

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1 Die physikochemischen Bedingungen im See Genezareth

Die Messkampagnen im See Genezareth fanden im November 2002, 2003 und März 2004 statt. Während der Probenahmen war der See im chemischen Sinn entweder stabil in zwei Wasserkörper: Epi- und Hypolimnion geschichtet (Herbst), oder vollständig durchmischt (Frühjahr). Die thermisch bedingte Stratifizierung tritt jährlich im April ein und beginnt im Herbst durch die Abkühlung der Seeoberfläche schwächer zu werden. Die Thermokline trennt beide Wasserkörper in einer Tiefe von ca. 20 m. Typischerweise ist das Epilimnion mit 22,2-22,5 °C bedeutend wärmer als das Hypolimnion, dessen Temperatur unterhalb der Thermokline 18,2 °C beträgt und mit der Tiefe auf 15,4 °C abnimmt (Abb. 7-1a).

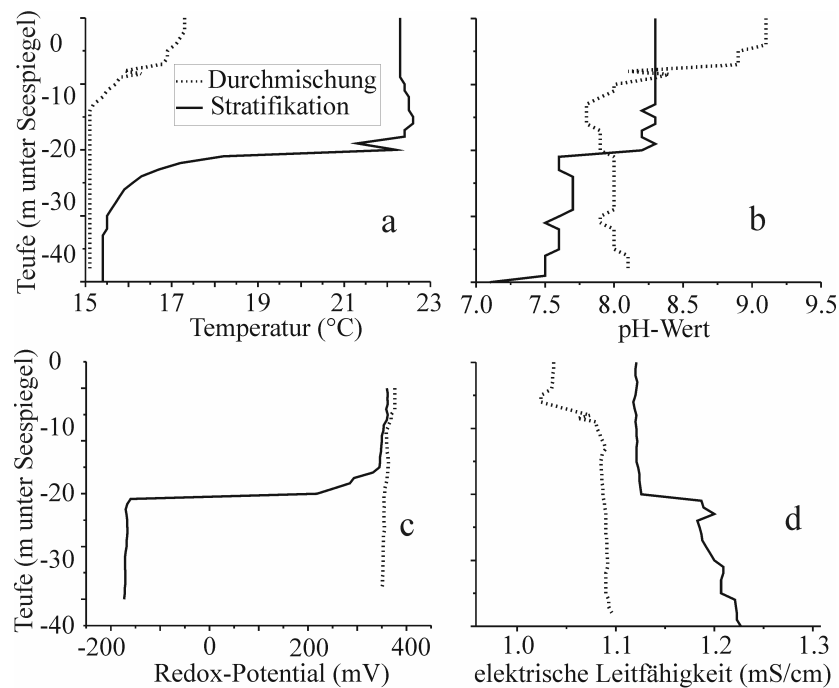


Abb. 7-1: Tiefenabhängige Darstellung der physikochemischen Parameter im See Genezareth im Profil des Probenpunktes „A“, unterschieden nach Frühjahr und Herbst. Lokation „A“: Nr. 45 in Abb. 2-1; direkt an der Station A des KLL im See.

Im Epilimnion führt die Frühjahrsblüte der Dinoflagellata *Peridinium gatunense* durch photosynthetische CO₂-Aufnahme zu pH-Werten von bis zu 9,6 und einer Übersättigung der oberen Wassermasse mit O₂ (Eckert & Trüper, 1993). Im Sommer und Herbst dagegen sind nur noch geringe Mengen nanoplanktonischer Algen (Blau- und Blau-Grün-Algen) vorhanden (Nishri et al., 2000). Die andauernden biologischen Prozesse regulieren in dieser Jahreszeit den im Epilimnion gemessenen pH von etwa 8,4 (Abb. 7-1b). Der untere Wasserkörper wird ab Juni durch die Isolation vom atmosphärischen Sauerstoff und O₂ zehrenden Prozessen anoxisch

(Abb. 7-1c), was zu anaeroben Prozessen und der Akkumulation von CO_2 und H_2S führt. Bis dahin nutzen aerobe denitrifizierende Bakterien im O_2 -armen Hypolimnion O_2 und NO_3^- als Energieträger. Sobald der untere Wasserkörper O_2 -frei ist, wird die mikrobielle Sulfatreduktion dominant. Der pH-Wert im Hypolimnion sinkt unterhalb der Thermokline schlagartig auf 7,7 ab und erreicht an der Oberfläche des Benthos einen Wert von 7,1 (Abb. 7-b). Das *Redox*-Potential von 227-369 mV zeigt an, dass das Epilimnion chemisch oxidierend ist, während im Hypolimnion konstante Eh-Werte von -150 bis -160 mV vorliegen und ein chemisch reduzierendes Milieu anzeigen. Die von Eckert & Trüper (1993) beobachtete Redoxkline in 34 m Wassertiefe wurde weder im Herbst 2002, noch im Herbst 2003 durch unsere Messungen bestätigt. Auf Grund der verschiedenen Lösungs-, Fällungs-, Adsorptions-, Resorptions- und Transformationsprozesse im Epi- und Hypolimnion unterscheidet sich die elektrische Leitfähigkeit beider Wasserkörper um maximal 0,1 mS/cm (Abb. 7-1d). Eine separate Salinitätszunahme eines der beiden Körper findet somit nicht statt.

Im März 2004 änderten sich die physikochemischen Parameter über die Wassersäule in unterschiedlich starker Form. Die Temperatur ließ die beginnende thermische Schichtung des Sees durch die schrittweise Erwärmung des Epilimnions erkennen. Unterhalb 14 m Tiefe war die Temperatur mit 15,1 °C konstant und nahm darüber schrittweise bis zur Wasseroberfläche auf 17,3 °C zu (Abb. 7-1a). Der pH-Wert zeigte die beginnende Algenblüte an, da der pH in der oberen Wassersäule bereits 9,1 und in der unteren Wassersäule 8,1 zeigte (Abb. 7-1b). Die elektrische Leitfähigkeit stieg von oben nach unten von 1,04 auf 1,1 mS/cm am Seeboden an. Das *Redox*-Potential sank von 390 mV am Seespiegel auf 366 mV am Seegrund ab.

Tägliche Westwinde zwischen Mai und Oktober, die Stärken bis 12 m/s erreichen können, initiieren interne Wellenbewegungen, die neben Advektion und Bioprozessen zu täglichen und saisonalen Variationen innerhalb der Wasserkörper und der physikalischen Parameter führen können (Imberger, 1998; Eckert et al., 2002).

7.2 Haupt-, Neben- und Spurenelemente

Für die Diskussion der Thematik werden neben Ionen-Verhältnissen auch erweiterte Equivalent-Verhältnisse angewandt. Dazu zählt der Q-Wert (Gl. 7-1), dessen Wert 1 übersteigt, insofern einem Wasser eine Ca/Mg-Cl-Sole zugemischt wird. Um diese Zumischung quantifizieren zu können, werden der Ca+Mg-Überschuss (Gl. 7-2) und der Cl-Überschuss (Gl. 7-3) verwendet. Diese sollten sich im Wert entsprechen, unterscheiden sich jedoch häufig durch analytische Unsicherheiten. Im Folgenden sind sämtliche Ionen zur Vereinfachung ohne Wertigkeiten angegeben (z.B. wird Ca^{2+} als Ca geschrieben).

$$Q = \text{Ca}^{2+} / (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-) \quad \text{Gl. 7-1}$$

$$\text{Ca+Mg-Überschuss} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-) \quad \text{Gl. 7-2}$$

$$\text{Cl-Überschuss} = \text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+) \quad \text{Gl. 7-3}$$

7.2.1 Darstellung und Charakterisierung der Wässer in Spider Diagrammen

Die Grund- und Oberflächengewässer des Beq'at Kinarot sind durch die Auflösung mariner Evaporite (Halit, Gips, Anhydrit), von Kreide, Kalksteinen, Dolomiten und Vulkaniten gekennzeichnet. Für die Fragestellung, welche dieser Komponenten für die Mineralisation der Wässer verantwortlich sind, ist die Darstellung und hydrochemische Gruppierung der Grundwässer in Form von *spider*-Diagrammen geeignet (Möller et al., einger.). Diese Form der Diagramme dient der effizienten Erfassung der Hydrochemie der Grundwässer. So werden Variationen in der Hydrochemie und Versalzung der Wässer, die durch verschiedene gelöste marine Komponenten verursacht werden, schnell erkannt. Dazu wird eine Reihe von gelösten Inhaltstoffen in willkürlicher Reihenfolge auf Meerwasser normiert (Index „sw“) dargestellt. In diesem semi-logarithmischen Diagramm repräsentiert Meerwasser den Wert 0. Alle Konzentrationen darüber entsprechen einer relativen Anreicherung, alle darunter einer Abreicherung gegenüber Meerwasser. Folgende Grundwassereigenschaften sind in Bezug auf die regionalgeologische Situation und die damit verbundenen Prozesse und Ursachen charakteristisch.

Verglichen mit Na_{sw} und Cl_{sw} sind in den meisten Wässern Ba_{sw} , Y_{sw} und die schweren Alkalien $_{\text{sw}}$, angereichert. Letztere und K gelangen durch Na-Ionenaustausch aus Tonmineralen sowie durch residuale marine Evaporationssolen in die Grundwässer. Das U_{sw} der Grundwässer streut stark. Die Ursachen liegen in der Häufigkeit und der Löslichkeit uranföhrer Minerale, die besonders in den phosphat- und bitumenreichen Lagen an der Kreide-Tertiär-Grenze (Moise et al. 2000; Kafri et al., 2002) auftreten. Der Urangehalt der Wässer aus dem Unteren Aquifer ist niedrig, da (i) kaum U-föhrer Minerale in den Aquifergesteinen auftre-

ten und (ii) Uran auf Grund des reduzierenden Milieus offensichtlich als U(IV) vorliegt und daher nur schlecht mobilisiert werden kann.

Y (stellvertretend für die Lanthaniden [REE]) ist schlecht aus Tonmineralen, Gips oder Karbonaten lösbar. Die Häufigkeit von Y und REE ist durch Adsorption an Mineraloberflächen (Johannesson et al., 1999, 2000; Möller 2002; Möller et al., 2003b) und durch die Mitfällung in Sekundärmineralen kontrolliert. Daher sind auf den Mineraloberflächen, die im Kontakt mit dem Grundwasser stehen, die Lanthaniden und Y stark angereichert.

Ba_{sw} ist hoch wenn SO_{4sw} niedrig ist und *vice versa*. Das deutet darauf hin, dass Ba stark durch die Löslichkeit von Baryt im Untergrund bestimmt wird. Die einzige Ausnahme stellt das reduzierende Wasser der Quelle Gofra dar, in dem mikrobielle Sulfatreduktion stattfindet und das daher an Baryt untersättigt ist (berechnet mit PHREEQC). Die Gl. 7-4 stellt einen möglichen Prozess der SO₄-Reduktion dar. Die anaeroben Bakterien *Desulfotomaculum* und *Desulfovibrio desulfuricans* (var. *aestuarii* bzw. var. *thermodesulfuricans*) sind tolerant gegenüber Salinität (≤ 200 g/l Cl) bzw. Temperaturen (≤ 80 °C) und reduzieren SO₄²⁻ bereits bei niedrigen Temperaturen (<96 °C) (Wallhäuser, 1965; Postgate, 1984; Mattheß, 1990).



Ca_{sw}-Sr_{sw}: Die Kalksteine im Einzugsgebiet des See Genezareth sind überwiegend biogenen Ursprungs, wohingegen Kalziumsulfate ausschließlich anorganisch ausgefällt werden. Die biogenen Karbonatminerale Aragonit und Hoch-Magnesium-Calcit sind bei Kontakt mit meteorischen Wässern metastabil (Veizer, 1969; 1978) und können in den gering löslichen Niedrig-Mg-Calcit überführt werden (Möller, 1986). Während der Bildung dieser Ca-Minerale wird Sr in unterschiedlichem Maße mitgefällt. Der Sr-Gehalt des Calcits ist wesentlich höher als der des Dolomits (Barber, 1974). Sr/Ca-Verhältnisse von Aragonit und Anhydrit entsprechen dem des Meerwassers, während die Verhältnisse in Gips und Calcit deutlich niedriger sind (Kinsman & Holland, 1969; Usdowski, 1973). Während der Umbildung von Aragonit und Hoch-Mg-Calcit zu Niedrig-Mg-Calcit wird Sr abgegeben und entweder aus dem Aquifer ausgespült oder kristallisiert zu Strontianit (SrCO₃). Daher zeigen Grundwässer, die junge (tertiäre) Kalksteine und Kreide lösen, horizontale Ca_{sw}-Sr_{sw} Trends, während Grundwässer aus älteren (mesozoischen) Karbonataquiferen durch Ca_{sw}>Sr_{sw} charakterisiert sind. Die Lösung von Anhydrit kann Ca_{sw}<Sr_{sw} bewirken.

Cl_{sw}-Br_{sw}: Verglichen mit dem molaren Cl/Br Verhältnis im Meerwasser (651), deuten die niedrigen Cl/Br Verhältnisse (169-473) der meisten Grundwässer der Region auf (i) eine Auslaugung residualer Solen aus geologischen Taschen in den Aquiferen, oder (ii) einen Zufluss von Br-reichen Niederschlägen (Cl/Br = 16-68) (Rosenthal, 1987; Herut, 1992) hin. Die Ur-

sachen für die hohen Br-Gehalte der Niederschläge sind noch ungeklärt. Wenn der Niederschlag bereits zu Zeiten des Sdom-Sees einen so hohen Br-Gehalt aufgewiesen hat, dann muss dieser und die Evaporation des Seewassers auch zu einem angereicherten Br-Gehalt in allen Grundwässern geführt haben.

$\text{Na}_{\text{sw}}\text{-Cl}_{\text{sw}}$: ein nahezu horizontaler Trend ist im Meerwasser sowie bei der Mehrheit der Wasserproben zu beobachten.

Ein ansteigender Trend von Br_{sw} zu B_{sw} ist charakteristisch für Gipslösung, da dieses Mineral häufig reich an Bor ist (Braitsch, 1971). Für den See Genezareth ist charakteristisch, dass dieser $\text{B}_{\text{sw}} > \text{Cl}_{\text{sw}}$ zeigt, wohingegen alle einmündenden Wässer durch $\text{B}_{\text{sw}} \sim \text{Cl}_{\text{sw}}$ gekennzeichnet sind. Das bedeutet, dass der See eine zusätzliche und noch nicht spezifizierte Bor-Quelle hat.

Tab. 7-1: Typisierung der Grund- und Oberflächenwässer nach deren Mineralisation und mittleren molaren Element-Verhältnissen.

Spider-Typen	B1	B2	B3	C	D	E	BBL	HL	F	MIX
Cl:SO ₄ :HCO ₃	0,6:0,04:1	8,9:0,3:1	120:2,5:1	6,4:1,5:1	31,7:0,3:1	3,8:1,9:1	1,8:0,12:1	2,8:0,2:1	2,8:0,2:1	2,7:0,2:1
Na/Cl	0,77	0,66	0,62	0,93	0,55	1,48	0,76	0,76	0,77	0,74
Na/2SO ₄	6,55	10,82	15,15	1,94	26,68	4,02	5,51	4,89	4,98	4,86
Ca/SO ₄	10,16	5,67	6,20	0,47	6,32	6,67	3,29	2,44	2,41	2,62
Cl/2SO ₄	8,52	16,33	24,36	2,09	48,79	2,71	7,24	6,46	6,48	6,54
Q	0,67	2,02	5,14	0,35	2,48	0,58	0,66	0,74	0,73	0,78
Cl-Na-K	0,81	15,15	118,01	2,82	95,60	-0,40	1,95	2,02	1,94	1,92
2Ca/Cl	1,19	0,35	0,25	0,23	0,13	2,46	0,45	0,38	0,37	0,40
2Mg/Cl	0,91	0,15	0,11	0,51	0,28	1,86	0,37	0,37	0,35	0,37
Mg/Ca	0,76	0,44	0,42	2,25	2,15	0,76	0,82	0,98	0,95	0,93
1000×Sr/Ca	2,11	9,15	9,5	15,57	31,06	5,76	5,26	5,96	6,02	5,38
1000×Sr/Cl	1,26	1,59	1,21	1,75	2,01	7,08	1,19	1,13	1,12	1,08
Mg/SO ₄	7,74	2,50	2,60	1,06	13,56	5,04	2,69	2,39	2,29	2,43
1000B/Cl	1,81	0,72	0,44	1,23	0,64	5,10	1,27	1,28	1,21	1,10
1000B/SO ₄	30,83	23,40	21,51	5,15	62,44	27,68	18,34	16,56	15,72	14,44
Cl/Br	331,48	231,98	223,74	365	181,99	688,92	290,19	291,53	291,46	307,46
Eigenschaften	HCO ₃ ^{3sw} >>Ca _{3sw} >Sr _{3sw} >SO ₄ ^{3sw}	Ca _{3sw} ≈Sr _{3sw} , Ca _{3sw} >>SO ₄ ^{3sw} , Cl _{3sw} <Br _{3sw}	Cl _{3sw} >SO ₄ ^{3sw} , Cl _{3sw} >Na _{3sw} , Br _{3sw} ~Ca _{3sw} >B _{3sw}	Ca _{3sw} <Sr _{3sw} , SO ₄ ^{3sw} >>B _{3sw} , Na _{3sw} ~Cl _{3sw} ~Br _{3sw} , K _{3sw} <<Na _{3sw} ,	Cs _{3sw} ~Rb _{3sw} ~K _{3sw} ~Na _{3sw} and Sr _{3sw} >Ca _{3sw}	Na _{3sw} >>Cl _{3sw} , Cl _{3sw} >Br _{3sw} , Ba _{3sw} ≤HCO ₃ ^{3sw} , Ca _{3sw} >>SO ₄ ^{3sw}	Na _{3sw} ≤Cl _{3sw} <Br _{3sw} , Cl _{3sw} <B _{3sw} , HCO ₃ ^{3sw} >Ca _{3sw} >SO ₄ ^{3sw} , Y _{3sw} >Cs _{3sw}			
			and mostly Ca _{3sw} ~Sr _{3sw}							

Legende: BBL: *benthic boundary layer*, Wasserschlucht unmittelbar auf dem anoxischen Seesediment, beschränkt auf den zentralen Seebereich
 HL: Hypolimnion
 EL: Epilimnion
 Periode der Stratifikation: April-Dezember,
 Subtypen BBL, HL, EL: berechnet als Daten-Durchschnitt der Proben Nov. 2002 und Nov. 2003
 MIX: Daten-Durchschnitt während der Periode der vollständigen Durchmischung: Januar-April

Im Untersuchungsgebiet sind fünf verschiedene Grundwassertypen bestimmt worden (Siebert et al., einger. b), deren Charakteristika sind in Tab. 7-1, Abb. 7-2 und Abb. 7-3 gegeben.

Typ B1: Die Grundwässer dieses Typs sind durch die molaren Verhältnisse $\text{Cl}:\text{SO}_4:\text{HCO}_3$ von 0,6:0,04:1 gekennzeichnet (Abb. 7-2a) (Tab. 7-1). Das heißt, die Lösung von Karbonaten, geringen Mengen Halit und verschwindend wenig Gips ist deren dominantes Merkmal. Die geringe Halitlösung zeigt sich auch in den molaren Verhältnissen von Na/Cl (0,66-0,92) und dem Cl -Überschuss, der bis auf D 906 (2,3-4) konstant niedrig ist (0-0,6). Diese Wässer kommen ausschließlich am westlichen und nördlichen Rand des Beq'at Kinarot vor und stammen aus den phreatischen Bereichen beider Judea Aquifere (JGA). Nur Alonei HaBashan 3 liegt im Golan und ist in den Golan-Basalten abgeteuft. Das Wasser aus Alonei HaBashan 3 deutet mit Na/Cl : 3,88 auf einen Na-Eintrag aus der Basaltverwitterung hin. Ca_{sw} ist durchgängig größer als Sr_{sw} . Die Q-Werte der Wässer liegen bis auf D 906 (0,87) im Bereich süßer Grundwässer (0,6-0,8) (Vengosh & Rosenthal, 1994).

Mit Ausnahme der Amnon Quelle im Norden und Alonei HaBashan 3, wo keine Salzwässer vorkommen, ändern sich die molaren $\text{Cl}/2\times\text{SO}_4$ und Cl/Br Verhältnisse sowie Q-Werte systematisch mit Annäherung an das Seeufer. Die Bohrung D 906 ist von allen B1-Wässern am nächsten zur Mischungszone von Süß- und aufsteigendem Salzwasser gelegen. Das Wasser aus D 906 zeigt im Herbst deutlich steigende Salzwasseranteile. Daher sind die molaren Verhältnisse Ca/SO_4 und $2\times\text{Ca}/\text{Cl}$ niedriger und der Cl -Überschuss sowie $(\text{Na}+\text{K})/(2\times(\text{Ca}+\text{Mg}))$ höher als im Frühjahr und im Vergleich zu den anderen B1-Wässern. Alle B1-Grundwässer (außer D 906 im Herbst) sind nach PHREEQC an Calcit und Dolomit gesättigt.

Typ B2: Die Grundwässer dieses Typs werden in zwei Subtypen unterteilt, die ähnliche *spider*-Muster, aber deutlich unterschiedliche Ionenverhältnisse aufweisen (Tab. 7-1). **Typ B2a** ist durch die Lösung von überwiegend Halit und untergeordnet Karbonaten und Gips charakterisiert (Abb. 7-2b). Diesem Typ gehören ausschließlich die Wässer aus Tabgha an. Mit steigenden Anteilen an aufsteigenden thermo-salinaren Wässern nimmt der Q-Wert zu: KIN 7 (1,06-1,73) – Ein Sheva (1,39-2,0) – Sartan süß (1,85-2,14) – Sartan salinar (2,39-2,48) – Barbutim (2,26-2,37). **Typ B2b** Grundwässer sind ausschließlich in Hammat Gader in der Yarmouk Schlucht zu finden und durch konstante Q-Werte von 0,5 charakterisiert. Diese Wässer laugen Halit und Karbonate sowie vernachlässigbare Mengen an Gips (Abb. 7-2c). Niedrige $\text{Cl}/2\times\text{SO}_4$ Verhältnisse (4,01) zeigen einen engen Kontakt zu den bituminösen Gesteinen des Senons und Eozäns (Mazor & Rosenthal, 1967).

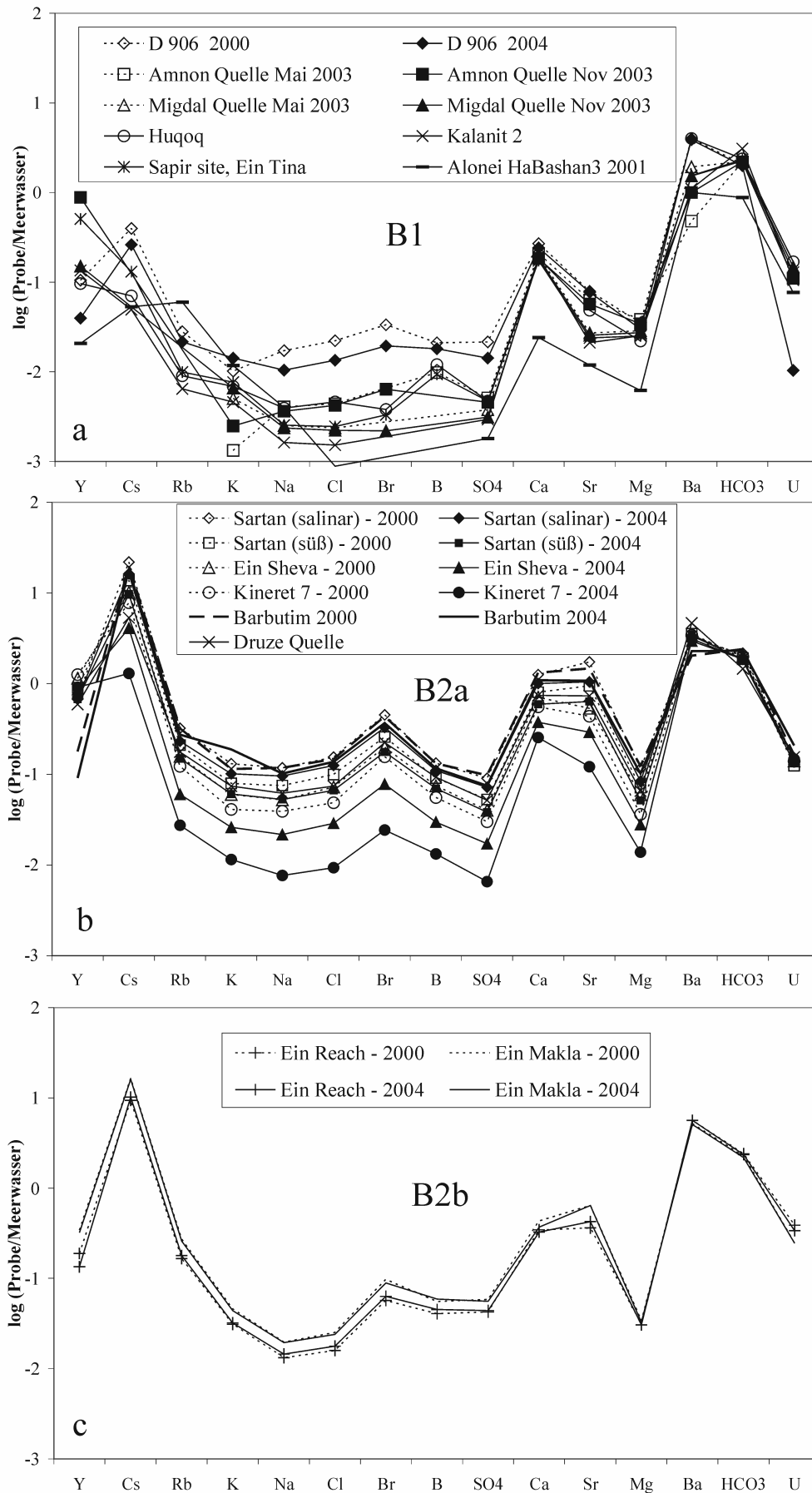


Abb. 7-2: Charakteristische Spider-Diagramme der Grundwassertypen a) B1, b) B2a und c) B2b, die sich durch unterschiedlich intensive Minerallösung unterscheiden. In Grundwässern vom Typ B1 dominiert die Karbonatlösung, in den Wässern des Typs B2 die des Halits.

Die nahezu horizontalen $Ca_{sw}-Sr_{sw}$ Trends zeigen, dass die Wässer im Kontakt mit jungen biogenen Karbonaten der Avedat Gruppe stehen, die im Einzugsgebiet von Tabgha und im Bereich der Yarmouk Schlucht (Kafri et al., 2002) sowie im Golan großflächig vorkommen (Abb. 4-21; 6-2). Die darin enthaltenen Komponenten aus Aragonit und Mg-Calcit sind metastabil im Kontakt mit meteorischen Wässern (Veizer, 1969, 1978). Nur für die Grundwässer aus KIN 7 und Ein Sheva ist durch $Ca_{sw} > Sr_{sw}$ ein höherer Anteil an Wasser aus dem Unteren JGA festzustellen (Tab. 6-3).

Die Mt. Scopus Gruppe im Yarmouk Becken gehört nach Kafri et al. (2002) der südlichen Fazies an und die darin enthaltene Phosphatmengen sind daher vergleichbar mit denen aus dem nördlichen Negev. Diese Phosphate enthalten hohe Gehalte an Uran (Nathan et al., 1979; Gill & Shiloni, 1995). Daher treten in den Hammat Gader Quellen, trotz der vorherrschenden stark reduzierenden Bedingungen (-150 bis -320 mV), erhöhte U-Konzentrationen auf.

Typ B3: Sehr hohe Salinitäten (TDS), die aus der intensiven Lösung von Halit, gefolgt von Gips und Karbonaten resultieren, sind charakteristisch für alle Grundwässer diesen Typs (Abb. 7-3a). Ca_{sw} entspricht häufig Sr_{sw} . Diese Wässer treten in Tiberias, Fuliya und Tabgha auf. Sie stammen ausschließlich aus dem Unteren JGA oder aus der Mischungszone mit dem Oberen JGA (Fuliya Quellen A und B). Die niedrigsten Salinitäten und Temperaturen (24.4-28.4°C) treten in den Quellen Fuliya A, Fuliya B und in der Bohrung KIN 5 in der Fuliya Gruppe auf. Der Typ B3 ist nicht homogen und kann nach den molaren Cl/Br und $Cl/2 \times SO_4$ Verhältnissen sowie den Q-Werten in zwei Sub-Typen unterteilt werden. Abgesehen von KIN 5 im Frühjahr, weisen die Grundwässer der Fuliya Gruppe die höchsten Na/Cl (0.66-0.79) und Cl/Br (318-341) Verhältnisse, aber die niedrigsten $Cl/2 \times SO_4$ (7-17), Ca/SO_4 (2,6-3,6) Verhältnisse und Q-Werte (1.1-7) auf. Mit Ausnahme von KIN 5 im Herbst und KIN 10b generell sind das Verhältnis $2 \times SO_4/HCO_3$ (0.4-1.9) und der Cl -Überschuss (5-23) in den Wässern von Fuliya am kleinsten. Daher hat die Halit- und Gipslösung in den Fuliya Wässern eine höhere Bedeutung als in den B3-Wässer von Tabgha und Tiberias, die durchweg Na/Cl Verhältnisse von 0,33-0,43 und Q-Werte über 6 aufweisen und damit auf die vermehrte Einbeziehung von Ca-Mg-Cl-Solen hindeuten.

Typ C Wässer (Abb. 7-3b) kommen nur in Ein Porih vor, einer Quelle südlich Tiberias, die am Übergang der Bira-Formation zum darüber liegenden Cover-Basalt entspringt. Das Wasser ist durch einen stetigen Anstieg von K_{sw} zu Sr_{sw} charakterisiert. Das Wasser ist stark an Kalium abgereichert. Die molaren Na/K Verhältnisse sind mit 228-259 typisch für basaltische Grundwässer aus dem Cover-Basalt mit $Na/K = 234$ (Rosenthal, pers. Komm.).

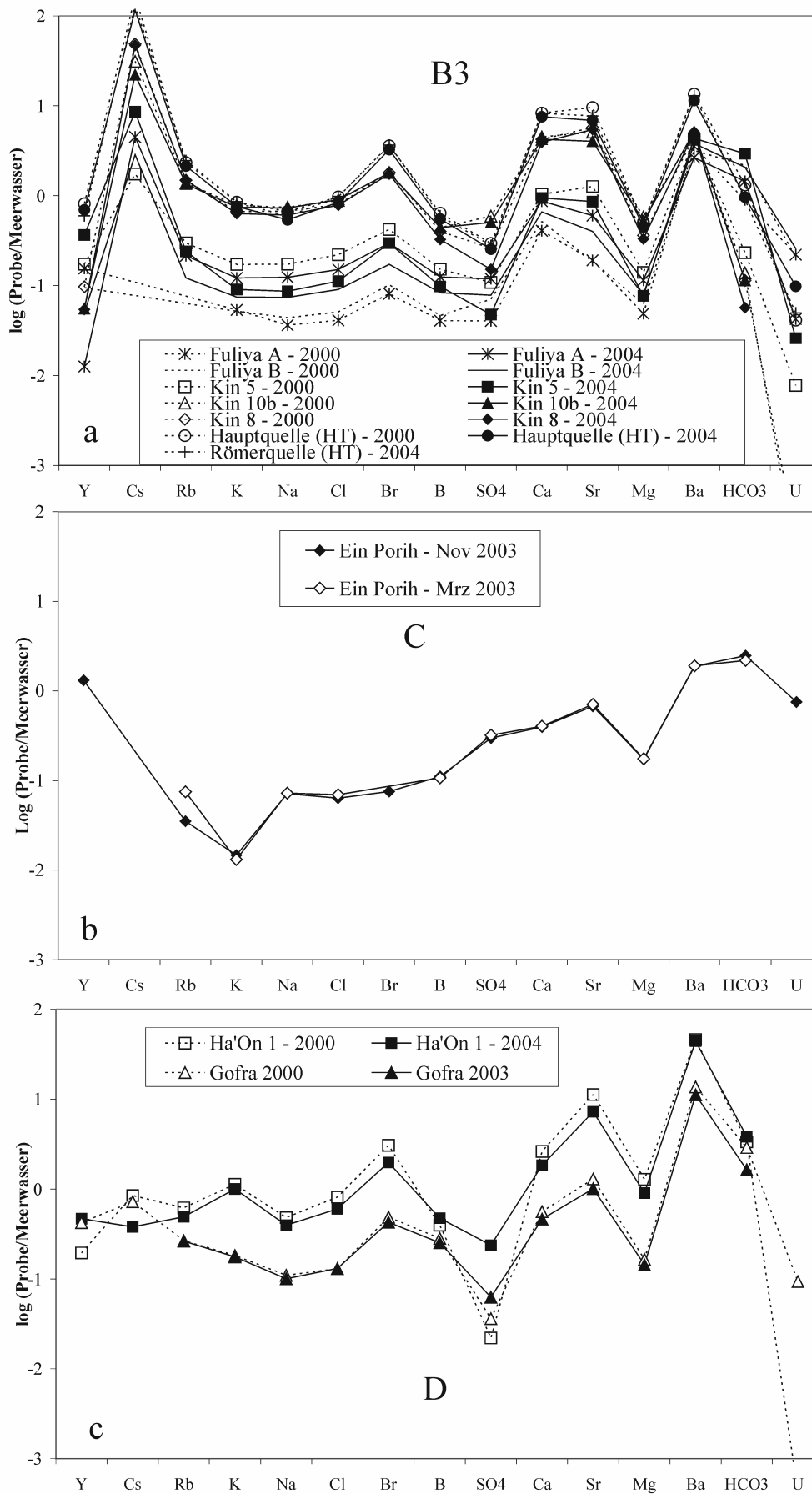
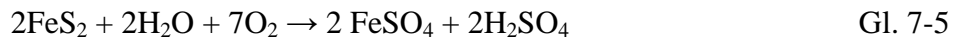


Abb. 7-3: Spider-Diagramme der Grundwässertypen von a) Typ B3, thermo-salinare Wässer mit einer hohen Halitfracht, b) Typ C, gekennzeichnet durch die Lösung basaltischer Minerale und c) Typ D, nur in der östlichen Grabenflanke auftretende Derivate primärer Evaporationssohlen.

Die niedrigen Q-Werte (0,35) zeigen, dass die Karbonat- und Gipslösung eine untergeordnete Rolle spielt. Die Quellen haben die niedrigsten Ion/SO₄ Verhältnisse aller Grundwässer und besonders die molaren Ca/SO₄- (0,47) und 1000B/SO₄ Verhältnisse (5,15) deuten auf die Oxidation von Sulfiden wie Pyrit aus den Basalten und der Bira Formation hin (Gl. 7-5).



Die dabei entstehende freie Säure erleichtert die Minerallösung. Diese fördert die Basaltverwitterung und die Alteration und Umwandlung von Mineralen wie Forsterit, Diopsid und Augit in beispielsweise Nareiche Plagioklase und Calcit. Daraus resultieren durch die Mg-Abgabe hohe Mg/Ca Verhältnisse von 2,25. Calcitische Porenbeläge und stark alterierte Ca-Pyroxene sind in den Cover-Basalten nachweisbar (Abb. 7-4).

Sr/Ca Verhältnisse kleiner 0,012 sind typisch für mafische Gesteine (Rössler & Langer, 1972), wobei Ein Porih Wässer (0,015) möglicherweise zusätzlich Sr aus der unterlagernden Bira Formation mit eingeschalteten Fajjas-Tuffen erhalten. Cl/Br Verhältnisse von 365 sind typisch für Grundwässer ohne Beeinflussung durch Salinar (Typ B1). Die Ein Porih Grundwässer haben neben den Quellen von Hammat Gader (Typ B2b) die höchsten U_{sw}-Gehalte. Die Wässer der Quelle sind extrem durch antropogene Beeinflussung aus der Landwirtschaft gekennzeichnet. Nitrat-Gehalte von 186 mg/l weisen auf mineralische Dünger wie Natronsalpeter (NaNO₃) oder Gülle hin (DVWK, 1993; 1996).

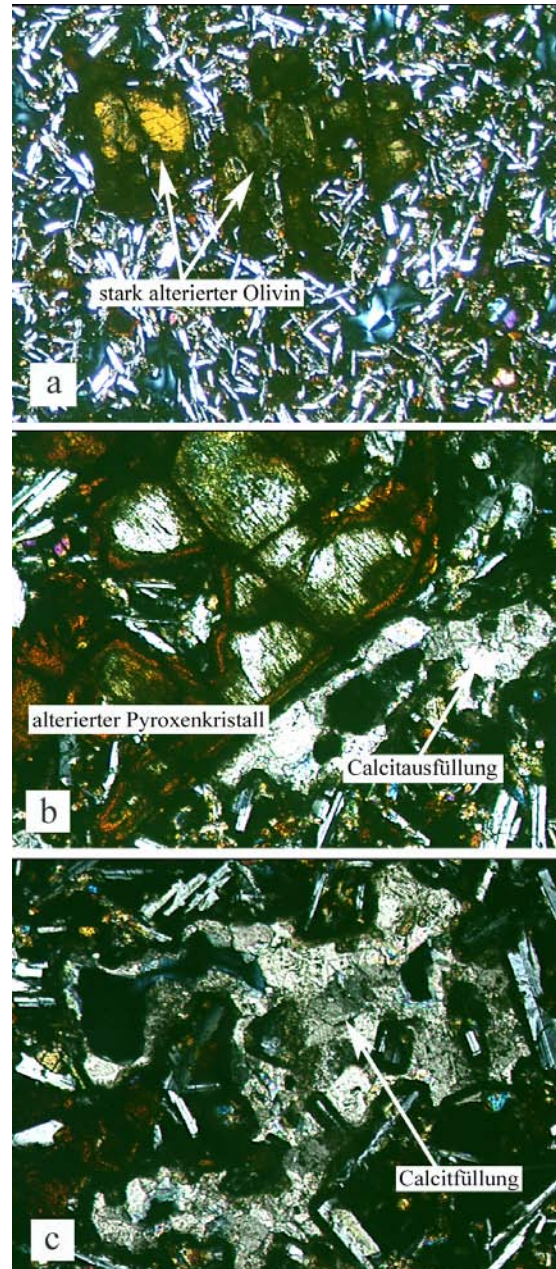


Abb. 7-4: Dünnschliff-Aufnahmen des Cover-Basaltes (gekr. Nic). Das Gestein weist in einer glasarmen Matrix aus überwiegend idiomorphen Plagioklasen, opaken Phasen und Apatit: a) alterierte Olivine und b) Klinopyroxene (überwiegend Augite und Diopside) als porphyrische Einsprenglinge sowie c) Calcit als Hohraumfüllungen auf. (Vergr. jeweils 5 mal)

Typ D Wässer mit $\text{Cl}:\text{SO}_4:\text{HCO}_3$ von 32:0.3:1 sind nur aus Ha'On 1 und Gofra bekannt (Abb. 7-3c). Sie unterscheiden sich grundsätzlich von den anderen Grundwässern durch $\text{Cs}_{\text{sw}} \sim \text{Rb}_{\text{sw}} \sim \text{K}_{\text{sw}} \sim \text{Na}_{\text{sw}}$ und $\text{Sr}_{\text{sw}} > \text{Ca}_{\text{sw}}$. Die Abwesenheit der schweren Alkalien (Rb, Cs und K) ist charakteristisch für diesen Grundwassertyp. Dies schließt die (i) Laugung von Ton-Mineralen aus und (ii) kennzeichnet sie als Derivate von primären Evaporationssohlen. Im Vergleich zum Herbst sind die $\text{Cl}/2 \times \text{SO}_4$ und Ca/SO_4 Verhältnisse im Frühjahr niedriger, während alle anderen Verhältnisse nur insignifikant schwanken. Besonders in den Wässern von Ha'On 1 deuten die, mit den Tiberias Quellen identischen, Na/Cl Verhältnisse (0,51-0,57) und der ebenfalls identische Cl -Überschuss (133-208) auf eine residuale Evaporations-Sole hin. Gofra Wässer zeigen dagegen etwas höhere Na/Cl Verhältnisse (0,66-0,73), aber viel niedrigere Cl -Überschüsse von 18-23. Die hohen Mg/Ca Verhältnisse von 1,5-2,54 zeigen, dass nur wenig Mg durch Dolomitisierung (Gl. 7-1) aus den Wässern entfernt wurde. Ca_{sw} ist niedrig und nahezu gleich mit $\text{HCO}_{3\text{sw}}$.

Neben der Mt. Scopus Gruppe (in der östlichen Grabenflanke) sind auch die oligozänen Glaukonite entlang des Ostufers (Abb. 4-21) und besonders im Einzugsgebiet der Gofra Quelle Bor-Lieferanten (Wedepohl, 1978), weshalb die Typ D Wässer die höchsten B/SO_4 Verhältnisse von 62,44 und die steilsten Trends von B_{sw} zu $\text{SO}_{4\text{sw}}$ zeigen. Die stark reduzierenden Bedingungen der Wässer fördern die bakterielle SO_4 -Reduktion (Gl. 7-4) und die daraus resultierende Baryt-Untersättigung. In diesem Fall ist Baryt nicht länger die limitierende Phase und daher sind erhöhte Ba-Gehalte im Wasser möglich.

Typ E repräsentiert den Oberflächenabfluss inklusive aller in den See Genezareth mündenden Wasserläufe (Abb. 7-5). Die Flüsse zeigen ähnliche Trends mit $\text{Na}_{\text{sw}} \gg \text{Cl}_{\text{sw}}$, $\text{Cl}_{\text{sw}} \geq \text{Br}_{\text{sw}}$ und $\text{Ba}_{\text{sw}} \leq \text{HCO}_{3\text{sw}}$. Die Wässer sind durch die Auflösung von Calcit und wenig Gips ($\text{Ca}_{\text{sw}} \gg \text{SO}_{4\text{sw}}$) sowie die Abwesenheit von Halit ($\text{Cl}:\text{SO}_4:\text{HCO}_3$ of 0.2:0.05:1) gekennzeichnet. Die Flüsse, welche in den basaltischen Golan-Höhen entspringen (Meshushim, Daliyyot und Yehudiya) sind durch Mg/Ca Verhältnisse von 1-1,14 gekennzeichnet. Der Jordan, dessen Quellen aus den jurassischen Karbonaten des Hermon Massiv hervortreten, ist dagegen durch Mg/Ca Verhältnisse von 0,22-0,31 charakterisiert.

