

Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotope als Indikatoren für
Paläoumweltbedingungen anhand ausgewählter
Löss-Paläobodensequenzen (Semlac, Rumänien und Irig, Serbien)

*Carbon and nitrogen isotopes as indicators for paleo-environmental conditions
of selected loess-paleosol-sequences (Semlac, Romania and Irig, Serbia)*

Masterarbeit

Master-Thesis

vorgelegt von Arndt Schmitz

aus Moers

Matrikelnummer: 282676

Studiengang: M.Sc. Angewandte Geographie

vorgelegt der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik

Fachgruppe für Geowissenschaften und Geographie

Geographisches Institut der RWTH Aachen

27. Januar 2017

1. Prüfer: Prof. Dr. Frank Lehmkuhl

2. Prüfer: apl. Prof. Dr. Wolfgang Römer

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	5
1 Einleitung.....	6
2 Entdeckung der Isotope.....	8
3 Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS).....	10
4 Eigenschaften von Isotopen	13
5 Isotopeneffekte und -Fraktionierung	15
5.1 Kinetischer Isotopeneffekt.....	16
5.2 Gleichgewichtsisotopeneffekt.....	18
5.3 Fraktionierungsfaktor α	20
6 δ -Notation	21
6.1 Kohlenstoffisotope.....	21
6.2 Stickstoffisotope	22
7 Fraktionierung von Kohlenstoffisotopen.....	22
7.1 Photosynthese	23
7.2 Atmosphärische CO ₂ -Konzentration	26
7.3 Wasserverfügbarkeit	27
7.4 Abbau organischer Substanzen	27
8 Fraktionierung von Stickstoffisotopen im mikrobiellen Stickstoffkreislauf	28
8.1 Stickstofffixierung	30
8.2 Ammonifikation.....	31
8.3 Nitrifikation	32
8.4 Denitrifikation	32
9 Löss-Paläobodensequenzen	34

10 Untersuchungsgebiet.....	35
10.1 Profil Semlac.....	39
10.2 Profil Irig.....	42
11 Methodik.....	45
12 Methodentest.....	46
13 Ergebnisse Semlac.....	50
13.1 CaCO ₃	50
13.2 TOC und TN.....	51
13.3 δ ¹³ C _{org}	55
13.4 δ ¹⁵ N.....	59
14 Ergebnisse Irig.....	64
14.1 CaCO ₃	64
14.2 TOC und TN.....	66
14.3 δ ¹³ C _{org}	72
14.4 δ ¹⁵ N.....	75
15 Vergleichende Betrachtung der Profile Semlac und Irig.....	78
15.1 C/N-Verhältnis.....	81
15.2 δ ¹³ C _{org}	83
15.3 δ ¹⁵ N.....	87
16 Schlussfolgerungen.....	91
Literaturverzeichnis.....	95
Anhang Semlac.....	106
Anhang Irig.....	114
Anhang Methodentest (Entkarbonatisierungsdauer).....	124
Anhang Methodentest (Reproduzierbarkeit).....	128
Eidesstattliche Versicherung.....	131

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Erste Visualisierung der Neonisotope ^{20}Ne und ^{22}Ne	8
Abb. 2: Oben: Fokussierender Massenspektrograph nach Aston (1919). Mit 1, 2 und 3 sind die Auftreffpunkte drei verschiedener Isotope gekennzeichnet. Unten: Richtungsfokussierung im Magnetfeld.....	11
Abb. 3: Schematische Darstellungen eines Elementaranalysators (oben) und eines Isotopen-verhältnis-Massenspektrometers (unten).....	12
Abb. 4: Schalenmodell des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$	13
Abb. 5: Schematische Darstellung der potentiellen Energiekurve für die Interaktion zweier Atome in einem stabilen Molekül oder zwischen zwei Molekülen in einem Fluid oder Festkörper	16
Abb. 6: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von verschiedenen Pflanzenspezies (n=1000)	25
Abb. 7: Schematische Darstellung des mikrobiellen Stickstoffkreislaufs	29
Abb. 8: Das Pannonische Becken	36
Abb. 9: Die Naturräume im Banat	37
Abb. 10: Lössverteilung im Untersuchungsgebiet.....	38
Abb. 11: Diagramm der Klimastation Timișoara (Jahresmittelwerte für den Zeitraum 1961-1990)	39
Abb. 12: Lage des Profils Semailac.....	41
Abb. 13: Diagramm der Klimastation Belgrad (Jahresmittelwerte für den Zeitraum 1961-1990)	43
Abb. 14: Lage des Profils Irig.....	44
Abb. 15: Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Siderit bei unterschiedlicher Entkarbonatisierungsdauer	47
Abb. 16: Veränderung der TOC-Werte im Profil Semailac bei einer Entkarbonatisierungsdauer von zwei und vier Stunden	48
Abb. 17: Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Profil Semailac bei einer Entkarbonatisierungsdauer von zwei und vier Stunden	48
Abb. 18: Test bezüglich der Reproduzierbarkeit der gemessenen Ausreißer.....	49

Abb. 19: CaCO ₃ - und C _{org} -Gehalt im Profil Semlac	50
Abb. 20: TOC- und TN-Gehalt, C/N-Verhältnis und δ ¹³ C _{org} - und δ ¹⁵ N-Werte im Profil Semlac	54
Abb. 21: δ ¹³ C _{org} -Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Semlac	59
Abb. 22: δ ¹⁵ N-Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Semlac.....	63
Abb. 23: CaCO ₃ - und C _{org} -Gehalt in den Profilabschnitten A und B des Profils Irig.....	64
Abb. 24: TOC- und TN-Gehalt und C/N-Verhältnis in den Profilabschnitten A und B des Profils Irig.....	68
Abb. 25: C/N-Verhältnis, δ ¹³ C _{org} - und δ ¹⁵ N-Werte in den Profilabschnitten A und B des Profils Irig.....	71
Abb. 26: δ ¹³ C _{org} -Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Irig	74
Abb. 27: δ ¹⁵ N-Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Irig.....	77
Abb. 28: C/N-Schichtmittelwerte der Profile Semlac und Irig.....	83
Abb. 29: δ ¹³ C _{org} -Schichtmittelwerte der Profile Semlac und Irig	85
Abb. 30: δ ¹⁵ N-Schichtmittelwerte der Profile Semlac und Irig.....	88

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Anzahl stabiler Nuklide bei verschiedenen Atomkernen.....	14
Tab. 2: Stickstoffisotopenfraktionierung durch Prozesse im mikrobiellen Stickstoffkreislauf	29
Tab. 3: Tiefenabschnitte, Stratigraphie und MIS-Einheiten der verschiedenen Schichten im Profil Semlac	40
Tab. 4: Tiefenabschnitte, Stratigraphie und MIS-Einheiten der verschiedenen Schichten im Profil Irig	43
Tab. 5: C/N-, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte in den Profilen Semlac und Irig	80
Tab. 6: C/N-Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im F-Test (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$)	81
Tab. 7: C/N-Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im t-Test (einseitig, Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$)	81
Tab. 8: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im F-Test (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$)	83
Tab. 9: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im t-Test (einseitig, Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$)	84
Tab. 10: $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im F-Test (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$)	87
Tab. 11: $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im t-Test (einseitig, Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$)	87

1 Einleitung

Die Rekonstruktion von Paläoklima und Paläoumweltbedingungen und deren Veränderungen kann zu einem besseren Verständnis von Klima- und Umweltsystemen beitragen und die Abschätzung zukünftiger Entwicklungen verbessern. Eisbohrkerne (Leuenberger et al. 1992, Jouzel et al. 1993) und Tiefseesedimente (Liu et al. 1999, McManus et al. 1999) stellen hochauflösende Datensätze für paläoklimatische Rekonstruktionen dar. Terrestrische Archive umfassen v.a. Seesedimente (Wolfe et al. 1999, Last/Smol 2001), Lössprofile und Löss-Paläobodensequenzen (Liu et al. 1999, Zech et al. 2007). Für paläoökologische Studien von Löss-Paläobodensequenzen stellen sedimentologische Eigenschaften wie die Korngrößenverteilung und die magnetische Suszeptibilität oft verwendete Indikatoren für die Rekonstruktion von Umweltbedingungen und Verwitterungsraten dar (Marković et al. 2007, Antoine et al. 2013, Ghafarpour et al. 2016, Zeeden et al. 2016). Analysen stabiler Kohlenstoffisotopen haben sich als Mittel in paläoökologischen Studien etabliert (Lloyd 1969, Tan/Hudson 1975, Tieszen 1991, Caves et al. 2014) und finden immer häufiger bei der Untersuchung von Löss-Paläobodensequenzen und der Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen Anwendung (Schatz et al. 2011, Rao et al. 2013, Obrecht et al. 2014). Die Untersuchung von stabilen Stickstoffisotopen ist ein fester Bestandteil von ökologischen Studien (Nadelhoffer/Fry 1988, Lindblad/Guerrero 1993, Dörsch et al. 1998, Amundson et al. 2003). In Studien über Löss-Paläobodensequenzen finden Analysen von Stickstoffisotopen dagegen erst seit kurzem Anwendung (Zech et al. 2007, Schatz et al. 2011, Obrecht et al. 2014, Liu/Liu 2016:2).

