

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät
Institut für Geowissenschaften
Studiengang Biogeowissenschaften
Master of Science

Master-Arbeit durchgeführt am

Max-Planck-Institut für Biogeochemie Jena

Paläoklimarekonstruktion des Tibetischen Plateaus anhand eines „Nam Co“ Sedimentkerns

Master-Arbeit

MBGW 4.1

vorgelegt von
Roman Witt, 85726
Betreuer: apl. Prof. Dr. Gerd Gleixner

Jena, im April 2011

Erstgutachter: apl. Prof. Dr. Gerd Gleixner (Max-Planck Institut für Biogeochemie, Jena)

Zweitgutachter: Prof. Dr. Georg Büchel (Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller
Universität, Jena)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielstellung	1
2.	Klimaarchive und -proxies	2
2.1.	Seesedimente	2
2.1.1.	Biomarker (<i>n</i> -Alkane)	3
2.1.2.	Stabile Isotope.....	4
3.	Umweltbedingungen des Tibetischen Plateaus & des Nam Co	6
3.1.	Spät-Pleistozän & Letztes Glaziales Maximum	6
3.2.	Spät-Glazial & Holozän	10
3.3.	Rezenter Nam Co.....	13
4.	Material & Methoden.....	17
4.1.	Materialien	17
4.2.	Methoden.....	18
4.2.1.	Sedimentproben-Vorbereitung	19
4.2.2.	<i>n</i> -Alkan Quantifizierung (GC-FID)	25
4.2.3.	δD der <i>n</i> -Alkane (GC/MS-IRMS)	29
4.2.4.	$\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, C/N des Sediments (EA-IRMS).....	34
4.3.	Methodenoptimierung.....	37
4.3.1.	Vorteile des PTV Injektors.....	37
4.3.2.	PTV Splitlose Injektion	39
5.	Ergebnisse.....	42
5.1.	Altersmodell & Sedimentationsrate des NC 08/01	42
5.2.	Quantitative Analyse der <i>n</i> -Alkane (GC-FID)	43
5.2.1.	Unbekannte Verbindungen	51
5.3.	δD der <i>n</i> -Alkane (GC/MS-IRMS)	53

5.4.	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ sowie C/N-Verhältnis im Sediment (EA-IRMS).....	55
6.	Diskussion.....	58
6.1.	n-Alkane im Sediment.....	58
6.1.1.	Ursprung der n-Alkane.....	58
6.1.2.	n-Alkane als Paläoklimaproxy.....	61
6.1.3.	δD	63
6.2.	Bulk Werte.....	63
6.2.1.	$\delta^{13}\text{C}$	63
6.2.2.	C/N.....	65
6.2.3.	TN.....	66
6.2.4.	$\delta^{15}\text{N}$	66
6.3.	Paläoklimarekonstruktion von 23-20,9 ka BP.....	67
7.	Zusammenfassung.....	70
8.	Literatur.....	71
9.	Danksagung.....	79
10.	Selbständigkeitserklärung.....	80
11.	Anhang.....	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Geographische Lage des Tibetischen Plateaus und Nam Co.....	2
Abbildung 2: Struktur von <i>n</i> -Alkanen.....	4
Abbildung 3: Großsee Stadium vereint mehrere rezente Seen des südöstlichen Tibetischen Plateaus im Spät-Pleistozän nach (Zhu et al. 2004).....	7
Abbildung 4: Gletscherausdehnung im südöstlichen Tibetischen Plateau zur Zeit des LGM gegenüber heute nach (Owen und Benn 2005).....	8
Abbildung 5: LGM Datierung mittels $\delta^{18}\text{O}$ Werten verschiedener Eiskerne	9
Abbildung 6: Untersuchungsgebiet Nam Co	13
Abbildung 7: Vegetation im Einzugsgebiet des Nam Co nach (Miehe et al. 2008a)	15
Abbildung 8: Schematischer Ablauf der Probenvorbereitung und Messmethoden	19
Abbildung 9: Aufteilung des NC 08/01 Sedimentkerns in 4x1 m Segmente.....	20
Abbildung 10: Aufbau der ASE 200 mit Lösungsmittelregler nach (Dionex 1999).....	21
Abbildung 11: A: Schematischer Aufbau der ASE nach (Dionex.com); B: Aufbau einer Extraktionszelle nach (Dionex 1998)	22
Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Säule nach (chemie.fb2.fh-frankfurt.de).....	24
Abbildung 13: Bestandteile eines TRACE GC 2000 nach (Clay)	25
Abbildung 14: Flammenionisationsdetektor (FID) nach (Thermo Quest).....	27
Abbildung 15: Kalibrationsgerade des <i>n</i> -Alkans C ₂₃	27
Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines GC/MS-IRMS nach (www.bris.ac.uk).....	30
Abbildung 17: A: Massenspektrum einer <i>n</i> -Alkanstandardmischung, B: Fragmente eines Massenpeaks	31
Abbildung 18: δD Korrektur für gering konzentrierte Proben.....	33
Abbildung 19: Schematischer Aufbau einer EA-IRMS nach (Werner, Bruch und Brand 1999)	36
Abbildung 20: Einfluss der Zeit auf die Wirksamkeit von schwefliger Säure bei der Entkarbonatisierung.....	37
Abbildung 21: Aufbau eines PTV-Injektor nach (TRACE GC Operating Manual)	38
Abbildung 22: Auswirkung der Injektortemperatur auf die Detektion der kurzketigen <i>n</i> -Alkane	39

Abbildung 23: Vergleich verschiedener Injektionsmodi (PTV Splitless, PTV Solvent Split, PTV Split und CT Split) für 11 <i>n</i> -Alkane eines 100 ng/μl Standards	40
Abbildung 24: Polynomische Darstellung des NC 08/01 Altersmodells und Sedimentationsrate.....	42
Abbildung 25: Mittlere Konzentration der <i>n</i> -Alkane im Kernabschnitt 7-11 m.....	43
Abbildung 26: Anteil der organismusspezifischen <i>n</i> -Alkane am Gesamtalkangehalt	44
Abbildung 27: Substanzspezifische Alkankonzentration im Kernabschnitt	45
Abbildung 28: Alkanverteilung, Alkanproxies und Sedimentationsrate im Kernabschnitt	46
Abbildung 29: Clusterverteilung des relativen Anteils der Alkane im Vergleich zum Gesamtalkanverlauf	49
Abbildung 30: Dendrogramm der Sedimentproben, geclustert nach Alkanverteilung.....	50
Abbildung 31: Dendrogramm der unbekanntten Verbindungen	52
Abbildung 32: Verteilung der Dendrogramm-Cluster unbekannter Verbindungen in Abhängigkeit der Probenvorbereitung.....	52
Abbildung 33: δD-Werte der terrestrischen und aquatischen <i>n</i> -Alkangruppen	54
Abbildung 34: substanzspezifische δD-Werte aquatischer und terrestrischer <i>n</i> -Alkane innerhalb des Linearitätsbereiches >50 ng/μl	54
Abbildung 35: δ ¹³ C, δ ¹⁵ N, C%, N% und C/N im NCo8/01 Kernabschnitt.....	56
Abbildung 36: Herkunft der <i>n</i> -Alkane im Sedimentkern NC 08/01 (7-11 m).....	60
Abbildung 37: Alkanverteilung eines Wasserfilters vom Nam Co	61
Abbildung 38: Alkankonzentration als Paläoklimaproxy	62
Abbildung 39: Quellen der organischen Substanz ermittelt aus C/N und δ ¹³ C nach (Meyers und Lallier-Verges 1999, Wilson et al. 2005, Keeley und Sandquist 1992)	65
Abbildung 40: Paläoklimarekonstruktion des Nam Co zwischen 20,9-23 ka BP anhand verschiedener Klimaproxy	69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Seespiegelentwicklung des Nam Co seit dem MIS 4 anhand von Strandterrassen	8
Tabelle 2: Zeitverlauf verschiedener Phasen der Reliefentwicklung am Nam Co nach (Lehmkuhl und Haselein 2000).....	16
Tabelle 3: Verwendete Chemikalien und Substanzen mit Herstellungsfirma.....	17
Tabelle 4: C-,N-Gehalt und $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ Werte der Standards Ali-j3 und Caf-j3.....	17
Tabelle 5: Verwendete Arbeitsmaterialien und Messsysteme	17
Tabelle 6: Parameter der ASE Methoden	22
Tabelle 7: Einwaage der Standards Ali-j3 und Caf-j3 für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$	35
Tabelle 8: Einstellungen des Injektors in verschiedenen Modi	41
Tabelle 9: Parameter/Proxy für die n-Alkaninterpretation	47
Tabelle 10: Korrelationskoeffizienten (r^2) der Proxy und Parameter nach Pearson	48

1. Einleitung und Zielstellung

Im Fokus des aktuellen öffentlichen Interesses steht der globale Klimawandel. Bislang ist das Verständnis über Steuerungsmechanismen des Klimas lückenhaft. Modellierungsansätze benötigen deshalb nicht nur rezente Klimadaten um zukünftige Klimaänderungen zu verstehen, sondern auch Daten vergangener Klimabedingungen.

Für diese Aufgabenstellung eignen sich besonders gut Regionen der Erde mit einer hohen Sensibilität gegenüber Klimaschwankungen. Zusätzlich werden Klimaarchive benötigt, die möglichst viele verschiedene Klimaproxies gespeichert haben.

Eine Region, die diesen Anforderungen in einem außergewöhnlichen Maße gerecht wird, ist das Tibetische Plateau (TP) (Abbildung 1). Als Motor des asiatischen Monsunsystems übt es einen enormen Einfluss auf die globale atmosphärische Zirkulation und den Wasser- bzw. Energiehaushalt aus. Dennoch reagiert es sehr sensibel auf klimatische Veränderungen. Aufgrund der geringen anthropogenen Beeinflussung während des Letzten Glazialen Maximums und Holozäns können vergangene Umweltänderungen unter natürlichen Bedingungen untersucht werden (Zhang und Li 2002, Miehe et al. 2006). Das Tibetische Plateau kann demnach als Schlüsselregion für das Verständnis von Klimaänderungen genutzt werden. Für die Erklärung klimatischer und ökologischer Prozesse werden paläoklimatische Informationen aus lakustrinen Sedimenten verwendet. Aufgrund seiner Lage und Tiefe wird der See „Nam Co“ in dieser Studie betrachtet. Er befindet sich im südöstlichen Teil des Plateaus und liegt deshalb im Einflussbereich dreier Luftmassen, den feucht/warmen südasiatischen bzw. ostasiatischen Monsunen und der kalt/trockenen Luftmasse der Westerlies aus dem Norden. Aufgrund seiner derzeitigen Wassertiefe von 100 m wird angenommen, dass selbst in sehr trockenen Zeiten keine Austrocknung und somit eine kontinuierliche Speicherung von Klimaproxies im Sediment erfolgte. Viele Erkenntnisse der Umweltbedingungen aus dem Holozän liegen bereits vor (Mügler et al. 2010).

Das Ziel dieser Arbeit ist anhand von 7 bis 11 m tiefen Sedimenten eine hochaufgelöste Rekonstruktion der Klimabedingungen des Letzten Glazialen Maximums vor 21000 bis 23000 Jahren anzufertigen. Es soll geklärt werden, ob bereits in dieser Phase Anzeichen für das Einsetzen des südasiatischen Monsuns gefunden werden können.

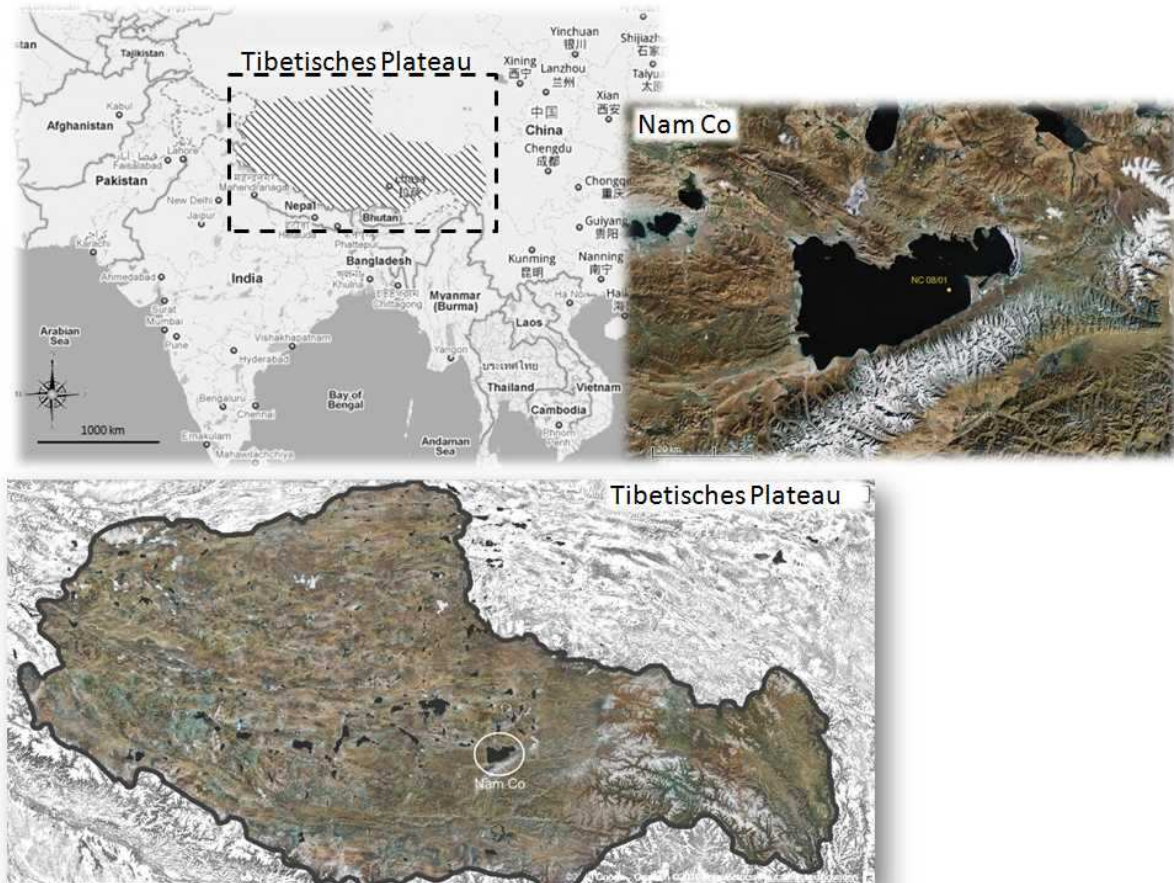


Abbildung 1: Geographische Lage des Tibetischen Plateaus und Nam Co
(verändert nach Google Maps 2011)

2. Klimaarchive und -proxies

2.1. Seesedimente

Sedimente aus Seen des Tibetischen Plateaus (TP) stellen bedeutsame Archive von vergangenen Veränderungen des Klimas und der Umwelt dar. Eine Vielzahl von Proxies kann aus Sedimenten zur Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen verwendet werden, wie z.B. Pollen (Herrmann et al. 2010), Ostrakoden (Wrozyna et al. 2010, Frenzel et al. 2010), Minerale (Li et al. 2008b), Stabile Isotope und Biomarker (Xia et al. 2008, Mügler et al. 2010). Durch die kontinuierliche Aufzeichnung dieser geochemischen und mikrofossilen Proxies, können paläoklimatische Signale zeitlich und räumlich hochaufgelöst interpretiert werden (Sauer et al. 2001). Diese Informationen können zur Rekonstruktion der Temperatur, der Feuchtigkeit, des Niederschlags, des Seespiegels, der biologische Aktivität und der Wasserqualität des Sees bzw. des Einzugsgebietes verwendet werden.

2.1.1. Biomarker (*n*-Alkane)

Für eine Rekonstruktion der Änderungen im Wasserkreislauf über geologische Zeiträume eignen sich Geolipide besonders gut (Yang und Huang 2003). Aufgrund ihrer Eigenschaften stellen sie allgegenwärtige Bestandteile in lakustrinen Sedimenten dar (Sachse, Kahmen und Gleixner 2009) und speichern in Folge ihrer Formation und Ablagerung wichtige Informationen der Umweltbedingungen (Lin et al. 2008, Meyers und Ishiwatari 1993). Diese molekularen Fossilien (Biomarker) sind organische Verbindungen, die von bestimmten Organismen produziert und im Sediment abgelagert wurden. Als Geolipid nehmen die *n*-Alkane ($n=normal$) eine besondere Stellung bei der Paläoklimarekonstruktion ein. Dabei handelt es sich um unverzweigte, aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen (Abbildung 2), die im Vergleich zu anderen Verbindungen in der organischen Substanz relativ unanfällig gegenüber mikrobiellen Abbau (Meyers 2003) und sekundären strukturellen bzw. isotopischen Modifikationen sind (Mügler et al. 2008). Die kovalente Bindung zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bewirkt eine sehr stabile Molekülstruktur (Aichner et al. 2010b). Sie stellen daher beständige Anzeiger der Herkunft der organischen Substanz in Seesedimenten dar, wobei zwischen zwei Typen ihrer Herkunft unterschieden werden kann. Zum einen können Algen, Bakterien und aquatische Gefäßpflanzen innerhalb des Seewassers und zum anderen können terrestrische Gefäßpflanzen des Einzugsgebietes als Ursprung dieser Biomarker fungieren. Dabei produziert jeder Organismus spezifische *n*-Alkane mit bestimmten Kettenlängen (Meyers 2003). Langkettige *n*-Alkane (C₂₇, C₂₉, C₃₁) mit einer Dominanz hin zu einer ungeraden Kohlenstoffanzahl sind typisch für Blattwachse von terrestrischen Gefäßpflanzen (Eglinton und Hamilton 1967). Die Häufigkeit dieser Kohlenwasserstoffe im Sediment spiegelt die Menge an organischer Substanz wider, die aus dem Einzugsgebiet eingetragen wurde. Die *n*-Alkane C₂₇ und C₂₉ werden hauptsächlich von Bäumen produziert, wohingegen C₂₉ und C₃₁ aus Gräsern und Kräutern stammen (Maffei 1996, Cranwell 1973, Schwark, Zink und Lechterbeck 2002). Auch auftauchende Wasserpflanzen können vergleichbare *n*-Alkansignaturen aufweisen (>C₂₇) (Ficken et al. 2000). Andere Untersuchungen gehen davon aus, dass langkettige ungerade *n*-Alkane auch aus Algen gebildeten Alkenen entstehen können (Lichtfouse et al. 1994). Unterwasserpflanzen produzieren hingegen mittelkettige *n*-Alkane mit einer Dominanz an C₂₃ und C₂₅ (Ficken et al. 2000). Auch Moospflanzen wie *Sphagnum* weisen

eine C₂₃ und C₂₅ Dominanz auf (Baas et al. 2000). Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung von aquatischen Algen und photosynthetischen Bakterien wird von kurzkettigen *n*-Alkanen C₁₅-C₁₉ mit der Dominanz bei C₁₇ bestimmt (Gelpi et al. 1970, Cranwell et al. 1987). Für die Bildung von *n*-Alkanen C₁₂-C₂₂ mit einer bevorzugt geradzahligem Kohlenstoffanzahl sind Mikroorganismen verantwortlich (Grimalt und Albaiges 1987). Da das Ausgangsmaterial für die *n*-Alkane die Umweltbedingungen zum Zeitpunkt ihrer Bildung widerspiegelt, stellen Verteilung und Konzentration dieser Biomarker geeignete Proxies zur Rekonstruktion der Vegetationsentwicklung und Umweltveränderungen dar.

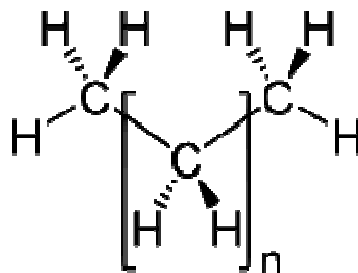


Abbildung 2: Struktur von *n*-Alkanen
(de.academic.ru)

2.1.2. Stabile Isotope

2.1.2.1. δD

Besonders hilfreich für die Unterscheidung von terrestrischen und aquatischen Quellen sind die Wasserstoffisotopenverhältnisse (δD -Werte) der *n*-Alkane, da die primäre Signatur der Wasserstoffquelle bei der Biosynthese gespeichert wird (Gleixner et al. 2005). Das Wasserstoffisotopenverhältnis $^2H/^1H$ wird aus dem schweren Deuterium ($D=^2H$) und dem leichteren Protium (1H) ermittelt. Die natürliche Häufigkeit von Deuterium liegt bei 0,01 %, Protium dagegen macht 99,9 % aller Wasserstoffatome aus.

Die aquatischen Organismen benutzen das Seewasser als Wasserstoffquelle für ihre *n*-Alkanbiosynthese. Da der Nam Co ein abflussloser See ist, wird das δD des Seewassers durch das Verhältnis von Eintrag durch Niederschlag bzw. Schmelzwasser und Evaporation bestimmt (Mügler et al. 2010). Die Fraktionierung der H-Isotope ist innerhalb der Biosynthese von Organismen konstant und wird durch den biosynthetischen Reaktionsweg (C₃-, C₄-Pflanzen) bestimmt (Sessions et al. 1999, Sessions 2006, Smith und Freeman 2006). Die aquatischen δD -Werte zeichnen daher die autochthonen Bedingungen des Seewassers auf und eignen sich zur Rekonstruktion der

Seespiegelstände und Wassereinträge. Die terrestrischen Pflanzen nutzen hingegen das Blattwasser als Primärquelle zur *n*-Alkanproduktion. Aufgrund von Evaporations- und Transpirationseffekten des Boden- und Blattwassers ist das für die Biosynthese genutzte Wasser gegenüber dem Niederschlagswasser an Deuterium angereichert. Diese Effekte werden durch die Temperatur, der relativen Feuchtigkeit und der Blattmorphologie beeinflusst (Sachse, Radke und Gleixner 2006, Smith und Freeman 2006). Die Differenz der δD -Werte aquatischer und terrestrischer *n*-Alkane kann dann zur Rekonstruktion der terrestrischen Evapotranspiration eines Seesystems verwendet werden. δD -Werte der *n*-Alkane korrelieren mit δD -Werten des meteorischen Wassers, des Seewassers und der durchschnittlichen Jahrestemperatur (Sachse, Radke und Gleixner 2004, Xia et al. 2008). Die δD -Signatur des meteorischen Wassers ist von dem Wasserursprung, der Niederschlagsmenge, der vorherrschenden Lufttemperatur und relativer Luftfeuchtigkeit abhängig, so dass eine Rekonstruktion der vergangenen Umweltbedingungen möglich ist.

2.1.2.2. $\delta^{13}C$ & $\delta^{15}N$

Die isotopische Zusammensetzung der *n*-Alkane bzw. des Sediments ermöglicht eine deutliche Unterscheidung der Pflanzentypen, die als Bildungsursprung dieser Biomarker angesehen werden (Oleary 1988). Zu den C_3 -Pflanzen zählen Gräser, Bäume und Sträucher aus gemäßigten bzw. ariden Gebieten. Sie weisen einen $\delta^{13}C$ -Wert von -28 ‰ auf, wohingegen tropische Gräser und Seggen des Typus C_4 einen schwereren Wert von -14 ‰ besitzen (Eglinton und Eglinton 2008, Oleary 1988). Die $\delta^{13}C$ -Werte von Kohlenstoff in *n*-Alkanen aus Blattwachsen hängen vom atmosphärischen CO_2 , dem photosynthetischen Reaktionsweg (C_3 -, C_4 -Pflanzen) und Faktoren wie Feuchtigkeit, die die stomatale Aktivität einer Pflanze beeinflussen, ab. Die Gesamt (bulk)- $\delta^{13}C$ und ^{15}N -Werte spiegeln die Nährstoffverfügbarkeit wider und können somit zur Rekonstruktion der Produktivitätsänderungen in Seen benutzt werden (Herzschuh et al. 2010b, Meyers 2003). Eine eindeutige Interpretation wird durch die Vermischung von Materialien aus verschiedenen Quellen in der organischen Substanz erschwert. Zusätzlich kann eine Rekonstruktion durch Dekompositionsprozesse am Ursprungssignal erschwert werden (Herzschuh et al. 2010a).

3. Umweltbedingungen des Tibetischen Plateaus & des Nam Co

3.1. Spät-Pleistozän & Letztes Glaziales Maximum

Die Entwicklungsgeschichte des Nam Co ist bis heute noch nicht vollständig geklärt. Anhand von Strandterrassen, lakustrinen Ablagerungen und überschwemmten Strandwällen wird versucht die Seespiegelentwicklung seit dem Pleistozän zu rekonstruieren (Daut et al. 2010, Mügler et al. 2010, Zhu et al. 2004, Schütt et al. 2008). Zur Zeit des frühen Spät-Pleistozäns bzw. des Letzten Interglazial Stadiums (LGS) (Marinen Isotopen Stadiums 5 (MIS 5)) befand sich der Nam Co innerhalb eines Großsees und war mit mehreren Seen wie dem Tangra Yumco und Siling Co verbunden (Abbildung 3) (Zhu et al. 2004). Dieser Großsee soll sich mit einer Wasserfläche von 100.000-200.000 km² im Südosten des nördlichen Tibetischen Plateaus mit einer Tiefe von 200-400 m erstreckt haben. Der Seespiegel wird auf 4650-4750 m ü. NN mittels 6 Strandterrassen (T1-6) und den höchsten lakustrinen Ablagerungen an verschiedenen Seen rekonstruiert. Zwischen dem späten Pleistozän und heute wird die Seespiegelentwicklung in 3 Stadien gegliedert (Tabelle 1).

Als Anfangsstadium wird zwischen 116-40 ka BP das „Großsee Stadium“ mit einem Seespiegel 4860 m ü. NN beschrieben. Der Wasserspiegel lag ca. 140 m über dem heutigen Nam Co. Nachdem der Seespiegel sich im MIS 4 stark absenkte, lagerten sich auch die höchsten lakustrinen Sedimente ab. Später entstanden im MIS 4/3 durch weitere Absenkungen die Terrassen T6 bzw. T5.

Das zweite Stadium wird als „Seeausfluss Stadium“ zwischen 40-30 ka BP datiert. Allmählich floss das Wasser über Vorfluter aus dem Großsee, so dass sich Teilbereiche abspalten konnten. Dieser Wasserverlust führte zum weiteren Absinken des Seespiegels innerhalb des Nam Co Teilbeckens auf 4754 m ü. NN unter Bildung der Terrassen T4 und T3. Auch nach (Li et al. 2008b) wird zwischen 40-32 ka BP ein Wasserspiegel +30 m ü. NN gegenüber heute vermutet.

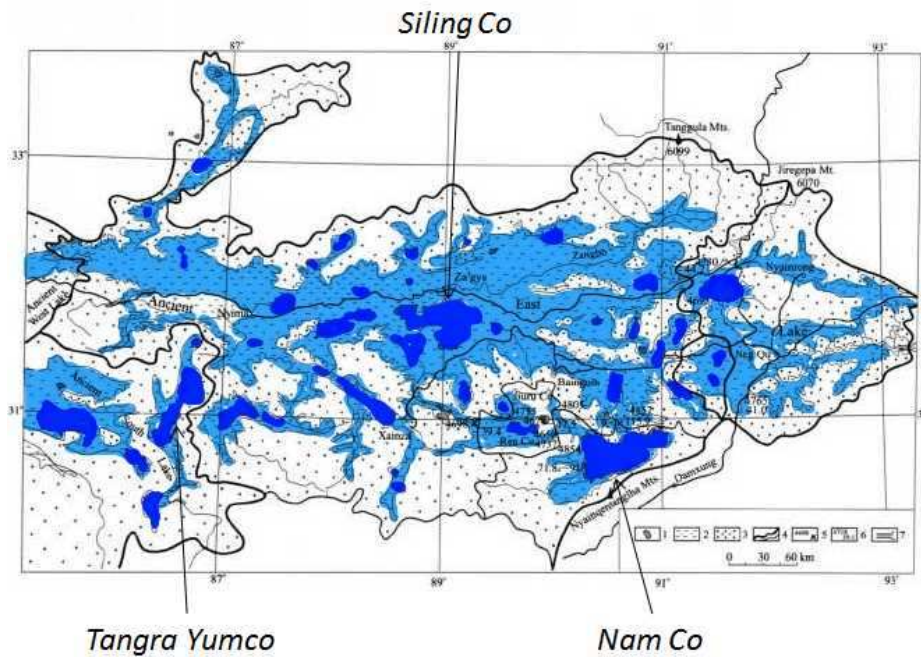


Abbildung 3: Großsee Stadium vereint mehrere rezente Seen des südöstlichen Tibetischen Plateaus im Spät-Pleistozän nach (Zhu et al. 2004)

Dunkelblau: Rezente Seen; Hellblau: Großseefläche

Das MIS-3 (59-24 ka BP) wird nach (Owen 2009) durch eine zunehmende Insolation charakterisiert, so dass der südasiatische Sommermonsun verstärkt wurde und sich weiter in den Himalaya ausbreiten konnte. Ein hoher Gehalt an Baumpollen am Nam Co deutet zu dieser Zeit auf warme und feuchte Bedingungen hin (Colman et al. 2007). Uneinigkeit herrscht bislang noch in der Erklärung, warum es innerhalb des MIS 3c (40-30 ka BP) zu regional begrenzten warm/feuchten Intervallen kam, die in ostasiatischen Monsunregionen nicht bekannt sind (Han et al. 2010).

Nachdem sich das Qinghai-Tibet Plateau im MIS 2 gehoben hatte, stellte es eine natürliche Barriere für den südasiatischen Monsun dar. Die Anlieferung warmer und feuchter Luftmassen aus dem Süden wurde erschwert und begünstigte die Ausbildung des Letzten Glazialen Maximums (LGM), in dem sich auch das letzte Stadium der Großseeentwicklung befindet. Als „Nam Co Stadium“ wird die Phase <30 ka BP beschrieben, in dem sich durch trockenere Verhältnisse und zunehmende Evaporation das Nam Co Teilbecken zum heutigen See verkleinerte.

Tabelle 1: Seespiegelentwicklung des Nam Co seit dem MIS 4 anhand von Strandterrassen nach (Zhu et al. 2004)

Strandterrassen	m gegenüber heute (4722 ü NN)	ka BP	Literatur
Höchste lak. Sedimente	+139,2	MIS 4	
T6	+38,3-47,6	53,7	
T5	+26-36,9	41,2-39,5	
T4	+19,6-25,8	35,2±3	Zhu 2004
T3	+14-17,1	32,3±4,4	
T2	+9,6-10,8	28,2±2,8	
T1	+4,5-8,3		
	+30	32-40 ka	Li 2008
Überschwemmte Terrassen			
	-95	LGM	
	-70		
	-45		Daut 2010
	-30	10-11	
	-10(-15)	4,2-1,3	Schütt 2010

Nach (Mix, Bard und Schneider 2001) beschreibt das LGM die jüngste Zeitspanne in dem die globale Eisschild seine größte Ausdehnung innerhalb des LGS hatte. Bislang sind nur wenige Proxydaten zur Rekonstruktion der Gletscher- bzw. Schneeverbreitung im Himalaya und dem Tibetischen Plateau in der Zeit des LGM vorhanden (Owen 2009). Es wird aber davon ausgegangen, dass die Ausbreitungen der Gletscher in den meisten Himalaya- und Tibetregionen während des LGM signifikant unter der erwarteten Größe lagen, was durch einen schwächeren Monsun, hervorgerufen durch die geringere Insolation, erklärt wird. Die Gletscherdimensionen in den Nyainqentanglha Bergen südlich des Nam Co fielen im späten Glazialen Stadium zwar geringer, jedoch gegenüber heute deutlich größer aus als die des frühen Glazialen Stadiums (Abbildung 4) (Yao et al. 1997).

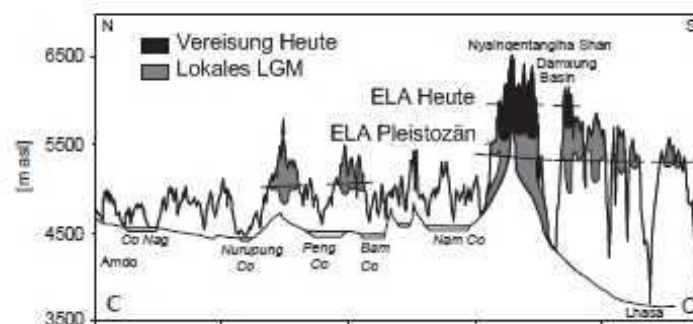


Abbildung 4: Gletscherausdehnung im südöstlichen Tibetischen Plateau zur Zeit des LGM gegenüber heute nach (Owen und Benn 2005)

Anhand des äquivalenten Meeresspiegeltiefstandes (ESL= *Equivalent Sea Level*), der auf $\delta^{18}\text{O}$ Werte benthischer Foraminiferen basiert, wird diese Zeitspanne auf 19-23 ka BP (Chronozones Level 1) datiert. Vergleiche von $\delta^{18}\text{O}$ Werten aus verschiedenen Eiskernen des Tibetischen Plateaus, wie dem Guliya-Kern (Zentraltibet) (Thompson et al. 1997, Yao et al. 1997) ermöglichen eine zeitliche Eingrenzung des globalen LGM. Diese Periode kann ebenfalls in den Grönland-Eiskernen (Arktis) (Yao et al. 1997, Johnsen et al. 2001, Thompson et al. 1997) und im Vostok-Eiskern (Antarktis) auf 18-21 ka BP datiert werden. Sogar in Eiskernen der Tropen und Subtropen kann das $\delta^{18}\text{O}$ Minimum wie im Huascarán-Kern, Peru um 18 ± 1 ka BP festgehalten werden (Thompson et al. 1995) (Abbildung 5).

