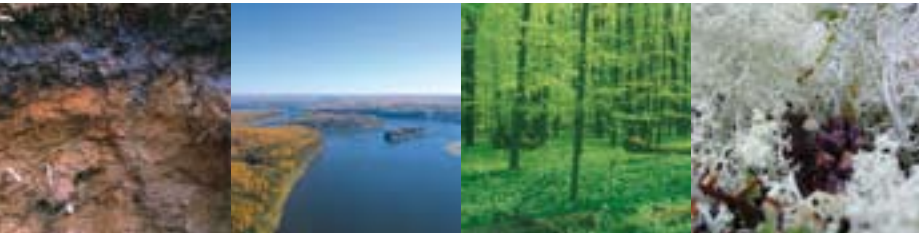




Max-Planck-Institut  
für Biogeochemie

## Neue Wege zum Paläoklima



MAX-PLANCK-GESellschaft



## Zusammenfassung

Im Blickpunkt der Erforschung des „Raumschiffs Erde“ steht derzeit das globale Klimasystem und insbesondere dessen anthropogene Beeinflussung. Hierzu werden globale Erdsystemmodelle mit einer wachsenden Anzahl von Komponenten, wie z.B. der Vegetation oder der marinen Biosphäre, entwickelt, um Vorhersagen über die Klimaentwicklung des Systems zu machen. Die Beschreibung der Variabilitäten des Paläoklimas stellt dabei einen wesentlichen Beitrag zur Evaluierung dieser Modelle dar. Besonders interessant ist hierbei die Untersuchung der Klimaveränderungen auf den Kontinenten, da diese weitaus stärker ausfallen, als in marinen Systemen. Allerdings fehlen bisher in den zu untersuchenden Regionen oftmals geeignete terrestrische Marker, die als Proxy für das Paläoklima verwendet werden können.

Deshalb wurde untersucht, ob chemische Fossilien von Pflanzen und Algen, die selbst noch in Sedimenten aus dem Paläozoikum vorkommen, genutzt werden können, um direkte Aussagen zum Klimageschehen zu machen. Es konnte gezeigt werden, dass der Gehalt an schwerem Wasserstoff, Deuterium, an diesen Markern sehr gut geeignet ist, um als neuer Proxy zur Beschreibung des Paläoklimas zu dienen.

## Abstract

The global climate system and its anthropogenic influences are key issues of earth system science. Currently new components, like terrestrial vegetation or marine biosphere are added to earth system models to improve climate predictions. Reconstructions of the palaeoclimate are essential to evaluate the model simulations and estimate the quality of the model predictions. Most promising are reconstructions of the terrestrial climate, as continental climate variability is much larger than marine variability. Unfortunately, in terrestrial records often suitable climate proxies are missing. Here we investigate if aquatic and terrestrial biomarkers, e.g. chemical fossils, from the terrestrial record can be used for direct climate reconstruction. Results of this project suggest that compound specific hydrogen isotope ratios of alkanes are emerging as a new palaeoclimate proxy.

## Das Klimasystem der Erde

Das Klimasystem der Erde wird hauptsächlich durch den Energieeintrag der Sonne angetrieben. Die einfallende Sonnenstrahlung erwärmt die Erdoberfläche und wird als Wärmestrahlung wieder abgegeben. Bei diesem Prozess wird ein Teil der ein- und ausfallenden Strahlung von der Erdoberfläche und von den Gasen der Atmosphäre absorbiert. Der entstehende Treibhauseffekt heizt unsere Atmosphäre um durchschnittlich 20 °C auf und ermöglicht so ein Leben auf der Erde. Über 60 Prozent dieses natürlichen Treibhauseffektes wird durch Wasserdampf in der Atmosphäre verursacht. Die enorme Bedeutung des Wassers für den Wärmehaushalt liegt nicht zuletzt in der

hohen spezifischen Wärmekapazität des Wassers. Mit der Energie, die benötigt wird, um 1 kg Wasser um 1 °C zu erwärmen, könnte man diese Wassermasse beispielsweise auf eine Geschwindigkeit von über 300 km/h beschleunigen bzw. sie über 400 m hoch heben. Gleichzeitig mit der Erwärmung der Erdoberfläche und Atmosphäre treibt die Sonne auch den globalen Wasserkreislauf an. Durch die Sonnenenergie wird Wasser an den Meeresoberflächen verdunstet und auf die Kontinente transportiert. Hier kondensiert der Wasserdampf, fällt als Regen auf die Erdoberfläche und wird durch Bäche und Flüsse wieder den Ozeanen zugeführt.



