

# Die Bildung von Isotopenproxies in organisch-klastischen Seesedimenten: Von der Beobachtung zum Verständnis des Informationstransfers in den Maarseen der Vulkaneifel

Andreas Lücke<sup>1</sup>, Robert Moschen<sup>1</sup>, Gerhard H. Schleser<sup>2</sup>, Heinz Vos<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre ICG 4, Forschungszentrum Jülich, Jülich*

<sup>2</sup>*Institut für Geowissenschaften, Universität zu Köln, Köln*

<sup>3</sup>*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre ICG 1, Forschungszentrum Jülich, Jülich*

## 1. Kalibration und Prozessverständnis: Rezentstudien an Maarseen im Kontext der Klimaforschung

Bereits zu Beginn der Untersuchung der Sedimente der rezenten Maarseen der Eifel in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde deren herausragende Stellung als Archiv der Umweltgeschichte offenbar. Durch die regelmäßige, saisonal wechselnde Ablagerung, von überwiegend organischem Material während der Vegetationsperiode und überwiegend klastischem Material während der Wintermonate bildeten sich in der Mehrzahl der Seen jahreszeitlich geschichtete Sedimente. Diese Warvenstruktur ermöglicht über lange Zeiträume hinweg eine sehr genaue Kalenderjahrdatierung der Sedimente und damit entsprechend eine präzise zeitliche Einordnung von Umweltveränderungen und Extremereignissen. Sie erlaubt aber auch Studien bis hin zu einer saisonalen zeitlichen Auflösung und lässt dadurch detaillierte Einblicke in die Dynamik von Ökosystemprozessen zu.

Diese sehr gute Ausgangslage bedeutete jedoch keinesfalls, dass die faszinierenden Sedimentprofile der Eifelmaare - quasi automatisch - auch ausgezeichnete Archive der Klimageschichte darstellen. Zunächst muss die dem abgelagerten Material in Stellvertreterdaten innewohnende vielfältige klimatische Information über Kalibrationsansätze zugänglich gemacht werden. Eine Aufgabe die sich in diesen typischen organisch-klastischen karbonatfreien Sedimenten als keineswegs trivial darstellt. Hier fehlen die vorwiegend physikalisch bedingten Proxyparameter wie z. B. Isotopenverhältnisse endogener Karbonate, so dass sich die Interpretation neben klassischen sedimentologisch-faziellen Analysen auf biogene Parameter, etwa Isotopie der Biomasse oder Isotopenverhältnisse von Kieselschalen, stützen muss. Für biologische Proxies gilt jedoch in ganz besonderem Masse was letztendlich für alle klimatischen Stellvertreter zutreffend ist – sie können nicht direkt transformiert werden. Der landläufige Vergleich mit Hieroglyphen, die in den allermeisten Fällen eindeutig an eine Bedeutung gekoppelt sind und die deswegen übersetzt werden können, trifft auf unsere Klimaproxies, die in ihrer Entstehung auf mehrere/viele Einflussgrößen einschließlich der klimatischen zurückgehen, im Kern nicht zu. Damit sollte deutlich werden, dass ohne eine hinreichende Kenntnis der Genese einzelner Proxies sowie der Dynamik des beobachteten Systems eine belastbare Ableitung vergangener oder zukünftiger klimatischer Entwicklungen dem Zufall überlassen bleiben muss. Folgerichtig waren also, um dem Ziel einer quantitativen Rekonstruktion klimatischer Variablen näher zu kommen, weitere Kenntnisse über die Seen an sich sowie zur Interpretation möglicher Proxies notwendig.

Prinzipiell können dabei neben der schieren Deduktion mehrere empirisch induktive Wege der Näherung beschritten werden. Versuche im Labor erlauben bei Einhaltung der ‚ceteris paribus‘ Bedingung die Bestimmung des direkten Zusammenhangs zwischen einzelnen Variablen, sind jedoch nur bedingt in die Realität übertragbar, da sie ökosystemare Einflüsse notwendigerweise ausklammern. Einen Ausweg aus diesem Dilemma könnte scheinbar der Ansatz „Raum für Zeit“ bieten. Hier wird der heutige Zusammenhang zwischen zwei Variablen über einen möglichst großen Gradienten, z. B. von den Tropen zum Pol untersucht, um die gefundene Beziehung dann auf ein Archiv in der Zeit zu übertragen. Dabei ergeben sich häufig statistisch ausgezeichnete Zusammenhänge, die jedoch vergessen machen, dass das Auftreten derartiger Gradienten in der Zeit an einem Ort nahezu ausgeschlossen ist, dass einzelne, kleinere Bereiche der Beziehung häufig unterbestimmt sind und dass letztendlich auch hier ökosystemare Prozesse nicht in die Betrachtung eingeflossen sind.

Im Falle der Eifelmaarseen wurde der Weg der direkten Beobachtung im Rahmen von Fallstudien und Langzeituntersuchungen beschritten. Dies bedeutet keinesfalls, dass eine derartige Herangehensweise prinzipiell überlegen wäre. Vielmehr liegen hier die Probleme in der Darstellung ausreichend steiler Umweltgradienten in der nach wie vor kurzen Zeitskala der Beobachtungen und in der Repräsentanz der gefundenen Prozesse in der Zeit. Zunächst wurden einzelne limnologische, geochemische und biologische Arbeiten an unterschiedlichen Seen bzw. deren Sedimenten vorgenommen (Scharf und Björk, 1992).

Im Jahre 1994 konnten dann am Holzmaar speziell im Hinblick auf die Entstehung und Interpretation von Isotopensignalen im biogenen Material der Sedimente auch längerfristig systematische Untersuchungen aufgegriffen werden. Zentrale Fragestellungen dieser Arbeiten gruppieren sich um die generelle Funktionsweise kleiner Seen mit kleinem oberirdischem Abfluss, um den Transfer klimatischer Antriebe aus der Atmosphäre in den See, um die entsprechende Systemantwort im See, speziell also die Genese von Klimaproxies, die quantitative Kalibration klimatischer Proxies gegen einzelne Klimavariablen sowie um die Erhaltung des generierten Signals im Sediment.

In einem übergeordneten Rahmen gilt es zu bedenken, dass das Prinzip des Aktualismus bei den in Bezug auf eine Klimarekonstruktion relevanten internen und externen Prozessen mindestens teilweise durch die drastischen Eingriffe des Menschen in den Naturhaushalt außer Kraft gesetzt wurde. Zumindest für die Seen und ihre Einzugsgebiete lässt sich deshalb die These formulieren, dass es das ‚Modern Analogue‘ im engeren Sinne nicht gibt. Deshalb muss das Verständnis grundlegender Prozesse gegenüber einer reinen Kalibration oder Übertragung von Zusammenhängen im Vordergrund stehen.

## **2. Instrumentierung für die Beobachtung von Seen**

Die Nachverfolgung des Transfers eines klimatischen Signals in der Atmosphäre zu einer im Sediment bestimmbaren Variablen, also der Genese eines Proxies, erfordert einen erheblichen instrumentellen, analytischen und personellen Aufwand. Die Erhebung meteorologischer Daten erfolgt über eine Standardwetterstation, je nach Fragestellung mit zusätzlichen Instrumenten ausgestattet. Diese kann auf einer Boje montiert und direkt im See verankert werden (Abb. 1). Da im vorliegenden Falle der Transfer über planktonische Algen erfolgte, wurden beispielsweise verschiedene UV-Sensoren verwendet, um mögliche Zellschädigungen durch erhöhte Strahlendosen beurteilen zu können. Insbesondere für nährstoffarme Seen könnte auch der Eintrag von Nährstoffen über die Atmosphäre eine wesentliche Rolle spielen, weswegen neben der reinen Niederschlagsmessung auch ein Niederschlagssammler integriert werden sollte. Zur Erfassung saisonaler Veränderungen innerhalb des Jahresgangs im See selbst sollten physikalische, gewässerchemische, isotopengeochemische, biologische und sedimentologische Messungen und Probenahmen beispielsweise in 14-tägigem Rhythmus erfolgen. Zusätzlich können zeitlich und räumlich sehr viel höher aufgelöste Daten durch neuartige aufzeichnende Miniatursonden erhoben werden, die direkt im See in so genannten Messketten (moorings) ausgebracht werden können. Instrumentell relativ problemlos sind dabei Sonden für die Parameter Temperatur (T), Wasserstand (P), gelöster Sauerstoff (O<sub>2</sub>), pH Wert (pH) und Leitfähigkeit (LF). Aufwändiger, da anfällig gegen Bewuchs durch Algen und Membranfouling, und deshalb kritischer zu betrachten sind entsprechende Messsonden für Wassertrübe und Chlorophyll *a* (Chl *a*). Darüber hinaus bzw. ergänzend erlauben tauchbare Spektralfluorometer bereits in situ die Quantifizierung des Auftretens bestimmter Algenklassen sowie die Bestimmung der jeweiligen Aufenthaltstiefe im Gewässer. Die im See durch Phytoplankton und Zooplankton gebildete Biomasse, aus der Uferzone in das Seebecken verlagertes Material sowie durch Wasser oder Luft eingetragenes Material bilden die Summe der Schwebstoffe und stellen, da sie die Sedimentsäule aufbauen, letztendlich die Signalträger dar. Diese Schwebstoffe können in Sedimentfallen als partikuläre Probe gewonnen werden. Neben manuellen Sedimentfallen, die regelmäßig zu leeren sind, können auch sequentielle Sedimentfallen, die mit einem Probenkarussell ausgestattet sind, eingesetzt werden. Dabei kann sich die Vergiftung der Proben als notwendig erweisen, um eine zu starke Veränderung des Sediments durch bakteriellen Abbau in den Mikrokosmen

der abgeschlossenen Probenbehälter zu vermeiden. In tieferen, geschichteten Seen ermöglicht die Ausbringung von Fallen in verschiedenen Tiefen weitergehende Einblicke in die seeinterne Partikeldynamik. Die punktgenauere Gewinnung von Schwebstoffen direkt aus der Wassersäule ist über mobile mehrstufige Filtrationssysteme möglich, erfordert jedoch einen deutlich höheren technologischen Aufwand. In Hinblick auf den Einfluss oberirdischer Zuflüsse können diskrete Wasserproben zumindest generelle Einblicke in den fluviatilen Nährstoffeintrag geben, da die kontinuierliche Erfassung über Messwehr und Probenehmer oft einen nicht zu leistenden Aufwand darstellt.