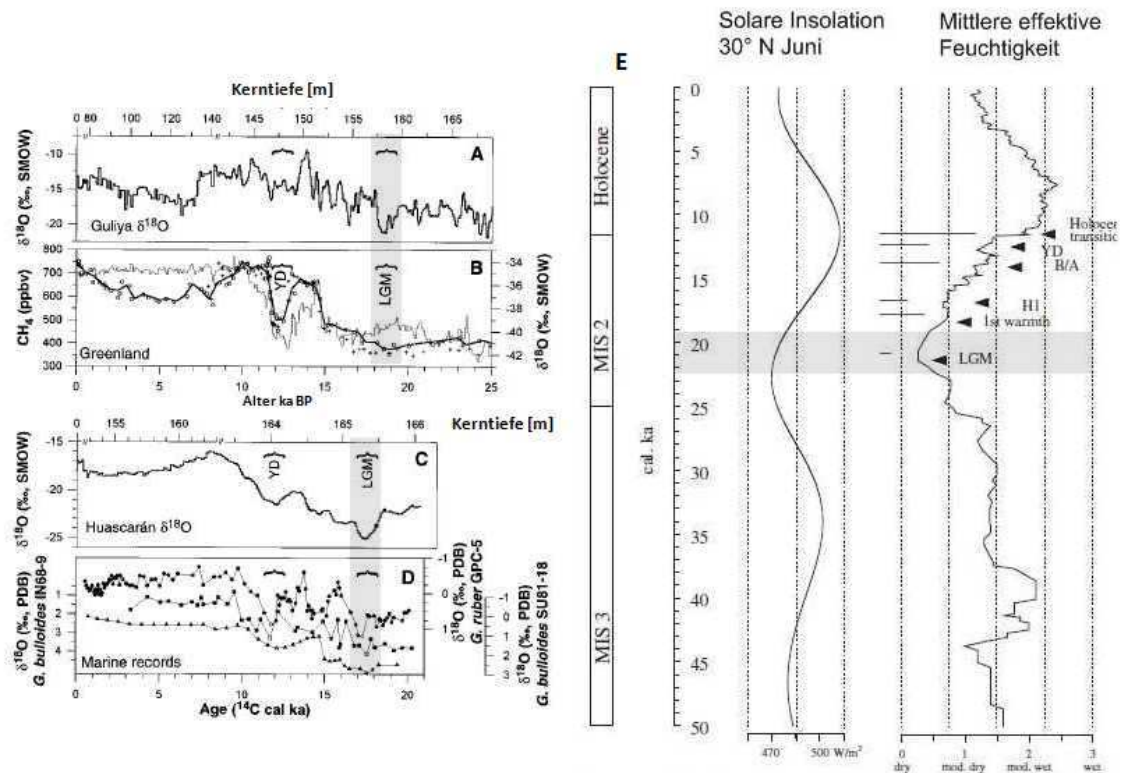


Abbildung 5: (links) LGM Datierung mittels $\delta^{18}\text{O}$ Werten verschiedener Eiskerne

A: Guliya, B: Grönland, C: Huascarán D: Marine Aufzeichnungen nach (Thompson et al. 1997)

(rechts) Solare Insolation von MIS-3 bis heute und mittlere effektive Feuchtigkeit Zentralasiens nach (Herzschuh 2006, Thompson et al. 1997)

Grau markierte Bereiche=LGM

Dieses Zeitfenster des LGM von 3-4 ka macht es möglich verschiedene Paläoklimadaten zusammenzufassen. Es ist übereinstimmend mit dem Meeresspiegelminimum bzw. Eisschildmaximum (Yokoyama et al. 2000, Lambeck et al. 2000), schließt alle bekannten Heinrich Events der Nord Atlantik Region, die meisten der Dansgaard-Oeschger Klimaevents

(Li, Battisti und Bitz 2010), sowie die wesentlichste deglaziale Erwärmung in der Antarktis aus (Blunier und Brook 2001).

Generell können die Klimabedingungen auf dem Tibetischen Plateau im MIS 2, das zwischen 11,5-25 ka BP angesiedelt ist und in dem sich das LGM befindet, durch einen verstärkten Wintermonsun und einem schwachen Sommermonsun beschrieben werden. Nach (Herzschuh 2006) liegt das ermittelte Feuchtigkeitsminimum des LGM zwischen 19,8-21,3 ka BP, wobei 74 % der Aufzeichnungen trockene und 26 % gemäßigt-trockene Bedingungen aufzeigten. Für das Tibetische Plateau und für China werden auf der Basis von Seespiegel- und Pollendaten Simulationen für die Interpretation des LGM um 21 ka BP verwendet (Yu et al. 2003). Danach waren Seespiegel und Frischwassermengen in Westchina deutlich höher als heute. Eine Ost-West Verteilung mit trockenerem Klima im Osten und feuchterem Klima im Westen verhielt sich völlig gegensätzlich zum heutigen trocken-feucht Gradienten mit einer Nord-Süd Ausdehnung. Trockene Bedingungen ermittelt von Seenaufzeichnungen in Ostchina weisen Übereinstimmungen mit anderen Proxies auf wie z.B. äolische Ablagerungen und Lössaufzeichnungen (An et al. 1991), sowie Steppen- und Wüstenausbreitung nach Osten um 18 ka BP ermittelt durch Pollenrekonstruktionen (Yu et al. 2000). $\delta^{18}\text{O}$ Daten des Guliya Eiskerns (Yao et al. 1997) sowie Pollendaten aus Süd- und Zentraltibet belegen Temperaturen im LGM, die 6-8 °C unter den heutigen liegen.

Der Seespiegel am Nam Co erreichte im LGM seinen Tiefststand (Mügler et al. 2010), der ca. 99 m unter dem heutigen Seespiegel lag (Daut et al. 2010). Anhand von hydroakustischen und sedimentologischen Einheiten werden Seespiegel 95, 70, 45 und 30-26,5 m unter dem heutigen in die Zeit des Spät-Glazials (>10 ka BP) datiert (Daut et al. 2010). Das Spät-Glazial spielte demnach für das heutige Erscheinungsbild des Nam Co eine entscheidende Rolle.

3.2. Spät-Glazial & Holozän

Nach dem LGM herrschten im Spät-Glazial zwischen 17-11,5 ka BP nahezu glaziale Bedingungen infolge geringer Albedowerte. Diese wurden durch weit verbreitete Gletscher- und Schneefelder des Himalayas und Tibetischen Plateaus verursacht (Leuschner und Sirocko 2003). Es bildete sich bei kalten und trockenen Bedingungen eine alpine Steppenvegetation im südöstlichen Tibetischen Plateau aus (Kramer et al. 2010b, Kramer et al. 2010a). Die trockenste und kälteste Phase des Spät-Glazials hielt bis 14,8 ka BP an. Erst ein allmählicher Rückzug der Gletscher, durch eine Erwärmung des Nord Atlantiks, begünstigte die Ausbreitung des Indischen Monsuns. Dadurch wurde das

Auftreten späterer Warmphasen hervorgerufen (Overpeck et al. 1996). Der südwestindische Monsun wurde anfangs nicht direkt durch die Insolation gesteuert (Overpeck et al. 1996). Vielmehr förderte der Rückzug der Gletschergrenzen eine stärkere Aufheizung des Plateaus, das wiederum den Druckgradienten für einen starken Monsun erzeugte. Die erste Warmphase im Spät-Glazial, das Allerød/Bølling-Event, wird auf 15-14 ka BP (Mischke et al. 2010) bzw. auf 14,8-12,8 ka BP (Herzschuh 2006) datiert. Ein steigender Wasserspiegel des Nam Co und vorstoßende Baumlinien auf dem östlichen Plateau sind das Resultat höherer Sommerniederschläge (Mischke et al. 2010). Korrelationen können mit dem Grönland Interstadial 1 in der Nord Atlantik Region (Zhang und Mischke 2009) und der Nord Europäischen Allerød/Bølling-Erwärmung nachgewiesen werden (Heslop et al. 1999). Diese Erwärmung setzte gegen 14,5 ka BP durch den asiatischen Sommermonsun ein (Colman et al. 2007, Watanabe et al. 2010).

Eine Kälteperiode unterbrach die beiden Warmphasen innerhalb des Spät-Glazials. Die sogenannte Jüngere Dryas wird auf 12,9-11,6 ka BP datiert (Tschudi et al. 2003). Bislang ist nicht vollständig geklärt, warum es zu dieser Phase mit kalten und trockenen Bedingungen kam, die mit einem schwächerem Sommer- und einem stärkerem Wintermonsun einherging. Eine Ursache könnte in einem plötzlichen Abfallen der Tiefenwasserformationrate im Nord Atlantik liegen (Tschudi et al. 2003). Auswirkungen wurden sowohl in der Nord- (Tibet) (Kramer et al. 2010b, Strasky et al. 2009) als auch in der Südhemisphäre (Neuseeland, Südamerika) aufgezeichnet. Andere Studien begründen eine globale Auswirkung auf beiden Hemisphären durch die Verschiebung der Innertropischen Konvergenzzone (Yancheva et al. 2007).

Das Einsetzen der zweiten Warmphase bei 11,7-10,7 ka BP stellt zugleich den Beginn des Frühen Holozäns dar. Für das Holozän stehen die meisten Daten und Rekonstruktionen für die Seespiegel- und Klimaentwicklung des Nam Co bzw. südöstlichen Tibetischen Plateaus zur Verfügung.

Anhand von mineralogischen und organischen Zusammensetzungen des Sedimentes, stabilen Isotopen, Ostrakoden und Pollen entstand eine hochauflösende Paläoklimarekonstruktion ab 8400 a BP. Danach werden die letzten 8400 a in 3 Stadien unterteilt (Zhu et al. 2010a, Lin et al. 2008). Die Phase 1 (8400-6800 a BP) beschreibt einen Wechsel von warm-humiden zu kalt-humiden bzw. trockenen Bedingungen. Anhand von Verteilungen bestimmter Ostrakoden-Spezies wird der Seespiegel auf 50-20 m unter dem

heutigen vermutet. Auch mittels hoher *n*-Alkankonzentrationen kann eine warme Phase mit steigenden Niederschlägen zwischen 8400-6700 a BP nachgewiesen werden (Lin et al. 2008). In Phase 2 (6800-2900 a BP) wurden die Bedingungen wärmer und feuchter, bis die maximale Intensität der Monsunniederschläge zu einem Seespiegelhochstand zwischen 6,5-5,5 ka BP führte (Holozän Optimum) (Mügler et al. 2010). Zum Ende dieser Phase verschoben sich die Bedingungen zu einer kalt-trockenen Periode, da sich die südlichen Monsunsysteme zurückzogen. Im letzten Stadium kann ein mehrfacher Wechsel anhand einer höheren Auflösung der Korngröße, Minerale und stabiler Isotope der Biomarker nachgewiesen werden (Mügler et al. 2010). So wird zwischen 1400-800 a BP die Mittelalterliche Warmphase mit hohen Niederschlagsmengen und zwischen 800 a BP und heute die Kleine Eiszeit nachgewiesen.

3.3. Rezenter Nam Co

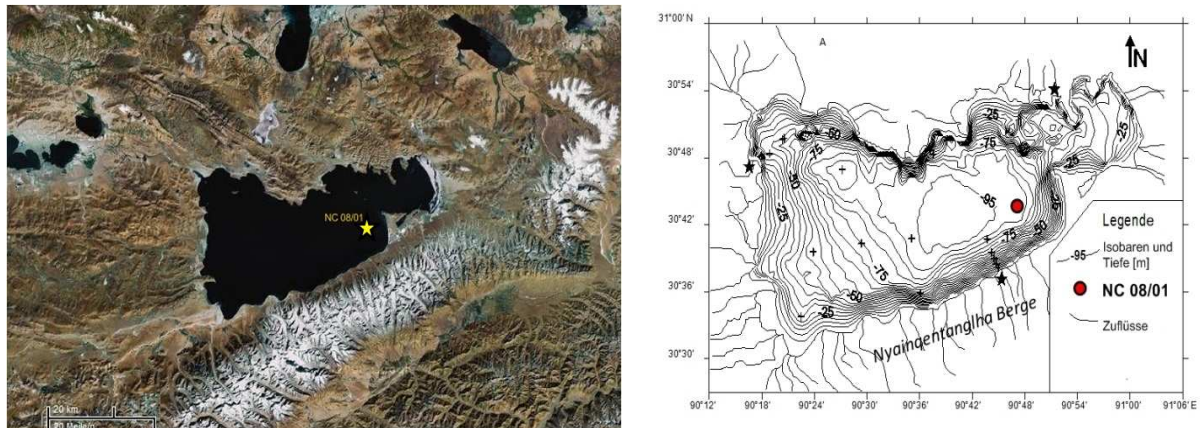


Abbildung 6: Untersuchungsgebiet Nam Co

(links) Geomorphologie nach Google Earth; (rechts) Hydrologie und Wassertiefen nach (Wang et al. 2009) Der 11m lange Sedimentkern „NC 08/01“ mit den Koordinaten 30°44,245`N; 90°47,420`E wurde im Jahr 2008 aus einer Tiefe von 93 m im südöstlichen Teil des Nam Co gezogen.

Der See „Nam Co“ befindet sich als zweitgrößter Salzsee Chinas (2015 km² im Jahr 2004 (Zhu, Xie und Wu 2010b)) und weltweit höchstgelegener Großsee (4722 m ü. NN), 120 km nordwestlich von Lhasa im südöstlichen Teil des Tibetischen Plateaus (30°30`-35`N; 90°16`-91°03`E). Mit einer Ausdehnung von 70 km Länge und 30 km Breite, einer maximalen Wassertiefe von ca. 100 m (Daut et al. 2010), wird er im Süden von den Nyainqentanglha Bergen (Ø 5500 m ü.NN) und im Norden vom nordtibetischen Grasland eingeschlossen. Sein Einzugsgebiet umfasst 10600 km² (Wang et al. 2011). Aufgrund der Topographie besitzt der See keinen Abfluss (Schütt et al. 2010). Dieser Zustand einer geschlossenen Grabenstruktur besteht schon ca. 30000 Jahre (Liu und Chen 2009). Aufgrund der Tatsache, dass der Wasserverlust nur durch Verdunstung möglich ist, liegt sein Salzgehalt als endorheischer See bei ca. 1,8 g/l und der pH bei 8-9,7 (Wang et al. 2009). Die durchschnittliche Evaporation des Sees liegt bei 790 mm und die des Einzugsgebietes bei 320 mm (Li et al. 2008a). Sie wird wahrscheinlich durch die hohe jährliche Globalstrahlung von 7528 MJ/m² angetrieben (Xia et al. 2008). Eine derzeit positive Wasserbilanz, d.h. mehr Wassereintrag als Evaporation, lässt den Seespiegel stetig ansteigen. Dieser Trend wird durch vermehrten Eintrag von Schmelzwasser der aus den im Süden angrenzenden Nyainqentanglha Bergen befindlichen Gletscher und das Schmelzen des Permafrosts auf Basis der gestiegenen Niederschlagsmenge und Wintererwärmung gesteuert (Liu et al. 2010). Im Zeitraum zwischen 2001-2009 ist kein Gletscher mit zunehmender Fläche ermittelt worden (Bolch et al. 2010). Anhand von Satellitenaufnahmen und dem digitalen Geländemodell betrug 1970 die vereiste Fläche im Einzugsgebiet 167,6 km² und im Jahr

2000 nur noch 141,8 km². Demnach betrug die Rückzugsgeschwindigkeit der Gletscher 0,86 km²/a (Wu und Zhu 2008), so dass dies ein Grund für den steigenden Seespiegel ist. Auch (Bolch et al. 2010) bewiesen zwischen 1976-2009 anhand von fünf Gletschern einen Rückzug von 10 m/a, was mit einer Lufttemperaturzunahme innerhalb der feuchten Phasen begründet wird. Zwischen 1971-2004 stieg die Seefläche mit einer durchschnittlichen Rate von 2,8 km²/a von 1920 km² auf 2015 km² an (Zhu et al. 2010b). Als weitere Möglichkeit des Wassereintrags gelten die im Einzugsgebiet liegenden Zuflüsse, die durch monsunale Niederschläge Wasser mit einem Salzgehalt von 0,18 g/l aus dem Norden, Osten und Westen eintragen. Im Allgemeinen wird das Einzugsgebiet des Nam Co in den Sommermonaten maßgeblich durch monsunale Niederschläge (Juni-September) fluvial und in den trockenen Wintermonaten (Oktober-Mai) äolisch morphodynamisch geprägt (Schütt et al. 2010). Die Niederschläge werden im Sommer durch den Ost- und Süd-Asiatischen Monsun angeliefert, wohingegen der Wintermonsun und die Westerlies im Winter trockene Luftmassen liefern (Li et al. 2008a), wodurch semi-arides bis semi-humides kontinentales Klima vorherrscht (Mügler et al. 2010). Die zeitliche und räumliche Variabilität verschiedener Niederschlagsmessungen ergaben nach (Li et al. 2008a) 281 mm Niederschlag am Nam Co und 410 mm an der offiziellen Wetterstation des Nam Co in Dangxiong (30°29`N; 91°06`E) nach (Müller 1996). Die Temperaturen schwanken im Jahr zwischen +20 und -41 °C gemessen an der Nam Co Wetterstation (30°47`N; 90°58`E; 4730 ü NN), wobei die durchschnittliche Temperatur im Juli zwischen 2 und 5,5 °C und die des Januars zwischen -10 und -12 °C fluktuiert (Schütt et al. 2010). Die Jahresdurchschnittstemperatur liegt bei -1 °C und die Jahresdurchschnittswindgeschwindigkeit beträgt 4 m/s. Aufgrund der geringen Temperaturen und Niederschlagsmengen befinden sich die Böden im Einzugsgebiet in einem frühen Stadium der alkalinen Verwitterung und sind arm an organischem Kohlenstoff (Li et al. 2008a). Sie lassen sich in alpine Steppen- und Wüstenböden des nördlichen Uferbereiches sowie alpine und subalpine Auen- und Marschböden des südlichen Bereiches einteilen, auf denen sich alpine Wiesen- und Steppengräser wie *Kobresia pygmaea.*, *Stipa Sp.*, *Artemisia Sp.*, *Oxytropis Sp.*, *Morina Sp.* und *Carex Sp.* ansiedeln (Mügler et al. 2010, Miede et al. 2008a). Die Art *Bacillariophyta* nimmt unter dem Phytoplankton den Hauptanteil ein (Williams 1991).

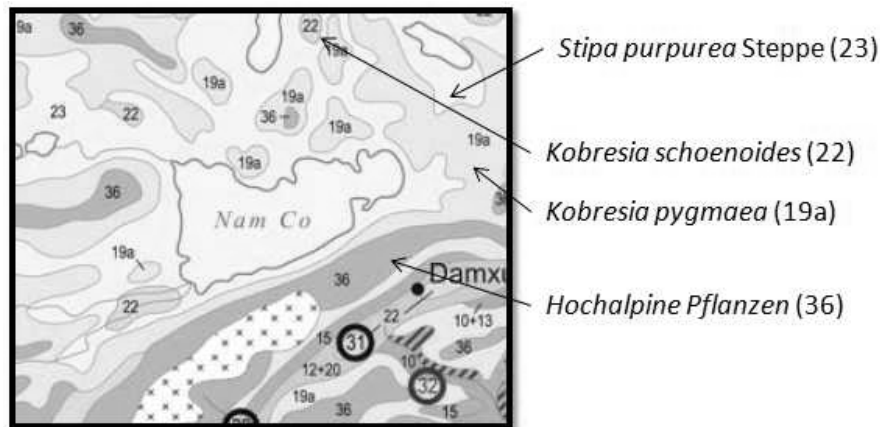


Abbildung 7: Vegetation im Einzugsgebiet des Nam Co nach (Miehe et al. 2008a)

Geomorphologie

Am südlichen Uferbereich des Nam Co, nahe der Kernlokation, sind innerhalb des Letzten Glazialen Maximums (LGM) mehrmals Gletscher aus den Nyainqentanglha Bergen vorgedrungen und haben dadurch Moränen und Alluviale Fächer gebildet (Lehmkuhl und Haselein 2000). Auch heute sind noch Gletscher in den größeren Höhenlagen vorhanden. Nach (Keil et al. 2010) ist dieses glazial geprägte Gebiet einer von insgesamt 4 Bereichen im Einzugsgebiet, der durch eine charakteristische Geomorphologie beschrieben werden kann. Das Gebiet im Norden und Westen des Sees ist durch Hügellandschaften charakterisiert, die maßgeblich durch tektonische Aktivitäten gebildet wurden. Dieses Gebiet war nach (Keil et al. 2010) niemals von Gletschern bedeckt. Als Bestandteil des „Lhasa-Blockes“, der im Späten Mesozoikum entstand (Kapp et al. 2005), sind vor allem paläozoische klastische Gesteine und kreidezeitliche Kalksteine anzutreffen, die sehr stark durch fluviale und periglaziale Prozesse verändert wurden. Der dritte Bereich im Osten besteht aus äolisch abgelagerten Dünenfeldern und Sandbänken, die ältere fluviale, littorale und periglaziale Landschaftsformen überdecken und dennoch selbst der fluvialen Erosion unterliegen. Der letzte Bereich schließt die littorale Zone des Westens und Nordwestens ein, bei dem fluviale und lakustrine Ablagerungen zur Bildung von Feuchtgebieten (Wetlands) führten (Keil et al. 2010).

Tabelle 2: Zeitverlauf verschiedener Phasen der Reliefentwicklung am Nam Co nach (Lehmkuhl und Haselein 2000)

Morphologie und Sedimentologie	Periode
Erster Gletschervorstoß: Akkumulation von älteren Moränen und alluvialen Fächern	Frühes Stadium der letzten Vereisung MIS 4 (70-50/40 ka)
Transgression des Sees: Erosion eines Kliffs oder der höchsten Strandablagerungen	Interstadial der letzten Vereisung MIS 3 (40-30 ka)
Zweiter Gletschervorstoß: Akkumulation von jüngeren Moränen und alluvialen Fächern	Letztes Glaziales Maximum (<i>LGM</i>) MIS 2 (32-18/13 ka)
Transgression: weitere Strandablagerungen	Spätglazial (seit 13 ka)
Regression und Reduktion der fluvialen Aktivität (Strandablagerungen)	Spätglazial/Holozän MIS 2/1 (13-8/5 ka)

4. Material & Methoden

4.1. Materialien

Die für die Extraktion der Biomarker und Behandlung der Sedimentproben verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien und Substanzen mit Herstellungsfirma

Substanz	Firma	Substanz	Firma
<i>n</i> -Alkane (C ₁₀ H ₂₂ , C ₁₁ H ₂₄ , C ₁₈ H ₃₈)	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn, Dt.	Verdünnte Salzsäure 15% (HCl)	AppliChem GmbH, Darmstadt, Deutschland
<i>n</i> -Alkane (C ₁₂ H ₂₆ , C ₁₄ H ₃₀ , C ₁₆ H ₃₄ , C ₁₉ H ₄₀ -C ₂₉ H ₆₀ , C ₃₂ H ₆₆ -C ₃₅ H ₇₂)	Fluka Chemika, Buchs, Schweiz	Aceton (C ₃ H ₆ O)	Merck, Darmstadt, Deutschland
<i>n</i> -Alkane (C ₁₃ H ₂₈ , C ₁₅ H ₃₂ , C ₁₇ H ₃₆)	Merck, Darmstadt, Deutschland	Destilliertes Wasser	Institutsinterne Wasserleitung
<i>n</i> -Alkan (C ₃₀ H ₆₂)	Aldrich Chemical Company	Kupfer Drehspäne 99+%	Acros organics, New Jersey, USA
Chloroform (CHCl ₃)	Merck, Darmstadt, Deutschland	Dichlormethan (CH ₂ Cl ₂)	Merck, Darmstadt, Deutschland
<i>n</i> -Hexan (C ₆ H ₁₄)	Merck, Darmstadt, Deutschland	Essigsäureethylacetat	Merck, Darmstadt, Deutschland
Schweflige Säure 6% (SO ₂ in H ₂ O)	Roth, Carl GmbH, Karlsruhe, Dt.	Methanol (CH ₄ O)	Merck, Darmstadt, Deutschland
Seesand	Merck, Darmstadt, Deutschland		
Silikagel 60 (Korngröße: 0,040-0,063 mm)	Merck, Darmstadt, Deutschland		

Tabelle 4: C-,N-Gehalt und $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ Werte der Standards Ali-j3 und Caf-j3

	Acetanilid (Ali-j3)	Coffein (Caf-j3)
N-Gehalt [%]	10,36	28,84
C-Gehalt [%]	71,09	49,44
$\delta^{15}\text{N}$ [‰ vs. atm]	-1,51	-15,46
$\delta^{13}\text{C}$ [‰ vs. V-PDB]	-29,81	-40,18

atm = atmosphärischer Stickstoff; V-PDB = Vienna Pee Dee Belemnite

Tabelle 5: Verwendete Arbeitsmaterialien und Messsysteme

Bestandteil	Bezeichnung, Eigenschaft, Firma
GC-FID	
Gaschromatograph (GC)	„TRACE GC 2000“, CE Instruments, Thermo Quest, Italia S.p.A., Rodano, Italien
Autosampler	„GC PAL“, CTC Analytics AG, Zwingen, Schweiz
Autosampler-Spritze mit Adapter,	10 µl Spritze, 0,1-10µl Injektionsvolumen; Nadel: 43 mm

Einspritzkolben- (Plunger) halter Liner	Länge; WICOM – Vials & More®, Heppenheim, Deutschland „ Split-Liner “ gepackt mit IP-deaktivierter Glaswolle, 2 mm ID x 2,75 mm OD x 120 mm Länge, für Thermo GCs, Restek, USA
Inlet Liner Packing Tool	Restek, USA
Analytische Säule	„ Agilent DB-1MS “, 30 m Länge x 0,25 mm ID; 0,25 µm Filmdicke; Temperaturlimit: -60-340°C; Agilent Technologies, J&W Scientific, Santa Clara, USA
Septum	Thermogreen LB-2, 12,5 mm; Supelco, Bellefonte, USA
<u>GC/MS-IRMS</u>	
Autosampler	„ A200S “, CTC Analytics, Schweiz
GC	„ HP 5890 Series II GC “, Agilent Technologies, Böblingen, Dt.)
Analytische Säule	„ BP1 “, 60 m Länge x 0,32 mm ID; 0,50 µm Filmdicke; SGE GmbH, Darmstadt, Dt.)
IRMS	„ Delta^{Plus} XL “, Thermo Fischer Scientific, Bremen
GCQ	Thermo Fischer Scientific, Bremen
Combustion Interface III	
<u>EA-IRMS</u>	
TC-Platte	Greiner bio-one, cellstar® 96 Well, steriles U-shape mit LID, Single Pack; Frickenhausen, Dt.
Kapseln für $\delta^{13}\text{C}$ (säurebeständig)	0,04 ml, Sn 99,9 %, \varnothing 3,5 mm, l=5,5 mm IVA Analystechnik e.K., Meerbusch, Dt.
Kapseln für $\delta^{15}\text{N}$	0,15 ml, Sn 97,5 %, \varnothing 3,5 mm, l=9 mm IVA Analystechnik e.K., Meerbusch, Dt.
Wägebapier	Fisherbrand, 45 g/m ² , 100x100 mm, Fisher Scientific, Schwerte, Dt.
EA	NA 1100 CN-EA, CE Instruments, Mailand, Italien
IRMS	Delta C, Finnigan MAT, Bremen

4.2. Methoden

Der 11m lange Sedimentkern „NC 08/01“ mit den Koordinaten 30°44,245`N; 90°47,420`E wurde aus einer Tiefe von 93 m im südöstlichen Teil des Nam Co gezogen. Nachdem der Gesamtkern in 1m Segmente unterteilt wurde, durchlaufen die 5cm-Proben mehrere Behandlungsschritte (Abbildung 8). Vor jeglicher Analyse wird das feuchte Sediment getrocknet und als Ausgangsmaterial separat verwendet. Für die Ermittlung der Konzentrationen von *n*-Alkanen und ihrer δD -Werte muss die organische Fraktion mittels ASE aus dem Sediment extrahiert werden. Anschließend wird der elementare Schwefel aus dem ASE-Extrakt entfernt, um dieses auf eine analytische Säule geben zu können. Dort wird mit Hilfe von Silikagel und Hexan die aliphatische Fraktion der *n*-Alkane eluiert. Für die qualitative und quantitative Ermittlung der *n*-Alkane wird das GC-FID System verwendet.

Nachdem die Konzentration ausreichend erhöht wurde, können auch die δD -Werte im GC-IRMS System bestimmt werden.

Die Ermittlung der $\delta^{13}C$ und $\delta^{15}N$ -Werte erfordert einen separaten Behandlungsweg ausgehend vom getrockneten Sediment. Mit Hilfe von schwefliger Säure wird der noch im Sediment enthaltene anorganische Kohlenstoff entfernt, bevor eine Bestimmung des Gesamten organischen Kohlenstoffs anhand des EA-IRMS Systems vollzogen werden kann.

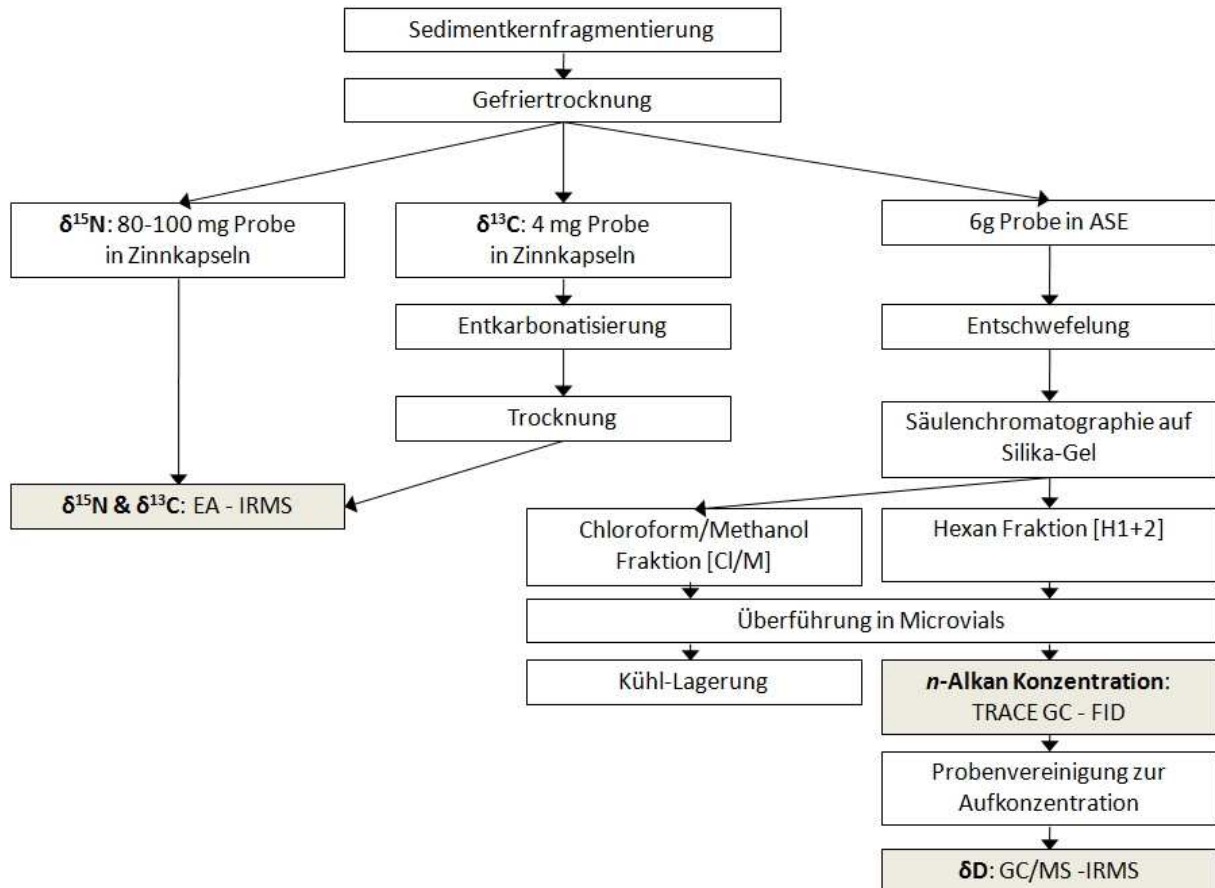


Abbildung 8: Schematischer Ablauf der Probenvorbereitung und Messmethoden

4.2.1. Sedimentproben-Vorbereitung

4.2.1.1. Sedimentkernfragmentierung, Gefriertrocknung

Die zuvor im Kühlraum bei +4 °C gelagerten Kernsegmente (Abbildung 9) wurden für die Analyse in 5 cm Proben fragmentiert. Das feuchte Sediment wurde zusammen mit destilliertem Wasser in 500 ml Rundkolben gegeben und durch schwenken dieser bei -40 °C in einem Methanolbad der „RK 20 KS LAUDA“-Apparatur (Firma) eingefroren. Nach der

vollständigen Gefrierung der Probe wird diese an eine „Christ Gamma 1-20“-Vakuum Pumpe (Firma) angeschlossen. Dabei wird das Sediment bei ca. 0,160 mbar entwässert und getrocknet, indem das gefrorene Wasser durch Sublimation direkt von den festen in den gasförmigen Zustand übergeht und an Kondensationsröhren aufgefangen wird.

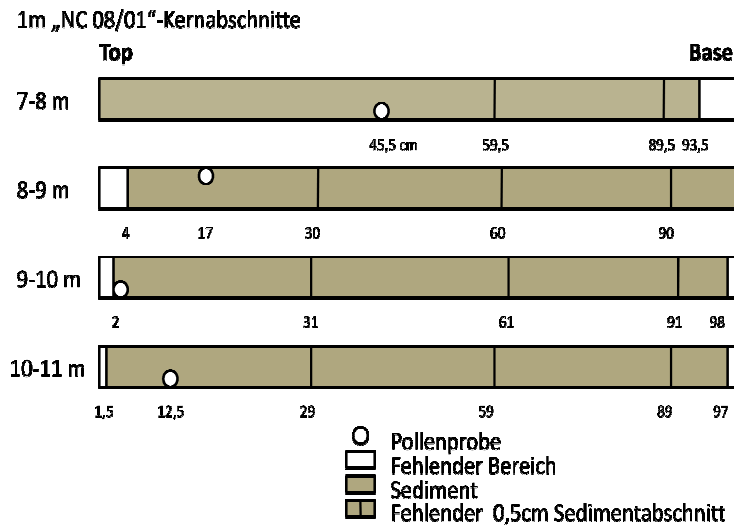


Abbildung 9: Aufteilung des NC 08/01 Sedimentkerns in 4x1 m Segmente

4.2.1.2. Extraktion mittels ASE

Um die sich in den Sedimentproben befindlichen organischen Komponenten, wie *n*-Alkane, von der anorganischen festen Fraktion zu trennen, werden ca. 6 g jeder Probe mit der beschleunigten Lösemittlextraktion (ASE = Accelerated Solvent Extraction) bei 100 °C und 2000 psi (=138 bar), sowie mit flüssigen Lösungsmitteln (Dichlormethan und Methanol) behandelt.

Dafür wird der ASE-200 (Accelerated Solvent Extractor) (Dionex Corp., Sunnydale, USA) verwendet (Abbildung 10). Die Sedimentproben werden dafür in spezielle 33 ml Extraktionszellen, in denen ein Glasfaser-Mikrofilter im Durchmesser 19,1 mm (Whatman, Dionex Corp.) zuvor eingelegt wurde, mit Hilfe einer Mettler Toledo Waage eingewogen. Die Extraktionszelle wird in das Zellkarussell geladen, um das später gewonnene Extrakt in 60 ml Probengläschen (Vials) entlassen zu können. Im ersten Schritt der Methode wird die Zelle in den Ofen transportiert. Der Ofen wird innerhalb 1 min auf die Betriebstemperatur von 100 °C geheizt (Tabelle 6). Eine Pumpe fördert nun die flüssigen Lösungsmittel Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 9:1 in die Extraktionszelle (Abbildung 11/A). Nachdem die Zelle vollständig gefüllt ist, wird so lange gefördert bis ca. 1 ml Lösungsmittel

im Probengläschen mittels optischen Sensoren detektiert wird. Dann schließt das statische Ventil und der Soll-Druck von 2000 psi stellt sich ein. In der anschließenden 5 minütigen Aufheizphase wird die Extraktionszelle auf ihre Extraktionstemperatur von 100 °C hochgeheizt. Die hohe Temperatur und der enorme Druck bewirken, dass die Lösungsmittel unter dem Siedepunkt gehalten werden und somit besser extrahiert werden können. In der folgenden 15 minütigen statischen Extraktionsphase werden Druck und Temperatur in der Zelle konstant gehalten. Anschließend gelangt bei geöffnetem statischem Ventil das Extrakt in die Probengläschen, indem 40 % des Zellvolumens an frischem Lösungsmittel durch die Zelle gefördert werden. Dieser Zyklus wird 1-mal wiederholt. Das verbliebene Lösungsmittel wird 100 sek mit Stickstoff aus der Zelle und den Leitungen in das Probengläschen gespült. Nach der Extraktion wird die Extraktionszelle aus dem Ofen befördert und kann durch Zerlegung und Methode 8 gereinigt werden (Abbildung 11/B).

