

# Abstract

Lake Ohrid, located on the Balkan Peninsula, is one of the few terrestrial archives in the Mediterranean region that provides a continuous and high-resolution record of regional paleoenvironmental change and the explosive activity of central Mediterranean volcanism over at least the last 1.3 Myrs. The sediment record was drilled within the scope of the International Continental Scientific Drilling Program (ICDP) and the Scientific Collaboration on Past Speciation Conditions in Lake Ohrid (SCOPSCO) project in order to study the regional geological and paleoclimatic history, as well as triggers of biological evolutionary patterns and endemic biodiversity. At the main drill site DEEP, located in the center of the lake, a 584 m long sediment sequence provides continuous insights into the history of the lake since its *de novo* formation in a pull-apart like basin.

This thesis focusses on the tephrostratigraphy and tephrochronology of the upper 247.8 m composite depth (mcd) of the DEEP site sequence in order to contribute to the central Mediterranean tephrostratigraphy and to improve the knowledge about the Middle Pleistocene peri-Tyrrhenian volcanic activity, which has as yet been poorly constrained. The obtained tephrochronological information was then used to develop an age-depth model for the DEEP site sequence, providing the backbone for subsequent paleoenvironmental studies.

In the studied sequence 33 tephra layers and two cryptotephra horizons were identified, whose juvenile glass fragments were analyzed for their major element composition using Energy-Dispersive-Spectroscopy (EDS) and Wavelength-Dispersive Spectroscopy (WDS). Selected tephra layers were analyzed for their trace element composition by means of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP MS) and for their radiogenic isotope composition (Sr, Nd) using Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS). The geochemical fingerprints of all tephra layers suggest an origin exclusively from the peri-Tyrrhenian volcanic provinces. These results were used to correlate tephra layers of the DEEP site with their respective equivalent eruptions or tephra layers found in other marine and terrestrial archives thus extending the existing tephrostratigraphic framework of Lake Ohrid back to 637 ka. Furthermore, previously undescribed tephra layers were found in the DEEP site, which improved the central Mediterranean tephrostratigraphic framework especially for the time interval between 230 and 400 ka and extended the number of described tephra layers for the period between 400 and 630 ka. New findings include the first recognition of a tephra layer from the termination of Mount Vulture's activity at ca. 630 ka. In addition, abundant tephra layers originating from the Roccamonfina volcano support a more frequent and widespread activity of the volcano during its pre- and post Rio Rava stage (ca. 400-490 ka) than previous studies of proximal deposits suggested. Two other tephra layers described for the first time indicate that the volcanic activity of the Aeolian Arc began before at least 350 ka, which considerably predates the oldest ages obtained from proximal deposits. The new findings from Lake Ohrid also extended the knowledge about the activity of the Monti Sabatini volcano and the Campanian volcanic zone.

The established correlations with well-known and radiometrically dated tephra layers from more proximal sites allowed transferring their ages to the DEEP site record. All transferred  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages

were recalculated using the same decay constant and mineral flux standard age in order to obtain a homogenous set of ages. Tephrochronological information was used to identify and confirm possible orbital phasing of the lake's biogeochemical proxy series, which could be used to demonstrate the basis and resilience of the chosen orbital tuning approach. In total, eleven first-order tephrochronological and 31 second-order tuning-based tie points were defined to develop a Bayesian age-depth model for the upper 247.8 mcd dating back to 637 ka. The partly independent and precise chronology of the DEEP site sequence facilitates detailed studies of glacial-interglacial variability and shorter millennial scale climate changes recorded in the sediments.

Tephra layers with a characteristic climatostratigraphic positions or a wide spatial dispersal in the Mediterranean region were selected as independent marker horizons to synchronize the DEEP site sequence with other paleoenvironmental archives and their proxy records independent of their age-depth models. This approach enabled a spatiotemporal assessment of the regional climatic variability and the identification of leads and lags of the climate system, such as shown for the Marine Isotope Stage (MIS) transition MIS 6/5 and the early MIS 5 interval of the DEEP site sequence. The detection of a cryptotephra representing the Vico  $\beta$  eruption (ca.  $410 \pm 2$  ka) supported the reliability of the age-depth model and provided the basis for a centennially resolved study of vegetation dynamics, which allowed to track millennial-scale climate variability during MIS 11.

# Kurzfassung

Der Ohrid See auf der Balkanhalbinsel ist eines der wenigen terrestrischen Archive im Mittelmeerraum, welches ein kontinuierliches und hochauflösendes Archiv der regionalen Paläoumweltveränderungen und der explosiven Aktivität des zentralen mediterranen Vulkanismus während mindestens der letzten 1,3 Ma bietet. Die Sedimente des Sees wurden im Rahmen des „International Continental Scientific Drilling Program“ (ICDP) und des Projekts „Scientific Collaboration on Past Speciation Conditions in Lake Ohrid“ (SCOPSCO) erbohrt, mit dem Ziel die regionale geologische und paläoklimatische Geschichte sowie Auslöser biologischer Evolutionsmuster und endemischer Biodiversität zu untersuchen. An der Hauptbohrlokation „DEEP“ in der Mitte des Sees bietet eine 584 m lange Sedimentabfolge kontinuierliche Einblicke in die Geschichte des Sees seit seiner *de novo* Entstehung in einem pull-apart Becken.

