in das Messgerät, einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, ein. CO₂ und SO₂ werden zunächst in Absorbern zurückgehalten. Erst nachdem der Stickstoff den Wärmeleitfähigkeitdetektor passiert hat, werden die Absober nacheinander auf ca. 120°C bzw. 140°C aufgeheizt, so dass das CO₂ und SO₂ freigesetzt wird und ebenfalls zu dem Detektor gelangt.

Alle gemessenen Werte werden vom Gerät in Gewichtprozent ausgegeben.

Zur Messung wurden von jeder Probe ca. 30 mg in Zinnfolienschiffchen eingewogen und anschließend in einen Kugelhahn eingebracht, der zunächst mit Helium durchgespült wurde, um die stickstoffreichen atmosphärischen Gase zu entfernen. Erst dann gelangte das Probenmaterial in den eigentlichen Verbrennungsofen.

6.1.3 Methodik zur Bestimmung des TOC durch den LOI

Die Bestimmung vom TOC Gehalt über den LOI funktioniert methodisch ähnlich wie die Glühverlustbestimmung, die bereits in Kapitel 5.5.2 angewandt wurde. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Proben für zwei Stunden nur auf 550 °C anstatt auf 1000 °C erhitzt werden. Nach DEAN (1974) beginnt ab einer Temperatur von 200 °C das organische Material in einer getrockneten, pulverisierten Probe sich zu entzünden und verbrennt bei einer Temperatur von 550°C vollständig. Dabei verglüht nach HEIRI ET AL. (2001) das meiste Material innerhalb der ersten 2 Stunden, weshalb der Mufelofen so eingestellt wurde, dass er die Temperatur langsam (ca. 2 Stunden) auf 550 °C erhöht, dann die 550 °C über 2 Stunden hält. Erst dann wird er wieder langsam abkühlt (dies geschah in diesem Falle über Nacht). Bei einer Einwaage von 600 mg sollte dieses Temperaturprogramm vollkommen ausreichend gewesen sein, um das organische Material vollständig zu verbrennen.

Durch Einwaage der Tiegel vor und nach dem Glühen erhält man nach der Formel 20 aus Kapitel 5.5.2 den LOI der Probe bei 550 °C. DEAN 1974 fand durch Vergleiche mit elementaranalytischen Messungen eines Hewlett Packard C-H-N-Analysator heraus, dass LOI und TOC in einem sehr hohen Grad miteinander korrelieren.

Er errechnete ein durchschnittliches Verhältnis von:

25)
$$\frac{Organic - C}{LOI} = \frac{1}{2,13 \pm 0,4}$$

Durch Annahme, dass dieses Verhältnis auch für die Zusammensetzung des Sediments des Wachtbergsees gilt, kann der organische Anteil nach Formel 25 für jede einzelne Probe von Kern 2 berechnet werden.

6.1.4 Ergebnisse Kohlenstoff Analytik

Bei der Berechnung des TOC Gehalts für Kern 2 nach der Formel 25 erhält man Werte, die insgesamt etwas höher sind als die TOC Gehalte von Kern 1, die über das Leco und CNS bestimmt wurden (vgl. Abbildung 27). Beim CNS wurde außerdem nur der TC- Gehalt bestimmt, der etwas höher liegt als der mit dem Leco bestimmt TOC-Gehalt. Da aber angenommen wurde, dass im Sediment kaum CaCO₃ enthalten war, kann dieser Unterschied auch von Verlusten an hydrolisierbaren organischen Kohlenstoff herrühren, da diese durch Zugabe von Salzsäure erfolgen können (s. 6.1.1).

Wie schon andere Messungen gezeigt haben, korrelieren Kern 1 und Kern 2 sehr gut miteinander. Mit dieser Annahme sollten die TOC-Werte von Kern 1 mit den LOI-Werten des Kerns 2 ebenfalls korrelieren. Aus der Abbildung 26 ergibt sich somit für



Abbildung 26: Im Diagramm aufgetragen ist der LOI bei 550°C von Kern 2 gegen den TOC Gehalt von Kern 1

die Berechnung des TOC von Kern 2 folgende Gleichung:

$$26) \quad TOC = 0,514 * LOI + 2,4373$$

Dass die nach DEAN 1974 berechneten Werte von denen, die durch Korrelation mit Kern 1 bestimmt wurden abweichen, liegt vor allem an der Zeit in der die Probe bei 550 °C geglüht wurde. HEIRI ET AL. (2001) behaupten, dass für "mixed" Sedimente die Glühzeit eine große Rolle spielt. Da

DEAN (1974) eine Methode verwendete, bei der die Proben nur eine Stunde geglüht wurden, weichen die Ergebnisse, die nach dieser Methode für Kern 2 berechnet wurden, etwas von den Gerätemessungen für Kern 1 ab.

Insgesamt zeigt sich beim Kohlenstoffgehalt (sowohl TC als auch TOC) in den Sedimentproben vom Wachtbergsee ein Trend zur Abnahme mit zunehmender Tiefe. In den obersten Proben ist der TOC-Gehalt mit 10 -12 % am größten, was vor allem daran liegt, dass die meisten organischen Komponenten noch nicht zersetzt waren. Mit zunehmenden Alter beginnen dann Biodegradationsprozesse, die den organischen Kohlenstoff zersetzen, deutlich an der Abnahme des TOC Gehalts mit zunehmender Tiefe zu erkennen. Insgesamt gesehen enthält das Sediment durchschnittlich viel Kohlenstoff, was für einen eutrophen See aber nicht selten ist. Außerdem tragen die anoxischen Bedingungen am Grund des Sees und auch im Sediment dazu bei, dass das organische Material sich langsamer zersetzt als unter oxischen Bedingungen und daher gut erhalten bleibt.

Die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes verläuft bis auf kleinere Schwankungen linear. Aber auch bei dieser Analyse lässt sich bei Kern 2 eine Abweichung vom eigentlichen Trend ab einer Tiefe von 37 cm feststellen. Hier fallen die TOC Gehalte plötzlich auf ein Minimum von fast 3 %. Da man davon ausgehen kann, dass der Eintrag von Kohlenstoff bis auf kleine Schwankungen innerhalb eines Jahres nahezu konstant ist, kann dieser Rückgang im Kohlenstoffgehalt nur auf den Eintrag von nicht kohlenstoffhaltigen Rutschungsmaterial zurückgeführt werden. Die Abbildung 27 zeigt ebenfalls, dass dieses wohl eher kurze Ereignis den gesamten Abschnitt von 37 - 42 cm beeinflusst.



Abbildung 27: Dargestellt ist der Kohlenstoff-Gehalt der Proben von Kern 1 gegen die Teufe. Für Kern 2 ist der TOC-Gehalt berechnet nach DEAN (1974) und nach Kalibrierung mit Kern 1 gegen die Teufe dargestellt.

6.1.5 Ergebnisse Stickstoff und Schwefel Analytik

Der Schwefelgehalt liegt im Sediment nahezu konstant zwischen 0,2 und 0,4 %. Größere Schwankungen treten nicht auf. Diese geringen Schwefelgehalte dürften einem natürlichen geogenen Eintrag entsprechen. Ein weiterer Eintrag, wie durch die Angler vermutet, aus sulfathaltigen Düngern und Spritzmitteln oder durch Rückstände in der Luft, die aus der Verbrennung von schwefelhaltigen Kohlen, ist hier nicht erfolgt.

Der Schwefelgeruch von Wasserproben aus einer Tiefe von 5 m stammt aus der Sulfatreduktion durch anaerobe Bakterien. In sauerstoffarmen Gewässern beziehen Schwefelbakterien ihre Energie aus der Reduktion von Schwefel durch Zerlegung des



Abbildung 28: Stickstoff- und Schwefelgehalt mit zunehmender Tiefe (Kern 1)

Sulfat-Ions, wobei über das metastabile Sulfit letztlich Sulfid (Schwefelwasserstoff) und ein leicht basisches Wassermilieu entsteht.

Beim Stickstoff lässt sich dagegen ein Abfall mit zunehmender Tiefe feststellen, der mit dem Abfall des Kohlenstoffs korreliert. Dies bedeutet aber auch, dass der Stickstoff fast ausschließlich aus dem natürlichen Eintrag stammt, da Stickstoff neben Kohlenstoff eines der Hauptelemente ist. die am Pflanzenaufbau beteiligt sind. Die Werte des Stickstoffgehalts liegen im oberen Bereich des Kerns bei 1 - 1,2 Prozent und fallen dann bis auf einen Wert von unter 0,5 % (vgl. Abbildung 28).

6.1.6 C/N-Verhältnis

Kohlenstoff und Stickstoff stehen oft in einem linearen Verhältnis zueinander, das von der jeweiligen Pflanzenart abhängig ist. Beim Sediment des Wachtbergsees besteht dieses lineare Verhältnis ebenfalls (s. Abbildung 29). Anhand der C/N-Verhältnisse kann man den Ursprung des organischen Materials bestimmen. Während das frische organische Material von Phytoplanton C/N-Verhältnisse zwischen 4 und 10 aufweist,

produzieren Landpflanzen, welche reich an Zellulose aber proteinarm sind, C/N Verhältnisse, die größer als 20 sind (MEYERS & TERANES 2001).

Da Kohlenstoff und Stickstoff von der CNS-Messapparatur in Gew-% ausgegeben wurden, erhält man zunächst das C/N-Massenverhältnis. Das C/N-Atomverhältnis erhält man durch Multiplikation mit 1,167, was dem Verhältnis der Atommassen von Stickstoff und Kohlenstoff entspricht. Die C/N-Massenverhältnisse bzw. die C/N-Atomverhältnisse liegen beim Wachtbergsee im Durchschnitt bei 10 bzw. bei 11,5 und schwanken über das gesamte Kernprofil kaum. Dies deutet darauf hin, dass das organische Material im See aus einem Gemisch aus Algen und höheren Gefäßpflanzen besteht. Da die Werte aber sehr nah an den Literaturwerten von MEYERS & TERANES



Abbildung 29: Kohlenstoffgehalt C aufgetragen gegen den Stickstoffgehalt N

(2001) für organisches Material aus Phytoplankton liegen, wird der Anteil an Algenmaterial im Sediment leicht dominieren.

die Da Werte im gesamten Kernabschnitt kaum variieren, kann von einem immer gleich bleibenden Eintrag von Landpflanzen und Algen in das Sediment ausgehen (gilt zumindest für Kern 1). Ebenfalls sollte dann die Degradation des organischen Materials im Sediment nahezu konstant verlaufen.

6.2 Kohlenstoff Isotopie (¹³C/¹²C)

Vom Element Kohlenstoff existieren die natürlich vorkommenden stabilen Isotope der Masse 12 und 13. Außerdem gibt es noch das ebenfalls natürlich vorkommende, aber instabile Nuklid ¹⁴C. Die Verhältnisse dieser Isotope sind in der Umwelt nicht konstant. Höhere Pflanzen beispielsweise verwenden bevorzugt den leichteren Kohlenstoff der Masse 12. Karbonate hingegen besitzen einen relativ höheren Anteil am Kohlenstoff der Masse 13. Allgemein gilt bei den autotrophen Organismen, dass die Aufnahme und der Einbau des leichteren Kohlenstoffisotops aufgrund der kinetischen Isotopenfaktionierung bevorzugt wird (HOEFS 1996). Jedoch hängt die Zusammensetzung der Kohlenstoffisotope von der Art und Weise des Kohlenstoffeinbaus während der Photosynthese, der Kohlenstoffquelle (atmosphärisches CO₂, gelöstes CO₂ und Hydrogencar-

bonat) und den Isotopenefffekten der Synthese von Biomasse ab (HAYES 1993). Kohlenstoffassimilation kann über verschiedene Photosynthesewege erfolgen. Hier sind der Calvin (C3 Pfad), Hatch-Slack (C4 Pfad) oder der nur von einer kleineren Gruppe genutzte CAM (= crassulacean acid metabolism) zu nennen (MEYERS 1997).

Dies bedeutet, dass aus dem Unterschied des ¹³C/¹²C-Verhältnisses die Herkunft des Kohlenstoffs im Seesediment bestimmt werden kann. Neben der Berechnung der C/N-Verhältnisse und der Rock Eval Pyrolyse eine weitere Methode zu Charakterisierung des organischen Materials dar.

6.2.1 Methodik

Die Messung der stabilen C-Isotope wurde am Heraeus Elementaranalysator CHNO-Rapid, der mit einem FINIGAN MAT Delta S-Massenspektrometer gekoppelt ist, durchgeführt. Zur Messung wurde das Probenmaterial so eingewogen, dass ca. 0,6 mg TOC pro Einwaage in der Probe enthalten waren. Da die Probe kein Karbonat enthielt (karbonatisches CO₂ kann die Messung störend beeinflussen), konnte auf eine vorherige Entkarbonatisierung verzichtet werden.

Das abgewogene Probenmaterial wurde anschließend in kleine Aluminiumtiegel verpackt. Neben Probenmaterial wurde auch jeweils 1 mg Standard aus Weizenmehl, das sowohl zur Kalibrierung des Geräts als auch als Referenzprobe diente, in separate Aluminiumtiegel eingewogen.

Im Analysegerät wurde der Kohlenstoff des Probenmaterials in einem Sauerstoffstrom bei 850 – 1000 °C verbrannt und so in CO₂ umgesetzt. Mit Hilfe des Massenspektrometers wurde dann der Anteil an ¹²CO₂ und ¹³CO₂ bestimmt. Da es jedoch schwierig ist, die absoluten Mengen des ¹²CO₂ und ¹³CO₂ zu bestimmen, werden diese mit dem gleichzeitig gemessenen Wert der Referenzprobe (Standard) verglichen (KILLOPS & KILLOPS 1993).

Die Isotopenkonzentration wird dann als δ^{13} C [‰] dargestellt, die über die folgende Formel berechnet wurde:

27)
$$\delta^{13}C = \frac{{}^{13}C/{}^{12}C_{\text{Probe}} - {}^{13}C/{}^{12}C_{\text{S tan dard}}}{{}^{13}C/{}^{12}C_{\text{S tan dard}}} *1000$$

Der δ^{13} C-Wert drückt also die relative Häufigkeit der beiden stabilen Isotope einer Probe aus. Proben mit weniger ¹³C Isotopen sind "leichter" und haben somit niedrigere oder auch negative δ^{13} C Werte. Die wichtigsten Organismengruppen mit ihren δ^{13} C Werten [‰] sind in Tabelle 6, die nach Angaben von SCHIDLOWSKI (1988) erstellt wurde, angegeben.

Organismus	δ ¹³ C [‰]
Höhere Pflanzen:	
C3-Pflanzen	-22 bis -35
C4-Pflanzen	-6 bis -23
CAM-Pflanzen	-11 bis -33
Algen	-8 bis -35
Cyanobakterien	-3 bis -27
Photosynthese-Bakterien:	
Grüne	-9 bis -21
Purpurne	-26 bis -36
Rote	-19 bis -28
Methanogene Bakterien	+6 bis -41

 Tabelle 6: Isotopenzusammensetzung bzw. δ13C [‰] der wichtigsten Organismengruppen (nach SCHID-LOWSKI (1988))

6.2.2 Ergebnisse

Die δ^{13} C Werte liegen beim Wachtbergsee zwischen -31,5 und -23 ‰. Im oberen Kernabschnitt liegen die Werte bei -31,5 ‰ und steigen dann kontinuierlich auf einen Wert von -28,8 ‰ bis zu einer Teufe von 37 cm. Ab einer Tiefe von 37 cm kommt es zu einem plötzlichen Anstieg der Werte auf -23 ‰. Danach fallen die Werte über einen Bereich von 8 cm wieder auf -27 ‰. In den letzten 6 cm des Kerns fallen die Werte dann nur leicht von -27 auf -28,9 ‰ ab (s. Abbildung 30).

Allgemein sprechen die Isotopenwerte für einen Eintrag aus organischem Material von Algen, aber auch C3-Pflanzen kommen in Betracht. Abbildung 31 zeigt, dass das organische Material sowohl den Algen, als auch den C3-Landpflanzen zuzuordnen ist, wobei der Algenanteil sehr wahrscheinlich dominiert, weshalb die Werte vom Wachtbergsee mehr zum Bereich "lakustrinen Algen" tendieren. Für den Eintrag an C3-Landpflanzenmaterial kommen vor allem die Buchen in Frage, die den See umgeben. Nach MEYERS & LALIERS-VERGES (1999) liegen die δ^{13} C-Werte für Buchen zwischen - 28,3 und - 30,2 ‰ und die C/N-Verhältnisse liegen bei 17. Da aber ein Teil der Proben δ^{13} C Werte aufweist, die niedriger sind als -30,2 ‰, und C/N-Verhältnisse konstant zwischen 10 und 11,5 liegen kann ein Haupteintrag durch Landpflanzen zunächst ausgeschlossen werden oder Landpflanzen und Algeneinträge halten sich die Waage.

Der gleichmäßige Anstieg der Isotopenwerte mit zunehmender Tiefe hat diagenetische Ursachen vermutlich (HERZEG 1988). Durch den natürlichen Abbau des sich ablagernden organischen Materials kann es zu einer Anreicherung von ¹³C kommen. So nutzen zum Beispiel einige Algengruppen und vor allem Cyanobakterien das leichtere CO₂ aus dem sedimentierten organischen Material, was zu einer Erhöhung der δ^{13} C-Wert im Sediment führt.

Der extreme Abfall bei einer Tiefe von 37 cm kann wiederum durch den erhöhten Eintrag von allochtonem Material des Sees erklärt werden. Da bei Kern 2 keine Stickstoffwerte gemessen wurden und



Abbildung 30: δ¹³C in Abhängigkeit von der Teufe

diese Rutschung bei Kern 1 nicht auftritt, könnte man den Wert zunächst auch mit einem Eintrag von Algen vereinbaren, was aber die anderen Messergebnisse (RFA und Rock Eval) nicht bestätigen. Deshalb muss dieser höhere Isotopenwert von Landpflanzen oder Diagenese ausgehen. Da Buchen einen viel leichtere ¹³C-Werte zeigen, daher kommt ein reiner Laubeintrag nicht in Betracht.



Abbildung 31: C/N- Verhältnisse aufgetragen gegen die Delta ¹³C-Werte für lakustrine Algen, C3- und C4- Landpflanzen die das CO₂ als Quelle für den Kohlenstoff während der Photosynthese verwenden (nach Meyers & Teranes 2001). Ebenfalls dargestellt sind die Werte für Proben des Wachtbergsees und Proben des Wachtbergsees. Es kann vermutet werden, dass hier der Eintrag isotopisch von schwerem Bodenmaterial, wie zum Beispiel bei Maisanbau (C4-Pflanze) eine wichtige Rolle spielt. Da die Isotopenwerte des Bodens nicht bestimmt wurden, kann nicht verifiziert werden. ob diese Isotopenwerte wirklich von dem Boden her stammen. Der plötzliche Anstieg der Kohlenstoffisotopie von -29 auf -23‰ der mit zunehmender Tiefe nur langsam abklingt, zeigt die diagenetische Alteration des organischen Materials, die mit zunehmender Tiefe immer geringer wird.

6.3 Rock Eval Analyse

Die Rock-Eval-Pyrolyse wurde ursprünglich zur Charakterisierung des organischen Materials in Erdölmuttergesteinen entwickelt (ESPITALIÉ 1977, ESPITALIÉ *ET AL.*, 1985A). Der größte Teil an organischem Material in einem Sediment besteht aus Makromolekülen, die nicht durch normale Methoden analysiert werden können. Beim Rock Eval werden durch eine Pyrolyse diese großen Moleküle in kleinere Moleküle zerlegt und dann chemisch identifiziert.

Von den durch die Rock Eval Analyse ermittelten Parametern sind für junge, unreife Sedimente vor allem der Wasserstoffindex (HI) und der Sauerstoffindex (OI) interessant. Sie sind abhängig von der elementaren Zusammensetzung des organischen Materials und spiegeln die Herkunft des Materials wieder (PETERS 1986).

Marine Organismen und Algen sind hauptsächlich aus lipid- und proteinreichen Materialien aufgebaut, bei denen das Verhältnis von H zu C höher ist, als bei dem kohlehydratreichen Material der Landpflanzen. Dieses Verhältnis wird durch den HI wiedergegeben wird.

Der OI ist ein Parameter, der mit den Verhältnissen von O zu C korreliert. Landpflanzen, die reich an Polysacchariden sind, liefern hohe OI Werte. Inertes organisches Material, das als Hintergrund von marinen Sedimenten zu finden ist, hat ebenfalls hohe OI Werte.

6.3.1 Methodik

Bei der Rock-Eval-Analyse wurde zunächst eine fein gemahlene Probe so in kleine Tiegel eingewogen, dass man in jeder Einwaage eine gleiche Menge an TOC hatte (man geht von ungefähr 2 mg Kohlenstoff pro Probe aus). Die Proben wurde anschließend im Rock Eval Messgerät (Rock Eval 2 plus) bei einer inerten Atmosphäre und bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolisiert. Zur Kalibrierung des Geräts wurde zusätzlich der Vinci Standard St 5500 gemessen.

Zuerst wurde das Probenmaterial in mittleren Temperaturbereich von 300°C thermovaporisiert. Dabei verflüchtigen sich die freien Kohlenwasserstoffe, die mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors quantitativ bestimmt wurden. Man bezeichnet diesen Messwert als S1 Peak.

Das Funktionsprinzip eines FID basiert auf der Messung der Leitfähigkeit einer Knallgasflamme (Brenngas ist in den meisten Fällen Wasserstoff) zwischen zwei Elektroden. Zu analysierende Substanzen werden mit Hilfe eines Trägergasstroms in die Flamme transportiert und dort thermisch ionisiert. Dadurch wird schon bei geringer Jonenzahl im Spannungsfeld ein messbarer Ionenstrom erzeugt, der am angeschlossenen Schreiber oder Datensystem als Peak aufgezeichnet wird.

Nach Aufzeichnung des S1 Peaks wurde die Temperatur im Gerät stufenweise bis auf 550°C erhöht, so das eine Zerstörung der Kerogenstrukturen erfolgte. Aus den nun entweichenden Gasen erhielt man den S2 Messwert (ebenfalls am FID gemessen). Zusätzlich wurden die O-haltigen Komponenten durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor als S3-Wert bestimmt. Der Wärmeleitfähigkeitdetektor (TCD) funktioniert analog zum FID, nur dass hier die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Medium erfasst wird. Die Temperatur der maximalen Pyrolyseabgabe wird als Tmax registriert. Der für junge Gesteine wichtige Hydrogen Index (HI) und Oxygen Index (OI) wurde mit der folgenden Formeln berechnet:

28)
$$HI = \left(\frac{S2}{TOC}\right) *100 \text{ [mg HC/g TOC]}$$

bzw.

29)
$$OI = (\frac{S3}{TOC}) * 100 \text{ [mg CO}_2/\text{g TOC]}$$

Den TOC-Wert erhält man durch eine separate Messung mit z.B. einem Leco Messgerät oder wie in dieser Arbeit angewandt über den LOI.

6.3.2 Ergebnisse

Sowohl die OI als auch die HI Ergebnisse sind mit Werten zwischen 80 - 200 bzw. 20 - 200 relativ niedrig, was auf einen Eintrag von Landpflanzen hindeutet. Um eine besser Aussage über Typ und Reife des organischen Materials machen zu können, wurden die Werte in das Van Krevelen Diagramm (s. Abbildung 32) übertragen. Mit Hilfe des Diagramms kann man das organischen Material drei Typen von Kerogen zuordnen (Killops und Killops 1993):

 a) Typ I (Liptinit-Typ) ist sehr reich an Wasserstoff und besteht in der Regel aus mikrobiell gewonnener Biomasse oder aus der wachshaltigen Schutzschicht von Landpflanzen.

b) Typ II ist wasserstoffärmer und besteht hauptsächlich aus abgestorbenem Plankton, kann aber ebenfalls Beimengungen von unstrukturiertem organischem Material und wasserstoffreichem terrigenem Material enthalten.

c) Typ III (Vitrinit-Typ) ist durch niedrige Wasserstoffgehalte und hohe Sauerstoffgehalte gekennzeichnet und besteht hauptsächlich aus den Rückständen höherer Landpflanzen ("woody plants"). Die Abbildung 32 zeigt, dass das organische Material vorwiegend Typ III Kerogen zuzuordnen ist. Das heißt, dass das organische Material sowohl von Landpflanzen oder von stark oxidierten Algen stammen kann. Dies spiegelt ungefähr den natürlichen Eintrag des Pflanzenmaterials wider. Während über das ganze Jahr gesehen sehr wahrscheinlich der Algeneintrag dominiert, kommt es vor allem zu einem erhöhten Blättereintrag von Landpflanzen im Herbst.



Abbildung 32: Rock Eval van Krevelen Diagramm. Links aufgetragen HI gegen Tmax, rechts HI gegen OI. Die thermalen Alterationswege für organisches Material des Typs I, II und III sind ebenfalls dargestellt.

Von ESPITALIÉ et al. 1980 wurde gezeigt, dass die Mineralmatrix ebenfall Einfluss auf die Kohlenwasserstoffe bei der Pyrolyse haben kann. Bei kohlenwasserstoffreichem organischem Material kann es zur Oxidation kommen, die den Wasserstoffgehalt abfallen lässt, während der Sauerstoff-Gehalt steigt. Dies ist vor allem bei einem erhöhten Anteil von Tonmineralen im Sediment der Fall. Da das Sediment am Wachtbergsee zu einem Großteil aus Tonmineralen besteht, die von der fortgeschrittenen Verwitterung des umliegenden Gesteins stammen, kann es auch hier zu einem Abfall in den Wasserstoffgehalten gekommen sein. Dies hat aber zur Folge, dass auch die HI-Werte niedriger sind und dazu führt, dass das organische Material dem Typ III zugeordnet wird.

