Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngeren Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln

vorgelegt von

Jörn Parplies

aus Backnang

Jülich 2008

Berichterstatter:

Prof. Dr. Ulrich Radtke

Prof. Dr. Gerhard H. Schleser

Tag der mündlichen Prüfung (Disputation): 30. Juni 2008

Abstract

In this thesis, the late glacial climate and environment development with special focus on the Younger Dryas chronozone was studied for three different regions in Eurasia. For this purpose, lacustrine sedimentary archives of Lake Meerfelder Maar (Westeifel, Germany), Lake Sacrow (Brandenburg, Germany) and Lake Sihailongwan (NE-China) were investigated by means of isotopic and geochemical methods. Stable isotope ratios of organic carbon, nitrogen and oxygen as well as element contents of organic carbon and nitrogen were measured with high time-resolution. Oxygen isotope ratios of diatomaceous opal (Lake Meerfelder Maar, Lake Sihailongwan) and autochthonous inorganic carbonates (Lake Sacrow) were determined. Separation of diatom valves from bulk sediments was achieved by the method of SPLITT-fractionation for Lake Meerfelder Maar and a newly optimised heavy liquid density centrifugation for Lake Sihailongwan. Determination of oxygen isotope ratios followed the iHTR method and isotope ratio mass spectrometry (IRMS).

The late glacial chronozones Bølling / Allerød, Younger Dryas and Preboreal are documented in the sediment profiles of all three investigation sites which basically confirms the hypothesis of a hemispheric character of these climate stages. The Younger Dryas is characterised as a time period of distinct cooling in all three archives. Moreover, an increased allochthonous influx into the sediments is observed for all archives during that time. This is due to a less dense vegetation cover and partly frozen soils during very cold winters. A shortening of the vegetation period associated with an intraannual concentration of lacustrine primary production is inferred from the alignment of $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -values of different diatom size fractions from Lake Meerfelder Maar.

Oxygen isotope ratios were particularly useful for the reconstruction of climate since they depend directly on climatic driving factors. However, the direct dependence of δ^{18} O-values on lake water temperature during formation of diatoms and carbonates was superimposed by larger variations in the $\delta^{18}O_{H_2O}$ -source value of lake water. Temperature reconstructions based on oxygen isotope variations suggest a decrease of weighted mean annual temperatures in Central Europe in the range of approx. 4.5 - 6.5 °C during the Younger Dryas. Since precipitation most likely occurred mainly during spring and summer, the weighted signal is dominated by mean temperatures of these months. For the site of Lake Sihailongwan no estimation of temperature variations could be given, because it is situated close to the frontier between the East Asian monsoon and the middle-latitude westerlies and therefore under the influence of alternating driving forces on the $\delta^{18}O_{H_2O}$ -value of lake water.

A higher time-resolution of δ^{18} O-data would have been desirable for transitions between different chronozones, but could not be accomplished due to the time-consuming sample preparation. However, the application of the optimised density centrifugation for diatom separation in conjunction with the iHTR-IRMS online-coupling that is now available enables high-resolution $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -records for future studies.

Organic carbon isotope ratios are interpreted in terms of varying contributions of different organic matter sources for Lake Sacrow and Lake Sihailongwan, whereas $\delta^{13}C_{org}$ -ratios of Lake Meerfelder Maar are a proxy for lacustrine primary productivity most likely due to a higher trophic state of this lake. This clearly indicates that signals of the same proxy parameter can be dominated by different driving factors and therefore must be interpreted in different ways. Furthermore, response times of various proxy signals to changing external driving forces are different. Hence, a reliable interpretation of climatic and environmental changes in the past can only be conducted on the basis of a multi-proxy approach including a variety of different parameters. Especially for definitions of the timing of boundaries or transitions between certain climate stages a conclusion based on the signal of only one proxy is not reliable. In this study the onset and termination of the Younger Dryas could only be defined by analyses of several parameters in high time-resolution.

A detailed comparison of all three studied archives showed that timing and duration of the Younger Dryas from approx. 12,650 to 11,600 years BP was identical at all sites according to the accuracy of corresponding age-depths-models. Together with the conclusion of a strongly increased seasonality due to very cold winters and mild summers this is best explained by an extensive winter sea-ice cover on the northern Atlantic. That resulted in "Siberian winter conditions" in Central Europe and a southward displacement of atmospheric circulation patterns. Thereby, the signal of this climatic deterioration could be propagated with only little or without any time lag from its presumable place of origin in the northern Atlantic to distant locations on the northern hemisphere. Furthermore, a winter sea-ice cover is a coherent explanation for abrupter reactions of proxy signals from Central European archives at the onset and termination of the Younger Dryas. A comparison with the Greenland ice core GRIP and the Dongge-cave archive in Southeast China showed that proxy signals of European archives display a centennial variability. This points out that - on shorter timescales - climatic and environmental conditions in these two regions are controlled by different driving forces.

The results clearly document the great potential of lacustrine archives and isotope geochemistry for high-resolution reconstructions of past climatic conditions.

Inhaltsverzeichnis

| Al | ostract | Ι |
|----|--|----|
| Al | Abbildungsverzeichnis | |
| Та | ıbellenverzeichnis | XI |
| 1 | Einführung | 1 |
| | 1.1 Problemstellung | 4 |
| | 1.2 Zielsetzung | 7 |
| 2 | Theoretische Grundlagen der Geochemie stabiler Isotope | 10 |
| | 2.1 Isotope von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff | 10 |
| | 2.2 Kohlenstoffisotope in lakustrinen Gewässern | 11 |
| | 2.3 Stickstoffisotope in lakustrinen Gewässern | 13 |
| | 2.4 Sauerstoffisotope in lakustrinen Gewässern | 15 |
| | 2.4.1 Sauerstoffisotope in biogenem Opal | 17 |
| | 2.4.2 Sauerstoffisotope in anorganischen autochthonen Karbonaten | 21 |
| | 2.5 Lakustrine Gewässer und Sedimente als Transfersystem für Klimainformationen | 23 |
| 3 | Methodik | 25 |
| | 3.1 Präparationstechniken für die Isotopenanalytik | 25 |
| | 3.1.1 SPLITT-Fraktionierung zur Separation von Diatomeenvalven aus (lakustrinen) Sedimenten | 25 |
| | 3.1.2 Probenpräparation für die Analyse anorganischer autochthoner Karbonate | 27 |
| | 3.1.3 Zellulose-Extraktion | 28 |
| | 3.2 Analyseverfahren zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen | 29 |
| | 3.2.1 Induktives Hochtemperaturaufschlussverfahren (iHTR) | 29 |
| | 3.2.2 Isotopenverhältnismassenspektrometrie | 32 |
| | 3.2.3 Messung der Isotopenverhältnisse und Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs | 33 |

| | 3.3 Methodikoptimierung | 35 |
|---|---|----------|
| | 3.3.1 Schwerezentrifugation als alternative Methode zur Separation von Diatomeenvalven aus (lakustrinen) Sedimenten | 35 |
| | 3.3.2 Bestimmung des Einflusses von Natriumpolywolframat auf die Stabilität der Sauerstoffisotopenverhältnisse von biogenem Opal | 38 |
| | 3.3.3 Online-Kopplung der Hochtemperaturaufschluss-Einheit an ein Isotopenverhältnismassenspektrometer | 40 |
| 4 | Die Untersuchungsräume | 44 |
| | 4.1 Meerfelder Maar | 44 |
| | 4.1.1 Geographische Lage und Geologie | 44 |
| | 4.1.2 Klima und Vegetation | 45 |
| | 4.1.3 Morphometrische und limnologische Charakterisierung des Gewässers | 47 |
| | 4.1.4 Lithologie und Chronologie des Sedimentprofils | 48 |
| | 4.2 Sacrower See | 50 |
| | 4.2.1 Geographische Lage und Geologie | 50 |
| | 4.2.2 Klima und Vegetation | 51 |
| | 4.2.3 Morphometrische und limnologische Charakterisierung des Gewässers | 53 |
| | 4.2.4 Ethologie und Chronologie des Sedimentproms | 54 |
| | 4.3 Sinallongwan Maar | 57 |
| | 4.3.1 Geographische Lage und Geologie | 57 |
| | 4.5.2 Kinna und Vegetation 4.3.3 Morphometrische und limpologische Charakterisierung des Gewässers | 50 60 |
| | 4.3.4 Lithologie und Chronologie des Sedimentprofils | 61 |
| 5 | Ergebnisse | 63 |
| | 5.1 Das Archiv Meerfelder Maar | 63 |
| | 5.1.1 Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals | 63 |
| | 5.2 Das Archiv Sacrower See | 66 |
| | 5.2.1 Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs | 67 |
| | 5.2.2 Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs | 69 |
| | 5.2.3 Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse anorganischer autochthoner Karbonate | 70 |
| | 5.3 Das Archiv Sihailongwan Maar | 72 |
| | 5.3.1 Elementgehalte und Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs von rezenten Proben | 72 |
| | 5.3.2 Sedimentäre Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs | 73 |
| | 5.3.3 Sedimentäre Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs | 75 |
| | 5.3.4 Sedimentäre Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals | 76 |

| x 7 | |
|------------|--|
| V | |
| | |

| 6 | Interpretation und Diskussion | 79 |
|----|---|-----|
| | 6.1 Das Archiv Meerfelder Maar | 79 |
| | 6.1.1 $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse und der regionale Wasserhaushalt | 79 |
| | 6.2 Das Archiv Sacrower See | |
| | 6.2.1 $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse und die Herkunft des organischen Materials im Sediment | 91 |
| | 6.2.2 δ^{15} N-Verhältnisse und der Nährstoffkreislauf | 94 |
| | 6.2.3 $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnisse und der regionale Wasserhaushalt | 95 |
| | 6.2.4 Die Klima- und Umweltentwicklung | 98 |
| | 6.3 Das Archiv Sihailongwan Maar | 106 |
| | 6.3.1 $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse und die Herkunft des organischen Materials im Sediment | 106 |
| | 6.3.2 δ^{15} N-Verhältnisse und der Nährstoffkreislauf | 108 |
| | 6.3.3 $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse und der regionale Wasserhaushalt | 109 |
| | 6.3.4 Die Klima- und Umweltentwicklung | 113 |
| | 6.4 Archivvergleich | 123 |
| | 6.4.1 Interpretation und Bedeutung der Isotope als Proxie-Parameter | 123 |
| | 6.4.2 Amplituden der Variationen in den isotopischen Proxie-Parametern | 125 |
| | 6.4.3 Zeitliche Einordnung der Chronozonen | 128 |
| 7 | Synthese | 133 |
| 8 | Zusammenfassung | 141 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 144 |
| Da | anksagung | |

Anhang

Abbildungsverzeichnis

| Abb. 1: | Fotografische Dokumentation des Rückzugs des Aletschgletschers in den Schweizer Alpen | 1 |
|----------|--|----|
| Abb. 2: | Globales Förderband der Ozeanströmungen | 6 |
| Abb. 3: | Durchschnittliche Kohlenstoffisotopenverhältnisse der wichtigsten Kohlenstoff- quellen in Seen und Beispiele für die daraus resultierende Spanne von δ^{13} C-Werten des DIC | 12 |
| Abb. 4: | Durchschnittliche Stickstoffisotopenverhältnisse der wichtigsten Stickstoffquellen in einem stratifizierten See und Beispiele für die daraus resultierende Spanne von δ^{15} N-Werten des DIN | 14 |
| Abb. 5: | Modellhafte Darstellung der Anreicherung im Sauerstoffisotopenverhältnis von Seewasser durch Verdunstungsprozesse | 17 |
| Abb. 6: | Darstellung der wichtigsten externen Steuergrößen sowie der Aufzeichnungs- und Ablagerungsmechanismen von Klimasignalen in einem von Organismen besiedelten kleinen See | 24 |
| Abb. 7: | SPLITT-Zelle zur Trennung von Partikelgemischen im schematischen Aufriss | 26 |
| Abb. 8: | Schematische Seitenansicht der SPLITT-Zelle | 26 |
| Abb. 9: | Protokoll zur Separation von Diatomeenvalven aus lakustrinen Sedimenten mittels SPLITT-Fraktionierung | 27 |
| Abb. 10: | Schematische Darstellung der Hochtemperaturaufschluss-Einheit | 30 |
| Abb. 11: | Der Druckverlauf während eines Aufschlusses von biogenem Opal in der iHTR- Einheit | 31 |
| Abb. 12: | Protokoll zur Separation von Diatomeenvalven aus lakustrinen Sedimenten mittels einer nach SHEMESH et al. (1995) modifizierten Schwerezentrifugation | 38 |
| Abb. 13: | Schematische Darstellung des "open split"-Systems | 42 |
| Abb. 14: | Schematische Darstellung des "online-Systems" nach Kopplung der iHTR-Einheit an ein Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) | 43 |
| Abb. 15: | Geographische Einordnung des Meerfelder Maares und Lage im Westeifel- Vulkanfeld | 44 |
| Abb. 16: | Bathymetrische Karte des Meerfelder Maares mit Lokation der Bohrkern- Beprobung und lokaler Morphologie des Einzugsgebietes | 47 |
| Abb. 17: | Sedimentprofil des Meerfelder Maares mit vier lithologischen Haupteinheiten und zwei Tephrahorizonten | 49 |
| Abb. 18: | Geographische Einordnung des Sacrower Sees und seines oberflächigen Binneneinzugsgebietes zwischen Potsdam und Berlin | 51 |
| Abb. 19: | Bathymetrische Karte des Sacrower Sees mit Lokation der Bohrkern-Beprobung | 53 |
| Abb. 20: | Vereinfachte lithologische Darstellung des Sedimentprofils aus dem Sacrower See | 55 |
| Abb. 21: | Alters-Tiefen-Modell für das Sedimentprofil des Sacrower Sees | 57 |

| Abb. 22: | Geographische Einordnung des Long Gang Vulkanfeldes im Nordosten Chinas | |
|----------|---|----|
| Abb. 23: | Bathymetrische Karte des Sihailongwan Maares mit lokaler Morphologie und Lokation der Bohrkern-Beprobung | 60 |
| Abb. 24: | Vereinfachte Lithologie der spätglazialen Sedimentsequenz aus dem Sihailongwan Maar | 62 |
| Abb. 25: | Vergleich von kalibrierten ¹⁴ C-Altern und Warvenaltern gegenüber der Tiefe im Sedimentprofil des Sihailongwan Maares | 62 |
| Abb. 26: | Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares in drei verschiedenen Korngrößenfraktionen | 65 |
| Abb. 27: | Vergleich des Verlaufs der δ^{18} O-Werte aller Fraktionen über die Tiefe im untersuchten Sedimentprofil des Meerfelder Maares | 65 |
| Abb. 28: | Verlauf der Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoff sowie des TOC/TN-Verhältnisses über das untersuchte Sedimentprofil des Sacrower Sees | 68 |
| Abb. 29: | Streudiagramm von organischem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees | 68 |
| Abb. 30: | Verlauf der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials und der stabilen Stickstoffisotopenverhältnisse über das Sedimentprofil des Sacrower Sees | 69 |
| Abb. 31: | Stabile Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse anorganischer autochthoner Karbonate aus den Sedimenten des Sacrower Sees | 71 |
| Abb. 32: | Verlauf der Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoff sowie des TOC/TN-Verhältnisses über das Sedimentprofil des Sihailongwan Maares | 74 |
| Abb. 33: | Streudiagramm von organischem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares | 74 |
| Abb. 34: | Verlauf der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials und der stabilen Stickstoffisotopenverhältnisse über das Sedimentprofil des Sihailongwan Maares | 75 |
| Abb. 35: | Mikroskopische Aufnahmen der Proben SHL2-91 und SHL3-89 nach zweimaliger Schwerezentrifugation | 76 |
| Abb. 36: | Verlauf der stabilen Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals über das Sedimentprofil des Sihailongwan Maares | 78 |
| Abb. 37: | Verlauf der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte aller Korngrößenfraktionen aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares über den Untersuchungszeitraum | 81 |
| Abb. 38: | Sauerstoffisotopenverhältnisse der Fraktion 10-20 µm aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares und ihre Beziehung zu weiteren geochemischen Parametern | 84 |
| Abb. 39: | Vergleich des Verlaufs der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte der Fraktion 10-20 µm, der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte und der spezifischen Akkumulationsraten von Opal und minerogenem Material aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares über den Untersuchungszeitraum | 86 |
| Abb. 40: | Thermoisoplethendiagramm des Meerfelder Maares für das Jahr 2006 | 88 |
| Abb. 41: | Mikroskopfotos zweier separierter Diatomeenteilproben aus dem Sedimentprofil | 25 |
| | des Meerfelder Maares | 89 |

| Abb. 42: | Streudiagramme von isotopischen und geochemischen Parametern aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees | 93 |
|----------|--|-----|
| Abb. 43 | SEM-Aufnahme ("scanning electron microscope") von Kalzitkristallen aus einer spätglazialen Sedimentprobe des Sacrower Sees | 96 |
| Abb. 44: | Ergebnis einer stratigraphie-bezogenen Cluster-Analyse anhand geochemischer und isotopischer Proxie-Parameter aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees | 99 |
| Abb. 45: | Einteilung der spätglazialen Klima- und Umweltentwicklung in verschiedene Phasen anhand des Verlaufs von geochemischen und isotopischen Proxie- Parametern aus den Sedimenten des Sacrower Sees | 101 |
| Abb. 46: | Streudiagramme der stabilen Isotopenverhältnisse und C/N-Verhältnisse rezenter Proben aus dem Einzugsgebiet von SHL im Vergleich zu Bohrkern- Sedimentproben | 107 |
| Abb. 47: | $\delta^{13}C_{org}$ - und $\delta^{15}N$ -Werte aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares und ihre Beziehung zu Stickstoffgehalten und C/N-Verhältnissen | 108 |
| Abb. 48: | Variationen der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte aus dem Sihailongwan Maar über den Untersuchungszeitraum | 110 |
| Abb. 49: | Verteilung der Saisonalität von δ^{18} O-Werten des Niederschlags in China | 111 |
| Abb. 50: | Sauerstoffisotopenverhältnisse von Diatomeenvalven aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares und ihre Beziehung zu weiteren geochemischen Parametern | 112 |
| Abb. 51: | Ergebnis einer stratigraphie-bezogenen Cluster-Analyse anhand geochemischer und isotopischer Proxie-Parameter aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares | 114 |
| Abb. 52: | Einteilung der spätglazialen Klima- und Umweltentwicklung in verschiedene Phasen anhand des Verlaufs von geochemischen und isotopischen Proxie- Parametern aus den Sedimenten des Sihailongwan Maares | 115 |
| Abb. 53: | Verlauf eines spätglazialen Pollen-Datensatzes aus dem Sihailongwan Maar über den Untersuchungszeitraum | 117 |
| Abb. 54: | Als Balken dargestellte und farbcodierte Grenzen der Chronozone der Jüngeren Dryas in den drei Archiven (a). Korrigierte Darstellung der Grenzen der Jüngeren Dryas in den drei Archiven (b) | 130 |
| Abb. 55: | Übersicht über die geographische Lage der untersuchten Standorte sowie der Vergleichsstandorte des GRIP-Eisbohrkerns in Grönland und der Dongge-Höhle in Südostchina. | 133 |
| Abb. 56: | Vergleich der $\delta^{13}C_{org}$ - und $\delta^{18}O$ -Verhältnisse der in dieser Arbeit untersuchten Archive mit den Signalen der $\delta^{18}O$ -Datensätze des grönländischen Eisbohrkerns GRIP und des ostasiatischen Archivs der Dongge-Höhle | 135 |

Tabellenverzeichnis

| Tab. 1: | Durchschnittliche Häufigkeiten der natürlichen stabilen Isotope von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff | 10 |
|----------|--|-----|
| Tab. 2: | Vergleich der Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals von Proben, die mit und ohne Natriumpolywolframat (NPW) behandelt wurden | 39 |
| Tab. 3: | Wichtige hydrographische und morphometrische Kenndaten des Meerfelder Maares | 48 |
| Tab. 4: | Wichtige hydrographische und morphometrische Kenndaten des Sacrower Sees | 54 |
| Tab. 5: | Informationen zu den ¹⁴ C-datierten Proben aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees mit Unsicherheits- und Fehlerbereich der Messungen | 56 |
| Tab. 6: | Wichtige hydrographische und morphometrische Kenndaten des Sihailongwan Maares | 61 |
| Tab. 7: | Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus Sedimenten des Meerfelder Maares | 63 |
| Tab. 8: | Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse autochthoner Karbonate aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees | 70 |
| Tab. 9: | Stabile Isotopenverhältnisse und Elementgehalte von rezenten Proben aus der Umgebung des Sihailongwan Maares | 73 |
| Tab. 10: | Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares (Fraktion 10-80 µm) | 77 |
| Tab. 11: | Mittelwerte der Sauerstoffisotopenverhältnisse der bearbeiteten Fraktionen für die verschiedenen Chronozonen nach LITT & STEBICH | 82 |
| Tab. 12: | Mittlere Veränderung der Sauerstoffisotopenverhältnisse aus den Archiven Meerfelder Maar und Sacrower See zwischen den Chronozonen | 127 |

1 Einführung

In den letzten Jahren ist das Bewusstsein für einen Klimawandel stark in den Fokus der Öffentlichkeit Unzählige Studien belegen einen gerückt. Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur, und v.a. die Gebiete der hohen Breiten haben einen deutlichen, immer rascheren Rückgang des Eises zu verzeichnen (z.B. STROEVE et al. 2005). Aufgrund dieser messbaren Veränderungen wird den Menschen immer klarer, dass das Klima nicht statisch und unveränderlich ist, sondern dynamischen Prozessen unterliegt und daher wandelbar ist. Stießen etwa die Alpengletscher bis zum Einsetzen der Industrialisierung noch bis weit in die Täler vor, so befinden sie sich seit Mitte des 19. Jahrhunderts in einem immer rascher werdenden Rückgang. Die im historischen Kontext überdurchschnittlich warme letzte Dekade und insbesondere der heiße Sommer 2003 sorgten dabei für ein ungekanntes Ausmaß der Gletscherschmelze, nicht nur in den Alpen, sondern auch in anderen Regionen der Erde (THOMPSON et al. 2006). Fotografische Dokumentationen belegen eindrucksvoll den Rückzug des Eises: auf kilometerlangen, noch vor wenigen Jahrzehnten eisbedeckten Passagen kommt nun der blanke Fels zum Vorschein. Dies hat die Gebirgsgletscher zu einem besonders anschaulichen Beispiel für den Klimawandel gemacht.



Abb. 1

Gletscherzunge des Aletschgletschers in der Jungfrauregion der Schweizer Alpen. Die Fotos wurden jeweils vom gleichen Standort aus aufgenommen und belegen eindrucksvoll den Rückzug der Eismassen von 1979 (links) über 1991 (Mitte) bis 2002 (rechts). Mitgeführtes Moränenmaterial sammelt sich durch Schmelzprozesse an der Eisoberfläche und führt zur dunklen Färbung (L. Albrecht/Pro Natura Zentrum Aletsch 2008).

Die wichtigste Frage in Bezug auf die derzeit zu beobachtende Erwärmung ist die nach ihrer Ursache. Ist die momentane Klimaentwicklung auf eine natürliche Variabilität zurückzuführen oder ist sie das Ergebnis eines wachsenden Eingriffs des Menschen in natürliche Prozesse? Zur Beantwortung dieser Frage ist es unerlässlich, das komplexe Klimasystem unter Berücksichtigung aller wesentlichen Faktoren zu erforschen und deren Interaktion zu verstehen. Dabei spielt die zeitliche Dynamik des Klimasystems eine entscheidende Rolle, denn Schwankungen der Erdbahnparameter oder des solaren Energiebudgets haben ebenso einen Einfluss auf die klimatischen Verhältnisse auf der Erde wie die Drift der Kontinente und Verschiebungen der ozeanischen oder atmosphärischen Zirkulationsmuster (TARDY et al. 1991, IMBRIE et al. 1993, HAUG et al. 2001). Gleichzeitig aber ist der Einfluss des Menschen auf die natürlichen Prozesse der Erde seit der Industrialisierung rasant angestiegen. Durch die Abholzung ausgedehnter Waldflächen in den tropischen und borealen Breiten werden massive Eingriffe in den Wasser- und Nährstoffkreislauf vorgenommen. Die Verbrennung fossiler Energieträger hat enorme Ausmaße angenommen. Durch Energieerzeugung, Industrie, Landwirtschaft und Verkehr gelangen gewaltige Mengen klimawirksamer Treibhausgase in die Atmosphäre. Dem Kohlendioxid (CO₂) wird dabei eine besonders große Bedeutung zugesprochen, stieg doch der durchschnittliche Gehalt in der Atmosphäre von ca. 250 ppm (parts per million) vor der Industrialisierung auf heute ca. 380 ppm an (WDCGG = World Data Centre for Greenhouse Gases 2008). Durch eine weitere globale Erwärmung würden zunehmend Inlandeismassen abschmelzen, was einen Anstieg des Meeresspiegels nach sich zöge. Weite Teile der Permafrostböden in den nördlichen Breiten könnten auftauen und große Mengen des, im Vergleich zu CO₂, 25-mal klimawirksameren Treibhausgases Methan (CH₄) freisetzen, wodurch die Erwärmung zusätzlich beschleunigt würde. Regionale Muster der Niederschlagsverteilung würden sich verändern, Extremereignisse wie Überschwemmungen in flachen Küstenregionen, verstärkte Sturmaktivitäten und Dürreperioden in Trockengebieten würden zunehmen (IPCC Synthesis Report 2007). Aus diesen Gefahren ergibt sich die Notwendigkeit möglichst präziser Klimaprognosen für die Zukunft. Dazu werden Modelle benötigt, die die zeitliche Dynamik des Systems mit einer hohen räumlichen Auflösung abzubilden vermögen. Aus geowissenschaftlicher Perspektive stellt sich dabei die Frage, ob die momentan registrierte Klimaänderung ein vom Menschen mit verursachter dauerhafter und langfristiger Wandel der Mittelwerte der wichtigsten Klimaelemente wie etwa Strahlungsenergie, Temperatur und Verdunstung ist. Oder handelt es sich hierbei um eine relativ kurzfristige, einige Jahrzehnte oder Jahrhunderte andauernde Oszillation, die auf eine natürliche Klimavariabilität zurückzuführen ist? Solche periodischen Schwankungen sind aus der jüngsten erdgeschichtlichen Vergangenheit bekannt. Zu ihnen zählen das sog. Mittelalterliche Wärmeoptimum (ca. 900 – 1300 AD), während dem Weinanbau selbst in Schottland möglich war und die darauf folgende sog. Kleine Eiszeit (ca. 1400 – 1850 AD), während der die holländischen Grachten oder auch die Themse im Winter zufroren (z.B. JONES et al. 2001). Die genaue Analyse von Amplitude, Geschwindigkeit, Dauer und Häufigkeit solcher natürlicher Klimaoszillationen sowie die Erfassung ihrer räumlichen Verteilungsmuster kann es ermöglichen, eine bis heute nicht zufriedenstellend gelungene Quantifizierung des menschlichen Einflusses auf das Klima des Planeten vorzunehmen. Auf der Grundlage dadurch gewonnener Erkenntnisse der klimabeeinflussenden menschlichen und natürlichen Faktoren können geeignete Maßnahmen getroffen werden, um der heute prognostizierten weiteren Erwärmung, z.B. durch reduzierte Treibhausgasemissionen oder einen konsequenten Schutz großer naturnaher Waldgebiete, entgegenzutreten. Die Erforschung der klimatischen Entwicklung der jüngeren erdgeschichtlichen Vergangenheit ist daher der Schlüssel für das Verständnis zukünftiger Klimaentwicklungen und unerlässlich zur Validierung aussagekräftiger Klimamodelle.

Die Paläoklimaforschung ist der Wissenschaftszweig, der sich der Erforschung und Beantwortung dieser Fragen widmet. Die Basis für diese Forschung stellen Klimaarchive dar, in denen Informationen über die klimatischen Bedingungen vergangener Erdzeitalter gespeichert sind. Zu solchen Archiven gehören Bohrkerne aus Ozeansedimenten, Eisbohrkerne, Bohrkerne aus Seesedimenten, Jahrringe von Bäumen, Korallen und Tropfsteine von Höhlen. Diese Archive enthalten Informationen über verschieden lange Zeiträume, z.B. sind in den Bohrkernen mariner Sedimente Aufzeichnungen einiger Millionen Jahre enthalten (z.B. SHACKLETON & OPDYKE 1973). Die Erkenntnisse, die man bisher aus der Untersuchung derartiger Archive gewinnen konnte, belegen, dass das Klima während des Quartärs zyklischen Schwankungen zwischen Warm- und Eiszeiten unterlag. Auch das Klima im Holozän, der jüngsten erdgeschichtlichen Vergangenheit nach dem Ende der letzten großen Eiszeit, war von relativ großer Variabilität gekennzeichnet. Dies ist der Grund, warum die genaue Untersuchung von Ursachen und Ausprägung dieser Schwankungen in den Fokus der wissenschaftlichen Forschung gerückt ist.

Im Gegensatz zu Eis- oder marinen Bohrkernen und Korallen stellen Seesedimente, Baumjahrringe und Tropfsteine Archive innerhalb des menschlichen Lebensraumes dar. Vor allem Seesedimente enthalten Informationen über einen Zeitraum bis zum Ende der letzten Eiszeit und erlauben durch häufig hohe Sedimentationsraten die Erstellung zeitlich gut aufgelöster Datenreihen, die Rückschlüsse auf regionale Veränderungen innerhalb menschlicher Lebensräume ermöglichen. Zudem bieten sie teilweise die Möglichkeit einer sehr genauen Datierung, was eine wichtige Voraussetzung für die exakte zeitliche Einordnung abrupter Klimaänderungen ist. Die Gewinnung von Paläoklimainformationen aus den Archiven erfolgt mittels sog. Proxiedaten. Diese sind Stellvertreterdaten, in denen Informationen über bestimmte klimatische Steuergrößen in verschlüsselter Form vorliegen. Zu solchen Proxiedaten gehören beispielsweise im Sediment erhaltene Pollen (z.B. BIRKS 1993), Mikrofossilien (z.B. DUTHIE et al. 1996), Akkumulationsraten (z.B. HODELL & Schelske 1998) oder der Anteil bestimmter Elementgehalte (z.B. SOLLINS et al. 1984). Eine besondere Beachtung erfahren stabile Isotope von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, da deren Verhältnisse die Umweltbedingungen zum Bildungszeitpunkt widerspiegeln und sich nach der Ablagerung nicht oder nur sehr wenig verändern. Isotopenverhältnisse von organischem Kohlenstoff (z.B. MEYERS 1997) oder als Sauerstoffisotopenverhältnisse von Kalkschalen mariner Foraminiferen (SHACKLETON & OPDYKE 1973).

Um die verschlüsselten Informationen über klimatische Steuergrößen aus den verschiedenen Proxies zu extrahieren, müssen sog. Transferfunktionen angewendet werden. Diese beschreiben, wie die Übertragung von Klimasignalen, z.B. von der Atmosphäre über einen See in Organismen und weiter in das Sediment, abläuft. Gleichzeitig sollten sie evtl. auftretende frühdiagenetische Prozesse berücksichtigen, da diese das gespeicherte Signal modifizieren können. Die Erstellung solcher Transferfunktionen erfolgt auf der Basis von rezenten Prozessstudien (z.B. MOSCHEN et al. 2005) oder Computermodellen, mittels derer die Aufzeichnung und Übertragung bestimmter klimatischer Steuergrößen genau und direkt untersucht bzw. modelliert werden. Von der genauen Erfassung der Steuergrößen innerhalb eines Ökosystems hängt die Qualität der erarbeiteten Transferfunktion ab und damit die Möglichkeit, zuverlässige Interpretationen der Paläo-Datensätze abzuleiten.

1.1 Problemstellung

Das Spätglazial vor ca. 15.000 – 10.000 Jahren stellt einen Zeitabschnitt von besonders großem Interesse für die Paläoklimaforschung dar, da die klimatischen Verhältnisse während des Übergangs vom Pleistozän zum Holozän von mehreren deutlichen und sehr raschen Veränderungen und einer hohen Variabilität gekennzeichnet waren. Vor allem in den Regionen rund um den Nordatlantik sind die abrupten Veränderungen des Klimas während dieser Zeitspanne besonders gut dokumentiert. Auf eine erste deutliche Erwärmungsphase nach dem Ende des Pleniglazials folgten mehrere Perioden mit ausgeprägt kalten oder warmen Bedingungen. Am deutlichsten trat eine Phase plötzlicher starker Abkühlung zu

erneut fast glazialen Bedingungen hervor, die ca. 1.100 Jahre andauerte. Dieser Abschnitt, der als Jüngere Dryas bezeichnet wird, hat seine Spuren in vielen Klimaarchiven, wie z.B. den grönländischen Eisbohrkernen (GRIP, GISP2), aber auch in terrestrischen europäischen und nordamerikanischen Archiven hinterlassen (DOWDESWELL & WHITE 1995. VON GRAFENSTEIN et al. 1999, LITT et al. 2001, LÜCKE & BRAUER 2004, LEAVITT et al. 2006). Eine bis heute nicht ausreichend geklärte Frage ist jedoch, ob die Jüngere Dryas ein globales Ereignis war und ob ihr Einsetzen und ihre Dauer in verschiedenen Regionen der Welt gleich oder zumindest ähnlich war (NAKAGAWA et al. 2003). So ist etwa das Auftreten und die zeitliche Einordnung der Jüngeren Dryas auf der Südhalbkugel bis zum heutigen Zeitpunkt strittig, da diesbezügliche Studien anhand von terrestrischen Archiven zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen (z.B. SINGER et al. 1998, HAJDAS et al. 2003). Des Weiteren sind die Faktoren und Mechanismen, die als Ursache bzw. Auslöser für die Jüngere Dryas in Frage kommen, noch weitgehend unklar. Die bevorzugte Erklärung ist eine Verringerung der Bildung von Nordatlantischem Tiefenwasser (NADW = North Atlantic Deep Water) und eine damit einhergehende Schwächung der thermohalinen Zirkulation durch massive Schmelzwassereinträge in den Nordatlantik. Dies führte der Modellannahme nach zu einer Schwächung oder sogar dem Aussetzen des Golfstroms und damit zu einem deutlich verringerten Wärmetransport aus dem Golf von Mexiko in höhere nördliche Breiten (KEIGWIN et al. 1991, MUSCHELER et al. 2000, TARASOV & PELTIER 2005).

Zum besseren Verständnis der räumlichen Verteilungsmuster der Klimaentwicklung während des Spätglazials und dem frühen Holozän wurden auch im Osten des Eurasischen Kontinents Studien an verschiedenen Klimaarchiven durchgeführt, z.B. auf dem Tibetischen Plateau (GASSE et al. 1991, YU & KELTS 2002, THOMPSON et al. 2003, ZHOU et al. 2004, JI et al. 2006, WU et al. 2006) oder im Osten bzw. Südosten Chinas (WANG et al. 2001, DYKOSKI et al. 2005, YANCHEVA et al. 2007). Ergebnisse dieser Studien zeigen starke Fluktuationen im Untersuchungszeitraum, die auf einen ähnlichen Verlauf der Klima- und Umweltbedingungen wie in Europa und Nordamerika hindeuten. Dies ist ein Hinweis auf einen globalen oder zumindest nordhemisphärischen Charakter der Klimaentwicklung im Spätglazial. Dennoch bleibt die genaue Ursache für die Jüngere Dryas weiterhin unklar, genauso wie der Mechanismus, der für die Fortpflanzung und Übertragung dieser plötzliche Abkühlung zu fast glazialen Bedingungen von ihrem Ursprungsort zu anderen Regionen auf dem Globus sorgte (BROECKER 2003).

Falls die Ursache für die Jüngere Dryas tatsächlich im plötzlichen Eindringen gewaltiger Schmelzwassermassen in den Nordatlantik begründet ist, erscheint eine Fortpflanzung dieses Klimasignals über die thermohaline Zirkulation, also über das globale Förderband der Ozeanströmungen, möglich (BROECKER 1994).



Abb. 2

Globales Förderband der Ozeanströmungen. Durch Wärmeabgabe an der Oberfläche während des Transports und Wechselwirkungen mit der Atmosphäre üben die Ozeane einen bedeutenden Einfluss auf das Klima aus (verändert nach Silvestrin 2007).

In diesem Falle wäre allerdings zu erwarten, dass die Auswirkungen und die entsprechende Reaktion der Klimabedingungen in verschiedenen Regionen der Welt zeitversetzt einträte, gemäß dem relativ langsamen Transport des Strömungssystems des ozeanischen Förderbandes. Ein weiterer denkbarer Mechanismus für die Ausbreitung des Klimasignals der Jüngeren Dryas wird in der großräumigen Modifikation bzw. Verschiebung atmosphärischer Zirkulationsmuster gesehen (z.B. MIKOLAJEWICZ et al. 1997). Dies könnte durch eine ausgedehnte Wintereisbedeckung im Nordatlantik (BROECKER 2006 a) oder durch eine deutliche Veränderung der Mächtigkeit des Laurentidischen Eisschildes in Nordamerika und einer damit verbundenen südwärtigen Verschiebung des Polarfront-Jetstreams, der für die Entstehung der wetterbringenden Tiefdruckgebiete auf dem Eurasischen Kontinent verantwortlich ist, hervorgerufen worden sein (BLANCHON and SHAW 1995).

Um der Beantwortung dieser Fragen näherzukommen, sind präzise datierte Zeitreihen unterschiedlicher Proxies vonnöten. Nur auf der Grundlage einer exakten Chronologie ist es möglich, Einsetzen und Dauer bestimmter Klimaperioden in verschiedenen Regionen der Erde zu vergleichen. Die Paläolimnologie, die sich mit der Rekonstruktion vergangener Umwelt- und Klimabedingungen anhand von Seesedimenten beschäftigt, ist ein besonders geeigneter Wissenschaftszweig für solche Untersuchungen. Hier sind gute Voraussetzungen durch exakte Datierungen von laminierten oder warvierten, d.h. durch Jahresschichtungen geprägten Sedimenten kleiner Seen gegeben. In diesem Zusammenhang haben sich die stabilen Isotope von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff als gut geeignete Proxies erwiesen. Bildungstemperaturen bestimmter Minerale können auf der Basis einer temperaturabhängigen Fraktionierung ausgewählter Isotope bestimmt werden (z.B. LECLERC & LABEYRIE 1987). Mit Hilfe von Isotopenverhältnissen können Beiträge verschiedener Sedimentkomponenten identifiziert werden (z.B. MEYERS 1994). Des Weiteren können sie Hinweise auf den Nährstoffkreislauf geben (z.B. TALBOT & LAERDAL 2000) oder Informationen liefern, um die hydrologischen Bedingungen eines Sees und seines Einzugsgebietes zu rekonstruieren (z.B. MAYR et al. 2007). Zudem können Isotopenverhältnisse sowohl am Gesamtsedimentmaterial als auch an einer Vielzahl verschiedener Sedimentkomponenten, wie etwa Diatomeenopal, Karbonat oder organischer Substanz, bestimmt werden.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Klimaentwicklung im Spätglazial vor ca. 15.000 – 10.000 Jahren in unterschiedlichen geographischen Regionen mit isotopengeochemischen Methoden untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf den Zeitabschnitt der Jüngeren Dryas geworfen werden. Als Archive wurden die laminierten bzw. warvierten Sedimente dreier kleiner Seen untersucht. Anhand derartiger Sedimente können sehr genaue Chronologien erstellt werden. Zusätzlich reagieren kleine Seen sehr schnell und sensibel auf äußere Einflüsse wie z.B. Veränderungen der Umweltbedingungen. Daher bieten deren Sedimente das Potenzial, Studien von hoher zeitlicher Auflösung durchzuführen (z.B. LÜCKE & BRAUER 2004). Die Auswahl der drei Seen wurde nach folgenden Kriterien getroffen:

- Lage in unterschiedlichen geographischen Regionen
- Verfügbarkeit gut datierter Sedimente spätglazialen Alters
- Steuerung der klimatischen Verhältnisse durch verschiedene atmosphärische und ozeanische Zirkulationen
- unterschiedliche Entfernung zum Nordatlantik, wo die Jüngere Dryas besonders gut dokumentiert ist

Da gut datierte lakustrine Sedimentbohrkerne, die bis in das Spätglazial hineinreichen, nicht beliebig verfügbar sind, konnten entsprechend laufender Kooperationen des ICG-5 mit Forschungsgruppen der Universität Bremen, des GeoForschungsZentrums Potsdam und der Chinesischen Akademie der Wissenschaften diese drei Archive ausgewählt werden:

- 1. Das Archiv Meerfelder Maar (6°45'E, 50°6'N)
- 2. Das Archiv Sacrower See (13°6'E, 52°26'N)
- 3. Das Archiv Sihailongwan Maar (126°36'E, 42°17'N)

Das Meerfelder Maar liegt im Westeifeler Vulkanfeld in Rheinland-Pfalz und ist klimatisch durch die Nähe zum Atlantischen Ozean geprägt. Die Temperaturamplitude zwischen dem kältesten (Januar: -0,3 °C) und dem wärmsten (Juli: 16,3 °C) Monat beträgt 16,6 °C. Die an westliche Winde gebundenen Niederschläge an der Station Manderscheid belaufen sich im Jahresmittel auf 846 mm (DWD 2008).

Der Sacrower See liegt zwischen Potsdam und Berlin in Brandenburg. Im Vergleich zum Meerfelder Maar ist das Klima der Region durch die größere Entfernung zum Atlantischen Ozean etwas kontinentaler ausgeprägt. Dadurch sind die Niederschläge im Jahresmittel mit 589 mm etwas niedriger und die Temperaturamplitude zwischen dem kältesten (Januar: - 0,9 °C) und dem wärmsten (Juli: 17,9 °C) Monat mit 18,8 °C etwas größer (Station Potsdam-Telegrafenberg, DWD 2008).

Das Sihailongwan Maar liegt im Long Gang Vulkanfeld im Nordosten Chinas nahe der Grenze zu Nordkorea. Das Klima der Region ist durch das Ostasiatische Monsunsystem geprägt. Im Winter herrschen trocken-kalte Nordwestwinde vor, wohingegen die Sommer durch den Transport feucht-warmer Luftmassen vom Pazifik charakterisiert sind. Die durchschnittliche Jahrestemperaturamplitude beträgt 38,8 °C (Station Jingyu, SCHETTLER et al. 2006 a). Die Jahresniederschlagsmenge ist mit 775 mm ähnlich wie in den beiden europäischen Untersuchungsräumen, jedoch kommt sie überwiegend während des Sommermonsuns im Juli und August zustande.

Die Klima- und Umweltentwicklung sollte für alle Archive in einem sog. "multi-proxy-Ansatz" zunächst getrennt untersucht werden. Dabei bietet die Kombination mehrerer Proxie-Parameter gute Möglichkeiten, umfassende Informationen über vergangene Umweltbedingungen innerhalb eines Ökosystems zu gewinnen. Die gewonnenen Informationen sind nur von regionaler Gültigkeit, da die Steuergrößen, die die Reaktion der Proxies beeinflussen, in den drei Untersuchungsräumen unterschiedlich sein können.

Ein weiteres Ziel war, zusätzliche Informationen über den bis heute unklaren Auslösungs- und Ausbreitungsmechanismus der Jüngeren Dryas durch einen detaillierten Vergleich der bearbeiteten Archive zu erhalten. Dabei galt es folgende Fragestellungen zu klären:

- Ist die Jüngere Dryas in allen drei Archiven dokumentiert?
- Ist die zeitliche Einordnung der Jüngeren Dryas in allen Archiven gleich?
- Sind die Übergänge zu Beginn und Ende der Jüngeren Dryas in allen Archiven abrupt oder gibt es unterschiedlich lange Übergangsphasen?

Falls die Jüngere Dryas ihren Ursprung tatsächlich im Nordatlantik hatte, könnte deren zeitliche Einordnung im Archiv Sihailongwan aufgrund der großen Entfernung

möglicherweise einen Hinweis auf den Ausbreitungsmechanismus sowie die Ausbreitungsgeschwindigkeit liefern. Dazu sollte überprüft werden, ob mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen gängige Hypothesen über den Auslösungsund Fortpflanzungsmechanismus des Klimasignals der Jüngeren Dryas teilweise verifiziert oder falsifiziert werden können.

Einen methodischen Schwerpunkt bildete die Bestimmung von Sauerstoffisotopenverhältnissen, im Falle der Archive Meerfelder Maar und Sihailongwan Maar an Diatomeenopal und im Falle des Archivs Sacrower See an anorganischen autochthonen Karbonaten. Dadurch sollten Erkenntnisse über die hydrologischen Bedingungen im Einzugsgebiet der Seen gewonnen werden. Da die Sauerstoffisotopenanalytik sehr aufwändig ist, wurden gezielt einzelne Proben aus bestimmten Abschnitten der Bohrkerne ausgewählt. Für die See Sihailongwan Archive Sacrower und Maar wurden zusätzlich Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials, Stickstoffisotopenverhältnisse sowie Elementgehalte von organischem Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt. Diese Parameter wurden durchgehend in Zentimeterschritten an den Sedimentprofilen gemessen, um eine möglichst hohe zeitliche Auflösung zu erzielen und damit auch kurzfristige Schwankungen zu erfassen. Durch diese Daten sollten Informationen über seeinterne Prozesse wie die lakustrine Produktivität oder den Nährstoffkreislauf und allochthone Prozesse wie den Eintrag verschiedener organischer und anorganischer Materialien in die Seen gewonnen werden. Für das Archiv Meerfelder Maar standen diese Daten bereits zur Verfügung und sollten ergänzend für die Interpretation der Sauerstoffisotopenverhältnisse genutzt werden.

2 Theoretische Grundlagen der Geochemie stabiler Isotope

2.1 Isotope von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff

Die meisten der natürlich vorkommenden Elemente kommen in zwei oder mehreren unterschiedlichen Konfigurationen, sog. Isotopen vor. Dies sind Nuklide eines Elements, die bei gleicher Anzahl von Protonen eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen besitzen. Stabile Isotope eines Elements werden von den radioaktiven Isotopen unterschieden, die instabil sind und gemäß ihrer Halbwertszeiten zerfallen. Die verschiedenen Isotope eines Elements haben die gleiche Ordnungszahl, d.h. ihre chemischen Eigenschaften sind weitgehend identisch, jedoch zeichnen sie sich durch leicht voneinander abweichende Massen aus, was zu geringfügigen Veränderungen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie etwa ihrer Bindungskräfte, führen kann (MOOK 1968). Diese geringfügig unterschiedlichen Bindungskräfte sind verantwortlich für Fraktionierungseffekte bei Phasenübergängen während physikalischer oder chemischer Reaktionen und stellen die Grundlage für die stabile Isotopengeochemie dar.

Kinetische Fraktionierungen kommen in der Natur häufig vor, z.B. bei Evaporation, Diffusion oder biologischen Reaktionen, und erklären sich durch unterschiedliche Translationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Isotope eines Moleküls beim Übertreten einer Phasengrenze (SHARP 2007), wobei das leichtere Isotop zumeist eine höhere Geschwindigkeit aufweist. Dieser Unterschied führt beispielsweise bei Verdunstungsprozessen zu einem bevorzugten Übergang der leichteren Sauerstoffisotope in die gasförmige Phase und damit zu einer Anreicherung der schwereren Isotope im verbleibenden Wasserkörper.

Im globalen natürlichen Kreislauf der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff stellen die jeweils leichteren Isotope den mit weitem Abstand größten Anteil (Tab. 1).

Tab. 1

| Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. | | | |
|---|--|---|--|
| Kohlenstoff ¹² C: 98,89 % ¹³ C: 1,11 % | Stickstoff ¹⁴ N: 99,63 % ¹⁵ N: 0,37 % | Sauerstoff ¹⁶ O: 99,76 % ¹⁷ O: 0,04 % ¹⁸ O: 0,20 % | |

Durchschnittliche Häufigkeiten der natürlichen stabilen Isotope von

Da Verschiebungen der Häufigkeiten von Isotopen durch Fraktionierungseffekte sehr gering sind, erfolgt die Messung der Isotopenverhältnisse eines Probenmaterials relativ zu dem bekannten Isotopenverhältnis eines Standards. Das Ergebnis wird als Abweichung zum gewählten Standard in der sog. δ-Notation angegeben:

$$\delta^{m} E \left[\%_{0}\right] = \left[\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}}\right] * 1000$$

 R_{Probe} : molares Verhältnis der schweren zu leichten Isotope einer Probe (¹⁸O/¹⁶O, ¹⁵N/¹⁴N, ¹³C/¹²C) R_{Standard} : molares Verhältnis der schweren zu leichten Isotope eines Standards (¹⁸O/¹⁶O, ¹⁵N/¹⁴N, ¹³C/¹²C) ^mE: Element der Massenzahl m des seltenen Isotops

Das δ^{m} E-Verhältnis charakterisiert keine Masse und kann daher gegenüber dem Standard einen positiven oder negativen Wert annehmen.

Heute werden von der IAEA (International Atomic Energy Agency, Wien) zertifizierte Standards verwendet, die an den Werten der ursprünglich von CRAIG (1957, 1961) und MARIOTTI (1983) eingeführten Standards geeicht sind und damit automatisch den Wert von 0,0 ‰ besitzen. Im Falle von Kohlenstoffisotopenbestimmungen ist dies der V-PDB-Standard (Vienna-Belemnit der PeeDee-Formation aus South Carolina, USA), im Falle nicht karbonatischer Sauerstoffisotopenbestimmungen der V-SMOW-Standard (Vienna-Standard Mean Ocean Water) und im Falle von Stickstoffisotopenbestimmungen der AIR-Standard (Ambient Inhalable Reservoir).

Für massenspektrometrische Isotopenmessungen im routinemäßigen Laborbetrieb werden für gewöhnlich nicht diese Originalstandards, sondern kalibrierte Laborstandards verwendet.

2.2 Kohlenstoffisotope in lakustrinen Gewässern

Die isotopische Zusammensetzung von Kohlenstoff in Seen hängt einerseits von den unterschiedlichen Kohlenstoffquellen und ihrer Entstehungsgeschichte und andererseits von seeinternen Prozessen ab (Abb. 3). Die wichtigsten Quellen stellen der Austausch mit atmosphärischem CO₂, der Eintrag von Karbonaten oder terrestrischer organischer Substanz über oberflächigen Zufluss, das Freisetzen von Kohlenstoff durch die Zersetzung organischer Substanzen im See und der Eintrag gelösten Kohlenstoffs durch Grundwasserzufluss dar. Jede dieser Quellen besitzt eine spezifische Isotopensignatur. Für die Produktion von Biomasse steht Kohlenstoff in Form von gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC = dissolved inorganic carbon) zur Verfügung. Der δ^{13} C-Wert des DIC schwankt im Jahresverlauf und ist von verschiedenen Faktoren abhängig: Dazu zählen jährliche Durchmischungen des Wasserkörpers, wodurch DIC mit - durch Zersetzungsprozesse -niedrigen δ^{13} C-Werten in der

gesamten Wassersäule verteilt wird, das Entweichen oder der Austausch von CO_2 an der Schnittstelle von Wasseroberfläche und Atmosphäre, der Eintrag von gelöstem organischem oder anorganischem Kohlenstoff durch ober- und unterirdische Zuflüsse sowie der Entzug von CO_2 mit relativ niedrigen δ^{13} C-Werten durch photosynthetische Aktivität (ITO 2001).



Abb. 3

Durchschnittliche δ^{13} C-Werte der wichtigsten Kohlenstoffquellen in Seen und Beispiele für die daraus resultierende Spanne von δ^{13} C-Werten des DIC (nach LENG et al. 2006).

Die seeinterne photosynthetische Aktivität ist ein wichtiger Prozess in Bezug auf die Kohlenstoffisotopie in Seen. Phytoplankton nimmt beim Aufbau organischer Substanz bevorzugt das leichtere ¹²C-Isotop auf, da dieses durch die geringere Masse im Vergleich zum ¹³C-Isotop bei der Inkorporation bevorzugt enzymatisch gebunden wird. Dadurch ist die im See gebildete organische Substanz immer isotopisch leichter als ihre DIC-Quelle, die durch fortschreitende photosynthetische Biomassebildung sukzessive höhere δ^{13} C-Werte annimmt, was wiederum zu höheren δ^{13} C-Werten neu gebildeter organischer Substanz führt. Durch die Zersetzung organischer Substanz aufgrund von Oxidationsprozessen am Seeboden wird dem System und dadurch dem für Produktion verfügbaren DIC isotopisch relativ leichter Kohlenstoff wieder zugeführt. Bei einer Stratifizierung des Wasserkörpers kann das DIC relativ hohe δ^{13} C-Werte annehmen, da die fehlende Zersetzung organischer Substanz im sauerstofffreien Hypolimnion (unterer Bereich des Wasserkörpers) dem System das leichtere ¹²C-Isotop entzieht. Gleichzeitig kann das DIC bei einer Stratifizierung große Unterschiede innerhalb der Wassersäule aufweisen, da die photosynthetische Aktivität nur im Epilimnion

(oberer Bereich des Wasserkörpers) stattfindet und die Schichtung den Austausch zwischen Epi- und Hypolimnion verhindert.

Für Primärproduzenten verfügbares DIC liegt entweder in Form von gelöstem Kohlendioxid (CO₂) oder in Form von Bikarbonat (HCO₃⁻) vor. Die bevorzugte C-Quelle für das Pflanzenwachstum stellt das CO₂ dar. Wenn die Verfügbarkeit von CO₂ z.B. durch verstärkte Primärproduktion limitiert ist, können manche Algen auf HCO₃⁻ als Kohlenstoffquelle zurückgreifen. Da diese beiden Quellen sehr unterschiedliche δ^{13} C-Werte haben (CO₂ = -7,8 ‰, HCO₃⁻ = 1 ‰), zieht dies auch eine deutliche Änderung im δ^{13} C-Wert der Algen nach sich. Auf diese Weise erlauben die Kohlenstoffisotopenwerte der organischen Substanz, die im Sediment erhalten bleibt, Rückschlüsse auf die Herkunft des Materials, die Produktivität und die Nährstoffversorgung zum Bildungszeitpunkt.

2.3 Stickstoffisotope in lakustrinen Gewässern

Stickstoff ist ein wichtiger Nährstoff für alle lebenden Organismen, der zusammen mit Phosphor und Silizium die organische Produktivität in Seen limitiert. Daher haben Veränderungen in den Stickstoffquellen oder im Stickstoffkreislauf weit reichende Konsequenzen für die Produktion, Zusammensetzung und Ansammlung von sedimentärem organischem Material. Im Vergleich zum Kohlenstoff ist die Komplexität in Bezug auf Stickstoffeinträge und biogeochemische Prozesse mit den damit verbundenen Isotopenfraktionierungen in Seen ungleich größer (TALBOT 2001).

Den Hauptanteil des Stickstoffeintrags in Seen stellen die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff (N_2) an der Wasseroberfläche und der oberflächige Zufluss bzw. Grundwasserzustrom von Stickstoffverbindungen dar. Die wichtigsten Prozesse im lakustrinen Stickstoffkreislauf sind Ammonium- und Nitratassimilierung, Stickstofffixierung, Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation. Durch Prozesse der Ammonium- und Nitratassimilierung wird Stickstoff von Primärproduzenten aufgenommen. Die Stickstofffixierung beschreibt die N2-Aufnahme aus der Atmosphäre und als Ammonifikation wird die bakterielle Reduktion von organisch gebundenem Stickstoff zu Ammoniak (NH₃) oder Ammonium (NH4⁺) unter Sauerstoffabschluss bezeichnet. Ein weiterer Prozess unter sauerstofffreien Bedingungen ist die Denitrifikation, bei der Bakterien Nitrat (NO₃⁻) zu gasförmigem Stickstoff reduzieren. Im Gegensatz dazu wird während der Nitrifikation durch aerobe Bakterien NH4⁺ zu NO3⁻ aufoxidiert. Der einzige anorganische Prozess, der im lakustrinen System für den Stickstoffkreislauf von Bedeutung ist, ist die AmmoniumVolatilisierung, durch die molekularer atmosphärischer N_2 für aquatische Prokaryonten verfügbar gemacht wird.

Bei all den genannten Prozessen finden Fraktionierungen der Stickstoffisotope statt. Besonders wichtig ist dabei der Verbrauch von gelöstem anorganischem Stickstoff (DIN = dissolved inorganic nitrogen), der für die Primärproduzenten in Form von NH_4^+ und NO₃ zur Verfügung steht. Die direkte, energetisch besonders aufwändige, Stickstofffixierung wird nur von wenigen Organismen, v.a. den Cyanobakterien, betrieben. Dabei kommt es nur zu geringen Isotopenfraktionierungen, weshalb Cyanobakterien charateristische δ^{15} N-Werte zwischen -3 und +1 ‰ aufweisen. Der δ^{15} N-Wert von DIN schwankt durch die Primärproduktion im Jahresverlauf stark zwischen ca. -6 und +6 ‰. Analog zum Kohlenstoff nehmen Organismen bevorzugt das leichtere ¹⁴N-Isotop auf, weshalb die produzierte Biomasse immer einen niedrigeren δ^{15} N-Wert aufweist als der verfügbare DIN-Pool, der bei beschränkter Reservoirgröße durch fortschreitende Produktion einen immer höheren δ^{15} N-Wert annimmt. Wie beim Kohlenstoff ist dieser Effekt bei einer Stratifizerung des Wasserkörpers besonders groß, da es zu keiner "Wiederauffrischung" des DIN-Pools aus dem Hypolimnion kommt. Die meisten Landpflanzen haben charakteristische δ^{15} N-Werte von +2 bis +10 ‰, Böden einen Wert von ca. +5 ‰ und aquatische Makrophyten Werte von -10 bis > 0 ‰ (TALBOT 2001, Abb. 4).

Weitere wichtige seeinterne Prozesse, bei denen es zu signifikanten Fraktionierungen der Stickstoffisotope kommt, sind Denitrifikation und Ammonium-Volatilisierung. Auch hierbei wird das leichtere ¹⁴N-Isotop bevorzugt freigesetzt, was zu beträchtlichen Anstiegen in den δ^{15} N-Werten des verbleibenden Nitrats bzw. Ammoniums führen kann (LENG et al. 2006).



Abb. 4

Durchschnittliche δ^{15} N-Werte der wichtigsten Stickstoffquellen in einem stratifizierten See und Beispiele für die daraus resultierende Spanne von δ^{15} -Werten des DIN. Der umrandete Kasten stellt die Pools von Ammonium und Nitrat dar, die für die Produktion von Phytoplankton zur Verfügung stehen (verändert nach TALBOT 2001).

Nach der Sedimentation von organischem Material kann es zu diagenetischen Veränderungen kommen, die möglicherweise zu einer Veränderung der δ^{15} N-Werte führen können. Die meisten diesbezüglichen Studien kamen jedoch zu dem Ergebnis, dass sedimentäre δ^{15} N-Werte zuverlässig die δ^{15} N-Werte des abgelagerten organischen Materials widerspiegeln (z.B. MEYERS & ISHIWATARI 1993, TERANES & BERNASCONI 2000).

Trotz des komplexen Zusammenspiels der verschiedenen Stickstoffquellen und seeinternen biogeochemischen Prozesse können Stickstoffisotopenverhältnisse von lakustrinem sedimentärem Material, v.a. in Verbindung mit weiteren Proxies, wertvolle Informationen über Nährstoffsituation und Umweltbedingungen der Vergangenheit liefern.

2.4 Sauerstoffisotope in lakustrinen Gewässern

Verdunstungs- und Kondensationsprozesse sind generell die maßgebliche Ursache für Sauerstoffisotopenfraktionierungen in hydrologischen Systemen ("Rayleighfraktionierung"). Dies ist auf unterschiedliche Dampfdrucke bzw. Schmelzpunkte der einzelnen Isotope des Wassermoleküls zurückzuführen. Die Fraktionierung vergrößert sich in der Regel bei abnehmender Temperatur, woraus sich ein Zusammenhang zwischen der Größe der Isotopenverschiebung und der Temperatur ableiten lässt. Das Sauerstoffisotopenverhältnis von Seewasser ist von den Ausgangswerten des Niederschlags und der ober- bzw. unterirdischen Zuflüsse sowie von der Verdunstung des Oberflächenwassers abhängig. Der δ¹⁸O-Wert des Niederschlags wird seinerseits durch die Herkunft der Luftmasse, ihrer Zugbahn und ihrer Geschichte sowie der Kondensationstemperatur beeinflusst. Atmosphärischer Wasserdampf wird zum Großteil durch Verdunstung über den Ozeanen gebildet. Dabei ist der Wasserdampf aufgrund des höheren Dampfdruckes des leichteren $H_2^{16}O$ -Moleküls, das schneller in die gasförmige Phase übergeht, gegenüber dem Ozeanwasser immer isotopisch abgereichert (äquatornah ca. -8,0 ‰ bei 25 °C, DANSGAARD 1964). Die fortschreitende Kondensation des Wasserdampfes einer Luftmasse während des Transportes über den Kontinenten führt zu einer stetigen weiteren Abreicherung des Sauerstoffisotopenverhältnisses des verbliebenen Dampfes, da das schwere H2¹⁸O-Molekül bevorzugt auskondensiert. Dadurch wird der δ^{18} O-Wert des Niederschlags, der aus einer Luftmasse fällt, mit fortschreitender Luftmassenbewegung sukzessive niedriger. In den mittleren und hohen Breiten ist der δ^{18} O-Wert des Niederschlages wegen der unterschiedlichen Nord-Süd-Temperatur-Gradienten starken saisonalen Schwankungen unterworfen.

ROZANSKI et al. (1992) leiteten auf der Basis von Jahresmittelwerten einer Vielzahl von Klimastationen des IAEA / WMO-Netzwerks einen globalen Temperaturgradienten von 0,58 ‰/°C für den breitenabhängigen Zusammenhang zwischen Lufttemperatur und δ^{18} O der Niederschläge ab. Auf regionaler Ebene ist dieser Zusammenhang allerdings nicht linear, da hier weitere Faktoren wie Kontinentalität, geographische Breite, Höhenlage und sekundäre Evaporationsprozesse eine wichtige Rolle spielen (z.B. CLARK & FRITZ 1997). FÖRSTEL & HÜTZEN (1982) erstellten anhand empirischer Untersuchungen an 480 Standorten eine Karte der δ^{18} O-Grundwasserverteilung in Deutschland. Dabei stellten sie eine Abnahme der δ^{18} O-Verhältnisse von Nord nach Süd mit zunehmender Entfernung von der Küste und mit ansteigender Höhenlage fest. Zusätzlich wiesen sie nach, dass der δ^{18} O-Wert des Grundwassers dem langfristigen Mittelwert des Niederschlags entspricht.

Nur in Seen, die eine sehr kurze Wassererneuerungszeit aufweisen und in humiden Regionen liegen (d.h. ein niedriges Verhältnis von Verdunstung zu Niederschlag (V/N) aufweisen), wird der δ^{18} O-Wert des Seewassers relativ genau dem der zeitnah gefallenen Niederschläge entsprechen. In großen Seen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Isotopie des Seewassers und den hydrologischen Bedingungen des Einzugsgebietes entsprechend der Witterungsverhältnisse ein. In relativ kleinen Seen ohne größere Zu- und Abflüsse stellt hingegen die Evaporation von der Gewässeroberfläche eine zusätzliche bedeutende Einflussgröße auf den δ^{18} O-Wert des Wassers dar. Sie ist abhängig von Temperatur, Windverhältnissen und relativer Luftfeuchtigkeit und sorgt für eine Anreicherung des schwereren H₂¹⁸O-Moleküls im Oberflächenbereich des Seewassers (Abb. 5). Dieser Effekt ist in Seen, deren Wasserkörper nicht das ganze Jahr über durchmischt wird, häufig sehr groß. Hier kann sich durch die erhöhte Einstrahlung und der damit einhergehenden erhöhten oberflächennahen Wassertemperatur in den Frühjahrs- und Sommermonaten eine thermische Stratifizierung einstellen, die den Wasserkörper in Epilimnion (obere erwärmte Schicht) und Hypolimnion (untere relativ kalte Schicht) teilt. Epilimnion und Hypolimnion sind durch eine stabile Sprungschicht getrennt. Aufgrund hoher Dichteunterschiede oberhalb und unterhalb der Sprungschicht wird ein Wasseraustausch verhindert, sodass keine Zirkulation des gesamten Wasserkörpers stattfinden kann. Somit wird lediglich das Epilimnion in den Sommermonaten durch die Evaporation mit dem schweren H2¹⁸O-Molekül angereichert, wohingegen das Hypolimnion einen konstanten, niedrigeren δ^{18} O-Wert beibehält. Durch Evaporationsprozesse in stratifizierten Seen kann es zu deutlichen Unterschieden in den Sauerstoffisotopenverhältnissen zwischen Epi- und Hypolimnion kommen (z.B. bis zu 1,9 ‰ im Wasserkörper des Holzmaars, MOSCHEN 2004).



Abb. 5

Unterschiedliche Verhältnisse von Verdunstung zu Niederschlag (V/N) können in Seen für deutliche Unterschiede im δ^{18} O-Wert des Wasserkörpers führen. trockener Bei Witterung fällt der Seespiegel durch steigende Verdunstung, was eine Erhöhung des δ^{18} O-Wertes im verbleibenden Seewasser nach sich zieht (eigener Entwurf).

Saisonale Schwankungen des Eintrags über Zuflüsse können zusätzlich den δ^{18} O-Wert von Seewasser beeinflussen. So sorgt z.B. in mittleren und hohen Breiten die Schneeschmelze im Frühjahr für den Eintrag isotopisch abgereicherten Wassers in den See und das Grundwasser, das diesen speist. Durch das Einsetzen aktiver Evapotranspiration von Pflanzen während der Vegetationsperiode kann das Wiederauffüllen flacher Grundwasserleiter reduziert oder auch gänzlich eingestellt werden, was den Effekt der isotopischen Anreicherung des Seewassers durch Evaporation von der Gewässeroberfläche zusätzlich verstärkt (z.B. ITO 2001).

2.4.1 Sauerstoffisotope in biogenem Opal

In nahezu jedem lakustrinen Gewässer gibt es Organismen, die durch Polymerisation von im Wasser gelöster Kieselsäure (H₄SiO₄*nH₂O) Skelette aus biogenem Opal (SiO₂*nH₂O) bilden. Häufigste Vertreter solcher Organismen sind Diatomeen (Kieselalgen). Sie besitzen in ihrem Zellinnern ein sog. Speichervesikel für Silizium, in dem die aufgenommene, gelöste Kieselsäure eingelagert wird. Gleichzeitig findet in diesem Organ die Polymerisation der Kieselsäure zu biogenem Opal durch Abspaltung von Wassermolekülen statt (vereinfacht: $H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 + 2 H_2O$). Diese Biomineralisation des Opals wird durch den niedrigeren pH-Wert im Speichervesikel im Vergleich zu den übrigen Zellbestandteilen erleichtert, da Opal bei hohen pH-Werten ab ca. 9 in Lösung geht (MOSCHEN et al. 2006). Die Details der dabei ablaufenden metabolischen Prozesse sind für Diatomeen jedoch noch unklar (SCHMID & SCHULZ 1979, MARTIN-JEZEQUEL et al. 2000). Nach dem Absterben der Diatomeen sinken deren Valven (Schalenskelette) auf den Grund des Gewässers ab und bleiben je nach Milieu teilweise unverändert im Sediment erhalten. Für die Paläoklimaforschung sind die Diatomeen von besonders großem Interesse, da ihr fast ubiquitäres Vorkommen sie zu einem wichtigen Informationsträger bei der Analyse von Bohrkernsedimenten macht. Beim Aufbau ihrer opalartigen Gerüstsubstanz kommt es aufgrund kinetischer Prozesse zu einer Isotopenfraktionierung durch die Diatomeen. Dabei stellt der Sauerstoffisotopenwert des Seewassers ($\delta^{18}O_{H_2O}$) den Ausgangs- oder Quellwert für die Fraktionierung dar. Diese ist temperaturabhängig, woraus sich ein Zusammenhang zwischen Wassertemperatur, $\delta^{18}O$ -Wert der Kieselsäure und damit auch dem $\delta^{18}O$ -Wert des biogenen Opals ergibt:

$$\delta^{18}O_{H_4SiO_4} = f_1 (T, \delta^{18}O_{H_2O}) \qquad \longrightarrow \qquad \delta^{18}O_{biog.SiO_2} = f_2 (T, \delta^{18}O_{H_4SiO_4}, \beta)$$

Hiernach ist der δ^{18} O-Wert der Diatomeenvalven ($\delta^{18}O_{biog.SiO_2}$) im wesentlichen von den gleichen Variablen abhängig, wie der δ^{18} O-Wert der Kieselsäure, aus der die Valven gebildet werden. Dabei stellen T die Wassertemperatur [°C], $\delta^{18}O_{H_2O}$ [‰] den Isotopenquellwert des umgebenden Seewassers und β potentielle biologische Effekte, die die Fraktionierung verändern könnten, dar.

Der Isotopenaustausch zwischen Wasser und gelöster Kieselsäure findet entsprechend einer chemischen Gleichgewichtsreaktion statt (HOEFS 1997):

$$H_2^{18}O + \frac{1}{4}H_4Si^{16}O_4 \iff H_2^{16}O + \frac{1}{4}H_4Si^{18}O_4$$

Für die Isotopenfraktionierung zwischen dem biogenen Opal der Diatomeenvalven und dem Seewasser kann eine Gleichgewichtsreaktion mit der Gleichgewichtskonstanten K' formuliert werden. Zur Vereinfachung wird in folgender Formel [SiO₂] stellvertretend für [SiO₂*H₂O] zur chemischen Charakterisierung des Opals verwendet:

$$K' = \frac{[H_2^{16}O] * [Si^{18}O_2]^{1/2}}{[H_2^{18}O] * [Si^{16}O_2]^{1/2}} = \frac{\{[Si^{18}O_2]/[Si^{16}O_2]\}^{1/2}}{[H_2^{18}O]/[H_2^{16}O]}$$
$$K' = \frac{[{}^{18}O/{}^{16}O]_{SiO_2}}{[{}^{18}O/{}^{16}O]_{H_2O}} = \alpha \qquad \alpha = \alpha \text{ (T)}$$

Die Gleichgewichtskonstante K' beschreibt ein thermodynamisches Austauschgleichgewicht zwischen gelöster Kieselsäure und Wasser und entspricht in dieser Darstellung dem Fraktionierungsfaktor α , der in dem Austauschsystem das ${}^{18}O/{}^{16}O$ -Verhältnis der Diatomeenvalven mit demjenigen des Wassers vergleicht. Die Temperaturabhängigkeit der

Gleichgewichtskonstanten unterstreicht die Abhängigkeit des Fraktionierungsfaktors α von der Wassertemperatur zum Bildungszeitpunkt des Opals.

Zusätzlich zur rein physikalischen temperaturabhängigen Isotopenfraktionierung könnte es beim Aufbau der Gerüstsubstanz der Diatomeen zu biologischen Effekten kommen, die die thermodynamische Gleichgewichtsreaktion überlagern. Als Grund kommen metabolische Prozesse in Frage, die zu artabhängigen biochemischen Fraktionierungseffekten führen können. Im Rahmen einer Kalibrierungsstudie in einem rezenten lakustrinen Ökosystem (Holzmaar, Westeifel, MOSCHEN et al. 2005) konnte allerdings keine artabhängige Fraktionierung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu lieferte eine Studie, die anhand der Untersuchung von Algenkulturen im Labor durchgeführt wurde, Unterschiede in den Absolutwerten der Fraktionierung (bis > 2 %) zweier verschiedener Diatomeenarten, der Temperaturkoeffizient blieb jedoch unverändert ($\tau = -0,28 \%$ /°C, KOWALCZYK 2006).

Untersuchungen zur Eignung der Sauerstoffisotopenverhältnisse von Diatomeenvalven für paläoklimatische Fragestellungen wurden bereits in den 1970er und 1980er Jahren durchgeführt. LABEYRIE (1974) und LECLERC & LABEYRIE (1987) schufen mit ihren Arbeiten die Grundlage für die Anwendung von δ^{18} O-Werten sedimentären Diatomeenopals als Isotopenpaläothermometer. Sie konnten anhand von Untersuchungen der Sauerstoffisotopenverhältnisse von marinen Diatomeen die Abhängigkeit der δ^{18} O-Werte des biogenen Opals von der Wassertemperatur im Bildungszeitraum nachweisen.

Da Verschiebungen der Isotopenverhältnisse bei der Fraktionierung zwischen Wasser und biogenem Opal sehr klein sind, wurde die Fraktionierungsgröße ε eingeführt, die in der gebräuchlichen δ -Notation direkte Angaben in ‰ ermöglicht:

$$\alpha = 1 + \varepsilon \qquad |\varepsilon| \ll 1$$
$$\varepsilon \ [\%] = (\alpha - 1) * 1000$$

Da α der temperaturabhängige Fraktionierungsfaktor ist, ergibt sich für die Isotopenfraktionierung ε in der δ -Notation die Definition:

$$\varepsilon = \frac{\delta^{18} O_{SiO_2} - \delta^{18} O_{H_2O}}{1000 + \delta^{18} O_{H_2O}} * 1000 \quad [\%]$$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung lässt sich bei bekannten ε -Werten zu bestimmten Temperaturen ein Temperaturkoeffizient τ errechnen, der sich näherungsweise wie folgt darstellen lässt:

$$\tau = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta T} \quad [\%_0 / ^\circ C] \qquad \Delta \varepsilon = \delta^{18} \text{O-Differenz von Opal und Seewasser} \\ \Delta T = \text{betrachtetes Temperaturintervall}$$

Für paläoklimatologische Fragestellungen ist der Temperaturkoeffizient von großer Bedeutung, da er es theoretisch ermöglicht, Temperaturveränderungen im Lebensraum von Diatomeen für die Vergangenheit zu rekonstruieren, falls der Isotopenquellwert ($\delta^{18}O_{H,O}$) konstant oder bekannt ist. Da die Temperatur im Epilimnion kleiner Seen eng an die Lufttemperatur gekoppelt ist (z.B. LÜCKE 1998), könnten so auch Veränderungen der Temperatur von menschlichen Lebensräumen für die Vergangenheit quantifiziert werden. Mehrere Studien wurden zur Untersuchung der Fraktionierung zwischen Wasser und biogenem Opal durchgeführt. Die resultierenden Temperaturkoeffizienten schwanken zwischen -0,19 und ca. -0,48 ‰/°C (LABEYRIE 1974, LECLERC & LABEYRIE 1987, MATHENEY & KNAUTH 1989, BRANDRISS et al. 1998, MOSCHEN et al. 2005, KOWALCZYK 2006). Bisher gibt es nur verhältnismäßig wenige Arbeiten, die sich mit der Rekonstruktion von Klimabedingungen anhand der Sauerstoffisotopenverhältnisse von biogenem Opal beschäftigen. Ein Grund hierfür sind erhebliche verfahrensbedingte Schwierigkeiten bei der Separation und Isolation von Diatomeen aus Bohrkernsedimenten und bei der anschließenden quantitativen Extraktion von Sauerstoffisotopen für die Isotopenverhältnismassenspektrometrie. Zusätzlich gibt es Schwierigkeiten bei der Interpretation sedimentärer $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte. Die Ergebnisse mehrerer Studien (z.B. BARKER et al. 2001, LENG et al. 2001, HU & SHEMESH 2003, MORLEY et al. 2005) ergaben Schwankungen in den $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten, die so groß waren, dass sie sich nicht alleine auf Veränderungen der Wassertemperatur zurückführen ließen. Vielmehr scheinen sich in diesen Fällen Veränderungen der Isotopenquellwerte des Seewassers widerzuspiegeln, die über längere Zeiträume starken Schwankungen unterworfen sein können. Da der Quellwert des Seewassers normalerweise nicht für vergangene Zeiträume zur Verfügung steht, erschwert dies eine korrekte Interpretation sedimentärer $\delta^{18}O_{SiO_7}$ -Werte. Ein zusätzlicher Faktor, der Interpretationen erschweren kann, ist eine potentielle Modifikation der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte nach der Ablagerung der Diatomeenvalven im Sediment. So stellten MOSCHEN et al. (2006) eine sukzessive Anreicherung des schwereren ¹⁸O-Isotops im Valvenmaterial von Proben mit zunehmendem Alter fest, die auf einen selektiven Verlust von ¹⁶O-Isotopen durch Dehydroxylationsprozesse zurückgeführt wurde.

2.4.2 Sauerstoffisotope in anorganischen autochthonen Karbonaten

Unter anorganischen autochthonen Karbonaten versteht man Karbonate, die in der Wassersäule eines Sees ausgefällt werden. In den gemäßigten Breiten geschieht diese Ausfällung normalerweise während der Sommermonate im Epilimnion, als Folge einer Abnahme von gelöstem CO_2 im Wasser durch photosynthetische Aktivität oder das Ausgasen von CO_2 aufgrund der geringeren Löslichkeit des Gases bei zunehmenden Temperaturen. Durch die Abnahme von CO_2 wird das Lösungsgleichgewicht verändert und der pH-Wert im Seewasser deutlich erhöht, was eine chemische Ausfällung von Karbonaten nach sich zieht. Im Falle von Kalzit (CaCO₃), welches das bei weitem häufigste karbonatische Mineral ist, geschieht die Bildung durch chemische Ausfällung von CaCO₃ aus im Wasser gelöstem Kalziumhydrogenkarbonat ((Ca²⁺(HCO₃⁻)₂). Neben Kalzit gibt es weitere anorganische autochthone Karbonate, die in Seen abhängig von der Wasserchemie ausfallen können, wie etwa Siderit (FeCO₃) und Dolomit (CaMg(CO₃)₂). Zur Vereinfachung wird im Folgenden das Mineral Kalzit aufgeführt.

Der Isotopenaustausch zwischen Wasser und gelöstem Kalziumhydrogenkarbonat findet entsprechend einer chemischen Gleichgewichtsreaktion statt:

$$\frac{1}{6}Ca^{2+}(HC^{16}O_{3})_{2} + H_{2}^{18}O \iff \frac{1}{6}Ca^{2+}(HC^{18}O_{3})_{2} + H_{2}^{16}O_{3}$$

Unter idealen Bedingungen geschieht die Ausfällung ebenfalls in einem thermodynamischen Austauschgleichgewicht, wobei sich dieses Gleichgewicht bei steigender Temperatur zunehmend auf die rechte Seite der folgenden Gleichgewichtsreaktion verlagert:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \iff CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Wie die Isotopenfraktionierung zwischen Wasser und biogenem Opal (vgl. Kap. 2.4.1) findet auch die Isotopenfraktionierung zwischen autochthon gefällten Karbonaten und umgebendem Seewasser in einer Gleichgewichtsreaktion statt. Hierfür kann ebenfalls eine Gleichgewichtskonstante K' formuliert werden, die das Austauschgleichgewicht beschreibt und dem Fraktionierungsfaktor α entspricht:

$$H_{2}^{18}O + \frac{1}{3}CaCO^{16}_{3} \iff H_{2}^{16}O + \frac{1}{3}CaCO^{18}_{3}$$
$$K' = \frac{[{}^{18}O/{}^{16}O]_{carb}}{[{}^{18}O/{}^{16}O]_{H_{2}O}} = \alpha$$

Da δ^{18} O-Werte von Karbonaten ($\delta^{18}O_{carb}$) immer gegenüber dem Standard V-PDB angegeben werden, δ^{18} O-Werte von Seewasser ($\delta^{18}O_{H_2O}$) jedoch immer gegenüber dem Standard V-SMOW, muss zunächst eine Umrechnung der Werte erfolgen, um einen Vergleich gewährleisten zu können. Dabei gilt:

$$\begin{split} \delta^{18} O_{V\text{-SMOW}} &= 1,03086 * \delta^{18} O_{V\text{-PDB}} + 30,86 \\ \delta^{18} O_{V\text{-PDB}} &= 0,97006 * \delta^{18} O_{V\text{-SMOW}} - 29,94 \end{split} \label{eq:delta_state}$$
 bzw.