## Isotopische Fingerabdrücke des Wasserkreislaufs

Im Wasserkreislauf kommt es bei den verschiedenen Verdunstungs- und Kondensationsprozessen zu Isotopeneffekten, die zu einer Verschiebung der Isotopenverhältnisse der schweren, stabilen Isotope  $^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  zu den leichten Hauptisotopen  $^{16}\text{O}$  und  $^1\text{H}$  des Wassers von ihrem globalen Mittelwert führen. Die Verdunstung leichter Wassermoleküle benötigt weniger Energie, d.h. Wasserdampf ist gegenüber flüssigem Wasser an  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  abgereichert bzw. leichter. Dieser so genannte Fraktionierungseffekt führt einerseits bei hohen Verdunstungsraten zu einer isotopischen Anreicherung des zurückbleibenden Wassers, andererseits bei der Kon-

densation von Wasserdampf zur generellen Anreicherung von schweren Isotopen in Regentropfen. Da die Fraktionierung der stabilen Isotope des Wassers massenabhängig ist, sind die verschiedenen Isotopengehalte ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) des Niederschlags hoch miteinander korreliert und werden durch die globale meteorische Wasserlinie beschrieben (**Abb. 1a**). Da außerdem alle Fraktionierungseffekte auch temperaturabhängig sind, sind Niederschläge in kalten Gebieten isotopisch leichter als Niederschläge in warmen Gebieten; es entsteht ein globaler isotopischer Fingerabdruck des Wassers, der das Klima einer Region widerspiegelt (**Abb. 1b**).

Abb.: 1a

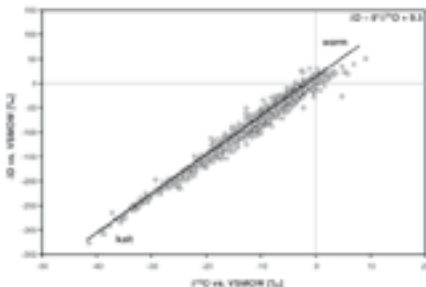
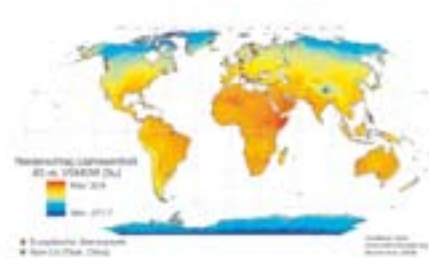


Abb.: 1b



**Abbildung 1:** Isotopische Fingerabdrücke im Wasserkreislauf. a.) Globale meteorische Wasserlinie [1], b.) Isotopische Niederschlagsverteilung auf der Erde sowie Probenahmestellen des Projektes; Karte: Gabriel Bowen, University of Utah, Salt Lake City; modifiziert



## Molekulare Fossilien terrestrischer und aquatischer Organismen

Die isotopischen Fingerabdrücke des Klimas lassen sich an z.B. Eisbohrkernen sehr gut untersuchen. Anhand von Eisbohrkernen ist es aber oft schwierig, regionale von globalen Signalen zu unterscheiden, da diese Archive nur in den Polregionen und im Gletschereis von Bergkuppen zur Verfügung stehen. Sie unterliegen auch einer zeitlichen Beschränkung, denn im Polareis sind maximale Eisalter von einer Million Jahre zu erwarten. Durch die Untersuchung der  $^{18}\text{O}$ -Gehalte von karbonatischen oder silikatischen Schalenresten planktischer und bentischer Organismen in Sedimenten lassen sich Niederschlagswerte für das gesamte Phanerozoikum (600 Millionen Jahren) rekonstruieren [2, 3]. Diese etablierte Methode hat allerdings den Nachteil, dass das Ausmaß der Isotopenfraktionierung bei der Schalenbildung zusätzlich von den zu rekonstruierenden Umweltparametern selbst abhängt. Es müssen also stets weitere Annahmen gemacht werden, die die Aussagesicherheit der Rekonstruktio-

nen verringern. Außerdem kommen geeignete mineralische Reste nicht in allen Sedimenten vor.