Das organische Material in Sedimenten des Wachtbergsees ist auf den gemischten Eintrag von Landpflanzenmaterial und alterierten Pytoplankton Biomasse zurückzuführen.

6.4. Aufbereitung des Probenmaterials für die Molekularanalytik

Da nur die wenigsten Analysemethoden eine sofortige Analyse am gesamten Probenmaterial zulassen und es dabei oft zu Interferenzen kommt, mussten die Proben verschiedenen chemischen und physikalischen Verfahren unterzogen werden, die dazu dienten, das Probenmaterial für eine spätere Untersuchung mit GC/MS (vgl. Kapitel 6.5) zugängig zu machen. Bei dieser Arbeit wurden die Extraktion mit ASE, Umesterung und Derivatsierung angewandt. Bei Kern 1 wurde aufgrund der geringen Probenmenge auf eine molekularanalytische Analyse verzichtet.

6.4.1 Methodik der Accelerated Solvent Extraction (ASE)

Um die Zusammensetzung des löslichen organischen Materials im Sediment untersuchen bzw. bestimmen zu können, mussten diese zunächst aus der Probe extrahiert werden. Hierzu wurde ein ASE 200 Gerät der Firma Dionex verwendet. Die beschleunigte Lösemittelextraktion (Acceleraterd Solvent Extraction; ASE) ist eine Technik zur Extraktion von festen und pastösen Proben und hat den Vorteil, dass sie sich durch kurze Extraktionszeiten, einen geringen Lösemittelverbrauch und einen hohen Grad an Automation auszeichnet. Bei der ASE werden konventionelle flüssige Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur und Druck verwendet. Die erhöhte Temperatur soll die Extraktionskinetik beschleunigen und die Lösefähigkeit des Extraktionsmittels erhöhen, der erhöhte Druck hält dabei das Lösemittel im flüssigen Zustand (HÖFLER ET AL 1995).

Bevor das getrocknete Probenmaterial in eine Edelstahlzelle gefüllt werden konnte, musste diese vorher mit Dichlormethan vorgespült werden. Dies sollte verhindern, dass die Probe durch Verunreinigungen kontaminiert wurde. Aus demselben Grund wurden auch die Auffangbehälter für das extrahierte Lösungsmittel ebenfalls mit DCM vorgespült.

Erst nach dieser Prozedur konnte die Extraktionszelle mit 3 g des Probenmaterial befüllt werden. Zusätzlich zum Probenmaterial wurden noch ASE Filter und etwas Glaswolle in die Zelle eingebracht (Reihenfolge: Filter, Glaswolle, Filter, Probe, Filter, Glaswolle, Filter). Die Zelle wurde dann mit 2 Kappen fest verschraubt und in das zuvor mit DCM gespülte ASE Gerät eingehangen.

Als Lösungsmittel zur Extraktion wurde Dichlormethan (CH₂Cl₂) und Methanol (CH₃ OH) im Verhältnis von 3:1 verwendet. Dichlormethan (DCM) ist eine farblose, nicht brennbare Flüssigkeit mit chloroformartigem Geruch. Dichlormethan löst viele organische Stoffe, wie fette Öle und Mineralöle, feste Fette, Harze, Lacke, Wachse und viele Kunststoffe. Methanol ist eine farblose, brennend schmeckende, giftige, leicht brennbare und flüchtige Flüssigkeit. Auf Grund der polaren Hydroxylgruppe lässt sich Methanol mit Wasser in jedem Verhältnis mischen und polare Stoffe werden aus dem Extrakt besser gelöst als es mit DCM der Fall wäre.

Als Extraktionsparameter wurden an dem ASE Gerät ein Druck von 50 Bar und eine Temperatur von 75 °C eingestellt. Die Extraktionsdauer betrug 20 Minuten. Die extrahierte Flüssigkeit wurde durch Spülen der Probenzelle mit Stickstoffgas in den Lösungsmittelbehälter geleitet und dort aufgefangen.

Nach der Extraktion wurde das Extrakt mit durch konzentrierter Salzsäure aktiviertem Kupfer versetzt, um den eventuell gelösten elementaren Schwefel zu binden und dieses aus dem Extrakt zu entfernen.

Nachdem dies geschehen war, wurde die Lösung über eine SPE Spritze mit eingelassenem Filter filtriert, um vorhandene größere Schwebstoffe herauszufiltern.

Anschließend wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers die Lösung eingeengt und in Schraubdeckelgläschen mit 12 ml Volumen (deren Leergewicht vorher bestimmt worden war) unter Zuhilfenahme von Dichlormethan überführt. Anschließend wurden die Gläschen im Abzug offen stehen gelassen, damit das DCMs abdampfen konnte, bis das Extrakt vollkommen trocken war. Durch erneutes einwiegen der Schraubdeckelgläschen konnte die extrahierte Menge aus dem Probenpulver bestimmt werden.

6.4.2 Methodik der Umesterung

In dieser Arbeit wurde eine schon durch Richter (2004) erfolgreich verwendete Methode der Umesterung angewandt, die sich auf eine leicht abgewandelte Praktikumsvorschrift des Biochemischen Instituts Köln bezieht.

Die Umesterung ist ein Verfahren, bei dem Fettsäuren innerhalb oder zwischen Fettmolekülen ihren Platz wechseln, d.h. die im Ausgangsmaterial vorhandenen Fettsäuren werden neu auf das Glycerin verteilt.

Ziel der Umesterung des Extraktes des Wachtbergsees war, die gebundenen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren freizusetzen und neu zu verestern. Fettsäuren fungieren als Biomarker, da sie spezifischen Algengruppen zugeordnet werden können, die Hauptproduzenten von Fettsäuren im aquatischen Enviroment sind.

Wichtig dabei sind vor allem die gebundenen Fettsäuren, da diese nicht so stark wie die freien Fettsäuren der Biodegradation unterworfen sind und über diese fundiertere Aussage über die Bedingungen zur Zeit der Ablagerung gemacht werden können.

Das aus der ASE gewonnene getrocknete Gesamtextrakt wurde mit Hilfe von 2 molarer methanolischer Salzsäure umgeestert. Die methanolische Salzsäure erhält man durch Zusammengebung von Acetylchlorid mit eisgekühltem Methanol unter der ablaufenden Reaktionsgleichung:

30)
$$CH_3 COCl + CH_3 OH \rightarrow HCl + CH_3 CO^+ + CH_3 O^-$$

Um eine vollständige Umesterung zu gewährleisten, wurden 2 ml der Säure auf 20 mg Lipide des Extrakts in den Probengläschen gegeben und anschließend zwei Stunden im Sandbad bei 60° C erhitzt. Zwischendurch musste die Lösung immer wieder geschüttelt werden, damit sichergestellt wurde, dass sich das gesamte Extrakt in der methanolischen Salzsäure löst.

Die Hitze und die Salzsäure fungierte als Katalysator und sollten dazu dienen, dass die Proben nach dem Schema der folgenden Reaktionsgleichung umgeestert wurden.

31) n - (CH₂)x---CH₃ H3C____ n __ – ^{сн}з + сн – - (CH2)v-HC n n Į CH2-__ он H3C____ 0__ __ (CH₂)_z ____ CH₃ Givcerol Methanol Methylester Lipide

Nachdem die Probengläschen aus dem Sandbad genommen waren, musste die methanolische Salzsäure vollständig abgedampft werden. Da dies möglicherweise sehr lange dauern kann, wurde ein leichter Stickstoffgasstrom in das Gläschen geleitet, um den Abdampfprozess zu beschleunigen. Durch erneute Einwaage des Gläschens erhielt man die Menge des umgeesterten Extrakts.

6.4.3 Methodik der Derivatisierung mit BSTFA

Da die zu untersuchenden Gesamtextrakte für die GC/MS zum großen Teil auch polare oder hochmolekulare Komponenten enthielten, die sich beim Verdampfen zersetzen können oder in den vorhandenen geringen Konzentrationen nicht spezifisch oder empfindlich genug nachzuweisen sind und somit im Massenspektrum nicht eindeutig zu identifizieren sind, musste das Extrakt vorher mit einer Derivatisierungsreagenz aufbereitet werden. Als Derivatisierungsmittel wurde BSTFA (Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid) verwendet, ein starkes Silylierungsmittel, das eine Vielzahl von Verbindungen wie Alkohole, Amine, Carbonsäuren, Phenole, Steroide, biogene Amine und Alkaloide zu sehr stabilen TMS-Derivaten silyliert. Das Ziel dieser Umsetzung war es, eine Verbesserung der Flüchtigkeit, höhere thermische Stabilität oder eine niedrigere Nachweisgrenze durch bessere Peaksymmetrie zu erreichen.

Das trockene umgeesterte Extrakt wurde erneut in DCM gelöst und auf eine Konzentration von 40 mg /ml gebracht. 100µl dieser Probe wurden in ein Autosamplergläschen überführt. Zusätzlich wurde in die Autosampler noch 2 Standard mit je 5µl gegeben, die dazu dienten, die Probe später zu quantifizieren. Bei den Standards handelte es sich um die D_{39} -Eicosansäure (c=0,93 mg/ml) und D_{37} n-Octadecanol (c=1,00 mg/ml), die beide in Hexan gelöst vorlagen.

Nach Eindampfen des Extrakts auf die Hälfte des ursprünglichen Extraktvolumens im Autosamplergläschen wurde die Probe mit 50µl BSTFA (von der Firma Fluka)² mit Hilfe einer Pipette zur Probe gegeben. Nach der Zugabe von BSTFA wurden die Gläschen mit einem Deckel fest verschlossen und ca. 1 Stunde in einem Trockenschrank bei 80° C erwärmt. Nach einer kurzen Abkühlungsphase von 15 Minuten wurden die Gläschen unter dem Abzug aufgedreht, damit ein eventuell durch Erhitzen entstandener Überdruck in den Gläschen ausgeglichen wurde. Anschließend wurden diese direkt wieder verschraubt und zur Messung auf den Probensampler des GC/MS gestellt (Methodik des GC/MS wird im Kapitel 6. erklärt).

6.4.4 Ergebnisse

Das aus der ASE mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln gewonnene Material wird auch als freie Lipide bezeichnet. Lipide sind, nach einer einfachen Definition, alle von Organismen produzierten Stoffe, die in Wasser unlöslich, aber mit fettlösenden Lösungsmitteln extrahierbar sind (Killops & Killops 1993). Zu der Gruppe der Lipide zählen die Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde und verwandte Komponenten mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen. Die Extraktlösung aus der ASE hatte eine sehr dunkle, grüne bis braune Färbung. Bei den einzelnen Lösungen war eine Abnahme der Färbung mit zunehmender Tiefe des Probenmaterials zu erkennen, d.h. die Lösungen wurden heller und durchsichtiger. Nach Abdampfen des Lösungsmittels aus der Extraktlösung erhielt man eine Extraktausbeute von 5,3 bis 46,5 mg, die auf das Probenmaterial umgerechnet, 1,8 bzw. 15,5 mg pro g Probenmaterial entspricht.

² Beim Umgang mit BSTFA ist darauf zu achten, dass die Behältnisse nicht länger als nötig offen stehen gelassen werden und Hautkontakt unbedingt vermieden wird, da BSTFA sehr gesundheitsschädigend ist.

Die höchste Extraktausbeute war bei den Proben des oberen Kernabschnitts vorhanden und nahm gleichmäßig mit zunehmender Tiefe ab.



Abbildung 33: TOC- Gehalt und Extraktmenge mit zunehmender Tiefe

Diese Abnahme korreliert ungefähr mit den Ergebnissen der Kohlenstoffmessung (TOC, C) der der jeweiligen Probe (s. Abbildung 33). Auch hier ist die plötzliche Abnahme bei einer Tiefe von 38 cm vorhanden, wo die Extraktausbeute auf ein Minimum von1,8 mg/g abfällt.

Aus einer ersten Messung mit einem GC/MS, die zum Testen der Probe und die in die Autosamplergläschen überführte Konzentration diente, resultierte, dass in der Probe noch sehr viel Schwefel enthalten war. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei der ersten Abtrennung des Schwefels nur der elementare Schwefel entfernt wurde, durch Schwefeloxide, aber nach und

nach immer neuer Schwefel gebildet wurde und es so zur kontinuierlichen Schwefelbildung kam, bzw. diese Schwefeloxide für einen relativ hohen Peak beim GC/MS verantwortlich waren. Deshalb wurden die Extrakte erneut, aus mit konzentrierter Salzsäure aktiviertem Kupfer, entschwefelt.

Ob die Derivatisierung und die Umesterung vollständig verliefen, lässt sich erst durch Messung mit der GC/MS herausfinden, daher wird erst im Kapitel 6.5 genauer darauf eingegangen.

Bei der Derivatiesierung trat aber das Problem auf, dass es in den Autosamplergläschen infolge von Polymerisationsreaktionen zu einer Ausfällung von größeren Partikeln kam, nachdem diese ein paar Tage ruhig stehen gelassen wurden. Dies verursachte Probleme bei der Injektion der Probe in den GC. Durch Überführen der Extrakte in neue Autosamplergläschen, ohne den ausgefallenen Rückstand konnte jedoch dieses Problem behoben werden.

Bei der Umesterung erhielt man eine ähnliche Ausbeute wie an nicht verestertem Extrakt. Im Durchschnitt waren die Gewichte etwas höher als zuvor. Auch hier nahm die Menge von Top nach unten ab, so lag hier das Maximum bei 15,5 mg/g und das Minimum bei 4,9 mg/g.

6.5 Gaschromatographie/ Massenspektrometrie

Die Gaschromatographie ist eines von vielen Trennverfahren, die unter dem Begriff Chromatographie zusammengefasst werden. Die Gaschromatographie ist eine sehr empfindliche Methode zur Analyse von Stoffgemischen. Mit ihr kann man komplexe konsistente Stoffgemische in die einzelnen Komponenten aufteilen. Der Begriff Chromatographie ist abgeleitet vom griechischen chroma (Farbe) und grafein (schreiben), da in den Anfängen der Chromatographie nur farbige Substanzen getrennt wurden.

Gaschromatographie ist die Bezeichnung für eine Chromatographie zur Trennung von Stoffgemischen, die gasförmig vorliegen oder sich unzersetzt verdampfen lassen, wobei als mobile Phase ein Gas dient. Dieses Verfahren hat sich als ein wichtiges Werkzeug in Medizin, Biologie, Lebensmittelchemie und Geologie bewährt und durch die Kombinierbarkeit mit verschiedenen Detektoren, wie zum Beispiel mit einem Massenspektrometer, können sehr geringe Substanzmengen nachgewiesen und gleichzeitig Strukturaufklärung betrieben werden (BENZ & HENNEBERG 1969).

In der organischen Geochemie hat sich dieses Verfahren als sehr zuverlässig zur Identifizierung und Quantifizierung von Biomarkern herausgestellt.

6.5.1 Methodik

Der GC, der für diese Arbeit verwendet wurde, ist vom Typ 5890 Series II der Firma Agilent Technologies (ehemals Hewlett-Packard).

Jeweils 1 µl Probe wurden über eine Spritze in einen Split/Splitless Injektor aufgegeben und in diesem zunächst vollständig bei einer Temperatur von 290°C verdampft und dann mit Hilfe eines Trägergases (Helium), das die mobile Phase bildet, auf die eine deaktivierten Vorsäule gespült (Säuleninnendurchmesser 0,33 mm; Länge 5 m). Die Hauptsäule, oft auch als Kapillare bezeichnet, ist 30 m lang und hat einen Innendurchmesser von 0,25 mm. Im Gegensatz zur Vorsäule ist diese innen mit einem 0,25µm dicken Film beschichtet, was als stationäre Phase bezeichnet wird.

Die gesamte Säule, Typ DB 5MS, ist in einem Ofen eingebaut. Dieser soll die Kapillare präzise (±1 °C) aufheizen und so durch ein Bedacht gewählte konstante Temperatur oder durch einen Temperaturgradienten, für eine ebenso schnelle wie weitgehende Trennung des Gemisches sorgen. Für diese Arbeit wurde ein Temperaturprogramm gewählt, das die Säule nach der Injektion für 2 Minuten lang bei einer Temperatur von 70°C konstant hält und anschließend die Säule mit 10 °C pro min auf 140°C aufheizt. Danach folgt ein zweiter Temperaturanstieg, bei dem die Säule mit 3°C pro min auf 320°C aufgeheizt wird und ca. 20 min lang diese Temperatur konstant gehalten wird.

Aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte, Strukturen und chemischen Affinitäten der einzelnen Moleküle in der Probe treten unterschiedliche Wechselwirkungen mit der der mobilen Phase bzw. der stationären Phase in der Trennsäule auf, d.h. die Moleküle haben unterschiedliche Verweilzeiten in der stationären Phase. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der stationären Phase der zu analysierenden Moleküle werden genutzt, um die gesamte Substanz aufzutrennen. Die einzelnen Komponenten gelangen dann mit Hilfe des Trägergases in das Massenspektrometer, wo die Komponenten detektiert werden, die die Trennsäule bereits durchlaufen haben. Die Zeit von Injizieren bis zur Detektion eines Stoffes wird auch als Retentionszeit bezeichnet und ist für gleiche Verbindungen immer dieselbe, so dass ein Peak zu einem bestimmten Zeitpunkt auftretend oft einem Molekül zugeordnet werden kann.

Das Massenspektrometer (MS) besteht aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Das Massenspektrometer am Geologischen Institut, das für diese Arbeit verwendet wurde, ist ein so genanntes Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Agilent Technologies Typ 5971A.

Das vom GC ankommende Gasgemisch wird an der Ionenquelle des MS mit Elektronen beschossen. Durch den Zusammenstoß der Elektronen mit den Verbindungen im Trägergas wird Energie auf die Moleküle übertragen und Elektronen aus den höchste besetzten Orbitalen entfernt, so dass primär positive Ionen erzeugt werden. Durch den Beschuss der Moleküle mit einer Energie von 70 eV zerfallen die Moleküle zu in ein für ein bestimmtes Molekül charakteristische Massenfragmente, die mit Hilfe von elektromagnetischen Feldern weiter zum Analysator geleitet werden.

Der Analysator des Geräts besteht aus vier Metallstäben, den so genannten Quadrupolen. Den jeweils beiden gegenüberliegenden Paaren liegt eine phasenverschobene Hochspannung an. Zusätzlich befindet sich an den Stabpaaren noch eine Gleichspannung mit entgegengesetzter Polarität. So werden die Ionen im Quadrupol durch die anliegenden Spannungen auf eine bestimmte Bahn gezwungen.

Abhängig vom Verhältnis von Frequenz und Amplitude der Wechselspannung sowie der Gleichspannung können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) den Quadrupol passieren. Ionen mit einem anderen m/z geraten auf Bahnen deren Durchmesser zunimmt und schlagen infolgedessen auf die Stäbe. Sie gelangen dann nicht zu dem Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher(SEV)) am Ende des Quadrupols und dort die auftreffenden Ionen registriert.

In dieser Arbeit wurde der Detektor des Massenspektrometers auf den Full Scan Modus eingestellt, d.h. zu jedem Zeitpunkt werden alle eintreffenden Massenfragmente (Messbereich von 50 - 550) detektiert.

6.5.2 Allgemeine Ergebnisse

Da die Proben als Gesamtextrakt auf das GC/MS aufgegeben wurden, also auf eine weitere Trennung beispielsweise durch die MPLC verzichtet wurde, traten einige kleine Probleme auf, die mit der Konsistenz der Proben zusammenhingen.

Das mit BSTFA versetzte gelöste Gesamtextrakt war sehr dickflüssig und bereitete der Spritze im Autosampler zunächst Probleme bei der Aufnahme und Überführung in den Injektor. Normalerweise sollte die Spritze 1µl Probenflüssigkeit (Konzentration von 40 mg /ml) aufgeben, da aber das in DCM gelöste Material sehr dickflüssig war und vereinzelt noch kleinere Partikel in der Flüssigkeit in Suspension waren, wurde nicht immer die gewünschte Menge in den Injektor überführt, da teilweise die Spritze verstopfte. Abhilfe schaffte die Überführung des Extrakts, das so lange stehen gelassen wurde, bis sich die nicht in Lösung befindlichen Partikel abgesetzt hatten, in neue Autosamplergläschen. Ob die Konzentration nach der Überführung immer noch 40 mg /ml betrug konnte nicht überprüft werden. Da aber ein Standard der Probe zugeführt wurde, sollte dies für eine weitere Auswertung unerheblich sein.

Problematisch war, dass durch die Aufgabe des gesamten Extrakts der Injektor des GC/MS sehr stark verschmutzte, was dazu führte, dass jeweils nur eine kleine Messreihe von ca. 8 Proben realisiert werden konnte. Im Massensprektrum der letzten Proben einer Messreihe war immer ein deutlicher Rückgang der Peakintensität zu erkennen, weshalb eine Reinigung des Geräts dringend nötig war.

Bei der Auswertung der Massenspektren tauchte das Problem auf, dass durch Messung im Fullscan-Modus alle Substanzen erfasst wurden, was dazu führte, dass es vermehrt zu Peaküberlagerungen kam. Dies hatte zur Folge, dass nicht alle Verbindungen eindeutig identifiziert werden konnten. So musste die Auswertung der Komponentengemische auf die Auswertung von Massenfragmentogrammen beschränkt werden, die eine Identifizierung erlaubten.

In dieser Diplomarbeit sind 4 verschiedene Stoffklassen unterschieden worden: n-Alkohole (Massenzahl 75), methylierte Fettsäuren (m/z 87), silylierte Fettsäuren (m/z 117) und Sterole (m/z 129,215,255).

Diese Stoffklassen wurden deshalb ausgewählt, weil sie sich hervorragend als Biomarker eignen. Biomarker sind messbare Produkte von Organismen, die als Indikatoren für Umweltbelastungen bzw. Einträge herangezogen werden. Biomarker sind vor allem dadurch gekennzeichnet, dass sie mit ihren biologischen Vorläuferverbindungen eindeutig in Beziehung gesetzt werden können. Außerdem bleiben ihre Grundgerüste in erkennbarer Form während der Diagenese und Katagenese erhalten (Killops &Killops 1993).

6.5.3 Fettsäuren

Fettsäuren sind langkettige Monocarbonsäuren, die aus einer Carboxylgruppe (COOH-Gruppe) und einer unterschiedlich langen Kohlenstoffkette bestehen. Fettsäuren unterscheiden sich durch ihre Kettenlänge und die Anzahl und Position ihrer Doppelbindungen. Hat eine Fettsäure keine Doppelbindung, spricht man von einer gesättigten Fettsäure. Aufgrund ihrer Struktur zeigen gesättigte Fettsäuren nur eine geringe Reaktionsfähigkeit. Sie kommen überwiegend in tierischen Lebewesen vor. Bei einer Doppelbindung im Molekül spricht man von einer einfach ungesättigten Fettsäure. Weist eine Fettsäure zwei und mehr Doppelbindungen auf, bezeichnet man sie als mehrfach ungesättigte (polyungesättigte) Fettsäure. Ungesättigte Fettsäuren dominieren bei pflanzlichen Lebewesen, wobei die mehrfach ungesättigten ein Kennzeichen für Algen und höhere Landpflanzen sind. Fast alle natürlich vorkommenden Fettsäuren, mehr als 500 verschiedene Fettsäuren sind bekannt, enthalten eine gerade Anzahl von C-Atomen. Die Kettenlängen 12, 14, 16, 18 und 20 kommen am häufigsten und meist in gebundener Form vor (KILLOPS & KILLOPS 1993).

Durch die Sylisierung mit BSTFA wurden die freien Fettsäuren zu sylilierten Fettsäuren umgewandelt. Bei den Sedimentproben vom Wachtbergsee traten vor allem Kettenlängen von $C_{12:0}$ bis $C_{30:0}$ auf. Über die Umesterung wurden die gebundene Fettsäuren zu methylierte Fettsäuren (FAME) umgewandelt. Am Wachtbergsee sind die Kettenlängen von $C_{12:0}$ bis $C_{30:0}$ vorhanden.

Wie Abbildung 34 rechts zeigt, korrelieren die Methylsäuren und Silysäuren nicht miteinander. Eher das Gegenteil ist der Fall, wo viele umgeesterte Fettsäuren vorliegen sind die sylilierten Fettsäuren nur in geringer Konzentration vorhanden. Dies kann damit erklärt werden, dass die Umesterung nicht vollständig funktioniert hat. Es wurden sehr wahrscheinlich durch die methanolische HCI nur ein Teil der gebundenen Fettsäuren aus dem Extrakt gelöst und neu verestert. Auch kann es sein, dass die gebundenen Fettsäuren zwar gelöst wurden, aber es zu keiner neuen Veresterung kam, bzw. nur ein Teil wurde verestert. So konnten die nicht veresterten Fettsäuren durch die Derivatisierung mit BSTFA silysiert werden, weshalb sie vermehrt als silylierte Fettsäuren vorliegen.

Um die Werte dennoch für eine Auswertung gebrauchen zu können, wurden die silylierten Fettsäuren mit den methylierten Fettsäuren addiert, was somit den gesamt Fettsäurengehalt der Proben wiedergeben sollte (s. Abbildung 34).