Die Gleichgewichtsreaktion vorausgesetzt, hängt der δ^{18} O-Wert der Karbonate ausschließlich von der Wassertemperatur zum Ausfällungszeitpunkt und dem δ^{18} O-Wert des Seewassers (Quellwert) ab (LENG et al. 2006). In hydrologisch offenen Seen mit einer kurzen Wassererneuerungszeit und einem niedrigen V/N-Verhältnis sind Schwankungen der $\delta^{18}O_{carb}$ -Werte auf Veränderungen der Wassertemperatur oder der Herkunft der niederschlagsbringenden Luftmassen beschränkt. Falls Veränderungen der Herkunft von Luftmassen ausgeschlossen werden können, ist es aufgrund der temperaturabhängigen Isotopenfraktionierung während der Karbonatbildung möglich, Temperaturkoeffizienten anzuwenden, um von sedimentären $\delta^{18}O_{carb}$ -Werten auf Temperaturveränderungen des Wasserkörpers zu schließen (analog zu den Temperaturkoeffizienten für die δ^{18} O-Werte von biogenem Opal, vgl. Kap. 2.4.1). Eine erste Studie über den Zusammenhang zwischen der Wassertemperatur und den δ^{18} O-Werten von Seewasser und ausgefällten Karbonaten wurde von EPSTEIN et al. (1953) mittels empirischer Versuche durchgeführt. CRAIG (1965) entwickelte daraus eine Paläotemperaturgleichung, die einen Temperaturkoeffizienten von $\tau = -0.24$ ‰/°C ergab. Durch eigene experimentelle Daten errechneten KIM & O'NEIL (1997) eine neue Gleichung für den temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktor zwischen Kalzit und Seewasser:

$$1000 \ln \alpha = (\delta^{18}O_{carb} - \delta^{18}O_{H_2O}) = 18,03*(10^3*T^{-1}) - 32,42$$

Dabei ist α der Fraktionierungsfaktor, $\delta^{18}O_{carb}$ (in Relation zum V-PDB Standard) und $\delta^{18}O_{H_2O}$ (in Relation zum V-SMOW Standard) sind die Sauerstoffisotopenverhältnisse des anorganischen autochthonen Kalzits bzw. des Seewassers und T ist die Temperatur in Kelvin. Diese Gleichung beruht auf Kalzit als Mineral.

Da durch den relativ kleinen Temperaturkoeffizient von $\tau = -0,24 \%$ /°C die großen Schwankungen von $\delta^{18}O_{carb}$ -Werten, die in vielen Studien anhand von Seesedimenten nachgewiesen wurden, nicht erklärt werden können, sind Veränderungen im Quellwert des Seewassers die wahrscheinlichere Interpretation (z.B. LAST et al. 1998, ANDERSON et al.
2007, MANGILI et al. 2007). Veränderungen im hydrologischen Budget eines Sees und seines Einzugsgebietes, Veränderungen der Wassererneuerungszeit oder Veränderungen der Saisonalität bzw. Herkunft der Niederschläge sind mögliche Ursachen für größere Variationen der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Werte (vgl. Kap. 2.4).

Für die meisten Studien von Seesedimenten wird vorausgesetzt, dass die Karbonate im thermodynamischen Austauschgleichgewicht ausgefällt wurden. Dies kann jedoch meist nicht nachgewiesen werden, weshalb idealerweise eine Studie über die chemische Ausfällung von Mineralen im rezenten Gewässer eines untersuchten lakustrinen Archivs durchgeführt werden sollte. Ein Effekt, der dafür sorgen kann, dass eine Ausfällung nicht im Austauschgleichgewicht stattfindet, ist beispielsweise eine Veränderung in der Rate der Karbonatausfällung. So nimmt etwa die Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Konzentration bzw. Sättigung von Kalziumhydrogenkarbonat zu, was eine sukzessive Anreicherung im δ^{18} O-Wert des ausgefällten Kalzits nach sich zieht (WIEDNER 2004). Generell befindet sich der δ^{18} O-Wert bei einer langsamen Ausfällungsrate des Karbonats im Austauschgleichgewicht mit dem δ^{18} O-Wert des Seewassers. Schnellere Raten sind verbunden mit kinetischen Fraktionierungseffekten, die durch raschen Verlust von gelöstem CO₂ für eine Erhöhung des pH-Werts sorgen (durch Verdunstung oder starke photosynthetische Aktivität).

Für eine verlässliche Interpretation vergangener Umwelt- oder Klimabedingungen anhand von sedimentären $\delta^{18}O_{carb}$ -Werten ist entscheidend, dass das während der Mineralbildung aufgebaute Isotopensignal nicht nachträglich modifiziert wurde. Solche Modifikationen können unter bestimmten Umständen durch diagenetische Prozesse hervorgerufen werden. Dazu zählen Neubildungen von Karbonaten oder die (teilweise) Lösung von Karbonaten bzw. die Wiederausfällung stabilerer Karbonatminerale im Sediment (SHARP 2007).

2.5 Lakustrine Gewässer und Sedimente als Transfersystem für Klimainformationen

Organismen in kleinen Seen reagieren sehr schnell auf Veränderungen von externen Steuergrößen wie Licht, Temperatur, Niederschlag oder Nährstoffzufuhr. Dadurch verursachte Verschiebungen von seeinternen Prozessen werden von den Organismen während der Produktion von Biomasse gespeichert (vgl. Kap. 2.2, 2.3, 2.4). Nach dem Absterben sinken diese Organismen ebenso wie anorganische und allochthone Komponenten auf den Gewässergrund ab. Dort bleiben sie teilweise im Sediment erhalten, weshalb Art und Zusammensetzung der Sedimente Informationen über die Umwelt- und Klimageschichte zum

Bildungszeitpunkt der Organismen enthalten. Diese Informationen können aus Proxie-Parametern gewonnen werden, in denen Daten über direkte (z.B. Temperatur) sowie indirekte (z.B. pH-Wert, Nährstoffe) Steuergrößen in verschlüsselter Form vorliegen. Solche Proxie-Parameter sind beispielsweise Warvenmächtigkeiten, Artzusammensetzungen von bestimmten Organismen oder stabile Isotopenverhältnisse. Letztere können an bestimmten So Sedimentkomponenten bestimmt werden. enthalten beispielsweise die Sauerstoffisotopenverhältnisse von Diatomeenvalven ($\delta^{18}O_{SiO_2}$) Informationen über die Wassertemperatur zum Bildungszeitpunkt (z.B. LECLERC & LABEYRIE 1987). Um zuverlässige Rekonstruktionen anhand von Proxie-Parametern vornehmen zu können, ist ein genaues Verständnis der wirkenden Mechanismen während der Aufzeichnung, des Transports zum Gewässergrund sowie der Einbettung und Lagerung im Sediment, d.h. eine Kenntnis über die (häufig nichtlineare) Reaktion des Systems auf externe Steuerungs- und interne Ablagerungsmechanismen erforderlich (SCHLESER et al. 1999). So können etwa im Epilimnion aufgezeichnete Signale unter bestimmten Umständen nachträglich verändert werden, z.B. stellten MOSCHEN et al. (2006) eine Erhöhung des $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisses von Diatomeenvalven mit zunehmender Dauer der Lagerung im Sediment fest (vgl. Kap. 2.4.1). Erkenntnisse über Aufzeichnungs- und Ablagerungsmechanismen werden durch in-situ durchgeführte Prozess- oder Laborstudien gewonnen (z.B. LÜCKE 1998, KOWALCZYK 2006). Auf dieser Basis können Transferfunktionen entwickelt werden, die die Wirkung der Mechanismen und damit die Übertragung von Umwelt- bzw. Klimasignalen in bestimmte Sedimentkomponenten beschreiben.



Abb. 6 Darstellung der wichtigsten externen Steuergrößen und der Aufzeichnungs- und Ablagerungsmechanismen von Klimasignalen in einem von Organismen besiedelten kleinen See (verändert nach MOSCHEN 2004).

3 Methodik

3.1 Präparationstechniken für die Isotopenanalytik

3.1.1 SPLITT-Fraktionierung zur Separation von Diatomeenvalven aus (lakustrinen)

<u>Sedimenten</u>

Eine verlässliche Sauerstoffisotopenanalytik an biogenem Opal von Diatomeenvalven setzt voraus, dass sich in der aus Sedimentmaterial gewonnenen Probe keine Sauerstoff enthaltenden Komponenten befinden, da diese bei allen Aufschlussverfahren mit umgesetzt werden und somit das reine Opalsignal verfälschen.

Bei der Separation von Diatomeenvalven aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares kam das Verfahren der SPLITT-Fraktionierung (split-flow lateral-transport thin separation, GIDDINGS 1985) zum Einsatz, das im ICG-5 speziell für diese Anwendung optimiert wurde (RINGS et al. 2004). Dabei macht sich dieses Verfahren die unterschiedlichen hydrodynamischen Eigenschaften verschiedener Materialien und ihre damit verbundenen unterschiedlichen Absinkgeschwindigkeiten in einer laminaren Strömung zunutze. Die Diatomeenvalven können dabei aufgrund ihres großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen und ihrer dadurch relativ langsameren Absinkgeschwindigkeiten von den kompakteren Mineralkörnern getrennt werden. Die SPLITT-Fraktionierung ist ein sehr aufwändiges und zeitintensives Verfahren. besitzt aber speziell kleinen bei Korngrößenfraktionen gegenüber anderen Verfahren deutliche Vorteile:

- Breites bearbeitbares Korngrößenspektrum von 5 bis 80 µm (in der vorliegenden Ausführung)
- Trennung in verschiedene Korngrößenklassen
- Quantitative Ausbeute bei geringer Probenmenge
- Opalprobe mit sehr hohem Reinheitsgrad
- Gute Reproduzierbarkeit

Zunächst werden die Sedimentproben mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂, 30 %) behandelt, um die organische Substanz zu entfernen. Anschließend werden durch Zugabe von Salzsäure (HCl, 5 %) evtl. enthaltene karbonatische Spuren entfernt. Vor der eigentlichen Trennung der Diatomeenvalven erfolgt eine Nasssiebung des Sediments in die Korngrößenfraktionen 20-80 μ m, 10-20 μ m und 5-10 μ m (Siebe aus chemisch geätzter Nickelfolie, Fritsch GmbH). Die SPLITT-Fraktionierung erfolgt in der sog. SPLITT-Zelle (FFFractionation, Modell SF 1000HC, Salt Lake City, USA). Diese besteht aus einem flachen rechteckigen Kanal, der von einem Trenner ("splitter") horizontal geteilt wird (Abb. 7).



Zu beiden Seiten auf den Trenner aufgeklebte Kunststofffolien führen zu einer Höhe des Trennkanals von 371 µm.

Die suspendierte Probe wird von einem Transportmedium (H_2O_{deion} , 0,5 % Ethanol, 0,0125 % Agepon) im laminaren Strom horizontal durch den Kanal gepumpt. Dabei sinken die Partikel gemäß ihrer hydrodynamischen Eigenschaften ab. Die Diatomeen bleiben in Schwebe und werden am Ausgang a abgeführt, wohingegen die schneller absinkenden Mineralpartikel unter den Trenner durch Ausgang b abgeleitet werden (Abb. 8).



Durch Variation der Pumpraten kann die Absinkgeschwindigkeit der Partikel für jede Korngrößenfraktion optimal eingestellt werden. Eine genaue Beschreibung der SPLITT-Zelle und der Einstellungen findet sich in RINGS et al. (2004).

Nach erfolgter SPLITT-Fraktionierung wurde das Trennergebnis unter einem Lichtmikroskop begutachtet. Befanden sich noch mineralische Verunreinigungen in der Diatomeenteilprobe, wurde der Trennvorgang wiederholt, bis nur noch eine vernachlässigbare mineralische Verunreinigung von < 3 % enthalten war. Nach dem Anfertigen von Mikroskopfotos zur Dokumentation wurden die Diatomeenteilproben über dem 5 µm-Sieb oder über einem Filter eingeengt und gefriergetrocknet. Bis zum nächsten Schritt der Sauerstoffisotopenanalytik wurden die Proben in einem Exsikkator gelagert, um eine Anlagerung von Wassermolekülen an den äußeren Schichten der hygroskopischen Diatomeenvalven zu verhindern.

In der nachfolgenden Abbildung sind die einzelnen Arbeitsschritte für die Separation der Diatomeenvalven schematisch dargestellt:



Abb. 9 Protokoll zur Separation von Diatomeenvalven aus lakustrinen Sedimenten mittels SPLITT-Fraktionierung (eigener Entwurf, nach RINGS et al. 2004).

3.1.2 Probenpräparation für die Analyse anorganischer autochthoner Karbonate

Die Probenpräparation zur Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse anorganischer autochthoner, d.h. im See ausgefällter, Karbonate des Sacrower Sees erfolgte nach dem Protokoll des "Limnological Research Center" der Universität von Minnesota in Minneapolis, USA (MYRBO 2004).

Als ersten Schritt umfasst dies eine Behandlung mit Oxidationsmittel, um die organische Substanz und damit organischen Kohlenstoff zu entfernen, da dieser bei der späteren Umwandlung zu Messgas mit umgesetzt und dadurch das Messergebnis verfälschen würde. Etwa 110 – 160 mg Probenmaterial werden hierfür in 80 ml Zentrifugenröhrchen überführt, die mit Natriumhypochlorit (NaOCl, 50 %) aufgefüllt und bei 60 °C in ein Wasserbad gestellt werden. Während der Reaktionszeit von insgesamt 16 Stunden werden die Proben in den Röhrchen zweimal mit einem Glasstab umgerührt, damit sämtliches Sedimentmaterial mit dem Oxidationsmittel in Kontakt kommt. Anschließend werden die Proben in den Röhrchen in einer Zentrifuge (15 min, 3.500 U/min) so oft mit deionisiertem Wasser gewaschen und der Überstand jeweils vorsichtig mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt, bis kein Chlorgeruch

mehr wahrnehmbar und der Überstand im pH-neutralen Bereich ist. Da anorganische autochthone Karbonate typischerweise eine Korngröße von $< 30 \,\mu\text{m}$ aufweisen, erfolgt nach der vollständigen Entfernung der organischen Substanz aus den Proben eine Siebfraktionierung bei 80 μ m. Dadurch wird eine Abtrennung von groben Partikeln wie z.B. Sand, detritischen Karbonaten und, falls vorhanden, biogenen Ostrakodenschalen, die für gewöhnlich eine andere isotopische Zusammensetzung haben, ermöglicht. Die Feinfraktion (< 80 μ m) wird für die weitere Bearbeitung gefriergetrocknet.

Für die Sauerstoffisotopenmessung erfolgt die Einwaage in 7 ml große, "Vacutainer" genannte Probengefäße, wobei eine Menge von 350 μ g reinem Kalzit (CaCO₃) gewährleistet sein muss. Die Gefäße werden mit einem Septumdeckel luftdicht verschlossen und in einem Masseäquilibrierungssystem (Breath, Gilson / Analytical Precision, UK) findet ein kontrollierter Austausch der Luft innerhalb des Gefäßes mit Helium statt. Anschließend wird ein Überschuss von Phosphorsäure (H₃PO₄) durch den Septumdeckel injiziert. Beim daraus resultierenden Aufschluss wird der Kalzit vollständig zu CO₂ umgesetzt, das sich in der Helium-Atmosphäre anreichert. Nach einer Äquilibrierungsdauer von vier Stunden bei 40 °C wird das entstandene CO₂ aus den Proben über eine Multiflow-Anlage, die mit einem Autosampler gekoppelt ist (Gilson, Analytical Precision, UK) in ein Isotopenverhältnismassenspektrometer (Optima, Micromass, UK) überführt, in dem das Sauerstoffisotopenverhältnis ermittelt wird.

Von jeder Probe wurden mindesten zwei Messwiederholungen vorgenommen und der entsprechende Mittelwert wurde gegen die zertifizierten Standards NBS18 und NBS19 kalibriert. Alle Messergebnisse werden in der δ -Notation relativ zum internationalen Standard V-PDB angegeben.

3.1.3 Zellulose-Extraktion

Zellulose (Strukturformel: $[C_6H_{10}O_5]_n$) ist ein unverzweigtes Polysaccharid, dessen Glucose-Polymere sich untereinander zu fibrillären Strukturen vernetzen. Diese Strukturen werden von stabilen Wasserstoffbrücken zusammengehalten, die dafür sorgen, dass Zellulose in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist (KLEMM et al. 1998). Bei den Laborarbeiten zur Extraktion kam ein im ICG-5 etabliertes Verfahren zum Einsatz (LÜCKE & WISSEL, Publikation in Vorbereitung), das nach den Vorgaben von GUPTA und SOWDEN (1964) modifiziert wurde. Es beruht auf der Lösung von Zellulose in einer Kupfer-Ammoniak-Lösung (CUAM), die in der Lage ist, die Wasserstoffbrücken der GlucosePolymere aufzubrechen, indem sich an die Stelle des Wasserstoffatoms ein CUAM-Komplex anlagert.

Zur Herstellung von 1.000 ml der Lösung werden 15 g Kupferhydroxid (Cu[OH₂]) in 900 ml Ammoniak (NH₃, 25 %) und 100 ml Wasser gelöst und 16 Stunden auf einem Magnetrührer verrührt. Anschließend erfolgt eine Filtration, um ungelöstes Cu(OH)₂ aus der Lösung zu entfernen. Bei der Probenpräparation zur Zellulose-Extraktion wird zunächst eine Behandlung mit Natriumpolyphosphat ([NaPO₃]_n, 5 %, 16 h) vorgenommen, um das Sedimentmaterial vollständig zu dispergieren. Danach erfolgt eine Siebfraktionierung bei 200 µm, durch die terrestrische Makroreste abgetrennt werden. Im nächsten Schritt wird die Siebfraktion < 200 µm mit Natriumchlorit (7 % NaClO₂ für 10 h bei 60 °C) behandelt, wodurch die Proben von Huminstoffen, Lignin und weiteren organischen Verbindungen befreit werden. Anschließend werden die Proben zweimal in entionisiertem Wasser bei 70 °C in der Zentrifuge gewaschen und gefriergetrocknet. Die eigentliche Zellulose-Extraktion erfolgt durch Behandlung in der CUAM-Lösung. Ein Multipositionsrührer hält die Proben für die ersten sechs Stunden in Schwebe. Dieser Vorgang findet im Dunkeln statt, da sich die CUAM-Lösung im Licht selbstständig zersetzt (H. Wissel, mündl. Mitteilung). Nach insgesamt 16 Stunden ist die Zellulose vollständig in Lösung gegangen und kann in 50 ml Zentrifugenröhrchen dekantiert werden. Hinzu werden 3 ml Schwefelsäure (H₂SO₄, 20 %) gegeben, deren Überschuss an positiv geladenen H⁺-Ionen für eine Ausfällung der Zellulose sorgt (KLEMM et al. 1998). Nach dem Einzentrifugieren der Zellulose werden dem Röhrchen nochmals 3 ml H₂SO₄ zugegeben, um die wegen der CUAM-Behandlung noch blau gefärbte Zellulose vollständig zu entkupfern. Das Produkt ist anschließend weiß und wird in einem letzten Arbeitsschritt noch zweimal in der Zentrifuge gewaschen, bis der pH-Wert wieder im neutralen Bereich ist.

3.2 Analyseverfahren zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen

3.2.1 Induktives Hochtemperaturaufschlussverfahren (iHTR)

Zur Erzeugung von Messgas für die Bestimmung des Sauerstoffisotopenverhältnisses von Diatomeenvalven (biogener Opal) kam das im ICG-5 entwickelte Hochtemperaturaufschluss-Verfahren (iHTR = inductive High Temperature Carbon Reduction) zum Einsatz. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, das auf der quantitativen Umsetzung von biogenem Opal oder Quarz (SiO₂) zu Kohlenstoffmonoxid (CO) unter Zugabe von Graphit (C) beruht (LÜCKE et al. 2005). Das erzeugte CO besitzt die gleiche Sauerstoffisotopensignatur wie der zuvor im Opal gebundene Sauerstoff und dient als Messgas bei der Bestimmung des $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Wertes. Die Opalproben werden mit reinem Graphit vermischt (Gewichtsverhältnis: 1:0,8; stöchiometrischer Graphitüberschuss) und in einen Probenhalterstab aus glasartigem Kohlenstoff (Sigradur) gefüllt. Der Stab wird anschließend in einen oben geschlossenen Sigradurzylinder eingeführt, der wiederum von einer doppelwandigen Quarzglaszelle umhüllt ist (Abb. 10).





Die Verwendung von Sigradur gewährleistet, dass kein sauerstoffhaltiges Material, das zu Isotopenaustauscheffekten führen würde, mit dem Probenmaterial in Kontakt kommt. Der Probenhalterstab wird in einem Vakuum durch ein von einem Mittelfrequenzgenerator und einem Oszillator innerhalb einer Spule erzeugten Magnetfeld sehr hoher Dichte induktiv bis zu der Temperatur aufgeheizt, die notwendig ist, um das Opalmaterial quantitativ in CO umzusetzen. Vor allem der Opal von Diatomeenvalven besitzt verhältnismäßig große Mengen von lose gebundenen Wassermolekülen und Fremdstoffen, wie etwa Hydroxyl-Gruppen, die adsorptiv an den äußeren Valvenhüllen angelagert sind. Diese stellen sauerstoffhaltige Kontaminationen dar, die zu einer Verfälschung der Isotopensignatur der opalen Gerüstsubstanz führen würden. Daher wird die Sigradureinheit zunächst schrittweise auf Temperaturen von 850 und 1.050 °C aufgeheizt, wobei während dieser Aufheizschritte ein zur Vakuumeinheit offenes Ventil dafür sorgt, dass desorbierte unerwünschte Bestandteile direkt abgepumpt werden. Durch diese sog. Vorkonditionierung wird gewährleistet, dass alle

sauerstoffhaltigen und nicht zur opalen Gerüstsubstanz gehörenden Komponenten vollständig entfernt werden. Nach Abschluss der Vorkonditionierung wird ein Ventil zur Vakuumeinheit geschlossen und die Temperatur bis auf 1.550 °C erhöht. Erst bei dieser Temperatur wird der Opal vollständig zu Kohlenstoffmonoxid reduziert.



Abb. 11

Der Druckverlauf während eines Aufschlusses von biogenem Opal. Die ersten beiden Druckanstiege resultieren aus der Freisetzung von Fremdstoffen, die an die Diatomeenvalven angelagert sind. Wegen des geöffneten Ventils zur Vakuumeinheit repräsentieren die Flächen unter diesen Peaks nicht die Menge des entwickelten Gases. Nach Schließung des Ventils zur Vakuumeinheit erfolgt die Umsetzung des Valvenmaterials zu CO (modifiziert nach MOSCHEN 2004).

Bei diesem Aufschluss, der im chemischen Sinne einer Pyrolyse entspricht, wird neben dem CO auch Siliziumcarbid (SiC) generiert. Dabei handelt es sich um einen Feststoff, der nach abgeschlossenem Aufschluss aus der Probenkammer entfernt und verworfen wird. In einer stöchiometrischen Reaktionsgleichung lässt sich die Pyrolyse folgendermaßen darstellen:



Die gesamte iHTR-Einheit einschließlich aller Ventile sowie des Generators werden vollautomatisiert über einen Rechner gesteuert, der auch den Druckverlauf während der einzelnen Aufheizphasen überwacht und protokolliert. Nach Beendigung des Aufschlusses folgt eine Wartezeit von 210 Sekunden, nach der das abgekühlte CO über einen Helium-Trägergasstrom automatisch durch eine Trennsäule und weiter zur Vermessung in ein Isotopenverhältnismassenspektrometer geleitet wird (vgl. Kap. 3.3.3).

Das iHTR-Verfahren ermöglicht das Entfernen von Fremdstoffen, die an die Diatomeenvalven angelagert sind und die quantitative Umsetzung des Opals zu Kohlenstoffmonoxid in einem kontinuierlich durchlaufenden Arbeitsschritt. Im Vergleich zu den schon länger gebräuchlichen Verfahren der "schrittweisen Fluorinierung" (HAMZA & EPSTEIN 1980) und dem Verfahren des "kontrollierten Isotopenaustausches" (LECLERC & LABEYRIE 1987) ermöglicht die iHTR-Methode einen deutlich verringerten Einsatz von Probenmaterial sowie einen höheren Durchsatz an Proben.

3.2.2 Isotopenverhältnismassenspektrometrie

Die Bestimmung sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Isotopenverhältnisse erfolgte durch die Messung in einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS = Isotope Ratio Mass Spectrometer). Bei diesem Verfahren werden die einzelnen Moleküle eines Messgases gemäß ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses im Massenspektrometer getrennt. Dazu werden die Moleküle in einem viskosen Strom durch eine dünne Glaskapillare zu einer Ionenquelle geleitet. Beim Transport durch die Kapillare reißen sich die einzelnen Moleküle aufgrund des geringen Kapillardurchmesser gegenseitig mit. Da die mittlere freie Weglänge der Moleküle kleiner ist als die Kapillardimensionen, wird hierbei eine Fraktionierung entsprechend ihrer Masse verhindert. Die Ionenquelle ist aus einer Glühkathode aus Wolframdraht aufgebaut, an der die Moleküle bei einer Temperatur von 1.500 °C ionisiert, d.h. mit einer positiven elektrischen Ladung versehen werden. Beim weiteren Transport werden die Ionen zu einem Strahl gebündelt und beschleunigt, bevor sie in ein Magnetfeld eintreten, wo sie in einem Trennrohr gemäß ihrer Masse unterschiedlich stark abgelenkt und dadurch in spezifische Massekollektoren geleitet werden. Dort verlieren die Ionen ihre elektrische Ladung. Die dabei abgegebenen Impulse sind proportional zur Anzahl der detektierten Ionen, woraus sich das Isotopenverhältnis errechnen lässt. Das Messergebnis ist das Produkt von Relativmessungen zwischen dem Probengas und einem Referenzgas, wodurch auftretende Schwankungen, z.B. in der elektromagnetischen Spannung, die das Magnetfeld im IRMS erzeugt, herausgerechnet werden können.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer arbeiten im sog. "continuous flow"-Modus. Dabei wird dem IRMS durch eine Kapillare beständig eine konstante Gasmenge im laminaren Fluss zugeführt. Als Trägergas wird Helium (He) verwendet, das sich in seiner molaren Masse deutlich vom Messgas (CO bzw. CO₂) unterscheidet und daher von den Massekollektoren des IRMS nicht detektiert werden kann.

Zusätzlich zu den eigentlichen Proben wurden Laborstandards vermessen, die gegen internationale Standards (NBS = National Bureau of Standards, USA) kalibriert wurden. Die Ergebnisse der Messungen werden in der international gebräuchlichen δ -Nomenklatur in Promille [‰] angegeben und errechnen sich aus dem Vergleich von Probe und Standard nach folgender Formel (vgl. Kap. 2.1):

$$\delta^{\rm m} E\left[\%\right] = \left[\frac{R_{\rm Probe} - R_{\rm Standard}}{R_{\rm Standard}}\right] * 1000$$

 R_{Probe} : molares Verhältnis der schweren zu leichten Isotope einer Probe (¹⁸O/¹⁶O, ¹⁵N/¹⁴N, ¹³C/¹²C) R_{Standard} : molares Verhältnis der schweren zu leichten Isotope eines Standards (¹⁸O/¹⁶O, ¹⁵N/¹⁴N, ¹³C/¹²C) ^mE: Element der Massenzahl m des seltenen Isotops

3.2.3 Messung der Isotopenverhältnisse und Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

Die Messungen der stabilen Isotope des Stickstoffs wurden am "bulk", d.h. am unbehandelten Gesamtmaterial der Sedimente vorgenommen, wodurch auf aufwändige Extraktionsmethoden verzichtet werden konnte. Für die Messungen der stabilen Isotope des organischen Kohlenstoffs wurden die Proben vor der Messung entkarbonatisiert, um eine Kontamination anorganischem Kohlenstoff zu verhindern. Dazu wurden die mit Proben in Zentrifugenröhrchen gefüllt und fünf Stunden in einem Wasserbad bei 50 °C mit Salzsäure behandelt (HCl, 5%). Anschließend wurden die Proben mehrfach in der Zentrifuge gewaschen, bis der pH-Wert im neutralen Bereich war. Für die Stickstoffgehalts- bzw. Stickstoffisotopenbestimmungen wurde das Sediment keiner Vorbehandlung unterzogen. Vor der Einwaage wurden sämtliche Proben mit einem Spatel vorsichtig homogenisiert, um eine Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Die Einwaagen gute zur Isotopenverhältnisbestimmung wurden je nach Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalt so gewählt, dass eine Menge von 100 – 120 µg reinem Kohlenstoff bzw. Stickstoff garantiert war.

Für $\delta^{13}C_{org}$ -Messungen werden die einzelnen Proben über einen automatischen Probengeber in das Verbrennungsrohr eines Elementaranalysators (Euro EA 3000, EuroVector, Italien) eingebracht. Dort werden sie bei einer Temperatur von 1.080 °C unter Zugabe eines Überschusses an Sauerstoff verbrannt. Bei diesem Prozess reagiert der organische Kohlenstoff mit dem Sauerstoff und wird zu CO₂ oxidiert. Das entstandene CO₂ wird von einem Heliumträgergasstrom über eine Wasserfalle und weiter in eine Gaschromatographiesäule (GC-Säule) geleitet, wo eine Komprimierung stattfindet, die einen scharfen Peak bei der anschließenden Messung im IRMS gewährleistet. Außerdem können in der Säule weitere bei der Verbrennung entstandene Verbindungen (z.B. NO_x) vom CO₂ getrennt werden.

Für δ^{15} N-Messungen wird der Gasstrom im Elementaranalysator nach der Verbrennung in ein mit Kupfer gefülltes Reduktionsrohr geleitet, das dafür sorgt, dass die durch Oxidationsprozesse entstandenen NO_x-Verbindungen vollständig zu molekularem N₂ reduziert werden. Zusätzlich wird der Gasstrom durch eine CO₂-Falle geleitet, bevor er in der GC-Säule komprimiert wird.

Zur eigentlichen Bestimmung der Isotopenverhältnisse werden die Messgase schließlich von dem Heliumträgergasstrom in das IRMS (Isoprime, Micromass Ltd., UK) transportiert ("continuous flow", vgl. Kap. 3.3.3).

Die Messungen der Elementgehalte von Stickstoff (TN = total nitrogen) und organischem Kohlenstoff (TOC = total organic carbon) erfolgten ebenso im IRMS. Der Gehalt der Elemente wird dabei über die Fläche des Probenpeaks, der proportional zur Gasmenge ist, integriert. Bei der $\delta^{13}C_{org}$ -Messung wird entsprechend der Kohlenstoffgehalt in Bezug auf die Einwaage determiniert. Dieses Ergebnis muss dann mit dem Masseverlust bei der Entkarbonatisierung vor der Isotopenbestimmung in Beziehung gesetzt werden, um den Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Gesamtprobe errechnen zu können. Die Errechnung des TN-Gehalts erfolgt ebenfalls durch die Integration der Probenpeakfläche bei der δ^{15} N-Messung.

Bei der beschriebenen Methodik führt die Errechnung des Gehalts an organischem Kohlenstoff durch die Integration massenspektrometrischer Signale zu einer systematischen Unterschätzung des realen TOC-Gehalts. Dies liegt daran, dass bei der Behandlung mit Salzsäure immer ein kleiner Anteil von organischem Kohlenstoff in Lösung geht. Bei den Waschdurchgängen in der Zentrifuge wird dieser gelöste Anteil abdekantiert bzw. abgesaugt und geht somit verloren. Bei der Bearbeitung von Proben aus dem Archiv "Sacrower See" wurde der TOC-Gehalt ausgewählter Proben daher zusätzlich nach der herkömmlichen Methode bestimmt. Die Messungen werden dabei in einem Elementaranalysator vorgenommen. Zur Präparation werden die Proben in Silberkartuschen eingewogen, die dann in Bohrungen in einen beheizten Teflonblock gesetzt werden. Dort erfolgt zunächst die Behandlung mit Salzsäure und daraufhin ein Eindampfen der Proben. Dabei kann kein organischer Kohlenstoff, der evtl. in Lösung gegangen ist, verloren gehen. Zur Messung werden die Silberkartuschen zusammengefaltet Probengeber und in den des Elementaranalysators überführt.

Ein Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Messmethoden zeigte, dass die Abweichungen mit ca. 20 ± 10 % relativ konstant sind (Daten siehe Anhang). Da es sich um einen bekannten systematischen Fehler handelt, ist der relative Verlauf der TOC-Gehalte über die Gesamtanzahl der Proben jedoch in beiden Fällen gleich. Um den erheblichen Zeitaufwand für die Probenpräparation zur Bestimmung der TOC-Werte zu vermeiden, wurde daher auf die Methode der separaten Messung im Elementaranalysator verzichtet.

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Interpretation herangezogenen TOC/TN-Verhältnisse (C/N-Verhältnis = carbon/nitrogen) beruhen auf Quotienten von TOC und TN in Bezug auf ihre Gewichtsanteile und stellen keine Verhältnisse in Bezug auf die molaren Massen dar.

3.3 Methodikoptimierung

3.3.1 Schwerezentrifugation als alternative Methode zur Separation von Diatomeenvalven aus (lakustrinen) Sedimenten

Für die Bearbeitung des Archivs Sihailongwan Maar sollte wie beim Archiv Meefelder Maar eine Sauerstoffisotopenanalytik an Diatomeenvalven (biogener Opal) vorgenommen werden. Jedoch wurde im Laufe der Bearbeitung der Proben aus dem Meerfelder Maar deutlich, dass der Zeitaufwand für die Präparation so groß war, dass für das Sihailongwan Maar die angestrebte ähnlich hohe zeitliche Auflösung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Deshalb wurde frühzeitig nach alternativen Möglichkeiten für eine Separation der Diatomeenvalven aus dem Bohrkernsediment gesucht. Die in der Literatur am häufigsten beschriebene Methode beruht auf der Schweretrennung in einer Dichtelösung mit Natriumpolywolframat (NPW). NPW ist ein Salz, das in wässriger Lösung auf Dichten bis zu 3 gcm⁻³ gebracht werden kann und gleichzeitig eine sehr niedrige Viskosität beibehält (ROSE 1990, MUNSTERMAN & KERSTHOLD 1996). Diese Eigenschaften machen NPW zu einem idealen Produkt, um Schweretrennungen von Mineralien unterschiedlicher Dichte vorzunehmen. Ebenso wird es benutzt, um Diatomeenvalven aus Sedimenten zu separieren, wobei die Valven in Suspension bleiben und die restlichen Probenkomponenten (v.a. mineralische Bestandteile) schneller absinken und abgelagert werden (z.B. MORLEY et al. 2004). Verschiedene Protokolle zur Probenpräparation wurden hierbei vorgeschlagen, die z.B. die Oxidation von organischem Material, die Entfernung von Eisenoxiden und das Absetzen in einem Becherglas vor der Dichtetrennung beinhalten. Es wurde entschieden, nach einer Methode von SHEMESH et al. (1995) vorzugehen, um ein verlässliches und qualitativ

hochwertiges Trennergebnis zu erzielen. Bei diesem Verfahren, das für das marine Milieu entwickelt wurde, wird vor der eigentlichen Dichtetrennung mehrfach ein Absetzvorgang ("differential settling") durchgeführt. Dabei lässt man die Proben in einem 500 ml-Becherglas für 15 – 30 Sekunden in entionisiertem Wasser absinken, um die Schwerstfraktion (z.B. grobe Quarzkörner) zu entfernen. Im nächsten Schritt wird durch Sieben die Fraktion 20-63 µm gewonnen. Diese Fraktion wird anschließend in einer Natriumpolywolframatlösung (Dichte: 2,1 g/ml) für 120 s bei 3.100 U/min zentrifugiert. Hierbei setzen sich alle noch in der Probe befindlichen Verunreinigungen auf dem Boden des Röhrchens ab. Die Diatomeenvalven, die sich noch in Schwebe befinden, können durch Abdekantieren gewonnen werden.

Für einen ersten Versuch wurde Oberflächensediment aus dem Holzmaar ausgewählt. Nach Entfernung der organischen Substanz und karbonatischer Spuren (H₂O₂, 30% und HCl, 5% bei 60 °C) und einer Siebung in die Korngrößenfraktionen 10-20 μ m und 20-80 μ m wurde die Schwerezentrifugation nach SHEMESH et al. (1995) durchgeführt (um den Arbeitsaufwand gering zu halten, wurde auf eine separate Bearbeitung der Fraktion 5-10 μ m verzichtet). Bereits dieser erste Versuch zeigte ein außerordentlich gutes Trennergebnis. Nach einem Durchgang in der Zentrifuge wiesen die Proben praktisch keine Verunreinigungen in der Diatomeenenteilprobe auf. Weitere Versuch bestätigten dieses Ergebnis, sodass in einem nächsten Schritt versucht wurde, Proben zu trennen, die davor nicht in einzelne Korngrößenfraktionen gesiebt wurden. Dabei zeigte sich, dass die einzigen Kontaminationen in den Diatomeenteilprobe nonige Partikel waren, die trotz Zentrifugation, ebenso wie die Diatomeen, in Schwebe blieben.

Um das Problem der Tonkontamination zu minimieren, wurden Versuche unternommen, durch Absinken in einem Messzylinder über eine definierte Zeitspanne einen Großteil der Tonpartikel zu entfernen, bevor die eigentliche Trennung in der Zentrifuge erfolgte. Dabei wurden die Proben in einen 1.000 ml-Messzylinder überführt, der bis zur 1.000 ml-Markierung mit entionisiertem Wasser aufgefüllt wurde. Die Suspension wurde zunächst auf einem Magnetrührer gleichmäßig im Zylinder verteilt. Anschließend wurde der Zylinder auf einen erschütterungsfreien Labortisch gestellt und die Suspension einem ungestörten Absinkvorgang überlassen. Nach verschiedenen definierten Zeitpunkten (2, 5, 12, 24, 48, 72 Stunden) wurden mit einer Pipette in 100 ml-Schritten aus der Suspensionssäule Proben genommen und unter dem Lichtmikroskop begutachtet. Nach 48 Stunden befanden sich keine Diatomeen mehr oberhalb der 400 ml-Markierung, allerdings wiesen die oberen 600 ml noch eine deutliche Trübung auf, die auf den relativ hohen Gehalt an Tonpartikeln zurückzuführen war. Die oberen 600 ml der Suspensionssäule konnten somit ohne Diatomeenverlust sorgfältig mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt werden. Dann wurde der Messzylinder wieder mit H₂O_{deion} bis zur 1.000 ml-Markierung aufgefüllt, die enthaltenen Partikel in der Wassersäule gleichmäßig verteilt und erneut der ungestörten Sedimentation überlassen. Durch eine mehrfache Wiederholung dieser Prozedur konnte ein großer Anteil der Tone aus den Proben entfernt werden. Für die weitere Bearbeitung wurden nach dem letzten Absinkdurchgang die unteren 400 ml (inkl. der Diatomeen) aus dem Zylinder über einem Filter eingeengt und die Probe gefriergetrocknet. Die Entfernung der Kleinstpartikel brachte einen erheblichen Vorteil für die anschließende Schwerezentrifugation, da nun nur noch ein kleiner Anteil an tonigen Verunreinigungen in der Diatomeenproben gewonnen werden.

Bei dem beschriebenen Absinkvorgang handelt es sich nicht um eine quantitative Trennung der Tone, dennoch wurde beschlossen, dieses Verfahren standardmäßig vor der Schwerezentrifugation für die Proben aus dem Archiv Sihailongwan Maar durchzuführen, da diese Proben einen sehr hohen Tonanteil besitzen (bis ca. 75 Gewichtsprozent der anorganischen Fraktion) und der Arbeitsaufwand relativ gering ist.

Die Schwerezentrifugation wurde exakt nach den Vorgaben von SHEMESH et al. (1995) durchgeführt. Im Anschluss an die Trennung wurden aus dem Zentrifugenröhrchen die oberen zwei Drittel, die die Diatomeenvalven enthielten, abgegossen und über einem Filter eingeengt. Um die Salzfracht aus der Dichtelösung vollständig zu entfernen, wurde die Probe in ein 1.000 ml-Becherglas gespült, mit warmem H₂O_{deion} aufgefüllt, mit schwachem Ultraschall behandelt und erneut über einem Filter eingeengt. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt, bis keine Rückstände des Natriumpolywolframats mehr an den Valven angelagert waren. Die Qualitätskontrolle der Trennung erfolgte wie nach der SPLITT-Fraktionierung durch Begutachten unter einem Lichtmikroskop.

Die Etablierung dieses Protokolls sorgte für eine erhebliche Reduktion des Arbeitsaufwandes bei der Präparation für die Sauerstoffisotopenanalytik an biogenem Opal.

Nach erfolgter Trennung wurden die separierten Diatomeenteilproben aus den Sedimenten des Sihailongwan Maares in die Korngrößenfraktion 10-80 µm gesiebt. Eine separate Bearbeitung der Korngröße 20-80 µm war nicht möglich, da diese Fraktion nahezu keine Diatomeen enthielt. Auch wurde aufgrund des hohen Arbeits- und Zeitaufwands auf die Siebung in eine 5-10 µm-Fraktion verzichtet.

Abbildung 12 zeigt eine Übersicht über die einzelnen Arbeitsschritte für die Trennung der Diatomeenvalven aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares:





3.3.2 Bestimmung des Einflusses von Natriumpolywolframat auf die Stabilität der Sauerstoffisotopenverhältnisse von biogenem Opal

In Bezug auf die Probenpräparation für die Sauerstoffisotopenanalytik an biogenem Opal wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden angewendet. Im Gegensatz zum Archiv Meerfelder Maar, wo die Gewinnung einer reinen Diatomeenfraktion durch SPLITT-Fraktionierung erfolgte, kam für das Archiv Sihailongwan Maar ein Verfahren der Schwerezentrifugation in einer Dichtelösung (Natriumpolywolframat, NPW) zum Einsatz.

Obwohl für eine Reihe von Studien, die sich mit den Sauerstoffisotopenverhältnissen von biogenem Opal aus Seesedimenten beschäftigen (z.B. HU & SHEMESH 2003, MORLEY et al. 2004), NPW zur Gewinnung einer reinen Diatomeenfraktion eingesetzt wurde, gibt es bis heute kaum Erkenntnisse über eine potenzielle Veränderung der δ^{18} O-Werte durch diese Behandlung. Chemische Veränderungen der Valvenoberflächen mit einer einhergehenden Anreicherung des schwereren ¹⁸O-Isotops durch Lösungsprozesse (MOSCHEN et al. 2006) sind eher unwahrscheinlich, da der pH-Wert von Natriumpolywolframat (Na₆[H₂W₁₂O₄₀]) bei ca. fünf liegt und Diatomeen erst in stark alkalischem Milieu in Lösung gehen. Jedoch besitzen die Valven hochreaktive äußere Schichten, an denen sehr leicht Wassermoleküle und OH-Gruppen adsorptiv angelagert werden. Wenn auch sauerstoffhaltige Moleküle der Dichtelösung physikalisch adsorbiert werden könnten, bedeutete dies eine Kontamination mit Fremdsauerstoff, die das ¹⁸O/¹⁶O Verhältnis der Diatomeen verändern und somit die Messung verfälschen würde. Dementsprechend stellten MORLEY et al. (2004) eine Verringerung des

 δ^{18} O-Wertes um 6,5 ‰ nach der Schwerezentrifugation in einer NPW-Lösung fest, was sie auf eine unzureichende Entfernung des NPW zurückführten. Wurde nach dem Trennvorgang jedoch eine Spülung der Probe mit entionisiertem Wasser über einem 10 µm-Sieb vorgenommen, konnten die zu erwartenden δ^{18} O-Werte erzielt werden.

Um einen möglichen Einfluss auf die isotopische Zusammensetzung der Valven durch die Behandlung mit NPW zu untersuchen, wurden drei verschiedene Diatomeen-Materialien ausgewählt, und nach dem eigens entwickelten Protokoll (vgl. Kapitel 3.3.1) mit der Dichtelösung behandelt. Zusätzlich durchliefen Kontrollproben die gleiche Prozedur, wobei hierfür keine NPW-Lösung, sondern gewöhnliches entionisiertes Wasser verwendet wurde. Als Materialien wurden ausgewählt:

- Gereinigter und geglühter Kieselgur (Merck, KGaA, Darmstadt)
- Kieselgur-Graphit-Gemisch (Laborstandard)
- Diatomeen aus Fermentermaterial (*Cyclotella meneghiniana*, mit H₂SO₄ vorbehandelt, um die organische Substanz zu zerstören)

Nach der Behandlung wurden alle Proben gefriergetrocknet. Die anschließende Ermittlung der δ^{18} O-Werte erfolgte mittels iHTR.

Die Ergebnisse der Messungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

 $[\]delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte von Proben, die mit und ohne Natriumpolywolframat (NPW) behandelt wurden. Die Werte stellen Mittelwerte von Mehrfachmessungen dar (Einzelwerte siehe Anhang). Im Rahmen der Messungenauigkeit ($\phi \pm 0.14 \ \infty$) sind keine Abweichungen der Werte erkennbar.

| Datum | Probe | $\delta^{18}O_{SiO_2}$ [‰] (unkalibriert) | | | |
|----------|--------------------------------|--|--|--|--|
| 11.04.07 | Merck NPW | 20,25 | | | |
| | Merck H ₂ O | 20,15 | | | |
| 12.04.07 | Merck NPW | 19,55 | | | |
| | Merck H ₂ O | 19,31 | | | |
| 16.04.07 | Laborstandard NPW | 21,91 | | | |
| | Laborstandard H ₂ O | 22,05 | | | |
| 15.06.07 | C. meneghiniana NPW | 25,19 | | | |
| | C. meneghiniana H_2O | 25,20 | | | |
| | Merck NPW | 21,43 | | | |
| | Merck H ₂ O | 21,64 | | | |

Die Ergebnisse demonstrieren, dass es im Rahmen der Messungenauigkeiten keine Unterschiede im $\delta^{18}O_{siO_2}$ -Wert zwischen den mit NPW-Lösung behandelten Proben und den Kontrollproben gibt. Selbst frische, im Fermenter kultivierte Diatomeen, die im Vergleich zu (sub-)fossilen Diatomeen über einen sehr viel höheren Anteil an austauschfähigen und hochreaktiven äußeren Schalenhüllen verfügen, zeigen keine Beeinflussung ihrer isotopischen Zusammensetzung. Somit ist das entwickelte Protokoll zur Dichtetrennung gut geeignet, um sämtliche Rückstände des Natriumpolywolframats aus den Proben herauszuwaschen. In

Tab. 2

Bezug auf die Reinheit der erhaltenen Diatomeenfraktion erzielt dieses Verfahren ebenso gute Ergebnisse wie die SPLITT-Fraktionierung. Da der Zeit- und Arbeitsaufwand im Vergleich zur bereits etablierten Methode sehr viel geringer ist, stellt die Schwerezentrifugation in einer NPW-Lösung eine nützliche und viel versprechende Alternative zur zukünftigen Probenpräparation für Messungen der Sauerstoffisotopenverhältnisse von Diatomeenvalven dar.

3.3.3 Online-Kopplung der Hochtemperaturaufschluss-Einheit an ein

Isotopenverhältnismassenspektrometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methodik bei der Vermessung des durch das iHTR-Verfahren erzeugten Kohlenstoffmonoxids optimiert. Ziel war es, das bestehende "offline-System" durch ein "online-System" zu ersetzen. Beim bisher genutzten "offline-System" wird das erzeugte CO mit Hilfe von flüssigem Stickstoff (T = -196 °C) in ein Glasröhrchen, das mit Molekularsieben (Merck KGaA Molekularsieb 5 Å, $\emptyset = 2$ mm) gefüllt ist, einkondensiert. Das Röhrchen wird anschließend mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und später an das Einlasssystem eines IRMS angeschlossen. Das verwendete IRMS (Optima, Micromass Ltd., UK) verfügt über ein Doppeleinlasssystem, welches den Massenkollektoren abwechselnd ein Referenz- und das Probengas zuführt. Bei diesem Verfahren muss das in den Molekularsieben innerhalb der Glasröhrchen adsorbierte CO zunächst durch Ausheizen (45 min bei 370 °C) freigesetzt werden, bevor es in das IRMS geleitet werden kann (MOSCHEN 2004, LÜCKE et al. 2005). An einem normalen Arbeitstag werden etwa 10 - 12 Probenaufschlüsse mittels iHTR-Verfahren durchgeführt und die generierten Gasproben erst am Folgetag im IRMS vermessen, was eine hohe Zeitspanne bis zur Sichtung der Messergebnisse bedeutet und zudem einen hohen Arbeitsaufwand erfordert. Beim "online-System" hingegen soll das erzeugte Messgas direkt von der iHTR-Einheit in das IRMS überführt werden, sodass die Messung sofort nach der Gasproduktion erfolgt und das Messergebnis direkt zur Verfügung steht. Neben der Verringerung des Zeitaufwands war das Ziel, eine kleinere Anzahl von Aufschlüssen je Probe zu erreichen, da die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sofort überprüft wird und dadurch überflüssige Mehrfachmessungen vermieden werden können. Ein weiteres Ziel war, die benötigte Probenmenge pro Aufschluss (im offline-Modus 1.500 µg Opal) herabzusetzen.

Für den Betrieb im "online-Modus" waren erhebliche Umbauarbeiten an der iHTR-Einheit erforderlich. Zusätzlich wurde ein neues IRMS für die Messungen installiert. Dieses Massenspektrometer (Isoprime, Micromass Ltd., UK) verfügt im Gegensatz zum davor verwendeten IRMS nicht über ein Doppeleinlasssystem, sondern arbeitet im sog. "continuous flow"-Modus (vgl. Kap. 3.2.2) mit Helium als Trägergas. Des Weiteren verfügt dieses Massenspektrometer über ein zusätzliches Einlasssystem, aus dem Kohlenstoffmonoxid für Referenzmessungen mit regelbarem Vordruck eingeleitet werden kann.

Im Zuge des Umbaus wurde an die iHTR-Einheit ein Spezial-Ventil ("Valco-valve"), das über sechs verschließbare Bohrungen (Eingänge) verfügt, angeschlossen und zwischen Valcovalve und iHTR-Einheit eine Probenschleife aus Edelstahl (Volumen = 2 ml, $Ø_{innen} = 2 mm$) angebracht. Bei der Generierung von CO während eines Aufschlusses verteilt sich das Gas in der iHTR-Einheit und der Probenschleife bis an einen geschlossenen Eingang innerhalb des Valco-valve. Gleichzeitig ermöglichen zwei weitere, in Normalstellung geöffnete Eingänge des Valco-valve für einen von der iHTR-Einheit getrennten Gasfluss. Dieser Gasfluss wird von einer Heliumgasflasche gespeist und fließt mit einer konstanten, durch ein Flussmeter regulierten Strömung durch die geöffneten Eingänge des Valco-valve und weiter durch ein Kapillarsystem in das Massenspektrometer und ermöglicht so den "continuous flow". Durch Schalten des Valco-valve kann der geschlossene Eingang, der die Probenschleife vom Heliumträgerstrom trennt, geöffnet werden, wodurch ein Aliquot von Probengas (CO) aus der Schleife in den Heliumstrom überführt wird. Somit wird das CO vom Heliumstrom mittransportiert und in das IRMS geleitet, wo das Sauerstoffisotopenverhältnis des CO bestimmt wird. Die Probenschleife ist dabei je nach Schaltzustand des Valco-valve als Teil der abgeschlossenen iHTR-Einheit oder als Teil der Trägergasstromeinheit anzusehen. Auf dem Weg vom Valco-valve in das IRMS wird das Gas zunächst durch eine Wasserfalle und anschließend durch eine gaschromatographische Trennsäule geleitet. An dieser Trennsäule wird das Kohlenstoffmonoxid von molekularem Stickstoff (N2) getrennt, der in Vakuumsystemen immer in geringsten Mengen vorhanden ist und zu Problemen bei der Probenmessung im IRMS führt, da N₂ (Massen 28 und 29) vom IRMS teilweise detektiert werden kann und somit das Isotopenverhältnis des CO (Massen 28 und 30) verfälscht. Die Trennsäule ist mit Molekularsieben gefüllt, die die verschiedenen Gase absorbieren und abhängig von der Kristallstruktur und Größe ihrer Moleküle unterschiedlich schnell wieder resorbieren, was eine Trennung ermöglicht. Durch Veränderungen der Temperatur eines Ofens, in dem sich die Säule befindet, kann die Geschwindigkeit, mit der Gase hindurchtransportiert werden, variiert werden. Der Gasstrom wird vom Valco-valve kommend zur Wasserfalle und zur Trennsäule durch eine relativ dicke Edelstahlkapillare geleitet $(\emptyset_{innen} = 0.8 \text{ mm})$. Der Gasfluss, der durch diese Kapillare fließt, ist so groß, dass er das Hochvakuum innerhalb des Massenspektrometers ($p < E^{-6}$ mbar) sofort zum Kollaps brächte. Aus diesem Grund wurde ein sog. "open split" zwischengeschaltet. Bei diesem "open split"

wird auf die vom Valco-valve kommende Edelstahlkapillare eine weitere Kapillare mit dem gleichen Durchmesser aufgesteckt. Diese besitzt auf der oberen Seite einen Ausgang, der ebenfalls den gleichen Durchmesser hat und durch den ankommendes Gas frei in die Atmosphäre entweicht. Ein Nadelventil auf diesem Ausgang reguliert dabei den Ausstrom und damit den Druck innerhalb des Kapillarsystems. Auf der hinteren Seite wurde eine weitaus dünnere Kapillare eingeführt und mit einer Druckhülse abgedichtet. Von dieser dünneren Kapillare fließt das Gas dann weiter zum IRMS. Sie besitzt einen Innendurchmesser von 0,15 mm, besteht aus amorphem synthetischem Quarzglas ("fused silica"), ist chemisch inert und thermisch stabil. Durch diese Eigenschaften und das Abströmen eines Großteils des ankommenden Gases aus dem oberen Ausgang ist gewährleistet, dass ein geringer, aber konstanter, kontinuierlicher und laminarer Strom in das IRMS eingeleitet wird.



Abb. 13

Schematische Darstellung des "open split"-Systems. Durch die dünne "fused silica"-Kapillare fließt nur ein geringer Anteil des ankommenden Gases weiter in das IRMS (eigener Entwurf).

Nach abgeschlossenem Umbau der iHTR-Einheit wurden zunächst Versuche durchgeführt, den Trägergasstrom so einzustellen, dass ein konstanter Fluss erreicht wurde und ein laminarer Strom in das IRMS gewährleistet war. Gleichzeitig musste eine optimale Trennung von Kohlenstoffmonoxid und Stickstoff in der Trennsäule erreicht werden. Zudem sollte herausgefunden werden, wie viel Kohlenstoffmonoxidgas (proportional zur Einwaage von Opal) mindestens benötigt wird, um eine reproduzierbare und zuverlässige Messung zu erzielen. Für diese Versuche wurden keine zeitaufwändigen Probenaufschlüsse durchgeführt, sondern definierte Mengen CO-Gas über ein Ventil in die iHTR-Einheit eingelassen und nach einer Äquilibrierungszeit von 210 Sekunden, was der Abkühlzeit des bei einem Probenaufschluss generierten CO-Gases entspricht, über das Valco-valve in den Heliumträgergasstrom überführt. Die Parameter, die bei diesen Versuchen verändert werden konnten, waren der Trägergasstrom, der über das Flussmeter gesteuert wird, der Druck innerhalb des Kapillarsystems, der über das Nadelventil am "open split"-Ausgang variiert werden kann und die Ofentemperatur in der gaschromatographischen Trennsäule, über die die Absorptions- bzw. Resorptionsgeschwindigkeiten und damit die Qualität bei der Trennung unterschiedlicher Gase reguliert wird. Abschließend wurde untersucht, wie weit man die in die iHTR-Einheit eingelassene Gasmenge reduzieren kann, ohne die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu verschlechtern. Durch Testversuche konnten die optimalen Einstellungen der einzelnen Parameter ermittelt werden:

| Trägergasstrom (vor "open split"): | 60 ml/min |
|--|------------|
| Gasstrom durch "fused silica"-Kapillare: | 0,5 ml/min |
| Vordruck (Nadelventil am "open split"): | 0,9 bar |
| Ofentemperatur (Trennsäule): | 95 °C |

Nachdem die Einstellungen zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, wurden statt des Gaseinlasses in die iHTR-Einheit Probenaufschlüsse durchgeführt. Hierfür kamen verschiedene Laborstandards aus biogenem Opal sowie ein Quarzstandard (NBS28, IAEA) zum Einsatz. Durch eine schrittweise Verringerung der Einwaage bei jeweils mehreren Aufschlusswiederholungen wurde die Minimalmenge für verlässliche Messungen auf 700 μ g Opal ermittelt. Die analytische Reproduzierbarkeit liegt dabei für alle verwendeten Materialien bei < \pm 0,20 ‰.

Durch die erfolgreiche Installation des "online-Systems" konnte der Arbeits- und Zeitaufwand für die Sauerstoffisotopenanalytik an biogenem Opal deutlich verringert werden. Da nun auf die vierminütige Einkondensationszeit der Probengase in Glasröhrchen verzichtet werden kann, wurde die Aufschlusszeit auf 27 Minuten verkürzt. Zusätzlich ließ sich durch diese Methode die benötigte Opalmenge um etwa 50 % auf ca. 700 µg pro Aufschluss verringern.



Abb. 14

Schematische Darstellung des "online-Systems". Ein Heliumträgergasstrom wird zur Probenüberführung in die Probenschleife der iHTR-Einheit eingekoppelt, was den Transport des Probengases (CO) in das IRMS gewährleistet. Dargestellt ist die "Normalschaltung" während eines Aufschlusses (Neuentwurf nach einer Vorlage von Moschen).

4 Die Untersuchungsräume

4.1 Meerfelder Maar

4.1.1 Geographische Lage und Geologie

Das Meerfelder Maar liegt etwa 40 km nordöstlich von Trier im Vulkangebiet der Westeifel (6°45'O, 50°06'N), einem ca. 600 km² großen Gebiet, das nach PAFFEN (1957) der naturräumlichen Einheit der Moseleifel zugeordnet wird (Abb. 15). Die Moseleifel ist ein Teil des linksrheinischen Schiefergebirges. Ihre flachgewellten Hochflächen dachen von ca. 430 m ü.NN im Norden auf ca. 370 m ü.NN im Süden ab. Die Landschaft ist durch tief eingeschnittene Täler geprägt, in denen Bäche und Flüsse Richtung Süden der Mosel zufließen. Charakteristisch sind die vulkanischen Formen des Westeifel-Vulkanfeldes, die sich als Schlackenkegel über die Landoberfläche erheben, oder als Maare mehr oder weniger tief in die Landoberfläche eingesprengt sind (MEYER 1994).

Das Meerfelder Maar gehört zu den jungen vulkanischen Erscheinungen der Westeifel. Radiokarbondatierungen von Pflanzenresten aus einem Boden, der von Schlacken der Eruption begraben wurde, ergaben ein Mindestalter von 29.000 Jahren (BÜCHEL & LORENZ 1982). Mit einer Ausdehnung des Kessels von 1.480 x 1.200 m stellt es das größte Maar der Eifel dar. Seine Seeoberfläche befindet sich auf einer Höhe von 336 m ü.NN, während die sich darüber erhebende Hochfläche, die die ursprüngliche Landschaftsoberfläche darstellt, 90 – 160 m über den Seespiegel emporragt.



Abb. 15

Geographische Einordnung des Meerfelder Maares und Lage im Westeifel-Vulkanfeld (verändert nach LITT & STEBICH 1999)

Der geologische Untergrund des Westeifel-Vulkanfeldes besteht hauptsächlich aus unterdevonischen Sedimentgesteinen wie Tonschiefern, Grauwacken und Quarziten, die einem altpaläozoisch bis präkambrischen Sockel aufgelagert sind (MEYER & STETS 1979). Zusätzlich gibt es einzelne Kalkmulden, die während des Mitteldevons durch Karbonatablagerungen eines in den Eifelraum vordringenden Meeresarmes entstanden (MEYER 1994). Die während der variszischen Orogenese vor ca. 320 Millionen Jahren gefalteten und z.T. geschieferten Sedimentgesteine gehören zu den Siegen- und Emsschichten. Ihnen sind von Südwesten her rote Sandsteine des Buntsandstein (vor ca. 220 Mio. Jahren) diskordant aufgelagert.

Im Zusammenhang mit der großräumigen Hebung des Rheinischen Schiefergebirges setzte vor ca. 1 Mio. bis 0,7 Mio. Jahren der quartäre Vulkanismus der Westeifel ein. Die Mehrheit der vulkanischen Formen orientiert sich entlang einer NW-SO verlaufenden, vermutlich variszisch angelegten Querstörung. Insgesamt sind ca. 270 Eruptionszentren bekannt (LORENZ 1973), das jüngste stellt das Ulmener Maar mit einem Alter von ca. 11.000 Jahren dar (BRAUER et al. 1999 a).

Die Entstehung von Maaren ist auf phreatomagmatische Prozesse zurückzuführen. Sie beschreiben heftige Wasserdampfexplosionen beim Kontakt von aufsteigender Magma mit Grundwasser führenden Schichten. Dies geschieht vorwiegend in Tälern, die auf tektonischen Schwächezonen angelegt wurden. Durch heftige Eruptionen wird das anstehende Gestein hydraulisch fragmentiert und ausgeworfen. Als Folge der Druckentlastung und durch Nachbruch an der Oberfläche wird aus dem Magmaschlot eine kegelförmige Einbruchszone, aus der sich eine kraterartige Senke an der Oberfläche bildet. Diese oberirdische Hohlform stellt das Maar dar. Maare sind von einem Tuffring umgeben, der im Falle des Meerfelder Maares aus ultrabasischen Fördergesteinen aus dem oberen Erdmantel und bis zu 80 % aus fragmentiertem Nebengestein besteht (MEYER 1994). Die posteruptive Entwicklung begann mit der Abtragung des Tuffrings und der Seebildung durch einströmendes Grundwasser. Die Endstufe in der Entwicklung eines Maares stellt die vollständige Verlandung und die Einebnung der Hohlform durch Erosionsprozesse dar.

4.1.2 Klima und Vegetation

Die klimatischen Verhältnisse der Westeifel sind geprägt von der geographischen Lage im Grenzbereich der atlantischen und mitteleuropäischen Klimaregion der mittleren Breiten. Dadurch steht die Region unter dem Einfluss von ozeanischen und kontinentalen Luftströmungen. Die von der randtropisch-außertropischen Westwinddrift transportierten Luftströmungen sorgen für einen maritimen Charakter, der sich v.a. in den relativ niedrigen Jahrestemperaturamplituden und feuchten, milden Wintern bemerkbar macht. Zusätzlich wird das Klima durch die Mittelgebirgslage bestimmt, wodurch die Temperaturen ganzjährig etwas niedriger und die Niederschläge ganzjährig etwas höher ausfallen als im Flachland. Die regionale Topographie mit Luv- und Leelagen spielt eine große Rolle für die Verteilung der Niederschläge. Während in der westlichen Hocheifel Jahresniederschlagsmengen von mehr als 1.000 mm fallen, werden in den östlichen und südlichen Randbereichen weniger als 750 mm erreicht (PAFFEN 1974). Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge an der dem Meerfelder Maar nächstgelegenen Klimastation Manderscheid (419 m ü.NN) beträgt 846 mm. Ein Niederschlagsmaximum jeweils im Sommer und im Winter charakterisiert den Übergang zwischen Sommer- und Winterregengebiet (HAAR et al. 1979). Die mittlere jährliche Temperatur beträgt 7,8 °C, mit einem Januarmittel von -0,3 °C und einem Julimittel von 16,3 °C. Mit 205,3 Stunden stellt der Juli den Monat mit der längsten mittleren Sonnenscheindauer dar, wohingegen im Dezember durchschnittlich nur 31,4 Stunden Sonnenschein verzeichnet werden (DWD 2008, Mittelwerte der Periode von 1961 – 1990). Auf meso- und mikroklimatischer Ebene sind in den Maarkesseln geringfügige Abweichungen des beschriebenen regionalen Klimas zu erwarten.

Aufgrund zahlreicher verschiedener, teilweise kleinräumiger Standorte, weist die Vegetation der Moseleifel eine große floristische Vielfalt auf. Die Pflanzendecke ist von einer hohen Anzahl arktisch-alpiner Arten gekennzeichnet, jedoch drangen aus dem wärmebegünstigten Moselgebiet zusätzlich mediterrane und kontinentale Elemente ein (SCHWICKERATH 1974). Unter dem Einfluss von Klima, Vegetation und Ausgangssubstrat entwickelten sich vorwiegend Braunerden. Auf diesem Boden bilden sommergrüne Laub- und Mischwälder sowie standortbedingt Auenwälder die potenzielle natürliche Vegetation. Oberhalb von 400 m ü.NN ist ein artenreicher Hainsimsen-Buchenwald (*Luzulo-Fagetum*) die vorherrschende Pflanzengesellschaft, in der die Rotbuche (Fagus sylvatica) das dominierende Element darstellt. In den Kalkgebieten entwickelten sich auf basenreichem Substrat Rendzinen, auf denen teilweise wärmeliebende Eichenwälder (Quercion pubescenti-petraeae) vorzufinden sind (SCHWICKERATH 1974). Buchen-Eichen-Mischwälder (Fago-Quercetum petraeae) überwiegen hingegen auf trockenen flachgründigen Standorten, während Hainmieren-Erlen-Auenwälder (Stellario nemori-Alnetum die glutinosae) typische Pflanzengesellschaft im Überschwemmungsbereich von Flüssen und Bächen darstellen (MERTZ 2000). Die Kalkmagerrasen der Eifeler Kalkmulden sind die artenreichsten Pflanzengesellschaften der Region und für ihre zahlreichen Orchideenspezies bekannt.

Durch Abholzungen und land- bzw. forstwirtschaftliche Nutzung existieren heutzutage in der Westeifel keine natürlichen Wälder mehr. An ihre Stelle traten stattdessen artenarme Buchenwälder und Fichtenmonokulturen. Ein Großteil der Fläche der Moseleifel wird zudem als Wiese und Weide sowie ackerbaulich genutzt.

In den Maarkesseln herrschen aufgrund des geringen Nährstoffgehalts des anstehenden Gesteins podsolige Braunerden vor. Hierauf entwickelten sich bodensaure Buchenwälder als natürliche Vegetationsform.

4.1.3 Morphometrische und limnologische Charakterisierung des Gewässers

Die Oberfläche des Maarsees befindet sich auf einer Höhe von 336 m ü.NN und nimmt eine Gesamtfläche von 0,248 km² ein. Nach mehreren künstlichen Absenkungen des Seespiegels zur Gewinnung von landwirtschaftlicher Nutzfläche nimmt der See heute bei einer maximalen Tiefe von 17 m nur noch ca. ein Drittel der gesamten Kraterfläche ein (BRAUER et al. 1999 b). Das Einzugsgebiet des Sees von 5,76 km² Größe setzte sich ursprünglich aus dem Maarkessel und dem Einzugsgebiet des Meerbaches zusammen, der durch den Maarsee hindurch floss. Heute entspricht das Einzugsgebiet nur noch dem Maarkessel (1,52 km²), da der Meerbach seit der Absenkung des Seespiegels südlich am See vorbei fließt. Das genaue Datum der ersten Absenkung ist nicht bekannt, aber auf einer 1811 erstellten Tranchot-Karte (Blatt 179 Eisenschmitt, Landesvermessungsamt Rheinland-Pfalz 1978) hatte der See bereits nahezu seine heutige Ausdehnung und einen künstlichen Abfluss, der zum Meerbach hin entwässerte. Eine weitere künstliche Absenkung erfolgte von 1877 – 1880 (SCHARF 1987).



Abb. 16

Bathymetrische Karte des Meerfelder Maares mit Lokation der Bohrkern-Beprobung und lokaler Morphologie des Einzugsgebietes (verändert nach BRAUER et al. 2000 b). Das Gewässer ist ein Weichwassersee, da keine kalkhaltigen Gesteine im Einzugsgebiet anstehen. Durch einen sehr hohen Eintrag von Nährstoffen war der Wasserkörper bis in die 80er Jahre des letzten Jahrhunderts hypertrophiert. Nach 1981 durchgeführten Sanierungsmaßnahmen, v.a. der Installation einer Tiefenwasserableitung, ist der See unter heutigen Bedingungen eutroph. Er ist dimiktisch und weist eine thermische Stratifizierung von April bis Oktober auf.

| Tab. 3 | | | | | | | |
|--------------|----------|--------|--------|--------|---------|----------|--------|
| Wichtige hyp | drograph | nische | und mo | rphome | trische | Kenndate | en des |
| Meerfelder | Maares | (aus | Lücke | 1998, | nach | SCHARF | 1987, |
| SCHARF & M | 1enn 199 | 92). | | | | | |

| 6°45'O, 50°06'N |
|-----------------|
| 336,5 |
| 1,53 |
| 0,248 |
| 5,0 |
| 17 |
| 998,0 |
| 2,3 |
| eutroph |
| |

Durch intensive landwirtschaftliche Nutzung hat sich ein sauerstofffreies Monimolimnion entwickelt (LÜCKE & BRAUER 2004). In dem nährstoffreichen Gewässer bilden Laichkrautund Schwimmblattgesellschaften (z.T. *Myriophyllum alterniflorum*) einen Gürtel im Flachwasserbereich. Der gesamte Uferbereich ist hingegen von einem Schilfrohr-Gürtel (*Phragmites* sp.) umgeben, dahinter befinden sich Schleiergesellschaften, einzelne Weidenbüsche (*Salix* sp.) und einige Pappeln (*Populus* cf. *Nigra*). Die nicht vom See bedeckten Kraterbereiche werden von extensiv bewirtschafteten Glatthaferwiesen eingenommen. In den oberen Hangbereichen der Kraterwände herrschen Nadelgehölze (v.a. *Picea abies*) und Laubmischwald (*Luzulo-Fagetum*) vor (STEBICH 1999).

4.1.4 Lithologie und Chronologie des Sedimentprofils

Während zweier Bohrkampagnen in den Jahren 1992 und 1996 wurden mit Hilfe eines modifizierten Kolbenentkerners ("Usinger corer") insgesamt 17 überlappende Sedimentkerne von 11 - 12 m Länge aus der tiefsten Stelle des Meerfelder Maares gewonnen (Bohrlokation vgl. Abb. 16). Insgesamt konnten daraus drei zusammenhängende und lückenlose Kompositprofile von 11,20 m Gesamtlänge erstellt werden (BRAUER et al. 1999 b). Diese Profile weisen vier grundlegende lithologische Einheiten auf (Abb. 17): Lithozone I (0 – 1,80 m) besteht aus nur teilweise erhaltenen organischen Warven mit einem relativ hohen Anteil an minerogenem Material. Lithozone II (1,80 – 7,25 m) wird von diatomeenreichen,

fein laminierten organischen Warven aufgebaut. Lithozone III (7,25 - 10,40 m) ist durchgehend dünn warviert, wobei die lithologische Zusammensetzung sehr heterogen ist. Vor allem der obere Bereich dieses Abschnitts wird von minerogenem klastischem Material dominiert. Lithozone IV (10,40 - 11,20 m) besteht aus einem rötlich bis braunen Sediment, das keine jährliche Laminierung besitzt und kaum organisches Material enthält.

In dem Profil sind zwei Tephra-Markerlagen enthalten. Die Laacher See Tephra (7 cm mächtig) ist eine wichtige Zeitmarke, die in vielen europäischen Sedimentsequenzen zu finden ist, wohingegen die Ulmener Maar Tephra (0,3 mm mächtig) lediglich Korrelationen von Sedimentprofilen auf regionaler Ebene ermöglicht.



Abb. 17

Sedimentprofil aus dem Meerfelder Maar mit vier lithologischen Haupteinheiten (I-IV) und zwei Tephrahorizonten (UMT = Ulmener Maar Tephra, LST = LaacherSee Tephra). Der spätglaziale Bereich zwischen den Tephralagen ist vergrößert dargestellt (verändert nach BRAUER 1999 b, et al. Beschreibung im Text).

Das Sedimentprofil wurde anhand von überlappenden Dünnschnitten unter parallelem und polarisiertem Licht mikroskopisch untersucht. Von 1,75 – 9,60 m Sedimenttiefe ist das Profil durchgehend jährlich laminiert und es konnten daher Warvenzählungen vorgenommen werden. In den darunter bzw. darüber liegenden Bereichen wurden die Mächtigkeiten der hier nur gelegentlich auftretenden Warven für zeitlich hochaufgelöste Bestimmungen der Sedimentationsraten gemessen, um bestmögliche Altersangaben für diese Abschnitte zu erzielen. Zur Einordnung der aus den Zählungen resultierenden "schwebenden" Warvenchronologie in eine Kalenderjahr-Zeitskala wurde die Tephra des Ulmener Maar Ausbruchs als tephrachronologische Markerlage genutzt. Diese wurde mittels einer Warvenchronologie aus dem benachbarten Holzmaar auf 11.000 Warvenjahre BP datiert (ZOLITSCHKA 1998) und ergab an beiden Maarprofilen übereinstimmende ¹⁴C-Alter.

Um die erhaltene Warvenchronologie durch eine weitere unabhängige Zeitskala zu verbessern, wurden zusätzlich insgesamt 51 AMS ¹⁴C-Datierungen an terrestrischen pflanzlichen Makroresten, die in Tiefen zwischen 1,38 und 9,97 m gefunden wurden, vorgenommen (1 σ Fehlerbereich: 30 – 210 Jahre). Elf Proben ergaben in Bezug auf das übrige Tiefe-¹⁴C-Alter-Verhältnis abweichende Werte, die auf umgelagertes organisches Material zurückzuführen waren und wurden daher für die Chronologie verworfen. Die übrigen 40 ¹⁴C-Alter wurden nach der χ^2 -Methode an die Baumjahrring-Kalibrierungskurve angepasst. Durch den genauen Vergleich und die Kombination von zeitlich hochaufgelösten kalibrierten Radiokarbonaltern und der Warvenchronologie konnte ein Mikro-Hiatus von 4 bis 5 cm bei einer Gesamtsedimenttiefe von 644 cm identifiziert werden. Dadurch wurde eine Korrektur der Warvenchronologie um 240 fehlende Jahre ermöglicht. Die Korrelation mit der Warvenchronologie des Holzmaares, dessen Sedimentsequenz in diesem Abschnitt keinen Hiatus aufweist, bestätigt die Richtigkeit dieser Korrektur. Mit dem endgültigen Alters-Tiefen-Modell für das Sedimentprofil des Meerfelder Maares konnte die Laacher See Tephra unabhängig auf 12.880 Warvenjahre BP datiert werden.

Eine genaue Beschreibung der Erstellung der Warvenchronologie geben BRAUER et al. (1999 a, 2000 a). Das Alter aller in dieser Arbeit untersuchten Proben aus dem Meerfelder Maar bezieht sich auf Warvenjahre BP (BP = Before Present; relativ zu 1950 AD).

4.2 Sacrower See

4.2.1 Geographische Lage und Geologie

Der Sacrower See liegt in Brandenburg in Nordostdeutschland zwischen Berlin und Potsdam (13°06'O, 52°27'N) auf einer Höhe von 29,5 m ü.NN. Das Gewässer stellt einen glazialen Rinnensee dar, der sich in NNO-SSW Richtung innerhalb einer Seerinne erstreckt, zu der auch der sich nördlich anschließende Groß Glienicker See gehört (Abb. 18).

Der See liegt in der großen naturräumlichen Haupteinheit des Norddeutschen Tieflands, dessen Oberflächenformen glazialen Ursprungs sind. Die Landschaft um den Sacrower See ist von einer von NNO nach SSW verlaufenden glaziären Tiefenrinne geprägt, die beidseitig von Höhenrücken begrenzt ist. Dabei wird der westliche Teil vom Königswald eingenommen (bis 69 m ü.NN) und der östliche Teil von den Fuchsbergen (bis 78 m ü.NN, WEIBE 1991). Südlich an die Tiefenrinne schließt sich der Beelitzer Sander an, der in südwestlicher Richtung zum Glogau-Baruther Urstromtal hin abdacht (BösE et al. 1995).





Die Geologie und Geomorphologie des Norddeutschen Tieflands wird durch junge Ablagerungen und Sedimente des Pleistozäns charakterisiert, die auf wiederholte Vorstöße des Inlandeises zurückzuführen sind. Unterhalb dieser quartären Deckschicht befindet sich ein Sockel aus mesozoischen und paläozoischen Gesteinen. Die Oberflächenformen der Landschaft um den Sacrower See entstanden während des Brandenburger Stadiums innerhalb des Weichsel-Glazials. Zu dieser Zeit reichte das Inlandeis bis südlich von Potsdam und führte hier zur Ausbildung der glazialen Serie. Die Tiefenrinne, in der sich der See befindet, wurde von einer nach Süden vordringenden Eiszunge ausgeschürft, die in der glazialen Hochphase über die Flanken trat und Stauchungsstrukturen ausbildete. Während der Rückzugsphase des Eises entstanden in dieser Umgebung Toteisgebiete, in denen es durch glazifluviale und glazilimnische Prozesse zu Sedimentverfrachtungen und Sedimentablagerungen kam. Überreste dieser Ablagerungen sind die heute bewaldeten Höhenrücken beidseitig des Sacrower Sees, die nach WEIBE (1991) Kamesrücken darstellen.

4.2.2 Klima und Vegetation

Großräumig betrachtet liegt die Region um den Sacrower See ebenso wie das Meerfelder Maar im Grenzbereich zwischen ozeanisch und kontinental geprägtem Klima. Der Raum wird klimatisch durch von der Westwinddrift transportierte Großwetterlagen des atlantischen Typs bestimmt. Die wesentlichen Unterschiede zur Westeifel sind die niedrige Höhenlage im Norddeutschen Tiefland und die etwas höhere Kontinentalität durch die größere Entfernung zum Atlantik. Dies macht sich in einer höheren mittleren Jahrestemperaturamplitude von 18.8 °C bemerkbar wie deutlich ebenso in einer geringeren mittleren Jahresniederschlagsmenge von 590 mm. Allerdings ist die Verteilung der Niederschläge im Jahresverlauf an beiden Standorten vergleichbar. Einem ersten Niederschlagsmaximum im Juni (69 mm) folgt ein relatives Maximum im Dezember (52 mm). Die durchschnittliche mittlere Jahrestemperatur beträgt 8,7 °C, mit dem Juli als wärmstem (17,9 °C) und dem Januar als kältestem (-0,9 °C) Monat. Die mittlere jährliche Sonnenscheindauer ist mit 1.692 Stunden eine der längsten aller deutschen Stationen, der Juli stellt hierbei den höchsten (232 Stunden) und der Dezember den niedrigsten (40 Stunden) Anteil (Station Potsdam-Telegrafenberg, 81 m ü.NN, DWD 2008, Mittelwerte der Periode von 1961-1990). Im Gegensatz zur Mittelgebirgslage der Westeifel sind die klimatischen Verhältnisse innerhalb des Nordostdeutschen Tieflandes wegen des geringeren Reliefs sehr viel ausgeglichener. Zwar liegt die meteorologische Messstation Potsdam-Telegrafenberg rund 50 Höhenmeter oberhalb des Sacrower Sees, was zu geringen lokalen Unterschieden einzelner Messgrößen führen kann, jedoch ist die Station auf regionaler Ebene repräsentativ für den größten Teil des Nordostdeutschen Tieflands (LEHMANN & KALB 1993).

Ebenso wie die klimatischen Verhältnisse ist auch die potenzielle natürliche Vegetation in Brandenburg nicht so stark differenziert wie in der Eifel. Aus den hauptsächlich anstehenden Geschiebemergeln, Flug- und Terrassensanden und den Sanderflächen der Weichseleiszeit entwickelten sich Braunerden, Podsolbraunerden, z.T. auch Ranker und Podsole. Auf diesen sauren und verhältnismäßig trockenen Standorten stellen Kiefern-Traubeneichenwälder (Calamagrostio-Quercetum petraeae) die bestimmende Pflanzengesellschaft dar. Dabei handelt es sich um artenarme azidophile Eichenwälder mit einem wechselnden Anteil von Pinus sylvestris, die meist nur eine schwach entwickelte Strauchform aufweisen (Bundesamt für Naturschutz 2008). Lediglich an feuchteren Standorten, wie beispielsweise südöstlich des Sacrower Sees, entlang der Verbindung zur Havel, dominieren aufgrund besonderer hydrographischer Verhältnisse der jungen holozänen fluviatilen Ablagerungen schwach saure bis neutrale braune Auenböden bzw. Gleye, die eine lehmig-schluffige bis tonige Bodenart aufweisen. Auf ihnen gedeihen Stieleichen-Ulmen-Auenwälder (Ulmenion minoris) als Hartholzaue bzw. Erlen-Eschenwälder (Alnenion glutinosae) als Weichholzaue. Die dominierenden Arten in der Baumschicht sind hier Stieleiche (Quercus robur), Gemeine Esche (Fraxinus excelsior) und Feldulme (Ulmus minor) bzw. Purpurweide (Salix purpurea) und Silberweide (*Salix alba*). In der üppigen, artenreichen Krautschicht herrschen Feuchteund Nässezeiger, wie z.B. Giersch (*Aegopodium podagraria*) oder die Gefleckte Taubnessel (*Lamium maculatum*) vor (Bundesamt für Naturschutz 2008).

Im Vergleich zu anderen deutschen Bundesländern hat Brandenburg einen relativ hohen Waldbestand. Ein Großteil der bewaldeten Fläche wird allerdings von wirtschaftlich genutzten Kiefernforsten eingenommen. Als landwirtschaftliche Nutzflächen sind extensiv bewirtschaftete Grünflächen sowie Ackerflächen (v.a. Roggen und Kartoffeln) vorzufinden.

4.2.3 Morphometrische und limnologische Charakterisierung des Gewässers

Der auf einer Höhe von 29,5 m ü.NN gelegene See hat eine Länge von 3,2 km bei einer Breite zwischen 250 - 500 m und nimmt eine Fläche von ca. 1 km² ein. Er wird durch zwei Schwellen in drei Teilbecken aufgegliedert, von denen das Nordbecken mit 38 m die größte maximale Tiefe erreicht (Abb. 19).