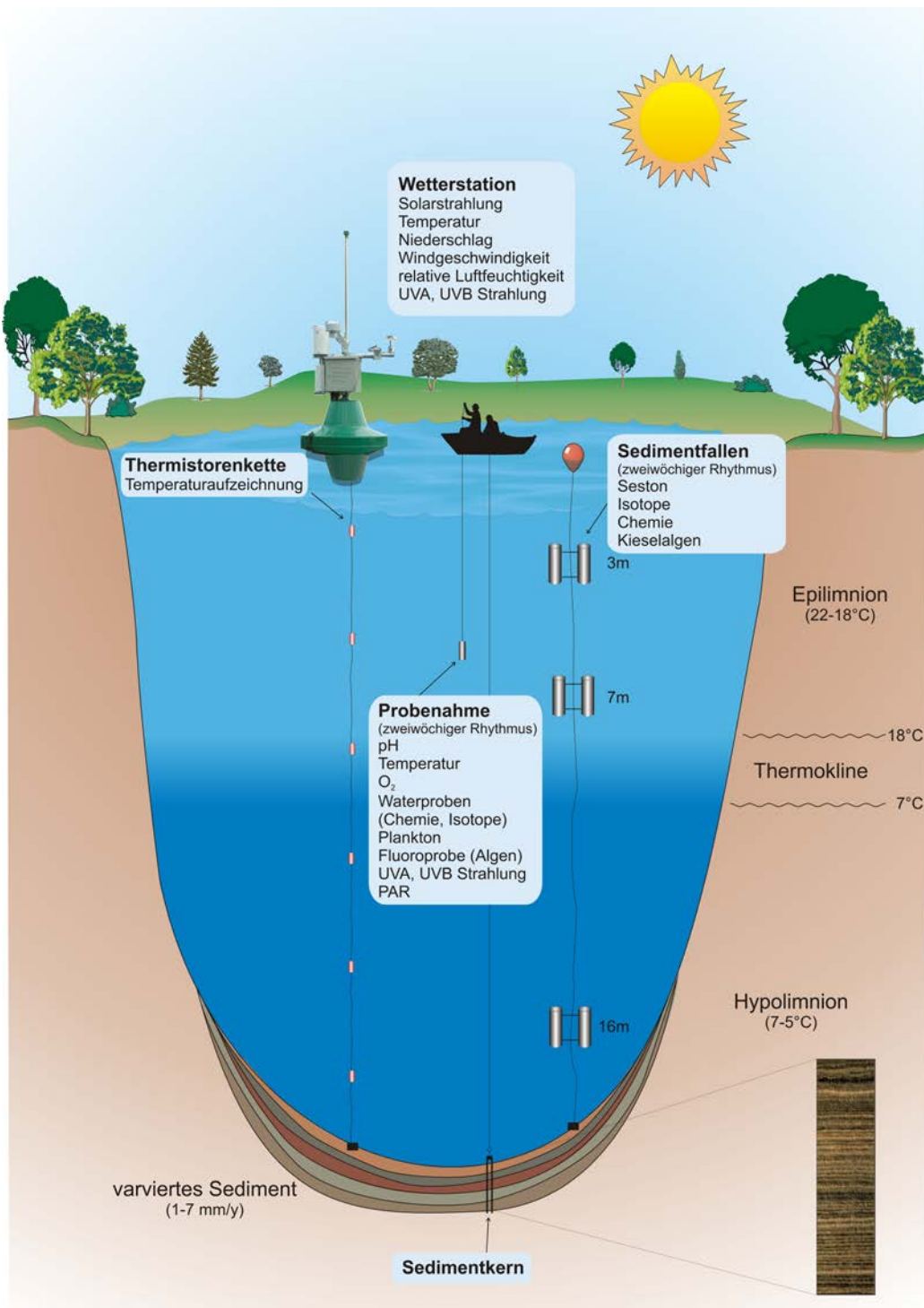


Abb. 1: Schematischer Querschnitt durch das Holzmaar mit einer Darstellung der wesentlichen permanenten Messeinrichtungen (Klimastation, Messketten, Sedimentfallen) sowie einigen in-situ Messverfahren.

### **3. Das Holzmaar – Beispiel für einen kleinen mesotrophen geschichteten See**

Der See des Holzmaares mit einem Durchmesser von ca. 250 m bildete sich in einem Maar-kessel, der vor ca. 70.000 Jahren durch eine Maareruption entstanden ist. Der heutige See ist verändert durch einen Damm und einen aufgestauten Flachwasserbereich im Südwesten sowie durch einen fast umlaufenden aufgeschütteten Spazierweg am Seeufer. In den See mündet aus NW der Sammetbach, der ein kleines unter Naturschutz stehendes Einzugsgebiet von 2 km<sup>2</sup> entwässert. Trotz des künstlichen Auslaufes kommt es im Verlaufe eines Jahres zu Änderungen der Wasserspiegelhöhe von 20 – 30 cm. Die ringförmige Oberflächenstruktur setzt sich unter Wasser mit relativ steilen Flanken fort, wobei der See im zentralen Becken seine maximale Wassertiefe von 19 m erreicht. Aufgrund der windgeschützten Lage kann sich im Frühjahr eine ausgeprägte thermische Schichtung ausbilden, die bis in die Herbstmonate hinein erhalten bleibt. Das Holzmaar wird in Bezug auf seine Versorgung mit gelösten Nährstoffen als mesotroph mit Tendenzen zur Eutrophie eingestuft. In den Flachwasserbereichen der Uferregion kommt es zeitweise zur Ausbildung ausgeprägter Makrophytenrasen, vornehmlich bestehend aus Tausendblatt und Wasserpest.

### **4. Jahresgang und seeinterne Dynamik im Epilimnion des Holzmaares – der indirekte Transfer von Umweltbedingungen in die Produktionszone**

Die Systemantwort im biologischen Kompartiment eines Sees auf Witterungsbedingungen und Klimazustände wird primär in der Wachstumszone, dem Epilimnion, bestimmt. Diese wird sowohl durch die Belichtung (photische Zone) als auch durch die thermische Schichtung von der Tiefenwasserzone abgetrennt. Auf das Epilimnion wirken unterschiedliche physikalische Antriebe, beispielsweise die solare Einstrahlung oder Wind, und führen zu entsprechenden saisonalen Veränderungen im Wasserkörper. Allein aufgrund der Übertragungsmechanismen treten dabei neben zeitlichen Verschiebungen auch bereits erste Verzerrungen im Verhältnis von Antrieb zu Antwort auf. In den zeitlichen Dimensionen, die sich durch eine direkte Beobachtung heutzutage erschließen lassen, stellt der durch die Erde–Sonne-Konstellation vorgegebene saisonale Gang der physikalischen Randbedingungen den stärksten Antrieb für Ökosysteme dar. Des Weiteren stellt der 11-jährige solare Aktivitätszyklus einen wesentlichen Einflussfaktor dar. Wobei nicht notwendigerweise dem absoluten Energiefluss im gesamten Strahlungsspektrum sondern wahrscheinlich einzelnen Spektralbereichen, wie z. B. der UV-Strahlung, aufgrund unterschiedlicher Rückkopplungen sowohl auf Wolkenbildung als auch auf Habitat die größte Effektivität beizumessen ist. Hinzu treten die auch in Naturschutzgebieten wie dem Holzmaar allgegenwärtigen direkten und indirekten Auswirkungen menschlicher Ressourcennutzung, die eine auf die Vergangenheit übertragbare reine Ursache-Wirkungsbetrachtung zumindest in Frage stellen. So übersteigt die heutige Nährstoffkonzentration des Holzmaares aufgrund von fluviatilen und atmosphärischem Eintrag den natürlichen Rahmen bei Weitem und bedingt damit andere Nährstoffverfügbarkeiten und Konkurrenzbedingungen für die Planktongemeinschaften als sie z. B. noch zu Beginn des 18. Jahrhunderts geherrscht haben sollten. Die Betrachtungsweise muss daher auf das Verständnis grundlegender Prozesse und das Aufdecken nichtlinearer Zusammenhänge bzw. Schwellenwertreaktionen fokussiert werden und kann sich nicht auf lineare eindimensionale Informationsübertragungswege beschränken.

Die im Holzmaar herrschenden Licht- und Temperaturbedingungen begrenzen die Zone der planktonischen Primärproduktion im Freiwasser im Wesentlichen auf die oberen 7 m des Wasserkörpers. In der windgeschützten Lage des Maar-kessels führt die zunehmende Einstrahlung ab April zur Erwärmung der Wasseroberfläche und der oberen Wasserschichten. Die daraus resultierende Dichteänderung des Wassers verhindert die weitere Vollzirkulation und führt zur Ausbildung zweier separater Wasserkörper, die durch eine sich allmählich in die Tiefe verlagernde thermische Sprungschicht zwischen 6 und 7 m getrennt werden. Diese thermische Trennung wird erst im Oktober im Zuge der Abkühlung und der dann wieder ein-

setzenden erneuten Vollzirkulation aufgehoben. Ebenso kommt es durch die Absorption des Lichts im sichtbaren Spektralbereich im Wasser und durch gelöstes organisches Material (DOM) zu einer starken Abschwächung der für die Photosynthese verfügbaren Strahlung mit der Tiefe, so dass ebenfalls in ca. 7 m Tiefe nicht mehr ausreichend Lichtenergie für Planktonwachstum zur Verfügung steht. Demzufolge beschränkt sich der Austausch mit der Atmosphäre aber auch das Algenwachstum auf diesen eingeschränkten oberen Tiefenbereich, der entsprechend im saisonalen Verlauf ausgeprägten physiko-chemischen Veränderungen unterliegt.

Die Wassertemperaturen steigen im Jahresverlauf an der Seeoberfläche von 4°C im Frühjahr auf bis zu 25°C im Sommer an (Abb. 2). Aufgrund des thermischen Beharrungsvermögens eines Wasserkörpers können die an der Oberfläche gemessenen Wassertemperaturen die entsprechenden Lufttemperaturen zeitweise überschreiten. Im Tiefenprofil des Epilimnions sind im Zuge der sommerlichen Erwärmung Temperaturgradienten von bis zu 10°C auf 7 m zu beobachten. Der durch die solare Einstrahlung vorgegebene fundamentale Jahresgang der Temperaturen wird durch die tatsächlichen lokalen Witterungsbedingungen (Wind, Bewölkung) moduliert und zeigt im Vergleich mehrerer Jahre teilweise prägnante Unterschiede (Abb. 3).

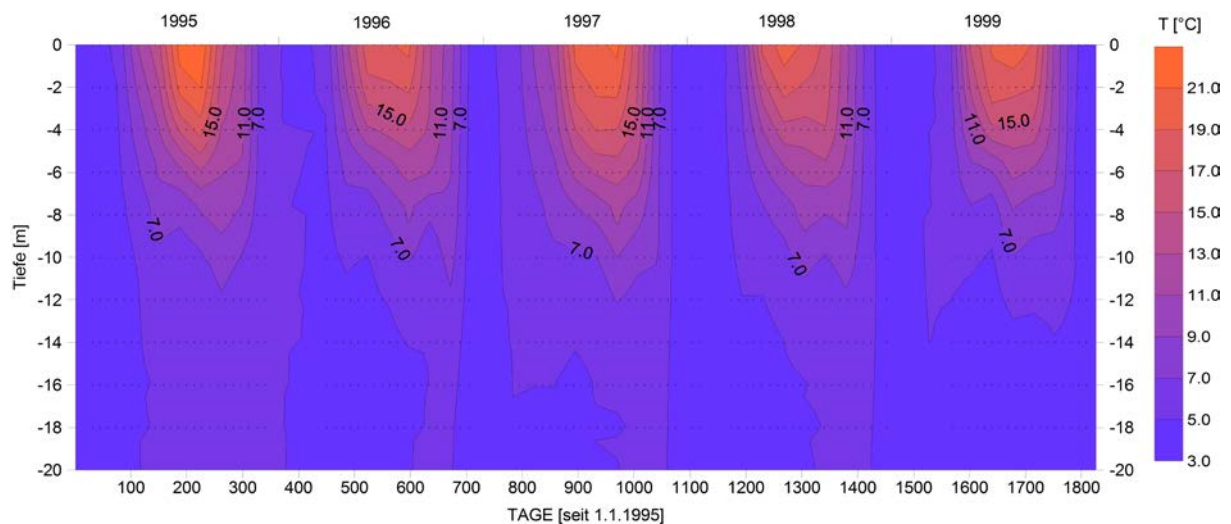


Abb. 2: Thermoisoplethendiagramm der Wassertemperaturen im Pelagial des Holzmaares während einer Periode von 5 Jahren (1995 bis 1999). Die Kreuze stellen die tatsächlich erhobenen Messwerte dar. Die dargestellten Isolinien wurden über ein Interpolationsverfahren (Kriging) aus den Messwerten ermittelt.