Abbildung 34: Teufenabhängige Konzentration der Fettsäuren (links: Summe der silylierten + methylierten Fettsäuren; recht: methyliert und silylierte Fettsäuren getrennt)

Die addierten Fettsäuren umfassen Konzentrationen von 25 bis 670 μ g/g Probenmaterial. Das Minimum liegt wieder in dem Bereich, der durch die Rutschung beeinflusst wurde. Dies zeigt, dass das eingetragene Material sehr arm an organischem Material war. Insgesamt gesehen schwanken die Werte sehr stark, was aber auch mit der fehlgeschlagenen Umesterung in Zusammenhang stehen könnte. In dem oberen 35 cm schwanken die Konzentrationen um einen Durchschnittswert von 400 μ g/g, wobei Abweichungen von bis zu 200 μ g/g Probenmaterial vorkommen können. In den letzten 15 cm liegt der Durchschnittswert bei 100 - 150 μ g/g Probenmaterial.

Trotz dieser Schwankungen lässt sich ein leichter Trend zu Abnahme der Fettsäuren mit zunehmender Tiefe erkennen. Die Abnahme könnte auf Degradationsprozesse im Sediment zurückzuführen sein.



Abbildung 35: Prozentualer Anteil der Fettsäuren-Kettenlängen C₁₄ - C₃₀ an der Gesamtkonzentration der Fettsäuren, dargestellt als Konturplot. Auf der x-Achse werden auch interpolierte Werte dargestellt, es treten jedoch nur ganzzahlige Kettenlängen auf. Dennoch spiegelt die Abbildung sehr gut das Verteilungsmuster der Kettenlängen wider.

Betrachtet man die Kettenlängen der Fettsäuren, dann fällt auf, dass hier vor allem die C_{16} Fettsäure mit fast 30 % an den Gesamtkonzentration die Fettsäuren dominiert (s. Abbildung 35). Neben der C_{16} -Säuren treten vermehrt auch die Kettenlängen C_{22} und C_{24} auf. C_{14} und C_{18} sind im Gegensatz zu den eben genannten Kettenlängen weniger vertreten, aber im Vergleich zu den restlichen Kettenlängen vermehrt vorhanden.

Nach KILLOPS UND KILLOPS (1993) kommt die $C_{16:0}$ -Säure in allen Organismen am häufigsten vor, was die Dominanz in den Sedimenten des Wachtbergsees erklärt. Anhand Abbildung 35 ist auch zu sehen, dass der Anteil der C_{16} -Säuren zum Top hin ansteigt. Dies könnte darauf hindeuten, dass der Eintrag von organischem Material zugenommen hat, anderseits könnte es die fortgeschrittene Biogradation im Sediment mit zunehmender Tiefe anzeigen. Allgemein kann man sagen, dass bei Algen die kurzkettigen Säuren C₁₂, C₁₄ und C₁₆ häufiger auftreten als bei Landpflanzen (Cranwell et all. 1987). Bei Landpflanzen werden dagegen die Kettenlängen von C₂₄, C₂₆ und C₂₈ bevorzugt und treten vor allem in den Wachsen, Blüten und Pollen auf (Rieley et al. 1991). Da in den Proben des Wachtbergsees kurzkettige Säuren dominieren, kann ein Haupteintrag durch Algen angenommen werden. Das erhöhte Aufkommen der Kettenlängen C₂₂ und C₂₄ deutet darauf hin, dass der Landpflanzeneintrag ebenfalls eine Rolle spielt, wenn auch nur eine für die Fettsäuren untergeordnete Rolle.

Um jedoch eine bessere Aussage über das Verhältnis der kurzkettigen mit den langkettigen Fettsäuren machen zu können, wird der TAR (terrigen/aquatisch Ratio) benutzt Der von Silliman et al. (1996) beschriebene TAR für Lipide wird zur Verdeutlichung eines Trends der gemessenen Konzentrationen an der Gesamtfraktion der Lipide verwendet. Auf die Fettsäuren angewendet errechnet sich die TAR (säure) wie folgt.

32)
$$TAR_{(Säuren)} = \frac{C_{24} + C_{26} + C_{28}}{C_{12} + C_{14} + C_{16}}$$

Nach dieser Formel spiegeln hohe Werte (>1) einen erhöhten terrigenen Lipideintrag wider, da vor allem langekettige geradzahligen Fettsäuren bei Landpflanzen dominieren. Niedrige Werte (<1) deuten auf einen erhöhten aquatischen Lipideintrag hin, weil



Abbildung 36: TAR_(Säuren) aufgetragen gegen die Tiefe.

aquatische Organismen kurzkettige, geradzahlige Säuren bevorzugen.

Der TAR_(Säure) liegt bei den Sedimentproben des Wachtbergsees bei 0,34 bis 1,06 (s. Abbildung 36). Dieses Ergebnis deutet auf ein aquatisch dominiertes Milieu hin.

Den gesamten Kernabschnitt betrachten schwanken die Werte um einen Mittelwert von 0,6. Diese Schwankung wird vor allem durch den Eintrag von terrigenem Material beeinflusst. Bei viel eingetragenen Landpflanzenmaterial steigen die TAR_(Säure)-Werte an, bei wenige Landpflanzen Material fallen die Werte wieder.

Wenn man den relativen Trend des TAR_(Säuren) betrachtet, werden die Werte mit zunehmendem Alter immer höher. Das

kann zum einen bedeuten, dass in früheren Jahren der Landpflanzeneintrag etwas höher war als heute, zum anderen besteht die Möglichkeit, dass dieser Trend die Degradation des organischen Materials widerspiegelt.

MEYERS (1997) schreibt, dass ein Trend zu höheren Werten auch eine bevorzugte Degradation von kurzkettigen aquatischen Fettsäuren relativ zu den terrigen eingetragenen Komponenten darstellen kann. Sehr wahrscheinlich gibt auch am Wachtbergsee der Trend zur Zunahme mit zunehmendem Alter die Degradation des organischen Materials wider, da die Zunahme der Werte für einen Landpflanzeneintrag zu gering und konstant ist. Der einzige Abschnitt der durch den Eintrag von terrigenem Material beeinflusst sein könnte, ist der durch die Rutschung gestört Bereich.

Hier liegen die TAR- Werte zwar überwiegend auch bei 0,6 jedoch liegt der Wert bei einer Tiefe von 41 cm als einziger Wert über 1 und spiegelt einen Eintrag wider, bei dem die Komponenten an terrigenem Material leicht dominieren.

Eine weitere Aussage über die Quelle des organischen Materials im Sediment ermöglicht der CPI (= **C**arbon **P**reference Index) nach BRAY & EVANS (1961). Dieser, als der Quotient aus den Konzentrationen der Säuren mit geradzahligen Kohlenstoffatomen und denen mit ungeradzahliger Anzahl definierte, Index ist ein Maß für den biogenen Anteil an den Fettsäuren und deutet so auf einen starken Einfluss biologischer Quellen hin. Die Wahl der zur Berechnung verwendeten Fettsäuren wurde so getroffen, dass die dominierenden geradzahligen Fettsäuren in die Rechnung eingeschlossen werden. Es ergibt sich die Formel:

33)

$$CPI_{(S\"{a}uren)} = 0.5*(\frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27})} + \frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})})$$

Allgemein gilt, dass umso näher die Werte an 1 liegen, desto reifer das Sediment ist (KILLOPS & KILLOPS 1993). Da es sich aber bei dem Sediment des Wachtbergsees um ein sehr junges und damit unreifes Sediment handelt, sollten die CPI_(Säure)-Werte hier weit über 1 liegen. Eine Kontamination durch Erdöl könnte die Werte jedoch so beein-flussen, dass diese niedriger werden. Ebenfalls ist es möglich, dass CPI_(Säure)-Werte bei 1 liegen, wenn eine unreife Probe ohne einen nennenswerten Beitrag von höheren Pflanzen gekennzeichnet ist (Killops und Killops 1993).

Um aber eine bessere Interpretation der Quellen des organischen Materials über die CPI-Werte machen zu können, ist es sinnvoll den CPI_(Land) der langkettigen Komponenten mit CPI_(Algen) der kurzkettigen Komponenten zu vergleichen.

Es ergeben sich somit zwei weitere Formeln:

34)
$$CPI_{(Land)} = 0.5 * \left(\frac{(C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27})} + \frac{(C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}\right)$$

35)
$$CPI_{(Algen)} = 0.5 * \left(\frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19})} + \frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20})}{(C_{17} + C_{19} + C_{21})}\right)$$

Bei einem Vergleich der CPI_(Land) mit dem CPI_(Algen) Werten würden niedrigere CPI_(Land) und hohe CPI_(Algen) Werte ein durch aquatische Organismen beeinflusstes Milieu anzeigen. Hohe CPI_(Land) und niedrige CPI_(Algen) würden dagegen ein durch Landpflanzen beeinflusstes Milieu anzeigen. Beim Wachtbergsee variieren die CPI_(Säuren) Werte zwischen 5 und 16. Durchschnittlich schwanken die CPI's der Säuren um einen Mittelwert von 9,5 (s. Abbildung 36). So kann man davon ausgehen, dass es zu keinen Eintrag von reiferen Material aus Erdölrückständen gekommen ist. Eine genauere Aussage über die Quelle des organischen Materials lässt der CPI_(Säure) nicht zu. Bei einem Vergleich mit der Abbildung 35 fällt auf, dass dort wo die langkettigen Säuren erhöht auftreten, auch die CPI_(Säure) Werte relativ hoch sind.

Beim Vergleich des CPI_(Land) mit dem CPI_(Algen) sieht man, dass die Werte der CPI_(Algen)



Abbildung 37: CPI aufgetragen gegen die Tiefe. Dargestellt sind CPI_(Säuren), CPI_(Land) und CPI_(Algen)

höher liegen die des CPI(Land). Im Durchschnitt liegen CPI_(Algen) und CPI(Land) um einen Wert von zwei auseinander. Beide CPI's korrelieren miteinander und verfolgen einen ähnlichen Trend zu etwas niedrigeren Werten zum Top. Das Ergebnis des Vergleichs von CPI_(Algen) mit CPI_(Land) ist also so zu deuten, dass ein von Algen dominiertes Milieu vorliegt. Durch den im Jahr unterschiedlichen Eintrag von Landpflanzenmaterial können aber diese Werte variieren. Jedoch spricht nichts dafür, dass das natürliche Gleichgewicht durch einen Fremdeintrag gestört wurde.

Algen und Landpflanzen bilden bevorzugt geradzahlige Kettenlängen, weshalb die Bevorzugung der ungeradezahligen Ketten, auf Bakterien zurückzuführen ist. Bei den ungeradzahligen Kettenlängen dominieren besonders die C₁₅ und C₁₇, welche bevorzugt von Bakterien gebildet werden. Wie bei NAPOLITANO (1999) beschrieben, können solche Bakterien den steigenden Eutrophierungsgrad des Sees anzeigen. Deshalb lässt sich beim CPI der Trend zu Abnahme zum Top hin, als eine Verstärkung der anoxischen Bedingungen im Sediment deuten. Vor allem sulfatreduzierende Bakterien kämen hier in Betracht, da auch die C_{17:1}.Fettsäure nachgewiesen werden konnte, welche ein Biomarker für sulfatreduzierende Bakterien ist (GOOSSENS ET AL. 1989). In Abbildung 35 fällt auf, dass vor allem die C₁₅-Fettsäuren in den letzten 7 Jahren zugenommen hat, was ebenfalls auf zunehmende anoxische Bedingungen hinweist. Der wahrnehmbare leicht schwefelige Geruch der Wasserproben aus 5 m Wassertiefe könnte ebenfalls ein Hinweis auf diese Sulfatreduktion sein.

Hinweise auf verschiedene Algenarten kann auch die Betrachtung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren geben. Die gesättigten Fettsäuren $C_{14:0}$, $C_{16:0}$ und $C_{18:0}$ kommen wie bereits schon erwähnt in vielen Organismen vor, dagegen werden die einfach ungesättigten Fettsäuren $C_{16:1}$, $C_{16:1}$ bevorzugt von Algen gebildet und können ebenfalls als Biomarker dienen (NAPOLITANO 1999). Diatomeen bilden bevorzugt $C_{14:0}$, $C_{16:0}$ und $C_{16:1}$ Fettsäuren (AZEVEDO 2003, SICKO-GOAD 1988 und WOOD 1988, 1974). Einige Arten von Cyanobakterien bilden neben den $C_{16:0}$ Fettsäuren ebenfalls ungesättigte $C_{16:1}$ und $C_{18:1}$ Fettsäuren (AHLGREN ET AL. 1992, MURATTA ET AL. 1992).

In einzelligen Grünalgen treten vor allem mehrfach ungesättigte Fettsäuren auf, wie C_{16:2}, C_{16:3}, C_{18:1}, C_{18:2} und C_{18:3} (WOOD 1974, VOLKMAN 1986, CRANWELL ET AL 1990).

Bei den Proben des Wachtbergsees waren nur bei den silylierten Fettsäuren die einfach ungesättigten Fettsäuren zu identifizieren. Bei den methylierten war die Peakintensität zu gering, um diese aus dem Massenchromatogrammen zu identifizieren, was vor allem mit den unvollständigen Umesterung in Zusammenhang stehen könnte.

Bei den silylierten Fettsäuren konnten sowohl die $C_{16:1}$ als auch die $C_{18:1}$ ungesättigten Fettsäuren nachgewiesen werden, wobei diese eine viel geringere Konzentration hatten als die gesättigten Fettsäuren (vgl. Tabelle 18). Mehrfach ungesättigte Fettsäuren ließen sich jedoch nicht nachweisen.

In der Diplomarbeit von Richter konnte anhand von Algenzüchtungen nachgewiesen werden, dass die mehrfach ungesättigten Fettsäuren bei den Grünalgen auch weitgehenst fehlen können. Ebenfalls konnte in dieser Arbeit festgestellt werden, dass Grünalgen stark an C_{16:0} angereichert sind.

Zusammengefasst ergaben sich durch die Untersuchung in der Diplomarbeit von Richter 2004 folgende Ergebnisse: Cyanobakterien bilden bevorzugt die C_{14} und C_{16} Fettsäuren, Diatomeen C_{16} und C_{14} und Grünalgen die C_{18} und C_{16} Fettsäuren. Wendet man diese Ergebnisse auf die Ergebnisse des Wachtbergsees an, kann man mit Hilfe einer ternären Abbildung ebenfalls eine Aussage über die Algenzusammensetzung des Sees zur Zeit der Sedimentation machen. Wegen der fehlgeschlagenen Umesterung muss aber auf ein Vergleich der methylierten und silylierten Fettsäuren verzichtet werden. Zur Darstellung im ternären Diagramm werden deshalb die addierten Fettsäuren verwendet.

In Abbildung 38 ist zu erkennen, dass die Fettsäuren alle sehr eng beieinander in der Ecke der C_{16} Fettsäuren zu liegen kommen. Dieses Ergebnis deutet auf einen vermehrten Eintrag von Diatomeen hin. Auch spricht für die Diatomeen, dass ebenfalls vermehrt die $C_{16:1}$ Fettsäure bei den silylierten Fettsäuren nachgewiesen werden konnte. Für die Beteiligung von Cyanobakterien und Grünalgen am Aufbau des organischen Materials im Sediment sprechen aber vor allem die identifizierten $C_{18:1}$ Kettenlängen. Wenn man nur die $C_{18:1}$ Fettsäure betrachtet (s. Anhang: Tabelle 18), kann man eine deutliche Zunahme der Konzentration in oberen Proben erkennen, das darauf hindeuten könnte, das der Anteil an Cyanobakterien oder Grünalgen im See zugenommen hat. Zusammengefasst könnten die Ergebnisse der Fettsäuren so interpretiert werden, dass der Anteil an Diatomeen am Aufbau des organischen Materials im Sediment dominiert, jedoch auch die Cyanobakterien und Grünlagen eine wichtige Rolle spielen. Dieses Ergebnis wird auch durch die die Diplomarbeit von Geupel 2004 bestätigt, wo ebenfalls in der Wassersäule Diatomeen, Cyanobakterien und Grünalgen in der Wassersäule identifiziert wurden.



Abbildung 38: Ternäres Diagramm der wichtigsten Fettsäuren zur Herkunftsdiagnose

6.5.4 n-Alkohole

Als Alkohole oder Alkanole bezeichnet man in der Chemie eine Stoffgruppe organischer Verbindungen, die eine oder mehrere funktionelle Hydroxygruppe(n)-OH besitzen.

Einige Alkohole sind in der Natur weit verbreitet. Äthylalkohol z.B., ist ein Stoffwechselprodukt der Hefen und Glyzerin, ist wesentlich am Aufbau der Fette und fetten Öle beteiligt. Die OH-Gruppe spielt auch in vielen anderen organischen Verbindungen in Zusammenwirkung mit weiteren funktionellen Gruppen eine wichtige, jedoch funktional meist eine unter- bzw. beigeordnete Rolle, weshalb man dann nicht mehr von Alkoholen, sondern beispielsweise von Zucker, Stärke oder Zellulose spricht.

Epikutikulare Wachse von Landpflanzen enthalten n-Alkohole mit einer Anzahl von geraden Kohlenstoffatomen zwischen C_{22} und C_{30} (ELINGTON AND HAMILTON 1967; RIE-LEY ET AL. 1991).

Algen und überwiegend Bakterien haben Komponenten in denen n-Alkohole von Kettenlängen von C_{16} bis C_{22} dominieren (ROBINSON ET AL. 1984; VOLKMAN ET AL. 1999).

Ein erhöhtes Aufkommen von C_{22} und C_{24} –Alkoholen gilt vor allem bei jungen Sedimenten als ein Nachweis für Cyanobakterien oder aquatische Makrophyten als Hauptproduzenten des organischen Materials (MEYERS 2003). Auch FILLEY ET AL. (2001) interpretierte ein erhöhtes Aufkommen von C_{24} -Alkholen im "Mud Lake" von Florida als einen Haupteintrag von organischem Material durch Cyanobakterien.

Die Alkoholketten in den Proben des Wachtbergsees haben Längen von C_{14} - C_{30} , wobei überwiegend nur die geradzahligen Alkohole vertreten sind. Die Kettenlänge von C_{22} - C_{30} dominieren bei allen Proben (s. Abbildung 39), was zunächst auf einen erhöhten Landpflanzeneintrag hindeutet. Ebenfalls fällt auf, dass die Kettenlängen C_{22} und C_{24} bei allen Proben die höchste Konzentration haben, was zusammen ca. 30 % der gesamten n-Alkohole ausmacht. Dies könnte auf eine Dominanz von Cyanobakterien oder aquatischen Makrophyten Eintrag hindeuten.

Sollte sich diese Vermutung bestätigen, dann könnte man direkt auf eine Zunahme der Eutrophierung des Sees im Laufe der Zeit schließen. Cyanobakterien entwickeln sich in nährstoffreichen Gewässern und unter sauerstoffarmen Bedingungen bei geringen Lichtverhältnissen sehr gut. Die Eutrophierung des Sees kann während einer jahreszeitlichen Blüte (vor allem im Spätsommer) zu einem explosiven Wachstum führen (KILLOPS UND KILLOPS 1993). Dies konnte durch GEUPEL 2004 nachgewiesen werden. So stellte er fest, dass Cyanobakterien der Gattung *Oscillatoria* im Sommer -besonders ab Ende Juli- auf den Vliesen, die in 2 m Tiefe im See aufgehängt wurden, einen nennenswerten Anteil am Biovolumen ausmachten.



Abbildung 39: Prozentualer Anteil der Alkohol-Kettenlängen C₁₄ - C₃₀ an der Gesamtkonzentration des Alkohols, dargestellt als Konturplot. Auf der x-Achse werden auch interpolierte Werte dargestellt, es treten jedoch nur ganzzahlige Kettenlängen auf. Dennoch spiegelt die Abbildung sehr gut das Verteilungsmuster der Kettenlängen wider.

Abbildung 39 zeigt außerdem, dass der Anteil der C_{22} und C_{24} Alkohole mit abnehmendem Alter zunimmt. Die Zunahme der C_{22} und C_{24} Komponenten hat sich vor allem in den letzten 7 - 8 Jahren verstärkt. Nach Angaben des Anglervereins wurde besonders in diesem Zeitraum eine Verschlechterung der Wasserqualität und ein vermehrtes Fischsterben beobachtet.

Die Kettenlängen von C_{26} - C_{30} bleiben relativ konstant, wobei bei manchen Tiefen Maxima auftreten (besonders gut zu erkennen bei den C_{28} Alkoholen), die einen stärkeren Landpflanzeneintrag widerspiegeln könnten. Der Anteil der kurzkettigen Alkoholen C_{16} - C_{20} an den Gesamtenalkoholen nimmt nach oben hin leicht ab. Da diese Komponenten für einen Eintrag durch Algen stehen, würde



Abbildung 40: Konzentration der n- Alkohole (Summe, und die zwei häufigsten Kettenlängen C₂₂ und C₂₄) gegen die Teufe

dies auch eine Abnahme des Eintrags durch Algen anzeigen. Was bedeuten würde, dass sich die Vertreter dieser Gruppe unter den eutropher werdenden Bedingungen im Wachtbergsee im Gegensatz zu den Cyanobakterien schlechter behaupten können.

Allgemein kann man sagen, dass das organische Material nach der Zusammensetzung der Alkohole gedeutet, von Landpflanzeneinträgen und besonders durch Einträge von Cyanobakterien dominiert wird. Die Algen sind -wenn auch nur untergeordnet- ebenfalls am Aufbau des organischen Materials beteiligt. Es liegt also ein Mischverhältnis von Landpflanzen, Cyanobakterien und Algen vor.

Die Konzentration der Alkohole liegt bei

den Proben des Wachtbergsees zwischen 0,35 und 13,67 µg/g Probenmaterial. Die Gesamtkonzentration nimmt mit zunehmendem Alter der Proben ab (s. Abbildung 40). Dies liegt an der schnellen Biodegradation der Alkohole. Alkohole werden durch andere Organismen sehr schnell abgebaut, so dass deren Konzentration im Sediment schnell abnimmt. Das Maximum mit 13,67 µg/g Probenmaterial liegt in den oberen Zentimetern. Im Vergleich zu der darunter liegenden Probe ist dieser Wert mehr doppelt so hoch. Die Erklärung hierfür ist sehr wahrscheinlich, dass in dieser Probe noch sehr junges bzw. frisch eingetragenes Material vorhanden war, was noch nicht durch die Organismen in der Wassersäule und im Sediment zersetzt wurde.

Das Minimum der Konzentrationen mit 0,35 μ g/g liegt bei einer Tiefe von 37 cm, was wieder den Eintrag durch die Rutschung widerspiegelt. Da der Boden, Tuff und Basalt kaum oder gar kein organisches Material enthalten, ist dieses Ergebnis zu erwarten. Erst ab einer Tiefe 42 cm steigt die Konzentration dann wieder auf durchschnittlich 1,5 μ g/g Probenmaterial an.

Die Kettenlängen C_{22} und C_{24} sind, da sie den größten Anteil der Alkoholkomponenten ausmachen, ebenfalls in Abbildung 40 geplottet. Die Werte der beiden Komponenten

sind nahezu gleich und korrelieren mit der Gesamtkonzentration der Alkohole. Die Konzentrationen liegen zwischen 0,06 und 2,33 µg/g Probenmaterial.

Ebenfalls Auskunft über die Herkunft des organischen Materials kann wie schon bei den Fettsäuren der TAR_(Alkohol) geben. Da die Alkohole wie die Säuren ebenfalls geradezahlige Kettenlängen bevorzugen, gilt hier die folgende Formel:

36)
$$TAR_{(Alkohol)} = \frac{C_{26} + C_{28} + C_{30}}{C_{16} + C_{18} + C_{20}}$$

Wie schon bei den Säuren zeigen hohe $TAR_{(Alkohol)}$ Werte einen erhöhten terrigenen Lipideintrag an. Niedrige Werte deuten hier ebenfalls auf einen erhöhten aquatischen Lipideintrag hin. Weil die Kettenlängen C₂₂ und C₂₄ für einen makrophyten Eintrag bzw. Cyanobakterien Eintrag sprechen, werden für den TAR Zähler nur die Kettenlängen C₂₆ - C₃₀ verwendet. Bei den kurzkettigen Alkoholen wird die Kettenlänge C₁₄ ebenfalls weggelassen, da diese nicht bei jeder Proben identifiziert werden konnte.

Die Werte für den TAR_(Alkohol) variieren zwischen 1,03 und 4.00 (s. Abbildung 41). Besonders hoch fallen die Werte in den Abschnitten bei 13, 20 - 25, 32, 34 und 44 cm aus. Hier liegt ein starker Landpflanzeneintrag vor, der bereits aus Abbildung 39 her-



Abbildung 41: TAR_(Alkohole) aufgetragen gegen die Teufe

vorgeht.

Den Kern kann man, von den Extremwerten abgesehen, in zwei Abschnitte unterteilen. Der erste Bereich würde den oberen Abschnitt des Kerns von 0 - 25 cm einnehmen. Die TAR(Alkohol) Werte sind hier, bis auf eine Ausnahme bei 15 - 16 cm Tiefe, relativ konstant bei 2,5.

Der zweite Bereich des Kerns würde von 25 bis 50 cm gehen. Hier liegen die Werte bis auf die bereits schon erwähnten Ausnahmen konstant bei 1,5.