Das gesamte Einzugsgebiet von 35,2 km² setzt sich aus dem Binneneinzugsgebiet von 7,9 km² (Abb. 18) und dem 27,4 km² großen Einzugsgebiet des Groß Glienicker Sees zusammen, mit dem der Sacrower See über eine künstlich angelegte Rohrleitung verbunden ist. Sowohl Zu- als auch Abflüsse des Sees sind gering, wobei Zuflüsse belasteten Wassers über eine Verbindung zur Havel seit 1986 durch ein Rückschlagbauwerk verhindert werden (LÜDER et al. 2006, nach RÜMMLER et al. 1997).

Durch einen langsam ansteigenden Nährstoffeintrag aus der Havel im Laufe des 19. Jahrhunderts kam es zu einer fortschreitenden Eutrophierung des Sacrower Sees. 1873 wurde ein Grenzwert überschritten, und die Zersetzung organischer Substanz am Seeboden verursachte einen derart hohen Sauerstoffverbrauch, dass sich anoxische Verhältnisse im Hypolimnion während der Sommerstagnation einstellten. Seit diesem Zeitpunkt werden daher biogene Warven gebildet, die im Sediment erhalten bleiben. Sie bestehen aus einer Abfolge von Diatomeenlagen, autochthon ausgefällten Kalzitkristallen und einer Lage amorpher organischer Substanz (LÜDER et al. 2006). Unter heutigen Bedingungen ist das Gewässer ein dimiktischer Hartwassersee mit einer mittleren Wassererneuerungszeit von 12 – 15 Jahren. Es weist eine thermische Stratifizierung während der Sommermonate auf und sein Trophiegrad wird als eutroph bis hypertroph beschrieben (vgl. Tab. 4), weshalb zwischen 1992 und 1997 Sanierungsmaßnahmen durchgeführt wurden, die Inbetriebnahme v.a. einer Tiefenwasserbelüftungsanlage (RÜMMLER et al. 1997).

| Sacrower Sees (nach LÜDER et al. 2006, RÜMMLER et al. 1997) | | | | | |
|---|--------------------|--|--|--|--|
| Lage | 13°06'O, 52°27'N | | | | |
| Seespiegel ü.NN [m] | 29,5 | | | | |
| Einzugsgebiet [km ²] | 35,2 | | | | |
| Seeoberfläche [km ²] | ca. 1 | | | | |
| Volumen $[10^6 \text{ m}^3]$ | 15,8 | | | | |
| Maximale Tiefe [m] | 38 | | | | |
| Wassererneuerungszeit [a] | 12 - 15 | | | | |
| Trophiegrad | eutroph-hypertroph | | | | |

Tab. 4 Wichtige hydrographische und morphometrische Kenndaten des Sacrower Sacs (nach LÜDER et al. 2006, RÜMMUER et al. 1007)

4.2.4 Lithologie und Chronologie des Sedimentprofils

Im November 2005 wurden von Mitarbeitern der Universität Bremen (Institut für Geographie, Arbeitsgruppe GEOPOLAR) mit Hilfe eines modifizierten Livingstone Kolbenentkerners ("UWITEC-Corer", Kammerlänge 5 m, Durchmesser 63 mm, D. Enters, pers. Mitteilung) mehrere Sedimentbohrkerne aus der tiefsten Stelle des Sacrower Sees gewonnen (Bohrlokation vgl. Abb. 19). Aus diesen jeweils 50 cm überlappenden Bohrkernen konnte ein Komposit-Sedimentprofil von ca. 17 m Gesamtlänge erstellt werden. Trotz der Überlappung war jedoch an zwei Stellen in 510 bzw. 1.000 cm Tiefe keine eindeutige Korrelation der Einzelkerne möglich. Die Sedimentsequenz kann in vier lithostratigraphische Einheiten unterteilt werden (Abb. 20): Die unterste Einheit an der Basis des Kompositprofils bis in eine Tiefe von 12,93 m besteht aus homogenen, leicht gradierten Sanden mit gelegentlich eingelagerten Lignitfragmenten und wird als Ablagerung einer Rutschung angesehen. Darüber schließt sich von 12,93 - 8,50 m eine bräunliche, karbonatische Gyttja mit einem hohen Anteil an organischer Substanz an. In diese Einheit ist die Ablagerung einer wahrscheinlich

seeinternen Rutschung, die durch umgelagertes, organikreiches Material und einzelne Sandlagen charakterisiert ist, zwischengeschaltet (12,39 - 11,30 m). Von 8,50 - 0,40 m Tiefe wird die Gyttja homogener und enthält einen größeren Anteil an Diatomeen. Der oberste Bereich des Sedimentprofils wird von sehr dunklen biogenen Warven, die eine Lage von autochthon ausgefällten Kalzitkristallen enthalten, aufgebaut (vgl. Kap. 4.2.3). Ein markanter Tephrahorizont, der als Ablagerung der Laacher See Tephra identifiziert werden konnte, befindet sich in einer Profiltiefe von 12,72 - 12,69 m (D. Enters, pers. Mitteilung).



Abb. 20

Vereinfachte lithologische Darstellung des Sedimentprofils aus dem Sacrower See. Unterhalb von 13,30 m befinden sich bis zur endgültigen Profiltiefe weitere Sandlagen, die nicht mehr dargestellt sind. Die Laacher See Tephra wurde als Markerhorizont bei der Erstellung des Alters-Tiefen-Modells genutzt (siehe Text).

Für die Erstellung des Alters-Tiefen-Modells (in Zusammenarbeit mit D. Enters) wurden die beiden als Rutschungen identifizierten Bereiche in Tiefen von 17 - 12,93 m bzw. 12,39 - 11,30 m aus dem Kompositprofil herausgenommen, da sie Ereignislagen darstellen, die innerhalb kürzester Zeit abgelagert wurden. Aus dem daraus resultierenden kürzeren Profil wurden insgesamt 12 AMS ¹⁴C-Datierungen an terrestrischen pflanzlichen Makroresten vorgenommen. Die resultierenden Radiokarbonalter wurden mit dem Oxcal 3.9 Programm (RAMSEY 2001) und dem IntCal04 Kalibrierungsdatensatz (REIMER et al. 2004), der auf Baumjahrring- sowie Korallen- und Foraminiferendaten basiert, kalibriert. Als Marker-Horizonte wurden die Laacher See Tephra (LST = 12.880 Jahre cal BP, BRAUER et al. 1999 a) und der Beginn der rezenten Warvenbildung in einer Profiltiefe von 0,40 m (80 Jahre cal BP, LÜDER et al. 2006) in die Chronologie integriert. Zwischen den Fixpunkten der einzelnen

kalibrierten ¹⁴C-Alter und den Markerlagen wurde das Alter des Sedimentprofils unter der Annahme konstanter Sedimentationsraten linear interpoliert. Unterhalb der Laacher See Tephra wurde das Alter bis zum Ende des Profils entsprechend extrapoliert.

Zwei Radiokarbonalter im unteren Bereich des Profils ergaben in Bezug auf das übrige Tiefe-¹⁴C-Alter-Verhältnis abweichende Werte. Ihr Alter erschien zu hoch, weshalb sie nicht in das Alters-Tiefen-Modell integriert wurden (Tab. 5).

Tab. 5

| Informationen zu den ¹⁴ | C-datierten Proben mi | t Unsicherheitsbereich | und Fehler | der Messungen. | Die grau |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|--------------|-------------------|----------|
| hinterlegten Daten wurd | en nicht für das Alter | s-Tiefen-Modell berüc | ksichtigt (D | . Enters, unpubli | ziert). |

| Komposittiefe [cm]ª | Probenbezeichnung | Labor Nr. | Analysiertes Material | δ ¹³ C [‰] | ¹⁴ C-Alter | Fehler | 2-σ Bereich (cal. Jahre BP) |
|------------------------|--------------------------|---------------|---|-----------------------|-----------------------|--------|-----------------------------------|
| 0 | - | - | Sediment Oberfläche | - | - | - | -55 |
| 39,5 | - | - | Beginn der rezenten Warvenbildung | - | - | - | 74-86 ^b |
| 63-64 | SAC 03/6: 64-65 | Poz- 6086 | Unidentifizierte Blattreste | -26,5 | 220 | ±30 | 140-310 |
| 136-138 | SAC 05/15-1: 117- 119 | UtC 14516 | Quercus Blatt | -29,2 | 381 | ±32 | 310-510 |
| 272-273 | SAC 05/15-3: 3-4 | UtC 14517 | Unidentifizierte Blattreste | -28,6 | 1215 | ±35 | 1050-1270 |
| 417-418 | SAC 05/15-4: 28-29 | UtC 14518 | Unidentifizierte Blattreste | -27,3 | 2180 | ±37 | 2060-2330 |
| 512-513 | SAC 05/15-5: 3-4 | UtC 14519 | Unidentifizierte Blattreste | -27,9 | 2840 | ±34 | 2860-3070 |
| 593-595 | SAC 05/15-5: 84-86 | UtC 14520 | Unidentifizierte Blattreste | -28,0 | 3505 | ±39 | 3680-3890 |
| 671,5-672,5 | SAC 05/15-6: 32-33 | UtC 14521 | Unidentifizierte Blattreste; <i>Alnus</i> <i>glutinosa</i> Blütenkätzchen | -28,6 | 4252 | ±37 | 4640-4880 |
| 784-786 | SAC 05/15-7: 24-26 | UtC 14522 | Betula Frucht; c.f. Pinus Schuppenblättchen und Zapfenstämmchen; | -29,3 | 5640 | ±90 | 6280-6660 |
| 892-893 | SAC 05/15-8: 12-13 | UtC 14523 | c.r. <i>Pinus</i> Schuppenblättchen; (verkohlte) Blattreste | -28,6 | 7920 | ±50 | 8600-8980 |
| 1002-1003 | SAC 05/15-9: 2-3 | UtC 14524 | c.f. <i>Pinus</i> Schuppenblättchen | -23,1 | 10180 | ±130 | (12150-12815) |
| 1014-1015 | SAC 05/15-9: 14-15 | Poz- 21521 | c.f. Pinus Rinde | -24,8 | 9500 | ±50 | 10580-11080 |
| 1107-1108 | SAC 05/15-9: 107- 108 | UtC 14525 | Betula Frucht, Poytrichum Blätter, unidentifizierte Blatt- reste | -27,5 | 10840 | ±60 | (12875-13215) |
| 1160-1163 | - | - | LST Tephra | - | - | - | 12790-12970 [°] |

^a Eine 109 cm mächtige Rutschung in einer Tiefe von 11,30 m wurde für das Komposit-Tiefenprofil nicht berücksichtigt.

^b 80 Jahre cal BP (Lüder et al. 2006); Die Unsicherheit wurde mit ± 2 Jahren angegeben.

^c 12.880 ± 40 Warvenjahre BP (Brauer et al. 1999 a)

Der Übergang von der Jüngeren Dryas zum Präboreal, der den Beginn des Holozäns markiert, wurde durch eine vorläufige Pollenanalyse von Susanne Jahns (Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege, unpubliziert) bestimmt. Er wurde für Nordostdeutschland auf 11.600 cal BP datiert (WOLTERS 2002) und befindet sich im Kompositprofil in einer Tiefe zwischen 10,57 und 10,89 m. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem entwickelten Alters-Tiefen-Modell für das Sedimentprofil des Sacrower Sees (Abb. 21).

Das Alter aller in dieser Arbeit untersuchten Proben aus dem Sacrower See bezieht sich auf kalibrierte ¹⁴C-Jahre BP (relativ zu 1950 AD).



Abb. 21

Alters-Tiefen-Modell für das Sedimentprofil (ohne Rutschungen, siehe Text) des Sacrower Sees. Die gestrichelten Linien markieren den Unsicherheitsbereich (2 σ) der ¹⁴C-Kalibrierung. Die beiden mit Sternen markierten Daten wurden nicht berücksichtigt. Der durch Pollenanalysen bestimmte Übergang Jüngere Dryas / Präboreal zeigt als unabhängige Zeitkontrolle eine gute Übereinstimmung mit dem Alters-Tiefen-Modell.

4.3 Sihailongwan Maar

4.3.1 Geographische Lage und Geologie

Das Sihailongwan Maar befindet sich im Long Gang Vulkanfeld im nordöstlichen Teil Chinas in der Provinz Jilin ($126^{\circ}36'O$, $42^{\circ}17'N$). Das hügelige Vulkanfeld erstreckt sich über 300 - 400 km in SSW-NNO Richtung und erreicht eine maximale Höhe von 1.356 m ü.NN. Die durchschnittlichen Entfernungen zum Japanischen und Gelben Meer betragen 270 km bzw. 270 - 390 km. Die Region befindet sich in Leelage der teilweise bis zu 2.500 m hohen Bergzüge an der Küste des Japanischen Meeres (PARPLIES et al. 2008). Das Sihailongwan Maar ist eines von gegenwärtig acht wassergefüllten Maaren bzw. Kratern des Long Gang Vulkanfeldes. Der Wasserspiegel des Sees liegt auf einer Höhe von 797 m ü.NN und der umgebende intakte Kraterwall ragt 10 - 117 m über den Seespiegel empor.





In der Region gibt es zwei große stratigraphische Haupteinheiten: Migmatite (Mischgneise) aus der Anshan-Gruppe des oberen Archäozoikums und die quartäre Long Gang Vulkangruppe. Die Migmatite sind Teil eines Sockels des Nordchinesischen Kratons und bilden eine Serie von nordostorientierten Synklinalen und Antiklinalen (MINGRAM et al. 2004). Diese alten Strukturen werden von den Ost-West streichenden quartären vulkanischen Ablagerungen bedeckt. Dabei handelt es sich um Alkalibasalte, die ein plateauartiges Gebiet auf einer mittleren Höhe von 600 m ü.NN formen, dem 148 Vulkankegel aufgesetzt sind.

Den geologischen Untergrund des Sihailongwan Maars bilden Trachyphonolite und olivinreiche Basalte aus dem frühen Pleistozän (CHU et al. 2005 nach LIU 1999). Der Maarkessel selbst entstand durch phreatomagmatische Eruptionen (vgl. Kap. 4.1.1). Der umgebende Tuffring wird von grobem pyroklastischem Auswurfmaterial aufgebaut. Das Alter des Maares ist nicht genau bekannt, aber es dürfte ein Alter von über 100.000 Jahren aufweisen, da die lakustrinen Sedimente an der Basis eines erbohrten Profils auf ein Alter von ca. 90.000 – 100.000 Jahren geschätzt werden (PARPLIES et al. 2008).

4.3.2 Klima und Vegetation

Das Klima des Long Gang Vulkanfeldes wird von dem Ostasiatischen Monsunsystem geprägt und zeichnet sich durch eine große saisonale Variabilität aus. Die Winter sind aufgrund der vorherrschenden nordwestlichen Windrichtungen sehr kalt und trocken, wohingegen die Sommer vom Transport feucht-warmer Luftmassen durch südöstliche Winde vom Pazifischen
Ozean charakterisiert werden. Der trocken-kalte Wintermonsun verfrachtet große Mengen äolischen Materials aus dem Innern des Eurasischen Kontinents. Dieses Material trägt zu einem beträchtlichen Teil an den Winter- und Frühjahrslagen in den Sedimenten der Maarseen im Long Gang Vulkanfeld bei. Vor allem im Frühjahr bilden südwärts verlagerte kalte Winde aus Sibirien günstige Bedingungen für die Entstehung bzw. Verstärkung von Tiefdruckgebieten, die eine Erhöhung der Windgeschwindigkeiten nach sich ziehen und zur Entstehung von Staubstürmen führen (CHU et al. 2005). Die Herkunftsregionen des äolischen Staubes liegen in den ariden und semiariden Regionen von Innerasien, z.B. den sandigen Gebieten und Wüsten des nordwestlichen Teils der Provinz Jilin und der nordöstlichen Inneren Mongolei.

Die durchschnittlichen Monatsmitteltemperaturen schwanken von -18,1 °C im Januar bis 20,7 °C im Juli. Die Niederschläge fallen hauptsächlich während des Sommermonsuns (ca. 85 %), der seinen Höhepunkt im Juli und August erreicht. Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge an der ca. 20 km entfernten nächstgelegenen meteorologischen Station Jingyu beträgt 775 mm (Untersuchungszeitraum von 1955 – 1997, SCHETTLER et al. 2006 a), die Regenfälle sind jedoch von einer sehr großen interannuellen Variabilität geprägt.

In der Provinz Jilin ist die Schwarzerde der dominierende Bodentyp. Sie ist von einem mächtigen dunklen A-Horizont gekennzeichnet und stellt einen der fruchtbarsten Böden überhaupt dar. Im flachen westlichen Bereich von Jilin wird deshalb seit langem eine intensive landwirtschaftliche Nutzung betrieben. Dies führte jedoch zu einer deutlichen Degradierung des Bodens und zu einer starken Erosion nach Regenfällen (YANG et al. 2003). Im Gegensatz dazu ist die bergige Region des Long Gang Vulkanfeldes, das sich weiter östlich in der Provinz Jilin befindet, fast vollständig von einem Laub- und Mischwald der gemäßigten Regionen bedeckt. Wichtige vorkommende Gattungen des Laubwaldbestandes sind Eiche (*Quercus*), Ulme (*Ulmus*), Birke (*Betula*), Linde (*Tilia*), Walnuss (*Juglans*), und Esche (*Fraxinus*). Die Kiefer (*Pinus*) stellt den wichtigsten Vertreter der Nadelgehölze dar. In landwirtschaftlichen Anbaugebieten werden hauptsächlich Reis, Mais und verschiedene Gemüsesorten kultiviert (STEBICH et al. 2007).

Die Kraterhänge des Maares sind ebenfalls dicht bewaldet. In dem artenreichen Bestand treten neben den bereits genannten Gattungen zusätzlich Ahorn (Acer), Pappel (Populus) und Fichte (Picea) auf. In der üppigen Krautschicht sind vor allem Gänsefußgewächse (Chenopodiaceae), Süßgräser (Gramineae) und Sauergrasgewächse (*Cyperaceae*) vorzufinden (MINGRAM et al. 2004).

4.3.3 Morphometrische und limnologische Charakterisierung des Gewässers

Der nahezu kreisrunde See befindet sich auf einer Höhe von 797 m ü.NN, hat eine maximale Wassertiefe von 50 m und nimmt eine Gesamtfläche von ca. 0,5 km² ein. Da es weder Zunoch Abflüsse gibt, ist das geschlossene Einzugsgebiet mit einer Größe von ca. 0,7 km² verhältnismäßig klein und umfasst nur die inneren Hänge des steil aufragenden umgebenden Kraterwalles (Abb. 23, Tab. 6).





Da die Hänge dicht bewaldet sind, werden Erosionsprozesse und der Oberflächenabfluss nach heftigen Regenfällen minimiert. Der See wird vom Grundwasserzustrom und von Regenfällen während des Sommermonsuns gespeist. Unter heutigen Bedingungen ist der See dimiktisch. Der Wasserkörper weist eine thermische Stratifizierung während der Phase der Sommerstagnation auf, zu dieser Zeit befindet sich die Thermokline in einer Tiefe von etwa 8 m. Während der Phase der Sommerstagnation bilden sich anoxische Bedingungen im Hypolimnion, was zum Erhalt der sedimentierten Warven führt. Die typische Abfolge dieser jährlichen Laminierungen bilden alternierende Schichten von dünnen Diatomeenlagen, klastischen Lagen und Mischlagen aus autochthonem und allochthonem Material.

Von Mitte November bis Mitte April ist die Seeoberfläche des Sihailongwan Maares vollständig eisbedeckt (CHU et al. 2005). Eine elektrische Leitfähigkeit von nur 50 μ Scm⁻¹ deutet auf einen oligotrophen Nährstoffzustand des Sees hin. Gelöster reaktiver Phosphor (SRP = soluble reactive phosphorus) stellt höchstwahrscheinlich den wachstumslimitierenden Nährstoff für photosynthetische Aktivität während der Dauer der Sommerstagnation dar. Die Wassererneuerungszeit beträgt etwa 36 Jahre (SCHETTLER et al. 2006 b).

Wichtige hydrographische und morphometrische Kenndaten des Sihailongwan Maares (nach PARPLIES et al. 2008, SCHETTLER et al. 2006 b).

| Lage Seespiegel ü.NN [m] Einzugsgebiet [km ²] Seeoberfläche [km ²] Volumen [10 ⁶ m ³] Maximale Tiefe [m] Wassererneuerungszeit [a] | 126°36'O, 42°17'N 797 0,7 0,5 9,5 50 ca. 36 |
|---|---|
| Trophiegrad | ca. 30 oligotroph |
| 1 0 | C I |

4.3.4 Lithologie und Chronologie des Sedimentprofils

Im Jahr 2001 wurden von Mitarbeitern des GeoForschungsZentrums Potsdam (GFZ) und der Chinesischen Akademie der Wissenschaften mittels eines präzisen Bohrstangen-Kolbenentkerners ("Usinger corer", Details zu technischen Spezifikationen in MINGRAM et al. 2007) mehrere Bohrkerne aus dem Sediment des Sihailongwan Maares gewonnen (Bohrlokation vgl. Abb. 23). Drei überlappende parallele Kerne konnten zu einem ca. 40 m langen, lückenlosen durchgehenden Kompositprofil zusammengefügt werden, das die Sedimentation eines Zeitraums von etwa 90.000 – 100.000 Jahren umfasst. Das Sedimentprofil ist fast durchgehend warviert, wobei die jährlichen Schichtenpaare eine alternierend organische und minerogene Zusammensetzung aufweisen (MINGRAM et al. 2004). Für die hier vorliegende Arbeit wurden Proben aus dem Tiefenbereich von ca. 300 -650 cm, der den gesamten Zeitraum des Spätglazials enthält, untersucht. Besonders in Profiltiefen zwischen 420 und 455 cm wird die Laminierung von gradierten umgelagerten Ereignislagen unterbrochen. Darüber und darunter befindet sich eine fein warvierte hochorganische Gyttja, und ab einer Tiefe von ca. 565 cm dominieren schluffige siliziklastische Warven. Ein 17 cm mächtiger Tephrahorizont ist von 363,5 – 380,4 cm Tiefe im Sediment eingebettet (Abb. 24).

Die Chronologie für den gesamten holozänen und spätglazialen Bereich des Sedimentprofils wurde durch Warvenzählungen anhand von Dünnschliffen vorgenommen. Da fehlende Warven oder solche, die nicht identifiziert werden können, zu einem fortschreitenden Zählfehler mit zunehmender Profiltiefe führten, wurden zusätzlich 40 AMS ¹⁴C-Messungen von fast ausschließlich terrestrischen pflanzlichen Makroresten vorgenommen. Die Kalibrierung der Radiokarbondatierungen erfolgte mit dem Programm CALIB 5.0.2 (REIMER et al. 2004).



Die Ursache für die im Vergleich zu den Radiokarbonaltern jüngeren Warvenalter liegt in zufällig verteilten Unsicherheiten in der Identifikation von Warven über das Gesamtprofil. Es gibt keine bestimmten Bereiche innerhalb des Profils, in denen die Warven generell schlecht erhalten sind. Daher wurde ein konstanter Faktor von 1,0622 ermittelt, mit dem eine Korrektur der Warvenalter vorgenommen wurde. Dieser Faktor beschreibt die Steigung der Regressionsgeraden im Diagramm der entsprechenden Warven- bzw. kalibrierten ¹⁴C-Alter (SCHETTLER et al. 2006 b).





Vergleich von kalibrierten ¹⁴C-Altern (Symbole) und Warvenaltern (Linie) gegenüber der Tiefe im Sedimentprofil für die oberen zehn Meter. Mit fortschreitendem Alter zeigt sich ein zunehmender Versatz der beiden Altersmodelle (nach Rohdaten von J. Mingram).

Das Alter aller in dieser Arbeit untersuchten Proben aus dem Sihailongwan Maar bezieht sich somit auf korrigierte Warvenjahre BP (relativ zu 1950 AD).

5 Ergebnisse

5.1 Das Archiv Meerfelder Maar

5.1.1 Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals

Aus dem spätglazialen Sedimentprofil des Meerfelder Maares wurden insgesamt 20 Proben aus einer Profiltiefe von 695 – 882 cm und einem entsprechenden Alter zwischen 13.455 und 11.065 Warvenjahren BP zur Separation von Diatomeenvalven in drei verschiedenen Korngrößenfraktionen ausgewählt. Die Extraktion der Valven erfolgte mittels SPLITT-Fraktionierung (vgl. Kap. 3.1.1). Für zwei Proben der Fraktion 20-80 µm (776 und 808,5 cm) und zwei Proben der Fraktion 5-10 µm (733 und 770 cm) konnte aufgrund eines sehr geringen Diatomeengehaltes keine für Messungen ausreichende Menge an Opal separiert werden. Somit wurden insgesamt 56 $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte von Diatomeenvalven ermittelt (Tab. 7). Falls ausreichend große Mengen an Opal zur Verfügung standen, wurden Mehrfachmessungen der Proben durchgeführt. Jedoch konnte bei vier Proben (je zwei aus den Fraktionen 20-80 µm bzw. 5-10 µm) nur ein Messwert erzeugt werden. Die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert der auf Mehrfachmessungen beruhenden Werte beträgt ± 0,17 ‰. Sämtliche Ergebnisse wurden mit Hilfe von zwei kalibrierten Laborstandards (Kieselgur) geeicht und gegen den internationalen Standard V-SMOW in Beziehung gesetzt.

Tab. 7

Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus Sedimenten des Meerfelder Maares. Mit Stern gekennzeichnete Proben konnten nicht vermessen werden. Nur die Fraktion 10-20 µm lieferte für alle Proben Werte, die auf Mehrfachmessungen beruhen (bei Mehrfachmessungen sind die Mittelwerte dargestellt; alle Einzelwerte siehe Anhang). Die rot markierten Werte beruhen auf Proben, aus denen keine ausreichend reine Diatomeenprobe gewonnen werden konnte. Sie werden als Ausreißer angesehen (siehe Text).

| | Alton | Tiofo im | δ ¹⁸ O _{Si} | 0 ₂ [‰] vs. V-S | MOW |
|-------------|-----------|-------------|---------------------------------|----------------------------|---------|
| Proben- | [Warven- | Sediment- | Korngi | rößenfraktione | en [µm] |
| bezeichnung | jahre BP] | profil [cm] | 20-80 | 10-20 | 5-10 |
| MFM6-234 | 13.455 | 881,5 | 31,4 | 34,7 | 34,4 |
| MFM6-241 | 13.380 | 874,5 | 30,1 | 33,4 | 33,2 |
| MFM6-247 | 13.330 | 869,5 | 32,0 | 36,5 | 35,3 |
| MFM6-259 | 13.150 | 857,5 | 32,7 | 35,9 | 36,1 |
| MFM6-261 | 13.125 | 855,5 | 30,3 | 35,1 | 34,2 |
| MFM6-290 | 12.610 | 819,5 | 33,7 | 34,1 | 35,5 |
| MFM6-293 | 12.580 | 816,5 | 34,3 | 34,0 | 34,7 |
| MFM6-301 | 12.500 | 808,5 | * | 34,6 | 35,8 |
| MFM6-305 | 12.460 | 804,5 | 35,0 | 33,6 | 35,2 |
| MFM6-325 | 12.270 | 784,5 | 35,3 | 34,1 | 35,9 |
| MFM6-332 | 12.210 | 778,0 | 23,9 | 32,4 | 33,5 |
| MFM6-334 | 12.190 | 776,0 | * | 36,5 | 29,2 |
| MFM6-340 | 12.125 | 770,0 | 30,9 | 34,9 | * |
| MFM6-370 | 11.740 | 740,0 | 29,5 | 32,6 | 32,1 |
| MFM6-377 | 11.670 | 733,0 | 21,0 | 34,3 | * |
| MFM6-390 | 11.520 | 720,0 | 35,4 | 38,2 | 35,8 |
| MFM6-394 | 11.450 | 716,0 | 31,0 | 35,9 | 35,1 |
| MFM6-401 | 11.300 | 709,0 | 35,9 | 36,7 | 37,0 |
| MFM6-407 | 11.195 | 703,0 | 35,3 | 37,4 | 37,5 |
| MFM6-415 | 11.065 | 695,0 | 31,3 | 36,2 | 35,0 |

Für die 20-80 μm-Fraktion der Proben MFM6-332 und MFM6-377 sowie die 5-10 μm-Fraktion der Probe MFM6-334 konnte trotz mehrfacher SPLITT-Fraktionierung keine ausreichend reine Diatomeenprobe gewonnen werden. Bei der Probe MFM6-334 (5-10 μm) konnten die enthaltenen Verunreinigungen als siliziklastische Minerale identifiziert werden. Eine eindeutige Bestimmung der Verunreinigungen in den Proben MFM6-332 und MFM6-377 (20-80 μm) war nicht möglich, jedoch könnte es sich dabei ebenfalls um mineralische Partikel handeln. Aufgrund der Vielfalt ihres Formenschatzes sind mineralische Partikel aber nicht immer eindeutig identifizierbar. Die Messergebnisse dieser Proben (rote Markierung in Tab. 7) sind im Vergleich zu den übrigen Werten deutlich niedriger, was auf eine Verunreinigung durch siliziklastische Minerale hinweist, da diese im Vergleich zu lakustrinen Diatomeen für gewöhnlich deutlich geringere δ¹⁸O-Werte aufweisen (z.B. GARLICK & EPSTEIN 1967). Die Probe MFM6-370 (20-80 μm) war zwar gut getrennt, jedoch war die Menge von 0,4 mg so gering, dass keine zuverlässige Messung im IRMS gewährleistet werden konnte. Auch diese Probe weist einen wesentlich geringeren δ¹⁸O-Wert als die übrigen Proben auf.

Alle in Tabelle 7 rot markierten Proben wurden aufgrund der Erklärungen für ihre deutlich abweichenden $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte als Ausreißer angesehen. Sie werden daher im Folgenden weder zur Darstellung der Ergebnisse, noch zur Interpretation des Datensatzes herangezogen.

Die maximale Variation der Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals beträgt 8,14 ‰. Die Probe MFM6-241 erreicht in der Fraktion 20-80 µm mit 30,1 ‰ vs. V-SMOW den niedrigsten, die Probe MFM6-390 in der Fraktion 10-20 µm mit 38,2 ‰ den höchsten $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Wert. Die einzelnen Korngrößenfraktionen weisen mit 5,8 ‰ (20-80 µm), 5,8 ‰ (10-20 µm) und 5,4 ‰ (5-10 µm) sehr ähnliche maximale Variationen auf, wobei der Mittelwert der Fraktion 20-80 µm mit 33,0 ‰ über zwei Promille niedriger liegt als die Mittelwerte der beiden anderen Fraktionen, die jeweils 35,1 ‰ betragen. Alle Fraktionen sind über das untersuchte Sedimentprofil von einer großen Variabilität der Einzelwerte geprägt. Die höchsten Werte werden bei allen Fraktionen im oberen Bereich des Profils zwischen 703 und 720 cm (11.195 – 11.520 Jahre BP, im Folgenden als Zahl BP abgekürzt) erreicht. Nach diesem Maximum folgt in allen Fraktionen ein abrupter und ausgeprägter Rückgang der δ^{18} O-Werte von mehreren Promille. Im weiteren Verlauf sind mit zunehmender Profiltiefe alle Fraktionen von deutlichen Schwankungen gekennzeichnet. Während die niedrigsten Absolutwerte der Fraktionen 10-20 µm und 5-10 µm im Tiefenbereich zwischen 740 und 778 cm (11.740 – 12.210 BP) zu beobachten sind, liegt das Minimum der Fraktion 20-80 μm im untersten Bereich des Profils zwischen 856 und 875 cm (13.125 – 13.380 BP; Abb. 26).





Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares in drei verschiedenen Korngrößenfraktionen. Die dargestellten Kurven der Fraktionen 20-80 μ m und 5-10 μ m enthalten weniger Datenpunkte als die Fraktion 10-20 μ m (siehe Text). Für Werte, die auf Mehrfachmessungen basieren, sind die entsprechenden Fehlerbalken dargestellt.

Der Vergleich des generellen Verlaufs der einzelnen Korngrößenfraktionen zeigt deutliche Übereinstimmungen. Hierbei ist zu beachten, dass die Kurven durch eine unterschiedliche Anzahl von Messwerten repräsentiert werden (Abb. 27 a). Stellt man die Kurven nur anhand der Werte dar, die für alle drei Fraktionen vorliegen, ist die Ähnlichkeit der Verläufe über das Tiefenprofil deutlich klarer (Abb. 27 b). Die Fraktionen 20-80 μ m und 5-10 μ m zeigen einen nahezu identischen Verlauf, der sich in der Fraktion 10-20 μ m wegen des besonders positiven δ^{18} O-Wertes der Probe MFM6-390 etwas anders darstellt.



Abb. 27 Vergleich des Verlaufs der δ^{18} O-Werte aller Fraktionen. Die Fraktionen 5-10 und 20-80 µm bestehen aus weniger Datenpunkten als die Fraktion 10-20 µm (gestrichelte Bereiche, a). Die ausschließliche Darstellung von Proben, die in allen Fraktionen verfügbar sind, zeigt eine gute Übereinstimmung der generellen Verläufe (b).

Sedimentäre Zellulose

Um zusätzliche Informationen über den Wasserhaushalt bzw. die hydrologischen Bedingungen des Meerfelder Maares zu gewinnen, sollte aus dem spätglazialen Sedimentprofil aquatische Zellulose extrahiert werden. Bei der Bildung von Zellulose kommt es zu einer konstanten Anreicherung des ¹⁸O-Isotops von 27 - 28 ‰ gegenüber dem $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwert des Seewassers. Diese Anreicherung ist unabhängig von Umweltparametern, wie der Wassertemperatur und der CO₂-Quelle oder der Art des aquatischen Organismus, der die Zellulose ausbildet (SAUER et al. 2001). Daher wird es ermöglicht, durch die Bestimmung des Sauerstoffisotopenverhältnisses von Zellulose $(\delta^{18}O_{7el})$ Quellwertveränderungen des Seewassers für die Vergangenheit zu rekonstruieren (ANDERSON et al. 2001, WOLFE et al. 2000).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt neun Proben zur Zelluloseextraktion ausgewählt. Da aus früheren Extraktionsversuchen bekannt war, dass v.a. im Spätglazial sehr wenig Zellulose im Sediment erhalten ist (H. Wissel, mündl. Mitteilung), wurden für die neun Proben je nach vorhandener Menge vier bis zehn einzelne aufeinanderfolgende Zentimeterproben zusammengeführt, um genügend Ausgangsmaterial zu erhalten. Das mittlere Alter der neun Proben betrug zwischen 13.311 und 10.926 BP und die mittlere zeitliche Auflösung der Proben zwischen 40 und 155 Jahre, in einem Fall 400 Jahre.

Trotz der sehr großen Ausgangsmengen an Sedimentmaterial von etwa 2,5 – 11,2 g und TOC-Werten zwischen 2,6 und 9,6 %, konnte für keine einzige der Proben eine für Isotopenmessungen ausreichende Menge an Zellulose (270 µg pro Messung) gewonnen werden (jeweils < 0,1 mg). Somit musste auf die zusätzliche Information der $\delta^{18}O_{Zel}$ -Werte aus den Sedimenten des Meerfelder Maares verzichtet werden.

5.2 Das Archiv Sacrower See

Für die vorliegende Arbeit wurde ein 261 cm langer Sedimentabschnitt aus dem Kompositprofil des Sacrower Sees von 1.031 – 1.292 cm Tiefe untersucht. Eine Kernhälfte der Sedimentsequenz wurde in 1 cm-Abschnitten durchgehend beprobt und die Proben anschließend gefriergetrocknet. Die mittlere zeitliche Auflösung der Proben beträgt 13,9 Jahre. Da die Proben aus den Rutschungen nicht für eine Interpretation in Frage kamen (vgl. Kap. 4.2.4), wurden entsprechend der 1 cm-Beprobung insgesamt 152 Proben für Messungen der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse von Stickstoff und organischem

Kohlenstoff bearbeitet. Zusätzlich wurden 23 Proben für die Isotopenanalytik an anorganischen autochthonen Karbonaten ausgewählt, was einer mittleren zeitlichen Auflösung von 89 Jahren für diesen Proxie entspricht.

5.2.1 Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

Die Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs (TOC = total organic carbon) sind von einer sehr großen Variabilität über das untersuchte Sedimentprofil gekennzeichnet. Sie variieren von 1,7 - 18,0 % (Gewichtsprozent, n = 152). In den oberen 30 cm des Abschnitts schwankt die TOC-Kurve um einen Wert von ca. 10 %. In einer Tiefe von 1.061 cm (11.485 BP) steigt die Kurve abrupt an und bleibt bis zu der Rutschung in einer Tiefe von 1.129 cm (12.434 BP) auf einem sehr hohen Niveau mit einem Mittelwert von 13,5 %, wobei die hohen TOC-Gehalte von einzelnen niedrigen Werten unterbrochen werden. Von 1.240 cm bis zur Basis bei 1.292 cm (12.448 – 13.173 BP) ist der Verlauf von einer sehr hohen Variabilität mit einzelnen sehr hohen und einzelnen sehr niedrigen Werten geprägt. Innerhalb dieses Bereichs (1.272 – 1.277 cm) werden die niedrigsten TOC-Werte des gesamten Untersuchungsabschnitts erreicht.

Die Elementgehalte des Stickstoffs (TN = total nitrogen) zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf über das Sedimentprofil wie die Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs. Die TN-Werte reichen von einem Minimum von 0,09 % bis zu einem Maximum von 0,91 % (Gewichtsprozent, n = 152), der Mittelwert beträgt 0,59 %. Im Vergleich zur TOC-Kurve ist der Anstieg bei 1.061 cm Tiefe (11.485 BP) nicht so ausgeprägt, und zwischen 1.061 cm und 1.129 cm (11.485 – 12.434 BP) gibt es nur wenige niedrige Werte. Direkt unterhalb der Rutschung werden sehr niedrige TN-Werte registriert, bevor es zu einem graduellen Anstieg bis zu einem Stickstoffgehalt von 0,82 % in 1.252 cm Tiefe (12.615 BP) kommt. Darunter folgt ein gradueller Abstieg bis auf das absolute Minimum von 0,09 % in 1.274 cm Tiefe (12.922 BP), bevor im untersten Abschnitt des Sedimentprofils wieder verhältnismäßig hohe Werte erreicht werden (Abb. 28).

Das berechnete TOC/TN-Verhältnis (= C/N-Verhältnis = carbon/nitrogen ratio) ist von 1.031 - 1.061 cm Tiefe (11.067 - 11485 BP) von relativ konstanten Werten um 15 charakterisiert, während von 1.062 - 1.129 cm (11.499 - 12.434 BP) konstant hohe Werte von ca. 20 erreicht werden. Unterhalb der Rutschung bis zur Basis schwankt das C/N-Verhältnis extrem stark zwischen einem Minimum von 6,1 und einem Maximum von 33,8.



Abb. 28

Elementgehalte von organischem Kohlenstoff und Stickstoff sowie das TOC/TN-Verhältnis über das untersuchte Sedimentprofil des Sacrower Sees. Der Verlauf der TOC- und der TN-Werte zeigt eine gute Übereinstimmung. An einer Rutschung von 1.130 - 1.239 cm Tiefe sind die Ordinaten unterbrochen. Unterhalb der Rutschung werden bei beiden Proxies die niedrigsten Werte erreicht. Die TOC/TN-Verhältnisse sind von 1.240 - 1.292 cm Tiefe extremen Schwankungen unterworfen.

TOC und TN weisen eine signifikante lineare Korrelation auf (r = 0,79; $R^2 = 0,63$; P < 0,0001), die eine näherungsweise Bestimmung des Gehalts an anorganischem Stickstoff von ca. 0,21 % erlaubt (Abb. 29).



Abb. 29

Streudiagramm von organischem Kohlenstoff- (TOC) und Stickstoffgehalt (TN). Die lineare Korrelation deutet auf einen konstanten Anteil an anorganischem Stickstoff über das untersuchte Sedimentprofil hin. Nach diesem Zusammenhang beträgt der Anteil des anorganischen Stickstoffs ca. 0,21 % (Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der Ordinate).

5.2.2 Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials aus dem untersuchten Sedimentprofil reichen von einem Minimum von -29,6 ‰ bis zu einem Maximum von -27,0 ‰ bei einem Mittelwert von -28,0 ‰ (n = 152). Der oberste Teil des Profils ist von einer sehr großen Variabilität gekennzeichnet. Bei einer Tiefe von 1.056 cm (11.416 BP) setzt ein rascher Anstieg der Werte um ca. 1,5 ‰ ein. Von da an bleiben die $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse bis in eine Tiefe von 1.129 cm (12.434 BP) relativ konstant bei einem Wert von etwa -27,5 ‰. Diese konstanten Werte werden von einem auffälligen negativen Peak in 1.091 cm Tiefe (11.904 BP) unterbrochen. Unterhalb der Rutschung ab 1.240 cm (12.448 BP) ist der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz durch langsam, aber im Mittel stetig fallende Werte mit einer sehr hohen Variabilität gekennzeichnet. In diesem Bereich werden zudem die mit Abstand niedrigsten Werte des gesamten untersuchten Profils verzeichnet (Abb. 30).





Stabile Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials ($\delta^{13}C_{org}$) und stabile Stickstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{15}N$) über das Sedimentprofil des Sacrower Sees. An einer Rutschung von 1.130 – 1.239 cm sind die Ordinaten unterbrochen. Die Verläufe beider Variablen zeigen Phasen hoher Variabilität und Phasen relativer Stabilität.

Die Stickstoffisotopenverhältnisse haben eine Amplitude von insgesamt 3,3 ‰ bei einem Maximum von 5,7 ‰ und einem Minimum von 2,4 ‰. Der Mittelwert beträgt 3,9 ‰ (n = 152). Von 1.031 - 1.054 cm Tiefe (11.067 – 11.388 BP) schwanken die δ^{15} N-Verhältnisse relativ stark um einen Wert von 4,2 ‰. Danach kommt es zu einem raschen Rückgang der Werte, die sich von 1.061 - 1.110 cm (11.485 – 12.169 BP) auf einem relativ stabilen Niveau von 3,4 ‰ einpendeln. Dem folgt ein Anstieg um etwa 0,5 ‰, der in eine erneut verhältnismäßig stabile Phase übergeht, die über den (ausgeklammerten) Bereich der

Rutschung hinweg bis in eine Tiefe von 1.258 cm (12.699 BP) andauert. Diesem Bereich schließt sich ein abrupter Anstieg der δ^{15} N-Werte von über 1 ‰ innerhalb weniger Zentimeter an. Von dort bis knapp oberhalb der Basis des Profils werden die höchsten Werte des Datensatzes erreicht. Sie schwanken um einen Wert von etwa 4,9 ‰. Auf den letzten Zentimetern der untersuchten Sedimentsequenz fallen die Werte extrem vom absoluten Maximum (5,7 ‰, 1.284 cm) auf das absolute Minimum (2,4 ‰, 1.292 cm) ab.

Im Gegensatz zu den Variablen TOC, TN und $\delta^{13}C_{org}$, weist der δ^{15} N-Datensatz keine plötzliche Veränderung des Signals an der Stelle der Rutschung (1.130 – 1.239 cm) auf.

5.2.3 Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse anorganischer autochthoner

<u>Karbonate</u>

Aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees wurden 23 Proben aus einer Profiltiefe von 1.033 - 1.289 cm mit einem entsprechenden Alter von 11.095 - 13.131 Jahren cal BP zur Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenanalytik autochthon ausgefällter Karbonate ausgewählt. Von allen Proben konnten Mehrfachmessungen durchgeführt werden. Dabei betrug die analytische Reproduzierbarkeit der Messwerte jeweils $< \pm 0,1$ ‰. Alle Proben wurden mit Hilfe von zwei Laborstandards (Karbonati) geeicht und gegen den internationalen Standard V-PDB in Beziehung gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt:

Tab. 8

| Sauerstoff- un | d Kohlensto | offisotopenverh | ältnisse aut | tochthoner | Karbonate | aus dem | Sedimentpr | rofil des |
|----------------|-------------|-----------------|--------------|------------|-------------|----------|---------------|-----------|
| Sacrower Sees | . Die Werte | stellen Mittelw | erte von M | ehrfachmes | ssungen dar | (Einzelv | verte siehe A | nhang). |

| | Proben- bezeichnung | Alter [Jahre cal BP] | Tiefe im Kompositprofil [cm] | δ ¹⁸ O _{carb} [‰] vs. V-PDB | δ ¹³ C _{carb} [‰] vs. V-PDB |
|---|------------------------|-------------------------|---------------------------------|--|--|
| Γ | SAC9 32-33 | 11.095 | 1.033 | -6,1 | -2,5 |
| | SAC9_36-37 | 11.151 | 1.037 | -6,1 | -2,9 |
| | SAC9_40-41 | 11.207 | 1.041 | -6,0 | -2,6 |
| | SAC9_44-45 | 11.262 | 1.045 | -6,2 | -3,0 |
| | SAC9_48-49 | 11.318 | 1.049 | -6,8 | -3,4 |
| | SAC9_53-54 | 11.388 | 1.054 | -6,9 | -2,5 |
| | SAC9_55-56 | 11.416 | 1.056 | -7,2 | -2,5 |
| | SAC9_57-58 | 11.444 | 1.058 | -7,7 | -3,0 |
| | SAC9_59-60 | 11.471 | 1.060 | -7,8 | -1,6 |
| | SAC9_61-62 | 11.499 | 1.062 | -8,7 | -3,3 |
| | SAC9_68-69 | 11.597 | 1.069 | -9,0 | -3,8 |
| | SAC9_84-85 | 11.820 | 1.085 | -10,0 | -3,5 |
| | SAC9_100-101 | 12.043 | 1.101 | -9,0 | -3,9 |
| | SAC9_116-117 | 12.266 | 1.117 | -9,4 | -3,3 |
| | SAC10_5-6 | 12.378 | 1.125 | -10,1 | -3,1 |
| | SAC11_1-2 | 12.462 | 1.241 | -9,0 | -2,3 |
| | SAC11_5-6 | 12.517 | 1.245 | -7,9 | -2,0 |
| | SAC11_9-10 | 12.573 | 1.249 | -7,1 | -1,7 |
| | SAC11_13-14 | 12.629 | 1.253 | -7,3 | -2,1 |
| | SAC11_17-18 | 12.685 | 1.257 | -6,5 | -3,0 |
| I | SAC11_25-26 | 12.796 | 1.265 | -6,5 | -3,0 |
| I | SAC11_37-38 | 12.964 | 1.277 | -6,3 | -2,2 |
| I | SAC11_49-50 | 13.131 | 1.289 | -5,8 | -2,5 |

Die Sauerstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{18}O_{carb}$) zeigen ausgeprägte Variationen von maximal 4,3 ‰. Den niedrigsten Wert erreicht die Probe SAC10_5-6 mit -10,1 ‰ vs. V-PDB, den

höchsten Wert die Probe SAC11_49-50 mit -5,8 ‰. Im oberen Bereich des Profils sind stabile Werte um -6 ‰ zu beobachten, bevor es unterhalb einer Tiefe von 1.045 cm (11.262 BP) zu einer plötzlichen und deutlichen Reduzierung um ca. 3 ‰ kommt. Darauf folgt eine Phase relativ stabiler Isotopenverhältnisse. Ab 1.241 cm Tiefe (12.462 BP) ist ein deutliches Ansteigen zu positiveren Werten zu verzeichnen, die sich auf einem ähnlichen Niveau wie im oberen Profilabschnitt einpendeln.



Abb. 31

Stabile Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse anorganischer autochthoner Karbonate aus den Sedimenten des Sacrower Sees über das untersuchte Tiefenprofil. Die Ordinaten sind an einer Rutschung von 1.130 - 1.239 cm unterbrochen. Die Fehlerbalken für Messwiederholungen wirken für die $\delta^{13}C_{carb}$ -Werte höher als für die $\delta^{18}O_{carb}$ -Werte, was durch die unterschiedliche Skalierung der Abszissen verursacht wird. Beide Variablen weisen im mittleren Abschnitt des Profils die niedrigsten Isotopenverhältnisse auf.

Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{13}C_{carb}$) haben einen sehr ähnlichen Verlauf über das Tiefenprofil, jedoch ist die Variabilität im oberen und unteren Profilabschnitt deutlich größer als bei den Sauerstoffisotopenverhältnissen. Die maximale Variation der $\delta^{13}C_{carb}$ -Werte beträgt 2,2 ‰, bei einem Minimum von -3,9 ‰ vs. V-PDB (SAC9_100-101) und einem Maximum von -1,7 ‰ (SAC11_9-10). Im oberen Bereich des Profils schwanken die Werte um -2,7 ‰. Von 1.062 – 1.125 cm Tiefe (11.499 – 12.378 BP) sind die niedrigsten $\delta^{13}C_{carb}$ -Werte des gesamten Untersuchungsabschnittes um ca. -3,6 ‰ zu beobachten. Anschließend folgt ein deutlicher Anstieg, der im Vergleich zu den $\delta^{18}O_{carb}$ -Werten etwas früher einsetzt. Die einzelnen Werte im unteren Profilbereich sind dabei sehr großen Schwankungen unterworfen. Die Probe SAC9_59-60, die an einem Übergang von relativ positiven zu relativ negativen Isotopenverhältnissen liegt, weist einen besonders hohen $\delta^{13}C_{carb}$ -Wert auf (-1,6 ‰).

5.3 Das Archiv Sihailongwan Maar

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein 303 cm langer Sedimentabschnitt aus dem Kompositprofil des Sihailongwan Maares von 331 – 650 cm Tiefe (9.516 – 16.344 BP) untersucht. Ein 17 cm mächtiger Tephrahorizont, der von 363,5 – 380,4 cm in das Tiefenprofil zwischengeschaltet ist, wurde von der Bearbeitung ausgenommen. Wie bei der Sedimentsequenz aus dem Sacrower See wurde eine Kernhälfte durchgehend in 1 cm-Schritten beprobt und die Proben anschließend bis zur weiteren Bearbeitung gefriergetrocknet. Die mittlere zeitliche Auflösung aller Proben beträgt 21 Jahre; abhängig von der Sedimentationsrate ergibt sich ein Minimum von einem Jahr und ein Maximum von 44 Jahren. Insgesamt wurden für Messungen der Elementgehalte sowie Isotopenverhältnisse von Stickstoff und organischem Kohlenstoff 308 Proben bearbeitet. Zusätzlich erfolgten Referenzmessungen von rezenten Proben aus der Umgebung des Sihailongwan Maares, die während einer Feldkampagne 2006 (J. Mingram, pers. Mitteilung) gesammelt wurden. Sie wurden ebenso wie die Sedimente auf Elementgehalte und Isotopenverhältnisse analysiert. Für die Sauerstoffisotopenanalytik an Diatomeenvalven (biogener Opal) wurden zudem 36 Proben ausgewählt und bearbeitet. Dies entspricht einer mittleren zeitlichen Auflösung von 167 Jahren für diesen Proxie.

5.3.1 Elementgehalte und Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs von rezenten Proben

Isotopenverhältnisse und Elementgehalte von rezenten Proben aus der Umgebung des Sihailongwan Maares wurden untersucht, um einen geochemischen "Fingerabdruck" von rezenten organischen Substanzen unterschiedlicher Herkunft abzuleiten. Dies sollte bei der Interpretation der Sedimentproben unterstützende Hinweise liefern.

Die analysierten Proben umfassten Böden, Uferpflanzen und terrestrische Gefäßpflanzen (Tab. 9). Boden 2 bestand fast vollständig aus hochorganischem Humus, weshalb diese Probe keine repräsentativen Werte lieferte. Die $\delta^{13}C_{org}$ -Werte aller rezenten Proben reichen von -24,2 bis -30,9 ‰ vs. V-PDB. Nadeln und Blätter von Baumarten sind durch negative Stickstoffisotopenverhältnisse gekennzeichnet, wohingegen *Polygonum* sp. den höchsten δ^{15} N-Wert von 6,9 ‰ vs. AIR aufweist. Außer Boden 1, mit einem Gehalt an organischem Kohlenstoff von nur 1,1 %, haben alle Proben einen hohen TOC-Gehalt (29,6 – 48,0 %). Die Stickstoffigehalte schwanken von 0,1 % (Boden 1) bis 2,8 % (*Phragmites communis*). Nadeln von Koniferenarten zeichnen sich durch hohe C/N-Verhältnisse bis zu 58,6 aus.

| Stabile Isotopenverhältnisse ($\delta^{13}C_{org}$ bzw. $\delta^{15}N$ in [‰]) und Elementgehalte (TOC bzw. TN in |
|--|
| [%]) von rezenten Proben aus der Ümgebung des Sihailongwan Maares. Die Proben umfassen |
| Nadeln und Blätter von Koniferen bzw. Laubbaumarten sowie Uferpflanzen und Böden. |

| Probe | $\delta^{13}C_{\text{org}}$ | $\delta^{15}N$ | TOC | TN | TOC/TN |
|-------------------------|-----------------------------|----------------|------|-----|--------|
| <i>Betula</i> sp. | -30.9 | -3.4 | 45.8 | 2.2 | 20.7 |
| Quercus sp. | -29.4 | -2.5 | 46.0 | 2.6 | 17.8 |
| Populus davidiana | -28.1 | -2.4 | 46.0 | 1.9 | 23.6 |
| Ulmus sp. | -27.8 | -3.0 | 39.5 | 2.5 | 15.6 |
| Picea sp. | -28.6 | -1.6 | 47.6 | 0.8 | 58.6 |
| Pinus sp. | -29.0 | -2.0 | 48.0 | 1.5 | 32.6 |
| <i>Equisetum</i> sp. | -27.7 | -0.7 | 36.7 | 1.0 | 35.1 |
| Phragmites communis | -29.7 | 4.9 | 43.7 | 2.8 | 15.5 |
| Polygonum sp. | -29.7 | 6.9 | 40.4 | 2.6 | 15.6 |
| Boden 1 | -24.2 | 5.2 | 1.1 | 0.1 | 11.2 |
| Boden 2 (> 630 µm) | -29.1 | 0.1 | 29.6 | 1.7 | 17.3 |
| Boden 2 (200-630 µm) | -29.4 | 0.3 | 30.9 | 1.9 | 15.8 |
| Boden 2 (< 200 µm) | -29.3 | 0.3 | 30.0 | 2.1 | 14.5 |
| Sediment (800 Jahre BP) | -28.0 | 2.8 | 7.9 | 0.7 | 11.1 |

5.3.2 Sedimentäre Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

Sedimentäre Elementgehalte des organischem Kohlenstoffs und des Stickstoffs zeigen eine große Variabilität über das untersuchte Sedimentprofil (Abb. 32). Die TOC-Werte schwanken von 2,1 % bis 11,3 % (Gewichtsprozent, n = 308). Von 650 - 570 cm Profiltiefe (16.344 – 14.415 BP) bleiben die TOC-Werte relativ konstant bei ca. 3,2 %. Ab 570 cm Tiefe steigen die Werte, bis das Maximum von 11,3 % in 490 cm Tiefe (13.379 BP) erreicht wird. Von ca. 460 – 420 cm Tiefe (12.575 – 11.628 BP) tritt ein Wechsel zu erneut sehr niedrigen Werten um ca. 4 % ein. Im oberen Profilabschnitt weist der TOC-Datensatz sehr starke, etwa hundertjährige Variationen, mit einem Mittelwert von 6,1 %, einem Minimum von 2,4 % und einem Maximum von 10,7 % auf.

Der TN-Datensatz zeigt einen fast gleichen Verlauf über das Tiefenprofil wie der TOC-Datensatz. TN-Werte variieren von einem Minimum von 0,1 % bis zu einem Maximum von 1,0 % bei einem Mittelwert von 0,6 % (Gewichtsprozent, n = 308). Die niedrigsten Werte sind unterhalb einer Profiltiefe von 570 cm (14.415 BP) zu beobachten, die höchsten Werte treten zwischen 570 – 465 cm Tiefe (14.415 – 12.734 BP) auf. Vergleichbar mit dem Verlauf der TOC-Werte sind die TN-Werte unterhalb von 570 cm (14.415 BP) sehr stabil, wohingegen sie durch eine große Variabilität im Abschnitt oberhalb von 420 cm (11.628 BP) gekennzeichnet sind.



Abb. 32

Elementgehalte von organischem Kohlenstoff (TOC) und Stickstoff (TN) sowie das TOC/TN-Verhältnis über das Sedimentprofil des Sihailongwan Maares. Der grau gekreuzte Balken stellt einen 17 cm mächtigen Tephrahorizont dar. Die TOC und TN Datensätze zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die niedrigsten Werte werden im unteren Profilabschnitt sowie zwischen 460 – 420 cm Tiefe erreicht.

Die berechneten TOC/TN-Verhältnisse (C/N) bleiben über das Tiefenprofil relativ konstant. Der Mittelwert beträgt 9,5, bei einem Minimum von 6,7 und einem Maximum von 12,3. Unterhalb von 570 cm (14.415 BP) sind die Schwankungen sehr gering, jedoch weisen die C/N-Verhältnisse zwischen 460 und 420 cm (12.575 – 11.628 BP) eine sehr große Variabilität auf. Die niedrigsten Werte des gesamten Profils werden in diesem Abschnitt verzeichnet. TOC und TN weisen eine höchst signifikante lineare Korrelation auf (r = 0,96; $R^2 = 0,92$; P < 0,0001), die eine näherungsweise Bestimmung des Gehalts an anorganischem Stickstoff von ca. 0,11 % erlaubt (Abb. 33).



Abb. 33

Streudiagramm von organischem Kohlenstoff- (TOC) und Stickstoffgehalt (TN). Die strenge lineare Korrelation deutet auf einen konstanten Anteil von anorganischem Stickstoff über das untersuchte Sedimentprofil hin. Nach diesem Zusammenhang beträgt der Anteil des anorganischen Stickstoffs ca. 0,11 % (Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der Ordinate).

5.3.3 Sedimentäre Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

Die Amplitude der Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials ($\delta^{13}C_{org}$) ist von starken Variationen geprägt, die von -35,0 ‰ bis -26,4 ‰ vs. V-PDB reichen. Der Mittelwert beträgt -30,3 ‰ (n = 308). Die höchsten Werte werden unterhalb einer Profiltiefe von 570 cm (14.415 BP) erreicht, darüber folgt ein kontinuierlicher Rückgang von etwa 5 ‰ bis zu einer Tiefe von 500 cm (13.668 BP). In dem Abschnitt von 455 – 420 cm (12.401 – 11.628 BP) weist der Datensatz eine große Variabilität auf und die $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse schwanken um einen Werte von -30,5 ‰. In ungefähr 400 cm Tiefe (ca. 11.040 BP) kommt es zu einem abrupten und deutlichen Anstieg der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte, die sich im oberen Profilbereich auf einem stabilen Niveau von ca. -29,4 ‰ einpendeln (Abb. 34).





Stabile Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials ($\delta^{13}C_{org}$) und stabile Stickstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{15}N$) über das Sedimentprofil des Sihailongwan Maares. Der grau gekreuzte Balken stellt einen 17 cm mächtigen Tephrahorizont dar. Beide Variablen zeigen große Schwankungen über das Tiefenprofil.

Die Stickstoffisotopenverhältnisse reichen von 2,0 ‰ bis 6,4 ‰ bei einem Mittelwert von 4,1 ‰ vs. AIR (n = 308). Die niedrigsten Werte sind unterhalb einer Profiltiefe von 570 cm (14.415 BP) zu beobachten. Im oberen Abschnitt des Profils ab ca. 400 cm Tiefe (ca. 11.040 BP) nehmen die δ^{15} N-Verhältnisse ähnliche Werte wie im untersten Abschnitt an. Verhältnismäßig höhere Werte werden von 570 – 400 cm (14.415 – 11.040 BP) erreicht. In diesem Bereich gibt es zwei Phasen mit deutlichen positiven Abweichungen von 550 – 500 cm (14.167 – 13.668 BP) und 417 – 402 cm Tiefe (11.532 – 11.074 BP).

5.3.4 Sedimentäre Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals

Zur Untersuchung der stabilen Sauerstoffisotopenverhältnisse von Diatomeenvalven (biogener Opal) wurden insgesamt 36 Proben aus dem untersuchten Sedimentprofil des Sihailongwan Maares ausgewählt. Diese Proben stammen aus Profiltiefen von 331 – 624 cm und weisen entsprechende Alter zwischen 9.516 und 15.525 Warvenjahren auf. Die Diatomeenvalven wurden mittels Schwerezentrifugation in der Korngröße 10–80 μ m aus den Sedimentproben extrahiert (vgl. Kap. 3.3.1). Für eine Probe (SHL2-94, 422 cm Tiefe) konnte aufgrund eines sehr geringen Diatomeengehaltes keine für Messungen ausreichende Menge an Opal separiert werden. Somit wurden insgesamt 35 $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte von Diatomeenvalven ermittelt (Tab. 10). Von allen Proben wurden mindestens zwei Messwiederholungen vorgenommen. Die durchschnittliche analytische Reproduzierbarkeit beträgt ± 0,18 ‰. Wie bei den $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten aus dem Archiv Meerfelder Maar wurden sämtliche Ergebnisse mit Hilfe von zwei kalibrierten Laborstandards (Kieselgur) geeicht und gegen den internationalen Standard V-SMOW in Beziehung gesetzt.

Für die Proben SHL2-91 und SHL3-89 konnte keine ausreichend reine Diatomeenprobe gewonnen werden (rote Markierung in Tab. 10). Bei diesen beiden Proben war der Diatomeengehalt bereits vor der Trennung extrem gering. Auch nach zweimaliger Schwerezentrifugation bestanden die "Diatomeenfraktionen" zum Großteil aus Verunreinigungen. Eine eindeutige Identifikation der Verunreinigungen konnte nicht erzielt werden, es könnte sich dabei jedoch um Phytolithe handeln. Phytolithe sind Partikel, die ebenso wie Diatomeenvalven aus biogenem Opal bestehen und vielen höheren Pflanzen als Gerüstsubstanz dienen (z.B. BREMOND et al. 2005). Aufgrund ähnlicher hydrodynamischer Eigenschaften ist es kaum möglich, Phytolithe von Diatomeen zu trennen. Die Probe SHL3-89 enthielt zudem einen relativ großen Anteil an Schwammnadeln (Abb. 35).



Abb. 35

Mikroskopische Aufnahmen der Proben SHL2-91 und SHL3-89 nach zweimaliger Schwerezentrifugation. Beide Proben weisen einen extrem hohen Gehalt an Verunreinigungen auf. In Probe SHL3-89 bestehen diese Verunreinigungen teilweise aus Schwammnadeln.

Die Messergebnisse dieser beiden Proben weichen deutlich von den Ergebnissen der benachbarten Proben ab. Die Abweichungen sind mit großer Sicherheit auf den gemeinsamen Aufschluss von Diatomeen und enthaltenen Verunreinigungen zurückzuführen. Die beiden Proben werden daher als Ausreißer angesehen und nicht weiter für die Darstellung der Ergebnisse und die Interpretation des $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatzes herangezogen.

Tab. 10

Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus Sedimenten des Sihailongwan Maares (Fraktion 10-80 μ m). Die mit Stern gekennzeichnete Probe konnte nicht vermessen werden (siehe Text). Angegebene Werte stellen Mittelwerte von Mehrfachmessungen dar (Einzelwerte siehe Anhang). Die rot markierten Werte beruhen auf Proben, aus denen keine ausreichend reine Diatomeenprobe gewonnen werden konnte. Sie werden als Ausreißer angesehen (siehe Text).

| Proben- | Alter | Tiefe im Kompositprofil | δ ¹⁸ O _{SiO2} |
|-------------|------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| bezeichnung | [Warvenjahre BP] | [cm] | [‰] vs. V-SMOW |
| SHL2-35 | 9.516 | 331 | 34,2 |
| SHL2-12 | 10.147 | 353 | 32,5 |
| SHL3-3 | 10.682 | 388 | 35,5 |
| SHL3-7 | 10.820 | 392 | 34,0 |
| SHL3-13 | 10.986 | 398 | 34,5 |
| SHL3-15 | 11.026 | 400 | 34,5 |
| SHL3-18 | 11.111 | 403 | 34,5 |
| SHL3-26 | 11.314 | 411 | 34,3 |
| SHL2-98 | 11.565 | 418 | 32,6 |
| SHL2-94 | 11.684 | 422 | * |
| SHL2-91 | 11.745 | 425 | 34,4 |
| SHL2-82 | 11.952 | 434 | 32,3 |
| SHL2-71 | 12.153 | 445 | 33,2 |
| SHL2-60 | 12.401 | 455 | 33,8 |
| SHL2-55 | 12.575 | 460 | 33,7 |
| SHL2-52 | 12.668 | 463 | 34,4 |
| SHL2-50 | 12.734 | 465 | 34,5 |
| SHL2-109 | 12.852 | 470 | 33,8 |
| SHL2-114 | 12.948 | 473 | 35,5 |
| SHL3-29 | 13.172 | 483 | 34,2 |
| SHL3-36 | 13.379 | 490 | 34,2 |
| SHL3-43 | 13.588 | 497 | 34,7 |
| SHL2-132 | 13.780 | 506 | 34,9 |
| SHL2-142 | 13.907 | 514 | 33,5 |
| SHL2-161 | 14.081 | 534 | 32,8 |
| SHL2-171 | 14.138 | 544 | 32,7 |
| SHL3-60 | 14.248 | 561 | 35,4 |
| SHL3-62 | 14.340 | 568 | 33,8 |
| SHL3-66 | 14.474 | 572 | 33,0 |
| SHL3-70 | 14.583 | 576 | 33,3 |
| SHL3-79 | 14.777 | 585 | 33,6 |
| SHL3-89 | 14.880 | 595 | 32,4 |
| SHL3-98 | 14.979 | 604 | 33,5 |
| SHL-3-101 | 15.089 | 607 | 33,3 |
| SHL-3-109 | 15.295 | 615 | 32,7 |
| SHL-3-118 | 15.525 | 624 | 32.6 |

Die Sauerstoffisotopenverhältnisse weisen über das untersuchte Profil große Schwankungen mit einer maximalen Variation der Werte von 3,2 ‰ auf (Abb. 36). Sie reichen von einem Minimum von 32,3 ‰ bis zu einem Maximum von 35,5 ‰ bei einem Mittelwert von 33,8 ‰ vs. V-SMOW. In zwei Bereichen des Profils von 624 - 568 cm Tiefe (15.525 – 14.340 BP) und 506 – 455 cm Tiefe (13.780 – 12.401 BP) ist die Variabilität der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte relativ niedrig, wohingegen die Schwankungen in den übrigen Bereichen sehr groß sind. Von 624 - 514 cm (15.525 – 13.907 BP) ist der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz durch relativ niedrige Werte um 33,0 ‰ gekennzeichnet, jedoch fällt in diesen Bereich ein einzelner sehr positiver Peak mit einem Wert von 35,4 ‰. Von 514 – 455 cm Tiefe (13.907 – 12.401 BP) werden

verhältnismäßig positive $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse verzeichnet. Darüber schließt sich eine Phase erneut niedrigerer Werte bis in 418 cm Tiefe (11.565 BP) an. Von 411 – 392 cm Tiefe (11.314 – 10.820 BP) sind die Werte konstant bei etwa 34,3 ‰, und im obersten Abschnitt schwanken sie stark von sehr niedrigen bis zu sehr hohen Werten (Abb. 36).



Abb. 36

Stabile Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus den Sedimenten des Sihailongwan Maares über das untersuchte Tiefenprofil. Die Fehlerbalken der einzelnen Messwiederholungen sind dargestellt. Der Datensatz ist durch große Schwankungen der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte gekennzeichnet. Ein Einzelwert in 561 cm Tiefe weicht im Vergleich zu den umgebenden Proben durch einen deutlich positiveren Wert ab.

6 Interpretation und Diskussion

6.1 Das Archiv Meerfelder Maar

<u>6.1.1 δ^{18} O_{SiO₂}-Verhältnisse und der regionale Wasserhaushalt</u>

Das Verhältnis der stabilen Sauerstoffisotope von Diatomeenvalven aus lakustrinen Sedimenten ($\delta^{18}O_{SiO_2}$) ist abhängig von der Wassertemperatur während der Biomineralisation des Opals sowie dem Sauerstoffisotopenverhältnis des Seewassers ($\delta^{18}O_{H_2O}$), das den Quellwert für die Isotopenfraktionierung beim Wachstum der Diatomeen vorgibt (vgl. Kap. 2.4.1). Der Quellwert des Seewassers ist seinerseits von den hydrologischen Bedingungen des Einzugsgebiets abhängig. In hydrologisch offenen Seen mit Zu- und Abflüssen, die ein großes Verhältnis von Einzugsgebiet zu Seeoberfläche aufweisen, wird das $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Verhältnis in erster Linie vom $\delta^{18}O$ -Wert der Niederschläge bestimmt. In kleinen, hydrologisch geschlossenen Seen spielt zusätzlich die Evaporation eine wichtige Rolle, sodass ihr $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Wert vom Verhältnis der Verdunstung zu den Niederschlägen (V/N-Verhältnis) abhängig ist (vgl. Kap. 2.4). Da der $\delta^{18}O_{H,O}$ -Wert für die Vergangenheit normalerweise nicht bekannt ist, über lange Zeiträume hinweg jedoch starken Schwankungen unterworfen sein kann, ist eine Interpretation sedimentärer $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte in Bezug auf Temperaturveränderungen des Wasserkörpers während der Vegetationsperiode häufig nicht möglich. Dementsprechend gibt es nur sehr wenige paläoklimatische Studien, in denen direkte Temperaturveränderungen mittels der Anwendung eines Temperaturkoeffizienten quantifiziert wurden (z.B. SHESMESH & PETEET 1998, vgl. Kap. 2.4.1). In weiteren Studien wurden sedimentäre $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte beispielsweise genutzt, um Kondensationstemperaturen der Niederschläge zu quantifizieren (RIOUAL et al. 2001), Phasen erhöhter glazialer Schmelzwassereinträge zu identifizieren (RIETTI-SHATI et al. 1998) oder Veränderungen in der Saisonalität der Niederschläge und Zuflüsse zu rekonstruieren (LENG et al. 2001, MORLEY et al. 2005).

Ein erster Ansatz, den sedimentären $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz des Meerfelder Maares zur Wassertemperaturrekonstruktion aufgrund der temperaturabhängigen Isotopenfraktionierung bei der Opalbildung heranzuziehen, muss auf der (relativ unrealistischen) Annahme eines über den Untersuchungszeitraum konstanten $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Wertes des Wasserkörpers basieren. Die Anwendung des von MOSCHEN et al. (2005) in einer Freilandstudie am Holzmaar, das in der unmittelbaren Umgebung des Meerfelder Maares liegt, ermittelten Temperaturkoeffizienten

von $\tau = -0.2 \text{ }\%/^{\circ}\text{C}$, würde für die maximalen Variationen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_{2}}$ -Werte in den einzelnen Korngrößenfraktionen von bis zu 5,8 ‰ eine Veränderung der Wassertemperatur von ca. 29 °C bedeuten. Selbst die Anwendung des nach Daten von MATHENEY & KNAUTH (1989) ermittelten, deutlich größeren Temperaturkoeffizienten von $\tau = -0.48$ ‰/°C würde noch eine Veränderung der Wassertemperatur von ca. 12 °C nach sich ziehen. Da sich diese Temperaturveränderungen immer auf einen gewichteten Mittelwert über die Dauer der Vegetationsperioden mehrerer Jahre (Produktionszeitraum von Phytoplankton gemäß der zeitlichen Auflösung der einzelnen Proben) beziehen, erscheinen diese Werte unrealistisch. Zudem weisen die Korngrößenfraktionen 10-20 µm und 5-10 µm die niedrigsten Werte innerhalb des Zeitraums auf, der der Jüngeren Dryas zuzuordnen ist (LITT & STEBICH 1999, LÜCKE & BRAUER 2004). Aufgrund des negativen Temperaturkoeffizienten würde dies auf deutlich höhere Wassertemperaturen während der Jüngeren Dryas im Vergleich zu den vorangehenden und nachfolgenden Chronozonen des Allerød bzw. des Präboreals hindeuten. Da die Jüngere Dryas allerdings eine Phase der erneuten Abkühlung darstellte, stünde eine solche Interpretation in krassem Gegensatz zu bisherigen Erkenntnissen. Somit erscheint die Annahme eines konstanten $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Wertes während des Untersuchungszeitraumes und die damit verbundene ausschließliche Abhängigkeit der sedimentären $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse von der Wassertemperatur zum Bildungszeitpunkt des biogenen Opals nicht plausibel. Daraus folgt, dass Variationen der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Werte über den Untersuchungszeitraum eine wichtige Einflussgröße darstellen.

Aus den Untersuchungen von LITT & STEBICH (1999) bzw. LÜCKE & BRAUER (2004) geht hervor, dass der Zeitraum von 13.455 - 11.065 BP in die spätglazialen Chronozonen der Älteren Dryas, des Allerød, der Jüngeren Dryas und des Präboreals (beginnendes Holozän) fällt. Eine separate Betrachtung der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse für die einzelnen Chronozonen könnte Hinweise auf einen generellen Unterschied zwischen Warm- und Kaltphasen liefern. Die Mittelwerte für die Korngrößenfraktion 10-20 µm, der einzigen Fraktion, für die von allen Proben Messwerte vorliegen, zeigen fast identische Werte von 34,0 bzw. 34,1 ‰ für die beiden Kaltphasen der Älteren Dryas bzw. der Jüngeren Dryas. Die Warmphasen weisen dagegen deutlich positivere Werte mit 35,8 ‰ für das Allerød und sogar 36,9 ‰ für das Präboreal auf. Die Fraktion 5-10 µm zeigt zwar unterschiedliche Amplituden, aber dennoch den gleichen generellen Verlauf von positiveren $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnissen während der Warmphasen. Bei der Fraktion 20-80 µm ist hingegen der Mittelwert der Jüngeren Dryas fast identisch mit dem des Präboreals und mehr als 2 ‰ positiver als der des Allerød. Allerdings ist für die letzten knapp 700 Jahre der Jüngeren Dryas nur ein Einzelwert in dieser Fraktion verfügbar (Abb. 37).



Abb. 37

Verlauf der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte aller Korngrößenfraktionen über den Untersuchungszeitraum. Die grauen Linien symbolisieren die Grenze zwischen den unterschiedlichen Chronozonen nach LITT & STEBICH (1999). Für die Fraktionen 10-20 µm und 5-10 µm sind die Mittelwerte der Warmphasen positiver als die der Kaltphasen. Während der Jüngeren Dryas gleichen sich die Werte der Fraktion 20-80 µm den Werten der anderen beiden Fraktionen an.

In Bezug auf die Hypothese, dass die Sauerstoffisotopenverhältnisse der Diatomeenvalven die Verhältnisse des Seewassers widerspiegeln, kommen verschiedene Ursachen für positivere Werte während der Warmphasen in Betracht. Zum einen könnten verstärkte Evaporationsprozesse in den Sommermonaten während der Warmphasen für eine stärkere Anreicherung des Epilimnions mit dem schwereren ¹⁸O-Isotop gesorgt haben, die sich anschließend auch in positiveren $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten der Diatomeenvalven niederschlug. Dieser Evaporationseffekt beträgt unter heutigen Bedingungen für das Epilimnion des Meerfelder Maares jedoch nur maximal 1,4 ‰ im Jahresverlauf (LÜCKE 1998). Damit könnte er allenfalls einen Teil der beobachteten Variationen der Sauerstoffisotopenverhältnisse erklären. Zudem erfolgt die Anreicherung durch Verdunstungsprozesse zeitversetzt mit der Erhöhung der sommerlichen Strahlungsintensität und der Erwärmung des Wasserkörpers und erreicht das Maximum erst im späten August bzw. September. Somit würden auch nur jene Diatomeen, die in diesem Zeitraum gebildet wurden, ein evaporationsbedingt höheres $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnis aufweisen, wohingegen Diatomeen, die im Frühjahr bzw. Frühsommer ihre Valven aufbauten, einen entsprechend niedrigeren Wert aufwiesen.

Für deutlich größere Variationen der Sauerstoffisotopenverhältnisse des Seewassers während der Warmphasen könnte das Auskondensieren des Wasserdampfes der niederschlagsbringenden Luftmassen bei höheren Temperaturen sorgen. Der Temperaturgradient für die Beziehung zwischen Lufttemperatur und δ^{18} O-Wert des Niederschlags beträgt für den geographischen Raum, in dem sich das Meerfelder Maar befindet, ca. +0,7 ‰/°C (CLARK & FRITZ 1997). Damit würde dieser positive Gradient den negativen Koeffizienten von -0,2 ‰/°C für die wassertemperaturabhängige Isotopenfraktionierung bei der Opalbildung überlagern und bei einfacher Addition zu einem kombinierten Koeffizienten von +0,5 ‰/°C führen. Wendet man diesen kombinierten Koeffizienten auf die $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Mittelwerte der Fraktion 10-20 µm für die einzelnen Chronozonen an, so bedeutete dies eine Erwärmung von 3,6 °C von der Älteren Dryas zum Allerød bzw. eine Erwärmung von 5,6 °C von der Jüngeren Dryas zum Präboreal. Im Gegensatz zur direkten Abhängigkeit von der Wassertemperatur würde die Interpretation des $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatzes in Bezug auf Variationen der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Werte ein integriertes Signal der Mitteltemperaturen der gesamten Jahre (gemäß der zeitlichen Auflösung der Proben) bedeuten, da der Quellwert des Seewassers von Niederschlägen und Evaporationsprozessen während des gesamten Jahresverlaufs abhängig ist. Dementsprechend würde es sich bei den errechneten Temperaturvariationen um gewichtete mittlere Jahrestemperaturen und nicht um Sommer- bzw. Vegetationsperiodentemperaturen handeln. In diesem Zusammenhang sind die Schwankungen von ca. 4-6 °C zwar niedriger als z.B. Studien von Eisbohrkernen in Grönland vermuten lassen (SEVERINGHAUS et al. 1998, GRACHEV & SEVERINGHAUS 2005), jedoch in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen einer Studie in Südwestdeutschland (MAYER & SCHWARK 1999).

| Warmphasen positivere Werte als in den Kaltphasen zu beobachten. | | | | | |
|--|------------|--------------|------------|--|--|
| Chronozonen |)] | | | | |
| Chronozonen | 20-80 μm | 10-20 μm | 5-10 μm | | |
| Ältere Dryas | 30,7 n=2 | 34,0 n = 2 | 33,8 n = 2 | | |
| Allerød | 31,7 n = 3 | 35,8 n = 3 | 35,2 n = 3 | | |
| Jüngere Dryas | 33,9 n = 5 | 34,1 n = 10 | 34,7 n = 7 | | |
| Prähoreal | 33.8 n = 5 | 36.9 n = 5 | 36.1 n = 5 | | |

 Tab. 11

 Mittelwerte der Sauerstoffisotopenverhältnisse der bearbeiteten Fraktionen für die verschiedenen Chronozonen nach LITT & STEBICH (1999). Generell sind in den Warmphasen positivere Werte als in den Kaltphasen zu beobachten.

Veränderungen im δ^{18} O-Wert der Niederschläge aufgrund unterschiedlicher Kondensationstemperaturen müssen nicht zwangsläufig auf über den Jahresverlauf gleichmäßig höhere bzw. niedrigere Temperaturen zurückgeführt werden. Als weitere Ursache für solch einen Effekt kommt eine veränderte Saisonalität der Niederschläge in Betracht. Wird beispielsweise ein größerer Anteil der Zuflüsse durch Schneeschmelze in den Frühjahrsmonaten verursacht, so zieht dies eine isotopische Abreicherung des Seewassers und damit auch eine Verringerung der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte nach sich.

Eine weitere Ursache für Variationen der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Werte könnte ein Wechsel in den Luftmassen sein, die die Region mit Feuchtigkeit versorgen. Jede Luftmasse hat eine "eigene" spezifische Isotopie, die vom Herkunftsort, der Zugbahn und der Menge des bereits gefallenen Niederschlags abhängig ist. Durch eine Modifikation der atmosphärischen Zirkulation wären Anzahl, Intensität und Herkunft von atlantischen Tiefdruckgebieten, die über Mitteleuropa hinwegziehen, deutlichen Änderungen unterworfen. In diesem Zusammenhang postulierten HAUG et al. (2001) eine südwärtige Migration der atlantischen ITCZ (innertropische Konvergenzzone) während der Jüngeren Dryas, die eine ebenfalls südwärtige Verschiebung des subtropisch-randtropischen Hochdruckgürtels und der außertropischen Westwinddrift nach sich zog.

Hinweise auf mögliche Ursachen der Schwankungen in den sedimentären $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnissen des Meerfelder Maares könnte der Vergleich mit weiteren Proxie-Parametern aus dem gleichen Sedimentprofil liefern. Ergebnisse von isotopischen Untersuchungen, von geochemischen Parametern sowie von Mikrofaziesanalysen des spätglazialen Sedimentprofils (LÜCKE & BRAUER 2004) standen hierfür zur Verfügung.