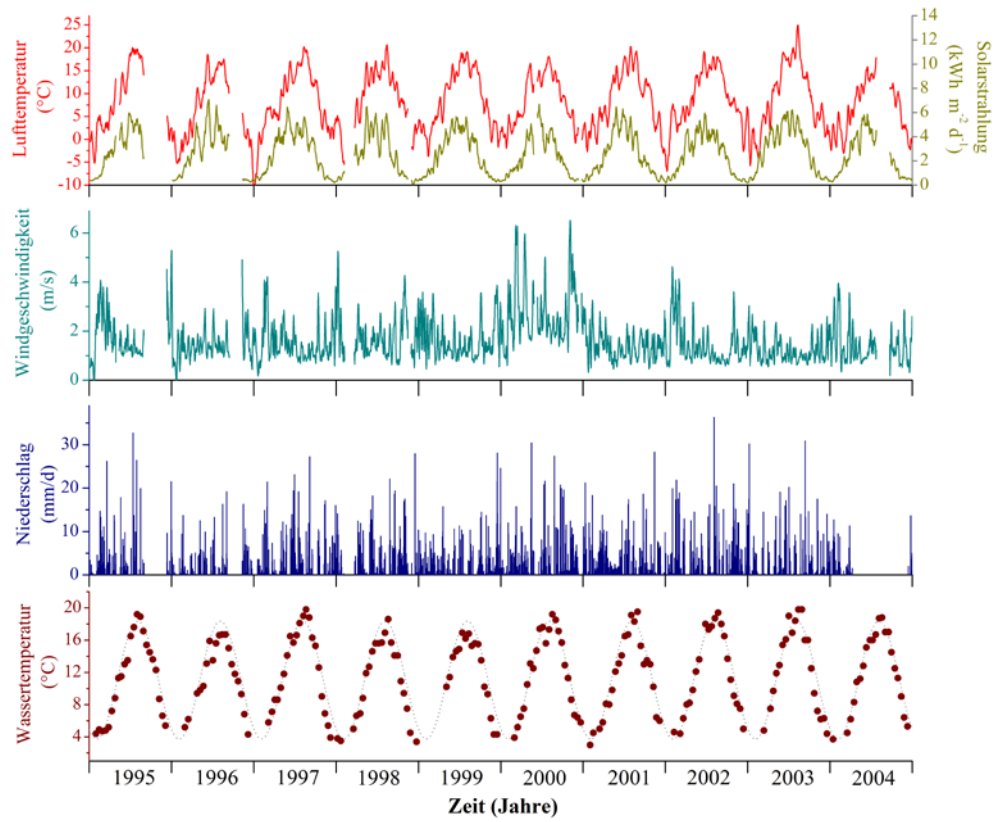


Abb. 3: Langjährige Variationen meteorologischer Variablen wie Lufttemperatur und Solarstrahlung, Windgeschwindigkeit und Niederschlagsmenge im Vergleich zur mittleren Wassertemperatur im Epilimnion des Holzmaares im Zeitraum 1995 bis 2004.



Auffallend sind die gegenüber der Einstrahlung systematisch höheren Luft- und Wassertemperaturen in den Herbstmonaten, die durch den advektiven Wärmetransport in der Westwindzone, also durch südwestliche Winde, hervorgerufen werden. Für das Ausmaß sowie die Dauer dieses Versatzes wird beispielsweise die Nordatlantische Oszillation (NAO), die unter heutigen Bedingungen im langjährigen Mittel einem etwa 4-jährigen Zyklus folgt, eine Rolle spielen. Entsprechend werden Produktions- und Sedimentationsprozesse im See von auf unterschiedlichen zeitlichen Skalen ablaufenden Prozessen beeinflusst, was für die numerische quantitative Beschreibung des Informationstransfers in die Stellvertreterdaten eine wesentliche Herausforderung darstellt.

In-situ Messungen des pH-Wertes (pH) und des gelösten Sauerstoffs ( $O_2$ ) sind wertvolle Indikatoren für die raum-zeitliche Dynamik der planktonischen Primärproduktion im Epilimnion. Die durch die photosynthetische Aufnahme von gelöstem Kohlendioxid hervorgerufenen pH-Wert-Änderungen zeigen eine deutliche Differenzierung sowohl in den Tiefenbereichen der stärksten  $CO_2$ -Entnahme als auch im zeitlichen Verlauf einzelner Jahre (Abb. 4).

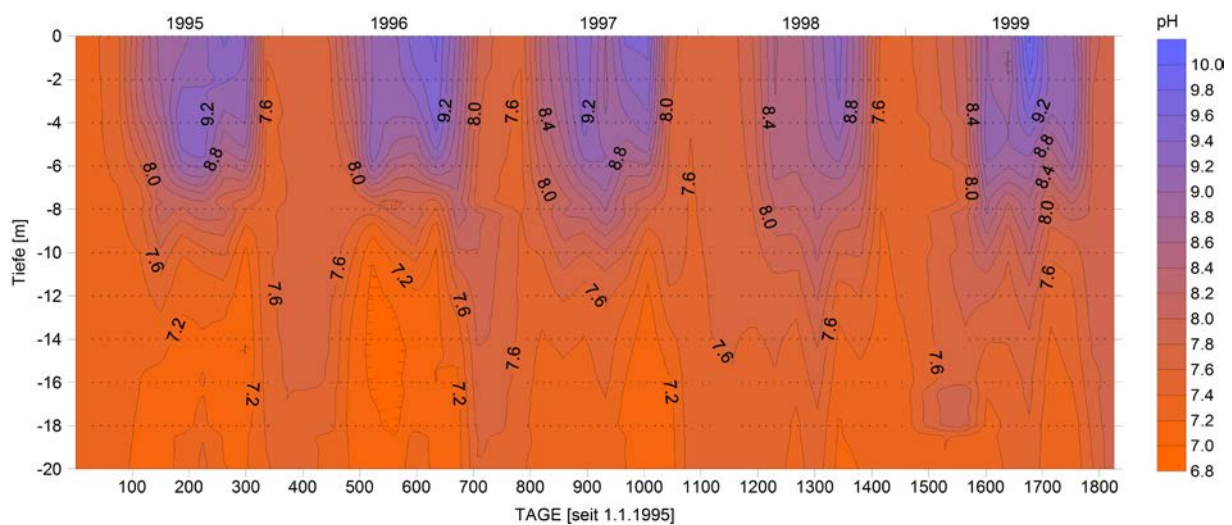


Abb. 4: Isoplethendiagramm der pH-Wert Veränderungen im Pelagial des Holzmaares während einer Periode von 5 Jahren (1995 bis 1999). Auffallend sind die zeitweise stark erhöhten pH-Werte ( $>10$ ) in den Sommermonaten. Die Kreuze stellen die tatsächlich erhobenen Messwerte dar. Die dargestellten Isolinien wurden über ein Interpolationsverfahren (Kriging) aus den Messwerten ermittelt.

Während im Jahr 1995 die höchsten pH-Werte zunächst in ca. 4 m Tiefe auftreten, die im Folgenden an die Oberfläche wandern, treten im Jahr 1997 zwei zeitlich getrennte Maxima über größere Tiefenbereiche auf. Im Jahr 1998 dagegen ist im Wesentlichen nur ein spätsommerliches pH-Maximum zu erkennen. Ein vergleichbarer Befund großer Heterogenität im Epilimnion ergibt sich aus erhöhten  $O_2$ -Konzentrationen, die ein Abbild des im Zuge der Photosynthese produzierten Sauerstoffs ergeben. Deutlich zum Ausdruck kommen hier die Maxima jeweils im Tiefenbereich zwischen 4 und 6 m, auch wenn diese teilweise durch Diffusionseffekte verursacht sein sollten (Abb. 5). Ähnliche Effekte lassen sich auch für die Konzentration des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) aufzeigen, die sich durch eine deutliche Profilierung in der Wassersäule und durch starke saisonale Schwankungen ausdrücken. In paläoklimatischer Hinsicht hat dies zur Folge, dass die implizite Annahme eines klimatisch bestimmten Produktionsjahresganges, der mit immer den Gleichen physikalischen Randbedingungen verknüpft werden kann, im Grunde genommen keine Gültigkeit besitzt.

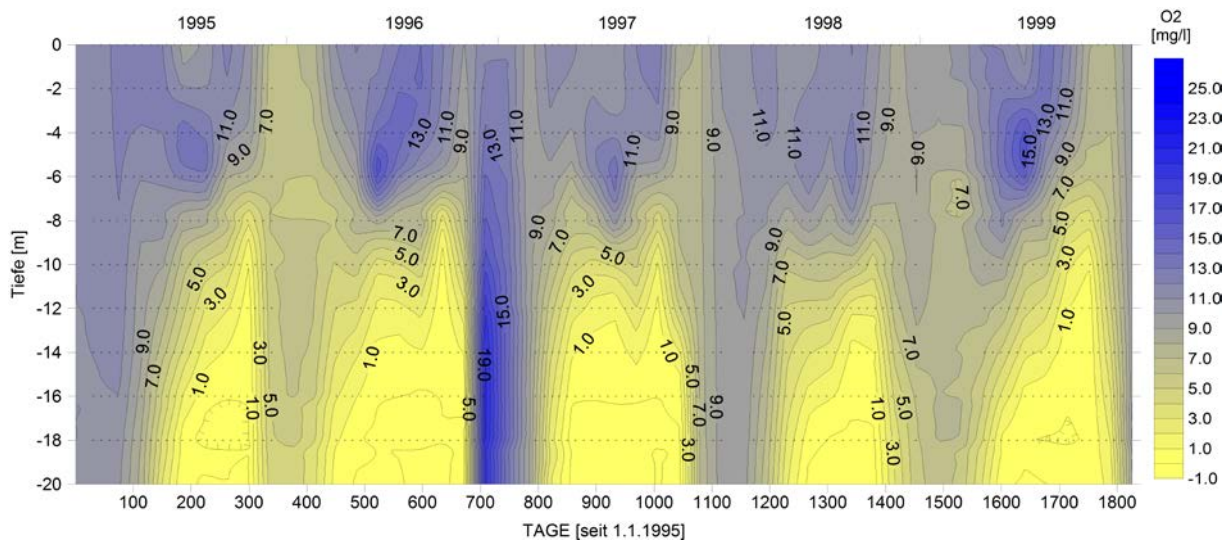


Abb. 5: Isoplethendiagramm der Variationen des gelösten Sauerstoffs im Pelagial des Holzmaares während einer Periode von 5 Jahren (1995 bis 1999). Die Kreuze stellen die tatsächlich erhobenen Messwerte dar. Die dargestellten Isolinien wurden über ein Interpolationsverfahren (Kriging) aus den Messwerten ermittelt. Aufgrund fehlender oder zu niedriger Messwerte treten im Bereich des Hypolimnions Interpolationsartefakte in der Darstellung auf.

Neben den klimatisch, geographisch und geometrisch geprägten Faktoren bestimmt die Menge an pflanzenverfügbaren gelösten Nährstoffen wie Nitrat, Phosphat und Silizium die Gesamt-Primärproduktion aber auch die Konkurrenzbedingungen im Ökosystem See. Im kontinuierlichen Rückgang der Nitratkonzentration im Epilimnion über die Vegetationsperiode zeigt sich zum einen die Nutzung von Nitratstickstoff als Nährstoff für das Algenwachstum, zum anderen drückt sich darin die beschränkte Nährstoffnachlieferung aus dem Grund- und Oberflächenwasserzustrom oder dem Hypolimnion aus (Abb. 6).