Typ F: umfasst das Wasser des See Genezareth und dessen saisonale Variationen (Abb. 7-5). Dieser Typ ist gekennzeichnet durch: $\text{Na}_{\text{sw}} \leq \text{Cl}_{\text{sw}} < \text{Br}_{\text{sw}}$; $\text{Cl}_{\text{sw}} < \text{B}_{\text{sw}}$; $\text{HCO}_{3\text{sw}} > \text{Ca}_{\text{sw}} > \text{SO}_{4\text{sw}}$; $\text{Y}_{\text{sw}} > \text{Cs}_{\text{sw}}$ und einen konsequent abfallenden Trend von Cs_{sw} zu Na_{sw} . Bemerkenswert ist, dass Cl_{sw} kleiner ist als B_{sw} , obwohl sämtliche Flüsse und die meisten zutretenden Grundwässer $\text{Cl}_{\text{sw}} > \text{B}_{\text{sw}}$ aufweisen. Nur die Amnon Quelle im Norden (Typ B1) und die Gofra Quelle

(Typ D) zeigen $Cl_{sw} < B_{sw}$. Das bedeutet, dass das notwendige Bor nur durch die unspezifizierten Grundwasserzutritte entlang des Ufers und am Seeboden in den See eingetragen werden kann. Die $Cl:SO_4:HCO_3$ Verhältnisse ändern sich von 1.8:0.12:1 am Boden zu 2.8:0.2:1 im oberen Hypo- und dem Epilimnion. Das ist das Resultat der SO_4 -Reduktion im Hypolimnion, der Auflösung von äolisch eingetragenen Gips oder Anhydrit und der Fällung von Calcit im Epilimnion.

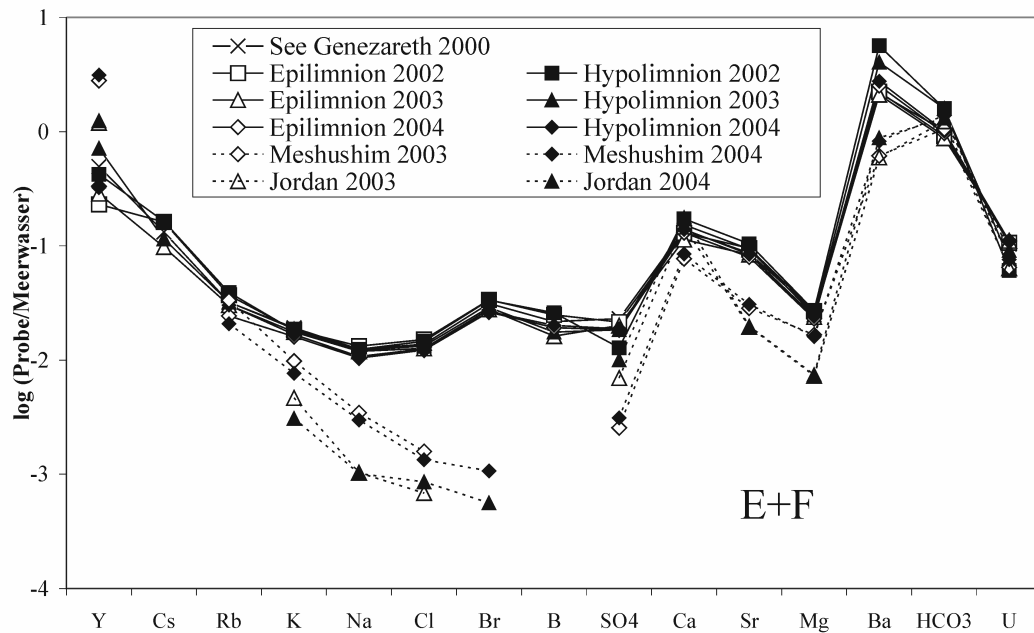


Abb. 7-5: Spider-Diagramme der Oberflächenwassertypen E und F. Da die Flüsse (Typ E) den Hauptanteil des Seewassers (Typ F) erbringen, sind die Muster beider Gruppen einander ähnlich. Der Zustrom von salinaren Grundwässern in den See drückt sich in der deutlichen Anreicherung von Na, Cl, Br, SO_4 gegenüber den Wässern vom Typ E aus.

7.2.2 Cl vs. Br und Cl/Br vs. TDS

7.2.2.1 Grundwasser

Die Cl/Br-Verhältnisse zeigen vier verschiedene lineare Korrelationen, die zugleich im Wesentlichen die Quellgruppen von Tabgha, Fuliya, Tiberias und Hammat Gader voneinander separieren (Abb. 7-6). Lineare Beziehungen, konservativer Elemente wie Br vs. Cl, mit einem gemeinsamen Ursprung, deuten für die Quellgruppen auf unterschiedliche saline Endglieder hin. Nur in Hammat Gader (Typ B2b) deuten die niedrigen Chloriditäten (<460 mg/l), aber zugleich kleinen Cl/Br Verhältnisse von 176, auf eine Brom-Quelle in der Mt. Scopus- und Avedat Gruppe hin. Die Verhältnisse der Gofra und Ha'On 1 Grundwässer (Typ D) entsprechen denen aus den Tiberias Quellen. Sie zeigen mit 158-198 die niedrigsten molaren Cl/Br Verhältnisse und deuten auf ein gemeinsames salinares Endglied hin, welches die für residuale, marine Solen typischen niedrigen Cl/Br Verhältnisse zeigt. Trotz der Abnahme der Konzentrationen im Frühjahr, gegenüber dem Herbst, bleiben die Verhältnisse gleich. Nur Ha'On 1 weist im Herbst (172) ein kleineres Verhältnis als im Frühjahr (197) auf (Abb. 7-7).

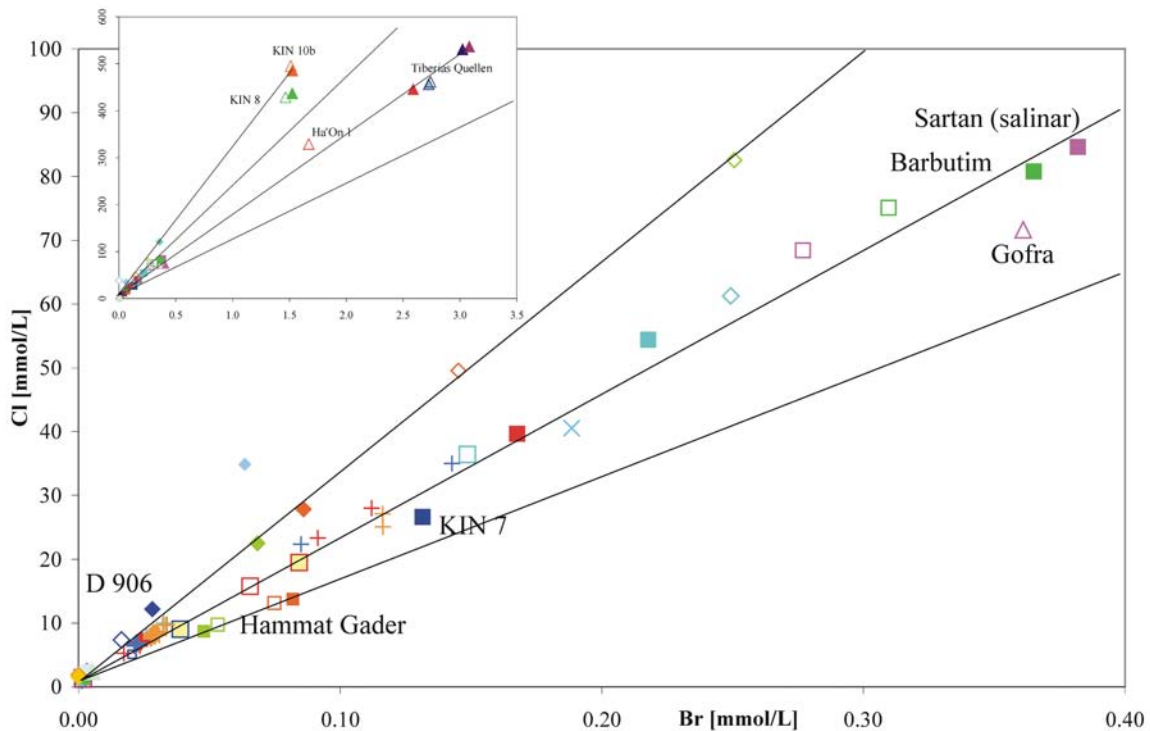


Abb. 7-6: Die molaren Cl- vs. Br-Gehalte der Wässer zeigen 4 lineare Korrelationen an, welche die Wässer von Tiberias/Ha'On, Fuliya, Tabgha und Hammat Gader voneinander separieren. Die Legende zu dieser und der folgenden Abbildungen bis zum Ende des Kapitels 7-3 ist in Anhang G gegeben.

Für die Tabgha Gruppe ist generell festzustellen, dass die Wässer aus dem Oberen Aquifer niedrigere Cl/Br Verhältnisse (202-247) aufweisen als die Wässer aus dem Unteren Aquifer

(KIN 8 = 290) (Abb. 7-7). Damit ist KIN 8 der Fuliya Bohrung KIN 10b ähnlich und deutet für diese beiden Wässer auf eine ähnliche „Ur-Sole“ hin. Die Anreicherung an Br im Oberen Aquifer ist höchst unwahrscheinlich an Br reiche Einschaltungen, sondern eher an den Niederschlag gebunden. Die Konzentrationen aller Tabgha Wässer nehmen im Frühjahr deutlich ab, während die Cl/Br Verhältnisse gleich bleiben oder leicht (KIN 7, KIN 8, Barbutim und Quelle Sartan salinar) zunehmen. Das verweist auf einen höheren Anteil süßer Neubildungskomponenten mit hohen Cl/Br Verhältnissen (Kalanit 2 = 645 und Huqoq = 802).

Die größten Cl/Br Verhältnisse der salinaren Quellgruppen treten in den Wässern der Fuliya Gruppe auf (durchschnittlich 321). Im Gegensatz zu Tabgha, Tiberias und den landseitigen Fuliya Wässern, zeigen die beiden *off-shore* Quellen Fuliya A und B im Frühjahr auf Grund des höheren Anteils an salinarem Wasser aus dem Unteren Aquifer, bei gleich bleibenden Verhältnissen höhere Cl- und Br-Konzentrationen (Abb. 7-6). KIN 10b und D 906 weisen im Frühjahr höhere Cl/Br Verhältnisse auf, ein Resultat der Neubildungswässer. Nur KIN 5 sticht durch deutlich kleinere Verhältnisse im Frühjahr (246) gegenüber den Herbstwerten (339) heraus (Abb. 7-7).

Generell ist festzustellen, Cl und Br in den Grundwässern variieren saisonal und sind deutlich

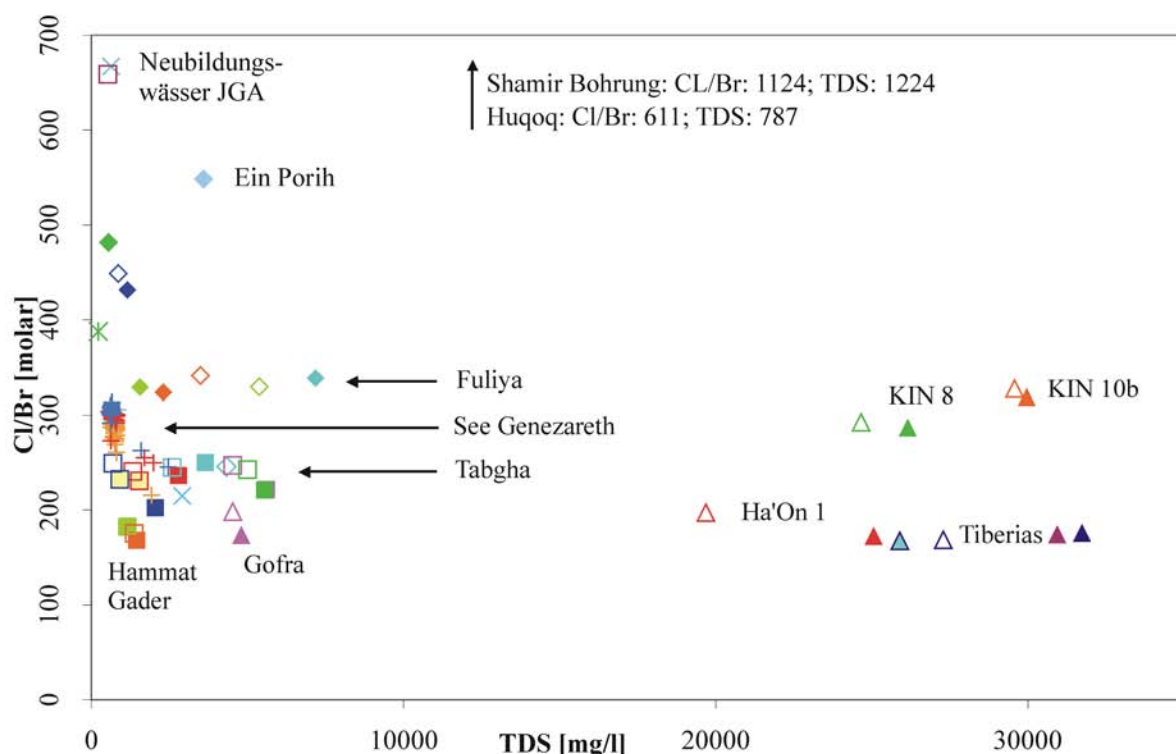


Abb. 7-7: Die molaren Cl/Br Verhältnisse in Kombination mit der Gesamtmineralisation (TDS) der Wässer verdeutlichen deren saisonale Variationen. Der See Genezareth ist in Hinsicht auf dessen Cl/Br Verhältnis zwischen dem Typus Fuliya und Tabgha/Tiberias/Ha'On eingeklammert.

an die Neubildung gekoppelt. Die jeweiligen Cl/Br Verhältnisse sind relativ konstant, steigen aber als Reaktion auf die intensiven winterlichen Neubildungen leicht an. Die Niederschläge sind durch atmosphärisch transportiertes Material (Davis et al., 1998), und in Israel besonders, reich an Br. Niederschlagsanalysen aus dem Golan und dem Galilee weisen Cl/Br Verhältnisse von 4,5-16,5 auf (Herut, 1992). Die Verhältnisse variieren jedoch räumlich (Rosenthal, 1987) und möglicherweise auch temporär durch unterschiedliche Wind- und Wolkensysteme sowie Höhenlagen. Dadurch ist der Niederschlag in den Höhenlagen des Oberen Galilee und Golan gegenüber dem Unteren Galilee an Br angereichert. Die Konsequenz ist, dass die Neubildungswässer in Fuliya von Beginn an ein höheres Cl/Br Verhältnis aufweisen als in Tabgha. Dennoch haben alle Süßwässer der Region (z.B. Huqoq, Kalanit 2, Ein Porih) Cl/Br Verhältnisse von 584-802 (Abb. 7-7). Diese Werte entsprechen etwa dem des Meerwassers (651) oder liegen darüber, was für eine zusätzliche Auflösung von Halit in den Aquifergesteinen oder für eine Mischung mit Solen spricht.

7.2.2.2 See Genezareth

Probenprofile innerhalb des Sees haben zum besseren räumlichen Verständnis häufig Namen von markanten Lokationen am oder im See erhalten. Daher gibt es unter anderem einen Probenpunkt Barbutim, womit die Bohrung gemeint ist. Das Seeprofil, direkt darüber, heißt ebenfalls „Barbutim“, wird aber durch die Führungsstriche als Seeprofil markiert. Im Folgenden sind alle Seeprofile in „ „ gesetzt. Die Cl/Br Verhältnisse im See Genezareth sind von 285 (2002) über 300 (2003) auf 305 in 2004 angestiegen (Abb. 7-8). Dieser Trend ist in dieser Periode eine Folge der intensiven Niederschläge in den Wintern 02/03 und 03/04 und der damit verbundenen Wiederauffüllung des Sees durch die Oberflächenabflüsse und Grundwässer. Allein die Schüttung des Jordans betrug im hydrologischen Jahr 2002/03 mit $774 \times 10^6 \text{ m}^3$ ca. 185% des 16-jährigen Mittels (Berger, pers. Komm.).

Die mittleren Cl/Br Verhältnisse des Jordans betragen 370 und die der kleineren Oberflächenzuflüsse >521 (Abb. 7-7). Das durchweg niedrigere Cl/Br Verhältnis des Seewassers ist demnach die Folge der salinaren Zutritte in den See. Nishri et al. (1999) gehen davon aus, dass die unspezifizierten Zutritte mit $\text{Cl/Br}_w > 302$ charakterisiert sind. Dies basiert auf der Annahme, dass das Cl/Br Verhältnis des Sees seit der Implementierung des SDC von 1964 bis 1995 konsequent von 286 auf 302 gestiegen ist. Sandler et al. (1993) bestimmten jedoch Anfang der 1990iger Jahre $\text{Cl/Br} = 329$ und Kolodny et al. (1999) maßen im Seewasser Ende der 1990iger $\text{Cl/Br} = 343$ (Abb. 7-9). Die heutigen Verhältnisse liegen weit darunter und entsprechen denen in den 1960iger Jahren.

Eine Kombination zweier Wassertypen (90% Fuliya und 10% Tiberias) kann nach Dror et al. (1999) das Cl/Br Verhältnis des Sees erklären, jedoch liefern die Quellen auf Grund der geringen Schüttungsmengen der beiden Quellgruppen (Klein-BenDavid et al., 2005) zu wenig Br. Die Grundwässer von Tabgha haben wie Tiberias kleinere Cl/Br Verhältnisse als der See (Abb. 7-7). Da diese Quellgruppe die höchsten Ergiebigkeiten im Beq'at Kinarot hat (Klein-BenDavid et al., 2005), ist anzunehmen, dass sie einen signifikanten Anteil der un-spezifizierten Wasser ausmacht, die letztlich das niedrige Cl/Br Verhältnis im See erzeugen. Das zeigt beispielsweise das nahe dem Arteser Barbutim gelegene Profil „Barbutim“. Hier hat die Wassersäule zum Seeboden hin deutlich kleinere Cl/Br Verhältnisse (215-250), die denen der Tabgha Wässer entsprechen (Abb. 7-7; 7-8). In 2002 schwankten die Verhältnisse innerhalb der Wassersäule bei sämtlichen Profilen. Bemerkenswert ist, dass die bodennächsten Probenpunkte auf einen Wert von 290 zustrebten, was dem Verhältnis des Porenwassers im Kern Fuliya (Dror et al.,

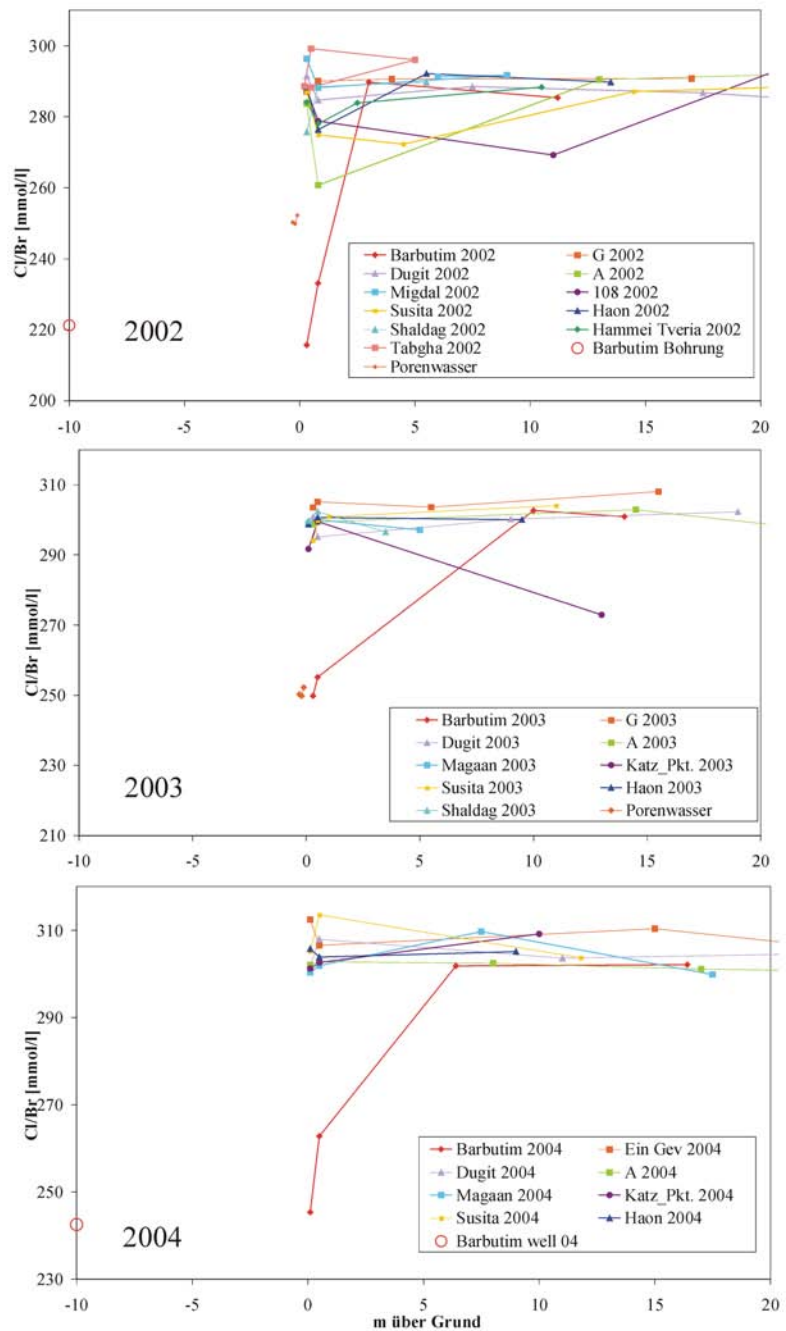


Abb. 7-8: Molare Cl/Br Verhältnisse der unteren Wassersäule (bis 20 m über Grund) des See Genezareth. Variationen entstehen durch unterschiedliche Zutritte (Barbutim) und Neubildungsereignisse. Letztere führten zu einem Anstieg des Cl/Br-Verhältnis von 2002 zu 2004.

1999) entspricht. In 2003 und 2004 waren die Variationen insignifikant und die Bodenwässer zeigten Cl/Br ~ 300 (Abb. 7-8).

7.2.2.3 Porenwässer

Die Porenwässer des Sees weisen lokal sehr unterschiedliche Cl- und Br-Gehalte sowie Cl/Br Verhältnisse auf. Stiller (1994) zeigt, dass die Chloridität der Porenwässer mit der Tiefe stetig zunimmt. Bereits in 0,5 m Tiefe beträgt der Cl-Gehalt >500 mg/l, ein Wert, der im Seewasser auch vor der Installation des SDC nie erreicht wurde und steigt in 4,5 m Tiefe auf 2-3,9 g/l. Das deutet auf einen anstehenden Salzwasserspiegel im Untergrund des Sees hin, dessen Oberfläche heterogen ist (Goldman et al, 2004). Die Cl/Br Verhältnisse der flachsten Porenwässer schwanken regional deutlich (196-230) und nehmen mit der Tiefe auf 125-137 ab (Stiller, 1994). Dror et al. (1999) zeigen anhand von vier Bohrungen in unmittelbarer Nähe des Ufers vor Tiberias, Fuliya, Tabgha sowie vor Ein Tina (Sapir Site), dass die molaren Cl/Br Verhältnisse in einigen cm Sedimenttiefe mit 180, 270, 202, bzw. 270 denen der dort austretenden Wässer entsprechen. Porenwasseranalysen aus einem Sedimentkern (abgeteuft im NW des Sees) zeigen Cl/Br Verhältnisse von 250 (in den oberen 30 cm). Dieses Verhältnis entspricht dem Wertebereich in Tabgha (Abb. 7-7). Betrachtet man den gesamten See, so sind sehr heterogene Cl/Br Verhältnisse der Porenwässer zu beobachten, die innerhalb des Grabens *sensu stricto* mit 124-185 (Dror et al., 1999) sehr niedrig und vergleichbar mit denen in Tiberias und Ha'On 1 sind.

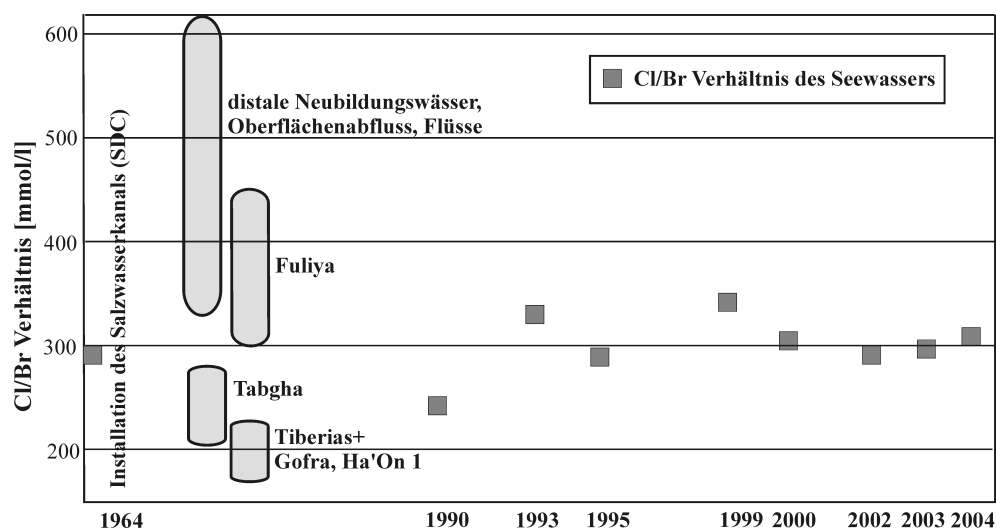


Abb. 7-9: Veränderung des Cl/Br Verhältnisses im Seewasser seit 1964. Zusätzlich sind die Spannen der Cl/Br Verhältnisse der Quellgruppen dargestellt.

Das bedeutet, dass Porenwasser außerhalb des Grabens *sensu stricto* die chemischen Charakteristika der salinaren Endglieder der jeweils angeschlossenen Quellgruppen repräsentieren und innerhalb des Grabens einer Sole mit Cl/Br von 124 bis 185 entstammen.

7.2.3 B vs. Cl und B vs. SO₄

7.2.3.1 Grundwasser

Die Darstellungen von B vs. Cl und B vs. SO₄ (Abb. 7-10, Abb. 7-11) zeigen lineare Zusammenhänge zwischen Wässern mit niedrigen bis intermediären Chloriditäten. Bei denen mit hohen Cl-Gehalten verschwinden diese Korrelationen. Die Abbildungen zeigen, dass die salinaren Endglieder reich an Bor sind. Verschiedene B-Quellen sind möglich: (i) die Auslaugung von Basalten, glaukonitischen En Gev Sanden (Wedepohl, 1978) und Evaporiten durch meteorische Wässer, (ii) residuale Evaporationssolen, (iii) die Auflösung von äolischen Gipsen, die aus Gebieten (Unteres Jordantal und Totes Meer) mit unkonsolidierten Lisan Sedimenten herangeweht werden (Ganor et al., 2000), (iv) die Auswaschung der Böden des Hula-tals, dessen Böden gipsreich sind (Markel, 1998), und (v) der atmosphärische Eintrag über den Niederschlag, der in Israel gelöste Evaporite mitführt (Nativ et al., 1997; Al-Momani,

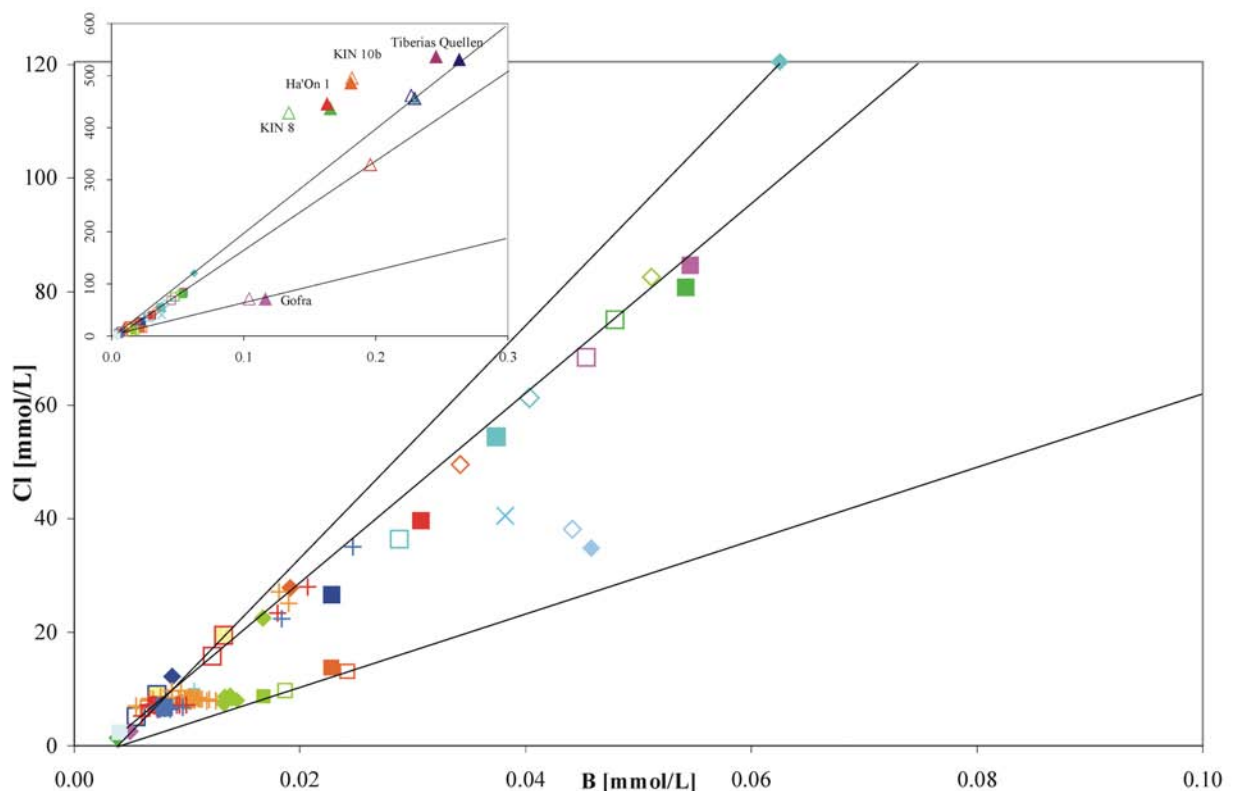


Abb. 7-10: Molare Gehalte an B und Cl der untersuchten Wässer. Die östliche Grabenflanke weist Wässer mit deutlich höheren B/Cl Verhältnissen auf, ein Trend der auch im See Genezareth zu beobachten ist.

2003). Gips ist an Bor angereichert (Faber et al., 2004). Aus dem Germanischen Zechstein sind Gipse und Anhydrite mit bis zu 200 µg/g B bekannt, was einen 1000B/SO₄ Verhältnis von 14-140 entspricht (Braitsch, 1971).

Die Grundwässer aus Gofra zeigen hohe molare 1000B/Cl Verhältnisse (1.45-1.64) bei

niedrigen Chloriditäten (Abb. 7-10). Hier wird das B höchstwahrscheinlich durch infiltrierende Niederschläge aus alterierten Basalten und den glaukonitischen En Gev-Sanden ausgewaschen. Die molaren $1000B/SO_4$ Verhältnisse der Gofra Quellen (59-114) und des Artesers Ha'On 1 (262) sind deutlich höher als die der übrigen Grund- und Oberflächenwässer (<37) (Abb. 7-11). Einige der süßen Grundwässer ($Cl < 89$ mg/l) aus dem NW des Sees (Huqoq, Ein Tina und Amnon Quelle) zeigen ebenfalls hohe B/Cl und B/ SO_4 Verhältnisse und B-Gehalte von 4-5 μ g/l. Das deutet auf eine Hintergrundkonzentration hin, die durch die Auslaugung des Bors aus anstehenden oberkretazischen oder erdgeschichtlich jüngeren Gesteinen resultiert. Süßwässer aus distalen Bereichen des Unteren Aquifers haben B-Gehalte unterhalb der analytischen Nachweisgrenze. Im Gegensatz dazu weisen die durch aufsteigende Solen beeinflussten Grundwässer der westlichen Flanke und aus Ha'On 1 $1000B/Cl$ Verhältnisse auf, die mit 0,31-0,74 nahe dem des Meerwassers (0,69) liegen. Alle hoch salinaren Wässer (Typ B3 und Ha'On 1) zeigen $1000B/Cl$ Verhältnisse (0,3-0,5), die niedriger sind als im Meerwasser, aber dem des Toten Meeres (0,4) entsprechen. Das zeigt, dass Salze nicht die einzigen Bor-Lieferanten sind.

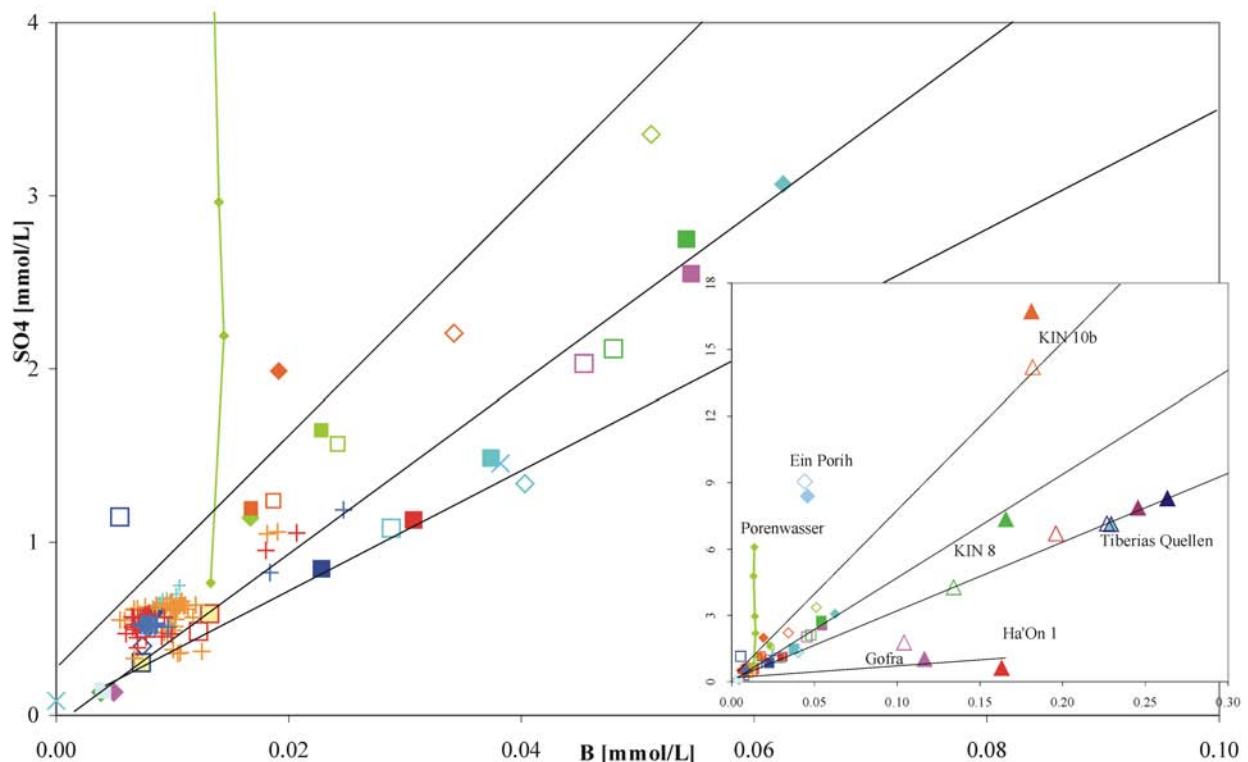


Abb. 7-11: Molare Gehalte an B und SO_4 in den Wässern des Beckens. Wie in Abb. 7-9 zeigt sich die Separation der östlichen Wässer. Das Porenwasser weist deutlich kleinere B/ SO_4 Verhältnisse auf als die meisten Grundwässer. Eine Ähnlichkeit mit Ein Porih, deren Wasser das Bor nicht aus Sulfaten, sondern aus der Basaltverwitterung erhält, ist zu beobachten.

Die B/Cl Verhältnisse in den Grundwässern der Tabgha Gruppe sinken durch den ansteigenden Anteil an Süßwasser vom Herbst zum Frühjahr. Vernachlässigbare Veränderungen der

Cl- und B-Gehalte sind charakteristisch für KIN 8. Die größten Änderungen sind in KIN 7, dem Wasser mit der besten Qualität in Tabgha, zu beobachten. Im Frühjahr zeigen die Wässer von KIN 5 und D 906 (Fuliya Gruppe, Oberer Aquifer) sinkende B- und Cl-Gehalte, aber steigende B/Cl Verhältnisse. Zur gleichen Zeit tritt in den *off-shore* Quellen Fuliya A und B hoch salinates und an B angereichertes Wasser aus dem Unteren Aquifer aus. Die B- und Cl-Konzentrationen in der Bohrung KIN 10b sind über das ganze Jahr hinweg konstant.

Am Ostufer variiert der Cl- und B-Gehalt in Ha'On 1, während in Gofra der Cl-Gehalt statisch ist und sich nur der B-Gehalt ändert. Das deutet in Gofra auf eine andere B-Quelle als Evaporite, insbesondere auf die Glaukonite des Einzugsgebietes, hin. Die Grundwässer aus Ha'On 1 und der Tiberias Gruppe sind im Frühjahr geringer salinar als im Herbst, während das B/Cl Verhältnis nur leicht ansteigt. Auf Grund der Laugung der Mt. Scopus Gruppe und der enthaltenen Phosphate sind die größten und linear korrelierenden 1000B/Cl Verhältnisse (1,8) in Hammat Gader anzutreffen. Dagegen sind deren 1000B/SO₄ Verhältnisse mit 14,6 sehr klein (Tab. 7-1). Ein Porih weist ebenfalls hohe 1000B/Cl Verhältnisse (1,2) bei den zugleich kleinsten 1000B/SO₄ Verhältnissen (5,2) auf. Möglicherweise sind die Gesteine der Bira Formation mit den Einschaltungen aus Salzen und organischem Material (Eyal, 1984) die B-Lieferanten.

7.2.3.2 See Genezareth

Im See Genezareth schwanken die 1000B/Cl Verhältnisse zwischen 1,1 und 1,4 (Abb. 7-10). In den meisten Probenprofilen ändert sich weder B noch Cl signifikant innerhalb der Wassersäule. Weder die Neubildungswässer noch die Flüsse (Jordan) bringen B in signifikanten Mengen in das Grund- oder Seewasser ein. Entsprechend sind die Proben aus der Nähe der Jordanmündung die mit den niedrigsten B- und Cl-Konzentrationen und B/Cl Verhältnissen. Dagegen weist der Probenpunkt „Barbutim“ durch die Mischung des Seewassers mit dem B-reichen salinaren Wasser deutlich höhere B- und Cl-Gehalte, aber niedrigere B/Cl Verhältnisse als die meisten anderen Seeprofile auf. Am Probenpunkt „Dugit“, entlang der östlichen Grabenrandstörung gelegen, zeigen die bodennächsten Proben im Herbst niedrigere B/Cl und B/SO₄ Verhältnisse als der Rest des Sees und sind ähnlich abgereichert an B wie die Proben vor der Jordanmündung. Ein systematischer Verlauf der B/Cl oder B/SO₄ Verhältnisse ist in der Wassersäule nicht zu erkennen. Betrachtet man den See als Gesamtes, so streuen die B/Cl und B/SO₄ Verhältnisse in 2002 am weitesten. Die B/SO₄ Verhältnisse sind im See Genezareth generell klein, aber während der Stratifikation im Epilimnion kleiner als im Hypolimnion. Die Gründe dafür sind (i) ein äolischer Eintrag von Gips und (ii) bakterielle SO₄-Reduktion im Hypolimnion. Daher sind im Benthos des Hypolimnions die größten

1000B/SO₄ Verhältnisse (20-35) zu messen. Während das Hypolimnion im Frühjahr etwa 0,5 mmol/l SO₄ aufweist, sind es im Spätherbst nur noch etwa 0,2 mmol/l. Stöchiometrisch entspricht diese Abnahme der Zunahme an sulfidisch gebundenem Schwefel (0 auf 0,28 mmol/l) im selben Zeitraum (Hadas & Pinkas, 1992). Serruya (1978) und Nishri & Koren (1993) schätzen die Fläche der Zone, in der Sulfidfällung (hauptsächlich als FeS) stattfindet, auf ca. 90 km². Die Sedimentationsrate wird nach den Autoren auf etwa $1,4 \pm 0,4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (entspricht etwa $880 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$) geschätzt. „Barbutim“ Profile in der Nähe des Artesers (Typ B2a) zeigen mit Annäherung an den Boden ganzjährig die niedrigsten B/Cl Verhältnisse, aber erhöhte B-Gehalte und B/SO₄ Verhältnisse.

7.2.3.3 Porenwasser

Porenwasseranalysen (Jan. 2004) zeigen, dass die SO₄⁻ (0,8 auf 6,2 mmol/l) und Cl⁻ (7,3 auf 8,9 mmol/l) Konzentrationen mit der Teufe im Sediment zunehmen. Die Anwesenheit von SO₄ im gesamten Bohrkern zeigt, dass der Bohrkern im Sediment des Epilimnions abgeteuft wurde. Denn gerade im Winter ist unter der obersten Sedimentschicht (2 cm) des Hypolimnions kein SO₄ nachweisbar (Hadas & Pinkas, 1992). Anders als SO₄ und Cl, zeigen die B-Gehalte keinen klaren Anstieg, sondern variieren zwischen 0,013-0,014 mmol/l. Alle Ionenkonzentrationen sind im Porenwasser höher als im Seewasser. Mit der Teufe (maximale Tiefe 35 cm) nehmen die 1000B/Cl (1,8-1,5) und 1000B/SO₄ Verhältnisse (17,4-2,2) ab. Die B/SO₄ Verhältnisse des Porenwassers sind im Vergleich zu den Grundwässern niedriger, da die B-Gehalte niedriger, und die SO₄-Gehalte höher sind (Abb. 7-11). Abgesehen von den Neubildungswässern (Typ B1) und den Wässern vom Typ C haben besonders die höher salinaren (Typ B3 und D) niedrige B/Cl Verhältnisse. Ein Zustrom solcher Wässer würde in den oberen Sedimentsschichten verdünnt und „unsichtbar“ werden, da das Seewasser mit dem Porenwasser korrespondiert (Stiller, 1994). Die B-Gehalte des Porenwassers sind unabhängig vom SO₄-Gehalt (Abb. 7-11), aber lassen eine schwache Korrelation mit Cl erkennen (Abb. 7-10). Daher werden als Hauptquelle des B (i) die Verwitterung des basaltischen Detritus und (ii) das zuströmende Porenwasser angesehen.