Ein direkter Zusammenhang zwischen den Sauerstoffisotopenwerten von Diatomeenvalven der Fraktion 10-20 µm (nur für diese Fraktion konnten von allen Proben Messwerte erzeugt werden) und den Elementgehalten von organischem Kohlenstoff und Stickstoff kann nicht nachgewiesen werden (Abb. 38 a, d). Ebenso scheinen sich Sedimentakkumulationsraten sowie Stickstoffisotopenverhältnisse unabhängig von den $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten zu verhalten (Abb. 38 b, c, e). Den einzigen graphisch offensichtlichen Zusammenhang scheint es zwischen dem $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz und den Kohlenstoffisotopenverhältnissen des organischen Materials zu geben (Abb. 38 f). Diese beiden Variablen weisen eine signifikante negative Korrelation (r = -0,72; P < 0,001; n = 20) auf.

Theoretische Überlegungen bieten eine Erklärung für den Zusammenhang zwischen $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten und $\delta^{13}C_{org}$ -Werten. Der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz stellt ein Maß für die lakustrine Primärproduktivität dar. Deutlich positivere Werte während der gesamten Jüngeren Dryas im Vergleich zum Allerød bzw. Präboreal werden von LÜCKE & BRAUER durch eine stark erhöhte Saisonalität erklärt.



Abb. 38

Sauerstoffisotopenverhältnisse der Fraktion 10-20 µm und ihre Beziehung zu (a) dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC), (b) der spezifischen Sedimentakkumulationsrate von biogenem Opal (SAR_{opal}), (c) Stickstoffisotopenverhältnissen (δ^{15} N), (d) dem Gehalt an Stickstoff, (e) der spezifischen Sedimentakkumulationsrate von minerogenem Material (SAR_{min}) und (f) Kohlenstoffisotopenverhältnissen des organischen Materials ($\delta^{13}C_{org}$). Die ausgeprägte Streuung der Daten in (a) bis (e) deutet auf ein unabhängiges Verhalten und damit unterschiedliche Steuergrößen hin. Die graphisch beste Korrelation weisen die Daten in (f) auf, was eine mögliche Abhängigkeit dieser Variablen von der gleichen Steuergröße vermuten lässt. Unter der Annahme eines linearen Trends beträgt die erklärte Varianz R² = 0,52 (Daten aus LÜCKE & BRAUER 2004).

Ihrer Annahme zufolge hätte sich durch länger andauernde und deutlich kältere Winter die Vegetationsperiode verkürzt. Gleichzeitig seien die Sommermonate noch warm genug für eine große biologische Aktivität gewesen, was in den hohen Akkumulationsraten von Diatomeen deutlich wird (Abb. 39). Durch die Konzentration einer enormen lakustrinen Produktivität bei gleich bleibendem Nährstoffangebot auf verkürzte Vegetationsperioden sei es zu einem hohen Verbrauch von gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC) gekommen. Daraus resultierte eine reduzierte Diskriminierung gegen das ¹³C-Isotop, was zu höheren $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnissen der im See produzierten organischen Substanz führte. Die Annahme einer veränderten Saisonalität und der Eintrag von (sauerstoff-)isotopisch leichtem Schnee nach der Schmelze in den Frühjahrsmonaten würde auch die niedrigen $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte während der Jüngeren Dryas erklären. Diese niedrigen Werte könnten allerdings auch das Resultat isotopisch leichterer Sommerniederschläge sein, die bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum Allerød bzw. Präboreal auskondensierten. Dies würde erklären, dass die

errechneten Temperaturunterschiede zwischen den Chronozonen verhältnismäßig klein sind, da die Abkühlung während der Sommermonate relativ gering war. Diese Überlegungen bestätigen zudem die Schlussfolgerung, dass der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz ein Signal des Quellwertes des Seewassers und nicht ein Signal der Wassertemperatur darstellt.

Zusätzliche Informationen über Variationen der Intensität oder Häufigkeit von Niederschlägen könnten etwa die Raten des Eintrags von allochthonen Mineralpartikeln in den See geben. So wurde für mittelholozäne Sedimente aus dem Holzmaar eine signifikante negative Korrelation der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse und der spezifischen Sedimentakkumulationsrate des minerogenen Materials (SAR_{min}) festgestellt, die als Niederschlagssignal interpretiert wurde. Durch eine Intensivierung winterlicher Niederschläge zwischen 5500 und 5000 BP stieg der Eintrag mineralischer Partikel in den See stark an. Die isotopisch relativ leichten Winterniederschläge sorgten gleichzeitig für eine isotopische Abreicherung der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte (eigene unveröffentlichte Diplomarbeit). Eine Korrelation dieser beiden Parameter ist jedoch für die spätglazialen Sedimente des Meerfelder Maares nicht erkennbar (Abb. 38 e). Betrachtet man den Verlauf dieser Parameter über die Zeit, so fällt auf, dass die Sedimente der letzten 650 Jahre der Jüngeren Dryas ab 12.240 BP durch einen abrupten und extrem hohen Anstieg der mineralischen Sedimentakkumulationsrate geprägt sind (Abb. 39). Der Grund für diesen Anstieg wird von LÜCKE & BRAUER (2004) in einer plötzlichen Schwellwertüberschreitung gesehen, die hauptsächlich die anorganische Sedimentation beeinflusste. Die Autoren spekulieren, dass sich der Oberflächenabfluss stark erhöht haben könnte, wodurch ein größerer Anteil klastischer Partikel in den See gelangen konnte. Als Ursache ziehen sie eine stärkere Schneeschmelze und damit höhere Winterniederschläge in Betracht, was durch das plötzliche Auftreten von klastischen Detrituslagen in den Frühjahrs-Sublaminae der Warven charakterisiert wird. Der Eintrag klastischer Partikel in den See während des Frühjahrs muss allerdings nicht auf erhöhte Winterniederschläge zurückzuführen sein. Dies erscheint unter der Annahme deutlich verringerter Wintertemperaturen und demnach einer verminderten Feuchtigkeits-Aufnahmekapazität der Luft eher unrealistisch. Daher ist denkbar, dass das winterliche Gefrieren von Böden eine wichtige Rolle spielte. Durch das oberflächliche Auftauen der Böden in den Frühjahrsmonaten konnten die oberen Schichten leicht erodiert werden und mit der Schneeschmelze und / oder Regenfällen in den See transportiert werden. Die Morphologie des Einzugsgebietes mit den steil aufragenden Kraterwänden könnte diesen Prozess noch verstärkt haben. Generell höhere Erosionsraten während der Jüngeren Dryas wurden zusätzlich durch eine lichtere Vegetation aufgrund trockenerer und kälterer klimatischer Verhältnisse hervorgerufen (LITT & STEBICH 1999).

Zudem könnten sie durch einen niedrigeren Seespiegel, der leicht erodierbare Sedimente freilegte, begünstigt worden sein (STEBICH 1999).

Das plötzliche Auftreten der Detrituslagen und das abrupte Einsetzen fünf bis sechsfach erhöhter SAR_{min}-Werte bei 12.240 BP könnte nach LÜCKE & BRAUER durch das Überschreiten eines morphologischen Grenzwertes, wodurch der Meerbach seinen Verlauf änderte, erklärt werden. Die Sauerstoffisotopenverhältnisse der Diatomeenvalven zeigen hingegen zu diesem Zeitpunkt keine deutlich niedrigeren Werte, sondern schwanken um den gleichen Mittelwert. Der Wechsel zu niedrigeren Werten findet allerdings früher, nämlich zu Beginn der Jüngeren Dryas, statt. Zudem ist bereits am Übergang vom Allerød zur Jüngeren Dryas eine nahezu Verdopplung der SAR_{min}-Werte zu beobachten (Abb. 39).



Abb. 39

Verlauf der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte der Fraktion 10-20 µm, der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte und der spezifischen Akkumulationsraten von Opal (SAR_{opal}) und minerogenem Material (SAR_{min}) über den Untersuchungszeitraum. Stark erhöhte $\delta^{13}C_{org}$ -Werte während der Jüngeren Dryas gehen mit abgereicherten $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten einher. Der SAR_{min}-Datensatz deutet auf eine Zweiteilung der Jüngeren Dryas mit einer Grenze bei 12.240 BP hin, die sich nur im allochthonen Sedimentanteil bemerkbar macht. Beginn und Ende der Jüngeren Dryas sind durch eine klare Systemantwort aller Parameter gekennzeichnet. Dies deutet auf Veränderungen der klimatischen Steuergrößen hin, wohingegen die in den SAR_{min}-Werten dokumentierte Grenze bei 12.240 BP höchstwahrscheinlich auf morphologische Prozesse im Einzugsgebiet zurückzuführen ist (Daten aus LÜCKE & BRAUER 2004).

Daher kann postuliert werden, dass das Auftreten höherer Erosionsraten und höherer allochthoner Einträge als indirekte Folge von deutlichen Veränderungen der klimatischen Verhältnisse bereits zu Beginn der Jüngeren Dryas einsetzte. Dies würde die These einer veränderten Saisonalität mit extrem kalten und relativ trockenen Wintern stützen. Die anhand der negativeren $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte während der Jüngeren Dryas errechnete und relativ geringe Temperaturabnahme war somit höchstwahrscheinlich die Folge von verringerten $\delta^{18}O$ -Werten der Sommerniederschläge. Das bedeutet, dass die Abkühlung von ca. 3,5 bis 5,5 °C zwar ein Signal der gewichteten Jahresmitteltemperaturen war, jedoch mit einer deutlichen Gewichtung auf die Sommermonate. Diese Quantifizierung ist von der Größenordnung zwar durchaus realistisch, wegen des unbekannten Zusammenwirkens mehrerer Faktoren jedoch zurückhaltend zu betrachten.

Für den ausgeprägten lithologischen Wechsel bei 12.240 BP scheint dagegen tatsächlich die Überschreitung eines morphologischen Grenzwertes die plausibelste Erklärung zu sein. Die dadurch ausgelöste Vervielfachung des minerogenen Eintrags während der Frühjahrsmonate zog demnach die Ablagerung der charakteristischen klastischen Lagen nach dem Aufbrechen der Eisbedeckung auf dem See nach sich.

Der Unterschied der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Mittelwerte der Fraktion 10-20 µm für die beiden Warmphasen des Allerød und des Präboreals beträgt ca. 1 ‰ (Tab. 11). Obwohl für das Allerød nur drei Messwerte vorliegen und der Vergleich daher schwierig ist, könnte dies darauf hindeuten, dass die abrupte Erwärmung am Übergang zum Holozän eine größere Amplitude aufwies als die abrupte Erwärmung zu Beginn des Allerød. Für einen ähnlich großen Unterschied in der Saisonalität, d.h. des relativen Anteils der Niederschläge zu bestimmten Jahreszeiten wie zwischen Warm- und Kaltphasen, gibt es keine Anhaltspunkte. Wenn die relative Verteilung der Niederschläge im Jahresverlauf von Allerød und Präboreal jedoch von der Größenordnung vergleichbar war und das Signal der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte vom Quellwert des Seewassers dominiert wird, sollten höhere Kondensationstemperaturen der Niederschläge im Präboreal die Ursache für die positiveren Isotopenwerte sein. Wendet man auf die beobachtete Isotopendifferenz von 1,1 ‰ den kombinierten Temperaturkoeffizienten von +0,5 ‰/°C an, so ergibt sich daraus eine im Vergleich zum Allerød erhöhte Jahresmitteltemperatur von ca. 2 °C für das frühe Temperaturunterschied Holozän. Dieser erscheint durchaus plausibel, zumal die Isotopendifferenz zwischen Allerød und Präboreal von ca. 1 ‰ in der gleichen Größenordnung ist wie die Differenz der Sauerstoffisotope aus dem grönländischen Eisbohrkern GRIP für diese beiden Chronozonen (Dansgaard et al. 1993).

Betrachtet man erneut die Sauerstoffisotopenverhältnisse der einzelnen Korngrößenfraktionen im Vergleich (Abb. 37, Tab. 11), so fällt auf, dass der Mittelwert der Fraktion 20-80 μ m für die Ältere Dryas und das Präboreal etwa 3 ‰ niedriger und für das Allerød sogar ca. 4 ‰ niedriger ist als der Mittelwert der beiden Fraktionen 10-20 μ m und 5-10 μ m. In der Jüngeren Dryas hingegen gleichen sich die Isotopenverhältnisse an, und die Mittelwerte befinden sich auf einem vergleichbaren Niveau. Die einzige Ausnahme stellt hierbei die Probe MFM6-340 mit einem Alter von 12.125 BP dar, die in der Fraktion 20-80 µm einen deutlich niedrigeren δ^{18} O-Wert aufweist als in der Fraktion 10-20 µm. Variationen der δ^{18} O_{H-O}-Quellwerte kommen für die große Isotopendifferenz zwischen der Fraktion 20-80 µm und den beiden anderen Fraktionen nicht in Betracht. Die Unterschiede der Sauerstoffisotopenverhältnisse des Seewassers sind im Jahresverlauf wesentlich geringer und können demnach, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich in der Differenz von 3 – 4 ‰ um ein Signal der Wassertemperaturen handelt. Wenn die einzelnen Korngrößenfraktionen von unterschiedlichen Diatomeenarten dominiert werden, ist es denkbar, dass die Blüten dieser Arten zu unterschiedlichen Zeiten innerhalb eines Jahres auftraten. Die intraannuellen Schwankungen der Wassertemperatur im Epilimnion des Meerfelder Maares sind unter heutigen Bedingungen beträchtlich. Durch die hohe Einstrahlung während der Sommermonate kommt es zu einer starken Erwärmung der oberen Schichten, in deren Folge sich eine thermische Stratifizierung des Wasserkörpers einstellt (Abb. 40).





Falls unterschiedliche Diatomeenblüten zu unterschiedlichen Zeiten während der Vegetationsperiode bei deutlich unterschiedlichen Wassertemperaturen aufgetreten sein sollten, so würden sich auch deren $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte signifikant unterscheiden. Eine Betrachtung des Jahresverlaufs der Diatomeenproduktion unter heutigen Bedingungen im benachbarten Holzmaar zeigt, dass es zwei verschiedene Hauptblüten gibt. Die eine findet während des Frühjahres im späten April bzw. Mai und die andere im September statt. Die Frühjahrsblüte wird von relativ kleinen Diatomeenarten der Gattung *Cyclotella* spec. dominiert, wohingegen die Septemberblüte v.a. aus der relativ großen Art *Fragilaria crotonensis* besteht (RAUBITSCHEK et al. 1999). Ähnliches gilt für die Sukzession von Diatomeenblüten im

Baldeggersee, Schweiz. Im Frühling und im Frühsommer gibt es zwei Blüten von kleinen und zentrischen Diatomeenarten (centrales = radialsymmetrisch), wohingegen im Spätsommer eine ausgeprägte Blüte großer pennater Diatomeenarten (pennales = bilateralsymmetrisch) auftritt (TERANES et al. 1999). Dies ist prinzipiell in guter Übereinstimmung mit visuellen Betrachtungen von Mikroskopfotos der unterschiedlichen Diatomeen-Korngrößenfraktionen, die aus dem spätglazialen Sedimentprofil des Meerfelder Maares gewonnen wurden: In der Fraktion 20-80 μ m befinden sich hauptsächlich große und pennate Arten, in den beiden kleineren Fraktionen hingegen vorwiegend kleine und zentrische Arten (Abb. 41).



Abb. 41 Mikroskor

Mikroskopfotos zweier separierter Diatomeenteilproben aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares. Die Fraktion 20-80 μ m wird von pennaten Arten dominiert, wohingegen sich in der Fraktion 5-10 μ m hauptsächlich centrische Arten befinden. Die Maßstäbe bzw. Vergrößerungen der beiden Fotos sind unterschiedlich.

Eine nahe liegende Hypothese wäre, dass analog zu den heutigen Bedingungen die pennaten Arten der Fraktion 20-80 µm einer September- bzw. Herbstblüte und die centralen Arten der Fraktionen 10-20 µm und 5-10 µm einer Frühjahrsblüte zuzuordnen sind. Im August und September werden die höchsten epilimnischen Wassertemperaturen verzeichnet, die je nach Wassertiefe 5 – 10 °C höher sind als Ende April bzw. Anfang Mai. Wendet man auf die Isotopendifferenz von 3 – 4 ‰ der Fraktion 20-80 µm den Koeffizienten von $\tau = -0,2 \%$ /°C für die wassertemperaturabhängige Isotopenfraktionierung bei der Valvenbildung an, so würde dies einen Temperaturunterschied des Wasserkörpers von 15 – 20 °C zwischen Ende April und September bedeuten. Die Anwendung des weitaus größeren Koeffizienten von $\tau = -0,48 \%$ /°C würde dagegen nur einen Temperaturunterschied von 6 – 8 °C nach sich ziehen. Da die Anwendung des erstgenannten Koeffizienten aufgrund seiner Ermittlung im rezenten System des Holzmaars sehr viel plausibler ist, erscheinen die resultierenden Temperaturunterschiede zu groß zu sein. Höchstwahrscheinlich spielen weitere Faktoren eine zusätzliche Rolle. Eine denkbare Möglichkeit wäre etwa, dass die verschiedenen Arten in unterschiedlichen Wassertiefen innerhalb der oberen sechs Meter, die die Wachstumszone der Diatomeen darstellen, gebildet wurden. Fand die Frühjahrsblüte beispielsweise in einer Tiefe von ca. fünf bis sechs Metern statt, die Herbstblüte dagegen in geringeren Tiefen um zwei Meter, könnte der dementsprechende Unterschied der Wassertemperatur 10 - 13 °C betragen. Unter Berücksichtigung des Koeffizienten von $\tau = -0.2$ ‰/°C könnte jedoch selbst in diesem extremen Szenario die große Isotopendifferenz der Fraktion 20-80 µm nicht vollständig erklärt werden. Die Überlegung des Wachstums verschiedener Arten in unterschiedlichen Tiefen ist zudem rein spekulativ und kann unter gegenwärtigem Kenntnisstand nicht nachgewiesen werden.

Die Angleichung der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte der Fraktion 20-80 µm an die anderen beiden Fraktionen im Zeitraum der Jüngeren Dryas kann schlüssig durch die veränderte Saisonalität erklärt werden. Durch die längeren und kälteren Winter kam es (wie beschrieben) zu einer Verkürzung der Vegetationsperiode. Dies bedeutete eine Konzentration hoher lakustriner Produktivität auf eine kürzere Zeitspanne. Zum einen war der Zeitraum für eine starke Erwärmung und damit einen starken Temperaturunterschied des Wasserkörpers innerhalb der Wachstumsperiode zu kurz. Zum anderen mussten verschiedene Blüten unterschiedlicher Diatomeenarten zeitlich sehr viel enger aneinander heranrücken, da die Sukzession und Produktivität verschiedener Algenarten eng an die Dauer der Wachstumsperiode gebunden ist (SMOL et al. 2005). Möglicherweise gab es während der Jüngeren Dryas sogar nur eine konzentrierte Diatomeenblüte. Wäre dies der Fall gewesen, wären die Algen bei (fast) identischen Wassertemperaturen gewachsen und würden sich demnach auch nicht in ihren $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten unterscheiden.

Der Grund für die große Isotopendifferenz der Fraktion 20-80 µm während der Chronozone der Älteren Dryas, die ebenso wie die Jüngere Dryas eine Kaltphase darstellte, kann nicht endgültig geklärt werden. Da die Abkühlung während der mit 190 Jahren viel kürzer andauernden Älteren Dryas eine deutlich kleinere Amplitude hatte (z.B. LITT & STEBICH 1999), ist es durchaus denkbar, dass intraanuelle Temperaturvariationen des Seewassers während dieser Chronozone wesentlich größer waren. Möglicherweise war die Vegetationsperiode lange genug für die Ausbildung zweier verschiedener Diatomeenblüten zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Jahresverlauf.

6.2 Das Archiv Sacrower See

<u>6.2.1 δ^{13} Corg-Verhältnisse und die Herkunft des organischen Materials im Sediment</u>

Die Herkunft von organischer Substanz (OM = organic matter) in lakustrinen Sedimenten oder die Prozesse, die bei der Bildung eine Rolle spielten, können durch Untersuchungen von werden Elementgehalten und stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnissen abgeleitet (z.B. TYSON 1995, MEYERS & TERANES 2001). Trotz frühdiagenetischer Prozesse, die organisches Material beim Absinken, Sedimentieren oder Zersetzen verändern können, bleiben C/N-Verhältnisse und die Zusammensetzung der Kohlenstoffisotope relativ unverändert im Sediment erhalten. Daher können diese Parameter nützliche Informationen liefern, um Umweltveränderungen in der Vergangenheit zu rekonstruieren (MEYERS & ISHIWATARI 1993, HODELL & SCHELSKE 1998). So wurden sie etwa als Proxie für die Paläoproduktivität von Seen genutzt (SCHELSKE & HODELL 1991, LÜCKE & BRAUER 2004). Während der Aufnahme von gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC) durch aquatische Primärproduzenten wie lakustrine Algen, findet eine Fraktionierung der Kohlenstoffisotope statt, die von spezifischen metabolischen Prozessen abhängig ist (O'LEARY 1988). Die bevorzugte Aufnahme des leichteren ¹²C-Isotops führt zu einer ¹³C-Abreicherung des organischen Materials der Algen und einer damit einhergehenden Anreicherung im verbleibenden DIC-Pool. Dieser Effekt ist bei einer thermischen Stratifizierung des Wasserkörpers und einem hohen Bedarf an DIC besonders groß. Wegen derartiger Veränderungen der isotopischen Diskriminierung beim Algenwachstum spiegeln Variationen der $\delta^{13}C_{\text{org}}$ -Werte von autochthonem OM in nährstoffreichen Seen Veränderungen der seeinternen Primärproduktion wider.

Zwischen ca. 12.450 und 11.450 BP sind die $\delta^{13}C_{org}$ -Werte deutlich höher als nach 11.450 BP. Da die Phase nach 11.500 BP dem frühen Holozän zugeordnet werden kann, sollten die Werte jedoch aufgrund deutlich besserer Wachstumsbedingungen im Vergleich zum vorangegangenen Zeitabschnitt positiver sein. Somit erscheint eine Interpretation des $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatzes des Sacrower Sees in Bezug auf Veränderungen der Paläoproduktivität nicht plausibel. In vielen Seen stammt OM von verschiedenen Quellen mit jeweils spezifischen Kohlenstoffisotopensignaturen. In solchen Fällen spiegeln Veränderungen der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte eher Veränderungen des relativen Beitrags verschiedener OM-Quellen zur Gesamtorganik im Sediment wider. Infolgedessen wurden sowohl $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse als auch C/N-Verhältnisse genutzt, um schwankende Einträge von verschiedenen OM-Quellen in lakustrine Sedimente zu identifizieren (z.B. MEYERS 1994, MAYR et al. 2005).

In der nördlichen Hemisphäre weist OM, das von Landpflanzen oder aquatischen Makrophyten stammt, normalerweise $\delta^{13}C_{org}$ -Werte auf, die positiver als -28 ‰ sind (OSMOND et al. 1981, LÜCKE et al. 2003). Terrestrische C₄-Pflanzen, die den sog. "Hatch-Slack"-Metabolismus nutzen, weisen positivere Werte von durchschnittlich -14 ‰ auf. Dagegen sind lakustrine Algen durch generell negativere Werte von unter -26 ‰, teilweise sogar bis zu -36 ‰, gekennzeichnet (MEYERS 1994, LÜCKE et al. 2003).

Aufgrund deutlich voneinander abweichender C/N-Verhältnisse kann OM, das aus autochthoner Algenproduktion stammt, sehr leicht von OM, das von terrestrischen Pflanzen stammt, unterschieden werden. Lakustrine Algen weisen gewöhnlich C/N-Verhältnisse zwischen 6 und 10 auf, wohingegen terrestrische Gefäßpflanzen Verhältnisse von über 20 erreichen (ISHIWATARI & UZAKI 1987, MEYERS 1994). Degradierte Böden können jedoch ähnlich niedrige C/N-Verhältnisse wie lakustrine Algen aufweisen (SOLLINS et al. 1984).

Mittelwerte von -28,0 ‰ für den $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz und 18,4 für die C/N-Verhältnisse weisen auf einen gemischten Beitrag zur organischen Substanz von sowohl lakustrinen als auch terrestrischen Quellen hin. Nach der im Sedimentprofil identifizierten Rutschung ab 12.434 BP bis ca. 11.450 BP betragen die Mittelwerte sogar -27,4 ‰ ($\delta^{13}C_{org}$) bzw. 19,6 (C/N). Dies legt den Schluss nahe, dass der Anteil von terrestrischem OM im Sediment während dieses Zeitabschnitts besonders groß war. Eine signifikante positive Korrelation von C/N-Verhältnissen und $\delta^{13}C_{org}$ -Werten unterstützt die Interpretation von beträchtlichen Anteilen von terrestrischem OM an der Gesamtorganik. Von 12.434 – 11.067 BP beträgt die Korrelation dieser beiden Variablen r = 0,66 (P < 0,0001; n = 99). Vor 12.434 BP zeigen die C/N-Verhältnisse ein sehr uneinheitliches Bild. Sie schwanken teilweise von Probe zu Probe extrem zwischen sehr niedrigen Werten von ca. 6 und sehr hohen Werten bis über 30. Die TOC- und TN-Datensätze, auf denen die errechneten C/N-Verhältnisse basieren, weisen für den Zeitraum von 12.434 - 13.173 BP nur einen relativ geringen Zusammenhang (r = 0,37) auf. Es gibt keine Anhaltspunkte für einen vergleichsweise erhöhten Anteil von anorganisch gebundenem Stickstoff in diesem Zeitraum, beispielsweise durch den Eintrag von allochthonen Tonmineralen. Daher könnte eine Inhomogenität der Proben verantwortlich für den relativ geringen Zusammenhang von TOC und TN sein. Vor der Messung der Elementgehalte wurden die Proben jeweils vorsichtig mit einem Spatel "homogenisiert" und nicht einzeln gemörsert oder gemahlen. Die bisherige Erfahrung im Labor zeigte, dass die Behandlung mit dem Spatel ausreichend war, um eine gute Reproduzierbarkeit der Proben zu gewährleisten. Möglicherweise gilt dies aber nicht für die Proben aus dem ältesten Bereich des Sedimentprofils aus dem Sacrower See. Vor allem in Bereichen, in denen der Gehalt an

organischem Kohlenstoff bzw. Stickstoff sehr gering ist (< 5% bzw. < 0,4 %), könnten durch Inhomogenitäten verursachte geringe Abweichungen der Messwerte solch ein Ergebnis nach sich ziehen. Da das C/N-Verhältnis als Quotient aus TOC/TN errechnet wird, können geringe Unsicherheiten im TOC- oder TN-Gehalt deutliche Änderungen im C/N-Verhältnis hervorrufen. Diese Überlegungen legen den Schluss nahe, dass die Richtigkeit der zwischen 6,1 und 33,8 ungewöhnlich stark schwankenden C/N-Verhältnisse unterhalb der Rutschung mit einem Alter von 12.434 – 13.173 BP angezweifelt werden muss. Sie werden daher im Folgenden nicht weiter für die Interpretation berücksichtigt.



Abb. 42

 $\delta^{13}C_{org}$ -Werte und ihre Beziehung zu (a) δ^{15} N-Werten, (b) dem TOC-Gehalt und (c) C/N-Verhältnissen zusammen mit δ^{15} N-Werten und ihrer Beziehung zu (d) dem TOC-Gehalt und (e) C/N-Verhältnissen sowie TOC-Werte und ihre Beziehung zu (f) C/N-Verhältnissen. C/N-Verhältnisse wurden nur für den Zeitraum von 12.434 – 11.067 BP berücksichtigt. Die ausgeprägte Streuung der Daten in (a), (b), (d) und (e) lässt keinen Zusammenhang zwischen den jeweiligen Variablen vermuten. Die C/N-Verhältnisse weisen jedoch einen statistisch signifikanten Zusammenhang mit $\delta^{13}C_{org}$ - und TOC-Werten auf, was als Hinweis auf schwankende Einträge von terrestrischem organischem Material in das Sediment interpretiert wird.

Mit einem einfachen zweidimensionalen Mischungsmodell kann versucht werden, die Größenordnung des Anteils von terrestrischem OM im Sediment näherungsweise zu quantifizieren. Dabei kann man vereinfacht für lakustrine Algen einen $\delta^{13}C_{org}$ -Wert von -30 ‰ und ein C/N-Verhältnis von 10 bzw. für terrestrisches OM einen $\delta^{13}C_{org}$ -Wert von -25 ‰ und ein C/N-Verhältnis von 25 – 30 zugrunde legen (Werte von C3-Pflanzen). In diesem vereinfachten Szenario könnten die Mittelwerte der Datensätze dieser beiden

Variablen bei einem Anteil von 60 % von lakustrinem OM und 40 % von terrestrischem OM erklärt werden. Für den Zeitraum erhöhter $\delta^{13}C_{org}$ - und C/N-Verhältnisse zwischen ca. 12.500 und 11.500 BP wäre demnach der Anteil von terrestrischem OM auf über 50 % gestiegen. Eine signifikante positive Korrelation von TOC und C/N-Verhältnis (r = 0,79; p < 0,0001; n = 99) liefert einen weiteren Hinweis für schwankende Einträge von terrestrischem OM in das Sediment (Abb. 42 f). In den jüngsten ca. 400 Jahren des untersuchten Sedimentprofils nach ca. 11.450 BP weisen sowohl der $\delta^{13}C_{org}$ - als auch der C/N-Datensatz deutlich niedrigere Werte als zuvor auf. Dies ist ein klarer Hinweis auf eine Verschiebung im Verhältnis von allochthonen und autochthonen OM-Quellen zugunsten von lakustrinem organischem Material. Nur anhand dieser beiden Parameter kann allerdings nicht entschieden werden, ob der Eintrag von terrestrischer Organik abnahm oder der Anteil von lakustriner Organik zunahm. Eine Kombination dieser Ursachen ist denkbar.

6.2.2 δ¹⁵N-Verhältnisse und der Nährstoffkreislauf

Stickstoffisotopenverhältnisse enthalten potenziell Informationen über die Nährstoffverfügbarkeit und den Trophiegrad von Seen. Unter heutigen Bedingungen werden Werte von über 8 ‰ auf eine Eutrophierung bzw. Verschmutzung des Gewässers zurückgeführt (HODELL & SCHELSKE 1998, TERANES & BERNASCONI 2000). Niedrige Werte von 1 – 2 ‰ wurden als Anzeichen für oligo- bis mesotrophe Nährstoffbedingungen interpretiert (GU et al. 1996). Da lakustrine Algen während der Photosynthese bevorzugt ¹⁴NO₃⁻ aufnehmen, könnte der δ^{15} N-Datensatz demnach als Proxie für die autochthone Primärproduktion genutzt werden. Ein Rückgang der Nitratkonzentration aufgrund zunehmender Ausbeutung des DIN-Pools resultiert in einer verringerten Diskriminierung gegen das schwerere ¹⁵N-Isotop, was ein Ansteigen der δ^{15} N-Verhältnisse der Biomasse (Phytoplankton) nach sich zieht (HOLLANDER 1989, GU et al. 1996, HODELL & SCHELSKE 1998). Dementsprechend wurde in Seen in Florida (USA) ein Wechsel in der Dominanz von Grünalgen in oligotrophen Seen über Diatomeen in mesotrophen Seen bis zu Cyanobakterien in eutrophen Seen beobachtet. Dies ging mit einem jeweiligen Anstieg der δ^{15} N-Werte des Planktons einher (GU et al. 1996). In diesem Zusammenhang deutet der Mittelwert des δ^{15} N-Datensatzes von 3,9 ‰ auf mesotrophe Nährstoffbedingungen des Gewässers hin. Bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs fallen zwei Phasen deutlich erhöhter δ^{15} N-Werte ins Auge. Von 13.100 – 12.700 BP beträgt der Mittelwert 4,8 ‰ und von 11.485 – 11.067 BP 4,1 ‰, wohingegen der Mittelwert zwischen 12.700 und 11.485 BP nur 3,6 ‰ beträgt. Diese deutlichen Unterschiede im δ^{15} N-Datensatz könnten als Schwankungen der Produktivität und der Ausbeutung des DIN-Pools
des Wasserkörpers interpretiert werden. Demnach wäre in den beiden Phasen erhöhter Werte die Diskriminierung gegen das schwerere ¹⁵N-Isotop bei der Aufnahme durch lakustrine Algen geringer gewesen. Dies wurde wahrscheinlich durch einen Anstieg in der biologischen Aktivität und der Phytoplanktonproduktion hervorgerufen. Dadurch kam es zu einer starken Verringerung des DIN-Pools und die Algen waren gezwungen, einen größeren Anteil von ¹⁵NO₃⁻ zu nutzen. Daraus resultierte entsprechend ein höherer δ^{15} N-Wert der produzierten Biomasse. Für den Zeitraum nach 11.485 BP wird diese Interpretation durch gleichzeitig niedrige $\delta^{13}C_{org}$ - und C/N-Verhältnisse gestützt. Von 13.100 – 12.700 BP kann kein vernünftiger Vergleich mit den C/N-Verhältnisse erfolgen, eine überzeugende negative Korrelation von $\delta^{13}C_{org}$ und δ^{15} N (r = -0,58; p < 0,001; n = 33) bestätigt die Interpretation jedoch auch für diesen Zeitraum. In den beiden Phasen angereicherter δ^{15} N-Werte war demnach Stickstoff ein limitierender Nährstoff. Die $\delta^{13}C_{org}$ - Verhältnisse weisen in diesen Phasen keine erhöhten Werte auf, d.h. es standen ausreichende Mengen an Kohlenstoff zur Produktion von Biomasse zur Verfügung.

<u>6.2.3 δ^{18} O_{carb}-Verhältnisse und der regionale Wasserhaushalt</u>

Sauerstoffisotopenverhältnisse sedimentärer anorganischer autochthoner Karbonate können genutzt werden, um Informationen über hydrologische Bedingungen von Seen und ihrer Einzugsgebiete in der Vergangenheit zu erhalten. Für eine einwandfreie Interpretation sollte allerdings gesichert sein, dass es keine Verunreinigung durch biogene oder allochthone Karbonate in den Proben gibt. Eine Verunreinigung durch biogene Karbonate, wie etwa Mollusken- oder Ostrakodenschalen kann ausgeschlossen werden. Die Schalen dieser Organismen sind deutlich größer als anorganische Karbonatausfällungen und werden bei dem Siebungsvorgang (80 μ m) während der Probenpräparation entfernt. Eine Verunreinigung durch detritische (allochthone) Karbonate kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Zumeist wird versucht, eine autochthone Herkunft der Karbonate anhand der Identifikation von idiomorphen Kalzitkristallen auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu begründen. Dies ist allerdings kein eindeutiger Nachweis. Zwar könnte im Geschiebemergel des Einzugsgebiets ein geringer Anteil von umgelagerten Kreiden enthalten sein, der Mikroskopbefund (Abb. 43) lässt jedoch keine Rückschlüsse auf detritische Karbonate zu.

Das $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnis anorganischer autochthoner Karbonate ist abhängig vom Ausgangsbzw. Quellwert des Seewassers sowie der Wassertemperatur zum Ausfällungszeitpunkt (vgl. Kap. 2.4.2). Um den $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensatz als Proxie für Temperaturveränderungen des Wasserkörpers zu nutzen, muss von einem über den Untersuchungszeitraum konstanten $δ^{18}O_{H_2O}$ -Wert ausgegangen werden. Die Anwendung des von CRAIG (1965) ermittelten Temperaturkoeffizienten von τ = -0,24 ‰/°C würde für die maximale Variation der $δ^{18}O_{carb}$ -Werte aus den Sedimenten des Sacrower Sees von 4,3 ‰ eine maximale Variation der epilimnischen Wassertemperatur von knapp 18 °C bedeuten. Da es sich hierbei um einen gewichteten Mittelwert zu den Ausfällungszeitpunkten mehrerer Jahre handelt, erscheinen diese Temperaturvariationen unrealistisch hoch. Zudem werden nach 11.500 BP deutlich positivere Werte erreicht als vor 11.500 BP, d.h. dass im Zeitraum des frühen Holozäns die Wassertemperatur wesentlich geringer gewesen wäre als im Zeitraum zuvor, welcher der Chronozone der Jüngeren Dryas zugeordnet werden muss. Daraus lässt sich folgern, dass der $δ^{18}O_{carb}$ -Datensatz, ähnlich wie der $δ^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz aus dem Meerfelder Maar, nicht genutzt werden kann, um Schwankungen der Wassertemperatur zu rekonstruieren. Vielmehr scheinen auch in diesem Falle die Schwankungen des Quellwertes des Seewassers so groß gewesen zu sein, dass sie die direkte Abhängigkeit von der Wassertemperatur zum Ausfällungszeitpunkt überlagern.



Abb. 43

SEM-Aufnahme ("scanning electron microscope") von Kalzitkristallen aus einer spätglazialen Sedimentprobe des Sacrower Sees. Form und Größe der Kristalle erlauben keinen eindeutigen Herkunftsnachweis (Foto: D.Enters).

In der Literatur werden sedimentäre $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensätze zumeist ebenfalls in Bezug auf Veränderungen des Quellwertes interpretiert. NOON et al. (2003) konnten auf diese Art Perioden erhöhter Schmelzwassereinträge während Phasen von Gletschervorstößen bzw. Perioden erhöhter Evaporation während Phasen von länger andauernden und trockeneren Sommern identifizieren (Signy Island, südliche Orkney-Inseln). In weiteren Studien wurden die Sauerstoffisotopenverhältnisse anorganischer autochthoner Karbonate genutzt, um Jahresmitteltemperaturen zu rekonstruieren. Dabei spiegelten die $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnisse diejenigen des Niederschlags wider, die ihrerseits eng an die jährliche Lufttemperatur gekoppelt waren (z.B. JONES et al. 2002). In einer Studie der Sedimente des Baldeggersees (Schweiz) konnte dieser Zusammenhang durch den Vergleich von $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnissen der letzten ca. 100 Jahre mit direkten meteorologischen Messdaten nachgewiesen werden. Ein gegensätzlicher Trend in den $\delta^{18}O_{carb}$ -Werten seit 1960 wird von den Autoren hingegen nicht als Ergebnis veränderter Jahresmitteltemperaturen, sondern als Ergebnis eines Trends zu einem positiveren NAO-Index (Nordatlantische Oszillation) angesehen. Dadurch wurde ein größerer Anteil isotopisch leichter Winterniederschläge in die Region transportiert (TERANES & MCKENZIE 2001).

Positivere Quellwerte des Wasserkörpers ($\delta^{18}O_{H_2O}$) des Sacrower Sees im Holozän als während der Jüngeren Dryas könnten ebenfalls durch höhere Jahresmitteltemperaturen hervorgerufen worden sein. Demnach wären die Niederschläge bei höheren Temperaturen gefallen und hätten positivere δ^{18} O-Werte besessen. In diesem Fall könnte man die beiden Temperaturkoeffizienten für den breitenabhängigen Gradienten von Kondensationstemperatur der Niederschläge und deren δ^{18} O-Wert ($\tau = +0.7 \text{ }\%/^{\circ}$ C für den geographischen Raum des Sacrower Sees) und für die Abhängigkeit von der Wassertemperatur bei der Isotopenfraktionierung während des Ausfällungszeitpunktes der Karbonate ($\tau = -0.24 \text{ }\%/^{\circ}\text{C}$) kombinieren (vgl. Kap. 2.4.2). Der resultierende Koeffizient beträgt in diesem Falle $\tau = +0,46$ ‰/°C. Wendet man diesen kombinierten Koeffizienten auf die maximale Variation der $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnisse aus dem Sacrower See an, so ergibt sich eine Schwankung der gewichteten Jahresmitteltemperatur von ca. 9,3 °C. In ihrer Studie von Sedimenten zweier Seen in Alaska wendeten ANDERSON et al. (2001) ebenfalls solch einen kombinierten Temperaturkoeffizienten an. Dies führte zu einer Temperaturvariation von ca. 17 °C für die letzten 6900 Jahre. Da die klimatische Variabilität in diesem Zeitraum deutlich geringer war als beispielsweise im Spätglazial, ist diese hohe Temperaturamplitude unrealistisch. Die Autoren machen daher zusätzliche Evaporationseffekte für die große Isotopendifferenz innerhalb ihres Untersuchungszeitraums verantwortlich.

Eine Schwankung der Jahresmitteltemperatur von maximal 9,3 °C in einem Zeitraum, der sowohl Warm- als auch Kaltphasen des Spätglazials umfasst, scheint dagegen durchaus vorstellbar. Da die errechnete Schwankung nur auf den Extremwerten beruht, dürfte sie unter Berücksichtigung von Mittelwerten für einzelne Chronozonen geringer ausfallen.

Allerdings lässt es der Vergleich mit dem Meerfelder Maar durchaus denkbar erscheinen, dass eine veränderte Saisonalität der Niederschläge die Hauptursache für negativere $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnisse während der Jüngeren Dryas war. Im Gegensatz zu den $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten aus dem Meerfelder Maar könnte zudem eine erhöhte Evaporation während der Warmzeiten einen Teil zu der größeren Karbonatisotopendifferenz beigetragen haben. Karbonate fallen normalerweise während der Sommermonate als Reaktion auf einen abgenommenen CO₂-Gehalt im Wasserkörper aus (vgl. Kap. 2.4.2). Evaporationsbedingte Anreicherungen im δ^{18} O-Wert des Wasserkörpers während der Sommermonate sind in Warmphasen höher als in Kaltzeiten, wodurch die Isotopendifferenz zusätzlich verstärkt worden sein könnte.

In Bezug auf Rekonstruktionen von hydrologischen Bedingungen werden zumeist nur die Sauerstoffisotopenverhältnisse autochthoner Karbonate genutzt, nicht jedoch die Kohlenstoffisotope. Allerdings konnte für Seen, die hydrologisch geschlossen sind, eine hohe Kovarianz der $\delta^{18}O_{carb}$ - und $\delta^{13}C_{carb}$ -Verhältnisse festgestellt werden, wohingegen dies bei hydrologisch offenen Seesystemen nicht der Fall war (TALBOT 1990). In diesem Zusammenhang deutet das Fehlen einer signifikanten positiven Korrelation zwischen diesen Variablen (r = 0,41; p > 0,05; n = 23) darauf hin, dass der Sacrower See während des Spätglazials ein eher offenes hydrologisches System darstellte. Daraus lässt sich schließen, dass die Evaporation während der Sommermonate keinen entscheidenden Einfluss auf das Sauerstoffisotopenverhältnis des Seewassers hatte. Dementsprechend waren Veränderungen im δ^{18} O-Wert der Niederschläge die maßgebliche Ursache für Variationen der δ^{18} O-Werte des Wasserkörpers.

Das Kohlenstoffisotopenverhältnis autochthoner Karbonate ist direkt vom Quellwert des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) abhängig. Interpretationen von $\delta^{13}C_{carb}$ -Verhältnissen in Bezug auf Variationen im Quellwert des DIC sind allerdings sehr schwierig. Das $\delta^{13}C$ -Verhältnis des DIC ist von sämtlichen kohlenstoffhaltigen Einträgen inklusive der Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre sowie von sekundären Prozessen wie der autochthonen Primärproduktivität und Respiration abhängig. Da die Ausfällung der Kohlenstoffisotope bei der Bildung von Karbonaten in der Wassersäule häufig nicht im Austauschgleichgewicht stattfindet, wird eine eindeutige Interpretation sedimentärer $\delta^{13}C_{carb}$ -Werte zusätzlich erschwert. Dies gilt auch für die sommerliche Karbonatausfällung im Sacrower See unter rezenten Bedingungen (BLUSZCZ et al., Publikation in Begutachtung). Das Hauptaugenmerk bei der Interpretation der Isotopenverhältnisse der anorganischen autochthonen Karbonate lag im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit auf der Rekonstruktion von hydrologischen Bedingungen anhand der Sauerstoffisotope. Ebenso wie in den meisten publizierten Studien, die sich mit Isotopenverhältnissen von Karbonaten beschäftigen, wird daher auf eine genauere Auswertung der Kohlenstoffisotope verzichtet.

6.2.4 Die Klima- und Umweltentwicklung

Eine genaue Betrachtung der Variationen der einzelnen Proxie-Parameter lässt auf eine Umweltentwicklung in verschiedenen Phasen während des Untersuchungszeitraums von 13.200 – 11.000 BP schließen. Korrelationsmuster und Synchronizitäten der Variablen lassen drei zeitliche Hauptgrenzen zwischen diesen Phasen vermuten. Die erste bei ca. 12.650 BP, die zweite bei ca. 12.450 BP und die dritte bei ca. 11.500 BP (Abb. 45). Um eine quantitative Definition der zeitlichen Einordnung der unterschiedlichen Klima- und Umweltphasen vorzunehmen, wurde eine stratigraphie-bezogene Cluster-Analyse (GRIMM 1987) auf der Basis der geochemischen (TOC, TN, C/N) und isotopischen ($\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$) Parameter durchgeführt. Da die Isotopenanalysen der Karbonate eine wesentlich geringere zeitliche Auflösung haben, konnten sie nicht für diese statistische Methode berücksichtigt werden. Das Ergebnis bestätigt die Grenzen bei 12.441 bzw. 11.492 BP, wohingegen die Grenze bei 12.706 BP ein etwas höheres Alter als erwartet aufweist. Zusätzlich lässt die Cluster-Analyse auf eine weitere stratigraphische Grenze bei 12.943 BP schließen (Abb. 44). Die errechneten Grenzen bei 12.943 bzw. 12.706 BP werden offensichtlich jeweils von einem nur sehr kurzfristigen Steilabfall zu negativeren Werten im TOC-Gehalt und C/N-Verhältnis hervorgerufen, wohingegen die anderen Proxie-Parameter keine Signalveränderung zu diesen Zeitpunkten erkennen lassen. Das C/N-Verhältnis ist aufgrund der stark schwankenden Werte zwischen 13.173 und 12.448 BP, die vermutlich in Inhomogenitäten der Proben bei der Stickstoffmessung begründet sind, als unzuverlässig anzusehen. Die TOC-Gehalte sind nur relative Angaben und können trotz konstanter Akkumulation von organischem Material durch wechselnde anorganische Einträge Schwankungen unterworfen sein.



Abb. 44

Ergebnis einer stratigraphie-bezogenen Cluster-Analyse (CONISS, GRIMM 1987) anhand geochemischer (TOC, TN, C/N) und isotopischer ($\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$) Proxie-Parameter. Alle Datenwerte wurden vor der statistisch Analyse normalisiert. Die Grenzen zwischen Phasen unterschiedlicher stratigraphischer Einheiten sind durch rote Linien dargestellt. Das Ergebnis dieser statistischen Analyse wird im Text ausführlich diskutiert.

In diesem Falle ist davon auszugehen, dass die kurzfristigen deutlichen Rückgänge des TOC-Gehalts, die zu der statistischen Definition der Grenzen bei 12.943 bzw. 12.706 BP führte, auf einen Verdünnungseffekt durch zusätzlichen anorganischen Eintrag zurückzuführen sind und nicht auf generell veränderte Ablagerungsmechanismen oder klimatische Bedingungen. Ein längerfristiger, kontinuierlicher Rückgang der TOC-Werte findet dagegen ab 12.650 BP statt. Zu diesem Zeitpunkt gibt es auch eine deutliche Signaländerung der Karbonatisotope und der $δ^{15}$ N-Datensatz erreicht nach einem graduellen Rückgang über ca. 250 Jahre stabile Werte. Aus diesem Grund wird eine Grenze bei 12.650 BP gesetzt. Die deutlich in Erscheinung tretende Grenze bei 12.441 BP befindet sich stratigraphisch direkt in dem Bereich, der als seeinterne Rutschung identifiziert werden konnte. Der $δ^{13}C_{org}$ -Datensatz zeigt einen ausgeprägten Sprung an dieser Stelle. Er weist unterhalb der Rutschung ein Niveau von ca. -28,8 ‰ und oberhalb der Rutschung ein stabiles Niveau von ca. -27,4 ‰ auf. Alle weiteren Parameter (ausgenommen das C/N-Verhältnis) zeigen in diesem Bereich keine eindeutige Signaländerung. Insofern ist die Grenze bei 12.441 BP zwar eindeutig als eine stratigraphische Grenze anzusehen, ihr liegt aber höchstwahrscheinlich kein Klimasignal zugrunde, sondern sie ist das Ergebnis dieser Ereignissedimentation. Die Grenze bei 11.492 BP ist hingegen durch klare Signaländerungen aller Proxie-Parameter gekennzeichnet. Die einzige Ausnahme stellt wiederum der $δ^{13}C_{org}$ -Datensatz dar, der erst etwa 50 Jahre später einen plötzlichen deutlichen Rückgang der Werte aufweist.

Die Einordnung des Untersuchungszeitraumes in drei verschiedene Phasen der Klima- und Umweltentwicklung mit zwei deutlichen Grenzen bei 12.650 und 11.492 BP wird v.a. im $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensatz deutlich. Dieser Parameter weist deutliche Signaländerungen an den jeweiligen Grenzen auf. Nach Übergangsphasen von ca. 200 – 250 Jahren werden auffallend stabile Werte erreicht. Das $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnis wird in erster Linie durch die Niederschläge im Einzugsgebiet geprägt. Damit reagiert der Proxie direkt auf Veränderungen dieser klimatischen Steuergröße. Die anderen Parameter werden dagegen zusätzlich durch seeinterne sowie morphologische Prozesse, z.B. Erosion im Einzugsgebiet beeinflusst.

Die Angabe von jahrgenauen Daten für die Grenzen basiert auf dem Ergebnis einer statistischen Berechnung und impliziert eine Genauigkeit, die nicht durch die Datierung des Sediment-Bohrkerns gegeben ist. Deshalb werden die Daten dieser Grenzen in der folgenden Diskussion gerundet angegeben.

Der Zeitabschnitt vor 12.650 Jahren BP

Die höchsten δ^{15} N-Werte und niedrigsten $\delta^{13}C_{org}$ -Werte des gesamten Untersuchungszeitraumes deuten auf eine hohe lakustrine Primärproduktivität hin, die zu einer starken Ausbeutung des DIN-Pools aufgrund großer Wachstumsraten von autochthonen Primärproduzenten und zu einer relativen Dominanz des organischen Materials aus lakustriner Produktion im Verhältnis zu anderen Quellen führte. Schwankungen von ca. 1 ‰ im $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz lassen auf wechselnde Verhältnisse von unterschiedlichen Quellen des organischen Materials schließen. Stabile $\delta^{18}O_{carb}$ -Werte geben einen Hinweis auf unveränderte Kondensationstemperaturen der Niederschläge bzw. auf eine unveränderte Verteilung der Jahresniederschläge in diesem Zeitabschnitt. Sehr niedrige TOC-Werte von < 3 % bei 13.089 und zwischen 12.936 und 12.838 BP können als Verdünnungseffekt durch den Eintrag von anorganischem Material in das Sediment interpretiert werden. Klammert man diese niedrigen Werte aus, zeigt der TOC-Mittelwert von 9,1 % einen relativ hohen Anteil organischen Materials an, der auf gute Wachstumsbedingungen für Organismen im und um den See hindeutet.

Die allgemein günstigen Wachstumsbedingungen mit einer relativ hohen lakustrinen Primärproduktivität in Kombination mit der "positiven" $\delta^{18}O_{carb}$ -Signatur lassen auf relativ hohe Temperaturen einer spätglazialen Warmphase schließen. Die zeitliche Einordnung mit dem Ende bei 12.650 BP lassen diesen Zeitabschnitt der Chronozone des Allerød zuordnen.



Abb. 45

Einteilung der spätglazialen Klima- und Umweltentwicklung in verschiedene Phasen anhand des Verlaufs von geochemischen und isotopischen Proxie-Parametern aus den Sedimenten des Sacrower Sees. Unzuverlässige C/N-Verhältnisse unterhalb der Rutschung (siehe Text) sind als gepunktete Linie dargestellt. Schwarz bzw. grau gestrichelte Linien markieren die Übergänge zwischen verschiedenen stratigraphischen Einheiten. Der Untersuchungszeitraum kann in drei verschiedene Phasen der Klimaentwicklung eingeteilt werden: Vor 12.650 BP, 12.650 – 11.500 BP und nach 11.500 BP.

Der Zeitabschnitt von 12.650 – 11.500 Jahren BP

Deutlich niedrigere δ^{15} N-Werte von ca. 3,6 ‰ deuten auf eine verringerte Ausbeutung des DIN Pools aufgrund einer gestiegenen Diskriminierung gegen das schwerere ¹⁵N-Isotop hin. Dies wird als Hinweis auf eine geringere lakustrine Primärproduktivität interpretiert. Gleichzeitig weist der δ^{15} N-Datensatz kaum Schwankungen auf, was auf konstante Wachstumsraten der Algenvergesellschaftungen sowie eine unveränderte Fraktionierung bei der Aufnahme von anorganischen Stickstoffquellen schließen lässt. Zudem zeigt er ein ebenso konstantes Verhältnis des Eintrags verschiedener allochthoner Stickstoffquellen an. In den ersten ca. 200 Jahren dieses Abschnitts ist ein deutlicher Rückgang der TOC-Werte zu verzeichnen. Als Grund kommt entweder eine allgemein verringerte biologische Aktivität und Produktion oder ein gestiegener Eintrag von anorganischem Material in Frage. Zunächst mit dem Allerød vergleichbare $\delta^{13}C_{org}$ -Werte deuten jedoch auf ein unverändertes Verhältnis von autochthonen und allochthonen Quellen des organischen Materials und eine konstante Kohlenstoffisotopenfraktionierung durch lakustrine Algen hin. Der $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensatz zeigt einen Rückgang der Werte von -6,5 ‰ auf ca. -9,5 ‰. Da das Sauerstoffisotopenverhältnis der Karbonate ein Signal der Niederschläge darstellt, kann der Versuch unternommen werden, durch Anwendung eines kombinierten Temperaturkoeffizienten die Veränderung der Jahresmitteltemperatur zu quantifizieren ($\tau = +0,46 \text{ }\%/^{\circ}\text{C}$, vgl. Kap. 6.2.3). Diesbezüglich würde der Rückgang um 3 ‰ eine Verringerung der gewichteten Jahresmitteltemperatur von ca. 6,5 °C bedeuten.

Nach der Ablagerung der 109 cm mächtigen Rutschung bei 12.441 BP weisen die C/N-, $\delta^{13}C_{org}$ -Datensätze TOCund die jeweils positivsten Werte des gesamten Untersuchungszeitraums auf. Dabei sind die Schwankungen dieser Variablen sehr gering, nur der TOC-Datensatz zeigt eine dekadische bis hundertjährige Variabilität. Die Mittelwerte betragen 19,8 für das C/N-Verhältnis, 12,6 % für den TOC-Gehalt und -27,6 ‰ für das δ^{13} Corg-Verhältnis. Die TOC- und C/N-Datensätze weisen eine hohe positive Korrelation auf (r = 0.73; p < 0.0001; n = 68). Die gleichzeitig hohen Werte beider Variablen lassen auf einen hohen Anteil von terrestrischem organischem Material im Verhältnis zum gesamten organischen Material schließen. Niedrigere TOC-Werte können demnach mit einem verminderten Eintrag von terrestrischem organischem Material in Verbindung gebracht werden. Besonders negative Peaks im TOC-Gehalt bei 12.266, 12.197, 12.141, 12.071 und 11.904 BP sind jedoch höchstwahrscheinlich auf einen Verdünnungseffekt durch den Eintrag anorganischen Materials in das Sediment zurückzuführen, da sie mit einer Ausnahme nicht mit negativen Peaks im $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnis einhergehen. Eine über den gesamten Zeitabschnitt signifikante positive Korrelation von TOC- und $\delta^{13}C_{org}$ -Werten (r = 0,68; p < 0,0001; n = 83) ist eine zusätzliche Bestätigung für die Interpretation eines hohen Eintrags von terrestrischem organischem Material. Dadurch kommen hohe TOC-Werte trotz geringer lakustriner Produktivität zustande, und gleichzeitig wird die $\delta^{13}C_{org}$ -Signatur in Richtung eines positiveren "terrestrischen" Signals verschoben.

Der hohe allochthone Anteil im Sediment wurde höchstwahrscheinlich durch gestiegene Erosionsraten hervorgerufen. Als Ergebnis kühlerer klimatischer Bedingungen gab es eine Auflichtung der Vegetation, wie sie für die Jüngere Dryas von LITT & STEBICH (1999) anhand von Sedimentuntersuchungen des Meerfelder Maares beschrieben wurde. Sie stellten einen Rückgang der gesamten Pollenkonzentration, einen Rückgang der Baum- und Gehölzarten und einen Anstieg von Gräsern und Kräutern fest. In diesem Zusammenhang ist auch die veränderte Saisonalität mit deutlich länger andauernden und härteren Wintern, wie sie von LÜCKE & BRAUER (2004) vorgeschlagen wurde, zu berücksichtigen. Lange Frostperioden verhinderten eine weitere Ausbreitung von Bäumen (insbesondere Laubbäumen) und führten einer lichten Vegetation, die vermutlich Ähnlichkeiten mit einer heutigen zu Tundrenvegetation aufwies. Die lichtere Pflanzenbedeckung begünstigte die Erosion. Die starke erosive Tätigkeit könnte durch gefrorene Böden während der Wintermonate zusätzlich verstärkt worden sein. Durch das Auftauen oberer Bodenschichten und die Wassersättigung aufgrund der Schneeschmelze während der Sommermonate könnten Regenereignisse leicht zu dem Abtrag dieser Schichten geführt haben. Damit könnte auch der sehr große Anteil von terrestrischer Organik im Sediment erklärt werden. Ein hoher Eintrag von isotopisch leichtem Wasser durch das Tauen der Schneedecke und generell niedrigere δ^{18} O-Werte der Niederschläge waren vermutlich die Hauptursachen für die deutlich erniedrigten Sauerstoffisotopenverhältnisse des Seewassers, die sich in den $\delta^{18}O_{carb}$ -Werten widerspiegeln. Ein niedrigerer Seespiegel könnte ein weiterer Grund für den hohen Eintrag in das Sediment gewesen sein. Dadurch wären leicht erodierbare, unkonsolidierte Seeablagerungen freigelegt worden, die etwa durch Regenfälle leicht umgelagert worden sein könnten. Ein niedrigerer Seespiegel während dieses Zeitraums kann ebenfalls für das Meerfelder Maar angenommen werden (vgl. Kap. 6.1.1). Die im Sedimentprofil identifizierte Rutschung, die hauptsächlich aus umgelagerten Seeablagerungen besteht, könnte demnach mit einem gefallenen Seespiegel in Verbindung stehen. Durch gravitative Prozesse wie eine Hangrutschung oder starke Regenfälle könnten die Ablagerungen auf dem freigelegten Seeboden leicht bis zur tiefsten Stelle des Sees (Bohrlokation) transportiert worden sein. In diesem Zusammenhang fällt auch der abrupte Anstieg der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte (> 1 ‰) nach der Rutschung ins Auge. Die genaue Ursache kann nicht eindeutig geklärt werden, aber man könnte einen hohen Beitrag von aquatischen Makrophyten postulieren. Viele Arten von Makrophyten sind in der Lage, statt CO₂ Bikarbonat zu assimilieren und weisen daher deutlich positivere Werte als lakustrine Algen auf (bis -11 ‰, z.B. LENG et al. 2006 und Abb. 3).

Die konstanten Werte aller Proxie-Parameter nach der Rutschung bei 12.441 BP lassen auf stabile Klima- und Umweltbedingungen bis zum Ende dieses Zeitabschnitts schließen. Dementsprechend scheint es etwa 200 Jahre gedauert zu haben, bis sich als Folge der verschlechterten Umweltbedingungen ein neues Gleichgewicht von klimatischen Steuergrößen und seeinternen Prozessen eingestellt hatte. Die Variationen der Parameter und die zeitliche Einordnung dieses Zeitabschnitts lassen ihn eindeutig der Chronozone der Jüngeren Dryas zuordnen.

Der Zeitabschnitt nach 11.500 Jahren BP

Der Beginn dieses Abschnitts ist von einem plötzlichen Rückgang in den TOC-, TN- und C/N-Datensätzen gekennzeichnet, wohingegen die δ^{15} N- bzw. $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensätze einen plötzlichen Anstieg zu positiveren Werten aufweisen. Reduzierte TOC- und C/N-Werte deuten auf einen geringeren Eintrag von terrestrischem organischem Material zugunsten einer relativ vergrößerten Dominanz von organischem Material aus autochthoner Produktion hin. Der $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensatz steigt von ca. -9 ‰, bis konstante Werte von ca. -6 ‰ bei 11.262 BP erreicht werden. Damit ist die Differenz vergleichbar mit der zwischen Allerød und Jüngerer Dryas, d.h. die Anwendung des kombinierten Temperaturkoeffizienten ($\tau = +0.46 \%$ /°C) würde eine Erwärmung von ca. 6,5 °C auf ein Niveau, das mit dem während des Allerød vergleichbar ist, bedeuten. Diese Quantifizierung ist jedoch zurückhaltend zu betrachten. Zusätzliche Faktoren, wie etwa eine Veränderung in den niederschlagsbringenden Luftmassen, könnten ebenfalls zur Veränderung des $\delta^{18}O_{H,O}$ -Quellwertes beigetragen haben.

Die Verringerung des allochthonen Sedimentanteils ist auf eine verminderte Erosion im Einzugsgebiet zurückzuführen. Dies wurde wahrscheinlich durch eine dichter werdende Pflanzendecke und dem Wandel von einer eher offenen Graslandschaft zu einem Waldbestand verursacht, was in vielen Studien von Pollenvergesellschaftungen aus Seesedimenten für diesen Zeitraum dokumentiert werden konnte (z.B. STEBICH 1999, AMMANN et al. 2000, JONES et al. 2002).

Positivere δ^{15} N-Werte im Vergleich zur Jüngeren Dryas werden (vergleichbar zum Allerød) als Anzeichen für eine reduzierte Diskriminierung gegen das ¹⁵N-Isotop aufgrund einer erhöhten Ausbeutung des DIN-Pools bei der Bildung von lakustriner Biomasse angesehen. Die gleichzeitige Erhöhung der lakustrinen Produktivität und Verringerung des Eintrags von terrestrischem organischem Material ist verantwortlich für die im Vergleich zur Jüngeren Dryas niedrigeren $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse. Auffällig ist dabei, dass die $\delta^{13}C_{org}$ -Werte den plötzlichen Rückgang erst nach 11.444 BP zeigen und damit ca. 50 Jahre später als die anderen Proxie-Parameter auf veränderte Umweltbedingungen reagieren. Über den Grund dieser Zeitverzögerung kann nur spekuliert werden. Möglicherweise war der rasche Anstieg der Primärproduktion, der sich in dem plötzlichen Anstieg der δ^{15} N-Werte dokumentiert. so groß, dass die Algen gezwungen waren, zusätzlich zum gelösten CO₂ vermehrt Bikarbonat zu assimilieren, wodurch ihr $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnis deutlich positiver geworden wäre. Nach dem Rückgang der $\delta^{13}C_{org}$ -Signatur bei 11.444 BP bis zum Ende des Datensatzes bei 11.067 BP deutet eine hohe positive Korrelation von $\delta^{13}C_{org}$ und C/N (r = 0,70; p < 0,0001; n = 27) darauf hin, dass der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz weiterhin durch das Verhältnis von terrestrischer organischer Substanz zu lakustriner organischer Substanz geprägt ist. Die Variabilität der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte ist jedoch deutlich größer als die der C/N-Verhältnisse. Zudem ist der $\delta^{13}C_{org}$ -Mittelwert nach 11.444 BP mit -28,1 ‰ um 0,8 ‰ positiver als der Mittelwert des Allerød. Da es keinen Hinweis auf einen höheren Eintrag von terrestrischem organischem Material im frühen Holozän als im Allerød gibt, scheinen weitere Prozesse einen Einfluss auf die Kohlenstoffisotopensignatur gehabt zu haben. Es ist durchaus denkbar, dass eine veränderte Fraktionierung in Bezug auf eine reduzierte Diskriminierung gegen das ¹³C-Isotop aufgrund erhöhter Wachstumsraten der Algen zu der positiveren Signatur beigetragen hat.

Variationen aller Proxie-Parameter belegen eine deutliche Verbesserung der Umweltbedingungen in Verbindung mit höheren Temperaturen nach 11.492 BP. Diese Terminierung erlaubt eine Einordnung in die Chronozone des Präboreals.

6.3 Das Archiv Sihailongwan Maar

<u>6.3.1 δ^{13} Corg-Verhältnisse und die Herkunft des organischen Materials im Sediment</u>

Da das Sihailongwan Maar (SHL) ein geschlossener See ohne Zu- und Abflüsse mit einem kleinen Einzugsgebiet von nur 0,7 km² ist, sind die Bedingungen gegeben, dass sedimentäres OM aus autochthoner Produktion dominiert. Unter solchen Bedingungen ist der Eintrag von terrestrischem OM meist auf äolischen Transport, Schneeschmelze oder Oberflächenabfluss nach Starkregen während des Sommermonsuns beschränkt. Daher erscheint es zunächst möglich, dass der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz als Proxie für die Paläoproduktivität des Sees genutzt werden kann. In diesem Fall würden Variationen der Kohlenstoffisotopenverhältnisse Veränderungen in der Fraktionierung bei der Aufnahme von DIC durch aquatische Organismen widerspiegeln.

Dieser Erklärungsansatz scheint allerdings auf den ersten Blick nicht auf die sedimentären Kohlenstoffisotopenverhältnisse der Sedimente aus dem Sihailongwan Maar anwendbar zu sein. Der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz weist für das Pleniglazial vor ca. 15.000 BP und das frühe Holozän nach ca. 10.500 BP nahezu gleiche Werte auf, obwohl die biologische Aktivität im Holozän deutlich höher hätte sein sollen. Daher könnte der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz, vergleichbar zum Sacrower See, durch schwankende Beiträge von unterschiedlichen Quellen der organischen Substanz im Sediment charakterisiert sein. Veränderungen im Verhältnis von terrestrischen zu lakustrinen Quellen könnten demnach für die beobachteten Variationen der Kohlenstoffisotope verantwortlich sein.

Da SHL ein oligotropher See ist (vgl. Kap. 4.3.3), stellen höchstwahrscheinlich Phosphat und Nitrat die wachstumslimitierenden Nährstoffe dar. Deshalb erscheint eine veränderte Diskriminierung der Kohlenstoffisotope bei der Aufnahme von DIC eher unwahrscheinlich. Somit ist das Widerspiegeln von schwankenden Beiträgen unterschiedlicher OM-Quellen in das Sediment die plausibelste Interpretation für den $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz. Mittelwerte von -30,2 ‰ ($\delta^{13}C_{org}$) bzw. 9,5 (C/N-Verhältnis) weisen auf OM-Quellen hin, die hauptsächlich aus autochthoner Produktion stammen. Der unabhängige Verlauf dieser beiden Variablen zueinander festigt diese Interpretation, da sich ein beträchtlicher Anteil von terrestrischen OM im Sediment in einer positiven Korrelation von C/N und $\delta^{13}C_{org}$ niederschlagen sollte (Abb. 47 a). Untersuchungen von rezentem Material aus dem Einzugsgebiet des SHL bestätigen die Dominanz von autochthonem OM im Sediment. Durch ihre C/N-Verhältnisse und δ^{15} N-Werte können Sedimentproben und rezentes terrestrisches OM klar voneinander getrennt werden, nur Uferpflanzen und Böden könnten einen kleinen Anteil von terrestrischem OM zur Gesamtorganik im Sediment beigetragen haben (Abb. 46). Solch ein Vergleich sollte allerdings zurückhaltend gezogen werden. Die heutigen Klima- und Umweltbedingungen sind nicht ohne weiteres auf die des Spätglazials übertragbar, im Laufe der Zeit könnten sich isotopische Zusammensetzungen und Elementgehalte von Landpflanzen und v.a. Böden durch fortschreitende Entwicklungsprozesse deutlich geändert haben.



Im $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz lassen Werte von unter -31 ‰ auf eine starke Dominanz des OM durch Phytoplankton im Verhältnis zu anderen OM-Quellen schließen. Somit deuten Änderungen der $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse zu positiveren Werten auf einen Wandel in Bezug auf eine abnehmende Dominanz des OM aus autochthoner Produktion zugunsten von terrestrischen OM-Quellen hin. Trotzdem können Änderungen der isotopischen Zusammensetzung aufgrund einer veränderten Diskriminierung von lakustrinen Algen gegen das ¹³C-Isotop nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Abbildung 47 c zeigt eine negative Korrelation des ¹³C/¹²C-Verhältnisses mit dem TN-Gehalt. Niedrige TN-Gehalte sind auf Verdünnungseffekte zurückzuführen, die durch den terrestrischen Eintrag hauptsächlich klastischer Komponenten hervorgerufen werden. Jedoch tragen auch kleine Mengen von terrestrischem OM zu diesem Eintrag bei, was zu einer insgesamt angereicherten Kohlenstoffisotopensignatur dieser Proben führt. Im Holozän

aus

(quadratische Symbole in Abb. 47 c) geht die Korrelation zwischen TN-Gehalten und $\delta^{13}C_{org}$ -Werten verloren. Dies stellt einen klaren Wandel im Zusammenhang dieser Parameter dar.



Abb. 47

 $δ^{13}C_{org}$ -Verhältnisse der sedimentären Gesamtorganik und ihre Beziehung zu (a) C/N-Verhältnissen und (c) TN-Gehalten sowie $δ^{15}$ N-Verhältnisse und ihre Beziehung zu (b) TN-Gehalten und (d) C/N-Verhältnissen. Die ausgeprägte Streuung der Datenpunkte in (a) und (b) deutet auf ein unabhängiges Verhalten dieser Variablen und damit auf verschiedene zugrunde liegende Steuergrößen hin. $δ^{15}$ N-Werte und C/N-Verhältnisse (d) scheinen sich ebenfalls unabhängig zu verhalten, mit Ausnahme einer Phase deutlich erhöhter Algenproduktion (gestrichelte Ellipse), in der eine negative Korrelation der beiden Parameter auftritt. $δ^{13}C_{org}$ -Werte und TN-Gehalte weisen eine negative Korrelation auf (c), die als schwankende Anteile von autochthonem Algenmaterial im Sediment interpretiert wird. Im Holozän (rote Quadrate) verschwindet diese Beziehung vollständig.

<u>6.3.2 δ^{15} N-Verhältnisse und der Nährstoffkreislauf</u>

Eine Interpretation der Stickstoffisotopenverhältnisse hinsichtlich unterschiedlicher Beiträge von anorganischen allochthonen Stickstoffquellen ist auszuschließen, da die δ^{15} N-Werte in diesem Fall Reaktionen bei stark veränderten Sedimentationsraten aufweisen sollten. Dies ist allerdings nicht erkennbar. In Bezug auf eine Ableitung der Nährstoffsituation bzw. des Trophiegrades des Sihailongwan Maares während des Spätglazials könnte man den Mittelwert des δ^{15} N-Datensatzes von 4,1 ‰ hinsichtlich mesotropher bzw. meso- bis eutropher Nährstoffbedingungen des Gewässers interpretieren. Unter heutigen Bedingungen weist der See jedoch eine elektrische Leitfähigkeit von nur 50 µScm⁻¹ auf, was auf einen oligotrophen Zustand hindeutet. Gälte dies auch für die Vergangenheit, könnten die δ^{15} N-Werte nur in Bezug auf relative Schwankungen der Produktivität und der Ausbeutung des DIN-Pools im Wasserkörper interpretiert werden. Zwei Phasen von deutlich angereicherten δ^{15} N-Werten im Vergleich zum sonst eher gleichmäßigen Datensatz könnten demnach als das Ergebnis einer

veränderten Stickstoffisotopendiskriminierung durch die Algen betrachtet werden. Dies wurde höchstwahrscheinlich von einem plötzlichen und starken Anstieg der biologischen Aktivität im See, die mit großen Phytoplanktonblüten verbunden war, verursacht. Die folgende sukzessive Verringerung des DIN-Pools beinhaltete eine reduzierte Diskriminierung gegen ¹⁵NO₃⁻ und einen entsprechenden Anstieg der δ^{15} N-Verhältnisse der produzierten Phytoplankton-Biomasse (vgl. Kap. 6.2.2). Besonders für die Phase erhöhter δ^{15} N-Werte von 14.250 – 13.700 BP wird diese Interpretation zusätzlich durch abnehmende $\delta^{13}C_{org}$ -Werte und eine sehr hohe negative Korrelation von δ^{15} N und C/N unterstützt (r = -0,78; P < 0,0001; n = 58; rote Ellipse in Abb. 47 d). Eine Periode mit negativ abweichenden δ^{15} N-Werten bei ca. 14.550 BP könnte als kurze Phase eines verstärkten Auftretens von Cyanoprocaryota angesehen werden, da diese eine abgereicherte ¹⁵N-Isotopensignatur aufgrund ihrer Fähigkeit der N₂-Fixierung aus der Atmosphäre aufweisen (FOGEL & CIFUENTES 1993).

<u>6.3.3 δ^{18} O_{SiO₂}-Verhältnisse und der regionale Wasserhaushalt</u>

Aufgrund der Abhängigkeit vom $\delta^{18}O_{H_2O}\text{-}Quellwert$ des Wasserkörpers und der Wassertemperatur zum Bildungszeitpunkt der Diatomeen, kann der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz des Sihailongwan Maares genutzt werden, um Informationen über die hydrologischen Bedingungen des Maarkessels während des Untersuchungszeitraums zu erhalten. In Bezug auf die direkte Abhängigkeit der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse von der Wassertemperatur $(\tau = -0.2 \text{ }\%/^{\circ}\text{C}, \text{ MOSCHEN et al. 2005})$ würde die maximale Variation der $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Werte von 3,2 ‰ eine maximale Veränderung der Wassertemperatur von 16 °C bedeuten (gewichtetes Mittel über die Vegetationsperioden mehrerer Jahre). Dies erscheint zunächst nicht vollkommen unrealistisch. Jedoch sollten demnach aufgrund höherer Temperaturen im Holozän nach 11.500 BP deutlich niedrigere Werte als im Pleniglazial vor ca. 14.500 BP verzeichnet werden. Das Gegenteil ist allerdings der Fall, woraus sich schließen lässt, dass der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz des Sihailongwan Maares, ebenso wie der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz des Meerfelder Maares, von Variationen des Quellwerts dominiert wird. Für Variationen der Quellwerte kommen wiederum verschiedene Steuergrößen in Betracht: Zum einen Veränderungen im V/N-Verhältnis (Verdunstung zu Niederschlag), und zum anderen Veränderungen in der Kondensationstemperatur der niederschlagsbringenden Luftmassen bzw. Veränderungen der Saisonalität der Niederschläge. Im Gegensatz zum Archiv Meerfelder Maar ist es nicht möglich, einen kombinierten Temperaturkoeffizienten anzuwenden, der sowohl die Abhängigkeit des δ^{18} O-Werts der Niederschläge von der Temperatur zum Kondensationszeitpunkt als auch die Abhängigkeit des $\delta^{18}O_{SiO_7}\text{-}Werts$ von der Wassertemperatur zum Bildungszeitpunkt der Diatomeen berücksichtigt. Dies liegt daran, dass kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Lufttemperatur und δ^{18} O-Wert des Niederschlags für die Region, in der sich das Sihailongwan Maar befindet, angegeben werden kann. Für Regionen, die unter dem Einfluss des Ostasiatischen Monsunsystems stehen, ist der δ^{18} O-Wert des Niederschlags neben der Lufttemperatur zusätzlich von Variationen der Monsunintensität und der Zugbahn von Luftmassen abhängig (POSMENTIER et al. 2004). In Gebieten, in denen ein starker Sommermonsun auftritt, sind die δ^{18} O-Werte der Niederschläge im Sommer niedriger als im Winter. In Gebieten, die nicht so stark vom Sommermonsun beeinflusst sind, dominiert hingegen die Abhängigkeit von der Lufttemperatur und die δ^{18} O-Werte der Niederschläge sind dementsprechend im Sommer höher als im Winter. Zudem variieren diese Zusammenhänge räumlich und zeitlich mit wechselnder Monsunintensität (JOHNSON et al. 2006) sowie mit Variationen in der Stabilität der atmosphärischen Schichtung (POSMENTIER et al. 2004). Wegen der starken Beeinflussung durch den Sommermonsun und dementsprechend niedrigeren δ^{18} O-Werten der Niederschläge im Sommer als im Winter (unter rezenten Bedingungen) wurden Sauerstoffisotopenverhältnisse von Speleothemen der Hulu-Höhle (WANG et al. 2001), der Dongge-Höhle (DYKOSKI et al. 2005) und der Wanxiang-Höhle (JOHNSON et al. 2006) genutzt, um die Intensität des Sommermonsuns zu rekonstruieren. Demnach gehen Phasen niedriger δ^{18} O-Verhältnisse mit Warmphasen und starkem Sommermonsun einher, wohingegen angereicherte δ^{18} O-Verhältnisse mit Kaltphasen und schwachem Sommermonsun einhergehen. Der Verlauf der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte aus dem Sihailongwan Maar zeigt dagegen im Pleniglazial vor 14.500 BP niedrige Werte, worauf ein Anstieg der Werte während der postglazialen Erwärmung erfolgt. Im Holozän nach 11.500 BP werden ebenfalls relativ positive Werte verzeichnet (Abb. 48).



Abb. 48

Variationen der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte aus dem Sihailongwan Maar über den Untersuchungszeitraum. Die Fehlerbalken der einzelnen Messwiederholungen sind dargestellt. Im Pleniglazial vor 14.500 BP sind relativ niedrige Werte zu verzeichnen, wohingegen im Holozän nach 11.500 BP bis auf einen Ausreißer relativ positive Werte zu beobachten sind.

Somit scheint der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz nicht von Variationen in der Intensität des Sommermonsuns gesteuert zu sein, obwohl das Klima der Region ebenfalls stark vom Sommermonsun beeinflusst ist (85 % der Jahresniederschläge fallen während des Sommermonsuns, vgl. Kap. 4.3.2). Das Sihailongwan Maar befindet sich allerdings auf ca. 42 ° nördlicher Breite und damit weiter nördlich als die Hulu-, Dongge- und Wanxiang-Höhlen, die zwischen 25° und 33° nördlicher Breite liegen. Die Lage des Sihailongwan Maares ist somit sehr nahe an der Grenze gelegen, an der die Differenz des δ^{18} O-Wertes von Sommer- und Winterniederschlag gleich null ist (Abb. 49).



Abb. 49

Verteilung der Saisonalität von δ^{18} O-Werten des Niederschlags in China. Die Zahlen stellen die Differenz von Sommer- δ^{18} O-Winter- δ^{18} O-Werten und Werten des Niederschlags dar. Positive Werte liegen in Regionen, in denen Sommerniederschläge δ^{18} O-Werte positivere aufweisen als Winterniederschläge und umgekehrt. Das Sihailongwan Maar liegt nahe an der gestrichelten Linie, die positive von negativen Werten trennt (verändert aus POSMENTIER et al. 2004 nach ARAGUAS-ARAGUAS et al. 1998).

Das bedeutet, dass bei leichten Verschiebungen des Ostasiatischen Monsunsystems die Differenz von Sommer- δ^{18} O-Werten und Winter- δ^{18} O-Werten des Niederschlags sowohl positive als auch negative Werte annehmen könnte. Unter der Annahme, dass sich in Kaltphasen der Einflussbereich der "Westerlies" gegenüber dem Monsunsystem vergrößert, würden die Niederschläge in der Region des Sihailongwan Maares aufgrund der anzunehmenden extrem kalten Wintertemperaturen und ebenfalls geringerer Sommertemperaturen sehr negative δ^{18} O-Werte aufweisen. Dagegen könnten die Werte in Warmphasen durch den Einfluss des Sommermonsuns und die Herkunft der Luftmassen aus dem tropischen Westpazifik, trotz der umgekehrten Saisonalität, relativ positiver sein. Dementsprechend sind (unter heutigen Bedingungen) die Jahresmittelwerte der δ^{18} O-Verhältnisse des Niederschlages von Stationen, die im Innern des asiatischen Kontinents und damit außerhalb des Einflussbereichs des Monsuns liegen, deutlich negativer als die Jahresmittelwerte von Stationen, die vom Monsun geprägt sind. Beispielsweise werden an der sibirischen Station Irkutsk Jahresmittelwerte von -12,1 ‰ gemessen, wohingegen an der Pohang Jahresmittelwerte von -7,8 ‰ erreicht südkoreanischen Station werden (ARAGUAS-ARAGUAS et al. 1998). Eine weitere Einflussgröße könnte zudem die Leelage zu den bis zu 2.500 m hohen Bergzügen an der Küste des Japanischen Meeres sein. Daraus resultierende unterschiedliche hydrographische Verhältnisse im Vergleich zu den Speleothem-Standorten könnten ein Grund dafür sein, dass die δ^{18} O-Werte der Niederschläge von anderen Steuergrößen abhängig sind. Wäre die dominierende Steuergröße die Lufttemperatur, so könnten die positiveren Werte im Holozän gegenüber dem Pleniglazial auf generell höhere Temperaturen zum Zeitpunkt der Niederschläge zurückzuführen sein. Aufgrund des Fehlens einer langjährigen Messreihe über den Zusammenhang von Lufttemperatur und δ^{18} O-Werten der Niederschläge für diese Region kann hierzu allerdings keine konkrete Aussage getroffen werden, und eine näherungsweise Quantifizierung von Temperaturveränderungen ist nicht möglich.