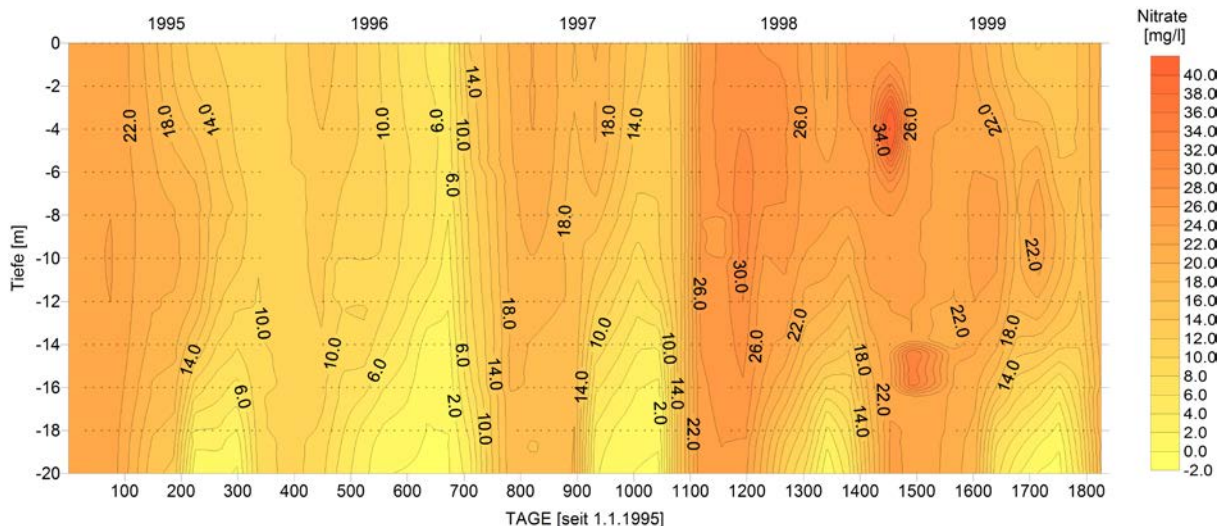


Abb. 6: Isoplethendarstellung der Variationen des Nährstoffs Nitrat im Pelagial des Holzmaares während einer Periode von 5 Jahren (1995 bis 1999). Erkennbar sind die abnehmenden Konzentrationen während der Sommermonate im oberen Wasserkörper aufgrund der Zehrung durch das Phytoplankton. Die im gleichen Zeitraum stark ansteigenden Konzentrationen über dem Seegrund rühren aus dem Abbau organischen Materials im anoxischen Hypolimnion. Die Kreuze stellen die tatsächlich erhobenen Messwerte dar. Die dargestellten Isolinien wurden über ein Interpolationsverfahren (Kriging) aus den Messwerten ermittelt.

Aus der mehrjährigen Beobachtung ist ebenfalls sehr gut ersichtlich, dass sich die Ausgangskonzentrationen im Frühjahr keinesfalls stets auf demselben Niveau befinden sondern gra-



vierende Unterschiede von über 50 % z. B. 1996 zu 1998, in den Konzentrationen auftreten können. Während Stickstoff von allen Algengruppen zum Wachstum benötigt wird, geben Veränderungen in der Konzentration gelösten Siliziums selektiv Hinweise auf einen bestimmten Ausschnitt der Algenvergesellschaftung, da nur Kieselalgen (Diatomeen) und Goldalgen Silizium zum Schalenbau benötigen. Der überwiegende Anteil der im Epilimnion zu beobachtenden Siliziumzehrung geht auf Diatomeen zurück, die stellenweise explosionsartiges Wachstum zeigen können (Abb. 7). Raubitschek und Mitautoren (1999) haben eine beispielhafte Entwicklung der Diatomeenpopulation des Holzmaares für den Vegetationszyklus des Jahres 1995 aufgezeigt. Offensichtlich muss jedoch auch für den Ablauf der Diatomeenentwicklung mit größeren Variationen gerechnet werden, da sich die Muster der Zehrung von Silizium in einzelnen Jahren prägnant unterscheiden können. Am gelösten Silizium wird auch der massive Abbau von toter organischer Substanz und das Recycling von Nährstoffen aus der Sedimentoberfläche ersichtlich. Die generell im Jahresverlauf teils massiv ansteigenden Siliziumkonzentrationen am Gewässergrund und im ganzen Hypolimnion illustrieren diesen Prozess, machen aber auch die strikte Trennung zwischen Hypolimnion und Epilimnion während der Sommerstagnation offenbar (Abb. 7).

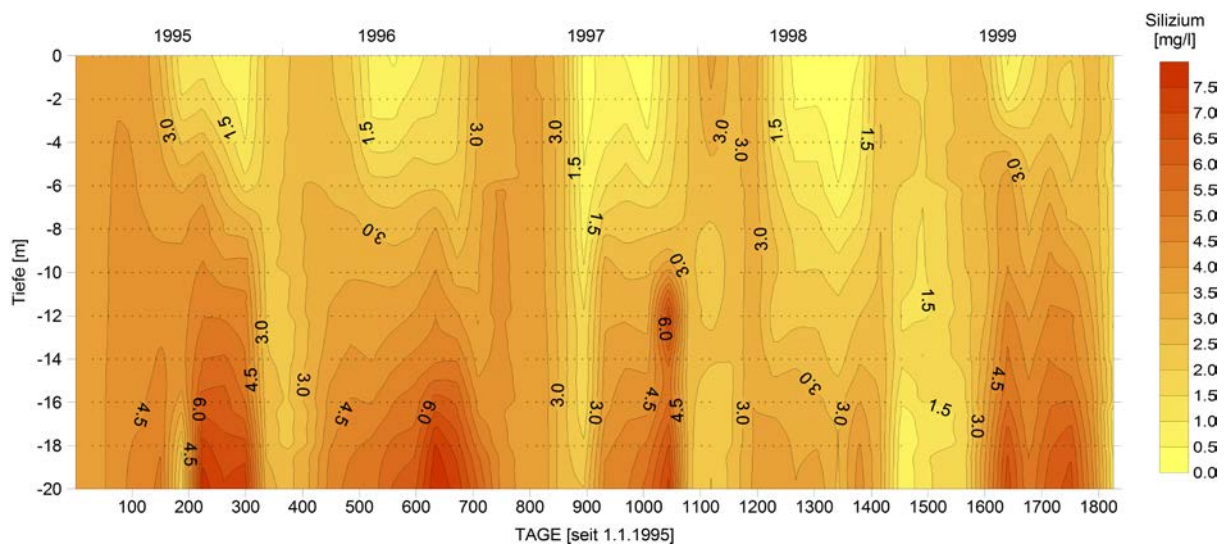


Abb. 7: Isoplethendarstellung der saisonalen und intraanuellen Variationen des gelösten Siliziums im Pelagial des Holzmaares während einer Periode von 5 Jahren (1995 bis 1999). Die deutlich erkennbare Si-Zehrung im Epilimnion erfolgt durch das starke Wachstum der Kieselalgen (Diatomeen), während die stark erhöhten Werte im Hypolimnion aufgrund von Silizium Rücklösung aus den Sedimenten auftreten. Die Kreuze stellen die tatsächlich erhobenen Messwerte dar, die dargestellten Isolinien wurden über ein Interpolationsverfahren (Kriging) aus diesen Messwerten ermittelt.

In Folge des raum-zeitlich hoch variablen Planktonwachstums kommt es zur Sedimentation von Biomasse aus der Wachstumszone, die am Übergang zum Metalimnion summierend über die gesamte Tiefenzone des Epilimnions als Exportproduktion quantifiziert werden kann. Dabei wird deutlich, dass der 14tägig erfasste Partikelflux in 7 m Tiefe ausgesprochen starken Schwankungen unterliegt (Abb. 8). Ein klassischer Jahrgang mit sommerlichem Maximum ist zumeist nur andeutungsweise zu erkennen und fällt in einzelnen Jahren auch ganz aus (z. B. 2002). Während also die totale Sedimentation scheinbar zufällig anmutet, unterliegt der relative organische Anteil (TOC) eher systematischen Variationen (Abb. 8). Hier bildet sich, unter anderem durch das zeitweilige Verschwinden der Diatomeen, ein meist deutlich erkennbares zentrales sommerliches Konzentrationsmaximum. Obwohl sich dieses Muster auch in die Fluxraten des organischen Materials (POM) durchpaust, zeigt sich hier der Jahrgang häufig verzerrt (Abb. 8). Dieses offenbar stark durch kurzfristige Prozesse geprägte Verhalten wird sichtlich eine rein auf Fluxraten gestützte Interpretation im Hinblick auf saisonale Unterschiede oder Ausprägungen erschweren. Selbstverständlich ist der gesamte Partikelflux neben der seeinternen Produktion insbesondere außerhalb der Vegetati-

onsperiode durch externe Einträge mitgeprägt. Aufgrund des niedrigen Verhältnisses von organischem Kohlenstoff zu Gesamtstickstoff (C/N) des partikulären Materials, das mit ca. 8 dem von Algen entspricht, lässt sich für das Holzmaar jedoch eine überwiegend autochthone Herkunft des sedimentierenden organischen Materials ableiten (Abb. 8). Das bedeutet, dass im mesotrophen bis eutrophen Holzmaar die autochthone planktonische Produktion den entscheidenden Faktor für die Sedimentation von partikulärem organischem Material im Profundal darstellt.

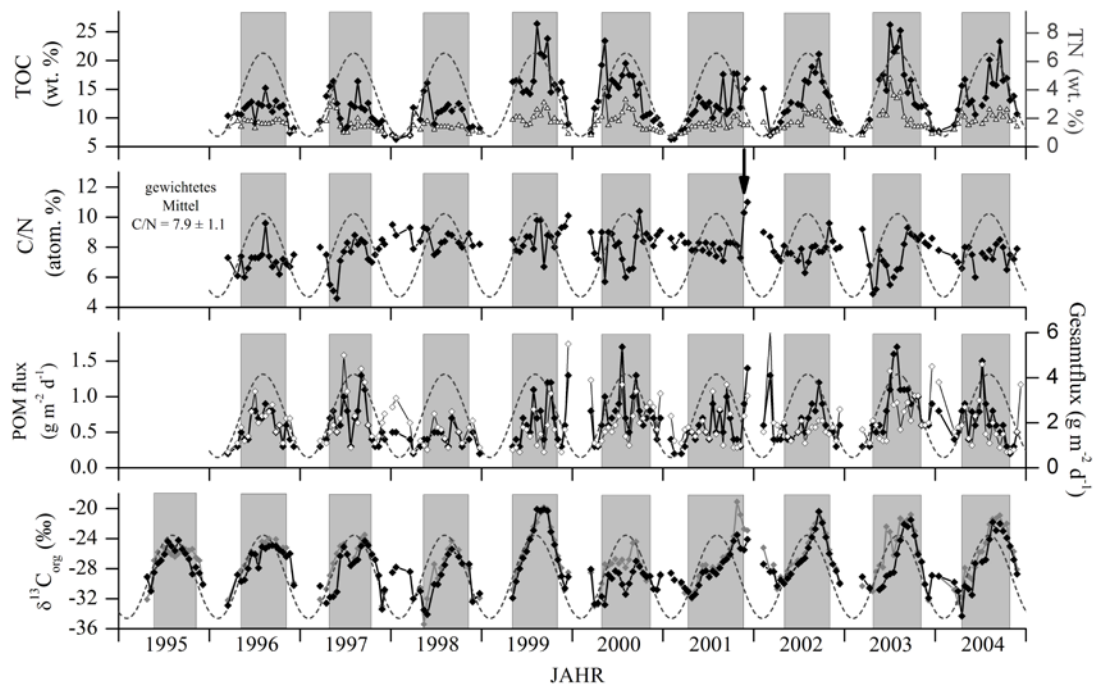


Abb. 8: Charakterisierung des aus dem Epilimnion exportierten Materials (7 m Falle) mittels der Konzentrationen von organischem Kohlenstoff und Gesamtstickstoff sowie deren Verhältnis der Fallensedimente. Die Fluxraten des Gesamtmaterials sowie des partikulären organischen Anteils sind über Fallendurchmesser und Dauer der Ausbringung ermittelt. Ebenso dargestellt ist die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des organischen Materials. Die grauen Balken repräsentieren den Zeitraum der thermischen Schichtung des Seewasserkörpers.