7.2.4 Ca vs. Mg

7.2.4.1 Grundwasser

Abgesehen von den Grundwassertypen D (Ha'On 1 und Gofra) sowie C (Ein Porih) und Alonei HaBashan 3 (B1) liegen alle Grundwässer im Ca>Mg Feld (Abb. 7-12). Verschiedene Trendlinien verdeutlichen die Mischung von Solen mit variablen Mg/Ca Verhältnissen und Neubildungswässern. Unter den salinaren Grundwässern haben die vom Typ D die größten

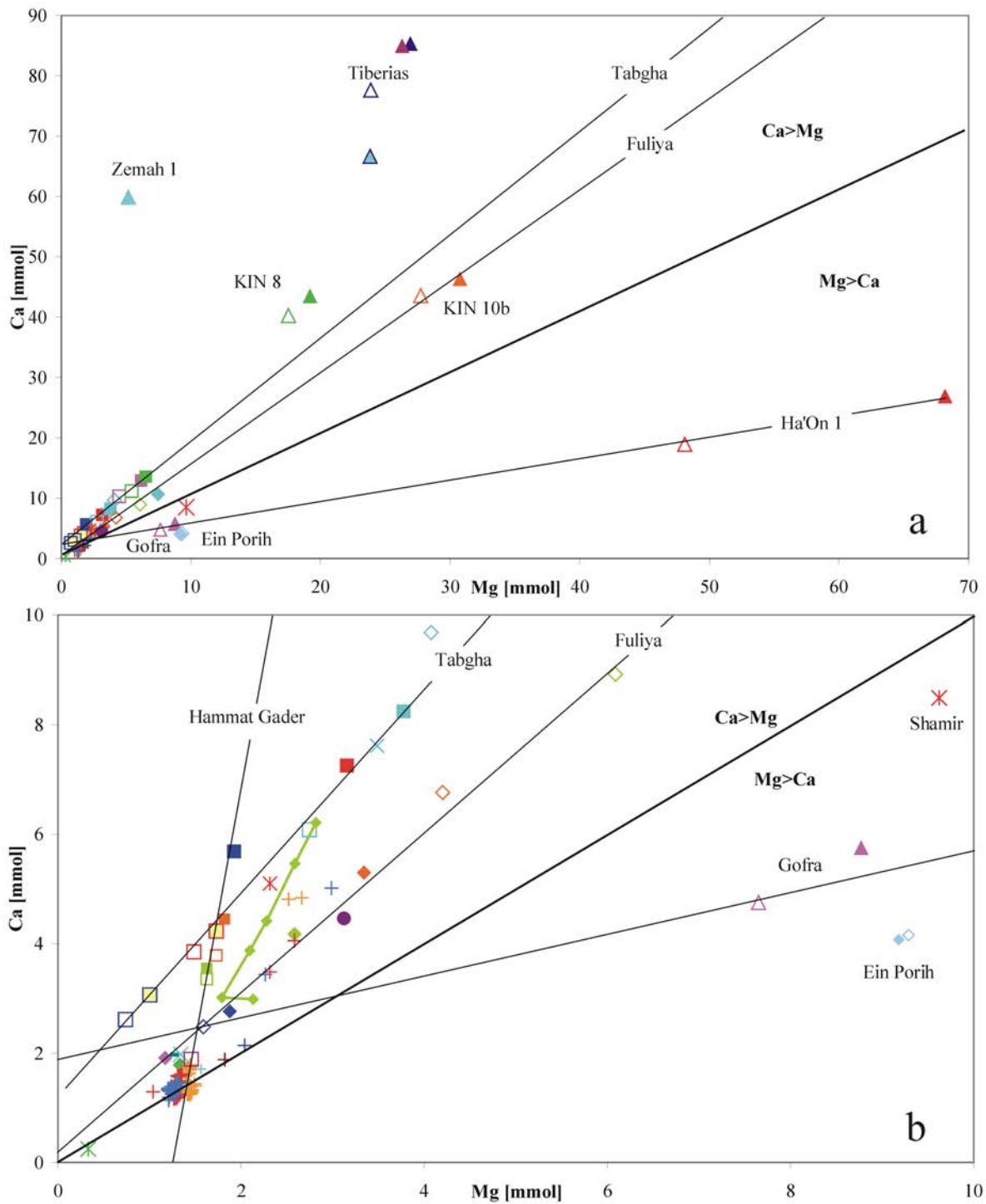


Abb. 7-12: Die Gegenüberstellung der molaren Ca- und Mg-Gehalte der Wässern des Beckens zeigt zum einen die geographische Trennung der untersuchten Wässer: im Osten herrscht Mg- und im Westen Ca-Dominanz. Nur Hammat Gader ist ein typisches Kalksteinwasser mit $Ca > Mg$. Die Abbildung zeigt 4 lineare Korrelationen: Hammat Gader, Tabgha, Fuliya und Ha'On 1/Gofra.

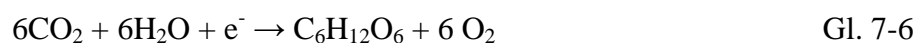
Mg/Ca Verhältnisse (2,15) und deren Trendlinie weist einen Ca-Achsenabschnitt auf. Das verweist auf eine Mischung von Solen mit $Ca < Mg$ und Süßwässern mit $Ca > Mg$. Der Mg-Überschuss in der Quelle Ein Porih ($Mg/Ca = 2,25$) stammt aus der Verwitterung des Cover-

Basaltes. In Gofra verursachen die Neubildungswässer auf Grund des überwiegend karbonatischen Einzugsgebiets im Frühjahr $\text{Ca} > \text{Mg}$, während die Quelle im Herbst $\text{Ca} < \text{Mg}$ aufweist. Die Hammat Gader Wässer haben Mg/Ca Verhältnisse (0,45), die typisch für B2-Wässer sind. Die Trendlinie hat jedoch einen Mg-Achsenabschnitt, was möglicherweise auf einen Eintrag von Mg-reicherem Süßwasser aus dem Cover-Basalt des Golan hinweist. Das verdeutlichen höhere Mg/Ca Verhältnisse im Frühjahr im Vergleich zum Herbst. Die Wässer der Tabgha Gruppe (B2a) haben mit steigender Zumischung an aufsteigenden Solen steigende Mg/Ca Verhältnisse: Kin 7 (0,28-0,34) – Ein Sheva (0,39-0,44) – Sartan süß (0,45) – Sartan salinar (0,43-0,48) – Barbutim (0,48), jedoch durch das karbonatische und dolomitarme Neubildungsgebiet einen Ca-Achsenabschnitt. Dieser Abschnitt gibt zugleich einen Hinweis auf thermo-salinales Wasser aus größeren Tiefen als von Kolodny et al. (1999) und Moise et al. (2000) angenommen. Im Frühjahr zeigen die Wässer aus Tabgha und aus den landseitigen Fuliya Brunnen (KIN 5 und KIN 10b) daher kleinere Mg/Ca Verhältnisse und niedrigere Ca- und Mg-Gehalte als im Herbst. Im Gegensatz dazu reagieren die *off-shore* Quellen Fuliya A und B im Frühjahr mit einem Anstieg des Mg/Ca Verhältnisses und einem deutlich höheren Ca- und Mg-Gehalt, was aus dem erhöhten Zustrom von salinarem Wasser aus dem Unteren Aquifer resultiert.

Die Tiberias Quellen und KIN 8 sind durch ähnliche, Ca-reiche Solen, beeinflusst. Der Mischungstrend der gering salinaren Tabgha Wässer führt zu dem Ca/Mg Verhältnis von KIN 10b, und nicht zu dem von KIN 8.

7.2.4.2 See Genezareth

Im See ist das Wasser des Hypolimnions Ca-dominiert, während das Wasser im Epilimnion Mg-dominiert ist. Während der Stratifikation des Sees ist Mg nahezu konstant in der Wassersäule, während Ca im Epilimnion in biologische Prozesse (Algenproduktion) einbezogen wird. Die Frühjahrsblüte von *Peridinium gatunense* (Dinoflagellata) führt im Epilimnion zu hohen pH-Werten. Als Beiprodukt der Algenblüte wird dem Wasser durch die Photosynthese (Gl. 7-6) die freie Kohlensäure entzogen und Calcit ausgeschieden (Gl. 7-7). Dadurch werden jährlich etwa $52 - 100 \times 10^6$ kg CaCO_3 ausgefällt (Serruya, 1978; Smith et al., 1989; Gophen & Gal, 1992; Nishri et al., 1999), was zur Abreicherung von Ca im Epilimnion führt (Mg/Ca=0,95).



Durch die Absenkung der im Frühsommer entstehenden Thermokline und die Diffusion von

Ca aus dem Hypolimnion nach oben, erhöht sich die Ca-Konzentration des Epilimnions während des Sommers (Nishri et al., 1999). Unsere Daten zeigen durch natürliche Schwankungen zwischen den Jahren keine Ca-Konzentrationsunterschiede für das Epilimnion zwischen Herbst 2002, 2003 und März 2004 (1,23-1,45 mmol/l). Das Seewasser ist während der Stratifizierung im Epilimnion an Calcit und Dolomit über- und im Hypolimnion untersättigt (entsprechend Berechnungen mit PHREEQC). Daher werden die gefälltten Karbonate im Hypolimnion teilweise wieder aufgelöst, was zur relativen Anreicherung von Ca im unteren Wasserkörper führt (Mg/Ca=0,82). Gleichzeitig führen die sublakustrinen Zuflüsse dem Seewasser Ca und Mg zu. Abgesehen vom Probenpunkt „Barbutim“, wo ein signifikanter Eintrag an Mg stattfindet (Mg/Ca: 0,52-0,64), zeigen die Mg-Gehalte im Seewasser zu keiner Jahreszeit eine Teufenabhängigkeit. Mg kann als Indikatoren für zutretende Salzwässer verwendet werden. Die Konzentration im See nimmt durch die Verdünnung des Seewassers im Winter ab. Die Mg/Ca Verhältnisse im See (0,82-0,98) sind generell höher als die der Wässer der westlichen Grabenflanke (0,42-0,75) und des Jordans (0,26). Nur die Grundwässer der östlichen Flanke haben Mg/Ca Verhältnisse >1, wobei auch die von Mg > Ca-Solen unbeeinflussten Süßwässer wie Alonei HaBashan 3 (1,5) und die kleineren Vorfluter Meshushim oder Yehudiya und Daliyyot (1-1,1) höhere Mg/Ca Verhältnisse aufweisen. Der Grund dafür ist in den überwiegend basaltischen Infiltrationsgebieten des Golans zu sehen. Aus den aufgeführten Bedingungen kann ein deutlicher Zufluss von Wässern aus der östlichen Grabenflanke entlang des Ostufers abgeleitet werden. Neue seismische Untersuchungen im Südlichen Golan zeigen, dass eine solche, teilweise dem See zugewandte Grundwasserfließrichtung auf Grund der Lagerungsbedingungen der Gesteinsschichten möglich ist (Inbar et al., persönl. Komm.).

7.2.4.3 Porenwasser

Die Porenwasserprobe aus dem NW' Bereich des Sees zeigt mit zunehmender Teufe ein kleiner werdendes Mg/Ca Verhältnis (0,71 → 0,41) bei gleichzeitig ansteigenden Gehalten an Ca und Mg. Das kann durch die Auflösung von Gips und Anhydrit bzw. durch aufsteigende thermo-salinare Wässer bedingt sein. Beide, der Probenpunkt "Barbutim" und das Porenwasser, sind durch deutlich niedrigere Mg/Ca Verhältnisse als in dem darüber stehenden Seewasser charakterisiert. Der Trend des Porenwassers weist eindeutig auf eine Herkunft in der Tabgha Gruppe hin (Abb. 7-12b).

7.2.5 Ca vs. Sr

7.2.5.1 Grundwasser

Betrachtet man Ca vs. Sr (Abb. 7-13), so sind drei lineare Korrelationen zwischen den

Grundwässern festzustellen. Die Grundwässer der östlichen Rift-Flanke korrelieren linear und zeigen die höchsten 1000Sr/Ca Verhältnisse mit 12,7 (Hammat Gader) und 31,1 (Gofra und Ha'On 1). Sie zeigen ebenfalls die höchsten 1000Sr/Cl Verhältnisse (Abb. 7-13). Die hohen Sr-Gehalte der Hammat Gader Quellen stammen aus der phosphatreichen Mt. Scopus Gruppe (Nathan et al., 1979) des Yarmouk Beckens und möglicherweise untergeordnet aus salinaren Quellen. Das zeigt auch das 1000Sr/Cl Verhältnis der Quellen von 4,5. Ebenfalls hohe 1000Sr/Ca (4,4) und 1000 Sr/Cl (2) Verhältnisse zeigt das Wasser der Bohrung Alonei Ha-Bashan 3, die ein basaltisches Neubildungsgebiet hat, welches unter oxidativem Verwitterungseinfluss steht.

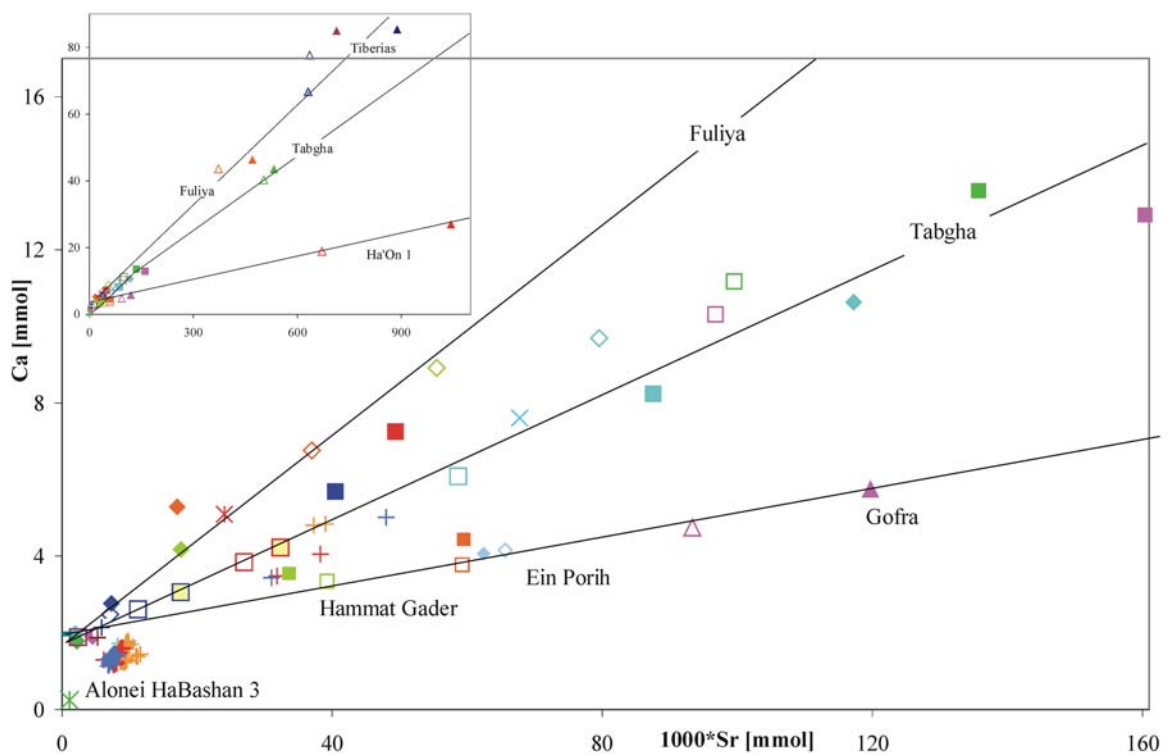


Abb. 7-13: Die molaren Ca- und Sr-Gehalte in den Wässern gegeneinander aufgetragen zeigen 3 lineare Korrelationen: Tabgha, Fuliya/Tiberias und Ha'On 1/Gofra/Hammat Gader, die sämtlich durch einen Ca-Achsenabschnitt charakterisiert werden.

Die Grundwässer vom Typ D (Gofra und Ha'On 1) dagegen haben niedrigere 1000Sr/Cl Verhältnisse (2). Während in diesen Wässern Sr/Cl im Frühjahr abnimmt, bleibt Sr/Ca konstant, was auf salinare Wässer als Sr-Quelle hinweist.

Ein Porih, südlich Tiberias gelegen, hat mit $1000\text{Sr}/\text{Ca} = 15,6$ eine Sonderstellung in der westlichen Rift-Flanke, deren Grundwässer alle $1000\text{Sr}/\text{Ca}$ Verhältnisse $<9,5$ aufweisen. Die hohen Sr/Ca Verhältnisse in Ein Porih sind, wie in Alonei HaBashan 3, der Feldspatverwitterung in den Basalten zuzuschreiben, welche hohe Sr-Gehalte aufweisen (DVWK, 1998). Ein höherer Fluidfluss in den Basalten führt im Frühjahr zur Auswaschung von Erosionsproduk-

ten und daher zu erhöhten Ca- und Sr-Gehalten, bei gleich bleibenden Sr/Ca Verhältnissen (Abb. 7-13).

In der westlichen Grabenflanke sind die niedrigsten Sr/Ca Verhältnisse in den Grundwässern vom Typ B1 zu finden. Diese entsprechen den geringen Sr-Gehalten der Aquifere (Singer & Navrot, 1973; Burg, 1998 in: Kafri et al., 2002). Die Grundwässer B1 haben im Ca vs. Sr Diagramm einen Ca-Achsenabschnitt, während ein Sr-Achsenabschnitt im Cl vs. Sr Diagramm zu beobachten ist. Daraus folgt, dass die Karbonate der distalen Grabenflanken und

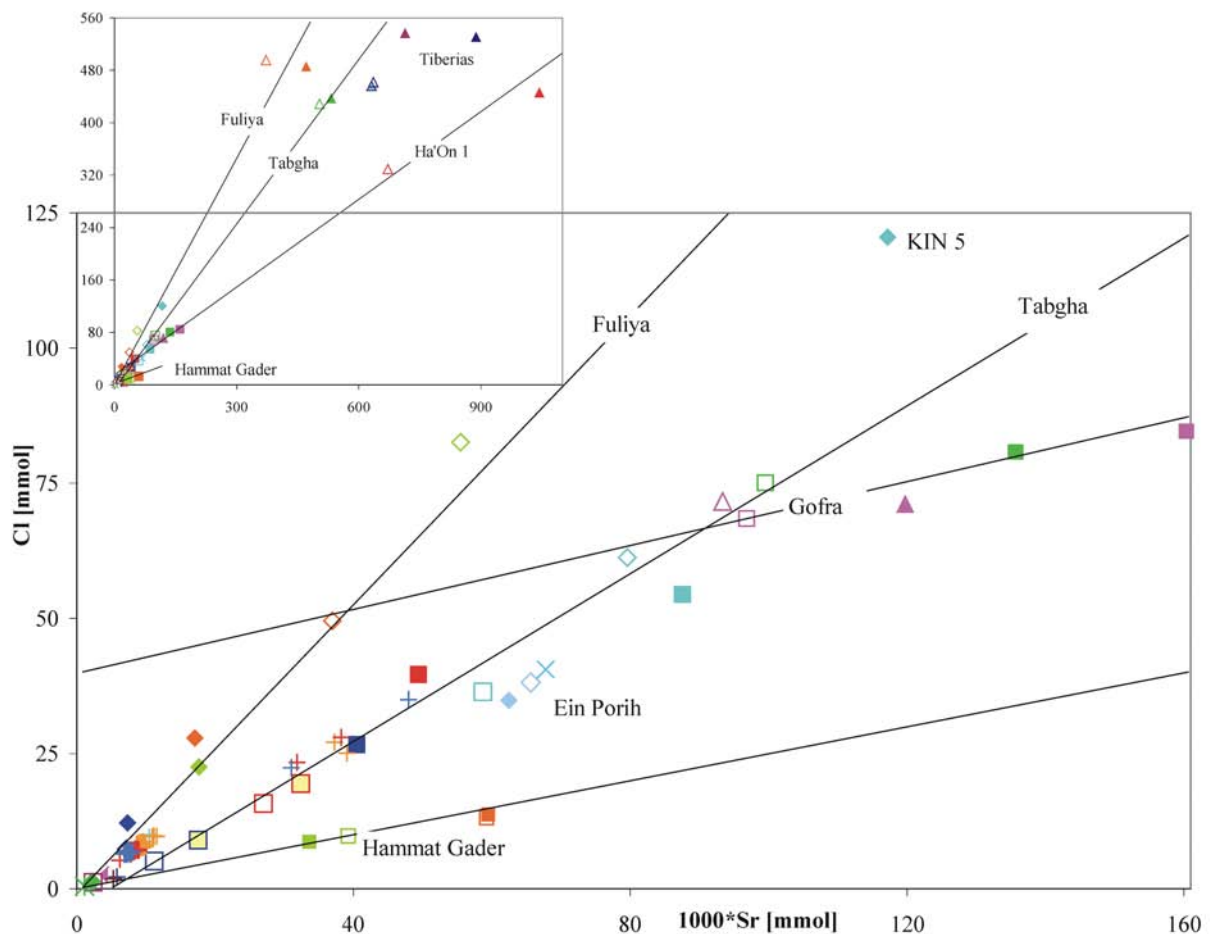


Abb. 7-14: Die molaren Cl- und Sr-Gehalte in den Wässern zeigen ähnliche Linearkorrelationen wie bei der Gegenüberstellung von Ca und Sr. Im Unterschied zu Abb. 7-13 separieren sich die Wässer aus Hammat Gader von Gofra/Ha'On 1. Gründe dafür sind die moderate Salinität der Wässer, und ein hoher Sr-Eintrag aus der phosphatreichen Mt. Scopus Gruppe in die Hammat Gader Quellen.

nicht Salinarwässer die Sr-Quellen sind. Die gering salinaren Grundwässer aus Tabgha (B2a), wie Ein Sheva, KIN 7 und Sartan süß, haben die gleichen Sr/Ca- und Sr/Cl Verhältnisse wie KIN 8 und liegen auf einem linearen Mischungstrend zwischen B1 und KIN 8 (Abb. 7-13, 7-14). Die höher salinaren Tabgha Wässer (Sartan salinar und Barbutim) haben im Herbst höhere 1000Sr/Ca (10,1-12,1) und 1000Sr/Cl (1,7-1,9) Verhältnisse als im Frühjahr und als die

übrigen Typ B2a Wässer ($1000\text{Sr}/\text{Ca}$: 9,2; $1000\text{Sr}/\text{Cl}$: 1,6) und liegen im Cl vs. Sr Diagramm auf dem Linear der D-Wässer (Abb. 7-14).

Die Wässer aus Fuliya und Tiberias haben zum einen auf Grund der Geologie der Einzugsgebiete, welche vorwiegend aus diagenetisch und mitunter thermisch überprägten Karbonaten aufgebaut sind (vgl. Kapitel 7.4.3; Möller et al., 2003a), die niedrigsten $1000\text{Sr}/\text{Ca}$ Verhältnisse (8,5) unter allen thermo-salinaren Wässern. Nur das Verhältnis im Wasser der Fuliya Bohrung KIN 5 ist im Herbst (11,1) deutlich höher (Abb. 7-13) als der übrigen Wässer aus Fuliya. Zum anderen verringert der sehr hohe Ca-Gehalt in Tiberias das resultierende Sr/Ca Verhältnis. Ein anderes Bild für diese beiden Quellgruppen ergibt sich bei den $1000\text{Sr}/\text{Cl}$ Verhältnissen, die in Fuliya (0,74) deutlich niedriger sind als in Tiberias (1,37-1,67). Die hohen Sr-Gehalte der Tiberias Quellen und von Ha'On 1 sind typisch für diese Wässer und deuten einen möglichen gemeinsamen Ursprung des salinaren Endgliedes an. Die hoch salinaren Wässer (KIN 8, KIN 10b, Tiberias Quellen, Ha'On 1) weisen im Frühjahr kleinere Sr/Cl- und Sr/Ca Verhältnisse auf als im Herbst.

7.2.5.2 See Genezareth

Sr-Gehalte im Seewasser zeigen durch die Mitfällung von Sr im Calcit einen identischen Verlauf über die Wassersäule wie Ca (Sandler et al., 1993; 1994). Die molaren $1000\text{Sr}/\text{Ca}$ Verhältnisse (5-12) der biogen präzipitierten Calcite sind untypisch für Süßwassermilieus, jedoch charakteristisch für marine Karbonate (Singer & Navrot, 1973). Das wird dem hohen Sr/Ca Verhältnis des Seewassers (5,26-6,02) zugeschrieben, welches durch die sublakustrinen salinaren Zutritte (9,15-31,06) deutlich höher ist als das des Jordans (1,06). Dies zeigt sich auch am Seeprofil „Barbutim“, dessen bodennächste Proben $1000\text{Sr}/\text{Ca}$ Verhältnisse von 8-10 aufweisen, während Probenpunkte im NE des Sees Verhältnisse von 4,8 anzeigen. Das Sr/Cl Verhältnis ist während der Stratifizierung des Sees im Hypolimnion größer als im Epilimnion. Grund dafür ist der Karbonat-*Recycling* Prozess im See. Während der Durchmischung ist, abgesehen vom Profil „Barbutim“, kein positiver Trend mit Annäherung an das Bodensediment zu erkennen.

7.2.6 Na vs. Cl

7.2.6.1 Grundwasser

In Abb. 7-15 sind verschiedene lineare Zusammenhänge zwischen den Grundwässern zu erkennen. Alonei HaBashan 3 sticht als einziges Wasser mit $\text{Na} > \text{Cl}$ (3,88) deutlich heraus (Abb. 7-16). Der hohe Na-Anteil, und der Umstand dass der Cl-Überschuss -1,5 beträgt, verweist auf eine andere Herkunft als aus Evaporiten. Möglich ist der Abtransport von Na aus

oxidativ verwitterten Basalten durch Neubildungswässer (Möller, 1986). Abgesehen von Ein Pori, die auf der Na/Cl=1 Linie liegt, zeigen alle übrigen Grundwässer Na < Cl. Daher liegt nahe, dass die salinaren Endglieder der thermo-salinaren Wässer durch $Na \leq Cl$ definiert sind. Na < Cl verweist auf residuale Solen und nicht auf Laugungsprodukte von Halit. Die Zemah 1 Sole zeigt dagegen mit Na/Cl ~ 1 die Auflösung von Halit an. Die niedrigsten Na/Cl Verhältnisse sind in Ha'On 1 (0,51-0,57) und den Tiberias Quellen (0,55-0,59) zu beobachten und typisch für die Grundwässer im südlichen Beq'at Kinarot.

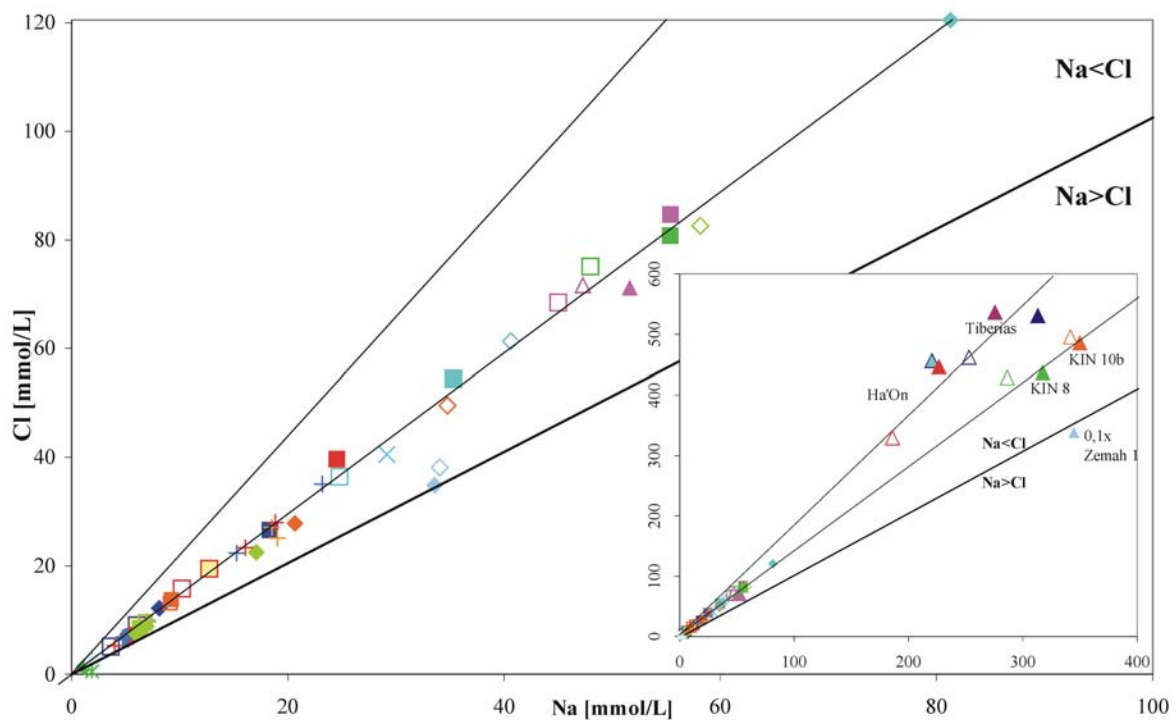


Abb. 7-15: Die Gegenüberstellung der molaren Na- und Cl-Gehalte in den Wässern des Beckens zeigt, dass in sämtlichen Wässern (außer Zemah 1), als Folge des Ionenaustausches von Na gegen andere Kationen, Cl über Na dominiert. Nur 2 lineare Trends sind auszumachen: Tiberias/Ha'On 1 zum einen und die übrigen Wässer zum anderen.

Wässer aus Tabgha (0,62-0,72) und aus Fuliya (0,66-0,79) zeigen immer höhere Verhältnisse. Klare saisonale Veränderungen sind in den Wässern aus dem Oberen Aquifer nicht auszumachen, egal welcher Quellgruppe sie angehören. Dagegen ist für die Grundwässer aus dem Unteren Aquifer der Trend vom Herbst zum Frühjahr hin zu niedrigeren Verhältnissen (KIN 8, Barbutim, KIN 10b, Fuliya A, Tiberias Haupt-Quelle) klar ausgeprägt. Nur Ha'On 1 bildet hier eine Ausnahme. Der Arteser zeigt durch die Zumischung von Seewasser im Frühjahr höhere Na/Cl Verhältnisse als im Herbst, was ebenfalls durch höhere Cl/Br Verhältnisse im Frühjahr gegenüber dem Herbst belegt ist (vgl. Kapitel 7.2.2, Abb. 7-8). Im Gegensatz zum Na/Cl Verhältnis weist der Cl-Überschuss für die Tabgha Wässer einen jahreszeitlichen Gang auf. Ähnlich den Q-Werten steigt naturgemäß der Cl-Überschuss mit steigenden Antei-

len an Solen. Daraus resultiert eine Abnahme des Cl-Überschusses im Frühjahr in allen landseitigen Tabgha und Fuliya Wässern, die an den Oberen Aquifer und dessen Mischungszone angeschlossen sind. Dagegen zeigen alle Wässer, die aus der Mischungszone des Unteren Aquifers stammen eine Zunahme des Cl-Überschusses: die Quellen Fuliya A und B, KIN 10b, KIN 8. Die Wässer der Tiberias Haupt Quelle bleiben weitgehend konstant.

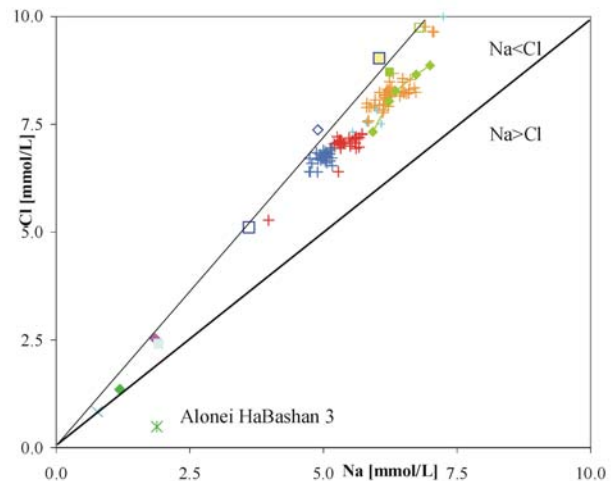


Abb. 7-16: Fokus aus Abb. 7-15. Die solitäre Lage von Alonei HaBashan 3 ist deutlich zu erkennen.

Betrachtet man in Abb. 7-17 die Verteilung der Grundwässer, so ist eine ausschließliche Mischung zweier Endglieder unwahrscheinlich. Die von Klein-BenDavid et al. (2004) vorgeschlagene Mischung zwischen Endgliedern welche im Halit- und im Bischofit-Stabilitätsfeld liegen, kann nicht für alle am See Genezareth austretenden thermo-salinaren Wässer gelten. Die horizontale Auslenkung der Quellgruppen Fuliya, Tiberias, Gofra, Hammat Gader und Ha'On 1 deutet darauf hin, dass Na nicht konsequent mit Cl assoziiert sein muss, sondern auch in Form von NaHCO_3 und/oder Na_2SO_4 aus der Basaltverwitterung stammen kann (Gl. 7-8). Dafür spricht die Häufigkeit von 25-40% Kaolinit in den Verwitterungsböden der Einzugsgebiete (vgl. Tab. 3-1) und der stellenweise großflächige Kontakt der Neubildungswässer dieser Gruppen mit Basalten oder Gabbros im Untergrund.



(Gl. 7-8)



7.2.6.2 See Genezareth

Das horizontale Feld, welches das Wasser des Sees abdeckt (Abb. 7-17), stammt aus der Mischung von thermo-salinaren Wässern, die in der Nähe der Mischungslinie von Klein-BenDavid et al. (2004) liegen und dem Jordan sowie kleinerer Vorfluter, die hohe Na/Cl Verhältnisse aufweisen (1,48). Das beweist, Cl-Quellen, die sich deutlich von den süßen Vorflutern unterscheiden, treten dem See zu. In Abb. 7-17 ist zu erkennen, dass der See in einem Mischungsdreieck zwischen den beiden Gruppen Tabgha, Fuliya und den Vorflutern liegt, was die übrigen Wässer des Beckens jedoch nicht ausgrenzt. Daher weisen die Seewässer Na/Cl Verhältnisse von 0,71-0,82 auf und liegen zwischen der Trendlinie der thermo-

salinaren Wässern und der $\text{Na}/\text{Cl}=1$ Linie (Abb. 7-16). Abgesehen von „Barbutim“ und „Tabgha“, die erhöhte Gehalte in Bodennähe zeigen, gibt es im Herbst über die Wassersäule keine signifikanten Konzentrationserhöhungen oder –schwankungen von Na oder Cl. Das Profil „G“ nahe der Jordanmündung ist, durch mit der Tiefe abnehmende Ionenkonzentrationen und höhere Na/Cl Verhältnisse, einzigartig. Die Ursache dafür ist das auf dem Boden in Richtung Kursi-Depression (KD in Abb. 5-4) fließende Jordanwasser oder ein süßer Grundwasserzutritt. Im Frühjahr, wenn der See vollständig durchmischt ist, gibt es keine Schwankungen der Ionengehalte und nur „Barbutim“ ist in Bodennähe deutlich angereichert.

7.2.6.3 Porenwasser

Das Porenwasser zeigt mit zunehmender Tiefe ansteigende Na- und Cl-Konzentrationen, während die Na/Cl Verhältnisse leicht abnehmen ($0,83 \rightarrow 0,78$). Abbildung 7-16 verdeutlicht, dass die Ionenkonzentration im Porenwasser vom Januar 2004 im Bereich der Seewasserkonzentration vom November 2002 liegt, jedoch deutlich höher ist als im März 2004. Die Cl-Gehalte des Porenwassers entsprechen denen von Dror et al. (1999) für den Kern Tabgha beschriebenen Werten. Auf Grund der Oberflächenheterogenität des anstehenden Salzwassers (Goldman et al., 2004) sind die Porenwässer nicht repräsentativ für die gesamte Seefläche.

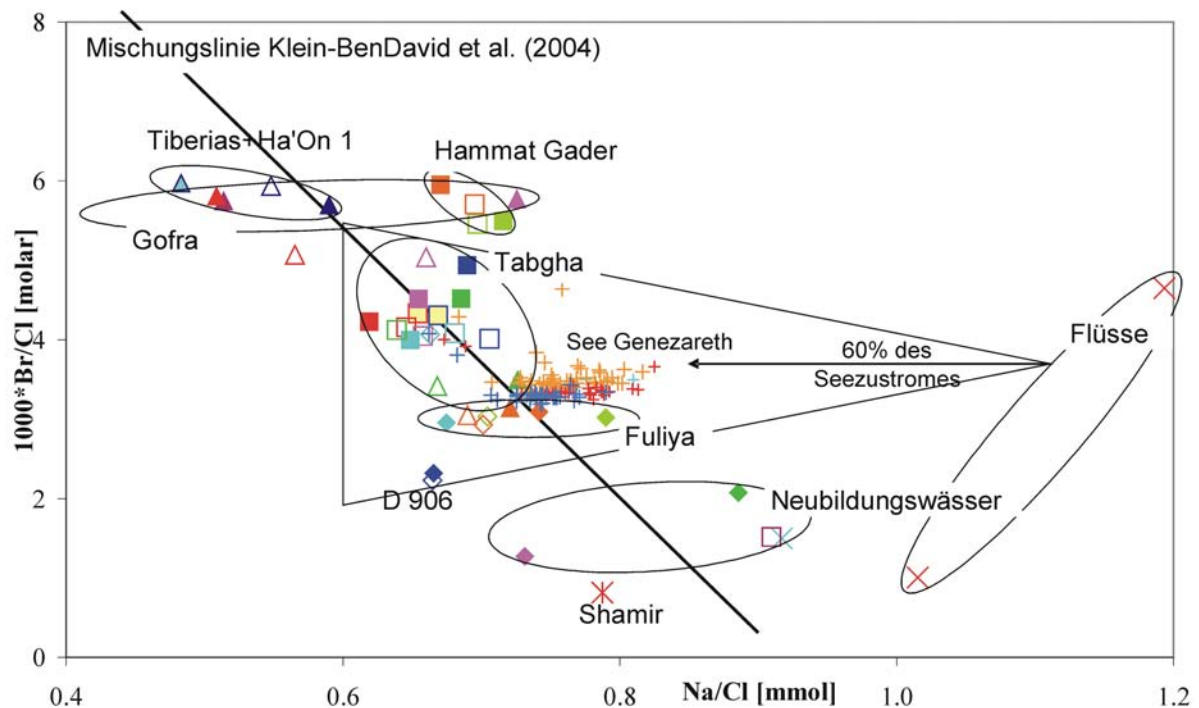


Abb. 7-17: Molare Na/Cl vs. $1000\text{Br}/\text{Cl}$ Verhältnisse in den Wässern des Beckens. Der See Genezareth befindet sich in einem Mischungsdreieck, welches sich zwischen den Flüssen (Stellvertreter: Jordan), den thermo-salinaren Wässern vom Ostufer und Tiberias sowie Fuliya und den Neubildungswässern aufspannt.

7.3 Stabile Isotope und radioaktives Tritium

7.3.1 Allgemeine Charakteristika der Isotope im aquatischen System

Die Fraktionierung der Isotope wird durch Gleichgewichts- und kinetische Effekte gesteuert. Gleichgewichtsprozesse laufen in gut durchmischten Systemen ab, in denen Isotopen-Austausch-Reaktionen die Isotope eines Elementes in den vorhandenen Spezies neu verteilen. In solchen Prozessen akkumulieren die schweren Isotope besonders in den Spezies mit den höheren Oxidationsstufen. Daher ist ^{34}S im SO_4^{2-} , welches bei der Oxidation von H_2S entsteht, angereichert, während das übrige H_2S an ^{34}S abgereichert ist. Irreversible und oft unidirektionale kinetische Prozesse laufen in Systemen ab, die nicht im chemischen Gleichgewicht stehen. Bei Reaktionen, die die Bindungen zwischen Isotopen angreifen, ist der Bindungsbruch zwischen leichten Isotopen durch deren höhere Schwingungsfrequenz bedeutend wahrscheinlicher als bei schweren Isotopen. Daher reagieren leichte Isotope bei kinetischen Fraktionierungsprozessen schneller und werden in den Reaktionsprodukten angereichert. Biologische Prozesse sind generell unidirektional. Leichte Isotope werden bevorzugt, da ein geringerer Energieaufwand nötig ist. Daher wird das Substrat zunehmend angereichert und die biologischen Produkte isotopisch leichter.

Natürlich vorkommende **Wasserstoff- und Sauerstoff-Isotope** werden in stabile (Deuterium: ^2H , Sauerstoff-18: ^{18}O und Sauerstoff-16: ^{16}O) sowie radioaktive (Tritium: ^3H) Isotope unterteilt. Durch die Eigenschaft, verschiedenartig zu fraktionieren, werden die stabilen Isotope dazu genutzt, um Auskünfte über die Herkunft, Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen sowie Mischungsprozesse von Grundwässern zu erhalten.

Die über den Niederschlag in den Wasserkreislauf eingetragenen Isotope variieren temporär und räumlich stark. Durch die variable Isotopenzusammensetzung haben Niederschläge unterschiedliche partielle Dampfdrücke P [$P(^1\text{H}_2^{16}\text{O}) > P(^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}) > P(^1\text{H}_2^{18}\text{O}) > P(^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O})$], was zur Fraktionierung führt. Diese Fraktionierung ist von besonderer Bedeutung, da sie die Neubildungswässer kontrolliert und isotopisch markiert.

Im hydrologischen Kreislauf sind die bedeutendsten Prozesse (im Gleichgewicht temperaturabhängige) Phasenübergänge des Wassers (Kondensation, Verdunstung, Schmelze). Die leichten Isotope werden in der volatilen Phase angereichert. Daher wird die Fraktionierung im Wesentlichen von der Höhe, der Temperatur, der Verdunstungsrate, der Kontinentalität, den Jahreszeiten und der Herkunft entlang von Luftmassen-Trajektoren gesteuert (Daansgard, 1964; Goodfriend, 1999). Die Werte für δD und $\delta^{18}\text{O}$ nehmen mit steigender orographischer Höhe, geographischer Breite und Entfernung zum Ozean, sowie mit fallenden Temperaturen ab.