Auch die in Sedimenten enthaltenen organischen Moleküle legen ein Zeugnis von Entwicklungen der Erdgeschichte ab. Diese molekularen Fossilien, so genannte Biomarker, kommen in nahezu allen Sedimenten vor und geben uns Auskunft über die Zusammensetzung von Lebensgemeinschaften vergangener Epochen der Erdgeschichte [4]. Die meisten Biomarker gehören in die Substanzklasse der Kohlenwasserstoffe und sind dementsprechend reich an Kohlenstoff-gebundenem Wasserstoff. Dieser ist, im Vergleich zu heteroatom-gebundenem Wasserstoff oder zum Sauerstoff in Mineralien, nur schwer austauschbar und speichert daher die primäre Signatur der Wasserstoffquelle bei der Biosynthese. Dementsprechend sollte die Stoffgruppe der Alkane, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, besonders gut geeignet sein, um den Isotopengehalt der Wasserquelle aufzuzeigen.

## Substanzspezifische Wasserstoffisotopenverhältnisse als neuer Paläoklimaproxy

Unter den Alkanen lassen sich Biomarker für Algen, Wasserpflanzen und für terrestrische Pflanzen unterscheiden. Bei diesen autotrophen Organismen ist die primäre Wasserquelle direkt das Umgebungswasser, das mit einer von den Umweltbedingungen unabhängigen Fraktionierung in die Biosyntheseprodukte eingebaut wird [5]. Bei Algen und Wasserpflanzen sollte sich daher direkt der Isotopengehalt des Seewassers rekonstruieren lassen. Bei terrestrischer Biomasse hingegen ist die primäre Wasserquelle das Blattwasser, das am Ort der Biosynthese bzw. am Ort der Herstellung der biochemischen Wasserstoffüberträger vorkommt. Dieses Blattwasser ist durch die Transpiration der Blätter gegenüber dem Niederschlagswasser an schweren Isotopen angereichert. Dementsprechend sollten anhand der Wasserstoffisotopenverhältnisse aquatischer und terrestrischer Alkane

Rückschlüsse auf die Evapotranspiration in Ökosystemen möglich sein. Auf der Grundlage dieser bestehenden Ergebnisse wurde ein Projekt zur Etablierung eines neuen Paläoklimaproxies gestartet. Es sollte zunächst gezeigt werden, dass:

- in rezenten Ökosystemen über einen weiten Klimagradienten das Signal des Umgebungswassers mit einer konstanten Fraktionierung in die Biomarker übertragen wird.
- der isotopische Abstand zwischen aquatischen und terrestrischen Biomarkern Auskunft über die Evapotranspiration des Ökosystems geben kann.
- bestehende Klimamodelle in der Lage sind, den Isotopengehalt des Niederschlagswassers für paläoklimatische Bedingungen im Quartär korrekt zu simulieren.
- auch erdgeschichtlich alte Sedimente, die beispielsweise aus dem Paläozoikum stammen, noch zur Klimarekonstruktion herangezogen werden können.