Den wesentlichen Nährstoff für die lakustrine Primärproduktion stellt der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC) dar. Im Zuge der Photosynthese werden bevorzugt Kohlenstoffdioxidmoleküle mit dem leichteren Kohlenstoffisotop ( $^{12}\text{C}$ ) enzymatisch fixiert und in die Biomoleküle eingebaut. Daher kommt es im Zuge des photosynthetischen Kohlenstoffeinbaus zu einer generellen Isotopenfraktionierung gegenüber dem gelösten Kohlendioxid in der Größenordnung von  $-22\text{‰}$  und damit zu abgereicherten Isotopenwerten in der produzierten Biomasse. Die tatsächlich im organischen Material fixierten Kohlenstoffisotopenverhältnisse schwanken in Abhängigkeit von Kohlenstoffangebot und -bedarf. Dementsprechend sind im Holzmaar mit fortschreitender Vegetationsperiode und progressiv fortschreitender Primärproduktion höhere Kohlenstoffisotopenwerte zu beobachten (Abb. 8). Insgesamt ergibt sich ein ausgeprägter Isotopenjahresgang mit einer Amplitude von bis zu  $10\text{‰}$ , in dem sich sehr gut der bereits anhand von pH-Werten und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen dargestellte saisonale Produktionszyklus widerspiegelt. Im Verlauf der Vegetationsperiode wird zunehmend gelöstes  $\text{CO}_2$  für die Photosynthese und die fortlaufende Produktion verbraucht, so dass in den Sommer- und Spätsommermonaten die geringste Fraktionierung und damit die positivsten Kohlenstoffisotopenwerte auftreten (Abb. 8). Sehr gut zu erkennen sind die Unterschiede im saisonalen Muster in den einzelnen Jahren, die entsprechend auf Unterschiede im zeitlichen

Verlauf und in der Höhe der Primärproduktion hinweisen. D. h., die C-Isotopensignatur der organischen Substanz birgt ein klares Signal der Primärproduktion im Holzmaar. Dieses deckt sich nur zu einem gewissen Teil mit POM-Fluxraten bzw. der TOC-Konzentration, was sich jedoch aus der unterschiedlichen Genese der verschiedenen Proxies bedingt.

Generalisierende Aussagen über die planktonische Primärproduktion im Holzmaar lassen sich aus den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten am Übergang von Epilimnion zu Metalimnion jedoch nur dann ableiten, wenn diese Messwerte repräsentativ für die gesamte Produktionszone sind. Entsprechende Untersuchungen mit Sedimentfallen, ausgebracht im zentralen Epilimnion in 3 m Wassertiefe, führen in dieser Frage zu einem eindeutigen Ergebnis. Die in 3 m gemessenen POM-Fluxraten (Abb. 9) folgen über weite Bereiche einem ähnlichen zeitlichen Verlauf wie der vergleichbare Gesamtflux in 7 m. Tatsächlich würde aber, trotz der im oberen Wasserkörper vorherrschenden turbulenten Bedingungen und der damit einhergehenden Maxis, ein im Epilimnion bestimmter Flux den eigentlichen Exportflux aus dem Epilimnion erheblich unterschätzen. Derartige Unterschiede sind in der entsprechenden Isotopensignatur des organischen Kohlenstoffs in 3 und in 7 m nicht zu beobachten (Abb 8, 9), was sich auch im entsprechenden Korrelationskoeffizienten von  $r = 0,89$  widerspiegelt. Dieses Ergebnis ist insofern von erheblicher Tragweite, da aufgrund der großen kleinräumigen Variationen von pH-Wert und gelöstem Sauerstoff mit einer entsprechenden heterogenen Isotopenverteilung hätte gerechnet werden können. Es zeigt sich jedoch, dass der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des absinkenden organischen Materials in der Tat eine die Verhältnisse des gesamten Epilimnions repräsentierende Größe ist und den Gang der Primärproduktion im Holzmaar summierend beschreiben kann.

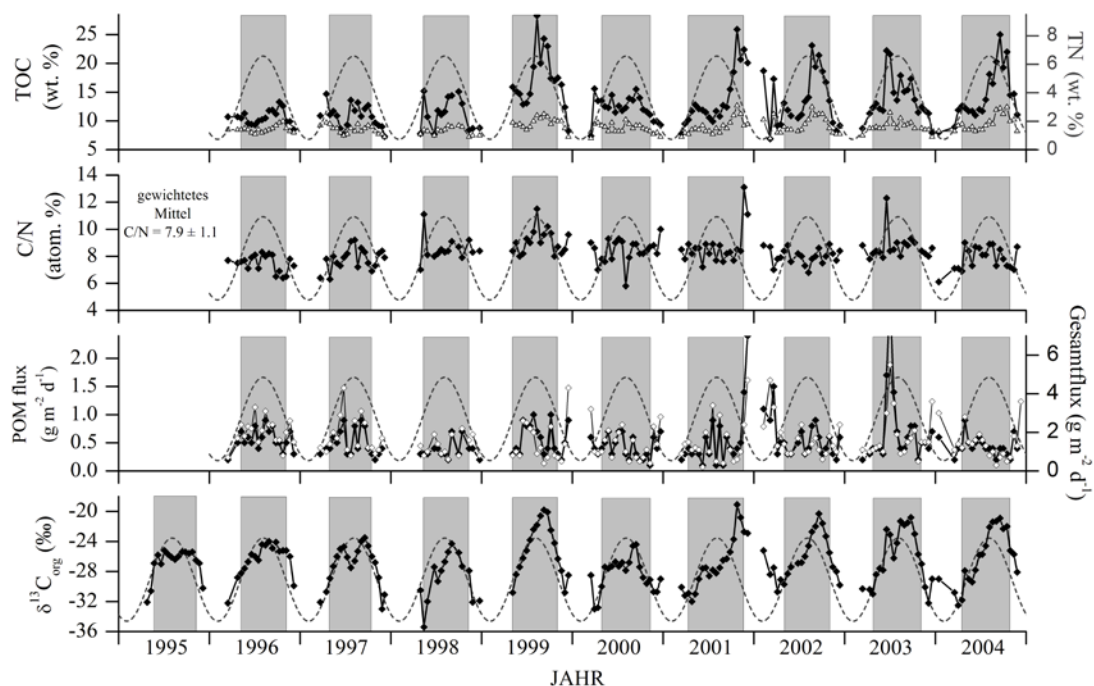


Abb. 9: Charakterisierung der Variationen des partikulären Materials im zentralen Epilimnion (3 m Falle). Dargestellt sind die Konzentrationen von organischem Kohlenstoff und Gesamtstickstoff sowie deren Verhältnis (C/N). Die Fluxraten des Gesamtmaterials sowie des partikulären organischen Anteils sind über Fallendurchmesser und Dauer der Ausbringung ermittelt. Ebenso dargestellt ist die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des organischen Materials. Die grauen Balken repräsentieren den Zeitraum der thermischen Schichtung des Seewasserkörpers

Infolgedessen sollten sich die Variationen in der Primärproduktion einzelner Jahre auch anhand dieser Parameter zeigen lassen. Die entsprechend auf das Jahr umgerechneten Fluxraten des organischen Materials in  $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$  unterscheiden sich signifikant, wobei sich in den Jahren 1996 – 1998 eher niedrige und in den Jahren 1999 – 2004 um etwa die Hälfte höhere Werte ergeben (Tab. 1).

Tabelle 1: Jährliche Fluxraten von organischem Material im Holzmaar berechnet aus der Fallensedimentation und gewichtete Mittel der Kohlenstoffisotopie des organischen Materials einzelner Jahre. Im Vergleich dazu die mittlere Konzentration der Nährstoffe Nitrat und Phosphat im Epilimnion, sowie die Konzentration von Phosphat im Frühjahr  $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{start}}$  vor dem Beginn der thermischen Stratifizierung des Wasserkörpers.

Tiefe	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	1996-1998 Mittel	1999-2004 Mittel
<b>POM flux (<math>\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}</math>)</b>											
<b>3 m</b>	163.5	166.4	120.6	214.5	168.7	189.5	206.7	228.5	186.4	150.3	203.3
<b>7 m</b>	165.4	176.0	146.4	246.5	276.1	220.7	235.3	242.8	201.0	162.5	237.1
<b>16 m</b>	503.4	635.4	648.2	675.2	813.8	532.7	579.3	685.9	703.0	595.7	660.7
<b><math>\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}</math> (‰) vs. V-PDB (gewichtete Jahresmittel)</b>											
<b>3 m</b>	-26.0	-27.5	-28.4	-24.7	-28.3	-25.6	-26.0	-25.6	-26.4	-27.3	-26.1
<b>7 m</b>	-26.5	-28.3	-29.1	-24.9	-28.5	-27.4	-26.1	-26.7	-27.3	-28.0	-26.8
<b>16 m</b>	-27.4	-28.8	-28.5	-26.2	-28.5	-28.4	-27.7	-27.6	-27.9	-28.2	-27.7
<b>Mittlere jährliche epilimnische <math>\text{NO}_3^-</math> Konzentration [<math>\text{mg L}^{-1}</math>]</b>											
	9.6	17.3	26.7	18.7	23.7	18.9	16.3	15.4	18.5		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Konzentration im Sammetbach vs. epilimnische NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Konzentration: $r = 0.72$											
<b>Mittlere jährliche epilimnische <math>\text{PO}_4^{3-}</math> Konzentration (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>											
	---	---	6.1	12.8	7.5	9.4	10.3	16.8	16.0		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Konzentration im Sammetbach vs. epilimnische PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Konzentration: $r = 0.86$											
<b>Epilimnische <math>[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{start}}</math> Konzentration (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>											
	---	---	6.7	15.8	10.5	10.2	13.4	16.0	10.7		

Die gewichtete mittlere Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der organischen Substanz der einzelnen beobachteten Jahre unterscheidet sich um bis zu 3,5 ‰. Auch hier treten in der Periode von 1999 – 2004 bevorzugt höhere Werte auf und deuten damit auf eine höhere Primärproduktion und den damit verbundenen höheren Verbrauch von anorganischem Kohlenstoff für die Photosynthese hin. Es lässt sich zeigen, dass diese Variationen mit den Phosphatkonzentrationen im Holzmaar in Zusammenhang stehen. Die PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration vor dem Beginn der Sommerstagnation allein kann über eine lineare Korrelation 53 % der Varianz in den Jahreswerten von POM-Flux ( $r = 0,73$ ) und C-Isotopie ( $r = 0,73$ ) erklären. Offenbar legt die PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration im Frühjahr fest, wieviel Phosphor für das Wachstum der Algen in der Hauptvegetationsperiode zur Verfügung steht, da die Nachlieferung durch Zuflüsse oder aus dem Tiefenwasser während der Phase der sommerlichen Schichtung vernachlässigbar ist. Zum einen lässt sich daraus erkennen, dass die Nährstoffkonzentrationen im Zuge der Vollzirkulation im Frühjahr zwar über den gesamten Wasserkörper ausgeglichen aber eben nicht immer auf einen ähnlichen Konzentrationswert gebracht werden. Die initialen Nährstoffkonzentrationen hängen demnach ab von keineswegs gleich bleibenden Einträgen aus dem Einzugsgebiet und vom Entzug des Nährstoffs durch die Primärproduktion im Vorjahr. Daher wird, auch wenn der Wasserkörper im Frühjahr voll durchmischt wird, das Seesystem nicht auf einen Nullwert zurückgestellt sondern er hat ein von Vorgängen in früheren Jahren geprägtes Gedächtnis. Zum anderen wird ersichtlich, dass unter heutigen Bedingungen Phosphat der das Wachstum bzw. die Primärproduktion im Holzmaar limitierende Nährstoff ist. Da sich über längere Zeiträume gesehen diese Limitierung auch auf einen anderen Nährstoff verschieben kann, stellt sich konzeptionell im Hinblick auf das Verständnis der zeitlichen Dynamik die Frage nach der Persistenz derartiger Ursache - Wirkungsbeziehungen. Darüber hinaus wird sich auf längeren Zeitskalen der Einfluss anderer Faktoren wie Vegetation und Klima deutlicher bemerkbar machen. Die klimatischen Bedingungen, insbesondere

Einstrahlung und Windgeschwindigkeit, haben selbstverständlich eine direkte Wirkung auf den Wasserkörper und dessen thermische Schichtung. Ebenso spielen sie für Verwitterungsvorgänge und die Mobilisierung von Nährstoffen und von klastischem Material im Einzugsgebiet auch auf geologisch kurzen Skalen eine wesentliche Rolle.