Dies lässt den Schluss zu, dass zwar insgesamt gesehen der Eintrag durch Landpflanzen dominierte, jedoch von 1965 bis zum Jahr 1986 der Landpflanzen Eintrag niedriger war als in den Jahren von 1986 bis heute.

In dem ersten Bereich kam es zu einer kurzeitiger Algendominanz im Jahr 1996/97. In dem zweiten Abschnitt kam zu mehreren Einträgen dominiert von Landpflanzen in den Jahren 1969 und 1978 - 1981.

Erstaunlicherweise lässt sich hier ein vermehrter Eintrag von Landpflanzenmaterial durch die Rutschung nicht feststellen. Was bedeuten würde, dass die Zusammensetzung des Materials extrem arm an organischem Material war und kaum Alkohole eingetragen wurden. Dies wurde durch die Ergebnisse der Isotopenmessung nicht bestätigt, da diese Landpflanzeneinträge vermuten lassen. Leider wurde die organische Zusammensetzung des Bodenmaterials nicht bestimmt, weshalb eine weitere Interpretation rein spekulativ wäre.

Eine weitere Aussage über die Quelle des organischen Materials im Sediment ermöglicht wie schon bei den Fettsäuren der CPI (= **C**arbon **P**reference Index) nach BRAY & EVANS (1961). Da auch bei den Alkoholen die geradzahligen Ketten bevorzugt auftreten, kann die Auswahl der Kettenlängen nach demselben Schema wie bei den Fettsäuren erfolgen.

Es ergibt sich folgende Formel:

37)

$$CPI_{(Alkohole)} = 0.5* \left(\frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27})} + \frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})} \right)$$

Wie schon bei den Fettsäuren ist es sinnvoll, den CPI_(Land) der langkettigen Komponenten mit CPI_(Algen) der kurzkettigen Komponenten zu vergleichen. Woraus sich die zwei folgenden Formeln ergeben.

38)
$$CPI_{(Land)} = 0.5 * \left(\frac{(C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27})} + \frac{(C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28})}{(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}\right)$$

39)
$$CPI_{(Algen)} = 0.5 * \left(\frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19})} + \frac{(C_{16} + C_{18} + C_{20})}{(C_{17} + C_{19} + C_{21})}\right)$$

Im Vergleich zu den CPI-Werten der Säuren zeigen die Ergebnisse der Alkohole kaum Variationen. Über das gesamte Kernprofil liegen die CPI_(Alkohol)-, CPI_(Land)- und CPI_(Algen)-

Werte nahezu konstant, mal von einigen Ausnahmen abgesehen, zwischen 2,2 und 8 (vgl. Abbildung 42). Ausnahmen bilden die Werte im oberen Kernabschnitt und bei den Tiefen 9, 19, 26, und 37 cm. Der hohe CPI_(Land) in den oberen Zentimetern kann auf den frischen Eintrag von Landpflanzenmaterial zurückzuführen sein, welches noch



Abbildung 42: Teufenabhängige Verteilung des berechneten CPI für Alkohole

nicht zersetzt wurde. Dass sich der Abschnitt über mehrere Zentimeter verteilt, liegt an der Durchmischung des Sediments, während der Probennahme.

Bei den anderen Abschnitten sprechen vor allem die Werte bei 26 und 37 cm für einen Landeintrag, weil hier der CPI_(Land) im Gegensatz zu den CPI_(Algen) etwas stärker ansteigt. Bei 37 cm kann wieder die Rutschung für den Landpflanzeneintrag herangezogen werden.

Da über den gesamten Zeitraum der CPI_(Land) etwas höher als der CPI_(Algen) liegt, kann hier von einem etwas höheren Landpflanzeneintrag gegenüber dem Algeneintrag ausgegangen werden.

6.5.5 Vergleich n-Alkohole mit Fettsäuren

Betrachtet man nur die Konzentrationen von n-Alkoholen und Fettsäuren, dann sieht man, dass bei beiden die Konzentration mit zunehmendem Alter abnimmt. Dies kann zum einen bedeuten, dass durch Biodegradation das organische Material abgebaut wird, zum anderen könnte aber ein leicht steigender Eintrag von organischem Material in dem See seit seiner Entstehung vorhanden sein. Am Wachtbergsee scheint beides eine Rolle zu spielen.

Bei einem Vergleich der Kettenlängen der n-Alkohole mit den Fettsäuren fällt auf, dass bei den n-Alkoholen die langkettigen bei den Fettsäuren die kurzkettigen dominieren. Während die Ergebnisse der Fettsäuren einen Eintrag von Algen widergeben, zeigen die Alkohole eindeutig einen Eintrag vom Land her an. Dies bestätigen auch die Ergebnisse von TAR und bedingt auch der CPI. Ursache für dieses sehr unterschiedliche Ergebnis könnten die Phospholipide sein. Phospholipide rechnet man zu den komplexen Lipiden. Sie kommen überwiegend in Zellmembranen (als Doppellipidschichten) vor, wo sie wichtige biologische Funktionen ausüben. Sie treten sowohl in Landpflanzen als auch in Algen auf.

Phospholipide setzen sich aus einem hydrophilen Kopf (an der Außenseite) und zwei hydrophoben Kohlenwasserstoffschwänze (Innenseite) zusammen. Diese Schwänze bestehen entweder aus gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren. Je nach Molekülrest, der über Phosphat an die dritte Hydroxylgruppe des Glycerins gekoppelt ist, unterscheidet man zwischen den Phosphatidylcholin, Phosphatidylethanolamin, Phosphatidylserin und Sphingomyelin, etc.

Diese polaren Lipide werden durch chemische oder enzymatische Hydrolyse schnell zersetzt, so dass als organischer Rest die zwei Fettsäureketten übrig bleiben (VOLK-MAN 1998). Diese zwei Fettsäuren haben überwiegend eine relativ kurze Kettenlänge. Deshalb kann es durch die abiotische oder enzymatische Hydrolyse der Phospholipide im Sediment zu einer Anreicherung der kurzen gegenüber den langen Fettsäuren kommen.

Aus diesem Grund zeigen solche Sedimente molekulargeochemisch einen Algeneintrag, obwohl parallel ein vergleichbar stärkerer Pflanzeneintrag vorliegt. Dies würde auch den hohen Anteil an freien (silylierten) Fettsäuren erklären, die bei der Untersuchung festgestellt wurden, wobei hier berücksichtigt werden muss, dass nicht alle gebundenen Fettsäuren durch die Umesterung freigesetzt wurden.

Die Zersetzung der Phospholipide erfolgt größtenteils durch Bakterien, deshalb kann man auch beim Wachtbergsee auf eine vermehrte Anzahl von Bakterien im Sediment schließen. In lakustrinen Sedimenten können hohe Konzentrationen an bakteriellen estergebundenen Phospholipiden enthalten sein, so dass man theoretisch von der Verteilung der Fettsäuren in den Phospholipiden auch auf prägnante Bakterienpopulationen schließen könnte, da diese ebenfalls bestimmt Kettenlängen bevorzugt synthetisieren (GUCKERT ET AL. 1985). Leider war ein Rückschluss auf die Bakterienpopulation anhand von den Kettenlängen beim Wachtbergsee nicht möglich.

6.5.6 Sterole

Sterole gehören zur Gruppe der Terpenoide, die wiederum zu den Lipiden gehören. Terpenoide bilden wichtige Merkmale zur Identifizierung von Pflanzen, da ein bestimmtes Inhaltsstoffmuster charakteristisch für eine bestimmte Pflanze ist. Terpenoide sind aus Isopren-Einheiten (C_5) aufgebaut und werden nach Anzahl der Isopren-Einheiten unterschieden. Sterole gehören zu den Triterpenoiden, die alle aus dem acyclischen Isoprenoid Squalen ($C_{30}H_{50}$) durch enzymatische Oxidation mit nachfolgender Cyclisierung entstehen (Kilops und Killops 1993).

In dieser Arbeit wurde zwischen Stanolen, Stenole und Steradienole unterschieden, was den Sättigungsgrad von gesättigt über einfach-ungesättigt zu zweifach ungesättigt widerspiegelt.

Sterole streben in der Geophäre immer den gesättigten, stabileren Zustand an, weshalb Stanole und Stenole den wichtigsten sterodialen Betrag im Sediment bilden. In Organismen kommen die Sterole sowohl in gebundener und als auch freier Form vor.

Sterole kommen in allen Eukaryonten vor. Die stabile Ringstruktur mit einer Seitenkette und die Position der Doppelbindung im Molekül machen eine damit verbundene große Menge an verschiedenen Strukturen möglich, die oft einem bestimmten Organismus zugeordnet werden kann. Deshalb eigenen sich Sterole sehr gut als Biomarker und lassen sogar Rückschlüsse auf diagenetische Veränderungen in Sedimenten zu (MAC-KENZIE ET AL. 1982).

Studien von VOLKMAN (1986) an marinen Sedimenten aus verschiedenen Gebieten der Erde haben gezeigt, dass bei einzelligen Organismen die Breite der Variation an Sterolen sehr groß sein kann. So können auch Sterole auftreten, die normalerweise als Biomarker für terrestrisches organisches Material verwendet werden. Da dies aber überwiegend für marine Sedimente und spezielle Organismen gilt, sollte dennoch eine Charakterisierung des Sediments des Wachtbergsees anhand der Sterolverteilung möglich sein.

In Tabelle 7 sind die wichtigsten Organismengruppen mit ihren dazugehörigen wichtigen Sterolen aufgelistet. Es soll versucht werden, die Sterole des organischen Materials des Wachtbergsees einer oder auch mehrer dieser Gruppen zuzuordnen.

Organismengruppe	Merkmale	Wichtigsten Vertreter
Cyanobakterien	Sterole sehr selten, wenn	ß- Sitosterol
	vorhanden dann C ₂₉ -	Cholesterol
	Sterole und C_{27} Sterole,	Auch
	meistens jedoch keine	$\Delta^{\rm 7},~\Delta$ $^{\rm 5,7}$ wie z.B. Ergoste-
	Sterole sondern Hopa-	rol
	noide	
Grünalgen	Δ^7 , $\Delta^{5,7}$ und $\Delta^{7,22}$,	es dominieren vor allem
(Chlorophyta)	einige wenige auch Δ^5	24-methylcholest-5-en-
	ungesättigt	3ß-ol (Campesterol);
		24-ethylcholesta-5,22E-
		dien-3ß-ol(Stigmasterol);
		24-ethylcholest-5-en-3ß-
		ol
Phytoplankton	variabel	Cholesterol
Diatomeen	viele Variationen von Ste-	24-Methylcholesta-5,22E-
	rolen,	dien-3ß-ol (Brassicaste-
	C ₂₈ Sterol am häufigsten	rol)
	oft auch gleiche Anteile	
	von C ₂₇ , C ₂₈ und C ₂₉	
Zooplankton	C ₂₇ - Sterole	Cholesterol
Dinoflaggelaten	C ₃₀ - Sterole	24α(H)-Konfiguration;
	4-Methyl-Sterole, selten	4,23,24-Trimethyl-
	4- Desmethylsterole	(Dinosterol)
		Δ ^{5,22} Choleadecenol
Pilze	C ₂₇ -C _{29,}	Ergosterol (C ₂₈) dominiert
	C ₂₈ dominiert	häufig
Höhere Pflanzen	C ₂₉ - Sterole	Meist 24ß(H)- Konfigura-
		tion; z.B. ß-Sitosterol,
		Stigmasterol
Anthropogene Einträge	C27 und C29 aus Fäkalien	Coprostanol,Epi-
		Coprostanol, Cholesterol

 Tabelle 7: Organismengruppen mit ihren wichtigsten Sterolverbindungen
Die Abbildung 43a zeigt die Konzentration der einzelnen Gruppen mit zunehmender Tiefe. Deutlich zu erkennen ist, dass es zu extremen Schwankungen von einer zu nächsten Probe kommen kann. So schwanken die Konzentrationen beim Stanol zwischen 3 und 80 µg/g, beim Stenol zwischen 3 und 140 µg/g und beim Steradienol zwischen 2 und 50 µg/g Probenmaterial. Insgesamt lässt sich auch hier ein Trend zur Abnahme mit zunehmender Tiefe erkennen. Genauer betrachtet und von den starken Schwankungen einmal abgesehen, zeigt sich von 1978 - 1992 eine rapider Anstieg in den Sterolkonzentrationen, ab den Jahr 1992 nimmt der Anstieg ab und es stellt sich eine fast konstante Konzentration ein. Dieses Ergebnis korreliert mit dem Resultat der Trophiebewertung durch den MPS (s. Kapitel 5.5.8). Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass auch der Trend der Sterolkonzentrationen eine zunehmende Trophierung des Sees widergibt. Schwankungen in den Konzentrationen der Sterole könnten deshalb klimabedingte Änderungen der Produktivität im See widerspiegeln. Die genauen Ursachen für diese Konzentrationsschwankungen können nicht gefunden werden, da sowohl Unterschiede in der Produktivität der konkurrierenden Organismen und im Nährstoffangebot als auch klimatisch beeinflusste Umweltfaktoren in Frage kommen. Sehr wahrscheinlich nahm die Eutrophierung des Wachtbergsees in den Jahren 1983, 1997/98 und bedingt auch in den Jahren 1988 und 2000 kurzzeitig ab und sorgte so für einen geringen Eintrag von organischen Material in das Sediment. Ebenfalls zu erkennen ist, dass die Konzentration der Sterole in einer Tiefe von 37 cm am niedrigsten ist und die Ursache dafür die angenommene Rutschung ist. Neben der Konzentration ist in Abbildung 43 auch die Beziehung der Sterolgruppen untereinander in ternären Diagrammen dargestellt. Hier zeigt sich, dass der Hauptanteil an Sterolen zumindest bei den C₂₇- und C₂₉-Komponenten, bei den Stenolen und Stanolen liegt. Steradienole sind dagegen geringer, was darauf schließen lässt, das diese, durch Verlust ihrer Doppelbindungen in Stenole bzw. in Stanole umgewandelt wurden. Dies würde auch das leicht höhere Verhältnis der Stenole zu den Stanolen erklären. Bei der C28-Komponente liegen etwa gleiche Verhältnisse vor, was daran liegen kann, dass die die C₂₈-Komponente des Steradienols etwas stabiler ist als die C₂₇- und C₂₉-Komponente. Außerdem ist hier zu erkennen, dass die C28-Steradienole viel stärker streuen. Das

Mit Hilfe der ternären Abbildung nach HUANG & MEINSCHEIN (1976) kann die Quelle des organischen Materials im Sediments eingegrenzt, bzw. näher beschrieben werden (s. Abbildung 44). Deutlich ist zu erkennen, dass die Sterolverteilung sich auf die untere rechte Ecke des Dreiecks (C₂₉-Komponenten) konzentriert. Dies bedeutet, dass ein Teil der Sterole aus Landpflanzeneinträgen, komplexen Grünalgen oder sogar auf Cy-

liegt daran, dass diese Komponenten im Massenfragmentogramm schwerer zu identifi-

zieren waren und durch andere Peaks gestört wurden.

anobakterien zurückzuführen ist, da diese als Hauptproduzenten für C₂₉-Sterole gelten. Ein Großteil der Proben liegt auch im Mischbereich zwischen lakustrinen und terrigenem Eintrag. Dies ist durch die Ergebnisse der C/N-Verhältnisse, Kohlenstoffisotopie und Rock Eval Analyse bestätigt worden.



Abbildung 43: Oben links ist die Konzentration der Sterole mit zunehmender Tiefe dargestellt. Ternäre Diagramme zeigen die Beziehung der verschiedenen Sterolgruppen untereinander an (verglichen werden jeweils die C₂₇- C₂₈- C₂₉- Anteile untereinander).

Genaue Hinweise auf die ursprüngliche Organismengruppe können aber nicht geliefert werden, da die Sterolgruppen jeweils komplexe Algenassoziationen und Landpflanzeneinträge nach diagenetischer Überprägung abbilden.

Eine genaue Molekularanalyse würde zu einer besseren Einordnung führen, da Landpflanzen eine 24 β (H)-Konfiguration, wie es zum Beispiel beim β -Sitosterol und Stigmasterol der Fall ist, besitzen, dagegen viele Algen mit einer 24 α (H)-Konfiguration biosynthetisieren (GOAD ET AL., VOLKMAN 1986). Leider ist die Identifizierung anhand des Massenfragmentogramms nur bedingt möglich, da beide Komponenten auftreten. Dies bestätigt aber einen Mischeintrag sowohl aus Landpflanzen, Algen und Cyanobakterien. Das der Eintrag nicht allein von Landpflanzen stammt, lässt sich auch anhand der Untersuchung von GEUPEL 2004 feststellen. Hier wurden eine große Anzahl von verschieden Algengruppen vor allem benthische Diatomeen und Cyanobakterien im Seewasser identifiziert.

Bedingt gibt dies auch Abbildung 44b wieder. Hier zeigen die Steradienole in den Proben des Wachtbergsees eine Streuung zwischen den C₂₈- und C₂₉-Steradienolen an, was auf einen Mischeintrag von Diatomeen und Landpflanzen schließen lässt.

Bei den Stenolen Abbildung 44c lässt sich eine leichte Verschiebung der Stenolverteilung in Richtung der C₂₇- Stenole feststellen, was neben den starken Landpflanzeneintrag auf einen zusätzlichen Zooplanktoneintrag hindeutet.

Die Stanole in Abbildung 44d deuten sich diese beiden Trends ebenfalls an, was auf die Umwandlung der Steradienole und Stenole durch Verlust der Doppelbindungen zu Stanolen zurückzuführen ist.



Abbildung 44: Sterolverteilung (dargestellt als relative Mengen der C₂₇- C₂₈- C₂₉- Komponenten). Oben links ist das Diagramm von HUANG & MEINSCHEIN (1979) dargestellt was die Verteilung in Beziehung zu den Quellenorganismen und Ablagerungsbereichen zeigt.

7 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse zeigen im Bezug auf eine übermäßige anthropogene Beeinflussung keine Auffälligkeiten. Die Entwicklung des Wachtbergsees ist deshalb von den natürlichen Quellen in der unmittelbaren Nähe des Sees abhängig. Die in Frage kommenden Quellen für einen Eintrag in den Wachtbergsee sind der Basalt, der Tuff, der Boden und die Landpflanzen. Auch die Lebensgemeinschaften im See haben einen direkten Einfluss auf die Entwicklung.

Mit Hilfe der RFA-Analyse konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung des Sediments hauptsächlich aus den Mischeinträgen von verwitterten Basalt, Tuff und Boden besteht. Der Eintrag von organischem Material spielt für den Aufbau des Sediments mit maximal 12 % nur eine untergeordnete Rolle.

Auf den gesamten Ablagerungszeitraum von 40 Jahren bezogen, blieb der Eintrag dieser Komponenten relativ konstant. Die einzige Ausnahme bildet eine Rutschung, bei der es zu einem Eintrag von relativ unverwittertem Gesteinsmaterial und hohen Bodenanteil kam. Dies wird auch durch die CIA-Werte und die Konzentration von Hauptelementoxide bestätigt. Die Rutschung ist nach dem momentanen Kenntnisstand auf ein natürliches Ereignis zurückzuführen. So könnte ein heftigerer Regenguss oder ergiebige Schmelzwässer Auslöser einer solchen Rutschung gewesen sein. Da sich keine gröberen Komponenten in der gestörten Sedimentschicht befanden und Kern 1 keine Störung aufwies, ist anzunehmen, dass die Rutschung ein sehr geringes Ausmaß gehabt hat und nur ein kleiner Bereich des Sees beeinflusst wurde.

Die zunehmende Eutrophierung des See kann durch den AI:P- und Fe:P-Quotienten veranschaulicht werden. Die Zunahme der Phoshorgehalte und die daraus resultierende Abnahme des Rückhaltevermögens des Sediments verliefen in den Jahren von 1965 bis 1990 relativ linear. Ab 1990 stellte sich ein Gleichgewicht ein, so dass die Phosphorgehalte im Sediment bis heute auf einem konstanten Niveau blieben. Das lässt die Folgerung zu, dass ab diesem Alter eine Art Sättigung im Sediment erreicht wurde, bei der der Eintrag bzw. die Rücklösung des Phosphats einen Zustand des Gleichgewichts erreichte, der auch die Umweltbedingungen nicht weiter veränderte. Anhand der organischen Analytik ist eine weitere Interpretation des Trophieentwicklung des Wachtbergsees möglich. Die TOC-Werte zeigen, dass seit 1965 immer mehr organisches Material eingetragen wurde. Berücksichtigt man aber die fortschreitende Degradation des organischen Materials mit der Zeit, kann der Abfall des Kohlenstoffgehalts mit zunehmenden Alter auch damit zusammenhängen. Da wir aber im Profundal anoxische Bedingungen vorfinden, zersetzt sich das organische Material nicht so schnell, wie es unter oxischen Bedingungen der Fall wäre. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass die Ergebnisse sowohl den Eintrag als auch die Degradation widerspiegeln.

Die Ergebnisse der Rock Eval Analyse und die Auswertung der n-Alkohole lassen es zu, den Ursprung des organischen Materials auf Landpflanzen zurückzuführen. Über den TAR_(Alkohol) ist festzustellen, das der Landpflanzeneintrag im Sediment in den letzen Jahren zugenommen hat, was durch die langkettigen Alkohole und den plötzlichen Anstieg des TAR_(Alkohol)-Werts ab dem Jahr 1989 angezeigt wird.

Anhand der n-Alkohole kann auch ein Eintrag durch Algen ins Sediment gezeigt werden. So treten neben den langkettigen -von Landpflanzen stammenden- Alkoholen auch untergeordnet kurzkettige -von Algen stammenden- Alkohole auf. Die kurzkettigen Alkohole nehmen zum Top des Sediments leicht ab, was auf schlechter werdende Lebensbedingungen für manche Algen schließen lässt. Es ist davon auszugehen, dass ein Mischeintrag von Algen und Landpflanzen vorliegt, wobei aber letztgenannte immer dominiert haben. Dieser Mischeintrag in den Wachtbergsee während des gesamten Ablagerungszeitraums wird auch durch die C/N-Verhältnisse, die Kohlenstoffisotopie und die Sterolverteilung bestätigt.

Die Sterolverteilung lässt eine genauere Unterscheidung der Komponenten des Mischeintrags zu. Die Landpflanzen dominieren auch hier, was anhand der hohen Konzentrationen der C₂₉-Sterole nachgewiesen werden kann. Im Bezug auf den Mischeintrag sind die Steradienole, besonders aussagekräftig. Sowohl die Kettenlängen C₂₈ insbesondere Brassicasterol als auch C₂₉ dominieren, was für Ablagerungen von Diatomeen und Landpflanzen im Sediment spricht. Bei den Stenolen spielt dagegen das Zooplankton eine untergeordnete Rolle und wird hier durch die C₂₇-Stenole angezeigt. Allgemein ist also ein Mischeintrag aus Zooplankton, Diatomeen und Landpflanzen feststellen, mit eindeutiger Dominanz von Landpflanzen.

Ein ganz anderes Bild zeigen die Fettsäuren, die in dieser Arbeit analysiert wurden. Hier lieferte die Auswertung der Daten zunächst ein Ergebnis, das auf einen vermehrten Eintrag von Algen zurückzuführen ist. Da aber die Biodegradation der Phospholipide das Ergebnis mit sehr großer Wahrscheinlichkeit verfälscht hat, stammen die kurzkettigen Fettsäuren mit aller Wahrscheinlichkeit aus dem Landpflanzenmaterial.

Dennoch lässt die Interpretation der Ergebnisse der Fettsäuren eine Aussage über die Eutrophierungsentwicklung zu. So zeigt sich ein zunehmender Eintrag von organischem Material anhand der C₁₆-Säuren. Diese kommen in allen Pflanzen vor und steigen zum Top des Kerns hin deutlich an. Auch die Zunahme der Bakterienpopulation, die durch die ungeradzahligen Fettsäuren C₁₅ und C₁₇ angezeigt wird, lässt auf eine Zunahme des Nährstoffgehalts schließen. Die Identifikation dieser Bakterien ist ein Indikator für anoxische Bedingungen in der unteren Wassersäule und im Sediment.

GEUPEL (2004) hat ebenfalls einen erhöhten Nährstoffgehalt in der unteren Wassersäule festgestellt, der sich vor allem in hohen Chlorophyll- und Phosphorgehalten widerspiegelt. Er kam ebenfalls zu den Resultat, dass in den unteren Metern des Sees anoxischen Bedingungen herrschen und weniger als 10 % Sauerstoff vorhanden ist. Der hohe Phosphorgehalt und die geringe Saustoffsättigung in Tiefenwasser, lassen sich auch anhand der Untersuchungen des Sediments nachvollziehen.

Bei der Zusammensetzung des organischen Materials im Sediment weichen die Ergebnisse dieser Arbeit von den Resultaten von GEUPEL (2004) ab. Während Geupel (2004) hauptsächlich benthische Diatomeen nachwies, die vor allem im Sommer eine starke Besiedlung der Vliese zeigten, kann dieses Ergebnis nur durch die Sterolverteilung im Sediment gezeigt werden. Die Fettsäuren, dargestellt im Ternären Diagramm, zeigen ebenfalls einen Diatomeeneintrag an, können aber für eine Bewertung wegen der Biodegradation der Phospholipide nicht genutzt werden.