Abb. 50

Sauerstoffisotopenverhältnisse von Diatomeenvalven aus den SHL-Sedimenten und ihre Beziehung zu (a) dem Gehalt an organischem Kohlenstoff, (b) dem Stickstoffgehalt, (c) dem C/N-Verhältnis, (d) der Sedimentationsrate (logarithmische Skalierung), (e) Kohlenstoffisotopenverhältnissen des organischen Materials und (f) Stickstoffisotopenverhältnissen. Die weite Streuung aller aufgeführter Daten erlaubt keine Rückschlüsse auf gemeinsame Steuergrößen.

Die Variationen im $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz sind mit maximal 3,2 ‰ deutlich geringer als im entsprechenden $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz des Meerfelder Maares (max. 5,8 ‰ für eine Korngrößenfraktion). Eine Betrachtung von mittleren Werten für Phasen relativ negativer Werte (vor ca. 14.500 BP und von ca. 12.500 – 11.500 BP) und Phasen relativ positiver Werte (von ca. 14.500 – 12.500 BP und nach ca. 11.500 BP) zeigt, dass die durchschnittliche Isotopendifferenz zwischen diesen Phasen in der Größenordnung von nur 1 ‰ liegt. Solch eine Isotopendifferenz könnte auch durch eine Veränderung im Verhältnis von Verdunstung zu Niederschlag (V/N) hervorgerufen werden. Das Sihailongwan Maar besitzt ein sehr kleines Einzugsgebiet, das nur die Kraterhänge umfasst und verfügt über keine Zu- bzw. Abflüsse. Dadurch ist die Wassererneuerungszeit mit 36 Jahren wesentlich länger als beispielsweise im Meerfelder Maar mit 2,3 Jahren (vgl. Kap. 4.1.3). Somit sind die Bedingungen gegeben, dass die $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwerte von Variationen im V/N-Verhältnis dominiert werden (vgl. Kap. 2.4). In diesem Zusammenhang könnte die vergleichsweise geringe Amplitude des $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatzes durch Schwankungen im V/N-Verhältnis zwischen Warm- und Kaltphasen plausibel erklärt werden. Demnach wäre die Verdunstung in Warmphasen größer gewesen und hätte zu einer Anreicherung des ¹⁸O-Isotops im Epilimnion von gemittelten ca. 1 ‰ gegenüber Kaltphasen geführt. Eine verstärkte Verdunstung in Warmphasen ist jedoch immer im Zusammenhang mit ebenfalls veränderten Quellwerten des Seewassers aufgrund veränderter δ^{18} O-Werte der Niederschläge in Warmphasen zu betrachten. Das bedeutet, dass die Verdunstung nur einen zusätzlichen Prozess der Anreicherung von bereits veränderten Ausgangs- bzw. Quellwerten darstellt. Diese wechselseitigen Abhängigkeiten, die zusätzlich durch sekundäre Prozesse, z.B. Evapotranspirationsprozesse der Vegetation, beeinflusst werden, sind sehr komplex. Eine genaue Aufschlüsselung der Faktoren, die das $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Verhältnis des Wasserkörpers des Sihailongwan Maares steuern, ist daher nicht möglich.

Die Variabilität der einzelnen Werte des $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatzes ist sehr groß. Dies könnte damit zusammenhängen, dass Diatomeen über den Verlauf einer kompletten Vegetationsperiode wachsen. Unter rezenten Bedingungen gibt es zwei Hauptblüten im September und im November (CHU et al. 2005). Die Verteilung verschiedener Blüten kann sich über den Untersuchungszeitraum mehrfach geändert haben. Zu unterschiedlichen Zeiten innerhalb einer Vegetationsperiode herrschen verschiedene Quellwerte und verschiedene Temperaturen vor, was zu relativ deutlichen Änderungen der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte innerhalb einzelner Warm- oder Kaltphasen führen kann.

6.3.4 Die Klima- und Umweltentwicklung

Variationen **Proxie-Parameter** Synchrone der untersuchten deuten auf eine Umweltentwicklung in verschiedenen Phasen zwischen 16.500 und 9.500 BP hin (Abb. 52). Korrelationsmuster Proxy-Datensätze lassen auf Grenzen der zwischen diesen unterschiedlichen Phasen bei ungefähr 14.200, 12.450 und 11.600 BP schließen. Obwohl die Isotopendatensätze ($\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$), ebenso wie der TOC-Datensatz, einen Trend zu höheren bzw. niedrigeren Werten bereits bei ungefähr 14.450 BP zeigen, ist ein rascher und ausgeprägter Wandel erst bei ca. 14.200 BP zu beobachten. Um eine quantitative Definition der zeitlichen Einordnung der unterschiedlichen Klima- und Umweltphasen vorzunehmen,

wurde eine stratigraphie-bezogene Cluster-Analyse (Grimm 1987) auf der Basis der geochemischen (TOC, TN, C/N) und isotopischen ($\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$) Parameter durchgeführt. Da die Sauerstoffisotopenanalysen der Diatomeen eine wesentlich geringere zeitliche Auflösung haben, konnten sie nicht für diese statistische Methode berücksichtigt werden. Das Ergebnis bestätigte die Grenze bei 14.217 BP und 12.434 BP, wohingegen die Grenze bei 11.627 BP nicht so eindeutig ermittelt werden konnte, da sie auf einem niedrigeren Niveau der Datenstreuung liegt ("total dispersion", Abb. 51; GRIMM 1987). Nichtsdestotrotz wurde entschieden, hier eine stratigraphische Grenze zwischen zwei Phasen zu ziehen, da dies in sehr guter Übereinstimmung mit klaren Signalveränderungen der Proxie-Parameter ist (Abb. 52). Die Sauerstoffisotopenverhältnisse der Diatomeenvalven zeigen eine um bis zu ca. 130 Jahre spätere Reaktion auf veränderte Umweltbedingungen im Vergleich zu den weiteren Proxie-Parametern. Ein Grund hierfür könnte zum einen die relativ lange Wassererneuerungszeit des Maarsees sein. Zum anderen könnte das stetige Nachströmen von isotopisch "altem" Grundwasser zu einer Verzögerung bei der "Einstellung" auf veränderte $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwerte geführt haben.



Abb. 51

Ergebnis einer stratigraphie-bezogenen Cluster-Analyse (CONISS, GRIMM 1987) anhand geochemischer (TOC, TN, C/N) und isotopischer ($\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$) Proxie-Parameter. Die Grenzen zwischen Phasen unterschiedlicher stratigraphischer Einheiten sind durch rote Linien dargestellt (die gestrichelte Linie repräsentiert eine Grenze, die auf einem niedrigeren Niveau der Datenstreuung ("total dispersion") liegt). Alle Datenwerte wurden vor der Analyse statistisch normalisiert (verändert nach PARPLIES et al. 2008).

Die Angabe dieser jahrgenauen Daten basiert jedoch auf dem Ergebnis einer statistischen Berechnung und impliziert eine Genauigkeit, die durch die Datierung des Sediment-Bohrkerns nicht gegeben ist. Deshalb werden diese Daten in der folgenden Diskussion gerundet angegeben.



Abb. 52

Einteilung der spätglazialen Klima- und Umweltentwicklung in verschiedene Phasen anhand des Verlaufs von geochemischen und isotopischen Proxie-Parametern aus den Sedimenten des Sihailongwan Maares. Die Sedimentationsrate (SR) ist auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren Übergänge verschiedener Phasen der klimatischen Entwicklung, die durch eine Cluster-Analyse bestimmt wurden. Die Eigenschaften und Korrelationsmuster der einzelnen Variablen werden im Text interpretiert.

Der Zeitabschnitt von 16.500 – 14.200 Jahren BP

Diese Phase ist von sehr geringen Variationen von TOC und TN sowie der isotopischen Parameter (δ^{15} N, $\delta^{13}C_{org}$) gekennzeichnet. Dies deutet entweder auf eine einzige Quelle von sedimentärem OM oder auf konstante Anteile von verschiedenen Quellen hin. $\delta^{13}C_{org}$ -Werte von -28,5 ‰ lassen auf eine Mischung des OM von terrestrischer und autochthoner Herkunft schließen. Sowohl der C/N als auch der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz bleiben unverändert, was einen Hinweis auf konstante Anteile potenzieller OM-Quellen zur sedimentären Gesamtorganik ohne Veränderungen der isotopischen Fraktionierung während dieses Zeitraums darstellt. Die Stickstoffisotopenverhältnisse offenbaren nur geringe Schwankungen. Dies kann als Indiz für einen gleichmäßigen Anteil von (verschiedenen) allochthonen Stickstoffquellen aus dem Einzugsgebiet und ein verhältnismäßig konstantes Wachstum der Algenvergesellschaftung interpretiert werden. Außerdem deutet es auf gleichmäßige Raten der Isotopenfraktionierung während der Aufnahme von anorganischem Stickstoff durch aquatische Primärproduzenten hin. Die Sedimentationsrate weist zwei ausgeprägte Peaks bei 15.331 und 14.880 BP auf (Abb. 52), die exakt zeitgleich mit einem kleineren (15.331 BP) und einem größeren Peak im $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnis bzw. jeweils negativen Peaks im TOC-Gehalt auftreten. Das Sediment dieser Proben konnte als Ablagerung von gradierten Schichten umgelagerten terrestrischen Materials identifiziert werden. Diese Ablagerungen bestanden zwar hauptsächlich aus klastischem Material, was in dem niedrigen TOC-Gehalt zum Ausdruck kommt, der geringe Anteil an terrestrischem OM sorgte jedoch für den beobachteten Anstieg der $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse. Die $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse bleiben mit Ausnahme eines besonders positiven Wertes von 35,4 ‰ bei 14.248 BP relativ stabil, was auf konstante Verhältnisse der Niederschlagsverteilung oder ein konstantes V/N-Verhältnis hindeutet.

Allgemein niedrige TOC- und TN-Gehalte sowie geringe Sedimentationsraten und die "terrestrisch" beeinflusste $\delta^{13}C_{org}$ -Signatur von -28,5 ‰ lassen auf eine geringe lakustrine Produktivität schließen, die auf die kalten und ungünstigen klimatischen Bedingungen während des Pleniglazials zurückzuführen ist.

Der Zeitabschnitt von 14.200 – 12.450 Jahren BP

TOC- und TN-Gehalte steigen in dieser Phase auf Mittelwerte von 7,50 bzw. 0,75 % und zeigen damit einen generell höheren Anteil von organischem Material im Sediment an. Ein verringerter Verdünnungseffekt aufgrund reduzierter klastischer Einträge in den See kann ausgeschlossen werden, da die Akkumulationsrate von Al₂O₃, die einen Proxie für mineralische Einträge darstellt, bis ca. 13.850 BP auf einem sehr hohen Niveau bleibt (SCHETTLER et al. 2006 a). Die $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse weisen eine lang andauernde, stetige Abnahme auf, bis sich bei ungefähr 13.800 BP stabile Werte einstellen. Dies lässt eine lange Übergangsphase vermuten. bevor sich ein postglaziales Gleichgewicht von Umweltbedingungen und daraus resultierenden seeinternen Prozessen im See eingestellt hatte. Das anschließend zu beobachtende Muster von niedrigen $\delta^{13}C_{org}$ -Werten um -33 ‰ und hohen δ^{15} N-Werten von durchschnittlich 5,14 ‰ wird als Folge einer angestiegenen Produktivität von lakustrinen Algen angesehen, die vermutlich von verbesserten Temperaturbedingungen und einer besseren Nährstoffverfügbarkeit hervorgerufen wurde. Dadurch kam es zu einem Anstieg von OM im Sediment, das von lakustrinem Phytoplankton stammt und durch niedrige $\delta^{13}C_{org}$ -Werte im Vergleich zu anderen Quellen gekennzeichnet ist. Dementsprechend zog dies eine Abreicherung der Kohlenstoffisotopensignatur des gesamten Sediments nach sich. Dieser Prozess könnte durch eine längere Dauer der Vegetationsperiode verstärkt worden sein, die in Verbindung mit erhöhten Temperaturen für zusätzliches Algenwachstum sorgte. Da SHL unter heutigen Bedingungen ein oligotropher

See ist, stellt sich die Frage der Nährstoffverfügbarkeit und der Wiederauffüllung des Nährstoff-Pools. Als Erklärung könnte ein verstärkter Eintrag von gelösten Nährstoffen über Grundwasserzustrom dienen, der für einen Anstieg der verfügbaren Nährstoffe in der photischen Zone und damit für eine erhöhte Algenproduktion gesorgt hätte. Dazu passt die deutlich erhöhte δ^{15} N-Isotopensignatur (> 6 ‰) von 14.200 – 13.700 BP. Während dieses Zeitraums sind δ^{15} N und C/N streng negativ korreliert, was die Interpretation einer hohen Phytoplanktonproduktion, die zu einer Senkung des DIN-Pools und einer damit verbundenen reduzierten Diskriminierung gegen das ¹⁵N-Isotop führte, zusätzlich unterstützt. Folglich werden in dieser Phase auch die höchsten Werte sowohl im prozentualen Anteil als auch in der Akkumulationsrate von biogenem Opal erreicht. Zudem sind zu dieser Zeit auch die höchsten Konzentrationen der Grünalgenfamilie Pediastrum für das gesamten Spätglazial zu beobachten. Diese großen Algenblüten in Verbindung mit einem hohen Eintrag klastischen Materials sind der Grund für die hohen Sedimentationsraten von 14.200 – 13.700 BP. Die $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte steigen mit einer gewissen Zeitverzögerung stark an und pendeln sich bei einem im Vergleich zum vorangegangenen Zeitabschnitt um ca. 1 ‰ positiveren Wert ein. Dies könnte auf erhöhte Kondensationstemperaturen der Niederschläge oder ein erhöhtes V/N-Verhältnis aufgrund höherer Temperaturen zurückzuführen sein.

Der Pollen-Datensatz der SHL-Sedimente bestätigt diese Schlussfolgerungen. Ab 14.400 BP steigt der prozentuale Pollenanteil von thermophilen Laubbäumen wie Ulmen (*Ulmus*), wohingegen der Anteil von Nadelbäumen wie Lärchen (*Larix*) abnimmt (Abb. 53, PARPLIES et al. 2008).



Abb. 53

Spätglazialer Pollen-Datensatz des SHL. Minimale Anteile von thermophilen Laubbäumen (a) fallen zeitlich exakt mit maximalen Anteilen von Nadelbäumen (b) zusammen (PARPLIES et al. 2008).

Zusammenfassend betrachtet, lassen die geochemischen und isotopischen Proxie-Parameter auf Umweltbedingungen von 14.200 – 12.450 BP schließen, die sehr günstig für eine hohe lakustrine Primärproduktivität waren. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf generell höhere Temperaturen im Vergleich zum Pleniglazial. Die zeitliche Einordnung deutet auf eine Übereinstimmung mit den Zeitabschnitten der initialen postglazialen Erwärmung in nordatlantischen Gebieten hin. Somit könnte die Zeitspanne von 14.200 – 12.450 BP in Nordostchina als Entsprechung der für Nordwesteuropa beschriebenen Chronozonen des Bølling bzw. Allerød angesehen werden.

Der Zeitabschnitt von 12.450 – 11.600 Jahren BP

Der auf die Warmphase folgende, ungefähr 850 Jahre andauernde Zeitabschnitt ist durch einen deutlichen Wandel der Umweltbedingungen gekennzeichnet, der in einer starken Verschiebung in den Signalen der isotopischen und geochemischen Proxie-Parameter zum Ausdruck kommt. Der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz ist von einem steilen Rückgang auf negativere Werte gekennzeichnet, die vergleichbar mit denen des Pleniglazials sind. Dies lässt auf einen verringerten Anteil von Sommerniederschlägen oder verringerte Verdunstungsprozesse während der Sommermonate schließen. TOC und TN-Werte gehen auf nahezu glaziale Werte zurück (4,5 bzw. 0,45 %), ihre Variabilität ist jedoch deutlich höher als vor 14.200 BP. Die Sedimentationsrate ist ebenso von einer hohen Variabilität während dieser Zeitspanne geprägt und zeichnet sich durch das häufige Auftreten von ausgeprägten Peaks aus. Wie im Pleniglazial stehen diese Peaks mit gradierten Lagen in Zusammenhang und lassen auf den Eintrag terrestrischen Materials von sowohl klastischer als auch organischer Herkunft schließen. Das Vorkommen gradierter Lagen umgelagerten Materials könnte durch eine weniger dichte Vegetationsbedeckung und / oder einen niedrigeren Seespiegel hervorgerufen bzw. verstärkt worden sein, da dies zu höheren lokalen Erosionsraten geführt hätte. In Verbindung mit den niedrigeren $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnissen könnte diese Schlussfolgerung eine Schwächung des Sommermonsuns zwischen 12.450 und 11.600 BP anzeigen, die vermutlich zu allgemein kühleren und trockeneren klimatischen Bedingungen führte. Im SHL-Datensatz treten die Peaks in der Sedimentationsrate exakt zeitgleich mit Peaks in den $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnissen auf. Wie bereits erwähnt, ist dies ein Hinweis auf den Transport von terrestrischem OM, das einen zusätzlichen Beitrag zu den Sedimenten während dieser Phase lieferte. Der Mittelwert der $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse von 12.450 – 11.600 BP beträgt jedoch -30,2 ‰ und ist damit 2 ‰ höher als in dem vorangegangenen Zeitabschnitt. Unabhängig von den einzelnen Peaks lassen diese allgemein erhöhten Isotopenverhältnisse auf einen Wechsel

der relativen Anteile von potenziellen OM-Quellen zur sedimentären Gesamtorganik schließen. Hierfür ist erneut der Eintrag von terrestrischem OM durch Oberflächenabfluss aufgrund lokaler oder regionaler Erosionsprozesse die wahrscheinlichste Erklärung. Dies könnte beispielsweise durch starke Regenfälle während des (relativ schwächeren) Sommermonsuns ausgelöst worden sein. Diese Annahme wird zusätzlich durch eine hohe Korrelation von $\delta^{13}C_{org}$ und der Sedimentationsrate (r = 0,52; P < 0,001; n = 38) bestätigt. Als mögliche Quelle des terrestrischen OM kommen degradierte Böden in Betracht. Diese zeichnen sich durch relativ niedrige C/N-Verhältnisse aus (SOLLINS et al. 1984) und könnten daher eine plausible Erklärung für die besonders auffälligen negativen Peaks im C/N-Datensatz während dieses Zeitabschnitts bieten. Die δ^{15} N-Werte bleiben dagegen relativ unverändert und deuten somit auf eine stabile und ausreichende Nährstoffversorgung hin.

Die Kombination der Signaturen der einzelnen Proxie-Parameter legt den Schluss einer weniger dichten Vegetationsbedeckung als Folge einer klimatischen Abkühlung nahe. In Zusammenhang mit dem anzunehmenden Auftreten gefrorener Böden oder sogar Permafrostböden würde dies zu einem erhöhten terrestrischen Eintrag durch verstärkten äolischen Transport und v.a. durch beschleunigten Oberflächenabfluss führen. Letzterer besonders nach heftigen Regenfällen während des Sommermonsuns, wenn die oberen Bereiche des Bodens aufgetaut waren. Die trockenen und kühlen Bedingungen resultierten höchstwahrscheinlich ebenfalls in einem niedrigeren Seespiegel, wodurch unkonsolidierte und leicht erodierbare Seeablagerungen freigelegt wurden. Diese Faktoren könnten die Entstehung der gradierten Lagen ausgelöst haben.

Einen weiteren Hinweis auf einen Wandel zu trockenen und kühlen Bedingungen gibt der Pollen-Datensatz des SHL. Bereits nach 12.680 BP nimmt der Anteil an thermophilen Laubbäumen wie Eschen (*Fraxinus*) und Ulmen (*Ulmus*) rapide ab, wohingegen Koniferen wie Lärchen (*Larix*) und Fichten (*Picea*) oder die kälteresistente und lichtbedürftige Birke (*Betula*) die dominanten Baumarten darstellen (Abb. 53).

WANG et al. (2001) berichten in ihrer Studie von Speleothemen aus der "Hulu Höhle" in Ostchina ebenfalls von Hinweisen auf verschlechterte klimatische Bedingungen während dieses Zeitraums. Ihr δ^{18} O-Datensatz weist große Ähnlichkeiten zum δ^{18} O-Datensatz der Jüngeren Dryas des GISP2 Eisbohrkerns (Grönland) auf. Die Autoren postulieren eine Periode trockener Bedingungen von 12.823 – 11.473 BP aufgrund eines reduzierten Verhältnisses in der Menge von Sommer- zu Winterniederschlag, der sich in erhöhten δ^{18} O-Werten des stalagmitischen Kalzits widerspiegelt. Des Weiteren wird ein Anstieg der δ^{18} O-Werte aus marinen Bohrkernen aus dem Nordwestpazifik in Bezug auf niedrigere Temperaturen in diesem Zeitraum interpretiert (CHINZEI et al. 1987). Rekonstruierte Meeresoberflächentemperaturen für den nordwestpazifischen Raum ergaben einen Rückgang zu niedrigen Werten, der mit der Jüngeren Dryas korreliert wird (YAMAMOTO et al. 2005). Auch ZHOU et al. (2005) berichten von einer Phase kühlerer, aber feuchterer Bedingungen in Südchina während dieses Zeitraums. NAKAGAWA et al. (2003, 2005) wiesen einen Kälterückschlag von 12.300 – 11.250 BP durch Untersuchungen anhand warvierter Sedimente des Suigetsu Sees in Japan nach. Obwohl ein erneuter Umschwung zu kalten, fast glazialen Verhältnissen in mehreren ostasiatischen Archiven außer dem SHL festgestellt wurde, scheint die genaue Datierung und Dauer uneinheitlich zu sein, was möglicherweise in den Ungenauigkeiten der entsprechenden Altersmodelle begründet ist.

Der Zeitabschnitt von 12.450 – 11.600 BP ist klar durch eine Verschlechterung der Umweltbedingungen und eine Abkühlung der klimatischen Verhältnisse gekennzeichnet. Die zeitliche Einordnung lässt eine Entsprechung zur Jüngeren Dryas vermuten, die in zahlreichen Studien von europäischen und nordamerikanischen Klimaarchiven beobachtet wurde (z.B. LOTTER et al. 1995, ISARIN et al. 1998, LITT & STEBICH 1999).

Der Zeitabschnitt nach 11.600 Jahren BP

Neben der Grenze bei 11.600 BP scheinen Kohlenstoff- und Stickstoffisotopensignaturen auf eine weitere stratigraphische Grenze bei etwa 11.100 BP hinzudeuten. Eine Cluster-Analyse (GRIMM 1987), die ausschließlich auf den isotopischen Parametern beruht, errechnet diese Grenze bei 11.092 BP und zeigt, dass sie auf einem höheren Niveau der Datenstreuung ("total dispersion") liegt als die Grenze bei 11.627 BP. Das Ergebnis dieser statistischen Berechnung wird jedoch offensichtlich vom Ende einer Phase hoch angereicherter δ^{15} N-Werte und dem Beginn eines plötzlichen steilen Anstiegs der $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse von ca. 3,5 ‰ gesteuert (Abb. 52). Ebenso wie in der Zeitspanne von 14.200 – 13.700 BP waren intensive Phytoplanktonblüten, die zu einer Senkung des DIN-Pools führten, der mutmaßliche Grund für die hohen δ^{15} N-Werte von 11.600 – 11.100 BP. Der δ^{13} Corg-Mittelwert für die Phase von 11.627 – 11.092 BP ist nur 0,5 ‰ höher als für die Phase von 12.434 – 11.627 BP, die Variabilität ist jedoch deutlich geringer. Eine dichtere Vegetationsbedeckung könnte ein möglicher Grund hierfür sein. Dies würde zu einer Verringerung der Erosionsrate führen und damit zu einem geringeren Eintrag von terrestrischem Material, was höhere TOC-Werte und seltenere Ablagerungen von gradierten Lagen zur Folge hätte. Die Steuergröße für den abrupten Anstieg von 3,5 ‰ der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte innerhalb weniger Jahrzehnte bei etwa 11.100 BP bleibt unklar. Man könnte über einen plötzlichen Wandel der dominanten

lakustrinen Algenarten oder das verstärkte Auftreten von aquatischen Makrophyten spekulieren, die zwar ähnliche C/N-Verhältnisse, aber bedeutend höhere $\delta^{13}C_{org}$ -Werte im Vergleich zu lakustrinem Plankton aufweisen (MAYR et al. 2005, LENG et al. 2006). In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass die $\delta^{13}C_{org}$ -Signaturen nach 11.600 BP und in der ersten postglazialen Warmphase von 14.200 - 12.450 BP jeweils sehr geringe Variationen, jedoch einen Unterschied der Mittelwerte von 3,5 ‰ aufweisen. Falls dieser Effekt nicht durch den Wandel der dominanten OM Quelle verursacht wurde (wofür keine Hinweise gefunden wurden), muss sich die isotopische Signatur der lakustrinen Quelle verändert haben. Theoretisch könnte dies durch eine Verringerung des DIC-Pools im SHL hervorgerufen worden sein. Schließt man eine beträchtlich höhere Primärproduktion aus (auch dafür konnte kein Hinweis gefunden werden), könnte das Auftreten einer sommerlichen Stratifizierung des Wasserkörpers einen solchen Effekt nach sich ziehen, weil dadurch die Wiederauffrischung von DIC aus dem Hypolimnion verhindert würde. Daher könnten die höheren $\delta^{13}C_{org}$ -Werte im Holozän nach 11.600 BP im Vergleich zur postglazialen Warmphase (14.200 – 12.450 BP) den Beginn einer stabilen thermischen Stratifizierung des Seewassers während der Sommermonate ab ca. 11.100 BP bedeuten.

Nach 11.600 BP zeigen ansteigende TOC- und TN-Gehalte verbesserte Bedingungen für das Wachstum von Organismen sowohl im als auch außerhalb des Sees an. Dies war wahrscheinlich mit höheren Temperaturen verbunden. Darauf deutet auch ein Anstieg der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse hin. Nach 11.565 BP steigen die Werte um ca. 2 ‰ an, was als Anzeichen für einen vergrößerten Anteil von Sommerniederschlägen, d.h. einen verstärkten Sommermonsun, oder eine erhöhte Verdunstung von der Seeoberfläche in den Sommermonaten interpretiert wird. Die $\delta^{13}C_{org}$ -Werte weisen eine geringere Variabilität auf, wohingegen die δ^{15} N-Werte stark angereichert sind. Bei ungefähr 11.100 BP scheint ein Gleichgewicht der Klima- und Umweltbedingungen erreicht zu sein. Ab diesem Zeitpunkt sind die C/N-Verhältnisse sowie die $\delta^{13}C_{org}$ - und δ^{15} N-Verhältnisse nur noch sehr geringen Schwankungen unterworfen, was auf stabile Bedingungen im See hindeutet. TOC- und TN-Werte stellen jedoch eine Ausnahme dar. Sie sind von einer sehr großen Variabilität mit einer dekadischen bzw. hundertjährigen Frequenz gekennzeichnet. Da außer dem $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatz alle anderen Proxie-Parameter auf einem stabilen Niveau verbleiben, kann ein Verdünnungseffekt postuliert werden. Sollten zusätzliche Einträge klastischen Ursprungs gewesen sein, kann keine Veränderung der $\delta^{13}C_{org}$ -Signatur festgestellt werden (MEYERS & TERANES 2001). Diese Annahme wird durch eine überzeugende negative Korrelation von TOC und der Sedimentationsrate nach 11.100 BP (r = -0,44; P < 0,001; n = 53) bestätigt.

Das zusätzliche klastische Material könnte als äolischer Staub oder in Form siliziklastischer Mineralpartikel aus dem Einzugsgebiet durch Oberflächenabfluss nach Regenfällen in das Sediment transportiert worden sein. Dies könnte einen weiteren Hinweis auf eine Verstärkung des Ostasiatischen Sommermonsuns im frühen Holozän geben und mit quasiperiodischen Schwankungen der monsunalen Regenfälle in Verbindung stehen. Diese Schwankungen sind auch die mutmaßliche Ursache für die hohe Variabilität der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werte nach 11.000 BP, die auf eine deutliche Änderung des $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwertes zurückzuführen sind. Generell intensivere Regenfälle hätten auch das Auswaschvermögen von Luftpartikeln in dieser permanent hohe atmosphärische Staubkonzentration Region. die eine aufweist (REA & LEINEN 1988), erhöht.

Ein feuchteres Monsunklima nach 11.670 BP wird auch von YI und SAITO (2004) postuliert. LIU et al. (1998) interpretieren einen Anstieg der Vielfalt und Konzentration eines Pollen-Datensatzes vom Tibetischen Plateau als Hinweis auf eine dichtere Vegetationsbedeckung während dieses Zeitraums. Ein Anstieg des Niederschlags und der Zerfall von Permafrost aufgrund atmosphärischer Erwärmung wird in einer Studie von GASSE et al. (1991) anhand eines Bohrkerns aus den Sedimenten des Sumxi Sees (Tibet) interpretiert. Einen überzeugenden Hinweis auf wärmere klimatische Bedingungen in der Region liefert erneut der Pollen-Datensatz des SHL. Nach 11.600 BP steigt der Anteil von Laubbäumen wie Ulmen (*Ulmus*) und Eschen (*Fraxinus*) und anderen thermophilen Elementen. Gleichzeitig ist ein Rückgang von Koniferenarten sowie ein Anstieg des Gesamtanteils von Bäumen und Sträuchern im Verhältnis zu Gräsern zu beobachten (PARPLIES et al. 2008).

Ein in das Sediment eingelagerter Tephra-Horizont bei 10.461 BP sorgte für eine vorübergehende Nährstoffanreicherung des Wasserkörpers und führte zu intensiven Phytoplanktonblüten. Die folgende Senkung des verfügbaren Nährstoff-Pools zeigt sich in kurzzeitigen Veränderungen der Isotopenfraktionierungen durch die lakustrinen Algen, die eine Verringerung der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte von 1,5 ‰ und einen Anstieg der δ^{15} N-Werte von 1,7 ‰ nach sich zog. Negative Peaks im C/N-Verhältnis nach Ablagerung der Tephra unterstützen diese Interpretation.

Auf der Basis von Untersuchungen der isotopischen und geochemischen Proxie-Parameter aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares kann der Beginn des Holozäns auf 11.600 BP datiert werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit anderen Studien, die in Ostasien (z.B. GASSE et al. 1991, YI & SAITO 2004) sowie in zirkum-nordatlantischen Regionen (GROOTES & STUIVER 1997, STEBICH 1999, LITT et al. 2001, LÜCKE & BRAUER 2004, PANYUSHKINA et al. 2004, TARASOV & PELTIER 2005) durchgeführt wurden. Die Systemantwort von geochemischen und isotopischen Parametern der SHL-Sedimente ist am Übergang von der Jüngeren Dryas zum Holozän nicht so ausgeprägt und deutlich, wie der Vergleich mit nordatlantischen Archiven vermuten lassen würde. Die isotopischen Parameter $(\delta^{13}C_{org}, \delta^{15}N)$ lassen erst auf eine Stabilisierung der frühholozänen Umweltbedingungen bei 11.100 BP schließen.

6.4 Archivvergleich

6.4.1 Interpretation und Bedeutung der Isotope als Proxie-Parameter

Stabile Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die an einzelnen Komponenten von Seesedimenten oder direkt am Gesamtmaterial bestimmt werden können, sind von mehreren Faktoren abhängig (vgl. Kap. 2.2, 2.3, 2.4). Je nach dominierender Steuergröße können sie daher verschiedene Informationen enthalten und somit auf unterschiedliche Arten interpretiert werden (vgl. Kap. 6.1.1, 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3.).

$\delta^{I3}C_{org}$ -Verhältnisse:

Die $\delta^{13}C_{org}$ -Datensätze aus den Sedimentprofilen des Sacrower Sees und des Sihailongwan Maares stellen jeweils ein Signal von schwankenden Beiträgen unterschiedlicher Quellen des organischen Materials dar. Aufgrund deutlich voneinander abweichender Isotopensignaturen ist es daher für diese beiden Archive möglich, Phasen erhöhter Einträge terrestrischer organischer Substanz in das Sediment bzw. Phasen vergrößerter Dominanz von autochthon produzierter organischer Substanz zu identifizieren. Einträge terrestrischer organischer Substanz sind sowohl von morphologischen als auch klimatischen Bedingungen im Einzugsgebiet abhängig, da Erosionsraten u.a. durch den Grad der Vegetationsbedeckung, das Ausgangssubstrat, die Geländeoberfläche, Zuflüsse oder Niederschlagsereignisse bestimmt werden. Damit erlauben die $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse beider Archive indirekte Rückschlüsse auf Veränderungen der klimatischen Bedingungen im Spätglazial. Der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares ist hingegen ein Maß für die lakustrine Paläoproduktivität des Sees (LÜCKE & BRAUER 2004). Die Produktivität ist direkt von klimatischen Steuergrößen wie der Wassertemperatur oder der Länge der Vegetationsperiode abhängig, wird jedoch zusätzlich durch seeinterne Prozesse wie Nährstoffverfügbarkeit oder Wachstumsraten von Algen beeinflusst. Der Unterschied in der Interpretation des Datensatzes des Meerfelder Maares im Vergleich zu den anderen beiden Archiven liegt vermutlich im Trophiegrad begründet. Konstant gute Nährstoffbedingungen im Meerfelder Maar ermöglichten eine hohe lakustrine Produktion und eine starke Dominanz von autochthon produzierter Biomasse relativ zu terrestrischen Quellen.

Die sedimentären Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials lassen keine eindeutigen Schlüsse über Veränderungen von klimatischen Bedingungen in der Vergangenheit zu. Erst durch den Vergleich mit weiteren Proxie-Parametern können zuverlässige Aussagen über vergangene Klima- und Umweltverhältnisse getroffen werden.

δ^{15} N-Verhältnisse

Die δ^{15} N-Datensätze aus den Sedimentprofilen des Sacrower Sees und des Sihailongwan Maares werden beide in Bezug auf Schwankungen in der Ausbeutung des DIN-Pools aufgrund von Variationen der autochthonen Primärproduktivität interpretiert. Dadurch konnten für beide Archive Zeitabschnitte verbesserter Wachstumsbedingungen für lakustrine Algen rekonstruiert werden, die jeweils während Warmphasen auftraten. Der δ^{15} N-Datensatz aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares weist sehr stabile Werte auf und liefert daher keine Hinweise auf Variationen in der Ausbeutung des DIN-Pools. Der Datensatz deutet somit auf eine im Untersuchungszeitraum ausreichende Nährstoffversorgung und eine stabile Algenvergesellschaftung trotz variabler Umweltbedingungen hin (LÜCKE & BRAUER 2004).

Die autochthone Primärproduktivität ist zwar vom Klima abhängig, da für gewöhnlich bei höheren Temperaturen bessere Wachstumsbedingungen vorherrschen, sie wird aber v.a. auch von der Nährstoffverfügbarkeit gesteuert. Der Trophiegrad von Gewässern hängt in erster Linie von Menge und Art der unterschiedlichen Quellen anorganischen Stickstoffs ab. Daher ermöglichen die δ^{15} N-Verhältnisse, vergleichbar mit den $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnissen, in Verbindung mit weiteren Proxie-Parametern indirekte Informationen über klimatische Bedingungen. Aufgrund des komplexen Zusammenspiels einer Vielzahl von anorganischen Stickstoffquellen und Fraktionierungsprozessen ist die Interpretation der sedimentären Stickstoffisotopenverhältnisse anspruchsvoll und befindet sich derzeit noch in der Anfangsphase.

$\delta^{l^8}O_{SiO_2}$ - und $\delta^{l^8}O_{carb}$ -Verhältnisse

Sowohl die $\delta^{18}O_{SiO_3}$ -Datensätze aus den Sedimentprofilen des Meerfelder Maares und des Sihailongwan Maares als auch der $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensatz aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees sind geprägt von Schwankungen der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwerte der jeweiligen Gewässer. Diese Schwankungen sind so groß, dass sie direkte Abhängigkeiten von der Wassertemperatur bei der Bildung von Diatomeen bzw. Karbonaten überlagern. Im Falle der Archive Meerfelder Maar und Sacrower See sind die Schwankungen der Quellwerte auf veränderte Kondensationstemperaturen der Niederschläge zurückzuführen. Dies ermöglicht es, durch Anwendung eines kombinierten Temperaturkoeffizienten über eine näherungsweise Temperaturveränderung während unterschiedlicher Phasen der Klimaentwicklung zu spekulieren. Im Falle des $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensatzes aus dem Sihailongwan Maar ist es aufgrund der besonderen geographischen Lage im Grenzbereich des Ostasiatischen Monsunsystems nicht möglich, Temperaturveränderungen zu quantifizieren. Eine angenommene breitenkreisparallele Wanderung der atmosphärischen Zirkulationsmuster während des Untersuchungszeitraumes führt hier zum Einfluss unterschiedlicher Luftmassen aus verschiedenen Herkunftsregionen. Daher lässt sich für diese Region keine Abhängigkeit der δ^{18} O-Werte der Niederschläge von der Kondensationstemperatur ableiten. Zudem könnte hier die Verdunstung von der Gewässeroberfläche einen größeren Einfluss auf den Quellwert des Seewassers ausüben. Der $\delta^{18}O_{carb}$ -Datensatz der Sedimente des Sacrower Sees weist eine erheblich geringere Variabilität auf als die $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensätze der beiden anderen Archive. Dies liegt vermutlich an den zeitlich eng begrenzten Ausfällungszeitpunkten von Karbonaten innerhalb des Jahresverlaufs. Die zugrunde liegende Spanne der Einflussgrößen Wassertemperatur und $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwert ist damit kleiner als bei Diatomeen.

Die δ^{18} O-Datensätze von allen drei Archiven sind direkt von den klimatischen Bedingungen der Region bzw. der Einzugsgebiete abhängig. Damit bieten sie ein besonders großes Potenzial zur Klimarekonstruktion. Unter bestimmten Umständen kann es möglich sein, einzelne Klimafaktoren wie z.B. die Temperatur anhand sedimentärer δ^{18} O-Verhältnisse zu rekonstruieren.

6.4.2 Amplituden der Variationen in den isotopischen Proxie-Parametern

Ein Vergleich der Amplituden in den Variationen von bestimmten Proxie-Parametern in verschiedenen Archiven ist nur dann sinnvoll, wenn die entsprechenden Proxies in Bezug auf die gleiche Steuergröße, die den Variationen zugrunde liegt, interpretiert werden können. Im Falle der Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials ist der Datensatz des Meerfelder Maares (LÜCKE & BRAUER 2004) von anderen Steuergrößen bestimmt als die Datensätze des Sacrower Sees und des Sihailongwan Maares. Diese sind von schwankenden Beiträgen terrestrischer und autochthoner Quellen des organischen Materials geprägt. Jedoch ist das genaue Mischungsverhältnis für keinen Datensatz genau bekannt. Zudem bestehen terrestrische und autochthone Quellen ihrerseits aus mehreren Materialien unterschiedlicher Herkunft, deren Mischungsverhältnis ebenfalls unbekannt ist und deren spezifische Isotopensignaturen an verschiedenen Standorten vermutlich nicht gleich sind. Es ist zwar auffällig, dass die maximale Variation der $\delta^{13}C_{org}$ -Werte im Datensatz des Sihailongwan Maares mit 8,6 ‰ wesentlich größer ist als die des Sacrower Sees mit nur 2,6 ‰, eine explizite Aussage über die Bedeutung dieses Unterschieds, v.a. in Bezug auf unterschiedlich starke Klimaveränderungen, kann allerdings nicht getroffen werden.

Ähnliches gilt für die Stickstoffisotopenverhältnisse. Der Datensatz des Meerfelder Maares (LÜCKE & BRAUER 2004) zeigt nur sehr geringe Schwankungen und die Mittelwerte der einzelnen Chronozonen sind nahezu identisch. Die Datensätze des Sacrower Sees und des Sihailongwan Maares weisen hingegen in bestimmten Zeitabschnitten erhöhte δ^{15} N-Verhältnisse auf, die auf eine verstärkte lakustrine Produktivität zurückzuführen sind. Da die Amplitude der zugrunde liegenden Veränderungen in der Fraktionierung jedoch von individuellen seeinternen Prozessen gesteuert wird, kann keine zuverlässige Interpretation aus dem Vergleich der Amplituden der δ^{15} N-Werte beider Datensätze erfolgen. Jedoch treten die Phasen erhöhter Werte in beiden Archiven relativ abrupt zu Beginn von Warmphasen auf. Dies kann als Hinweis auf eine rasche Reaktion von lakustrinen Primärproduzenten auf externe klimatische Steuergrößen angesehen werden.

Die Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals aus den Archiven Meerfelder Maar und Sihailongwan Maar sowie die Sauerstoffisotopenverhältnisse der autochthonen Karbonate aus dem Archiv Sacrower See werden alle in Bezug auf Variationen der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwerte der jeweiligen Gewässer interpretiert. Damit stellen sie einen Proxie dar, der direkt von klimatischen Verhältnissen abhängig ist. In den Archiven Meerfelder Maar und Sacrower See sind die Variationen zudem auf eine bestimmte Steuergröße, nämlich unterschiedliche Kondensationstemperaturen der Niederschläge, zurückzuführen. Insofern kann man die Amplituden der beiden $\delta^{18}O$ -Datensätze heranziehen, um das Ausmaß der Veränderungen zu vergleichen. Die $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse aus dem Archiv Meerfelder Maar weisen eine maximale Variation von 5,8 ‰ auf (es wird auf die Korngrößenfraktion 10-20 µm Bezug genommen, die anderen beiden Korngrößenfraktionen weisen mit 5,8 ‰ und 5,4 ‰ jedoch fast identische Variationen auf), die $\delta^{18}O_{carb}$ -Verhältnisse aus dem Sacrower See zeigen eine maximale Variation von 4,3 ‰. Wichtiger als die maximalen Variationen sind allerdings die Unterschiede in den Mittelwerten der einzelnen Chronozonen (Tab. 12):

| Tab. 12 | | |
|--|-------------------------|---------------------------|
| Mittlere Veränderung der Sauerstoffisotopenverhältnisse aus den Archiven | | |
| Meerfelder Maar und Sacrower See zwischen den Chronozonen. | | |
| | Allerød / Jüngere Dryas | Jüngere Dryas / Präboreal |
| Meerfelder Maar | -1,7 ‰ | +2,8 ‰ |

+2,1 %

-2,4 ‰

Sacrower See

Wendet man nun erneut die kombinierten Temperaturkoeffizienten (durch einfache Addition der Koeffizienten für die Abhängigkeit der δ^{18} O-Werte der Niederschläge von der Kondensationstemperatur sowie der Abhängigkeit der δ^{18} O-Werte der Diatomeen bzw. Karbonate von der Wassertemperatur) auf diese Veränderungen an, so ergibt sich für das Meerfelder Maar ($\tau = +0.5 \text{ }\%/^{\circ}\text{C}$) für den Übergang vom Allerød zur Jüngeren Dryas eine mittlere Verringerung der gewichteten (Luft-)Jahresmitteltemperaturen von ca. 3,5 °C. Die entsprechende Abkühlung für den Sacrower See ($\tau = +0.46 \text{ }\%/^\circ\text{C}$) beträgt ca. 5 °C. Für den Übergang von der Jüngeren Dryas zum Präboreal würde es für das Meerfelder Maar eine gewichtete mittlere Erwärmung von ca. 5,5 °C bedeuten und für den Sacrower See eine Erwärmung von ca. 4,5 °C. In Anbetracht der erheblichen Unsicherheiten bei dieser Quantifizierung sind die errechneten Unterschiede in den Temperaturamplituden der beiden Standorte erstaunlich gering. Die etwas stärkere Abkühlung in der Jüngeren Dryas am Sacrower See im Vergleich zum Meerfelder Maar könnte mit der größeren Kontinentalität des Standortes zusammenhängen. Da das gewichtete Signal wohl v.a. ein Sommersignal darstellt, die größere Entfernung zum Atlantik, der für eine könnte Nivellierung der Jahrestemperaturamplituden sorgt, dafür verantwortlich sein. Auffällig ist jedoch, dass die folgende Erwärmung im Präboreal am Sacrower See eine fast gleiche Amplitude aufweist wie die Abkühlung in der Jüngeren Dryas. Das bedeutet, dass am Standort Sacrower See die gewichteten Jahresmitteltemperaturen im Allerød und im Präboreal nahezu identisch waren. Dagegen ist die Isotopenamplitude des Meerfelder Maar-Datensatzes zwischen Jüngerer Dryas und Präboreal 1 ‰ größer als die Amplitude zwischen Allerød und Jüngere Dryas, d.h. die Jahresmitteltemperaturen im Präboreal waren dort ca. 2 °C höher als im Allerød. Ein schlüssiger Grund für diesen Unterschied an beiden Standorten kann zu diesem Zeitpunkt nicht angegeben werden.

Da die Einflussgrößen auf die $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwerte des Sihailongwan Maares deutlich komplexer sind, kann das Signal nicht auf veränderte Kondensationstemperaturen der

Niederschläge zurückgeführt werden, sodass auch kein Vergleich von Temperaturamplituden erfolgen kann. Die Möglichkeit, dass das $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Signal vornehmlich von Veränderungen der V/N-Verhältnisse dominiert sein könnte, ist eine plausible Erklärung für die wesentlich geringere $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Amplitude dieses Archivs. Betrachtet man nur den Zeitraum, der von allen drei Archiven abgedeckt wird (ca. 13.200 – 11.000 BP) beträgt der mittlere Rückgang von den dem Allerød und der Jüngeren Dryas entsprechenden Chronozonen 1,2 ‰ und der mittlere Anstieg am Übergang zum Holozän 1,0 ‰. Damit ist das Niveau der $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse in den der Jüngeren Dryas voran- und nachgehenden Chronozonen nahezu gleich.

6.4.3 Zeitliche Einordnung der Chronozonen

Der Zeitabschnitt, der von allen untersuchten Sedimentprofilen abgedeckt wird, beläuft sich auf ca. 13.200 – 11.000 BP. Damit fällt er in die spätglazialen Chronozonen des Allerød, der Jüngeren Dryas und des Präboreals. Dementsprechend kann ein Vergleich über den Zeitpunkt des Einsetzens und der Terminierung der Jüngeren Dryas und somit dem Beginn des Holozäns vorgenommen werden. Die zeitlichen Grenzen für das Archiv Meerfelder Maar wurden durch sedimentologische und palynologische Untersuchungen als Mittelwerte einiger Dekaden umspannenden Übergangsbereiche von BRAUER et al. (1999 b) bestimmt.

Beim Vergleich der Archive Meerfelder Maar und Sacrower See fällt auf, dass der Beginn der Jüngeren Dryas praktisch zeitgleich dokumentiert ist, wohingegen das Ende beim Archiv Sacrower See 100 Jahre später determiniert wurde (Abb. 54 a). Aufgrund der geographischen Nähe der beiden Standorte sowie der Lage in der gleichen Klimaregion würde man sowohl für den Beginn als auch für das Ende der Jüngeren Dryas sehr ähnliche Daten vermuten, so wie es für den Beginn der Fall ist. Das Alters-Tiefen-Modell des Sacrower Sees bietet eine nahe liegende und schlüssige Erklärung für den zeitlichen Versatz zum Ende der Jüngeren Dryas. Im Gegensatz zur Warvenchronologie des Meerfelder Maares beruht es auf ¹⁴C-Datierungen und den absolut datierten Markerlagen der Laacher See Tephra (LST) sowie dem Beginn der rezenten Warvenbildung. Zwischen den Fixpunkten der einzelnen kalibrierten ¹⁴C-Alter und den Markerlagen wurde das Alter des Sedimentprofils unter der Annahme konstanter Sedimentationsraten linear interpoliert (vgl. Kap. 4.2.4). Je größer die Abstände zwischen diesen Fixpunkten sind, desto größer wird auch der Fehler, da Sedimentationsraten über längere Zeiträume nicht konstant sind. Die LST bei 12.880 BP und ein kalibriertes ¹⁴C-Alter bei 10.830 BP sind die beiden Fixpunkte, die am nächsten zur Jüngeren Dryas gelegen sind. Bei der Grenze zu Beginn der Jüngeren Dryas gibt es nur einen sehr geringen Fehler, da der Fixpunkt der LST im Kompositprofil nur 16 cm entfernt ist. Das Ende der Jüngeren Dryas ist hingegen 47 cm vom nächsten Fixpunkt entfernt, d.h. ein Fehler bei der Interpolation ist in diesem Fall dreimal so groß. Zudem ist offensichtlich, dass sich die Ablagerungsmechanismen und damit die Sedimentationsrate in einem Zeitraum, der klimatisch so unterschiedlich geprägte Phasen wie die Jüngere Dryas und das Präboreal umfasst, geändert haben müssen. Um eine Vorstellung von der Größenordnung des Fehlers zu bekommen, der durch die Annahme konstanter Sedimentationsraten entsteht, wurde die gleiche Annahme auf das Profil des Meerfelder Maares angewendet. Dabei dienten die LST und der Punkt im Profil mit einem Alter von 10.830 BP (entspricht dem ¹⁴C-Alter im Profil des Sacrower See) als Fixpunkte. Dazwischen wurde das Alter linear interpoliert. Als Ergebnis wurde das Ende der Jüngeren Dryas, dass in einer Profiltiefe von 725 cm dokumentiert ist, auf ein Alter von 11.425 BP datiert. Der Unterschied zur genaueren Warvenchronologie beträgt damit 165 Jahre. Von der Größenordnung her kann also die Abweichung des Endes der Jüngeren Dryas von angenommenen ca. 100 Jahren durch den Fehler der linearen Interpolation erklärt werden. Zudem wird belegt, dass diese Methode eine Unterschätzung des tatsächlichen Alters dieser Grenze nach sich zieht.

Einen Hinweis darauf, dass die Datierung des Profils an der Grenze zum Präboreal tatsächlich 100 Jahre zu jung ist, könnte die Probe SAC9_90-91 liefern. Diese Probe weist inmitten einer ansonsten sehr stabilen Phase auffallend abweichende Werte in TOC- und TN-Werten, im C/N-Verhältnis und v.a. im $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnis auf. Niedrige TOC- und TN-Werte sind höchstwahrscheinlich auf einen Verdünnungseffekt durch den Eintrag allochthonen anorganischen Materials zurückzuführen. Stark erniedrigte C/N- bzw. $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse deuten dagegen auf eine wesentlich vergrößerte Dominanz von autochthonem organischem Material in dieser Probe hin. Als mutmaßlicher Auslöser für solch ein singuläres Ereignis kommt der Eintrag einer vulkanischen Asche in Frage, der zeitlich sehr begrenzt für einen Düngungseffekt im See sorgte und damit eine vergrößerte autochthone Produktion nach sich zog (EICHER & ROUNSEFELL 1957, KURENKOV 1966). Die Literaturrecherche ergab, dass es sich dabei um die Vedde-Asche des Vulkans Katla auf Island handeln könnte. Die Tephra dieser Eruption wurde bereits in mehreren Archiven im nordatlantischen Raum identifiziert und das Alter konnte auf 12.010 ± 35 Jahre cal BP datiert werden (WASTEGARD et al. 1998). Der südöstlichste Fund dieser Asche konnte in Südostschweden dokumentiert werden (WOHLFARTH et al. 1993). Im Profil des Sacrower Sees ist die Asche jedoch nicht als eindeutige Lage identifizierbar. Ein endgültiger Beweis könnte nur über die Extraktion von Tephra-Partikeln und deren geochemische Charakterisierung erfolgen, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich war. Die aufgestellte Hypothese wäre allerdings in außerordentlich guter Übereinstimmung mit der Annahme eines Fehlers von 100 Jahren bei der Datierung. Im erstellten Alters-Tiefen-Modell hat die Probe SAC9_90-91 ein Alter von 11.904 BP. Nimmt man ein Alter von ca. 11.600 BP für die Grenze zum Präboreal an, so ergibt sich für Probe SAC9_90-91 ein Alter von ca. 12.000 BP. Dies wäre in sehr guter Übereinstimmung mit der Datierung der Vedde-Asche durch WASTEGARD et al. (1998). Zudem bietet es eine schlüssige Erklärung für die auffälligen Abweichungen in den Proxie-Parametern von Probe SAC9_90-91.

Diese Hinweise deuten stark darauf hin, dass das tatsächliche Alter der Grenze am Übergang zum Präboreal im Profil des Sacrower Sees bei ca. 11.600 BP liegt. Damit ist nicht nur der Beginn, sondern auch das Ende der Jüngeren Dryas in den Archiven Meerfelder Maar und Sacrower See nahezu zeitgleich dokumentiert.



Abb. 54

(a) Als Balken dargestellte und farbcodierte Grenzen der Chronozone Jüngere Dryas in den drei Archiven. Das Sihailongwan Maar zeigt einen deutlichen Versatz am Beginn, der Sacrower See einen deutlichen Versatz am Ende dieser Chronozone.

(b) Korrigierte Darstellung der Grenzen der Jüngeren Dryas in den drei Archiven. Gestrichelte Linien markieren Grenzen, die durch eine genaue Analyse des Archivvergleichs korrigiert wurden. Im Rahmen der Präzision der jeweiligen Alters-Tiefen-Modelle sind Beginn und Ende dieser Chronozone zeitgleich in allen drei Archiven dokumentiert.

Der Vergleich der beiden mitteleuropäischen Archive mit dem Sihailongwan Maar in Bezug auf die zeitliche Einordnung der Jüngeren Dryas zeigt, dass der Beginn im Profil des Sihailongwan Maares ca. 200 – 250 Jahre später eintritt. Da das Ende dieser Chronozone in
131

guter Übereinstimmung mit den anderen Archiven ist, überrascht diese Beobachtung zunächst. Das Alters-Tiefen-Modell des Sihailongwan Maares beruht auf einer soliden Warvenchronologie, daher ist ein Datierungsfehler von solch großem Ausmaß unwahrscheinlich. Eine Erklärung bietet dagegen eine erneute Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der einzelnen Proxie-Parameter (Abb. 52, Seite 115). Die Cluster-Analyse weist den Beginn der Jüngeren Dryas bei 12.434 BP aus. Das Ergebnis dieser statistischen Kalkulation wird offenbar hauptsächlich durch den Steilanstieg im $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnis bestimmt. Dagegen zeigen die Parameter TOC und TN bereits ab 12.630 BP einen Rückgang zu niedrigeren Werten. Die aufgrund der niedrigeren zeitlichen Auflösung nicht für die Cluster-Analyse berücksichtigten $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Verhältnisse zeigen ebenfalls ab diesem Zeitpunkt eine Tendenz zu geringeren Werten. Ähnliches gilt für den Pollen Datensatz. Ab ca. 12.690 BP kommt es zu einem Steilanstieg der Fichte (Picea), während der Anteil von thermophilen Elementen wie Ulmen (Ulmus) und Eschen (Fraxinus) drastisch zurückgeht. Da der Pollendatensatz Informationen zum Vegetationsbestand im Einzugsgebiet bzw. der Region gibt und niedrige TOC-Werte schlechtere Bedingungen für die Produktion von Biomasse bedeuten (ein Verdünnungseffekt kann ausgeschlossen werden, da sich dieser in einem Anstieg der Sedimentationsrate niederschlagen sollte), kann davon ausgegangen werden, dass eine Verschlechterung der Klima- und Umweltbedingungen bereits ab ca. 12.650 BP stattfand und die der Jüngeren Dryas entsprechende Chronozone bereits etwas über 200 Jahre früher einsetzte, als es das Ergebnis der Cluster-Analyse ergab. Der Grund für die spätere Reaktion der $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse könnte die Abhängigkeit des Signals vom Verhältnis unterschiedlich δ^{13} C-markierter Quellen sein. Der nach 12.450 BP erhöhte Eintrag terrestrischen organischen Materials ist eng an die Erosion im Einzugsgebiet gebunden. Diese verstärkte sich mit abnehmender Vegetationsbedeckung und vermutlich auch mit dem Auftreten winterlich gefrorener Böden bzw. sogar Permafrostböden zeitversetzt nach dem Einsetzen kälterer Bedingungen. Offensichtlich dauerte es ca. 200 Jahre, bis die Erosion und damit der Eintrag terrestrischen organischen Materials groß genug war, um eine deutliche Veränderung im $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnis der gesamten sedimentären organischen Substanz nach sich zu ziehen. Das gleiche gilt für den Sacrower See. Auch hier stellt das $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnis ein Maß für das Verhältnis unterschiedlicher Quellen des organischen Materials dar und es dauert ebenfalls ca. 200 Jahre, bis sich die veränderten Bedingungen in diesem Proxie-Parameter niederschlagen (vgl. Abb. 45, Seite 101). Im Gegensatz hierzu reagiert der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz aus dem Meerfelder Maar direkt am Beginn der Jüngeren Dryas (vgl. Abb. 39, Seite 86). Da die $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse in diesem Archiv allerdings ein Maß für die autochthone

Paläoproduktivität darstellen und diese direkt auf veränderte Umweltbedingungen reagiert, gibt es keine Zeitverzögerung im Vergleich zu anderen Proxie-Parametern.

Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen muss die Grenze für den Beginn der Jüngeren Dryas anhand sämtlicher aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares zur Verfügung stehenden Daten um etwa 200 Jahre auf ca. 12.650 BP korrigiert werden. Damit sind sowohl Beginn als auch Ende dieser Chronozone in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen beiden Archive (Abb. 54 b).

Die genaue Analyse des Archivvergleichs zeigt, dass für eine verlässliche Einteilung der spätglazialen Klimaentwicklung in verschiedene Phasen eine Beurteilung nur unter Berücksichtigung aller zur Verfügung stehenden Proxie-Parameter erfolgen kann. Für eine statistische Berechnung von zeitlichen Grenzen mittels einer Cluster-Analyse müssen die Proxie-Parameter in der gleichen zeitlichen Auflösung vorliegen. Dies kann aufgrund des teilweise sehr unterschiedlichen Arbeitsaufwandes bei der Probenpräparation bzw. -analyse nicht immer gewährleistet werden. Zudem reagieren verschiedene Parameter unterschiedlich schnell auf veränderte Klima- und Umweltbedingungen. Daher müssen die Ergebnisse einer Cluster-Analyse zurückhaltend interpretiert werden und sind allenfalls als Hilfestellung bei der genauen statistischen Definition von identifizierten zeitlichen Grenzen zu betrachten.

7 Synthese

Nach heutigem Stand geht die Mehrzahl der Fachleute davon aus, dass der wahrscheinlichste Auslöser für die Jüngere Dryas ein plötzlicher und extremer Schmelzwassereintrag aus dem glazialen Agassiz-See über den St. Lorenz-Strom in den Nordatlantik war. Dadurch sei die Bildung von Tiefenwasser im Nordatlantik und dementsprechend die thermohaline Zirkulation geschwächt oder gar ausgesetzt worden und der fehlende Wärmetransport nach Norden habe für eine drastische Abkühlung gesorgt (z.B. BROECKER 2000). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen, dass die mit der Jüngeren Dryas einhergehenden deutlichen Veränderungen der Klima- und Umweltbedingungen sowohl auf der atlantischen als auch der pazifischen Seite des Eurasischen Kontinents dokumentiert sind. Hat die Jüngere Dryas tatsächlich ihren Ursprung im Nordatlantik, muss es einen Mechanismus geben, der für eine Telekonnektion zwischen den monsungeprägten Regionen in Ostasien und den atlantisch geprägten Regionen in Mitteleuropa verantwortlich ist. Um Hinweise auf solch einen Mechanismus zu bekommen und die Ergebnisse dieser Arbeit besser einordnen zu können, soll ein Vergleich mit zwei weiteren zeitlich hochaufgelösten und unabhängig datierten Archiven erfolgen. Zum einen wird hierfür der grönländische Eisbohrkern GRIP, dessen δ^{18} O-Datensatz klimatische Veränderungen in der Region des grönländischen Eisschildes widerspiegelt und der durch seine Lage im Nordatlantik eine unverzögerte Reaktion auf Veränderungen der thermohalinen Zirkulation zeigen sollte, herangezogen. Zum anderen erfolgt ein Vergleich mit dem Speleothem-Archiv der Dongge-Höhle in Südostchina, dessen δ^{18} O-Datensatz Variationen der Intensität des Asiatischen Monsuns widerspiegelt, der seinen Ursprung im tropischen Indopazifik hat (YUAN et al. 2004).



Abb. 55

Übersicht über die geographische Lage der untersuchten Standorte sowie der Vergleichsstandorte des GRIP-Eisbohrkerns in Grönland und der Dongge-Höhle in Südostchina. Die Zugbahn der wichtigsten niederschlagsbringenden Luftmassen ist für die Untersuchungsgebiete dargestellt (eigener Entwurf).

Der grönländische Eisbohrkern GRIP stellt ein zuverlässiges, lückenloses und zeitlich hochaufgelöstes Archiv der Klimaentwicklung der letzten ca. 105.000 Jahre dar (ANDERSEN et al. 2004). Durch das Zählen von Jahresschichten konnte eine sehr genaue Chronologie des Eises bis in den Zeitraum des Spätglazials erreicht werden. Das stabile Sauerstoffisotopenverhältnis des Eises wurde genutzt, um Ableitungen der mittleren Jahrestemperaturen vorzunehmen (z.B. JOHNSEN et al. 2001). Aufgrund dieser Eigenschaften regten BJÖRCK et al. (1998) an, den δ^{18} O-Datensatz als Stratotyp für eine Chronostratigraphie des Spätglazials in der nordatlantischen Region einzuführen. In vielen Studien wird daher ein Vergleich zu diesem Datensatz gezogen. Die unabhängige Zeitskala des GRIP-Bohrkerns wird in "GRIP years BP" angegeben und die Bezeichnung der spätglazialen Chronozonen erfolgt durch Nummerierung aufeinanderfolgender Warm- und Kaltphasen, was der Konvention und Praxis der maritimen Isotopenstufen folgt. Dabei entspricht der Jüngeren Dryas das "Greenland Stadial 1" (GS-1) und dem Bølling sowie Allerød das "Greenland Interstadial 1" (GI-1), das in mehrere Subzonen (GI-1a - GI-1e) unterteilt wird (BJÖRCK et al. 1998). Nach dieser Definition liegt der Beginn der Jüngeren Dryas (GS-1) im GRIP-Eisbohrkern bei 12.650 BP und das Ende bei 11.500 BP. Legt man diesen Daten jedoch die aktuell vom "World Data Center for Paleoclimatology" veröffentlichte und zugängliche Zeitskala zugrunde, ist das Ende der Jüngeren Dryas eher bei ca. 11.575 BP einzuordnen (Abb. 56).

Der δ^{18} O-Datensatz der Dongge-Höhle (Kalzit von Stalagmiten) stellt eine lückenlose Aufzeichnung des Asiatischen Monsuns während der letzten 16.000 Jahre dar (DYKOSKI et al. 2005). Dabei ist das ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis des Kalzits ein Maß für die Intensität des Asiatischen Sommermonsuns, d.h. in Phasen erhöhter Intensität sind die δ^{18} O-Verhältnisse relativ negativ und in Phasen niedriger Monsunintensität entsprechend relativ positiv. Die Chronologie dieses Archivs basiert auf 45 Uran/Thorium-Datierungen (²³⁰Th) und bietet somit eine unabhängige Altersdatierung. Der Verlauf der Monsunintensität folgt generell dem Verlauf der Insolation, wobei Variationen im δ^{18} O-Datensatz im Gegensatz zu Variationen der Insolation abrupter auftreten, was als Hinweis auf Schwellenwertprozesse angesehen wird (DYKOSKI et al. 2005). Die Variationen des Datensatzes korrelieren innerhalb der Datierungsfehler mit dem grönländischen Eisbohrkern GRIP und zeigen die Jüngere Dryas als Phase deutlich verringerter Intensität des Sommermonsuns. Auf der Grundlage dieser Daten können Beginn und Ende der Jüngeren Dryas auf ca. 12.590 bzw. ca. 11.540 BP datiert werden (Abb. 56).

Der Vergleich mit dem grönländischen bzw. ostasiatischen Standort zeigt klar, dass im Rahmen der Datierungsungenauigkeit aller Archive kein Unterschied für die zeitliche Einordnung der Jüngeren Dryas in den Archiven der Dongge-Höhle, des GRIP Eisbohrkerns und den in dieser Arbeit untersuchten Archiven festzustellen ist.



Abb. 56

Vergleich der Verläufe der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensätze aus den in dieser Arbeit untersuchten Archiven mit den $\delta^{18}O$ -Datensätzen des grönländischen Eisbohrkerns GRIP (ss09-Zeitskala) und dem Speleothem-Archiv der Dongge-Höhle (GRIP- und Dongge-Daten vom World Data Center for Paleoclimatology 2008) (a) sowie Vergleich der Verläufe der $\delta^{18}O$ -Datensätze aller 5 Archive (b). Die Ordinaten der $\delta^{13}C_{org}$ -Datensätze sowie des $\delta^{18}O_{calcite}$ -Datensatzes der Dongge-Höhle sind umgekehrt skaliert. Sämtliche Daten wurden zur besseren Vergleichbarkeit annualisiert (dünne Linien) und mit einem 50-jährigen gleitenden Mittel versehen (dicke Linien). Die gelben Balken stellen die Bereiche für Beginn bzw. Ende der Jüngeren Dryas anhand der Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Archive dar. Die $\delta^{18}O$ -Datensätze der drei untersuchten Archive (rot) haben eine wesentlich geringere zeitliche Auflösung, daher sind weniger Variationen erkennbar. Übergänge zwischen Chronozonen sind in den vom Monsun beeinflussten Archiven weniger abrupt als in den "nordatlantischen Archiven".

Zudem wird in Abbildung 56 erneut deutlich, dass es im Falle der Archive Meerfelder Maar, Sacrower See und Sihailongwan Maar nicht möglich ist, eine korrekte zeitliche Zuordnung der Jüngeren Dryas (und anderer Chronozonen) ausschließlich anhand eines einzelnen Proxie-Parameters vorzunehmen (vgl. Kap. 6.4.3).

Im lakustrinen Milieu sind Proxies häufig sowohl von externen Faktoren als auch von seeinternen Prozessen abhängig. Dabei reagieren verschiedene Proxies unterschiedlich schnell auf Veränderungen wichtiger klimatischer Steuergrößen. So zeigen etwa die $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse aus dem Meerfelder Maar, die einen Proxie für die lakustrine Primärproduktivität darstellen, bis ins Detail eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der δ^{18} O-Werte des GRIP-Eisbohrkerns. Dagegen weisen die $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnisse aus den Archiven Sacrower See und Sihailongwan Maar eine verzögerte Reaktion zu Beginn der Jüngeren Dryas auf (Abb. 56 a), da in diesem Fall der erosive Eintrag von allochthonem Material eine zusätzliche Einflussgröße darstellt (vgl. Kap. 6.2.4 und 6.3.4).

Der Vergleich der nordatlantischen Archive zeigt weiterhin, dass die relativ kurzfristige Variabilität der Umweltverhältnisse innerhalb der einzelnen Chronozonen eine sehr große Ähnlichkeit aufweist, was v.a. in den GRIP- δ^{18} O-Werten und den $\delta^{13}C_{org}$ -Verhältnissen aus dem Meerfelder Maar, etwas weniger auffällig auch im $\delta^{13}C_{org}$ -Datensatz des Sacrower Sees, deutlich wird (Abb. 56 a). Dies deutet darauf hin, dass kurzfristige Schwankungen in den Proxie-Datensätzen auf gemeinsame Steuergrößen zurückzuführen sein könnten. Hierfür kommt beispielsweise die Nordatlantische Oszillation (NAO) in Betracht. Sie ist einer der wichtigsten Antriebe der winterlichen Klimavariabilität in unseren Breiten, weist eine quasidekadische Zyklizität auf und hat großen Einfluss auf die regionale Verteilung von Niederschlag und Temperatur (HURRELL & VAN LOON 1997). Die δ^{18} O-Datensätze der Archive Meerfelder Maar und Sacrower See, die direkt vom Niederschlag im jeweiligen Einzugsgebiet abhängig sind, könnten potenziell weitere Hinweise auf zyklische Variationen im NAO-Rhythmus liefern. Die zeitliche Auflösung ist für die Erkennung solch kurzeitiger Variabilität jedoch zu niedrig (Abb. 56 b). Auch die beiden asiatischen Archive (Dongge und Sihailongwan) zeigen untereinander eine sehr ähnliche Variabilität, die jedoch etwas längerfristige, eher hundertjährige Zyklen aufweist (Abb. 56 a). DYKOSKI et al. (2005) spekulieren in diesem Zusammenhang über den Einfluss von Schwankungen im solaren Energiebudget, z.B. den 88-jährigen Gleissberg-Zyklus, der für Wechsel in der Intensität des Monsuns sorgen könnte.

Obwohl die genauen Ursachen für die beobachteten dekadischen bzw. hundertjährigen Schwankungen nicht bestimmt werden können, zeigt sich, dass hierbei im nordatlantischen und im ostasiatischen Raum unterschiedliche Steuergrößen eine Rolle spielen. Dagegen sind längerfristige Veränderungen von hoher Amplitude wie die Jüngere Dryas auf der West- und Ostseite des Eurasischen Kontinents gleichermaßen dokumentiert. Die Übergänge zwischen Chronozonen scheinen in den nordatlantischen Archiven jedoch schneller abgeschlossen zu sein. Hier weisen die Proxie-Parameter besonders abrupte Signaländerungen von sehr hoher Amplitude auf. In den Archiven Dongge-Höhle bzw. Sihailongwan Maar gibt es hingegen eher graduelle Wechsel am Beginn und Ende der Jüngeren Dryas. Zeitlich genau definierbaren Grenzen in der Nordatlantikregion stehen damit längere Übergangsphasen in Ostasien gegenüber (Abb. 56). Möglicherweise spielt eine unterschiedlich stark ausgeprägte Veränderung der Saisonalität während der Jüngeren Dryas eine wichtige Rolle für diesen Unterschied. In diesem Zusammenhang rekonstruierten DENTON et al. (2005) durch Untersuchungen von Moränen im Scoresby Sound (Grönland) eine Abkühlung der Sommer um 4 – 6 °C während der Jüngeren Dryas. Eine Abkühlung der mittleren Jahrestemperatur von ca. 16 °C konnte für Grönland hingegen anhand der Untersuchungen von Stickstoff- bzw. Argonisotopen in Lufteinschlüssen im Eis bestimmt werden (SEVERINGHAUS et al. 1998). Daraus schlossen DENTON et al. (2005), dass das in vielen Archiven dokumentierte Signal der Jüngeren Dryas in erster Linie ein Wintersignal darstellt und die Abkühlung während der Sommermonate wesentlich geringer ausgefallen sein musste. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür scheint eine deutliche Ausweitung der nordatlantischen Wintereisbedeckung (z.B. BROECKER 2006 a) gewesen zu sein. Dieser Hypothese nach bildete sich die Wintereisbedeckung als Folge des verminderten Wärmetransports nach Norden und des verringerten Salzgehalts des Oberflächenwassers im Zuge der Abschwächung oder sogar des Abreißens der thermohalinen Zirkulation. Dadurch wurde die Kontinentalität und damit die Jahrestemperaturamplitude in den Gebieten rund um den Nordatlantik deutlich erhöht. Die ausgedehnte Wintereisbedeckung auf dem Nordatlantik führte vermutlich auch zu trockeneren Verhältnissen im Winter, da die von der Westwinddrift transportierten Luftmassen keine Feuchtigkeit von der Ozeanoberfläche aufnehmen konnten. Dementsprechend ist das in den δ^{18} O-Werten der Archive Meerfelder Maar und Sacrower See (Diatomeenvalven bzw. autochthone Karbonate) gespeicherte Niederschlagssignal während der Jüngeren Dryas hauptsächlich ein Signal der Frühjahrs- und Sommermonate, was auch die relativ moderaten rekonstruierten Temperaturveränderungen erklärt, die gut mit der Rekonstruktion der Sommertemperaturen in Grönland übereinstimmen (DENTON et al. 2005). Dies bestätigt, dass die Winterabkühlung wesentlich stärker war als die Abkühlung während der Sommermonate. Die intraanuellen Temperaturamplituden dürften allerdings für den mitteleuropäischen Raum vermutlich etwas geringer als in Grönland gewesen sein. Die langen und sehr kalten Winter zogen eine Verkürzung der Vegetationsperiode nach sich, was z.B. in der Angleichung der δ¹⁸O_{SiO2}-Werte von verschiedenen Diatomeen-Korngrößenfraktionen aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares dokumentiert ist. Ein während der Jüngeren Dryas vermutlich mit auftretendem Permafrost oder zumindest im Winter gefrorenen Böden in Verbindung stehender erhöhter Eintrag von terrestrischem Material kann für alle drei untersuchten Seen rekonstruiert werden und stellt einen weiteren Hinweis auf drastisch abgekühlte Winter dar. Die Nähe zum (im Winter) vereisten Nordatlantik und damit verbundene "sibirische Winterverhältnisse" könnte eine Erklärung dafür liefern, dass die Signale der Proxie-Parameter für die europäischen Archive eine abruptere und ausgeprägtere Veränderung zu Beginn und Ende der Jüngeren Dryas aufweisen. In Ostasien sorgte der vermutlich eisfreie Pazifik hingegen für eine weniger starke Veränderung der Saisonalität. Zudem könnte eine weitere Einflussgröße auf den Monsun für diesen Unterschied in Frage kommen. Sowohl WANG et al. (2001) als auch DYKOSKI et al. (2005) wiesen in ihren Speleothem-Archiven nach, dass die δ^{18} O-Datensätze langfristig dem Verlauf der von Schwankungen der Erdbahnparameter beeinflussten Sommerinsolation (Juni – August) bei 33 °N folgen. Eine insolationsgesteuerte stärkere Aufheizung der ostasiatischen Landmasse würde demnach den Temperatur- und Druckunterschied zwischen Kontinent und Ozean erhöhen und folglich eine Verstärkung des Sommermonsuns nach sich ziehen. Schwankungen der Insolation sind jedoch nicht abrupt, sondern gleichen dem Verlauf einer Sinuskurve. Der Einfluss der Insolation auf den Monsun könnte daher einen zusätzlichen Grund für die weniger abrupten Übergänge zu Beginn und v.a. Ende der Jüngeren Dryas in ostasiatischen Archiven darstellen.

In Bezug auf den Auslöser für die Wintereisbedeckung auf dem Nordatlantik muss der Schmelzwassereintrag aus dem Agassiz-See, der sich am Südrand des Laurentidischen Eisschildes befand, kritisch hinterfragt werden. Mit Hilfe von Radiokarbondatierungen konnte bestätigt werden, dass der südliche Abfluss des Agassiz-Sees in das zwar Entwässerungssystem des Mississippi im Zuge des zurückweichenden Eisschildes etwa zu Beginn der Jüngeren Dryas versiegte. Für den mutmaßlich darauf einsetzenden östlichen Weg über den St. Lorenz-Strom gibt es jedoch keine morphologischen Beweise, obwohl spätere Fluten für das Entstehen spektakulärer Canyons und Geröllfelder sorgten (BROECKER 2006 b). Alternative Erklärungsansätze konzentrieren sich auf einen Auslöser in den Tropen. Hier wird dem globalen Klimasystem einstrahlungsbedingt die größte Energiemenge zugeführt. Variationen in dieser Zufuhr resultieren in einer Veränderung der Druck- und Temperaturunterschiede zwischen tropischen und polaren Breiten und damit in einem veränderten polwärtigen Wärmetransport. CLEMENT et al. (2001) konnten in einer Modellierungsstudie zeigen, dass langsame Variationen orbitaler Steuergrößen eine plötzliche Veränderung klimatischer Verhältnisse im tropischen Pazifik nach sich ziehen können, denen zwei verschiedene ENSO-Regime (El Niño Southern Oscillation) zugrunde liegen. Während der Übergänge zwischen den beiden Regimen kann es zu abrupten Veränderungen kommen. Solche plötzlichen Veränderungen traten in der Studie in einem Rhythmus von ca. 11.000 Jahren auf, was den Zyklen der nordatlantischen Heinrich-Ereignisse entspricht (HEINRICH 1988). Darüber hinaus stellten SCHMITTNER et al. (2000) einen reduzierten Wasserdampftransport vom tropischen Atlantik nach Norden während La Niña-Ereignissen fest, der zu einer Schwächung der thermohalinen Zirkulation führte. Dadurch wird klar, dass Prozesse in tropischen Breiten einen großen Einfluss auf die klimatischen Verhältnisse im Nordatlantik haben können. Weiterhin bedeutet dies bezüglich der Jüngeren Dryas, dass sowohl der Schmelzwassereintrag aus dem Agassiz-See als auch orbitalinduzierte Veränderungen der Einstrahlung in den Tropen eine Schwächung der thermohalinen Zirkulation nach sich gezogen hätten. Der Effekt einer ausgedehnten Wintereisbedeckung auf dem Nordatlantik bleibt damit unabhängig vom ursprünglichen Auslösungsmechanismus entscheidend für Ausprägung und Fortpflanzung der Jüngeren Dryas.

Die zeitliche Einordnung dieser Chronozone, die innerhalb der Unsicherheiten der jeweiligen Alters-Tiefen-Modelle keine Unterschiede zwischen den Untersuchungsräumen aufweist, zeigt, dass die Fortpflanzung des Klimasignals von seinem Ursprungsort im Nordatlantik mit wenig oder keiner Zeitverzögerung in entfernte Regionen stattfand. Daraus lässt sich schließen, dass die Veränderungen der thermohalinen Zirkulation und des atlantischen Wärmetransports nach Norden zu einer raschen Neuorganisation atmosphärischer Zirkulationsmuster führte. Dies betraf sowohl die randtropisch-außertropische Westwinddrift, die das Klima in den Regionen des Meerfelder Maares und des Sacrower Sees bestimmt, als auch das (Ost-)asiatische Monsunsystem, das die klimatischen Verhältnisse in der Region des Sihailongwan Maares bestimmt. Nur über die Atmosphäre ist solch eine rasche Telekonnektion zwischen weit entfernten Regionen auf der nördlichen Hemisphäre denkbar. Eine mögliche wichtige Einflussgröße für den Mechanismus dieser Telekonnektion könnte dabei der Grad der Schneebedeckung auf dem Tibetischen Plateau sein, der Auswirkungen auf die Intensität des Monsuns hat (MEEHL 1994). DYKOSKI et al. (2005) spekulieren, dass Veränderungen in der Stärke eurasischer Winter, die mit Perioden wechselnder nordatlantischer Tiefenwasserbildung einhergehen, den Schneefall auf dem Tibetischen Plateau beeinflussen könnten. Dies könnte eine potenzielle Verbindung zwischen

nordatlantischen Ereignissen und der Intensität des Ostasiatischen Monsuns darstellen. Zudem berichten die Autoren von einer hohen Korrelation des Dongge-Datensatzes mit Monsunrekonstruktionen im Oman und Rekonstruktionen hydrologischer Veränderungen in Südamerika (Golf von Cariaco), was die Synchronizität von Klimaveränderungen im Spätglazial auf tropische bzw. subtropische Regionen ausweitet. Die hydrologischen Veränderungen in Südamerika werden auf eine Verschiebung der Lage der atlantischen Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) zurückgeführt (HAUG et al. 2001). Eine Abhängigkeit monsunaler Niederschläge von der Lage der ITCZ wurde auch für den asiatischen Raum festgestellt (z.B. GADGIL 2003).