## 5. Informationsfortpflanzung in die Sedimente - der Transport durch das Hypolimnion

Die mögliche Bedeutung eines Seesedimentes als Umweltarchiv ist eng verknüpft mit den Transformationsprozessen, die im Zuge der Sedimentation auf den Seegrund und den Abbauprozessen an der Sedimentoberfläche die ursprünglich fixierte Information, d. h. das Signal, modifizieren oder maskieren. Da die Prozesse direkt an der Sedimentoberfläche in der nötigen zeitlichen Auflösung praktisch nicht gemessen werden können, dienen Sedimentfallen über dem Seegrund als Näherung. Dabei muss die Ausbringung der Falle derart erfolgen, dass es nicht zur Aufwirbelung von Material vom Gewässergrund kommt.

Im direkten Vergleich der in 7 m und in 16 m für das Holzmaar ermittelten Sedimentationsraten zeigen sich massiv erhöhte Fluxraten über dem Seeboden (Abb. 10).

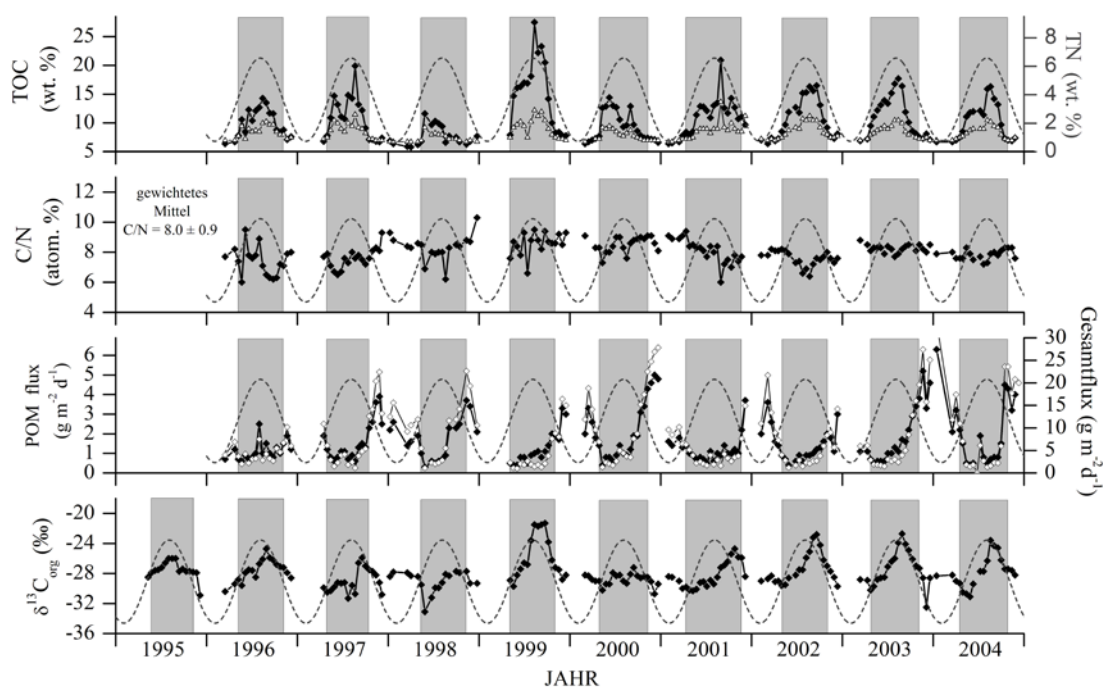


Abb. 10: Charakterisierung des im Hypolimnion über dem Sedimentgrund sedimentierenden Materials (16 m Falle) mittels der Konzentrationen von organischem Kohlenstoff und Gesamtstickstoff sowie deren Verhältnis. Die Fluxraten des Gesamtmaterials sowie des partikularen organischen Anteils sind über Fallendurchmesser und Dauer der Ausbringung ermittelt. Ebenso dargestellt ist die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des organischen Materials. Die grauen Balken repräsentieren den Zeitraum der thermischen Schichtung des Seewasserkörpers.

Aufgrund des als „funneling effect“ bezeichneten Konzentrationsvorganges von suspendiertem Material in der Freiwasserzone sind mit der Tiefe ansteigende Sedimentationsraten zu erwarten. Allerdings kann dieser Prozess alleine einen um den im Mittel um den Faktor 5 höheren Sedimentflux in der 16 m Falle nicht erklären. Obwohl der Anstieg der Sedimentation von organischem Material weniger stark ausfällt, so ist der OM-Flux in 16 m gegenüber



dem Exportflux aus dem Epilimnion dennoch signifikant um den Faktor 3 erhöht. Neben der reinen Erhöhung der Fluxraten in 16 m Tiefe ist auch die Invertierung des ursprünglichen saisonalen Sedimentationsmusters sehr deutlich zu erkennen. Während für das Epilimnion die höchsten POM-Fluxraten zumeist in den Sommermonaten auftreten, sind im Hypolimnion die Frühjahrs- und Herbstmonate die Phasen mit den bei weitem höchsten Sedimentationsraten (Abb. 10). Es liegt daher nahe, als ein Erklärungsmodell für diese Phänomene Materialeintrag aus dem Einzugsgebiet anzunehmen. Hierfür könnten über sich entsprechend der Wassertemperatur in größerer Wassertiefe (unterhalb des warmen Epilimnion) einschichtende Dichteströme (gravity currents) mit hoher Partikeldichte ausgelöst durch Niederschlagsereignisse verantwortlich sein. Es zeigt sich jedoch, dass die für terrestrisches organisches Material (Blätter, Boden) typische Erhöhung des Verhältnisses von organischem Kohlenstoff zu Stickstoff (C/N) im Holzmaar nicht zu beobachten ist (Abb. 10). Vielmehr schließen die konstanten C/N-Werte von ca. 8 in beiden Tiefen eine Änderung der Quellen des organischen Materials faktisch aus.

Schlüsselt man die Sedimentations- und Resuspensionsvorgänge im Hypolimnion mit Hilfe einer Fallenkaskade (7, 12, 14 und 16 m) weiter auf, so erschließen sich die dieser Umstellung zugrunde liegenden Prozesse. Die starken Differenzen in der Sedimentation organischen Materials zwischen Epilimnion und Gewässergrund beschränken sich auf die Frühjahrs- und Herbstperioden, während in der Phase der Sommerstagnation die Fluxraten identisch sind (Abb. 11). Dies impliziert, dass das Produktionssignal (Menge) aus dem Epilimnion durchaus zur Sedimentoberfläche transportiert wird, dass aber in den Phasen der vollständigen Mixis zusätzliches partikuläres Material im zentralen Beckenbereich absedimentiert. Der Einfluss des zusätzlichen Materials auf die Fluxraten verstärkt sich mit zunehmender Tiefe und ist in 16 m mit Abstand am höchsten (Abb. 11). In Verbindung mit den unveränderten Kohlenstoff zu Stickstoffverhältnissen kann dieser Anstieg der Sedimentationsraten als Resuspension vom Seegrund und den benachbarten Flanken interpretiert werden, während Umlagerung aus dem Littoralbereich des Holzmaares eine eher untergeordnete Rolle spielt. Nichts desto trotz gelangt Material aus den flacheren Bereichen in das Profundal des Sees. In den saisonalen Diatomeenvergesellschaftungen zeigt sich dies in einer deutlich höheren Abundanz der epiphytischen Kieselalge *Cocconeis placentula* im tiefen Hypolimnion während der Zirkulationsphasen (Abb. 12, Raubitschek et al., 1999).

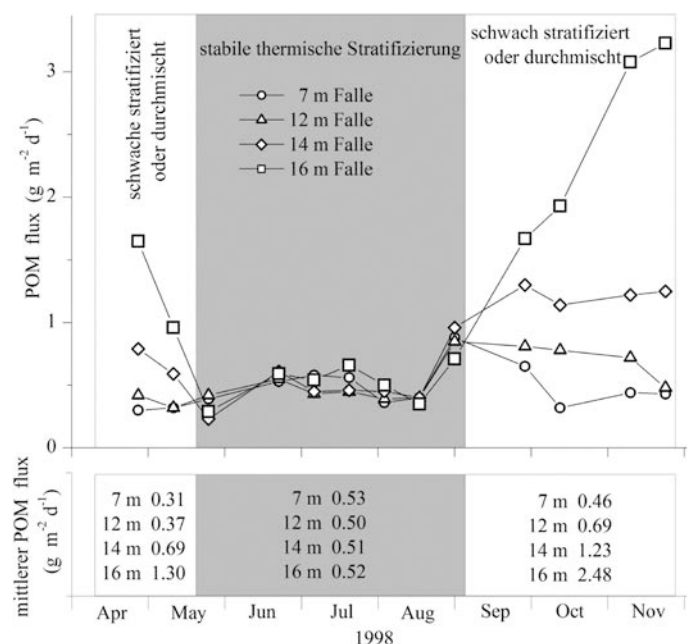


Abb. 11: Die Sedimentationsraten des organischen Materials dargestellt als Flux organischen Materials in einer Fallenkaskade von 7 m bis 16 m Wassertiefe. Der graue Bereich stellt den Zeitraum der thermischen Schichtung dar.

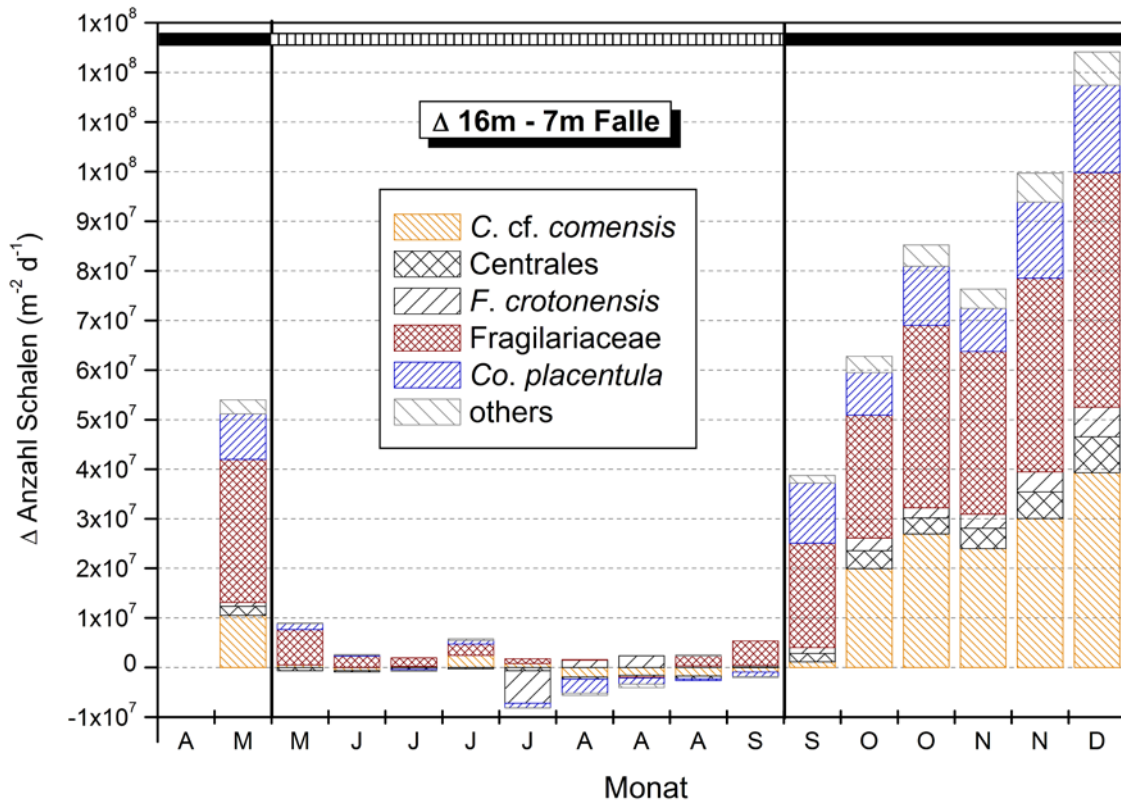


Abb. 12: Unterschiede in den Diatomeenvergesellschaftungen im Holzmaar zwischen Fallensedimenten aus 7 und 16m Tiefe. Auffällig ist das höhere Vorkommen der Diatomeenart *Cocconeis placentula* in der 16 m Falle in den Zeiten der Durchmischung des Wasserkörpers.