Die Cyanobakterien, die sehr wahrscheinlich für die hohe Konzentration der C₂₄-Alkohole verantwortlich sind, konnten durch GEUPEL (2004) bei warmen Wassertemperaturen und schlechtere Lichtbedingungen, auf Grund höherer Phytoplanktondichten nachgewiesen werden. Bei diesen Bedingungen kam es vor allem zu einem Wachstum von Epithemia, Fragilaria und Aulacoseira (Bacillariophyceae) und Oscillatoria (Cyanobacteria) auf den Vliesen.

Ein Vergleich der beiden Untersuchungen des Wachtbergsees unter geochemischen und biologischen Gesichtpunkten ist nur bedingt möglich. Die biologische Analyse des Sees betrachtet vor allem die Pflanzenvergesellschaftung in der Wassersäule. Die hier lebenden Organismen bilden einen Kreislauf, in dem das Algenmaterial schon in der Wassersäule recycelt wird und so nicht in das Sediment gelangt. Ins Sediment gelangen nur die Stoffe die von den Organismen in der Wassersäule nicht benötigt werden. Hier spielen vor allem die Einträge von Landpflanzen eine große Rolle. Aus diesem Grund geben die geochemischen Untersuchungen des Sediments nicht die waren Bedingungen in der Wassersäule wider. Es ist also nur bedingt möglich, von den Ablagerungen im Sediment auf die Vergesellschaftungen im See zu schließen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Bedingungen im See im Laufe der Zeit immer eutropher und somit schlechter wurden. Hier spielen sowohl der Eintrag der Landpflanzen als auch die Algen und Bakteriengemeinschaften im Wachtbergsee eine wichtige Rolle.

Anhang

A.1 Klimadaten der letzten 50 Jahre

Tabelle 8: Temperaturjahresmittel in °C (von 1958-1999)

Klein-A	Itendorf:	mittle	re Luft	tempe	ratur in	1 2m				-			
Jahr	Jan	Feb	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jahresmittel
1958	1,6	4,1	1,4	5,6	13,5	14,9	17	17,5	15,2	10,2	4,9		9,6
1959	1,6	1,8	8,1	10,7	13,4	17,3	20,9	18,4	16	10,7	4,5	4,2	10,6
1960	1,9	3,1	6,2	8,9	12,6	16,1	15,5	16,4	12,7	10,4	7,5	2,2	9,5
1961	1,3	5,9	7,1	10,9	10,7	15,6	15,1	16,6	17,3	11,5	4,6	1,7	9,9
1962	3,5	1,8	1,1	8,5	10,1	14	14,9	15,6	13	8,9	3,2	-0,8	7,8
1963	-6,8	-5,3	3,9	9,2	11,5	15,8	17,3	15,6	14	8,8	8,3	-2	7,5
1964	-0,5	2,9	2,5	8,9	14,4	15,9	17,6	16,2	14,2	7,2	5,7	1,8	8,9
1965	2,3	0	4,2	7,2	11,8	15,6	14,8	14,8	12,7	8,3	2,2	4,2	8,2
1966	-1,3	1	4,3	9,5	13,1	16,2	15,3	10	13,4	11,4	3	3.1	9,3
1967	4,1	4,0	0,3	04	12,4	14,9	10,3	10,1	13,1	14.1	4,4	1,9	9,5
1906	1,3	0.7	3,0	9,4	10,0	10,4	10,1	10	13,0	11,3	4,2	-0,0	0,7
1909	-0.2	0,7	3,2	6.2	12.7	14,9	10,2	16.6	13,4	10	7.1	11	0,7
1971	12	2.5	2,0	8.2	13.0	13.9	17.9	17.4	12.1	9.5	43	45	0,0
1972	1,2	34	5.9	7.6	117	14.2	17.1	15.6	10.8	72	5.1	22	8.4
1973	13	2	44	57	12.3	16.2	16.8	18 1	14.6	8	49	15	8.8
1974	4.7	42	61	8.5	11	14.6	15.7	17.8	14 1	7.1	7	3.7	9.5
1975	7	3.9	5.5	8.5	12.6	16	18.7	18.5	15.2	8	5.2	2.5	10.1
1976	3.9	3.1	3.2	7.7	13.8	18.4	20	16.7	12.3	11.1	6.7	0.4	9.8
1977	3.3	5.2	7.8	7.3	12.4	14.9	15.8	15.3	12	10.8	5.8	1.6	9.4
1978	2.3	0.4	6	7.5	12	14.8	15	15	13.5	10.6	5.4	2.4	8.7
1979	-3	0	5,1	7,4	11,9	16	16,4	15.2	13.8	10,5	5,1	5,5	8,7
1980	-0,1	4,5	5,3	6,9	13,6	14.6	14,8	16,2	14.4	8,8	4,5	1.4	8,7
1981	1,2	0,6	8,6	8,5	13,2	15	16,4	16,9	14,4	8,9	6,3	-0,2	9,2
1982	-0,6	2,6	4,8	7,3	12,7	15,9	17,7	16,5	15,2	10,5	7,7	3,3	9,5
1983	5,4	-0,3	5,2	8,6	10,5	15,9	19,1	17,7	13,9	10	5,2	3	9,5
1984	2,9	1,6	3,7	6,9	9,9	13,4	15,7	16,6	12,3	10,8	6,5	3,4	8,6
1985	-3,5	-2	4	8,6	13,1	13,4	17	15,7	14,1	9,5	1,9	5,3	8,1
1986	2	-5,1	4,4	6,2	13,9	16,2	16,6	15,8	10,7	11,1	7	1,9	8,4
1987	-3,4	1,3	2,4	10,2	9,8	13,8	16,1	15,6	15,3	10,1	5,7	1,9	8.2
1988	5,5	3,8	4,2	8,5	13,9	14,2	16	16.6	13,5	10,7	5.1	2,9	9,6
1989	4	4	8,1	6,9	13,7	14,8	17,4	17,2	14,5	11,9	5,1	4,5	10,2
1990	4,2	7	7,9	8	13,7	14,8	16,4	18	12,3	11,6	5,6	2,7	10,2
1991	2,8	-0,6	7,6	7,6	9,9	15,2	18,6	17,8	15,1	9	4,9	2,6	9
1992	4,1	4,4	0,3	0,5	14,3	10,8	17.8	15.0	13./	1,3	1,4	3,1	9,9
1993	4,1	1 1	7.0	8.0	12.6	16.6	217	17.9	13.7	0,0	1,0	4,0	9,3
1994	2.5	6.2	1,0	0,0	12,0	14.0	20.6	18.7	13.4	13.1	5,0	-0.1	10,7
1996	-0.5	0.2	31	9,5	116	14,5	16.5	17.2	11.0	10.1	3.4	-0.6	8.2
1997	-0,0	6.0	7.0	7.5	13 1	15.8	17.2	20.2	14	87	E.E.	4	0,2
1998	42	R	6.8	93	14 9	16.7	16.7	17.5	14 3	9.6	29	31	10.2
1999	4.1	16	BB	91	13.9	15.4	19	20.8	17.9	10.1	52	4	10.6
mittl.	1.7	2.3	5.2	8,2	12.6	15.3	17.1	16.9	13.8	9.9	5.3	23	9.2
max	7	7	8.6	11.1	14.9	18.4	21.7	20.8	17.9	13.1	9.5	5.5	10.7
min	-6.8	-5.3	11	5.6	9.8	13.2	14.8	14.8	10.7	7.1	1.5	-2	7.5
	1.0				0.0	1.01.00			1.011				110

Jahr	Jan.	Feb.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.	Summe
1958	36.3	80,3	69,5	27.9	62,1	63,1	63	76	91,8	74,6	38.1	55,6	738,3
1957	34,8	80,9	36,3	21,4	63.2	63,1	101,9	40.4	125,4	29	57,1	22,5	676
1956	48.2	48.9	7.4	.34	109,4	98	53,3	104,5	.29	64	58,7	45,1	700,5
1963	48,9	1,9	44,5	37,6	28,5	18,4	25,4	28,3	2.8	37.7	29,1	54,8	357,9
1960	39,4	19,4	22	56,3	97	37.5	101,6	117,2	93	85,5	70,5	64,3	803,7
1991	50	38,2	23,1	71	56,8	128,2	75,3	35,5	21,4	30	53.4	40	622,9
1962	22,5	55,4	44,1	39,9	68,3	8,2	63	65.9	54,4	23	40.6	65,1	550,4
1963	23,6	14,7	28,5	34,7	56,5	39	- 36,7	61,9	43,7	42.3	. 59.9	4,6	446.1
1954	21,4	43.5	59,3	35,7	39,7	36.1	16,4	57.6	30.8	45	94,5	33,5	513,5
1965	92,1	15,7	34,1	94,8	43,9	103,8	155	61,6	47.7	20.9	40,5	65.9	776
1968	26,1	27,6	55,4	67,1	36,3	68.1	132,3	43,8	10,6	92.4	59.4	88,3	707,4
1967	13.2	27,5	31.6	56,3	74,5	57,6	84	32,3	82.1	29	59,6	56,1	603,8
1968	70,3	35.5	37,7	10,3	27,8	93,5	80,2	132.5	119,4	33,4	18,5	18,9	678
195	28,5	37.9	38,5	36	59,2	68,7	55,7	225,4	14,8	5,9	48,4	24,7	643,7
1970	51,5	45.9	46,6	53,5	65,4	56.4	71.1	122.2	47,6	74,4	37,1	39	710.7
1971	18,5	22.3	29,3	26,1	75,4	111.6	19,2	54	11,4	27,4	76,1	7,8	479,1
107.	16,3	5,3	26,6	41.1	85	74.8	54,9	43,5	78,4	17,8	62.1	14,8	520,6
1013	18	30.8	14,3	57	32,3	35,6	46,1	56,8	37,8	53	39.4	44,3	455,4
1974	22,6	23,4	40,8	8,1	40,4	41.6	81.0	4/	52.1	94	59,4	51,6	562,5
1975	37.2	22.8	48,7	34,4	21,5	74.6	58,6	60,8	60,7	10.9	50,3	1.3	502.8
19/0	41,2	15,5	21,2	19,3	34,1	18,1	12,8	9,4	- 30.5	28.7	33.0	30,6	361,1
19/1	20,1	48.9	22.1	20.8	51	68.9	02,8	114,7	23.2	17.6	93,1	44,3	528,5
10/1	10,1	33,8	27.1	40.3	83,8	31	04,0	33,0	10	36,1	11,3	30,1	515,0
1978	31,0	17.4	10.0	40,2	04,4	02.1 64.5	146.3	80,8	13,5	19.7	20.0	19,9	510,8
1900	20,0	17,4	50.0	40,4	51,4	124.4	140.0	40,0	50.9	00.4	57.0	84.9	797.0
1001	30.0	10.0	42.1	30.2	503	50.4	35.0	73.0	36.3	100,0	37.5	01.6	101 A
1001	38.5	33.7	83.6	517	117.5	21	31	31.8	36.0	102.1	345	43.7	5157
1094	42.6	68.0	00,0	76	168	61.0	82.0	36.3	143.0	437	40.7	24.7	778.4
1004	346	22.7	37.4	54.0	66.6	114 8	54.6	31.2	36.0	123	99,7	18.2	519.1
1080	55.5	10.2	52.2	715	55.8	64.5	74.5	67.4	68.7	70.6	17.2	50.2	8415
1087	36.8	80.8	522	42.5	85.0	132 3	81.6	74.2	80.0	48.8	68.1	16.6	760 7
1005	45.3	47.8	119.6	40.1	52.9	62.5	85.7	213	63	312	46.8	80.8	678
1985	15.6	32.9	37.5	122.8	18	45.8	95.4	24.6	40	48.2	312	51.8	561.8
1990	16.4	46.2	28.9	35	33.1	59.1	33	70.9	77.9	30.8	48.8	52.5	532.6
1901	33	7.3	32.4	47.8	42.2	65.8	41.6	30.7	33	43	46	60.8	483.6
1901	30.1	25.3	61.9	26.4	17.7	131.1	105	51.1	41.1	61.2	39.6	35.7	526.2
1963	37.1	36.1	6.7	48.4	782	27.7	717	21.5	125.1	107.4	19.9	103.4	683.2
1994	37.3	23.1	43.4	35	74.6	61	14.7	41.8	80.2	37	40.3	27.1	495.5
1995	41,3	54,1	40.5	47.9	31,1	65.5	80.7	38.1	28.9	15,4	59	31,5	512
1995	3,2	28,4	26.4	7.5	52.2	40.3	42.3	66,4	39.7	65.4	57	35,5	465.3
1997	10,5	38,1	38,1	37.8	.54.2	102,5	83,2	32	20.3	34.3	30,5	61.8	543.3
1956	28,9	6,7	49,4	44,1	41.9	88.2	35,3	34,1	118.9	101.8	82,1	22.2	631.6
1960	61.5	68.6	27.7	62.4	38,4	44,5	24,2	52.7	17,1	36.4	38,4	56,1	526
2000	17.9	48	65,3	24.8	54.3	54.9	146.8	99.9	77.2	65.6	23.9	28.2	707,8
Mitteller	34.4	33.7	40.5	43.9	57.7	65.3	68.5	60.6	54.3	45.9	47.2	43.9	593.6

Tabelle 9: Jahresniederschlagsmengen (in mm) von 1956 bis 2000

Abbildung 45: Graphische Darstellung der Temperaturjahresmittel und Niederschlagssummen seit 1956



A.2 Geologische Karte



Abbildung 46: Ausschnitt aus der Geologischen Karte Bonn- Bad Godesberg (Kartenblatt 5308; 1:25000)

A.3 Skizzierung des Seeumrisses

Abbildung 47: Schematische Darstellung der Tiefenzonierung (mit Profil) nach Angaben von Geupel 2004



A.4 Ergebnisse Sedimentparameter

Probennr.	Tiefe	Sus K	L*	CIA
	in [cm]	SI*10 ⁻⁶		
997418	0-3	386,86	37,64	73,37
997419	3-6	354,95	37,56	73,74
997420	6-9	385,04	38,28	75,09
997421	9-12	366,61	37,10	74,93
997422	12-15	359,81	37,57	74,04
997423	15-18	369,92	38,00	73,45
997424	18-21	373,91	38,28	73,85
997425	21-24	371,61	39,23	76,45
997426	24-27	374,60	39,94	79,79
997427	27-30	402,26	42,62	79,46
997428	30-33	425,01	43,05	79,78
997429	33-36	434,66	43,05	80,06
997430	36-38	438,61	43,13	80,20
997431	38-40	403,11	43,10	80,92

Tabelle 10: Trocken-, Rohdichte, Porosität, Wasseranteil, Farbe, mag. Suszeptibilität und CIA (Kern 1)

Tabelle 11: Trocken-,	Rohdichte, Porosität,	Wasseranteil, Farbe,	mag. Suszeptibilität	und CIA (Kern 2)
	, , ,	, , ,		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Probennr.	Tiefe	Trockend.	Wasseranteil	Rohdichte	Porosität	L*	SUS	CIA
	[cm]	[g/cm ³]	[%]	[g/cm ³]				
997745	0-3	0,10	88,41	0,84	42,69	42,69	337,50	73,59
997746	3-5	0,11	87,89	0,90	44,06	42,31	341,26	74,02
997747	5-8	0,11	85,27	0,78	39,81	43,82	332,26	76,56
997748	8-9	0,17	86,21	1,25	51,95	42,89	352,65	76,29
997749	9-10	0,15	83,27	0,92	43,35	43,09	355,14	75,18
997750	10-11	0,13	85,37	0,90	43,52	42,89	370,36	75,88
997751	11-12	0,18	85,01	1,22	50,85	41,95	351,12	75,02
997752	12-13	0,18	83,12	1,08	47,22	42,39	352,50	74,85
997753	13-14	0,22	81,15	1,15	48,29	42,67	354,43	74,21
997754	14-15	0,25	79,54	1,21	49,09	43,64	352,53	73,32
997755	15-16	0,23	78,57	1,06	45,36	42,82	355,73	73,49
997756	16-17	0,19	78,78	0,87	40,78	43,75	371,10	72,89
997757	17-18	0,20	79,08	0,96	43,21	44,06	382,52	72,92
997758	18-19	0,20	80,71	1,06	46,10	43,98	372,13	73,54
997759	19-20	0,22	80,21	1,10	46,82	44,89	366,42	73,90
997760	20-21	0,23	80,24	1,17	48,36	43,76	378,63	74,51
997761	21-22	0,22	78,98	1,05	45,27	44,20	369,84	74,76
997762	22-23	0,25	77,61	1,14	46,92	45,01	366,66	75,58
997763	23-24	0,26	77,27	1,15	47,12	44,85	375,08	75,76
997764	24-25	0,24	77,64	1,09	45,92	44,62	367,00	78,13
997765	25-26	0,29	77,20	1,29	49,96	45,43	387,14	76,08
997766	26-27	0,35	75,66	1,45	52,32	44,51	368,01	75,88
997767	27-28	0,18	74,13	0,70	34,24	46,04	405,89	77,49
997768	28-29	0,26	76,09	1,08	45,22	46,38	358,26	75,08
997769	29-30	0,28	72,70	1,02	42,70	48,31	358,26	75,15

Anhang

007770	00.04	0.04	70.04	4 4 4	45.04	47.00	050.40	70.04
997770	30-31	0,31	73,01	1,14	45,34	47,86	358,43	73,64
997771	31-32	0,32	74,13	1,25	48,02	46,95	370,21	74,18
997772	32-33	0,30	74,56	1,19	47,12	46,48	343,33	77,45
997773	33-34	0,28	74,44	1,09	44,88	47,02	355,13	77,44
997774	34-35	0,31	72,95	1,15	45,57	47,14	356,10	77,30
997775	35-36	0,30	73,31	1,13	45,25	46,92	346,18	77,57
997776	36-37	0,27	70,69	0,91	39,20	48,54	351,62	75,95
997777	37-38	0,66	56,51	1,51	46,03	45,47	352,21	74,54
997778	38-39	0,68	48,82	1,34	39,49	51,03	375,32	68,65
997779	39-40	0,75	54,29	1,65	47,26	51,02	347,22	71,31
997780	40-41	0,52	59,78	1,29	43,46	49,90	341,09	71,48
997781	41-42	0,43	65,63	1,24	44,88	49,36	336,77	74,24
997782	42-43	0,42	65,50	1,23	44,62	48,55	338,27	73,12
997783	43-44	0,38	66,67	1,14	43,27	47,09	345,84	71,80
997784	44-45	0,39	67,79	1,20	44,85	46,71	348,36	76,09
997785	45-46	0,37	71,36	1,30	48,04	46,70	364,17	77,21
997786	46-47	0,36	68,58	1,15	44,11	47,51	375,91	77,84
997787	47-48	0,36	67,44	1,09	42,39	48,06	377,79	77,55
997788	48-50	0,23	69,90	0,76	34,77	48,57	386,95	78,04

A.5 Ergebnisse der RFA Analyse

Tabelle 12: RFA Messergebnisse Kern 1 (Oxide normiert auf 100 %)

		Auf 100 %) % nc	ormierte	Oxide in	n Gew.	-				
	Tiefe in										
Probennr	cm	SiO2	TiO2	AI2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	K2O	Na2O	P2O5
997418	0-3	49,83	2,31	19,91	17,33	0,46	4,41	3,62	0,69	0,38	0,69
997419	3-6	52,31	2,45	17,13	17,88	0,52	4,37	3,15	0,69	0,39	0,76
997420	6-9	52,45	2,49	17,09	17,76	0,55	4,24	3,18	0,68	0,40	0,81
997421	9-12	52,79	2,45	16,80	17,88	0,58	4,08	3,19	0,67	0,40	0,81
997422	12-15	52,60	2,41	16,49	18,15	0,70	4,18	3,19	0,65	0,42	0,86
997423	15-18	53,12	2,39	16,50	17,74	0,73	4,08	3,11	0,67	0,40	0,92
997424	18-21	52,21	2,34	16,07	18,25	0,88	3,95	3,84	0,68	0,43	1,03
997425	21-24	51,92	2,26	15,76	18,06	1,08	3,85	4,51	0,68	0,39	1,14
997426	24-27	52,04	2,25	15,42	18,12	1,22	3,85	4,43	0,72	0,42	1,16
997427	27-30	52,17	2,21	15,30	18,21	1,31	3,92	4,24	0,70	0,42	1,15
997428	30-33	52,86	2,16	15,23	18,09	1,43	3,70	3,87	0,75	0,47	1,09
997429	33-36	53,33	2,13	14,93	17,90	1,63	3,64	3,84	0,72	0,38	1,14
997430	36-38	52,06	2,18	15,33	18,30	1,29	3,85	4,30	0,72	0,44	1,16
997431	38-40	52,41	2,17	15,28	18,01	1,39	3,72	4,14	0,72	0,69	1,14

		Auf 10	0% No	ormierte	oxide i	n Gew	-%				
	Tiefe in										
Probennr.	cm	SiO2	TiO2	AI2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	K2O	Na2O	P2O5
997745	0-3	52,16	2,02	15,10	19,28	1,41	3,74	3,67	0,70	0,93	1,06
997746	3-5	51,85	2,03	15,14	19,22	1,32	3,77	3,64	0,70	0,98	1,05
997747	5-8	52,32	2,03	15,27	19,22	1,28	3,81	3,59	0,68	0,40	1,06
997748	8-9	51,72	2,03	15,20	19,80	1,25	3,90	3,67	0,66	0,40	1,07
997749	9-10	52,02	2,01	15,17	19,37	1,17	3,87	3,98	0,65	0,38	1,06
997750	10-11	51,46	2,07	15,45	19,58	1,24	3,92	3,85	0,68	0,37	1,08
997751	11-12	50,95	2,06	15,46	19,78	1,15	4,03	4,13	0,65	0,37	1,09
997752	12-13	50,96	1,97	15,00	20,32	1,03	4,27	4,05	0,64	0,35	1,07
997753	13-14	50,17	2,04	15,14	20,59	1,02	4,40	4,27	0,64	0,35	1,07
997754	14-15	49,41	2,12	15,36	20,56	0,99	4,58	4,56	0,66	0,37	1,10
997755	15-16	49,95	2,07	15,26	20,42	1,02	4,38	4,47	0,66	0,38	1,08
997756	16-17	50,17	2,13	15,26	20,04	1,04	4,34	4,64	0,65	0,38	1,06
997757	17-18	50,29	2,18	15,43	19,60	1,06	4,31	4,70	0,65	0,38	1,10
997758	18-19	50,31	2,12	15,43	19,81	0,99	4,36	4,51	0,67	0,38	1,10
997759	19-20	50,40	2,14	15,48	19,79	0,96	4,34	4,43	0,66	0,38	1,10
997760	20-21	50,19	2,15	15,51	20,09	0,99	4,32	4,31	0,63	0,37	1,12
997761	21-22	50,41	2,10	15,59	19,99	0,98	4,24	4,28	0,63	0,34	1,11
997762	22-23	50,73	2,17	15,65	19,80	0,91	4,29	4,09	0,63	0,34	1,07
997763	23-24	50,72	2,21	15,86	19,58	0,83	4,42	4,01	0,65	0,41	0,97
997764	24-25	51,55	2,23	16,08	19,31	0,78	4,27	3,49	0,64	0,37	0,95
997765	25-26	50,46	2,24	15,93	19,77	0,70	4,61	3,95	0,65	0,40	0,97
997766	26-27	50,54	2,23	15,84	19,68	0,71	4,68	4,01	0,64	0,38	0,93
997767	27-28	50,88	2,20	16,00	19,74	0,73	4,51	3,64	0,64	0,37	1,01
997768	28-29	50,05	2,21	15,83	20,04	0,69	4,62	3,89	0,65	0,71	0,97
997769	29-30	49,76	2,25	15,90	20,12	0,66	4,84	4,18	0,66	0,42	0,94
997770	30-31	49,81	2,34	15,84	19,49	0,60	5,00	4,54	0,71	0,43	0,92
997771	31-32	50,73	2,24	15,72	19,18	0,60	4,84	4,43	0,65	0,39	0,92
997772	32-33	50,97	2,24	15,93	19,78	0,62	4,57	3,64	0,65	0,35	0,92
997773	33-34	50,51	2,20	15,91	20,35	0,61	4,56	3,66	0,61	0,37	0,90
997774	34-35	50,52	2,19	15,93	20,19	0,58	4,70	3,70	0,61	0,37	0,91
997775	35-36	51,11	2,15	15,86	19,93	0,59	4,60	3,58	0,61	0,39	0,88
997776	36-37	49,35	2,32	15,89	20,65	0,52	5,02	4,05	0,62	0,36	0,91
997777	37-38	46,45	2,21	15,45	23,09	0,53	5,74	4,38	0,60	0,30	0,95
997778	38-39	44,93	2,33	14,84	22,97	0,69	6,21	5,68	0,69	0,40	0,96
997779	39-40	45,50	2,22	15,16	23,09	0,72	5,97	5,08	0,64	0,38	0,93
997780	40-41	46,24	2,15	15,02	22,94	0,93	5,54	5,05	0,60	0,34	0,86
997781	41-42	47,43	2,11	15,51	22,31	0,91	5,20	4,46	0,60	0,32	0,83
997782	42-43	47,70	2,14	15,48	21,41	0,69	5,32	4,75	0,62	0,32	1,24
997783	43-44	47,80	2,17	15,46	20,88	0,58	5,22	5,13	0,60	0,34	1,50
997784	44-45	48,46	2,22	16,13	21,03	0,53	5,33	4,12	0,61	0,34	0,90
997785	40-40	49,38	2,22	10,21	20,60	0,53	5,11	3,82	0,63	0,34	0,84
997786	40-47	49,94	2,27	16,50	20,09	0,53	4,86	3,69	0,63	0,38	0,78
99//8/	47-48	49,73	2,23	16,29	20,45	0,55	4,00	3,11	0,62	0,32	0,86
99/100 Roden	40-30	49,70	2,20	20.09	20,00	0,50	4,97	3,09	0,02	0,30	0,60
Tuff		45,91	2,04	20,00	17.60	0,37	5,51	2,00	0,50	0,37	0,05
Basalt		43,59	2,91	13 31	12 76	0,20	11 02	11 66	1.04	3.04	0,09
Dasait		40,04	∠,40	15,51	12,10	0,20	11,05	11,00	1,04	0,04	0,09

Tabelle 13: RFA Messergebnisse Kern 2 (Oxide normiert auf 100%)

Tabelle 14: RFA	Messergebnisse f	ür die häufigsten	Nebenelemente.