Sauerstoff und Wasserstoff sind im Wasser gleichsam von den Fraktionierungsprozessen betroffen, woraus sich für den Niederschlag eine weltweite lineare Korrelation ergibt – die Globale Meteorische Wasserlinie (MWL) (Craig, 1961): $\delta\text{D}=8\times\delta^{18}\text{O}+10$. Neuere Ergebnisse aus dem GNIP der IAEA modifizieren die Lage der Globalen MWL leicht entlang der D-Line: $\delta\text{D}=7,9\times\delta^{18}\text{O}+9$ (Gat, 2001). Auf der Globalen MWL liegen alle atmosphärischen Wässer. Kleinräumiger betrachtet drücken sich die Charakteristika der Neubildungsgebiete und die Zeit der Niederschläge in Lokalen MWL's aus. Auf der Basis von 52 Niederschlagsdatenpaaren (IAEA) der Station Har Kan'an im Oberen Galilee (Neues Israelisches Gitter: 247E; 764N; 934 m NN) wurde die Lokale MWL: $\delta\text{D}=6,1\times\delta^{18}\text{O}+9,5$ berechnet. Der Anstieg der Lokalen MWL ist deutlich kleiner als der der Globalen MWL, der Levantinischen MWL $\delta\text{D}=8\times\delta^{18}\text{O}+22$ (Dansgaard, 1964) und der Paläo MWL ($\delta\text{D}=8\times\delta^{18}\text{O}+16$) (Gat, 1984; Issar et al., 1984). Der See Genezareth ist durch die hohe Verdunstung stark an D und $\delta^{18}\text{O}$ angereichert. Für

die Grundwässer deutet das jedoch auf Mischungsprozesse mit stark eingedampften Wässern oder Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen hin. Mischungen zweier Endglieder drücken sich isotopisch in einer Linie zwischen beiden aus. Bei erhöhten Temperaturen ($>80^{\circ}\text{C}$) wird der Isotopenaustausch zwischen Gestein und Wasser deutlich bemerkbar. Daraus resultiert eine Sauerstoffisotopen-Verschiebung in Richtung schwerer Werte (Gat, 1996). Denn durch die Omnipräsenz von Sauerstoff und das seltene Vorkommen an Wasserstoff in Mineralen (unter Ausnahme von Eis) ist Sauerstoff dabei wesentlich mehr involviert. Ein anderer häufig vorkommender Fraktionierungsprozess ist die Silikatverwitterung durch Hydrolyse, wobei $\delta^{18}\text{O}$ im Wasser abgereichert wird. Da hier Wasserstoff ebenfalls kaum mit einbezogen wird, liegt das resultierende Wasser links der Lokalen MWL. Eine Fraktionierung von Deuterium findet vor allem bei mikrobiologischen Prozessen statt, bei denen verschiedene Anteile an H_2S und CH_4 in Lösung gehen und welche in aquatischen und chemisch reduzierenden Milieus ablaufen, wie dem Hypolimnion des See Genezareth. Die Bildung von Methan führt zur Anreicherung von Deuterium im residualen Wasser, während bei der Oxidation von CH_4 leichte Wasserstoffisotope freigesetzt werden. Solche Prozesse sind häufig eng an Änderungen im Schwefelhaushalt der Gewässer, wie die mikrobielle Sulfatreduktion, gebunden. Gehalte von stabilen Isotopen (^2H , ^{13}C , ^{18}O und ^{34}S) in organischen und anorganischen Stoffen im Grundwasser werden daher für die Herkunftsbestimmung, aber auch für die Untersuchung chemischer und biologischer Umsetzungsprozesse eingesetzt. Diese Methoden beruhen auf der Kenntnis von Isotopengehalten in Ausgangsmaterialien und der auftretenden Isotopenfraktionierung durch physikalische, biologische und chemische Reaktionen.

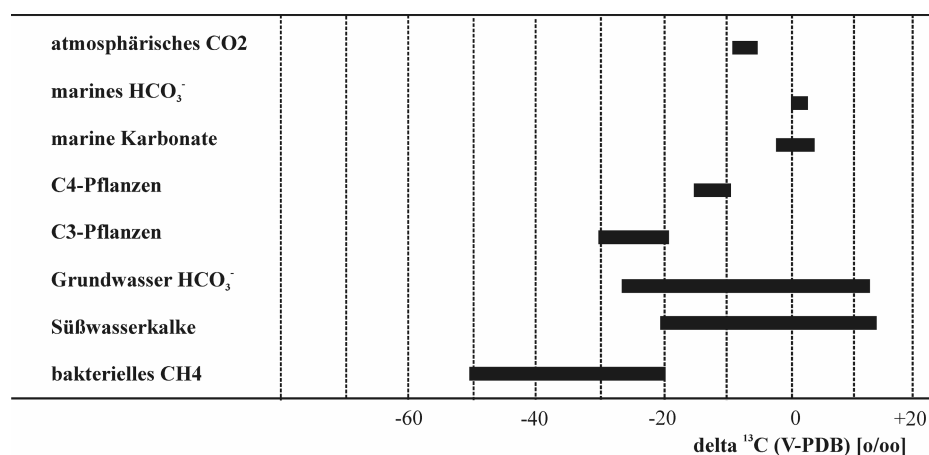
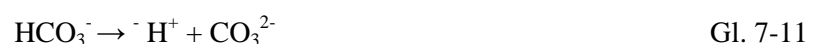
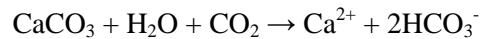


Abb. 7-18: Schematischer Überblick über die $\delta^{13}\text{C}$ Variationen in der Natur, insbesondere die Komponenten, die im hydrologischen Kreislauf eine Rolle spielen

Die $\delta^{13}\text{C}$ Verhältnisse in karbonatischen Kohlenstoff-Phasen natürlicher Grundwässer werden im Wesentlichen durch die Signatur des $\delta^{13}\text{C}$ im CO_2 bestimmt, welches aus der Atmosphäre und durch Pflanzen in den Boden gelangen. Das CO_2 (g) der Bodenluft wird im Bodenwasser zu CO_2 (aq) gelöst und teilweise hydratisiert (Gl. 7-9). Die dadurch entstehende Kohlensäure dissoziiert in 2 Stufen (Gl. 7-10, 7-11). In Abhängigkeit des pH-Wertes wird der gesamte gelöste Kohlenstoff (DIC) dann als CO_2 (aq), HCO_3^- , H_2CO_3 oder CO_3^{2-} mit den Neubildungswässern in die Aquifere transportiert. Bei den vorherrschenden pH-Werten $7,2 < \text{pH} < 8,5$ in den süßen Grundwässern dominiert die Bikarbonatspezies (HCO_3^-), die innerhalb der Äquivalenzpunkte $6,4 < \text{pH} < 10,3$ vorkommt. Die thermosalinaren Tiberias Wässer bilden mit pH Werten (6-6,4) die untere pH-Grenze der Grundwässer.



In den Einzugsgebieten der Quellen und Brunnen des Beq'at Kinarot reagiert die freie Kohlensäure mit den überwiegend karbonatischen Aquifergesteinen (Gl. 7-12).



Die stabilen Isotope des Kohlenstoffs ^{12}C und ^{13}C unterliegen auf Grund vielfältiger chemischer (Base-Säure-Gleichgewicht, Redox-Reaktionen) und biologischer Wechselwirkungen einer hohen Isotopenfraktionierung. Das $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenspektrum ist in Abhängigkeit der unterschiedlichen Kohlenstoffreservoirs in Abbildung 7-18 dargestellt. Atmosphärisches Kohlendioxid wird durch die angereicherten $\delta^{13}\text{C}$ Werte von etwa -7 bis -12 ‰ angezeigt. Dagegen stellen sich in der Pedosphäre auf Grund zahlreicher biologischer Prozesse, wie der pflanzlichen Anreicherung von Kohlenstoff, stark abgereicherte $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von -30 und -10 ‰ ein. Verantwortlich für den Grad der Abreicherung sind zwei unterschiedliche pflanzen- und klimaspezifische, photosynthetische Pfade. Der C_4 -Photosynthese-Pfad (Hatch-Slack) führt zu $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von ca. -10 bis -15 ‰ und ist charakteristisch für Gräser, Kräuter oder Mais sowie lichtreiches und trockenes (heißes) Klima. Durch winterliche Regenfälle können C_4 Pflanzen trotzdem C_3 -Pfade gehen, und dann $\delta^{13}\text{C}$ von -22,5 bis -27,1 ‰ verursachen (Deines, 1980). Der nach dem Calvin Mechanismus arbeitende C_3 -Photosynthese-Pfad ist typisch für gemäßigte Klimazonen. Marine Karbonate, wie im Norden Israels, sind durch $\delta^{13}\text{C}$ von 0 bis +2,5 ‰ charakterisiert (Kronfeld et al., 1992; Gat, 2001). Erdgase sind durch leichte $\delta^{13}\text{C}$ Signaturen von -20 bis -40 ‰ und bakteriologisch gebildetes CH_4 durch $\delta^{13}\text{C}$ -52 bis -80 ‰ gekennzeichnet (Stevens & Rust, 1982).

Isotopensignaturen von $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4) im Wasser können in Form von primären und sekundären Sulfat- und Sulfidmineralen, gelöstem Sulfat (SO_4^{2-}), gelöstem Sulfid (HS^-) und Schwefelwasserstoff (H_2S) über die Atmos-, die Pedos- und die Lithosphäre zugeführt werden. Eine weitere Quelle kann industrieller Schwefel in Form von SO_2 darstellen. Während Schwefel aus der Atmos- und Pedosphäre nur durch infiltrierenden Niederschlag ins Grundwasser eingetragen werden können, stammt lithosphärischer Schwefel aus *in situ* Reaktionen des Grundwassers mit S-führenden Mineralen.

Zwei generelle Fraktionierungsmöglichkeiten gibt es für S-Isotope: (i) Mikrobielle Sulfatreduktion als kinetischer Prozess und (ii) Gleichgewichtsreaktionen zwischen Sulfaten und Sulfiden. Generelle terrestrische Werte liegen zwischen -50 und +50 ‰ (Kendall & Doctor, 2003). Im marinen Milieu fallen Kalziumsulfate als Gips und Anhydrit aus und treten mit variablen Häufigkeiten auch in marinen Karbonaten auf (Staudt & Schoonen, 1994), aus denen sie durch Verwitterung freigesetzt werden können. Da bei der Ausfällung von Kalziumsulfaten aus dem Meerwasser nur eine vernachlässigbare Anreicherung an ^{34}S und ^{18}O in den Präzipitaten stattfindet, sind die Isotopenzusammensetzungen der Sulfate mit denen des Meerwassers vergleichbar (Holser & Kaplan, 1966). Das ^{34}S -Verhältnis der Weltmeere schwankte im Laufe der Erdgeschichte signifikant (Abb. 7-19), wovon wiederum die S-Signatur der marinen Sulfate abhängt. Die Signatur des heutigen Meerwassers und das der modernen marinen Sulfate, beträgt $\delta^{34}\text{S}$: +21 ‰ V-CDT und $\delta^{18}\text{O}$: +9,5 ‰ V-SMOW.

Daher zeigt atmosphärisches Sulfat aus marinen Regionen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen +15 und +21 ‰, während alle anderen atmosphärischen Schwefelquellen demgegenüber abgereichert sind. Im Drainagebecken des See Genezareth sind die jurassischen bis neogenen sedimentären sowie die magmatischen Gesteine lithosphärische S-Quellen. Bis auf Subduktionszonen-Vulkanite, die durch Recycling von marinen Sedimenten $\delta^{34}\text{S}$ von bis zu +20 ‰ aufweisen können, sind die $\delta^{34}\text{S}$ von Basalten und

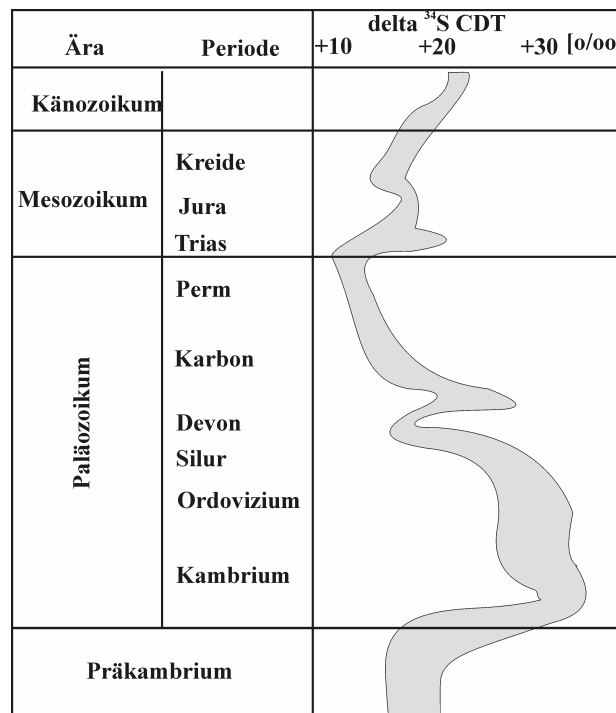


Abb. 7-19: Schematische Darstellung der $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4) Veränderung im marinen Milieu während der Erdgeschichte.

(verändert nach Fritz & Clarke, 1997)

Gabbros zwischen 0 und +5 ‰ (Kendall & Doctor, 2003), während kleinere Isotopenverhältnisse (-30 bis +5 ‰) zumeist an Sulfid-Mineralen wie Pyrit [FeS₂] oder sedimentäre Gesteine reich an organischem Material gebunden sind.

Prozesse, die kaum eine Fraktionierung des $\delta^{34}\text{S}$ hervorrufen sind (i) Verwitterung von Sulfid- und Sulfatmineralen, (ii) Adsorptions-Desorptions Prozesse mit organischem Material und (iii) Isotopenaustausch zwischen SO₄²⁻, HS⁻ oder H₂S in niedrig temperierten Umgebungen mit normalem pH-Wert (Chiba & Sakai, 1985, Mook, 2001). Erst bei Temperaturen >100°C und/oder niedrigen pH-Werten (Mizutani & Rafter, 1969) spielt Prozess (iii) eine größere Rolle.

Dagegen werden die S-Isotope im hydrologischen System am stärksten durch biologische Umwandlungsprozesse fraktioniert, wovon die wichtigste die dissimilatorische Sulfatreduktion (DSR) durch *Desulfovibrio* und *Desulfotomaculum* darstellt (Gl. 7-4). Dabei wird ³⁴S im verbleibenden gelösten Sulfat angereichert und ist im produzierten Sulfid abgereichert (Clark und Fritz, 1997). In chemisch reduzierenden Langzeitsystemen kann dadurch ein signifikant höheres $\delta^{34}\text{S}$ am residualen SO₄²⁻ auftreten, als in der primären S-Quelle. Gavrieli et al. (2003) erklären $\delta^{34}\text{S}$ von bis zu 59,6 ‰ in einigen Solen am Toten Meer durch DSR, die jedoch in einem offenen System stattfindet, in das aus den unkonsolidierten Lisan Sedimenten kontinuierlich SO₄²⁻ nachgeliefert wird.

Das radioaktive Wasserstoffisotop Tritium wird in der oberen Atmosphäre durch die nukleare Reaktion von Stickstoff mit kosmischer Strahlung produziert und durch den Niederschlag in das Grundwasser eingebracht. Tritium kann dazu verwendet werden, die mittlere Verweildauer von Grundwässern zu datieren, die nicht älter als etwa 40-60 Jahre sind, da die Halbwertszeit 12,34 Jahre beträgt. Ein absolutes Alter des Grundwassers (reale Verweilzeit) kann jedoch nur dann berechnet werden, wenn keine Mischung mit anderen Grundwässern stattgefunden hat und die Fließwege der Neubildungskomponente und der Grundwässer bekannt sind. Die Kombination ist bei den meisten Grundwässern des Beq'at Kinarot jedoch nicht gegeben. Somit kann nur eine relative Alterseinschätzung auf der Basis der erhobenen Tritium-Daten gemacht werden.

7.3.2 $\delta^{18}\text{O}$, δD und Salinität (TDS)

7.3.2.1 Grundwasser

Die Graphik der Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD (Abb. 7-20) zeigt, Grundwässer aus den mesozoischen Kalksteinen liegen auf einer Geraden, die sub-parallel zur Lokalen Meteorischen Wasserlinie (LMWL) verläuft. Das Wasser aus Alonei HaBashan 3 liegt links der Lokalen MWL, was zusammen mit Indikatoren wie hohen Na/Cl Verhältnissen, extrem hohen 1000K/Cl Verhältnissen (242) und dem negativen Cl-Überschuss für eine Herkunft des Wasser aus der Verwitterungszone von Basalten spricht (vgl. Kapitel 7.2). Dagegen befinden sich der See Genezareth sowie die thermo-salinaren Grundwässer KIN 8, KIN 10b, Ha'On 1 und die heißen Quellen von Tiberias auf einer Evaporations- und Mischungslinie. Die isotopisch leichtesten Wässer stammen immer aus den hoch gelegenen (> 1000 m NN) Neubildungsgebieten im Oberen Galilee, dem Golan und Hermon Massiv. Die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ und δD Werte zeigen die thermo-salinaren Wässer. Die Wässer der Quellgruppen sind Mischungen aus isotopisch leichten Neubildungswässern und schweren salinaren Wässern aus dem Unteren Aquifer. Bei gleicher Salinität sind die Grundwässer aus Tabgha gegenüber denen aus Fuliya und Gofra isotopisch abgereichert, da (i) sie unterschiedlich hoch gelegene Einzugsgebiete (Poage & Chamberlain, 2001) haben und (ii) in Tabgha zusätzlich isotopisch leichteres Wasser aus dem nördlichen Hula Tal zuströmt, welches die permeablen Schichten und Störungen

des Korazim-Blocks (Belitzki, 2002) als Fließwege nutzt. Diese Studie und die Arbeit von Bergelson et al. (1999) zeigen, dass die Neubildungswässer von Tabgha (z.B. Huqoq, Kalanit 2 und Hazon) isotopisch leichte Wässer sind, aber $\delta^{18}\text{O}$ und δD Werte aufweisen, die nicht kleiner als $-5,59$ bzw. $-23,05$ ‰ sind und denen von Neubildungswässern aus den Judea Bergen gleichen (Kronfeld et al., 1992). Das bedeutet, die sehr leichten Isotopen-Signaturen von Ein Sheva ($\delta^{18}\text{O}$: $-5,8$ und δD : $-28,1$ ‰) oder von KIN 7 ($\delta^{18}\text{O}$: $-6,1$ und δD : $-30,7$ ‰) werden durch den Zustrom von einem isotopisch leichtem Grundwasser von Norden durch den Korazim-Block verursacht. Ein möglicher Ursprung kann die etwa 50 km nördlich des Sees abge-

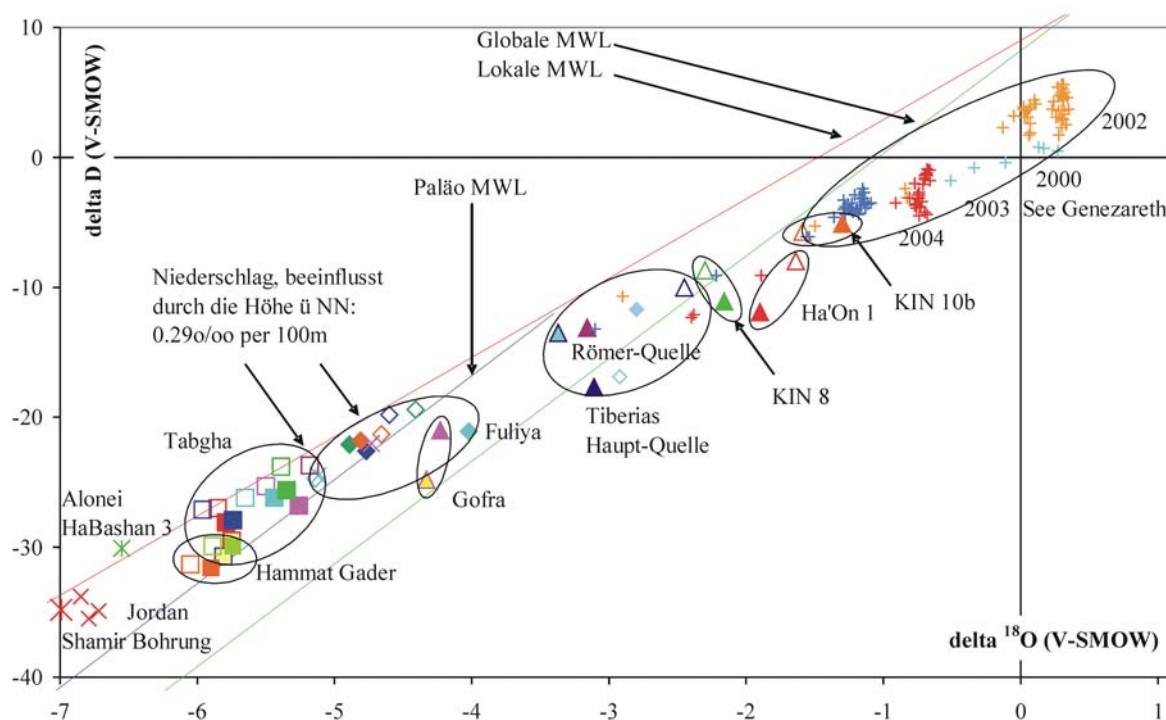


Abb. 7-20: Die ^{18}O - vs. ^2H -Verhältnisse zeigen, dass abgesehen von einigen Wässern aus Tabgha und Alonei HaBashan 3 alle Wässer unterhalb der Lokalen MWL liegen. Der See Genezareth weist durch die hohe Evaporation die schwersten Isotopensignaturen auf.

teufte Shamir Bohrung sein, aus der entsprechend leichtes Wasser bekannt ist ($\delta^{18}\text{O}$: $-7,1$ und δD : $-34,8$ ‰) (Abb. 7-20). Auf Grund schneller Abflusskomponenten im Oberen Aquifersystem gelangen die winterlichen Neubildungen schnell nach Tabgha, und die austretenden Wässer sind im Frühjahr durchweg leichter als im Herbst. Die Tabgha Wässer stellen Mischungen aus KIN 8 und isotopisch leichtem Wasser mit $\delta^{18}\text{O} \leq -6$ ‰ (Abb. 7-21) dar. Die Wässer der Quellen Ein Reach und Ein Makla in Hammat Gader haben identische Salinitäten und $\delta^{18}\text{O}$ Signaturen wie Ein Sheva und KIN 7 in Tabgha. Das deutet darauf hin, dass diese Quellen Teile des Neubildungswassers aus dem hohen Nördlichen Golan erhalten.

In der Bohrung Alonei HaBashan 3 im Oberen Golan ist ein solch isotopisch leichtes Wasser anzutreffen ($\delta^{18}\text{O}$: -6,7 und δD : -30,1 ‰). Die Salinität und die $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Hammat Gader Quellwässer sind im Frühjahr kleiner als im Herbst.

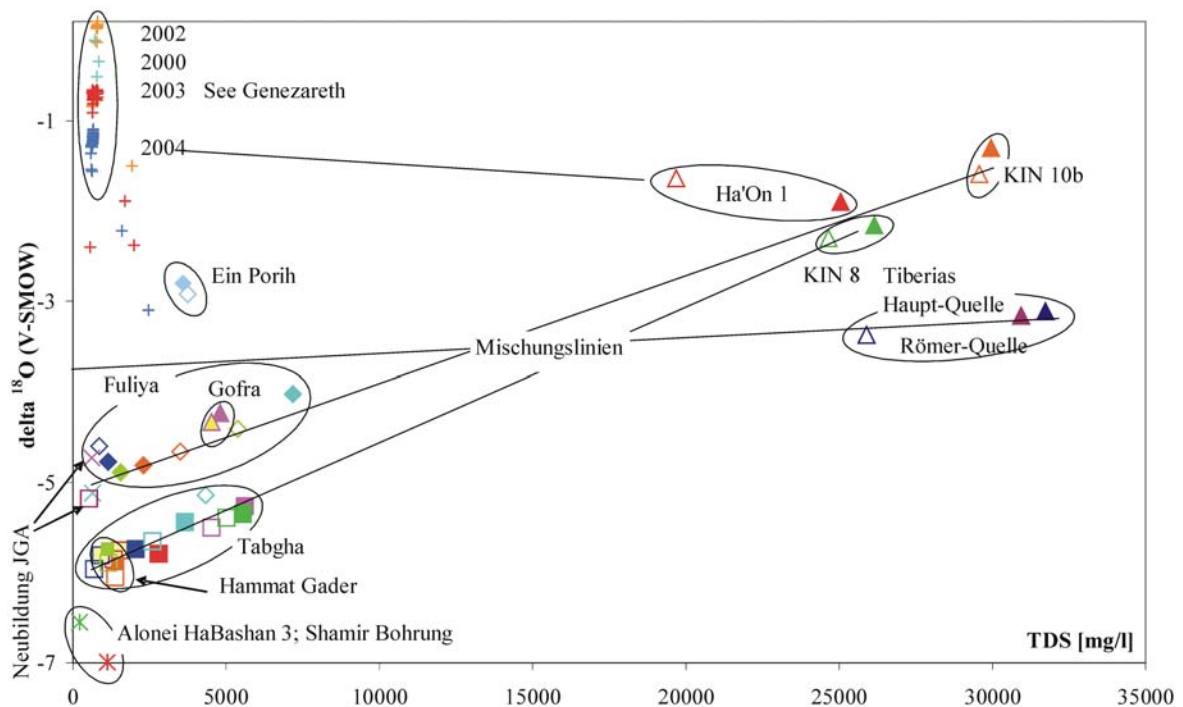


Abb. 7-21: Die Gegenüberstellung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und der Gesamtmineralisation (TDS) verweist innerhalb der Quellgruppen deutlich auf die Mischung von Neubildungswasser mit thermo-salinarem Tiefenwasser. In Tabgha wird ersichtlich, dass zusätzlich eine isotopisch leichtere Komponente als das Neubildungswasser aus dem Galilee einen Einfluss hat. Ha'On 1 weist im Frühjahr eine deutlichen Zumischung von isotopisch schwerem und zugleich geringer mineralisierten Seewasser auf.

Die meisten salinaren Wässer, gleich welcher Quellgruppe zugehörig, weisen erhöhte Isotopenverhältnisse auf. Höhere Salinität korreliert in diesen Wässern direkt mit einer isotopisch schwereren Signatur. In Fuliya liegen die meisten Wässer auf einer Mischungslinie mit KIN 10b und Süßwasser aus den distalen Bereichen des Oberen und Unteren JGA (z.B. Hitin 1, 3, 4 und Typ Kalanit 2). Im Frühjahr sind die Brunnen KIN 5, KIN 10b und D 906 im Vergleich zum Herbst geringer salinar und isotopisch leichter oder, wie in D 906, isotopisch unverändert (Abb. 7-21). Mit zunehmenden Anteilen an salinarem Wasser wird auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur schwerer, was durch das Tiefenprofil von Bergelson et al. (1999) in der Bohrung KIN 10b nachgewiesen wurde. Abgesehen von KIN 5 stammen alle Wässer aus thermisch überprägten Kalksteinen (Möller et al., 2003a), was sehr gut zu den beobachteten Verschiebungen des $\delta^{18}\text{O}$ passt. Typischerweise für das hydraulische System in Fuliya, zeigen die *off-shore* Quellen - im Gegensatz zu den landseitigen Bohrungen - im Frühjahr erhöhte (Fuliya

A) oder unveränderte Isotopensignaturen (Fuliya B), aber höhere Salinitäten als im Herbst. Im Herbst sind sowohl der Seespiegel als auch die Schüttungsmengen der Fuliya Quellen niedrig. Die Salinität in den *off-shore* Quellen ist dann durch den geringen Abfluss aus dem Unteren Aquifer niedrig und isotopisch leichteres Süß- oder Brackwasser hat den größten Anteil an der Schüttung. Mit Beginn der Neubildungszeit im Dezember steigen der Seespiegel und die Abflussmengen beider Aquifere bis zum Maximum im Mai (Abb. 6-9). Im März zeigen die erhöhten Salinitäten und die erhöhten $\delta^{18}\text{O}$ Werte in den *off-shore* Quellen den erhöhten Abfluss aus dem Unteren Aquifer an. Gleichzeitig deuten erhöhte Sr-Gehalte (Abb. 7-2c) auf einen höheren Anteil an Wasser aus kaum alterierten Kalksteinen der Peripherie. Diese Wässer sind isotopisch schwerer, salinärer und haben höhere Tritium-Gehalte als im Herbst.

Die Tiberias Quellen haben ein kleines Einzugsgebiet und erhalten nur geringe Anteile an Neubildungswässern sind jedoch isotopisch leichter als die anderen hoch salinaren Wässer (KIN 8, KIN 10b, Ha'On 1) der übrigen Quellgruppen des Beckens. Letztere deuten auf salinare Endglieder mit einer ähnlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur von -1,4 bis -2,4 ‰ bei 25-30 g/l TDS hin, was mit den Angaben von Moise et al. (2000) und Kolodny et al. (1999) gut korreliert. Entgegen den Autoren unterscheiden sich jedoch auch die Isotopensignaturen der Süßwasserendglieder signifikant. Wasser aus der Tiberias Haupt-Quelle enthält im Frühjahr eine isotopisch leichtere und geringer salinare Komponente. Das Süßwasserendglied muss eine geringe Salinität (TDS < 500) aufweisen und isotopisch leicht ($\delta^{18}\text{O} \sim -5$ ‰) sein, was den Argumenten von Gat et al. (1969), Kolodny et al. (1999) und Moise et al. (2000) entspricht. In der Region von Tiberias ist das einzige Neubildungswasser südlich des Einzugsgebietes der Tiberias Quellen beprobt worden (Ein Porih) und weist schwerere $\delta^{18}\text{O}$ Werte auf als die Tiberias Quellen. Dies wird der abnehmenden Höhe der Grabenflanke nach Süden hin zugeschrieben.

Das Wasser aus Ha'On 1 zeigt eine inverse Korrelation zwischen schwerer Isotopie und der Salinität, wofür eine Mischung mit isotopisch schwererem, aber süßem Seewasser verantwortlich sein kann (Abb. 7-21). Während Seespiegeltiefständen im November 2000 zeigt Ha'On 1 ähnliche $\delta^{18}\text{O}$ Signaturen und TDS wie KIN 8 und KIN 10b. Dagegen sinkt der TDS-Wert bei Höchstständen, während das Wasser schwerere $\delta^{18}\text{O}$ Signaturen zeigt. Das kann nur das Resultat eines infiltrierenden, isotopisch schwereren, aber geringer salinaren Wassers wie dem des Sees sein. Das heißt, während Seespiegelhochständen (2004) weist die Bohrung Ha'On 1 erhöhte Anteile an Seewasser auf, während das Wasser im Nov. 2000 dem der anderen hoch salinaren zu diesem Zeitpunkt gleich. Chemische Analysen der Bohrungen Ha'On 1 und Ha'On 2 (Bergelson et al., 1999), korrelieren jahreszeitlich mit den Probenahmen in dieser Studie und unterstützen diese Hypothese. Die Gofra Quelle zeigt zwischen

Herbst 2000 und Mai 2003 keinerlei Variationen in der Salinität noch in den $\delta^{18}\text{O}$ Werten.

7.3.2.2 See Genezareth

Die Isotopensignatur des Seewassers wird durch seine Zuflüsse, aber auf Grund der geographischen Lage im subtropischen Klima besonders durch die hohe Evaporation kontrolliert. Während der Dürreperiode Mitte der 1990iger bis 2002 fiel der Seespiegel auf -215 m NN, 2 m unter die „Rote Linie“ und die Chloridität stieg von 270 mg/l (2000) auf 300 mg/l im Jahr 2002. Am Ende dieser Periode war das Seewasser am isotopisch schwersten. Im Jahr 2002 unterschied sich die Isotopensignatur des Hypolimnions mit ($\delta^{18}\text{O}$: 0,04 ‰, δD : 1,7 ‰) deutlich von der des Epilimnions ($\delta^{18}\text{O}$: 0,21 ‰, δD : 4,6 ‰) (Abb. 7-22). Durch die folgenden zwei niederschlagsreichen Winter wurde der See verdünnt und die Chloridität sank schrittweise von 260 mg/l (2003) auf 240 mg/l (2004). Die isotopisch leichten Wässer des Niederschlages und der Vorfluter verursachten eine Änderung der Isotopie hin zu leichterem Seewasser und die jährliche Inversion des Sees für eine gute Durchmischung. Trotz der anhaltend hohen Verdunstung war das Seewasser im Nov. 2003 deutlich leichter (Durchschnitt: $\delta^{18}\text{O}$: -0,9 ‰; δD : -2,9

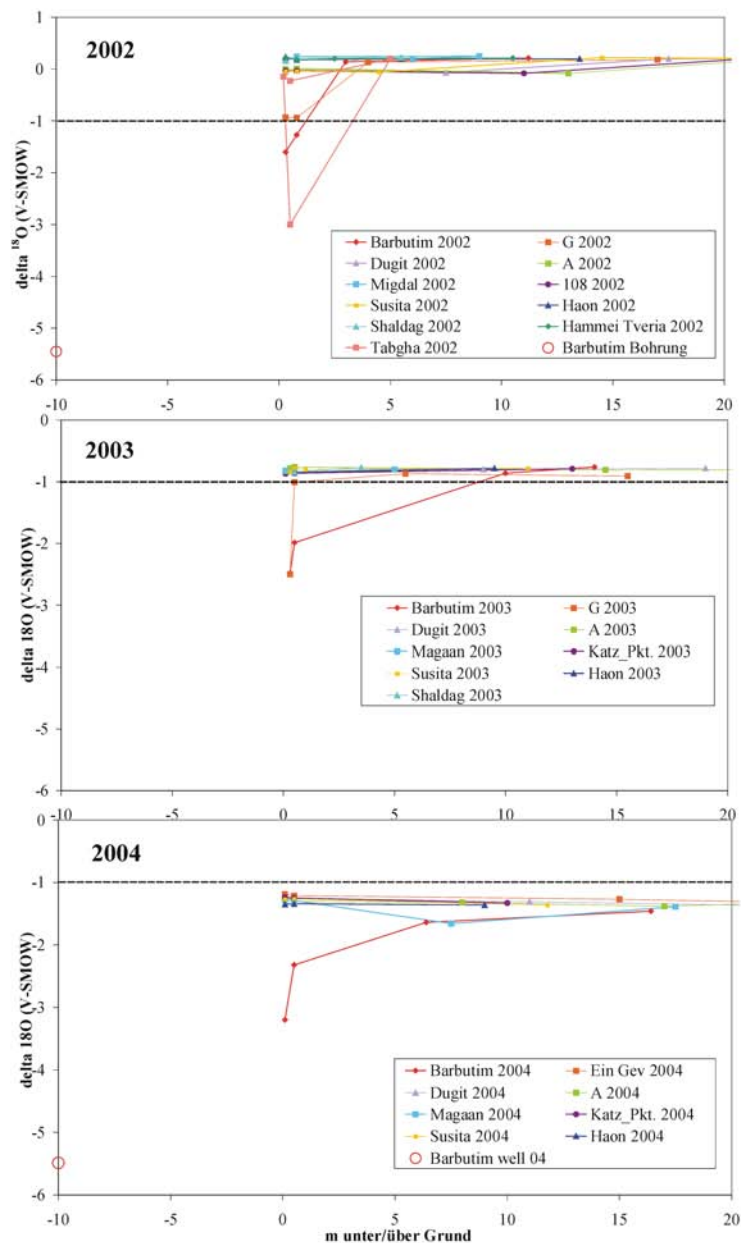


Abb. 7-22: Die Signaturen $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ des Seewassers verdeutlichen die schrittweise Verdünnung des isotopisch schweren Seewassers mit leichterem Neubildungswasser. Das Profil „Barbutim“ ist in Bodennähe durch den Zutritt von Grundwasser stets isotopisch leichter. Durch lateralen Zustrom von isotopisch leichtem Jordanwasser ist die tiefste Probe im Profil „G“ (2000) abgereichert.

‰) als ein Jahr zuvor, und die Unterschiede zwischen Epi- und Hypolimnion waren innerhalb der analytischen Präzision. Das Gleiche konnte im März 2004 beobachtet werden, wo der See durchschnittlich $\delta^{18}\text{O}$: -1.3 ‰ und δD : -3.5 ‰ (Abb. 7-22) aufwies.

Mischungen von See- und Grundwasser verkleinerten die $\delta^{18}\text{O}$ Werte des Seewassers. In 2002, während der deutlichen Zweiseichtung des Sees, zeigte das Hypolimnion Trends zu erhöhten TDS von ca. 800 mg/l. Im Herbst 2003 betrug die Gesamtlösungsfracht (TDS) im Hypolimnion 800 mg/l und im Epilimnion 670 mg/l. Im Herbst zeigen alle Seeprofile ansteigende TDS Werte mit zunehmender Tiefe, während in der durchmischten Phase kein Trend zu erkennen ist und nur „Barbutim“ höhere TDS mit Annäherung ans Sediment zeigt (vgl. Anhang I).

7.3.3 ^3H vs. TDS; ^3H vs. $\delta^{18}\text{O}$

7.3.3.1 Grundwasser

Radioaktive Isotope wie ^3H (Tritium) und ^{228}Ra , mit kurzen Halbwertszeiten, zeigen im Grundwasser eine erhöhte temporäre Heterogenität (Davidson & Dickson, 1986; Osmond & Cowart, 1992). Daher eignet sich Tritium bei den Grundwässern des Beckens als Indikator für schnelle saisonale Fluktuationen und Fluidbewegungen in den einzelnen Grundwasserkörpern.

Für die Zeit der atmosphärischen Wasserstoffbomben-Tests typisch hohen ^3H -Gehalte (~100 TU) wurden von Simpson & Carmi (1983) in den Niederschlägen aus den Jahren 1967-1968 gemessen. Solch hohe ^3H -Gehalte wurden jedoch nie in Grundwasserproben des Beq'at Kinarot nachgewiesen. Als Ursache sehen Bergelson et al. (1999), dass die Grundwässer des Beckens eine Mischung darstellen aus: 1) Neubildungswässern, die vor den 1950iger Jahren infiltrierten und deren Tritium inzwischen zerfallen ist und 2) an Tritium reichen Neubildungswässern, die nach den Nuklearwaffentests infiltrierten. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die Grundwässer mit solch hohen ^3H -Gehalten bereits aus den Aquiferen ausgespült wurden. Die allgemein geringen Transmissivitäten der Aquifere (Bergelson et al., 1998) sprechen gegen letztere Möglichkeit, obgleich Grundwässer wie in KIN 7 Tritiumgehalte aufweisen, die denen des modernen Niederschlags entsprechen und hohe Abstandsgeschwindigkeiten belegen. Dies kann nur durch unterschiedliche hydraulische Leitfähigkeiten in den Aquiferen begründet sein. Schnelle Fließwege, verursacht durch tektonische Prozesse oder Lösungserscheinungen (Karst), sind wahrscheinlich und wurden von Bergelson et al. (1998) in Form regional höherer Transmissivitäten (bis $1527\text{ m}^2/\text{d}$) in den Aquiferen beschrieben.

Die rezenten ^3H -Gehalte im Niederschlag entsprechen denen im Jordan oder denen im See Genezareth und betragen 4,3-5,9 TU. Eine Niederschlagsprobe vom November 2002, direkt am Seeufer gesammelt, wies 4,1 TU auf.

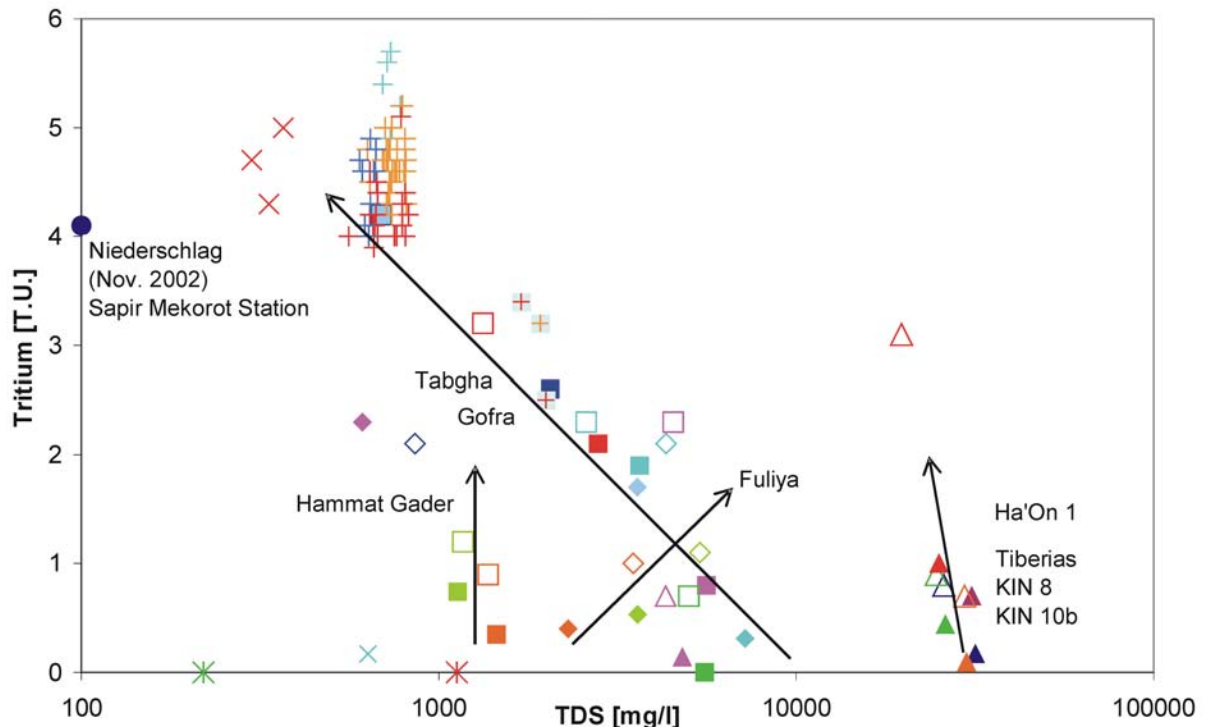


Abb. 7-23: Die Tritium-Gehalte über die Gesamtmineralisation der Wässer verdeutlicht die saisonale Variabilität der meisten Grundwässer. Die Pfeile geben den Trend an, den Neubildungswässer im Frühjahr verursachen, sowie die Charakteristik der hydraulischen Systeme und der Grundwässer. Eingehende Erläuterungen dazu sind im Text gegeben. Das Seeprofil „Barbutim“ ist durch grau hinterlegte Kreuze gekennzeichnet.