In der vorliegenden Arbeit wurden Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotope der Löss-Paläobodensequenzen Sendlac in Rumänien und Irig in Serbien untersucht. Im Zeitraum von Oktober 2014 bis Juni 2015 wurden die Profilproben im Labor des Instituts für Bio- und Geowissenschaften (Agrosphäre IBG-3) des Forschungszentrums Jülich aufbereitet und die in dieser Arbeit vorgestellten Daten erhoben. Ziel dieser Arbeit ist es, die verschiedenen Signale der Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotope in den Löss-Paläobodensequenzen Sendlac und Irig zu erfassen und zu ermitteln, welche Informationen sie über Paläoumweltbedingungen geben können und wie sie sich im Vergleich beider Profile voneinander unterscheiden. Die Arbeit gliedert sich in einen theoretischen und einen praktischen Teil.

Zunächst werden Hintergrundinformationen und Eigenschaften von Isotopen beleuchtet. Isotope haben für ökologische und paläoökologische Studien eine große Bedeutung und Analysen stabiler Isotope gehören heute zu einem weit verbreiteten Mittel für die Untersuchung verschiedenster Fragestellungen. Mit dem zweiten Kapitel wird ein kurzer geschichtlicher Hintergrund über die Entdeckung der Isotope gegeben, die heute von so signifikanter Bedeutung in verschiedensten Fachdisziplinen sind. Die grundlegende Funktionsweise der labortechnischen Erfassung natürlicher Isotopenhäufigkeiten mittels des Isotopenverhältnis-Massenspektrometers wird in Kapitel 3 erläutert. Den größten Anteil am theoretischen Teil dieser Arbeit haben die Kapitel 5 bis 8, in denen die theoretische Grundlage für die Überlegungen des praktischen Teils gegeben wird. Zunächst werden die isotopischen Eigenschaften und Effekte veranschaulicht, die zur Fraktionierung von Isotopen führen. Welche ökologischen Faktoren die Fraktionierung von Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopen maßgeblich steuern und beeinflussen wird in den Kapiteln 7 und 8 dargestellt.

Mit der Verortung des Untersuchungsgebietes beginnt der praktische Teil der Arbeit. In Übersichtskarten mit rezenten Klimadiagrammen werden beide Profilstandorte gegenübergestellt und erste standortspezifische Unterschiede herausgestellt. Im anschließenden Methodik-Kapitel werden die Probenaufbereitung und die im Labor durchgeführten Arbeiten vorgestellt. Im Zuge der Laborarbeiten wurden verschiedene Methoden-Tests durchgeführt, die ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit sind.

Im Ergebnisteil werden die Profile zunächst einzeln betrachtet und die ermittelten Signale der Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotope vorgestellt, um dann die gemessenen Werte und Werteentwicklungen mit den, im Theorieteil vorgestellten, ökologischen Faktoren, die die Fraktionierung der Isotope steuern, in Verbindung zu bringen. Bei der vergleichenden Betrachtung werden die mittleren Schichtwerte beider Profile gegenübergestellt und statistisch überprüft. Die Arbeit schließt mit dem Kapitel 16 ab. Hier werden die zentralen Erkenntnisse und Überlegungen der Arbeit herausgestellt.

2 Entdeckung der Isotope

Die Entdeckung der Isotope geht auf die Arbeiten von Thomson (1913a, 1913b), Soddy (1914) und Aston (1919, 1920a, 1920b) zurück. 1913 stellte der englische Physiker Joseph John Thomson den ersten Massenspektrographen vor, mit dem es möglich war, verschiedene Strahlungspartikel zu sortieren bzw. deren unterschiedliche Ablenkungsparabeln (vgl. Abb. 1) zu visualisieren. Da jeder Partikel ein spezifisches Ladungs-Masse-Verhältnis aufweist und dementsprechend eine partikelspezifische Parabel beschreibt, konnten zum ersten Mal die Anzahl der Partikel und deren Ladung in Kanalstrahlen analysiert werden (Thomson 1913a:2-3). Mithilfe seines Massenspektrographen konnte Thomson nachweisen, dass es sich bei Neon nicht um ein einfaches Gas, sondern vielmehr um ein Gemisch aus zwei Gasen handeln musste, von denen eins die Atommasse 20 und das andere die Atommasse 22 hat. Außerdem konnte er feststellen, dass die Parabel des schwereren Gases immer deutlich schwächer ausgeprägt war als die des leichteren und folgerte daraus, dass ^{22}Ne einen geringeren Anteil am Gasgemisch haben musste als ^{20}Ne (Thomson 1913a:12). Abbildung 1 zeigt das Spektrum, mit dem Thomson erstmals die isotopischen Eigenschaften von Neon visuell nachweisen konnte. Diese Beobachtung gilt heute als die Entdeckung des isotopischen Charakters der chemischen Elemente (Münzenberg 2013:10).

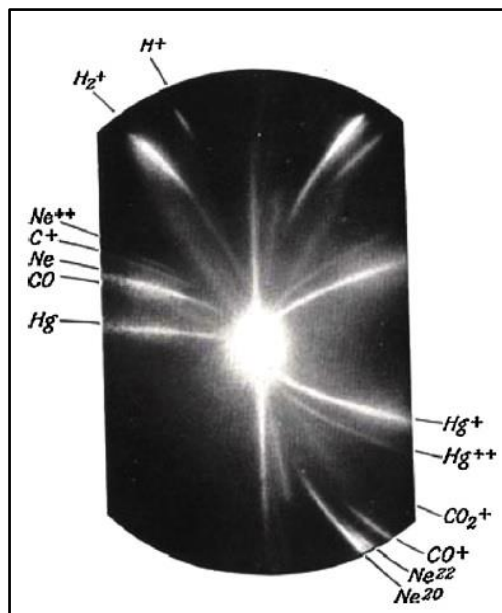


Abb. 1: Erste Visualisierung der Neonisotope ^{20}Ne und ^{22}Ne (Thomson 1913b:PlateV erweitert durch Münzenberg 2013:11).

Der englische Chemiker Frederick Soddy erkannte 1914, dass die von ihm untersuchten radioaktiven Präparate keine singulären Elemente darstellten, sondern in einer Reihe verschiedener Typen auftraten. Soddy erkannte, dass die Variationen eines Elements zwar gleiche chemische Eigenschaften, aber unterschiedliche Stabilitäten und Atommassen aufwiesen und führte daraufhin den Begriff ‚Isotope‘ ein. Er identifizierte u.a. die isotopische Zusammengehörigkeit von Ionium, Thorium und Radiothorium (Soddy 1914:5). Aufbauend auf den Arbeiten von Thomson (1913a, 1913b) konnte der englische Chemiker und Physiker Francis William Aston 1919 einen wesentlich verbesserten Massenspektrographen vorstellen. Im Gegensatz zu Thomsons Apparatur, bei der das elektrische und magnetische Feld zur Ablenkung der Partikel simultan angelegt waren, setzte Aston die beiden Felder getrennt voneinander an, wodurch sich die Auflösung und Genauigkeit deutlich erhöhten (Aston 1919:707-708).

Aston erreichte durch Geschwindigkeitsfokussierung und der geschickten Dimensionierung beider Felder, dass das magnetische Feld Teilchen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten am Detektor bzw. am Visualisierungsschirm wiedervereinigt, jedoch Teilchen mit verschiedenen Masse-Ladungs-Verhältnissen getrennt blieben. So wurden bei Astons Apparatur, im Gegensatz zu Thomsons ‚Parabelmethode‘, die Teilchen mit gleichem Masse-Ladungs-Verhältnis nicht auf einem Parabelstück, sondern am Detektor in einem Punkt vereinigt. „Das von *Aston* (1919) erreichte Auflösungsvermögen betrug ca. 130 für das Verhältnis $m/\Delta m$, d.h. Masse, geteilt durch noch trennbare Massendifferenz Δm .“ (Haken/Wolf 2000:33). Thomsons Beobachtungen bezüglich der Existenz von Neonisotopen konnte Aston mithilfe seines Massenspektrographen 1920 endgültig belegen. Aston, der für seine Ergebnisse einen Ungenauigkeitsfaktor von 0,1 % angab, fand heraus, dass sich atmosphärisches Neon zu 90 % aus dem leichten ^{20}Ne -Isotop und zu 10 % aus dem schweren ^{22}Ne -Isotop zusammensetzen musste. Außerdem beobachtete er eine sehr feine Linie im Neonspektrum, die er als mögliches ^{21}Ne -Isotop mit einem sehr geringen Anteil am Neon interpretierte (Aston 1920a:455).