Diese Dissertation fokussiert sich auf die Tephrostratigraphie und Tephrochronologie der oberen 247,8 m Komposittiefe der DEEP-Lokation, was bedeutend zur Tephrostratigraphie des zentralen Mittelmeerraumes beiträgt und das noch begrenzte Wissen zur peri-Tyrrhenische Vulkanaktivität des mittleren Pleistozäns erweitert. Aus den gewonnenen tephrochronologischen Informationen wurde anschließend ein Alters-Tiefenmodell für die DEEP-Lokation entwickelt, welches das Rückgrat für folgende Paläoumweltstudien bildet.

In der untersuchten Sequenz wurden 33 Tephralagen und zwei Kryptotephrahorizonte identifiziert, deren juvenile Glasfragmente mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) und wellenlängendispersiver Spektroskopie (WDS) bezüglich ihrer Hauptelementzusammensetzung analysiert wurden. Ausgewählte Tephralagen wurden zusätzlich auf ihre Spurenelementzusammensetzung mittels Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) und auf ihre radiogene Isotopenzusammensetzung (Sr, Nd) mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) analysiert. Die geochemischen „Fingerabdrücke“ aller Tephralagen deuten auf einen Ursprung ausschließlich aus den peri-Tyrrhenischen Vulkanprovinzen hin. Die durchgeführten Analysen wurden anschließend genutzt um Tephralagen aus dem Ohrid See mit ihren jeweiligen entsprechenden Eruptionen oder Tephralagen in weiteren marinen und terrestrischen Archiven zu korrelieren, was das bestehende tephrostratigraphische Gerüst des Ohrid Sees auf 637 ka erweitert. In der DEEP-Lokation wurden ebenfalls zuvor unbeschriebene Tephralagen identifiziert, die den zentralen mediterranen tephrostratigraphischen Rahmen insbesondere für den Zeitabschnitt zwischen 230 und 400 ka verbessern und die Anzahl der beschriebenen Tephralagen für den Zeitraum zwischen 400 und 630 ka erhöhen. So konnte erstmalig das Auftreten einer Tephrenlage aus der endenden Aktivität des Mount Vulture um ca. 630 ka nachgewiesen werden. Weiterhin unterstützen einige Tephralagen, die dem Roccamonfina Vulkan zugeordnet wurden, eine häufigere und weit verbreitete Aktivität dieses Vulkans während des Prä- und Post-Rio-Rava-Stadiums (ca. 400-490 ka) als es frühere Studien zu proximalen Ablagerungen nahelegen. Zwei weitere, erstmalig beschriebene Tephralagen deuten darauf hin, dass die vulkanische Aktivität der Äolischen Inseln bereits vor mindestens ca. 350 ka begann, was ein deutlich früherer Zeitpunkt ist, als Datierungen aus proximalen

Ablagerungen vorschlagen. Die neuen Erkenntnisse aus dem Ohrid See erweiterten auch das Wissen über die Aktivität des Sabatini Vulkankomplexes und der kampanischen Vulkanprovinz.

Die etablierten Korrelationen mit bekannten und radiometrisch datierten Tephralagen aus proximalen Standorten ermöglichten es diese Alter auf die Sedimentabfolge der DEEP-Lokation zu übertragen. Alle übertragenen  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter wurden mit der gleichen Zerfallskonstante und dem gleichen Mineralflussstandard-Alter neu berechnet, um einen homogenen Satz an Altern zu erhalten. Tephrochronologische Informationen wurden verwendet, um mögliche orbitale Phasenbeziehung der biogeochemischen Proxy-Daten des Sees zu identifizieren und zu bestätigen, was zum Nachweis der Grundlage und der Belastbarkeit des gewählten orbitalen Tuning-Ansatzes genutzt werden konnte. Insgesamt wurden elf tephrochronologische Ankerpunkte erster Ordnung und 31 tuning-basierte Ankerpunkte zweiter Ordnung definiert, um ein Bayessches Alters-Tiefenmodell für die oberen 247,8 m Komposittiefe für die letzten 637 ka zu entwickeln. Die teilweise unabhängige und präzise Chronologie der Sedimentsequenz der DEEP-Lokation ermöglicht detaillierte Untersuchungen der glazial-interglazialen Variabilität und der in den Sedimenten erfassten kürzeren Klimaänderungen auf einer Zeitskala von Jahrtausenden.

Tephralagen mit einer charakteristischen klimatostratigraphischen Position oder einer weiten räumlichen Verbreitung im Mittelmeerraum wurden als unabhängige Markerhorizonte ausgewählt, um die Sedimentsequenz der DEEP-Lokation mit Proxy-Serien aus anderen Paläoumweltarchiven unabhängig von den jeweiligen Alters-Tiefenmodellen zu synchronisieren. Dieser Ansatz ermöglichte eine räumlich-zeitliche Bewertung der regionalen klimatischen Variabilität und der zeitlichen Verzögerung des Klimasystems, wie es beispielhaft für die Zeitabschnitte des Übergangs des marinen Isotopenstadiums 6/5 und des frühen marinen Isotopenstadiums 5 an der Sedimentabfolge der DEEP-Lokation gezeigt werden konnte. Der Nachweis einer Kryptotephra, die dem Vico  $\beta$  Ausbruch (ca.  $410 \pm 2$  ka) zugeordnet werden konnte, befürwortete die Zuverlässigkeit des Alters-Tiefenmodells. Dies bildete die Grundlage für eine Studie über die Vegetationsdynamik, die es auf einer Skala von Jahrhunderten aufgelöst ermöglichte, Klimaschwankungen im Millenniumsmaßstab während des marinen Isotopenstadiums 11 zu identifizieren.