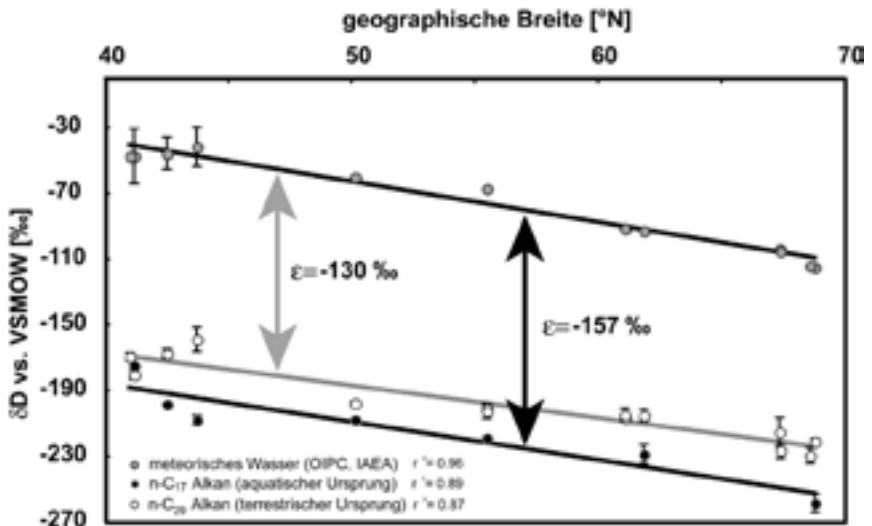


## Transferfunktion in Biomarkern

Entlang des europäischen Klimagradienten von Nordfinnland bis Süditalien wurden rezente Sedimente aus Seen gesammelt (Abb. 1b), um zu verifizieren, dass das Isotopensignal des Niederschlages mit dem Isotopensignal der Alkane aus Algen korreliert. Die untersuchten kleinen, grundwassergespeisten Seen lagen benachbart zu den bereits etablierten Messstationen des von der Europäischen Union geförderten Projekts Carbo Europe zur Erstellung einer europäischen Kohlenstoffbilanz, so dass viele klimatische Begleitdaten vorlagen. Anhand der gemessenen Wasserstoffisotopengehalte der Biomarker für Algen konnte erstmals gezeigt werden, dass über einen weiten Gradienten von Klimasystemen der isotopische Abstand zwischen dem Seewasser und den Biomarkern



konstant bei ca. 160 ‰ lag (Abb. 2). Gleichzeitig war zu beobachten, dass die terrestrischen Biomarker lediglich um ca. 130 ‰ gegenüber der Wasserquelle angereichert waren. Dies bestätigt die Vermutung, dass in humiden Klimaten durch Transpirationseffekte im Blatt weitere Anreicherungen von schwerem Wasserstoff entstehen.



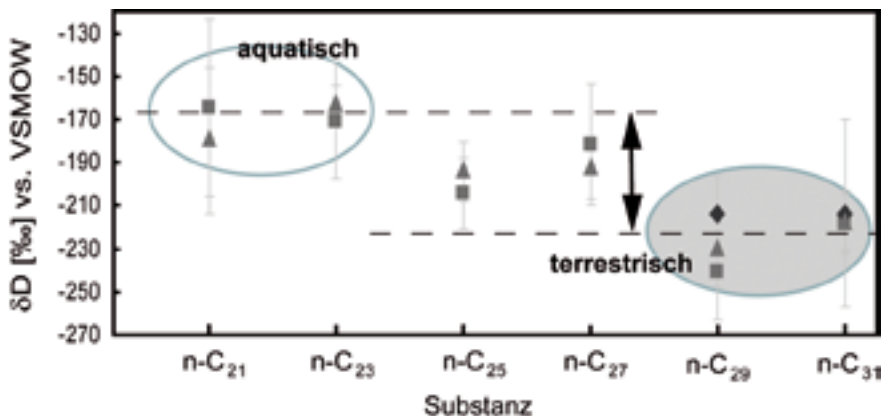


## Evapotranspirationsmarker

Zur Bestätigung des Effekts der Evapotranspiration auf die Isotopengehalte der Alkane wurden gemeinsam mit dem Institute for Tibetean Plateau Research der Chinese Academy of Science, unserem chinesischen Partnerinstitut, Sedimentproben am Nam Co, einem 20 x 70 km großen, abflusslosen See auf dem Tibetischen Plateau genommen. In diesen ariden Gebieten entsteht lediglich im Sommer während der kurzen Regenzeit eine hauptsächlich aus Gräsern bestehende Vegetationsdecke. Der  $^2\text{H}$ -Gehalt der Alkane sollte daher dem Isotopengehalt des Niederschlagswassers abzüglich der Anreicherung durch die Transpiration entsprechen. Im Gegensatz dazu sollte am Nam Co der  $^2\text{H}$ -Gehalt des Seewassers nicht dem Niederschlagswasser entsprechen, wie es bei den europäischen Seesedimenten der Fall war. Der Wasserpegel des abflusslosen Nam Co wird lediglich durch die Bilanz von Niederschlag und Evaporation an der

Seeoberfläche gesteuert; dabei werden die schweren Isotope im verbleibenden Seewasser angereichert.