Die heute bekannten Häufigkeiten der Neonisotope (^{20}Ne 90,48 %, ^{21}Ne 0,27 %, ^{22}Ne 9,25 %) (Binder 1999:411) zeigen, dass Aston mit seiner Vermutung Recht behalten sollte. In seiner darauffolgenden Arbeit konnte Aston weitere Isotope, u.a. für Chlor, Krypton und Argon nachweisen (Aston 1920b:620-621, 623) und stellte die sogenannte ‚Ganzzahl-Regel‘ auf, welche besagt, dass die Atommasse von Isotopen ganzzahlige Vielfache der Atommasse von Wasserstoff sind (Aston 1920b:624). Aston konnte mit seinen Arbeiten (1920a, 1920b) bereits sehr genaue Ergebnisse bezüglich einiger Isotopenhäufigkeiten vorweisen. Bestimmte Elemente jedoch interpretierte Aston fälschlicherweise als Reinelemente, also als Elemente, die im natürlichen Vorkommen nur ein Isotop bzw. Nuklid aufweisen, darunter auch Kohlenstoff und Stickstoff (Aston 1920b:619, 621). Außerdem sollte sich Astons Erklärung bezüglich der unterschiedlichen Atommassen der Isotope eines Elements als falsch herausstellen. Dies ist aber der Tatsache geschuldet, dass während Astons Veröffentlichungen (1920a, 1920b) nur Protonen und Elektronen bekannt waren. Aston ging davon aus, dass wenn ein zusätzliches Proton und ein zusätzliches Elektron in den Atomkern gelangen, ein Isotop mit einer Atommasse ‚+1‘ entsteht. Gelangt dagegen nur ein zusätzliches Proton in den Atomkern, so wird ein Element mit der nächsthöheren Atomnummer geformt (Aston 1920b:624). Die wahre Natur der Isotope, dass die unterschiedliche Anzahl an Neutronen im Atomkern für die unterschiedlichen Massen der Isotope verantwortlich ist, konnte von Aston somit noch nicht erkannt werden. 1930 beobachteten die deutschen Physiker Walther Bothe und Herbert Becker beim Beschuss von Elementen mit α -Teilchen, dass dadurch in einigen Elementen Kern- γ -Strahlung erzeugt werden kann (Bothe/Becker 1930:289). Zwei Jahre später erkannte der englische Physiker James Chadwick, dass es sich bei der von Bothe und Becker beobachteten Strahlung nicht um Strahlung, sondern um Partikel handelte, die die gleiche Masse wie Protonen aufweisen (Chadwick 1932:697) und eine neutrale Ladung von ‚0‘ (Chadwick 1932:700) besitzen. Chadwick, dem dadurch die Entdeckung des Neutrons zugeschrieben wird (Squires 1998:3896), lieferte somit das letzte Puzzlestück für die Erklärung der Isotope.

3 Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS)

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie ist es, aus anorganischen oder organischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrer Masse und Ladung zu trennen und sie mit einem Registriersystem nach Masse und Häufigkeit qualitativ und quantitativ zu erfassen. (Kienitz 1968:3).

Im Bereich der Ionenquelle wird die Probe unter Hochvakuum-Bedingungen ionisiert und die Teilchen anschließend im Massenanalysator nach ihren Masse-Ladungs-Verhältnissen getrennt. Im Detektorbereich werden die Ionensignale der verschiedenen auftreffenden Teilchen erfasst. Je nach Masse-Ladungs-Verhältnis treffen die Teilchen an unterschiedlichen Stellen am Detektor auf (Gross 2013:10). Heutige Massenspektrometer verwenden in der Regel einen Doppelfokus, d.h. die von Aston (1919) eingeführte Geschwindigkeitsfokussierung, als auch die von Dempster (1918) eingeführte Richtungsfokussierung, welche in Abbildung 2 dargestellt werden. Durch die Richtungsfokussierung wird erreicht, dass Ionen, die ein gleiches Ladungs-Masse-Verhältnis haben, aber unterschiedliche Einschussrichtungen im Magnetfeld aufweisen und daher unterschiedlich abgelenkt werden, wieder gesammelt werden (Haken/Wolf 2000:33).

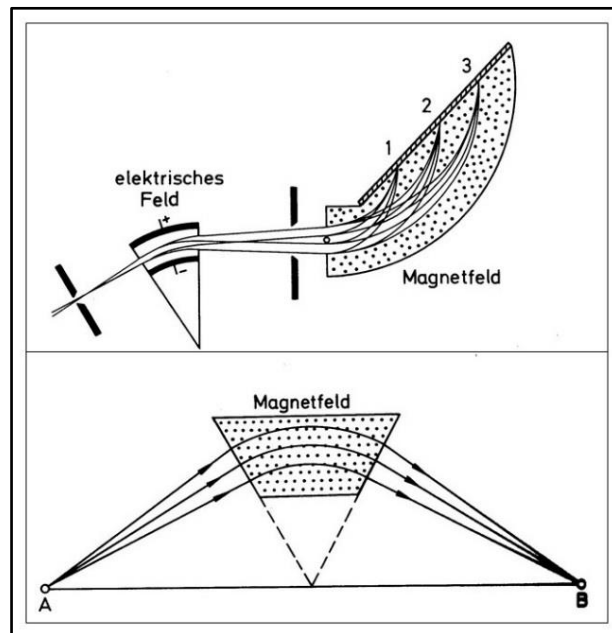


Abb. 2: Oben: Fokussierender Massenspektrograph nach Aston (1919). Mit 1, 2 und 3 sind die Auftreffpunkte drei verschiedener Isotope gekennzeichnet. Unten: Richtungsfokussierung im Magnetfeld (verändert nach Haken/Wolf 2000:32).

Für die genaue Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten bzw. ihrer Verhältnisse kommt ein spezielles Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS) zum Einsatz. Das Verhältnis der gemessenen Isotope wird dabei immer relativ zu einem Standard angegeben. Die Messgenauigkeit von IRMS-Geräten liegt heute bei etwa 0,1 ‰ (Muccio/Jackson 2009:213-214).

Dem IRMS ist ein Elementaranalysator (EA) vorgeschaltet. Beide Geräte sind schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Über einen Autosampler wird die Probe in die Verbrennungskammer des EA eingelassen und unter Zufluss von NO_x , CO_2 , SO_2 oder H_2O – abhängig davon, welche Isotope untersucht werden – verbrannt. Im Falle von Kohlenstoffisotopen wird die verbrannte, gasförmige Probe mit Heliumgas in die Reduktionskammer geleitet, wo Stickstoffoxide in N_2 umgewandelt werden und überschüssiges O_2 entfernt wird. Anschließend wird der Analyt durch eine ‚chemische Falle‘ geführt, um das bei der Verbrennung entstandene Wasser zu entfernen. Im Gaschromatographen erfolgt die Trennung von CO_2 und N_2 . Der Ausfluss aus dem EA wird in den IRMS geführt. Da Isotopenverhältnisse immer relativ zu Referenzgasstandards aufgezeichnet werden, werden die besten Messergebnisse dann erzielt, wenn die Signalintensitäten von Probe und Referenzgas ähnlich stark sind und zeitlich eng aufeinanderfolgend gemessen werden (Muccio/Jackson 2009:215).

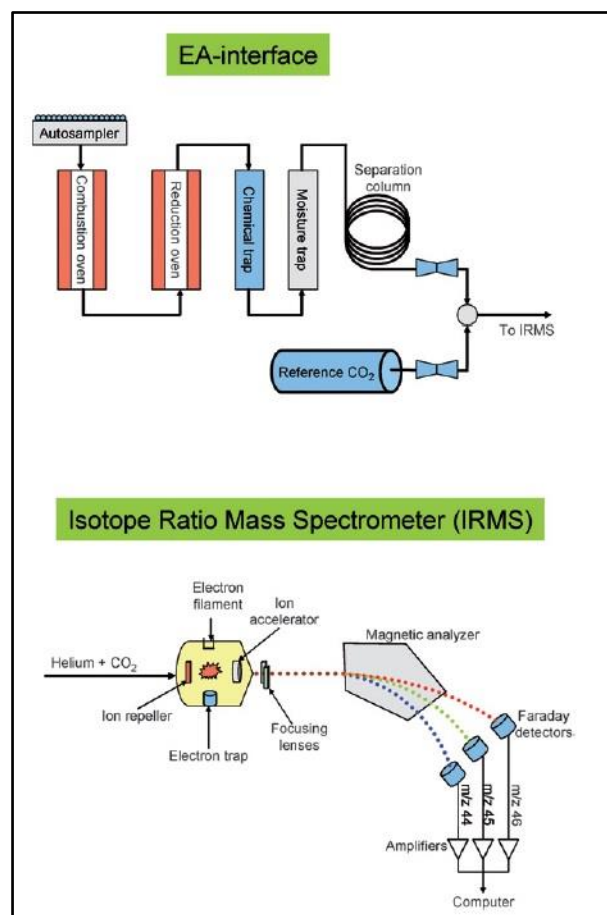


Abb. 3: Schematische Darstellungen eines Elementaranalysators (oben) und eines Isotopen-verhältnis-Massenspektrometers (unten) (Muccio/Jackson 2009:215).