Probennr.	Tiefe	V	Cr	Со	Ni	Zn	Sr	Ba	Pb
	cm	(ppm)							
997745	0-3	324	317	60	250	306	196	491	33,8
997746	3-5	327	318	68	259	308	207	470	32,2
997747	5-8	336	316	70	267	297	201	481	36,6
997748	8-9	337	327	74	281	289	202	475	39,8
997749	9-10	336	326	80	278	301	208	459	46
997750	10-11	340	338	73	275	297	205	474	41
997751	11-12	344	339	79	290	298	214	464	43,9
997752	12-13	341	347	83	298	273	213	435	40,8
997753	13-14	345	348	82	295	271	221	457	43,4
997754	14-15	358	357	78	300	259	236	467	35,2
997755	15-16	357	361	79	300	264	226	470	39,8
997756	16-17	363	363	79	295	264	230	474	37,1
997757	17-18	361	353	74	290	279	252	496	51,4
997758	18-19	357	361	80	291	277	226	475	42,4
997759	19-20	364	371	77	290	272	226	479	49,4
997760	20-21	355	374	79	295	273	223	477	42,7
997761	21-22	355	360	80	293	272	224	457	47,8
997762	22-23	362	357	82	303	264	227	480	48,8
997763	23-24	370	355	82	302	264	225	505	53,5
997764	24-25	370	344	80	305	270	223	491	53,4
997765	25-26	375	360	84	319	255	246	504	52,4
997766	26-27	381	353	89	524	246	248	485	60,1
997767	27-28	370	356	83	311	259	230	474	67,9
997768	28-29	374	368	109	315	252	242	499	65,8
997769	29-30	383	366	97	328	245	256	513	60,5
997770	30-31	389	366	93	312	241	280	545	55
997771	31-32	383	369	98	306	254	243	508	68,5
997772	32-33	377	365	100	309	278	229	4//	68
997773	33-34	379	357	97	434	268	229	455	67,8
997774	34-35	374	3/3	98	328	272	232	443	/1,/
997775	35-36	368	367	100	321	282	227	442	73,9
997776	30-37	394	395	90	332	237	202	473	07,Z
997777	37-30	400	401	07	303	191	201	430	33 21 0
997770	20 40	424	410	00	340	1/0	344	407	31,9
997779	39-40	391	397	02	320	211	271	420	30,5
007791	40-41	209	277	00	241	211	2/1	419	40 57
007782	41-42	303	371	09	343	230	245	411	57 65.8
997783	42-43	358	360	100	353	253	203	400	60.8
007784	11-15	388	300	106	350	273	250	466	70.6
997785	45-46	390	382	104	357	280	242	438	62.7
997786	46-47	389	376	95	335	296	238	462	85.9
997787	47-48	392	375	96	408	285	237	434	81 7
997788	48-50	397	396	95	349	287	237	451	65
Boden		515	543	83	341	118	210	576	3.3
Tuff		523	476	97	223	114	465	617	0.7
Basalt		443	365	82	259	91	781	776	neg.

A.6 Ergebnisse der Organik Elementaranalytik

			Lecco		CNS				
	Tiefe in								
Probennr	cm	LOI1000°C	TOC	S	N	С	C/N	TOC/N	C/N*12/14
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]			
997418	0-3	27,6	10,47	0,34	1,14	11,38	10,0	9,2	11,6
997419	3-6	26,5	9,80	0,31	1,08	10,80	10,0	9,1	11,7
997420	6-9	28,2	10,91	0,38	1,26	11,80	9,4	8,6	10,9
997421	9-12	27,8	10,87	0,30	1,14	11,21	9,8	9,5	11,5
997422	12-15	26,8	10,05	0,32	1,09	10,94	10,0	9,2	11,6
997423	15-18	25,8	9,41	0,34	1,03	10,27	10,0	9,1	11,6
997424	18-21	24,6	8,52	0,32	0,94	9,82	10,4	9,0	12,1
997425	21-24	22,7	7,76	0,34	0,81	8,37	10,3	9,5	12,0
997426	24-27	20,9	6,77	0,35	0,76	7,38	9,7	8,9	11,3
997427	27-30	19,7	6,08	0,33	0,66	6,36	9,6	9,1	11,2
997428	30-33	18,2	5,59	0,25	0,61	5,95	9,7	9,1	11,4
997429	33-36	18,2	5,36	0,28	0,59	5,66	9,6	9,1	11,2
997430	36-38	17,5	4,72	0,34	0,52	5,28	10,1	9,0	11,8
997431	38-40	16,7	4,28	0,32	0,46	4,68	10,0	9,2	11,7

 Tabelle 15: Kohlenstoffanalytik, Rock Eval- und Isotopie-Ergebnisse von Kern 1

Tabelle 16: Kohlenstoffanalytik, Rock- Eval und Istopie Ergebnisse von Kern 2

		TOC			Rockeval			Isotopen
			nach	über				
Probennr.	Tiefe	LOI 550°C	Dean	Kern 1	OI	HI	Tmax	δ13C
	[cm]	[%]	[%]	[%]			[°C]	
997745	0-3	26,05	12,23	10,95	99,5	184,9	421	-31,55
997746	3-5	25,10	11,78	10,46	94,0	167,4	394	-31,49
997747	5-8	24,42	11,47	10,12	99,6	168,8	422	-31,51
997748	8-9	23,52	11,04	9,65	108,7	192,0	420	-31,42
997749	9-10	23,67	11,11	9,73	85,8	149,8	405	-31,09
997750	10-11	24,35	11,43	10,08	92,2	181,5	405	-31,32
997751	11-12	23,87	11,21	9,83	217,2	211,6	409	-31,01
997752	12-13	23,04	10,82	9,41	87,5	148,8	415	-30,60
997753	13-14	22,43	10,53	9,09	107,6	135,7	422	-30,48
997754	14-15	20,73	9,73	8,22	110,6	157,7	418	-30,14
997755	15-16	22,03	10,34	8,89	93,4	141,5	414	-30,00
997756	16-17	20,81	9,77	8,26	98,6	134,0	419	-30,20
997757	17-18	21,45	10,07	8,59	94,6	122,2	424	-29,92
997758	18-19	21,10	9,91	8,41	106,0	146,0	418	-29,75
997759	19-20	22,06	10,36	8,90	94,1	125,7	420	-29,78
997760	20-21	22,29	10,47	9,02	114,6	149,4	418	-29,22
997761	21-22	22,37	10,50	9,06	109,5	119,5	411	-29,22
997762	22-23	20,72	9,73	8,21	105,2	134,5	416	-29,76
997763	23-24	20,05	9,41	7,87	94,4	123,1	419	-29,56

Anhang

997764	24-25	20,81	9,77	8,26	103,6	98,0	406	-30,02
997765	25-26	18,48	8,67	7,06	101,8	100,8	413	-29,84
997766	26-27	19,10	8,97	7,38	95,9	110,9	406	-29,89
997767	27-28	19,35	9,08	7,51	102,8	100,9	415	-29,75
997768	28-29	17,30	8,12	6,46	107,3	106,7	406	-29,52
997769	29-30	16,64	7,81	6,11	108,4	105,9	413	-29,51
997770	30-31	16,70	7,84	6,15	114,8	102,6	409	-29,66
997771	31-32	17,41	8,17	6,51	107,8	105,8	412	-29,47
997772	32-33	18,17	8,53	6,90	90,5	93,5	409	-29,13
997773	33-34	16,66	7,82	6,13	78,8	92,3	414	-29,44
997774	34-35	16,59	7,79	6,09	80,3	87,7	412	-29,09
997775	35-36	17,75	8,33	6,69	74,0	79,4	416	-29,27
997776	36-37	15,22	7,14	5,38	119,4	86,7	413	-28,80
997777	37-38	15,18	7,13	5,37	78,6	20,8	409	-23,18
997778	38-39	10,66	5,01	3,04	191,9	21,3	391	k.A.
997779	39-40	12,77	6,00	4,13	192,8	23,2	391	-24,28
997780	40-41	14,30	6,71	4,91	207,8	35,2	399	-23,94
997781	41-42	13,92	6,53	4,72	206,7	54,2	396	-25,81
997782	42-43	15,32	7,19	5,44	155,8	56,6	406	-27,38
997783	43-44	17,24	8,10	6,43	127,6	66,1	402	-27,98
997784	44-45	16,41	7,71	6,00	138,8	70,3	396	-28,15
997785	45-46	16,72	7,85	6,16	129,9	56,3	403	-28,62
997786	46-47	16,60	7,79	6,09	128,3	70,2	402	-28,73
997787	47-48	16,01	7,52	5,79	101,3	69,0	399	-28,89
997788	48-50	15,26	7,16	5,41	105,8	56,9	405	-28,76

A.7 Ergebnisse der Molekularanalytik

Tabelle 17: Summe methylierte + Silylierte Fettsäuren

			Addience P	AME							-						-				
Probent.	Touto		C14	015	C16	C117	C18	C19	C2	0 62	03	2	3	4 0.	2	12	27 0	28 C	52	C30	Summe
	femt	Einheit																			
GATTAS.	11	Ligit Probe	40.3	4 18.36	5 101.	73 7	67 23	0.65	2.44	24,11	4,77	39,30	7.41	31,08	3,42	17,03	1.94	10,40	1,5	37,13	379.47
Mart 145	-	Halp Protein	46.2	5 19.95	5 113	67 6.	43 2	9,68	2.01	22,31	3,82	42.42	6,69	30.29	2.63	16.54	2,14	14,37	1,0	3 46.33	405.76
GETTAP	34	HONG Probe	51.15	9 20.92	2 145.	8 8	R C	4,83	2.56	30,65	4,95	55.05	8.26	45,18	3,87	22.94	2.20	17.27	0.6	47,34	500.97
907749	9.0	uarg Probe	43,4	9 13,64	5 124	11 5.	14 2	1,99	2,30	22.73	3,94	41,68	6,11	38,55	4,22	21.12	2.32	17,30	1.7	0 46.16	422.74
(STTAGE	010	word probe	24.2	5,8,5	7 70.	24 3.	22 22	1,41	1,92	17,05	2,82	31,97	5,41	29.84	2.85	16.59	1,68	11,34	00	22.96	269,44
Marrad	10-11	adding Probe	27.7	3 9.01	7 76	5 (S	10 2	3,62	2.53	24,47	4,81	37.53	8.44	34.27	3.03	23.97	1,37	16.04	0.0	28.95	327,58
087750	11-12	ugig Probe	71.0	6 14,5	3 194	47 9.	80	2.35	2.61	42.28	6,33	73,92	12.39	76.59	7.29	39.40	3,65	24,32	1.1	8 40,83	672.25
10012mm	12.15	ugig Probe	46,1	6 9.85	9 136.	12 6	E 60	6,47	2,57	31.66	5,45	56.22	10,10	51.72	5.23	26.79	2.57	17.70	23	5 12.32	459.36
DALLAR.	13-14	Indorf9 (0) (0) (0)	32.9	4 8.41	5 91	44 6.	28 2	8,38	3,05	29,83	7.92	50.85	13,77	54.40	6,96	38.25	6,29	32,56	1,6	29,21	442.27
007734	14-15	adding Probe	29.8	7.7 8	2 87.	45 7.	13 1	7,85	3,29	27,48	181	43.98	11,47	43,52	4,83	31,26	00'0	26.32	3,7	17,07	370,99
961196	210	ugig Probe	13.3	8 2,51	7 35	80 2	38 1	3.49	1.17	16.42	2.62	18.46	3,29	16.97	91.1	999	00'00	7,02	0.0	14,28	158.43
961196	10-11	ugig Probe	17.71	1 5,06	6 46.	24 0	00	5,64	1.79	14,19	3,73	23,03	6,18	22,81	2,36	11,34	1,05	9.93	80	7 18,20	200.22
947157	17.18	ndor9 Ugu	34.16	9 8,7	1 103.	67 4	76 3	0,33	2,44	29.90	5,86	51.68	7,81	52.08	5,35	27,30	3.23	16.66	0,9	4 29,58	412,39
0077555	16-16	uplg Probe	20,54	8 445	5 74.	8 3	26 3	2,88	1,84	28,85	18,06	43,44	21,55	47.68	3,44	35,21	2,16	13,63	1,5	24,17	376,79
1001100	18-20	Jugly Probe	29.5	5.44	4 102	58 3,1	89 2	8,55	2.71	26,11	3,53	45,61	5,00	38,96	3,70	20.03	2.32	15,29	0.0	31.26	364,62
DOLLES.	20-21	ugig Probe	26,3	7 5.76	8 98	10 4.	58 2	5,64	2.68	23,29	5,01	47,73	7,78	48.01	5,17	28,93	3.75	18,29	0'0	21,97	373,06
197789	21/22	India Prober	25,1(0 4,53	3 97	88 2.	98 2	5,03	2,14	22,55	3,01	43,84	4,65	32,21	3,35	25,68	2,56	16,98	2,1	27,31	341,79
001160	2:23	ugig Probe	36,31	8 7.66	9 114	49 5	38 3	8,20	3,41	32.33	6,56	61,18	12,42	57.37	7.11	38,51	4,32	30.21	3.2	7 25,16	480,97
COLLEGE .	13-24	Individ Prober	17,9	1 3.7	1 63	N 90	72 1	9,43	1.57	20.37	2,83	41.00	6,22	36,00	4,45	22,11	2,48	18,10	1,2	3 13,48	276,67
102/108	34-25	ugig Protei	20.6	6 4,11	7 81,	63 2.	72 2	3,11	1,74	23,67	3,58	53,13	6,74	46.37	5.08	31,83	3,25	26,68	1,6	8 25,04	361,07
901103	22	udig Probin	28.00	8 4.21	88 88	17 2	99 2	101	1,50	19,75	1,75	39.36	8,13	29,82	2.21	15,77	1,28	9,12	00	27,18	306,40
0011100	12.00	HOUR Probe	53.4	9,40	0 186	8	8	9,74	3,07	39.04	4,60	79.08	6,74	52,88	3,64	22,24	0.00	12,18	0.0	49,67	578,49
1041100	11-28	Indore Probin	45.50	9 4.5	E D	21 6.	21 4	3.04	4,13	96,96	6,82	67,49	12,30	53,13	5.73	29,94	2.44	21,52	0.0	0 25.57	438,65
007156	197-52	Hold Probe	33.4	2 9.24	4 96	11 6.	23 23	386	4,07	26.05	5,97	48.32	8,79	39,36	6.01	27.95	3,22	29.41	2.8	0 37.73	412.62
001100	00.00	Ingly Probe	41,0	0.6 6	1 110.	97 5.	98	9,71	3,24	写馬	4,66	60.35	7,16	41.21	3,83	22,87	1.91	14,00	0.8	5 40.35	441,67
001108	10.01	ugig Probe	21,00	2 3.80	0 60	5 2	92 1	8,69	1,27	16.29	2,37	31.19	40,4	22.36	2.54	13,46	1,35	7.72	0.6	4 12,72	222.93
141100	28-16	ugig Probe	29,00	6.21	11	89	58 2	8,66	2,30	28,43	3.80	52.80	8,18	43.12	5,20	31.52	3.67	27,69	20	4 34.37	387,63
641128	N-N	uglg Probe	28.8	6.41	0 80	8	8	5,27	2,45	23,83	5,48	50.67	12.23	42.79	1,96	36,63	4,57	28.62	7,8	4.62	373,66
E2117905	N D	ugig Probe	19.81	00 4 4 00	1 48	86 21	99	8.06	1,48	16,25	2,60	31,14	5,38	27,81	3,60	19.81	2.49	16,72	6,1	23,49	245,87
BATTING.	N-36	HIGIO Protein	47.1.	0.0	144	(四)	8	69/2	1.49	35,87	3,47	78.47	12,06	65.42	11,38	49.21	4,13	10.88	1.4	4,28	552.29
GLILION	00-50	ugig Prote	15,8	22	1 60	21	83	38	8	10,68	2,03	26.26	3,60	21.56	2.05	12.95	1.33	80'6	0.0	21,16	207,73
OLLINS.	15-5	HOLE Profes	11.11	2.3	1 30	1. 16	40	0,80	0,72	806	1.48	17,81	2,42	13.94	1.28	6.89	1,15	9.34	0	13,03	136.87
111100	BELI	HIGID Protein	1,8	0.4	8	17 0.	54	8	0,13	1,65	0.27	0.40	0.41	2.82	0.25	1.75	0.18	193	00	2.07	25,22
021100	0E-30	Hotel Protein	24	0.51	8	21 0	32	2,58	0,19	1.84	0.24	3.43	0.51	3.27	0.43	2.40	0.24	2,63	00	3,03	32,35
C-1195	04-00	ugig Protei	26	9.0	00	89 0	N.	2,69	60'0	2.01	0.31	404	0,42	3.27	0.34	2.40	0.26	2.79	¢.0	3.26	34,86
CNLLAS	Itea	HONG Prote	90	3 0.84	0	0 98	38	3,01	0,23	2.98	0,38	5,62	0.57	4 59	0,46	3.11	0,27	2.77	00	4,13	42.95
101100		Ligig Proteil	5,51	0 1,40	3 14	76 0.	80	5,22	0.50	4,74	0,81	9,66	1,63	11,17	1,17	7,48	0,74	8,47	00	7.02	81,15
081180	61-10	MOINT Protes	8.3	1.90	0 21	31 1.	24	6.34	0.73	5,65	1,11	10.18	1,45	7,89	16'0	5.60	0.58	4,46	0'0	9,32	87,02
COLLEGE .	0-M	ugig Protei	15.6	3,71	9 44	97 2	27 2	3,00	1,07	12,25	1,88	25.30	3,28	19.51	2,28	13.91	1,58	13,86	0.0	18.26	192,89
GUTTAN	SHIM	ugig Prote	17,5	2 3,8	40	36 2.	12 1	2,34	0,58	12.37	161	28,53	5,60	27,49	4,30	24,85	1.77	21,53	2.3	6,34	224,82
Sull nu	979	MOUT PICK	15,3.	7 4.00	6 43	07 2	100	0.62	0.37	10,38	1,75	22,17	3,75	21,15	3.03	16,38	1,50	11,68	00	10,58	178.03
001100	10-1L	HOLD Probe	13.8.	2 3.84	34	47 1.	29	9.64	0,79	8.50	1.41	16,92	3,01	16.57	1.75	9,49	0.72	7,20	00	13.82	143,24
201702	BT-40	HON Prope	15,8	6 4.7	8 42	1 89	83	1,15	0.64	9,62	1,83	19,22	3,38	19.66	2,08	11.06	1,18	6,80	40	11,04	163,34
5457 T (MI)	40-90	High Probe	51.3	8 16.7	6 117	29 7	24	8,17	4 28	30,51	5.97	57,58	12,48	65.03	7,62	39,59	3.84	35,40	00	57,73	551,48

Tabelle 18: Daten silylierte Fettsäuren

	141 1	2 424.5	4 437.6	2 430.2	そろろ	197.62	2 444.5	1242	A NOT	8 185.10	1993	1 206.75	2013 D	山美の	12	11222	20 HAT	1007	1001	144 04	Carlos Carlos	306.84	412.14	1 432.53	5 142.60	2772 6	22	220.52	52.11	210.16	122.4	22.00		11	0.0	140	10 M 10 M	199.12	10.01	A 1470	
1 and	57	12	8.0	40	F	10	3	00	2.6	15	25	3.4	7	25	1	-	4	2		200	00	10	14	14	3	2,5	0.0	1	00	22	2	6	5	16	1		1	a l	22		
Test 11,565	0.66	1.00	第日	1,70	80	000	000	800	603	000	000	250	0.00	37	88	8	8.0	8	8	100	000	800	2.34	0.00	0.48	100	000	13	800	8	8	80	8	8	8	8	100/0	1000	1000	0.00	
an Ser	8.72	12,82	15,82	16,48	11.34	16.04	19.62	2.00	21.06	14.80	6.47	9,22	13,09	13.63	81	19.41	11.60	200	12.92	0.42	10.64	14.65	20.00	1356	050	2.2	0.00	19.82	809	2.0	100	2	1	R.	Lin	010	10.00	10.00	1980	94.6	
T Inter T	100	1.65	191	20	100	13	2.05	101	123	000	000	8	123	1.16	1	560	8	201	2	98	WW N	14	122	- MU	8	100	100	140	000	2	5	1	120	8	120	140	100	and and	60	14.0	
Ter Tra		64	-				Į,	-		-	-	-	-90				-																			-			2 10		
fact Terres (15.18	63.9	14D	19.6	10	111	22	200	9.6	202	12.4	1.6	10.8	10	19.4	2	202	1	215		000	100	17.6	R	22	8	19t	20	18.		5			1	1		1	2.0	100	108	-	
11 100	260	2.30	28	11.5	2.85	101	454	3	2.79	0.48	20	1.38	375	141	27	3.21	21	11.1	2.47	100	101	LA P	4.61	1.15	11	48	130	3.60	1.0	100	2	2	90	NCD I	40	11.1	14.11	141	191	124	
to Tes	22.64	10 10	25.50	10.25	10.52	12.15	41 63	22.07	23.10	1211	14.00	18 81	20.24	東京	17.77	27.54	19 00	2.00	11.12	10.0	4100	1910	16.54	24.50	1156	12.12	146	24.22	-	194	122	2	tor	8	-	10.00	No.	10.1	10.44	14.16	
11 Me	5.47	4.00	5.21	478	144	77	100	138	100	. 812	3,25	5 20	474	480	8	14	14	X	2.26	100	14	190	9.65	10	2.31	101	120	5	191	-	8	140	120	2	140	3	22	111	100	1.04	
Set Tay	1	3			71					-	-	-		3	7		8						a		8					57						8				6	
加加	100	31.6	20	12	202	R	282		223	195	14	11.2	281	275	Ä	212	NI I	R	-	100	i a	37.6	18	0.00	15.0	9	2	192		100	2	1	-		1	2	1	100	8.6	100	
30.450	3.50	2,060	2,66	105	255	155	2,43	1.26	421	122	242	304	184	2.67	14	27	301	201	140	1.36	640	166	5.13	3,065	110	3,15	110	2.44	0.00	2,00	5	100	920	110	50	20	111	00%	0.68	1.41	
10 BIO	17.84	67.73	15.54	17.94	1121	19.44	17.10	141	16.13	1.44	1354	19,11	肉型	14.55	R 11	1111	8 8	19.61	140	1771	0.00	1999	22.25	11.12	8	1022	11/2	13,63	2,85	110	999	141	2	5	2/33	-	3,00	1000	174	7.86	
a true	2.05	191	2.11	185	8	142	121	5	141	1.85	1,12]	1,70	1,00	1.64	1412	10	2.14	2.00	8.0	100	3 60	100	150	140	20	2,20	010	1991	0/03	109	20	110	10	8	110	80	1010	A 00.	000	A TW	
AL TO AL	4	W	Ř	я	21	- 37	4	8	40	10	ž	41	4	Ä		8	2		8	8 5	1	12	E	8	8	я			84	a	2	1		=		8 1	27		18	2	
	10	10	20	12	10	*	20	12	10	2	H	11	12	8	R	2	7.	8	g :			1.53	31	32	-	R	-	20	-	24								4		1	
M 178	108	1,002	124	181	274	4	40	13	ALC: N	241	2.56	2,35	4.07	2,74	122	14	2.6	222	8	S. C.	101	24	121	40	10.0	2.6	000	110	000	10	101	120	a l	80	H I	and a	10.10	A REAL	0.67	1	
AL 900	10.27	15,54	12.50	818	101	12.6	10.62	197	18.1	3.660	425	5.89	8.41	18	14.23	1980	22	19	112	10.4	100	12.4	199	10,251	8	E.e	000	3,63	000	100	222	-	8	111	-		1	100	120	140	
an me	873	378	580	514	122	\$10	510	-00	100	2.64	2.36	000	115	124	2.00	22	82	22		2/2	101	414	536	5.60	11.1	423	120	2.00	0.00	101		7	8		A i		14.0	140	1 M	194	
聖田王	1月27	141	19	127	0.65	412	51	100	4.14	80	000	2.78	121	現た	1.1	24	287	2.50	111	107	1.90	13.42	410	345	121	2,10	000	2.04	000	91	0.80	8	5	R 1	20	No.	10.0	Aller	675	147	
	SC 52	100,44	E 111.93	113.24	15.85	04.21	1 50.05	12.45	11/25 2	30.06	1 204	の田	13.88	0410 0	28	60.16	2.11	22	1012	12,000	173.64	113	11.14	Han J	101/10	912	00101 0	44.00	13.58	178	22	202		116	12.1	COLUMN 1	10.02	1110	87.	AL IN IN	
TO SE DE	1 2.0	8 23.5	1 28	2 2.0	3 3.2	25	0 35	175 17	7 28	8 0.7	4 12	0 0.4	8 24	5 1.8	11	0 13	21 0	21 0	10.1	an c	10 3	90	6 2.00	0 2.6	a.7	4 2.9	A 0.0	11 0	0 00	11	0	10 01	0		Canal Canal	N D		100	100	100	
ta Na Na Na	11 2	26	17 13	14.3	12	S	10.04	202	1 B	12 28	18 3.2	50	12 8.6	10 - 62	1	2				B N	2.9	0.0	10 3.6	10	2	10	10	11 1/3	8	22	8	-	10.1	-	10 00	100	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	10.00	10 10	1	
No. To M. M. S.	1	* 第	が、日	* 17	*	10 8	4	2 2	4 4	前 茂	5 2	17 18	14 3.	46 2	4	2 2	1	2 11	1 11	10 10	-	1	4	4	31 11	2	0 10	17 16	10	11		9	3	0.1		9			11 11	1	
「お	AL 16	14 15	11 81	10 10	-	16 8	15	140 3	31 5	2 -000	000 2	0.21 5	000	H. A	41 8	141	* #	E			10	- 15	41	15	14	5 000	1000	* 100	-	2 2	8	00	-	11		R	E C	111	1000	10	
A DE LE	7,101	5.80	3.67	6.37	345	84	194	5 12	0.DM	6.68	926	9.15	2.80	0.64	0.31	N	8	H	191	100	7 40	181	1.81	1 10	4,22	916	10	0,50	000	100	206	100	2	1	100	-	220	1 36	2 15	1 10	
Time Port	M.M.	1 22 1	100	10,78	194	18.8	101.00	122	1 10	0.45	11.70	代丁	「おけ	4 85 00	1 40	80	17.0	ST	10.0	100	10.0	155	1 100 60	1 20	載い	17.43	403	11.33	24	200	20	2	1	52	H C	5.0	500	8 1	198	010	
Tree Ret	2.68	262 4	18	10	127	2	No.	100	208	108	8.08	0.85	121	127 3	1	8	2	8	100	100+	1 5	900	220 2	1.14	10.00	H.	1/11	1	000	150	80	000		0.17	-	A 1	130	100	190	0.94	
	12.26	15,66	14,000	14,81	1,60	12.16	18.81	541	874	464	144	6.71	2.97	12.0	10.34	-	120	3	3.10	010	1141	7.22	163	12.00	112	101	145	100	323	342	340	-	-	-	H-	8.1	87	100	3	305	
And Tak	8	Ť	1	1	1	7	1	ž	ŧ	ŧ	1	ž	1	Į	1	1	9	1				11	1	1	ŧ	7	7	ł	Ŧ	1	0	8	1	1	7	1				1	
E	101	100	-	100	100	24	100	200	-	100	-	-	-	-	2.41	10	201	244	500		1	- 5	1	100	たま	1.40	12	100	-	-	-	1	124	14	101	104					
-	1	10.00	1		-	1100 12	States and	SI-DUDA	A1 11 14	The last 1	The last 1	114146	04 (1) EE		-		-					and the second	No. of Lot of Lo	Number of Street, or other	TT IANT	The ball	Do Mal	NHILL			1	See al								-	