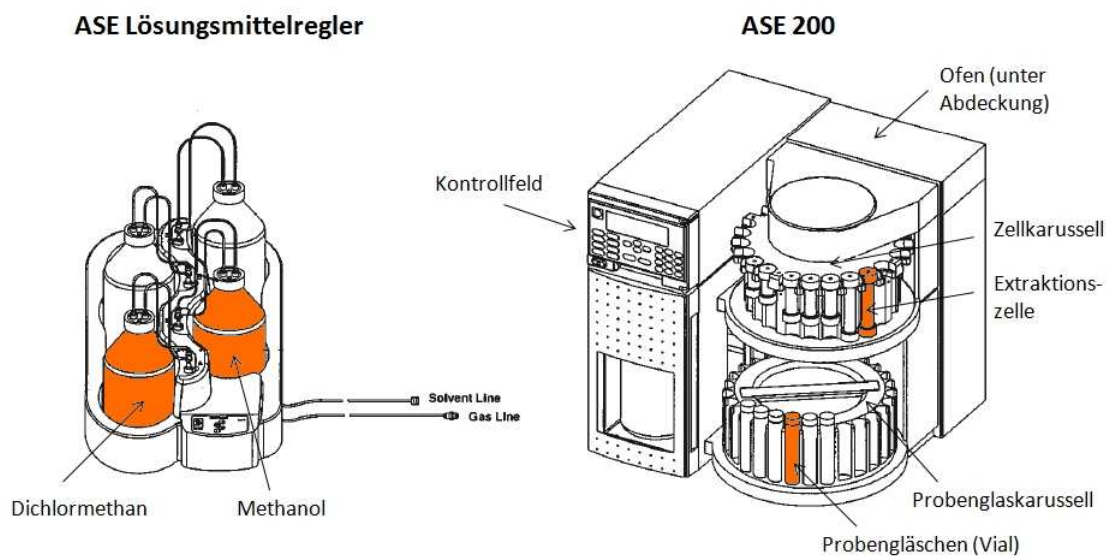


Abbildung 10: Aufbau der ASE 200 mit Lösungsmittelregler nach (Dionex 1999)

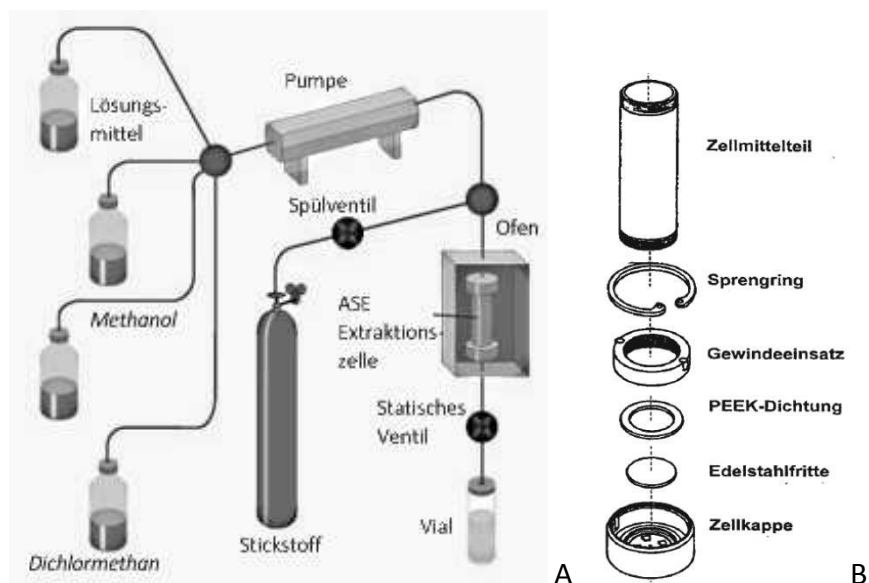


Abbildung 11: A: Schematischer Aufbau der ASE nach (Dionex.com); B: Aufbau einer Extraktionszelle nach (Dionex 1998)

Tabelle 6: Parameter der ASE Methoden

Parameter	Methode 16	Methode 8
Vorheizen des Ofens [min]	1	0
Heizen der Zelle [min]	5	7
Statische Phase [min]	15	3
Zellvolumen (Flush) [Vol %]	80 (je Zyklus 40)	80
N ₂ -Spülung (Purge) [sek]	100	20
Zyklenanzahl	2	2
Druck [psi]	2000	2000
Temperatur [°C]	100	140
Lösungsmittel im Anteil [%]	Dichlormethan 90 Methanol 10	Dichlormethan 90 Methanol 10

4.2.1.3. Entschwefelung

Die Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe muss vor der gaschromatographischen Untersuchung vom elementaren Schwefel befreit werden, da dieser zu einer Verstärkung des chromatographischen Untergrundes führen kann. Durch Hinzugabe von aktivierten Kupferspänen wird die Entschwefelung durch die Redoxreaktion mit Schwefel zu Kupfersulfid hervorgerufen.

Aus den Kupferspänen werden Kugeln geformt, die mit verdünnter Salzsäure kurz aktiviert werden. Um die aktivierten Kupferspäne in die Rohextrakte geben zu können, müssen diese vorher mit destilliertem Wasser, Aceton und *n*-Hexan gespült werden. Verfärben sich die Späne nach Zugabe in das Extrakt schwarz, hat eine Redoxreaktion zu Kupfersulfid

stattgefunden und es müssen weitere Kupferspäne hinzugegeben werden bis keine Reaktion mehr beobachtbar ist. Erst dann können diese aus dem Rohextrakt entfernt werden. Die Kupferspäne und die verwendete Pinzette werden mit *n*-Hexan gespült, um alle *n*-Alkane in das Extrakt zurückzuführen.

4.2.1.4. Säulenchromatographie

Für die Nam Co Sedimentproben ist ein weiterer Aufreinigungsschritt notwendig. Die dafür benutzte Säulenchromatographie kann mit Hilfe des Silikagels als stationäre Phase und verschiedenen Lösungsmitteln als mobile Phase die ASE-Extrakte nach der Polarität der Extraktinhaltsstoffe auftrennen. Für die Extraktion der einzelnen organischen Fraktionen werden *n*-Hexan, Chloroform und Methanol in bestimmter Menge als Lösungsmittel eingesetzt. Damit die stationäre Phase nicht aus der Säule läuft, werden die Glassäulen (20 cm hoch, Durchmesser 2,5 cm; QVF Labortechnik GmbH, Ilmenau, Deutschland) am Boden mit 2 Glasfaserfilter im Durchmesser 25 mm (Whatman - Dionex Corp.) versehen (Abbildung 12). Das vorher für 1 h bei 230 °C im Trockenschrank aktivierte Silikagel, das die Extrakte nach ihrer Polarität adsorbiert, wird mit *n*-Hexan angeschlämmt und bis in einer Höhe von 5 cm in die Säule gefüllt. Durch leichtes Klopfen werden die sich im Kieselgelschlamm befindlichen Luftblasen heraus getrieben. Darüber wird der ebenfalls aktivierte Seesand in einer ca. 0,5 cm Schicht aufgetragen. Die Ränder der Säule werden mit *n*-Hexan gespült, um Silikagel- und Sandrückstand zu entfernen. Ist die Säule bis zur Hälfte mit *n*-Hexan gefüllt, kann dieses konditioniert werden. Die folgenden Schritte der Elution mit den Lösungsmitteln laufen in gleicher Weise ab: Die Fraktion der aliphatischen/alizyklischen Kohlenwasserstoffe [H₁+H₂], wozu auch die *n*-Alkane zählen, wird mit Hilfe von 80 bzw. 60 ml *n*-Hexan gewonnen. Liegt der Lösungsmittelspiegel in der Säule nach der Elution 1 cm über der Sandoberkante wird das nächst polare Elutionsmittel aufgetragen. Für die Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe [Cl] werden 60 ml Chloroform und für die NSO-Fraktion (stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindungen) [Me] 60 ml Methanol auf die Säule gegeben. Die so erhaltenen drei Fraktionen werden in Spitzkolben aufgefangen und unter konstantem Stickstoffstrom eingeeengt. Anschließend werden die Fraktionen mit 200 µl des jeweiligen Lösungsmittels in 1,5 ml Microvials (VWR international, 32 x 11,6 mm) überführt. Die [H₁]

und [H₂] Fraktionen werden für die Analyse der *n*-Alkane im TRACE GC weiter verwendet. Die [Cl] und [Me] Fraktionen werden bis zum weiteren Gebrauch im Gefrierschrank gelagert.

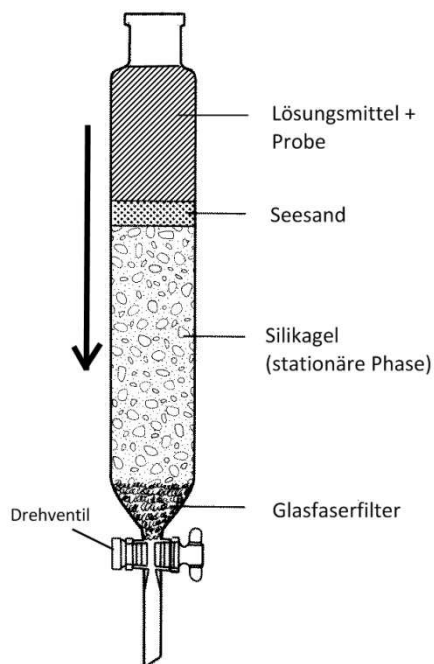


Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Säule nach (chemie.fb2.fh-frankfurt.de)

Zwischen den einzelnen Behandlungsschritten (ASE-Entschwefelung-Säulenchromatographie-GC) müssen die Extrakte in ihrem Volumen eingeengt werden. Dies kann entweder unter N₂-Zufuhr im Abzug oder im „RapidVap N₂/48 Evaporator“ (Labconco Corp., Missouri, USA) durch Bewegung (Vortex-Motion) in Verbindung mit Stickstoffeinleitung geschehen, bis nur noch ein Bruchteil des ursprünglichen Volumens im Vial vorliegt (gefrietrocknung.de).

4.2.2. *n*-Alkan Quantifizierung (GC-FID)

4.2.2.1. TRACE GC Funktionsprinzip

Der TRACE GC 2000 (CE Instruments, Thermo Quest, Italia S.p.A., Rodano, Italien) wird zur qualitativen und quantitativen Analyse der *n*-Alkane mittels chromatographischer Auftrennung verwendet (Abbildung 13). Dafür wird 1 µl der Probe mit Hilfe eines Autosamplers (GC PAL, CTC Analytics AG, Zwingen, Schweiz) in einen temperaturprogrammierbaren Injektor (PTV = *Programmed Temperature Vaporizing*) eingespritzt und im Liner (Split-Liner, gepackt mit IP-deaktivierter Glaswolle, 2 mm ID x 2,75 mm OD x 120 mm Länge, für Thermo GCs, Restek, USA) verdampft. In der daran angeschlossenen analytischen Säule (Agilent DB-1MS, 30 m Länge x 0,25 mm ID; 0,25 µm Filmdicke; Temperaturlimit: -60-340°C; Agilent Technologies, J&W Scientific, USA), eingebaut in einem Ofen, findet die chromatographische Auftrennung der gasförmigen Analyten statt, wobei diese durch das Ofen-Temperaturprogramm zeitlich beeinflusst werden kann. Während des gesamten Transportweges dient Helium als inertes Trägergas. Nach der Detektion im Flammenionisationsdetektor können die Peakflächen der Analyten in Abhängigkeit zur Retentionszeit in einem Chromatogramm aufgezeichnet und mittels Vergleich eines externen Standards quantitativ bestimmt werden.

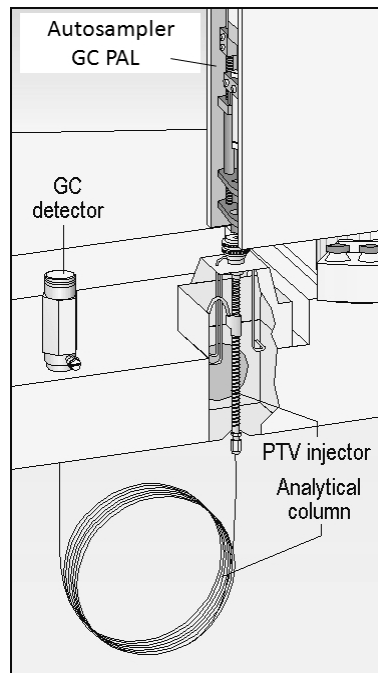


Abbildung 13: Bestandteile eines TRACE GC 2000 nach (Clay)

4.2.2.2. Funktionsprinzip von Trennsäule & Detektor

Nachdem die Analyten den Injektorliner verlassen und sich in der Trennsäule (Agilent DB-1MS, 30 m Länge x 0,25 mm ID; 0,25 µm Filmdicke; Temperaturlimit: -60-340°C; Agilent Technologies, J&W Scientific, USA) befinden, beginnt das chemisch-physikalische Trennverfahren der Chromatographie. Dabei wird die gasförmige Probe mittels inertem Trägergas Helium, der sogenannten mobilen Phase, transportiert. Das Prinzip der späteren Erkennung einzelner Analyten basiert auf den individuellen Interaktionen mit der stationären Phase der Säule. Die Analyten diffundieren in die stationäre Phase oder adsorbieren an ihr. Das Trägergas wandert ungehindert weiter. Die Verweilzeit der Analyten in der Säule nennt man „Retentionszeit“. Diese ist bei den Analyten je nach Wechselwirkung mit der stationären Phase, unterschiedlich lang. Abhängig von den zu untersuchenden Analyten und der Probenkapazität werden Länge, Innendurchmesser und Filmdicke der Säule angepasst.

Das Ende der Säule ist mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) verbunden (Abb. 4). Hier werden die ankommenden Analyten in einer Flamme, die durch Wasserstoff und synthetischer Luft gespeist wird, verbrannt und teilweise ionisiert. Solange nur Wasserstoff verbrannt wird ist der Grundionisationsstrom niedrig, weil keine Ionen sondern nur Radikale entstehen. Gelangen jedoch organische Analyten mit C-H oder C-C Bindungen, wie *n*-Alkane, in die Flamme, werden diese pyrolysiert. Die kohlenstoffhaltigen Radikale oxidieren dann durch Sauerstoff und OH-Radikale aus der Flamme. Die Anregungsenergie führt zur Ionisation der Oxidationsprodukte, wobei keine permanenten Gase, sondern nur Stoffe mit mindestens einer C-H bzw. C-C Bindung angezeigt werden. Die positiven Ionen werden an der negativen Düse und die Elektronen an der Sammelelektrode eingefangen, so dass ein Signalstrom entsteht. Dieser wird durch einen Verstärker in eine Spannung umgewandelt und an einen Schreiber weitergeleitet. Das so erhaltene Chromatogramm zeigt die Retentionszeiten, Peakflächen sowie die Response in MilliVolt an.

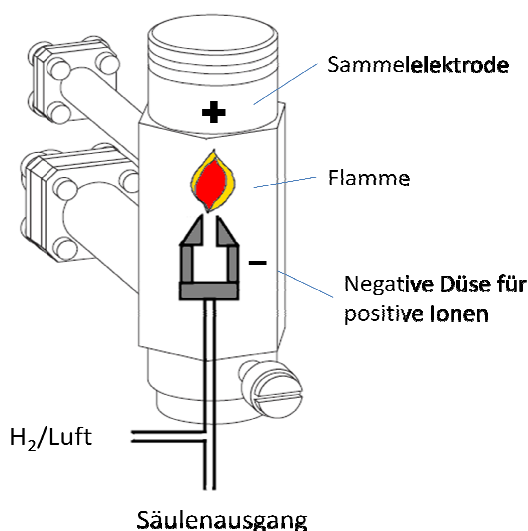


Abbildung 14: Flammenionisationsdetektor (FID) nach (Thermo Quest)

Durch die Mehrfachmessung einer externen *n*-Alkan Standard Mischung bestehend aus C₁₀-C₃₄ in verschiedenen Konzentrationen (5, 25, 50, 100 und 200 ng/μl) können die gemittelten Peakflächen in Abhängigkeit der bekannten Konzentrationen als Kalibrationsgerade dargestellt werden (Abbildung 15). Später können mittels der Kalibrationsfunktion gemessene Peakflächen zur Ermittlung der realen Konzentration durch Exploration genutzt werden. Alle Proben wurden in einer Dreifachmessung statistisch ausgewertet.

Die Konzentration in ng/g Trockengewicht berechnet sich aus den exploriertem Gehalt anhand der 1 μl Injektion aus einer in 200 μl Hexan aufgenommenen Probe, die durch ihre Einwaage in die ASE-Zelle dividiert wird (Formel 1).

Formel 1: Alkan-Konzentration [ng/g TG] = (A*200 μl) / B

A= Alkankonzentration [ng/μl]; B= Einwaage [g]

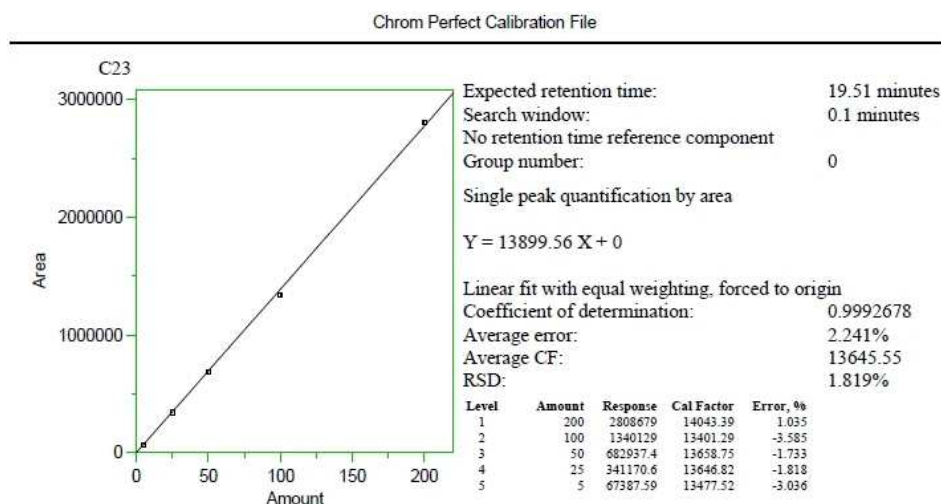


Abbildung 15: Kalibrationsgerade des *n*-Alkans C₂₃ (Software: Chrom Perfect)

4.2.2.3. PTV- & GC-Einstellungen

Einstellungen des Autosamplers „GC PAL“

- Vor der Injektion: 10 µl Spritze 3 mal mit 10 µl *n*-Hexan spülen; 1 mal mit 1 µl Probe spülen
- Probenpräparation: Spritze 5 mal mit Probe im Microvial spülen, Pullup-Verzögerung beträgt 1000 msec; 1 µl Probenmenge + 2 µl Luft mit Füllgeschwindigkeit von 0,5 µl/sek aufziehen
- Injektion: 1 µl Probe + 2 µl Luft mit Injektionsgeschwindigkeit 900 µl/sek injiziert; Haltezeit der Spritze im Injektor 0,1 sek
- Probenhalter konstant bei 10 °C mithilfe des „Huber Minichillers“-Wasserkühlsystems

Einstellungen im PTV Splitless Modus:

- PTV Injektor: Injektionstemperatur 45 °C, Injektionszeit 0,1 min, Split Flow inaktiv (jedoch nach PTV-Phase bei 20 ml/min), kein Split Ratio, Splitless Time 2 min, konstante Septumspülung, keine Evaporationsphase, Transferrate 14,5 °C/sek, Transfertemperatur 300 °C (3 min gehalten), Cleaningsrate 14,5 °C/sek, Cleaningstemperatur 350 °C (3 min gehalten)

Einstellungen weiterer GC-Elemente:

Ofen:

- Temperaturprogramm: Initialtemperatur 90 °C für 1 min gehalten, Ramp-1 Rate 10 °C/min auf 300 °C dann für 9 min gehalten, Ramp-2 Rate 30 °C/min auf 335 °C dann 3 min gehalten
- Laufzeit 35,17 min pro Run

Rechtes Trägergas:

- Konstanter Helium-Strom von 2 ml/min

FID Detektor:

- Basistemperatur 300 °C
- 450 ml/min Synthetische Luft, 40 ml/min Wasserstoff, 45 ml/min N₂-Makeup

4.2.3. δD der *n*-Alkane (GC/MS-IRMS)

Nachdem die quantitative Analyse der *n*-Alkane am TRACE-GC durchgeführt wurde, muss die Konzentration für die Wasserstoffisotopenverhältnisanalyse ($^2\text{H}/^1\text{H}$) im GC-IRMS (Gaschromatograph gekoppelt mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometer) angepasst werden. Nur ab einer bestimmten Konzentration liegt ein optimaler Mess- bzw. Linearitätsbereich des IRMS vor. Da die Konzentrationen der NC 08/01-Proben sehr gering sind und eine Aufkonzentration durch Einengung nicht ausreicht, werden 3-4 benachbarte Kernproben, möglichst mit einer ähnlichen *n*-Alkansignatur, in einem Microvial vereint und die Mischprobe mit 20 μl *n*-Hexan aufgenommen.

1 μl der flüssigen Probe wird mittels Autosampler A200S (CTC Analytics, Schweiz) in den Injektor des GC's (HP 5890 Series II GC, Agilent Technologies, Böblingen, Dt.) eingespeist. Der Injektor läuft isotherm bei 280 °C in einem splitlosen Modus und leitet die Probe in die analytische Säule (BP1; 60 m Länge x 0,32 mm ID; 0,50 μm Filmdicke; SGE GmbH, Darmstadt, Dt.). Der Ofen läuft mit folgendem Temperaturprogramm:

- Initialtemperatur 60 °C für 1 min gehalten, Ramp-1 Rate 10 °C/min auf 300 °C dann für 28,5 min gehalten, Ramp-2 Rate 20 °C/min auf 340 °C dann 3 min gehalten
- Laufzeit 58,5 min pro Lauf

Der Helium-Säulenfluss beträgt konstante 2 ml/min.

Innerhalb des Ofens und nach der analytischen Säule befindet sich ein X-Stück (VALCO) zur Aufspaltung des Gasstroms. Dabei gelangen ca. 5 % des Analytengasstroms zum GCQ Massenspektrometer und die restlichen 95 % zum Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS) (Abbildung 16).

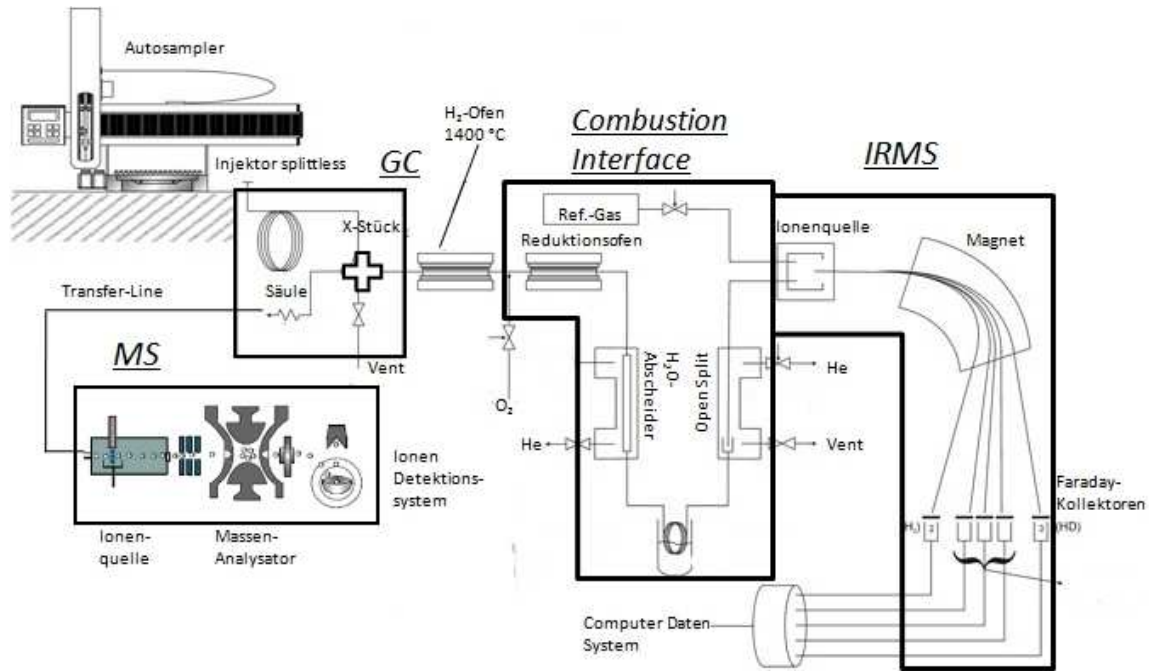


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines GC/MS-IRMS nach (www.bris.ac.uk)

4.2.3.1. GCQ-MS

Die Verbindung zum GCQ-MS (Thermo Fischer Scientific, Bremen, Dt.) erfolgt über eine beheizte „Transfer-Line“ (37,6 cm Länge, 25 mm \varnothing). Die daran angeschlossene Ionen-Quelle (Modus: Elektronenionisation) generiert einen Elektronenstrahl mit einer Potentialdifferenz von 70 eV mittels Filament, der die Analyten in Ionen umwandelt. Die Ionenquellenlinsen haben ein negatives Potential, so dass nur positive Ionen vom Ionenvolumen getrennt und in den Massenanalysator, auch Ionenfalle genannt, geleitet werden. Durch die Detektion des kompletten Spektrums (full scan) kann eine Identifizierung der Analyten durch Vergleich mit Massenspektren-Bibliotheken bzw. Standardspektren ermöglicht werden (Hübschmann 1996) (Abbildung 17).

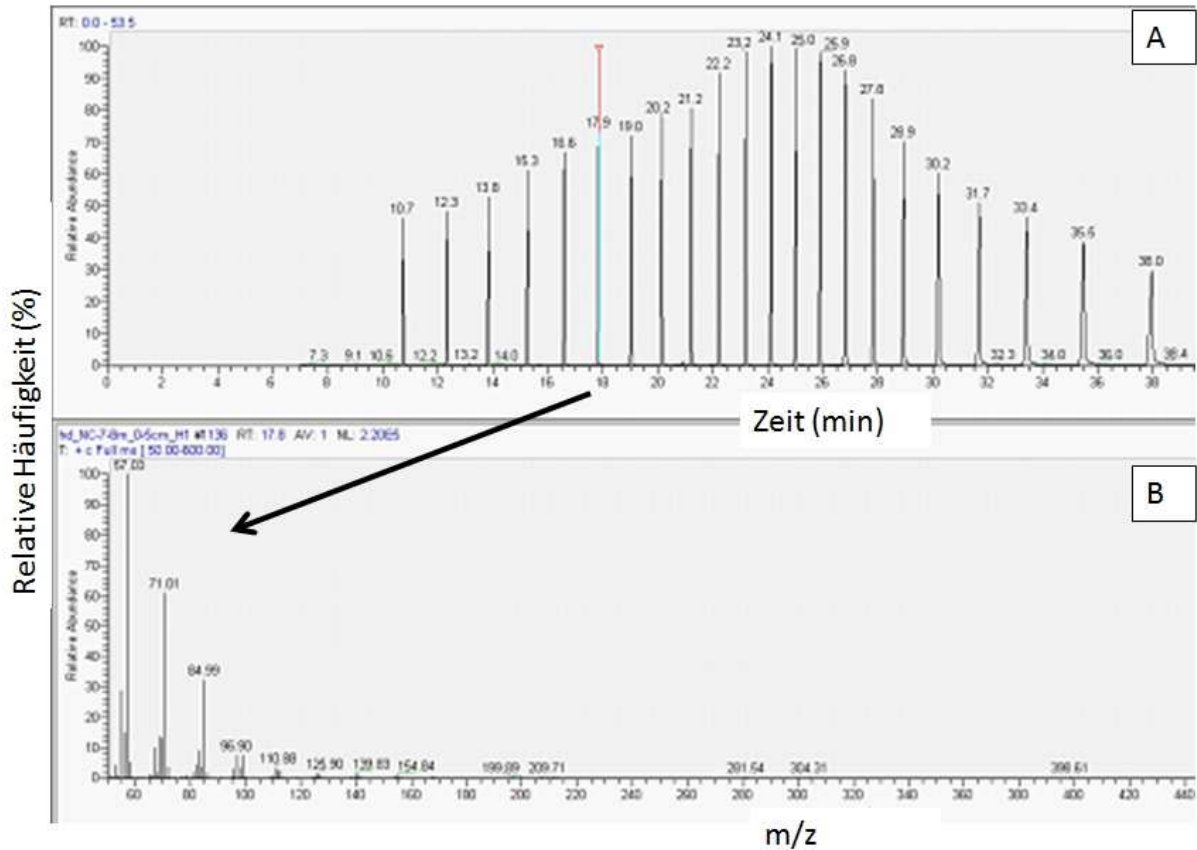


Abbildung 17: A: Massenspektrum einer n-Alkanstandardmischung, B: Fragmente eines Massenpeaks

4.2.3.2. Combustion Interface

Die am X-Stück selektierten Analyten des Gasstroms werden im Oxidationsreaktor bei 1400°C in ihre Einzelatome aufgespalten. Dabei wird der Kohlenstoff an einem Keramikröhrchen abgeschieden. Der Wasserstoff kann als H₂ weiter im System verbleiben, so dass später die Wasserstoffisotopenverhältnisse von Deuterium (HD = m/z 3) und ¹H (= m/z 2) gemessen werden können. Damit keine Wassermoleküle in das IRMS gelangen, ist ein Wasserabscheider (NAFION, Permapure, Toms River, NJ; 0,6 mm ID; 0,8 mm OD; 20 cm Länge) innerhalb des Combustion Interfaces III eingebaut (GCQ, 1995). Dieser lässt durch eine selektive permeable Membran nur Wassermoleküle diffundieren und entfernt diese mittels Helium aus dem System. Der Wasserstoff verbleibt im NAFION-Tube und gelangt zum Open Split. Indem der Open Split geschlossen ist, besteht eine Verbindung vom Combustion Interface zum IRMS. Soll das Referenzgas mit einem Vordruck von 1 bar im IRMS gemessen werden, schaltet das Referenzgas-Inlet eine Verbindung zum IRMS.

4.2.3.3. IRMS

Das Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Delta Plus XL, Thermo Fischer Scientific, Bremen, Dt.) besteht aus einer Ionenquelle, in dem die Wasserstoffmoleküle durch einen Elektronenstrahl in Ionen umgewandelt werden. Diese werden unter Vakuum in einem Magnetfeld beschleunigt und in Abhängigkeit ihrer Masse zur Ladung unterschiedlich abgelenkt. Die Wasserstoffspezies $^2\text{H}(\text{D})$ und ^1H werden in den Faraday-Kollektoren (Cup 1 und 8) entsprechend ihrer Masse/Ladungsverhältnisse $m/z = 3$ bzw. $m/z = 2$ aufgefangen, detektiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Nach der Integration der Peakflächen und Berechnung der Verhältnisse, können δD Werte durch Vergleich der D/H Verhältnisse der Proben mit Referenz Peaks von bekannten isotopischen Häufigkeiten bestimmt werden (Formel 2). Als internationaler Standard gilt V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

Formel 2: $\delta\text{D} [\text{‰}] = [(R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}) / R_{\text{Standard}}] * 1000$

$R = ^2\text{H} / ^1\text{H}$

Aufgrund der sehr geringen Konzentrationen der *n*-Alkane in den NC 08/01 Proben, ist die Auswertung der δD -Messergebnisse mit einem hohen Fehler behaftet. Um zu überprüfen in welchem Konzentrationsbereich das IRMS noch linear arbeitet, wurde eine *n*-Alkan Standardmischung (C₁₀₋₃₄) in verschiedenen Konzentrationen (200, 150, 100, 50, 25 und 5 ng/μl) jeweils 4-mal gemessen (Abbildung 18-A). Als Resultat können δD -Werte aus Alkanen mit einer Konzentration < 50 ng/μl nicht ohne Korrektur verwendet werden. Demnach wurde anhand der Peakflächen des 50 ng/μl Standards der Grenzwert für die Probenpeaks festgelegt und dementsprechend selektiert. Ein Vergleich der gemittelten δD -Werte der Standards 200, 150, 100 und 50 ng/μl mit den empirischen sogenannten „real values“, zeigte einen systematischen Versatz (Abbildung 18-B), der auch durch eine lineare Regression mit $R^2=0,9$ bestätigt werden kann (Abbildung 18-C). Somit können die selektierten Werte anhand der Differenz zu den real values korrigiert werden (Formel 3).

Formel 3: $\delta\text{D}_{\text{korr}} [\text{‰}] = (\delta\text{D}_{\text{real value}} - \delta\text{D}_{\text{Mittel 200-50}}) + \delta\text{D}$

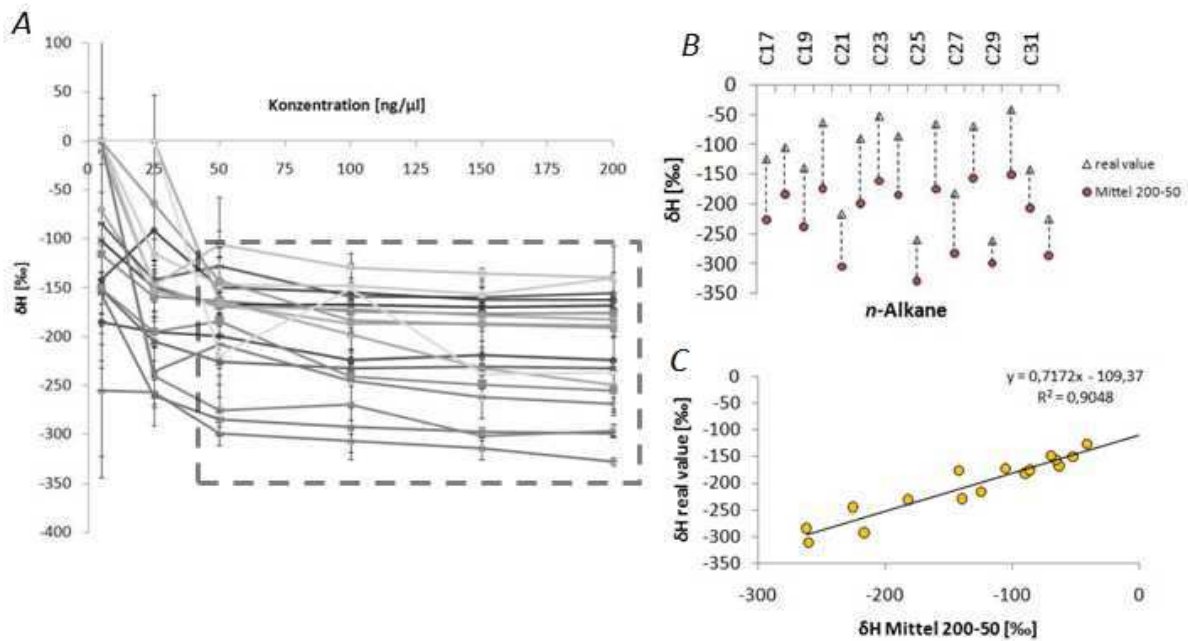


Abbildung 18: δD Korrektur für gering konzentrierte Proben

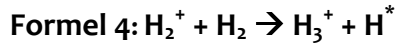
An jedem Messtag wurde vor der eigentlichen Probenanalyse das System auf Lecks mittels Argonanalyse auf $m/z=40$ Basis geprüft. Zusätzlich wurde der Wassergehalt im System mit cup 5 auf der Basis $m/z= 18$ geprüft. Um optimale Einstellungen für die Ionenquelle bzw. Fokussierungslinsen und Ablenkung zu erhalten, wird ein Feintuning vorgenommen, das mittels „Tune Scan“ optisch verfolgt werden kann (Delta^{plus} XL Manual, 2000). Die Überprüfung der Stabilität des Systems erfolgt anhand mehrfach Messungen des Referenzgases bei konstantem 1 bar.