4 Eigenschaften von Isotopen

Als Nuklid bezeichnet man eine durch Protonen- und Neutronenzahl charakterisierte Atomsorte. Insgesamt sind 340 natürlich vorkommende Atomsorten bzw. Nuklide bekannt, von denen 270 stabil und 70 radioaktiv sind. Die Nuklide eines bestimmten chemischen Elements haben immer die gleiche Protonenzahl, variieren jedoch in ihrer Neutronenzahl und heißen Isotope. Bezüglich der chemischen Eigenschaften unterscheiden sich Atome mit gleicher Protonenzahl nicht (Riedel/Meyer 2013:7). Der Begriff „Isotop“ leitet sich von den griechischen Wörtern *isos* für „gleich“ und *topos* für „Ort“ ab und deutet an, dass Isotope im Periodensystem dieselbe Position einnehmen. Als Nomenklatur für Isotope hat sich die Darstellung in Form von m_nE etabliert (Hoefs 2015:1):

- E : Element
- m : Massenzahl ($m = n + N$)
- n : Atomnummer, Anzahl der Protonen
- N : Anzahl der Neutronen

Die Schreibweise für das in Abbildung 4 dargestellte Kohlenstoffisotop, welches im Kern jeweils sechs Protonen und sechs Neutronen hat, lautet demnach ${}^{12}_6C$. Diesem Kohlenstoffisotop wurde die (dimensionslose) relative Atommasse von zwölf zugewiesen. Das ${}^{12}_6C$ -Isotop dient als Referenzstandard für alle relativen Atommassen (Hoefs 2015:1). Bei der vereinfachten Schreibweise fällt die Anzahl der Protonen (n) weg (Riedel/Meyer 2013:7).

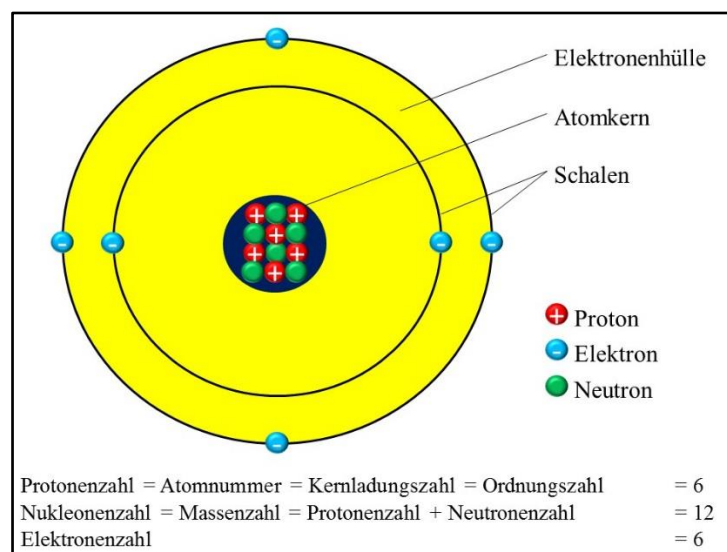


Abb. 4: Schalenmodell des Kohlenstoffisotops ${}^{12}_6C$ (eigene Darstellung).

Neutronen sind für das Gewicht des Atoms und für die Stabilität des Atomkerns von entscheidender Bedeutung. Durch das zusätzliche Neutron im Atomkern ist das ^{13}C -Isotop massenreicher bzw. schwerer als das ^{12}C -Isotop. Bezüglich der Stabilität sorgen die Neutronen im Atomkern dafür, dass sich die hoch geladenen, gegenseitig abstoßenden Protonen nicht zu sehr nähern, was, ebenso wie zu viele Neutronen, zu einem instabilen Atomkern führen würde (Fry 2008:5). Für eine langfristige Stabilität der Isotope muss die Anzahl der Neutronen gleich oder leicht höher sein als die der Protonen. Diese Voraussetzung wird auch Symmetrieregeln genannt (Hoefs 2015:1). Zwei Ausnahmen diesbezüglich bilden die Elemente Wasserstoff (H) und Helium (He). Sie besitzen stabile Isotope, bei denen weniger Neutronen als Protonen vorhanden sind (Fry 2008:6). Der Begriff „stabil“ ist relativ und hängt von den Erfassungsgrenzen der radioaktiven Zerfallszeiten ab. Natürlich vorkommend und synthetisch herstellbar sind heute etwa 300 stabile und über 1200 instabile Isotope bekannt. Die relativen Häufigkeiten der Isotope eines Elementes können stark variieren. Bei leichten Elementen überwiegt dagegen ein Isotop, während die anderen Isotope nur spurenhaf vorhanden sind (Hoefs 2015:1). Die natürliche Häufigkeit des Kohlenstoffisotops ^{12}C liegt bei 98,8 %, die Häufigkeit von ^{13}C bei 1,11 % und ^{14}C ist nur spurenhaf vorhanden. Bei Stickstoff liegen die Häufigkeiten von ^{14}N bei 99,63 % und von ^{15}N bei 0,36 % (Riedel/Meyer 2013:8). Außerdem haben Protonen und Neutronen Einfluss auf die Anzahl an stabilen Isotopen bzw. Nukliden. Die Oddo-Harkins-Regel besagt, dass Nuklide mit geraden Atomnummern häufiger sind, als solche mit ungeraden Nummern. Tabelle 1 zeigt, dass die häufigste Kombination für stabile Nuklide eine gerade Anzahl von Protonen und Neutronen ist. In den seltensten Fällen treten stabile Nuklide bei einer ungeraden Anzahl von Protonen und Neutronen auf (Hoefs 2015:2).

Tab. 1: Anzahl stabiler Nuklide bei verschiedenen Atomkernen (eigene Darstellung nach Hoefs 2015:3).

Protonen-Neutronen-Kombination	Anzahl stabiler Nuklide
Gerade-gerade	160
Gerade-ungerade	50
Ungerade-gerade	56
Ungerade-ungerade	5

5 Isotopeneffekte und -Fraktionierung

Die Unterschiede der chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Elements, hervorgerufen durch unterschiedliche Atommassen, werden ‚Isotopeneffekte‘ genannt. Für das chemische Verhalten eines Elements sind primär die Elektronen verantwortlich, während der Atomkern im Wesentlichen die physikalischen Eigenschaften bestimmt. Da alle Isotope eines Elements die gleiche Anzahl und Anordnung an Elektronen aufweisen, liegt eine weitgehende Gleichheit im chemischen Verhalten nahe. Diese Gleichheit ist jedoch begrenzt. Wird in einem Molekül ein Atom durch eines seiner Isotope ersetzt, so kommt es zu geringfügigen Veränderungen des chemischen Verhaltens des Moleküls. Am deutlichsten ausgeprägt sind chemische und physikalische Unterschiede aufgrund von Masseunterschieden bei leichten Elementen. Durch die Addition eines Neutrons kann beispielsweise die chemische Reaktivität eine deutliche Minderung erfahren (Hoefs 2015:3-4).

Die Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Isotope sind das Resultat quantenmechanischer Effekte. Abbildung 5 zeigt die Energielevel zweier zweiatomarer Moleküle. Sie unterscheiden sich nur in einem Isotop. E_L steht für das leichtere (z.B. $H_2^{16}O$), E_H für das schwerere (z.B. $H_2^{18}O$) Molekül. Laut Quantentheorie wird die Energie eines Moleküls durch bestimmte, eigenständige Energielevel begrenzt. Das niedrigste Level wird durch die Planck'sche Konstante h und die Häufigkeit ν , mit der die Atome im Molekül vibrieren, definiert und liegt mit einem Wert von $\frac{1}{2} * h * \nu$ über dem Minimum der Energiekurve. Da die Atome auch im Grundzustand vibrieren, besitzt das (vibrierende) Molekül immer eine gewisse ‚Null-Punkt-Energie‘ über dem potentiellen Energieminimum. Für Isotopeneffekte spielen vor allem die molekularen Vibrationsbewegungen die entscheidende Rolle. Rotations- und Translationsbewegungen im Molekül haben nur untergeordneten bis keinen Einfluss auf die Fraktionierung der Isotope. Die Häufigkeit, mit der das Molekül vibriert, hängt von der Masse der Isotope ab. Das Molekül mit dem schweren Isotop vibriert weniger häufig als das leichtere und besitzt ein niedrigeres Null-Punkt-Energielevel. Somit weisen Moleküle mit der gleichen chemischen Formel, aber unterschiedlichen Isotopen, verschiedene Null-Punkt-Energien auf. E_L und E_H stellen für beide Moleküle die unterschiedlichen Energieintervalle zwischen Null-Punkt-Energielevel und dem kontinuierlichen Energielevel dar. Das Molekül mit dem schweren Isotop weist ein größeres Energieintervall auf als das Molekül mit dem leichten Isotop.

Das bedeutet, dass Verbindungen, die mit schweren Isotopen gebildet werden, stärker sind als Verbindungen, die mit leichten Isotopen gebildet werden. Folglich reagieren Moleküle mit leichten Isotopen und weniger starken Verbindungen während chemischer Reaktionen generell schneller als Moleküle mit schweren Isotopen und stärkeren Verbindungen (Bigeleisen 1965:464, Hoefs 2015:4-5).