			FAME (8/)																
Probent.	Teufe		C14	C15	C16 C	17	C18	C18	C20	C21	C22	C23	C24 C	25 C	226	327	C28	C30	Summe
	[tem]	Einheit	Ret. Time 29.038	Ret. Time 32.422	Ref. Time R 35.765	et. Time 38.973	Ret. Time 42.046	Ret. Time 45.005	Ret. Time 47,860	Ret. Time 50.602	Ret. Time 53.269	S5.790	Ret Time R 58.265	60.628	ket. Time 62.920	Ref. Time 66.159	Ret. Time 67.318	Ret. Time 71.656	
967145	13	Ligio Probe	5.80	2.28	16.35	0.84	3.53	0.39	6.27	1.27	13.08	1.94	8.24	0.79	3.08	0.54	1.69	0.82	66,90
BUTME	-	ugig Probe	5.24	1.98	13.23	0.68	3.41	0.20	4.52	1.16	10.78	1.62	6.25	0.30	2.51	0.30	1.55	00.00	53,72
191108	8-8	uq/g Probe	9.89	3,82	34,04	1.14	8.07	0.45	11.22	2.27	22.09	3,03	12,29	0.95	3.25	0.63	1,45	0.00	114,47
997745	6-0	Lugio Probe	3.73	1,03	10,87	00'0	2,63	0.45	4,79	0,93	10,19	1,33	5,56	0,45	2,23	0,52	0,84	00'0	45,55
042255	01-10	Lugiu Probe	4,37	0.95	14,73	00'0	4,02	00'0	5,23	00'0	10,89	17.1	8,93	00'0	3.13	00'0	00'0	00'0	54,00
907760	10-11	10/0 Probe	2,83	1,04	10,35	00'0	3,10	00'0	5,03	1,25	9,11	1,06	5,09	00'0	1,87	00'0	00'00	00'0	40,72
197750	11-12	ugig Probe	34,76	6,09	95,81	3,95	25,94	1,34	25,18	3,90	44,27	6,51	35,96	2,72	12,70	1,00	4.39	1,18	305,71
997752	12-12	ug/g Probe	33.84	6,59	99,55	4,16	25.87	1.36	25,18	4,40	46,34	8.11	38,20	3,60	17,78	1,64	10,61	2.36	329,47
997753	(3-14 F	ugig Probe	13,25	2.99	38,00	2.26	9.98	1,14	13,70	3,41	26,96	7,52	26,10	4,17	15,02	1,58	11,50	00'0	177,57
987754	14-15	Ud/g Probe	19.40	4,93	57.37	4,47	7.47	1.64	19.04	5.26	29.71	8.51	26.31	4,35	15,85	00.00	11.52	3.77	219.59
997755	15-10	ug/g Probe	1,68	00'0	6,64	00'0	1.70	00'0	2.48	00'0	4,36	00'0	2,88	00'0	0.95	00'0	0,55	00'0	21.24
991768	16-17	ug/g Probe	2.91	00'0	8,00	00'0	2.23	00:00	2,82	0.69	5,74	1.09	3,92	00'0	0,49	00'0	0,61	00'0	28,50
997757	-91-23	lug/g Probe	8.91	1.37	29,81	1,41	8.84	0.46	11.61	2,02	23,09	3.07	19.34	1,65	6.63	00'0	3,47	0.94	122,63
821126	18-10	ug/g Probe	00'0	00'0	10,65	00'0	12.53	00'0	14.27	15,10	15,89	16,66	17,38	00'0	18,78	00'0	00'0	00'0	121,26
997759	19-20	ug/g Probe	1,68	00.00	6,33	00.00	2.31	00'0	3,54	00'0	7,13	00'0	3,64	00'0	00'0	00'0	00'0	0.00	24,61
087760	20-21	ug/g Probe	10,38	2.02	37,92	1,56	10,59	0.65	12,16	2.28	25,80	4,09	20,37	1.85	9,31	1,15	1,85	00'0	141,99
197761	211-22	lug/g Probe	2.57	00.00	9,18	00'0	3,58	00'0	5,65	00'0	12,24	00'0	1,60	00'0	6'19	00'0	3,06	2,12	46,78
997762	22-23	ug/g Probe	16,85	2,87	53,90	2.05	15,62	1,33	17,86	3,73	34,26	6,88	29,23	2,95	14,95	1,66	10,19	3,27	217,59
691768	N2-52	ug/g Probe	8,61	1,59	29,42	1,31	9.43	0.61	12,95	1,43	24,87	3,66	18,69	1,98	60'6	0,95	5,18	1,23	131,00
997766	24.15	ug/g Probe	2.37	00'0	9.03	00'0	3.22	00'0	6,40	0,98	16,24	2.20	10,25	1.07	4,91	00'0	3,31	00'0	59,98
997765	25-26	ING/G Probe	06'0	00'0	3,08	00'0	1,04	00'0	1,76	00'0	4,78	4,22	2,40	00'0	0,79	00'0	00'0	0,00	18,98
087705	12-02	Marg Probe	3,76	00'0	13.37	00'0	4,62	00'0	6,62	00.00	11,54	00'0	4,26	00.00	00'0	00'0	00.00	0.00	44,16
191161	82-13	ugig Probe	20,01	3,44	70.08	1,85	20,92	1,45	22,11	3,16	39,86	6,50	28,50	2,03	12,27	00'0	7,06	00'0	239,23
907768	28,29	Hard Probe	3,51	0,75	11,23	0,34	3.22	0,48	3,80	0,84	7,40	1,14	3,66	00'0	1,49	0,00	0,72	0,41	38,99
697760	29-30	ug/g Probe	3,35	0,52	13.12	0,38	4,62	0.42	69'9	0,80	11,65	0.77	4,28	00'0	1,42	00'0	0.44	00'0	48,44
957770	10-01	Mg/g Probe	9,15	1,49	27.95	1,20	8.74	0,52	8,74	1,18	16,14	1,73	8,78	0,69	3,60	0.31	1,22	0,19	91,63
122260	21-32	ug/g Probe	2,02	0,33	5,84	0,35	2,31	00'0	4,13	0,64	10,62	1,13	6,42	00'0	3,01	00'0	1,56	00'0	38,32
902772	12-11	ug/g Probe	24,27	5,16	66,67	3,76	19,38	1,75	20.67	4,75	44.25	11,08	36,34	6,66	29,60	3,72	21,74	7,82	307,61
577788	3-20	ug/g Prope	1,54	0.00	4,26	00.00	1,70	00'0	2,62	0,46	5,92	0,63	3,59	00'0	1,62	00'0	0,74	00'0	23,10
ATTT62	34-35	Mg/g Probe	42,84	5,74	130,80	4,05	34,74	1,06	33,02	3,47	76,54	8,38	64,25	5,96	47,79	4,13	31,99	7,43	502,19
817760	15-36	ug/g Probe	0.37	0.00	0,98	0.00	0.44	00'0	06'0	00'0	2,39	0.27	1,39	00'0	0.56	0.00	0,29	00'0	7,58
097776	10-37	Hg/g Probe	1.04	0,00	4,36	00'0	1,66	00'0	2.23	0,26	3,81	0,46	1,72	00'0	0,52	00'0	0,33	0.00	16,39
212106	01-36	ug/g Probe	00'0	0.00	0,25	00'0	0,16	00'0	0.24	00'0	0,48	00'0	0,18	00'0	0.00	0.00	00'0	0,00	1.31
81118	18-39	Mg/g Probe	0,15	0.00	0.49	00'00	0,16	00'0	0,20	00'0	0,35	00'0	0.21	00'00	0,12	00'0	0.07	0,00	1,75
077705	08-40	ug/g Probe	0,17	00'0	0.72	00'0	0,26	00'0	0,36	00'0	0.71	00'0	0,25	00'0	0,12	0,00	0'0	00'0	2,68
097790	40-41	Mg/g Probe	0,25	00'0	0,59	00'0	0.29	00'0	0,45	00'0	0,83	00'0	0,44	00'0	00'0	00'0	00'0	00'0	2,85
197799	24-14	Jug/g Probe	0.29	0.00	0.91	00'0	0.32	00'0	0.56	0,11	1,10	0,11	0,57	00'0	0,30	00'0	0.37	00'0	4,64
907762	42-43	Hg/g Probe	0.24	00'0	0,86	00'0	0.21	00'0	0,45	00'0	0,89	00'0	0,50	00'0	00'0	00'0	00'0	00'0	3,15
997763	19-44	Mg/g Prote	0,81	00'0	2,13	00'0	0,76	00'0	1,38	00'0	3,60	00'0	2.04	00'0	0,83	00'0	00'0	00'0	11,55
907768	91-110	ug/g Probe	13,08	2,80	36,32	1,64	9,56	0,58	10,09	1.97	22,71	4,36	20,32	2,90	15,76	1.77	10,48	2,36	156,69
997795	40-46	ug/g Probe	7,07	1,89	21,39	1,04	5,17	0,37	6,62	1.07	13,57	2,17	10.71	1,49	5,56	0,51	1,93	00'0	80,55
987786	HE-47	ug/g Probe	00'0	00'0	0.91	00'0	0.35	00'0	09'0	00'0	1,65	00'0	0,81	00'0	0,31	00'0	00'0	00'0	4,53
997767	47.45	ug/g Probe	4.84	1,27	12,88	0.44	3,36	00'0	3.77	0.71	7,66	1,23	6,33	0,42	2.34	0,31	1,14	0,43	47,14
687.590	10-50	uq/g Probe	1,30	00'0	3.01	00.00	1.01	00'0	1.73	00.00	5.06	0.75	3,38	00'0	1,35	00'0	0.00	00.00	17.59

Anhang

1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1	n-Alkohole	(miz 75)					E V											
Probum. Tet	ofe-	C14	C15	C16	C17	C18	C19	220	321	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29 C	30	amme
ler.	al Einhoit	Ret. Time 30.274	Ret. Time 33.557	Ret. Time 36.771	Ret Time 39.873	Ret. Time 1 42.819	Ret. Time 1 45.832	Ret. Time 8 48:483	Ret. Time 51 115	Ret. Time 53719	Ret. Time 56 171	Ret Time 58.602	Ret. Time 60.878	Ret. Time 63,131	Ret. Time 65.147	Ret. Time 67,412	Ret. Time R 69.330	2nt. Time 71.846	
007745 0.2	uola Probe	0.35	0.30	0.62	0.16	0.47	0.44	0.92	0.48	2.19	0.28	2.33	0.40	1.42	0.00	1.88	00.0	1.44	13.67
Serve a s	uolo Probe	0.23	0.12	0.26	0.10	0.25	0.07	0.38	0.13	1.25	0.19	1.38	0.00	0.88	00'0	0.86	00.00	0.73	6.83
B-977/47 5-8	ugig Probe	0,23	0.18	0,36	0.16	0.27	0,11	0.41	0,21	1,52	0.17	1,65	0,30	0,93	00'0	1,06	00'0	0.84	8,41
991745 8-9	Jugig Probe	0,00	00'0	0,28	0.15	0.22	00'0	0,36	0,15	1,30	0,18	1,09	0,20	0.71	0.23	0,83	00'0	0,62	6.32
987749 9-10	uglg Probe	0.22	00'0	0.22	0.06	0,20	0,08	0.31	0,12	0,93	0.08	1,04	0,16	0,58	00'0	0,73	00'0	0.51	5,24
e9/750 10-11	ugig Probe	0,00	0.17	0.45	0.25	0,35	0,18	0,42	0,16	1,41	0.21	1,34	0,23	0,78	00'0	0.80	00'0	0,60	7,36
907751 11112	ugig Probe	0,15	0,14	0.31	0.08	0,24	0.06	0,43	0,15	1,21	0,12	1,35	0,15	0,74	0,10	0,81	00'0	0,29	6,37
997752 12.10	ugig Probe	0.12	60'0	0,20	10'0	0,18	0.04	0.34	0,21	0.92	0'0	1,08	0,11	0,55	0,10	0,82	00'0	0,33	5,25
907753 13-14	ug/g Picke	0,22	0,13	0,32	0.17	0,37	0,08	0.55	0,21	1,15	0,19	1,32	0.23	0,95	0,34	1,45	00'0	1,13	8,80
997754 14-15	10/g Probe	0.24	0,20	0,37	0.17	0,44	60'0	0,63	0,46	1,08	0,21	1,31	0,29	0,82	0,25	0,58	00'0	0,74	7,88
607755 15-15	19/0 Probe	0.11	60'0	0.23	60'0	0,23	0,11	0.35	0'01	0,69	0,13	0,62	0,16	0,32	0.00	0,32	00'0	0.22	3.74
90775916-17	ugig Probe	0,24	0,13	0.25	0.04	0,22	0,05	0,40	0,10	0,69	0,13	0,67	0,10	0,31	0,13	0,32	00'0	0,26	4,02
81-21 52799	probe	0,27	0,10	0,34	0.18	0,33	0,12	0,59	0,22	1,44	0,24	1,66	0,34	1,16	0,42	1,46	00'00	0,76	9,63
997768 18-19	ug/g Probe	0,16	0,16	0,20	0.23	0,25	0,10	0,36	0,06	0,69	0,19	1,01	0,26	0,68	00'0	0,68	00'00	0,44	5,49
991758 10-20	ador9 Probe	0.00	00'0	0,21	00.00	0,26	0,08	0,40	0,13	0,88	0,23	1,19	00'0	0,79	00'0	0,87	00'0	0,66	5,71
997760 20-21	Hg/g Probe	0,10	80'0	0,20	0,10	0,15	0.05	0.28	0,10	0.81	0.15	0,98	0,19	0,52	00'0	0.56	00'0	0.36	4,62
191101 21122	ador9 prope	0,13	10'0	0,13	0.17	0,21	0'02	0,31	0,16	0.80	00'0	1,02	0,18	0,66	0,30	0,86	00'0	0,56	5,62
997762 22-23	High Probe	0,10	60'0	0,17	0.07	0,19	0.05	0.41	0,11	0,95	0,13	0,93	0,18	0,68	00'0	0,78	00'0	0.61	5,44
NG17163 23-24	Lig/g Probe	30'0	0'09	0,16	0.07	0.14	0.05	0.29	0,10	0.71	0,10	0,77	0,14	0,49	0.13	0,85	00'0	0,35	4,53
99/764 24-25	Halig Probe	0,17	0,10	0,19	0.12	0,17	0.05	0,40	0,08	0,94	0,19	1,09	0,22	0,77	00'0	0.97	00'0	0,56	6.03
007765 25-26	Ligig Probe	0.00	00'0	0,12	0,08	0,13	90'0	0.19	0.08	0,37	0.07	0,45	0.08	0,30	00'0	0,27	00'0	0,13	2,33
597768 28-2F	Jugig Probe	0,00	0.01	0,15	0,05	0,17	0,03	0.22	80'0	0,44	0,05	0,47	0.04	0,27	00'0	0.27	00'0	0,13	2,46
907767 277-28	µg/g Probe	0,10	60'0	0,13	0,08	0,13	0,04	0,21	0'0	0.47	0,08	0,50	0,08	0,31	00'0	0,33	00'0	0,22	2,85
097758 26-29	ador9 Probe	0.00	0'00	0.14	60'0	0,20	0'03	0,16	0,11	0,27	0.04	0.36	0,12	0.20	00'0	0,26	00'0	0,18	2.22
00/769 29/30	Holg Prote	0.00	0.05	0,11	0,04	0,10	0,03	0.15	0'08	0.29	0,05	0.29	0,06	0,17	00'0	0.21	00'0	0,12	1,74
897770 30-31	adord Brobe	0,00	0.04	0,10	0.04	0,11	0.02	0.16	90'0	0,42	0,05	0,38	0.04	0.20	00'0	0,16	00'0	0.08	1,86
BUTTH 31-122	uglig Probe	0,00	0.01	0,19	90'0	0.15	0,05	0,21	0,10	0,45	0'00	0,48	0.07	0,33	00'0	0,37	00'0	0.24	2,85
097772 12-45	High Probe	0.06	0.05	0.12	0.05	0,13	0.04	0,19	0,16	0.45	0.07	0,62	0,12	0,40	0,12	0,91	00'0	0,45	3,96
1007770 30-5M	Jug/g Probe	0,11	0.07	0,14	0.07	0,15	0'04	0.19	0,08	0,33	0.09	0,40	0,10	0.31	00'0	0,35	00'0	0.25	2,68
SPT14 04-35	Hold Prope	0.0	0,05	0,14	0.04	0.15	0.05	0.20	0,21	0.60	0,06	0,66	0,08	0,45	0,07	0,85	00'0	0.29	3,97
88/11/5 35-36	Jug/g Probe	0.00	00'0	0.14	0.08	0,18	0,06	0.17	0,12	0.32	0.11	0,42	0,05	0,36	0,05	0,39	00'0	0,23	2,70
997778 36-57	Holde Probe	0,00	0.05	0,10	0.02	0.09	0.02	0.12	0.08	0.23	0,30	0,16	00'00	0.20	00'0	0,13	00'0	0,12	1.61
96772 577798	Mala Probe	0'0	0.01	0.01	0.01	0,03	0,01	0.04	0,01	0.05	0.01	0'08	0.01	0,04	00'0	0,05	00'0	0,03	0,35
ST-118 BL1186	Hg/g Probe	0.00	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.05	0'01	0.07	0.01	0'01	0,02	0'08	00'0	0.06	00'00	0.05	0,52
01-62 811160	ador9 Probe	0,00	0,02	0,02	10.01	0.03	0.01	0.04	0,01	0.06	0,02	20'0	0,01	0'04	00'0	0,05	00'0	0,03	0,41
897760 A0-41	HIGH PLOPE	0.00	0.01	0.03	0.02	0,03	00.00	0,06	0'01	0.07	0,02	60'0	0,01	0,06	00'0	0,07	00'0	0.03	0.52
087781 A1.42	ug/g Probe	0,00	0.04	0,06	0.05	0.08	0,02	0,08	0,06	0,14	0.05	0,21	0,05	0,14	00'0	0,22	00'0	0,17	1,39
991762 AZ-41	adold Blost	0,00	0.05	0,08	0,05	0.09	0.02	60'0	0.05	0.13	0,03	0,16	0,03	0,10	00'0	0,14	00'0	0.09	1,12
P4-04-091160	Hava Probe	0,00	0.04	0'0	0.05	0,15	0,02	0.21	0,02	0.26	0.07	0,31	0.06	0.22	0,05	0.25	00'0	0.15	1,94
997784 44-45	hg/g Probe	0,05	0,04	0,11	0.04	0,20	0'08	0.29	0,10	0,50	0,08	0,62	0,10	0,44	60'0	0,91	000	0,39	4,01
997765 45-46	HQ/9 Probe	0,0	E0'0	0'01	0.03	0,12	0,02	0,16	0'02	0,27	0,07	0,36	0,08	0,27	0'01	0,26	00'0	0.13	2,06
991786 46-41	tugig Probe	0.0	0.03	0,11	0.07	0,13	20'0	0,14	0'03	0,16	0'08	0,22	0.04	0,20	00'0	0,14	00'0	0,51	1,88
10-181 181-185	Hg/g Probe	0,0	0.03	0'01	0.03	0,08	0.01	0.11	0'02	0,18	0.04	0,23	0.03	0,20	0.03	0,18	00'00	0,10	1,36
001768 46-50	Ing/g Proba	0'0	0'02	0,08	0.05	0,10	0'03	0.11	0,06	0,16	0.06	0,18	0,03	0.17	00'00	0,13	00.00	0,11	1,32

Tabelle 20: Daten n- Alkohole

Probenr.	Teufe	n- Alkohol	e			Fettsäure	n		
	(cm]	TAR	CPI(alk)	CPI(land)	CPI(Algen)	TAR	CPI(Sauren)	CPI(Land)	CPI(Algen)
997745	0-3	2.37	5.40	8.52	2.77	0.34	7.16	6.22	8.07
997746	3-5	2.76	10,12	16.67	4.71	0.32	8,83	8.14	9.68
997747	5-8	2.72	6.24	8.54	3,44	0.37	9.52	8.33	10.80
997748	8-0	2.50	5,49	5.28	6,09	0,39	9,58	7.71	11.79
997749	9-10	2.47	8.49	10.73	5,53	0.50	9,72	8.03	11.76
997750	10-11	1,78	5,06	7,65	2.83	0,58	8,12	7.52	8,74
997751	11-12	1,89	6.94	8.25	4.86	0,44	10,43	7.98	13,56
997752	12-13	2,38	6.31	8,00	4.02	0,44	9,46	7.03	12,79
997753	13-14	2,85	5.14	5,70	3,96	0,82	6,63	5.59	8,55
997754	14-15	1,48	3.46	3,86	3,06	0,75	6,89	6,60	7,27
997755	15-16	1,06	4.63	5,36	3,77	0,54	9,45	8,54	10,56
997756	16-17	1.04	4,83	4.42	5,60	0,55	8,00	5,70	12,44
997757	17-18	2,67	4.60	4,87	3,86	0,57	9,43	7,58	12,16
997758	18-19	2,21	4.36	6,09	2.48	0,76	5,17	3.98	10,04
997759	19-20	2,67	11,14	12,82	9,58	0.46	11,70	9,55	14,15
997760	20-21	2,32	5.66	6,81	3,76	0,63	9,18	7.57	11,63
997761	21-22	3,23	4.67	5,76	2.84	0,51	12,10	9,12	16,51
997762	22-23	2,69	7,41	8,66	5,24	0,68	8,31	6.53	11,52
997763	23-24	2,88	5,60	6,30	4,11	0,76	9,71	7,74	13,66
997764	24-25	3,03	6,74	8,03	4,47	0,84	11,03	8,96	15,42
997765	25-26	1,59	4,96	6,70	3,20	0,38	11,59	7,57	18,51
997766	28-27	1,22	6,88	10,74	4,20	0,30	15,89	13,68	17,62
997767	27-28	1,84	5,21	7,53	3,04	0,65	8,18	7,35	9,62
997768	28-29	1,29	3,89	5,17	2,79	0,61	7,16	6,14	8,51
997769	29-30	1,40	4,96	6,56	3,38	0,41	10,37	8,97	11,75
997770	30-31	1,19	6,50	8,23	4,62	0,43	10.28	7,98	13,27
997771	31-32	1,71	5,62	7,78	3,51	0,75	9,08	7,78	11,31
997772	32-33	4,00	5,06	6,29	3,07	0,80	6,44	5,06	9,73
997773	33-34	1,90	4,68	5,92	3,16	0,74	8,54	7,13	11,10
997774	34-35	3,20	5,83	8,28	3,33	0,67	10,06	7,02	19,23
997775	35-36	2,01	4,24	5,54	2,95	0,48	11,74	8,87	16,18
997776	36-37	1,57	4,19	4,61	3,60	0,63	10,64	9,29	12,46
907777	37-38	1,52	2 7,08	9,86	4,56	0,62	11,60	10,00	13,77
997778	38-39	1,49	4,72	6,25	3,24	0,63	11,05	9.01	14,06
997779	39-40	1,49	5,24	6,43	3,86	0,59	11,39	8,94	15,72
997760	40-41	1,24	6,50	7,78	5,08	0,63	12,10	11,01	13,48
997781	41-42	2,40	4,01	5,91	2,17	1,06	9,79	9,42	10,38
997782	42-43	1,32	3,72	6,18	2,19	0,50	8,91	8,13	9,71
997783	43-44	1,39	5,26	5,25	5,37	0,64	10,20	9,10	11,67
997784	44-45	2,88	6,93	7,93	5,09	0,93	9,13	7,46	13,56
997785	45-46	1,87	4,70	4,53	5,08	0,72	9,52	7,81	12,74
997786	46-47	1,21	4,04	6,65	2,43	0,57	9,74	8,23	11,95
997787	47-48	1,87	5,06	5,81	3,92	0,54	9,04	7,37	11,52
997788	48-50	1,39	3,60	5,33	2,30	0.68	7.82	7.43	8.35