4.2.3.3.1. H_3 -Faktor

Bei der Verwendung von Wasserstoff (H_2) als Referenzgas kommt es zu einer unerwünschten Begleiterscheinung innerhalb der Ionenquelle, die in der Entstehung von H_3^+ -ionen resultiert (Formel 4).

H_3^+ wird im IRMS mit Deuterium (HD^+) verwechselt, da es ebenfalls ein $m/z=3$ Signal aufweist und im gleichen Kollektor aufgefangen wird. Bei einer geringen natürlichen Häufigkeit von D in Umweltproben führt dies zu einer Verfälschung des Signal um bis zu 30 % (Sessions, Burgoyne und Hayes 2001b). Eine Korrektur ist demnach notwendig. Da das Referenzgas die einzige Quelle der H_3^+ Ionen ist und die Menge des Referenzgases vom Vordruck abhängt, kann eine Messreihe mit steigendem Vordruck von 0,3 bis 1,5 bar

eine Regressionsgerade erzeugen, mit der sich der „H₃-Faktor (K)“ ermitteln lässt (Formel 5) (Sessions, Burgoyne und Hayes 2001a).



Formel 5: $[H_3^+] \propto [H_2^+][H_2] = K[H_2]^2$

K=H₃-Faktor

4.2.4. δ¹³C, δ¹⁵N, C/N des Sediments (EA-IRMS)

4.2.4.1. Probenvorbereitung

Für die Bestimmung der δ¹³C_{org} bzw. δ¹⁵N Werte wird in Abhängigkeit des Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehaltes im Sediment die Einwaage der Probe auf der Basis empirischer Werte ermittelt. Da der totale Kohlenstoffgehalt (TC) und der totale Stickstoffgehalt (TN) im zu untersuchenden Sediment 2-3 % bzw. 0,08 % beträgt (AG Mäusbacher, FSU Jena), werden für die δ¹³C_{org} Bestimmung ca. 4 mg je Sedimentprobe in säurebeständige Zinnkapseln (v=0,04 ml, Sn=99,9 %, Ø=3,5 mm, l=5,5 mm; IVA Analystechnik e.K., Meerbusch, Dt.) eingewogen. Die Sedimentproben werden vor der Analyse mit jeweils 120 µl schwefliger Säure versehen, so dass der anorganische Kohlenstoff in Form von Karbonat durch Ausgasung von CO₂ entfernt wird und der Totale Organische Kohlenstoff (TOC) verbleibt. Anschließend werden die entkarbonatisierten Proben im Trockenschrank bei 70°C getrocknet, versiegelt und im EA-IRMS gemessen.

Für die δ¹⁵N-Bestimmung werden ca. 80-100 mg je Sedimentprobe in säureunbeständige Zinnkapseln (v=0,15 ml, Sn=97,5 %, Ø=3,5 mm, l=9 mm; IVA Analystechnik e.K., Meerbusch, Dt.) eingewogen und versiegelt.

Für jede Messsequenz werden in eine 96 well TC-Platte (steriles U-shape mit LID, Single Pack; Greiner bio-one cellstar®) Proben, Standards und Blanks einsortiert. Die Einwaage der Standards Acetanilid (Ali-j3)- und Coffein (Caf-j3) richtet sich nach dem Gehalt[%] von Kohlenstoff (C) bzw. Stickstoff (N) (Tabelle 7). Zur Korrektur werden sogenannte Blanks, leere Zinnkapseln, als Blindwert der Kapsel innerhalb einer Sequenz gemessen (Formel 8).

Tabelle 7: Einwaage der Standards Ali-j3 und Caf-j3 für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$

	C [2-3%]	N [0,08%]
Acetanilid (Ali-j3)	0,06-0,08 mg	0,9-1,1 mg
Coffein (Caf-j3)	0,09-0,11 mg	0,3-0,4 mg
Probe	4 mg	80-100

4.2.4.2. EA-IRMS

Für die Messung von $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ Isotopenverhältnissen aus komplexen festen Proben wird eine Kombination aus Elementar-Analyser (EA) und Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS) genutzt (Brooks et al. 2003) (Abbildung 19). Die Kohlenstoff- sowie die Stickstoffproben werden in unterschiedlichen Sequenzen gemessen, wobei diese sich nur in der Einstellung des Massenspektrometers unterscheiden. In dieser Arbeit wurde eine separate Analyse der ^{13}C und ^{15}N Werte durchgeführt, da die Entkarbonatisierung nicht für die ^{15}N -Analyse wünschenswert ist. Bei der konventionellen simultanen C-N Analyse, kann stattdessen die isotopische Zusammensetzung anhand einer einzigen Probe gemessen werden.

Die in Zinnkapseln eingeschlossenen Proben werden für die $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ Bestimmung in den Autosampler (AS 128, CE Instruments) der EA-Einheit (NA 1100 CN-EA, CE Instruments, Mailand, Italien) gepackt. Nachfolgend werden die Proben in einem Oxidationsofen bei $1020\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zufuhr von reinem Sauerstoff verbrannt, wobei Kohlenstoff zu CO_2 und Stickstoff zu N_2 oxidiert werden. Im nachfolgenden Reduktionsofen wird der überschüssige Sauerstoff bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ reduziert. Später werden die im Oxidationsofen entstandenen Produktgase bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ auf einer analytischen Säule zeitlich aufgetrennt, um dann durch den ConFlo III Interface geleitet zu werden. Dieser regelt die Menge des Proben- und Referenzgases, bevor die Isotopenverhältnisse im IRMS (Delta C, mit Delta^{plus} Ionen Quelle, Finnigan MAT, Bremen, Dt.) online bestimmt werden können (Werner, 1999). Die CO_2 - bzw. N_2 -Moleküle werden in der Ionenquelle mittels Elektronenstrahl ionisiert. Eine Potentialdifferenz beschleunigt die positiven Ionen in den gekrümmten Sektor, der sich in einem Magnetfeld befindet. Die Flugbahn der Ionen im Magnetfeld ist eine Funktion ihrer Molmasse und Energie. Somit werden die Kohlenstoffspezies ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C im CO_2 in drei separate Ionenstrahlen auf der Basis ihrer Molmassen 44, 45 und 46 g/mol in den jeweilig dazugehörigen Faraday Kollektor (Cup) aufgefangen. Für die $\delta^{15}\text{N}$ -Bestimmung werden die Kollektoren konfiguriert, um die

Stickstoffspezies ^{14}N und ^{15}N im N_2 mit den Molmassen 28 und 29 g/mol aufzufangen. Die Neutralisierung, der in den Kollektoren gefangenen Ionen resultiert in elektrischen Strömen, welche verstärkt und zur Berechnung des Massenverhältnisses 45/44 bzw. 29/28 benutzt werden (Coleman, 1991). Die δ -Werte wurden mit den Internationalen Referenzgasen „IAEA-N1“ auf der N-air Skala für Stickstoff und mit „NBS 22“ auf der VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) Skala für Kohlenstoff kalibriert.

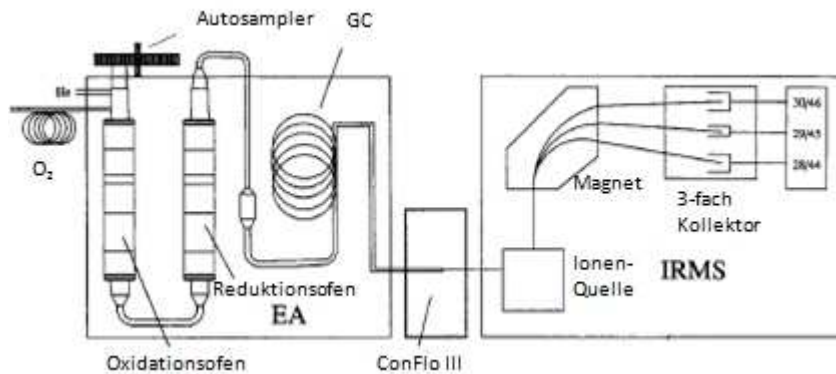


Abbildung 19: Schematischer Aufbau einer EA-IRMS nach (Werner, Bruch und Brand 1999)
Jede Probe wurde zweimal gemessen.

Die δ -Werte ergeben sich dann aus Formel 6 bzw. Formel 8 (hier am Beispiel von ^{13}C):

$$\text{Formel 6: } \delta^{13}\text{C}_{\text{Total}} (\text{‰}) = \left[\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right] * 1000$$

R = Verhältnis Molmasse 45/44 der Probe bzw. des Standards

$$\text{Formel 7: } R_{\text{Probe}} = {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C} = \left[\frac{\delta^{13}\text{C}}{1000} + 1 \right] * R_{\text{PDB}}$$

$$R_{\text{PDB}} = 0,0112372$$

$$\text{Formel 8: } \delta^{13}\text{C}_{\text{Probe (korrigiert)}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}} * A_{\text{Total}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Blank}} * A_{\text{Blank}}) / A_{\text{Probe}}$$

A = Fläche des m/z (Masse/Ladungsverhältnis) 44 Peaks

4.2.4.3. Fehlerbetrachtung bei Entkarbonatisierung

Bei der Verwendung der schwefligen Säure ist darauf zu achten, eine bereits geöffnete Flasche nicht zu lange zu benutzen. Mit zunehmendem Alter lässt die Wirksamkeit der Säure deutlich nach, indem nicht mehr der komplette anorganische Kohlenstoff, der im Karbonat gebunden ist, entfernt wird. Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte werden verfälscht, indem das ^{13}C Isotop des Karbonats die δ -Werte erhöht.

Eine am 15.2.2010 geöffnete Flasche wurde für die Entkarbonatisierung Anfang Mai und Mitte Juni 2010 verwendet. Die Zeitdifferenz beträgt demnach für die erste

Probenbehandlung 3 Monate und für die Zweite 4 Monate. Für die letzte Probenbehandlung Mitte Februar 2011 wurde eine am 28.9.2010 geöffnete Flasche benutzt. Hier beträgt die Zeit seit der Öffnung 5 Monate. Anhand der Messwerte in Abhängigkeit der Zeitdifferenz wird ersichtlich, dass die Wirksamkeit der schwefligen Säure deutlich schlechter wird, je länger die Öffnung der Flasche zurückliegt (Abbildung 20).

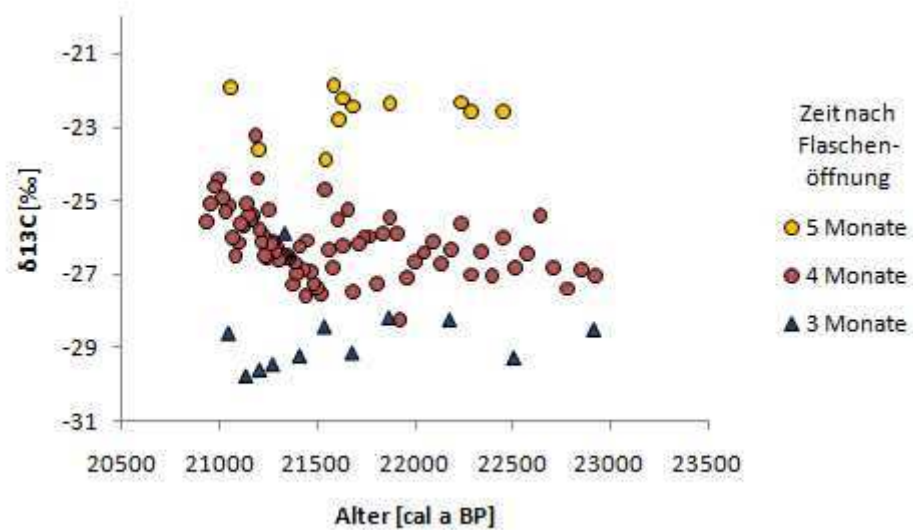


Abbildung 20: Einfluss der Zeit auf die Wirksamkeit von schwefliger Säure bei der Entkarbonatisierung

4.3. Methodenoptimierung

4.3.1. Vorteile des PTV Injektors

Durch die Einstellung verschiedener Injektionsmodi wie „PTV Solvent Split“, „PTV Split“, „PTV Splitless“ und „PTV Large Volume“ –Modus als auch CT Split- und CT Splitless Modus im Injektor können unterschiedlichste Proben optimal analysiert werden. Im Vergleich zum traditionellen Injektionsverfahren mit einer konstanten Initial Temperatur (CT-Modus =constant temperature) kann beim PTV-Injektor ein Heiz- und Kühlungssystem genutzt werden, wodurch die Injektionstemperatur und Heizrate variiert werden kann. Durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder Kohlendioxid können bis zu -50°C erreicht werden (Abbildung 21). Durch diese Optionen können unerwünschte Nebeneffekte, wie sie in der traditionellen „Heißen Injektion“ auftreten, verhindert werden. Wird die flüssige Probe bei einer niedrigen Temperatur injiziert, findet keine Diskriminierung der leicht flüchtigen Komponenten im Liner statt. Die Spritzennadel erfährt bei der Injizierung keine

signifikante Erwärmung, da die Initial Temperatur des Injektors so eingestellt ist, dass es zu keiner selektiven Probenverdampfung in der Nadel kommt. Somit verhindert die kalte Injektion eine Diskriminierung der Substanzen unterschiedlicher Siedepunkte sowie die Destillation in einer heißen Nadel. Die Temperaturprogrammierung des Injektors ermöglicht eine sehr schnelle Aufheizung der Probe, so dass die Probenkomponenten in Abhängigkeit ihrer unterschiedlichen Siedepunkte nacheinander verdampfen und in die Kapillarsäule gelangen. Durch diese gestaffelte Verdampfung wird eine explosionsartige Dampfvolkenbildung verhindert, die zum Überlauf führen würde.

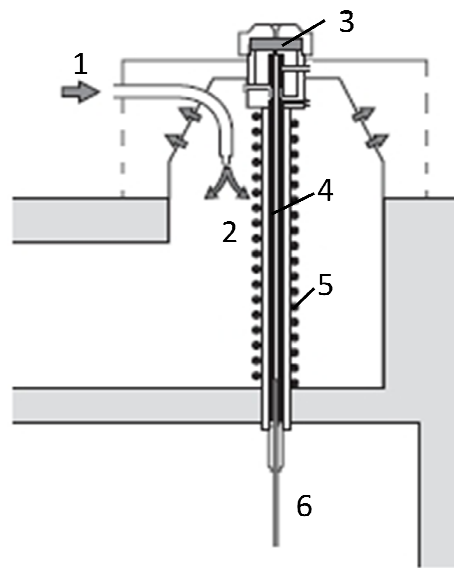


Abbildung 21: Aufbau eines PTV-Injektors nach (TRACE GC Operating Manual)

1: flüssiger CO₂ Zustrom 2: Expansion des CO₂ bewirkt Kühlung 3: Septum 4: Liner 5: Heizelement 6: Kapillarsäuleneingang

Die Auswirkung einer Temperaturabsenkung im Injektor um 25 °C mittels CO₂-Kühlung ist besonders bei den kurzkettigen *n*-Alkanen sichtbar (Abbildung 22). Bei der Messung von 10 *n*-Alkanen eines 100 ng/μl Standards im PTV Solvent Split Modus ist für die kurzkettigen *n*-Alkane C₁₁ bis C₁₄ eine deutliche Erhöhung der Peakflächen bei der Temperaturabsenkung von 45 °C auf 20 °C festgestellt worden. Die *n*-Alkane C₁₁ und C₁₂ zeigen bei 20 °C eine Peakflächenzunahme um das 4- bzw. 5,25-fache gegenüber einer Initialtemperatur von 45 °C. Mit zunehmender Kettenlänge verringert sich jedoch die Peakflächenzunahme bei 20 °C, so dass C₁₃ 1,1-fach, C₁₄ 0,2-fach und C₁₅ nur noch 0,03-fach über der Injektionsvariante mit 45 °C liegen. Ab C₁₇ lässt sich keine Verbesserung der Wiederfindung mehr feststellen. Eine Änderung des Split Flusses bei 45 °C zeigt, dass bei 50 ml/min die Wiederfindung geringfügig höher ist als bei 250 ml/min Helium.

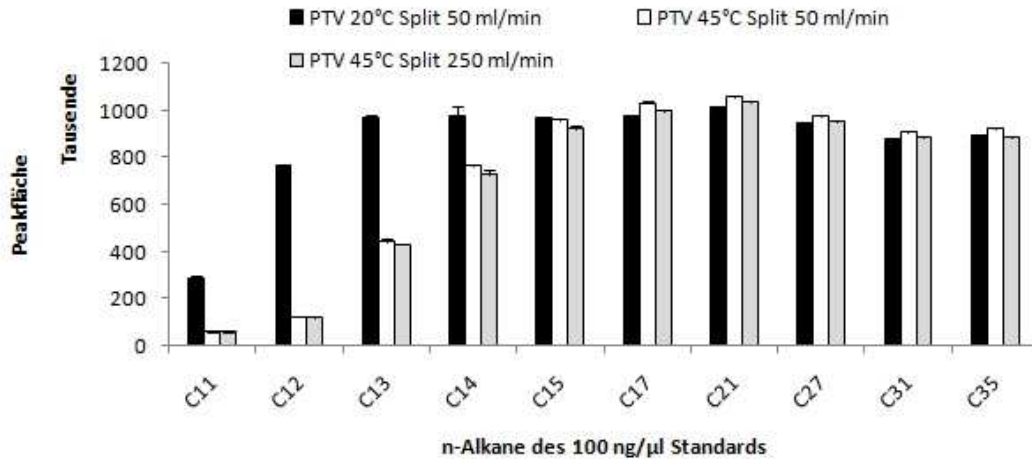


Abbildung 22: Auswirkung der Injektortemperatur auf die Detektion der kurzkettenigen n-Alkane

Der Glas-Liner stellt das Herzstück eines PTV Injektors dar, in dem die Probe aufgeheizt und verdampft wird. Für nachfolgende Injektionen wird der Injektor durch ein wirkungsvolles Gebläse auf die Injektionstemperatur herunter gekühlt. Für die spezielle Anwendung besitzt der PTV Injektor Eigenschaften, die vom konventionellen Injektor abweichen. Das Volumen des Liners als Verdampfungskammer muss aufgrund der schnellen Aufheizrate gering sein. Auch der Innendurchmesser (I.D.) des Liners muss gering sein, damit es zu einer schnellen Aufheizung der Probe kommen kann (Grob, 1988). Damit eine Tropfenbildung der anfangs flüssigen Probe bei kalter Injektion verhindert werden kann, wird Glaswolle mittels Packing Tool im Abstand von 55 mm zur oberen Öffnung als Packungsmaterial im Liner eingesetzt.

4.3.2. PTV Splitlose Injektion

Der splitlose Injektionsmodus wird vor allem bei sehr niedrig konzentrierten Verbindungen angewendet, die sich zum Beispiel in komplexen und verschmutzten Proben befinden. Durch die Totalaufgabe kann eine hohe Probenmenge auf die Säule gegeben werden. Dabei bleibt während der Injektion und des Transfers zur Säule das Split Ventil geschlossen (=Splitless Time), so dass Analyten mit einem Siedepunkt knapp über dem des Lösungsmittels genauso wie Hochsieder qualitativ detektiert werden können. Die PTV Initialtemperatur liegt nahe dem Lösemittelsiedepunkt. Nach der Injektionsphase muss die gesamte injizierte Proben- und Lösemittelmenge durch die Säule verdampfen. Nachdem die Probenübertragung abgeschlossen ist, wird das Split Ventil wieder geöffnet, damit die Verdampfungskammer von übriggebliebenen Komponenten ausgeblasen werden kann.

Bei dem direkten Vergleich der unterschiedlichen Injektionsmodi wird deutlich, dass der PTV Splitless Modus mit Abstand die beste Wiederfindung ermöglicht (Abbildung 23). Dabei spielt die Injektionstemperatur eine entscheidende Rolle (4.3.1). Stellt man die, durch das Kühlergebläse kleinstmöglich erreichbare, Temperatur von 45 °C ein, liegen die Peak-flächen im Mittel 19 % über den nächstbesten Ausbeuten im PTV Splitless Modus bei 300 ° für die kurzkettigen *n*-Alkane C10 bis C17 und im Mittel 32 % über dem Solvent Split Modus für die mittel- und langkettigen *n*-Alkane C21 bis C35. Dabei wird ersichtlich, dass die Peak-flächen des Splitless Modus` bei 45 °C in keinem Alkanbereich im Vergleich zu den Modi PTV Splittless 300 °C und PTV Solvent Split abfallen. Zwar liegt im PTV Split und CT Split Modus ein gleichbleibender Messbereich vor, der aber quantitativ nicht ausreichend ist.

Demzufolge wurden auch die Nam Co „NC 08/01“ Proben mit dem PTV Splitless Modus bei 45 °C gemessen, um die bestmögliche Wiederfindung der *n*-Alkane zu gewährleisten. Außerdem wurde auf den Einsatz der Flüssig-CO₂ Kühlung verzichtet, da die bisherige Montierung der Gaszufuhrleitungen dem hohen Druck nicht ausreichend standgehalten hätte.

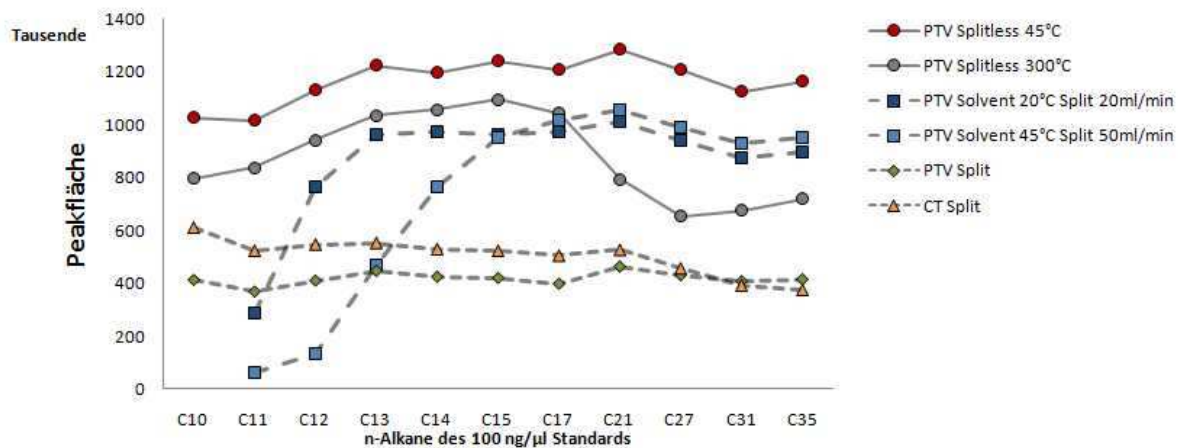


Abbildung 23: Vergleich verschiedener Injektionsmodi (PTV Splitless, PTV Solvent Split, PTV Split und CT Split) für 11 *n*-Alkane eines 100 ng/µl Standards

Tabelle 8: Einstellungen des Injektors in verschiedenen Modi

Eigenschaften Rechtes Inlet\ Modus	PTV Splitless	PTV Solvent Split	PTV Split	CT Split
Injektionstemp.[°C]	45 /300	20/45	45	300
Split Flow [ml/min]	20 (aus)	20/50	20	20
Split Ratio	-	-	-	10
Splitless Zeit [min]	2	2	2	-
Injektionszeit [min]	0,1	0,1	0,1	-
Transferrate [°C/min]	14,5	14,5	14,5	-
Transferzeit [min]	3	3	3	-
Cleaningrate [°C/min]	14,5	14,5	14,5	-
Cleaningtemp.[°C]	350	350	350	-
Cleaningzeit [min]	3	3	3	-

5. Ergebnisse

5.1. Altersmodell & Sedimentationsrate des NC 08/01

Das Altersmodell für den NC 08/01 Sedimentkern wurde auf Basis der ^{14}C AMS Radiocarbon Datierung (Beta Analytics, Florida, USA) erstellt. Aus $n=28$ Proben unterschiedlicher Tiefen konnte eine polynomische Regressionsfunktion sechsten Grades für den Gesamtkern berechnet werden, die eine Altersbestimmung der Kerntiefen ermöglicht (Abbildung 24A). Der in dieser Arbeit untersuchte mit 20933-22928 Jahren BP (BP-Before Present =vor Heute) älteste bzw. mit 658-1036 cm tiefste Kernabschnitt liegt, mit durchschnittlichen 0,24 cm/a, in der Phase der höchsten Sedimentationsrate (Abbildung 24B). Das Maximum mit 0,51 cm/a liegt zwischen 21244 und 21276 Jahren BP. Ab dem Jahr 19500 BP bleibt das Minimum von 0,03 cm/a für 17400 Jahre erhalten. In den Phasen von 2100-1000 und 500-0 Jahre BP erreicht die Sedimentationsrate von 0,05 cm/a weitere Höhepunkte, die von einer 500 Jahre anhaltenden Tiefphase mit 0,03 cm/a unterbrochen sind.

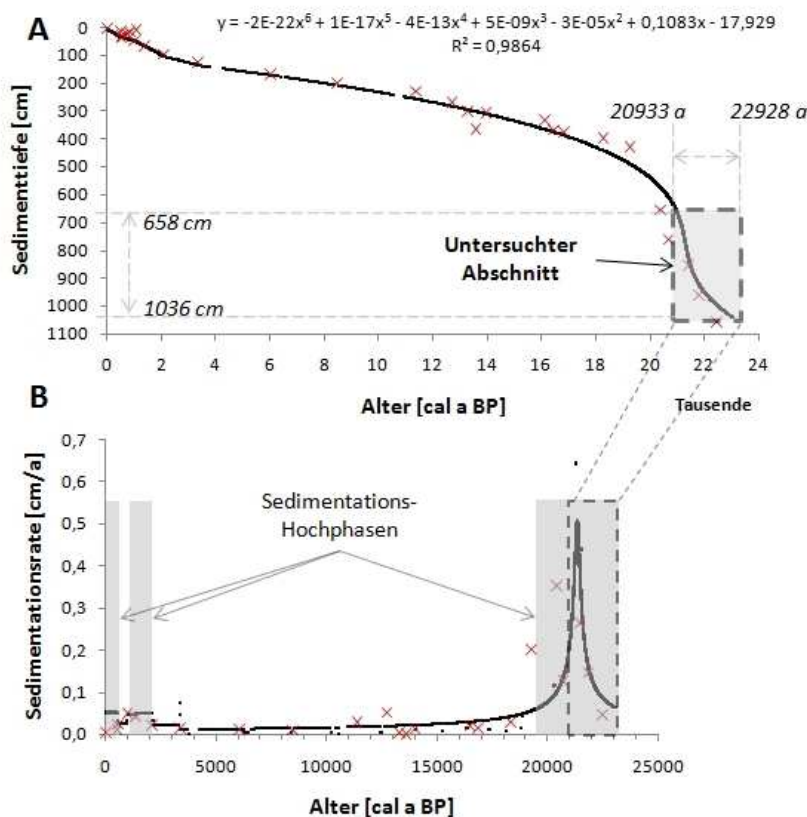


Abbildung 24: Polynomische Darstellung des NC 08/01 Altersmodells und Sedimentationsrate
X= gemessene Werte

5.2. Quantitative Analyse der *n*-Alkane (GC-FID)

Die quantitative Analyse von 78 „NC 08/01“-Proben mittels TRACE-GC ergab für 76 Proben folgende Konzentrationen der *n*-Alkane gemittelt über den gesamten Kernabschnitt (Abbildung 25). Für die Proben 21098 und 21964 a BP konnten keine *n*-Alkan Ergebnisse ermittelt werden. Die relativ hohen Standardabweichungen ($\pm 7,2$ bis ± 45 ng/g Trockengewicht (TG)) resultieren aus den unterschiedlichen Alkankonzentrationen, die im Laufe des Kerns stark variieren. Betrachtet wurden nur die *n*-Alkane mit der Kohlenstoffanzahl C15 bis C34. Die kurzkettigen *n*-Alkane C10 bis C14 konnten auf Grund der geringen Konzentrationen im TRACE GC nicht detektiert werden. Die dominierenden *n*-Alkane sind C23 ($108,6 \pm 43,2$ ng/g TG), C25 ($86,4 \pm 41$ ng/g TG), C18 ($77,4 \pm 42,1$ ng/g TG) und C31 ($68,1 \pm 45$ ng/g TG). Bei den mittel- und langkettigen *n*-Alkanen C23 bis C34 treten diese *n*-Alkane mit ungeradzahigen Kettenlängen mit durchschnittlichen $68,6 \pm 26$ ng/g TG in höheren Konzentrationen gegenüber den geradzahigen *n*-Alkanen mit $26,4 \pm 16,3$ ng/g TG auf. Diese Dominanz der ungeradzahigen *n*-Alkane lässt sich für die kurz- und mittelkettigen *n*-Alkane C16 bis C22, bis auf C18, mit 51 ± 10 ng/g TG nicht nachweisen. Mit $4,6 \pm 7,2$ ng/g TG ist C15 das *n*-Alkan mit der geringsten Konzentration.

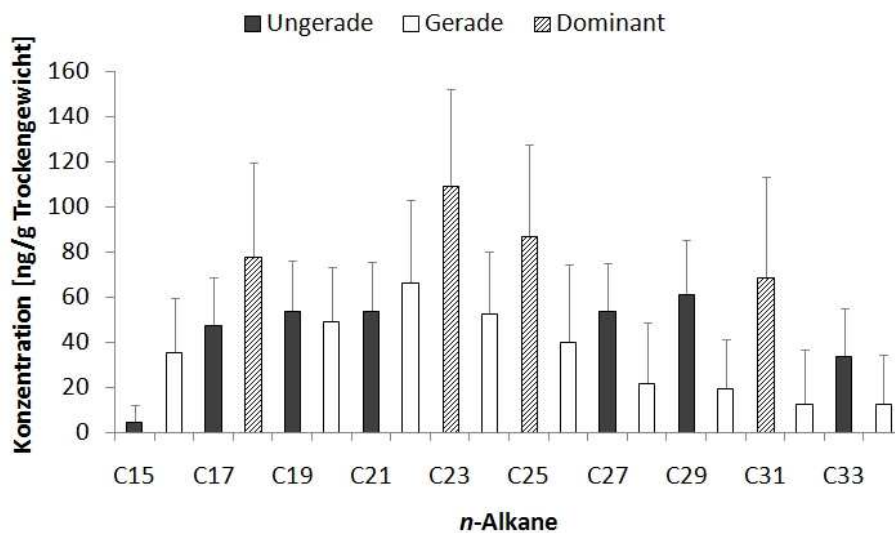


Abbildung 25: Mittlere Konzentration der *n*-Alkane im Kernabschnitt 7-11 m [ng/g Trockengewicht]

Die ungeradzahigen *n*-Alkane lassen sich in 3 Gruppen je nach aquatischen oder terrestrischen Ursprung einteilen (Abbildung 26). Die mit einem mittleren Anteil von $20,8 \pm 4,3$ % am Gesamtalkangehalt ($n=20$) dominierende Gruppe stammt aus den Wasserpflanzen und wird durch die *n*-Alkane, C23 ($11,7 \pm 2,2$ %) und C25 ($9,1 \pm 2,6$ %)

repräsentiert. Die zweitgrößte Gruppe wird mit einem Anteil von $20 \pm 6,3\%$ den Landpflanzen zugeordnet. Sie besteht aus C27 ($5,8 \pm 1,5\%$), C29 ($6,6 \pm 1,8\%$) und C31 ($7,5 \pm 5\%$). Die *n*-Alkane C17 ($5 \pm 1,5\%$), C19 ($5,8 \pm 1,5\%$) und C21 ($5,8 \pm 1,2\%$) sind den Algen und photosynthetischen Bakterien zugeordnet. Sie stellen mit $16,7 \pm 3,8\%$ des Gesamtalkangehaltes im Kernabschnitt die kleinste Alkan-Gruppe dar. Obwohl der Ursprung des *n*-Alkans C18 noch nicht bekannt ist, besitzt es mit $7,8 \pm 2,4\%$ eine relativ große Bedeutung für die Alkanverteilung.

Die Wasserpflanzen zeigen über den gesamten Kernabschnitt eine signifikante Pearson Korrelation von $r^2=0,84$ ($p<0,01$, $n=76$) mit den Algen, jedoch nur eine geringe Korrelation von $r^2=0,58$ ($p<0,01$, $n=76$) mit den Landpflanzen. Eine noch geringere Korrelation besteht zwischen Algen und Landpflanzen mit $r^2=0,43$ ($p<0,01$, $n=76$). Jedoch kann bei Betrachtung des Abschnitts < 21522 a eine Korrelation von $r^2=0,99$ ($p<0,01$) zwischen Algen und Wasserpflanzen festgestellt werden.

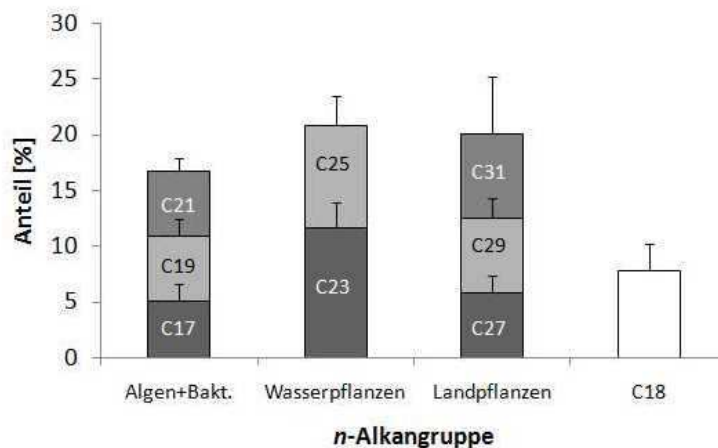


Abbildung 26: Anteil der organismusspezifischen *n*-Alkane am Gesamtalkangehalt [%]

Die Darstellung der drei *n*-Alkangruppen in Abhängigkeit zum Alter der Proben zeigt nur im jüngeren Zeitabschnitt zwischen 20933 und 21226 a BP eine deutliche Dominanz der aquatischen *n*-Alkane C23/25 (Abbildung 27). Im Mittel liegt die Summe ihrer Konzentrationen bei 200 ± 77 ng/g TG, erreicht aber bei 21198 a BP mit 431 ng/g TG ihr Maximum und bei 21428 a BP mit 63 ng/g TG ihr Minimum. Diese terrestrischen Alkane C27/29/31 erreichen eine durchschnittliche Konzentration von nur 188 ng/g TG. Zeigen jedoch ebenfalls bei 21428 a BP mit 47 ng/g TG ihr Minimum und bei 21246 a BP das Maximum von 357 ng/g TG. Die aus Algen stammenden kurzkettigen *n*-Alkane C17/19/21, mit 159 ng/g TG im Mittel, unterliegen ähnlichen Schwankungen. So fällt ihr Minimum von nur 29 ng/g TG auf das Jahr 21361 BP und das Maximum in den Bereich der allgemeinen

Aufkonzentration bei 21209 a BP mit 307 ng/g TG. Die Summe aller definierten Alkangruppen kann als „organismusspezifische *n*-Alkane“ ($n=8$) bezeichnet werden und beschreibt die Biomassenproduktion des Untersuchungsgebietes (Abbildung 28B).