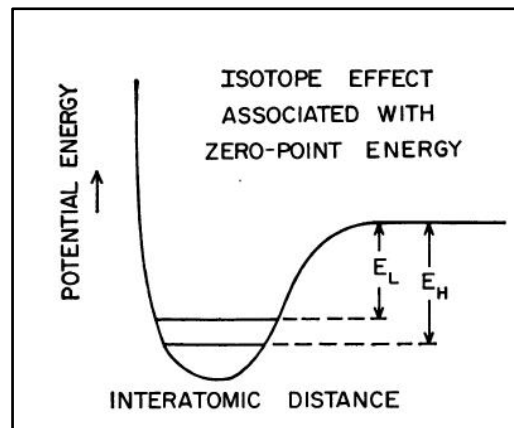


Abb. 5: Schematische Darstellung der potentiellen Energiekurve für die Interaktion zweier Atome in einem stabilen Molekül oder zwischen zwei Molekülen in einem Fluid oder Festkörper (Bigeleisen 1965:464).

Die Aufteilung von Isotopen zwischen zwei Substanzen oder zwei Phasenzuständen derselben Substanz mit verschiedenen Isotopenverhältnissen nennt man ‚Isotopenfraktionierung‘ (Hoefs 2015:5). Die unterschiedliche Anzahl an Neutronen in den Isotopen führt zu unterschiedlichen Bindungsstärken mit anderen Elementen bzw. Atomen. Diese unterschiedlichen Bindungsstärken sind wiederum verantwortlich für die Fraktionierung der verschiedenen Isotope (Sharp 2007:6). Isotopenfraktionierung kann durch den ‚kinetischen Effekt‘ oder den ‚Gleichgewichtseffekt‘ hervorgerufen werden.

5.1 Kinetischer Isotopeneffekt

Kinetische Isotopeneffekte sind sowohl in der Natur, als auch unter Laborbedingungen häufig. Bei Prozessen, die unter hohen Temperaturen stattfinden, sind sie dagegen selten. Sie sind in ihrer Größenordnung vergleichbar mit den Gleichgewichtseffekten, können aber auch deutlich größer ausfallen. Kinetische Isotopeneffekte finden vor allem bei vergleichsweise schnellen, unvollendeten oder gleichlaufenden Prozessen, wie Evaporation, Diffusion, Dissoziationsreaktionen und bei fast allen biologischen Reaktionen statt (Sharp 2007:10-11, Hoefs 2015:10, White 2015:258).

Nach der klassischen Kinetik-Theorie besitzen alle Moleküle in einem ‚idealen Gas‘ die gleiche, von der Temperatur abhängige, durchschnittliche kinetische Energie. Das folgende Beispiel zeigt, dass unabhängig von der Temperatur die Reaktivität von leichten Isotopen bei kinetischen Effekten größer ist als die von schweren. Als Beispiel dienen die beiden Kohlenstoffmonoxid-Moleküle $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Die kinetische Energie (*k.E.*) wird beschrieben durch (Sharp 2007:10):

$$k.E. = \frac{1}{2} * m * v^2, \quad (1)$$

wobei *m* die Masse und *v* die Geschwindigkeit des Moleküls darstellt. Bei gleicher Temperatur sollten nach der klassischen Kinetik-Theorie beide Moleküle dieselbe kinetische Energie besitzen, also:

$$k.E. (^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = k.E. (^{12}\text{C}^{18}\text{O}) \quad (2)$$

Integriert man Formel (1) in (2) ergibt sich:

$$\frac{1}{2} * (28) * (v_{28})^2 = \frac{1}{2} * (30) * (v_{30})^2 \quad (3)$$

oder

$$v_{28} = \sqrt{\frac{30}{28} * (v_{30})^2} = 1,035 * v_{30} \quad (4)$$

Es stellt sich heraus, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Moleküls um 3,5 % größer ist als die des $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ -Moleküls. Dieser Geschwindigkeitsunterschied kann bei verschiedenen Prozessen zu Isotopenfraktionierung führen. Isotopisch leichtere Moleküle diffundieren bevorzugt aus Systemen, reichern das (Ziel-) Produkt an und hinterlassen das Ausgangssubstrat bzw. das Reservoir angereichert an isotopisch schwereren Molekülen. Beispielsweise werden durchschnittlich mehr $^{12}\text{CO}_2$ - als $^{13}\text{CO}_2$ -Moleküle an Pflanzenblättern durch die Stomata aufgenommen (vgl. Kap. 7). Ein Umstand, der teilweise für die, im Vergleich zu anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen in der Natur, geringen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse von Pflanzen mitverantwortlich ist. Beim Beispiel der Evaporation ist es den isotopisch leichteren Wassermolekülen durch die höhere durchschnittliche Geschwindigkeit eher möglich, die flüssige Oberfläche zu ‚durchbrechen‘, was zu einer kinetischen Isotopenfraktionierung zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase des Wassers führt, welche die Gleichgewichtsfractionierung deutlich überlagert.

So werden über Ozeanen oder großen Seen signifikant geringere $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - und D/H-Verhältnisse gemessen, als sich durch Gleichgewichtseffekte ergeben würden. Isotopisch schwere Moleküle sind stabiler und haben höhere Dissoziationsenergien. Das Aufbrechen einer Verbindung von $^{13}\text{C-H}$ ist dementsprechend schwerer bzw. energieintensiver als das Aufbrechen von $^{12}\text{C-H}$. Kinetische Isotopenfraktionierung entsteht durch Unterschiede der durchschnittlichen Molekülgeschwindigkeiten und der damit verbundenen unterschiedlichen Dissoziationsenergie und kann in der Natur bei Dissoziationsprozessen und bakteriellen Prozessen zu extremen Fraktionierungsunterschieden führen (Sharp 2007:10).

5.2 Gleichgewichts isotopeneffekt

Isotopische Gleichgewichtseffekte können als Effekte von atomaren Massen auf Energiezustände betrachtet werden. Wenn in einem Molekül ein leichtes Isotop durch ein schwereres ersetzt wird, bleiben zwar die Kernladung und die Aufteilung der Elektronen gleich, dennoch weisen die Isotope aufgrund ihrer Massenunterschiede verschiedene Energien auf. Die schweren Isotope erfahren beim Bestreben, ein energetisches Gleichgewicht zu schaffen, eine leichte ‚Bevorzugung‘ (Sharp 2007:11). Isotopische Austauschreaktionen stellen einen speziellen Fall von allgemeinen chemischen Gleichgewichten dar und können wie folgt ausgedrückt werden (Urey 1947:563):



A und B stellen Moleküle dar, die beide ein bestimmtes Element als gemeinsamen Bestandteil aufweisen. Die tiefgestellten Nummern 1 und 2 geben an, dass das Molekül nur das leichte (1) oder das schwere (2) Isotop enthält. Die Gleichgewichtskonstante K wird für diese Gleichung wie folgt beschrieben (Hoefs 2015:6):

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b} \quad (6)$$

Drückt man die Gleichgewichtskonstante mithilfe der Zustandssummen Q der verschiedenen Moleküle aus, so erhält man folgende Gleichung (Urey 1947:563, Hoefs 2015:6):

$$K = \frac{\left(\frac{Q_{A2}}{Q_{A1}}\right)}{\left(\frac{Q_{B2}}{Q_{B1}}\right)} \quad (7)$$

Es wird deutlich, dass die Gleichgewichtskonstante lediglich der Quotient der zwei Zustandssummenverhältnisse der unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung der Moleküle A und B ist. Die Zustandssumme enthält alle thermodynamischen Informationen über ein System und stellt die zentrale Größe in der statistischen Thermodynamik dar. Die Zustandssumme wird definiert durch (Hoefs 2015:6):

$$Q = \sum_i (g_i e^{\frac{-E_i}{kT}}) \quad (8)$$

Die Summierung erfasst alle ‚erlaubten‘ Energiezustände E_i der Moleküle mit der statistischen Wichtung g_i des i -ten Energiezustandes bzw. -levels. ‚ k ‘ steht für die Boltzmann-Konstante, ‚ T ‘ für die Temperatur. Urey (1947) stellte mit seiner Arbeit den Ansatz einer ‚reduzierten Zustandssumme‘ vor, wonach das Zustandssummenverhältnis eines Moleküls mit dem Verhältnis des entsprechenden Atoms betrachtet wird und es in die verschiedenen Energiefaktoren aufgeteilt werden kann (Hoefs 2015:6):

[...] for the purpose of calculating partition function ratios of isotopic molecules, it is very convenient to introduce, for any chemical species, the ratio of its partition function to that of the corresponding isolated atom, which is called the reduced partition function. This reduced partition function ratio can be manipulated in exactly the same way as the normal partition function ratio. The partition function of a molecule can be separated into factors corresponding to each type of energy: translation, rotation, and vibration [sic]

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{trans} * \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{rot} * \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{vib} \quad (9)$$

Die Differenz der Translations- und Rotationsenergie ist für die Bestandteile auf beiden Seiten der Austauschreaktion ungefähr gleich, d.h. die Vibrationsenergie ist die vorherrschende Quelle für Isotopeneffekte. Nur Wasserstoff stellt hier eine Ausnahme dar, bei welcher auch die Rotationsenergie miteinbezogen werden muss.