Tabelle 21: Berechnete Daten n- Alkohole und Fettsäure (CPI, TAR)

		Stanole (21	2)	-		Steradien	ole (255)			Stenole (1	29)		
Probent. Toule		C27	C28	C29		C27	C28	C29		C27	C28	C29	
		Ret. Time	Ret. Time	Ret Time		Ret. Time	Ret. Time	Ret. Time		Ret. Time	Ret. Time	Ret. Time	
[em]	Einheit	68/132	70.294	72.413	Summe	66.915	68.651	70.585	Summe	67.840	70.046	72.143	Summe
B47745 0-3	Hg/g Probe	24,40	6,10	31,55	62.04	6,70	12,93	20.56	40,19	28,46	16,70	69,73	114,88
997746 3-5	Ng/g Probe	28,01	12,71	40,49	81,21	6,37	14,79	26,32	47,48	33,34	18,06	89,74	141,14
9-9 141 9-8	Ng/g Prote	28,12	10,47	44,99	83,58	4,05	12,64	26,10	42,80	30,68	16,53	90,27	137,48
8-8 94/148	Jug/g Probe	16,03	5,98	28,77	50,78	0,94	3,30	11,24	15,48	19,38	8,51	57,59	85,48
897749 8-10	ug/g Probe	11.52	2,57	27,68	41,77	1,50	5,85	17,39	24,73	17,36	8,33	58,34	84,04
887750 10-11	ug/g Prote	10,56	4,15	25,13	39,84	1,57	4,12	13.03	18,71	16,11	8,80	54,72	79,63
997751 11-12	Jug/g Probe	19,52	13,14	41,29	73,94	4,18	12,00	16.36	32,54	23,93	9.81	62,35	96,10
997752 12-13	Jug/g Probe	11,36	9,36	31,31	52,04	2,92	7,62	10,17	20,70	13,55	5,25	49,83	68,63
94-01 03/188	Jug/g Probe	16,39	10,13	32,87	59,40	2.43	5.67	17,06	25,16	22,89	15,39	92,04	130,32
997754 14-15	Jug/g Probe	12,12	6,96	24,02	43,10	6,42	12,81	15,52	34,75	19,79	7,16	66,19	93,14
997765 15-16	ug/g Probe	6,92	1,59	15,64	24,15	1.81	2.52	9.45	13.78	6,50	1.91	30,66	39,07
097756 16-17	ug/g Prope	5,84	3.02	14,24	23,10	2,15	2,59	6.47	11,20	9,05	1,54	30,02	40,61
897757 17-18	ugig Prote	14,99	8.38	43,30	66,66	4,79	14,40	21.86	41,05	24,70	9,42	68,02	102,14
997758 18-19	ug/g Probe	8,14	1,12	29,02	38.28	1,42	6,62	10,31	18,35	12,55	5.08	47,50	65,13
997758 19-20	ug/g Probe	10,96	5,26	42,47	58,68	00'0	10,12	17.01	27.13	15,34	6,99	90'06	113,29
997760 20-21	Jug/g Probe	8,65	7,48	34,25	50,38	3,64	7,74	13,71	25,09	14,38	6,15	66,08	86,61
897761 21-22	ug/g Probe	8,77	4,97	44,19	57,92	6,82	9,88	12,86	29,55	15,83	6,96	105,90	128,69
987762 22-23	ugig Probe	10,44	12,75	41,53	64,73	6,99	11,73	18,00	36,71	17,08	7.37	67,28	91,74
987763 23-24	ug/g Probe	6,61	3,76	25,37	35,74	2,72	6,36	7.06	16.14	10,68	4,28	41,02	55,98
997764 24-25	ug/g Probe	8,13	3,52	38,36	50,01	4,62	7,13	11.71	23,46	13,26	6,46	73,80	93,53
98/765 25-26	ugig Probe	4,40	4,71	21,59	30,69	1,78	4,64	5,48	11,90	6,76	3,16	37,78	47,70
997768 26-27	ug/g Prote	8,67	6,06	39,92	54,65	1,76	6.39	13,77	21,92	14,85	6,34	77,54	98,72
98/767 27-28	ug/g Prote	13,36	10,29	51,71	76,35	4,57	14,07	21,14	39,78	19,40	8,00	83,64	111.03
997768 28-29	ug/g Probe	8,27	4,85	30,92	44,04	3,26	9,00	12,25	24,50	13,94	4,80	53,20	71,94
06-52 08/180	ug/g Probe	8,83	6,77	34,60	50,20	3,28	6,59	12,62	22,49	14,17	4,34	56,59	75,10
15-06 0/1/06	Jug/g Probe	2,59	2,12	10,18	14,89	1,07	2,59	2,92	6,58	5,58	1,23	19,26	26,06
987777 BT-32	Jug/g Probe	7,18	6,70	26,80	40,67	1,64	5,83	11,76	19,23	12,96	4,42	49,62	67,00
967772 32-33	Jug/g. Probe	6,20	5,99	25,59	37,78	3.01	7,43	12,78	23,23	12,14	5,22	48,49	65,86
997773 33-34	ug/g Prote	5,44	5,50	20,36	31,30	3,07	6,05	10,22	19,34	9,75	3,57	31,46	44,78
99777A 34-35	ug/g Probe	4,79	2,27	19,11	26,17	2.31	7,52	6,69	16,52	12,48	4,05	38,53	55,05
007775 35-36	ug/g Probe	3,26	1,51	12,71	17.47	2,31	2,44	5,05	9,81	7,72	3,33	26,18	37,23
16-36-37788	ug/g Probe	3,24	3,40	13,53	20,17	0,79	3,00	5,87	9,65	5,58	1,94	22,23	29,76
987777 37-36	ug/g Probe	0,41	0,35	2,30	3,06	0,12	0.60	1.01	1.74	0,76	0.41	4,85	6,02
85/178 38-38	ug/g Probe	0,52	0,23	2,43	3,18	0,32	0,60	0,62	1,54	0.73	0,38	4,74	5,85
09-00 82/1285	lug/g Probe	0,72	0,89	3,37	4,98	0,34	0.71	1.16	2,21	66'0	0,45	7,50	8,94
14-04 041186	Jug/g Probe	0,94	1,20	3,56	5,70	0,74	0,91	1,57	3,21	1,27	0,69	7,73	9,69
987781 41-42	hg/g Probe	1,29	1,40	5,24	7,93	0,94	1,10	2,50	4,54	1,96	1.01	8,84	11,80
BB7782 42-43	Lig/g Probe	1,24	1,36	5,33	7,93	0,66	1.53	2,94	5,12	2,21	1.01	13,46	16,68
987783 A3-4A	ug/g Probe	2,36	3,11	17,09	22,55	1,79	3,26	4,66	9,72	4,51	2.01	43,38	49,90
997784 A4-45	ugig Probe	2.37	3,21	13,72	19,29	0,61	1,74	2,80	5,14	3,01	1,56	32,46	37,03
997795 45-46	ug/g Probe	1,74	0,89	9,07	11,70	0,87	1,96	3,47	6,29	2,68	1,27	20,70	24,65
18-11 BB 46-47	ug/g Prote	2.02	2,27	7,62	11,91	1,40	1,40	4,16	6,95	2,45	1,09	15,13	18,67
997787 47-48	ug/g Prote	2,28	2,56	9.00	13,83	0,72	1.85	4,95	7,52	4,03	2,18	16.98	23,19
987788 48-50	Ug/g Probe	6,51	5,11	21,00	32,62	3,78	5,18	9.93	18,90	9.35	5,40	35,50	50,24

Tabelle 22: Daten der Sterole

Literaturverzeichnis

- ALGREN, G., GUSTAFSSON, I-B., AND BOBERG, M. (1992): Fatty acid content and chemical composition of freshwater microalgea. – J. Phycol. 28, S. 37-50
- APPLEBY, P.G. (2001): Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Vol.1 (eds. Last, W. and Smol, J.) S. 171-203
- **APPLEBY, P.G. AND OLDFIELD, F. (1978):** The calculation of lead-210 dates assuming a constante rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediment.-Catena 5, S. 1-8
- AZEVEDO, D.A. (2003): A preliminary investigation of polar lipids in recent tropical sediments from Aquatic environment at Campos do Goytacazes, Brazil. - Journal of the Brazilian Chemical Society 14, S. 97-106
- BALSAM, W.L., DAMUTH J.E., & SCHNEIDER, R.R., (1997): Comparison of shipboard vs. shore-based spectral data from Amazon Fan cores: implications for interpreting sediment composition. In Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., and Peterson, L.C. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 155: College Station, TX (Ocean Drilling Program), S.193–215.
- **BENZ, W. ,HENNEBERG, D (1969):** Massenspektrometrie organischer Verbindungen.-Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.
- BERNER, R. (1971): Diagenetic processes. In Principles of Chemical Sedimentology (ed. F. Press), McGraw- Hill, S. 86-113
- **BLOMQVIST, S. (1985):** Reliability of core sampling of soft bottom sediments. An in situ study. Sedimentology 32, S. 605-612
- CALLWAY, J., DELAUNE, R. AND PATRICK, W.J. (1996): Chernobyl ¹³⁷ Cs used to determine sediment accretion rates at selected northern European coastal wetlands. -Limnol. Oceanogr. 41. S. 444- 450
- CARMICHAEL, R. S. (1982): Magnetic properties of minerals and rocks. In: Weast, R.C., & Ashe, M. J. (Hrsg.): Handbook of physical constants of rocks, 2: S. 229-288

- CLARK, R. N. (1981): The spectral reflectance of water mineral mixtures at low temperature . – J. Geophys. Res. 86, S. 3074-3086
- CRANWELL, P.A., EGLINGTON, G. AND ROBINSON, N. (1987): Lipids of aquatic organism as potential contributors to lacustrine sediments-- II. - Organic Geochemistry, Vol. 11, S. 318-321
- CRANWELL, P.A., JAWORSKI, G.H.M., AND BICKLEY, H.M. (1990): Hydrocarbons, sterols, ester and fatty acids in six freshwater chlorophytes. - Phytochemistry 29, S. 145-151
- **CROSS, W., IDDINGS, J.P., PIRSSON, L.V., AND WASHINGTON, H.S., (1902):** A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks: Journal of Geology, Vol. 10, S. 555-690.
- DEAN, W.E. JR (1974): Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. - Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 44, No. 1, S. 242-248
- **DOMINIK, J. AND SPAN, D. (1992):** The fate of Chernobyl ¹³⁷Cs in Lake Lugano. Aquat. Sci. 54, S. 238- 254
- EGLINGTON, G. & Hamilton, R.J. (1967): Leaf epicuticular waxes. Sience 156, S.1322-1355
- EHLERS, J., NAGRINY K., SCHMIDT, P., STIEVE, B. AND ZIETLOW, K. (1993): Storm surge deposits in North Sea salt marshes dated by ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs determination.- J. Coastal Res. 9, S. 698-701
- ELLENBERG, H. (1996): Vegetation Mitteleuropas mit den Alpen (5. Auflage).- Ulmer Verlag, Stuttgart
- ESPITALIE, J., DEROO, G. & MARQUIS, F. (1985): La pyrolyse Rock Eval et ses applications. - 2de partie, Revue de l'Institut Francais du Petrole 41, S. 755-784
- ESPITALIE, J., LAPORTE, J.L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J., AND BOUTEFEU, A., (1977) : Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de

leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. - Rev. Inst. Fr. Pet. 32, S. 23– 42

- **EVANS, M.E. & HELLER F. (2003):** Environmental Magnetism- Principles and Applications of Enviromagnetics.- Academic Press (An imprint of Elsevier Science)
- FRECHEN, J. & VIETEN, K. (1970): Petrographie der Vulkanite des Siebengebirges (Berechneter Modus, Systematik, Nomeklatur). Teil I und II. – Decheniana, 122, (Bonn) S. 337- 377
- FILLEY,T.R., FREEMAN, K.H., BIANCHI, T.S., BASKARAN, M., COLARUSSO, L.A. AND HATCHER, P.G. (2001): An isotopic biogeochemical assessment of shifts in organic matter input to Holocene sediments from Mud Lake, Florida.- Organic Geochemistry 32, S.1153-1167
- GEUPEL, M. (2004): Restaurierung eutropher Gewässer: Besiedlungsdynamik und Sukzession von Periphyton auf submersen, artifiziellen Substraten. – unveröffentlichte Diplomarbeit der Universität Köln (Institut für Biologie), 106 S.
- GILL, R. (1997): Modern analytical geochemistry- an Introduction to quantitative chemical analysis for earth, enviroment and materials scientists. - Longman, New York 1997, 329 S.
- GOAD, L., LENTON J.R., KNAPP, F.F. AND GODWIN, T.W. (1974): Phytosterol side chain biosynthesis. Lipids 9, S. 582-595
- **GOLDBERG, E. 1962):** Geochronology with ²¹⁰Pb. In Symposium on Radioactive Dating, International Atomic Energy Agency (IEAE), Greece, S.121-131.
- GOOSSENS, H., DÜREN, R.R., DE LEEUW, J.W. AND SCHENCK, P.A. (1989): Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments- I. A methodical study of the lipid composition of Acinobacter calcoaceticus LMD 79-41. - Organic Geochemistry 14, S. 15-25
- GOOSSENS, H., DÜREN, R.R., DE LEEUW, J.W. AND SCHENCK, P.A. (1989): Lipids andtheir mode of occurrence in bacteria and sediments- II. Lipids in the sediment of a stratified, freshwater lake. - Organic Geochemistry 14, S. 15-25

- GRABERT, H. (1998): Abriss der Geologie von Nordrhein-Westfalen.- Stuttgart : Schweizerbart, (1998); 351 S.
- HAHN- Weinheimer, P. & Weber- Diefenbuch, K. (1995): Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material und Umweltwissenschaften.- Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1995
- HEIRI,O., LOTTER, A.F. & LEMCKE,G. (2001): Loss on ignition as a Method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results.- Journal of Paleolimnology 25, S. 101-110
- HEREZEG, A. (1988): Early diagenesis of organic matter in lake sediments: A stable carbon isotope study of pore water. Chem. Geol. 72, S 199-209
- **HEYES, J. M. (1993):** Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. Marine Geology 113, S. 111-125
- HOEFS, J. (1996): Stable Isotopes Geochemistry. Springer Verlag, Berlin, 73 Abb., 22 Tab.; 201 S.
- HÖFLER, F., Ezzel, J. & Richter, B. (1995): Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) & Anwendung der ASE in der Umweltanalytik. – Sonderdruck aus Labor und Praxis S. 3-4
- J. ESPITALIE, M. MADEC, AND B. TISSOT (1980): Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis; influence on petroleum generation and migration. - AAPG Bulletin; January 1980; v. 64; no. 1; S. 59-66
- JENSEN, H. S., KRISTENSEN P., JEPPESEN, R. & A. SKYTTHE (1992): Iron:Phosphorus ratio in surface sediments as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. . Hydrobiologia 235/236: S.731-743.
- JENSEN, L.S. (1976): A new cation plot for classifying subalcalic volcanic rocks. Ontario Div. Mines, MP 66: S.1-22
- KILLOPS, S.D. & KILLOPS, V.J. (1993): An Introduction to Organic Geochemistry. -Longman Scientific & Technical, New York 1993, 265 S.

- KLEIN, C. & HURLBUT, C. (1998): Manual of Mineralogie- Revised 21st Edition, John Wiley & Sons Inc.; 300 Seiten
- KNAPP, G. (1978): Erläuterung zur Geologischen Karte der Nördlichen Eifel 1:100000.-2. Auflage, Krefeld, 152 S.
- KOPACEK, J., HEIZLAR, J., BURIVEC, J., PORCAL, P. & I., KOTOROVA (2000): Phosphorus inactivation by aluminium in the water column and sediments: Lowering of inlake phosphorus availability in an acidified watershed-lake ecosystem. Limnol. Oceanogr. 45 (1): S. 212-225.
- KRISHNASWAMI ET AL. (1971): Geochronology of lake sediments.- Earth Planet Sci. Lett. 11, S. 407-414
- KUREISCHIE, A. & STETS, J. (1979): Der Dächelsberg bei Bonn- Form, Inhalt und Genese einer Trichterkuppe- Zeitschrift der deutschen Geologischen Gesellschaft 130 (Hannover 1979) S. 231-261
- LAMPERT, W. & SOMMER, U. (1999) : Limnoökologie. Stuttgart, Georg Thieme Verlag.

LASPEYRES, H. (1901): Das Siebengebirge am Rhein- Bonn (Cohen) 471 S.

- LAWA (LÄNDERARBEITGEMEINSCHAFT WASSER) (1998): Vorläufige Richtlinie von natürlich entstandenen Seen nach trophischen Kriterien. Kulturbuch-Verlag, Berlin, 74 S.
- LE MAITRE RW (ED) (1989): A classification of igneous rocks and glossary of terms, recommendations of the International union of geological sciences, subcommission on the systematics of igneous rocks.- Blackwell, Oxford London
- LIMA, A., L., BRADFORD HUBENY, J., REDDY, M. C., KING, J.W., HUGHEN, A.K. AND EG-LINGTON, T.I. (2004): High- resolution historical records from Pettaquamscutt Rivver basin sediments: 1. ²¹⁰Pb and varve chronologies validate record of ¹³⁷Cs released by the Chernobyl accident.- Geochemica et Cosmochimica Acta, Vol. 69, No. 7, Elsevier 2005, S. 1803-1812

- LÖSER, G. (2001): Datierung eines Elbsediments- Bohrkernes mit der PB- 210 Methode.- Sonderdruck aus Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 45, 2001, H.2, S. 62-70
- MAAßEN, S. (2003): Vergleichende Untersuchungen über den potentiellen Eintrag von Nährstoffen in den Wasserkörper von Talsperren durch Freisetzung aus dem Sediment, Dissertation, Dresden 2003
- MAKENZIE, A.S., LAMB, N.A. AND MAXWELL, J.R. (1982): Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments.- Nature 295, S. 223-226
- MEYER, W. & STETS, J. (1996): Das Rheintal zwischen Bingen und Bonn- Sammlung Geologischer Führer 89; Bebr. Borntraegerr Berlin- Stuttgart (1996)
- MEYER, W. (1988): Geologie der Eifel. 2. ergänzte Aufl., Schweizerbart´sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. 615 S.
- MEYERS, P. A. (1997): Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. – Org. Geochemistry Vol. 27, No. 5/6, Elsevier Science Ltd. S.213-250
- MEYERS, P.A. & LALLIER- VERGES, E. (1999): Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quarternary paleoclimates. - Journal Paleolimnologie 21, S. 345-372
- MEYERS, P.A. & TERANES, J.L. (2001): Sediment organic matter. In Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Vol.2 (eds. Last, W. and Smol, J.) S. 239-270
- MURATA, N., WADA, H. AND GOMBOS, Z. 1992: Modes of fatty- acids desaturation in cyanobakteria. Plant Cell Pysiol. 30, S. 933-941
- NAPOLITANO, G.E. (1999): Fatty Acids as Trophic and Chemical Markers in Freshwater Ecosystems. - In Lipids in Freshwater Ecosystems (Editors Arts,M.T. and Wainman, B.C.), Springer Verlag, S.21-44
- **NESBITT, H.W. & YOUNG, G.M. (1982**): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature 299, S. 715-717

- **NESBITT, H.W. & YOUNG, G.M. (1984):** Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. Geochemica et Cosmochimica Acta Vol. 48, S. 1523-1534
- **NESBITT, H.W. & YOUNG, G.M. (1989):** Formation and Diagenesis of weathering Profiles. - The Jouranl of Geology Vol. 97, S. 129- 147
- NOCKOLDS, S.R. (1954): Average chemical composition of some ignous rocks. Bull Geol. Soc. Am 65: 1007-1032
- O'SULLIVAN, D., HANSON JR A. AND KESTER D. (1997): The ditribution and redox chemestry of iron in the Pettaquamscutt Estuary. Estuar Coastal Shelf. Sci. 45, S. 769-788
- PADISÁK, J. (2003): Phytoplankton. In: The Lakes Handbook 1. Limnology and Limnetic Ecology. P.E. O'Sullivan & C.S. Reynolds (Hrsg.). Oxford, Blackwell Science Ltd. 251-308
- **PETERS, K.E.R.E. (1986):** Guidelines for evaluation petroleum source rock using programmed pyrolysis. AAPG Bull. 70, S.318-329
- RAUFF, H.(1980): Geologische Karte von Nordrhein- Westfalen 1:25000; Erläuterungen zu Blatt 5308 Bonn- Bad Godesberg, -2. Auflage, Krefeld 1980, Geologisches Landesamt Nordrhein- Westfalen, 66 S.
- REGIER, A. (2003): Veränderungen im Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt. Hochauflösende geochemische Sedimentuntersuchung in zwei Stauseen der Ruhr (Nordrhein- Westfalen).- Diss. Universität Köln, Shaker Verlag Aachen, 251 S.
- RICHTER, A. (2004): Biogeochemische Rekonstruktion der Entwicklungsgeschichte des Fühlinger Sees, Köln 2004, unveröffentlichte Diplomarbeit des Geologischen Instituts der Universität zu Köln
- RICHTER, M. (1935): Erstarrungsformen rheinischer Basalte und ihre Bedeutung für den Abbau.- Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Band 87, S. 480-494

- RIELEY, G., COLLIER, R.J., JONES, D.M. & EGLINGTON, G. (1991): The biochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. - Organic Geochemistry 17, S.901-912
- ROBINSON, N. CRANWELL, P.A., FINLAY, B.J., EGLINGTON, G. (1984): Lipids of aquatic organism as potential contributors to the lacustrine sediments. - Organic Geochemistry 6, S. 143-152
- RYDIN, E., HUSER, B. & E. WELCH (2000): Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes. . Limnol. Oceanogr. 45 (1): S.226-230.
- SCHIDLOWSKI, M. (1988): A 3800- million year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. Nature, 333, S. 313-318
- SCHWOERBEL, J. (1993): Einführung in die Limnologie. 7. Auflage (UTB für Wissenschaft: Unitaschenbücher 31), Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, 387 S.
- SICKO-GOAD, L.; SIMMONS, M.L. LAZINSKY, D. AND HALL, J. (1988): Effect of light cycle on diatom fatty acid composition and quantitative morphology.- J. Phycol. 24, S. 1-7
- THOMPSON, R., BATTARBEE, R.W., O' SULLIVAN, P.E. AND OLDFIELD, F. (1975): Magnetic susceptibility of lake sediments. - Limnology and Oceanography, 20, S. 687-689
- TIPPLER, P.A. (1994): Physik. Spektrum Verlag Heidelberg, Berlin, 1522 S.
- VOLKMAN, J.K. (1986): A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter.- Organic Geochemistry 9, S. 83-99
- VOLKMAN, J.K., BARRETT, S.M., BLACKBURN, S.I. (1999): Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, n-C₂₃-n-C₂₈ n- alkanols and C₂₈-C₃₂ n-alkyl diols in freshwater environment. Organic Geochemistry 30, S. 307- 318
- WALL, H. DE (2000): Struturgeologische und mineralogische Anwendungsmöglichkeiten von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen. – Habil. Rupr.-Karls-Univ. Heidelberg, Heidelberg.

- WILCKENS, O. (1927): Geologie der Umgegend von Bonn. Borntraeger Verlag (Berlin), 273 S.
- WOOD, B.J.B. (1974): Fatty acids and saponifiable lipids. In: Biochemistry and Physiology of Algea (ed. STEWART, W.D.P.) Berkley University of California Press, S. 236-265
- WOOD, B.J.B. (1988): Lipids of algea and protozoa. In: Microbial Lipids (eds. RATLEG, G. AND WILKINSON, S.G.) New York Academic Press, S.807-865

Internetquellen:

www.wachtberg.de Infos und Daten zur Gemeinde Wachtberg www.wetter.com Wetter und Klimadaten www.obstbau.uni-bonn.de Berichte und Klimadaten zu der Versuchplantage in der Grafschaft www.lverma.nrw.de Landesvermessungsamt NRW (Luftbilder und Karten)