Für die Kohlenstoffisotopensignatur der organischen Substanz zeigt sich im Gegensatz zum POM-Flux keine Umkehrung des Jahrgangs im Hypolimnion (Abb. 10). Obwohl stellenweise das epilimnetische Signal verzerrt und deformiert wird, beispielsweise durch die Dämpfung der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Maxima im Sommer/Spätsommer, bleibt das wesentliche saisonale Muster beim Passieren des Hypolimnions erhalten. Tendenziell beträgt die im Verlaufe der Sedimentation zu beobachtende Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signals eine Abreicherung um 0,5 bis 1,0 ‰, führt also zu negativeren Werten. Die Ursachen für diese Verschiebung der Isotopenzusammensetzung können vielfältig sein, z. B. Abbau organischer Substanz, Fraß durch Zooplankton, Respiration, Aufbau bakterieller Biomasse oder Wachstum von Cyanobakterien (Blaualgen). Eine genauere Klärung im Detail kann nur durch weitergehende Studien erfolgen, die derzeit noch ausstehen. Trotz der beschriebenen Modifikationen bleibt die primäre Information über die lakustrine Primärproduktion im Kohlenstoffisotopensignal der sedimentierenden organischen Substanz, wenn auch nicht als absolute sondern als relative Variation, erhalten. Dies gilt nicht nur saisonal sondern auch für die Variationen von Jahr zu Jahr, wobei das gewichtete Mittel der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Hypolimnion ca. 80 % der im Epilimnion entstehenden Variationen erklären kann. Diese Erklärungskraft auch in Bezug auf die zeitliche Dynamik ist alleine mit den mengen- und konzentrationsbezogenen Parametern (z. B. Gesamtflux, TOC) nicht zu erreichen, da sie insbesondere durch Verdünnungseffekte stark beeinflusst werden können. Da in den letzten Jahrzehnten im Holzmaar keine Warven mehr ausgebildet werden, scheinen insbesondere Resuspensionsprozesse heute sehr viel ausgeprägter zu sein als in der Vergangenheit. In Zeiten der Bildung von Warven sollten diese Resuspensionsprozesse eine deutlich kleinere Rolle spielen und ihr Einfluss auf die in den Proxyparametern abgebildete zeitliche Dynamik minimiert sein. Unabhängig davon bleibt festzuhalten, dass die Kohlenstoffisotopie der organischen Substanz in dieser Hinsicht wesentlich

weniger Störanfällig ist. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte sind daher ein unverzichtbarer Indikator für Veränderungen der planktonischen Primärproduktion im Holzmaar im Verlaufe des Holozän.

## 6. Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Opals der Kieselshalen von Diatomeen – die Kalibration gegen Temperatur

Typischerweise werden international die Sauerstoffisotopenverhältnisse unterschiedlicher Materialien zur Rekonstruktion von Veränderungen der Temperatur in der Vergangenheit genutzt. Die wohl bekanntesten Beispiele sind die Sauerstoffisotopie des Wassers im Eis grönländischer Gletscher und die Sauerstoffisotopie der Karbonatschalen mariner Organismen. Da das Holzmaar ein Weichwassersee mit geringem Karbonatanteil ist, kommt es nur in sehr begrenztem Umfang zur Karbonatfällung oder zur Bildung von Karbonatschalen durch Organismen. Aufgrund des anoxischen Hypolimnions bleiben diese geringen Mengen nicht erhalten, sondern werden aufgelöst, so dass die Sedimente des Holzmaares letztendlich karbonatfrei sind. Im Gegensatz zu karbonatschaligen Organismen sind kieselshalige Organismen, i. e. Diatomeen, in Seesedimenten weltweit in teilweise hohen Konzentrationen vorhanden und ausgesprochen gut erhalten. In den Sedimenten des Holzmaares erreichen die Konzentrationen des biogenen Opals bis zu 40 % des Gesamtmaterials. Daher bietet sich mit dem in der  $\text{SiO}_2$ -Struktur des biogenen Opals der Schalen von Diatomeen dauerhaft gebundenen Sauerstoff die Möglichkeit, dessen Sauerstoffisotopenzusammensetzung mit adequate analytischen Verfahren verlässlich zu bestimmen. Dabei gilt es zu bedenken, dass biogener Opal in lakustrinen Sedimenten nicht ausschließlich von Diatomeen stammen muss, sondern auch von Goldalgen (Chrysophyceen) oder Süßwasserschwämmen gebildet werden kann. Um aus den Sauerstoffisotopenverhältnissen des biogenen Opals möglichst quantitative Rückschlüsse auf Veränderungen der Temperatur im Bereich einiger weniger Grad Celsius treffen zu können, muss die entsprechende Sensitivität des Proxies und die Art des Zusammenhangs mit hoher Präzision ermittelt werden. Gegenüber Kalibrationsuntersuchungen im Labor, die relativ gut gesteuert werden können, haben Studien im Freiland den Vorteil, ökosystemare Effekte und biozönotische Einflüsse direkt zu berücksichtigen. Eine entsprechende Studie zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten und damit zur Kalibration eines Isotopenthermometers wurde am Holzmaar durchgeführt, wobei langfristige Änderungen der Temperatur durch den saisonalen Temperaturgradienten simuliert wurden (Moschen et al., 2005).

Das Sauerstoffisotopenverhältnis im Opal der Kieselshalen ist nicht allein von der Umgebungstemperatur im Zeitraum der Schalenbildung abhängig. Vielmehr findet eine Isotopenfraktionierung in den Opal immer in Bezug auf den  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Ausgangswert des Wassers statt. Die Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Sauerstoffisotopie des Seewassers im Vergleich zur Sauerstoffisotopie des biogenen Opals in einer Sedimentfalle in 7 m Wassertiefe. Augenfällig ist die gegenläufige Entwicklung mit ansteigenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Wassers, verursacht durch die Verdunstungsanreicherung, und abfallenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Opals, verursacht durch die negative Abhängigkeit der Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Diatomeenschalen von der Temperatur. Somit unterschätzen die gemessenen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Opal}}$ -Werte die tatsächliche Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung, für deren exakte Bestimmung die Werte des Wassers berücksichtigt werden müssen. Unter Berücksichtigung dieses Effektes ergeben sich für die temperaturabhängige Sauerstoffisotopenfraktionierung im Zuge des Aufbaus der Kieselshalen von Süßwasserdiatomeen Werte von 33,0 bis 37,0 ‰ (Abb. 13). Mit steigenden Wassertemperaturen im Frühjahr und Sommer verringert sich die Höhe der Fraktionierung, was sich jedoch in den gemessenen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Werten aufgrund des bereits dargestellten Quellwerteffektes nicht in gleichem Umfang zeigt. Es fällt ebenfalls auf, dass die niedrigste Isotopenfraktionierung für den Herbst ermittelt wurde und nicht mit den absolut höchsten Wassertemperaturen im Sommer zusammenfällt. Da sich die Spezieszusammensetzung der Diatomeen, genauer die jeweilige Abundanz, systematisch mit den Jahreszeiten und den entsprechend Lebensbedingungen verändert, könnten speziesabhängige Effekte in der Isotopenfraktionierung diese Diskrepanz hervorrufen. In der Betrachtung unterschiedli-

cher Größenfraktionen von Diatomeenschalen, die eine erste Näherung für sich saisonal unterscheidende Vergesellschaftungen sein können, zeigt sich jedoch ein entsprechender Effekt nicht. Vielmehr sind die Temperaturkoeffizienten der drei untersuchten Größenfraktionen innerhalb ihres numerischen Unsicherheitsbereiches identisch (Abb. 14). Insgesamt ergibt sich aus der linearen Regression über alle Größenfraktionen hinweg ein universeller Temperaturkoeffizient von  $\tau = -0,198 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ , der die temperaturabhängige Sauerstoffisotopenfraktionierung für biogenen Diatomeenopal im Temperaturbereich zwischen  $4^\circ\text{C}$  und  $22^\circ\text{C}$  beschreibt. Zwar ist die statistische Unsicherheit, mit der dieser Temperaturkoeffizient verbunden ist, mit  $\pm 0,05 \text{ ‰}$  sehr klein. In der Anwendung für eine Rekonstruktion der Wassertemperatur ergibt sich jedoch alleine aus diesem kleinen Fehlerbereich, dass nicht jedem  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Opal}}$ -Wert ein eindeutiger Temperaturwert zugeordnet werden kann, sondern eine Unsicherheit von mindestens  $\pm 1^\circ\text{C}$  auftritt. Hinzu kommt die analytische Unsicherheit für die Isotopenbestimmung einzelner Werte, die ebenfalls leicht die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten, also  $\pm 0,2 \text{ ‰}$  erreichen kann. Das Ausmaß der für die Temperatursensitivität des Opalthermometers dargestellten Unsicherheit entspricht allerdings der Unsicherheit mit denen andere Temperaturproxies ebenfalls behaftet sind und ist deswegen keinesfalls als außergewöhnlich anzusehen.

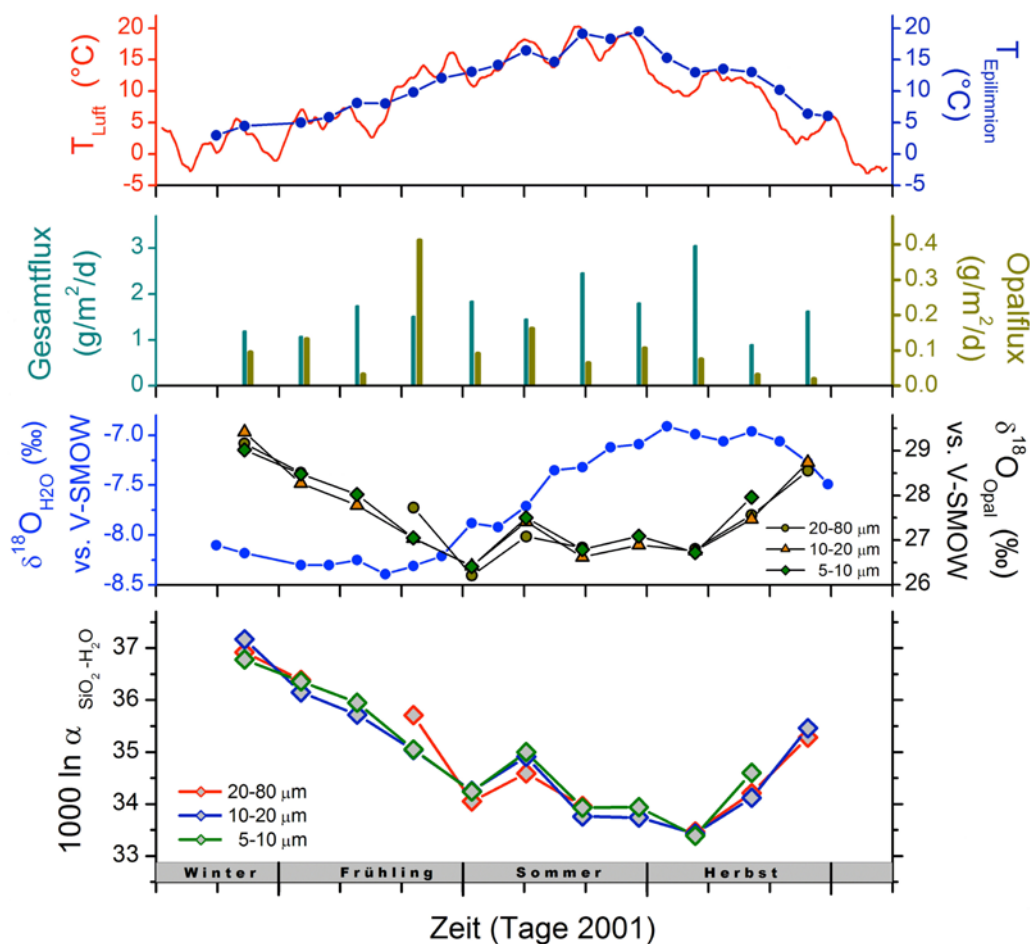


Abb. 13: Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung im Opal der Diatomeenschalen im Vergleich zur Sauerstoffisotopie des Seewassers, den Temperaturen der Luft und des Wassers im Epilimnion sowie der Opalsedimentationsrate. Dargestellt als  $1000 \ln \alpha_{\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}}$  und dem Opal in Abhängigkeit von der Wassertemperatur.