Die Vibrationsenergie lässt sich in zwei Komponenten aufteilen. Die erste Komponente steht im Zusammenhang mit der Null-Punkt-Energiedifferenz und hängt von Temperaturunterschieden ab. Die zweite Komponente umfasst alle (anderen) Verbindungen im Molekül. Das Problem dieses vereinfachten Modells ist, dass es sich nicht um ein ‚harmonisch‘ schwingendes System handelt, weshalb eine Korrektur hinzugenommen wird (Hoefs 2015:6-7).

5.3 Fraktionierungsfaktor α

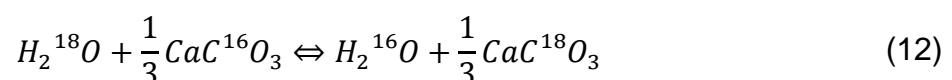
Bei isotopischen Austauschreaktionen wird die Gleichgewichtskonstante K oft durch den Fraktionierungsfaktor α ersetzt. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Anzahl von zwei Isotopen in einer chemischen Verbindung A (R_A) dividiert durch das Verhältnis der Anzahl der entsprechenden Isotope in einer chemischen Verbindung B (R_B) (Hoefs 2015:7):

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (10)$$

Sind die Isotope willkürlich über alle möglichen Positionen in den chemischen Verbindungen verteilt, wird der Fraktionierungsfaktor α mit der Gleichgewichtskonstante K kombiniert, wobei n die Anzahl der ausgetauschten Atome darstellt (Hoefs 2015:8):

$$\alpha = K^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Für eine vereinfachte Darstellung isotopischer Austauschreaktionen wird angenommen, dass nur ein Atom ausgetauscht wird. In diesem Fall entspricht der Fraktionierungsfaktor der Gleichgewichtskonstanten. Das folgende Beispiel zeigt, wie sich der Fraktionierungsfaktor für eine Austauschreaktion zwischen Wasser und Calciumcarbonat mit den Sauerstoffisotopen ^{18}O und ^{16}O ergibt (Hoefs 2015:8):



Der Fraktionierungsfaktor $\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}}$ wird definiert als:

$$\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{CaCO}_3}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,031 \text{ [bei } 25^\circ\text{C]} \quad (13)$$

6 δ -Notation

Isotopenzusammensetzungen bzw. -verhältnisse werden als δ -Werte in Promille angegeben. Eingeführt wurde die δ -Notation von McKinney et al. (1950:730) bei Versuchen zur Untersuchung der Isotopenzusammensetzung von Kohlenstoffdioxid- und Sauerstoffgasen. Das Verhältnis der Häufigkeit von schweren und leichten Isotopen im Probenmaterial (R_{Probe}) wird mit dem Verhältnis der Isotopenhäufigkeiten eines definierten Standards ($R_{Standard}$) in Verbindung gebracht. Der δ -Wert der Probe basiert auf den gemessenen Intensitäten der Ionensignale im Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Sharp 2007:17):

$$\delta_{Probe} = \left(\frac{R_{Probe} - R_{Standard}}{R_{Standard}} \right) * 1000 [‰] \quad (14)$$

6.1 Kohlenstoffisotope

Bei der Analyse von Kohlenstoffisotopen wird die Probe durch Verbrennung sowie Reduktion und Abführung anderer entstehender Verbindungen zu CO_2 umgewandelt (Minagawa et al. 1984:1859) und das Isotopenverhältnis der Probe R_{Probe} wie folgt definiert (Craig 1957:136):

$$R_{Probe} = \frac{^{13}C}{^{12}C} \quad (15)$$

Für natürliche Materialien wie bspw. Pflanzen, Tiere oder Mineralien liegt dieses Verhältnis bei etwa 0,0112. Da sich dieser Wert nur auf der letzten Nachkommastelle ändert, wird dieses Verhältnis für Analysen von Kohlenstoffisotopen als $\delta^{13}C$ -Wert angegeben (O'Leary 1988:328) und die Probe gegen einen Standard getestet. Hierbei handelt es sich um den ‚Pee Dee Belemnite‘ (PDB), einen fossilen Belemniten (Kalkstein) der Pee Dee Formation in South Carolina, dessen Kohlenstoffisotopenverhältnis als Referenzstandard festgelegt wurde (Craig 1957:135) und den $\delta^{13}C_{PDB}$ -Wert von 0 ‰ einnimmt (Peterson/Fry 1987:295). Das Verhältnis von schweren zu leichten Kohlenstoffisotopen dieses Standards liegt bei (Craig 1957:148):

$$R_{PDB} = \frac{^{13}C}{^{12}C} = 0,0112372 \quad (16)$$

Seit der PDB-Standard aufgebraucht ist, wird der artifizielle, auf den PDB normierte ‚Vienna Pee Dee Belemnite‘ (VPDB) als internationaler Referenzstandard für die Untersuchung von Kohlenstoffisotopen verwendet. Alle ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beziehen sich auf diesen Standard.

6.2 Stickstoffisotope

Bei der Analyse von Stickstoffisotopen wird das Probenmaterial verbrannt und die Stickstoffverbindungen zu N_2 umgewandelt (Minagawa et al. 1984:1859). Das Isotopenverhältnis der Probe R_{Probe} wird definiert als (Peterson/Fry 1987:294):

$$R_{\text{Probe}} = \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}} \quad (17)$$

Das Isotopenverhältnis des atmosphärischen Stickstoffs N_2 dient als Referenzstandard bei der Untersuchung von Stickstoffisotopenverhältnissen. Dieser $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ -Wert nimmt dementsprechend den Wert von 0 ‰ an (Peterson/Fry 1987:295). Das Verhältnis von schweren zu leichten Stickstoffisotopen dieses Standards liegt bei (Junk/Svec 1958:240, Peterson/Fry 1987:295):

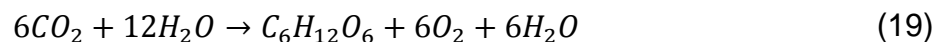
$$R_{\text{Air}} = \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}} = 0,0036765 \quad (18)$$

7 Fraktionierung von Kohlenstoffisotopen

Zu einer unterschiedlichen Fraktionierung der Kohlenstoffisotope kommt es vor allem bei den verschiedenen Arten der Photosynthese und diese wird zusätzlich von der atmosphärischen CO_2 -Konzentration und dem verfügbaren Wasser beeinflusst. Zu weiteren Fraktionierungsprozessen kommt es, wenn das abgestorbene Pflanzenmaterial zersetzt wird. Die organische Substanz im Boden oder Sediment (SOM engl. ‚soil organic matter‘) wird durch mehrstufige Prozesse gebildet, die vor allem die Zersetzung des gesamten abgestorbenen Pflanzenmaterials zu einfachen Monomeren umfassen (Head et al. 1989:681). Die SOM geht aus dem lokalen Vegetationsbestand hervor (Wang et al. 1997:229), weshalb das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal der organischen Substanz zum einen Paläovegetationsbestände und zum anderen deren Reaktionen auf Umweltveränderungen widerspiegelt und somit zur Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen beitragen kann (Hatté et al. 1999:86).

7.1 Photosynthese

„Unter Photosynthese versteht man bei grünen Pflanzen die mit Hilfe von Strahlungsenergie betriebene Fixierung von CO₂ in einen organischen Akzeptor mit nachfolgender Reduktion zu Kohlehydraten.“ (Heß 1999:92). Die Photosynthese stellt in der Natur einen der wichtigsten Prozesse für die Fraktionierung von Kohlenstoffisotopen dar. Sowohl marine als auch terrestrische Pflanzen weisen ein geringeres ¹³C/¹²C-Verhältnis als die atmosphärische Luft auf. Zur Fraktionierung der Isotope kommt es bei der CO₂-Fixierung während der Photosynthese (Park/Epstein 1961:133). Pflanzen nutzen mithilfe des grünen Blattfarbstoffes Chlorophyll die Strahlungsenergie, um aus Kohlenstoffdioxid und Wasser Glukose zu bilden. Der über mehrere Zwischenstufen ablaufende Prozess der Photosynthese lässt sich vereinfacht mit folgender Summenformel ausdrücken (Klink 1998:110):



Im Calvin-Zyklus erfolgen die enzymatische Reduktion von CO₂ zu Glukose und die Fixierung des Kohlenstoffes. In den Chloroplasten weist das CO₂-fixierende Enzym Ribulose-Bisphosphate-Carboxylase/Oxygenase (Rubisco) mit bis zu über 50 % die größten Mengenanteile auf. „Seine Affinität zu CO₂ ist nicht besonders ausgeprägt und wird zudem noch beeinträchtigt durch seine mit der Carboxylasefunktion konkurrierende Fähigkeit, als Oxigenase wirksam zu werden.“ (Frey/Lösch 1998:210). Das Fixierungsprodukt aus der Rubisco-CO₂-Bindungsreaktion enthält sechs Kohlenstoffatome. Da dieses Produkt nicht stabil ist, teilt es sich in zwei Moleküle mit jeweils drei Kohlenstoffatomen. Diese Art der Photosynthese wird als C₃-Photosynthese bezeichnet (Frey/Lösch 1998:210, Klink 1998:194). Zu den C₃-Pflanzen, die physiologische Wachstumsvorteile unter humiden und kalten Umweltbedingungen mit einer hohen atmosphärischen CO₂-Konzentration haben (Rao et al. 2013:56) gehören fast alle temperierten Arten und die meisten Baumarten (Balesdent/Mariotti 1987:25). Durch die Spaltöffnungen der Stomata nimmt das Pflanzenblatt CO₂ auf und gibt Wasser in Form von Transpiration ab. Somit hängt der Wasserhaushalt der Pflanze stark von der Assimilationsleistung der Blätter ab. Eine erhöhte Aufnahmefähigkeit von CO₂ für die Photosynthese resultiert in einer erhöhten Transpiration.