Auch für dieses Phänomen bietet die ausgedehnte Wintereisbedeckung auf dem Nordatlantik eine schlüssige Erklärung. Dadurch würde sich das polare Hochdruckgebiet deutlich nach Süden ausbreiten und dementsprechend sich auch Westwinddrift, subtropisch-randtropischer Hochdruckgürtel und die ITCZ weiter nach Süden verlagern (BROECKER 2006 a). So konnten beispielsweise CHIANG et al. (2003) durch eine atmosphärische Modellierungsstudie nachweisen, dass eine Meereisbedeckung auf dem Nordatlantik eine südwärtige Verschiebung des tropischen Regengürtels nach sich zöge. Dazu passt auch die anhand des Verlaufs der $\delta^{18}O_{SiO_{7}}$ -Werte aus dem Archiv Sihailongwan Maar geäußerte Annahme, dass während der Kaltphasen der Einfluss der "Westerlies" gegenüber dem Monsunsystem zunahm. Schließlich kommen WANG et al. (2001) in ihrer Speleothem-Studie in Ostchina zu dem Schluss, dass die atmosphärischen Zirkulationsmuster auf der Nordhemisphäre während Warmphasen (Grönland-Interstadialen) einen eher meridionalen Charakter und während Kaltphasen (Grönland-Stadialen) einen eher zonalen Charakter besitzen. Durch diese Wechselwirkung zwischen Ozeanströmungen, Eisbedeckung und atmosphärischer Zirkulation konnten rasche Neuorganisationen des Klimasystems generiert und deutliche Klimaveränderungen praktisch ohne Zeitverzögerung in entfernte Regionen der Nordhemisphäre fortgepflanzt werden.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die klimatische Ausprägung der Jüngeren Dryas von einer deutlichen Veränderung der Saisonalität mit extrem kalten Wintern geprägt war. Die Ursache hierfür war das plötzliche Auftreten einer ausgedehnten Wintereisbedeckung auf dem Nordatlantik, die die Kontinentalität stark erhöhte. Durch eine Verschiebung bzw. Neuorganisation atmosphärischer Zirkulationsmuster wurde dieses Klimasignal rasch auf die Ostseite des eurasischen Kontinents fortgepflanzt. Die Meereisbedeckung auf dem Nordatlantik ist vermutlich der Hauptgrund für die abrupteren und ausgeprägteren Übergänge zu Beginn und Ende der Jüngeren Dryas in nordatlantisch geprägten Regionen im Vergleich zu ostasiatischen Regionen.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Umwelt- und Klimaentwicklung während des Spätglazials von ca. 15.000 - 10.000 Jahren BP in drei verschiedenen Regionen durch Analysen der lakustrinen Sedimentprofile des Meerfelder Maares, des Sacrower Sees und des Sihailongwan Maares untersucht. In zeitlich hoher Auflösung wurden geochemische und isotopische Parameter im Rahmen eines Multi-Proxie-Ansatzes bestimmt. Dabei wurden stabile Isotopenverhältnisse von organischem Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie die Elementgehalte von organischem Kohlenstoff und Stickstoff ermittelt. Die Messung der Sauerstoffisotopenverhältnisse erfolgte im Falle der Archive Meerfelder Maar und Sihailongwan Maar an Diatomeenvalven (Kieselalgenschalen) und im Falle des Archivs Sacrower See an anorganischen autochthonen Karbonaten. Aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares wurden die Diatomeenvalven mittels SPLITT-Fraktionierung in drei verschiedenen Korngrößenfraktionen separiert, wohingegen die Separation aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares mittels einer eigens optimierten Schwerezentrifugation in einer Dichtelösung durchgeführt wurde. Die Erzeugung von Messgas zur massenspektrometrischen Bestimmung der δ¹⁸O_{SiO2}-Verhältnisse erfolgte nach dem im ICG-5 entwickelten Hochtemperaturaufschlussverfahren (iHTR).

Es konnte nachgewiesen werden, dass die spätglazialen Chronozonen des Bølling / Allerød, der Jüngeren Dryas und des Präboreals in den drei Untersuchungsräumen Westeifel (Meerfelder Maar), Brandenburg (Sacrower See) und Nordostchina (Sihailongwan Maar) gleichermaßen dokumentiert sind. Damit konnte die Annahme einer zumindest hemisphärischen Ausdehnung dieser Chronozonen bestätigt werden.

Insbesondere die Jüngere Dryas ist in allen drei Archiven als Zeitabschnitt einer deutlichen Abkühlung charakterisiert. Zudem lassen sich für alle Archive erhöhte allochthone Sedimentbeiträge während der Jüngeren Dryas nachweisen, die auf eine lichtere Vegetationsbedeckung und vermutlich das Auftreten von Permafrost oder zumindest von im Winter gefrorenen Böden aufgrund extrem kalter Winter zurückzuführen sind. Eine Verkürzung der Vegetationsperiode und eine damit verbundene Konzentration lakustriner autochthoner Produktion ist im Meerfelder Maar durch die Angleichung von $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Werten verschiedener Diatomeen-Korngrößenfraktionen deutlich dokumentiert.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass sich Sauerstoffisotopenverhältnisse besonders gut für die Rekonstruktion von Klimabedingungen in der Vergangenheit eignen, da sie direkt von klimatischen Steuergrößen abhängig sind. Die direkte Abhängigkeit von der Wassertemperatur zum Bildungszeitpunkt der Diatomeen bzw. Karbonate wird jedoch von deutlich größeren Veränderungen des $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwertes des Seewassers, der von Variationen im $\delta^{18}O$ -Wert des Niederschlags gesteuert wird, überlagert. Zurückhaltend zu betrachtende Temperaturrekonstruktionen lassen eine Absenkung der gewichteten Jahresmitteltemperaturen während der Jüngeren Dryas in Mitteleuropa in der Größenordnung von ca. 4,5-6,5 °C vermuten. Da die Niederschläge höchstwahrscheinlich hauptsächlich während der Frühjahrs- und Sommermonate auftraten, wird das gewichtete Signal von den Mitteltemperaturen dieser Monate dominiert. Aufgrund der Lage des Sihailongwan Maares im Grenzbereich des Ostasiatischen Monsunsystems und der randtropisch-außertropischen Westwinddrift und damit verbundenen wechselseitigen Abhängigkeiten von verschiedenen Einflussgrößen auf den $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Quellwert konnte für diesen Raum keine Abschätzung von Temperaturveränderungen vorgenommen werden.

Eine höhere zeitliche Auflösung von δ^{18} O-Werten wäre speziell zur genaueren Betrachtung der Übergänge bzw. Grenzen zwischen Chronozonen wünschenswert gewesen, war jedoch im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des hohen Aufwands für die Probenpräparation nicht möglich. Die Anwendung einer eigens optimierten Schwerezentrifugation zur Separation von Diatomeenvalven in Verbindung mit der "Online-Kopplung" der iHTR-Einheit an ein IRMS ermöglicht die Erstellung zeitlich hochaufgelöster $\delta^{18}O_{SiO_2}$ -Datensätze für künftige Studien.

Die stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse des organischen Materials ($\delta^{13}C_{org}$) müssen für den Sacrower See und das Sihailongwan Maar in Bezug auf schwankende Beiträge von isotopisch unterschiedlich markierten Quellen des organischen Materials interpretiert werden. Im Falle des Meerfelder Maares stellen sie hingegen ein Maß für die lakustrine Primärproduktivität dar. Unterschiedliche Trophiegrade der Seen sind der wahrscheinlichste Grund hierfür. Somit konnte dargestellt werden, dass Signale von Proxie-Parametern in Abhängigkeit der Umweltbedingungen von unterschiedlichen Steuergrößen dominiert sein können und damit auf unterschiedliche Arten interpretiert werden müssen. Des Weiteren reagieren verschiedene Proxie-Parameter unterschiedlich schnell auf Variationen bzw. Veränderungen externer klimatischer Steuergrößen. Damit wurde verdeutlicht, dass eine Ableitung vergangener Umweltverhältnisse anhand von lakustrinen Sedimentarchiven nur auf der Basis eines Multi-Proxie-Ansatzes unter Berücksichtigung möglichst vielfältiger unterschiedlicher Variablen zuverlässig erfolgen kann. Dies gilt insbesondere für eine zeitliche Einordnung von Übergängen bzw. Grenzen zwischen verschiedenen Phasen der Umweltentwicklung. Erst durch die genaue Analyse mehrerer Parameter in zeitlich hoher Auflösung konnten die Grenzen für Beginn und Ende der Jüngeren Dryas festgelegt werden.

Durch einen detaillierten Vergleich der Ergebnisse und Interpretationen der einzelnen Archive konnte gezeigt werden, dass die zeitliche Einordnung und Dauer der Jüngeren Dryas auf der West- und Ostseite des Eurasischen Kontinents im Rahmen der Datierungsgenauigkeit der jeweiligen Alters-Tiefen-Modelle mit ca. 12.650 - 11.600 Jahren BP keinen Unterschied aufweisen. Im Zusammenhang mit einer abgeleiteten starken Erhöhung der Saisonalität aufgrund extrem kalter Winter und relativ milder Sommer kann dies am besten durch eine ausgedehnte Wintereisbedeckung auf dem Nordatlantik während der Jüngeren Dryas erklärt werden. Dadurch kam es zu "sibirischen Winterverhältnissen" in Mitteleuropa und einer südwärtigen Verschiebung bzw. Neuorganisation atmosphärischer Zirkulationsmuster. Auf diese Art konnte das Signal des Klimaumschwungs vom wahrscheinlichen Ursprungsort im Nordatlantik mit wenig oder keiner Zeitverzögerung in weit entfernte Gebiete wie die ostasiatische Monsunregion fortgepflanzt werden. Die Wintereisbedeckung liefert gleichzeitig auch eine schlüssige Erklärung dafür, dass die Signale der Proxie-Parameter zu Beginn und Ende der Jüngeren Dryas in nordatlantisch geprägten Archiven abrupter reagieren als in Archiven, die vom Asiatischen Monsun geprägt sind. Durch einen Vergleich mit dem grönländischen Eisbohrkern GRIP und dem südostchinesischen Archiv der Dongge-Höhle wurde zudem gezeigt, dass Proxie-Signale von asiatischen und nordatlantischen Archiven eine unterschiedliche Variabilität aufweisen. Dies legt nahe, dass dekadische bzw. hundertjährige Schwankungen der Klima- bzw. Umweltbedingungen in diesen Regionen auf unterschiedliche Steuergrößen zurückzuführen sind.

Die vorliegende Arbeit unterstreicht das große Potenzial lakustriner Sedimentarchive und isotopengeochemischer Methoden für eine verlässliche und zeitlich hochaufgelöste Rekonstruktion vergangener Klima- und Umweltbedingungen.

9 Literaturverzeichnis

- ALBRECHT, L. / Pro Natura Zentrum Aletsch (2008): Fotoserie großer Alpengletscher. http://www.pronatura.ch/aletsch/de/zentrum/pressefotos.html. 2008-03-09.
- AMMANN, B., BIRKS, H. J. B., BROOKS, S. J., EICHER, U., VON GRAFENSTEIN, U., HOFMANN, W., LEMDAHL, G., SCHWANDER, J., TOBOLSKI, K. und WICK, L. (2000): Quantification of biotic responses to rapid climatic changes around the Younger Dryas - a synthesis. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 159(3-4): 313-347.
- ANDERSEN, K. K., AZUMA, N., BARNOLA, J. M., BIGLER, M., BISCAYE, P., CAILLON, N., CHAPPELLAZ, J., CLAUSEN, H.
 B., DAHL-JENSEN, D., FISCHER, H., FLUCKIGER, J., FRITZSCHE, D., FUJII, Y., GOTO-AZUMA, K., GRONVOLD, K., GUNDESTRUP, N. S., HANSSON, M., HUBER, C., HVIDBERG, C. S., JOHNSEN, S. J., JONSELL, U., JOUZEL, J., KIPFSTUHL, S., LANDAIS, A., LEUENBERGER, M., LORRAIN, R., MASSON-DELMOTTE, V., MILLER, H., MOTOYAMA, H., NARITA, H., POPP, T., RASMUSSEN, S. O., RAYNAUD, D., ROTHLISBERGER, R., RUTH, U., SAMYN, D., SCHWANDER, J., SHOJI, H., SIGGARD-ANDERSEN, M. L., STEFFENSEN, J. P., STOCKER, T., SVEINBJORNSDOTTIR, A. E., SVENSSON, A., TAKATA, M., TISON, J. L., THORSTEINSSON, T., WATANABE, O., WILHELMS, F., WHITE, J. W. C. und PROJECT, N. G. I. C. (2004): High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature* 431(7005): 147-151.
- ANDERSON, L., ABBOTT, M. B. und FINNEY, B. P. (2001): Holocene climate inferred from oxygen isotope ratios in lake sediments, central Brooks Range, Alaska. *Quaternary Research* 55(3): 313-321.
- ANDERSON, L., ABBOTT, M. B., FINNEY, B. P. und BURNS, S. J. (2007): Late Holocene moisture balance variability in the southwest Yukon territory, Canada. *Quaternary Science Reviews* **26**(1-2): 130-141.
- ARAGUAS-ARAGUAS, L., FROEHLICH, K. und ROZANSKI, K. (1998): Stable isotope composition of precipitation over southeast Asia. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **103**(D22): 28721-28742.
- BARKER, P. A., STREET-PERROTT, F. A., LENG, M. J., GREENWOOD, P. B., SWAIN, D. L., PERROTT, R. A., TELFORD, R. J. und FICKEN, K. J. (2001): A 14,000-year oxygen isotope record from diatom silica in two alpine lakes on Mt. Kenya. *Science* 292(5525): 2307-2310.
- BIRKS, H. H. (1993): The Importance of Plant Macrofossils in Late-Glacial Climatic Reconstructions an Example from Western Norway. *Quaternary Science Reviews* **12**(8): 719-726.
- BJÖRCK, S., WALKER, M. J. C., CWYNAR, L. C., JOHNSEN, S., KNUDSEN, K. L., LOWE, J. J., WOHLFARTH, B. und INTIMATE members (1998): An event stratigraphy for the Last Termination in the north Atlantic region based on the Greenland ice-core record: a proposal by the INTIMATE group. *Journal of Quaternary Science* 13(4): 283-292.
- BLANCHON, P. und SHAW, J. (1995): Reef Drowning During the Last Deglaciation Evidence for Catastrophic Sea-Level Rise and Ice-Sheet Collapse. *Geology* 23(1): 4-8.
- BLUSZCZ, P., LÜCKE, A., OHLENDORF, C. und ZOLITSCHKA, B. (in Begutachtung): Seasonal dynamics of oxygen isotopes and trace element ratios in authigenic calcites during their precipitation and dissolution, Sacrower See (northeastern Germany). *Limnology & Oceanography*.
- Böse, M., BRANDE, A., MÜLLER, M. und ROWINSKY, V. (1995): Landschaftsentwicklung im Randbereich des Brandenburger Stadiums (Weichsel-Glazial) südlich von Potsdam. In: Schirmer, W. (Hrsg.): Quaternary field trips in Central Europe 4: 1313-1314. München.
- BRANDRISS, M. E., O'NEIL, J. R., EDLUND, M. B. und STOERMER, E. F. (1998): Oxygen isotope fractionation between diatomaceous silica and water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 62(7): 1119-1125.
- BRAUER, A., ENDRES, C. und NEGENDANK, J. F. W. (1999 a): Lateglacial calendar year chronology based on annually laminated sediments from Lake Meerfelder Maar, Germany. *Quaternary International* 61: 17-25.

- BRAUER, A., ENDRES, C., GUNTER, C., LITT, T., STEBICH, M. und NEGENDANK, J. F. W. (1999 b): High resolution sediment and vegetation responses to Younger Dryas climate change in varved lake sediments from Meerfelder Maar, Germany. *Quaternary Science Reviews* 18(3): 321-329.
- BRAUER, A., ENDRES, C., ZOLITSCHKA, B. und NEGENDANK, J. F. W. (2000 a): AMS radiocarbon and varve chronology from the annually laminated sediment record of Lake Meerfelder Maar, Germany. *Radiocarbon* **42**(3): 355-368.
- BRAUER, A., GUNTER, C., JOHNSEN, S. J. und NEGENDANK, J. F. W. (2000 b): Land-ice teleconnections of cold climatic periods during the last Glacial/Interglacial transition. *Climate Dynamics* **16**(2-3): 229-239.
- BREMOND, L., ALEXANDRE, A., PEYRON, O. und GUIOT, J. (2005): Grass water stress estimated from phytoliths in West Africa. *Journal of Biogeography* **32**(2): 311-327.
- BROECKER, W. S. (1994): Massive Iceberg Discharges as Triggers for Global Climate-Change. *Nature* **372**(6505): 421-424.
- BROECKER, W. S. (2000): Abrupt climate change: causal constraints provided by the paleoclimate record. *Earth-Science Reviews* **51**(1-4): 137-154.
- BROECKER, W. S. (2003): Does the trigger for abrupt climate change reside in the ocean or in the atmosphere? *Science* **300**(5625): 1519-1522.
- BROECKER, W. S. (2006 a): Abrupt climate change revisited. Global and Planetary Change 54(3-4): 211-215.
- BROECKER, W. S. (2006 b): Was the younger dryas triggered by a flood? Science 312(5777): 1146-1148.
- BÜCHEL, G. und LORENZ, V. (1982): Zum Alter des Maarvulkanismus der Westeifel. Neues Jahrbuch Geol. Paläont.. Stuttgart. Abh. 163: 1-22.
- Bundesamt für Naturschutz (2008): Potentielle natürliche Vegetation von Deutschland und Umgebung. http://www.floraweb.de/vegetation/pnv/index.html. 2008-03-17.
- CHIANG, J. C. H., BIASUTTI, M. und BATTISTI, D. S. (2003): Sensitivity of the Atlantic Intertropical Convergence Zone to Last Glacial Maximum boundary conditions. *Paleoceanography* **18**(4), 1094, doi: 10.1029/2003PA000916.
- CHINZEI, K., FUJIOKA, K., KITAZATO, H., KOIZUMI, I., OBA, T., ODA, M., OKADA, H., SAKAI, T. und TANIMURA, Y. (1987): Postglacial Environmental-Change of the Pacific-Ocean Off the Coasts of Central Japan. *Marine Micropaleontology* **11**(4): 273-291.
- CHU, G. Q., LIU, J. Q., SCHETTLER, G., LI, J. Y., SUN, Q., GU, Z. Y., LU, H. Y., LIU, Q. und LIU, T. S. (2005): Sediment fluxes and varve formation in Sihailongwan, a maar lake from northeastern China. *Journal of Paleolimnology* **34**(3): 311-324.
- CLARK, I. D. und FRITZ, P. (1997): Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers, New York. 328 S.
- CLEMENT, A. C., CANE, M. A. und SEAGER, R. (2001): An orbitally driven tropical source for abrupt climate change. *Journal of Climate* 14(11): 2369-2375.
- CRAIG, H. (1957): Isotopic Standards for Carbon and Oxygen and Correction Factors for Mass-Spectrometric Analysis of Carbon Dioxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **12**(1-2): 133-149.
- CRAIG, H. (1961): Isotopic Variations in Meteoric Waters. Science 133(346): 1702-1703.
- CRAIG, H. (1965): The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. In: TONGIORGI, E. (Hrsg.): Stable Isotopes in Oceanographic studies and Palaeotemperatures: 277-373. Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio die Geologia Nucleare. Pisa.
- DANSGAARD, W. (1964): Stable Isotopes in Precipitation. Tellus 16(4): 436-468.

- DANSGAARD, W., JOHNSEN, S. J., CLAUSEN, H. B., DAHLJENSEN, D., GUNDESTRUP, N. S., HAMMER, C. U., HVIDBERG, C. S., STEFFENSEN, J. P., SVEINBJORNSDOTTIR, A. E., JOUZEL, J. und BOND, G. (1993): Evidence for General Instability of Past Climate from a 250-Kyr Ice-Core Record. *Nature* 364(6434): 218-220.
- DENTON, G. H., ALLEY, R. B., COMER, G. C. und BROECKER, W. S. (2005): The role of seasonality in abrupt climate change. *Quaternary Science Reviews* 24(10-11): 1159-1182.
- Deutscher Wetterdienst (2008): Klimadaten ausgewählter deutscher Stationen. http://www.dwd.de/bvbw/ appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop?_nfpb=true&_pageLabel=dwdwww_klima_umwelt. 2008-03-17.
- Dowdeswell, J. A. und White, J. W. C. (1995): Greenland Ice Core Records and Rapid Climate-Change. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences **352**(1699): 359-371.
- DUTHIE, H. C., YANG, J. R., EDWARDS, T. W. D., WOLFE, B. B. und WARNER, B. G. (1996): Hamilton Harbour, Ontario: 8300 years of limnological and environmental change inferred from microfossil and isotopic analyses. *Journal of Paleolimnology* **15**(1): 79-97.
- DYKOSKI, C. A., EDWARDS, R. L., CHENG, H., YUAN, D. X., CAI, Y. J., ZHANG, M. L., LIN, Y. S., QING, J. M., AN, Z. S. und REVENAUGH, J. (2005): A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China. *Earth and Planetary Science Letters* 233(1-2): 71-86.
- EICHER, G. J. und ROUNSEFELL, G. A. (1957): Effects of Lake Fertilization by Volcanic Activity on Abundance of Salmon. *Limnology and Oceanography* **2**(2): 70-76.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H. A. und UREY, H. C. (1953): Revised Carbonate-Water Isotopic Temperature Scale. *Geological Society of America Bulletin* **64**(11): 1315-1325.
- Förstel, H. und Hützen, H. (1982): 18O/16O-Verhältnis im Grundwasser der Bundesrepublik Deutschland. Berichte des Forschungszentrums Jülich 1784: 58 S.
- FOGEL, M. L. und CIFUENTES, L. A. (1993): Isotope fractionation during primary production. In: ENGEL, M.H. und MACKO S.A. (Hrsg.): Organic geochemistry: 73-94. Plenum Press, New York.
- GADGIL, S. (2003): The Indian monsoon and its variability. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **31**: 429-467.
- GARLICK, G. D. und EPSTEIN, S. (1967): Oxygen Isotope Ratios in Coexisting Minerals of Regionally Metamorphosed Rocks. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **31**(2): 181-214.
- GASSE, F., ARNOLD, M., FONTES, J. C., FORT, M., GIBERT, E., HUC, A., LI, B. Y., LI, Y. F., LJU, Q., MELIERES, F., VANCAMPO, E., WANG, F. B. und ZHANG, Q. S. (1991): A 13,000-Year Climate Record from Western Tibet. *Nature* 353(6346): 742-745.
- GIDDINGS, J. C. (1985): A System Based on Split-Flow Lateral-Transport Thin (Splitt) Separation Cells for Rapid and Continuous Particle Fractionation. *Separation Science and Technology* **20**(9-10): 749-768.
- GRACHEV, A. M. und SEVERINGHAUS, J. P. (2005): A revised +10 +/- 4 degrees C magnitude of the abrupt change in Greenland temperature at the Younger Dryas termination using published GISP2 gas isotope data and air thermal diffusion constants. *Quaternary Science Reviews* 24(5-6): 513-519.
- GRIMM, E. C. (1987): Coniss a Fortran-77 Program for Stratigraphically Constrained Cluster-Analysis by the Method of Incremental Sum of Squares. *Computers & Geosciences* **13**(1): 13-35.
- GROOTES, P. M. und STUIVER, M. (1997): Oxygen 18/16 variability in Greenland snow and ice with 10(-3)- to 10(5)-year time resolution. *Journal of Geophysical Research-Oceans* **102**(C12): 26455-26470.
- GU, B. H., SCHELSKE, C. L. und BRENNER, M. (1996): Relationship between sediment and plankton isotope ratios (delta C-13 and delta N-15) and primary productivity in Florida lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **53**(4): 875-883.

- GUPTA, U. C. und SOWDEN, F. J. (1964): Isolation and Characterization of Cellulose from Soil Organic Matter. Soil Science Society of America Journal 97(5): 328-333.
- HAAR, U., KELLER, R., LIEBSCHER, H. J., RICHTER, W. und SCHIRMER, H. (1979): Hydrologischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Harold Boldt Verlag KG, Boppard. 365 S.
- HAJDAS, I., BONANI, G., MORENO, P. I. und ARIZTEGUI, D. (2003): Precise radiocarbon dating of late-glacial cooling in mid-latitude South America. *Quaternary Research* **59**(1): 70-78.
- HAMZA, M. S. und EPSTEIN, S. (1980): Oxygen Isotopic Fractionation between Oxygen of Different Sites in Hydroxyl-Bearing Silicate Minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 44(2): 173-182.
- HAUG, G. H., HUGHEN, K. A., SIGMAN, D. M., PETERSON, L. C. und ROHL, U. (2001): Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science* **293**(5533): 1304-1308.
- HEINRICH, H. (1988): Origin and Consequences of Cyclic Ice Rafting in the Northeast Atlantic-Ocean During the Past 130,000 Years. *Quaternary Research* 29(2): 142-152.
- HODELL, D. A. und SCHELSKE, C. L. (1998): Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnology and Oceanography* **43**(2): 200-214.
- HOEFS, J. (1997): Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin. 200 S.
- HOLLANDER, D. J. (1989): Carbon and nitrogen isotope cycling and organic geochemistry of eutrophic Lake Greifen: Implications for preservation and accumulation of ancient organic-rich sediments. Dissertation, ETH Zürich, Zürich.
- HU, F. S. und SHEMESH, A. (2003): A biogenic-silica delta O-18 record of climatic change during the last glacialinterglacial transition in southwestern Alaska. *Quaternary Research* **59**(3): 379-385.
- HURRELL, J. W. und VAN LOON, H. (1997): Decadal variations in climate associated with the north Atlantic oscillation. *Climatic Change* **36**(3-4): 301-326.
- IMBRIE, J., BERGER, A., BOYLE, E. A., CLEMENS, S. C., DUFFY, A., HOWARD, W. R., KUKLA, G., KUTZBACH, J., MARTINSON, D. G., MCINTYRE, A., MIX, A. C., MOLFINO, B., MORLEY, J. J., PETERSON, L. C., PISIAS, N. G., PRELL, W. L., RAYMO, M. E., SHACKLETON, N. J. und TOGGWEILER, J. R. (1993): On the Structure and Origin of Major Glaciation Cycles, 2: The 100,000-Year Cycle. *Paleoceanography* 8(6): 699-735.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2007): Climate Change 2007. http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4syr.htm. 2008-03-17.
- ISARIN, R. F. B., RENSSEN, H. und VANDENBERGHE, J. (1998): The impact of the North Atlantic Ocean on the Younger Dryas climate in northwestern and central Europe. *Journal of Quaternary Science* 13(5): 447-453.
- ISHIWATARI, R. und UZAKI, M. (1987): Diagenetic Changes of Lignin Compounds in a More Than 0.6 Million-Year-Old Lacustrine Sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **51**(2): 321-328.
- ITO, E. (2001): Application of stable isotope techniques to inorganic and biogenic carbonates. In: LAST, W. M. und SMOL, J. P. (Hrsg.): Tracking environmental change using lake sediments. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Vol. 2: 351-371.
- JI, S., YONG, W., XINGGI, L. und MATSUMOTO, R. (2006): A 16 ka climate record deduced from delta C-13 and C/N ratio in Qinghai Lake sediments, northeastern Tibetan Plateau. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* 24: 103-110.
- JOHNSEN, S. J., DAHLJENSEN, D., GUNDESTRUP, N., STEFFENSEN, J. P., CLAUSEN, H. B., MILLER, H., MASSON-DELMOTTE, V., SVEINBJORNSDOTTIR, A. E. und WHITE, J. (2001): Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. Journal of Quaternary Science 16(4): 299-307.

- JOHNSON, K. R., INGRAM, B. L., SHARP, W. D. und ZHANG, P. Z. (2006): East Asian summer monsoon variability during Marine Isotope Stage 5 based on speleothem delta O-18 records from Wanxiang Cave, central China. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 236(1-2): 5-19.
- JONES, P. D., OSBORN, T. J. und BRIFFA, K. R. (2001): The evolution of climate over the last millennium. *Science* **292**(5517): 662-667.
- JONES, R. T., MARSHALL, J. D., CROWLEY, S. F., BEDFORD, A., RICHARDSON, N., BLOEMENDAL, J. und OLDFIELD, F. (2002): A high resolution, multiproxy Late-glacial record of climate change and intrasystem responses in northwest England. *Journal of Quaternary Science* 17(4): 329-340.
- KEIGWIN, L. D., JONES, G. A., LEHMAN, S. J. und BOYLE, E. A. (1991): Deglacial Meltwater Discharge, North-Atlantic Deep Circulation, and Abrupt Climate Change. *Journal of Geophysical Research-Oceans* **96**(C9): 16811-16826.
- KIM, S. T. und ONEIL, J. R. (1997): Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**(16): 3461-3475.
- KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U. und WAGENKNECHT, W. (1998): Comprehensive Cellulose Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim. 389 S.
- KOWALCZYK, K. (2006): The isotopic composition of valves and organic tissue of diatoms grown in steady state cultures under varying conditions of temperature, lights and nutrients Implications for the interpretation of oxygen isotopes from sedimentary biogenic opal as proxies of environmental variations. *Berichte des Forschungszentrums Jülich* **4217**: 110 S.
- KURENKOV, I. I. (1966): Influence of Volcanic Ashfall on Biological Processes in a Lake. *Limnology and Oceanography* **11**(3): 426-429.
- LABEYRIE, L. (1974): New approach to surface seawater temperatures using 18O/16O ratios in silica of diatom frustules. *Nature* 248: 40-42.
- Landesvermessungsamt Rheinland-Pfalz (Hrsg.) (1978): Kartenaufnahme der Rheinlande durch Tranchot und v. Müffling 1803-1820: Blatt 179 Eisenschmitt. Koblenz.
- LAST, W. M., VANCE, R. E., WILSON, S. und SMOL, J. P. (1998): A multi-proxy limnologic record of rapid early-Holocene hydrologic change on the northern Great Plains, southwestern Saskatchewan, Canada. *Holocene* **8**(5): 503-520.
- LEAVITT, S. W., PANYUSHKINA, I. P., LANGE, T., WIEDENHOEFT, A., CHENG, L., HUNTER, R. D., HUGHES, J., PRANSCHKE, F., SCHNEIDER, A. F., MORAN, J. und STIEGLITZ, R. (2006): Climate in the great lakes region between 14,000 and 4000 years ago from isotopic composition of conifer wood. *Radiocarbon* **48**(2): 205-217.
- LECLERC, A. J. und LABEYRIE, L. (1987): Temperature-Dependence of the Oxygen Isotopic Fractionation between Diatom Silica and Water. *Earth and Planetary Science Letters* **84**(1): 69-74.
- LEHMANN, A. und KALB, M. (1993): 100 Jahre meteorologische Beobachtungen an der Säkularstation Potsdam 1893-1992. Deutscher Wetterdienst, Offenbach am Main. 30 S.
- LENG, M. J., BARKER, P., GREENWOOD, P., ROBERTS, N. und REED, J. (2001): Oxygen isotope analysis of diatom silica and authigenic calcite from Lake Pinarbasi, Turkey. *Journal of Paleolimnology* **25**(3): 343-349.
- LENG, M. J., LAMB, A. L., HEATON, T. H. E., MARSHALL, J. D., WOLFE, B. B., JONES, M. D., HOLMES, J. A. und ARROWSMITH, C. (2006): Isotopes in lake sediments. In: LENG, M. J. (Hrsg.): Isotopes in Palaeoenvironmental Research. Springer, Dordrecht. Vol. 10: 147-184.
- LITT, T. und STEBICH, M. (1999): Bio- and chronostratigraphy of the lateglacial in the Eifel region, Germany. *Quaternary International* **61**: 5-16.

- LITT, T., BRAUER, A., GOSLAR, T., MERKT, J., BALAGA, K., MULLER, H., RALSKA-JASIEWICZOWA, M., STEBICH, M. und NEGENDANK, J. F. W. (2001): Correlation and synchronisation of Lateglacial continental sequences in northern central Europe based on annually laminated lacustrine sediments. *Quaternary Science Reviews* 20(11): 1233-1249.
- LIU, J. Q. (1999): Volcanoes in China. Science press of China, Beijing. 145 S. (in chinesischer Sprache).
- LIU, K. B., YAO, Z. J. und THOMPSON, L. G. (1998): A pollen record of Holocene climatic changes from the Dunde ice cap, Qinghai-Tibetan Plateau. *Geology* **26**(2): 135-138.
- LORENZ, V. (1973): On the formation of maars. Bull. Volcanol. 37(2): 138-204.
- LOTTER, A. F., BIRKS, H. J. B. und ZOLITSCHKA, B. (1995): Late-Glacial Pollen and Diatom Changes in Response to 2 Different Environmental Perturbations - Volcanic-Eruption and Younger Dryas Cooling. *Journal of Paleolimnology* **14**(1): 23-47.
- LÜCKE, A. (1998): Die Sauerstoffisotope der biogenen Silikate des Holzmaares als mögliches Klimaarchiv Eine limnologisch-hydrochemische, sedimentologische und isotopengeochemische Prozeßstudie. *Berichte des Forschungszentrums Jülich* **3523**: 90 S.
- LÜCKE, A., SCHLESER, G. H., ZOLITSCHKA, B. und NEGENDANK, J. F. W. (2003): A Lateglacial and Holocene organic carbon isotope record of lacustrine palaeoproductivity and climatic change derived from varved lake sediments of Lake Holzmaar, Germany. *Quaternary Science Reviews* **22**(5-7): 569-580.
- LÜCKE, A. und BRAUER, A. (2004): Biogeochemical and micro-facial fingerprints of ecosystem response to rapid Late Glacial climatlic changes in varved sediments of Meerfelder Maar (Germany). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 211(1-2): 139-155.
- LÜCKE, A., MOSCHEN, R. und SCHLESER, G. H. (2005): High-temperature carbon reduction of silica: A novel approach for oxygen isotope analysis of biogenic opal. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**(6): 1423-1433.
- LÜDER, B., KIRCHNER, G., LÜCKE, A. und ZOLITSCHKA, B. (2006): Palaeoenvironmental reconstructions based on geochemical parameters from annually laminated sediments of Sacrower See (northeastern Germany) since the 17th century. *Journal of Paleolimnology* 35(4): 897-912.
- MANGILI, C., BRAUER, A., PLESSEN, B. und MOSCARIELLO, A. (2007): Centennial-scale oscillations in oxygen and carbon isotopes of endogenic calcite from a 15,500 varve year record of the Pianico interglacial. *Quaternary Science Reviews* **26**(13-14): 1725-1735.
- MARIOTTI, A. (1983): Atmospheric Nitrogen Is a Reliable Standard for Natural N-15 Abundance Measurements. *Nature* **303**(5919): 685-687.
- MARTIN-JEZEQUEL, V., HILDEBRAND, M. und BRZEZINSKI, M. A. (2000): Silicon metabolism in diatoms: Implications for growth. *Journal of Phycology* **36**(5): 821-840.
- MATHENEY, R. K. und KNAUTH, L. P. (1989): Oxygen-Isotope Fractionation between Marine Biogenic Silica and Seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **53**(12): 3207-3214.
- MAYER, B. und SCHWARK, L. (1999): A 15,000-year stable isotope record from sediments of Lake Steisslingen, Southwest Germany. *Chemical Geology* **161**(1-3): 315-337.
- MAYR, C., FEY, M., HABERZETTL, T., JANSSEN, S., LÜCKE, A., MAIDANA, N. I., OHLENDORF, C., SCHABITZ, F., SCHLESER, G. H., STRUCK, U., WILLE, M. und ZOLITSCHKA, B. (2005): Palaeoenvironmental changes in southern Patagonia during the last millennium recorded in lake sediments from Laguna Azul (Argentina). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **228**(3-4): 203-227.
- MAYR, C., LÜCKE, A., STICHLER, W., TRIMBORN, P., ERCOLANO, B., OLIVA, G., OHLENDORF, C., SOTO, J., FEY, M., HABERZETTL, T., JANSSEN, S., SCHÄBITZ, F., SCHLESER, G. H., WILLE, M. und ZOLITSCHKA, B. (2007): Precipitation origin and evaporation of lakes in semi-arid Patagonia (Argentina) inferred from stable isotopes (δ¹⁸O, δ²H). Journal of Hydrology **334**: 53-63.

- MEEHL, G. A. (1994): Influence of the Land-Surface in the Asian Summer Monsoon External Conditions Versus Internal Feedbacks. *Journal of Climate* 7(7): 1033-1049.
- MERTZ, P. (2000): Pflanzengesellschaften Mitteleuropas und der Alpen. Ecomed Verlag, Landsberg. 511 S.
- MEYER, W. (1994): Geologie der Eifel. 3. ergänzte Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Science Publishers, Stuttgart. 618 S.
- MEYER, W. und STETS, J. (1979): Die Manderscheider Vulkangruppe (Westeifel) in Beziehung zu den Strukturen des Sockels. Z. dt. geol. Ges. 130: 273-288.
- MEYERS, P. A. (1994): Preservation of Elemental and Isotopic Source Identification of Sedimentary Organic-Matter. *Chemical Geology* **114**(3-4): 289-302.
- MEYERS, P. A. (1997): Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. Organic Geochemistry 27(5/6): 213-250.
- MEYERS, P. A. und ISHIWATARI, R. (1993): Lacustrine Organic Geochemistry an Overview of Indicators of Organic-Matter Sources and Diagenesis in Lake-Sediments. *Organic Geochemistry* **20**(7): 867-900.
- MEYERS, P. A. und TERANES, J. L. (2001): Sediment organic matter. In: LAST, W. M. und SMOL, J. P. (Hrsg.): Tracking environmental change using lake sediments. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Vol. 2: 239-269.
- MIKOLAJEWICZ, U., CROWLEY, T. J., SCHILLER, A. und Voss, R. (1997): Modelling teleconnections between the North Atlantic and North Pacific during the Younger Dryas. *Nature* **387**(6631): 384-387.
- MINGRAM, J., ALLEN, J. R. M., BRUCHMANN, C., LIU, J., LUO, X., NEGENDANK, J. F. W., NOWACZYK, N. und SCHETTLER, G. (2004): Maar and crater lakes of the Long Gang Volcanic Field (NE China) - overview, laminated sediments, and vegetation history of the last 900 years. *Quaternary International* 123-25: 135-147.
- MINGRAM, J., NEGENDANK, J. F. W., BRAUER, A., BERGER, D., HENDRICH, A., KÖHLER, M. und USINGER, H. (2007): Long cores from small lakes - recovering up to 100 m-long lake sediment sequences with a highprecision rod-operated piston corer (Usinger-corer). *Journal of Paleolimnology*. doi: 10.1007/s10933-006-9035-4.
- Mook, W. G. (1968): Geochemistry of the stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands. Proefschrift. Universität Groningen, 157 S.
- MORLEY, D. W., LENG, M. J., MACKAY, A. W., SLOANE, H. J., RIOUAL, P. und BATTARBEE, R. W. (2004): Cleaning of lake sediment samples for diatom oxygen isotope analysis. *Journal of Paleolimnology* **31**(3): 391-401.
- MORLEY, D. W., LENG, M. J., MACKAY, A. W. und SLOANE, H. J. (2005): Late glacial and Holocene environmental change in the Lake Baikal region documented by oxygen isotopes from diatom silica. *Global and Planetary Change* **46**(1-4): 221-233.
- MOSCHEN, R. (2004): Die Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals lakustriner Sedimente als mögliches Paläothermometer. *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt / Environment* **51**: 130 S.
- MOSCHEN, R., LÜCKE, A. und SCHLESER, G. H. (2005): Sensitivity of biogenic silica oxygen isotopes to changes in surface water temperature and palaeoclimatology. *Geophysical Research Letters* **32**(7): L07708, doi:10.1029/2004GL022167.
- MOSCHEN, R., LÜCKE, A., PARPLIES, J., RADTKE, U. und SCHLESER, G. H. (2006): Transfer and early diagenesis of biogenic silica oxygen isotope signals during settling and sedimentation of diatoms in a temperate freshwater lake (Lake Holzmaar, Germany). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**(17): 4367-4379.
- MUNSTERMAN, D. und KERSTHOLT, S. (1996): Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation. *Review of Palaeobotany and Palynology* **91**(1-4): 417-422.

- MUSCHELER, R., BEER, J., WAGNER, G. und FINKEL, R. C. (2000): Changes in deep-water formation during the Younger Dryas event inferred from Be-10 and C-14 records. *Nature* **408**(6812): 567-570.
- MYRBO, A. (2004): Carbonate isotope preparation. Limnological Research Center Core Facility. http://lrc.geo.umn.edu/corefac-spst.htm. 2008-03-10.
- NAKAGAWA, T., KITAGAWA, H., YASUDA, Y., TARASOV, P. E., NISHIDA, K., GOTANDA, K., SAWAI, Y. und PROGRAM, Y. R. C. (2003): Asynchronous climate changes in the North Atlantic and Japan during the last termination. *Science* 299(5607): 688-691.
- NAKAGAWA, T., KITAGAWA, H., YASUDA, Y., TARASOV, P. E., GOTANDA, K. und SAWAI, Y. (2005): Pollen/event stratigraphy of the varved sediment of Lake Suigetsu, central Japan from 15,701 to 10,217 SG vyr BP (Suigetsu varve years before present): Description, interpretation, and correlation with other regions. *Quaternary Science Reviews* 24(14-15): 1691-1701.
- NOON, P. E., LENG, M. J. und JONES, V. J. (2003): Oxygen-isotope (delta O-18) evidence of Holocene hydrological changes at Signy Island, maritime Antarctica. *Holocene* **13**(2): 251-263.
- O'LEARY, M. H. (1988): Carbon Isotopes in Photosynthesis. Bioscience 38(5): 328-336.
- OSMOND, C. B., VALAANE, N., HASLAM, S. M., UOTILA, P. und ROKSANDIC, Z. (1981): Comparisons of 13C values in leaves of aquatic macrophytes from different habitats in Britain and Finland; some implications for photosynthetic processes in aquatic plants. *Oecologia* **1981**: 117-124.
- PAFFEN, K. (1957): Moseleifel. In: MEYNEN, E. und SCHMIDTHÜSEN, J. (Hrsg.): Handbuch der naturräumlichen Gliederung Deutschlands: 386-388. Selbstverlag der Bundesanstalt für Landeskunde, Bonn.
- PAFFEN, K. (1974): Landschaftsformen und Klima. In: SCHRAMM, J. (Hrsg.): Die Eifel. Land der Maare und Vulkane: 14-29. Burkhard-Verlag, Essen.
- PANYUSHKINA, I. P., LEAVITT, S. W., WIEDENHOEFT, A., NOGGLE, S., CURRY, B. und GRIMM, E. (2004): Tree-ring records of near-younger dryas time in central north America Preliminary results from the Lincoln quarry site, central Illinois, USA. *Radiocarbon* **46**(2): 933-941.
- PARPLIES, J., LÜCKE, A., VOS, H., MINGRAM, J., STEBICH, M., RADTKE, U. und SCHLESER, G. H. (2008): Late glacial environment and climate development in northeastern China derived from geochemical and isotopic investigations of the varved sediment record from Lake Sihailongwan (Jilin Province). *Journal of Paleolimnology* **40**(1): 471-487.
- POSMENTIER, E. S., FENG, X. H. und ZHAO, M. X. (2004): Seasonal variations of precipitation delta O-18 in eastern Asia. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **109**(D23): doi: 10.1029/2004JD004510.
- RAMSEY, C. B. (2001): Development of the radiocarbon calibration program. Radiocarbon 43(2A): 355-363.
- RAUBITSCHEK, S., LÜCKE, A. und Schleser, G. H. (1999): Sedimentation patterns of diatoms in Lake Holzmaar, Germany - (on the transfer of climate signals to biogenic silica oxygen isotope proxies). *Journal of Paleolimnology* **21**(4): 437-448.
- REA, D. K. und LEINEN, M. (1988): Asian Aridity and the Zonal Westerlies Late Pleistocene and Holocene Record of Eolian Deposition in the Northwest Pacific-Ocean. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 66(1-2): 1-8.
- REIMER, P. J., BAILLIE, M. G. L., BARD, E., BAYLISS, A., BECK, J. W., BERTRAND, C. J. H., BLACKWELL, P. G., BUCK, C. E., BURR, G. S., CUTLER, K. B., DAMON, P. E., EDWARDS, R. L., FAIRBANKS, R. G., FRIEDRICH, M., GUILDERSON, T. P., HOGG, A. G., HUGHEN, K. A., KROMER, B., MCCORMAC, G., MANNING, S., RAMSEY, C. B., REIMER, R. W., REMMELE, S., SOUTHON, J. R., STUIVER, M., TALAMO, S., TAYLOR, F. W., VAN DER PLICHT, J. und WEYHENMEYER, C. E. (2004): IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP. *Radiocarbon* 46(3): 1029-1058.
- RIETTI-SHATI, M., SHEMESH, A. und KARLEN, W. (1998): A 3000-year climatic record from biogenic silica oxygen isotopes in an equatorial high-altitude lake. *Science* **281**(5379): 980-982.

- RINGS, A. (2002): Extraktion von Diatomeenschalen mittels SPLITT-Fraktionierung. Berichte des Forschungszentrums Jülich **3968**: 151 S.
- RINGS, A., LÜCKE, A. und Schleser, G. H. (2004): A new method for the quantitative separation of diatom frustules from lake sediments. *Limnology and Oceanography-Methods* **2**: 25-34.
- RIOUAL, P., ANDRIEU-PONEL, V., RIETTI-SHATI, M., BATTARBEE, R. W., DE BEAULIEU, J. L., CHEDDADI, R., REILLE, M., SVOBODOVA, H. und SHEMESH, A. (2001): High-resolution record of climate stability in France during the last interglacial period. *Nature* **413**(6853): 293-296.
- ROSE, N. L. (1990): A method for the selective removal of inorganic ash particles from lake sediments. *Journal* of *Paleolimnology* **4**: 61-67.
- ROZANSKI, K., ARAGUAS-ARAGUAS, L. und GONFIANTINI, R. (1992): Relation between Long-Term Trends of O-18 Isotope Composition of Precipitation and Climate. *Science* **258**(5084): 981-985.
- RÜMMLER, F., SCHIEWE, S. und EBEL, H. (1997): Arbeitsbericht 1997 zur wissenschaftlichen Begleitung der Sanierung des Sacrower Sees mittels Tiefenwasserbelüftung. Institut für Binnenfischerei e.V., Potsdam-Sacrow. 35 S.
- SAUER, P. E., MILLER, G. H. und OVERPECK, J. T. (2001): Oxygen isotope ratios of organic matter in arctic lakes as a paleoclimate proxy: field and laboratory investigations. *Journal of Paleolimnology* **25**(1): 43-64.
- SCHARF, B. W. (1987): Limnologische Beschreibung, Nutzung und Unterhaltung von Eifelmaaren. Ministerium f. Umwelt u. Gesundheit Rheinland-Pfalz (Hrsg.), Mainz. 117 S.
- SCHARF, B. W. und MENN, U. (1992): Hydrology and morphometry. In: SCHARF, B. W. und BJÖRK, S. (Hrsg.): Limnology of Eifel maar lakes: 43-62. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- SCHELSKE, C. L. und HODELL, D. A. (1991): Recent Changes in Productivity and Climate of Lake-Ontario Detected by Isotopic Analysis of Sediments. *Limnology and Oceanography* **36**(5): 961-975.
- SCHETTLER, G., LIU, Q., MINGRAM, J. und NEGENDANK, J. F. W. (2006 a): Palaeovariations in the east-asian monsoon regime geochemically recorded in varved sediments of Lake Sihailongwan (Northeast China, Jilin Province). Part 1: Hydrological conditions and dust flux. *Journal of Paleolimnology* 35(2): 239-270.
- SCHETTLER, G., LIU, Q., MINGRAM, J., STEBICH, M. und DULSKI, P. (2006 b): East-Asian monsoon variability between 15000 and 2000 cal. yr BP recorded in varved sediments of Lake Sihailongwan (northeastern China, Long Gang volcanic field). *The Holocene* 16(8): 1043-1057.
- SCHLESER, G. H., HELLE, G., LÜCKE, A. und Vos, H. (1999): Isotope signals as climate proxies: the role of transfer functions in the study of terrestrial archives. *Quaternary Science Reviews* **18**(7): 927-943.
- SCHMID, A. M. M. und SCHULZ, D. (1979): Wall Morphogenesis in Diatoms Deposition of Silica by Cytoplasmic Vesicles. *Protoplasma* 100(3-4): 267-288.
- SCHMITTNER, A., APPENZELLER, C. und STOCKER, T. F. (2000): Enhanced Atlantic freshwater export during El Nino. *Geophysical Research Letters* 27(8): 1163-1166.
- SCHWICKERATH, M. (1974): Die Pflanzenwelt. In: SCHRAMM, J. (Hrsg.): Die Eifel. Land der Maare und Vulkane: 14-29. Burkhard-Verlag, Essen.
- SEVERINGHAUS, J. P., SOWERS, T., BROOK, E. J., ALLEY, R. B. und BENDER, M. L. (1998): Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature* 391(6663): 141-146.
- SHACKLETON, N. J. und OPDYKE, N. D. (1973): Oxygen Isotope and Paleomagnetic Stratigraphy of Equatorial Pacific Core V28-238: Oxygen Isotope Temperatures and Ice Volumes on a 100000 year and 1000000 year Scale. *Quaternary Research* 3: 39-55.

- SHARP, Z. (2007): Principles of Stable Isotope Geochemistry. Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, New Jersey. 344 S.
- SHEMESH, A., BURCKLE, L. H. und HAYS, J. D. (1995): Late Pleistocene Oxygen-Isotope Records of Biogenic Silica from the Atlantic Sector of the Southern-Ocean. *Paleoceanography* **10**(2): 179-196.
- SHEMESH, A. und PETEET, D. (1998): Oxygen isotopes in fresh water biogenic opal Northeastern US Allerod-Younger Dryas temperature shift. *Geophysical Research Letters* **25**(11): 1935-1938.
- SILVESTRIN, P. (2007): ESA's Earth Observation Programmes: Advancing Earth Science Through New Sensing Technology. http://www.earthzine.org/2007/10/29/esa%e2%80%99s-earth-observation-programmesadvancing-earth-science-through-new-sensing-technology. 2008-03-09.
- SINGER, C., SHULMEISTER, J. und McLEA, B. (1998): Evidence against a significant Younger Dryas cooling event in New Zealand. *Science* **281**(5378): 812-814.
- SMOL, J. P., WOLFE, A. P., BIRKS, H. J. B., DOUGLAS, M. S. V., JONES, V. J., KORHOLA, A., PIENITZ, R., RUHLAND, K., SORVARI, S., ANTONIADES, D., BROOKS, S. J., FALLU, M. A., HUGHES, M., KEATLEY, B. E., LAING, T. E., MICHELUTTI, N., NAZAROVA, L., NYMAN, M., PATERSON, A. M., PERREN, B., QUINLAN, R., RAUTIO, M., SAULNIER-TALBOT, E., SIITONENI, S., SOLOVIEVA, N. und WECKSTROM, J. (2005): Climate-driven regime shifts in the biological communities of arctic lakes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102(12): 4397-4402.
- SOLLINS, P., SPYCHER, G. und GLASSMAN, C. A. (1984): Net Nitrogen Mineralization from Light-Fraction and Heavy-Fraction Forest Soil Organic-Matter. *Soil Biology & Biochemistry* **16**(1): 31-37.
- STEBICH, M. (1999): Palynologische Untersuchungen zur Vegetationsgeschichte des Weichsel-Spätglazial und Frühholozän an jährlich geschichteten Sedimenten des Meerfelder Maares (Eifel). Dissertationes Botanicae 320. Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung, Berlin. 127 S.
- STEBICH, M., ARLT, J., LIU, Q. und MINGRAM, J. (2007): Late Quaternary vegetation history of Northeast China -Recent progress in the palynological investigations of Sihailongwan maar lake. In: KAHLKE, R.-D., MAUL, L. C., MAZZA, P. (eds.): Late Neogene and Quaternary biodiversity and evolution: Regional developments and interregional correlations. Proceedings of the 18th International Senckenberg Conference (VI International Palaeontological Colloquium in Weimar), Vol. 2. Courier Forschungsinstitut Senckenberg, Stuttgart.
- STROEVE, J. C., SERREZE, M. C., FETTERER, F., ARBETTER, T., MEIER, W., MASLANIK, J. und KNOWLES, K. (2005): Tracking the Arctic's shrinking ice cover: Another extreme September minimum in 2004. *Geophysical Research Letters* 32(4): L04501, doi: 10.1029/2004GL021810.
- TALBOT, M. R. (1990): A Review of the Paleohydrological Interpretation of Carbon and Oxygen Isotopic-Ratios in Primary Lacustrine Carbonates. *Chemical Geology* **80**(4): 261-279.
- TALBOT, M. R. (2001): Nitrogen isotopes in Palaeolimnology. In: LAST, W. M. und SMOL, J. P. (Hrsg.): Tracking environmental change using lake sediments. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Vol. 2: 401-439.
- TALBOT, M. R. und LAERDAL, T. (2000): The Late Pleistocene-Holocene palaeolimnology of Lake Victoria, East Africa, based upon elemental and isotopic analyses of sedimentary organic matter. *Journal of Paleolimnology* **23**(2): 141-164.
- TARASOV, L. und PELTIER, W. R. (2005): Arctic freshwater forcing of the Younger Dryas cold reversal. *Nature* **435**(7042): 662-665.
- TARDY, Y., KOBILSEK, B. und PAQUET, H. (1991): Mineralogical Composition and Geographical-Distribution of African and Brazilian Periatlantic Laterites - the Influence of Continental-Drift and Tropical Paleoclimates During the Past 150 Million Years and Implications for India and Australia. *Journal of* African Earth Sciences 12(1-2): 283-295.
- TERANES, J. L., MCKENZIE, J. A. und LOTTER, A. F. (1999): Stable isotope response to lake eutrophication: Calibration of a high-resolution lacustrine sequence from Baldeggersee, Switzerland. *Limnology and Oceanography* **44**(2): 320-333.

- TERANES, J. L. und BERNASCONI, S. M. (2000): The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by delta N-15 values in lake organic matter A study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee, Switzerland. *Limnology and Oceanography* **45**(4): 801-813.
- TERANES, J. L. und MCKENZIE, J. A. (2001): Lacustrine oxygen isotope record of 20(th)-century climate change in central Europe: evaluation of climatic controls on oxygen isotopes in precipitation. *Journal of Paleolimnology* 26(2): 131-146.
- THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E., DAVIS, M. E., LIN, P. N., HENDERSON, K. und MASHIOTTA, T. A. (2003): Tropical glacier and ice core evidence of climate change on annual to millennial time scales. *Climatic Change* **59**(1-2): 137-155.
- THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E., BRECHER, H., DAVIS, M., LEON, B., LES, D., LIN, P. N., MASHIOTTA, T. und MOUNTAIN, K. (2006): Abrupt tropical climate change: Past and present. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103**(28): 10536-10543.
- Tyson, R. V. (1995): Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies. Chapman & Hall, London. 615 S.
- VON GRAFENSTEIN, U., ERLENKEUSER, H., BRAUER, A., JOUZEL, J. und JOHNSEN, S. J. (1999): A mid-European decadal isotope-climate record from 15,500 to 5000 years BP. *Science* **284**(5420): 1654-1657.
- WANG, Y. J., CHENG, H., EDWARDS, R. L., AN, Z. S., WU, J. Y., SHEN, C. C. und DORALE, J. A. (2001): A highresolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science* 294(5550): 2345-2348.
- WASTEGARD, S., BJORCK, S., POSSNERT, G. und WOHLFARTH, B. (1998): Evidence for the occurrence of Vedde ash in Sweden: radiocarbon and calendar age estimates. *Journal of Quaternary Science* 13(3): 271-274.
- WEIBE, R. (1991): Genese und glaziärer Baustil der Potsdamer Seenlandschaft. Petermanns Geographische Mitteilungen 135(1): 39-48.
- WIEDNER, E. (2004): Laborexperimente zur kinetischen Fraktionierung stabiler Isotope bei der Sinterbildung. Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Dissertation. 93 S.
- WOHLFARTH, B., BJORCK, S., POSSNERT, G., LEMDAHL, G., BRUNNBERG, L., ISING, J., OLSSON, S. und SVENSSON, N. O. (1993): Ams Dating Swedish Varved Clays of the Last Glacial Interglacial Transition and the Potential Difficulties of Calibrating Late Weichselian Absolute Chronologies. *Boreas* 22(2): 113-128.
- WOLFE, B. B., EDWARDS, T. W. D., ARAVENA, R., FORMAN, S. L., WARNER, B. G., VELICHKO, A. A. und MACDONALD, G. M. (2000): Holocene paleohydrology and paleoclimate at treeline, north-central Russia, inferred from oxygen isotope records in lake sediment cellulose. *Quaternary Research* 53(3): 319-329.
- WOLTERS, S. (2002): Vegetationsgeschichtliche Untersuchungen zur spätglazialen und holozänen Landschaftsentwicklung in der Döberitzer Heide. J. Cramer, Berlin. 157 S.
- World Data Centre for Greenhouse Gases (2008): Basic information on greenhouse and related gases. http://gaw.kishou.go.jp/wdcgg/gas.html. Rev. 2008-03-10.
- World Data Center for Paleoclimatology (2008): Data access and data contribution. http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/data.html. Rev. 2007-11-08.
- WU, Y. H., LÜCKE, A., JIN, Z. D., WANG, S. M., SCHLESER, G. H., BATTARBEE, R. W. und XIA, W. L. (2006): Holocene climate development on the central Tibetan Plateau: A sedimentary record from Cuoe Lake. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 234(2-4): 328-340.
- YAMAMOTO, M., SUEMUNE, R. und OBA, T. (2005): Equatorward shift of the subarctic boundary in the northwestern Pacific during the last deglaciation. *Geophysical Research Letters* 32(5): L05609, doi: 10.1029/2004GL021903.

- YANCHEVA, G., NOWACZYK, N. R., MINGRAM, J., DULSKI, P., SCHETTLER, G., NEGENDANK, J. F. W., LIU, J. Q., SIGMAN, D. M., PETERSON, L. C. und HAUG, G. H. (2007): Influence of the intertropical convergence zone on the East Asian monsoon. *Nature* **445**(7123): 74-77.
- YANG, X. M., ZHANG, X. P., DENG, W. und FANG, H. J. (2003): Black soil degradation by rainfall erosion in Jilin, China. *Land Degradation & Development* **14**(4): 409-420.
- YI, S. H. und SAITO, Y. (2004): Latest Pleistocene climate variation of the East Asian monsoon from pollen records of two East China regions. *Quaternary International* 121: 75-87.
- YU, J. Q. und KELTS, K. R. (2002): Abrupt changes in climatic conditions across the late-glacial/Holocene transition on the N. E. Tibet-Qinghai Plateau: evidence from Lake Qinghai, China. *Journal of Paleolimnology* 28(2): 195-206.
- YUAN, D. X., CHENG, H., EDWARDS, R. L., DYKOSKI, C. A., KELLY, M. J., ZHANG, M. L., QING, J. M., LIN, Y. S., WANG, Y. J., WU, J. Y., DORALE, J. A., AN, Z. S. und CAI, Y. J. (2004): Timing, duration and transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science* **304**(5670): 575-578.
- ZHOU, W. J., YU, X. F., JULL, A. J. T., BURR, G., XIAO, J. Y., LU, X. F. und XIAN, F. (2004): High-resolution evidence from southern China of an early Holocene optimum and a mid-Holocene dry event during the past 18,000 years. *Quaternary Research* **62**(1): 39-48.
- ZHOU, W. J., XIE, S. C., MEYERS, P. A. und ZHENG, Y. H. (2005): Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence. Organic Geochemistry 36(9): 1272-1284.
- ZOLITSCHKA, B. (1998): A 14,000 year sediment yield record from western Germany based on annually laminated lake sediments. *Geomorphology* **22**(1): 1-17.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2005 bis April 2008 am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Sedimentäre Systeme der Forschungszentrum Jülich GmbH erstellt. Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Promotionsstipendiums und die hervorragende wissenschaftliche Infrastruktur bin ich dem Forschungszentrum Jülich zu Dank verpflichtet.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Ulrich Radtke vom Geographischen Institut der Universität zu Köln und Prof. Dr. Gerhard H. Schleser vom Forschungszentrum Jülich für die Betreuung und wissenschaftliche Unterstützung im Rahmen dieser Arbeit. Prof. Schleser danke ich für die Bereitstellung des Themas und das stetige Bemühen, die optimalen Arbeits- und Forschungsbedingungen am ICG-5 aufrecht zu erhalten.

Herrn Dr. Andreas Lücke möchte ich einen besonders großen Dank für seine tatkräftige Hilfe bei fachlichen und auch organisatorischen Dingen aussprechen. Seine stete Diskussionsbereitschaft, engagierte Betreuung und die jederzeit offene Tür waren eine große Hilfe bei der Beantwortung meiner zahlreichen Fragen.

Den wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Heinz Vos und Dr. Robert Moschen danke ich für Anregungen, Hilfestellungen und nicht nur wissenschaftlich interessante Diskussionen. Dazu möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ICG-5 für die immer gute Arbeitsatmosphäre und ihre Unterstützung bei Laborarbeiten danken. Insbesondere Holger Wissel und Franz Leistner bin ich für ihre Hilfe bei technischen Fragestellungen und ihre Unterstützung bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen dankbar. Zudem sei auch den wechselnden Praktikanten gedankt, ohne deren Mitarbeit im Labor diese Arbeit nicht im vorliegenden Umfang hätte durchgeführt werden können.

Dr. Dirk Enters von der Arbeitsgruppe GEOPOLAR des Instituts für Geographie der Universität Bremen danke ich für die Bereitstellung der Bohrkerne aus dem Sacrower See, Hilfe bei der Beprobung, die Erstellung des Alters-Tiefen-Modells für das Sedimentprofil und Diskussionen über die Interpretation gewonnener Daten. Dr. Jens Mingram vom GeoForschungsZentrum Potsdam (Sektion 3.3) erstellte die Warvenchronologie für das Sihailongwan Maar und Dr. Martina Stebich vom Forschungsinstitut Senckenberg in Weimar stellte Pollendaten zur Verfügung. Die Zusammenarbeit mündete in einer gemeinsamen Veröffentlichung, die ich als Teilpublikation im Rahmen meiner Promotion erstellen konnte. Dr. Andreas Lücke und Dr. Achim Brauer sei für das Bereitstellen bereits publizierter Daten aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares gedankt, die eine große Hilfe bei der Interpretation dieses Archivs waren.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken und v.a. dafür, dass sie meinen Lebensweg bis hierher jederzeit voll unterstützt haben. Schließlich danke ich noch meiner Freundin Katrin, die mich in den letzten anstrengenden Monaten während der Erstellung dieser Arbeit ertragen hat und immer für mich da war.

Jülich, im April 2008

Jörn Parplies

Anhang

Daten aus dem Sedimentprofil des Meerfelder Maares

| Bohr- | Mittlere Tiefe | Alter [Warven- | Proben- | δ ¹⁸ O _{Si} | ₀₂ [‰] unkal | ibriert | $\delta^{18}O_{SiC}$ | 9 ₂ [‰] vs.V-S | SMOW |
|-----------|-------------------|-------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|---------------------------|----------|
| kern | [cm] | jahre BP] | ID | 20-80 µm | 10-20 µm | 5-10 µm | 20-80 µm | 10-20 µm | 5-10 µm |
| | | | | -3,41 | 31,85* | 31,37 | | | |
| MFM6 | 695 | 11065 | MFM6- | -2,63 | 32,50 | 31,19 | | | |
| | | | 415 | -3,10 | 32,41 | 31,22 | | | |
| | | | | | 32,27 | | 31,32 | 36,24 | 35,01 |
| | | | MFM6- | 1,21 | 33,31 | 33,70* | | | |
| MFM6 | 703 | 11195 | 407 | 0,95 | 33,12 | 33,38 | | | 27 40 |
| | | | | 0,85 | 33,01 | 33,28 | 35,31 | 37,36 | 37,48 |
| | | | | 1,42 | 33,27* | 32,99 | | | |
| MFM6 | 709 | 11300 | MFM0- 401 | 1,46 | 32,81 | 33,19 | | | |
| | | | 401 | | 52,48 | 33,12 22,00 | 35.02 | 26 60 | 27.01 |
| | | | | 3 23 | 31.04 | 0.48 | 33,92 | 30,09 | 57,01 |
| MEM6 | 716 | 11450 | MFM6- | -5,25 | 31,94 | 0,40 | | | |
| IVII IVIO | 114 | 11450 | 394 | -3,41 | 21.64 | 0,02 | 20.07 | 25.95 | 25.14 |
| | | | | -5,47 | 51,04 | 0,02 | 50,97 | 35,05 | 35,14 |
| | | | | 0,87 | 33,25 | 0,56* | | | |
| MFM6 | 720 | 11520 | MFM6- | 1,07 | 33,43 | 1,19 | | | |
| | | | 390 | 0,43* | 33,54 | 1,06 | | | |
| | | | | 0,96 | | 1,40 | 35,39 | 38,23 | 35,81 |
| MFM6 | 733 | 11670 | MFM6- | -13,19 | 30,35 | *** | | | *** |
| WII WIO | 755 | 11070 | 377 | -12,93 | 30,54 | | 21,00** | 34,32 | |
| | | | | -4,66 | 29,07* | 29,56* | | | |
| | - 10 | | MFM6- | | 28.64 | 29.12 | | | |
| MFM6 | 740 | 11740 | 370 | | 28.60 | 28.97 | | | |
| | | | | | 20,00 | 20,77 | 20 50**** | 37 63 | 32.05 |
| | | | | ۲ ۸ ۲ | 20.74 | 20,70 | <i>27,5</i> 0 | 54,05 | 54,05 |
| MEMA | 770 | 10105 | MFM6- | -2,40 | 50,74 21.24* | *** | | | *** |
| MITNIO | 770 | 12123 | 340 | -1,56* | 31,34* | | | | |
| | | | | -3,10 | 30,87 | | 30,94 | 34,88 | |
| | | | MFM6- | | 31,77 | 26,81* | | | |
| MFM6 | 776 | 12190 | 334 | *** | 32,14 | 26,62 | *** | | |
| | | | | | | 26,35 | | 36,51 | 29,24** |
| | | | | -9,78 | 28,69 | -0,20 | | | |
| MEMG | 770 | 12210 | MFM6- | -10,23 | 28,53 | 0,22* | | | |
| MENIO | //8 | 12210 | 332 | | 28,72 | -0,22 | | | |
| | | | | | , | -0.50 | 23,90** | 32,42 | 33,49 |
| | | | | -0 51* | 30.51 | 32 19 | | | <u>-</u> |
| MFM6 | 784.5 | 12270 | MFM6- | 1.01 | 30,41 | 32,19 | | | |
| | /01,0 | 12270 | 325 | 1,01 | 20.09 | 52,00 | 25 28 | 24.05 | 25.04 |
| | | | | 1,12 | 50,08 | | 35,20 | 54,05 | 35,94 |
| | | | | 32,32* | 29,75 | 32,05* | | | |
| MFM6 | 804,5 | 12460 | MFM6- | 31,77 | 29,69 | 31,23 | | | |
| | <i>,</i> | | 305 | 31,71 | 29,85 | 31,02 | | | |
| | | | | 31,41 | | | 35,01 | 33,60 | 35,24 |
| | | | | | 30,66 | 32,43 | | | |
| MEMO | 000 E | 12500 | MFM6- | *** | 30,70 | 31,71 | *** | | |
| IVITIVIO | 008,5 | 12300 | 301 | | | 32,31 | -1-17 T | | |
| | | | | | | 31,60 | | 34,59 | 35,76 |

Stabile Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals

| Bohr- | Mittlere Tiefe | Alter [Warven- | Proben- | $\delta^{18}O_{SiC}$ | $\delta^{18}O_{SiO_2}$ [‰] unkalibriert | | $\delta^{18}O_{SiO_2}$ [‰] vs.V-SMOW | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------|---|---------|--------------------------------------|----------|---------|-------|--|--|
| Kern | [cm] | jahre BP] | 10 | 20-80 µm | 10-20 µm | 5-10 µm | 20-80 µm | 10-20 µm | 5-10 µm | | | |
| | | | MEMA | 30,88 | 30,45 | 31,70* | | | | | | |
| MFM6 816,5 | 12580 | 293 | 30,24* | 30,57 | 30,87 | | | | | | | |
| | | | | 31,09 | 30,79 | 30,90 | 34,29 | 34,03 | 34,73 | | | |
| | | | | -0,47 | 30,51 | 32,24* | | | | | | |
| MFM6 | 5 819 5 12610 | MFM6- | -1,05 | 30,90* | 31,69 | | | | | | | |
| MI M0 017,5 12010 | 290 | -0,13 | 30,28 | 31,55 | | | | | | | | |
| | | | | | -0,70 | | | 33,73 | 34,13 | 35,52 | | |
| | | | | -4,21 | 31,23 | 30,60 | | | | | | |
| MEM6 855 5 13125 | 13125 | MFM6- | -3,93 | 31,00 | 30,40 | | | | | | | |
| 1011 1010 | 055,5 | 15125 | 261 | | 30,64* | 29,95* | | | | | | |
| | | | | | | 30,34 | 30,25 | 35,07 | 34,23 | | | |
| | | | | | | MEM6 | -1,55 | 32,40 | 32,06 | | | |
| MFM6 | 857,5 | 13150 |) MFM6- 259 | | 32,08 | 31,99 | | | | | | |
| | | | | | 32,22 | | 32,66 | 35,92 | 36,21 | | | |
| | | | MEM6 | -1,88 | 32,54 | 0,71 | | | | | | |
| MFM6 | 869,5 | 13330 | 247 | -2,42 | 32,31 | | | | | | | |
| | | | | | 32,26 | | 32,03 | 36,48 | 35,28 | | | |
| | | | MEMA | -4,29 | 29,68 | 29,42 | | | | | | |
| MFM6 | 874,5 | 13380 | 241 | -2,63* | 29,40 | 29,67 | | | | | | |
| | | | -3,77 | 29,34 | 29,42 | 30,09 | 33,35 | 33,15 | | | | |
| | | | MEME | -2,51 | 30,32 | -0,01 | | | | | | |
| MFM6 | 881,5 | 13455 | 13455 MFM6- 234 | -2,62 | 30,41 | | | | | | | |
| | | | | -2,82 | 30,69 | | 31,39 | 34,70 | 34,43 | | | |

Kalibrierte Werte vs. V-SMOW beruhen auf Mittelwerten der unkalibrierten Werte

* Ausreißer, der nicht in die Berechnung des Mittelwerts einging

** Probe wurde wegen eines hohen Anteils von Kontaminationen nicht für die Interpretation berücksichtigt

*** Es konnte keine für Messung ausreichende Probenmenge gewonnen werden.

**** Die Probenmenge war zu gering (0,4 mg) für eine zuverlässige Messung und wurde daher nicht für die Interpretation berücksichtigt.

| Dohnkonn | Tiefe | Alter[Warven- | Drohon ID | eingesetzte Gesamt- | Aus | beute Opal [| mg] |
|----------|-------|---------------|------------|---------------------|----------|--------------|---------|
| Dom Kern | [cm] | jahre BP] | riobell-1D | probemenge [mg] | 20-80 µm | 10-20 µm | 5-10 µm |
| MFM6 | 695 | 11065 | MFM6-415 | 1288,0 | 3,4 | 87,8 | 82,4 |
| MFM6 | 703 | 11195 | MFM6-407 | 1221,8 | 9,9 | 64,3 | 34,6 |
| MFM6 | 709 | 11300 | MFM6-401 | 869,2 | 2,7 | 43,5 | 12,3 |
| MFM6 | 716 | 11450 | MFM6-394 | 941,6 | 2,8 | 26,5 | 33,4 |
| MFM6 | 720 | 11520 | MFM6-390 | 993,7 | 8,4 | 24,8 | 3,9 |
| MFM6 | 733 | 11670 | MFM6-377 | 1200,0 | 1,9 | 22,9 | 0,0 |
| MFM6 | 740 | 11740 | MFM6-370 | 1304,1 | 0,4 | 21,6 | 4,4 |
| MFM6 | 770 | 12125 | MFM6-340 | 1249,0 | 4,8 | 18,8 | 0,0 |
| MFM6 | 776 | 12190 | MFM6-334 | 1226,8 | 0,0 | 15,7 | 14,3 |
| MFM6 | 778 | 12210 | MFM6-332 | 1101,2 | 1,3 | 10,6 | 21,2 |
| MFM6 | 784,5 | 12270 | MFM6-325 | 1452,5 | 4,5 | 10,3 | 48,8 |
| MFM6 | 804,5 | 12460 | MFM6-305 | 1298,7 | 5,5 | 10,1 | 87,6 |
| MFM6 | 808,5 | 12500 | MFM6-301 | 1139,9 | 0,1 | 9,7 | 38,4 |
| MFM6 | 816,5 | 12580 | MFM6-293 | 1108,5 | 11,2 | 9,3 | 116,0 |
| MFM6 | 819,5 | 12610 | MFM6-290 | 1345,3 | 7,5 | 7,4 | 23,4 |
| MFM6 | 855,5 | 13125 | MFM6-261 | 1017,1 | 3,4 | 5,7 | 10,7 |
| MFM6 | 857,5 | 13150 | MFM6-259 | 546,7 | 1,4 | 2,4 | 9,6 |
| MFM6 | 869,5 | 13330 | MFM6-247 | 905,1 | 2,1 | 2,0 | 0,5 |
| MFM6 | 874,5 | 13380 | MFM6-241 | 1192,3 | 3,1 | 2,0 | 8,5 |
| MFM6 | 881,5 | 13455 | MFM6-234 | 1241,5 | 4,0 | 1,3 | 1,3 |

Ausbeuten an biogenem Opal

Daten aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | δ ¹³ C [‰] unkorrigiert | $\delta^{13}C_{org}$ [‰] | δ ¹⁵ N]‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|-------------|---------------|-------------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| SAC 05/15-9 | 1031.0 | 11067 | x1 | _23.2 | -28.0 | 5 5 | 4 5 |
| SAC 05/15-9 | 1032.0 | 11081 | x2 | -23.0 | -27.8 | 54 | 4.4 |
| SAC 05/15-9 | 1032,0 | 11095 | x3 | -23.1 | -28.0 | 54 | 4 4 |
| SAC 05/15-9 | 1034.0 | 11109 | x4 | -23.1 | -27.9 | 54 | 4 4 |
| SAC 05/15-9 | 1034,0 | 11103 | x5 | -23.1 | -28.0 | 53 | 4 2 |
| SAC 05/15-9 | 1035,0 | 11125 | x6 | -23,1 | -20,0 | 5,5 | 45 |
| SAC 05/15-9 | 1030,0 | 11151 | x7 | -22,9 | -27,6 | 5.4 | 43 |
| SAC 05/15-9 | 1037,0 | 11165 | x8 | -22,8 | -27,0 | 5.2 | 4.2 |
| SAC 05/15-9 | 1030,0 | 11179 | x9 | -22,0 | -28.0 | 5.2 | 42 |
| SAC 05/15-9 | 1039,0 | 11103 | x10 | -23.0 | -23,0 | 53 | 4,2 |
| SAC 05/15-9 | 1040,0 | 11207 | x10 | -23,0 | -27,0 | 53 | 4.3 |
| SAC 05/15-9 | 1041,0 | 11207 | x17 | -23,5 | -28.3 | 5,5 4 7 | 3.6 |
| SAC 05/15-9 | 1042,0 | 11220 | x12 x13 | -23.8 | -28,5 | 4,7 | 3,0 |
| SAC 05/15-9 | 1043,0 | 11234 | x13 | -23,6 | -28,7 | 4,5 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1044,0 | 11240 | x14 | -23,0 | -28,5 | 4,8 | 3,8 |
| SAC 05/15-9 | 1045,0 | 11202 | x15 x16 | -23,5 | -28,4 | 5.0 | 4,0 |
| SAC 05/15-9 | 1040,0 | 11270 | x10 x17 | -23,2 | -26,0 | 5,4 | 4,4 |
| SAC 05/15-9 | 1047,0 | 11290 | x17 | -22,7 | -27,0 | 5,2 | 4,1 |
| SAC 05/15-9 | 1040,0 | 11219 | x10 x10 | -22,8 | -27,0 | 5,0 | 3,9 |
| SAC 05/15-9 | 1049,0 | 11318 | x19 20 | -23,0 | -27,8 | 5,4 | 4,4 |
| SAC 05/15-9 | 1050,0 | 11332 | x20 x21 | -23,4 | -20,2 | 5,2 | 4,2 |
| SAC 05/15-9 | 1051,0 | 11340 | x21 | -23,0 | -27,8 | 5,5 | 4,5 |
| SAC 05/15-9 | 1052,0 | 11360 | x22 | -23,4 | -28,2 | 5,6 | 4,6 |
| SAC 05/15-9 | 1053,0 | 11374 | x23 | -23,9 | -28,8 | 5,6 | 4,5 |
| SAC 05/15-9 | 1054,0 | 11388 | x24 | -23,6 | -28,5 | 5,6 | 4,6 |
| SAC 05/15-9 | 1055,0 | 11402 | x25 | -23,4 | -28,2 | 5,3 | 4,3 |
| SAC 05/15-9 | 1056,0 | 11416 | x26 | -23,9 | -28,7 | 4,8 | 3,8 |
| SAC 05/15-9 | 1057,0 | 11430 | x27 | -23,1 | -28,0 | 5,3 | 4,2 |
| SAC 05/15-9 | 1058,0 | 11444 | x28 | -22,5 | -27,4 | 4,9 | 3,9 |
| SAC 05/15-9 | 1059,0 | 11458 | x29 | -22,6 | -27,4 | 4,9 | 3,8 |
| SAC 05/15-9 | 1060,0 | 114/1 | x30 | -22,4 | -27,3 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1061,0 | 11485 | x31 | -22,9 | -27,8 | 4,0 | 3,0 |
| SAC 05/15-9 | 1062,0 | 11499 | x32 | -22,6 | -27,4 | 4,4 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1063,0 | 11513 | X33 | -22,4 | -27,2 | 4,8 | 3,8 |
| SAC 05/15-9 | 1064,0 | 11527 | x34 | -22,4 | -27,3 | 4,6 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1065,0 | 11541 | x35 | -22,3 | -27,2 | 4,6 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1066,0 | 11555 | x36 | -22,3 | -27,2 | 4,5 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1067,0 | 11569 | x37 | -22,3 | -27,2 | 4,6 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1068,0 | 11583 | x38 | -22,3 | -27,1 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 1069,0 | 11597 | x39 | -22,2 | -27,0 | 4,6 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1070,0 | 11611 | x40 | -22,5 | -27,4 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 10/1,0 | 11625 | x41 | -22,3 | -27,2 | 4,4 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1072,0 | 11639 | x42 | -22,4 | -27,3 | 4,3 | 3,2 |
| SAC 05/15-9 | 1073,0 | 11653 | x43 | -22,4 | -27,2 | 4,6 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 10/4,0 | 11667 | x44 | -22,5 | -27,3 | 4,5 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1075,0 | 11681 | x45 | -22,4 | -27,3 | 4,5 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1076,0 | 11695 | x46 | -22,4 | -27,2 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1077,0 | 11709 | x47 | -22,5 | -27,3 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 10/8,0 | 11723 | x48 | -22,5 | -27,3 | 4,4 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 10/9,0 | 11736 | x49 | -22,5 | -27,4 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 1080,0 | 11750 | x50 | -22,5 | -27,3 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1081,0 | 11764 | x51 | -22,6 | -27,5 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1082,0 | 11778 | x52 | -22,6 | -27,5 | 4,2 | 3,2 |
| SAC 05/15-9 | 1083,0 | 11792 | x53 | -22,6 | -27,4 | 4,5 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1084,0 | 11806 | x54 | -22,6 | -27,4 | 4,4 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1085,0 | 11820 | x55 | -22,5 | -27,3 | 4,2 | 3,3 |