In sämtlichen Grundwässern steigt im Frühjahr der Anteil an Jungwasser. Das drückt sich in höheren Tritiumgehalten (in Tritiumeinheiten [TU]) als im Herbst aus, denn der ^3H -Gehalt der aufsteigenden thermo-salinaren Wässer liegt unterhalb der Nachweisgrenze von 1 TU. Des Weiteren verdeutlichen die niedrigeren TDS (Abb. 7-23) im Frühjahr, dass die austretenden salinaren Grundwässer, bis auf die *off-shore* Quellen Fuliya A und B, dadurch verdünnt werden. Im Herbst ist der Jungwasseranteil dagegen geringer, da die Aquifersysteme im letzten Abschnitt der Leerlaufkurve sind. Die höchsten Tritiumgehalte werden in den am wenigsten salinaren Quellen der Tabgha Gruppe (KIN 7: 4,2 TU; Ein Sheva: 3,2 TU) gemessen. Als Ursache wird das schnelle Fließsystem des teilweise verkarsteten Einzugsgebietes angesehen (Siebert et al., einger. a; b). Bereits geringfügig höhere Anteile an aufsteigenden Solen, wie in Sartan süß und salinar, haben niedrigere ^3H -Gehalte (2,3 TU) zur Folge. Das deutet auf eine etwas längere mittlere Verweilzeit des Wassers im Untergrund hin. In Fuliya ist das jüngste Wasser, mit 2,1 TU, in KIN 5 im Frühjahr anzutreffen, während die *off-shore* Quellen Triti-

umgehalte von etwa 1 TU aufweisen. Die hoch salinaren Wässer von Tiberias, KIN 8 und KIN 10b sowie der *off-shore* Arteser Barbutim haben ^3H -Gehalte von 0,7-0,9 TU. Nur die Shamir Bohrung im nördlichen Hula Tal hat keinen messbaren Tritiumgehalt mehr. Für Hammat Gader sind ähnlich niedrige Gehalte im Frühjahr zu beobachten (0,9-1,1 TU). Die Quellen von Hammat Gader stellen keine direkte Mischung rezenter Süßwässer mit alten Solen dar. Die Mineralisation der Grundwässer ist ausschließlich die Folge der Laugung löslicher Minerale im Aquifer, weshalb der ^3H -Gehalt variiert, jedoch die Salinität (Abb. 7-22) und die $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen (Abb. 7-24) relativ unverändert bleiben. Indizien, wie die relativ hohe Mineralisation, die sehr geringern ^3H - sowie NO_3 -Konzentrationen (0 mg/l) verweisen auf eine lange Aquiferpassage.

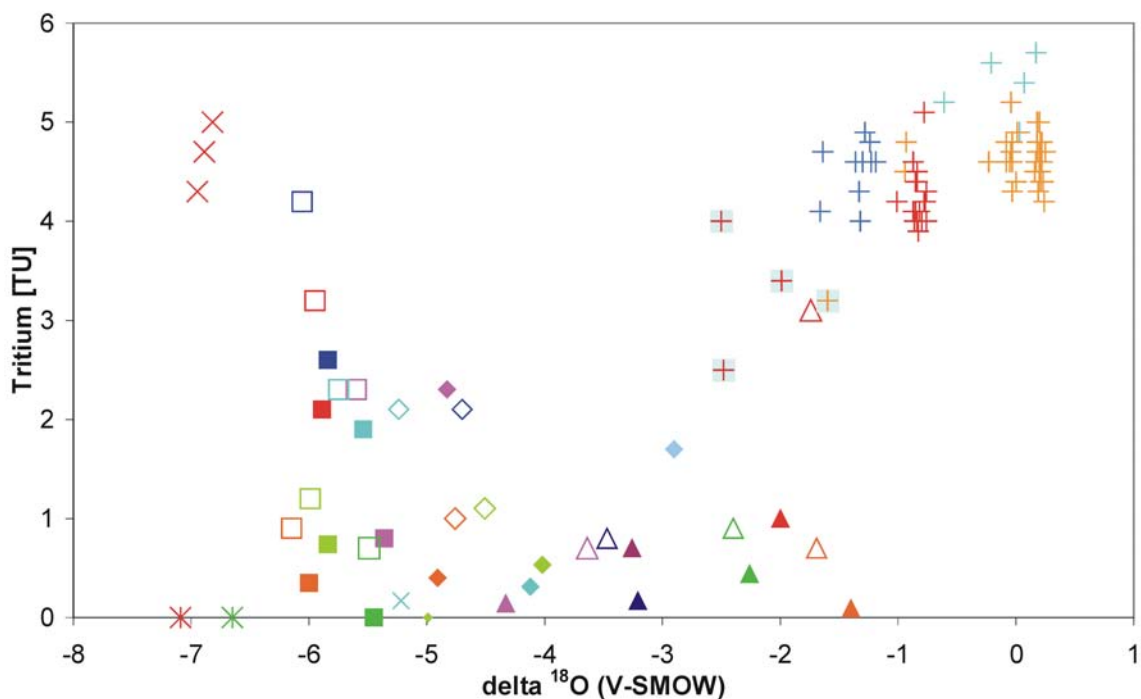


Abb. 7-24: Der Vergleich des ^3H -Gehaltes mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten verdeutlichen die saisonal ansprechenden Aquifer-Systeme in den spezifischen Grundwässern. Eine starke Verdünnung des Seewassers mit leichterem Neubildungswasser und der Trend des Seeprofiles „Barbutim“ (grau hinterlegte Kreuze) zu den Grundwässern aus Tabgha sind deutlich zu erkennen.

In den landseitig gelegenen Fuliya-, allen Tabgha- und Tiberias- sowie den Gofra Wässern korrelieren höhere Tritiumgehalte mit niedrigeren Salinitäten. Betrachtet man $\delta^{18}\text{O}$ gegen ^3H , so ergibt sich ein ähnliches Bild, da alle Neubildungswässer isotopisch leichter sind als die isotopisch schweren Solen (Abb. 7-24). Daher korrelieren in den Wässern aus Tiberias, Tabgha, Hammat Gader und der landseitigen Fuliya Quellen zunehmende ^3H -Gehalte direkt mit abgereicherten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten.

Nur die *off-shore* Quellen Fuliya A und B sind auf Grund des stärker schüttenden Unteren Aquifers höher mineralisiert (vgl. Kapitel 6.4.3). Auch die Einbeziehung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen beider *off-shore* Quellen verdeutlicht (Abb. 7-24), dass im Frühjahr nicht das isotopisch schwerere saline Endglied, sondern der Untere Aquifer stärker schüttet. Dieser führt isotopisch leichtes und junges Neubildungswasser der Mischungszone des Sees zu und mischt sich erst hier mit dem aufsteigenden, angereicherten, alten und salinaren Endglied. Der Untere Aquifer ist in Grabennähe durchweg höher mineralisiert als der Obere Aquifer. Der noch niedrige Seespiegel erlaubt eine höhere Schüttung dieses Aquifersystems und daher weist das Wasser der *off-shore* Quellen im Frühjahr höhere ^3H -Gehalte auf und ist isotopisch leichter, aber salinarer.

Im Frühjahr zeigen in Ha'On 1 die höheren ^3H - und TDS-Gehalte eine Verdünnung der Sole. Aber die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verdeutlichen, dass es sich nicht um eine Verdünnung mit gering salinarem, isotopisch leichtem Neubildungswasser, sondern mit isotopisch schwererem Wasser des See Genezareth handelt. In Gofra könnte die Anreicherung an $\delta^{18}\text{O}$ im Frühjahr ebenfalls durch einen Kontakt mit dem Seewasser begründet sein.

7.3.3.2 See Genezareth

Im Seewasser gibt es keine direkte Korrelation zwischen ^3H -Gehalten und der Gesamtmineralisation oder zwischen ^3H und $\delta^{18}\text{O}$ (Abb. 7-23; 7-24). Nur das Probenprofil „Barbutim“ zeigt einen eindeutigen Trend. Mit zunehmender Tiefe steigt hier die Salinität (max. 1993 mg/l) des Seewassers, $\delta^{18}\text{O}$ fällt auf -2,5‰ und der Tritiumgehalt sinkt auf 2,5 TU ab.

7.3.4 $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^2\text{H}$

7.3.4.1 Grundwasser

In der Darstellung $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^2\text{H}$ (Abb. 7-25) zeigen alle Wässer des Untersuchungsgebietes negative $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen am gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC). Die Grundwässer der Region liegen im natürlichen Bereich für Grundwässer (Kendall & Doctor, 2003) von $\delta^{13}\text{C}$: -21,9 bis -5,3 ‰, wobei keine direkte Abhängigkeit von der Salinität besteht. Dennoch sind für die Quellgruppen Tabgha und Fuliya lineare Korrelationen zwischen den süßen und den höher salinaren Wässern zu erkennen. Die distalen Grundwässer aus dem Galilee (Huqoq, Kalanit 2, Ein Pori und Migdal Quelle) haben $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -12,5 und -13,3 ‰. Auf Grund der ausgeprägten Bewässerungskultur in den landwirtschaftlich genutzten Gegenden und des etwas feuchteren Klimas in den Infiltrationsgebieten im Galilee, sind die Neubildungsflächen heute vorwiegend von C_3 -Pflanzen (z.B. Pinien, Apfelbäume) bedeckt. Diese

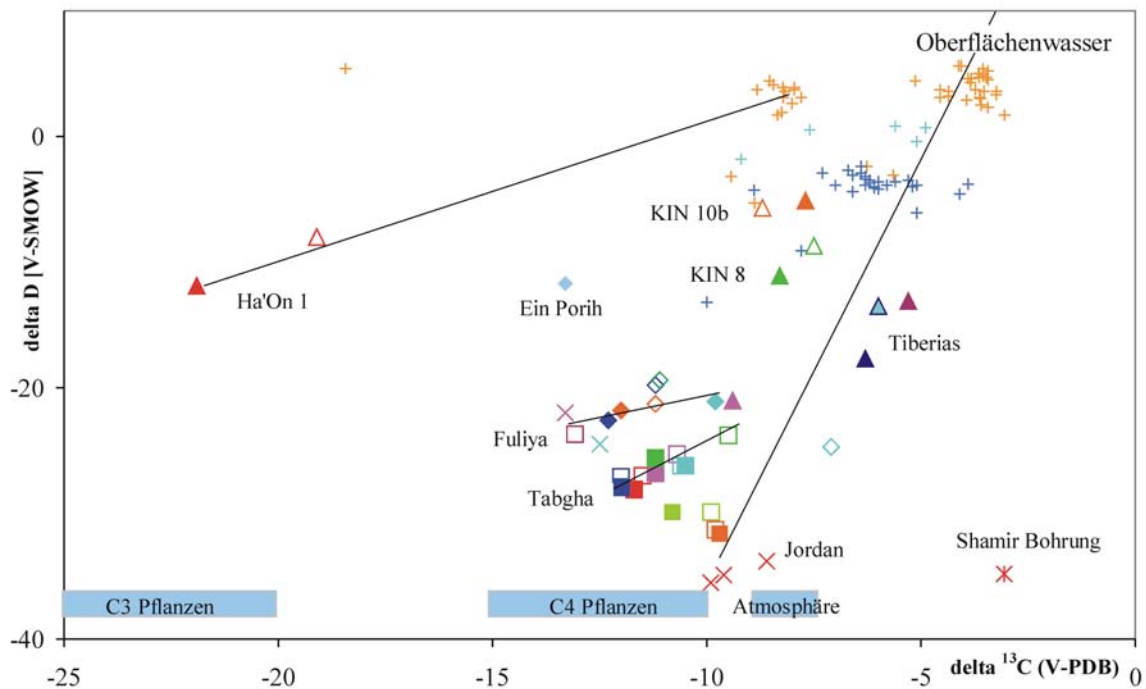


Abb. 7-25: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vs. $\delta^2\text{H}$ in den Grund- und Oberflächenwässern der Region. Neben dem See Genezareth weist die Shamir-Bohrung die schwersten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf. Die Stabilitätsfelder des ^{13}C im Boden- CO_2 unter C_3 - und C_4 -Pflanzen und des atmosphärischen ^{13}C sind gekennzeichnet. (Mischungs-) Trends sind durch Linien gekennzeichnet.

verursachen im Boden- CO_2 , und somit im Bodenwasser, eine $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von -20 bis -25 ‰ (Abb. 7-17). Während der Aquiferpassage lösen die Neubildungswässer nach Gl. 7-12 die marinen Karbonate der Aquifere, die mit $\delta^{13}\text{C}$ von 0 bis 2,5 ‰ gekennzeichnet sind. Dadurch erhält das resultierende Grundwasser eine $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von -11 bis -16 ‰. Diese treten daher auch in den gering salinaren Grundwässern aus Fuliya (D 906) und Tabgha (KIN 7, Ein Sheva) auf (Abb. 7-25; 7-26). Die variierenden $\delta^2\text{H}$ -Werte der süßen Endglieder der Quellgruppen sind die Folge der unter Kapitel 7.3.2. beschriebenen, unterschiedlich hoch gelegenen Neubildungsgebiete. Je höher der Einfluss der Salinarkomponente in den Grundwässern wird, um so isotopisch schwerer werden ihre $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte. Die salinaren Endglieder (KIN 10b, KIN 8) liegen mit $\delta^{13}\text{C}$: -7,5 bis -8,7 ‰ im Bereich des atmosphärischen CO_2 . Doch kann es sich dabei nicht um atmosphärische Signaturen, sondern möglicherweise um den Einfluss von Grundwässern handeln, deren Neubildungszeiträume weit zurückliegen. Einen Hinweis darauf gibt das Wasser in KIN 10b, welches von Bergelson et al. (1998) auf 15 ka datiert wurde. Doch bereits bei einem Infiltrationszeitpunkt vor 100 Jahren ist davon auszugehen, dass der agrarwirtschaftliche Einfluss vernachlässigbar war. Das heißt, dem mediterranen bis steppenartigen Naturraum (Horowitz, 2000) angepasste, lichte C_4 -Pflanzen dominierten die Infiltrationsgebiete (Abb. 7-26a). Das wiederum würde, wie aus

Abb. 7-26a hervorgeht, in den resultierenden hoch salinaren Grundwässern $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von etwa $-7,5\text{‰}$ verursachen.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur ($-3,5\text{‰}$) im Wasser der Shamir Bohrung (Hula-Tal) deutet auf einen Kontakt mit Karbonatgestein hin. Ein Neubildungswasser (ca- $-7,5\text{‰}$), welches direkt, ohne Bodenkontakt, in einen marin gebildeten Karbonataquifer ($\sim 0\text{‰}$) infiltriert und mit diesem im Gleichgewicht steht, besitzt einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, wie er in der Shamir-Bohrung zu beobachten ist. Der schwere $\delta^{13}\text{C}$ - und der leichte $\delta^2\text{H}$ -Wert ($-34,8\text{‰}$) verweisen auf ein hoch gelegenes und nahezu vegetationsfreies, karbonatisches Neubildungsgebiet. Das bis 2.800 m hohe und überwiegend aus jurassischen und kretazischen Karbonatgesteinen bestehende Hermon Massiv käme dafür in Frage.

In Tiberias treten mit $\delta^{13}\text{C}$ $-5,3$ bis $-6,3\text{‰}$ die isotopisch schwersten Wässer des Beq'at Kinarot aus. Eine Mischung 2/3 atmosphärisch markierten Neubildungswassers mit 1/3 Wasser aus Karbonataquiferen ($\delta^{13}\text{C}$: $\sim 0\text{‰}$) könnte diese Signaturen erzeugen. Gegen einen derartig hohen Anteil von Frischwasser sprechen die hohen Salinitäten der Wässer sowie die unterhalb

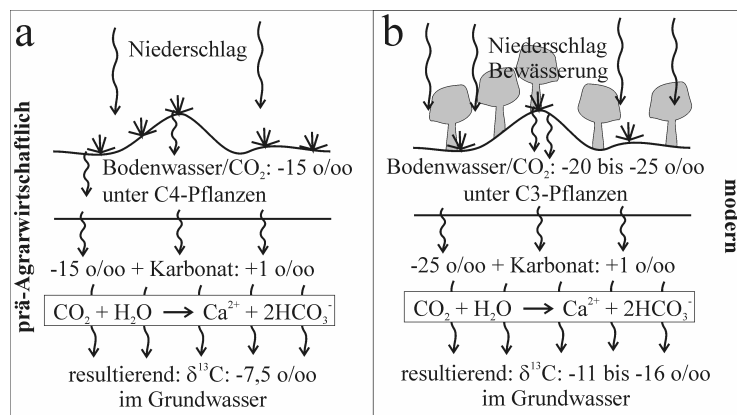


Abb. 7-26: Schematisierte $\delta^{13}\text{C}$ -Entwicklung unter a) C₄- und b) C₃-Pflanzenbewuchs im Neubildungsgebiet. Vor der Agrarwirtschaft des Menschen (a) bestand ein wesentlich größerer Teil des Bewuchses aus C₄-Pflanzen.

der Nachweisgrenze liegenden Tritium- und NO₃-Gehalte (vgl. Kap. 6.4.4).

Endogenes oder vulkanisches CO₂, welches $\delta^{13}\text{C}$ von -8 bis -4‰ aufweist (Barnes et al., 1978), ist wesentlich wahrscheinlicher der Ursprung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur. Nach Friedman (1999) weisen ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Isotopenverhältnisse im Quellwasser sowie authigen und rezent ausgefällte Dolomite mit ¹⁴C-Altern von über 40.000 Jahren auf einen Kontakt der aufsteigenden Solen mit Magmatiten oder endogenem CO₂ hin.

Im Gegensatz zu Tiberias sind im Wasser aus Ha'On 1 deutlich abgereicherte Werte von $\delta^{13}\text{C}$: $-21,9\text{‰}$ messbar. Im Frühjahr sind die Signaturen durch die Zumischung von Seewasser (vgl. Kap. 7.2) etwas schwerer ($-19,1\text{‰}$), was sich deutlich in einer linearen Korrelation zwischen beiden Wassertypen (Abb. 7-25) zeigt.

Als Ursache für die verhältnismäßig leichten $\delta^{13}\text{C}$ ist Methan (CH₄) denkbar (Clark & Fritz, 1997; Hoefs, 2004). CH₄ ist das Produkt der Acetat-Fermentation bzw. Methanogenese durch

methanogene Organismen (Gl. 7-14). Voraussetzung dafür ist die anaerobe mikrobielle Zersetzung organischen Materials durch acetogene Mikroben (Gl. 7-13) (Zinder, 1984).



Der Prozess der Acetogenese (Gl. 7-13) setzt verhältnismäßig viel Bikarbonat frei, was die außerordentlich hohen HCO_3^- -Konzentrationen von 505-576 mg/l in Ha'On 1 erklären kann.

Im Falle der Bohrung Ha'On 1 sind für die Bildung isotopisch stark abgereicherten CO_2 folgende Szenarien vorstellbar:

(i) *Aerobe Methan-Oxidation*: Das artesisch aufsteigende Wasser führt CH_4 aus tieferen, anoxischen und methanogenen Sedimentschichten an die Sedimentoberfläche. Da die Bohrung im sauerstoffreichen Littoral des Sees liegt, ist eine oxidative Umsetzung des CH_4 durch methanotrophe Organismen zu erwarten, woraus nach Gl. 7-15 (King, 1992) isotopisch stark abgereichertes CO_2 entsteht.



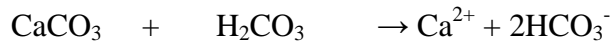
(ii) *Anaerobe Methan-Oxidation*: Die Oxidation des CH_4 findet, gekoppelt mit SO_4^- -Reduktion bereits in anoxischen Bereichen des Sedimentes statt (Gl. 7-16) (Martens & Berner, 1977). Dabei wird zusätzlich isotopisch abgereichertes HCO_3^- freigesetzt und SO_4^{2-} dem Wasser entzogen, was die sehr niedrigen SO_4^- -Gehalte in Ha'On 1 (0,6 mmol/l) und den fehlenden H_2S -Anteil (der in Gl. 7-4 entstehen würde) im Wasser des Artesers erklären würde.



Dieser Prozess ist bislang nur in marinen Sedimenten beobachtet worden. Obwohl das anstehende Wasser in Ha'On 1 als residuale Meerwassersole marinen Ursprungs ist (vgl. Kap. 7.2.2.1 ff), so ist eine derartige Vergesellschaftung von marinen Organismen in einem Süßwassersee als unwahrscheinlich anzusehen. Daher wird die aerobe Methan-Oxidation als vorherrschender Prozess betrachtet.

7.3.4.2 See Genezareth

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen des See Genezareth sind mit -6,6 bis -3,6 ‰ deutlich höher als die des Jordans (-10 bis -8,6 ‰). Da der Jordan primär aus drei Karstquellen des Hermon Massiv entspringt, besteht er zu einem Großteil aus Grundwasser. Das $\delta^{13}\text{C}$ des Grundwassers wird durch die Lösung der Kalksteine des Aquifers mittels freier Kohlensäure aus dem Boden definiert (Gl. 7-17).



Gl. 7-17

$\delta^{13}\text{C}$: (0 bis +2 ‰) + (-26 bis -22‰) → (-13 bis -10 ‰)

Bezieht man die meteorischen Niederschlagswässer ($\delta^{13}\text{C}$: -7 ± 1 ‰) mit ein, die beinahe unverändert als Oberflächendrainage dem Fluss zuströmen, so erhält man als resultierendes $\delta^{13}\text{C}$ das vom heutigen Jordan (Abb. 7-25).

Der See weist im Epilimnion $\delta^{13}\text{C}$ von -3 bis -5 ‰ auf. Unterhalb der Thermokline sinken die ^{13}C -Verhältnisse auf -5,7 bis -10 ‰ (Abb. 7-27). Diese Absenkung ist die Folge der biologischen Aktivität während des Frühsommers im Epilimnion. Zur Zeit der Algenblüte wird photosynthetisch dem Wasser CO_2 entzogen und Glukose gebildet (Gl. 7-6). Bei diesem unidirektionalen kinetischen Prozess wird dem Wasser bevorzugt das leichte $^{12}\text{CO}_2$ entzogen und $^{13}\text{CO}_2$ bleibt zurück. Zudem wird biogen Calcit als Skelettmaterial ausgefällt (Gl. 7-7), wobei

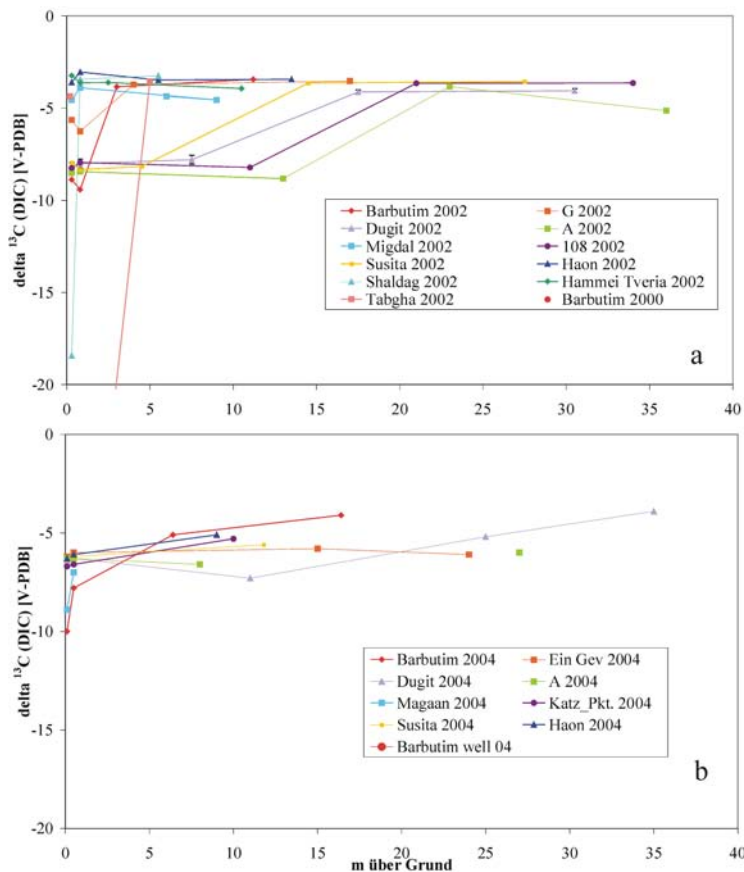


Abb. 7-27: $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen im See Genezareth in Abhängigkeit von der Höhe über Grund für a) Nov 2002 und b) Mrz 2004. Die Abreicherung an ^{13}C im Hypolimnion 2002 ist deutlich zu erkennen. Die Proben aus dem Seeprofil „Barbutim“ tendieren zu Grundwasser-typischen leichteren Signaturen.

ebenfalls der leichte Kohlenstoff eingebaut wird. Bei der gleichfalls stattfindenden anorganischen Fällung von Calcit, die ein Gleichgewichtsprozess ist, findet keine oder nur eine geringe Fraktionierung statt. Aus der Summe dieser Prozesse resultiert eine relative Anreicherung an $\delta^{13}\text{C}$ im Epilimnion. Auf Grund der Stratifizierung bleibt dieser Zustand bis zur Durchmischung im Winter nahezu gleich.

Demgegenüber ist das Hypolimnion an ^{13}C ärmer. Absinkender authigener Calcit wird nach Gl. 7-12 teilweise aufgelöst und verhält sich isotopisch neutral. Im Bereich des chemisch stark reduzierenden Benthos des Hypolimnions

findet eine mikrobielle Umsetzung des an ^{13}C abgereicherten organischen Detritus statt (Gl. 7-13). Die dabei frei werdenden Gase CH_4 und CO_2 (Gl. 7-13, 7-14) sind ^{13}C -isotopisch sehr viel leichter als die Kohlenstoffspezies im Wasser. Das ist sehr gut am Probenpunkt „Tabgha“ mit bodennahen $\delta^{13}\text{C}$ von -40‰ festzustellen (Abb. 7-27a). Auch der Probenpunkt „Shaldag“ zeigt mit $\delta^{13}\text{C}$: $-18,4\text{‰}$ einen ähnlichen Effekt. Da beide Probenpunkte, wie Ha'On 1, außerhalb des Hypolimnions liegen, findet auch analog dazu aerobe Oxidation des anstehenden CH_4 statt. Das Vorkommen an CH_4 in den O_2 -gesättigten Regionen von „Tabgha“ und „Shaldag“ lässt auf einen advektiven Zustrom von reduzierendem salinarem Grundwasser schließen. Im Bereich des Hypolimnions gibt es während der gesamten stratifizierten Zeit eine CH_4 - und Sulfid-Akkumulation (Eckert & Trüper, 1993).

Vertikale Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den littoralen Regionen des Sees, in denen also kein Hypolimnion auftritt, fehlen (Abb. 7-27). Im Probenpunkt „Barbutim“ zeigt $\delta^{13}\text{C}$ mit $-9,5\text{‰}$ das zuströmende Wasser der Barbutim Bohrung ($\delta^{13}\text{C}$: -10‰) (Abb. 7-27) an. Abgesehen von „Barbutim“ und „Maga'an“ zeigt das Seewasser im Frühjahr, in der Phase vollständiger Durchmischung, einen homogenen Verlauf des $\delta^{13}\text{C}$ über die gesamte Wassersäule an (Abb. 7-26b). Insgesamt ist der See nach dem Winter als Folge des starken Zustromes an isotopisch leichterem Jordanwasser isotopisch leichter als im Herbst zuvor (Abb. 7-25; 7-27). Der Beginn der Algenblüte und die damit verbundene Anreicherung von ^{13}C in der oberen Wassersäule, sind in den Oberflächenproben der Profile „Dugit“ und „Barbutim“ zu erkennen (Abb. 7-27b). Trotz der relativ großen Variabilität des $\delta^{13}\text{C}$ Wertes streben alle Benthos Proben des Sees dem Wert $\delta^{13}\text{C}$: -6 bis $-6,6\text{‰}$ zu. Diese Werte passen gut zu den von Nüsslein et al. (2003) gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ von etwa -5 bis -6‰ für das CO_2 des Porenwassers im Hypolimnion. Dort, wo während der Stratifizierung ein reduzierendes Bodenmilieu im Wasser ausgebildet ist, bleibt das Sediment unterhalb der oberen 1-2 cm ganzjährig anoxisch und ermöglicht dadurch auch im Frühjahr die beobachteten CO_2 -Exhalationen aus dem Seesediment. Einzige Ausnahmen sind „Barbutim“ und „Maga'an“. Beide Profile sind in Bodennähe durch ausströmendes salinames Grundwasser anoxisch und daher von Methanogenese betroffen.

7.3.5 $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4)

7.3.5.1 Grundwasser

Die $\delta^{34}\text{S}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ am SO_4 aller Grund- und Oberflächenwässer (Abb. 7-28) liegen im weiten Bereich terrestrischer Wässer. Alle Wässer sind (nach PHREEQC) an Gips und Anhydrit untersättigt. Eine deutliche Häufung an Grundwässern ähnlicher $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopensignatur ist zwischen $+14$ bis $+18\text{‰}$ festzustellen, dem Wertebereich mariner Sedimente der Kreide und

des Tertiärs (+13 bis +22 ‰) (Abb. 7-12). Die beprobten Wässer sind alle an SO_4 gegenüber Cl abgereichert ($\text{Cl}/2 \times \text{SO}_4 \gg 1$). Ammonium ist in sämtlichen reduzierenden Wässern mit Gehalten von 1 mg/l (Gofra und Hammat Gader) sowie in den höher salinaren Grundwässern generell mit 4,14-34 mg/l (KIN 8, KIN 10b, Tiberias Quellen und Ha'On 1) anzutreffen. Im Gegensatz zu KIN 10b, Gofra und den Hammat Gader Quellen wurde in den Tiberias Quellen, KIN 8 und Ha'On 1 kein H_2S detektiert. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte am Sulfid (HS^-) sind mit +15,3 ‰ (KIN 10b), +10,2 ‰ (Gofra) bzw. -8,53 und -9,48 ‰ (Hammat Gader Quellen) sehr variabel, sprechen jedoch generell für dissimilatorische Sulfatreduktion (DSR). In Hammat Gader ist die Fraktionierung zwischen $\delta^{34}\text{S}$ am Sulfid und $\delta^{34}\text{S}$ am SO_4 (+21 bis +25 ‰) mit maximal 34,5 ‰ Differenz am deutlichsten zu sehen. In beiden, KIN 10b und Gofra, betragen die Differenzen etwa 10 ‰, was niedriger ist, als für bakteriologische SO_4 Reduktion zu erwarten ist (Clark & Fritz, 1997). Die höchsten $\delta^{34}\text{S}$ mit +39,6 bis +53 ‰ sind im Grundwasser aus KIN 8 anzutreffen. Diese Gehalte an ^{34}S weisen auf eine SO_4 -Reduktion in einem offenen System hin, in welches kontinuierlich SO_4 nachgeliefert wird.

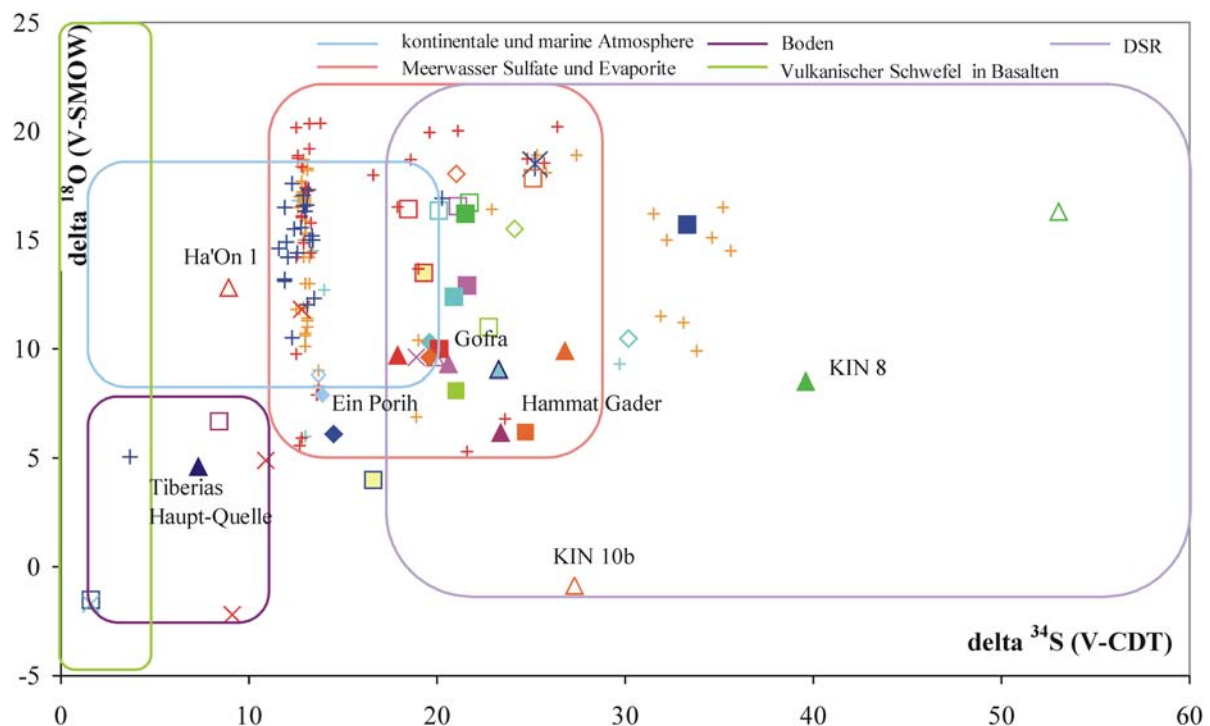


Abb. 7-28: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (SO_4) vs. $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4). Die Bereiche, in denen die Isotopensignaturen typischer Weise spezifischen S-Quellen zugeordnet werden können, sind umrandet dargestellt. Die meisten beprobten Wässer liegen im Feld mariner Sulfate und Evaporite. Der See Genezareth liegt typischerweise ebenfalls im Feld des atmosphärischen SO_4 .

Die relativ niedrigen $\delta^{34}\text{S}$: +13,7 bis +13,9 ‰ in Ein Porih und $\delta^{34}\text{S}$: +7,3 ‰ in Tiberias' Haupt-Quelle sprechen für die Oxidation von Sulfiden aus magmatischen Gesteinen und/oder organikreichen Gesteinen, wie die der Bira-Formation (Abb. 7-28).

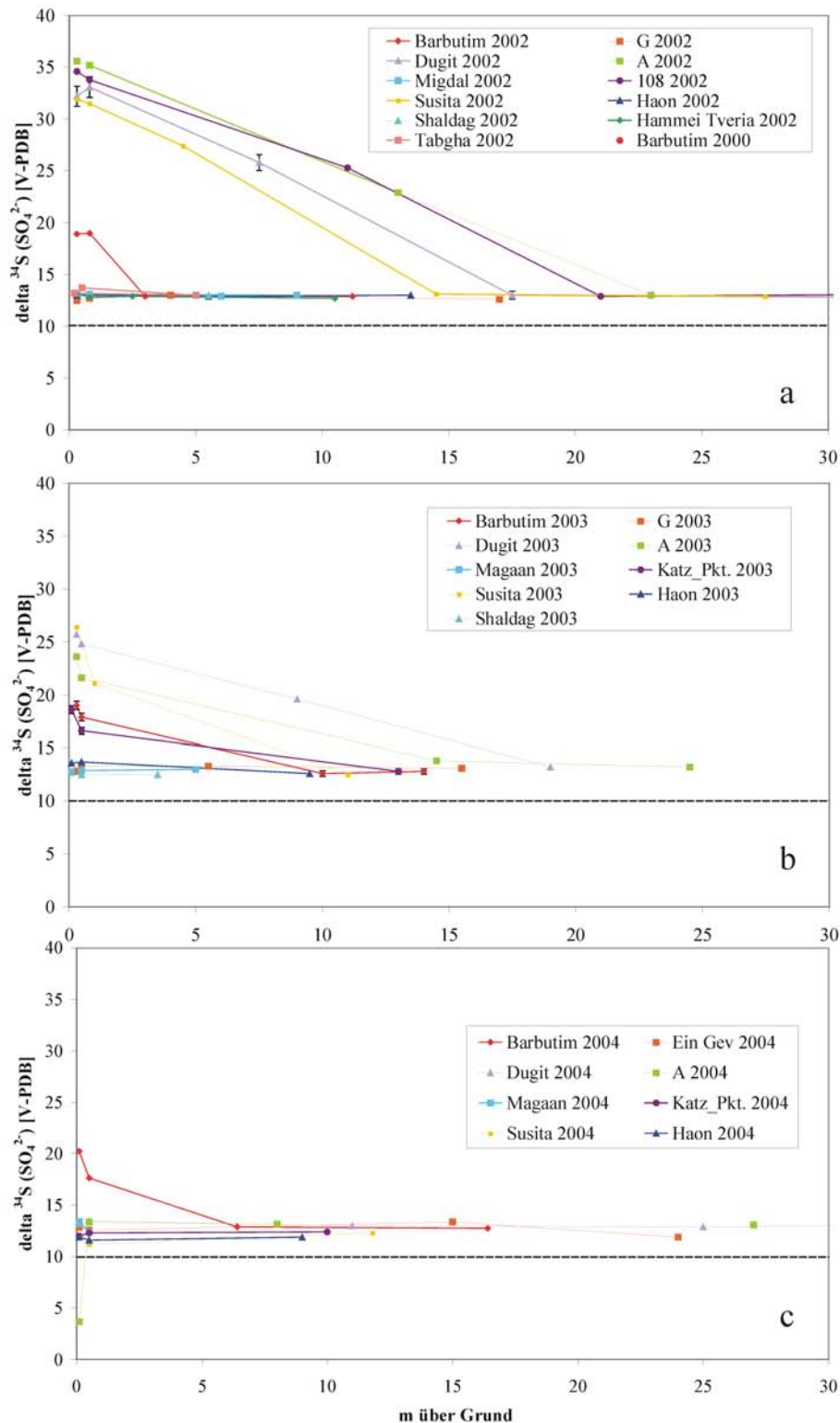


Abb. 7-29: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (SO₄) im See Genezareth vs. der Höhe über Seegrund a) 2002, b) 2003 und c) 2004. Die Anreicherung an ^{34}S im reduzierenden Hypolimnion wird deutlich.

7.3.5.2 See Genezareth

Der Jordan weist ein $\delta^{34}\text{S}$ von +9,1 ‰ (Frühjahr) bis +12,8 ‰ (Herbst) auf. Diese Verhältnisse sind die Folge der Mischung von Grundwässern mit höheren, marinen Signaturen und dem Niederschlag mit $\delta^{34}\text{S}$ von +7,2 ‰ (Issar et al., 1988). Der Zulauf von SO_4 -reicherem Wasser aus dem Baniyas Drainagesystem im Sommer (Nishri et al., 1999) und die fehlenden Niederschläge im Herbst führen in dieser Zeit zur Anhebung der Signaturen im Fluss (Abb. 7-28). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen im Wasser des See Genezareth ($\delta^{34}\text{S}$: 11,6 bis 14 ‰; Median $\delta^{34}\text{S}$: +13 ‰) liegen überwiegend am unteren Bereich für marine Gesteine. Das ist die Folge der Mischung aus an $\delta^{34}\text{S}$ leichterem Jordanwasser, Niederschlag und an $\delta^{34}\text{S}$ schwererem Grundwasser. Diese Werte sind im Untersuchungszeitraum im Epilimnion und in der durchmischten Phase im gesamten Seekörper konstant geblieben (Abb. 7-29). Eine klare Unterscheidung ergibt sich während der Stratifizierung zwischen Epi- und Hypolimnion.

Unterhalb der Thermokline steigen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sofort auf bis zu 35,6 ‰ (2002) bzw. 26,4 ‰ (2003) an, was die Folge der DSR im anoxischen Hypolimnion ist (Abb. 7-29a, b). Das zeigt sich in der extremen Gips-Untersättigung im Hypo- (bis -14000) gegenüber dem Epilimnion (-3 bis -4) (Abb. 7-30). In Benthosnähe war in allen Proben aus dem Hypolimnion H_2S detektierbar. $\delta^{34}\text{S}$ -Werte am Sulfid lagen zwischen -2,4 und -3,6 ‰, was einer mittleren mikrobiell gesteuerten Fraktionierung von 29-39 ‰ entspricht.

Die gegenüber 2003 deutlich höheren $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen im Hypolimnion 2002 können verschiedene Ursachen haben: (i) im Winter 2001/2002 fand möglicherweise keine vollständige Durchmischung des Sees statt, so dass die Redox-Konditionen im unteren Hypolimnion über einen längeren Zeitraum stabil waren oder (ii) im Jahr 2002 fand ein stärkerer Eintrag an SO_4 ins Hypolimnion statt. Im Frühjahr 2004 ist auf Grund der vollständigen Durchmischung und des Fehlens eines anoxischen Bereiches im See keine Variation der $\delta^{34}\text{S}$ über die Wassersäule zu bemerken (Abb. 7-29). Nur in „Barbutim“ ist durch das austretende und chemisch reduzierende Wasser des Artesers Barbutim ein „Redox-Plum“ und eine damit verbundene Dissimilatorische Sulfatreduktion zu beobachten.

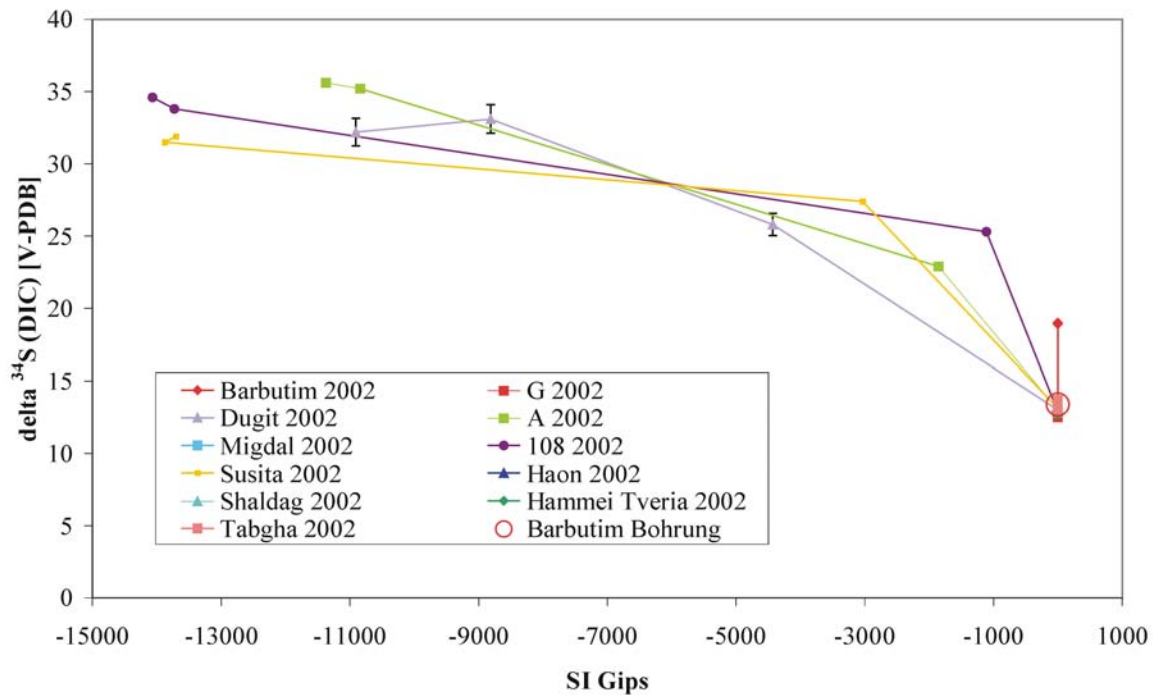


Abb. 7-30: Sättigungsindex (SI) von Gips über $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Wasser des See Genezareth für das Probenjahr 2002. Die starke Untersättigung im reduzierenden Hypolimnion durch die DSR ist deutlich zu erkennen.