In einer ersten Pilotstudie konnte gezeigt werden, dass aquatische Biomarker tatsächlich um ca. 40 ‰ gegenüber dem  $\delta^2\text{H}$ -Wert der terrestrischen Biomarker angereichert sind, wohingegen in humiden Gebieten die terrestrischen Biomarker um 20 ‰ gegenüber den aquatischen Biomarkern angereichert sind (**Abb. 3**). Dementsprechend können durch den Vergleich der Isotopengehalte von terrestrischen mit den aquatischen Biomarkern Evapotranspirationsraten abgeschätzt werden. Zur genauen Rekonstruktion der Isotopengehalte des Niederschlages und der Evapotranspirationsraten muss allerdings auf Klimamodelle mit einer expliziten Modellierung der Wasserisotope im hydrologischen Zyklus zurückgegriffen werden, um den Einfluss verschiedener Klimaparameter gegeneinander abschätzen zu können.

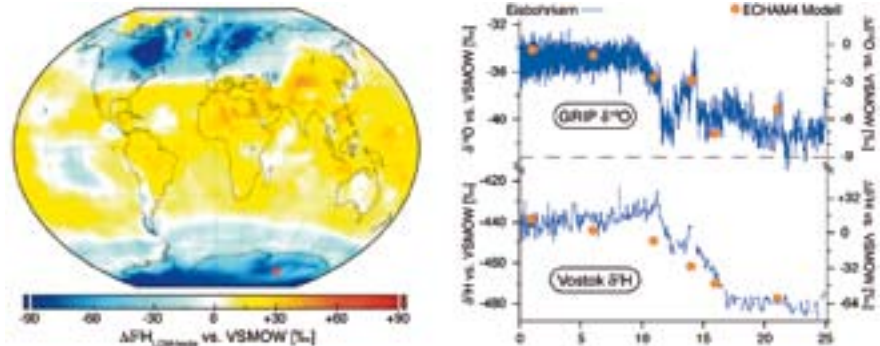


**Abbildung 3:** Anreicherung aquatischer *n*-Alkane in ariden Gebieten gegenüber terrestrischen *n*-Alkanen um ca. 40 ‰ [7]. Im Gegensatz dazu sind aquatische Biomarker in humiden Gebieten relativ zu den terrestrischen um ca. 20 ‰ abgereichert (**Abb. 2**).

## Isotopen-Klimamodelle

Sowohl das globale atmosphärische Zirkulationsmodell ECHAM als auch das regionale Klimamodell REMO (beide entwickelt am Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg) wurden um die explizite Modellierung der Wasserisotope im hydrologischen Zyklus erweitert. Ziel dieser Untersuchung war es zunächst festzustellen, ob die Modelle in der Lage sind, Variationen der Isotopengehalte von Niederschlägen zwischen dem heutigen Klima und dem Maximum der letzten Eiszeit vor ca. 20000 Jahren zu simulieren. Hierzu wurden die Modellergebnisse mit den gemessenen Isotopengehalten in polaren Eisbohrkernen verglichen, da diese

die isotopische Signatur des Niederschlags direkt konservieren [8]. Die Untersuchungen bestätigen, dass die Rekonstruktion der Isotopengehalte von Paläoniederschlägen erfolgreich durchzuführen ist (**Abb. 4**). Um direkte Vergleiche mit den gemessenen Isotopenwerten an Biomarkern zu ermöglichen, müssen allerdings bisher vorhandene biologische Programmkomponenten noch weiter entwickelt werden. Für eine mögliche Simulation der Klimabedingungen im Paläozoikum müssen des Weiteren die Veränderungen der Lage und Topographie der Kontinente berücksichtigt werden.