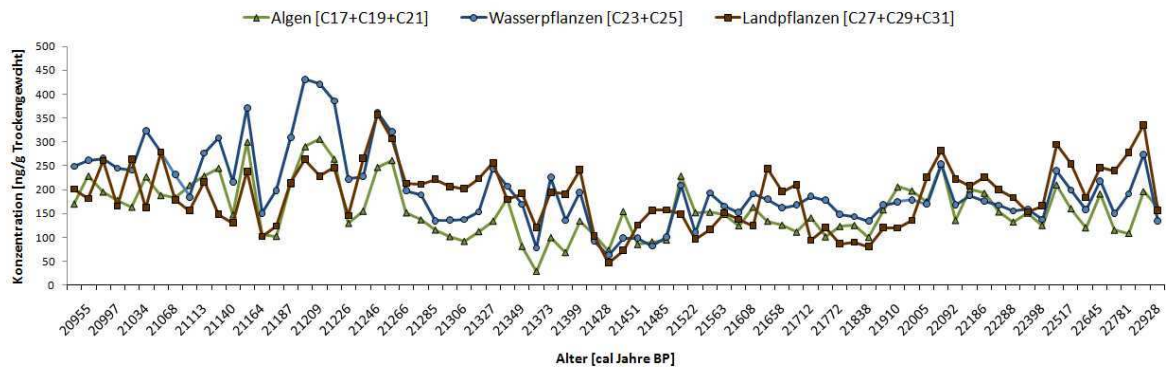


Abbildung 27: Substanzspezifische Alkankonzentration im Kernabschnitt

Im Verlauf des Kernabschnitts ist ein deutlicher Wechsel des Gesamtalkangehaltes (C14-33) von durchschnittlichen 777 ± 233 ng/g TG auf 1285 ± 297 ng/g TG zu verzeichnen (Abbildung 28). Dieser Anstieg erfolgt zwischen 21327 und 21361 a BP mit einer deutlichen Zunahme von 302 auf 1717 ng/g TG. In der bis dahin aufgezeichneten Tiefphase nimmt der Gehalt an Alkanen mit der Gleichung $y = -9,339x + 991,62$ stetig ab und erreicht bei 302 ng/g TG das Minimum. Nur 140 Jahre nach dem Anstiegsereignis erreicht die Phase der erhöhten *n*-Alkanproduktion bei 21198 a BP ihren Höhepunkt von 1752,5 ng/g TG. Zeitgleich tritt ebenfalls das Maximum der aquatischen *n*-Alkane C23/25 auf, um danach stetig abzunehmen.

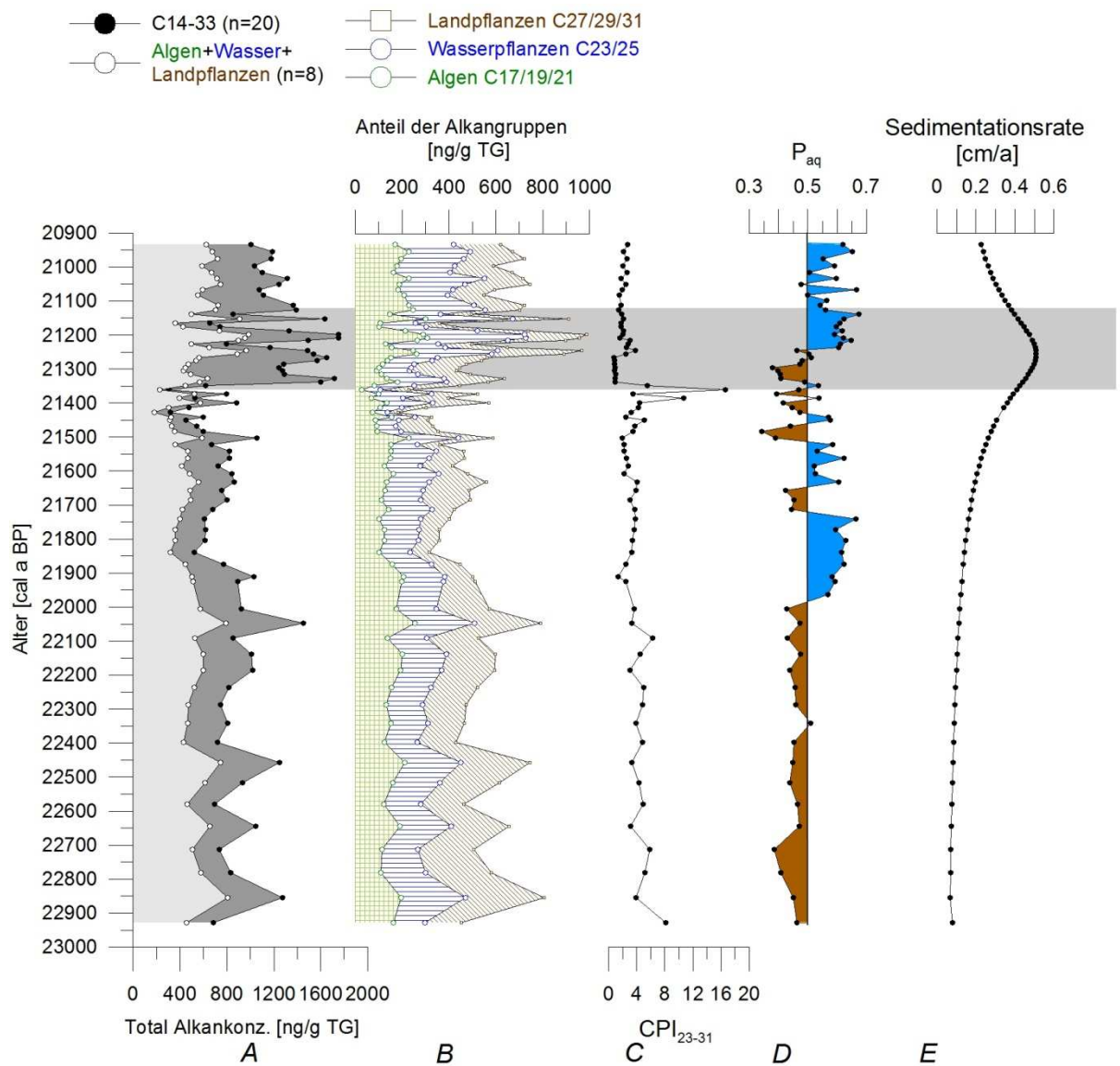


Abbildung 28: Alkanverteilung, Alkanproxies und Sedimentationsrate im Kernabschnitt

A: Gesamtalkankonzentration im Kernabschnitt, B: organismusspezifische Alkangruppen, C: Carbon Preference Index (CPI), D: Proxy für Wasserpflanzen gegenüber Landpflanzen (P_{aq}), E: Sedimentationsrate

Für die Charakterisierung der *n*-Alkane bzw. deren Gruppen werden verschiedene Parameter und Proxy eingeführt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Parameter/Proxy für die *n*-Alkaninterpretation

Parameter/Proxy	Berechnung
Gesamtalkengehalt [ng/g TG]	$\Sigma C_{14}-C_{34}$
Algen [ng/g TG]	$C_{17}+C_{19}+C_{21}$
Wasserpflanzen [ng/g TG]	$C_{23}+C_{25}$
Landpflanzen [ng/g TG]	$C_{27}+C_{29}+C_{31}$
Bioproduktivität [ng/g TG]	Algen+Wasser+Landpflanzen
CPI_{23-31}	$0,5 \times ((C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}) / (C_{22}+C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}) + (C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}) / (C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}))$
P_{aq}	$(C_{23}+C_{25}) / (C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31})$
$P2_{aq}$	$(C_{17}+C_{19}+C_{21}) / (C_{17}+C_{19}+C_{21}+C_{27}+C_{29}+C_{31})$

CPI_{23-31} = Carbon Preference Index (Aichner, Herzsuh und Wilkes 2010a); P_{aq} = Proxy für Wasser-/Landpflanzen, verändert nach (Ficken et al. 2000); $P2_{aq}$ = Proxy für Algen/Landpflanzen

Der CPI beschreibt die bevorzugte Kettenlängenart der *n*-Alkane, entweder ungeradzahlig oder geradzahlig (auch Odd-Even Preference genannt). Bei *n*-Alkanen, die durch Pflanzen produziert werden, zeigt der CPI hohe Werte und somit eine bevorzugt ungeradzahlige Verteilung der *n*-Alkane an. Nähert sich der Wert 1 an, liegt keine bevorzugte Kettenlängenart vor (Lin et al. 2008). Der mittlere CPI für den untersuchten Kernabschnitt beträgt $3,26 \pm 2,3$ und schwankt zwischen 0,8 und 16,7 (Abbildung 28C). Innerhalb der Messreihe tritt jedoch nur eine Probe bei 21361 a BP mit einem CPI von 16,7 auf, bei der keine geradzahligen *n*-Alkane im Bereich C₂₃-31 nachgewiesen wurden. Der Minimumwert von 0,8 taucht mehrmals bei 21306 und 21266-21276 auf, bei denen geradzahlige *n*-Alkane deutlich dominanter als deren ungeradzahligen Homologen sind. Ausgenommen dieser Extremwerte liegt ein Trend mit $R^2=0,4$ vor, bei dem der CPI mit $y=-0,044x+4,66$ abnimmt.

Für die Darstellung der relativen Dominanz von terrestrischen und aquatischen *n*-Alkangruppen wurde der P_{aq} bzw. $P2_{aq}$ Proxy berechnet (Abbildung 28D).

Nähert sich der Wert 1 an, ist die Konzentration der mittelkettigen bzw. kurzkettigen *n*-Alkane höher als die der Langkettigen. Der P_{aq} im NC 08/01 liegt bei $0,5 \pm 0,1$ und nimmt im Verlauf mit $y=0,0014x+0,46$, $R^2=0,14$ zu. Im älteren Abschnitt >22005 a BP liegt der Wert im Mittel bei 0,45 und deutet auf mehr terrestrische *n*-Alkane. Anschließend steigt der Mittelwert auf 0,61 bis 21712 a BP, so dass die Dominanz auf Seiten der aquatischen *n*-Alkane liegt. Nach einer Phase im Mittelteil bis 21236 a BP in der allmählich höhere terrestrische Biomarkerkonzentrationen auftauchen (\emptyset 0,48) setzt ein Abschnitt mit erneut

deutlich dominierenden aquatischen Alkanen ein (\emptyset 0,62). Der Verlauf des $P2_{aq}$ verhält sich nahezu identisch.

Tabelle 10: Korrelationskoeffizienten (r^2) der Proxy und Parameter nach Pearson

	TA	Alg	WP	LP	Sed	$\delta^{13}C$	C%	$\delta^{15}N$	N%
Sed	0,45**	0,04	0,3**	0,09	-				
$\delta^{13}C$	0,33**	0,35**	0,5**	0,1	0,3*	-			
C%	0,27*	0,1	0,2	-0,1	0,6**	0,04	-		
$\delta^{15}N$	-0,34**	-0,2*	-0,34**	-0,1	-0,3**	-0,34**	-0,25*	-	
N%	0,08	-0,02	-0,17	-0,01	0,18	-0,1	0,3**	0,2	-

TA=Total Alkan (C14-33); Alg=Algen; WP=Wasserpflanzen; LP=Landpflanzen;
Sed=Sedimentationsrate;

**=Korrelation ist auf dem Niveau 0,01 signifikant (2-seitig); *=Korrelation ist auf dem Niveau 0,05 signifikant (2-seitig)

Unterzieht man die Proben einer hierarchischen Clusteranalyse, erhält man ein Dendrogramm, das anhand der Verteilung der *n*-Alkane in 3 Hauptgruppen aufgeteilt ist (Abbildung 30). Die Gruppe I wird von den ungeradzahigen aquatischen *n*-Alkanen C23 und C25 dominiert. Auch das *n*-Alkan C18 zeigt einen überdurchschnittlichen Anteil. Auf Grund der Tatsache, dass die Verteilung der langkettigen Alkane schwankt, lässt sich diese Gruppe in 2 Untergruppen aufteilen. Die I-a mit einem CPI von $2,7 \pm 0,8$ wird neben den mittelkettigen *n*-Alkanen C23 mit 13,6 % und C25 mit 11,8 % auch von C27 und C29 mit 7,3 bzw. 7,8 % dominiert. Bis auf C30-C34 mit $0,8 \pm 0,5$ % liegen die restlichen Alkane im Bereich $4,6 \pm 2$ %. Mit einem Anteil 8,9 % ragt C18 deutlich innerhalb der kurzkettigen *n*-Alkane hervor. In der Untergruppe I-b bleibt die Dominanz von C18, C23 und C25 mit 11, 11,8 und 10 % bestehen, jedoch nehmen die restlichen ungeraden Alkane nahezu einen gleichen Anteil von $5,5 \pm 0,7$ % an. Die Gruppe II hingegen zeigt durch einen CPI von $0,89 \pm 0,08$, dass es bei $5,4 \pm 1,1$ % zu keiner dominierenden Kettenlängenklasse innerhalb des Bereiches C22-C34 kommt. Die in diesem Index nicht erfassten Alkane C16 bis C22 weisen jedoch einen Trend zu geradzahiger Dominanz auf. Die Alkane C18 mit 7,7 %, C20 mit 6,6 % und C22 mit 8,9 % übertreffen in ihrem Anteil alle anderen kurzkettigen Alkane. Den genau gegensätzlichen Trend zeigt die Gruppe III, bei der es bei den kurzkettigen Alkanen C16-C22 kaum einen Unterschied gibt. Das deutlichste Kriterium dieser Gruppierung ist die Dominanz der ungeradzahigen über kaum vorhandene geradzahige *n*-Alkane im Bereich C23-C34. Die Untergruppe III-a mit einem CPI von $5,2 \pm 3,3$ hat ihre Dominanz auf Seiten der langkettigen ungeraden Alkanen

C29-C33, wohingegen die Untergruppe III-b ihre auf Seiten der mittelkettigen ungeraden Alkane C23-C25 hat und einen $CPI = 3,4 \pm 1,6$ hat.

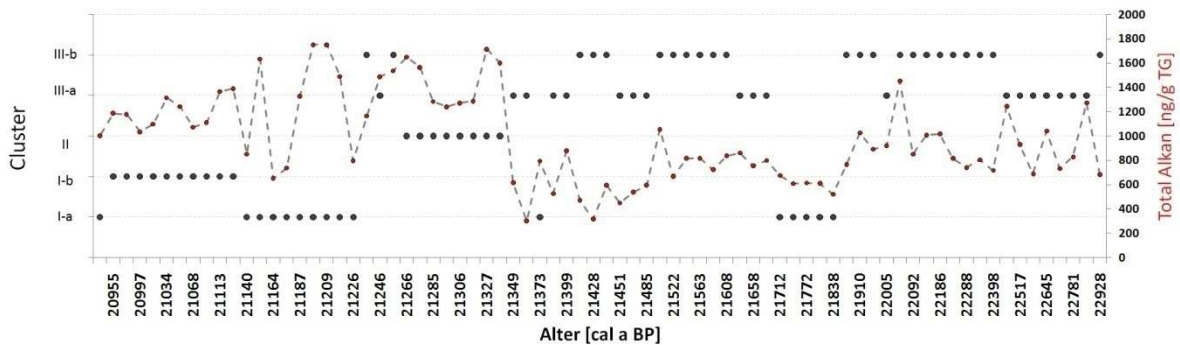


Abbildung 29: Clusterverteilung des relativen Anteils der Alkane im Vergleich zum Gesamtalkanverlauf

Die Darstellung der zeitlichen Verteilung der drei Dendrogrammgruppen bzw. fünf Untergruppen (=Cluster) über den Kernabschnitt lässt eine Korrelation mit der Gesamtalkankonzentration erahnen (Abbildung 29). Vom Beginn der Altersaufzeichnung bis zum Jahre 21349 BP wechseln sich mehr oder weniger Cluster III-a und b ab. Das bedeutet, dass die Dominanz der ungeradzahlig Alkane bestehen bleibt, sich aber der Einfluss der langkettigen terrestrischen Alkane C29 und C31 zeitweise stark verändert. In einem relativ kurzen Zeitfenster von 21712-21838 a BP wird die Cluster III Ära durch I-a unterbrochen. Betrachtet man die Veränderung bis zum Jahre 20955 BP ist ein Trend zu erkennen, der sich von Cluster II bis hin zu I-b vollzieht. Im Bereich von 21266 bis 21338 a BP liegt mit Cluster II keine bevorzugte Kettenlängensklasse vor. Dies ist auch der Bereich, in dem die Alkankonzentration zum ersten Mal sichtbar ansteigt. Auffällig ist die Tatsache, dass diese nur innerhalb eines mit $n=8$ durchgeführten Probenvorbereitungszyklus auftreten. Die Bedingungen ändern sich erst im Jahre 21226 BP mit einem starken Einbruch der Konzentration, wodurch der Anteil des terrestrischen C31 auf sein Minimum von 1 % abfällt. Selbst durch den Anstieg der Gesamtkonzentration bis zum Erreichen des maximalen Wertes bleibt das Cluster bis zum Jahr 21140 BP bestehen. Im Bereich 20955-21126 a BP driftet die Alkanverteilung zum Cluster I-b und zeigt somit nahezu gleiche Anteile der ungeraden Alkane C27 bis C33. Trotzdem liegt die Dominanz in I-a und b immer bei den aquatischen mittelkettigen n-Alkanen C23 und C25.

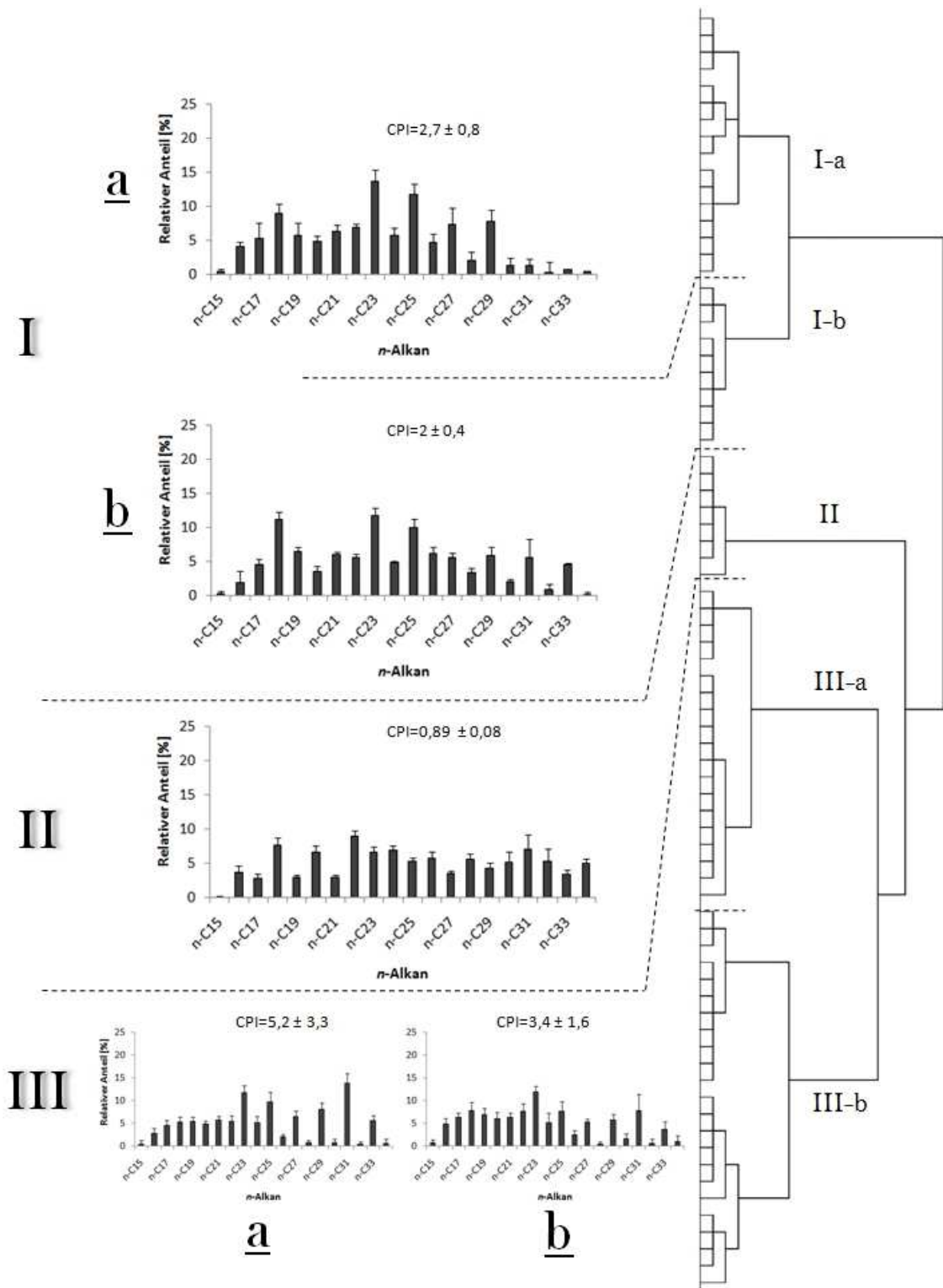


Abbildung 30: Dendrogramm der Sedimentproben, geclustert nach Alkanverteilung
PASW Statistics 18 (Ward's Methode, Squared Euclidean Distance)

5.2.1. Unbekannte Verbindungen

Neben den bekannten *n*-Alkanen wurden auch andere Verbindungen während der Analyse im GC-FID nachgewiesen. Auch zusätzliche Ermittlungen der Massenspektren am GC/MS-IRMS ergab keine eindeutige Bestimmung dieser Verbindungen. Aus dem Vergleich der unterschiedlichen Gruppen, die aufgrund der Verteilungen und Konzentrationen der Verbindungen ermittelt wurden (Abbildung 31), und den Probenvorbereitungszyklen wird vermutet, dass es sich um Verunreinigungen handelt. Diese wurden auch in der Referenzsedimentprobe „Saale“ nachgewiesen. Die Gruppe IV mit der höchsten Konzentration wurde ausschließlich im ersten Probenvorbereitungszyklus nachgewiesen und kann deshalb aus vorherigen Messungen bzw. Verunreinigungen der Messsystems stammen (Abbildung 32). Da die unbekanntes Verbindungen jedoch in den NC 08/01 Proben mit sehr geringen *n*-Alkankonzentrationen ebenfalls niedrig konzentriert sind, besteht die Möglichkeit der Herkunft aus dem Untersuchungsgebiet selbst.

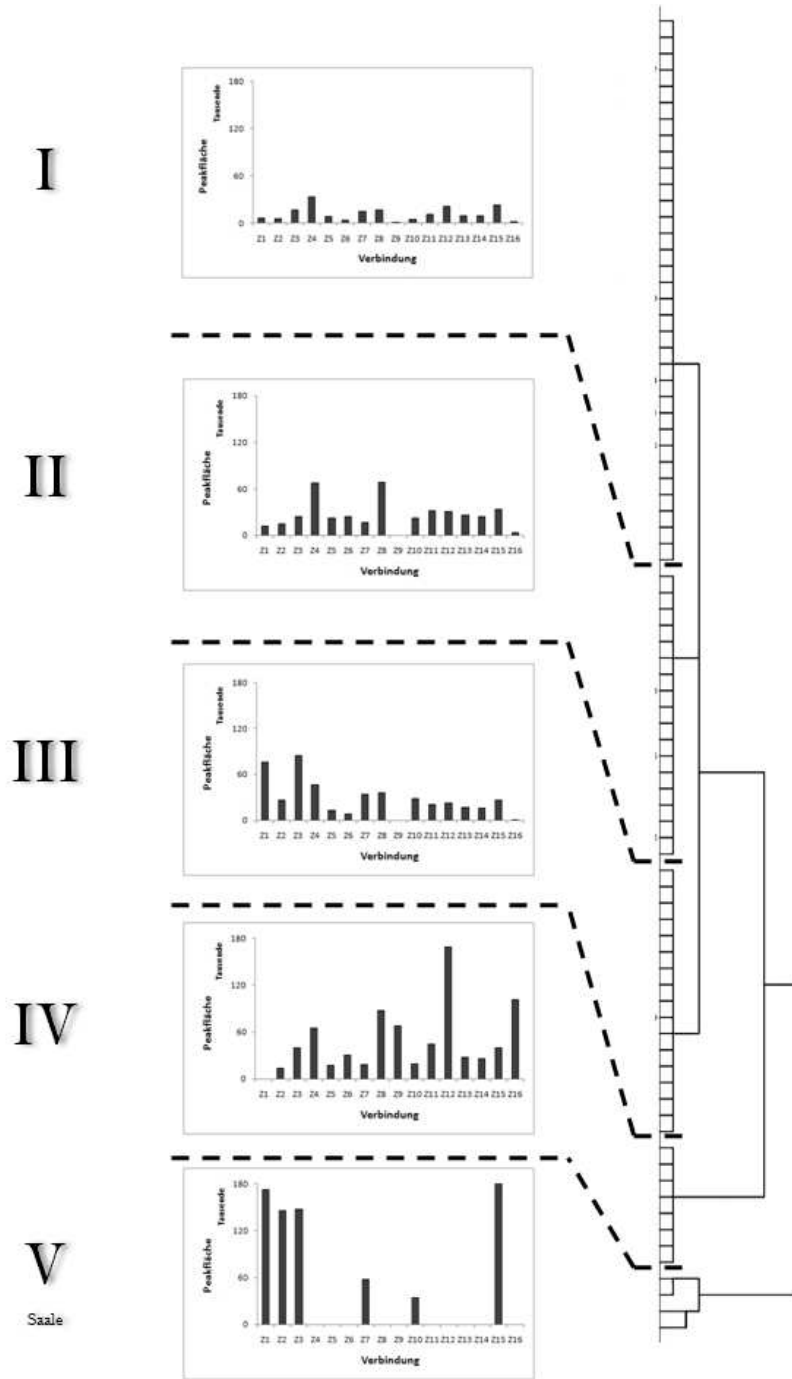


Abbildung 31: Dendrogramm der unbekannt Verbindungen

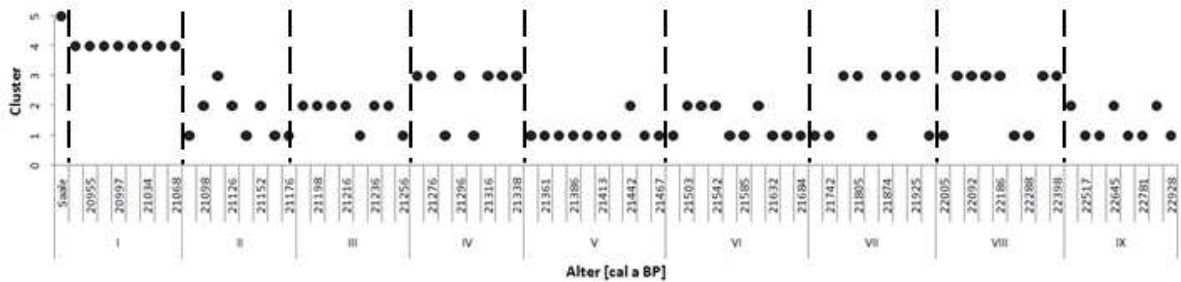


Abbildung 32: Verteilung der Dendrogramm-Cluster unbekannter Verbindungen in Abhängigkeit der Probenvorbereitung

5.3. δD der *n*-Alkane (GC/MS-IRMS)

Die Bestimmung der δD -Werte der substanzspezifischen *n*-Alkane am GC-IRMS System beschränkt sich auf die *n*-Alkane C23/25 der Wasserpflanzen und C27/29/31 der Landpflanzen. Aufgrund geringer Konzentrationen der *n*-Alkane C17/19/21 konnten keine δD -Werte der Algen ermittelt werden. Durch das konzentrationsabhängige Messverfahren wurden δD -Werte aus zu gering konzentrierten *n*-Alkanen ($< 50 \text{ ng}/\mu\text{l}$) separat bewertet (Abbildung 33). Für die aquatischen *n*-Alkane konnten innerhalb des Linearitätsbereiches $n=8$ und insgesamt $n=22$ δD -Werte ermittelt werden. Im Durchschnitt sind die δD -Werte beider Typen mit $-153 \pm 21 \text{ ‰}$ bzw. $-155 \pm 15 \text{ ‰}$ im Bereich zwischen 21051-22781 a BP sehr gut vergleichbar. Die Pearson Korrelation mit $r^2=0,79$ ($p<0,03$, $n=7$) ist signifikant hoch und wird benutzt um künftig nur die korrigierten δD -Werte aquatischer *n*-Alkane innerhalb des Linearitätsbereiches zu betrachten. Bis 21300 a BP beträgt der Wert im Mittel $-137 \pm 17 \text{ ‰}$, wobei zwischen 21503-21632 a BP das Maximum von -123 ‰ erreicht wird. Im jüngeren Abschnitt ändert sich dann der mittlere δD -Wert auf $-168 \pm 12 \text{ ‰}$ und erreicht bei 21187 a BP seinen Minimalwert von -179 ‰ . Fast zeitgleich nimmt die Konzentration der aquatischen *n*-Alkane ihren Maximalwert innerhalb des Kernabschnitts an.

Die δD -Werte der terrestrischen *n*-Alkane liegen für den Linearitätsbereich im Mittel ($-197 \pm 19 \text{ ‰}$) 44 ‰ niedriger als die der Aquatischen und zeigen gegenüber diesen eine geringe negative Korrelation mit $r^2=-0,65$ ($p<0,1$, $n=7$). Zwischen 21632 und 22580 a BP konnten sowohl für die lang- als auch für die kurzkettigen *n*-Alkane aufgrund der niedrigen Konzentrationen keine δD -Werte ermittelt werden. Obwohl im Zeitraum von 21113-21246 a BP identische terrestrische δD -Werte für den korrigierten und den gesamten Bereich auftreten, ist die Korrelation zwischen diesen mit $0,61$ ($p<0,03$, $n=13$) verhältnismäßig niedrig. Die Werte für diesen Abschnitt liegen im Mittel mit $-195,6 \pm 7,6 \text{ ‰}$ nahe dem Gesamtmittelwert. Zu dieser Zeit treten auch die höchsten Konzentrationen terrestrischer *n*-Alkane auf. Trotzdem lässt eine sehr geringe Korrelation von $r^2= -0,14$ ($p<0,6$, $n=14$) zur Konzentration der terrestrischen Alkane im gesamten Kernabschnitt einen Vergleich beider Proxies nicht zu.

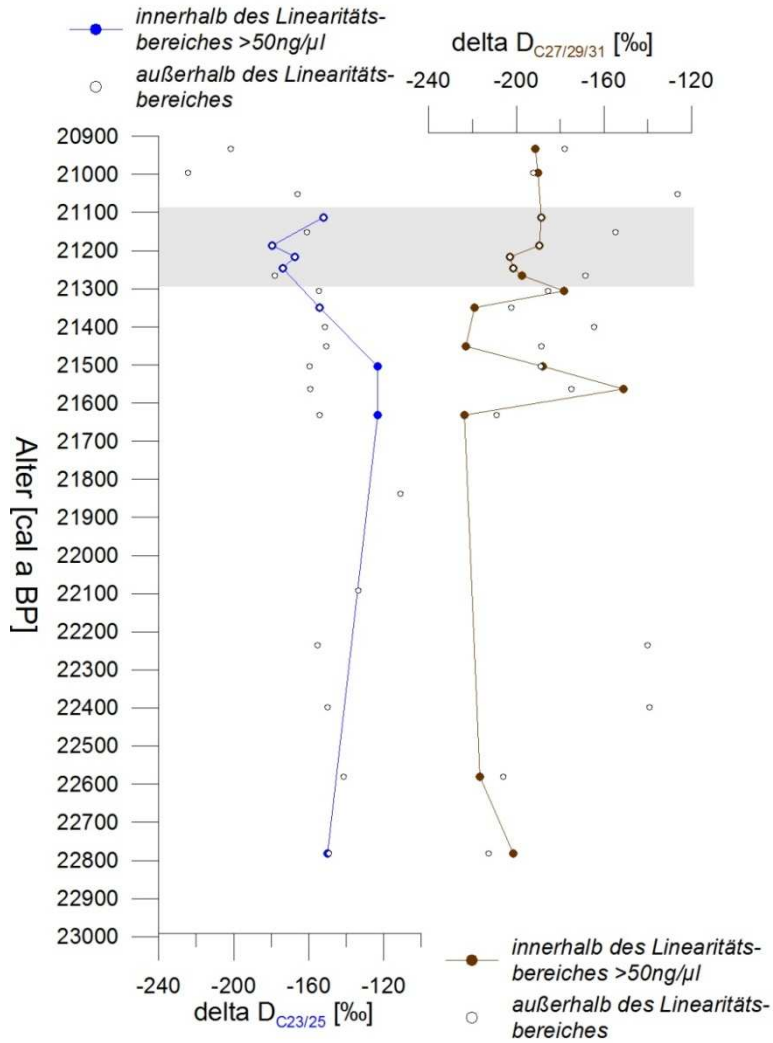


Abbildung 33: δD -Werte der terrestrischen und aquatischen n -Alkangruppen

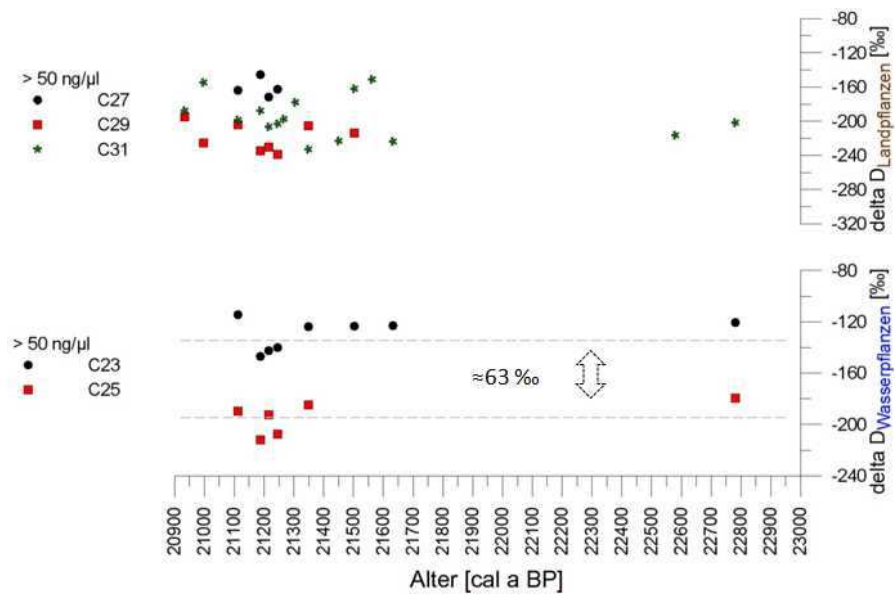


Abbildung 34: substanzspezifische δD -Werte aquatischer und terrestrischer n -Alkane innerhalb des Linearitätsbereiches $>50 \text{ ng}/\mu\text{l}$

Anhand der Darstellung der substanzspezifischen δD Werte für *n*-Alkane der Wasserpflanzen wird ersichtlich, dass *n*-Alkane mit höheren Konzentrationen isotopisch schwerer sind (Abbildung 34). Mit einer mittleren Konzentration von 108 ± 43 ng/g TG ist C23 um 22 ng/g höher konzentriert als C25 (86 ± 41 ng/g TG). Dieser Konzentrationsunterschied spiegelt sich in der Deuterium-Anreicherung um 63 ‰ wider. Bei den terrestrischen Alkanen C27/29/31 ist dieses Verhalten weniger stark ausgeprägt.