7.4 Seltenerd Elemente

7.4.1 Generelle Charakteristika der Seltenerd Elemente

Die Elemente von La bis Lu werden als Lanthaniden oder Seltenerd Elemente bezeichnet. In dieser Arbeit wird die englische Schreibweise REE (für **R**are **E**arth **E**lements) bevorzugt. Die REE unterscheiden sich hinsichtlich der Elektronenkonfiguration nur durch die Besetzung der $4f$ -Schale, die von La (0) bis Lu (14) aufgefüllt wird (Tab. 7-2). Damit verbunden ist die stetige Abnahme der Ionenradien (Lanthaniden-Kontraktion). Da Y in magmatischen Gesteinen (Bau & Dulski, 1995) und hydrothermalen Systemen (Douville et al. 1999) wie REE reagiert, wird Y in die Lanthanide integriert. Auf Grund der ähnlichen Ionenradien wird es zwischen Dy und Ho (Tab. 7-2) platziert. Im Folgenden, insofern Y in die REE Muster mit einbezogen ist, wird von REY Mustern gesprochen. REE kommen in der Natur als REE(III) vor. Ausnahmen bilden unter oxidierenden Bedingungen Ce(IV) und unter extremen Bedingungen Eu(II).

REE können in aquatischen Systemen durch verschiedene Prozesse gebunden werden: (i) Adsorption/Komplexbildung an Mineraloberflächen, (ii) Komplexbildung in der Lösung und (iii) Mitfällung in Mineralphasen. In den ersten beiden Prozessen komplexieren REE(III) mit anorganischen Liganden wie HCO_3^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} oder OH^- . Komplexe sind für den Transport, die Mobilisierung und Immobilisierung der REY von großer Bedeutung. Nach Choppin (1984) sind die Bindungen zwischen REE(III) und den Liganden überwiegend elektrostatisch und die thermodynamischen Eigenschaften bilden einen nahezu linearen Zusammenhang zur inversen Summe der Kat- und Anionenradien ($1/(\text{r}_{\text{KI}} + \text{r}_{\text{AI}})$) oder zur Ordnungszahl. Dennoch gibt es bei gleichen Liganden innerhalb der Elementserie Abweichungen der thermodynamischen Eigenschaften. Dieser „Tetraden-Effekt“ wird durch die schrittweise Auffüllung der $4f$ -Schale zu $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und 1 (Tab. 7-2) erzeugt und drückt sich in einer 4×4 Gruppierung der REE und damit der Komplexeigenschaften für das jeweilige REE(III)-Ion aus (Abb. 7-31).

Wood (1990) und Johannesson et al. (1996; 1999) führen an, dass im neutralen pH-Bereich Karbonat-Komplexe wie LnCO_3^+ , $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ und LnHCO_3^{2+} mit 99% für die gelösten REE(III) verantwortlich sind ($\text{Ln} = \text{REE}$). Möller (1998) stellt fest, dass Cl-Komplexe auf Grund der geringen Bindungsstärke erst in hoch salinaren Wässern eine Rolle spielen. Die Gleichgewichtskonstanten von Mono-REY-Komplexen haben eine Tendenz von La zu Lu (Y ähnlich wie Lu) anzusteigen, weshalb die schweren REE (HREE) und Y bevorzugt in Lösung verbleiben (Byrne & Sholkovitz, 1996).

Aquiferwandungen (Mineraloberflächen) stellen einen Ionenaustauscher dar. Daher können in Lösung befindliche Komplexe durch Sorption an Mineraloberflächen immobilisiert werden. Sie adsorbieren REE als Oberflächenkomplexe und konkurrieren mit Komplexen in der Lösung. Bei der Reaktion von Grundwasser mit Gesteinen verbleiben die schwach geladenen und die stabilen Komplexe eher in der Lösung (Möller, 1998). Ein weiterer Adsorptionshemmer sind die häufig negativ geladenen Sorptionsflächen. Negative Komplexe wie $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ werden daher im Grundwasser als relativ inert bezüglich Oberflächenadsorption angesehen und verbleiben im Fluid, während positiv geladene wie LnCO_3^+ an die Oberflächen adsorbiert und immobil werden (Möller et al., 1998; Johannesson et al., 1999; Johannesson & Hendry, 2000). Johannesson et al. (1996) berichten, dass leichte REE (LREE) bevorzugt positive LnCO_3^+ -Komplexe bilden, während die Affinität negative $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ -Komplexe zu bilden mit steigender Ordnungszahl zunimmt.

Neben der chemischen Komplexierung, ist auch der Einbau von REY in Minerale von großer Bedeutung. In neutralen bis alkalischen Fluiden werden die meisten REE(III) dominant in Ca-Minerale (Calcit, Apatit) eingebunden (Möller, 2002), wobei sie Ca^{2+} ersetzen. Eu^{2+} kann Sr^{2+} ersetzen. Bei identischen Kristallisationsbedingungen werden die LREE schneller und häufiger eingebaut als die HREE (Zhong & Mucci, 1995). Auf Grund von Laugungsexperimenten stellt Möller (1998; 2001) fest, dass REY bevorzugter in Oberflächenbezügen oder akzessorischen Mineralen als in gesteinsbildenden Mineralen eingebaut werden. Daraus resultiert, dass REY-Muster von Grundwässern selten die der Aquifergesteine wiedergeben, da sie überwiegend aus der Auflösung von Akzessorien (hauptsächlich phosphatische und karbonatische Minerale) stammen, welche hoch variable REY beinhalten (Hannigan & Sholkovitz, 2001; Möller, 2001) und vollkommen andere Muster als die Gesteinsbildner. Einzige Ausnahmen sind tonarme Kalk- und Dolomitgesteine (Johannesson et al., 1999; Möller, 2002).

Bei all diesen Prozessen kommt es zur selektiven Bindung/Lösung spezifischer REY, was als Fraktionierung bezeichnet wird. REY fraktionieren, da (i) sie verschiedene Ionenradien haben, (ii) sie verschiedene Koordinations-Polyeder (7-12-fach) in Mineralphasen bevorzugen und (iii) La (f^0), Gd ($4f^7$) und Lu ($4f^{14}$) stabilere Elektronenkonfigurationen haben als die benachbarten REE (Tab. 7-2).

Durch die Oxidation von Ce(III) zu Ce(IV) und die Reduktion von Eu(III) zu Eu(II) ändern sich deren Ionenradien. Folglich unterscheiden sich ihre Eigenschaften stärker von den direkten Nachbarn, was zu anomalem Verhalten in Lösungen und bei der Komplexierung an Oberflächen führen kann. Gleiches gilt trotz identischer Ionenradien und Ladung zwischen Y und Ho.

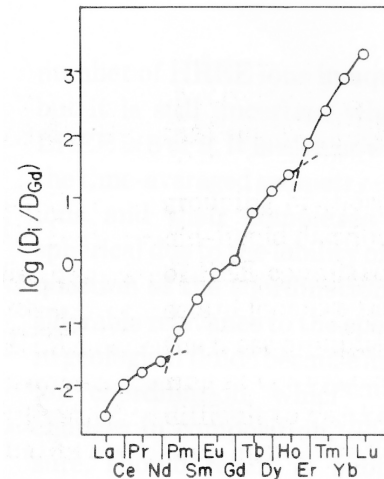


Abb. 7-31: Illustration des Tetraden-Effektes: Darstellung der logarithmischen Verteilungskoeffizienten D für jedes REE normiert auf Gd vs. der Ordnungszahl. [D ist für das System 0,25 M HCl und HDEHP (bis-2-ethyl hexyl Phosphorsäure) in n -Heptan.] (Wood, 1990: Fig. 1)

Tab. 7-2: Elektronenkonfiguration und Ionenradien der REE als Funktion der Koordination

OZ	Element	Ion	Ionenkonfiguration ¹	Radius [nm] für Koordinationszahl ²		
				3+	VI	VIII
57	Lanthan	La ³⁺	[Xe] 4f ⁰	0.1032	0.1160	0.1216
58	Cer	Ce ³⁺	[Xe] 4f ¹	0.101	0.1143	0.1196
		Ce ⁴⁺		0.087	0.097	
59	Praseodym	Pr ³⁺	[Xe] 4f ²	0.099	0.1126	0.1179
60	Neodym	Nd ³⁺	[Xe] 4f ³	0.0983	0.1109	0.1163
61	Prometium	Pm ³⁺	[Xe] 4f ⁴			
62	Samarium	Sm ³⁺	[Xe] 4f ⁵	0.0958	0.1079	0.1132
63	Europium	Eu ²⁺	[Xe] 4f ⁶	0.117	0.125	0.130
		Eu ³⁺		0.0947	0.1066	0.1120
64	Gadolinium	Gd ³⁺	[Xe] 4f ⁷	0.0938	0.1053	0.1107
65	Terbium	Tb ³⁺	[Xe] 4f ⁸	0.0923	0.1040	0.1095
66	Dysprosium	Dy ³⁺	[Xe] 4f ⁹	0.0912	0.1027	0.1083
39	Yttrium	Y ³⁺	[Kr] 4d ¹	0.0900	0.1019	0.1075
67	Holmium	Ho ³⁺	[Xe] 4f ¹⁰	0.0901	0.1015	0.1072
68	Erbium	Er ³⁺	[Xe] 4f ¹¹	0.0890	0.1004	0.1062
69	Thulium	Tm ³⁺	[Xe] 4f ¹²	0.0880	0.0994	0.1052
70	Ytterbium	Yb ³⁺	[Xe] 4f ¹³	0.0868	0.0985	0.1042
71	Lutetium	Lu ³⁺	[Xe] 4f ¹⁴	0.0861	0.0977	0.1032

[Xe] = Elektronenkonfiguration von Xenon: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶

[Kr] = Elektronenkonfiguration von Krypton: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶

(¹ Möller 1998; ² Stosch, 2000)

REY Muster von Grundwässern können ererbte und angenommene Anomalien aufweisen. Ererbte *features* sind direkt aus den Ursprungsgesteinen übernommen. Ce und Eu können unter natürlichen Bedingungen in einer Oxidationsform auftreten, die entweder leichter (Eu²⁺) oder schwerer (Ce⁴⁺) löslich ist. Angenommene *features* sind dagegen entweder während der Fluid-Migration durch Sorptionsprozesse an Porenwänden der Ursprungsgesteine oder durch selektive Mitfällung und Komplexierung hinzugekommen. Dazu zählt auch die Oxidation bzw. Reduktion von Ce und Eu (Möller, 1998). Die Ln-Anomalien, die in den Verteilungsmustern der REY auftreten, werden im Normalfall durch Interpolationen zwischen den benachbarten REE(III) berechnet (Gl. 7-18). Zur Berechnung der Ce- und Gd-Anomalien schlagen Möller & Dulski (pers. Mitteilung) jedoch vor, diese stattdessen aus den Trends von Pr → Sm, bzw. Tb → Ho zu extrapolieren (Gl. 7-19; 7-20; 7-21).

$$\text{Eu/Eu}^* = \log[2\text{Eu}_n / (\text{Sm}_n + \text{Gd}_n)] \quad \text{Gl. 7-18}$$

$$\log(\text{Ce/Ce}^*) = (4\log\text{Pr}_n - \log\text{Sm}_n) / 3 \quad \text{Gl. 7-19}$$

$$\log(\text{Gd/Gd}^*) = (3\log\text{Tb}_n - \log\text{Ho}_n) / 2 \quad \text{oder} \quad \text{Gl. 7-20}$$

$$\text{Gd/Gd}^* = (\text{Tb}_n^3 / \text{Ho}_n)^{0.5} \quad \text{Gl. 7-21}$$

7.4.2 Verhalten der REY im aquatischen System

Die natürlichen Häufigkeiten der Lanthaniden oder Seltenerd Elemente führen bei einer Darstellung mit fortlaufenden Ordnungszahlen zu einem „Zick-Zack-Muster“, da Elemente mit geraden Ordnungszahlen häufiger vorkommen als solche mit ungeraden (Oddo-Harkins Regel). Daher werden die Konzentrationen der REE normiert dargestellt. In dieser Arbeit wurde C1-Chondrit als Normierungsstandard gewählt (Anders & Grevesse, 1989), wobei es irrelevant ist, gegen welchen Standard man die REE normiert, denn die Normierung hat nur das Ziel, die Verteilungsmuster zu glätten. Die Elemente Ce, Eu und Gd können jedoch in anomalen Konzentrationen vorliegen. Die Verteilungsmuster der REY sind für die jeweiligen Gesteine und Sedimente typisch und charakterisieren gemeinsam mit dem Verhalten von Ce, Eu, Gd und Y Prozesse, bei denen die REY fraktioniert werden.

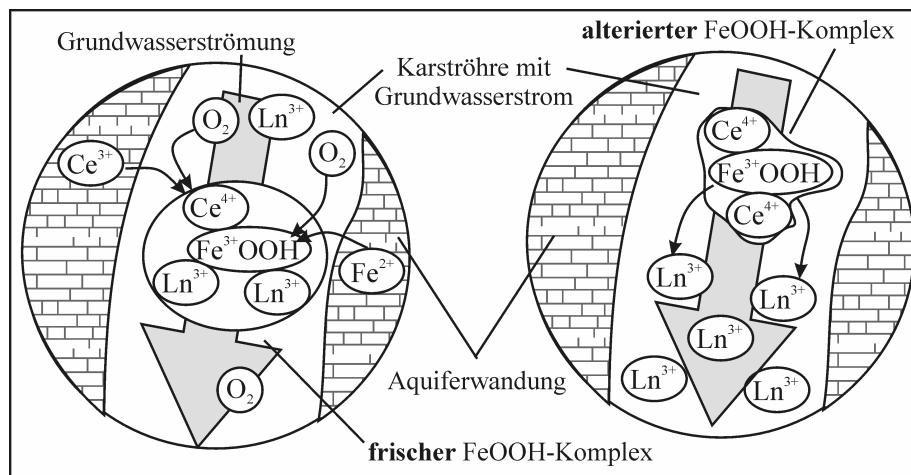


Abb. 7-32: Schematische Darstellung eines sauerstoffreichen Karstaquifers und die Bindung von REY(III) und Ce(IV) an FeOOH-Komplexe. Während der Alteration dieser Komplexe werden REY(III) freigesetzt, während Ce(IV) stabil eingebunden bleibt.

Negative **Ce-Anomalien** sind nach Johannesson et al. (2000) für Grundwässer aus marinen Karbonatgesteinen typisch. In oxischem Milieu wird Eisen in Form von FeOOH gefällt, das sämtliche REE mitfällt. Dabei wird Ce(III) zu Ce(IV) aufoxidiert. Während der Alterung des Präzipitates wird ein hoher Anteil der REE(III), abgesehen von Ce(IV) wieder freigesetzt (Abb. 7-32). Ce(IV) bleibt an den Komplexen adsorbiert, was zu einer positiven Ce-Anomalie im verbleibenden Präzipitat führt (Bau, 1999; Kawabe et al., 1999a, b). Alle sauerstoffreichen Wässer, wie Karst-Wässer, zeigen daher variable, aber negative Ce-Anomalien. Es wird angenommen, dass die Bedingungen die zur Fällung von FeOOH entlang der Migrationspfade infiltrierender meteorischer Wässer führen, eine katalytische Oxidation des Ce(III) zu Ce(IV) herbeiführen. Da die meisten magmatischen und metamorphen Gesteine Grundwässer mit niedrigen Eh-Werten führen, kann eine negative Ce-Anomalie in solchen Wässern nicht aus-

gebildet werden. Positive Ce-Anomalien werden ausgebildet, wenn Ce-reiche FeOOH Partikel oder Oberflächenbeläge in chemisch reduzierende Milieus, wie dem Hypolimnion des See Genezareth gelangen, wo die sedimentierenden Partikel wieder aufgelöst werden (Siebert et al, einger. a). Die Ce-Anomalie (Ce/Ce^*) wird nach Gl. 7-19 aus Pr und Sm extrapoliert.

Die meisten ***Eu-Anomalien*** (Gl. 7-18), die in Grundwässern auftreten, stammen aus Sedimentgesteinen. So zeigt Meerwasser eine deutlich negative Eu-Anomalie und daher auch alle marinen Sedimente. Grundwässer aus Kalksteinaquiferen oder marinen Evaporiten, wie Gips und Anhydrit, sind daher durch eine geringfügige negative Eu-Anomalie gekennzeichnet. Positive Eu-Anomalien stammen aus der Feldspatverwitterung (Bence et al., 1980; Taylor & McLennan, 1985), vor allem der Plagioklase der Alkali-Olivin-Basalte der Region. Da die meisten magmatischen Feldspäte positive Eu-Anomalien aufweisen, muss ihre Auflösung in den Fluiden eine Eu Anreicherung bewirken. Eine andere Möglichkeit ist, dass Eu im finalen Fluid bei erhöhten Temperaturen ($>250^{\circ}C$) angereichert wird, wenn es teilweise als Eu(II) vorliegt. Wenn man nur Coulomb-Kräfte betrachtet, so ist bivalentes Eu(II) weniger stark an die Oberflächen sorbiert als die trivalenten Spezies. Daraus resultiert, dass Eu(II) schneller durch den Porenraum migriert als die REE(III), was eine Fraktionierung gegenüber den Nachbarn Sm und Gd verursacht (Möller & Holzbecher, 1998). Der Ionenradius (Tab. 7-2) von Eu(II) ist größer als der der REY(III), weshalb Eu(II) in der bivalenten Oxidationsform das Sr(II) in Feldspäten ersetzen kann (Taylor and McLennan, 1985).

In aquatischen bis hochsalinaren Systemen sind ***Gd-Anomalien*** (Gl. 7-20; 7-21) entweder durch Fällung oder den Fluidfluss kontrolliert. Die Ursache ist, dass Gd einen inner-sphärischen Aquo-Komplex formt, der weniger reaktiv ist als der seiner Nachbarn. Meteorisches Wasser reagiert mit den mafischen Gesteinen (Basalt, Gabbro) der Region, was zu Mustern führt, die typisch für Niederschläge und Verwitterung von FeOOH sind. Gd und Y sind signifikant weniger an FeOOH adsorbiert als die anderen REE. Das führt zu positiven Gd- und Y-Anomalien in den resultierenden Fluiden. In Systemen mit erhöhten Ionenstärken oder Salinitäten wird die positive Gd-Anomalie noch erhöht, da die benachbarten REE reaktiver werden. Daher steigt in Solen nicht der Gd-Gehalt, sondern die Konzentration der anderen REE nimmt ab. Unter reduzierenden Bedingungen, wenn FeOOH nicht gebildet werden, bilden sich selbst in Solen keine Gd-Anomalien aus. In anoxisches Milieu eingetragene FeOOH-Komplexe haben negative Gd-Anomalien und werden aufgelöst. Das Umgebungswasser erhält dann ein an Gd verarmtes REY-Muster zugemischt, woraus eine effektive Abreicherung der Gd-Gehalte der Lösung resultiert. Gd-Anomalien sind Teil des „Tetraden-Effektes“ (Masuda & Ikeuchi, 1979), treten aber auch solitär auf. Unter statischen oder Gleichgewichtsbe-

dingungen treten Gd-Anomalien nicht auf, selbst dann nicht, wenn andere Parameter diese ermöglichen würden. In dynamischen oder oxidierenden Systemen sind sie zu erwarten, insofern sie nicht durch andere Prozesse, wie das *REE-Recycling* in stratifizierten Seen (Siebert et al., einger. a) oder in marinen Becken (de Baar et al., 1988), überdeckt werden.

Die weitaus höchsten Gd-Anomalien mit bis zu 3,5-fachem Faktor (Knappe et al. 2005), sind jedoch anthropogenen Ursprungs. Sie sind das Resultat von äußerst stabilen organischen Gd-Komplexen (Gd-DTPA, Gadobutrol™). Diese werden als diagnostisches Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) und in der Computertomographie (CT) verwendet (Woods et al., 2002). Nachdem sie vom menschlichen Körper unverändert ausgeschieden werden, gelangen sie ins Grundwasser und sind dort für viele Monate nachweisbar.

Y wurde auf Grund seiner Ähnlichkeit mit Ho (Größe und Ladung identisch) in magmatischen Gesteinen (Bau & Dulski, 1995) in die Serie der REE integriert. Im aquatischen Raum sind Y und Ho jedoch fraktioniert. Y verhält sich durch kleine Unterschiede in Löslichkeitsprodukten der Hydroxide (Diakonov et al., 1998) leicht anomal. Signifikante ***Y-Ho Fraktionierung*** findet während Alterationsprozessen statt. Die geringen Unterschiede bei der Sorption an Mineraloberflächen durch Oberflächenkomplexierung (Bau, 1996; Diakonov et al., 1998) haben in fließenden Grundwässern einen großen Einfluss auf die Y-Ho Fraktionierung. Obwohl Y in den meisten thermalen Wässern angereichert ist (Möller et al. 2003b; 2004), sind die Y/Ho Verhältnisse, im Gegensatz zu Eu, nicht prinzipiell temperaturabhängig. Die hohen Y/Ho Verhältnisse in thermalen Wässern sind vom Wasser angenommen, insofern die Mineraloberflächen mit dem Wasser, aber die Oberflächen nicht mit dem Sediment im Gleichgewicht stehen. Wird dagegen durch einen langfristigen Wasser-Gesteins-Kontakt ein stationäres Gleichgewicht erreicht, so verschwindet die Y-Anomalie (Douville et al., 1999).

Da Halit extrem niedrige REY-Gehalte aufweist (Taylor & McLennan, 1985), beeinflusst die Lösung von Halit den REY Haushalt der Lauge nur geringfügig. In Sulfaten dagegen sind REY in bedeutenden Mengen vorhanden (Kagi et al., 1993; Toulkeridis et al. 1998), während die Komplexierung von REY an Sulfat niedrig ist (Haas et al., 1995) und nur im sauren Milieu eine bedeutende Größe wird (Wood, 1990). REY-Gehalte in Karbonaten sind ähnlich hoch wie in Sulfaten, nur sind letztere besser löslich. Unabhängig von der Löslichkeit sind die REY-Gehalte in Grundwässern einige Größenordnungen niedriger, als es die Auflösung von Ca-Mineralen ermöglichen würde (Möller, 2002). Unter Bedingungen von mindestens pH 5 ist der überwiegende Anteil an REY an Oberflächen komplexiert gebunden. Daher hängen die REY-Gehalte in Grundwässern im Wesentlichen vom pH-Wert, der Auflösung von Mineralen

sowie der Komplexbildung in der Lösung und an Oberflächen ab. Die REY Muster sind in Karbonaten und Sulfaten unterschiedlich. Die resultierenden REY-Gehalte im Grundwasser sind von dem Mineral abhängig, welches zuerst gelöst wird. Wenn Wasser primär Sulfate löst, werden REY freigesetzt. Diese werden daraufhin an den Oberflächen der Karbonatminerale adsorbiert. Dadurch wird die resultierende REY-Signatur des Grundwassers von den Sulfaten dominiert, denn die Karbonate sind durch die REY der Sulfate tapeziert. Andererseits können die REY Muster von Grundwasser, welches hauptsächlich Karbonate gelöst hat, sich nachträglich ändern, wenn das Wasser später in Kontakt mit Gips tritt, denn dann dominiert der höhere Input aus dem gelösten Gips.

7.4.2.1 Trans-Aquifer-Fluss

So lange Grundwässer auf einen Aquifer beschränkt sind, ändern sich die REY Muster der Wasser nicht. REY sind an den Oberflächen der Minerale der Aquifergesteine sorbiert. Das ist der primäre Mechanismus zur Entfernung von REY aus dem Grundwasser. In den Fällen, in denen das Grundwasser in einen lithologisch anderen Aquifer eintritt, werden Änderungen in den REY Mustern des Grundwassers erwartet. Während die Wasser-Gesteins-Interaktionen jedoch lang genug, so bildet sich entlang des Fließweges ein stationäres Gleichgewicht zwischen dem Wasser und dem Aquifergestein aus. Das heißt, in gut ausgebildeten hydrologischen Systemen ändern sich die REY Muster nicht mehr oder nur noch insignifikant.

Wenn Grundwasser, durch Zumischung von thermo-salinaren Wässern oder Solen versalzen wird, so sind häufig nur geringe Mengen an Solen notwendig und daran beteiligt. Wenn diese Solen aus Aquiferen mit ähnlicher mineralogischer Zusammensetzung kommen, sind Änderungen der REY Muster der resultierenden Mischung kaum zu erwarten. Folglich zeigen diese REY Muster die dominante Quelle des Wassers an. Im Untersuchungsgebiet sind das Kalksteine und Basalte, welche die Hauptneubildungsgebiete der Grundwässer sind oder die Basalt-Kalkstein Interaktionszonen, in denen verschiedene lösliche und REY-führende Minerale auftreten.

Die Gruppierung der Grundwässer nach (i) deren REY Mustern, ermöglicht es deren Herkunft und Fließwege präziser zu bestimmen als es (ii) eine Gruppierung nach der Lithologie des Entlastungsgebietes tun würde. Mittels der zweiten Methode können keine klaren Aussagen über die Genese der Wässer getroffen werden, vor allem dann nicht, wenn sich Neubildungs- und Entlastungsgebiet lithologisch voneinander unterscheiden. Dies ist im Drainagebecken des Sees beispielsweise im Golan oder Galilee gegeben, die beide dominant aus Kalk- und Dolomitgesteinen bestehen, aber stellenweise (Galilee) oder fast vollständig (Golan) durch

Basalte bedeckt sind. Die initialen Wasser-Gesteins Wechselwirkungen zwischen Neubildung und Aquifer definieren die primäre chemische Charakteristik des Grundwassers. Wenn das Wasser einmal ein REY Muster erhalten hat, ist es in gut ausgebildeten hydrologischen Systemen schwer, dieses radikal zu ändern. Daher kontrolliert die Lithologie der Entlastungszone durch Lösungsprozesse die chemischen Eigenschaften des Wassers, aber nicht dessen REY-Signatur. Denn für die Verteilung der REY verhalten sich die Mineraloberflächen entlang des Fließweges wie eine Ionenaustauschersäule. Im stationären Zustand werden die REY im gleichen Maße an die Aquiferwandungen gebunden wie sie im vorbeiströmenden Wasser vorkommen. Das heißt, hinsichtlich der REY prägt nicht die Lithologie das Grundwasser sondern das Grundwasser das Gestein, indem es seinen Fließweg mit den für das Wasser typischen REY tapeziert (Abb. 7-33).

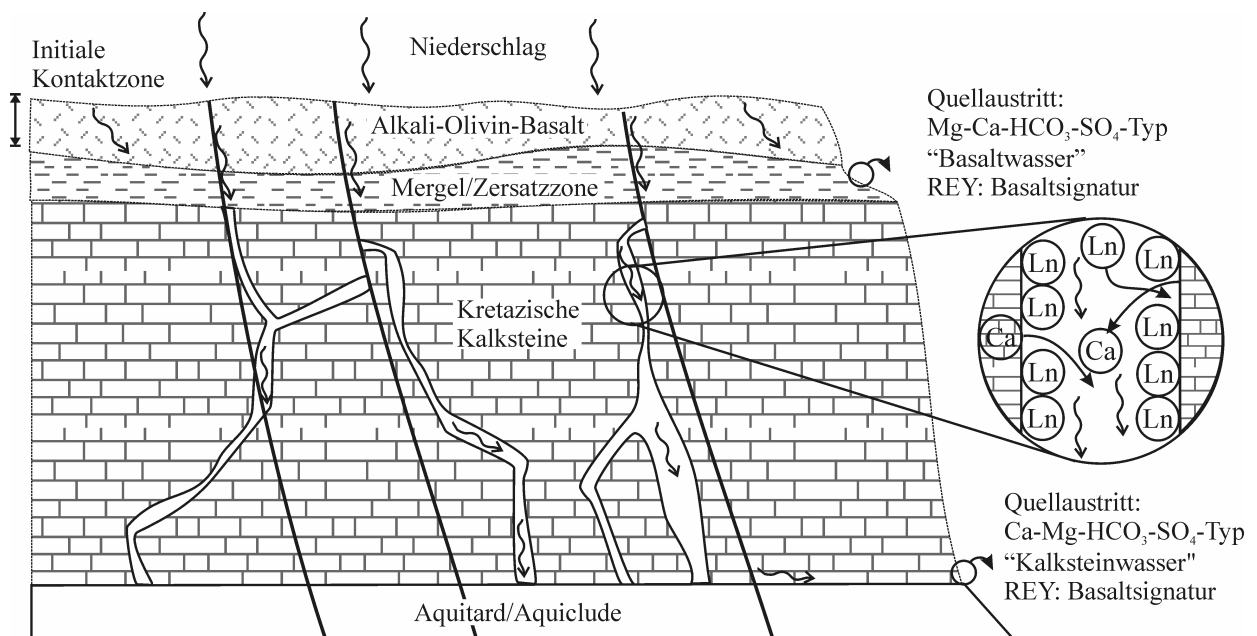


Abb. 7-33: Schematisches Profil durch die westliche Grabenflanke, die aus kretazischen Kalksteinen und einer Basaltdecke aufgebaut ist. Dargestellt sind die Änderung der Grundwasserchemie und der Prozess der „Tapezierung“ des Aquifers durch die REY.

7.4.2.2 Limitierende Faktoren

Eisen und Mangan im Seewasser: Das Verhalten und die Speziation von Eisen und Mangan im aquatischen Raum ist für die Betrachtung und das Auftreten der REY von großer Bedeutung. Die REE(III) und besonders Ce(IV) werden bei der oxidativen Komplexbildung von Eisenoxihydroxiden stark adsorbiert (Bau, 1999). Daher soll im Folgenden ein Überblick über die Verteilung der Eisenspezies im See Genezareth gegeben werden.

Eisen kommt im hydrologischen Kreislauf als reduziertes Fe(II) und in oxidiert Form als Fe(III) vor. Seine Verteilung in II- und III-wertiger Form ist redox- und pH-sensitiv. In oxidischer Umgebung liegt es III-wertig und häufig in Mineralen wie Goethit (α -FeOOH) oder Ferrihydriten ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) eingebaut vor, oder ist als Eisenoxihydroxid (FeOOH) ausgefallen. In chemisch reduzierenden Milieus ist es als II-wertiges Metall mobil. In diese Milieus eingetragenes FeOOH wird reduziert, wobei mobiles Fe(II) entsteht. Andererseits ist Fe(II) in einer oxischen Umgebung, wie dem Epilimnion des See Genezareth, binnen Sekunden aufoxidiert (Millero et al., 1987).

Eisen ist im hydrologischen Kreislauf in geringen Konzentrationen in allen Gewässern vorhanden, ist aber wie die meisten Metalle im Wasser unter niedrigen pH Bedingungen besser löslich und mobiler als im neutralen oder alkalischen Bereich. Eisen liegt demnach in den meisten süßen und brackischen Grundwässern der Region sowie dem Epilimnion des Sees ($E_h > 200$ mV; pH: 7-9,6) als gering mobiles Fe(III) vor. Thermo-salinare Grundwässer und das Wasser des Hypolimnions mit $E_h < -150$ mV und pH-Werten von 5-7 enthalten verhältnismäßig viel gelöste Eisenspezies (bis 21 mg/l Fe_{tot}).

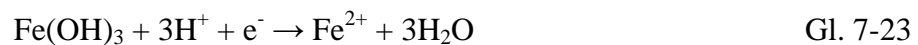
In den See Genezareth gelangt Eisen durch fluviatile ($1,5-3,5 \times 10^5$ kg/a; Shaked et al., 2004) und atmosphärische Einträge (bis $1,7 \times 10^5$ kg/a; Ganor et al., 2000), durch Grundwasserzutritte, sowie durch die Auflösung von Suspension und *Redox*-Remobilisierung aus Sedimenten. Die Hauptlieferanten von Eisen sind der Jordan (Sandler et al., 1994) und kleinere Vorfluter. Daraus resultiert die höchste Eisenkonzentration im See im (Spät-) Winter, wenn die Schüttung der Flüsse am stärksten ist. Im Frühjahr nimmt der Gehalt ab und bleibt bei zunehmender Schichtung des Sees auf einem niedrigen Stand von 15 ± 6 nmol/l im Epilimnion (Sandler et al., 1994; Sivan et al., 1998; Shaked et al., 2004).

Das eingetragene Eisen liegt vorwiegend in partikulärer Form (Fe-Oxide, hydratisierte Oxide; Shaked et al., 2004), in organischen Eisen-Chelat-Komplexen (Sandler et al. 1988) oder assoziiert an Alumosilikaten (Davison, 1993) vor. Obwohl all diese Partikel gravitativ dem Seeboden zustreben, sinken die Tonminerale zuerst ab und lassen die amorphen Oxide im Epilimnion zurück. Die Flüsse münden mit pH-Werten von zumeist < 8 in den See Genezareth.

Das Epilimnion des Sees weist beinahe ganzjährig höhere pH-Werte auf und es herrschen zudem stark oxidierende Bedingungen. Daher ist anzunehmen, dass ein Großteil des eingetragenen Eisens im Epilimnion kolloidal oder als Hydroxide gefällt wird. Dieser Prozess läuft sehr schnell im Bereich von 8-12 Tagen ab (Shaked et al., 2004). Thermodynamisch instabiles Fe(II) kommt im Epilimnion nur in nanomolaren Gehalten vor und ist die Folge der dynamischen *Redox*-Transformation von Fe(III) durch phototrophes Phytoplankton (Sivan et al., 1998). Sinken die Fe-Komplexe und das in Suspension befindliche Eisen unter die *Redox*-Grenze der Thermokline, so unterliegen sie der Alteration und werden auch unter Einbeziehung des im See vorkommenden CH₄ (Nüsslein et al., 2003) nach Gl. 7-22 zu Fe(II) reduziert.

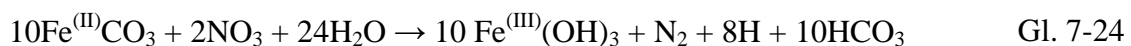


Unterstützt wird die Reduktion der Eisenkomplexe durch mikrobielle Fe³⁺-Respiration (Gl. 7-23) (Magonigal et al., 2003).



Die reduzierte Fe²⁺ Spezies dominiert im Hypolimnion, und nur während der Durchmischung des Sees tritt ein höherer Anteil partikulärem Eisen im unteren Wasserkörper auf (Shaked et al., 2004).

Teile des Eisens fallen als schwer lösliche Eisenkarbonate (Siderit: Fe^(II)CO₃) aus und sedimentieren im Hypolimnion (Serruya, 1978b). Lateraler Zustrom von Eisen-Suspension aus dem Jordan ins Hypolimnion ist stark anzunehmen, da das Seezentrum sensitiv auf die Schüttung des Jordans reagiert (Shaked et al., 2004) und laterale Strömungen mit bis zu 10 cm/s (Serruya, 1978c) nachgewiesen worden sind. Die präzipitierten Siderite können bei gleichzeitiger Reduktion von Nitrat (NO₃⁻), was in großen Mengen durch die Vorfluter eingetragen wird (etwa 1,6×10⁶ kg/a nach Smith et al., 1989), auch durch anaerobe Denitrifizierer oxidiert werden (Gl. 7-24) (Straub et al., 1996).



Als Produkt aus der Denitrifizierung kann Ammonium gebildet werden, was die nachweisbaren NH₄⁺-Gehalte (bis zu 3,4 mg/l) und fehlenden NO₃⁻-Gehalte im Benthos des Hypolimnions erklären würde. Andererseits kann das entstandene N₂ auch durch Cyanobakterien fixiert werden (Pollinger, 1986). In jedem Fall findet im See eine signifikante Reduktion von NO₃⁻ von etwa 1,1×10⁶ kg/a (Smith et al., 1989) statt. Die gebildeten Eisenhydroxide werden wie auch die gravitativ ins Hypolimnion abgesunkenen sofort durch die vorherrschenden reduzierenden Bedingungen im Hypolimnion zu Fe(II) reduziert (Shaked et al., 2004). Die freigesetz-

te Fe(II) Spezies wird im Sediment teilweise durch freies Sulfid aus der DSR (Gl. 7-4) in Eisensulfiden (z.B. Pyrit: [FeS₂]) immobilisiert (Serruya, 1978b; Hadas & Pinkas, 1992).

Phosphat im Seewasser: Die Betrachtung von PO₄³⁻ in natürlichen Wässern ist auf Grund der Komplexierung von REE mit Phosphaten essentiell für die Verteilung von REE in der Natur (Byrne & Kim, 1993). Johannesson et al. (1996) zeigen jedoch, dass Phosphatkomplexe bei den geringen PO₄³⁻-Gehalten von <4 µmol/l im See Genezareth nur einen marginalen Einfluss auf die gelösten REE hat. Die natürlichen Quellen des Phosphors sind die Alkali-Olivin-Basalte mit Apatit in der Matrix (Abb. 7-4) und Böden, die den Golan bedecken, während Abwässer, Fischteiche, Dünger und industrielle Abfälle die menschlichen P-Quellen darstellen (Salinger et al., 1993). Der Haupteintrag an P erfolgt über den Jordan und kleinere Vorfluter (Meshushim, Kanaf). Durch den höheren pH-Wert im Epilimnion (siehe oben) fällt Apatit [Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH)] unmittelbar nach der Einmündung des Jordans noch in dessen Delta aus (Markel et al., 1994). Gelangt dieser Apatit (möglicherweise Hydroxylapatit) durch Gravitation und Strömung in den Bereich des Hypolimnions, wird er auf Grund der niedrigeren pH-Werte wieder aufgelöst. Als Detritus gelangt ein phosphatischer Oberflächenkomplex (POK) an Calcit-Kristallen [Ca₃(HCO₃)₃(PO₄)] in den See (Salinger et al., 1993; Markel et al., 1994). Im Jordandelta wird dieser auf Grund des hohen pH 8 aufgelöst, bildet sich jedoch im Unteren Epilimnion/Oberem Hypolimnion (pH 7-7,6) erneut als metastabiler Komplex (Gl. 7-25) und kristallisiert dort möglicherweise zu Apatit (Markel et al., 1994).



Auf Grund der gegensätzlichen pH-Stabilitäts-Trends kristallisiert Apatit authigen im Epilimnion. Wird dieser durch die intensive Strömung im Jordandelta in das Hypolimnion verfrachtet, wird er dort bei niedrigen pH-Werten instabil und geht erneut in Lösung. Der eingetragene POK dagegen ist im höheren pH des Epilimnions instabil, wird im Bereich der Thermokline auf Grund niedriger pH-Werte erneut gebildet, kristallisiert teilweise zu Apatit um und dieser wird daraufhin im Hypolimnion ebenfalls aufgelöst (Abb. 7-34). Der überwiegende Teil des im Sediment gefundenen Apatites ist basaltischen Ursprungs und im Detritus in den See gelangt (Eckert et al. 2003) und auf Grund seiner großen Dichte zügig in das Benthos abgesunken. Er ist vollständig kristallisiert und daher im Seewasser schlechter löslich. Das heißt im Phosphorkreislauf spielt er keine Rolle.

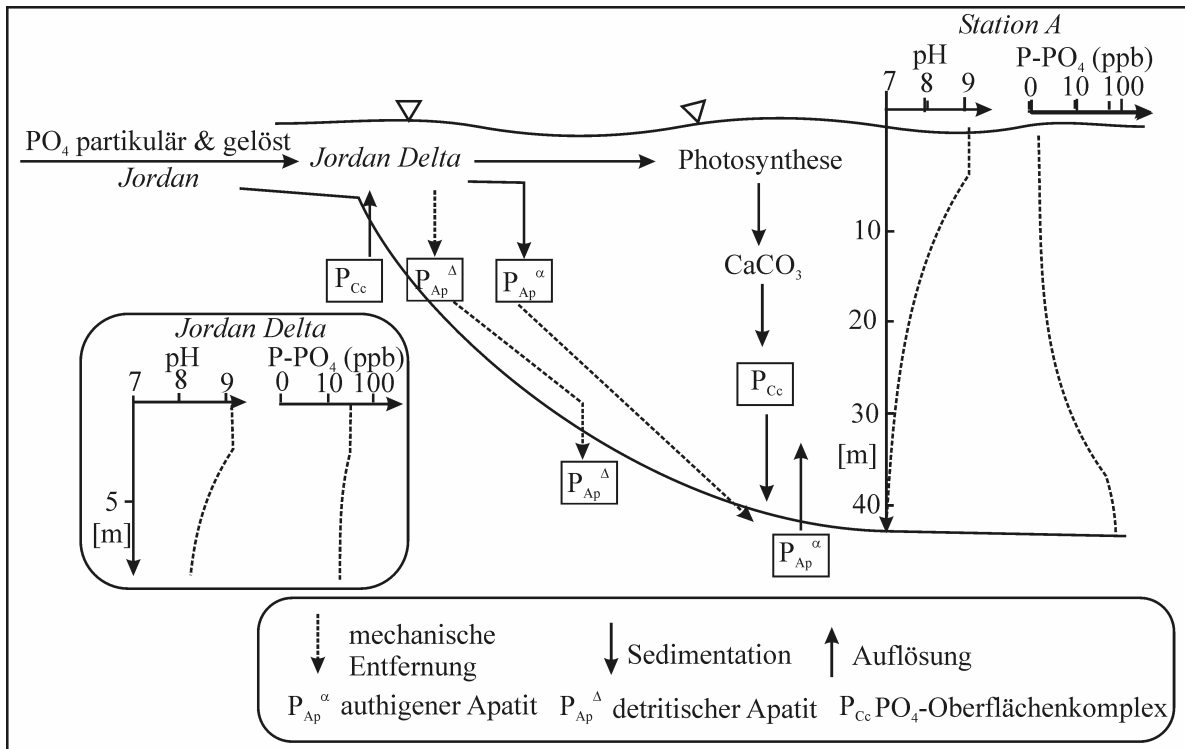


Abb. 7-34: Prinzipdarstellung des Phosphateintrages in den See Genezareth und die Phosphor-Spezies im See. (nach Markel et al., 1994: Abb. 10)

Daraus folgen die niedrigen durchschnittlichen PO_4 -Konzentrationen im Epilimnion (3-5 ppb) gegenüber den hohen PO_4 -gehalten im Hypolimnion mit 60-80 ppb. Jährlich sedimentieren etwa 1×10^5 kg/a Phosphor am Seeboden (Smith et al., 1989; Eckert et al., 2003).