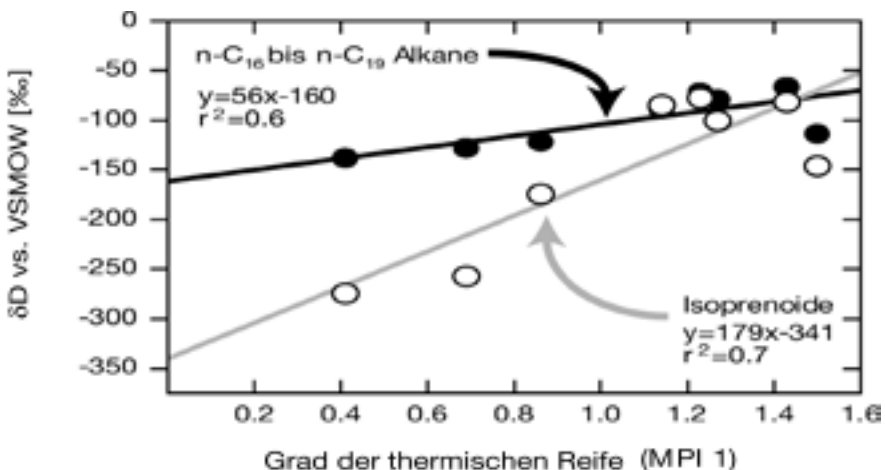


**Abbildung 4:** Modellierung der Isotopengehalte von Paläoniederschlägen. Links: Mit dem ECHAM4 Modell simulierte Änderungen von  $\delta^2\text{H}$  im Niederschlag zwischen LGM (Last Glacial Maximum) und heutigen Klimabedingungen. Rechts: Vergleich der simulierten Änderungen von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^2\text{H}$  im Niederschlag bei verschiedenen Klimabedingungen zwischen heute und LGM mit gemessenen Werten am GRIP Eisbohrkern, Grönland, und am Vostok Eisbohrkern, Antarktis [9]. Während für die Eisbohrkerndaten die absoluten Isotopenwerte gezeigt werden (linke Abzisse), sind die Modellergebnisse auf die rezenten Werte normiert worden (rechte Abzisse). Die Position der beiden Eisbohrkerne ist in der linken Karte mit einem roten Stern gekennzeichnet.

## Langzeitstabilität

Es wurde überprüft, inwieweit sich substanzspezifische Wasserstoffisotopenverhältnisse von Alkanen eignen, um Rekonstruktionen bis ins Paläozoikum durchzuführen. Sedimente und insbesondere darin enthaltene organische Bestandteile werden durch die Auflast jüngerer Sedimente und die mit der Versenkung einhergehende thermische Belastung verändert. Da dieser Prozess möglicherweise zu einer Veränderung der Isotopengehalte der Alkane führt, wurden Proben des Kupferschiefers untersucht. Der Kupferschiefer ist ein anoxisches Sediment des permischen Zechsteinmeeres, das große Teile Europas bedeckte. Er entstand in einem geologisch zeitlich eng begrenzten Abschnitt, der die anschließende Austrocknung des Zechsteinmeeres einleitete und in einem Massensterben von Tier- und Pflanzenarten an der Perm-Trias-Grenze endete. Im Bereich des Polnischen Beckens liegt der Kupferschiefer auf kleinstem Raum in

verschiedenen Versenkungstiefen und somit in unterschiedlichen thermischen Reifestadien vor. Dieses natürliche Reifeexperiment zeigt, dass die Isotopengehalte der Alkane mit der thermischen Reife zunehmen, d.h. schwerer werden (**Abb. 5**). Gleichzeitig nehmen auch die Isotopengehalte enthaltener Isoprenoide mit einer stärkeren Rate zu, und in stark gereiften Sedimenten verschwindet der biosynthetisch entstandene isotopische Abstand beider Biomarkergruppen. Interessanterweise ist die Veränderung der Isotopengehalte beider Biomarkergruppen im betrachteten Reifebereich linear und eine Rekonstruktion der Isotopenverhältnisse des Niederschlagswassers somit möglich. Dabei bietet sich der isotopische Abstand von Alkanen und Isoprenoiden als Proxy für die Thermische Reife der Sedimente an. Hier müssen allerdings noch weitere Untersuchungen folgen, um eine generalisierte Reifekorrektur zu erlangen.



**Abbildung 5:** Lineare Änderung der Isotopengehalte von Alkanen und Isoprenoiden des permischen Kupferschiefers mit der thermischen Reife [10].

## Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass substanzspezifische Isotopenverhältnisse ein sehr hohes Potenzial besitzen als neuer Klimaproxy etabliert zu werden. Besonders die parallele Entwicklung von experimenteller und modellierender Seite ist als erfolgsträchtig anzusehen. Schwerpunkt der Verifizierung des neuen Proxies ist zunächst für das LGM (Last Glacial Maximum) und insbesondere die Rekonstruktion der Isotopenanomalien in der Kaltzeit der jüngeren Dryas.