Für Pflanzen ist eine Anpassung der Stomataaktivität an die standortspezifischen Bedingungen somit wesentlich, um zum einen ausreichend CO_2 für die Photosynthese zu assimilieren und zum anderen den Wasserverlust durch Transpiration zu minimieren. C4-Pflanzenarten, die vorzugsweise in ariden, semiariden und tropischen Gebieten vorkommen, greifen daher auf eine andere Art der CO_2 -Fixierung zurück. Dem Calvin-Zyklus ist dabei eine CO_2 -Fixierung durch das CO_2 -hochaffine Enzym (PEP-Carboxylase) vorgeschaltet (Lösch/Frey 1998:211, Mengel/Kirkby 2001:159), wodurch der für die Rubisco-Fixierung zur Verfügung stehende Kohlenstoff angereichert wird (Lösch/Frey 1998:277). Mit der CO_2 -Fixierung durch PEP-Carboxylase entsteht ein C4-Körper (z.B. Oxalat), der dann weiter metabolisiert wird. Dadurch sind bei C4-Pflanzen die Fixierung und der Einbau von CO_2 räumlich getrennt (Klink 1998:195). C4-Pflanzen, hauptsächlich tropische Gräser (Wang et al. 1997:229), haben durch diese Art der Photosynthese physiologische Wachstumsvorteile unter heißen und ariden Umweltbedingungen und bei geringer atmosphärischer CO_2 -Konzentration (Rao et al. 2013:56).

Bei sogenannten CAM(Crassulacean Acid Metabolism)-Pflanzen finden die CO_2 -Fixierung und die Kohlenstoffeinbindung zeitlich getrennt voneinander statt. Für die CO_2 -Aufnahme können die Stomata geöffnet werden, wenn geringere Temperaturen und eine höhere relative Luftfeuchte Wasserverluste durch Transpiration minimieren. Die energieabhängigen Stoffwechselprozesse zur Bildung von Glukose und Stärke finden dann am Tage, bei geschlossenen Stomata, statt. CAM-Pflanzen, zu denen viele Sukkulente gehören, sind an aride Standortbedingungen mit geringer Bodenwasserverfügbarkeit angepasst und zeichnen sich durch eine optimierte Wasserökonomie aus (Klink 1998:195, Mengel/Kirkby 2001:161).

Der Anteil des schweren ^{13}C -Isotops im atmosphärischen CO_2 beträgt etwa 1,1 %, während das leichte ^{12}C -Isotop einen Anteil von 98,9 % hat. Alle Pflanzenarten weisen geringere ^{13}C -Gehalte als die Atmosphäre auf. Grund dafür ist, dass die physikalischen und chemischen Prozesse der Photosynthese generell das schwere ^{13}C -Isotop, welches stärkere chemische Verbindungen eingeht, die es ‚aufzubrechen‘ gilt, diskriminieren und tendenziell immer das leichte ^{12}C -Isotop vorziehen (Park/Epstein 1961:133, O`Leary 1988:329). Trotzdem weisen C3-, C4- und CAM-Pflanzen spezifische $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf, da es bei den verschiedenen Arten der Photosynthese zu einer unterschiedlichen Isotopendiskriminierung bzw. -fraktionierung kommt.

Dies hängt vor allem mit den CO₂-fixierenden Enzymen zusammen: Das PEP-Carboxylase Enzym kann das schwere ¹³C-Isotop besser aufnehmen als das Rubisco-Enzym (Lösch/Frey 1998:211). C₃-Pflanzen können δ¹³C-Werte von -20 bis -38 ‰ annehmen (Lerman/Deleens 1974:581, Klohn 2010:19691). Üblicherweise konzentrieren sich die Werte zwischen -26 bis -28‰ (O`Leary 1988:329, Wedin et al. 1995:1383, Glaser 2005:634), was durch das Histogramm in Abbildung 6 verdeutlicht wird. C₄-Pflanzen weisen weniger negative Werte in einem möglichen Bereich von -9 bis -15 ‰ auf (Lerman/Deleens 1974:581). Im Mittel nehmen sie Werte von -12 bis -14 ‰ an (O`Leary 1988:329, Wedin et al. 1995:1383, Glaser 2005:634). CAM-Pflanzen können je nach standortspezifischen Gegebenheiten sowohl nachts als auch tagsüber CO₂ assimilieren, weshalb die δ¹³C-Werte in stärkerem Maße variieren können (-11 bis -31 ‰) (Lerman/Deleens 1974:583). Findet die Photosynthese verstärkt nachts statt, liegen die δ¹³C-Werte im positiveren Bereich, während Photosynthese, die schon tagsüber beginnt, negativere Werte zur Folge hat. In der Regel liegen die Werte zwischen -10 bis -20 ‰ (O`Leary 1988:331). Die Schwankungen werden durch Veränderungen der Umweltbedingungen hervorgerufen, auf die die Pflanzen reagieren. Die Aufnahmekapazitäten der Stomata passen sich Veränderungen der Lichtstrahlung, Temperatur, Feuchtigkeit, Bodenwasserverfügbarkeit und/oder der atmosphärischen CO₂-Konzentrationen an und es kommt zu unterschiedlichen Isotopenfraktionierungen (Hatté et al. 1999:85). Da es sich bei höheren terrestrischen Pflanzen vor allem um C₃- und C₄- Pflanzen handelt (Rao et al. 2013:56), sind diese Hauptbetrachtungsgegenstand für die Rekonstruktion von Paläovegetation.

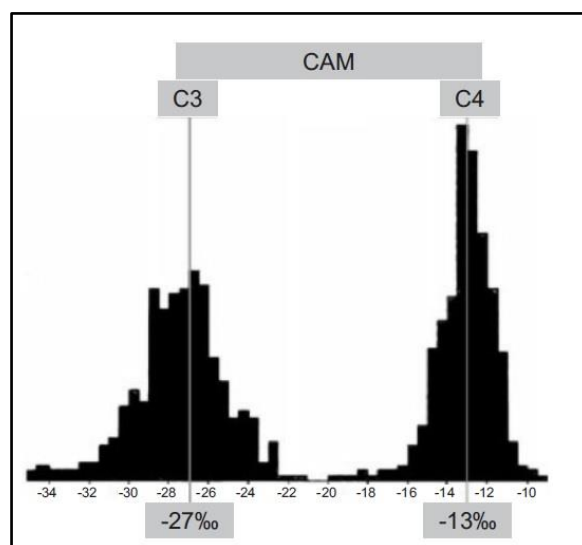


Abb. 6: δ¹³C-Werte von verschiedenen Pflanzenspezies (n=1000) (Glaser 2005:634).

7.2 Atmosphärische CO₂-Konzentration

C4-Pflanzen diskriminieren aufgrund ihrer Art der Photosynthese weniger ausgeprägt das ¹³C-Isotop als C3-Pflanzen und sind somit weniger ‚selektiv‘ was das zur Verfügung stehende CO₂ betrifft und besitzen daher Wachstumsvorteile bei geringeren atmosphärischen CO₂-Konzentrationen (Rao et al. 2013:56). C3-Pflanzen favorisieren hohe Konzentrationen. Die ¹³C-Diskriminierung unter derartigen Bedingungen führt zu einer ausgeprägten Fraktionierung der Kohlenstoffisotope, woraus negativere δ¹³C-Werte resultieren. Bei geringen CO₂-Konzentrationen wird das Pflanzenwachstum stark durch das zur Verfügung stehende CO₂ limitiert. Unter derartigen Bedingungen nehmen Pflanzen das verfügbare CO₂ unabhängig von seiner isotopischen Zusammensetzung auf, was positivere δ¹³C-Werte zur Folge hat (O’Leary 1981:556).

Das Kohlenstoffisotopen-Verhältnis der Atmosphäre (δ¹³C_{atm}) hat sich im Vergleich vom letzten glazialen Maximum zum vorindustriellen Holozän kaum verändert. Rekonstruiert aus Luftblaseneinschlüssen aus einem antarktischen Eisbohrkern geben Leuenberger et al. (1992:488) eine Abnahme von 0,3 ± 0,2 ‰ an. Derart geringe Veränderungen von δ¹³C_{atm} von Glazialen und Interglazialen können nennenswerte Unterschiede in δ¹³C_{org}-Signalen nicht erklären. Ein bedeutender Faktor, der das δ¹³C-Signal von Pflanzen beeinflusst ist, die atmosphärische CO₂-Konzentration, die signifikante Unterschiede zwischen glazialen und interglazialen Perioden aufweist. Die Konzentration von atmosphärischem CO₂ war während interglazialen Perioden etwa 100 ppm höher (Jouzel et al. 1993:411, Hatté et al. 1999:88). Feng/Epstein (1995:2605) geben an, dass bei einer Zunahme der atmosphärischen CO₂-Konzentration von 1 ppm (engl. ‚parts per million‘) das δ¹³C-Signal von Pflanzen um etwa 0,02 ‰ sinkt. Das δ¹³C-Signal von Pflanzen während interglazialen Perioden kann demnach aufgrund der erhöhten CO₂-Verfügbarkeit um bis zu 2 ‰ negativer sein.