7.4.3 REY in Grundwässern

Typ REY-A

Alle Grundwässer in Abb. 7-35 sind durch eine stetige Abnahme der REY Muster von La zu Lu und durch variable negative Ce, Eu und positive Gd und Y-Anomalien gekennzeichnet, die teilweise denen von Kalksteinen entsprechen. Diese Wässer sind in nach den auftretenden REY Trends in 4 Subtypen unterteilt.

Die Muster der *Typ REY-A1* Grundwässer (Abb. 7-35a) korrespondieren mit denen der beiden Kalksteinaquifere der Judea Gruppe und den hydraulisch leitfähigen Schichten des Senons und deren Laugungsprodukten (Abb. 7-36). In den mergeligen oberkretazischen Schichten verschwinden sämtliche Anomalien durch den REY Ionenaustauscheffekt an den Tonmineralen. Generell verlaufen alle Muster des Typs REY-A1 sub-parallel, zeigen aber definitive Unterschiede in der REY-Konzentration. Das liegt an Fluiden, die durch den Kalkstein zirkulierten, als dieser durch die in der Umgebung eruptierten Basalte und Gabbros erhitzt wurde. Das führte zur hydrothermalen Überprägung des Kalksteines. So deuten die REY Muster der Bohrung KIN 5 (2000) und der Gofra Quelle auf eine leichte hydrothermale Überprägung der Kalksteine hin, in deren Folge REY von unterschiedlicher Herkunft in akzessorischen Mineralen und Calcit mitgefällt wurden. KIN 5 zeigt im Frühjahr gegenüber dem Herbst eine leicht negative Ce-Anomalie und eine kleinere Y-Anomalie. Das deutet auf einen höheren Anteil an O₂-reicherem Wasser hin. Im Herbst dagegen zeigt KIN 5 einen steileren Verlauf von La zu Gd, was durch einen erhöhten Anteil O₂-armer Solen verursacht wird. Für die meisten Proben ist die lithologische und hydrochemische Charakterisierung des Ursprungs gleich. Nur für Ein Tina (lithologisch eozäner Kalk) verweisen die REY auf oberkretazischen Kalkstein als Ursprungsaquifer. Für die Bohrung Alonei HaBashan 3 zeigen die REY eindeutig, dass der Großteil des Wassers kein Infiltrationsgebiet im basaltischen Golan hat, sondern dieses im Bereich der Kalksteine des Mt. Hermon liegen muss. Dennoch verweisen die makrochemischen Charakteristika auf einen zweifelsfreien Einfluss der Basaltverwitterung. Die offensichtlich stattfindende Veränderung der REY-Signatur kann durch zwei Möglichkeiten verursacht werden: (i) das Neubildungsgebiet ist basaltisch und das Fließsystem noch nicht gut genug ausgebildet oder (ii) es handelt sich um ein Mischwasser, dessen größere Fraktion ein karbonatisches Neubildungsgebiet aufweist.

Grundwässer des *Typs REY-A2* sind durch geringe REY-Gehalte gekennzeichnet und deutlichen negativen Ce und positiven Gd und Y-Anomalien (Abb. 7-35b). Diese Charakteristika sind, abgesehen von KIN 8, in allen Tabgha Wässern anzutreffen. Die Tabgha Wässer haben damit alle *features*, die ein Wasser aufweist, welches durch ein verkarstetes System zirkuliert.

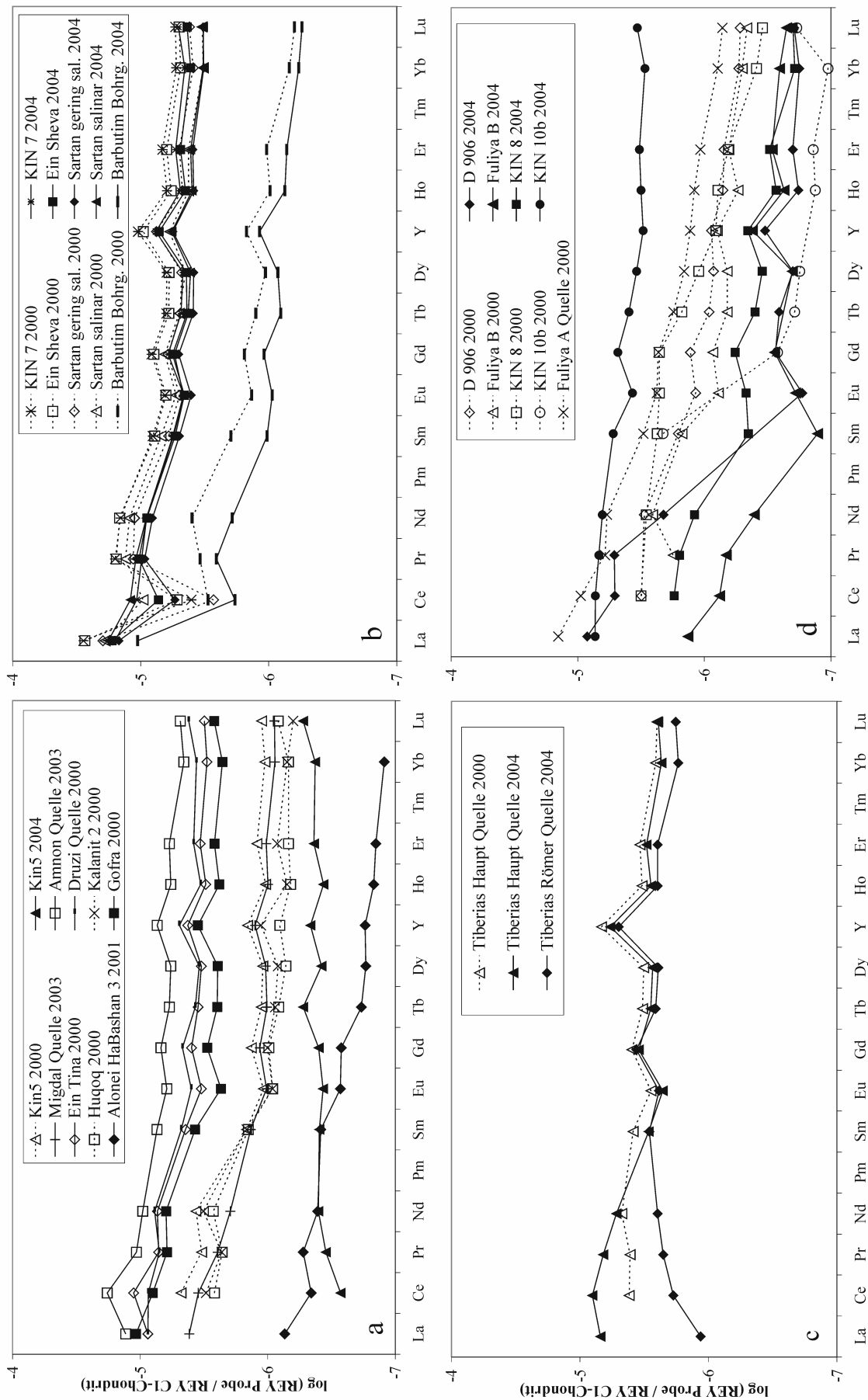


Abb. 7-35: REY-Muster der Grundwässer aus a) unveränderten, mergeligen und tonigen kretazischen Kalksteinen (REY-A1), b) aus eozänen Kalksteinen (REY-A2), c) thermisch überprägten Karbonatgesteinen (REY-A3) und d) stark silifizierten Karbonatgesteinen (REY-A4).

Die starken negativen Ce-Anomalien und die positiven Gd-Anomalien sind von dem verkarsteten oberkretazischen Kalksteinaquifer geerbt und die Folge der REY-Fraktionierung durch die Präzipitation von Fe-OOH. Saisonale Änderungen der REY-Muster sind deutlich. Verglichen mit den Mustern aus dem

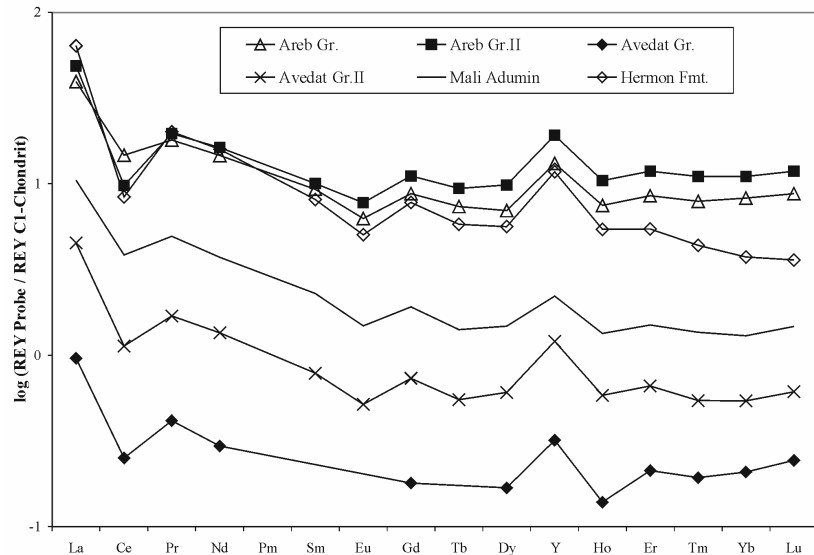


Abb. 7-36: REY-Muster der Laugungsprodukte (1h gelaugt) von aufgemahlten kretazischen und eozänen Kalksteinen aus dem Drainagebecken des See Genezareth.

Herbst 2000 sind die REY-Gehalte im März 2004 deutlich niedriger und die stark negativen Ce und positiven Y-Anomalien sind kleiner. Das deutet im Frühjahr auf einen erhöhten Zufluss von Süßwasser aus dem mergeligen und kaum verkarsteten Avedat Aquifer.

Die thermo-salinaren Wässer vom **Typ REY-A3** zeigen sehr flache Muster mit ausgeprägten Y-Anomalien (Abb. 7-35c). Die Ähnlichkeit zum Typ REY-A2 zeigt, dass die Grundwässer der Tiberias Quellen fast ausschließlich mit Kalksteinen in Kontakt stehen. Lithologisch sind diese Wässer auf Kalksteine des Unteren JGA zurückzuführen, die sich nicht von denen des Typs REY-A1 (Abb. 7-35a) unterscheiden. Durch die Zirkulation von hydrothermalen Fluiden in den thermisch leicht überprägten Kalksteinen sowie den intrudierten Basalten und die dadurch stattfindende Alteration von Mineralen sind die REY jedoch neu verteilt worden. Die Muster vom Typ REY-A3 zeigen, dass die REY aus einer inhomogenen Gruppe von akzessorischen Mineralen gelöst werden. Die positiven Y-Anomalien sind aus den Kalksteinen geerbt, während die negativen Eu-Anomalien auf eine Neuverteilung der REY unter erhöhten Temperaturen hindeuten, Bedingungen unter denen Eu hauptsächlich bivalent ist und weniger an Mineraloberflächen sorbiert wird (Bau & Möller, 1992).

Thermo-salinare Grundwässer des **Typs REY-A4** sind durch REY-Muster gekennzeichnet, die einen überwiegend steilen Verlauf der LREE (La bis Sm) zeigen (Abb. 7-35d). Diese Wässer haben mit, durch den Kontakt mit intrusiven Magmatiten, stark veränderten und/oder rekristallisierten Kalksteinen unter leicht erhöhten Temperaturen (25-42°C) reagiert. Das Lösungsverhalten von silifiziertem Kalkstein unterscheidet sich deutlich von denen eines Basaltes oder eines unveränderten Kalksteins. Denn durch die Silifizierung werden neue ak-

zessorischen Minerale gebildet, deren Laugung zu einer Neuverteilung der REY führt. Daher sind die hoch variablen REY Muster und die Ab- oder Anwesenheit von Anomalien eine Folge der: (i) Laugung verschiedener Alterationsminerale in Abhängigkeit der Ursprungsgesteine sowie der Temperatur während der hydrothermalen Überprägung und (ii) Mischung variabler Anteile an Süßwasser aus den postjurassischen Aquiferen und aufsteigenden thermo-salinaren Wässern.

Typ REY-B

Typ REY-B Wässer kommen ausschließlich in der östlichen Grabenflanke in Ha'On 1 und Hammat Gader vor und sind durch REY-Muster gekennzeichnet, die eine Abreicherung der Mittleren REE gegenüber den LREE und HREE aufweisen. Diese Muster zeigen variable Ce, Gd und Y-Anomalien (Abb. 7-37). Solche Muster sind typisch für Wässer, die (i) Gesteine mit einem signifikanten Verlust an Phosphat (Irber, 1996; Hannigan & Sholkovitz, 2001) und Sulfat (Kagi et al., 1993; Toulkeridis et al., 1998) laugen oder (ii) in denen FeOOH Ausfällung stattgefunden hat (Bau, 1999). Für die Hammat Gader Wässer ist ein Kontakt zur phosphatreichen Mt. Scopus Gruppe nachgewiesen (Kafri et al., 2002). Das Fe stammt mögli-

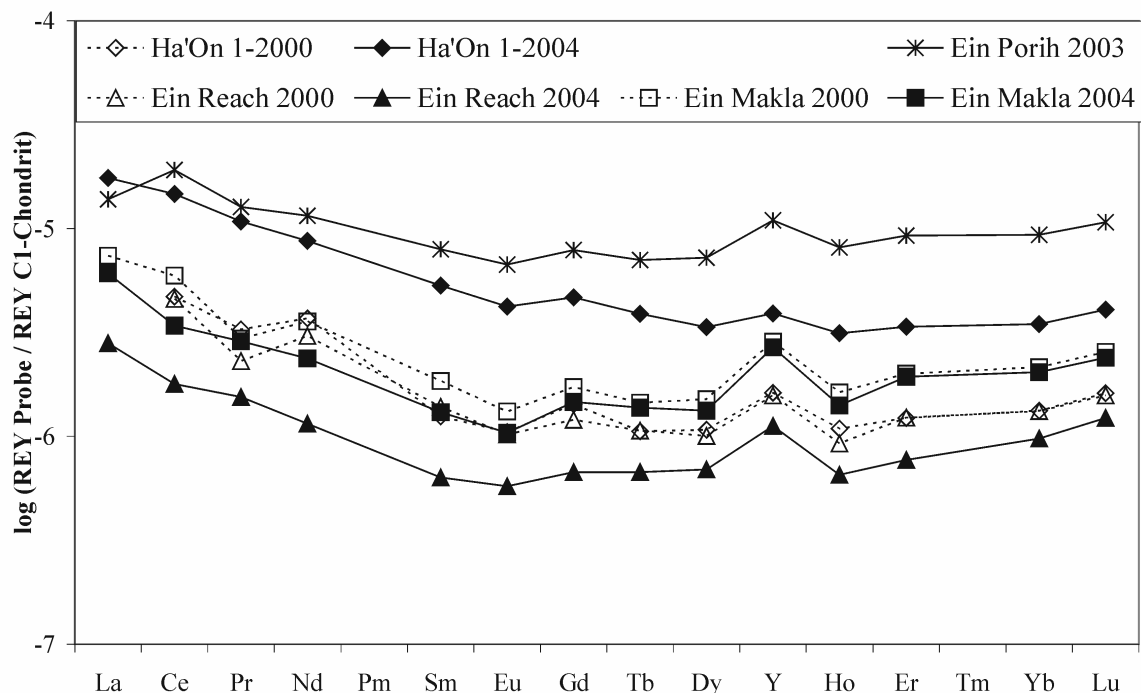


Abb. 7-37: Die Abreicherung der mittleren REE charakterisiert die REY-Muster der Grundwässer vom Typ REY-B, die ausschließlich in der östlichen Flanke auftreten.

cherweise aus der Basaltverwitterung (Bau, 1999; Paces et al., 2001) oder aus der Lösung eisenführender Kalksteine. Auf Grund der oxischen Bedingungen, die zur Bildung von FeOOH führen, wiesen die Wässer ursprünglich Ce-Anomalien auf. Die Sulfid-Oxidation in

Basalten führt jedoch zur Versauerung des Grundwassers (Gl. 7-5), was wiederum zur Auflösung der FeOOH führt. Die durchweg hohen pH-Werte (>6,5) deuten daher auf eine Passage durch Kalksteine, in denen die Karbonate die Säure neutralisieren.

All diese Wässer sind inzwischen arm oder frei an Sauerstoff, weshalb keine negativen Ce-Anomalien auftreten. In der Bohrung Ha'On 1 sind die REY-Gehalte im Frühjahr höher als im Herbst - ähnlich wie in KIN 10b. Die im Herbst deutlichen positiven Gd und Y, sowie die negativen Eu-Anomalien, verschwinden nahezu im Frühjahr. Das deutet im Frühjahr auf eine deutliche Zumischung von Seewasser in der Bohrung. Die Muster der beiden Hammat Gader Quellen Ein Reach und Ein Makla verlaufen jeweils sub-parallel. Beide haben durch einen erhöhten Zustrom an geringer mineralisiertem Wasser im Frühjahr niedrigere REY-Gehalte als im Herbst. Die Ausbildung der Muster ändert sich jedoch nicht, was zeigt, dass der Charakter des Wassers keinen saisonalen Schwankungen unterliegt und ganzjährig konstant bleibt. Die Wässer von Ha'On 1 und Ein Porih weisen im Jahr 2000 keine positive Ce-Anomalie auf, auch wenn der Sm-Pr Trend rechnerisch $Ce/Ce^* > 1$ (1,2-1,72) ergibt, denn offensichtlich ist Pr anomal gering konzentriert nachgewiesen.

7.4.4 REY in den Vorflutern

Die Vorfluter der Region zeigen REY Muster, die häufig von La zu Lu abfallen (Abb. 7-38). Die Flüsse, deren Drainagegebiet der basaltische Golan ist (Yehudiya, Meshushim und Daliyyot), zeigen den steilsten Gradienten, während die Flüsse, die ein überwiegend karbonatisches Einzugsgebiet haben (Jordan und Kanaf), die flachsten Muster aufweisen. Unterschiedlich stark ausgebildete Y-Anomalien und variable Ce-Anomalien treten auf. Negative Eu-Anomalien treten in allen Flüssen auf, wobei sie in denen mit basaltischen Drainagegebieten nahezu verschwinden. Auf Grund seines überwiegend sedimentären Einzugsgebietes zeigt der Jordan die stärksten Eu-Anomalien. Der Meshushim und der Yehudiya zeigen immer negative Ce-Anomalien.

In den Flüssen resultiert die Abwesenheit von ausgeprägten Ce-Anomalien, trotz stark oxidierenden Bedingungen (Eh: 400-500 mV), aus einer, bereits im Oberlauf stattfindenden, extrem schnellen Fällung von FeOOH. Damit ist der Effekt verbunden, dass Ce(III) nicht genügend Zeit hat, zu Ce(IV) aufzuoxidieren. Ce(III) wird nicht bevorzugt in den FeOOH eingebaut (Wood et al. 2005). Eine andere Möglichkeit für eine verhältnismäßig selektionsfreie Komplexierung der REY, was zum Fehlen von Anomalien führt, stellen die gelösten Phosphate im Flusswasser dar.

Der Jordan zeigt im Herbst 2000 eine deutliche Anreicherung der LREE gegenüber dem Frühjahr 2004. Grund dafür waren gesunkene LREE-Gehalte im Flusswasser, während die HREE-

Gehalte konstant blieben. Ein selektiver Entzug von LREE wird von Grandjean-Lécuyer et al. (1993) während der FeOOH-Bildung in Flusswässern beschrieben.

Bau (1999) dagegen weist eine Anreicherung der LREE (außer Ce) von La zu Nd im residuellen Fluid und eine Anreicherung der HREE+Ce in den FeOOH nach. Der Jordan führt unmittelbar nach dem Winter durch die intensive Auslaugung der Böden im Hulatal erhöhte Gehalte an SO₄ (Nishri et al., 1999). Die LREE zeigen jedoch gegenüber HREE keine Präferenz an SO₄-Komplexen zu adsorbieren (Wood, 1990).

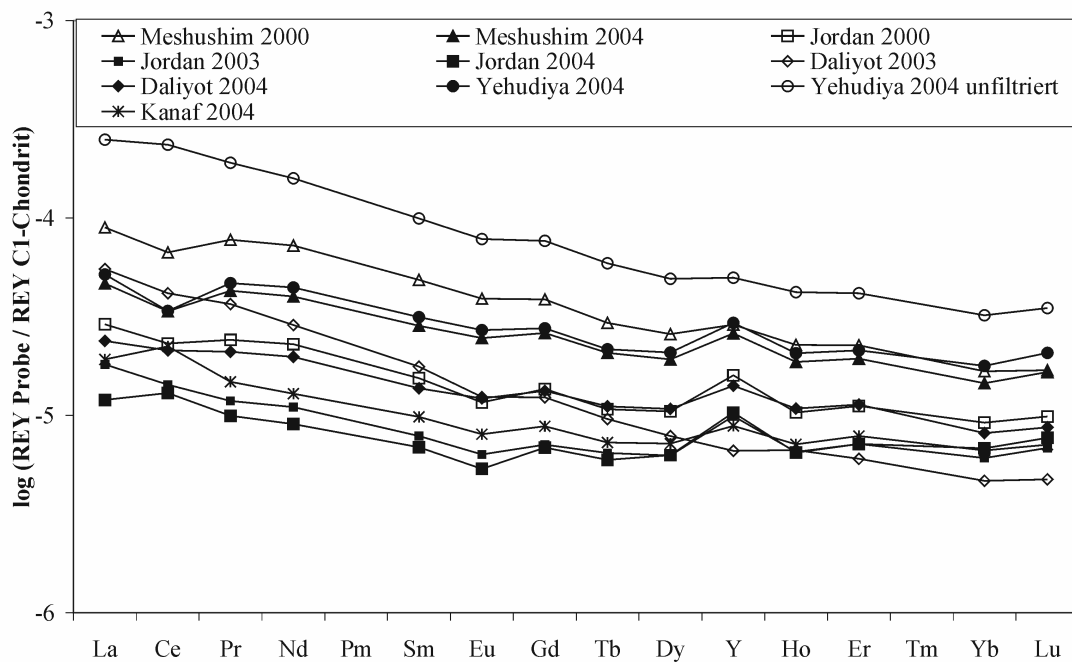


Abb. 7-38: Die REY-Muster der Vorfluter im Untersuchungsgebiet, der Typ REY-C, sind durch einen stetigen Abfall von La zu Lu und geringe Anomalien gekennzeichnet.

Auf Grund der intensiven und lang anhaltenden Regenfälle im Winter 2003/04 ist ein erhöhter Anteil von Oberflächenabfluss im Jordanwasser anzunehmen. Das heißt, der Partikeltransport im Flusswasser ist bedeutend höher als im Herbst, wenn der Jordan im Wesentlichen aus Grundwässern gespeist wird. Die Affinität der LREE, an organischen und anorganischen Partikeln (Oberflächen) zu sorbieren, ist gegenüber der der HREE bedeutend größer (Leleyter et al., 1999; Gaillardet et al., 2003), ergo ist das Flusswasser im Frühjahr an leichten REE abgereichert und die REY Muster weisen einen horizontalen Verlauf auf (Abb. 7-38). Die mittleren REE sorbieren bevorzugt an karbonatischer Suspensionsfracht (Leleyter et al., 1999), was die minimale Abreicherung der mittleren REE gegenüber den LREE und HREE im Frühjahr bewirken kann.

7.4.5 REY im See Genezareth

Die REY Muster des See Genezareth sind denen des Jordans naturgemäß sehr ähnlich (Abb. 7-39), da der Fluss 2/3 des Zustromes liefert.

Von insgesamt 12 Probenpunkten im See Genezareth zeigen 7 nahezu identische Muster und sind in den Regionen des Sees lokalisiert, in denen während der Stratifizierung des Sees sowohl das Epi- als auch Hypolimnion mit der trennenden Thermokline bei ca. -20 m auftritt. Repräsentativ für diese 7 Probenpunkte wird „Susita“ im Einzelnen diskutiert (Abb. 7-39). Die REY Muster sind durch negative Eu-, positive Gd-, meist positive Y- und variierende Ce-Anomalien gekennzeichnet. Die REY-Gehalte ändern sich beträchtlich mit der Tiefe und der Saison und zeigen deutliche Unterschiede zwischen Epi- und Hypolimnion.

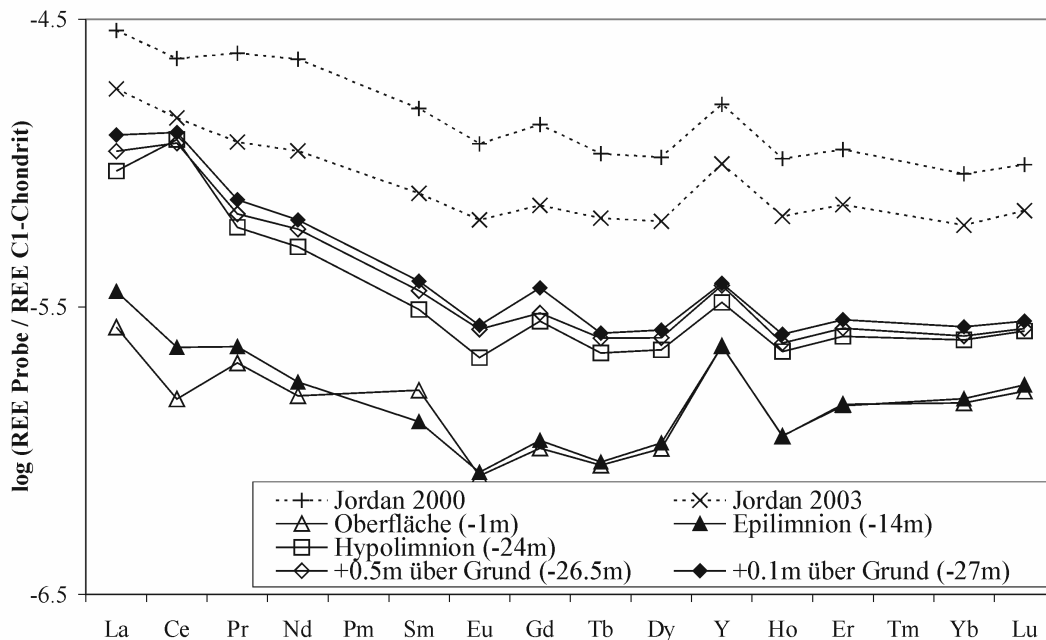


Abb. 7-39: Die Ähnlichkeit der REY Verteilungsmuster zwischen Jordan (2000 und 2003) und See Genezareth zeigt sich am Beispiel des Probenprofils „Susita“ im Jahr 2002.

7.4.5.1 Die stratifizierte Periode

Im Herbst zeigen alle Proben aus dem Epilimnion schüsselförmige Muster mit negativen Ce- und Eu-, positiven Gd- und Y-Anomalien (Abb. 7-39). Wasser aus dem Hypolimnion zeigen dagegen REY Muster mit positiven Ce-, Gd- und Y-Anomalien und sind, verglichen mit dem Epilimnion, an REY um bis zu einer Größenordnung angereichert. Die Ce-Anomalie ändert sich von stark negativ an der Wasseroberfläche zu deutlich positiv unterhalb der Thermokline und verschwindet mit zunehmender Annäherung an das Bodensediment. Y-Anomalien sind im Hypolimnion kleiner als im oxischen Wasserkörper. Während der Stratifizierung bestimmt

das *redox-cycling* die REY Verteilung im Wasser. Das *redox-cycling* ist ein verbreitetes Phänomen, was auch aus stabil geschichteten marinen Becken bekannt ist (Schijf et al., 1995; Bau et al., 1997). Im Herbst zeigen die REY Muster der Oberflächenwässer die REY, die nicht durch die Bildung der Fe-Mn-Oxidhydroxide temporär, aber effektiv, aus der Lösung entfernt

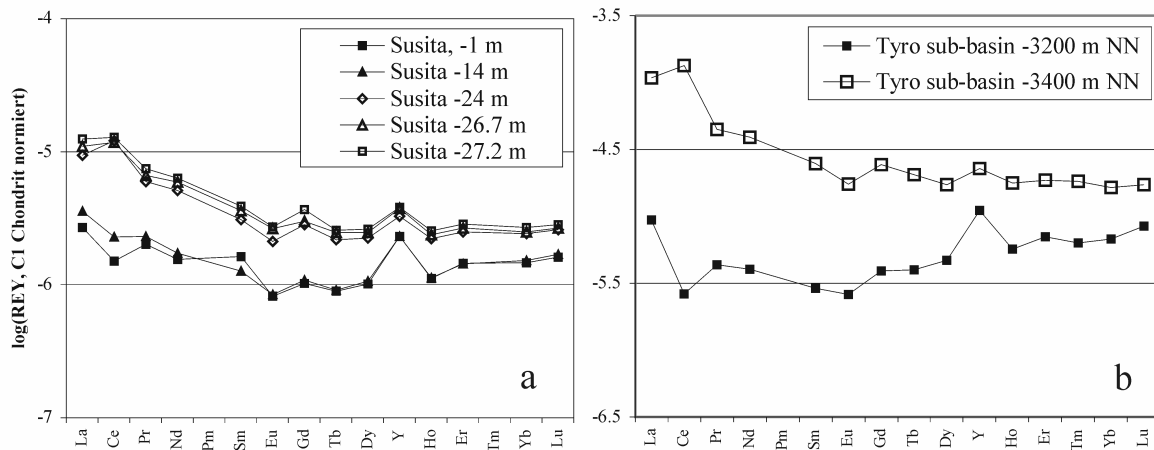


Abb. 7-40: Vergleichende Darstellung der REY Muster des a) See Genezareth, am Beispiel des Probenprofils „Susita“ im Jahr 2002 mit denen des b) Thyro-Beckens im Mittelmeer (Daten von Bau et al., 1997).

wurden. Bei diesem Prozess werden die mittleren REE stärker eingebunden als die LREE und HREE (Bau & Dulski, 1996; Bau et al., 1997; Kawabe et al., 1999). Gd und Y bleiben dabei bevorzugt in Lösung, was zur positiven Anomalie beider Elemente führt. Im reduzierenden Hypolimnion dagegen werden die absinkenden FeOOH, die zumeist als Oberflächenbezüge an Partikeln sorbiert sind, partiell aufgelöst. Das führt zur Freisetzung der sorbierten REY und *ergo* zur Erhöhung derer Gehalte im Wasser. Dadurch verkleinern sich die Gd- und Y-Anomalien. Wenn die Metallkomplexe vollständig aufgelöst sind, wird auch Ce(IV) reduziert und Ce(III) freigesetzt. Dadurch entsteht im Wasser die beobachtbare positive Ce-Anomalie. Die Ausbildung der REY-Muster und der Ce-Anomalie ähnelt stark denen im Thyro Becken im Mittelmeer (Bau et al., 1997). Die dort auftretenden stark reduzierenden Wässer haben ein Alter von etwa 5×10^6 Jahren und zeigen die gleichen *features* wie im See Genezareth (Abb. 7-40), obwohl der See jährlich durchmischt wird. Der *off-shore* Arteser Barbutim ist hydraulisch an die Tabgha Gruppe angeschlossen und wird von beiden JGA versorgt. Das Wasser der Bohrung repräsentiert eine Mischung aus thermo-salinarem Wasser, Süßwasser aus der Region und Wasser vom Boden des Sees (Abb. 7-41), wobei letzteres identisch ist mit dem diffusen Wasser des Probenpunktes „Barbutim“ (Siebert et al., 2004).

Wenn man diese Mischung annimmt, so muss das thermo-salinare Wasser isotopisch leicht sein: $\delta^{18}\text{O}$: -8‰ und $\delta^2\text{H}$: -60‰. Solches Wasser ist typisch für Wasser aus dem nördlichen Hulatal (Shamir, Abb. 7-20) und aus den Höhenlagen des Hermon Massiv.

Die meisten der thermo-salinaren Wasser (Typ REY-A4) zeigen steilere REY-Muster als Barbutim, jedoch identische Anomalien (Abb. 7-35d). Der Seepunkt „Barbutim“, nahe dem Barbutim Arteser gelegen, weist REY-Muster auf, die mit denen aus dem Hypolimnion korrespondieren, obwohl das Profil ausschließlich im Epilimnion liegt und *redox-cycling* unmöglich ist (Abb. 7-42). Grund dafür ist thermo-salines Wasser vom

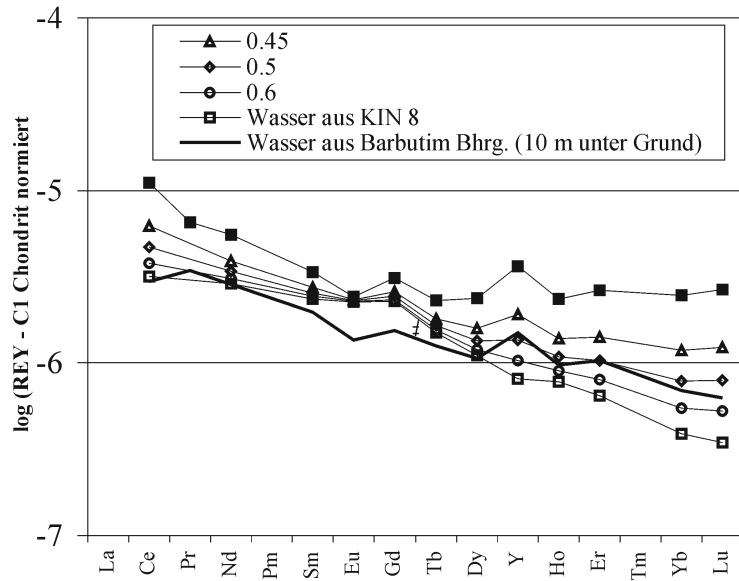


Abb. 7-41: Die Mischung von 45% thermo-salinaren KIN 8-Wasser (offenes Quadrat) mit 55% Tiefenwasser des See Genezareth ergibt ein REY-Muster, welches dem des Wassers aus der Bohrung Barbutim (dicke Linie) entspricht.

Typ Barbutim, welches in den See zutritt. Das chemisch reduzierende Wasser der artesischen Bohrung, die 10 m ins Seesediment abgeteuft wurde, zeigt jedoch REY Muster, die sich klar von denen unterscheiden, die in „Barbutim“ an der Sediment-Wasser-Grenzfläche zu beobachten sind (Abb. 7-42). Das zeigt, dass zumindest in der Region Barbutim thermo-salinare

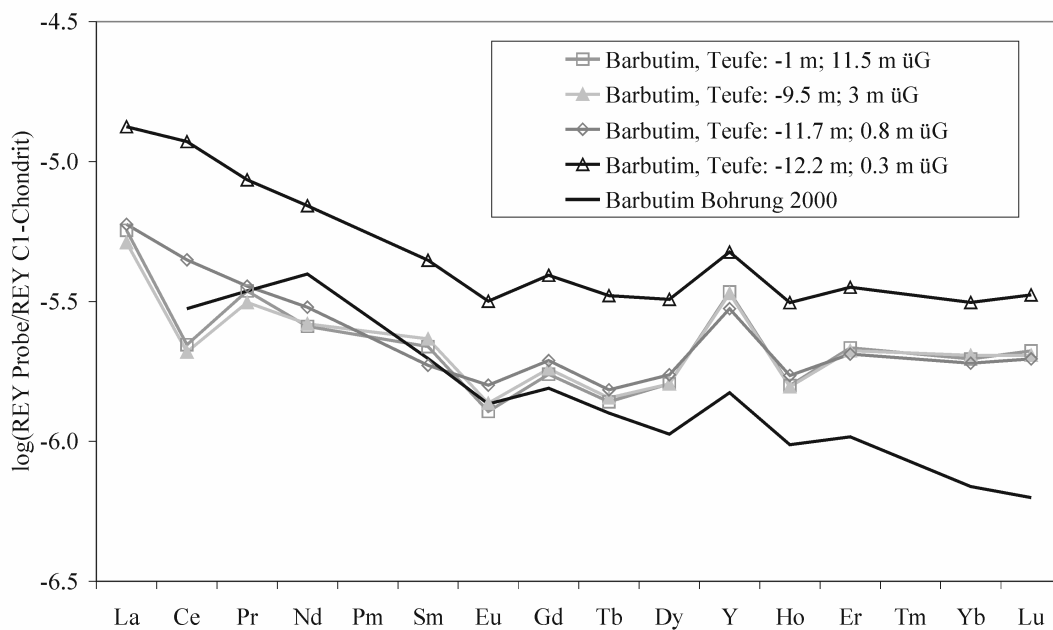


Abb. 7-42: Der Vergleich der REY-Muster des Seeprofiles „Barbutim“ und der Bohrung Barbutim zeigen die Veränderungen der REY-Verteilung als Folge der Migration durch das anoxische Sediment.

Wässer durch das reduzierende Sediment aufsteigen, dabei alteriert werden und chemisch verändert in den See eintreten. Dabei werden die LREE und besonders die schweren REE stärker angereichert als die mittleren REE (Elderfield & Sholkovitz, 1987). Im Hypolimnion sind die positiven Ce-Anomalien an der Sediment-Wasser-Grenzfläche am kleinsten (Abb. 7-39), während die höchsten immer einige Meter über dem Seegrund zu beobachten sind (Abb. 7-43a). Das suggeriert, dass Wasser mit REY Mustern ähnlich dem der Bohrung Barbutim durch den Boden in den See zutritt.

Das artesische Wasser vom Typ Barbutim migriert durch das ganzjährig anoxische Sediment. Dadurch wird die negative Ce-Anomalie des Barbutim Wassers eliminiert oder zu einer schwach positiven Anomalie, wie am tiefsten Punkt von „Barbutim“. Tritt solches Wasser nun in Regionen des Hypolimnions zu und mischt sich mit dem bodennächsten Wasser, so wird die oberhalb des Seebodens existierende stark positive Ce-Anomalie stark reduziert (Abb. 7-43b). Dieser Prozess ist während der Stratifizierung im gesamten Hypolimnion zu beobachten. Das bodennahe Wasser ist demnach eine Mischung aus (i) Seewasser mit einer positiven Ce-Anomalie, die aus dem *redox-cycling* stammt und (ii) aufsteigendem thermohalinen Wasser mit keiner oder einer maximal leicht positiven Ce-Anomalie. Interne Strömung und Wellenbewegungen im Wasserkörper (Serruya, 1978c; Eckert et al., 2002) führt zur schnellen Durchmischung im Bereich des Benthos. Grundwässer aus tiefen Krustenbereichen treten demnach überall am Seeboden aus, was nach Messungen der spezifischen Widerstände im Seesediment von Goldman et al. (2004) ebenfalls angenommen wird. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass derselbe oder ein ähnlicher Wassertyp in die durchweg oxischen Bereiche des Sees zutritt, die ganzjährig durch variierende aber meist negative Ce-Anomalien gekennzeichnet sind. Solche Zutritte sind nur sehr undeutlich zu erkennen, oder werden verschleiert, da (i) das Sediment in diesen Regionen nicht anoxisch sein muss und (ii) das zutretende Grundwasser daher seine oftmals typische negative Ce-Anomalie beibehält.

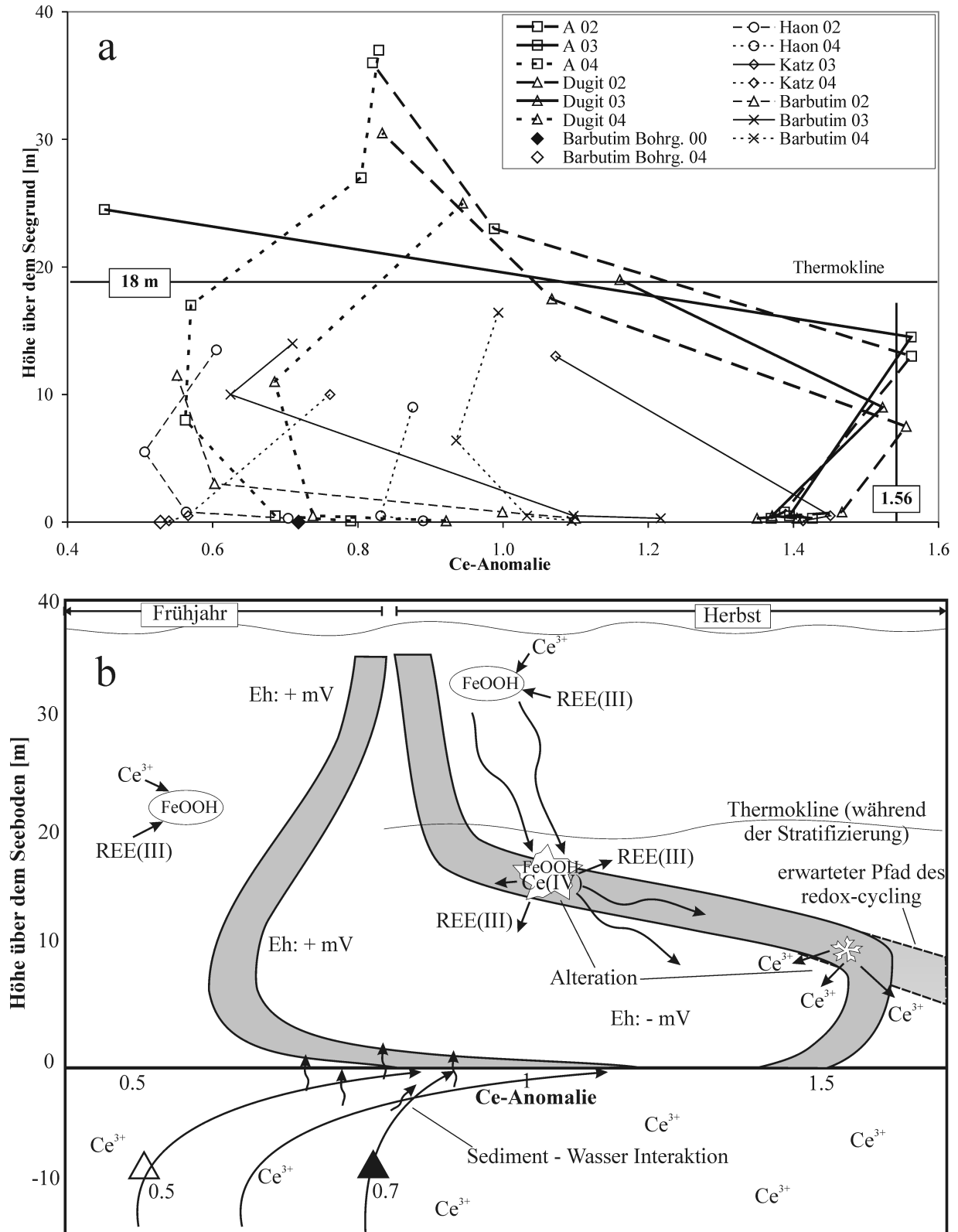


Abb. 7-43: Variationen der Ce Anomalie, aufgetragen über die Höhe über dem Seeboden a) für selektierte Profile in den Jahren 2002, 2003 und 2004. Graphik b) zeigt eine schematische Prinzipskizze der Variation der Ce Anomalie innerhalb der Wassersäule aus Abb. 7-43a.