5.4. $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ sowie C/N-Verhältnis im Sediment (EA-IRMS)

Am EA-IRMS wurden die Isotopenwerte für Kohlenstoff ($\delta^{13}C$) und Stickstoff ($\delta^{15}N$) sowie deren prozentualer Anteil aus der Gesamt organischen Substanz der Proben bestimmt. Außerdem konnte mittels dieser Werte das C/N-Verhältnis berechnet werden. Jede Probe wurde einer Doppelbestimmung unterzogen.

Die $\delta^{13}C$ -Werte liegen im Mittel bei $-26,17 \pm 0,86$ ‰, mit einem Minimum von $-28,23$ ‰ (21925 a BP) und einem Maximum von $-23,21$ ‰ (21187 a BP). Der Verlauf im Kernabschnitt lässt sich in 2 Bereiche unterteilen, zum einen in den älteren Teil bis 21542 a BP mit einer minimalen Steigung von $y=0,0252x - 26,821$ ($R^2=0,1$) und einem Mittelwert von $26,39 \pm 0,7$ ‰ und zum anderen in den jüngeren nachfolgenden Teil mit einem deutlich steileren Anstieg von $y=0,0525x - 27,219$ ($R^2=0,6$). Dessen Mittelwert liegt bei $26,01 \pm 0,9$ ‰ und beinhaltet den Maximalwert, so dass eine Zunahme der $\delta^{13}C$ Werte bzw. der schwereren ^{13}C Isotope gegenüber den ^{12}C Isotopen verzeichnet werden kann.

Für die $\delta^{15}N$ -Werte mit einem Mittel von $7,8 \pm 0,5$ ‰ ist die Anwendung eines 2-Phasen Verlaufs ebenfalls möglich, nur dass es in dem jüngeren Bereich zur Abnahme der $\delta^{15}N$ Werte bzw. des Anteils der schwereren ^{15}N - gegenüber den ^{14}N -Isotopen kommt. Die Grenze kann im Jahre 21522 BP gezogen werden und liegt somit nur 20 a hinter dem $\delta^{13}C$ Wechsel, wobei beide Parameter im jüngeren Abschnitt mit $r^2=-0,47$ relativ gut negativ miteinander korrelieren (Pearson, $p<0,01$, $n=76$). Wie bei diesen Werten ist auch hier im unteren Abschnitt die Steigung mit $y=0,0055x + 7,8802$ ($R^2=0,02$) sehr gering. Der Maximalwert bei 22517 a BP mit $9,53$ ‰ unterbricht den sonst mit $\pm 0,3$ ‰ schwach variierenden Durchschnitt von $7,97$ ‰. Die kontinuierliche Abnahme der $\delta^{15}N$ Werte wird demnach im Jahre 21522 BP mit dem zweiten Maximum von $8,64$ ‰ eingeleitet und bis 20933 a BP durch $y=-0,0284x + 8,2895$ und einer linearen Regression von $R^2=0,51$ verdeutlicht. Der minimale Wert von $6,57$ ‰ wird 21126 a BP erreicht. Bei dem Vergleich

der $\delta^{13}\text{C}$ - bzw. $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit dem Gehalt der aquatischen *n*-Alkane aus Wasserpflanzen zeigt ein r^2 von 0,5 ($p < 0,01$, $n=76$) bzw. 0,34 ($p < 0,01$, $n=76$) eine signifikante Korrelation.

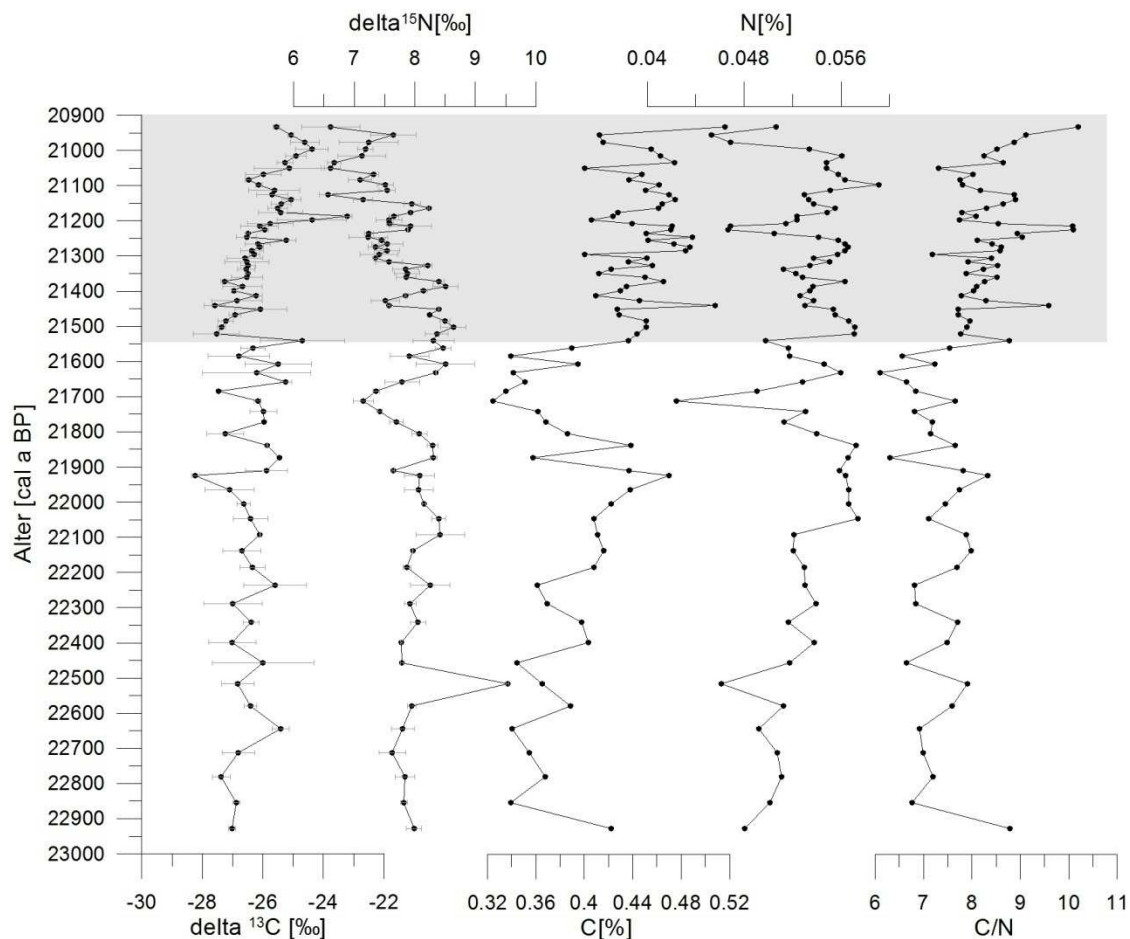


Abbildung 35: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C%, N% und C/N im NC08/01 Kernabschnitt

Neben den Isotopenwerten von Kohlenstoff und Stickstoff konnten durch die Analyse am EA-IRMS auch die Gehalte [%] dieser Elemente in den Proben bestimmt werden. Da es sich um eine Gesamt- und nicht substanzspezifische -Bestimmung handelt, werden diese auch als „Bulk“-Werte bezeichnet.

Der Kohlenstoffgehalt liegt im Mittel bei $0,42 \pm 0,05$ % und zeigt im Verlauf einen Anstieg mit $y=0,0013x + 0,372$ und $R^2=0,4$. Ab 21838 a BP kommt es zu einer 316 Jahre dauernden Phase indem der Gehalt von 0,44 % auf das Minimum von 0,32 % einbricht, um dann im Jahre 21522 a BP den gleichen Wert von 0,44 % wieder zu erreichen. Das Jahr 21522 BP stellt auch für die Isotopenwerte einen Wendepunkt dar.

Der um den Faktor 8,4 geringere Stickstoffgehalt beträgt durchschnittliche $0,05 \pm 0,003$ %. Der minimale Wert von 0,042 % im Jahr 21712 BP befindet sich genau in der Zeit, in dem auch der Minimumwert des Kohlenstoffgehaltes bzw. die Einbruchphase festgestellt wurde. Der größte Anstieg ist in der früheren Phase bis 21838 a BP mit $R^2=0,7$ zu

verzeichnen, wobei wie auch beim Kohlenstoffgehalt nach der Tiefphase eine mehr oder weniger ausgeprägte Stagnation eintritt.

Besonders gute Korrelationen sind mit der Sedimentationsrate festzustellen. So liegt der Korrelationskoeffizient nach Pearson für den Kohlenstoffgehalt [%] bei $r^2=0,65$ ($p<0,01$, $n=76$) und für den Stickstoffgehalt [%] bei $r^2=0,34$ ($p<0,01$, $n=76$) signifikant hoch.

Das Verhältnis aus beiden Elementen (C/N) schwankt zwischen 6,1 und 10,2, mit einem Mittelwert von $7,94 \pm 0,84$. Da der Anteil des Kohlenstoffs für diese Berechnung deutlich höher ist, passt sich auch der ansteigende C/N-Verlauf mit einer linearen Regression von $R^2=0,34$ dem des steigenden Kohlenstoffgehaltes ($R^2=0,4$) stark an.

6. Diskussion

6.1. *n*-Alkane im Sediment

6.1.1. Ursprung der *n*-Alkane

Zur mathematischen Beschreibung des Verhältnisses von *n*-Alkanen mit gerader zu ungerader Kohlenstoffanzahl und Beurteilung des Degradierungsgrades wird der Carbon Preference Index (CPI) benutzt (Marzi, Torkelson und Olson 1993, Aichner et al. 2010a). *n*-Alkane aus Wasserpflanzen und Blattwachsen höherer Landpflanzen besitzen eine höhere Affinität zur Ausbildung einer ungeraden Kohlenstoffanzahl, so dass der CPI bei Eintrag von frischem lipidischen Material vornehmlich aus terrestrischen Quellen >5 ist (Cornwell 1987). Die Alkanverteilung bei Mikroorganismen (Bakterien und Pilze) beschränkt sich auf gerade *n*-Alkane C₁₂₋₂₂, wodurch der CPI kleiner ausfällt (Grimalt und Albaiges 1987, Han und Calvin 1969). Wird demnach die organische Substanz des Sediments durch Mikroorganismen abgebaut, führt dies zu geringeren CPI-Werten nahe 1 (Meyers und Ishiwatari 1993). Werte >3 sind typisch für rezentes, unverändertes organisches Material (Mügler et al. 2010). Der mittlere CPI für den NC 08/01 von $3,26 \pm 2,3$ belegt, dass das organische Material nicht durch biologische Prozess abgebaut wurde. Andere Sedimentkerne im nordöstlichen Bereich des Nam Co zeigen sehr ähnliche CPIs. Bei (Lin et al. 2008) liegt der CPI zwischen 3,26 und 6,16 für den NMLC-1 Kern, wohingegen der NC-8 Kern zwischen 2 und 8 variiert (Mügler et al. 2010).

In der Literatur werden die *n*-Alkane C₂₇ und C₂₉ bevorzugt durch Bäume produziert (Cranwell 1973). Aus dem Sediment des südlich von Lhasa gelegenen Chen Co wurde für das LGM eine sehr geringe Pollendichte der Baumarten *Pinus* und *Betula* ermittelt (Zhu et al. 2009). Bislang sind aus dem Nam Co nur Pinuspollen für die Zeit <8000 a nachgewiesen (Herrmann et al. 2010). Es wird vermutet, dass diese Pollen durch äolischen Transport in diese Region gelangten und somit als Indikator der monsunalen Aktivität fungieren. Bislang ist noch nicht geklärt, ob überhaupt eine Baumvegetation während des LGM im Einzugsgebiet des Nam Co vorherrschte. Möglicherweise wurde die natürliche Vegetation seit dem LGM durch anthropogene Nutzung stark dezimiert. Derzeit wachsen *Juniper* und *Salix* am Nam Co. Im Sediment wurden aber keine Pollen dieser Arten nachgewiesen (Herrmann et al. 2010). Daher wird angenommen, dass die *n*-Alkane C₂₇ und C₂₉ aus anderen Quellen eingetragen wurden.

Analysen von rezenten alpinen Steppen- und Wiesengräsern der Gattung *Stipa Sp.* (*Poaceae*), *Carex Sp.* und *Kobresia Sp.* (*Cyperaceae*) aus dem Einzugsgebiet des Nam Co zeigen eine Dominanz von ungeraden langkettigen *n*-Alkanen C_{27/29/31} (Abbildung 36B). Sie stellen typische Vertreter der nördlichen Steppenvegetation bzw. der südlichen Feuchtgebiete innerhalb des Einzugsgebietes dar (Günther et al. 2011) (Abbildung 7). Die Gattung *Kobresia* der Familie *Cyperaceae* nimmt eine beträchtliche Fläche des Tibetischen Plateaus ein und mindert durch ihre Mattenbildung die Erosion (Miehe et al. 2008b). Weitere Vertreter der Steppenvegetation mit einer C_{27/29/31} Dominanz sind *Morina cryptothadia* und *Oxytropis sp.* (Mügler et al. 2008).

Eine Ausbildung der ungeraden mittelkettigen *n*-Alkane C_{23/25} wurde bei rezenten Wasserpflanzen der Gattung *Potamogeton* aus dem Nam Co nachgewiesen (Abbildung 36C). Diese Alkane korrelieren jedoch sehr stark mit C₂₇ ($r^2=0,6$ bzw. $0,8$). Da die *n*-Alkanverteilung von den ungeraden *n*-Alkanen C₂₃ ($11,7 \pm 2,2 \%$), C₂₅ ($9,1 \pm 6 \%$) und C₃₁ ($7,5 \pm 5 \%$) dominiert wird, wurde das Sediment primär durch den Eintrag autochthonen Wasserpflanzenmaterials und sekundär durch allochthones terrestrisches Grasmaterial gebildet (Abbildung 36A). Jedoch zeigte die Korrelationsanalyse, dass C₃₁ keine Korrelation mit C₂₇ ($r^2=-0,04$) und C₂₉ ($r^2=0,26$) aufweist, während diese jedoch sehr gut miteinander korrelieren ($r^2=0,8$). Vielmehr korreliert C₃₁ mit C₃₃ ($r^2=0,8$). Demnach liegen für die ungeraden *n*-Alkane C₂₇₋₃₁ sehr wahrscheinlich zwei Quellen vor, obwohl in den heimischen Gräsern alle drei Alkane nachgewiesen wurden.

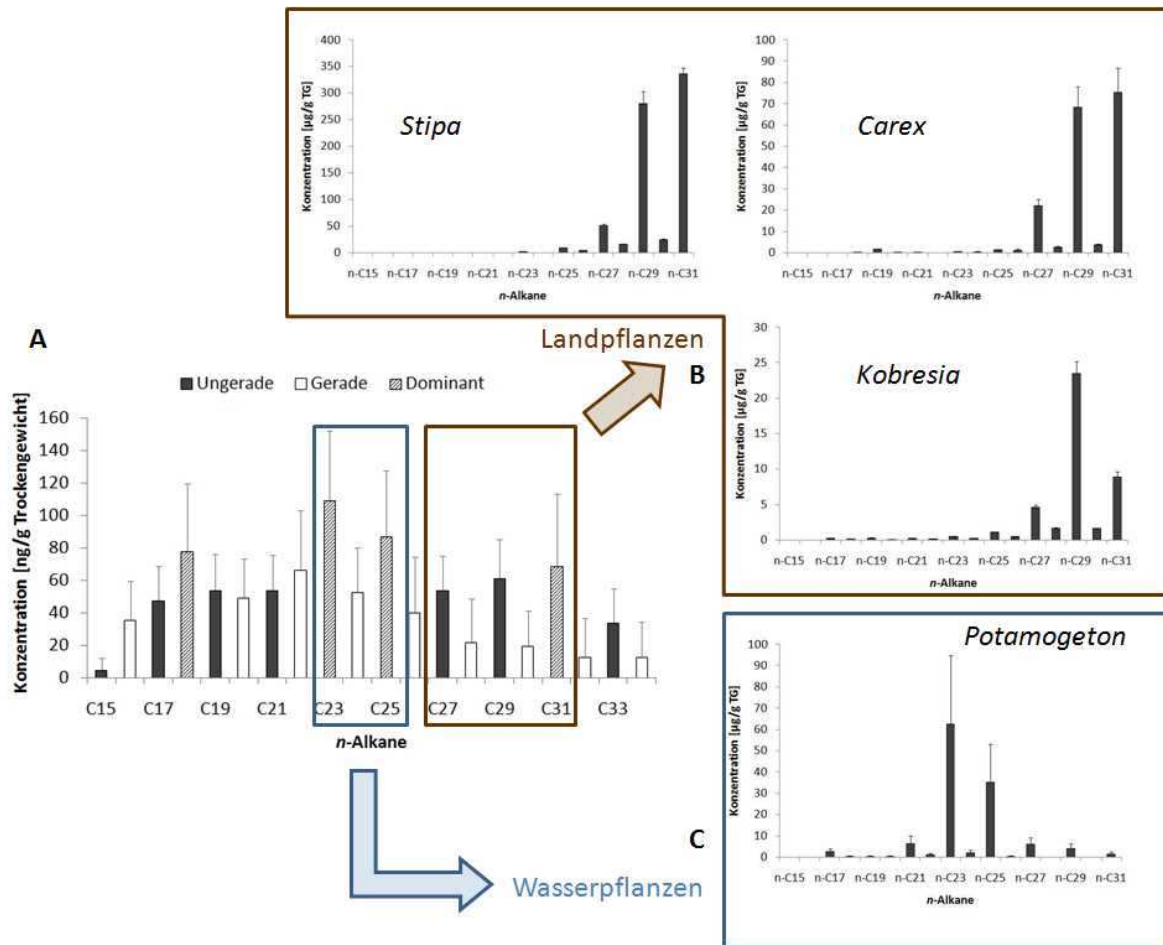


Abbildung 36: Herkunft der n-Alkane im Sedimentkern NC 08/01 (7-11 m)

A: Alkanverteilung des NC 08/01; B: Alkanverteilung rezenter terrestrischer Pflanzen; C: Alkanverteilung rezenter aquatischer Pflanzen

Die Auswertung von Filterproben ergab ausschließlich kurz- und mittelkettige *n*-Alkane C15-25 ohne eine bevorzugte Kohlenstoffanzahl (Abbildung 37). Danach befinden sich Makrophyten oder deren Reste mit einer C23/25 Dominanz vor der Sedimentation noch in der Wassersäule. Die kurzkettigen *n*-Alkane C15-22 stammen wahrscheinlich von Bakterien und Algen (Han und Calvin 1969), wobei Cyanobakterien die deutlichste Dominanz an C17/18/19 haben (Filley et al. 2001). Korrelationsanalysen haben ergeben, dass C19 mit C17 ($r^2=0,75$) und C21 ($r^2=0,82$) sehr gut korreliert. Demnach kann das *n*-Alkan C21 ebenfalls den Bakterien und Algen zugeordnet werden. Das Vorhandensein von C21 in den rezenten Makrophytenproben kann durch einen Algenüberzug der Pflanze erklärt werden.

Unklarheiten bestehen noch in der Herkunft des *n*-Alkans C18, das im Nam Co mit $7,8 \pm 2,4$ % einen nicht geringen Anteil einnimmt. (Han und Calvin 1969) haben das verzweigte Alkan „7-bzw. 8-Methyl-heptadekan“ ausschließlich in Blau-grünalgen mit 83% am Gesamtalkangehalt nachweisen können. Einen Anteil von 27 % hatte *n*-C18 in *E.coli*.

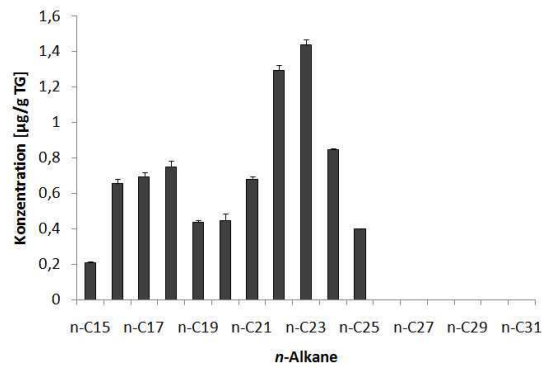


Abbildung 37: Alkanverteilung eines Wasserfilters vom Nam Co

6.1.2. *n*-Alkane als Paläoklimaproxy

Das Wachstum der terrestrischen Biomasse ist abhängig von der Temperatur und dem Niederschlag. In warmen und feuchten Zeiten ist die Pflanzenbedeckung und der Gehalt an bodenorganischer Substanz höher als zu kalten und trockenen Zeiten (Zhao et al. 2003). Demnach kann die Summe der Alkane C₂₇₊₂₉₊₃₁ zur Rekonstruktion dieser Faktoren genutzt werden (Lin et al. 2008).

Die Biomasseproduktion der Unterwasserpflanzen ist abhängig von der Wassertemperatur, der Sonneneinstrahlung, des Nährstoffangebotes und des gelösten anorganischen Kohlenstoffes (DIC). Je höher der Nährstoffgehalt im Sediment und in der Wassersäule ist, desto stärker ist auch die Produktion der aquatischen Organismen. Liegt eine CO₂-unterversorgung als DIC-Quelle vor, wie in den meisten Seen des Tibetischen Plateaus, findet eine Kompensation mithilfe von Hydrogenkarbonat (HCO₃⁻) statt. Im Nam Co liegt dieser Gehalt bei 96 ppm (Keil et al. 2010) und klassifiziert ihn als Karbonatsee (Zheng und Liu 2009). Als weiterer limitierender Faktor bestimmt die Sonneneinstrahlung die photosynthetische Effizienz mit sich veränderndem Seewasserspiegel. Demnach kann die Summe der aquatischen *n*-Alkane C₂₃₊₂₅ genutzt werden, um Änderungen in der Temperatur und Seespiegelschwankungen zu rekonstruieren.

Auch die Biomasseproduktion der Algen und photosynthetischen Bakterien wird von der Temperatur, der Sonneneinstrahlung und dem Nährstoffgehalt bestimmt (Lin et al. 2008).

Die Gesamtalkankonzentration des Kernabschnittes schwankt zwischen 302-1750 ng/g TG und liegt deutlich unter der des NC 8 mit 7000-28000 ng/g TG (Günther et al. 2011). Die Summe der organismusspezifischen Alkane liegt sogar nur zwischen 183 und 985 ng/g TG. Demnach kann anhand der geringen primären Biomasseproduktion, der See zwischen

20900-22900 a BP als stark oligotroph klassifiziert werden. Dies ist auf kalte und trockene Bedingungen während des LGM zurückzuführen.

Anhand der organismusspezifischen Alkankonzentrationen ist eine Unterteilung in 3 Bereiche mit unterschiedlichen Produktionsraten möglich (Abbildung 38). Der ältere Bereich zwischen 21950-22900 a BP zeigt durch einen mittleren Alkangehalt von 568 ng/g TG für das LGM relativ gemäßigte Bedingungen an. Eine stärkere Landpflanzenpopulation weist auf feucht/warme Bedingungen hin. Der mittlere Abschnitt zwischen 21270-21900 a BP, gekennzeichnet durch eine Senkung der Biomasseproduktion (466 ng/g TG), deutet eine Abnahme der Niederschlagsmenge und der Temperatur an. Zum Ende dieser Phase erreicht die Biomasse ihren Tiefststand, was auf extrem niedrige Temperaturen, Trockenheit und Nährstoffmangel hindeutet. Die jüngere Phase zwischen 20900-21270 a BP zeigt die höchsten Alkangehalte (699 ng/g TG), anhand derer eine gestiegene Temperatur und Feuchtigkeit vermutet wird. Eine deutliche Dominanz der aquatischen Alkane reflektiert eine hohe Nährstoffversorgung im Nam Co.

Im Verlauf des Kernabschnitts wird die parallele Dominanz der Algen und Makrophyten gegenüber Landpflanzen deutlich.

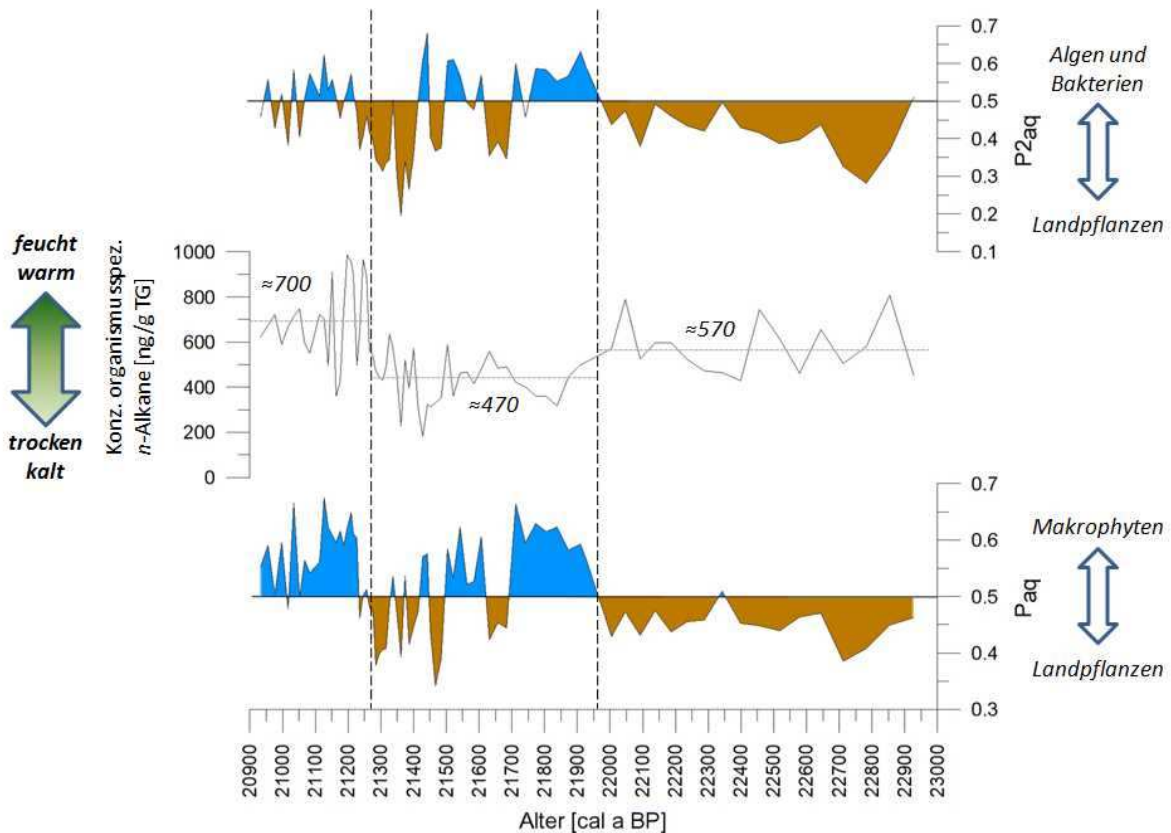


Abbildung 38: Alkankonzentration als Paläoklimaproxy

6.1.3. δD

Die mittlere Abreicherung der terrestrischen *n*-Alkane $C_{27/29/31}$ von $49 \pm 28 \text{ ‰}$ gegenüber den aquatischen Alkanen $C_{23/25}$ zeigt die unterschiedlich genutzte Wasserquelle der Pflanzen. Diese negative isotopische Differenz zwischen terrestrischen und aquatischen lakustrinen *n*-Alkan δD -Werten ist typisch für aride Klimabedingungen (Mügler et al. 2008). Eine mögliche Ursache der starken Deuterium-Anreicherung von aquatischen Alkanen im Nam Co ($-137 \pm 17 \text{ ‰}$) zwischen 22800 und 21400 a BP ist ein extrem niedriger Seespiegel infolge starker Evaporation. Für das LGM bis 21400 a BP kann daher eine negative Wasserbilanz des Nam Co als Resultat geringer Niederschläge und einer hohen Evaporationsrate bestimmt werden. Erst durch die Zufuhr frischen, an Deuterium abgereicherten Wassers aus Niederschlägen oder Schmelzereignissen der Nyainqentanglha Gletscher ab 21300 a BP wird das Seewasser isotopisch leichter ($-168 \pm 12 \text{ ‰}$). Aufgrund der zuvor vorherrschenden geringen Wasserfläche ist der Effekt auf das isotopische Signal der aquatischen Alkane relativ stark. Allgemein wird in ariden Gebieten das δD Signal der aquatischen Alkane durch die Wechselwirkung von evaporativer Anreicherung und Abreicherung durch Wassereintrag bestimmt (Mügler et al. 2008). Zwar speichern δD Werte der aquatischen *n*-Alkane $C_{23/25}$ die isotopische Zusammensetzung des Seewassers, zur Rekonstruktion wird jedoch C_{17} aus Algen empfohlen (Sachse et al. 2004).

6.2. *Bulk Werte*

Die $\delta^{13}C$ -, $\delta^{15}N$ -, TOC-, TN- und C/N-Werte werden allgemein zur Rekonstruktion von Produktivitätsänderungen in lakustrinen Sedimenten benutzt. Sie werden dennoch nicht ausschließlich durch die Seeproduktivität kontrolliert, sondern unterliegen auch Änderungen in der Zusammensetzung, der Sedimentation und Stabilität der organischen Substanz (Herzschuh et al. 2010a).

6.2.1. $\delta^{13}C$

Gesamt ^{13}C Werte des Sedimentes geben Auskunft über den Typ der photosynthetischen Kohlenstofffixierung der Quellbiomasse. Dabei unterscheiden sich die terrestrischen

Pflanzen in C_3 und C_4 Typen. Die C_3 Pflanzen betreiben den Calvin Zyklus und C_4 Pflanzen den Hatch-Slack Zyklus (Chikaraishi und Naraoka 2003). Aufgrund der unterschiedlichen Fraktionierung innerhalb der Photosynthese kommt es zu einer Diskriminierung der Kohlenstoffisotope, die sich in den $\delta^{13}C$ Werten widerspiegelt. Typische Werte für C_4 Pflanzen liegen zwischen -15 und -9 ‰. C_3 Pflanzen dagegen sind isotopisch leichter mit Werten zwischen -33 und -23 ‰ (Lamb et al. 2007). Innerhalb dieser Gruppe kann zwischen Angiospermen mit $-33 \pm 2,5\%$ und mehr an ^{13}C angereicherten Gymnospermen mit $-27 \pm 1\%$ unterschieden werden (Chikaraishi und Naraoka 2003). Die Signatur der stabilen Kohlenstoffisotope von Plankton und Unterwassermakrophyten wird hauptsächlich durch die isotopische Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle (Papadimitriou et al. 2005), aber auch durch Temperatur und Verfügbarkeit an gelöstem CO_2 bestimmt. So liegen die Werte in Algen aus Seen bei $-28,7 \pm 1,7\%$ (Meyers und Lallier-Verges 1999) bzw. bei Wasserpflanzen zwischen -33 und -11 ‰ (Keeley und Sandquist 1992), die demnach keinen eindeutigen Indikator des Photosyntheseweges darstellen. Die Zuordnung wird zusätzlich erschwert, wenn eine Unterversorgung an gelöstem CO_2 vorliegt. Dann nutzen die Algen und Wasserpflanzen das isotopisch schwerere HCO_3^- ($\delta^{13}C=1\%$) als Kohlenstoffquelle (Meyers und Lallier-Verges 1999). Das Verhältnis von CO_2 zu HCO_3^- ist eine Funktion des pH im Wasser (pH 5 = 80% CO_2 ; pH 8,5 = <1% CO_2) (Keeley und Sandquist 1992).

Die $\delta^{13}C$ -Werte für den NC 08/01 liegen im Mittel bei $-26,17 \pm 0,86\%$ und schwanken zwischen -28,23 ‰ und -23,21 ‰. Daraus wird ersichtlich, dass die organische Substanz von C_3 Pflanzen stammt. Bei ausschließlicher Betrachtung der $\delta^{13}C$ Werte kann jedoch kein Unterschied zwischen terrestrischen C_3 Pflanzen und C_3 Algen bzw. Makrophyten gemacht werden, da sich die $\delta^{13}C$ -Bereiche überlagern. Um dennoch Aussagen über Quelle der organischen Substanz machen zu können, wird zusätzlich das C/N Verhältnis betrachtet. In der jüngeren Phase ab 21542 a BP steigen die $\delta^{13}C$ Werte an, wodurch eine höhere Produktion von Makrophyten angezeigt wird. Da die Bioproduktivität dieser Organismen von dem Nährstoffangebot, dem Gehalt an DIC und der Wassertemperatur abhängt, wird eine wärmere Phase mit einem gesteigertem Nährstoffeintrag vermutet.

6.2.2. C/N

Die Quelle der organischen Substanz in lakustrinen Sedimenten kann durch das photosynthetisch unabhängige C_{org}/N_{total} Verhältnis bestimmt werden. Frisches organisches Material von Wasserpflanzen, welches arm an Zellulose und reich an Proteinen ist, besitzt geringe C/N Werte zwischen 4-10, wobei durch terrestrische Gefäßpflanzen ein Wert >20 erreicht wird (Meyers 2003). Zwar kann der selektive Abbau von Komponenten der organischen Substanz während der frühen Diagenese die elementare Zusammensetzung des Sedimentes modifizieren und somit auch das C/N Verhältnis, aber das Signal der Quelle wird dadurch nur unwesentlich verändert (Meyers und Ishiwatari 1993). Das Verhältnis im NC 08/01 unterliegt mit Werten zwischen 6,1 und 10,2 keinen starken Schwankungen, was auf eine konstante Quelle der organischen Substanz schließen lässt. Die Werte sind nahezu identisch mit (Mügler et al. 2010). Durch den Vergleich von C/N- und $\delta^{13}C$ -Werten kann nachgewiesen werden, dass die autochthone aquatische Biomasse (Makrophyten und lakustrine Algen) als Hauptquelle der organischen Substanz im Nam Co dient (Abbildung 39). Zwar werden auch terrestrische Materialien eingetragen, bilden jedoch nur einen sehr geringen Anteil.

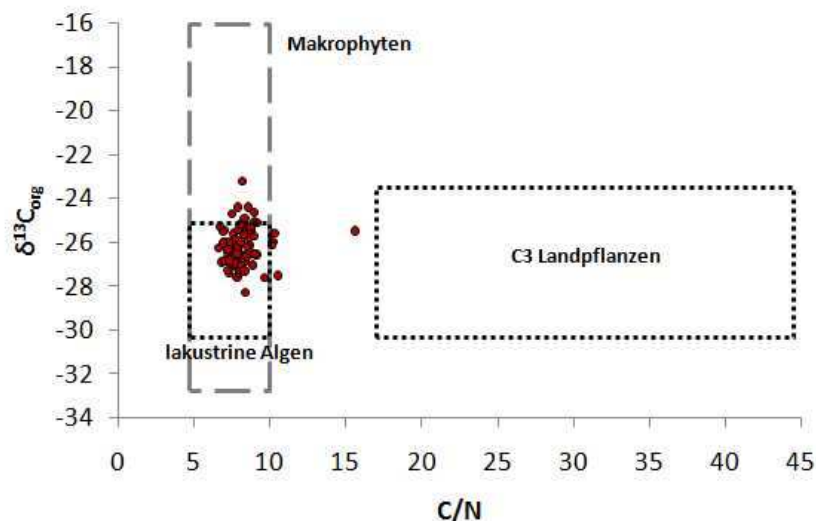


Abbildung 39: Quellen der organischen Substanz ermittelt aus C/N und $\delta^{13}C$ nach (Meyers und Lallier-Verges 1999, Wilson et al. 2005, Keeley und Sandquist 1992)

In einem oligotrophen See wie dem Nam Co kann durch anaeroben Abbau des organischen Kohlenstoffs im Sediment CO_2 und CH_4 freigesetzt werden, das dem Sediment entweicht. Das ebenfalls freiwerdende NH_4^+ wird stattdessen an Tonmineralen gebunden und somit im Sediment gehalten, was das C/N Verhältnis absenken würde

(Meyers und Lallier-Verges 1999). Dies scheint im älteren Abschnitt >21542 a BP der Fall zu sein. Relativ niedrige Werte deuten auf starken anaeroben Abbau hin. Kalte und trockene Bedingungen verringern die Biomasseproduktion und somit das Nährstoffangebot in der sedimentären organischen Substanz. Dem entgegen kann der Eintrag von allochthonem Kohlenstoff durch Erosion von bodenorganischer Substanz wirken. Anhand der gesteigerten Sedimentationsrate ab ca. 21500 a BP und dem ansteigendem Kohlenstoffgehalt wird der Abbau vermindert und das C/N Verhältnis angehoben.