Stabile Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

| Anhang | | | |
|--------|--|--|--|
| | | | |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | δ ¹³ C [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N]‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|--------------|---------------|-------------------------|---------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| SAC 05/15-9 | 1086,0 | 11834 | x56 | -22,5 | -27,4 | 4,2 | 3,2 |
| SAC 05/15-9 | 1087,0 | 11848 | x57 | -22,7 | -27,6 | 3,9 | 2,9 |
| SAC 05/15-9 | 1088,0 | 11862 | x58 | -22,5 | -27,4 | 4,1 | 3,1 |
| SAC 05/15-9 | 1089,0 | 11876 | x59 | -22,5 | -27,3 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1090,0 | 11890 | x60 | -22,5 | -27,3 | 3,9 | 2,9 |
| SAC 05/15-9 | 1091,0 | 11904 | x61 | -23,6 | -28,5 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 1092,0 | 11918 | x62 | -22,6 | -27,4 | 4,6 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1093,0 | 11932 | x63 | -22,5 | -27,3 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1094,0 | 11946 | x64 | -22,5 | -27,3 | 4,6 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 1095,0 | 11960 | x65 | -22,5 | -27,3 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1096,0 | 11974 | x66 | -22,5 | -27,4 | 4,1 | 3,1 |
| SAC 05/15-9 | 1097,0 | 11987 | x67 | -22,5 | -27,3 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1098,0 | 12001 | x68 | -22,6 | -27,4 | 4,5 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1099,0 | 12015 | x69 | -22,6 | -27,4 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1100,0 | 12029 | x70 | -22,5 | -27,4 | 4,3 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1101,0 | 12043 | x71 | -22,6 | -27,4 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1102,0 | 12057 | x72 | -22,6 | -27,5 | 4,2 | 3,2 |
| SAC 05/15-9 | 1103,0 | 12071 | x73 | -22,5 | -27,4 | 4,5 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1104,0 | 12085 | x74 | -22,6 | -27,4 | 4,5 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1105,0 | 12099 | x75 | -22,6 | -27,4 | 4,2 | 3,2 |
| SAC 05/15-9 | 1106,0 | 12113 | x76 | -22,6 | -27,4 | 4,2 | 3,2 |
| SAC 05/15-9 | 1107,0 | 12127 | x77 | -22,5 | -27,3 | 4,2 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1108,0 | 12141 | x78 | -22,5 | -27,3 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1109,0 | 12155 | x79 | -22,7 | -27,6 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1110,0 | 12169 | x80 | -22,8 | -27,6 | 4,5 | 3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1111,0 | 12183 | x81 | -22,9 | -27,8 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 1112,0 | 12197 | x82 | -22,7 | -27,5 | 5,0 | 4,1 |
| SAC 05/15-9 | 1113,0 | 12211 | x83 | -22,5 | -27,4 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-9 | 1114,0 | 12225 | x84 | -22,5 | -27,4 | 4,7 | 3,8 |
| SAC 05/15-9 | 1115,0 | 12239 | x85 | -22,4 | -27,2 | 4,6 | 3,6 |
| SAC 05/15-9 | 1116,0 | 12252 | x86 | -22,7 | -27,5 | 4,6 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 1117,0 | 12266 | x87 | -22,4 | -27,3 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-9 | 1118,0 | 12280 | x88 | -22,4 | -27,2 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-9 | 1119,0 | 12294 | x89 | -22,5 | -27,3 | 4,5 | 3,6 |
| SAC 05/15-10 | 1120,0 | 12308 | x90 | -22,6 | -27,5 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1121,0 | 12322 | x91 | -22,5 | -27,3 | 5,0 | 4,1 |
| SAC 05/15-10 | 1122,0 | 12336 | x92 | -22,5 | -27,3 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1123,0 | 12350 | x93 | -22,6 | -27,5 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1124,0 | 12364 | x94 | -22,5 | -27,4 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1125,0 | 12378 | x95 | -22,4 | -27,3 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1126,0 | 12392 | x96 | -22,4 | -27,3 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-10 | 1127,0 | 12406 | x97 | -22,5 | -27,4 | 4,7 | 3,8 |
| SAC 05/15-10 | 1128,0 | 12420 | x98 | -22,8 | -27,7 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1129,0 | 12434 | x99 | -22,6 | -27,5 | 5,1 | 4,2 |
| SAC 05/15-10 | 1130,0 | Rutschung | x100 | -22,6 | -27,4 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1131,0 | Rutschung | x101 | -22,7 | -27,5 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1132,0 | Rutschung | x102 | -23,3 | -28,2 | 5,1 | 4,1 |
| SAC 05/15-10 | 1133,0 | Rutschung | x103 | -23,5 | -28,4 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1134,0 | Rutschung | x104 | -23,8 | -28,7 | 4,9 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1135,0 | Rutschung | x105 | -23,6 | -28,5 | 4,8 | 3,8 |
| SAC 05/15-10 | 1136,0 | Rutschung | x106 | -23,5 | -28,4 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-10 | 1137,0 | Rutschung | x107 | -23,6 | -28,4 | 4,6 | 3,7 |
| SAC 05/15-10 | 1138,0 | Rutschung | x108 | -23,4 | -28,2 | 4,4 | 3,5 |
| SAC 05/15-10 | 1139,0 | Rutschung | x109 | -23,4 | -28,2 | 4,2 | 3,3 |
| SAC 05/15-10 | 1140,0 | Rutschung | x110 | -23,4 | -28,2 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-10 | 1144,0 | Rutschung | x111 | -23,6 | -28,4 | 4,3 | 3,4 |
| SAC 05/15-10 | 1148,0 | Rutschung | x112 | -23,6 | -28,5 | 4,3 | 3,4 |
| SAC 05/15-10 | 1152,0 | Rutschung | x113 | -23,8 | -28,6 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1156,0 | Rutschung | x114 | -23,7 | -28,6 | 5,1 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1160,0 | Rutschung | x115 | -24,0 | -28,8 | 6,4 | 5,3 |
| SAC 05/15-10 | 1164,0 | Rutschung | x116 | -23,7 | -28,6 | 4,5 | 3,4 |
| SAC 05/15-10 | 1168,0 | Rutschung | x117 | -22,7 | -27,6 | 4,5 | 3,6 |

| Anhang | |
|--------|--|
|--------|--|

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | δ ¹³ C [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N]‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|--------------|---------------|-------------------------|---------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| SAC 05/15-10 | 1172,0 | Rutschung | x118 | -22,9 | -27,7 | 4,3 | 3,2 |
| SAC 05/15-10 | 1176,0 | Rutschung | x119 | -23,5 | -28,4 | 5,1 | 4,1 |
| SAC 05/15-10 | 1180,0 | Rutschung | x120 | -23,6 | -28,5 | 5,5 | 4,5 |
| SAC 05/15-10 | 1184,0 | Rutschung | x121 | -23,7 | -28,6 | 4,6 | 3,5 |
| SAC 05/15-10 | 1188,0 | Rutschung | x122 | -23,4 | -28,3 | 5,1 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1192,0 | Rutschung | x123 | -23,7 | -28,5 | 4,9 | 3,8 |
| SAC 05/15-10 | 1196,0 | Rutschung | x124 | -23,7 | -28,6 | 4,4 | 3,3 |
| SAC 05/15-10 | 1200,0 | Rutschung | x125 | -23,6 | -28,4 | 5,4 | 4,3 |
| SAC 05/15-10 | 1204,0 | Rutschung | x126 | -23,6 | -28,4 | 4,7 | 3,7 |
| SAC 05/15-10 | 1208,0 | Rutschung | x127 | -23,6 | -28,5 | 4,8 | 3,7 |
| SAC 05/15-10 | 1212,0 | Rutschung | x128 | -23,5 | -28,3 | 5,1 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1215,0 | Rutschung | x129 | -23,6 | -28,4 | 5,0 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1216,0 | Rutschung | x130 | -23,5 | -28,3 | 5,2 | 4,1 |
| SAC 05/15-10 | 1217,0 | Rutschung | x131 | -23,6 | -28,5 | 4,8 | 3,8 |
| SAC 05/15-10 | 1218,0 | Rutschung | x132 | -23,5 | -28,3 | 5,3 | 4,3 |
| SAC 05/15-10 | 1219,0 | Rutschung | x133 | -23,3 | -28,1 | 5,4 | 4,4 |
| SAC 05/15-10 | 1220,0 | Rutschung | x134 | -23,4 | -28,2 | 4,9 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1221,0 | Rutschung | x135 | -23,4 | -28,1 | 4,4 | 3,4 |
| SAC 05/15-10 | 1222,0 | Rutschung | x136 | -23,1 | -27,9 | 4,5 | 3,5 |
| SAC 05/15-10 | 1223,0 | Rutschung | x137 | -23,2 | -28,1 | 4,6 | 3,6 |
| SAC 05/15-10 | 1224,0 | Rutschung | x138 | -23,2 | -27,9 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-10 | 1225,0 | Rutschung | x139 | -23,1 | -28,0 | 4,9 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1226,0 | Rutschung | x140 | -23,2 | -27,9 | 4,3 | 3,5 |
| SAC 05/15-10 | 1227,0 | Rutschung | x141 | -23,3 | -28,2 | 4,8 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1228,0 | Rutschung | x142 | -23,5 | -28,3 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-10 | 1229,0 | Rutschung | x143 | -23,2 | -28,2 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1230,0 | Rutschung | x144 | -22,5 | -27,7 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1231,0 | Rutschung | x145 | -23,1 | -27,9 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1232,0 | Rutschung | x146 | -23,2 | -28,0 | 5,1 | 4,1 |
| SAC 05/15-10 | 1233,0 | Rutschung | x147 | -23,2 | -28,0 | 5,0 | 3,9 |
| SAC 05/15-10 | 1234,0 | Rutschung | x148 | -23,2 | -28,0 | 4,8 | 3,7 |
| SAC 05/15-10 | 1235,0 | Rutschung | x149 | -23,0 | -27,9 | 4,9 | 3,8 |
| SAC 05/15-10 | 1236,0 | Rutschung | x150 | -23,4 | -28,3 | 5,2 | 4,3 |
| SAC 05/15-10 | 1237,0 | Rutschung | x151 | -23,5 | -28,4 | 5,3 | 4,4 |
| SAC 05/15-10 | 1238,0 | Rutschung | x152 | -23,4 | -28,3 | 5,0 | 4,1 |
| SAC 05/15-10 | 1239,0 | Rutschung | x153 | -23,2 | -28,1 | 5,0 | 4,1 |
| SAC 05/15-11 | 1240,0 | 12448 | x154 | -23,5 | -28,4 | 4,6 | 3,8 |
| SAC 05/15-11 | 1241,0 | 12462 | x155 | -23,7 | -28,6 | 4,6 | 3,7 |
| SAC 05/15-11 | 1242,0 | 12476 | x156 | -24,1 | -29,0 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-11 | 1243,0 | 12490 | x157 | -24,1 | -29,0 | 4,6 | 3,6 |
| SAC 05/15-11 | 1244,0 | 12503 | x158 | -23,8 | -28,7 | 5,0 | 4,0 |
| SAC 05/15-11 | 1245,0 | 12517 | x159 | -23,9 | -28,8 | 4,8 | 3,8 |
| SAC 05/15-11 | 1246,0 | 12531 | x160 | -24,0 | -28,9 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-11 | 1247,0 | 12545 | x161 | -24,1 | -29,0 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-11 | 1248,0 | 12559 | x162 | -24,4 | -29,3 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-11 | 1249,0 | 12573 | x163 | -24,1 | -29,0 | 4,9 | 4,0 |
| SAC 05/15-11 | 1250,0 | 12587 | x164 | -23,9 | -28,8 | 4,6 | 3,7 |
| SAC 05/15-11 | 1251,0 | 12601 | x165 | -24,0 | -28,9 | 4,8 | 3,8 |
| SAC 05/15-11 | 1252,0 | 12615 | x166 | -24,0 | -28,9 | 4,5 | 3,6 |
| SAC 05/15-11 | 1253,0 | 12629 | x167 | -23,9 | -28,8 | 4,7 | 3,8 |
| SAC 05/15-11 | 1254,0 | 12643 | x168 | -23,8 | -28,6 | 4,7 | 3,8 |
| SAC 05/15-11 | 1255,0 | 12657 | x169 | -23,9 | -28,7 | 4,6 | 3,7 |
| SAC 05/15-11 | 1256,0 | 12671 | x170 | -23,7 | -28,5 | 4,7 | 3,8 |
| SAC 05/15-11 | 1257,0 | 12685 | x171 | -23,7 | -28,5 | 4,8 | 3,9 |
| SAC 05/15-11 | 1258,0 | 12699 | x172 | -23,6 | -28,5 | 5,1 | 4,1 |
| SAC 05/15-11 | 1259,0 | 12713 | x173 | -23,7 | -28,6 | 5,2 | 4,2 |
| SAC 05/15-11 | 1260,0 | 12727 | x174 | -23,7 | -28,5 | 5,4 | 4,4 |
| SAC 05/15-11 | 1261,0 | 12741 | x175 | -23,9 | -28,8 | 5,5 | 4,5 |
| SAC 05/15-11 | 1262,0 | 12754 | x176 | -24,3 | -29,1 | 5,6 | 4,6 |
| SAC 05/15-11 | 1263,0 | 12768 | x177 | -24,3 | -29,2 | 6,3 | 5,3 |
| SAC 05/15-11 | 1264,0 | 12782 | x178 | -24,4 | -29,3 | 6,3 | 5,4 |
| SAC 05/15-11 | 1265,0 | 12796 | x179 | -24,4 | -29,2 | 5,9 | 4,8 |

| Bohrkorn | Tiefe | Alter [Jahre | Proben- | δ ¹³ C [‰] | $\delta^{13}C_{org}$ [‰] | δ ¹⁵ N]‰] | δ ¹⁵ N [‰] |
|--------------|--------|--------------|---------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| DOILIKELI | [cm] | cal BP] | ID | unkorrigiert | vs. V-PDB | unkorrigiert | vs. AIR |
| SAC 05/15-11 | 1266,0 | 12810 | x180 | -24,5 | -29,4 | 5,9 | 4,9 |
| SAC 05/15-11 | 1267,0 | 12824 | x181 | -24,3 | -29,2 | 5,9 | 4,9 |
| SAC 05/15-11 | 1268,0 | 12838 | x182 | -24,2 | -29,1 | 6,1 | 5,1 |
| SAC 05/15-11 | 1269,0 | 12852 | x183 | -24,3 | -29,2 | 6,0 | 5,0 |
| SAC 05/15-11 | 1270,0 | 12866 | x184 | -24,2 | -29,1 | 5,6 | 4,6 |
| SAC 05/15-11 | 1271,0 | 12880 | x185 | -24,3 | -29,1 | 5,5 | 4,5 |
| SAC 05/15-11 | 1272,0 | 12894 | x186 | -24,1 | -29,0 | 5,8 | 4,8 |
| SAC 05/15-11 | 1273,0 | 12908 | x187 | -23,8 | -28,7 | 5,8 | 4,9 |
| SAC 05/15-11 | 1274,0 | 12922 | x188 | -23,6 | -28,5 | 5,4 | 4,5 |
| SAC 05/15-11 | 1275,0 | 12936 | x189 | -23,7 | -28,6 | 5,9 | 4,9 |
| SAC 05/15-11 | 1276,0 | 12950 | x190 | -23,8 | -28,7 | 5,5 | 4,5 |
| SAC 05/15-11 | 1277,0 | 12964 | x191 | -23,6 | -28,5 | 5,4 | 4,4 |
| SAC 05/15-11 | 1278,0 | 12978 | x192 | -23,4 | -28,2 | 5,5 | 4,5 |
| SAC 05/15-11 | 1279,0 | 12992 | x193 | -23,6 | -28,5 | 5,7 | 4,7 |
| SAC 05/15-11 | 1280,0 | 13006 | x194 | -23,6 | -28,5 | 5,8 | 4,8 |
| SAC 05/15-11 | 1281,0 | 13019 | x195 | -24,0 | -28,9 | 5,9 | 4,9 |
| SAC 05/15-11 | 1282,0 | 13033 | x196 | -23,8 | -28,7 | 5,5 | 4,5 |
| SAC 05/15-11 | 1283,0 | 13047 | x197 | -24,1 | -29,0 | 6,1 | 5,1 |
| SAC 05/15-11 | 1284,0 | 13061 | x198 | -24,4 | -29,2 | 6,7 | 5,7 |
| SAC 05/15-11 | 1285,0 | 13075 | x199 | -24,7 | -29,6 | 6,3 | 5,4 |
| SAC 05/15-11 | 1286,0 | 13089 | x200 | -24,5 | -29,4 | 6,1 | 5,1 |
| SAC 05/15-11 | 1287,0 | 13103 | x201 | -24,4 | -29,3 | 5,1 | 4,1 |
| SAC 05/15-11 | 1288,0 | 13117 | x202 | -24,0 | -28,9 | 4,3 | 3,3 |
| SAC 05/15-11 | 1289,0 | 13131 | x203 | -23,7 | -28,6 | 3,5 | 2,5 |
| SAC 05/15-11 | 1290,0 | 13145 | x204 | -23,9 | -28,8 | 3,4 | 2,4 |
| SAC 05/15-11 | 1291,0 | 13159 | x205 | -24,4 | -29,2 | 3,8 | 2,8 |
| SAC 05/15-11 | 1292,0 | 13173 | x206 | -24,2 | -29,1 | 3,4 | 2,4 |

Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|-------------|---------------|-------------------------|---------------|---------|--------|----------------------|
| SAC 05/15-9 | 1031,0 | 11067 | x1 | 10,1 | 0,61 | 16,51 |
| SAC 05/15-9 | 1032,0 | 11081 | x2 | 9,6 | 0,62 | 15,61 |
| SAC 05/15-9 | 1033,0 | 11095 | x3 | 9,0 | 0,60 | 15,09 |
| SAC 05/15-9 | 1034,0 | 11109 | x4 | 10,3 | 0,65 | 15,91 |
| SAC 05/15-9 | 1035,0 | 11123 | x5 | 10,1 | 0,61 | 16,70 |
| SAC 05/15-9 | 1036,0 | 11137 | x6 | 10,2 | 0,65 | 15,58 |
| SAC 05/15-9 | 1037,0 | 11151 | x7 | 10,7 | 0,59 | 18,08 |
| SAC 05/15-9 | 1038,0 | 11165 | x8 | 11,3 | 0,65 | 17,38 |
| SAC 05/15-9 | 1039,0 | 11179 | x9 | 11,5 | 0,76 | 15,24 |
| SAC 05/15-9 | 1040,0 | 11193 | x10 | 10,6 | 0,66 | 15,98 |
| SAC 05/15-9 | 1041,0 | 11207 | x11 | 10,1 | 0,67 | 15,11 |
| SAC 05/15-9 | 1042,0 | 11220 | x12 | 9,7 | 0,67 | 14,40 |
| SAC 05/15-9 | 1043,0 | 11234 | x13 | 7,7 | 0,55 | 13,92 |
| SAC 05/15-9 | 1044,0 | 11248 | x14 | 7,2 | 0,53 | 13,65 |
| SAC 05/15-9 | 1045,0 | 11262 | x15 | 8,9 | 0,54 | 16,47 |
| SAC 05/15-9 | 1046,0 | 11276 | x16 | 8,8 | 0,54 | 16,33 |
| SAC 05/15-9 | 1047,0 | 11290 | x17 | 10,7 | 0,58 | 18,59 |
| SAC 05/15-9 | 1048,0 | 11304 | x18 | 9,2 | 0,61 | 15,05 |
| SAC 05/15-9 | 1049,0 | 11318 | x19 | 7,8 | 0,54 | 14,49 |
| SAC 05/15-9 | 1050,0 | 11332 | x20 | 10,2 | 0,62 | 16,34 |
| SAC 05/15-9 | 1051,0 | 11346 | x21 | 10,8 | 0,65 | 16,76 |
| SAC 05/15-9 | 1052,0 | 11360 | x22 | 12,9 | 0,83 | 15,54 |
| SAC 05/15-9 | 1053,0 | 11374 | x23 | 12,2 | 0,84 | 14,50 |
| SAC 05/15-9 | 1054,0 | 11388 | x24 | 12,7 | 0,91 | 13,95 |
| SAC 05/15-9 | 1055,0 | 11402 | x25 | 11,3 | 0,72 | 15,72 |
| SAC 05/15-9 | 1056,0 | 11416 | x26 | 10,6 | 0,78 | 13,46 |

| A | n | h | a | n | g |
|---|---|---|---|---|--------|
| | | | | | \sim |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|----------------------------|---------------|-------------------------|--------------------|-------------|--------|----------------------|
| SAC 05/15-9 | 1057,0 | 11430 | x27 | 11,8 | 0,72 | 16,39 |
| SAC 05/15-9 | 1058,0 | 11444 | x28 | 11,4 | 0,64 | 17,71 |
| SAC 05/15-9 | 1059,0 | 11458 | x29 | 10,8 | 0,64 | 16,78 |
| SAC 05/15-9 | 1060,0 | 11471 | x30 | 6,6 | 0,53 | 12,42 |
| SAC 05/15-9 | 1061,0 | 11485 | x31 | 11,0 | 0,78 | 14,11 |
| SAC 05/15-9 | 1062,0 | 11499 | x32 | 16,2 | 0,81 | 20,13 |
| SAC 05/15-9 | 1063,0 | 11513 | x33 | 16,5 | 0,75 | 22,00 |
| SAC 05/15-9 | 1064,0 | 11527 | x34 | 15,4 | 0,74 | 20,91 |
| SAC 05/15-9 | 1065,0 | 11541 | x35 | 14,6 | 0,72 | 20,22 |
| SAC 05/15-9 | 1066,0 | 11555 | x36 | 16,3 | 0,74 | 22,11 |
| SAC 05/15-9 | 1067,0 | 11569 | x37 | 15,9 | 0,82 | 19,41 |
| SAC 05/15-9 | 1068,0 | 11583 | x38 | 18,0 | 0,85 | 21,09 |
| SAC 05/15-9 | 1069,0 | 11597 | x39 | 16,7 | 0,76 | 21,90 |
| SAC 05/15-9 | 1070,0 | 11611 | x40 | 15,9 | 0,86 | 18,62 |
| SAC 05/15-9 | 1071,0 | 11625 | x41 | 15,5 | 0,74 | 20,91 |
| SAC 05/15-9 | 1072,0 | 11639 | x42 | 13,9 | 0,81 | 17,12 |
| SAC 05/15-9 | 1073,0 | 11653 | x43 | 16,0 | 0,81 | 19,70 |
| SAC 05/15-9 | 1074,0 | 11667 | x44 | 16,1 | 0,73 | 22,14 |
| SAC 05/15-9 | 1075,0 | 11681 | x45 | 16,1 | 0,74 | 21,72 |
| SAC 05/15-9 | 1076,0 | 11695 | x46 | 13,8 | 0,69 | 20,06 |
| SAC 05/15-9 | 1077,0 | 11709 | x47 | 14,2 | 0,72 | 19,76 |
| SAC 05/15-9 | 1078,0 | 11723 | x48 | 16,7 | 0,75 | 22,26 |
| SAC 05/15-9 | 1079,0 | 11736 | x49 | 17,5 | 0,82 | 21,35 |
| SAC 05/15-9 | 1080,0 | 11750 | x50 | 16,0 | 0,66 | 24,41 |
| SAC 05/15-9 | 1081,0 | 11764 | x51 | 15,2 | 0,73 | 20,83 |
| SAC 05/15-9 | 1082,0 | 11778 | x52 | 13,4 | 0,72 | 18,60 |
| SAC 05/15-9 | 1083,0 | 11792 | x53 | 14,9 | 0,76 | 19,64 |
| SAC 05/15-9 | 1084,0 | 11806 | x54 | 15,3 | 0,70 | 21,95 |
| SAC 05/15-9 | 1085,0 | 11820 | x55 | 16,8 | 0,75 | 22,23 |
| SAC 05/15-9 | 1086,0 | 11834 | x56 | 15,0 | 0,68 | 21,86 |
| SAC 05/15-9 | 1087,0 | 11848 | x57 | 12,6 | 0,63 | 20,07 |
| SAC 05/15-9 | 1088,0 | 11862 | x58 | 13,6 | 0,67 | 20,25 |
| SAC 05/15-9 | 1089,0 | 118/6 | x59 | 13,4 | 0,64 | 20,94 |
| SAC 05/15-9 | 1090,0 | 11890 | x60 | 11,2 | 0,63 | 17,77 |
| SAC 05/15-9 | 1091,0 | 11904 | x61 | 7,3 | 0,47 | 15,47 |
| SAC 05/15-9 | 1092,0 | 11918 | x62 | 14,6 | 0,67 | 21,76 |
| SAC 05/15-9 | 1093,0 | 11932 | x63 | 16,0 | 0,70 | 22,69 |
| SAC 05/15-9 | 1094,0 | 11946 | x64 | 16,2 | 0,75 | 21,47 |
| SAC 05/15-9 | 1095,0 | 11960 | X65 | 14,3 | 0,70 | 20,56 |
| SAC 05/15-9 | 1096,0 | 11974 | x66 | 14,6 | 0,69 | 21,10 |
| SAC 05/15-9 | 1097,0 | 11987 | X67 | 15,5 | 0,70 | 21,93 |
| SAC 05/15-9 | 1098,0 | 12001 | X68 | 15,6 | 0,77 | 20,27 |
| SAC 05/15-9 | 1099,0 | 12015 | x69 70 | 14,0 | 0,69 | 20,26 |
| SAC 05/15-9 | 1100,0 | 12029 | x70 71 | 12,2 | 0,74 | 10,40 |
| SAC 05/15-9 | 1101,0 | 12045 | X/1 72 | 12,3 | 0,00 | 10,00 |
| SAC 05/15-9 | 1102,0 | 12057 | X/2 72 | 8,3 | 0,62 | 13,43 |
| SAC 05/15-9 | 1105,0 | 12071 | x73 x74 | 0,9 | 0,57 | 18,50 |
| SAC 05/15-9 | 1104,0 | 12000 | x/4 75 | 15,1 | 0,08 | 22,09 |
| SAC 05/15-9 | 1105,0 | 12099 | x75 x76 | 15,5 | 0,77 | 20,14 |
| SAC 05/15-9 | 1100,0 | 12113 | x70 x77 | 15,0 | 0,75 | 21,01 |
| SAC 05/15-9 | 1107,0 | 12127 | x78 | 86 | 0,75 | 13.82 |
| SAC 05/13-9 SAC 05/15 0 | 1100,0 | 12141 | λ/0 v70 | 0,U 12 1 | 0,02 | 13,02 |
| SAC 05/15-9 SAC 05/15 0 | 11109,0 | 12133 | x/9 v80 | 13,1 | 0,02 | 21,21 10.80 |
| SAC 05/15-9 SAC 05/15 0 | 11110,0 | 12109 | хо0 v Q 1 | 0.8 | 0.45 | 21.88 |
| SAC 05/13-9 SAC 05/15 0 | 11120 | 12103 | x01 v97 | 7,0 6 8 | 0,45 | 21,00 17 19 |
| SAC 05/15-9 SAC 05/15 0 | 1112,0 | 1217/ | л02 v83 | 10.0 | 0,39 | 17,40 20.71 |
| SAC 05/15-9 SAC 05/15 0 | 1117,0 | 12211 | x8/ | 10,0 | 0,40 | 20,71 |
| SAC 05/13-9 SAC 05/15 0 | 1114,0 | 12223 | x04 x85 | 10,0 | 0,54 | 19,73 20,10 |
| SAC 05/15-9 SAC 05/15 0 | 1115,0 | 12239 | хо <u>ј</u> v86 | 12,3 | 0,01 | 20,10 |
| SAC 05/15-0 | 1117.0 | 12252 | v 87 | ×, / | 0,09 | 14 56 |
| SAC 05/15-9 | 1118.0 | 12280 | x88 | 10.7 | 0,63 | 16,95 |
| A | n | h | a | n | g |
|---|---|---|---|---|--------|
| | | | | | \sim |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|--------------|---------------|-------------------------|---------------|------------------------|--------|----------------------|
| SAC 05/15-9 | 1119,0 | 12294 | x89 | 13,5 | 0,64 | 21,06 |
| SAC 05/15-10 | 1120,0 | 12308 | x90 | 11,3 | 0,60 | 19,02 |
| SAC 05/15-10 | 1121,0 | 12322 | x91 | 12,6 | 0,68 | 18,49 |
| SAC 05/15-10 | 1122,0 | 12336 | x92 | 12,4 | 0,66 | 18,75 |
| SAC 05/15-10 | 1123,0 | 12350 | x93 | 11,7 | 0,59 | 19,81 |
| SAC 05/15-10 | 1124,0 | 12364 | x94 | 11,1 | 0,65 | 17,14 |
| SAC 05/15-10 | 1125,0 | 12378 | x95 | 12,0 | 0,66 | 18,22 |
| SAC 05/15-10 | 1126,0 | 12392 | x96 | 11,8 | 0,58 | 20,43 |
| SAC 05/15-10 | 1127,0 | 12406 | x97 | 12,1 | 0,60 | 20,28 |
| SAC 05/15-10 | 1128,0 | 12420 | x98 | 11,1 | 0,62 | 17,73 |
| SAC 05/15-10 | 1129,0 | 12434 | x99 | 9,5 | 0,59 | 16,09 |
| SAC 05/15-10 | 1130,0 | Rutschung | x100 | 8,6 | 0,53 | 16,39 |
| SAC 05/15-10 | 1131,0 | Rutschung | x101 | 7,6 | 0,43 | 17,72 |
| SAC 05/15-10 | 1132,0 | Rutschung | x102 | 3,3 | 0,35 | 9,42 |
| SAC 05/15-10 | 1133,0 | Rutschung | x103 | 5,8 | 0,43 | 13,39 |
| SAC 05/15-10 | 1134,0 | Rutschung | x104 | 8,5 | 0,43 | 19,70 |
| SAC 05/15-10 | 1135,0 | Rutschung | x105 | 9,1 | 0,53 | 17,17 |
| SAC 05/15-10 | 1136,0 | Rutschung | x106 | 9,3 | 0,64 | 14,60 |
| SAC 05/15-10 | 1137,0 | Rutschung | x107 | 12,9 | 0,82 | 15,60 |
| SAC 05/15-10 | 1138,0 | Rutschung | x108 | 13,4 | 0,88 | 15,12 |
| SAC 05/15-10 | 1139,0 | Rutschung | x109 | 13,4 | 0,83 | 16,21 |
| SAC 05/15-10 | 1140,0 | Rutschung | x110 | 11,4 | 0,91 | 12,61 |
| SAC 05/15-10 | 1144,0 | Rutschung | xIII | 9,8 | 0,73 | 13,42 |
| SAC 05/15-10 | 1148,0 | Rutschung | x112 | 12,8 | 0,95 | 13,41 |
| SAC 05/15-10 | 1152,0 | Rutschung | x113 | 11,/ | 0,82 | 14,21 |
| SAC 05/15-10 | 1156,0 | Rutschung | x114 | 4,/ | 0,34 | 13,59 |
| SAC 05/15-10 | 1160,0 | Rutschung | x115 | 11,2 | 0,64 | 17,49 |
| SAC 05/15-10 | 1104,0 | Rutschung | x110 | 4,4 | 0,51 | 8,/8 |
| SAC 05/15-10 | 1108,0 | Rutschung | XII/ | 9,8 | 0,55 | 17,85 |
| SAC 05/15-10 | 1172,0 | Ruischung | x118 x110 | 11,2 9 7 | 0,55 | 34,39 28 50 |
| SAC 05/15-10 | 11/0,0 | Rutschung | x119 x120 | 8,7 2 8 | 0,50 | 28,39 |
| SAC 05/15-10 | 1184.0 | Putschung | x120 | 2,0 | 0,10 | 17,19 |
| SAC 05/15-10 | 1104,0 | Putschung | x121 | 8,4 3.7 | 0,50 | 23,24 |
| SAC 05/15-10 | 1100,0 | Rutschung | x122 | 5,7 | 0,10 | 18.81 |
| SAC 05/15-10 | 1192,0 | Rutschung | x123 | 4,0 | 0,24 | 9.84 |
| SAC 05/15-10 | 1200.0 | Rutschung | x124 | 2,2 | 0,22 | 24.66 |
| SAC 05/15-10 | 1200,0 | Rutschung | x125 | 23 | 0,14 | 24,00 |
| SAC 05/15-10 | 1204,0 | Rutschung | x120 | 1.4 | 0.15 | 9.47 |
| SAC 05/15-10 | 1200,0 | Rutschung | x127 | 1, 4 2 4 | 0,13 | 19.53 |
| SAC 05/15-10 | 1212,0 | Rutschung | x120 | 2,4 | 0.09 | 21.95 |
| SAC 05/15-10 | 1215,0 | Rutschung | x130 | 1.8 | 0.14 | 12.44 |
| SAC 05/15-10 | 1217.0 | Rutschung | x130 | 1,0 | 0.09 | 11.94 |
| SAC 05/15-10 | 1217,0 | Rutschung | x131 | 0.8 | 0.08 | 9.83 |
| SAC 05/15-10 | 1219.0 | Rutschung | x132 | 3.1 | 0.13 | 23.78 |
| SAC 05/15-10 | 1220.0 | Rutschung | x134 | 7.2 | 0.18 | 40.49 |
| SAC 05/15-10 | 1221.0 | Rutschung | x135 | 9.1 | 0.34 | 27.26 |
| SAC 05/15-10 | 1222,0 | Rutschung | x136 | 6,2 | 0,32 | 19,67 |
| SAC 05/15-10 | 1223.0 | Rutschung | x137 | 8.1 | 0.34 | 23.46 |
| SAC 05/15-10 | 1224.0 | Rutschung | x138 | 4.7 | 0.33 | 14.11 |
| SAC 05/15-10 | 1225,0 | Rutschung | x139 | 1,9 | 0,15 | 12,87 |
| SAC 05/15-10 | 1226,0 | Rutschung | x140 | 0,2 | 0,10 | 2,02 |
| SAC 05/15-10 | 1227,0 | Rutschung | x141 | 0,4 | 0,09 | 4,62 |
| SAC 05/15-10 | 1228,0 | Rutschung | x142 | 1,2 | 0,19 | 6,38 |
| SAC 05/15-10 | 1229,0 | Rutschung | x143 | 0,6 | 0,11 | 5,61 |
| SAC 05/15-10 | 1230,0 | Rutschung | x144 | 1,5 | 0,08 | 17,68 |
| SAC 05/15-10 | 1231,0 | Rutschung | x145 | 0,8 | 0,07 | 11,63 |
| SAC 05/15-10 | 1232,0 | Rutschung | x146 | 1,0 | 0,13 | 7,64 |
| SAC 05/15-10 | 1233,0 | Rutschung | x147 | 3,8 | 0,18 | 20,98 |
| SAC 05/15-10 | 1234,0 | Rutschung | x148 | 7,5 | 0,32 | 23,53 |
| SAC 05/15-10 | 1235,0 | Rutschung | x149 | 6,1 | 0,29 | 20,55 |
| SAC 05/15-10 | 1236,0 | Rutschung | x150 | 0,8 | 0,11 | 7,96 |

| A | n | h | a | n | g |
|---|---|---|---|---|--------|
| | | | | | \sim |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|--------------|---------------|-------------------------|---------------|---------|--------|----------------------|
| SAC 05/15-10 | 1237,0 | Rutschung | x151 | 1,0 | 0,07 | 15,73 |
| SAC 05/15-10 | 1238,0 | Rutschung | x152 | 0,7 | 0,08 | 9,02 |
| SAC 05/15-10 | 1239,0 | Rutschung | x153 | 0,8 | 0,08 | 10,65 |
| SAC 05/15-11 | 1240,0 | 12448 | x154 | 8,3 | 0,39 | 21,19 |
| SAC 05/15-11 | 1241,0 | 12462 | x155 | 6,4 | 0,31 | 20,79 |
| SAC 05/15-11 | 1242,0 | 12476 | x156 | 5,9 | 0,23 | 25,43 |
| SAC 05/15-11 | 1243,0 | 12490 | x157 | 7,3 | 0,22 | 33,33 |
| SAC 05/15-11 | 1244,0 | 12503 | x158 | 5,9 | 0,25 | 23,78 |
| SAC 05/15-11 | 1245,0 | 12517 | x159 | 5,0 | 0,36 | 13,67 |
| SAC 05/15-11 | 1246,0 | 12531 | x160 | 8,1 | 0,42 | 19,42 |
| SAC 05/15-11 | 1247,0 | 12545 | x161 | 6,3 | 0,43 | 14,64 |
| SAC 05/15-11 | 1248,0 | 12559 | x162 | 8,6 | 0,42 | 20,65 |
| SAC 05/15-11 | 1249,0 | 12573 | x163 | 5,9 | 0,42 | 14,05 |
| SAC 05/15-11 | 1250,0 | 12587 | x164 | 11,3 | 0,61 | 18,69 |
| SAC 05/15-11 | 1251,0 | 12601 | x165 | 11,2 | 0,52 | 21,54 |
| SAC 05/15-11 | 1252,0 | 12615 | x166 | 9,4 | 0,82 | 11,35 |
| SAC 05/15-11 | 1253,0 | 12629 | x167 | 13,1 | 0,75 | 17,39 |
| SAC 05/15-11 | 1254,0 | 12643 | x168 | 10,9 | 0,82 | 13,27 |
| SAC 05/15-11 | 1255,0 | 12657 | x169 | 14,9 | 0,74 | 20,05 |
| SAC 05/15-11 | 1256,0 | 12671 | x170 | 12,4 | 0,53 | 23,58 |
| SAC 05/15-11 | 1257,0 | 12685 | x171 | 8,5 | 0,48 | 17,50 |
| SAC 05/15-11 | 1258,0 | 12699 | x172 | 5,4 | 0,47 | 11,61 |
| SAC 05/15-11 | 1259,0 | 12713 | x173 | 12,6 | 0,39 | 32,27 |
| SAC 05/15-11 | 1260,0 | 12727 | x174 | 11,1 | 0,35 | 31,65 |
| SAC 05/15-11 | 1261,0 | 12741 | x175 | 7,6 | 0,56 | 13,59 |
| SAC 05/15-11 | 1262,0 | 12754 | x176 | 11,3 | 0,52 | 21,64 |
| SAC 05/15-11 | 1263,0 | 12768 | x177 | 7,0 | 0,44 | 16,10 |
| SAC 05/15-11 | 1264,0 | 12782 | x178 | 9,8 | 0,44 | 22,02 |
| SAC 05/15-11 | 1265,0 | 12796 | x179 | 8,3 | 0,29 | 28,17 |
| SAC 05/15-11 | 1266,0 | 12810 | x180 | 6,7 | 0,36 | 18,32 |
| SAC 05/15-11 | 1267,0 | 12824 | x181 | 7,8 | 0,37 | 20,99 |
| SAC 05/15-11 | 1268,0 | 12838 | x182 | 3,0 | 0,36 | 8,15 |
| SAC 05/15-11 | 1269,0 | 12852 | x183 | 7,2 | 0,38 | 18,99 |
| SAC 05/15-11 | 1270,0 | 12866 | x184 | 2,8 | 0,38 | 7,37 |
| SAC 05/15-11 | 1271,0 | 12880 | x185 | 4,6 | 0,26 | 17,69 |
| SAC 05/15-11 | 1272,0 | 12894 | x186 | 2,6 | 0,24 | 10,82 |
| SAC 05/15-11 | 1273,0 | 12908 | x187 | 2,6 | 0,18 | 14,38 |
| SAC 05/15-11 | 1274,0 | 12922 | x188 | 1,7 | 0,09 | 19,38 |
| SAC 05/15-11 | 1275,0 | 12936 | x189 | 2,3 | 0,17 | 13,20 |
| SAC 05/15-11 | 1276,0 | 12950 | x190 | 11,0 | 0,33 | 33,78 |
| SAC 05/15-11 | 1277,0 | 12964 | x191 | 9,9 | 0,50 | 19,79 |
| SAC 05/15-11 | 1278,0 | 12978 | x192 | 5,8 | 0,47 | 12,31 |
| SAC 05/15-11 | 1279,0 | 12992 | x193 | 8,0 | 0,64 | 12,55 |
| SAC 05/15-11 | 1280,0 | 13006 | x194 | 6,4 | 0,72 | 8,84 |
| SAC 05/15-11 | 1281,0 | 13019 | x195 | 12,0 | 0,44 | 27,44 |
| SAC 05/15-11 | 1282,0 | 13033 | x196 | 10,6 | 0,68 | 15,56 |
| SAC 05/15-11 | 1283,0 | 13047 | x197 | 13,9 | 0,62 | 22,61 |
| SAC 05/15-11 | 1284,0 | 13061 | x198 | 10,8 | 0,59 | 18,43 |
| SAC 05/15-11 | 1285,0 | 13075 | x199 | 7,6 | 0,39 | 19,47 |
| SAC 05/15-11 | 1286,0 | 13089 | x200 | 2,7 | 0,43 | 6,14 |
| SAC 05/15-11 | 1287,0 | 13103 | x201 | 6,1 | 0,40 | 15,31 |
| SAC 05/15-11 | 1288,0 | 13117 | x202 | 7,9 | 0,36 | 21,96 |
| SAC 05/15-11 | 1289,0 | 13131 | x203 | 5,9 | 0,53 | 11,15 |
| SAC 05/15-11 | 1290,0 | 13145 | x204 | 8,5 | 0,63 | 13,64 |
| SAC 05/15-11 | 1291,0 | 13159 | x205 | 8,5 | 0,60 | 14,04 |
| SAC 05/15-11 | 1292,0 | 13173 | x206 | 8,7 | 0,66 | 13,06 |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Jahre cal BP] | Proben- ID | δ ¹⁸ O _{carb} [‰] unkorrigiert | δ ¹⁸ O _{carb} [‰] vs. V-PDB | δ ¹³ C _{carb} [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{carb} [‰] vs. V-PDB |
|--------------|---------------|-------------------------|---------------|---|--|---|--|
| SAC 05/15-9 | 1033,0 | 11095 | x3 | -8,2 | -6,1 | -1,9 | -2,5 |
| SAC 05/15-9 | 1037,0 | 11151 | x7 | -8,4 | -6,1 | -2,3 | -2,9 |
| SAC 05/15-9 | 1041,0 | 11207 | x11 | -8,4 | -6,0 | -2,0 | -2,6 |
| SAC 05/15-9 | 1045,0 | 11262 | x15 | -8,5 | -6,2 | -2,4 | -3,0 |
| SAC 05/15-9 | 1049,0 | 11318 | x19 | -9,0 | -6,8 | -2,8 | -3,4 |
| SAC 05/15-9 | 1054,0 | 11388 | x24 | -9,2 | -6,9 | -1,8 | -2,5 |
| SAC 05/15-9 | 1056,0 | 11416 | x26 | -9,4 | -7,2 | -1,9 | -2,5 |
| SAC 05/15-9 | 1058,0 | 11444 | x28 | -9,7 | -7,7 | -2,4 | -3,0 |
| SAC 05/15-9 | 1060,0 | 11471 | x30 | -9,8 | -7,8 | -1,0 | -1,6 |
| SAC 05/15-9 | 1062,0 | 11499 | x32 | -10,6 | -8,7 | -2,7 | -3,3 |
| SAC 05/15-9 | 1069,0 | 11597 | x39 | -10,8 | -9,0 | -3,2 | -3,8 |
| SAC 05/15-9 | 1085,0 | 11820 | x55 | -11,3 | -10,0 | -3,0 | -3,5 |
| SAC 05/15-9 | 1101,0 | 12043 | x71 | -10,9 | -9,0 | -3,4 | -3,9 |
| SAC 05/15-9 | 1117,0 | 12266 | x87 | -11,2 | -9,4 | -2,8 | -3,3 |
| SAC 05/15-10 | 1125,0 | 12378 | x95 | -11,7 | -10,1 | -2,5 | -3,1 |
| SAC 05/15-11 | 1241,0 | 12462 | x155 | -10,7 | -9,0 | -1,6 | -2,3 |
| SAC 05/15-11 | 1245,0 | 12517 | x159 | -9,9 | -7,9 | -1,4 | -2,0 |
| SAC 05/15-11 | 1249,0 | 12573 | x163 | -9,3 | -7,1 | -1,1 | -1,7 |
| SAC 05/15-11 | 1253,0 | 12629 | x167 | -9,4 | -7,3 | -1,5 | -2,1 |
| SAC 05/15-11 | 1257,0 | 12685 | x171 | -8,8 | -6,5 | -2,4 | -3,0 |
| SAC 05/15-11 | 1265,0 | 12796 | x179 | -8,7 | -6,5 | -2,4 | -3,0 |
| SAC 05/15-11 | 1277,0 | 12964 | x191 | -8,6 | -6,3 | -1,6 | -2,2 |
| SAC 05/15-11 | 1289,0 | 13131 | x203 | -8,1 | -5,8 | -1,9 | -2,5 |

Stabile Sauerstoffisotopenverhältnisse anorganischer autochthoner Karbonate

Daten aus dem Sedimentprofil des Sihailongwan Maares

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben-ID | δ ¹³ C _{org} [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N [‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|----------|----------------|-----------------------------|-----------|--|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| D1-ul | 330,7 | 9516 | SHL2-35 | -25,0 | -29,8 | 4,6 | 3,9 |
| D1-ul | 331,7 | 9551 | SHL2-34 | -24,8 | -29,7 | 4,7 | 4,0 |
| D1-ul | 332,8 | 9585 | SHL2-33 | -24,4 | -29,2 | 4,7 | 4,0 |
| D1-ul | 333,8 | 9620 | SHL2-32 | -24,2 | -29,0 | 4,3 | 3,6 |
| D1-ul | 334,9 | 9653 | SHL2-31 | -24,3 | -29,2 | 4,1 | 3,4 |
| D1-ul | 335,9 | 9686 | SHL2-30 | -24,9 | -29,7 | 4,1 | 3,4 |
| D1-ul | 337.0 | 9720 | SHL2-29 | -24,8 | -29,7 | 4,0 | 3,3 |
| D1-ul | 338.0 | 9748 | SHL2-28 | -24.5 | -29.3 | 4.6 | 3.9 |
| D1-ul | 339.0 | 9773 | SHL2-27 | -25.2 | -30.1 | 4.5 | 3.8 |
| D1-ul | 339.9 | 9801 | SHL2-26 | -24.7 | -29.5 | 4.4 | 3.7 |
| D1-ul | 340.9 | 9825 | SHL2-25 | -24.7 | -29.5 | 4.5 | 3.8 |
| D1-ul | 341.8 | 9847 | SHL2-24 | -24.1 | -28.9 | 4.3 | 3.6 |
| D1-ul | 342.8 | 9869 | SHL2-23 | -24.5 | -29.3 | 4.1 | 3.4 |
| D1-ul | 343.8 | 9894 | SHL2-22 | -25.2 | -30.1 | 4.0 | 33 |
| D1-ul | 344.8 | 9921 | SHL2-21 | -25.0 | -29.8 | 4.0 | 33 |
| D1-ul | 345.8 | 9950 | SHI 2-20 | -24.7 | -29.6 | 43 | 3,5 |
| D1-ul | 346.8 | 9974 | SHL 2-19 | -24.8 | -29.6 | 4,0 | 33 |
| D1-ul | 347.8 | 10003 | SHI 2-19 | -24.4 | -29,0 | 39 | 3.2 |
| B3-0 | 348.0 | 10003 | SHI 1-18 | -24.5 | -29,2 | 1.6 | 3,2 |
| D1-u1 | 348,0 | 10027 | SHL 2-17 | -24,5 | -29,4 | 4,0 | 3,5 |
| D1-ul | 340,7 | 10055 | SHL2-17 | -24,7 | -29,5 | 4,0 | 3,5 |
| D1-ul | 349,5 | 10055 | SHL2-10 | -24,0 | -29,4 | 3,9 | 3,2 |
| D1-ul | 350,4 | 10078 | SHL2-13 | -24,3 | -29,4 | 4,5 | 3,0 |
| D1-ul | 351,2 | 10104 | SHL2-14 | -24,7 | -29,5 | 4,1 | 3,4 |
| D1-ul | 552,1 252 1 | 10124 | SHL2-13 | -24,5 | -29,1 | 4,5 | 3,0 |
| DI-ul | 555,1 254.0 | 10147 | SHL2-12 | -24,9 | -29,7 | 4,1 | 3,4 2,5 |
| DI-ul | 354,0 255.0 | 101// | SHL2-11 | -24,4 | -29,5 | 4,2 | 3,5 2,5 |
| DI-ul | 355,0 | 10210 | SHL2-10 | -24,0 | -29,4 | 4,2 | 3,5 |
| DI-ul | 350,0 | 10245 | SHL2-9 | -24,9 | -29,7 | 4,0 | 3,3 2,4 |
| DI-ul | 356,9 | 10279 | SHL2-8 | -24,7 | -29,5 | 4,1 | 3,4 |
| DI-ul | 357,9 | 10315 | SHL2-7 | -24,4 | -29,3 | 4,3 | 3,6 |
| DI-ul | 358,9 | 10354 | SHL2-6 | -25,1 | -29,9 | 4,4 | 3,7 |
| DI-ul | 359,8 | 10386 | SHL2-5 | -25,7 | -30,6 | 4,8 | 4,1 |
| DI-ul | 360,8 | 10408 | SHL2-4 | -24,7 | -29,5 | 4,7 | 4,0 |
| DI-ul | 361,5 | 10429 | SHL2-3 | -24,9 | -29,7 | 4,6 | 3,9 |
| DI-ul | 362,3 | 10444 | SHL2-2 | -25,7 | -30,5 | 4,9 | 4,2 |
| DI-ul | 363,0 | 10453 | SHL2-1 | -25,7 | -30,6 | 4,9 | 4,2 |
| B3-0 | 381,2 | 10520 | SHL3-1 | -24,1 | -29,1 | 4,4 | 3,5 |
| B3-0 | 385,0 | 10614 | SHL3-2 | -24,0 | -29,0 | 5,0 | 4,1 |
| B3-0 | 387,5 | 10682 | SHL3-3 | -24,4 | -29,4 | 4,2 | 3,3 |
| B3-0 | 388,5 | 10712 | SHL3-4 | -23,9 | -28,9 | 3,9 | 3,0 |
| B3-0 | 389,5 | 10751 | SHL3-5 | -24,2 | -29,2 | 3,7 | 2,8 |
| B3-0 | 390,5 | 10784 | SHL3-6 | -24,3 | -29,3 | 3,7 | 2,8 |
| В3-о | 391,6 | 10820 | SHL3-7 | -23,7 | -28,7 | 4,0 | 3,1 |
| C3-0 | 392,9 | 10857 | SHL3-8 | -23,6 | -28,6 | 3,7 | 2,8 |
| C3-0 | 394,0 | 10880 | SHL3-9 | -23,7 | -28,7 | 3,8 | 2,9 |
| C3-0 | 395,0 | 10906 | SHL3-10 | -23,5 | -28,5 | 4,0 | 3,2 |
| С3-о | 396,0 | 10931 | SHL3-11 | -23,5 | -28,5 | 4,0 | 3,1 |
| С3-о | 397,0 | 10957 | SHL3-12 | -23,8 | -28,8 | 4,2 | 3,4 |
| С3-о | 398,0 | 10986 | SHL3-13 | -23,8 | -28,8 | 4,1 | 3,2 |
| С3-о | 399,0 | 11013 | SHL3-14 | -23,1 | -28,0 | 3,9 | 3,0 |
| С3-о | 399,5 | 11020 | SHL1-31 | -23,4 | -28,3 | 4,3 | 3,3 |
| B3-u | 399,5 | 11026 | SHL3-15 | -23,2 | -28,1 | 4,1 | 3,2 |
| B3-u | 400,5 | 11054 | SHL3-16 | -24,9 | -29,9 | 4,4 | 3,5 |
| B3-u | 401,5 | 11074 | SHL3-17 | -24,8 | -29,8 | 5,0 | 4,1 |
| B3-11 | 402.5 | 11111 | SHI 3-18 | -267 | -31.7 | 49 | 40 |

Stabile Isotopenverhältnisse des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

| Anhang |
|--------|
| |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben-ID | δ ¹³ C _{org} [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N [‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|----------|----------------|-----------------------------|----------------------|--|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| B3-u | 403,5 | 11136 | SHL3-19 | -26,8 | -31,8 | 5,6 | 4,7 |
| B3-u | 404,5 | 11160 | SHL3-20 | -25,9 | -30,9 | 5,8 | 4,9 |
| B3-u | 405,5 | 11186 | SHL3-21 | -25,9 | -30,9 | 5,7 | 4,9 |
| B3-u | 406,5 | 11215 | SHL3-22 | -26,0 | -31,0 | 6,3 | 5,4 |
| B3-u | 407,5 | 11242 | SHL3-23 | -26,0 | -31,0 | 6,4 | 5,5 |
| B3-u | 408,5 | 11266 | SHL3-24 | -25,7 | -30,8 | 6,5 | 5,6 |
| B3-u | 409,5 | 11290 | SHL3-25 | -25,9 | -30,9 | 6,8 | 6,0 |
| B3-u | 410,5 | 11314 | SHL3-26 | -26,1 | -31,1 | 6,7 | 5,8 |
| B3-u | 411,5 | 11344 | SHL3-27 | -26,0 | -31,0 | 6,8 | 5,9 |
| A3-ol | 413,2 | 11399 | SHL2-103 | -25,6 | -30,4 | 3,9 | 3,2 |
| A3-ol | 414,2 | 11430 | SHL2-102 | -26,0 | -30,8 | 4,3 | 3,4 |
| A3-ol | 415,2 | 11461 | SHL2-101 | -26,2 | -31,0 | 4,4 | 3,5 |
| A3-ol | 416,1 | 11496 | SHL2-100 | -25,7 | -30,6 | 4,9 | 3,9 |
| A3-ol | 417,1 | 11532 | SHL2-99 | -25,3 | -30,2 | 6,0 | 5,0 |
| A3-ol | 418,1 | 11565 | SHL2-98 | -25,5 | -30,4 | 4,0 | 3,1 |
| A3-ol | 419,1 | 11594 | SHL2-97 | -25,1 | -29,9 | 4,0 | 3,1 |
| A3-ol | 420,1 | 11628 | SHL2-96 | -26,2 | -31,1 | 3,8 | 2,9 |
| A3-ol | 421,0 | 11658 | SHL2-95 | -26,2 | -31,1 | 3,8 | 2,9 |
| A3-ol | 422,0 | 11684 | SHL2-94 | -25,7 | -30,5 | 4,7 | 3,8 |
| A3-ol | 423,0 | 11707 | SHL2-93 | -24,1 | -28,9 | 4,3 | 3,3 |
| A3-ol | 424.0 | 11723 | SHL2-92 | -24.2 | -29.0 | 4.4 | 3.4 |
| A3-ol | 425.0 | 11745 | SHL2-91 | -24.7 | -29.6 | 4.2 | 3.4 |
| A3-ol | 425.9 | 11779 | SHL2-90 | -26.3 | -31.2 | 4.4 | 3.5 |
| A3-ol | 426.9 | 11815 | SHL2-89 | -25.5 | -30.3 | 4.2 | 3.3 |
| A3-ol | 427.9 | 11847 | SHL2-88 | -24.9 | -29.8 | 4.3 | 3.4 |
| A3-ol | 428.9 | 11878 | SHL2-87 | -25.6 | -30.4 | 4.3 | 3.4 |
| A3-ol | 429.9 | 11907 | SHL2-86 | -25.9 | -30.7 | 3.9 | 3.0 |
| A3-ol | 430.8 | 11923 | SHL 2-85 | -23.7 | -28.5 | 4 5 | 3.5 |
| A3-01 | 431.8 | 11923 | SHI 2-84 | -23,7 | -20,5 | 49 | 4.0 |
| A3-01 | 432.8 | 11941 | SHI 2-83 | -2-7,1 | -27,0 | 47 | 3.8 |
| A3-01 | 433.8 | 11952 | SHI 2-82 | -24.1 | -28.9 | 4,7 | 4.0 |
| A3-01 | 434.8 | 11952 | SHI 2-81 | -2-7,1 | -28,9 | 4.8 | 39 |
| A3-ol | 435.8 | 11930 | SHL 2-80 | -25.1 | -30.0 | 5.0 | 4.2 |
| A3-01 | 436.8 | 11997 | SHI 2-79 | -26.8 | -31.6 | 43 | 3.6 |
| A3-01 | 437.8 | 12006 | SHI 2-79 | -20,0 | -29.5 | 4.8 | 3,0 4.0 |
| A3-ol | 438.8 | 12000 | SHL2-70 | -24,7 | -29,5 | 43 | 35 |
| A3-ol | 430,0 | 12013 | SHL2-77 | -2-7,1 | -20,9 | 4,5 | 3,5 |
| A3-ol | 432,8 | 12055 | SHL2-70 | -20,2 | -30.0 | 4,5 | 3,7 |
| A3-01 | 441.8 | 12030 | SHI 2-73 | -25,2 | -31.0 | 4,0 | 39 |
| A3-ol | 441,0 | 12077 | SHL 2-74 | -20,1 | -31,0 | 5.0 | 3,9 4 1 |
| A3-ol | 442,8 | 12007 | SHL2-73 | -22,5 | -27,2 | 5,0 | 4,1 |
| A3-ol | 445,7 | 12114 | SHL2-72 | -26,4 | -31,2 | 4,7 | 4,0 |
| A3-ol | 444,7 | 12100 | SHL2-71 | -20,4 | -31,3 | 4,9 | 4,2 |
| A3-01 | 445,0 116.6 | 12190 | SHL2-70 SHI 2 60 | -21,3 _777 | -32,2 | +,7 5 () | 4,1 1 2 |
| A3-01 | 440,0 | 12227 | SHL2-09 SHI 2.69 | -21,1 | -32,0 | 5,0 1 7 | 4,2 3 8 |
| | 110 A | 12233 | SHL2-00 SHI 2 47 | -20,7 | -51,5 | +,/ 16 | 3,0 3,0 |
| | 440,4 110 1 | 12274 | SHL2-07 | -20,3 | -31,3 | 4,0 | 3,0 1 2 |
| A3-01 | 447,4 150 2 | 12207 | SHL2-00 SHI 2.65 | -23,7 | -30,0 | 5.2 | 4,5 |
| | 450,5 | 12272 | STIL2-03 SHI 2 44 | -21,0 | -20,0 | J,2 A A | 4,5 |
| | 451,5 | 12273 | SHL2-04 | -22,1 | -27,3 | 4,4 | 3,0 |
| | 452,2 | 12317 | SHL2-03 SHI 2 42 | -20,5 | -31,1 | 4,0 5 1 | 5,7 1 2 |
| | 455,2 | 12341 | STIL2-02 SHI 2 41 | -23,0 | -30,3 | J,1 4 0 | 4,5 |
| | 454,2 | 12303 | SHL2-01 SHI 2 40 | -21,4 | -32,2 | 4,7 | 4,1 1 |
| | 455,2 | 12401 | SHL2-00 SHI 2 50 | -20,1 | -33,0 | 4,7 | 4,1 15 |
| | 457.2 | 12455 | STIL2-37 SUI 2 50 | -21,0 | -32,1 | 5,5 | 4,5 |
| | 451,5 | 12409 | SHL2-38 SHI 2 57 | -20,5 | -33,3 | 5,5 | 4,0 |
| | 430,3 | 12303 | SHL2-3/ | -29,0 | -33,8 | 5,0 5 1 | 4,2 1 1 |
| A3-01 | 459,5 | 12341 | SHL2-30 | -20,3 | -33,3 | J,1 5 2 | 4,4 |
| | 400,5 | 12373 | SHL2-33 | -20,9 20 0 | -33,8 22 7 | 3,3 5 1 | 4,5 |
| A3-01 | 401,5 | 12008 | SHL2-34 | -28,8 28 5 | -33,1 | 5,4 5,2 | 4,0 |
| | 402,3 | 12039 | SHL2-33 | -20,3 | -33,4 | <i>3</i> ,5 4 9 | 4,5 |
| | 403,3 | 12000 | SHL2-32 SHI 2 51 | -29,0 | -35,9 | 4,0 5 1 | 4,1 1 2 |
| A3-01 | 404,3 | 12090 | 311LZ-31 | -30,1 | -35,0 | 5,1 | 4,5 |

| Anhang |
|--------|
| |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben-ID | δ ¹³ C _{org} [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N [‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|----------|---------------|-----------------------------|-----------------------|--|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| A3-ol | 465,3 | 12734 | SHL2-50 | -28,5 | -33,4 | 5,1 | 4,3 |
| A3-ol | 466,3 | 12763 | SHL2-49 | -27,8 | -32,7 | 5,3 | 4,5 |
| A3-0 | 467,35 | 12786 | SHL3-106 | -27,2 | -32,2 | 5,4 | 4,6 |
| A3-u | 468,75 | 12828 | SHL3-107 | -28,1 | -33,1 | 5,4 | 4,6 |
| A3-ul | 469,5 | 12852 | SHL2-109 | -27,9 | -32,7 | 5,1 | 4,3 |
| A3-ul | 470,3 | 12873 | SHL2-110 | -28,4 | -33,4 | 5,0 | 4,2 |
| A3-ul | 471,0 | 12893 | SHL2-111 | -28,5 | -33,4 | 4,8 | 4,0 |
| A3-ul | 471.8 | 12913 | SHL2-112 | -28,8 | -33,7 | 5,1 | 4,3 |
| A3-ul | 472,5 | 12931 | SHL2-113 | -28,4 | -33,3 | 5,2 | 4,4 |
| A3-ul | 473.3 | 12948 | SHL2-114 | -28.1 | -33.1 | 5.0 | 4.3 |
| A3-ul | 474.0 | 12964 | SHL2-115 | -28.1 | -33.0 | 5.1 | 4.3 |
| A3-ul | 474.8 | 12978 | SHL2-116 | -27.7 | -32.5 | 4.7 | 4.0 |
| A3-ul | 475.5 | 12984 | SHL2-117 | -26.8 | -31.7 | 49 | 4.1 |
| A3-ul | 476.3 | 12992 | SHL2-118 | -26.9 | -31.8 | 5.4 | 4.6 |
| A3-ul | 477.0 | 12007 | SHL2-110 | -20,9 | -37.2 | 2, 1 4 8 | 4,0 |
| | 477.8 | 13026 | SHL 2-120 | -27.3 | -32.2 | 5.1 | 43 |
| A3-ul | 477,8 | 13047 | SHL2-120 | -27,5 | -32,2 | 5.1 | 4,5 |
| | 478,5 | 13047 | SHL2-121 | -28,3 | -33,2 | 5,4 | 4,0 |
| | 479,5 | 13007 | SHL2-122 | -20,7 | -33,0 | 5,0 | 4,8 |
| | 480,0 | 12111 | SHL2-125 | -20,1 | -33,0 | 5,7 | 4,7 |
| A3-ui | 480,8 | 13111 | SHL2-124 | -28,1 | -33,0 | 5,7 | 4,8 |
| C3-u | 482,1 | 13145 | SHL3-28 | -28,0 | -32,9 | 5,7 | 4,8 |
| C3-u | 483,0 | 13172 | SHL3-29 | -26,9 | -31,9 | 5,6 | 4,7 |
| C3-u | 484,0 | 13201 | SHL3-30 | -27,7 | -32,8 | 5,6 | 4,7 |
| C3-u | 485,0 | 13229 | SHL3-31 | -27,1 | -32,1 | 5,2 | 4,3 |
| C3-u | 486,0 | 13255 | SHL3-32 | -27,4 | -32,4 | 5,2 | 4,3 |
| C3-u | 487,0 | 13283 | SHL3-33 | -27,6 | -32,6 | 5,1 | 4,2 |
| C3-u | 488,0 | 13313 | SHL3-34 | -27,6 | -32,6 | 4,9 | 4,1 |
| C3-u | 489,0 | 13343 | SHL3-35 | -27,8 | -32,8 | 4,7 | 3,9 |
| C3-u | 490,0 | 13379 | SHL3-36 | -27,7 | -32,7 | 4,6 | 3,7 |
| C3-u | 491,0 | 13410 | SHL3-37 | -27,4 | -32,4 | 5,2 | 4,3 |
| C3-u | 492,0 | 13441 | SHL3-38 | -27,1 | -32,1 | 4,9 | 4,0 |
| C3-u | 493,0 | 13466 | SHL3-39 | -27,5 | -32,6 | 5,7 | 4,8 |
| C3-u | 494,0 | 13495 | SHL3-40 | -27,6 | -32,6 | 5,4 | 4,5 |
| C3-u | 495,0 | 13531 | SHL3-41 | -27,8 | -32,8 | 5,5 | 4,6 |
| C3-u | 496,0 | 13561 | SHL3-42 | -28,5 | -33,6 | 5,7 | 4,8 |
| C3-u | 497,0 | 13588 | SHL3-43 | -28,8 | -33,8 | 5,9 | 5,0 |
| C3-u | 498,5 | 13642 | SHL1-32 | -28,6 | -33,5 | 6,1 | 5,2 |
| B4-ul | 499,9 | 13664 | SHL2-125 | -28,1 | -32,9 | 6,0 | 5,1 |
| C3-u | 500,0 | 13668 | SHL3-44 | -28,4 | -33,4 | 5,9 | 5,0 |
| B4-ul | 500,7 | 13679 | SHL2-126 | -28,3 | -33,1 | 6,0 | 5,1 |
| C3-u | 501,0 | 13683 | SHL3-45 | -28,7 | -33,8 | 6,3 | 5,4 |
| B4-ul | 501,6 | 13706 | SHL2-127 | -28,2 | -33,0 | 6,4 | 5,4 |
| B4-ul | 502,4 | 13712 | SHL2-128 | -28,1 | -32,9 | 6,5 | 5,5 |
| B4-ul | 503,3 | 13728 | SHL2-129 | -28,4 | -33,3 | 6,4 | 5,5 |
| B4-ul | 504,1 | 13745 | SHL2-130 | -28,3 | -33,2 | 6,9 | 6,0 |
| B4-ul | 505,0 | 13760 | SHL2-131 | -28,6 | -33,5 | 7,0 | 6,1 |
| B4-ul | 505,8 | 13780 | SHL2-132 | -28,5 | -33,4 | 6,8 | 5,8 |
| B4-ul | 506,7 | 13797 | SHL2-133 | -27,9 | -32,8 | 6,8 | 5,9 |
| B4-ul | 507.5 | 13815 | SHL2-134 | -27.8 | -32,7 | 6.4 | 5.5 |
| B4-ul | 508.4 | 13831 | SHL2-135 | -27.2 | -32.1 | 6.3 | 5,4 |
| B4-ul | 509.2 | 13844 | SHL2-136 | -27.1 | -31.9 | 6.1 | 5.3 |
| B4-ul | 510.1 | 13854 | SHL2-137 | -27.0 | -31.8 | 6.3 | 5.4 |
| B4-ul | 510.9 | 13860 | SHL2-138 | -27.4 | -32.3 | 6.4 | 5.5 |
| B4-ul | 511.8 | 13868 | SHL2-139 | -27.1 | -32.0 | 6.4 | 5.5 |
| B4-11 | 512.6 | 13879 | SHL2-140 | -27.2 | -32.1 | 7 1 | 64 |
| B4-11 | 512,0 | 13892 | SHL2-141 | -27.2 | -32.1 | 7 1 | 64 |
| B4-ul | 514 3 | 13907 | SHL2-142 | -27.0 | -31.9 | 67 | 61 |
| B4-ul | 515.2 | 13926 | SHI 2-143 | -27.4 | _32.3 | 6.6 | 5 9 |
| R4-11 | 516.0 | 13944 | SHI 2-143 | _27,7 | -32,5 | 6.5 | 5.9 |
| R4-11 | 517.1 | 13058 | SHI 2-145 | -27,5 | -32,2 | 6.8 | 5,7 6 1 |
| B4-11 | 518 2 | 13930 | SHL2-145 SHL 2_146 | -20,0 | -31,7 | 6.6 | 5 0 |
| R4-11 | 519.2 | 13983 | SHL 2-140 | -26,7 | -31,5 | 69 | 5,5 62 |
| D4-01 | 517,4 | 13703 | JIIL2-14/ | -20,1 | -J1,J | 0,7 | 0,2 |

| Anhang |
|--------|
| |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben-ID | δ ¹³ C _{org} [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N [‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|-------------------|---------------|-----------------------------|---------------------|--|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| B4-ul | 520,3 | 13990 | SHL2-148 | -26,6 | -31,4 | 6,7 | 6,1 |
| B4-ul | 521,4 | 13995 | SHL2-149 | -26,1 | -31,0 | 7,1 | 6,4 |
| B4-ul | 522,5 | 14000 | SHL2-150 | -26,1 | -30,9 | 6,9 | 6,2 |
| B4-ul | 523,6 | 14006 | SHL2-151 | -26,2 | -31,1 | 6,9 | 6,2 |
| B4-ul | 524,7 | 14016 | SHL2-152 | -26,4 | -31,3 | 6,8 | 6,1 |
| B4-ul | 525,7 | 14032 | SHL2-153 | -26,7 | -31,6 | 6,7 | 6,1 |
| B4-ul | 526,8 | 14041 | SHL2-154 | -26,7 | -31,5 | 6,7 | 6,0 |
| B4-ul | 527,9 | 14047 | SHL2-155 | -26,6 | -31,5 | 6,8 | 6,1 |
| B4-ul | 529,0 | 14052 | SHL2-156 | -26,5 | -31,3 | 6,9 | 6,2 |
| B4-ul | 530,1 | 14057 | SHL2-157 | -26,6 | -31,4 | 6,7 | 6,0 |
| B4-ul | 531,2 | 14063 | SHL2-158 | -26,5 | -31,3 | 6,7 | 6,0 |
| B4-ul | 532,2 | 14069 | SHL2-159 | -26,5 | -31,4 | 6,6 | 5,9 |
| B4-ul | 533,3 | 14075 | SHL2-160 | -26,8 | -31,7 | 6,5 | 5,8 |
| B4-ul | 534,4 | 14081 | SHL2-161 | -26,6 | -31,5 | 6,5 | 5,9 |
| B4-ul | 535,5 | 14087 | SHL2-162 | -26,5 | -31,3 | 6,7 | 6,0 |
| B4-ul | 536,3 | 14092 | SHL2-163 | -26,4 | -31,2 | 6,5 | 5,8 |
| B4-ul | 537,0 | 14097 | SHL2-164 | -26,1 | -31,0 | 6,7 | 6,0 |
| B4-ul | 538,0 | 14102 | SHL2-165 | -26,0 | -30,8 | 6,6 | 5,9 |
| B4-ul | 539,0 | 14107 | SHL2-166 | -25,6 | -30,4 | 6,5 | 5,8 |
| B4-ul | 540,0 | 14114 | SHL2-167 | -25,5 | -30,3 | 6,5 | 5,8 |
| B4-ul | 541,0 | 14122 | SHL2-168 | -25,7 | -30,5 | 6,8 | 6,1 |
| B4-ul | 542,0 | 14127 | SHL2-169 | -25,5 | -30,4 | 6,8 | 6,1 |
| B4-ul | 543,0 | 14134 | SHL2-170 | -25,4 | -30,2 | 6,7 | 6,0 |
| B4-ul | 544,0 | 14138 | SHL2-171 | -25,7 | -30,6 | 6,6 | 6,0 |
| B4-ul | 545,0 | 14144 | SHL2-172 | -25,9 | -30,7 | 6,3 | 5,6 |
| B4-ul | 546,0 | 14146 | SHL2-173 | -26,0 | -30,8 | 6,1 | 5,4 |
| B4-uR | 547,0 | 14152 | SHL3-46 | -25,5 | -30,4 | 6,1 5 0 | 5,3 |
| B4-uR | 548,0 | 14157 | SHL3-47 | -26,3 | -31,3 | 5,9 | 5,0 |
| C3-u | 548,5 | 14160 | SHL1-33 | -26,3 | -31,2 | 6,5 | 5,6 |
| B4-uR | 549,0 | 14160 | SHL3-48 | -26,1 | -31,1 | 6,4 5.0 | 5,5 5.0 |
| B4-uR | 550,0 | 1416/ | SHL3-49 | -25,8 | -30,7 | 5,9 | 5,0 |
| D4-uK D4-uP | 552.0 | 14170 | SHL3-30 | -23,8 | -30,8 | 5,0 5,5 | 3,0 4.6 |
| $\mathbf{D}4$ -uK | 552,0 | 14102 | SHL3-31 SHL 2 52 | -25,4 | -30,4 | 5,5 | 4,0 |
| B4-uK B4-uP | 554.0 | 14107 | SHL3-32 | -25,5 | -30,5 | 5,5 | 4,4 |
| B4-uR | 555.0 | 14193 | SHI 3-54 | -25,0 | -30,0 | 5,4 | 4,0 |
| B4-uR | 556.0 | 14202 | SHI 3-55 | -25,4 | -30,1 | 5,5 | 4.8 |
| A3-ul | 556.0 | 14208 | SHL2-108 | -23,1 | -29.6 | 5.4 | 4,0 |
| B4-uR | 557.0 | 14200 | SHL 3-56 | -24,8 | -29,0 | 54 | 4,7 |
| A3-ul | 557.0 | 14217 | SHL2-107 | -24,0 | -29.5 | 5,4 | 43 |
| A3-ul | 558.0 | 14225 | SHL2-106 | -23.8 | -28.6 | 4 5 | 3.8 |
| B4-uR | 558.1 | 14226 | SHL2-100 | -24.3 | -29.3 | 4.8 | 3.9 |
| A3-ul | 559.0 | 14234 | SHL2-105 | -24.3 | -29.1 | 4.7 | 4.0 |
| B4-uR | 559.2 | 14235 | SHL3-58 | -24.4 | -29.3 | 5.1 | 4.2 |
| A3-ul | 560,0 | 14240 | SHL2-104 | -25,0 | -29,8 | 4,5 | 3,8 |
| B4-uR | 560.3 | 14242 | SHL3-59 | -24.6 | -29.6 | 4.8 | 3.9 |
| B4-uR | 561,4 | 14248 | SHL3-60 | -24,3 | -29,3 | 4,7 | 3,8 |
| B4-uR | 562,5 | 14258 | SHL3-61 | -24,1 | -29,0 | 5,1 | 4,2 |
| C3-ul | 564,50 | 14265 | SHL3-103 | -21,9 | -26,9 | 4,7 | 3,8 |
| C3-ul | 565,50 | 14273 | SHL3-104 | -24,2 | -29,1 | 4,8 | 4,0 |
| C3-ul | 566,50 | 14291 | SHL3-105 | -25,7 | -30,6 | 5,0 | 4,2 |
| B4-uL | 567,8 | 14340 | SHL3-62 | -24,7 | -29,7 | 4,8 | 3,9 |
| B4-uL | 569,0 | 14377 | SHL3-63 | -24,6 | -29,6 | 4,6 | 3,7 |
| B4-uL | 570,0 | 14415 | SHL3-64 | -25,0 | -30,0 | 4,3 | 3,4 |
| B4-uL | 571,0 | 14442 | SHL3-65 | -24,2 | -29,2 | 4,1 | 3,2 |
| B4-uL | 572,0 | 14474 | SHL3-66 | -23,7 | -28,7 | 4,0 | 3,1 |
| B4-uL | 573,0 | 14489 | SHL3-67 | -23,9 | -28,9 | 4,0 | 3,1 |
| B4-uL | 574,0 | 14519 | SHL3-68 | -23,6 | -28,5 | 4,3 | 3,4 |
| B4-uL | 575,0 | 14553 | SHL3-69 | -23,4 | -28,4 | 2,8 | 2,0 |
| B4-uL | 576,0 | 14583 | SHL3-70 | -23,2 | -28,1 | 4,0 | 3,1 |
| B4-uL | 577,0 | 14612 | SHL3-71 | -24,0 | -29,0 | 3,5 | 2,6 |
| B4-uL | 578,0 | 14635 | SHL3-72 | -24,1 | -29,0 | 4,0 | 3,1 |

| Anhang |
|--------|
| |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben-ID | δ ¹³ C _{org} [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N [‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|----------------|----------------|-----------------------------|-----------|--|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| B4-uL | 579,2 | 14660 | SHL3-73 | -23,5 | -28,5 | 4,1 | 3,2 |
| B4-uL | 580,2 | 14667 | SHL3-74 | -22,8 | -27,8 | 4,5 | 3,6 |
| B4-uL | 581,0 | 14683 | SHL3-75 | -22,9 | -27,9 | 4,5 | 3,6 |
| B4-uL | 582,0 | 14694 | SHL3-76 | -23,1 | -28,1 | 4,7 | 3,8 |
| C4-oR | 583,0 | 14718 | SHL3-77 | -22,5 | -27,4 | 4,0 | 3,1 |
| C4-oR | 584,0 | 14741 | SHL3-78 | -23,0 | -28,0 | 4,4 | 3,5 |
| C4-oR | 585,0 | 14777 | SHL3-79 | -23,8 | -28,8 | 4,2 | 3,3 |
| C4-oR | 586,0 | 14824 | SHL3-80 | -24,4 | -29,4 | 4,0 | 3,1 |
| C4-oR | 587,0 | 14857 | SHL3-81 | -24,8 | -29,8 | 3,9 | 2,9 |
| C4-oR | 588,0 | 14867 | SHL3-82 | -23,1 | -28,1 | 4,5 | 3,5 |
| C4-oR | 589,0 | 14870 | SHL3-83 | -22,0 | -27,0 | 4,5 | 3,6 |
| C4-oR | 590,0 | 14873 | SHL3-84 | -21,8 | -26,8 | 4,1 | 3,2 |
| C4-oR | 591,0 | 14875 | SHL3-85 | -21,7 | -26,7 | 4,3 | 3,4 |
| C4-oR | 592,0 | 14877 | SHL3-86 | -21,6 | -26,6 | 3,9 | 3,0 |
| C4-oR | 593,0 | 14878 | SHL3-87 | -21,7 | -26,6 | 4,5 | 3,6 |
| C4-oR | 594,0 | 14879 | SHL3-88 | -21,5 | -26,5 | 4,7 | 3,7 |
| C4-oR | 595,0 | 14880 | SHL3-89 | -21,5 | -26,4 | 4,0 | 3,1 |
| C4-oR | 596,0 | 14882 | SHL3-90 | -21,6 | -26,6 | 4,4 | 3,5 |
| C4-uL | 597,0 | 14884 | SHL3-91 | -21,8 | -26,7 | 4,0 | 3,1 |
| C4-uL | 598,0 | 14886 | SHL3-92 | -21,9 | -26,9 | 4,3 | 3,4 |
| C4-uL | 599,0 500,5 | 14888 | SHL3-93 | -21,9 | -26,8 | 4,1 | 3,2 |
| C4-u | 599,5 | 14889 | SHL1-34 | -21,9 | -26,7 | 4,2 | 3,1 |
| C4-uL | 600,0 | 14893 | SHL3-94 | -22,1 | -27,0 | 4,2 | 3,3 |
| C4-uL | 601,0 | 14895 | SHL3-95 | -21,7 | -26,7 | 4,1 | 3,2 |
| C4-uL | 602,0 | 14908 | SHL3-96 | -23,2 | -28,2 | 4,3 | 3,4 |
| C4-uL | 603,0 604.0 | 14941 | SHL3-97 | -24,7 | -29,7 | 4,2 | 3,3 2 1 |
| C4-uL | 604,0 605.0 | 14979 | SHL3-96 | -25,0 | -28,0 | 4,0 | 5,1 2 1 |
| C4-uL | 605,0 606.0 | 15050 | SHL3-99 | -24,2 | -29,2 | 4,0 | 3,1 2.7 |
| C4-uL C4-uI | 607.0 | 15080 | SHL3-100 | -24,4 | -29,4 | 3,7 | 2,7 |
| C4-uL | 608.0 | 15009 | SHL3-101 | -23,0 | -28,0 | 5,9 | 3,0 |
| C4-uL C4-uI | 600,0 600,0 | 15114 | SHL3-102 | -23,5 | -28,3 | 4,0 | 3,1 |
| C4-uL C4-uI | 610.0 | 15155 | SHI 3-109 | -23,0 | -23,0 | 4,1 | 3,5 |
| C4-uL C4-uI | 611.0 | 15184 | SHL 3-110 | -22,9 | -27,5 | 3,9 4.0 | 3.2 |
| C4-uL | 612.0 | 15214 | SHL3-111 | -23,3 | -28,5 | 4,0 | 3.2 |
| C4-uL | 613.0 | 15247 | SHL3-112 | -23.8 | -28.7 | 3.8 | 3.0 |
| C4-uL | 614.0 | 15269 | SHL3-113 | -23.4 | -28.4 | 4.0 | 3.2 |
| C4-uL | 615.0 | 15205 | SHL3-114 | -23.8 | -28.8 | 4,0 | 3.2 |
| C4-uL | 616.0 | 15330 | SHL3-115 | -24.0 | -29.0 | 4.1 | 3.2 |
| C4-uL | 617.0 | 15330 | SHL3-116 | -23.4 | -28.3 | 4.4 | 3.6 |
| C4-uL | 618.0 | 15331 | SHL3-117 | -23.3 | -28.2 | 4.3 | 3.5 |
| C4-uL | 619.0 | 15353 | SHL3-118 | -24.0 | -29.0 | 4.0 | 3.2 |
| C4-uL | 620.0 | 15390 | SHL3-119 | -24.3 | -29.3 | 4.2 | 3.4 |
| C4-uL | 621.0 | 15428 | SHL3-120 | -24.3 | -29.3 | 3.9 | 3.1 |
| C4-uL | 621,95 | 15457 | SHL3-121 | -23,8 | -28,7 | 3,9 | 3,1 |
| C4-uL | 623.0 | 15495 | SHL3-122 | -24.0 | -29.0 | 3.8 | 3.0 |
| C4-uL | 624.0 | 15525 | SHL3-123 | -24,0 | -28,9 | 4,0 | 3,2 |
| C4-uL | 625,0 | 15553 | SHL3-124 | -24,1 | -29,1 | 3,9 | 3,1 |
| C4-uL | 626,0 | 15587 | SHL3-125 | -24,3 | -29,3 | 3,7 | 2,9 |
| C4-uL | 627.0 | 15629 | SHL3-126 | -24,3 | -29,3 | 3,6 | 2,8 |
| C4-uL | 628,0 | 15646 | SHL3-127 | -22,8 | -27,7 | 3,6 | 2,8 |
| C4-uL | 629,0 | 15675 | SHL3-128 | -24,3 | -29,2 | 3,6 | 2,8 |
| C4-uL | 630,0 | 15709 | SHL3-129 | -24,8 | -29,7 | 3,5 | 2,7 |
| C4-uL | 631,1 | 15746 | SHL3-130 | -23,8 | -28,8 | 3,7 | 2,9 |
| C4-uL | 632,0 | 15774 | SHL3-131 | -24,0 | -29,0 | 4,2 | 3,4 |
| C4-uL | 633,0 | 15812 | SHL3-132 | -24,1 | -29,1 | 3,9 | 3,1 |
| C4-uL | 634,0 | 15852 | SHL3-133 | -24,2 | -29,2 | 3,7 | 2,9 |
| C4-uL | 635,0 | 15883 | SHL3-134 | -22,8 | -27,7 | 3,9 | 3,1 |
| C4-uL | 636,0 | 15912 | SHL3-135 | -23,6 | -28,5 | 4,1 | 3,3 |
| C4-uL | 637,0 | 15939 | SHL3-136 | -23,6 | -28,6 | 4,2 | 3,4 |
| C4-uL | 638,0 | 15973 | SHL3-137 | -23,9 | -28,9 | 4,2 | 3,4 |
| C4-uL | 639,0 | 16003 | SHL3-138 | -23,6 | -28,6 | 4,1 | 3,3 |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben-ID | δ ¹³ C _{org} [‰] unkorrigiert | δ ¹³ C _{org} [‰] vs. V-PDB | δ ¹⁵ N [‰] unkorrigiert | δ ¹⁵ N [‰] vs. AIR |
|----------|---------------|-----------------------------|-----------|--|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| C4-uL | 640,0 | 16039 | SHL3-139 | -24,1 | -29,1 | 4,0 | 3,2 |
| C4-uL | 641,0 | 16071 | SHL3-140 | -23,8 | -28,8 | 4,3 | 3,5 |
| C4-uL | 642,0 | 16104 | SHL3-141 | -23,9 | -28,8 | 4,3 | 3,5 |
| C4-uL | 643,0 | 16132 | SHL3-142 | -23,9 | -28,9 | 4,3 | 3,5 |
| C4-uL | 644,0 | 16157 | SHL3-143 | -23,1 | -28,1 | 3,8 | 3,0 |
| C4-uL | 645,0 | 16193 | SHL3-144 | -23,6 | -28,5 | 3,8 | 2,9 |
| C4-uL | 646,0 | 16222 | SHL3-145 | -23,6 | -28,6 | 4,2 | 3,4 |
| C4-uL | 647,0 | 16249 | SHL3-146 | -23,1 | -28,1 | 4,0 | 3,2 |
| C4-uL | 648,0 | 16280 | SHL3-147 | -23,7 | -28,7 | 4,0 | 3,2 |
| C4-u | 649,5 | 16344 | SHL1-35 | -23,5 | -28,4 | 4,2 | 3,2 |