7.4.5.2 Die durchmischte Periode

Im Frühjahr ist der gesamte See durchmischt und bezüglich der Elementverteilung und Salinität nahezu homogen. Wasser aus der unteren Wassersäule ist an REY und besonders an HREE angereichert (Abb. 7-44), mit keiner oder kleinen positiven Ce- und Gd- und positive Y-Anomalien. Die negative Ce-Anomalie und die positive Y-Anomalie verschwinden zur Oberfläche hin. Da der Barbutim Arteser der Tabgha Gruppe angeschlossen ist, ist seine Schüttung zwischen Februar und März am größten (Rimmer, 2000), was im Vergleich zum Herbst, durch eine stark erhöhte reduzierende Salzwasserwolke im Wasser darüber und eine deutlich negativere Ce-Anomalie im Profil „Barbutim“ belegt ist. Das zeigt deutlich einen höheren Anteil an Wasser aus dem Oberen JGA im Frühjahr. In Barbutim variierten die Ce-Anomalien von 0,7 im Jahr 2000 zu 0,5 in 2004 (geschlossene und offene Dreiecke in Abb. 7-43b).

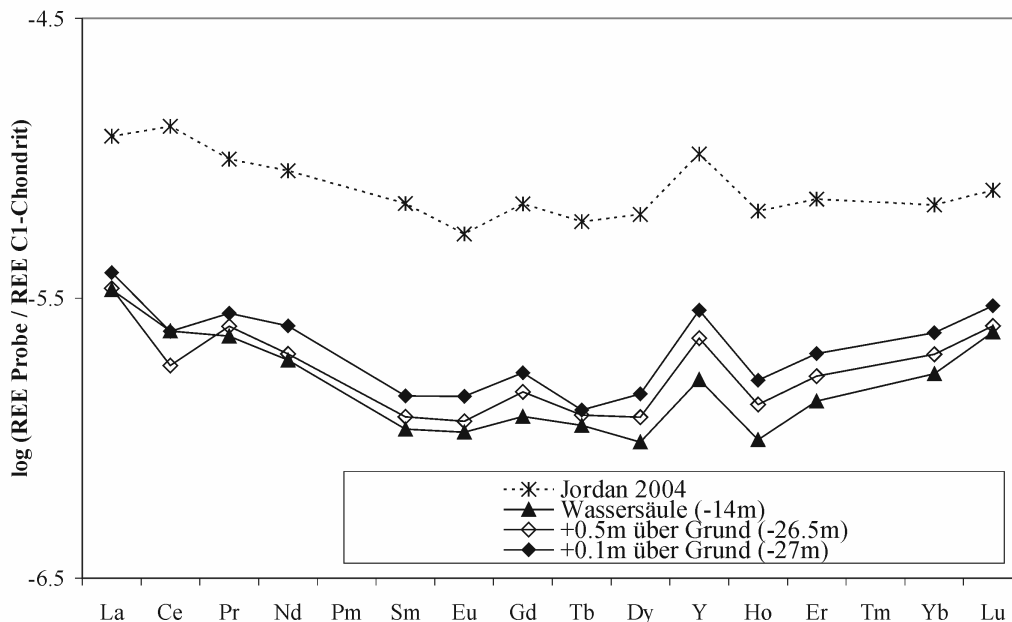


Abb. 7-44: Die REY Muster des Jordans (2004) und des See Genezareth am Beispiel des Probenprofils „Susita“ während der vollständigen Durchmischung des Sees im Jahr 2004.

Im Frühjahr passiert das aufsteigende Wasser in den zentraleren Regionen des Sees das hier ganzjährig noch anoxische Sediment (Serruya, 1973; 1978b). Das führt zu einem Zustrom von Wasser, welches exakt dieselbe schwach positive oder keine Ce-Anomalie aufweist wie im Herbst. Der einzige Unterschied ist nun, dass die darüber stehende Wassersäule durch die Sorption der REY an die im gesamten See stabilen FeOOH eine deutlich negative Ce-Anomalie aufweist. Im Frühjahr zeigt der Jordan eine schwach positive Ce-Anomalie, welche das Oberflächenwasser des Sees beeinflusst und dort einen Trend zu positiven Ce-Anomalien verursacht. Am Seeboden findet dieselbe Mischung statt wie im Herbst, aber nun ist das Bo-

dennahe Wasser durch eine negative Ce-Anomalie gekennzeichnet. Das aufsteigende Wasser hat nach wie vor eine schwach positive Ce-Anomalie von 1,2 (Abb. 7-43b), was zu einer Traktion der negativen Ce-Anomalie des Bodenwassers hin zu weniger negativen oder sogar zu einer leicht positiven führt. Im Frühjahr ist das eintretende Wasser durch eine Anreicherung an schweren REE gekennzeichnet. Daher weisen die bodennahen Muster, im Gegensatz zur oberen Wassersäule, einen horizontalen Verlauf auf.

7.4.5.3 REY Muster einzelner See-Profile

Abgesehen von der oben beschriebenen saisonal variierenden Ce-Anomalie gibt es auch in flacheren Seeprofilen Hinweise auf zutretende Grundwässer. Solche Profile liegen zumeist außerhalb des Grabens *sensu stricto* (Abb. 2-1). Daher muss angenommen werden, dass diese in Gebieten des Sees liegen, die von den Aquifergesteinen unterlagert sind und *ergo* direkt an deren Grundwässer angeschlossen sind.

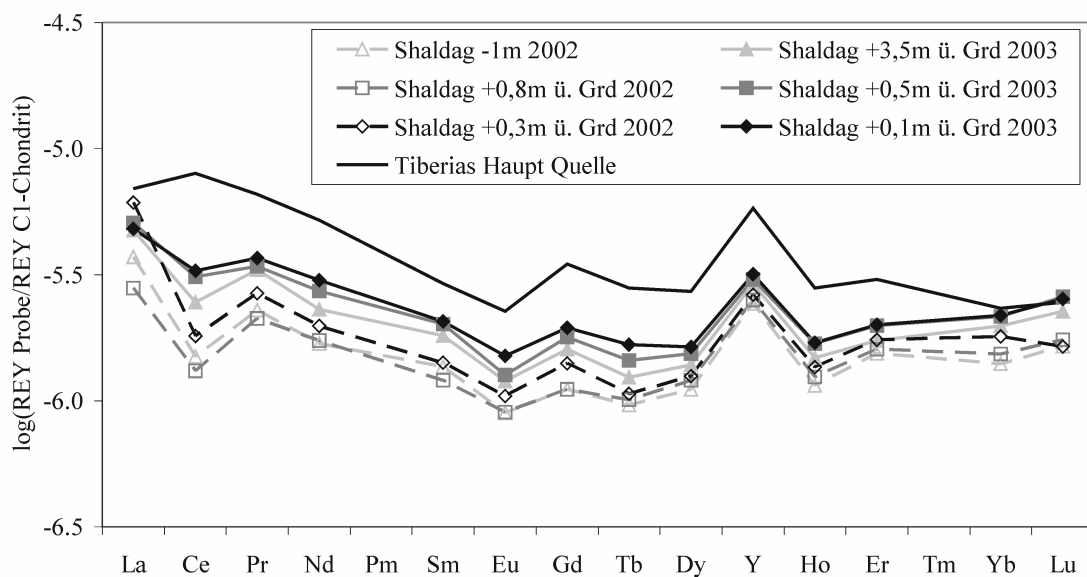


Abb. 7-45: Die REY Muster des Seeprofiles „Shaldag“ während der Stratifizierung des Sees 2002 und 2003. Die Ähnlichkeit der REY-Muster mit denen der Tiberias Haupt-Quelle wird in den bodennächsten Proben deutlich und weist auf einen Zutritt von vergleichbarem thermo-salinaren Wasser hin.

„Shaldag“, im äußersten Süden und innerhalb des oxischen Epilimnions des Sees gelegen, (Abb. 2-1) zeigt in den Jahren 2002 und 2003 mit zunehmender Annäherung an den Seegrund eine verminderte negative Ce-Anomalie und eine leichte Anreicherung von LREE gegenüber dem Oberflächenwasser (Abb. 7-45). *Redox-cycling* kann in „Shaldag“ nicht vorkommen, da die Wassersäule bis zum Boden oxidierend ist. Die thermo-salinaren Wässer von Tiberias (Typ REY-A3) zeigen konsequent positive Ce-Anomalien, welche offensichtlich in „Shaldag“ dem See zutreten und die Minderung der Ce-Anomalie im Tiefenwasser verursachen. Diese

aufsteigenden Wässer migrieren durch das tonmineralarme, überwiegend aus groben (Alumo-) silikatischen Klastika wie Quarz und Palygorskit bestehende Sediment der Plattform (Seruya, 1978b; vgl. Kap. 3.3). Dadurch wird eine Anreicherung der REY verhindert.

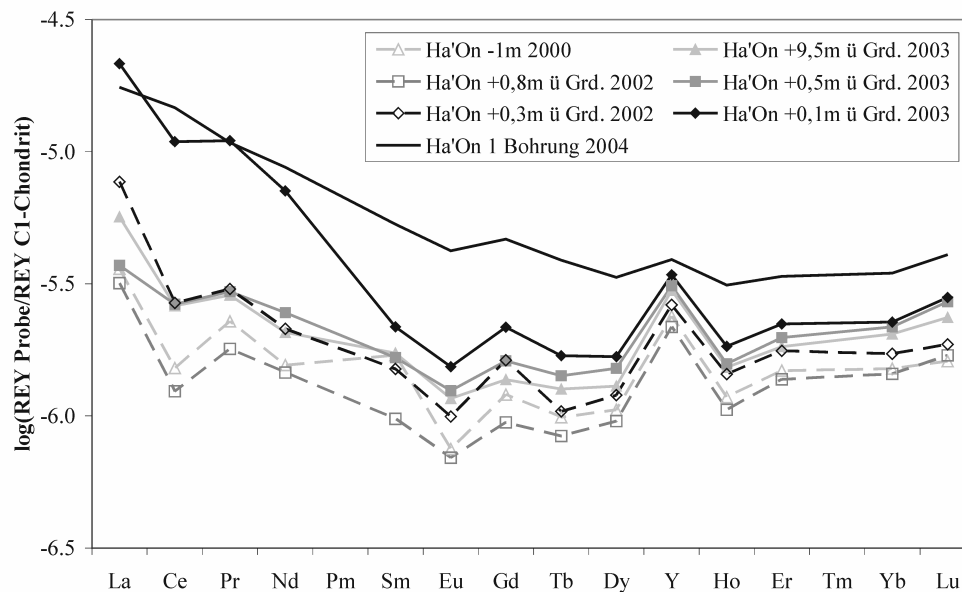


Abb. 7-46: REY Muster des Seeprofiles „Ha'On“ während der Stratifizierung 2002 und 2003 sowie der Bohrung Ha'On 1.

In den Jahren 2002 und 2003 wies auch der Probenpunkt „**Ha'On**“ (Abb. 2-1) einen deutlich steileren Abfall von La zu Lu im Tiefenwasser als an der Seeoberfläche auf (Abb. 7-46). Diese Anreicherung an LREE ist typisch für Tiefenwässer im Hypolimnion. „Ha'On“ liegt jedoch wie „Shaldag“ im Epilimnion. Dennoch wurde im Herbst 2003 in Bodennähe ein leicht reduzierendes Redox-Potential von -21 mV gemessen. Hier wird ein Zutritt von reduzierenden, thermo-salinaren Wässern vom Typ REY-B (Ha'On 1) angenommen. Sowohl für das Gebiet „Ha'On“ als auch „Shaldag“ ist ein Zutritt solch thermo-salinarer Grundwässer zudem durch die niedrigen spezifischen Widerstände im Sediment (Abb. C1 in Anhang C) sehr wahrscheinlich. Der Probenpunkt „**Migdal**“, direkt vor Fuliya im Epilimnion beprobt (Abb. 2-1), zeigte im Herbst 2002 (Abb. 7-47) ebenso eine Anreicherung der REY in Bodennähe wie der Probenpunkt „**Maga'an**“ 2003 und 2004 (Abb. 2-1). In „Maga'an“ ist in beiden Jahren eine Zunahme sämtlicher REE in Bodennähe und ein deutliches Absinken des Eh-Wertes auf -130 mV (2003) bis -114 mV (2004) zu beobachten. Zusätzlich verweist die in 2003 verschwindende und in 2004 nur leicht negative Ce- sowie die deutlich positiven Y-Anomalien auf zutretendes Grundwasser ähnlich dem in Fuliya B (2004). Das Oberflächenwasser weist in 2004 bis auf eine geringe Gd-Anomalie keine weiteren Anomalien auf (Abb. 7-48).

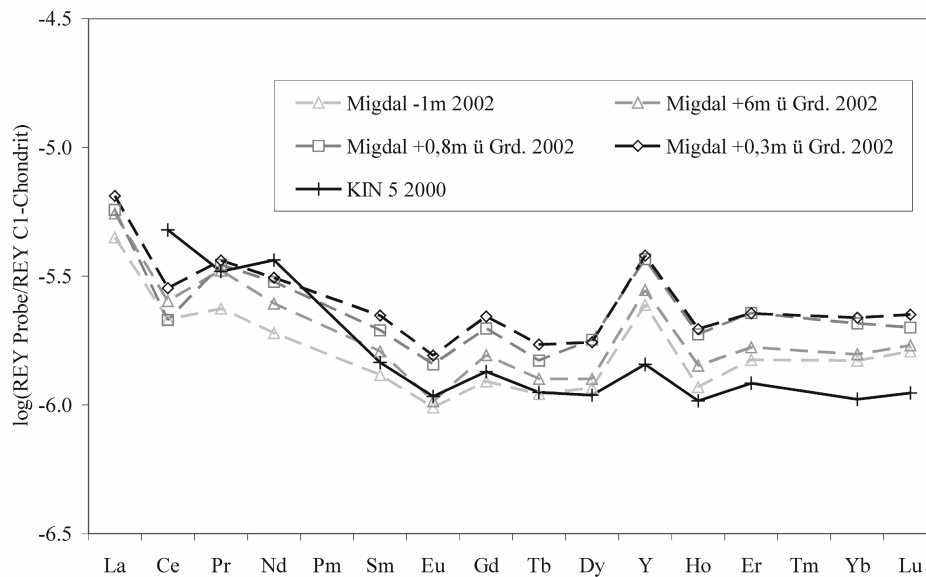


Abb. 7-47: Die REY Muster des Seeprofils „Migdal“ - unmittelbar vor der Region Fuliya gelegen - während der Stratifizierung 2002. Die REY-Verteilungsmuster der tiefsten Profilproben sind mit denen der Bohrung KIN 5 vergleichbar.

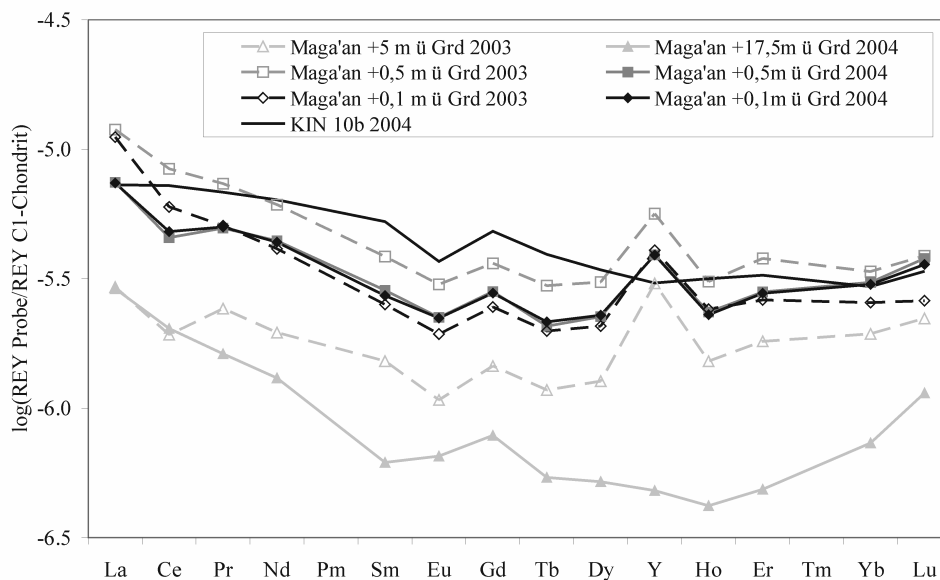


Abb. 7-48: Die REY Muster des Seeprofils „Maga'an“ - wenige 100m vom Fischerhafen (Maga'an) von Tiberias gelegen - während der Stratifizierung 2003 und der Durchmischung 2004. Die REY-Muster der tiefsten Profilproben sind mit denen der Bohrung KIN 10b vergleichbar.

In „*Tabgha*“ 2002 (Abb. 2-1) ist die negative Ce-Anomalie in Bodennähe ausgeprägter als in der oberen Wassersäule, was auf einen Zustrom von Wasser vom Typ REY-A2 der Tabgha Gruppe deutet (Abb. 7-49). Auf der Ostseite des Grabens zeigt der Probenpunkt „*Ein Gev*“ 2004 (Abb. 2-1) ein anderes Bild. Die Tiefenproben sind gegenüber dem Oberflächenwasser stark an LREE angereichert und am Seeboden ist eine deutlich negative Ce-Anomalie zu beobachten (Abb. 7-50). Der gegenüber dem Flachwasser (+260 mV) erhöhte Eh-Wert von +406 mV im Tiefenwasser deutet auf zutretendes, möglicherweise süßes Grundwasser, oder eine Tiefenströmung hin, die O₂-reiches Wasser liefert.

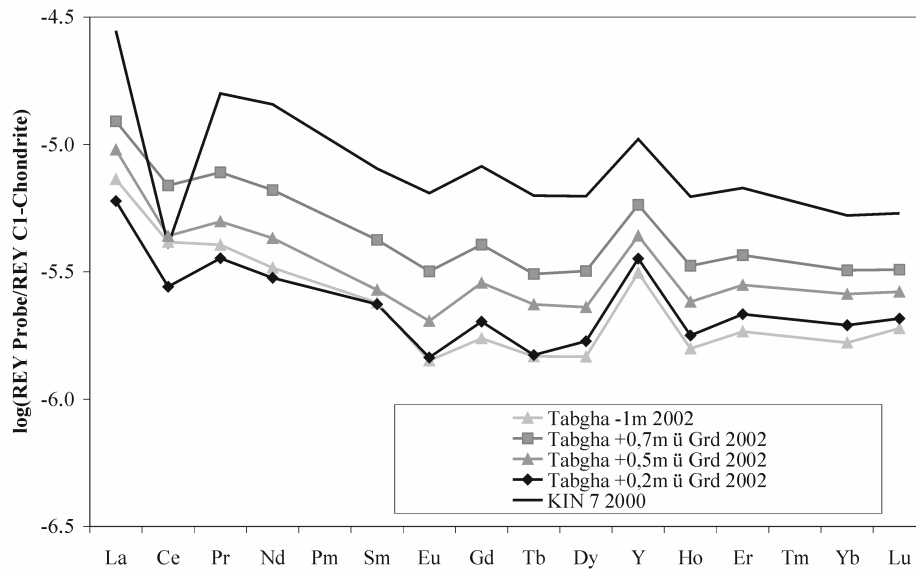


Abb. 7-49: Vergleich der REY Muster des Seeprofils „Tabgha“ im Jahr 2002 und der Bohrung KIN 7, die sich nur durch eine stärkere negative Ce-Anomalie in KIN 7 unterscheiden.

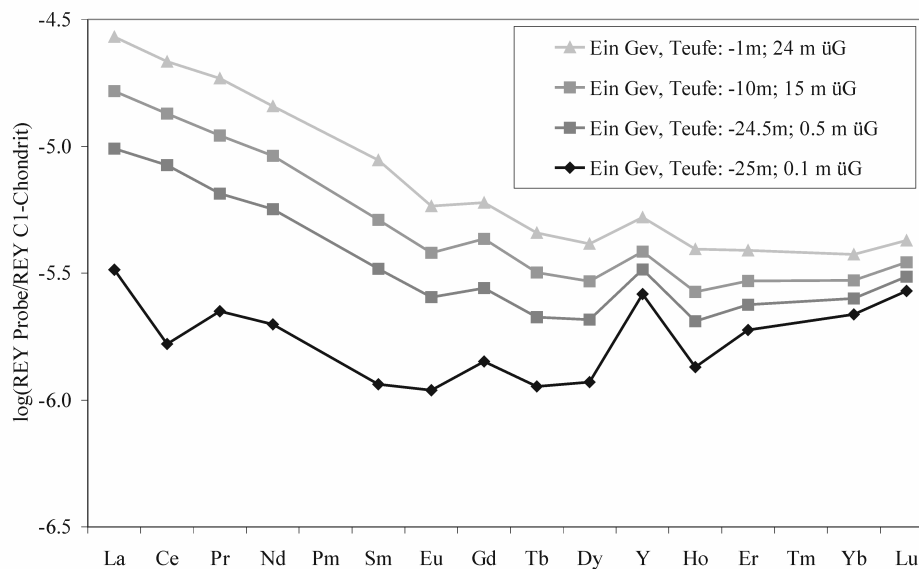


Abb. 7-50: Die REY Muster des Seeprofils „Ein Gev“ im Frühjahr 2004. Dieser Probenpunkt unterscheidet sich besonders durch die negative Ce-Anomalie in Bodennähe von den übrigen Seeprofilen in der durchmischten Phase.

7.4.5.4 Wiederfindung von REE

Um zu überprüfen, wie hoch die quantitative Wiederfindung der REY durch die Analytik ist, wurden sämtliche Proben nach dem Filtrieren (0,2 µm) mit 1 ml Tm-spike versetzt. Sämtliche Proben aus dem Grundwasser und den Vorflutern zeigen Wiederfindungsraten (WR) des *spikes* >90%. Alle Proben aus dem See zeigen WR von 61,3-87%. Ein derartig niedriges Ergebnis ist bislang nur im Aralsee festgestellt worden (Dulski, pers. Komm.). Interessanter Weise erhöht sich die WR in dem Moment, indem (thermo-salinales) Fremdwasser in hohen Dosen

dem See zugemischt wird. So erhöhen sich die WR in den bodennahen (bis 0,8 m über Grund) Proben des Profils „Barbutim“ auf 91,4-99% (Abb. 7-51).

Da der *spike* direkt nach dem Filtrieren in die Probe zugegeben wird und diese anschließend direkt über die Ionenaustauschersäule läuft, kann ein Verlust/Fraktionierung der REY auf Grund der Filtrierung ausgeschlossen werden. Dennoch durchlaufen bis zu 38% des *spikes* die Austauschersäule ungehindert, was auf eine starke Komplexbildung der REY hindeutet. Die Probe wird nach dem Filtrieren auf pH 2 eingestellt, wodurch auch sehr stabile Komplexe in Lösung gehen. Davon ist auszugehen, da ein sehr stabiler organischer Gd-Komplex (Gd-DTPA) bei dem angewandten Verfahren nach Shabani et al. (1992) in Lösung überführt wird. In Frage kommen als Sorptions-Liganden nur Kolloide (Größe $<0,2\mu\text{m}$), die unter den pH-Bedingungen stabil bleiben, während Liganden wie Fe-Mn-Oxidhydroxide, Phosphate, Carbonate oder Sulfate ausscheiden. Auf Grund der Tatsache, dass die niedrigen Wiederfindungsraten auf den See beschränkt sind und im Falle einer zutretenden Grundwasserkomponente ansteigen, ist anzunehmen, dass der limitierende Ligand im Grundwasser fehlt. Das deutet bei

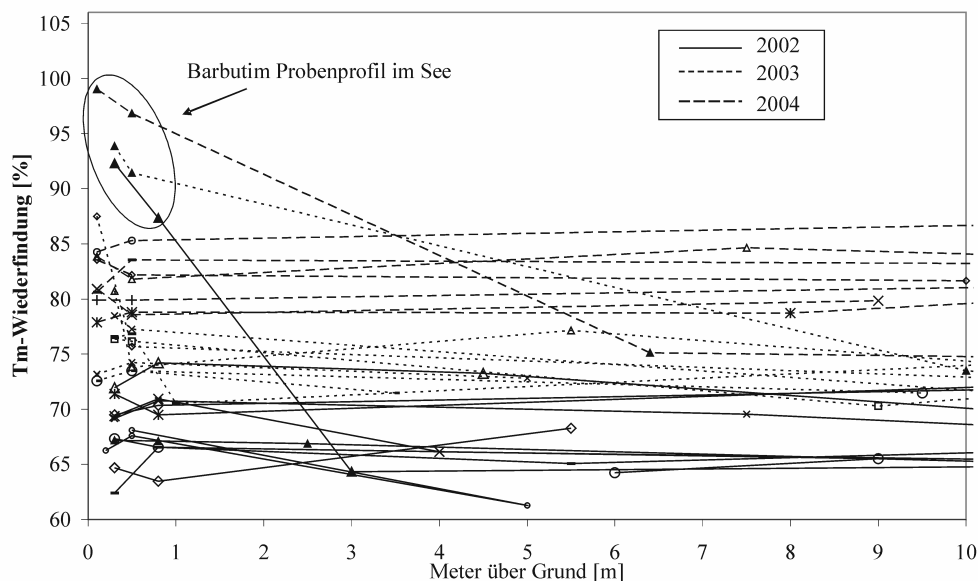


Abb. 7-51: Darstellung der quantitativen Wiederfindungsrate des Tm-spike in den Wässern des See Genezareth, aufgetragen über die Höhe über dem Seeboden.

den kaum vorhandenen organischen Bestandteilen in den Grundwässern der Region auf Huminsäuren. Diese sind bei niedrigen pH-Werten stabil. Wasserunlösliche Huminsäuren, die der kolloidalen Phase ($>1\text{nm}$, $<0,2\mu\text{m}$) zugeordnet werden, können Kationen irreversibel binden und damit in eine schwer reduzierbare Form festlegen (Mattheß, 1990).

Der Prozess, der zum quantitativen Verlust der REY in der Probe führt, muss durch einen Liganden verursacht werden, der im neutralen pH-Wertbereich schlechter höherwertige Kati-

onen sorbiert als im sauren, oder durch einen sinkenden pH-Wert eine andere Speziation verursacht. Im Allgemeinen wird die Bindung von Metallen an Huminsäuren durch einen zunehmenden pH begünstigt, dennoch komplexieren einige Metalle bei niedrigem pH-Wert (pH 3) stabiler als im neutralen Bereich (Killops & Killops, 1997). Bei niedrigen pH-Werten sind

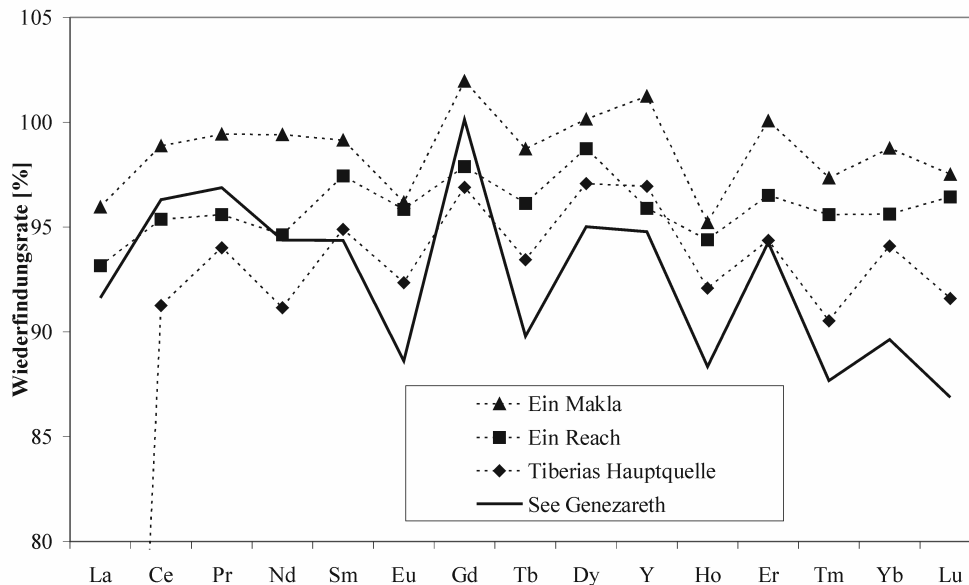


Abb. 7-52: Darstellung der quantitativen Wiederfindungsrate eines Multi-REE-spike in den Wässern des See Geneareth, der Tiberias Haupt Quelle und der Hammat Gader Quelle Ein Makla.

Huminsäuren wasserunlöslich und komplexieren sehr stabil höherwertige Metallionen zu Humaten (Schachtschabel et al., 1998). Weiterhin wird die Kolloid-Komplexierung durch höhere Gehalte an gelöstem Kohlenstoff (DOC) begünstigt (Tang & Johannesson, 2003), die im See Geneareth mit 3,5-5 mg/l moderat hoch sind (Berman et al., online.). Artinger et al. (1998) zeigt anhand von Batch-Versuchen mit Am(III), dass bei Bedingungen von pH 4 und Anwesenheit von Huminsäuren (HS), die vorherrschende Am(III)-Spezies das stabile Humat AmHS(III) ist. Das heißt, REY(III) könnten in säureresistenten Huminsäure-Komplexen festgelegt werden und sind damit für den Ionenaustauscher in der Kartusche nicht „greifbar“. Eine Fraktionierung zwischen LREE und HREE durch die Komplexierung, wie von Nelson et al. (2003) beschrieben, zu erkennen, wurde eine Multi-REE-spike zugegeben. Im Seewasser sind die LREE gegenüber den HREE quantitativ besser zu bestimmen (Abb. 7-52). Das deutet auf eine geringfügig bevorzugte Sorption von HREE an den Liganden. In den Grundwässern (Tiberias Hauptquelle und Hammat Gader Quellen) wurde kein Effekt festgestellt. Ohne eine eingehende Untersuchung der vorherrschenden REY-Spezies ist jedoch jegliche Aussage zu den geringen Wiederfindungsraten reine Spekulation. Die Ursachen bedürfen daher weiterer Forschungsarbeit.

7.5 Piper Diagramme

Stellt man die Grundwässer der Region in einem Piper-Plot zusammen und gruppiert sie nach den *Spider-Klassen* (Abb. 7-53), so werden deutliche Unterschiede zwischen den Grundwässern ersichtlich. Im Anionen-Dreieck liegen bis auf die Shamir Bohrung alle Wässer zwischen HCO_3 und Cl , was (i) die geringen Mengen an löslichen SO_4 -Mineralen und/oder (ii) die starke Reduzierung von SO_4 zu Sulfiden in den Aquiferen verdeutlicht. Besonders die Wässer der Typen B3, D und die meisten von Typ B2a liegen in der Cl -Ecke (>80 eq.-%). Die Wässer vom Typ C zeigen dagegen klar eine Anreicherung von SO_4 durch die oxidative Basaltverwitterung an, die sich auch in dem erhöhten Mg -Gehalt ausdrückt, der in Äquivalent-% ausgedrückt dem von Gofra und Ha'On 1 gleicht.

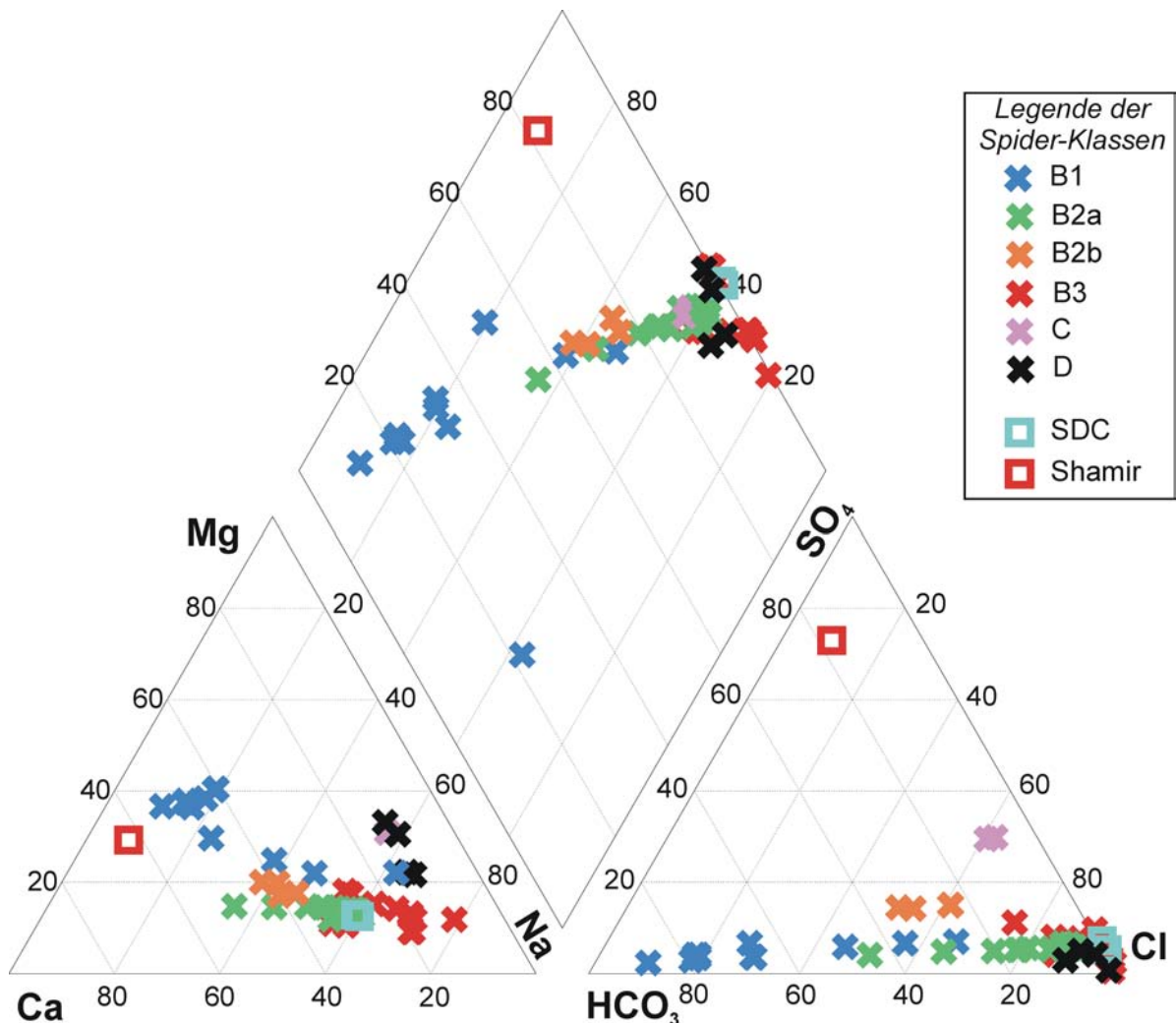


Abb. 7-53: Piper Diagramm der Grundwässer klassifiziert nach Spider-Diagramm-Typen.

Im Kationen-Dreieck werden die Gemeinsamkeit innerhalb der *Spider*-Gruppen und deren Genese durch Mischungsprozesse anhand der länglichen Ellipsen der Gruppen deutlich. Die Wässer vom Typ B1 bilden mit einigen aus Typ B3 eine Mischungslinie zwischen einem Na-Wasser und einem süßen Endglied mit etwa Mg:Ca = 55:45 eq.-%. Letzteres verweist auf höhere Mg-Gehalte, möglicherweise die Folge von Zumischung von Mg-reichem Wasser oder Dolomitlösungen in den Aquiferen. Die Gruppe B2a dagegen liegt auf einer nahezu horizontalen Linie mit dem süßen Endglied bei Mg:Ca = 15:85 eq-% aus einem dominant calcitischen Aquifer. Typ D zeigt einen klaren Trend zur Mg-Ecke. Im kombinierten Rhombus wird der Versalzungstrend deutlich. Die Wässer ändern sich im Maße der steigenden Chloridität von B1 über B2b zu B2a, B3 und D. An der Cl-SO₄-Linie kommen die hoch salinaren Wässer zum liegen und variieren dort zwischen Na-Cl- (Halit-Ablation) oder Ca-Mg-Cl-Typ (residuale Sole).

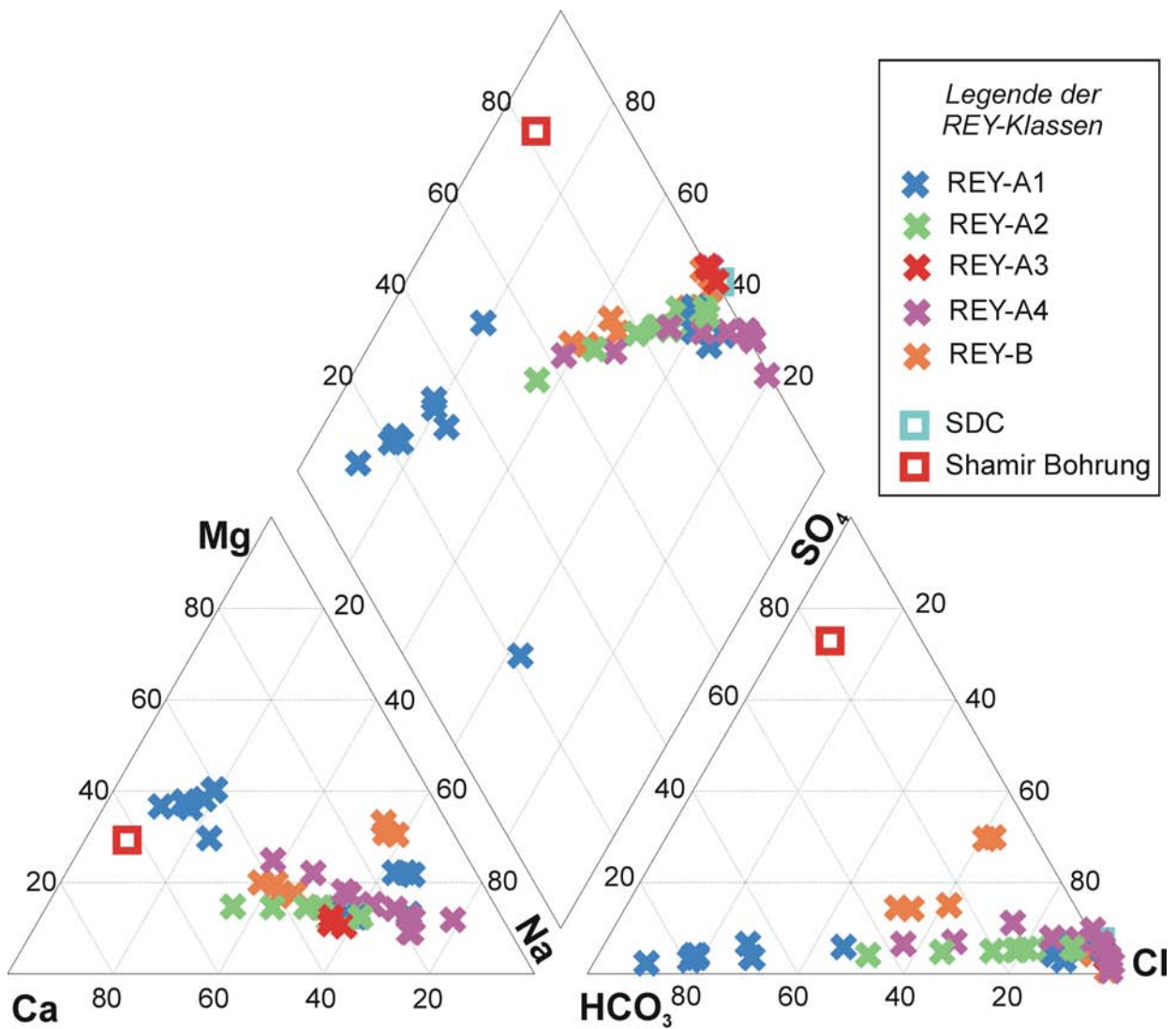


Abb. 7-54: Piper Diagramm der Grundwässer klassifiziert nach den REY-Typen.

Gruppieren man die Wässer nach den REY-Gruppierungen (Abb. 7-54) entsteht ein leicht abgeändertes Bild. Die Gruppe REY-A4 (dazu gehören nach *Spider* Teile von B1 und B3) zeigt nun einen noch deutlicheren Zusammenhang zu einem Ca-Mg-Wasser als süßem Endglied. Da Ha'On 1, Ein Porih und die Hammat Gader Wässer (Typ REY-B) nur durch basaltische Neubildungsgebiete aber gänzlich unterschiedliche Mineralisationspfade gekennzeichnet sind, streut die Gruppe stark.

Eine Gruppierung der Seewässer im Piper-Diagramm verdeutlicht nur die prinzipielle Art der Wässer, vom Na-Ca,Mg-Cl-HCO₃-Typ. Die Proben aus Barbutim, von Jahr zu Jahr variierend fallen bis 5 m über dem Grund als Na-Ca-Cl-Typ auf die Cl-Line und sind mit dem Typus der Bohrung Barbutim identisch. Das Epilimnion ist durchgängig vom Na-Mg-Ca-Cl-HCO₃ Typ. Während der Stratifizierung ändert sich das Verhältnis Ca/Mg im Hypolimnion und diese Wässer sind dann vom Na-Ca-Mg-Cl-HCO₃ Typ. Sulfat spielt im See keine Rolle.