6.2.3. TN

Die Menge des Totalen Stickstoffs (TN) kann ebenfalls Informationen über die Trophie des Nam Co liefern. Der Stickstoff kann aus Proteinen, Peptiden und Aminosäuren gebildet worden sein, die Abbauprodukte des Phytoplanktons, Bakterien und höheren Pflanzen sind (Zhu et al. 2009). Da der mittlere N-Gehalt im Nam Co zwischen 21-23 ka BP bei 0,05 % liegt und damit deutlich unter den mittleren Werten des Holozäns (0,2 %) (Mügler et al. 2010), sind für das LGM deutlich niedrigere Temperaturen verantwortlich für eine niedrige Dekomposition der organischen Substanz, eine geringe Primärproduktion und somit eine geringe N-Deposition (Zhu et al. 2009). Besonders niedrige Temperaturen herrschten demnach im Jahr 21712 a BP, da die Deposition ihren minimalen Wert hat.

6.2.4. $\delta^{15}\text{N}$

Diese Werte finden als paläolimnologischer Proxy nicht so viel Anwendung wie $\delta^{13}\text{C}$, können jedoch zur Identifizierung möglicher Quellen der organischen Substanz in Seen und zur Rekonstruktion vergangener Produktionsraten benutzt werden (Meyers 2003). Die Pools des anorganischen Stickstoffs, die von den Landpflanzen und Wasserpflanzen genutzt wird, unterscheiden sich in ihrer isotopischen Signatur. So liegen die Werte von gelöstem Stickstoff zwischen 7 und 10 ‰, wohingegen das atmosphärische Stickstoffmolekül $\delta^{15}\text{N}$ -Werte um 0 ‰ hat. Diese Differenz spiegelt sich in der isotopischen Signatur des Planktons ($\delta^{15}\text{N}=8$ ‰) und der C_3 Landpflanzen ($\delta^{15}\text{N}=1$ ‰) wider (Meyers und Ishiwatari 1993). Die Werte im NC 08/01 liegen im Mittel bei $7,8 \pm 0,5$ ‰ und schwanken zwischen 9,53 ‰ und 6,57 ‰. Folglich stammt der sedimentäre Stickstoff wie erwartet aus

dem organischen Material von lakustrinen Algen und sehr wahrscheinlich auch von Wasserpflanzen. Im jüngeren Abschnitt des Kerns <21522 a BP nehmen die $\delta^{15}\text{N}$ Werte ab. Durch gesteigerten N-Eintrag aus dem Einzugsgebiet und höherem Gehalt an gelöstem anorganischem Stickstoff im Seewasser, wird die isotopische Fraktionierung während der N-Aufnahme in die Biomasse erhöht. Dies wiederum führt zur Akkumulation von organischem Material, das abgereichert an ^{15}N ist (Jones et al. 2004). Demnach liegt in der jüngeren Phase eine höhere Produktion von Algen durch erhöhten Nährstoffeintrag vor. Der ältere Abschnitt weist schwerere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf, die möglicherweise durch Verlust von isotopisch leichterem NH_4^+ aus dem salinen Nam Co während dieser trockenen und kalten Phase resultieren (Meyers und Ishiwatari 1993).

6.3. Paläoklimarekonstruktion von 23-20,9 ka BP

Eine äußerst geringe Biomasseproduktion, angezeigt durch niedrige Konzentrationen der *n*-Alkane, deutet auf kalte und trockene Bedingungen hin, die typisch für das LGM sind. Die substanzspezifischen Wasserstoffisotope der Wasserpflanzen liefern als Proxy der hydrologischen Bedingungen Anhaltspunkte für einen stark abgesenkten Seespiegel. Außerdem zeigt die negative Differenz von δD -Werten terrestrischer und aquatischer *n*-Alkane aride Bedingungen an. Dennoch weisen die untersuchten Paläoklimaproxy Veränderungen innerhalb des Zeitraums von 20900 bis 23000 a BP auf, wodurch eine Einteilung des Kernabschnitts in vier Phasen möglich ist (Abbildung 40).

Phase I: 23000 bis 21900 a BP

Mittlere Alkankonzentrationen von 570 ± 112 ng/g TG deuten auf eine gemäßigte, für glaziale Bedingungen typische Biomasseproduktion hin. Zeitweise Anstiege der Alkankonzentration reflektieren kurzzeitige Bereiche mit wärmeren und feuchteren Bedingungen. Die deutliche Dominanz der terrestrischen Alkane $\text{C}_{27/29/31}$ ist charakteristisch für diese Phase und weist auf scheinbar bessere Bedingungen für Landpflanzen hin. Stark angereicherte δD -Werte von -150 ± 8 ‰ deuten auf einen niedrigen Seewasserspiegel hin. Durch geringe Niederschläge und infolge der Wasserspeicherung in den Gletschern ist der Wassereintrag stark eingeschränkt. Eine zusätzlich dicke Eisschicht mindert den Einfall von Sonnenlicht und Nährstoffeintrag, so dass das Wachstum von

Algen, photosynthetischen Bakterien und Wasserpflanzen reduziert wird. Relativ niedrige Werte an C/N ($7,5 \pm 0,5$) implizieren eine generelle Unterversorgung an Nährstoffen und eine überwiegend von aquatischen Organismen stammende organische Substanz. Da wenig allochthones Material in den See erodiert wird, bleiben die $\delta^{13}\text{C}$ - ($-26,6 \pm 0,6 \text{ ‰}$) und $\delta^{15}\text{N}$ - ($8 \pm 0,4 \text{ ‰}$) Werte relativ stabil.

Phase II: 21900 bis 21500 a BP

Eine gesunkene Konzentration der Alkane ($440 \pm 76 \text{ ng/g TG}$) zeigt den Trend zu noch kälteren und trockeneren Bedingungen an. Geringere Niederschläge wirken sich stärker auf die Minderung der terrestrischen Biomasseproduktion aus. Diese Phase wird definiert durch den Übergang der Dominanz von Alkanen aus Wasserpflanzen und Algen gegenüber denen aus Landpflanzen. Dies wird vermutlich durch ein weiteres Absinken des Seespiegels verursacht. Durch den niedrigeren Wasserstand steigt der Anteil der nutzbaren Sonnenstrahlung für aquatische Organismen. Der sinkende Wassereintrag und der fallende Seespiegel können aus den weiter gestiegenen aquatischen δD -Werten interpretiert werden (-123 ‰). Die Werte erreichen durch eine gesteigerte Evaporation des Seewassers in dieser Phase ihr Maximum. Die Wasserbilanz des Nam Co dürfte zu dieser Zeit am negativsten gewesen sein.

Der Nährstoffgehalt ist noch geringer als zuvor und erreicht 21712 a BP sein Minimum (C=0,32 %; N=0,04 %). Ein verändertes Verhältnis von anaerobem Abbau und Kohlenstoffdeposition senkt den C/N-Wert wenig später ebenfalls auf sein Minimum (6,1).

Phase III: 21500 bis 21260 a BP

Diese Phase zeigt in der ersten Hälfte die bisher geringste Konzentration der organismusspezifischen Alkane an (183 ng/g TG). Um das Jahr 21430 BP mussten demnach Temperatur und Niederschlag ihren Tiefpunkt gehabt haben. Zu dieser Zeit war die mikrobielle Aktivität ebenfalls extrem eingeschränkt, was anhand des CPI-Maximums deutlich wird (16,6). Einhergehend mit dem anschließend abrupten Wiederanstieg der Biomasseproduktion ist eine markante Steigerung der Sedimentationsrate auf $0,5 \text{ cm/a}$ festzustellen. Diese erreicht zum Ende dieser Phase ihren Höhepunkt innerhalb des gesamten NC 08/01. Ebenfalls sichtbar ist dieser Frischwassereintrag in den Nam Co anhand der gesunkenen δD -Werte aquatischer Alkane. Der Zustrom von „frischem“, an

Deuterium abgereichertem Wasser senkt den δD -Wert auf -174% . Die Erosion organischen Materials aus dem Einzugsgebiet lässt anschließend die Konzentration terrestrischer Alkane im Sediment ansteigen. Unklar ist, ob die terrestrische Biomasseproduktion per se durch höhere Niederschläge gesteigert wurde oder ob nur vermehrt altes terrestrisches Material durch Schmelzwasser der Nyainqentanglha-Gletscher eingetragen wurde. Ein zum Ende dieser Phase einsetzendes CPI-Minimum (0,8) deutet auf extremen mikrobiellen Abbau des Sedimentes hin. Dieser könnte ebenfalls durch die gesteigerte Wassertemperatur begünstigt worden sein. Eine Zunahme der Wassertemperatur und der starke Eintrag von Nährstoffen führen zum Anstieg der Wasserpflanzenproduktion, wodurch sich der $\delta^{13}C$ -Wert allmählich hebt. Ein absinkender $\delta^{15}N$ Wert verdeutlicht ebenfalls die stärkere Einschwemmung von Nährstoffen, das zur stärkeren Akkumulation abgereicherten organischen Materials führt.

Phase IV: 21260 bis 20900 a BP

Mit der höchsten Alkankonzentration von 700 ± 174 ng/g TG und einer deutlichen Dominanz der aquatischen Biomarker kann diese Phase als die wärmste und feuchteste des untersuchten Kernabschnittes definiert werden. Durch gesteigerten Pflanzenwuchs wird das Erosionspotential des Einzugsgebietes stark vermindert, wodurch die Sedimentationsrate im Nam Co auf $0,2$ cm/a absinkt. Ein Anzeiger der höheren terrestrischen Pflanzenproduktion ist der ansteigende C/N auf das Maximum von $10,2$ im Jahr 20933 BP.

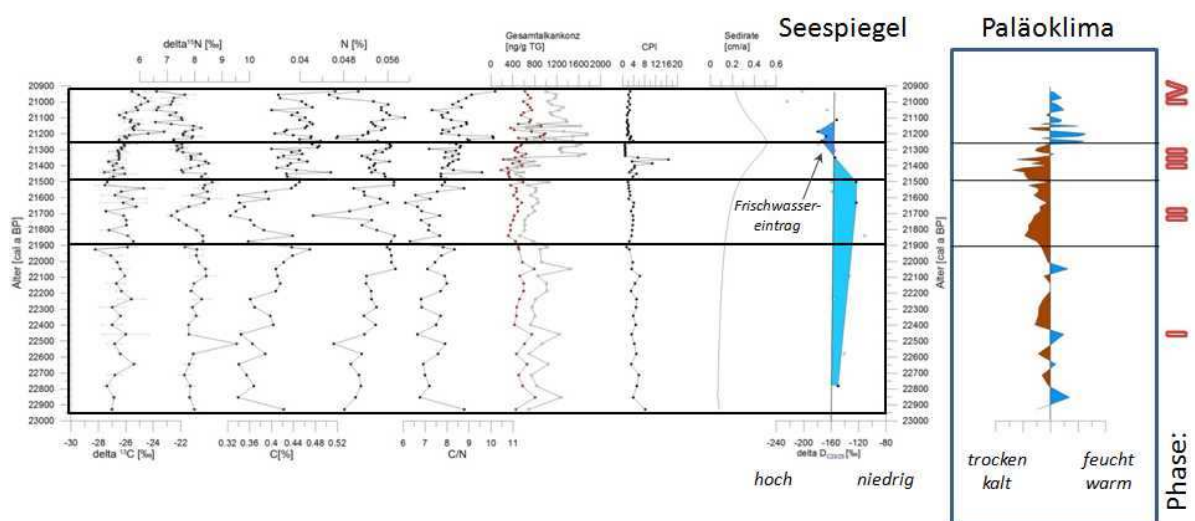


Abbildung 40: Paläoklimarekonstruktion des Nam Co zwischen 20,9-23 ka BP anhand verschiedener Klimaproxy

7. Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit bislang ältesten untersuchten Sedimente des Nam Co konnten wichtige Informationen über das Seesystem, die Evolution der Umweltbedingungen und Vegetationsgeschichte des Letzten Glazialen Maximums liefern. Es konnte bewiesen werden, dass das Sediment als Paläoklimaarchiv eine Vielzahl wertvoller Klimaproxies wie Konzentration, Verteilung und Wasserstoffisotopenverhältnisse der *n*-Alkane, Isotopenverhältnisse und Gehalt von Kohlenstoff und Stickstoff speichert. Anhand der *n*-Alkangehalte lässt sich die niedrige Biomasseproduktion im See und dessen Einzugsgebiet nachvollziehen. Aussagen über die hauptsächlich lakustrine Quelle der organischen Substanz konnten mithilfe des C/N-Verhältnisses und der Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs bzw. Stickstoffs gemacht werden. Der relativ neue Paläoklimaproxy, Wasserstoffisotopenverhältnisse der *n*-Alkane konnte zur Verdeutlichung des extrem niedrigen Seespiegels und der ariden Bedingungen genutzt werden. Unter Einbeziehung aller verwendeten Proxydaten werden die Bedingungen während des Letzten Glazialen Maximums als sehr trocken und kalt charakterisiert, in dem bei Vergleich zum warm/feuchten Holozän eher schlechte Bedingungen für die Biosphäre vorherrschten. Durch die hochaufgelöste Betrachtung dieses Zeitraums lassen Proxyschwankungen mehrere Phasen erkennen. Die zu dieser Zeit ermittelte extreme Sedimentationsrate ist ein wesentliches Indiz für einen ersten deutlichen Frischwassereintrag in das Seesystem. Möglicherweise stellt dies ein erstes Anzeichen des Einsetzens des südasiatischen Sommermonsuns dar. Da das Tibetische Plateau zu dieser Zeit keiner anthropogenen Belastung ausgesetzt war, kann diese Änderung der lokalen Klima- und Umweltbedingungen als natürlicher Prozess charakterisiert werden. Um dennoch ein besseres Verständnis der räumlichen und zeitlichen Auswirkung der monsunalen Systeme in der glazialen Vergangenheit zu erhalten, müssen zusätzliche Seen des Tibetischen Plateaus unter Verwendung eines Multiproxyansatzes betrachtet werden.

8. Literatur

- Aichner, B., U. Herzsuh & H. Wilkes (2010a) Influence of aquatic macrophytes on the stable carbon isotopic signatures of sedimentary organic matter in lakes on the Tibetan Plateau. *Organic Geochemistry*, 41, 706-718.
- Aichner, B., U. Herzsuh, H. Wilkes, A. Vieth & J. Bohner (2010b) δD values of n-alkanes in Tibetan lake sediments und aquatic macrophytes - A surface sediment study und application to a 16 ka record from Lake Koucha. *Organic Geochemistry*, 41, 779-790.
- An, Z. H., G. J. Kukla, S. C. Porter & J. L. Xiao (1991) MAGNETIC-SUSCEPTIBILITY EVIDENCE OF MONSOON VARIATION ON THE LOESS PLATEAU OF CENTRAL CHINA DURING THE LAST 130,000 YEARS. *Quaternary Research*, 36, 29-36.
- Baas, M., R. Pancost, B. van Geel & J. S. S. Damste (2000) A comparative study of lipids in Sphagnum species. *Organic Geochemistry*, 31, 535-541.
- Blunier, T. & E. J. Brook (2001) Timing of millennial-scale climate change in Antarctica und Greenland during the last glacial period. *Science*, 291, 109-112.
- Bolch, T., T. Yao, S. Kang, M. F. Buchroithner, D. Scherer, F. Maussion, E. Huintjes & C. Schneider (2010) A glacier inventory for the western Nyainqentanglha Range und the Nam Co Basin, Tibet, und glacier changes 1976-2009. *Cryosphere*, 4, 419-433.
- Brooks, P. D., H. Geilmann, R. A. Werner & W. A. Brand (2003) Improved precision of coupled $\delta C-13$ und $\delta(15)n$ measurements from single samples using an elemental analyser/isotope ratio mass spectrometer combination with a post-column 6-port valve und selective CO_2 trapping; improved halide. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17, 1924-1926.
- Chikaraishi, Y. & H. Naraoka (2003) Compound-specific δD - $\delta C-13$ analyses of n-alkanes extracted from terrestrial und aquatic plants. *Phytochemistry*, 63, 361-371.
- Clay, D.E. (unbekannt), A Programmed Temperature Vaporizing Injector for Large Volume Injections, Application Note, Thermo Quest, 3.
- Colman, S. M., S. Y. Yu, Z. An, J. Shen & A. C. G. Henderson (2007) Late Cenozoic climate changes in China's western interior: a review of research on Lake Qinghai und comparison with other records. *Quaternary Science Reviews*, 26, 2281-2300.
- Coleman, David C., Fry, Brian, (1991), Carbon Isotope Techniques, Academic Press, INC. San Diego, Cal. USA, 274 S.
- Cranwell, P. A. (1973) BRANCHED-CHAIN und CYCLOPROPANOID ACIDS IN A RECENT SEDIMENT. *Chemical Geology*, 11, 307-313.
- Cranwell, P.A. (1973) Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biologie*, 3, 259-265.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., (1987) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. II. *Organic Geochemistry*, 11, 513-527.
- Daut, G., R. Mausbacher, J. Baade, G. Gleixner, E. Kroemer, I. Mügler, J. Wallner, J. Wang & L. Zhu (2010) Late Quaternary hydrological changes inferred from lake level fluctuations of Nam Co (Tibetan Plateau, China). *Quaternary International*, 218, 86-93.
- DELTA^{plus} XL Service-Handbuch, (2000), Finnigan MAT GmbH, Bremen, Dt, Dionex Corporation (1998). ASE 200 Accelerated Solvent Extractor (Beschleunigter Lösemittel-extraktor) Bedienungsanleitung, Übersetzung der Dokumentennummer 031149 vom März 1997
- Dionex Corporation (1999). ASE® 200 Accelerated Solvent Extractor Operator`s Manual,

- Document No. 031149, Revision 04, December 1999
- Eglinton, G. & R. J. Hamilton (1967) LEAF EPICUTICULAR WAXES. *Science*, 156, 1322-&.
- Eglinton, T. I. & G. Eglinton (2008) Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters*, 275, 1-16.
- Ficken, K. J., B. Li, D. L. Swain & G. Eglinton (2000) An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31, 745-749.
- Filley, T. R., K. H. Freeman, T. S. Bianchi, M. Baskaran, L. A. Colarusso & P. G. Hatcher (2001) An isotopic biogeochemical assessment of shifts in organic matter input to Holocene sediments from Mud Lake, Florida. *Organic Geochemistry*, 32, 1153-1167.
- Frenzel, P., C. Wrozyna, M. P. Xie, L. P. Zhu & A. Schwalb (2010) Palaeo-water depth estimation for a 600-year record from Nam Co (Tibet) using an ostracod-based transfer function. *Quaternary International*, 218, 157-165.
- GC Combustion Interface II – Operating Manual for Mass Spectrometers Type: MAT 252_ delta C/S_ Deltaplus, (1994), Finnigan
- GCQ (1995), MS Detector Operator's und Service Manual, Technical Publications, Finnigan MAT, San Jose, California, USA, Revision B
- Gelpi, E., Schneide, H., J. Mann & J. Oro (1970) LIPIDS OF GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE IN MICROSCOPIC ALGAE .1. HYDROCARBONS OF GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE IN MICROSCOPIC ALGAE. *Phytochemistry*, 9, 603-&.
- Gleixner, G., Sachse, D., Radke, J., Werner, M. (2005) New approaches to paleoclimate. Annual Report 2005 - Max Planck Institute for Biogeochemistry
- Grimalt, J. & J. Albaiges (1987) SOURCES und OCCURRENCE OF C-12-C-22 NORMAL-ALKANE DISTRIBUTIONS WITH EVEN CARBON-NUMBER PREFERENCE IN SEDIMENTARY ENVIRONMENTS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51, 1379-1384.
- Grob, K., (1988), Classical split und splittless injection in capillary gas chromatography – with some remarks on PTV injection, 2. Edit., Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 324 S.
- Günther, F., Mügler, I., Mäusbacher, R., Daut, G., Leopold, K., Gerstmann, U. C., Xu, B., Yao, T., Gleixner, G. (2011) Response of δD values of sedimentary n-alkanes to variations in source water isotope signal und climate proxies at lake Nam Co, Tibetan Plateau. *Quaternary International*, xxx, 1-9. In press
- Han, J. & M. Calvin (1969) HYDROCARBON DISTRIBUTION OF ALGAE und BACTERIA, und MICROBIOLOGICAL ACTIVITY IN SEDIMENTS. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 64, 436-&.
- Han, W. X., X. M. Fang, S. L. Yang & J. King (2010) Differences between East Asian und Indian monsoon climate records during MIS3 attributed to differences in their driving mechanisms: Evidence from the loess record in the Sichuan basin, southwestern China und other continental und marine climate records. *Quaternary International*, 218, 94-103.
- Herrmann, M., X. M. Lu, J. Berking, B. Schütt, T. D. Yao & V. Mosbrugger (2010) Reconstructing Holocene vegetation und climate history of Nam Co area (Tibet), using pollen und other palynomorphs. *Quaternary International*, 218, 45-57.
- Herzschuh, U. (2006) Palaeo-moisture evolution in monsoonal Central Asia during the last 50,000 years. *Quaternary Science Reviews*, 25, 163-178.
- Herzschuh, U., S. Mischke, H. Meyer, B. Plessen & C. J. Zhang (2010a) Lake nutrient variability inferred from elemental (C, N, S) und isotopic ($\delta C-13$, $\delta N-15$) analyses of aquatic plant macrofossils. *Quaternary Science Reviews*, 29, 2161-2172.

- (2010b) Using variations in the stable carbon isotope composition of macrophyte remains to quantify nutrient dynamics in lakes. *Journal of Paleolimnology*, 43, 739-750.
- Heslop, D., J. Shaw, J. Bloemendal, F. Chen, J. Wang & E. Parker (1999) Sub-millennial scale variations in East Asian monsoon systems recorded by dust deposits from the north-western Chinese Loess Plateau. *Physics und Chemistry of the Earth Part a-Solid Earth und Geodesy*, 24, 785-792.
- <http://chemie.fb2.fh-frankfurt.de/CHP/images/image173.gif> (geladen am 11.2.2010)
- <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/991227> (geladen am 23.03.2011)
- <http://www.bris.ac.uk/nerclsmsf/techniques/gccirms.html> (geladen am 01.02.2011)
- <http://www.dionex.com/en-us/images/page-images/img-81606-img5988-ase-schematic.jpg> (geladen am 09.03.2010)
- <http://www.gefrietrocknung.de> (geladen am 22.10.2010)
- Hübschmann, H.J., (1996), Handbuch der GC/MS – Grundlagen und Anwendung, VCH Verlag, Weinheim, Dt, 586 S.
- Johnsen, S. J., D. DahlJensen, N. Gundestrup, J. P. Steffensen, H. B. Clausen, H. Miller, V. Masson-Delmotte, A. E. Sveinbjornsdottir & J. White (2001) Oxygen isotope und palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland und NorthGRIP. *Journal of Quaternary Science*, 16, 299-307.
- Jones, R. I., L. King, M. M. Dent, S. C. Maberly & C. E. Gibson (2004) Nitrogen stable isotope ratios in surface sediments, epilithon und macrophytes from upland lakes with differing nutrient status. *Freshwater Biology*, 49, 382-391.
- Kapp, J. L. D., T. M. Harrison, P. Kapp, M. Grove, O. M. Lovera & D. Lin (2005) Nyainqentanglha Shan: A window into the tectonic, thermal, und geochemical evolution of the Lhasa block, southern Tibet. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 110.
- Keeley, J. E. & D. R. Sandquist (1992) CARBON - FRESH-WATER PLANTS. *Plant Cell und Environment*, 15, 1021-1035.
- Keil, A., J. Berking, I. Mügler, B. Schütt, A. Schwalb & P. Steeb (2010) Hydrological und geomorphological basin und catchment characteristics of Lake Nam Co, South-Central Tibet. *Quaternary International*, 218, 118-130.
- Kramer, A., U. Herzschuh, S. Mischke & C. Zhang (2010a) Late Quaternary environmental history of the south-eastern Tibetan Plateau inferred from the Lake Naleng non-pollen palynomorph record. *Vegetation History und Archaeobotany*, 19, 453-468.
- Kramer, A., U. Herzschuh, S. Mischke & C. J. Zhang (2010b) Late glacial vegetation und climate oscillations on the southeastern Tibetan Plateau inferred from the Lake Naleng pollen profile. *Quaternary Research*, 73, 324-335.
- Lamb, A. L., C. H. Vane, G. P. Wilson, J. G. Rees & V. L. Moss-Hayes (2007) Assessing delta C-13 und C/N ratios from organic material in archived cores as Holocene sea level und palaeoenvironmental indicators in the Humber Estuary, UK. *Marine Geology*, 244, 109-128.
- Lambeck, K., Y. Yokoyama, P. Johnston & A. Purcell (2000) Global ice volumes at the Last Glacial Maximum und early Lateglacial. *Earth und Planetary Science Letters*, 181, 513-527.
- Lehmkuhl, F. & F. Haselein (2000) Quaternary palaeoenvironmental change on the Tibetan Plateau und adjacent areas (Western China und Western Mongolia). *Quaternary International*, 65-6, 121-145.

- Leuschner, D. C. & F. Sirocko (2003) Orbital insolation forcing of the Indian Monsoon - a motor for global climate changes? *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 197, 83-95.
- Li, C., D. S. Battisti & C. M. Bitz (2010) Can North Atlantic Sea Ice Anomalies Account for Dansgaard-Oeschger Climate Signals? *Journal of Climate*, 23, 5457-5475.
- Li, C. L., S. C. Kang, X. P. Wang, F. Ajmone-Marsan & Q. G. Zhang (2008a) Heavy metals and rare earth elements (REEs) in soil from the Nam Co Basin, Tibetan Plateau. *Environmental Geology*, 53, 1433-1440.
- Li, M. H., S. C. Kang, L. P. Zhu, Q. L. You, Q. G. Zhang & J. B. Wang (2008b) Mineralogy and geochemistry of the Holocene lacustrine sediments in Nam Co, Tibet. *Quaternary International*, 187, 105-116.
- Lichtfouse, E., S. Derenne, A. Mariotti & C. Largeau (1994) POSSIBLE ALGAL ORIGIN OF LONG-CHAIN ODD N-ALKANES IN IMMATURE SEDIMENTS AS REVEALED BY DISTRIBUTIONS und CARBON-ISOTOPE RATIOS. *Organic Geochemistry*, 22, 1023-1027.
- Lin, X., L. Zhu, Y. Wang, J. Wang, M. Xie, J. Ju, R. Maubacher & A. Schwalb (2008) Environmental changes reflected by n-alkanes of lake core in Nam Co on the Tibetan Plateau since 8.4 kaBP. *Chinese Science Bulletin*, 53, 3051-3057.
- Liu, J., S. Kang, T. Gong & A. Lu (2010) Growth of a high-elevation large inland lake, associated with climate change und permafrost degradation in Tibet. *Hydrology und Earth System Sciences*, 14, 481-489.
- Liu, X. Y. & J. S. Chen. 2009. *Studying of Model of Stable Isotope Fractionation in Lake-Taking the Nam Co Lake as an Example*. Marrickville: Orient Acad Forum.
- Maffei, M. (1996) Chemotaxonomic significance of leaf wax n-Alkanes in the Umbelliferae, Cruciferae und Leguminosae (subf papilionoideae). *Biochemical Systematics und Ecology*, 24, 531-545.
- Marzi, R., B. E. Torkelson & R. K. Olson (1993) A REVISED CARBON PREFERENCE INDEX. *Organic Geochemistry*, 20, 1303-1306.
- Meyers, P. A. (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, 34, 261-289.
- Meyers, P. A. & R. Ishiwatari (1993) LACUSTRINE ORGANIC GEOCHEMISTRY - AN OVERVIEW OF INDICATORS OF ORGANIC-MATTER SOURCES und DIAGENESIS IN LAKE-SEDIMENTS. *Organic Geochemistry*, 20, 867-900.
- Meyers, P. A. & E. Lallier-Verges (1999) Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology*, 21, 345-372.
- Miehe, G., S. Miehe, F. Schlutz, K. Kaiser & L. Duo (2006) Palaeoecological und experimental evidence of former forests und woodlands in the treeless desert pastures of Southern Tibet (Lhasa, AR Xizang, China). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 242, 54-67.
- Miehe, G., S. Miehe, M. Will, L. Opgenoorth, L. Duo, T. Dorgeh & J. Q. Liu (2008a) An inventory of forest relicts in the pastures of Southern Tibet (Xizang AR, China). *Plant Ecology*, 194, 157-177.
- Miehe, G., S. Mlehe, K. Kaiser, J. Q. Liu & X. Q. Zhao (2008b) Status und dynamics of Kobresia pygmaea ecosystem on the Tibetan plateau. *Ambio*, 37, 272-279.
- Mischke, S., C. J. Zhang, A. Borner & U. Herzschuh (2010) Lateglacial und Holocene variation in aeolian sediment flux over the northeastern Tibetan Plateau recorded

- by laminated sediments of a saline meromictic lake. *Journal of Quaternary Science*, 25, 162-177.
- Mix, A. C., E. Bard & R. Schneider (2001) Environmental processes of the ice age: land, oceans, glaciers (EPILOG). *Quaternary Science Reviews*, 20, 627-657.
- Mügler, I., G. Gleixner, F. Günther, R. Mausbacher, G. Daut, B. Schütt, J. Berking, A. Schwalb, L. Schwark, B. Xu, T. Yao, L. Zhu & C. Yi (2010) A multi-proxy approach to reconstruct hydrological changes und Holocene climate development of Nam Co, Central Tibet. *Journal of Paleolimnology*, 43, 625-648.
- Mügler, I., D. Sachse, M. Werner, B. Q. Xu, G. J. Wu, T. D. Yao & G. Gleixner (2008) Effect of lake evaporation on delta D values of lacustrine n-alkanes: A comparison of Nam Co (Tibetan Plateau) und Holzmaar (Germany). *Organic Geochemistry*, 39, 711-729.
- Müller, 1996 M.-J. Müller, Handbuch ausgewählter Klimastationen der Erde 5. Trier, Forschungsstelle Bodenerosion (1996).
- Oleary, M. H. (1988) CARBON ISOTOPES IN PHOTOSYNTHESIS. *Bioscience*, 38, 328-336.
- Overpeck, J., D. Anderson, S. Trumbore & W. Prell (1996) The southwest Indian Monsoon over the last 18000 years. *Climate Dynamics*, 12, 213-225.
- Owen, L. A. (2009) Latest Pleistocene und Holocene glacier fluctuations in the Himalaya und Tibet. *Quaternary Science Reviews*, 28, 2150-2164.
- Owen, L. A. & D. I. Benn (2005) Equilibrium-line altitudes of the Last Glacial Maximum for the Himalaya und Tibet: an assessment und evaluation of results. *Quaternary International*, 138, 55-78.
- Papadimitriou, S., H. Kennedy, D. P. Kennedy & J. Borum (2005) Seasonal und spatial variation in the organic carbon und nitrogen concentration und their stable isotopic composition in *Zostera marina* (Denmark). *Limnology und Oceanography*, 50, 1084-1095.
- Sachse, D., A. Kahmen & G. Gleixner (2009) Significant seasonal variation in the hydrogen isotopic composition of leaf-wax lipids for two deciduous tree ecosystems (*Fagus sylvatica* und *Acer pseudoplatanus*). *Organic Geochemistry*, 40, 732-742.
- Sachse, D., J. Radke & G. Gleixner (2004) Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary n-alkanes record modern climate variability. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68, 4877-4889.
- (2006) delta D values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient - Implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry*, 37, 469-483.
- Sauer, P. E., T. I. Eglinton, J. M. Hayes, A. Schimmelmann & A. L. Sessions (2001) Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental und climatic conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65, 213-222.
- Schütt, B., J. Berking, M. Frechen, P. Frenzel, A. Schwalb & C. Wrozyna (2010) Late Quaternary transition from lacustrine to a fluvio-lacustrine environment in the north-western Nam Co, Tibetan Plateau, China. *Quaternary International*, 218, 104-117.
- Schütt, B., J. Berking, M. Frechen & C. L. Yi (2008) Late Pleistocene Lake Level Fluctuations of the Nam Co, Tibetan Plateau, China. *Zeitschrift Fur Geomorphologie*, 52, 57-75.

- Schwark, L., K. Zink & J. Lechterbeck (2002) Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers und pollen records from lake sediments. *Geology*, 30, 463-466.
- Sessions, A. L. (2006) Seasonal changes in D/H fractionation accompanying lipid biosynthesis in *Spartina alterniflora*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70, 2153-2162.
- Sessions, A. L., T. W. Burgoyne & J. M. Hayes (2001a) Correction of H-3(+) contributions in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73, 192-199.
- (2001b) Determination of the H-3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73, 200-207.
- Sessions, A. L., T. W. Burgoyne, A. Schimmelmann & J. M. Hayes (1999) Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Organic Geochemistry*, 30, 1193-1200.
- Smith, F. A. & K. H. Freeman (2006) Influence of physiology und climate on delta D of leaf wax n-alkanes from C-3 und C-4 grasses. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70, 1172-1187.
- Strasky, S., A. A. Graf, Z. Z. Zhao, P. W. Kubik, H. Baur, C. Schluchter & R. Wieler (2009) Late Glacial ice advances in southeast Tibet. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34, 458-465.
- Thermo Quest, (1999), TRACE GC Operating Manual, Thermo Quest Italia S.p.A., Italy, 448
- Thompson, L. G., E. Mosleythompson, M. E. Davis, P. N. Lin, K. A. Henderson, J. Coledai, J. F. Bolzan & K. B. Liu (1995) LATE-GLACIAL STAGE und HOLOCENE TROPICAL ICE CORE RECORDS FROM HUASCARAN, PERU. *Science*, 269, 46-50.
- Thompson, L. G., T. Yao, M. E. Davis, K. A. Henderson, E. MosleyThompson, P. N. Lin, J. Beer, H. A. Synal, J. ColeDai & J. F. Bolzan (1997) Tropical climate instability: The last glacial cycle from a Qinghai-Tibetan ice core. *Science*, 276, 1821-1825.
- Tschudi, S., J. M. Schafer, Z. Z. Zhao, X. H. Wu, S. Ivy-Ochs, P. W. Kubik & C. Schluchter (2003) Glacial advances in Tibet during the Younger Dryas? Evidence from cosmogenic Be-10, Al-26, und Ne-21. *Journal of Asian Earth Sciences*, 22, 301-306.
- Wang, J. B., L. P. Zhu, G. Daut, J. T. Ju, X. Lin, Y. Wang & X. L. Zhen (2009) Investigation of bathymetry und water quality of Lake Nam Co, the largest lake on the central Tibetan Plateau, China. *Limnology*, 10, 149-158.
- Wang, R., X. D. Yang, P. Langdon & E. L. Zhang (2011) Limnological responses to warming on the Xizang Plateau, Tibet, over the past 200 years. *Journal of Paleolimnology*, 45, 257-271.
- Watanabe, T., T. Matsunaka, T. Nakamura, M. Nishimura, Y. Izutsu, M. Minami, F. W. Nara, T. Kakegawa, J. B. Wang & L. P. Zhu (2010) Last glacial-Holocene geochronology of sediment cores from a high-altitude Tibetan lake based on AMS C-14 dating of plant fossils: Implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 277, 21-29.
- Werner, R. A., B. A. Bruch & W. A. Brand (1999) ConFlo III - An interface for high precision delta C-13 und delta N-15 analysis with an extended dynamic range. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13, 1237-1241.
- Williams, W. D. (1991) CHINESE und MONGOLIAN SALINE LAKES - A LIMNOLOGICAL OVERVIEW. *Hydrobiologia*, 210, 39-66.
- Wilson, G. P., A. L. Lamb, M. J. Leng, S. Gonzalez & D. Huddart (2005) Variability of organic delta C-13 und C/N in the Mersey Estuary, UK und its implications for sea-level reconstruction studies. *Estuarine Coastal und Shelf Science*, 64, 685-698.