1) Der Isotopengehalt einer Substanz wird stets als relative Differenz zu einem internationalen Standard – als so genannter  $\delta$  Wert angegeben; im Falle des Wasserstoffs ist dies SMOW (Standard Mean Ocean Water). Der  $\delta^2\text{H}$ -Wert in ‰ =  $(R_p - R_s) / R_s \cdot 1000$ , wobei  $R_p$  und  $R_s$  den Isotopenverhältnissen  $^2\text{H}/^1\text{H}$  der Probe bzw. des Standards entspricht.

## Literaturhinweise

- [1] H. Craig:  
*Isotopic Variations in Meteoric Waters*  
Science **133**(3465), 1702-1703 (1961); IAEA: GNIP Maps and Animations  
International Atomic Energy Agency, Vienna 2001, accessible at <http://isohis.iaea.org>.
- [2] J. Veizer, D. Ala, K. Azmy, P. Bruckschen, D. Buhl, F. Bruhn, G. A. F. Carden, A. Diener, S. Ebner, Y. Godderis, T. Jasper, G. Korte, F. Pawellek, O. G. Podlaha, H. Strauss:  
*Sr-87/Sr-86, delta C-13 and delta O-18 evolution of Phanerozoic seawater*  
Chemical Geology **161**(1-3), 59-88 (1999).
- [3] U. von Grafenstein, H. Erlenkeuser, A. Brauer, J. Jouzel, S. J. Johnsen:  
*A mid-European decadal isotope-climate record from 15,500 to 5000 years BP*  
Science **284**(5420), 1654-1657 (1999).
- [4] G. Eglinton, R. J. Hamilton:  
*Leaf Epicuticular Waxes*  
Science **156**, 1322-1334 (1967).
- [5] A. L. Sessions, T. W. Burgoyne, A. Schimmelmann, J. M. Hayes:  
*Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis*  
Organic Geochemistry **30**(9), 1193-1200 (1999).
- [6] D. Sachse, J. Radke, G. Gleixner:  
*Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary n-alkanes record modern climate variability*  
Geochimica et Cosmochimica Acta **68**(23), 4877-4889 (2004).
- [7] I. Mügler, D. Sachse, M. Werner, G. Gleixner:  
*Lake evaporation recorded in the delta-D-values of sedimentary n-alkanes from the Tibetan Plateau*  
Organic Geochemistry, submitted.
- [8] M. Werner, U. Mikolajewicz, M. Heimann, G. Hoffmann:  
*Borehole versus isotope temperatures on Greenland: Seasonality does matter*  
Geophysical Research Letters **27**(5), 723-726 (2000).
- [9] M. Werner, M. Heimann, G. Hoffmann:  
*Isotopic composition and origin of polar precipitation in present and glacial climate simulations*  
Tellus B **53**(1), 53-71 (2001).
- [10] J. Radke, A. Bechtel, R. Gaupp, W. Püttmann, D. Sachse, L. Schwark, G. Gleixner:  
*Correlation between hydrogen isotope ratios of lipid biomarkers and sediment maturity*  
Geochimica et Cosmochimica Acta, accepted (2005).



**Max-Planck-Institut  
für Biogeochemie**

Hans-Knöll-Straße 10

D-07745 Jena

Tel.: +49 - (0) 36 41 - 57 60

Fax: +49 - (0) 36 41 - 57 70

E-Mail [info@bgc-jena.mpg.de](mailto:info@bgc-jena.mpg.de)

Web [www.bgc-jena.mpg.de](http://www.bgc-jena.mpg.de)

Gleixner, Gerd; Sachse, Dirk; Radke, Jens und Werner, Martin

Korrespondierender Autor: Dr. Gerd Gleixner

E-Mail : [gerd.gleixner@bgc-jena.mpg.de](mailto:gerd.gleixner@bgc-jena.mpg.de)

Bildmaterial: Prof. Dr. E.-D. Schulze, Michael Hielscher  
und MPI-BGC

Forschungskoordination,

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit: Dr. Claudia Hillinger

E-Mail: [claudia.hillinger@bgc-jena.mpg.de](mailto:claudia.hillinger@bgc-jena.mpg.de)