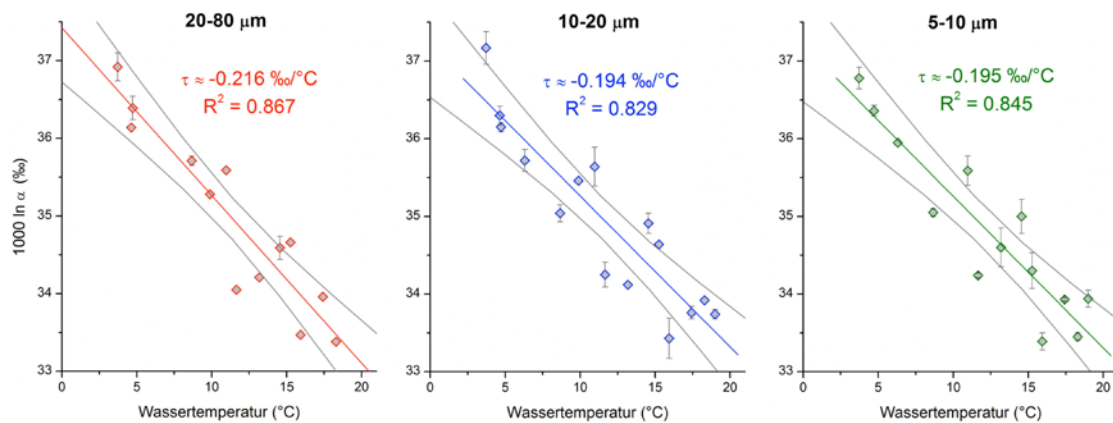


Abb. 14: Der Zusammenhang zwischen der Sauerstoffisotopenfraktionierung und der Wassertemperatur dargestellt für unterschiedliche Größenfraktionen von Diatomeenschalen. Auffällig sind der streng lineare Zusammenhang und die hohe Erklärungskraft der Regression sowie die fehlenden Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung ( $\tau$ ).

Die Frage nach der Überlieferung dieser im Diatomeenopal ursprünglich festgelegten Temperaturen an die Sedimentoberfläche und deren Überdauerung in den Sedimenten ist mit dieser Unsicherheit allerdings nicht erfasst. Im Vergleich zu den Isotopenwerten in 7 m zeigt sich in den in 16 m registrierten  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Opal}}$ -Werten eine Anreicherung von im Mittel ca. 1 ‰. (Abb. 15).

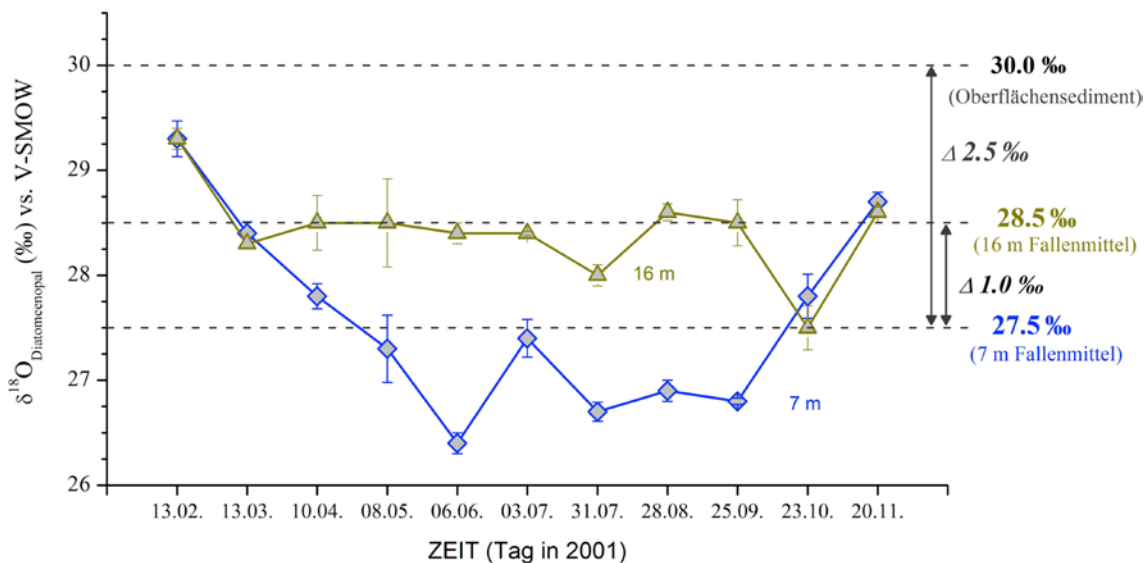


Abb. 15: Die Sauerstoffisotopenverhältnisse des Diatomeenopals gemessen in den in 7 m und 16 m sedimentierten Diatomeenschalen. Auffällig sind die Unterschiede in der Sauerstoffisotopie und das mit steigender Wassertiefe, entsprechend der erhöhten Zeitdauer der Ablagerung, ansteigende Isotopenverhältnis in den Diatomeenschalen.

In großen Teilen ist der deutliche Jahresgang aus 7 m in der Sauerstoffisotopie im Diatomeenopal in 16 m Wassertiefe nicht mehr sichtbar. Diese Nivellierung kann allerdings nur zum Teil durch Eintrag von resuspendiertem Material vom Gewässerboden in die tiefen Fallen erklärt werden. Strukturanalytische Versuche legen den Schluss nahe, dass es bereits im Verlaufe des Absinkens zum Gewässergrund zu einer strukturellen Veränderung des biogenen Opals kommt. Die in diesem Zuge stattfindende Abspaltung von OH-Gruppen (Dehydroxylierung) könnte die Ursache für die Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  in den Diatomeenschalen der 16 m Falle und weitergehend an der Sedimentoberfläche sein. Um diese Prozesse vollständig aufzuklären, sind weitere Experimente zur Frage der Schalenauflösung und der



Frühdigenese/Alterung und damit verbundener Isotopieeffekte erforderlich. Da diese Effekte jedoch generell auftreten, ist nicht davon ausgehen, dass es zu einer kompletten Signalauslöschung kommen würde. Vielmehr muss es darum gehen, die mit einer möglichen Temperaturrekonstruktion verbundenen Unsicherheiten möglichst präzise anzugeben sowie die wahrscheinliche Dämpfung der Signalvariation und deren Effekt auf die Amplitude der rekonstruierten Temperaturen abzuschätzen.

### **Begleitende Literatur**

- Lücke, A., Schleser, G.H., Negendank, J.F.W. (1998). Variations of oxygen isotopes in the hydrologic system of Lake Holzmaar (Eifel, Germany) - implications for the palaeoclimatic interpretation of the sedimentary record.- Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere, IAEA, Vienna, 239-248.
- Moschen, R., Lücke, A., Parplies, J. Schleser, G.H. (2009). Controls on the seasonal and interannual dynamics of organic matter carbon isotopes in mesotrophic Lake Holzmaar, Germany. *Limnology and Oceanography* 54:194-209.
- Moschen, R., Lücke, A., Parplies, J., Radtke, U., Schleser, G.H. (2006). Transfer of oxygen isotope signals during settling and sedimentation of diatom valves in a temperate freshwater lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 4367-4379.
- Moschen, R., Lücke, A., Schleser, G.H. (2005). Sensitivity of biogenic silica oxygen isotopes to changes in surface water temperature and palaeoclimatology. *Geophysical Research Letters* 32, L07708, doi:10.1029/2004GL022167.
- Raubitschek, S., Lücke, A., Schleser, G.H. (1999). Sedimentation patterns of diatoms in Lake Holzmaar, Germany - (on the transfer of climate signals to biogenic silica oxygen isotope proxies). *Journal of Paleolimnology* 21, 437-448.
- Scharf, B.W., Blörk, S. (eds) (1992). Limnology of Eifel maar lakes. Advances in Limnology 38, Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, S. 348.
- Wissel, H., Mayr, C., Lücke, A. (2008). A new approach for the isolation of cellulose from aquatic plant tissue and freshwater sediments for stable isotope analysis. *Organic Geochemistry* 39: 1545-1561.
- 
- Baier, J., Lücke, A., Negendank, J.F.W., Schleser, G.H., Zolitschka, B. (2004). Diatom and geochemical evidence of mid- to late Holocene climatic changes at Lake Holzmaar, West-Eifel (Germany). *Quaternary International* 113, 81-96.
- Fuhrmann, A., Fischer, T., Lücke, A., Brauer, A., Zolitschka, B., Horsfield, B., Negendank, J.F.W., Schleser, G.H., Wilkes H. (2004). Late Quaternary environmental and climatic changes in central Europe as inferred from the composition of organic matter in annually laminated maar lake sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5 (11), Q11015, doi: 10.1029/2004GC000763.
- Lücke, A., Brauer, A. (2004). Biogeochemical and micro-facial fingerprints of ecosystem response to rapid Late Glacial climatic changes in varved sediments of Lake Meerfelder Maar (Germany). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 211, 139-155.
- Lücke, A., Moschen, R., Schleser, G.H. (2005). High temperature carbon reduction of silica: A novel approach for oxygen isotope analysis of biogenic opal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 1423-1433. doi:10.1016/j.gca.2004.09.022
- Lücke, A., Schleser, G.H., Zolitschka, B., Negendank, J.F.W. (2003). A continuous Lateglacial and Holocene organic carbon isotope record of lacustrine palaeoproductivity and climatic change derived from varved lake sediments of Lake Holzmaar, Germany. *Quaternary Science Reviews* 22, 569-580.
- Rings, A., Lücke, A., Schleser, G.H. (2004). A new method for the quantitative separation of diatom frustules from lake sediments. *Limnology & Oceanography: Methods* 2, 25-34.
- Vos, H., Brüchmann, C., Lücke, A., Negendank, J.F.W., Schleser, G.H., Zolitschka, B. (2004). Phase stability of the solar Schwabe cycle in Lake Holzmaar, Germany, and GISP2 (Greenland) between 10,000 and 9,000 cal. BP. In: Fischer, H., Kumke, T., Lohmann, G., Flöser, G., Miller, H., von Storch, H., Negendank, J.F.W. (eds), The climate in historical times: Towards a synthesis of Holocene proxy data and climate models. *Springer Verlag, Berlin*, 293-318.