Elementgehalte des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|----------|---------------|-----------------------------|---------------|---------|--------|----------------------|
| D1-ul | 330,7 | 9516 | SHL2-35 | 8,3 | 0,75 | 11,0 |
| D1-ul | 331,7 | 9551 | SHL2-34 | 9,4 | 0,91 | 10,4 |
| D1-ul | 332,8 | 9585 | SHL2-33 | 9,6 | 0,87 | 10,9 |
| D1-ul | 333,8 | 9620 | SHL2-32 | 8,7 | 0,77 | 11,3 |
| D1-ul | 334,9 | 9653 | SHL2-31 | 8,2 | 0,73 | 11,2 |
| D1-ul | 335,9 | 9686 | SHL2-30 | 10,7 | 0,94 | 11,4 |
| D1-ul | 337,0 | 9720 | SHL2-29 | 9,2 | 0,87 | 10,5 |
| D1-ul | 338,0 | 9748 | SHL2-28 | 8,2 | 0,82 | 10,0 |
| D1-ul | 339,0 | 9773 | SHL2-27 | 5,5 | 0,61 | 9,0 |
| D1-ul | 339,9 | 9801 | SHL2-26 | 7,4 | 0,77 | 9,6 |
| D1-ul | 340,9 | 9825 | SHL2-25 | 7,1 | 0,79 | 9,0 |
| D1-ul | 341,8 | 9847 | SHL2-24 | 7,4 | 0,77 | 9,6 |
| D1-ul | 342,8 | 9869 | SHL2-23 | 6,6 | 0,70 | 9,4 |
| D1-ul | 343,8 | 9894 | SHL2-22 | 6,1 | 0,69 | 8,9 |
| D1-ul | 344,8 | 9921 | SHL2-21 | 5,8 | 0,63 | 9,1 |
| D1-ul | 345,8 | 9950 | SHL2-20 | 5,3 | 0,62 | 8,6 |
| D1-ul | 346,8 | 9974 | SHL2-19 | 4,4 | 0,48 | 9,1 |
| D1-ul | 347,8 | 10003 | SHL2-18 | 5,3 | 0,59 | 9,0 |
| В3-о | 348,0 | 10027 | SHL1-18 | 6,1 | 0,66 | 9,3 |
| D1-ul | 348,7 | 10033 | SHL2-17 | 6,6 | 0,80 | 8,3 |
| D1-ul | 349,5 | 10055 | SHL2-16 | 6,4 | 0,70 | 9,2 |
| D1-ul | 350,4 | 10078 | SHL2-15 | 4,7 | 0,61 | 7,8 |
| D1-ul | 351,2 | 10104 | SHL2-14 | 4,3 | 0,56 | 7,7 |
| D1-ul | 352,1 | 10124 | SHL2-13 | 3,1 | 0,39 | 8,1 |
| D1-ul | 353,1 | 10147 | SHL2-12 | 4,3 | 0,52 | 8,4 |
| D1-ul | 354,0 | 10177 | SHL2-11 | 5,2 | 0,57 | 9,2 |
| D1-ul | 355,0 | 10210 | SHL2-10 | 6,1 | 0,64 | 9,5 |
| D1-ul | 356,0 | 10245 | SHL2-9 | 7,6 | 0,74 | 10,2 |
| D1-ul | 356,9 | 10279 | SHL2-8 | 6,0 | 0,67 | 9,1 |
| D1-ul | 357,9 | 10315 | SHL2-7 | 6,1 | 0,66 | 9,2 |
| D1-ul | 358,9 | 10354 | SHL2-6 | 4,9 | 0,50 | 9,8 |
| D1-ul | 359,8 | 10386 | SHL2-5 | 2,7 | 0,32 | 8,5 |
| D1-ul | 360,8 | 10408 | SHL2-4 | 6,2 | 0,62 | 9,9 |
| D1-ul | 361,5 | 10429 | SHL2-3 | 4,3 | 0,47 | 9,0 |
| D1-ul | 362,3 | 10444 | SHL2-2 | 2,4 | 0,29 | 8,2 |
| D1-ul | 363,0 | 10453 | SHL2-1 | 3,0 | 0,11 | 27,8 |
| В3-о | 381,2 | 10520 | SHL3-1 | 6,0 | 0,64 | 9,4 |
| В3-о | 385,0 | 10614 | SHL3-2 | 2,7 | 0,33 | 8,2 |
| В3-о | 387,5 | 10682 | SHL3-3 | 5,2 | 0,58 | 9,0 |
| В3-о | 388,5 | 10712 | SHL3-4 | 5,2 | 0,62 | 8,3 |
| В3-о | 389,5 | 10751 | SHL3-5 | 7,8 | 0,85 | 9,1 |
| В3-о | 390,5 | 10784 | SHL3-6 | 7,5 | 0,75 | 9,9 |
| В3-о | 391,6 | 10820 | SHL3-7 | 5,3 | 0,63 | 8,4 |
| С3-о | 392,9 | 10857 | SHL3-8 | 5,1 | 0,59 | 8,8 |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|----------|---------------|-----------------------------|---------------|------------|--------|----------------------|
| С3-о | 394,0 | 10880 | SHL3-9 | 5,2 | 0,62 | 8,4 |
| С3-о | 395,0 | 10906 | SHL3-10 | 4,4 | 0,52 | 8,4 |
| С3-о | 396,0 | 10931 | SHL3-11 | 4,0 | 0,48 | 8,2 |
| С3-о | 397,0 | 10957 | SHL3-12 | 4,4 | 0,51 | 8,7 |
| С3-о | 398,0 | 10986 | SHL3-13 | 4,8 | 0,54 | 8,8 |
| С3-о | 399,0 | 11013 | SHL3-14 | 5,4 | 0,59 | 9,1 |
| С3-о | 399,5 | 11013 | SHL1-31 | 5,8 | 0,64 | 9,1 |
| B3-u | 399,5 | 11026 | SHL3-15 | 5,8 | 0,62 | 9,4 |
| B3-u | 400,5 | 11054 | SHL3-16 | 6,5 | 0,68 | 9.5 |
| B3-u | 401.5 | 11074 | SHL3-17 | 3.8 | 0.45 | 8.5 |
| B3-u | 402,5 | 11111 | SHL3-18 | 5,4 | 0,58 | 9,4 |
| B3-u | 403.5 | 11136 | SHL3-19 | 6.3 | 0.73 | 8.6 |
| B3-u | 404.5 | 11160 | SHL3-20 | 6.5 | 0.64 | 10.2 |
| B3-u | 405.5 | 11186 | SHL3-21 | 6.7 | 0.67 | 10.0 |
| B3-u | 406.5 | 11215 | SHL3-22 | 6.1 | 0.65 | 9.5 |
| B3-11 | 407.5 | 11242 | SHL3-23 | 6.5 | 0.69 | 9.4 |
| B3-u | 408.5 | 11266 | SHL3-24 | 6.2 | 0.62 | 10.0 |
| B3-u | 409 5 | 11200 | SHL 3-25 | 63 | 0.64 | 99 |
| B3-u | 410.5 | 11314 | SHL3-26 | 64 | 0.65 | 97 |
| B3-u | 411.5 | 11344 | SHL3-27 | 6.1 | 0,60 | 10.1 |
| 43-ol | 413.2 | 11399 | SHL2-103 | 7.5 | 0,00 | 10,1 |
| A3-01 | 413,2 | 11/30 | SHL2-103 | 63 | 0,72 | 9.7 |
| A3-01 | 414,2 | 11450 | SHL2-102 | 0,5 | 0,65 |),/ 11.0 |
| A3 ol | 415,2 | 11401 | SHL2-101 | 7,0 | 0,08 | 10.7 |
| A3-01 | 410,1 | 11490 | SHL2-100 | 7,0 | 0,05 | 10,7 |
| A3-01 | 417,1 | 11552 | SHL2-99 | 7,1 8 1 | 0,39 | 12,1 |
| A3-01 | 410,1 | 11503 | SHL2-96 | 0,1 6 6 | 0,71 | 11,4 |
| A3-01 | 419,1 | 11594 | SHL2-97 | 0,0 | 0,37 | 11,0 |
| A3-01 | 420,1 | 11628 | SHL2-90 | 7,1 5.2 | 0,00 | 10,7 |
| A3-01 | 421,0 | 11038 | SHL2-93 | 3,2 2.7 | 0,34 | 9,5 |
| A3-01 | 422,0 | 11084 | SHL2-94 | 3,7 | 0,41 | 8,8 |
| A3-01 | 423,0 | 11707 | SHL2-93 | 3,9 | 0,40 | 9,7 |
| A3-01 | 424,0 | 11723 | SHL2-92 | 4,0 | 0,42 | 9,5 |
| A3-ol | 425,0 | 11745 | SHL2-91 | 4,7 | 0,46 | 10,1 |
| A3-01 | 425,9 | 11//9 | SHL2-90 | 5,7 | 0,55 | 10,2 |
| A3-ol | 426,9 | 11815 | SHL2-89 | 5,3 | 0,50 | 10,5 |
| A3-ol | 427,9 | 11847 | SHL2-88 | 3,7 | 0,41 | 8,9 |
| A3-ol | 428,9 | 11878 | SHL2-87 | 3,9 | 0,39 | 9,9 |
| A3-ol | 429,9 | 11907 | SHL2-86 | 5,3 | 0,53 | 10,0 |
| A3-ol | 430,8 | 11923 | SHL2-85 | 2,5 | 0,37 | 6,7 |
| A3-ol | 431,8 | 11933 | SHL2-84 | 2,6 | 0,33 | 7,8 |
| A3-ol | 432,8 | 11941 | SHL2-83 | 2,4 | 0,31 | 7,7 |
| A3-ol | 433,8 | 11952 | SHL2-82 | 2,7 | 0,31 | 8,7 |
| A3-ol | 434,8 | 11958 | SHL2-81 | 2,3 | 0,29 | 7,9 |
| A3-ol | 435,8 | 11977 | SHL2-80 | 3,6 | 0,40 | 9,0 |
| A3-ol | 436,8 | 11997 | SHL2-79 | 4,6 | 0,50 | 9,3 |
| A3-ol | 437,8 | 12006 | SHL2-78 | 3,9 | 0,41 | 9,5 |
| A3-ol | 438,8 | 12013 | SHL2-77 | 4,5 | 0,42 | 10,8 |
| A3-ol | 439,8 | 12033 | SHL2-76 | 4,5 | 0,46 | 9,9 |
| A3-ol | 440,8 | 12056 | SHL2-75 | 4,0 | 0,41 | 9,6 |
| A3-ol | 441,8 | 12077 | SHL2-74 | 3,3 | 0,46 | 7,3 |
| A3-ol | 442,8 | 12087 | SHL2-73 | 2,6 | 0,35 | 7,3 |
| A3-ol | 443,7 | 12114 | SHL2-72 | 4,5 | 0,47 | 9,5 |
| A3-ol | 444,7 | 12153 | SHL2-71 | 4,5 | 0,49 | 9,2 |
| A3-ol | 445,6 | 12190 | SHL2-70 | 4,6 | 0,52 | 8,9 |
| A3-ol | 446,6 | 12227 | SHL2-69 | 4,8 | 0,52 | 9,1 |
| A3-ol | 447,5 | 12253 | SHL2-68 | 3,8 | 0,53 | 7,1 |
| A3-ol | 448,4 | 12274 | SHL2-67 | 4,8 | 0,53 | 9,1 |
| A3-ol | 449,4 | 12289 | SHL2-66 | 3,1 | 0,46 | 6,7 |
| A3-ol | 450,3 | 12292 | SHL2-65 | 2,6 | 0,34 | 7,6 |
| A3-ol | 451,3 | 12293 | SHL2-64 | 6,2 | 0,45 | 13,7 |
| A3-ol | 452,2 | 12317 | SHL2-63 | 4,5 | 0,48 | 9,4 |
| A3-ol | 453,2 | 12341 | SHL2-62 | 3,5 | 0,41 | 8,5 |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|----------|---------------|-----------------------------|---------------|---------|--------|----------------------|
| A3-ol | 454,2 | 12365 | SHL2-61 | 5,3 | 0,54 | 9,9 |
| A3-ol | 455,2 | 12401 | SHL2-60 | 5,3 | 0,59 | 9,0 |
| A3-ol | 456,2 | 12433 | SHL2-59 | 4,6 | 0,58 | 7,9 |
| A3-ol | 457,3 | 12469 | SHL2-58 | 6,3 | 0,70 | 9,0 |
| A3-ol | 458,3 | 12505 | SHL2-57 | 8,4 | 0,75 | 11,3 |
| A3-ol | 459,3 | 12541 | SHL2-56 | 6,9 | 0,76 | 9,0 |
| A3-ol | 460,3 | 12575 | SHL2-55 | 6,8 | 0,80 | 8,5 |
| A3-ol | 461,3 | 12608 | SHL2-54 | 8,3 | 0,83 | 10,1 |
| A3-ol | 462,3 | 12639 | SHL2-53 | 11.0 | 0,95 | 11,6 |
| A3-ol | 463.3 | 12668 | SHL2-52 | 9.5 | 0.85 | 11.2 |
| A3-ol | 464,3 | 12698 | SHL2-51 | 10,0 | 0,92 | 10,9 |
| A3-ol | 465.3 | 12734 | SHL2-50 | 8.9 | 0.82 | 10.8 |
| A3-ol | 466,3 | 12763 | SHL2-49 | 7,4 | 0,72 | 10,3 |
| A3-0 | 467,35 | 12786 | SHL3-106 | 4,8 | 0,48 | 9.9 |
| A3-u | 468,75 | 12828 | SHL3-107 | 9.3 | 0,86 | 10,8 |
| A3-ul | 469,5 | 12852 | SHL2-109 | 8,6 | 0,87 | 9.8 |
| A3-ul | 470.3 | 12873 | SHL2-110 | 7.9 | 0.80 | 9.9 |
| A3-ul | 471.0 | 12893 | SHL2-111 | 7.2 | 0.76 | 9.6 |
| A3-ul | 471.8 | 12913 | SHL2-112 | 7.4 | 0.70 | 10.5 |
| A3-ul | 472.5 | 12931 | SHL2-113 | 6.5 | 0.67 | 9.7 |
| A3-ul | 473.3 | 12948 | SHL2-114 | 6.6 | 0.66 | 9.9 |
| A3-ul | 474.0 | 12964 | SHL2-115 | 6.7 | 0.67 | 9.9 |
| A3-ul | 474.8 | 12978 | SHL2-116 | 7.6 | 0.77 | 9.9 |
| A3-ul | 475.5 | 12984 | SHL2-117 | 6.1 | 0.69 | 8.9 |
| A3-ul | 476.3 | 12992 | SHL2-118 | 5.9 | 0.67 | 8.8 |
| A3-ul | 477.0 | 13007 | SHL2-119 | 6.4 | 0.71 | 9.1 |
| A3-ul | 477.8 | 13026 | SHL2-120 | 6.3 | 0.69 | 9.1 |
| A3-ul | 478.5 | 13047 | SHL2-121 | 7.4 | 0.73 | 10.1 |
| A3-ul | 479.3 | 13067 | SHL2-122 | 7.7 | 0.72 | 10,1 |
| A3-ul | 480.0 | 13089 | SHL2-123 | 7.4 | 0.70 | 10.6 |
| A3-ul | 480.8 | 13111 | SHL2-124 | 7.0 | 0.68 | 10.3 |
| C3-u | 482.1 | 13145 | SHL3-28 | 7.4 | 0.72 | 10.2 |
| C3-u | 483.0 | 13172 | SHL3-29 | 6.9 | 0.70 | 9.9 |
| C3-u | 484.0 | 13201 | SHL3-30 | 6.2 | 0.65 | 9.6 |
| C3-u | 485.0 | 13229 | SHL3-31 | 9.3 | 0.86 | 10.8 |
| C3-u | 486.0 | 13255 | SHL3-32 | 8.1 | 0.84 | 9.6 |
| C3-u | 487.0 | 13283 | SHL3-33 | 8.2 | 0.83 | 9.9 |
| C3-u | 488.0 | 13313 | SHL3-34 | 8.5 | 0.86 | 9.8 |
| C3-u | 489,0 | 13343 | SHL3-35 | 8,6 | 0,90 | 9.6 |
| C3-u | 490,0 | 13379 | SHL3-36 | 11,2 | 1,03 | 10,9 |
| C3-u | 491,0 | 13410 | SHL3-37 | 9,1 | 0,96 | 9.5 |
| C3-u | 492,0 | 13441 | SHL3-38 | 9,1 | 0,93 | 9.8 |
| C3-u | 493,0 | 13466 | SHL3-39 | 9,0 | 0,92 | 9,8 |
| C3-u | 494,0 | 13495 | SHL3-40 | 9,5 | 0,94 | 10,0 |
| C3-u | 495,0 | 13531 | SHL3-41 | 9,9 | 0,93 | 10,7 |
| C3-u | 496,0 | 13561 | SHL3-42 | 9,0 | 0,91 | 9,9 |
| C3-u | 497,0 | 13588 | SHL3-43 | 9,5 | 0,88 | 10,8 |
| C3-u | 498,5 | 13642 | SHL1-32 | 9,1 | 0,87 | 10,5 |
| B4-ul | 499,9 | 13664 | SHL2-125 | 9,4 | 0,85 | 11,1 |
| C3-u | 500,0 | 13668 | SHL3-44 | 9,3 | 0,86 | 10,9 |
| B4-ul | 500,7 | 13679 | SHL2-126 | 9,8 | 0,84 | 11,7 |
| C3-u | 501,0 | 13683 | SHL3-45 | 8,7 | 0,88 | 9,8 |
| B4-ul | 501,6 | 13706 | SHL2-127 | 8,9 | 0,84 | 10,6 |
| B4-ul | 502,4 | 13712 | SHL2-128 | 8,9 | 0,81 | 11,0 |
| B4-ul | 503,3 | 13728 | SHL2-129 | 9,4 | 0,85 | 11,1 |
| B4-ul | 504,1 | 13745 | SHL2-130 | 9,6 | 0,85 | 11,3 |
| B4-ul | 505,0 | 13760 | SHL2-131 | 9,1 | 0,82 | 11,1 |
| B4-ul | 505,8 | 13780 | SHL2-132 | 7,4 | 0,76 | 9,7 |
| B4-ul | 506,7 | 13797 | SHL2-133 | 7,0 | 0,74 | 9,4 |
| B4-ul | 507,5 | 13815 | SHL2-134 | 7,1 | 0,69 | 10,3 |
| B4-ul | 508,4 | 13831 | SHL2-135 | 5,9 | 0,66 | 9,0 |
| B4-ul | 509,2 | 13844 | SHL2-136 | 6,1 | 0,63 | 9,8 |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|--|----------------|-----------------------------|----------------------|------------|--------|----------------------|
| B4-ul | 510,1 | 13854 | SHL2-137 | 5,8 | 0,61 | 9,5 |
| B4-ul | 510,9 | 13860 | SHL2-138 | 5,9 | 0,63 | 9,4 |
| B4-ul | 511,8 | 13868 | SHL2-139 | 5,7 | 0,63 | 9,1 |
| B4-ul | 512,6 | 13879 | SHL2-140 | 6,9 | 0,76 | 9,1 |
| B4-ul | 513,5 | 13892 | SHL2-141 | 6,6 | 0,77 | 8,5 |
| B4-ul | 514,3 | 13907 | SHL2-142 | 7,2 | 0,76 | 9,5 |
| B4-ul | 515,2 | 13926 | SHL2-143 | 6,1 | 0,73 | 8,4 |
| B4-ul | 516,0 | 13944 | SHL2-144 | 6,3 | 0,69 | 9,2 |
| B4-ul | 517,1 | 13958 | SHL2-145 | 6,9 | 0,75 | 9,2 |
| B4-ul | 518,2 | 13973 | SHL2-146 | 6,6 | 0,75 | 8,8 |
| B4-ul | 519,2 | 13983 | SHL2-147 | 6,8 | 0,74 | 9,2 |
| B4-ul | 520,3 | 13990 | SHL2-148 | 6,7 | 0,69 | 9,8 |
| B4-ul | 521,4 | 13995 | SHL2-149 | 5,3 | 0,68 | 7,9 |
| B4-ul | 522,5 | 14000 | SHL2-150 | 6,1 | 0,68 | 8,9 |
| B4-ul | 523,6 | 14006 | SHL2-151 | 6,2 | 0,73 | 8,4 |
| B4-ul | 524,7 | 14016 | SHL2-152 | 6,9 | 0,76 | 9,1 |
| B4-ul | 525,7 | 14032 | SHL2-153 | 7,0 | 0,74 | 9,5 |
| B4-ul | 526,8 | 14041 | SHL2-154 | 7,0 | 0,74 | 9,5 |
| B4-ul | 527,9 | 14047 | SHL2-155 | 6,8 | 0,72 | 9,4 |
| B4-ul | 529,0 | 14052 | SHL2-156 | 6,4 | 0,70 | 9,1 |
| B4-ul | 530,1 | 14057 | SHL2-157 | 6,1 | 0,70 | 8,7 |
| B4-ul | 531,2 | 14063 | SHL2-158 | 6,4 | 0,68 | 9,3 |
| B4-ul | 532,2 | 14069 | SHL2-159 | 6,5 | 0,69 | 9,4 |
| B4-ul | 533,3 | 14075 | SHL2-160 | 7,0 | 0,71 | 9,9 |
| B4-ul | 534,4 | 14081 | SHL2-161 | 6,6 | 0,73 | 9,1 |
| B4-ul | 535,5 | 14087 | SHL2-162 | 6,7 | 0,76 | 8,9 |
| B4-ul | 536,3 | 14092 | SHL2-163 | 6,5 | 0,71 | 9,1 |
| B4-ul | 537,0 | 14097 | SHL2-164 | 6,7 | 0,71 | 9,3 |
| B4-ul | 538,0 | 14102 | SHL2-165 | 6,8 | 0,74 | 9,1 |
| B4-ul | 539,0 | 14107 | SHL2-166 | 6,4 | 0,70 | 9,2 |
| B4-ul | 540,0 | 14114 | SHL2-167 | 6,4 | 0,68 | 9,5 |
| B4-ul | 541,0 | 14122 | SHL2-168 | 6,4 | 0,67 | 9,5 |
| B4-ul | 542,0 | 14127 | SHL2-169 | 6,3 | 0,67 | 9,3 |
| B4-ul | 543,0 | 14134 | SHL2-170 | 6,2 | 0,65 | 9,5 |
| B4-ul | 544,0 | 14138 | SHL2-171 | 6,3 | 0,67 | 9,5 |
| B4-ul | 545,0 | 14144 | SHL2-172 | 6,8 | 0,68 | 10,0 |
| B4-ul | 546,0 | 14146 | SHL2-173 | 6,7 | 0,69 | 9,7 |
| B4-uR | 547,0 | 14152 | SHL3-46 | 6,5 | 0,55 | 11,8 |
| B4-uR | 548,0 | 14157 | SHL3-47 | 8,6 | 0,75 | 11,6 |
| C3-u | 548,5 | 14160 | SHL1-33 | 8,6 | 0,75 | 11,5 |
| B4-uR | 549,0 | 14160 | SHL3-48 | 9,1 | 0,77 | 11,8 |
| B4-uR | 550,0 | 14167 | SHL3-49 | 8,8 | 0,76 | 11,6 |
| B4-uR | 551,0 | 14176 | SHL3-50 | 8,0 | 0,68 | 11,9 |
| B4-uR | 552,0 | 14182 | SHL3-51 | 7,9 | 0,68 | 11,6 |
| B4-uR | 553,0 | 14187 | SHL3-52 | 8,4 | 0,68 | 12,3 |
| B4-uR | 554,0 | 14193 | SHL3-53 | 8,8 | 0,74 | 12,0 |
| B4-uR | 555,0 | 14202 | SHL3-54 | 8,6 | 0,72 | 11,8 |
| B4-uK | 556,0 | 14208 | SHL3-33 | 7,1 | 0,05 | 11,2 |
| \mathbf{P}_{4} $\mathbf{u}_{\mathbf{P}}$ | 557.0 | 14208 | SHL2-106 | 0,2 | 0,01 | 10,1 |
| | 557.0 | 14217 | SHL3-30 | 0,5 | 0,01 | 10,0 |
| A3-ul | 558.0 | 14217 | SHL2-107 | 0,1 5 3 | 0,00 | 10,1 |
| P4 uP | 558.1 | 14225 | SHL2-100 | 5,5 | 0,52 | 10,1 |
| ∆4-uK ∆3_11 | 550.1 | 14220 | SHI 2-105 | 5,9 5 7 | 0,54 | 0.0 |
| B4.uP | 550 2 | 14234 | SHL2-105 SHL 3-58 | 5,7 | 0,57 | 2,2 10 4 |
| | 559,2 560 0 | 14233 | SHL 2 104 | 6.0 | 0,50 | 0.2 |
| R4-uP | 560.3 | 14240 | SHL2-104 SHL 3-50 | 67 | 0,00 | ⁹ ,5 |
| B4-11₽ | 561 4 | 14748 | SHL 3-60 | 54 | 0.57 | 95 |
| B4-uR | 562 5 | 14258 | SHL 3-61 | 2,4 4 8 | 0.51 | 9,5 |
| C3-ul | 564 5 | 14265 | SHL3-103 | 3.6 | 0.34 | 10.6 |
| C3-ul | 565.5 | 14273 | SHL3-104 | 5.0 | 0.52 | 9.6 |
| C3-ul | 566,5 | 14291 | SHL3-105 | 5,6 | 0,60 | 9,3 |

| A | n | h | a | n | g |
|---|---|---|---|---|----------|
| | | | | | <u>_</u> |

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|----------|---------------|-----------------------------|---------------|---------|--------|----------------------|
| B4-uL | 567,8 | 14340 | SHL3-62 | 5,1 | 0,55 | 9,4 |
| B4-uL | 569,0 | 14377 | SHL3-63 | 5,5 | 0,55 | 10,1 |
| B4-uL | 570,0 | 14415 | SHL3-64 | | 0,54 | |
| B4-uL | 571,0 | 14442 | SHL3-65 | 4,0 | 0,46 | 8,8 |
| B4-uL | 572,0 | 14474 | SHL3-66 | 3,7 | 0,41 | 9,0 |
| B4-uL | 573,0 | 14489 | SHL3-67 | 3,3 | 0,37 | 8,9 |
| B4-uL | 574,0 | 14519 | SHL3-68 | 3,0 | 0,33 | 8,9 |
| B4-uL | 575,0 | 14553 | SHL3-69 | 3,4 | 0,36 | 9,5 |
| B4-uL | 576,0 | 14583 | SHL3-70 | 4,0 | 0,39 | 10,1 |
| B4-uL | 577,0 | 14612 | SHL3-71 | 4,7 | 0,47 | 10,1 |
| B4-uL | 578,0 | 14635 | SHL3-72 | 4,2 | 0,38 | 11,2 |
| B4-uL | 579,2 | 14660 | SHL3-73 | 3,4 | 0,34 | 9,9 |
| B4-uL | 580,2 | 14667 | SHL3-74 | 3,1 | 0,33 | 9,3 |
| B4-uL | 581,0 | 14683 | SHL3-75 | 2,6 | 0,31 | 8,5 |
| B4-uL | 582,0 | 14694 | SHL3-76 | 3,1 | 0,33 | 9,4 |
| C4-oR | 583,0 | 14718 | SHL3-77 | 2,9 | 0,31 | 9,6 |
| C4-oR | 584,0 | 14741 | SHL3-78 | 3,4 | 0,38 | 8,9 |
| C4-oR | 585,0 | 14777 | SHL3-79 | 3,2 | 0,39 | 8,3 |
| C4-oR | 586,0 | 14824 | SHL3-80 | 3,7 | 0,43 | 8,7 |
| C4-oR | 587,0 | 14857 | SHL3-81 | 3,8 | 0,43 | 8,8 |
| C4-oR | 588,0 | 14867 | SHL3-82 | 3,0 | 0,35 | 8,6 |
| C4-oR | 589,0 | 14870 | SHL3-83 | 2,6 | 0,27 | 9,5 |
| C4-oR | 590,0 | 14873 | SHL3-84 | 2,4 | 0,27 | 8,9 |
| C4-oR | 591,0 | 14875 | SHL3-85 | 2,6 | 0,28 | 9,5 |
| C4-oR | 592,0 | 14877 | SHL3-86 | 2,5 | 0,26 | 9,7 |
| C4-oR | 593,0 | 14878 | SHL3-87 | 2,1 | 0,25 | 8,6 |
| C4-oR | 594,0 | 14879 | SHL3-88 | 2,7 | 0,26 | 10,3 |
| C4-oR | 595,0 | 14880 | SHL3-89 | 3,3 | 0,28 | 11,7 |
| C4-oR | 596,0 | 14882 | SHL3-90 | 2,5 | 0,27 | 9,3 |
| C4-uL | 597,0 | 14884 | SHL3-91 | 2,4 | 0,26 | 9,3 |
| C4-uL | 598,0 | 14886 | SHL3-92 | 2,5 | 0,27 | 9,2 |
| C4-uL | 599,0 | 14888 | SHL3-93 | 2,9 | 0,29 | 9,9 |
| C4-u | 599,5 | 14889 | SHL1-34 | 2,7 | 0,28 | 9,6 |
| C4-uL | 600,0 | 14893 | SHL3-94 | 2,7 | 0,28 | 9,5 |
| C4-uL | 601,0 | 14895 | SHL3-95 | 2,4 | 0,28 | 8,8 |
| C4-uL | 602,0 | 14908 | SHL3-96 | 3,2 | 0,36 | 8,9 |
| C4-uL | 603,0 | 14941 | SHL3-97 | 3,9 | 0,44 | 8,8 |
| C4-uL | 604,0 | 14979 | SHL3-98 | 3,7 | 0,41 | 8,9 |
| C4-uL | 605,0 | 15030 | SHL3-99 | 3,3 | 0,40 | 8,3 |
| C4-uL | 606,0 | 15061 | SHL3-100 | 3,6 | 0,42 | 8,6 |
| C4-uL | 607,0 | 15089 | SHL3-101 | 3,6 | 0,41 | 8,9 |
| C4-uL | 608,0 | 15114 | SHL3-102 | 2,8 | 0,35 | 8,0 |
| C4-uL | 609,0 | 15135 | SHL3-108 | 3,0 | 0,34 | 8,9 |
| C4-uL | 610,0 | 15157 | SHL3-109 | 2,8 | 0,33 | 8,5 |
| C4-uL | 611,0 | 15184 | SHL3-110 | 3,0 | 0,34 | 8,7 |
| C4-uL | 612,0 | 15214 | SHL3-111 | 3,2 | 0,37 | 8,8 |
| C4-uL | 613,0 | 15247 | SHL3-112 | 3,3 | 0,37 | 8,9 |
| C4-uL | 614,0 | 15269 | SHL3-113 | 3,3 | 0,36 | 9,2 |
| C4-uL | 615,0 | 15295 | SHL3-114 | 3,0 | 0,37 | 8,1 |
| C4-uL | 616,0 | 15330 | SHL3-115 | 3,5 | 0,40 | 8,7 |
| C4-uL | 617,0 | 15330 | SHL3-116 | 2,8 | 0,34 | 8,3 |
| C4-uL | 618,0 | 15331 | SHL3-117 | 3,0 | 0,36 | 8,4 |
| C4-uL | 619,0 | 15353 | SHL3-118 | 3,7 | 0,40 | 9,2 |
| C4-uL | 620,0 | 15390 | SHL3-119 | 3,3 | 0,41 | 8,1 |
| C4-uL | 621,0 | 15428 | SHL3-120 | 3,4 | 0,40 | 8,6 |
| C4-uL | 621,95 | 15457 | SHL3-121 | 3,4 | 0,38 | 9,0 |
| C4-uL | 623,0 | 15495 | SHL3-122 | 3,5 | 0,40 | 8,7 |
| C4-uL | 624,0 | 15525 | SHL3-123 | 3,1 | 0,38 | 8,4 |
| C4-uL | 625,0 | 15553 | SHL3-124 | 3,5 | 0,42 | 8,4 |
| C4-uL | 626,0 | 15587 | SHL3-125 | 3,5 | 0,41 | 8,4 |
| C4-uL | 627,0 | 15629 | SHL3-126 | 3,2 | 0,40 | 8,1 |
| C4-uL | 628,0 | 15646 | SHL3-127 | 3,9 | 0,41 | 9,3 |

Anhang

| Bohrkern | Tiefe [cm] | Alter [Warven- jahre BP] | Proben- ID | TOC [%] | TN [%] | TOC/TN Verhältnis |
|----------|---------------|-----------------------------|---------------|---------|--------|----------------------|
| C4-uL | 629,0 | 15675 | SHL3-128 | 3,6 | 0,42 | 8,6 |
| C4-uL | 630,0 | 15709 | SHL3-129 | 3,7 | 0,44 | 8,3 |
| C4-uL | 631,1 | 15746 | SHL3-130 | 3,4 | 0,40 | 8,5 |
| C4-uL | 632,0 | 15774 | SHL3-131 | 3,6 | 0,41 | 8,7 |
| C4-uL | 633,0 | 15812 | SHL3-132 | 3,5 | 0,41 | 8,5 |
| C4-uL | 634,0 | 15852 | SHL3-133 | 3,7 | 0,42 | 8,8 |
| C4-uL | 635,0 | 15883 | SHL3-134 | 4,0 | 0,41 | 9,6 |
| C4-uL | 636,0 | 15912 | SHL3-135 | 3,7 | 0,41 | 9,1 |
| C4-uL | 637,0 | 15939 | SHL3-136 | 3,8 | 0,42 | 9,0 |
| C4-uL | 638,0 | 15973 | SHL3-137 | 3,5 | 0,41 | 8,6 |
| C4-uL | 639,0 | 16003 | SHL3-138 | 3,3 | 0,40 | 8,2 |
| C4-uL | 640,0 | 16039 | SHL3-139 | 3,3 | 0,40 | 8,3 |
| C4-uL | 641,0 | 16071 | SHL3-140 | 3,0 | 0,38 | 7,9 |
| C4-uL | 642,0 | 16104 | SHL3-141 | 3,1 | 0,37 | 8,2 |
| C4-uL | 643,0 | 16132 | SHL3-142 | 2,8 | 0,34 | 8,3 |
| C4-uL | 644,0 | 16157 | SHL3-143 | 3,9 | 0,41 | 9,5 |
| C4-uL | 645,0 | 16193 | SHL3-144 | 3,2 | 0,37 | 8,7 |
| C4-uL | 646,0 | 16222 | SHL3-145 | 3,2 | 0,37 | 8,7 |
| C4-uL | 647,0 | 16249 | SHL3-146 | 3,1 | 0,37 | 8,4 |
| C4-uL | 648,0 | 16280 | SHL3-147 | 3,2 | 0,39 | 8,3 |
| C4-u | 649,5 | 16344 | SHL1-35 | 3,4 | 0,41 | 8,3 |

Stabile Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals

| Bohrkern | mittlere Tiefe [cm] | Alter [Jahre BP] | Proben-ID | δ ¹⁸ O _{SiO2} [‰] unkalibriert | δ ¹⁸ O _{SiO2} [‰] vs.V-SMOW |
|--------------|------------------------|---------------------|-----------|---|--|
| | | | | -0,09 | |
| D11 | 220.7 | 0516 | STH 2 25 | -0,14 | |
| D1-ui | 550,7 | 9310 | SHL2-33 | -0,42 | |
| | | | | -0,73 | 34,16 |
| D1 ul | 353.1 | 10147 | SHI 2 12 | 0,45 | |
| D1-u1 | | 10147 | 311L2-12 | 0,28 | 32,53 |
| | | | | 0,00 | |
| B3-0 | 387 5 | 10682 | SHI 3-3 | -0,28 | |
| D 5-0 | 567,5 | 10082 | 51125-5 | -0,10 | |
| | | | | 0,08 | 35,45 |
| | | | | -0,07 | |
| B3-0 | 301.6 | 10820 | SHI 3-7 | 0,27 | |
| D 3-0 | 571,0 | 10020 | 51125-7 | 0,16 | |
| | | | | -0,29 | 34,01 |
| | | | | 0,03 | |
| C3-0 | 398.0 | 10986 | SHI 3-13 | 0,32 | |
| 0.5-0 | 570,0 | 10700 | 51125-15 | 0,61 | |
| | | | | 0,29 | 34,51 |
| | | | | -0,46 | |
| | | | | 0,35 | |
| B3-u | 399,5 | 11026 | SHL3-15 | 0,43 | |
| | | | | -0,58 | |
| | | | | -0,22 | 34,47 |
| | | | | 0,32 | |
| B3 11 | 402.5 | 11111 | SHI 3 18 | 0,56 | |
| D3-u | 402,5 | 11111 | SIIL5-18 | 0,08 | |
| | | | | 0,39 | 34,46 |
| | | | | 0,11 | |
| B3-11 | 410.5 | 11314 | SHI 3-26 | 0,12 | |
| D3-u | 410,5 | 11314 | SIIL5-20 | 0,96 | |
| | | | | 0,37* | 34,26 |

| Bohrkern | mittlere Tiefe [cm] | Alter [Jahre BP] | Proben-ID | δ ¹⁸ O _{SiO2} [‰] unkalibriert | δ ¹⁸ O _{SiO2} [‰] vs.V-SMOW |
|----------|------------------------|---------------------|-----------|---|--|
| A3-ol | 418,1 | 11565 | SHL2-98 | 0,52 0.29 | 32.57 |
| | | | | -0,68* | |
| A3-01 | 425.0 | 11745 | SHI 2-91 | 0,16 | |
| 115 01 | 425,0 | 11/45 | SHEZ 71 | -0,07 | |
| | | | | 0,24 | 34,40** |
| A3-ol | 433,8 | 11952 | SHL2-82 | -0,37 | 32 27 |
| | · · · · - | | | 0.57 | |
| A3-ol | 444,7 | 12153 | SHL2-71 | 0,58 | 33,23 |
| | | | | 1,58 | |
| A3-ol | 455,2 | 12401 | SHL2-60 | 1,61 | |
| | | | | 1,01* | 33,82 |
| A3-ol | 460,3 | 12575 | SHL2-55 | 1,59 | 33 79 |
| | | | | 0,37 | |
| A3-ol | 463,3 | 12668 | SHL2-52 | 0,38 | |
| | | | | 0,14 | 34,35 |
| | | | | 0,01 | |
| A3-ol | 465,3 | 12734 | SHL2-50 | 0,12 | |
| | | | | 0,58* | 34 45 |
| | | | | 1.02 | |
| A3-ul | 469,5 | 12852 | SHL2-109 | 1,19 | 33,81 |
| | | | | -0,05 | |
| A3-ul | 473.3 | 12948 | SHL2-114 | 0,47* | |
| 110 01 | .,,,,, | 12,10 | 51122 111 | 0,04 | |
| | | | | 0,05 | 35,54 |
| | | | | -0,01 | |
| C3-u | 483,0 | 13172 | SHL3-29 | -1.40* | |
| | | | | -0,34 | 34,23 |
| | | | | 0,51 | |
| C3-u | 490.0 | 13379 | SHL3-36 | 0,19 | |
| | , | | | 0,03 | 24.24 |
| | | | | -0.06* | 34,24 |
| | | | | 0.76 | |
| C3-u | 497,0 | 13588 | SHL3-43 | 0,26 | |
| | | | | 0,24 | |
| | | | | 0,55 | 34,72 |
| D41 | 505 9 | 12790 | SUL 2 122 | 0,84 | |
| B4-ui | 505,8 | 13780 | SHL2-132 | 0,76 | 34.02 |
| | | | | 1.13 | |
| B4-ul | 514,3 | 13907 | SHL2-142 | 1,54 | |
| | | | | 1,20 | 33,50 |
| B4-ul | 534.4 | 14081 | SHL2-161 | 0,24 | |
| | , - | | | 0,15 | 32,82 |
| R4-11 | 544.0 | 14138 | SHI 2-171 | 0,48 | |
| D4-01 | 544,0 | 14130 | 51122-1/1 | 0.20* | 32.71 |
| | | | | 0,71 | |
| | | | | 1,27 | |
| B4-uR | 561.4 | 14248 | SHL3-60 | 1,83 | |
| | | 1.2.0 | 00 | 1,16 | |
| | | | | 1,59 | 35 / 3 |
| | | | | -0.48 | 33,43 |
| | E (7 0 | 1 4 2 4 0 | | -0,47 | |
| B4-uL | 307,8 | 14340 | SHL3-62 | -0,21 | |
| | | | | -0,72 | 33,76 |

| Bohrkern | mittlere Tiefe [cm] | Alter [Jahre BP] | Proben-ID | δ ¹⁸ O _{SiO2} [‰] unkalibriert | δ ¹⁸ O _{SiO2} [‰] vs.V-SMOW |
|----------|------------------------|---------------------|-----------|---|--|
| | | | | -0,53* | |
| D4I | 572.0 | 14474 | SHL3-66 | -1,66 | |
| D4-uL | 572,0 | 14474 | | -1,08 | |
| | | | | -1,22 | 32,95 |
| | | | | -0,62* | |
| B4 nI | 576.0 | 14583 | SHI 3 70 | -1,37 | |
| D4-uL | 570,0 | 14363 | SHL3-70 | -1,26 | |
| | | | | -0,92 | 33,31 |
| | | | | -0,84 | |
| C4-oR | 585,0 | 14777 | SHL3-79 | -0,73 | |
| | | | | -0,46 | 33,62 |
| | | | | -2,42 | |
| | | | SHL3-89 | -1,58 | |
| C4-oR | 595,0 | 14880 SH | | -2,29 | |
| | | | | -1,46 | |
| | | | | -1,72 | 32,40** |
| | | 14979 | SHL3-98 | -0,69 | |
| C4-uI | 604.0 | | | -1,04* | |
| C4-uL | 004,0 | | | -0,45 | |
| | | | | -0,22 | 33,50 |
| | | | | -1,04 | |
| C4-uI | 607.0 | 15089 | SHI 2 101 | -1,66* | |
| C4-uL | 007,0 | 15087 | 51125-101 | -0,98 | |
| | | | | -0,95 | 33,34 |
| | | | | -1,46 | |
| C4-uL 6 | 615.0 | 15205 | SHI 3-114 | -1,10 | |
| | 015,0 | 15275 | 51125-114 | -0,49* | |
| | | | | -1,30 | 32,70 |
| | | | | -1,72 | |
| C4-uI | 624.0 | 15525 | SHI 3-123 | -1,71 | |
| C4-uL | 024,0 | 15525 | 51125-125 | -1,30* | |
| | | | | -1,96 | 32,56 |

Kalibrierte Werte vs. V-SMOW beruhen auf Mittelwerten der unkalibrierten Werte

* Ausreißer, der nicht in die Berechnung des Mittelwerts einging
** Probe wurde wegen eines hohen Anteils von Kontaminationen nicht für die Interpretation berücksichtigt

| Ausocuten an biogenem Opar | | | | | |
|----------------------------|------------------------|----------------------------|-----------|--|---|
| Bohrkern | mittlere Tiefe [cm] | Alter[Warven- jahre BP] | Proben-ID | eingesetzte Gesamt- probemenge [mg] | Ausbeute Opal [mg] Fraktion 10-80 μm |
| D1-ul | 330,7 | 9516 | SHL2-35 | 4002,0 | 10,4 |
| D1-ul | 353,1 | 10147 | SHL2-12 | 4501,6 | 17,2 |
| В3-о | 387,5 | 10682 | SHL3-3 | 3500,0 | 18,1 |
| В3-о | 391,6 | 10820 | SHL3-7 | 3500,0 | 52,3 |
| С3-о | 398,0 | 10986 | SHL3-13 | 1530,0 | 24,6 |
| B3-u | 399,5 | 11026 | SHL3-15 | 2600,0 | 72,1 |
| B3-u | 402,5 | 11111 | SHL3-18 | 1700,0 | 28,2 |
| B3-u | 410,5 | 11314 | SHL3-26 | 2200,0 | 10,5 |
| A3-ol | 418,1 | 11565 | SHL2-98 | 5002,0 | 10,2 |
| A3-ol | 422,0 | 11684 | SHL2-94 | 5004,2 | 0,0 |
| A3-ol | 425,0 | 11745 | SHL2-91 | 6003,5 | 31,7 |
| A3-ol | 433,8 | 11952 | SHL2-82 | 6002,5 | 8,2 |
| A3-ol | 444,7 | 12153 | SHL2-71 | 3502,4 | 4,2 |
| A3-ol | 455,2 | 12401 | SHL2-60 | 5002,1 | 11,7 |
| A3-ol | 460,3 | 12575 | SHL2-55 | 4503,0 | 10,7 |
| A3-ol | 463,3 | 12668 | SHL2-52 | 4000,4 | 11,7 |
| A3-ol | 465,3 | 12734 | SHL2-50 | 4502,5 | 43,9 |
| A3-ul | 469,5 | 12852 | SHL2-109 | 3507,3 | 9,8 |
| A3-ul | 473.3 | 12948 | SHL2-114 | 3505.6 | 14.8 |

Ausbeuten an biogenem Onal

| Bohrkern | mittlere Tiefe [cm] | Alter[Warven- jahre BP] | Proben-ID | eingesetzte Gesamt- probemenge [mg] | Ausbeute Opal [mg] Fraktion 10-80 µm |
|----------|------------------------|----------------------------|-----------|--|---|
| C3-u | 483,0 | 13172 | SHL3-29 | 2600,0 | 21,0 |
| C3-u | 490,0 | 13379 | SHL3-36 | 1700,0 | 33,7 |
| C3-u | 497,0 | 13588 | SHL3-43 | 1200,0 | 23,1 |
| B4-ul | 505,8 | 13780 | SHL2-132 | 4000,4 | 38,2 |
| B4-ul | 514,3 | 13907 | SHL2-142 | 3501,3 | 11,0 |
| B4-ul | 534,4 | 14081 | SHL2-161 | 4003,0 | 7,2 |
| B4-ul | 544,0 | 14138 | SHL2-171 | 4501,9 | 12,5 |
| B4-uR | 561,4 | 14248 | SHL3-60 | 4005,6 | 9,6 |
| B4-uL | 567,8 | 14340 | SHL3-62 | 3500,0 | 21,8 |
| B4-uL | 572,0 | 14474 | SHL3-66 | 3500,0 | 11,3 |
| B4-uL | 576,0 | 14583 | SHL3-70 | 3500,0 | 15,0 |
| C4-oR | 585,0 | 14777 | SHL3-79 | 2500,0 | 14,7 |
| C4-oR | 595,0 | 14880 | SHL3-89 | 3000,0 | 11,5 |
| C4-uL | 604,0 | 14979 | SHL3-98 | 4004,8 | 5,7 |
| C4-uL | 607,0 | 15089 | SHL3-101 | 3996,7 | 12,7 |
| C4-uL | 615,0 | 15295 | SHL3-114 | 4500,0 | 17,3 |
| C4-uL | 624,0 | 15525 | SHL3-123 | 3000,0 | 23,2 |

Vergleich der Ergebnisse von Messungen des Gehalts an organischem Kohlenstoff nach zwei verschiedenen Methoden

- Methode: Messung im Elementaranalysator
 Methode: Integration des δ¹³C_{org}-Isotopensignals und Berücksichtigung des prozentualen Masseverlustes bei der Entkarbonatisierung (vgl. S. 34)

Insgesamt wurden 289 Proben aus dem Sedimentprofil des Sacrower Sees ausgewählt und die TOC-Werte nach beiden Methoden bestimmt. Die Messung im Elementaranalysator erfolgte dabei an der Universität Bremen (D. Enters, Fachbereich GEOPOLAR). Die durchschnittliche Abweichung der beiden Methoden beträgt $20,3 \pm 10,5$ %.

| Bohrkern | Komposit- tiefe [cm] | Proben-ID | TOC [%] Elementar- analysator | "TOC" [%] integriert | Abweichung [%] |
|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| SAC5_14-1 | 0 | x1 | 25,0 | 17,6 | 29,7 |
| SAC5_14-1 | 3 | x2 | 17,7 | 14,3 | 19,1 |
| SAC5_14-1 | 7 | x3 | 12,9 | 7,9 | 38,6 |
| SAC5_14-1 | 11 | x4 | 14,6 | 11,6 | 20,4 |
| SAC5_14-1 | 15 | x5 | 15,1 | 12,2 | 19,4 |
| SAC5_14-1 | 19 | xб | 14,4 | 13,1 | 8,9 |
| SAC5_15-1 | 23 | x7 | 11,3 | 8,5 | 24,9 |
| SAC5_15-1 | 27 | x8 | 11,6 | 9,0 | 22,9 |
| SAC5_15-1 | 31 | x9 | 12,6 | 10,6 | 15,9 |
| SAC5_15-1 | 35 | x10 | 11,6 | 9,4 | 19,1 |
| SAC5_15-1 | 39 | x11 | 10,2 | 7,9 | 22,1 |
| SAC5_15-1 | 43 | x12 | 13,8 | 12,2 | 11,4 |
| SAC5 15-1 | 47 | x13 | 8.3 | 5,2 | 36,9 |
| SAC5_15-1 | 51 | x14 | 7,3 | 5,3 | 27,5 |
| SAC5 15-1 | 55 | x15 | 7,4 | 4,4 | 41,2 |
| SAC5 15-1 | 59 | x16 | 4,0 | 2,9 | 25,9 |
| SAC5 15-1 | 63 | x17 | 7,9 | 6,0 | 23,7 |
| SAC5_15-1 | 67 | x18 | 10,1 | 7,0 | 30,5 |
| SAC5 15-1 | 71 | x19 | 8,5 | 5,9 | 30,5 |
| SAC5 15-1 | 75 | x20 | 9.3 | 7,2 | 22,5 |
| SAC5 15-1 | 79 | x21 | 7,0 | 5,7 | 18,1 |
| SAC5 15-1 | 83 | x22 | 8.5 | 6.3 | 25.9 |
| SAC5 15-1 | 87 | x23 | 9.2 | 7,5 | 18,5 |
| SAC5 15-1 | 91 | x24 | 9.0 | 7,6 | 16,3 |
| SAC5 15-1 | 95 | x25 | 8,7 | 4,0 | 53,3 |
| SAC5 15-1 | 99 | x26 | 6,7 | 5,4 | 19,4 |
| SAC5_15-1 | 103 | x27 | 7,0 | 4,9 | 29,7 |
| SAC5 15-1 | 107 | x28 | 6,3 | 4,2 | 32,2 |
| SAC5 15-1 | 111 | x29 | 5,9 | 5,0 | 16,3 |
| SAC5 15-1 | 115 | x30 | 6,4 | 4,9 | 23,7 |
| SAC5 15-1 | 119 | x31 | 5.8 | 4.7 | 18.8 |
| SAC5 15-1 | 123 | x32 | 7.0 | 4.4 | 37.0 |
| SAC5 15-1 | 127 | x33 | 6.7 | 5.5 | 17.7 |
| SAC5 15-1 | 131 | x34 | 6.6 | 4.0 | 39.2 |
| SAC5 15-1 | 135 | x35 | 5.7 | 4.9 | 13.7 |
| SAC5 15-1 | 139 | x36 | 6.1 | 5.1 | 15.8 |
| SAC5_15-1 | 143 | x37 | 5.8 | 4.4 | 23.8 |
| SAC5_15-1 | 147 | x38 | 5.7 | 4.8 | 16.3 |
| SAC5_15-2 | 151 | x39 | 5.5 | 4.6 | 16.2 |
| SAC5 15-2 | 155 | x40 | 5.8 | 4.8 | 17.2 |
| SAC5 15-2 | 159 | x41 | 5.3 | 4.3 | 18.8 |
| SAC5 15-2 | 163 | x42 | 5.2 | 4.3 | 16.6 |
| SAC5 15-2 | 167 | x43 | 5.8 | 5.0 | 14.8 |
| SAC5 15-2 | 171 | x44 | 5.5 | 4.4 | 21.1 |
| SAC5 15-2 | 175 | x45 | 5.2 | 3.6 | 30.0 |

| Bohrkern | Komposit- tiefe [cm] | Proben-ID | TOC [%] Elementar- analysator | "TOC" [%] integriert | Abweichung [%] |
|---------------|-------------------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| SAC5_15-2 | 179 | x46 | 5,0 | 4,3 | 14,9 |
| SAC5_15-2 | 183 | x47 | 5,0 | 4,9 | 3,2 |
| SAC5_15-2 | 187 | x48 | 5,3 | 4,8 | 9,6 |
| SAC5_15-2 | 191 | x49 | 5,0 | 3,8 | 23,9 |
| SAC5_15-2 | 195 | x50 | 5,2 | 4,6 | 10,9 |
| SAC5_15-2 | 199 | x51 | 5,0 | 4,5 | 11,2 |
| SAC5_15-2 | 203 | x52 | 4,7 | 4,2 | 10,6 |
| SAC5_15-2 | 207 | x53 | 4,4 | 4,1 | 8,8 |
| SAC5_15-2 | 211 | x54 | 5,4 5.4 | 4,7 | 14,1 |
| $SAC5_{15-2}$ | 213 | x33 x56 | 3,4 5 1 | 4,7 | 15,4 |
| $SAC5_{15-2}$ | 219 | x57 | 5,1 | 4,2 | 14.0 |
| SAC5_15-2 | 223 | x58 | 5,5 6.0 | 4,0 | 17,0 |
| SAC5_15-2 | 235 | x59 | 11.0 | 10.0 | 8.9 |
| SAC5 15-2 | 239 | x60 | 11,0 | 9.8 | 18.0 |
| SAC5_15-2 | 243 | x61 | 11,0 | 7,7 | 29,9 |
| SAC5_15-2 | 247 | x62 | 11,5 | 8,7 | 23,7 |
| SAC5_15-2 | 251 | x63 | 11,2 | 9,8 | 12,3 |
| SAC5_15-2 | 255 | x64 | 9,9 | 8,1 | 18,1 |
| SAC5_15-2 | 259 | x65 | 8,7 | 6,8 | 22,0 |
| SAC5_15-2 | 263 | x66 | 10,2 | 8,4 | 17,7 |
| SAC5_15-2 | 267 | x67 | 9,9 | 7,9 | 20,2 |
| SAC5_15-3 | 271 | x68 | 6,8 | 5,2 | 23,7 |
| SAC5_15-3 | 275 | x69 | 6,5 | 5,4 | 17,2 |
| SAC5_15-3 | 295 | x70 | 9,4 | 7,7 | 17,3 |
| SAC5_15-3 | 315 | x/1 | 10,5 | 8,4 | 20,3 |
| SAC5_15-3 | 333 255 | x72 | 10,2 | 12,5 | 23,9 |
| SAC5_15-3 | 333 | x73 x74 | 11,9 | 9,2 | 22,7 |
| $SAC5_{15-3}$ | 383 | x74 x75 | 12,5 | 86 | 17.6 |
| SAC5_15-3 | 387 | x75 x76 | 10,5 | 9.2 | 12.5 |
| SAC5 15-4 | 391 | x77 | 9.8 | 8.2 | 16.6 |
| SAC5 15-4 | 395 | x78 | 7,7 | 5,8 | 24,6 |
| SAC5_15-4 | 399 | x79 | 7,8 | 6,3 | 19,0 |
| SAC5_15-4 | 403 | x80 | 8,3 | 6,2 | 25,4 |
| SAC5_15-4 | 407 | x81 | 8,0 | 6,8 | 13,9 |
| SAC5_15-4 | 411 | x82 | 6,3 | 5,3 | 15,6 |
| SAC5_15-4 | 415 | x83 | 6,3 | 5,3 | 17,1 |
| SAC5_15-4 | 419 | x84 | 6,2 | 5,2 | 15,5 |
| SAC5_15-4 | 423 | x85 | 6,0 | 4,9 | 17,4 |
| SAC5_15-4 | 427 | x86 | 6,0 | 5,3 | 11,2 |
| SAC5_15-4 | 431 | X8/ | 6,8 7.7 | 6,2 | 9,5 15 2 |
| $SAC5_{15-4}$ | 433 | x00 x80 | 7,7 | 0,3 5 0 | 13,2 |
| $SAC5_{15-4}$ | 439 | x90 | 0,4 9 1 | J,9 7 9 | 12.9 |
| SAC5_15-4 | 447 | x91 | 10.4 | 86 | 17.3 |
| SAC5_15-4 | 451 | x92 | 11,1 | 8,5 | 23.2 |
| SAC5 15-4 | 455 | x93 | 12.2 | 9,9 | 18.6 |
| SAC5_15-4 | 459 | x94 | 8,4 | 6,8 | 19,6 |
| SAC5_15-4 | 463 | x95 | 7,3 | 5,2 | 28,0 |
| SAC5_15-4 | 467 | x96 | 8,8 | 7,1 | 19,4 |
| SAC5_15-4 | 471 | x97 | 8,5 | 6,7 | 20,9 |
| SAC5_15-4 | 475 | x98 | 10,0 | 7,9 | 21,0 |
| SAC5_15-4 | 479 | x99 | 8,1 | 6,1 | 24,8 |
| SAC5_15-4 | 483 | x100 | 4,8 | 3,5 | 27,4 |
| SAC5_15-4 | 487 | x101 | 5,1 | 4,1 | 19,4 |
| SAC5_15-4 | 491 | x102 | 5,0 | 3,3 | 34,4 |
| SAC5_15-4 | 495 | x103 | 4,8 5 <i>4</i> | 2,9 | 39,6 22.2 |
| SAC5_15-4 | 499 502 | x104 x105 | 5,0 | 4,5 1 Q | 23,3 22.5 |
| SAC5_15-4 | 507 | x105 | 7,1 | 5,6 | 22,5 |

| Bohrkern | Komposit- tiefe [cm] | Proben-ID | TOC [%] Elementar- analysator | "TOC" [%] integriert | Abweichung [%] |
|---------------|-------------------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| SAC5_15-5 | 511 | x107 | 7,1 | 5,6 | 21,7 |
| SAC5_15-5 | 515 | x108 | 7,9 | 6,1 | 22,9 |
| SAC5_15-5 | 519 | x109 | 7,3 | 5,2 | 27,8 |
| SAC5_15-5 | 523 | x110 | 5,8 | 4,8 | 17,6 |
| SAC5_15-5 | 527 | x111 | 6,3 | 4,1 | 35,0 |
| SAC5_15-5 | 531 | x112 | 5,5 | 4,3 | 21,3 |
| SAC5_15-5 | 535 | x113 | 4,7 | 3,4 | 27,9 |
| SAC5_15-5 | 539 | x114 | 5,0 | 4,5 | 11,3 |
| SAC5_15-5 | 543 | x115 | 6,7 | 5,4 | 20,0 |
| SAC5_15-5 | 547 | x116 | 6,2 | 4,8 | 22,3 |
| SAC5_15-5 | 551 | x117 | 8,9 | 5,8 | 34,5 |
| SAC5_15-5 | 555 | x118 | 9,5 | 7,3 | 23,3 |
| SAC5_15-5 | 559 | x119 | 11,0 | 7,4 | 33,1 |
| SAC5_15-5 | 563 | x120 | 10,3 | 7,0 | 32,4 |
| SAC5_15-5 | 567 | x121 | 11,3 | 9,2 | 18,9 |
| SAC5_15-5 | 571 | x122 | 8,7 | 6,6 | 24,1 |
| SAC5_15-5 | 575 | x123 | 8,4 | 6,3 | 24,5 |
| SAC5_15-5 | 579 | x124 | 10,5 | 7,3 | 31,0 |
| SAC5_15-5 | 583 | x125 | 10,4 | 7,2 | 30,4 |
| SAC5_15-5 | 587 | x126 | 10,4 | /,8 | 25,0 |
| SAC5_15-5 | 591 | x127 | 10,3 | 7,3 | 28,9 |
| SAC5_15-5 | 595 | x128 | 10,9 | 6,7 | 38,7 |
| SAC5_15-5 | 599 | x129 | 10,7 | 8,0 | 24,7 |
| SAC5_15-5 | 603 | x150 x121 | 9,5 | /,0 | 20,8 |
| SAC5_15-5 | 607 | x131 | 10,0 | 8,5 | 10,5 |
| SAC5_15-5 | 615 | x132 | 12,1 | 9,7 | 19,5 |
| SAC5_15-5 | 615 | x155 x124 | 9,1 | 0,7 | 25,9 |
| $SAC5_{15-5}$ | 619 | x134 125 | 9,5 | 7,2 | 24,0 |
| SAC5_15-5 | 623 | x133 | 10,5 | /,/ | 25,4 |
| SAC5_15-5 | 631 | x130 | 10,3 | 0,1 6.6 | 21,9 |
| SAC5_15-5 | 635 | x137 | 86 | 6,0 | 22.3 |
| SAC5_15-6 | 639 | x130 | 8,0 | 7.8 | 12.0 |
| SAC5_15-6 | 643 | x140 | 8,9 | 60 | 25.1 |
| SAC5_15-6 | 647 | x140 | 7.2 | 5.4 | 25.4 |
| SAC5_15-6 | 651 | x142 | 10.3 | 8.2 | 20,4 |
| SAC5_15-6 | 655 | x143 | 8.4 | 6.1 | 28,1 |
| SAC5_15-6 | 659 | x144 | 8.0 | 6.0 | 24.8 |
| SAC5 15-6 | 663 | x145 | 6.9 | 5.2 | 24.3 |
| SAC5 15-6 | 667 | x146 | 7.9 | 6.4 | 18.7 |
| SAC5 15-6 | 671 | x147 | 8.9 | 7.4 | 16.5 |
| SAC5 15-6 | 675 | x148 | 10,2 | 8,3 | 18,7 |
| SAC5_15-6 | 679 | x149 | 17,4 | 15,1 | 12,8 |
| SAC5_15-6 | 683 | x150 | 13,2 | 10,7 | 19,3 |
| SAC5_15-6 | 687 | x151 | 13,9 | 11,3 | 19,1 |
| SAC5_15-6 | 691 | x152 | 11,1 | 8,3 | 25,1 |
| SAC5_15-6 | 695 | x153 | 8,8 | 7,0 | 21,1 |
| SAC5_15-6 | 699 | x154 | 10,2 | 8,8 | 13,3 |
| SAC5_15-6 | 703 | x155 | 8,6 | 7,4 | 13,3 |
| SAC5_15-6 | 707 | x156 | 9,6 | 7,2 | 24,2 |
| SAC5_15-6 | 711 | x157 | 10,6 | 9,1 | 14,1 |
| SAC5_15-6 | 715 | x158 | 12,3 | 10,1 | 17,9 |
| SAC5_15-6 | 719 | x159 | 10,6 | 8,9 | 15,6 |
| SAC5_15-6 | 723 | x160 | 11,0 | 7,8 | 28,9 |
| SAC5_15-6 | 727 | x161 | 11,3 | 10,3 | 8,9 |
| SAC5_15-6 | 731 | x162 | 9,5 | 7,7 | 19,0 |
| SAC5_15-6 | 735 | x163 | 8,4 | 5,9 | 29,5 |
| SAC5_15-6 | 739 | x164 | 9,5 | 8,5 | 10,6 |
| SAC5_15-6 | 743 | x165 | 11,0 | 8,7 | 20,7 |
| SAC5_15-6 | 747 | x166 | 10,6 | 8,4 | 20,6 |
| SAC5_15-6 | 751 | x167 | 13,2 | 10,3 | 21,9 |

| Bohrkern | Komposit- tiefe [cm] | Proben-ID | TOC [%] Elementar- analysator | "TOC" [%] integriert | Abweichung [%] |
|-----------|-------------------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| SAC5_15-6 | 755 | x168 | 11,9 | 9,8 | 18,0 |
| SAC5_15-6 | 759 | x169 | 14,1 | 11,9 | 15,8 |
| SAC5_15-7 | 763 | x170 | 12,8 | 10,5 | 17,6 |
| SAC5_15-7 | 767 | x171 | 12,7 | 10,3 | 19,1 |
| SAC5_15-7 | 771 | x172 | 13,0 | 10,4 | 20,6 |
| SAC5_15-7 | 775 | x173 | 12,8 | 10,3 | 19,6 |
| SAC5_15-7 | 779 | x174 | 11,1 | 9,4 | 15,7 |
| SAC5_15-7 | 783 | x175 | 10,6 | 5,9 | 44,5 |
| SAC5_15-7 | 787 | x176 | 10,4 | 8,7 | 17,1 |
| SAC5_15-7 | 791 | x177 | 12,0 | 10,4 | 13,2 |
| SAC5_15-7 | 795 | x178 | 9,8 | 7,3 | 25,5 |
| SAC5_15-7 | 799 | x179 | 11,4 | 9,7 | 14,8 |
| SAC5_15-7 | 803 | x180 | 9,6 | 7,9 | 17,2 |
| SAC5_15-7 | 807 | x181 | 10,4 | 9,0 | 13,4 |
| SAC5_15-7 | 811 | x182 | 10,1 | 8,4 | 16,8 |
| SAC5_15-7 | 815 | x183 | 8,3 | 7,0 | 15,4 |
| SAC5_15-7 | 819 | x184 | 10,1 | 7,9 | 21,9 |
| SAC5_15-7 | 823 | x185 | 9,9 | 8,4 | 15,2 |
| SAC5_15-7 | 827 | X186 | 12,8 | 10,8 | 15,8 |
| SAC5_15-7 | 831 | X18/ | 12,0 | 10,5 | 12,3 |
| SAC5_15-7 | 835 | X188 | 9,2 | 6,9 | 25,1 |
| SAC5_15-7 | 839 | x189 | 9,5 | 8,4 10.0 | 11,0 |
| SAC5_15-7 | 843 | x190 | 12,2 | 10,9 | 10,6 |
| SAC5_15-7 | 847 851 | x191 x102 | 11,1 | 9,8 7.0 | 12,5 |
| SAC5_15-7 | 831 855 | x192 x102 | 0,2 11.6 | 7,0 | 14,5 |
| SAC5_15-7 | 833 850 | x195 x104 | 11,0 | 10,1 | 15,0 |
| SAC5_15-7 | 859 | x194 x105 | 10,0 | 7,0 8 1 | 21,5 |
| SAC5_15-7 | 867 | x195 x106 | 9,4 | 0,1 11.0 | 14,2 |
| SAC5_15-7 | 871 | x190 x107 | 14,0 | 86 | 21,3 18.0 |
| SAC5_15-7 | 875 | x198 | 83 | 77 | 7 1 |
| SAC5_15-7 | 879 | x199 | 9.6 | 8.1 | 14.8 |
| SAC5_15-8 | 883 | x200 | 8.6 | 69 | 19.4 |
| SAC5_15-8 | 887 | x200 | 8.5 | 6.8 | 20.6 |
| SAC5_15-8 | 891 | x202 | 9,0 | 7.4 | 17.1 |
| SAC5 15-8 | 895 | x203 | 8.8 | 8.1 | 7.2 |
| SAC5 15-8 | 899 | x204 | 8,2 | 6,5 | 20,8 |
| SAC5 15-8 | 903 | x205 | 7,7 | 6,6 | 14,6 |
| SAC5_15-8 | 907 | x206 | 7,5 | 6,2 | 18,2 |
| SAC5_15-8 | 911 | x207 | 7,3 | 6,0 | 18,0 |
| SAC5_15-8 | 915 | x208 | 7,3 | 5,9 | 19,3 |
| SAC5_15-8 | 919 | x209 | 6,3 | 5,6 | 11,0 |
| SAC5_15-8 | 923 | x210 | 7,2 | 5,7 | 20,5 |
| SAC5_15-8 | 927 | x211 | 8,0 | 6,7 | 15,5 |
| SAC5_15-8 | 931 | x212 | 7,3 | 6,1 | 16,4 |
| SAC5_15-8 | 935 | x213 | 7,6 | 6,0 | 21,3 |
| SAC5_15-8 | 939 | x214 | 7,6 | 6,2 | 17,8 |
| SAC5_15-8 | 943 | x215 | 7,8 | 6,1 | 22,0 |
| SAC5_15-8 | 947 | x216 | 7,0 | 6,1 | 13,4 |
| SAC5_15-8 | 951 | x217 | 7,0 | 5,4 | 23,2 |
| SAC5_15-8 | 955 | x218 | 7,3 | 6,6 | 10,3 |
| SAC5_15-8 | 959 | x219 | 8,2 | 7,2 | 12,3 |
| SAC5_15-8 | 995 | x220 | 10,5 | 9,1 | 12,7 |
| SAC5_15-8 | 999 | x221 | 11,0 | 9,3 | 15,2 |
| SAC5_15-9 | 1001 | x222 | 10,6 | 8,0 | 24,0 |
| SAC5_15-9 | 1005 | x223 | 10,6 | 7,7 | 27,5 |
| SAC5_15-9 | 1009 | x224 | 8,9 | 8,6 | 3,2 |
| SAC5_15-9 | 1013 | x225 | 9,4 | 8,0 | 14,9 |
| SAC5_15-9 | 1017 | x226 | 10,2 | 8,9 | 12,6 |
| SAC5_15-9 | 1021 | x227 | 9,3 | 8,0 | 13,4 |
| SAC5_15-9 | 1025 | x228 | 8,9 | 1,2 | 18,9 |

| Bohrkern | Komposit- tiefe [cm] | Proben-ID | TOC [%] Elementar- analysator | "TOC" [%] integriert | Abweichung [%] |
|----------------|-------------------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| SAC5_15-9 | 1029 | x229 | 9,7 | 7,9 | 18,5 |
| SAC5_15-9 | 1033 | x230 | 10,3 | 8,8 | 14,6 |
| SAC5_15-9 | 1037 | x231 | 11,8 | 9,8 | 17,5 |
| SAC5_15-9 | 1041 | x232 | 11,3 | 9,1 | 18,9 |
| SAC5_15-9 | 1045 | x233 | 9,4 | 8,4 | 11,2 |
| SAC5_15-9 | 1049 | x234 | 10,3 | 8,9 | 14,1 |
| SAC5_15-9 | 1053 | x235 | 12,7 | 10,5 | 17,5 |
| SAC5_15-9 | 1057 | x236 | 13,7 | 10,9 | 20,2 |
| SAC5_15-9 | 1061 | x237 | 13,0 | 10,6 | 18,4 |
| SAC5_15-9 | 1065 | x238 | 14,5 | 13,9 | 4,5 |
| SAC5_15-9 | 1069 | x239 | 16,2 | 15,0 | 7,8 |
| SAC5_15-9 | 1073 | x240 | 15,5 | 13,6 | 12,3 |
| SAC5_15-9 | 1077 | x241 | 16,1 | 14,8 | 8,4 |
| SAC5_15-9 | 1081 | x242 | 15,5 | 14,0 | 9,7 |
| SAC5_15-9 | 1085 | x243 x244 | 11,0 | /,/ | 29,8 |
| SAC5_15-9 | 1009 | x244 | 14,2 | 12,0 | 14,9 |
| $SAC5_{15-9}$ | 1093 | x243 x246 | 10,1 | 15,1 | 10,4 |
| $SAC5_{15-9}$ | 1101 | x240 x247 | 12.5 | 117 | 6.2 |
| $SAC5_{15-9}$ | 1101 | x247 | 12,5 | 13.8 | 5.7 |
| SAC5_15-9 | 1109 | x240 | 12.5 | 11.8 | 5.8 |
| SAC5_15-9 | 1113 | x250 | 10.6 | 10.5 | 1.2 |
| SAC5_15-9 | 1117 | x250 | 11.8 | 97 | 17.8 |
| SAC5 15-10 | 1121 | x252 | 12.5 | 11.2 | 10.4 |
| SAC5 15-10 | 1125 | x253 | 12,0 | 10.1 | 16.0 |
| SAC5 15-10 | 1129 | x254 | 9.7 | 7.0 | 28.4 |
| SAC5 15-10 | 1133 | x255 | 8,4 | 7.3 | 13,9 |
| SAC5_15-10 | 1137 | x256 | 12,8 | 9,5 | 25,5 |
| SAC5_15-10 | 1141 | x257 | 10,8 | 9,2 | 14,6 |
| SAC5_15-10 | 1145 | x258 | 13,0 | 11,9 | 8,3 |
| SAC5_15-10 | 1149 | x259 | 9,5 | 7,4 | 21,8 |
| SAC5_15-10 | 1153 | x260 | 9,6 | 7,8 | 18,4 |
| SAC5_15-10 | 1157 | x261 | 6,4 | 5,1 | 21,4 |
| SAC5_15-10 | 1161 | x262 | 5,5 | 9,4 | 70,5 |
| SAC5_15-10 | 1165 | x263 | 4,1 | 5,0 | 22,5 |
| SAC5_15-10 | 1169 | x264 | 10,7 | 9,2 | 14,0 |
| SAC5_15-10 | 1173 | x265 | 2,5 | 5,0 | 101,5 |
| SAC5_15-10 | 1177 | x266 | 10,3 | 5,6 | 45,5 |
| SAC5_15-10 | 1181 | x267 | 3,2 | 4,2 | 31,0 |
| SAC5_15-10 | 1185 | x268 | 6,4 | 5,5 | 14,8 |
| SAC5_15-10 | 1189 | x269 | 2,1 | 3,5 | 65,3 |
| SAC5_15-10 | 1193 | x270 | 2,5 | 1,4 | 44,5 |
| SAC5_15-10 | 1197 | x271 x272 | 3,1 2,1 | 4,5 | 41,8 |
| SAC5_15-10 | 1201 | X272 | 2,1 | 1,5 | 25,0 |
| SAC5_15-10 | 1203 | x273 | 1,9 | 1,9 | 1,5 |
| SAC5_15-10 | 1209 | x274 x275 | 1,7 | 1,0 | 3,0 |
| $SAC5_{15-10}$ | 1213 | x275 | 1,9 | 1,5 | 51,2 |
| $SAC5_{15-10}$ | 1217 | x270 | 3.8 | 2.2 | 41.1 |
| SAC5_15-10 | 1225 | x277 | 2,5 | 2,2 | 64 |
| SAC5 15-10 | 1229 | x270 | 8.9 | 73 | 18.2 |
| SAC5 15-10 | 1233 | x280 | 8.3 | 9.2 | 11.4 |
| SAC5 15-10 | 1237 | x281 | 2.1 | 3.3 | 57.1 |
| SAC5 15-11 | 1241 | x282 | 1.9 | 1.3 | 33.2 |
| SAC5 15-11 | 1245 | x283 | 6,6 | 5.7 | 13.6 |
| SAC5_15-11 | 1249 | x284 | 11,0 | 11,6 | 5,5 |
| SAC5_15-11 | 1253 | x285 | 13,8 | 12,5 | 9,5 |
| SAC5_15-11 | 1257 | x286 | 11,1 | 12,8 | 16,0 |
| SAC5_15-11 | 1261 | x287 | 7,1 | 6,8 | 3,4 |
| SAC5_15-11 | 1265 | x288 | 6,0 | 4,8 | 20,3 |
| SAC5_15-11 | 1269 | x289 | 5,6 | 4,2 | 24,6 |

Daten zur Bestimmung des Einflusses von Natriumpolywolframat (NPW) auf die Stabilität der Sauerstoffisotopenverhältnisse von biogenem Opal

Testmaterialien:

- Gereinigter und geglühter Kieselgur (Merck, KGaA, Darmstadt)
- Kieselgur-Graphit-Gemisch (Laborstandard)
- Diatomeen aus Fermentermaterial (*Cyclotella meneghiniana*, mit H₂SO₄ vorbehandelt, um die organische Substanz zu zerstören)

| Detum | Proho | $\delta^{18}O_{SiO_{2}}$ [%] | $\delta^{18}O_{SiO_2}$ [‰] |
|----------|---|------------------------------|----------------------------|
| Datum | 110be | Einzelwerte (unkalibriert) | Mittelwerte (unkalibriert) |
| 11.04.07 | Merck NPW | 20,33 | |
| | Merck NPW | 20,11 | |
| | Merck NPW | 20,30 | 20,25 |
| | Merck H ₂ O | 20,09 | |
| | Merck H ₂ O | 19,97 | |
| | Merck H ₂ O | 20,39 | 20,15 |
| 12.04.07 | Merck NPW | 19,66 | |
| | Merck NPW | 19,81 | |
| | Merck NPW | 19,18 | 19,55 |
| | Merck H ₂ O | 19,34 | |
| | Merck H ₂ O | 19,26 | |
| | Merck H ₂ O | 19,33 | 19,31 |
| 16.04.07 | Laborstandard NPW | 21,75 | |
| | Laborstandard NPW | 21,99 | |
| | Laborstandard NPW | 21,99 | 21,91 |
| | Laborstandard H ₂ O | 21,97 | |
| | Laborstandard H ₂ O | 22,12 | 22,05 |
| 15.06.07 | C. meneghiniana NPW | 25,20 | |
| | C. meneghiniana NPW | 25,22 | |
| | C. meneghiniana NPW | 25,14 | 25,19 |
| | C. meneghiniana H_2O | 25,20 | |
| | C. meneghiniana H_2O | 25,16 | |
| | <i>C. meneghiniana</i> H ₂ O | 25,24 | 25,20 |
| 15.06.07 | Merck NPW | 21,45 | |
| | Merck NPW | 21,26 | |
| | Merck NPW | 21,71 | |
| | Merck NPW | 21,31 | 21,43 |
| | Merck H ₂ O | 21,74 | |
| | Merck H ₂ O | 21,35 | |
| | Merck H ₂ O | 21,89 | |
| | Merck H ₂ O | 21,58 | 21,64 |

Ausgewählte mikroskopische Aufnahmen von Diatomeen-Teilproben aus den Sedimentprofilen des Meerfelder Maares und des Sihailongwan Maares

| Lichtmikroskop: | Leitz Dialux |
|-----------------|-------------------------------|
| Objektiv: | Leitz NPL (25 x Vergrößerung) |
| Kamera: | Leica DC 100 |
| Kamerasoftware: | Leica IM 50 (Version 4.0) |

Meerfelder Maar 25 µm 25 µm MFM6-325 20-80 µm MFM6-305 20-80 µm





MFM6-407 5-10 µm

Sihailongwan Maar







Blick von südlicher Richtung in den Kessel des Meerfelder Maares. Die landwirtschaftliche Nutzfläche zwischen bebautem Gebiet und dem Gewässer wurde durch eine künstliche Seespiegelabsenkung gewonnen (*Foto: Biol.-Ökol. Station der Universität Koblenz-Landau*).



Panoramafoto des nahezu kreisrunden Sihailongwan Maares im Long Gang Vulkanfeld (Foto: J. Mingram).



Blick auf das Nordbecken des Sacrower Sees. Aus diesem größten der drei Teilbecken stammen die in dieser Arbeit untersuchten Bohrkerne (*Foto: P. Bluszcz*).



- (a) Das SPLITT-System zur Separation von Diatomeenvalven aus lakustrinen Sedimenten.
 Dargestellt ist die SPLITT-Zelle (Trennkanal), die Schlauchpumpe (Ismatec GmbH, BVP Isomate), mit der die Probensuspension in die Zelle gepumpt wird sowie die Zahnradpumpe (Ismatec GmbH, RegloZ) mit der das Transportmedium in die Zelle gepumpt wird.
- (b) Detailansicht der Hochtemperaturzelle während eines Probenaufschlusses bei einer eingekoppelten Generatorleistung von 32 % (ca. 1.050 °C).
- (c) Isotopenverhältnismassenspektrometer (Isoprime, Micromass Ltd.)

Erkärung gemäß § 4 Abs. 1 Nr. 2 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat, dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Ulrich Radtke betreut worden.

Jülich, 17.04.2008

Jörn Parplies

Teilpublikation:

PARPLIES, J.; LÜCKE, A.; VOS, H.; MINGRAM, J.; STEBICH, M.; RADTKE, U. und SCHLESER, G. H. (2008): Late glacial environment and climate development in northeastern China derived from geochemical and isotopic investigations of the varved sediment record from Lake Sihailongwan (Jilin Province). *Journal of Paleolimnology* **40**(1): 471-487.