- Wrozyna, C., P. Frenzel, P. Steeb, L. P. Zhu, R. van Geldern, A. Mackensen & A. Schwalb (2010) Stable isotope und ostracode species assemblage evidence for lake level changes of Nam Co, southern Tibet, during the past 600 years. *Quaternary International*, 212, 2-13.
- Wu, Y. H. & L. P. Zhu (2008) The response of lake-glacier variations to climate change in Nam Co Catchment, central Tibetan Plateau, during 1970-2000. *Journal of Geographical Sciences*, 18, 177-189.
- Xia, Z. H., B. Q. Xu, I. Mügler, G. J. Wu, G. Gleixner, D. Sachse & L. P. Zhu (2008) Hydrogen isotope ratios of terrigenous n-alkanes in lacustrine surface sediment of the Tibetan Plateau record the precipitation signal. *Geochemical Journal*, 42, 331-338.
- Yancheva, G., N. R. Nowaczyk, J. Mingram, P. Dulski, G. Schettler, J. F. W. Negendank, J. Q. Liu, D. M. Sigman, L. C. Peterson & G. H. Haug (2007) Influence of the intertropical convergence zone on the East Asian monsoon. *Nature*, 445, 74-77.
- Yang, H. & Y. S. Huang (2003) Preservation of lipid hydrogen isotope ratios in Miocene lacustrine sediments und plant fossils at Clarkia, northern Idaho, USA. *Organic Geochemistry*, 34, 413-423.
- Yao, T. D., L. G. Thompson, Y. F. Shi, D. H. Qin, K. Q. Jiao, Z. H. Yang, L. D. Tian & E. M. Thompson (1997) Climate variation since the last interglaciation recorded in the Guliya ice core. *Science in China Series D-Earth Sciences*, 40, 662-668.
- Yokoyama, Y., K. Lambeck, P. De Deckker, P. Johnston & L. K. Fifield (2000) Timing of the Last Glacial Maximum from observed sea-level minima. *Nature*, 406, 713-716.
- Yu, G., X. Chen, J. Ni, R. Cheddadi, J. Guiot, H. Han, S. P. Harrison, C. Huang, M. Ke, Z. Kong, S. Li, W. Li, P. Liew, G. Liu, J. Liu, Q. Liu, K. B. Liu, I. C. Prentice, W. Qui, G. Ren, C. Song, S. Sugita, X. Sun, L. Tang, E. VanCampo, Y. Xia, Q. Xu, S. Yan, X. Yang, J. Zhao & Z. Zheng (2000) Palaeovegetation of China: a pollen data-based synthesis for the mid-Holocene und last glacial maximum. *Journal of Biogeography*, 27, 635-664.
- Yu, G., B. Xue, J. Liu & X. Chen (2003) LGM lake records from China und an analysis of climate dynamics using a modelling approach. *Global und Planetary Change*, 38, 223-256.
- Zhang, C. J. & S. Mischke (2009) A Lateglacial und Holocene lake record from the Nianbaoyeze Mountains und inferences of lake, glacier und climate evolution on the eastern Tibetan Plateau. *Quaternary Science Reviews*, 28, 1970-1983.
- Zhang, D. D. & S. H. Li (2002) Optical dating of Tibetan human hand- und footprints: An implication for the palaeoenvironment of the last glaciation of the Tibetan Plateau. *Geophysical Research Letters*, 29.
- Zhao, M. X., L. Dupont, G. Eglinton & M. Teece (2003) n-alkane und pollen reconstruction of terrestrial climate und vegetation for NW Africa over the last 160 kyr. *Organic Geochemistry*, 34, 131-143.
- Zheng, M. P. & X. F. Liu (2009) Hydrochemistry of Salt Lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China. *Aquatic Geochemistry*, 15, 293-320.
- Zhu, D. G., X. G. Meng, X. T. Zhao, Z. G. Shao, Z. F. Xu, C. B. Yang, Z. B. Ma, Z. G. Wu, Z. H. Wu & J. P. Wang (2004) Evolution of an ancient large lake in the southeast of the northern Tibetan Plateau. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 78, 982-992.
- Zhu, L. P., P. Peng, M. P. Xie, J. B. Wang, P. Frenzel, C. Wrozyna & A. Schwalb (2010a) Ostracod-based environmental reconstruction over the last 8,400 years of Nam Co Lake on the Tibetan plateau. *Hydrobiologia*, 648, 157-174.

Zhu, L. P., M. P. Xie & Y. H. Wu (2010b) Quantitative analysis of lake area variations and the influence factors from 1971 to 2004 in the Nam Co basin of the Tibetan Plateau. *Chinese Science Bulletin*, 55, 1294-1303.

Zhu, L. P., X. L. Zhen, J. B. Wang, H. Y. Lu, M. P. Xie, H. Kitagawa & G. Possnert (2009) A similar to 30,000-year record of environmental changes inferred from Lake Chen Co, Southern Tibet. *Journal of Paleolimnology*, 42, 343-358.

9. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2010 bis April 2011 am Max-Planck-Institut für Biogeochemie (MPI-BGC) angefertigt. Unter Verwendung der Laboratorien und Messsysteme konnten die mir zur Verfügung gestellten Sedimentproben bestmöglich analysiert werden.

Für die Betreuung und Inspiration möchte ich mich vor allem bei apl. Prof. Dr. Gerd Gleixner ganz herzlich bedanken. Eine nicht geringere Unterstützung habe ich Franziska Günther zu verdanken, die mich in diesen Forschungsbereich maßgeblich eingewiesen hat.

Für die Hilfestellung in der Handhabung des GC-FID und GC/MS-IRMS möchte ich mich bei Steffen Rühlow bedanken. Außerdem gilt Frau Heike Geilmann für ihre Analyse am EA-IRMS mein Dank.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie, Freunde und natürlich meine Freundin, die mir zeigt zu welchen herausragenden Leistungen ein Doktorand/Student in der Lage sein kann.

10. Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die eingereichte Masterarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Alle existierenden Exemplare der vorliegenden Arbeit sind in Wort und Bild übereinstimmend.

Jena, den

.....

Roman Witt

11. Anhang

Alter [a BP]	C14 [ng/g TG]	C15 [ng/g TG]	C16 [ng/g TG]	C17 [ng/g TG]	C18 [ng/g TG]	C19 [ng/g TG]	C20 [ng/g TG]	C21 [ng/g TG]	C22 [ng/g TG]	C23 [ng/g TG]	C24 [ng/g TG]
22928	0,00	0,00	29,45	50,86	65,51	60,76	33,67	50,88	42,72	78,18	10,39
22854	0,00	19,65	48,78	57,96	75,88	67,48	58,55	71,25	69,37	148,98	67,00
22781	0,00	0,00	16,94	26,68	27,76	38,22	35,49	44,13	41,73	100,66	40,03
22712	0,00	0,00	15,28	36,12	41,27	38,83	27,49	40,62	42,50	82,18	23,51
22645	0,00	0,00	30,47	56,27	64,20	67,34	52,85	67,89	66,14	125,81	73,90
22580	0,00	0,00	20,54	36,40	39,02	39,24	34,64	45,10	43,24	90,90	34,87
22517	0,00	0,00	26,67	50,90	57,32	57,12	44,22	52,68	46,29	109,04	44,47
22456	13,42	32,60	63,53	74,45	75,23	71,49	61,02	64,43	59,74	127,10	74,74
22398	0,00	6,72	43,18	42,93	65,74	42,54	39,03	39,75	52,33	76,66	20,60
22342	0,00	15,17	48,97	46,47	72,39	56,15	51,96	48,77	58,62	97,33	32,03
22288	0,00	0,00	34,03	44,87	58,43	43,22	35,29	44,71	54,36	88,95	30,52
22236	0,00	0,00	45,45	54,53	68,66	52,96	33,54	46,38	49,64	97,04	29,95
22186	0,00	15,95	43,79	61,85	74,42	66,33	60,39	64,84	75,52	133,99	51,59
22138	0,00	16,69	65,17	73,97	114,41	74,41	47,65	53,20	59,06	106,75	35,23
22092	0,00	11,87	60,43	53,03	69,75	42,23	35,62	40,83	55,37	93,92	24,29
22047	21,04	19,27	106,50	85,24	164,53	98,80	76,59	70,41	84,30	144,88	58,94
22005	0,00	13,81	44,66	61,09	60,64	60,84	48,60	53,64	50,92	97,73	44,59
21964	0,00	0,00	0,00	0,00	20,17	0,00	9,57	0,00	0,00	0,00	0,00
21925	0,00	14,14	53,27	73,68	62,62	69,55	67,24	54,15	71,21	98,41	49,91
21910	0,00	0,00	59,62	69,59	59,84	67,58	80,53	69,02	78,11	124,49	82,90
21874	0,00	11,70	47,84	57,73	43,44	51,01	64,85	49,54	58,33	97,78	45,54
21838	0,00	0,00	26,84	32,41	45,23	34,60	37,03	33,61	47,36	71,87	38,84
21805	0,00	0,00	48,22	44,82	65,64	42,80	34,02	38,02	53,08	81,68	37,48
21772	0,00	8,18	52,18	46,17	65,61	40,65	32,18	36,78	50,04	84,60	35,21
21742	0,00	0,00	22,64	31,55	50,08	33,21	28,60	36,92	45,57	95,77	34,12
21712	0,00	11,36	43,29	47,00	63,59	48,52	31,62	45,99	46,71	102,70	37,96
21684	0,00	0,00	22,93	27,96	32,93	37,68	38,85	46,01	54,94	91,64	60,45
21658	0,00	0,00	22,62	40,93	47,90	42,53	29,50	42,66	42,22	88,47	41,32
21632	0,00	0,00	14,59	40,73	45,47	44,43	41,13	49,03	52,94	98,40	39,45
21608	0,00	0,00	26,57	45,86	49,65	57,77	50,40	60,15	76,42	105,50	59,36
21585	0,00	0,00	24,84	35,98	45,53	43,44	46,47	45,72	54,36	88,07	52,40
21563	0,00	0,00	34,31	51,31	50,23	50,03	43,82	47,65	59,85	89,00	58,10
21542	0,00	0,00	27,85	46,49	50,85	51,55	45,46	55,38	61,57	108,29	63,44
21522	0,00	15,00	34,10	50,80	54,57	55,87	47,24	45,62	59,34	78,45	43,41
21503	0,00	0,00	43,71	70,28	84,93	84,93	64,11	73,88	70,13	118,38	82,53
21485	0,00	0,00	19,91	25,39	33,04	34,10	36,11	35,70	44,76	47,33	33,57
21467	0,00	0,00	12,46	19,51	23,75	35,18	34,43	36,59	42,35	63,40	37,23
21451	0,00	0,00	9,84	18,75	30,45	34,16	20,81	32,84	22,88	57,19	27,53
21442	0,00	0,00	23,69	40,80	55,37	60,23	48,17	53,64	52,83	83,32	0,00
21428	0,00	0,00	12,31	20,71	30,38	28,90	27,50	23,96	31,71	49,48	16,16
21413	0,00	0,00	18,05	33,89	41,48	39,43	32,34	32,52	28,17	61,68	28,13
21399	0,00	11,30	24,40	42,42	48,56	46,81	40,20	45,60	39,82	98,64	44,19
21386	0,00	0,00	11,62	16,13	17,85	24,63	20,02	28,05	20,53	69,69	12,43
21373	0,00	0,00	14,60	26,55	32,34	32,77	28,05	41,02	39,62	113,28	53,79
21361	0,00	0,00	0,00	8,33	11,03	10,03	18,99	10,86	10,69	40,89	8,62
21349	0,00	0,00	9,93	18,31	24,29	25,25	28,47	38,12	25,73	89,10	33,86
21338	0,00	0,00	86,98	65,20	147,32	59,12	130,80	56,92	161,51	116,02	127,06
21327	0,00	0,00	69,28	41,40	121,52	43,50	114,93	49,73	146,32	136,33	116,03
21316	0,00	5,86	44,45	35,33	96,17	39,11	86,09	38,33	106,24	84,53	79,59
21306	0,00	0,00	25,53	24,59	80,29	33,19	92,29	34,49	114,21	75,19	78,52
21296	0,00	0,00	40,78	33,02	104,64	35,41	71,72	33,69	104,20	75,40	77,27
21285	0,00	0,00	43,48	43,12	87,40	36,29	66,13	36,38	98,63	72,35	89,41
21276	0,00	0,00	57,25	41,61	130,97	46,75	103,46	49,02	156,96	105,25	117,13
21266	0,00	0,00	65,73	47,01	139,34	48,99	110,22	56,00	158,67	114,17	121,62
21256	0,00	9,89	57,76	86,48	78,52	90,99	81,11	84,14	126,05	186,57	100,99
21246	0,00	14,28	52,02	82,88	82,34	79,08	67,84	85,24	80,39	191,04	86,42
21236	0,00	9,62	35,22	42,84	66,39	54,36	41,29	58,32	160,52	119,57	62,59
21226	0,00	0,00	26,86	36,62	50,47	42,84	40,90	50,31	44,77	112,58	58,92
21216	10,02	15,52	71,53	86,19	129,76	89,58	62,66	88,88	76,58	200,27	71,43
21209	10,60	17,24	70,84	99,19	162,03	90,44	72,78	116,89	92,28	232,76	97,80
21198	0,00	7,40	63,61	90,83	147,81	95,42	90,29	104,51	191,24	222,83	54,91
21187	13,55	13,97	45,97	58,75	109,48	73,68	75,75	80,42	113,11	165,29	38,48
21176	0,00	0,00	10,75	21,49	69,45	34,96	30,70	46,30	43,93	105,32	43,97
21164	0,00	0,00	26,19	31,31	71,57	31,59	33,12	43,31	33,22	73,17	38,37
21152	0,00	16,67	112,27	104,20	176,81	91,71	65,57	104,48	91,96	206,81	68,48
21140	0,00	0,00	14,63	39,53	92,81	47,92	36,73	60,64	51,24	122,80	52,27
21126	0,00	14,72	45,84	61,92	142,56	87,64	61,89	95,84	76,61	164,56	69,46
21113	0,00	0,00	53,45	63,28	136,92	82,04	57,02	83,77	67,15	142,58	62,67
21098	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21083	0,00	11,89	60,99	69,63	137,82	73,86	46,63	65,89	56,43	108,91	55,89
21068	0,00	0,00	16,06	46,18	137,08	73,82	33,15	63,90	67,02	119,33	53,15
21051	0,00	0,00	13,99	46,80	131,22	71,57	22,82	70,00	62,74	150,02	51,47
21034	0,00	0,00	16,67	62,61	152,84	87,04	39,92	77,94	75,76	173,21	65,21
21016	0,00	0,00	0,00	44,63	104,59	58,73	42,57	60,45	61,38	135,38	49,52
20997	0,00	0,00	12,57	46,32	112,38	70,45	38,45	61,73	58,33	133,38	55,72
20977	0,00	0,00	0,00	41,45	125,45	84,31	40,31	69,71	69,10	145,90	52,35
20955	0,00	0,00	16,11	63,71	150,41	86,27	43,29	79,11	75,94	144,88	57,88
20933	0,00	0,00	0,00	27,92	80,91	64,03	45,09	78,52	64,57	138,14	91,19

Alter [a BP]	C25 [ng/g TG]	C26 [ng/g TG]	C27 [ng/g TG]	C28 [ng/g TG]	C29 [ng/g TG]	C30 [ng/g TG]	C31 [ng/g TG]	C32 [ng/g TG]	C33 [ng/g TG]	C34 [ng/g TG]	Total [ng/g TG]
22928	56,19	13,79	33,77	0,00	42,93	0,00	79,27	0,00	37,68	0,00	686,04
22854	125,33	26,60	84,06	15,79	100,28	11,89	151,61	14,08	60,72	0,00	1275,25
22781	90,87	16,41	65,48	10,65	82,89	0,00	129,59	11,29	51,66	0,00	830,49
22712	67,83	19,26	51,36	8,56	69,44	0,00	118,65	0,00	50,04	0,00	732,92
22645	92,62	21,20	58,14	8,83	66,89	19,72	120,99	0,00	49,59	0,00	1042,85
22580	67,73	11,69	41,98	7,36	51,01	0,00	90,22	0,00	37,66	0,00	691,60
22517	89,93	17,25	57,47	9,72	72,07	9,43	124,97	9,77	51,42	0,00	930,76
22456	112,74	28,07	74,64	15,02	81,32	10,93	138,94	15,36	50,99	0,00	1245,76
22398	61,09	13,36	39,26	0,00	43,41	12,79	83,89	0,00	35,73	0,00	719,01
22342	62,13	15,01	35,76	0,00	38,63	14,04	79,24	0,00	33,29	0,00	805,97
22288	66,40	14,54	43,49	6,79	50,30	0,00	89,70	0,00	37,40	0,00	742,99
22236	70,60	12,84	44,97	0,00	52,80	13,19	102,33	0,00	42,44	0,00	817,32
22186	42,10	26,15	51,13	6,51	59,89	19,66	115,22	0,00	49,60	0,00	1018,93
22138	81,06	17,04	49,99	0,00	54,59	15,90	103,42	0,00	42,58	0,00	1011,09
22092	74,34	21,10	51,65	0,00	61,59	0,00	108,86	0,00	47,68	0,00	852,56
22047	108,50	33,68	68,36	10,32	77,07	20,96	136,89	11,59	56,59	0,00	1454,45
22005	72,06	15,56	46,70	7,80	61,37	15,80	118,14	9,24	49,81	0,00	933,00
21964	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	29,74
21925	79,93	28,39	53,98	8,32	62,20	14,71	19,47	0,00	0,00	11,82	892,99
21910	50,11	47,81	50,93	0,00	37,17	34,65	31,72	31,34	21,14	31,65	1028,19
21874	70,33	28,52	46,96	7,70	55,29	13,56	18,45	0,00	0,00	0,00	768,55
21838	62,21	11,10	38,34	0,00	42,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	522,22
21805	61,95	13,52	42,59	0,00	47,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	611,06
21772	63,53	12,91	42,83	0,00	44,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	615,37
21742	82,69	16,17	60,08	11,60	61,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	610,02
21712	83,38	20,91	47,06	0,00	47,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	677,33
21684	76,62	22,12	49,44	7,71	57,34	13,47	103,64	0,00	42,85	14,09	800,68
21658	74,16	14,83	46,95	7,42	54,55	12,56	94,60	0,00	39,75	13,12	756,07
21632	81,81	22,53	56,24	9,15	66,58	12,84	121,76	0,00	50,90	13,78	861,75
21608	85,69	18,18	41,33	0,00	45,01	23,38	38,20	18,47	14,29	23,19	839,42
21585	64,64	13,70	45,05	4,78	52,80	13,39	39,51	0,00	41,36	12,79	724,82
21563	76,28	16,66	49,66	8,89	62,42	17,02	39,52	0,00	47,24	17,55	819,55
21542	84,88	21,25	48,93	8,27	30,50	21,37	37,15	0,00	36,45	19,41	819,07
21522	32,29	12,75	31,03	0,00	33,63	16,75	32,51	0,00	10,65	15,59	669,61
21503	91,12	25,99	49,48	7,76	52,72	23,64	46,89	22,24	23,53	20,69	1056,94
21485	53,25	11,73	34,12	0,00	41,91	12,83	81,61	0,00	36,23	14,89	596,50
21467	18,19	12,53	25,97	0,00	44,78	0,00	86,36	0,00	32,29	14,13	539,15
21451	41,92	8,34	25,50	0,00	34,10	0,00	66,37	0,00	20,05	0,00	450,74
21442	15,11	15,38	30,20	0,00	23,95	22,30	18,42	19,99	13,58	20,15	597,13
21428	13,11	8,24	11,49	0,00	11,66	0,00	23,81	0,00	10,83	0,00	320,24
21413	31,31	8,13	23,62	0,00	26,20	0,00	53,57	0,00	15,31	0,00	473,83
21399	95,90	16,12	55,22	8,83	71,71	14,05	114,54	0,00	50,52	13,27	882,07
21386	65,86	10,87	45,99	0,00	55,23	0,00	89,58	0,00	39,50	0,00	527,99
21373	112,65	23,09	74,05	13,64	83,04	14,11	37,75	0,00	40,53	15,42	796,31
21361	37,00	0,00	28,41	0,00	35,23	0,00	56,90	0,00	25,51	0,00	302,49
21349	80,50	12,93	47,50	8,08	55,46	0,00	89,15	0,00	30,97	0,00	617,64
21338	91,33	93,50	61,34	107,13	81,40	28,98	36,81	14,83	50,89	84,68	1601,82
21327	108,26	123,28	65,21	98,65	74,23	88,61	116,84	84,62	49,74	68,69	1717,18
21316	69,17	61,94	48,48	68,59	63,50	69,05	111,11	71,76	51,29	58,83	1289,42
21306	62,70	71,89	44,67	84,95	56,87	85,29	100,15	87,50	44,97	75,12	1272,40
21296	61,10	57,19	42,33	64,99	54,94	72,57	109,26	78,88	51,58	72,41	1241,36
21285	62,70	66,83	47,87	73,93	63,98	79,35	109,68	85,30	51,40	70,53	1284,77
21276	84,24	86,14	49,40	84,87	58,00	85,91	104,04	87,76	44,77	73,49	1567,01
21266	83,68	120,25	48,22	75,19	51,05	81,49	113,96	88,02	50,90	76,26	1650,74
21256	134,78	81,29	68,83	14,43	107,60	12,13	129,89	0,00	59,17	27,71	1538,34
21246	170,22	40,26	91,56	14,09	116,21	0,00	149,71	23,98	61,70	0,00	1489,27
21236	108,37	42,28	71,13	14,48	78,41	12,04	115,85	14,82	50,31	8,66	1167,09
21226	109,76	28,54	59,55	9,24	67,76	15,47	18,31	0,00	10,21	14,20	797,31
21216	185,90	41,68	104,11	19,12	112,81	23,78	29,12	34,90	15,55	21,60	1490,99
21209	188,09	138,13	75,00	71,32	108,55	38,25	44,47	23,95	0,00	0,00	1750,62
21198	208,57	120,55	115,68	60,45	114,35	30,89	33,14	0,00	0,00	0,00	1752,48
21187	144,16	84,01	96,88	51,13	94,21	22,51	23,58	11,18	0,00	13,14	1329,26
21176	93,37	61,88	64,03	35,94	59,70	16,33	0,00	0,00	0,00	0,00	738,12
21164	77,75	51,86	51,47	25,36	50,77	14,23	0,00	0,00	0,00	0,00	653,28
21152	164,28	103,39	102,28	46,29	105,91	27,70	29,64	0,00	0,00	16,59	1635,05
21140	93,67	65,80	63,18	28,98	67,79	14,90	0,00	0,00	0,00	0,00	852,88
21126	143,82	107,28	61,93	50,24	48,71	37,69	38,17	24,48	56,91	0,00	1390,28
21113	133,94	100,02	76,71	47,06	84,21	30,70	55,65	21,61	68,51	0,00	1367,27
21098	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21083	75,68	57,09	51,06	48,11	53,41	24,92	51,60	12,11	51,11	0,00	1113,04
21068	112,26	63,72	65,73	36,61	69,01	25,38	43,81	0,00	47,93	0,00	1074,13
21051	128,30	74,38	78,73	39,76	93,98	24,28	105,94	13,00	64,40	0,00	1243,39
21034	150,85	96,34	60,59	56,15	49,36	27,71	52,57	0,00	56,67	14,44	1315,89
21016	105,69	60,00	69,09	27,92	80,25	12,00	114,59	25,36	48,27	0,00	1100,40
20997	111,80	62,20	61,78	30,09	62,83	19,63	40,86	10,07	47,13	0,00	1035,72
20977	119,77	61,52	72,06	40,92	75,15	16,00	113,57	0,00	50,29	0,00	1177,85
20955	116,87	69,46	65,07	32,07	70,42	20,84	45,85	0,00	50,99	0,00	1189,18
20933	110,71	22,43	72,56	11,70	86,66	16,86	42,28	0,00	51,09	0,00	1004,67

Alter [a BP]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	STABW	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	STABW	TOC [%]	TN [%]	C/N	Algen [ng/g TG]	Wasserpflanzen [ng/g TG]	Landpflanzen [ng/g TG]	CPI
22928	7,98	0,13	-27,01	0,12	0,42	0,05	8,78	162,50	134,37	155,96	8,17
22854	7,82	0,05	-26,88	0,12	0,34	0,05	6,76	196,69	274,31	335,96	3,85
22781	7,84	0,17	-27,38	0,29	0,37	0,05	7,20	109,03	191,53	277,96	5,15
22712	7,63	0,22	-26,81	0,54	0,35	0,05	6,99	115,56	150,01	239,45	5,87
22645	7,80	0,19	-25,41	0,28	0,34	0,05	6,91	191,50	218,42	246,03	3,10
22580	7,95	0,07	-26,41	0,21	0,39	0,05	7,59	120,73	158,64	183,21	4,93
22517	9,53	0,03	-26,83	0,54	0,37	0,05	7,91	160,70	198,97	254,51	4,28
22456	7,79	0,03	-25,99	1,68	0,34	0,05	6,65	210,37	239,84	294,90	3,27
22398	7,78	0,01	-27,01	0,79	0,40	0,05	7,50	125,23	137,74	166,56	4,79
22342	8,05	0,13	-26,39	0,26	0,40	0,05	7,70	151,39	159,46	153,63	3,87
22288	7,92	0,10	-26,99	0,96	0,37	0,05	6,84	132,79	155,35	183,49	4,86
22236	8,26	0,32	-25,60	1,03	0,36	0,05	6,81	153,87	167,64	200,10	5,03
22186	7,87	0,07	-26,34	0,42	0,41	0,05	7,70	193,02	176,10	226,25	3,06
22138	7,96	0,00	-26,69	0,62	0,42	0,05	7,99	201,58	187,80	207,99	4,46
22092	8,42	0,40	-26,09	0,01	0,41	0,05	7,89	136,08	168,26	222,10	6,24
22047	8,39	0,11	-26,41	0,57	0,41	0,06	7,11	254,44	253,38	282,32	3,26
22005	8,15	0,03	-26,64	0,22	0,42	0,06	7,45	175,57	169,79	226,21	3,60
21964	8,07	0,24	-27,09	0,81	0,44	0,06	7,74				
21925	8,08	0,25	-28,23	0,13	0,47	0,06	8,33	197,38	178,34	135,65	2,46
21910	7,65	0,02	-25,88	0,69	0,44	0,06	7,82	206,19	174,60	119,81	1,35
21874	8,31	0,06	-25,45		0,36	0,06	6,31	158,28	168,11	120,69	2,45
21838	8,30	0,09	-25,87	0,02	0,44	0,06	7,66	100,62	134,09	81,12	3,26
21805	8,08	0,12	-27,24	0,61	0,39	0,05	7,15	125,63	143,63	89,85	3,41
21772	7,69	0,11	-25,97		0,37	0,05	7,18	123,61	148,13	87,32	3,65
21742	7,42	0,04	-25,99	0,45	0,36	0,05	6,81	101,69	178,46	121,11	3,81
21712	7,15	0,17	-26,17	0,12	0,32	0,04	7,66	141,51	186,08	94,30	3,71
21684	7,36	0,06	-27,46		0,34	0,05	6,84	111,66	168,26	210,43	3,02
21658	7,79	0,29	-25,24	0,19	0,35	0,05	6,65	126,12	162,63	196,09	3,87
21632	8,35	0,00	-26,21	1,78	0,34	0,06	6,10	134,19	180,21	244,58	4,08
21608	8,50	0,48	-25,49	1,11	0,39	0,05	7,23	163,77	191,19	124,55	2,21
21585	7,91	0,32	-26,79	1,01	0,34	0,05	6,56	125,14	152,71	137,36	2,77
21563	8,47	0,13	-26,33	0,41	0,39	0,05	7,55	148,99	165,29	151,61	2,56
21542	8,31	0,34	-24,69	1,39	0,44	0,05	8,77	153,41	193,16	116,57	2,23
21522	8,36	0,19	-27,53	0,77	0,44	0,06	7,77	152,29	110,75	97,17	2,21
21503	8,64	0,21	-27,37	0,14	0,45	0,06	7,90	229,09	209,50	149,09	1,96
21485	8,50	0,08	-27,23	0,25	0,45	0,06	7,97	95,19	100,58	157,64	3,48
21467	8,24		-26,92	0,20	0,43	0,06	7,72	91,28	81,59	157,11	3,69
21451	8,40	0,01	-26,08	0,87	0,43	0,06	7,71	85,75	99,11	125,97	5,05
21442	7,58	0,02	-27,58	0,35	0,51	0,05	9,58	154,68	98,43	72,58	2,43
21428	7,51	0,23	-26,85	0,84	0,45	0,05	8,29	73,57	62,58	46,97	3,22
21413	7,84	0,01	-26,23	0,21	0,41	0,05	7,78	105,83	92,99	103,39	4,23
21399	8,15	0,06	-26,95	0,07	0,43	0,05	8,04	134,83	194,53	241,47	4,39
21386	8,50	0,20	-26,67	0,66	0,43	0,05	8,10	68,81	135,55	190,81	10,73
21373	8,39	0,09	-27,26	0,13	0,47	0,06	8,26	100,34	225,92	194,84	3,47
21361	7,86	0,16	-26,52	0,52	0,45	0,05	8,52	29,21	77,89	120,55	16,65
21349	7,87	0,21	-26,48	0,06	0,41	0,05	7,89	81,68	169,60	192,11	5,54
21338	7,85	0,21	-26,54	0,29	0,42	0,05	8,24	181,24	207,35	179,55	0,89
21327	8,22	0,07	-26,49	0,24	0,46	0,05	8,53	134,63	244,59	256,28	0,93
21316	7,57	0,22	-26,53	0,73	0,44	0,06	7,93	112,77	153,69	223,09	1,03
21306	7,35	0,03	-26,59	0,59	0,45	0,05	8,40	92,26	137,89	201,68	0,81
21296	7,41	0,31	-26,28	0,18	0,40	0,06	7,19	102,12	136,50	206,54	0,94
21285	7,54	0,21	-26,36	0,37	0,48	0,06	8,58	115,79	135,05	221,54	0,89
21276	7,35	0,13	-26,10	0,12	0,49	0,06	8,61	137,38	189,49	211,44	0,81
21266	7,55	0,26	-26,17	0,41	0,47	0,06	8,41	152,00	197,84	213,22	0,79
21256	7,46	0,06	-25,22	0,31	0,45	0,06	8,11	261,61	321,35	306,32	2,44
21246	7,23	0,32	-26,53	0,34	0,49	0,05	9,04	247,21	361,27	357,48	3,81
21236	7,24	0,08	-26,50	0,05	0,45	0,05	8,94	155,52	227,94	265,40	2,53
21226	7,89	0,00	-25,95	0,12	0,47	0,05	10,10	129,77	222,34	145,62	2,81
21216	7,93	0,34	-26,11	0,62	0,47	0,05	10,08	264,64	386,17	246,05	3,01
21209	7,58	0,06	-25,76	0,75	0,44	0,05	8,54	306,52	420,85	228,02	1,62
21198	7,57	0,21	-24,38	1,14	0,41	0,05	7,75	290,76	431,40	263,17	2,06
21187	7,65	0,08	-23,21	0,15	0,42	0,05	8,09	212,85	309,45	214,67	2,11
21176	7,93	0,00	-25,41	0,73	0,43	0,05	7,79	102,76	198,69	123,74	1,82
21164	8,23	0,02	-25,51	0,32	0,46	0,06	8,31	106,21	150,92	102,25	1,75
21152	7,95	0,14	-25,40	0,33	0,46	0,05	8,65	300,39	371,09	237,84	2,14
21140	7,14	0,16	-25,06	0,32	0,47	0,05	8,90	148,09	216,48	130,96	1,89
21126	6,57	0,14	-25,69	0,52	0,47	0,05	8,87	245,40	308,37	148,81	1,46
21113	7,54	0,13	-25,62	0,84	0,45	0,06	8,18	229,09	276,51	216,58	1,74
21098	7,51	0,13	-26,13	0,10	0,46	0,06	7,81				
21083	7,09	0,19	-26,47	0,11	0,44	0,06	7,76	209,39	184,59	156,07	1,56
21068	7,32	0,08	-25,98	0,59	0,45	0,06	8,03	183,90	231,59	178,55	1,98
21051	6,61	0,16	-25,13	1,16	0,40	0,05	7,30	188,37	278,32	278,65	2,47
21034	6,67	0,11	-25,27	0,27	0,47	0,05	8,65	227,59	324,06	162,52	1,75
21016	7,13	0,40	-24,90	0,35	0,46	0,06	8,26	163,81	241,07	263,92	2,64
20997	7,18	0,12	-24,38	0,54	0,46	0,05	8,52	178,49	245,18	165,47	2,06
20977	7,24	0,49	-24,61	0,48	0,42	0,05	8,87	195,46	265,67	260,78	2,64
20955	7,64	0,38	-25,07	0,09	0,41	0,05	9,11	229,10	261,75	181,34	2,09
20933	6,61	0,48	-25,55	0,10	0,52	0,05	10,20	170,48	248,85	201,50	2,67

Alter [a BP]	δD aqua >50 ng/ μ l [‰]	δD terr >50 ng/ μ l [‰]	δD aqua [‰]	δD terr [‰]
22781	-150,07	-201,48	-149,20	-212,81
22580		-216,60	-141,50	-206,09
22398			-149,86	-139,06
22236			-155,33	-140,14
22092			-133,68	
21925				
21838			-111,30	
21742				
21632	-123,21	-223,51	-154,42	-209,03
21563		-151,07	-159,39	-174,81
21503	-123,27	-187,93	-159,71	-188,99
21451		-223,08	-150,76	-188,40
21399			-151,45	-164,46
21349	-154,41	-218,99	-154,41	-202,41
21306		-178,03	-154,62	-185,59
21266		-197,49	-178,18	-168,26
21246	-173,77	-201,48	-173,77	-201,48
21216	-167,44	-202,89	-167,44	-202,89
21187	-179,39	-189,49	-179,39	-189,49
21152			-160,89	-154,56
21113	-152,05	-188,66	-152,05	-188,66
21051			-166,03	-126,19
20997		-190,14	-224,36	-192,36
20933		-191,47	-201,69	-177,79