7.3 Wasserverfügbarkeit

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Pflanzen - und damit das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal der SOM - hängen eng mit der Wasserverfügbarkeit zusammen. Auf abnehmende Verfügbarkeit von Wasser reagieren Pflanzen mit Verengung der Stomata, um Feuchtigkeitsverluste durch Transpiration zu minimieren. Durch die Verengung der Stomata wird die CO_2 -Aufnahme eingeschränkt und die stomatäre Fraktionierung der Kohlenstoffisotope reduziert, was höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zur Folge hat, da ähnlich wie bei einer reduzierten Verfügbarkeit von atmosphärischem CO_2 der zur Verfügung stehende Kohlenstoff unabhängig von seiner isotopischen Zusammensetzung aufgenommen wird (Winter et al. 1982:91, Hatté et al. 1999:90). Abhängig von der relativen Feuchtigkeit kommt es zu Veränderungen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Bereich von 1 bis 3 ‰ (Madhavan et al. 1991:293, Stevenson et al. 2005:41).

7.4 Abbau organischer Substanzen

Beim Abbau organischer Substanzen kommt es im Zuge der mikrobiellen Respiration von CO_2 zu einer Fraktionierung der Kohlenstoffisotope. Bei der Respiration kommt es vor allem zu kinetischen Fraktionierungsprozessen, bei denen bevorzugt das ^{12}C -Isotop aufgenommen wird. Das respirierte CO_2 ist im Vergleich zum abgebauten Material mit ^{12}C angereichert, d.h. die organische Substanz im Boden wird relativ mit ^{13}C angereichert, was positivere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zur Folge hat (Mary et al. 1992:1069, Wynn et al. 2006:92). Die isotopische Zusammensetzung wird durch mikrobielle Zersetzungsprozesse verändert. Die Zersetzung abgestorbenen, pflanzlichen Materials findet vornehmlich in einer frühen Phase nach der Ablagerung statt (Rao et al. 2013:56). Während der Zersetzung, kommt es vor allem aufgrund mikrobieller Respiration und Fermentation zu einer ^{13}C -Anreicherung, wodurch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um ca. 1 bis 3 ‰ positiver werden (Wang et al. 2008:1331, Rao et al. 2013:56). Die Intensität der Abbauprozesse organischer Substanzen variiert zwischen Löss-Einheiten, die während glazialer Perioden mit hohen Sedimentationsraten gebildet wurden und den Paläobodenschichten, die unter wärmen und feuchten Bedingungen während interglazialer Perioden entstanden sind (Obrecht et al. 2014:15). In Lössschichten ist die Pedogenese aufgrund der schnellen Materialakkumulation deutlich reduziert und organisches Material wird schnell und ohne bedeutende Umlagerungen homogen begraben (Hatté et al. 1999:88).

8 Fraktionierung von Stickstoffisotopen im mikrobiellen Stickstoffkreislauf

Stickstoff ist eines der häufigsten Elemente in Pflanzen und hat einen Anteil von 0,5 bis 5 % am Pflanzentrockenmaterial. Mit einem Volumenanteil von knapp 80 % ist Stickstoff das häufigste Gas in der Atmosphäre (Lindblad/Guerrero 1993:299), die mit $4 \cdot 10^9$ Teragramm ($1 \text{Tg} = 10^{12} \text{g}$) den größten Stickstoffspeicher darstellt. Das zweitgrößte Reservoir mit 10^9 Tg bilden die Lithosphäre und Sedimentgesteine. Ozeane, Böden und Pflanzen stellen vergleichsweise geringe Speicher dar (Schulte et al. 2010:153). Stickstoff liegt in mehreren Oxidationsstufen vor, die von -3 bei Ammoniak (NH_3) bis +5 bei Nitrat (NO_3^-) reichen (Reineke/Schlömann 2015:239). Jedoch nimmt mit über 99 % der molekulare Stickstoff (N_2) (Oxidationszustand 0) mit Abstand den größten Anteil ein (Hoefs 2015:70). „Zahlreiche wichtige Redoxreaktionen werden in der Natur fast ausschließlich von Mikroorganismen ausgeführt, weshalb die mikrobielle Beteiligung am Stickstoffkreislauf von großer Bedeutung ist.“ (Reineke/Schlömann 2015:239).

Das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal hängt im Wesentlichen von den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten der Stickstoffquelle, der Konzentration an gelöstem Stickstoff und die durch bakterielle Denitrifikation unterstützten kinetischen Isotopeneffekte ab. Außerdem kann es bei der Verflüchtigung von Ammoniak zu signifikanten Gleichgewichts isotopeneffekten kommen. Durch die Verflüchtigung wird das Reservoir mit gelöstem (anorganischem) Stickstoff relativ mit ^{15}N angereichert. Die Assimilation dieses Stickstoffes führt zu höheren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten (Wolfe et al. 1999:219). Da fast alle Stickstoff-Umwandlungsprozesse vorliegend das ^{14}N fraktionieren, d.h. gegen das schwerere ^{15}N -Isotop diskriminieren, führen diese Prozesse generell zu positiveren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten, da es zu einem Verlust von ^{15}N -abgereichertem Stickstoff kommt. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Vegetation sind weniger positiv als die Werte im Boden, was die pflanzliche Aufnahme von anorganischem ^{15}N -abgereichertem Stickstoff widerspiegelt (Austin/Vitousek 1998:520). In Abbildung 7 wird der mikrobielle Stickstoffkreislauf schematisch dargestellt. Bei den verschiedenen mikrobiellen Prozessen im Stickstoffkreislauf kommt es zu einer unterschiedlichen Fraktionierung der Isotope. Tabelle 2 zeigt die verschiedenen Fraktionierungen von Stickstoffisotopen im mikrobiellen Stickstoffkreislauf. Im Folgenden werden die wichtigsten Prozessabläufe, die für die Fraktionierung von Stickstoffisotopen verantwortlich sind, erläutert.

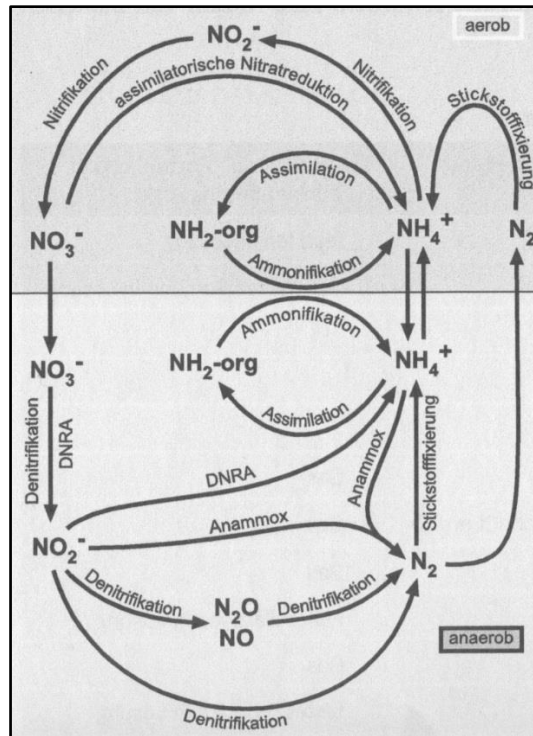


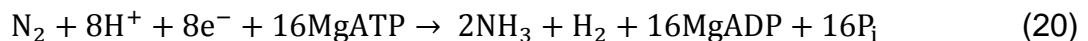
Abb. 7: Schematische Darstellung des mikrobiellen Stickstoffkreislaufs (Reineke/Schlömann 2015:240).

Tab. 2: Stickstoffisotopenfraktionierung durch Prozesse im mikrobiellen Stickstoffkreislauf (eigene Darstellung nach Casciotti 2009:2062, Hoefs 2015:72).

<u>Prozess</u>	<u>Reaktion</u>	<u>Fraktionierung</u>
Stickstofffixierung	$N_2 \rightarrow N_{org}$	-2 bis 2 ‰
NH_4^+ Assimilation	$NH_4^+ \rightarrow N_{org}$	+14 bis +27 ‰
Nitrit-Oxidation	$NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$	+14 bis +38 ‰
Nitrat-Oxidation	$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	-12,8 ‰
Nitrat-Reduktion	$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$	+13 bis +30 ‰
Nitrit-Reduktion	$NO_2^- \rightarrow NO$	+5 bis +10 ‰
Distickstoffmonoxid-Reduktion	$N_2O \rightarrow N_2$	+4 bis +13 ‰
Nitrat-Reduktion (bei Stickstoffassimilation)	$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$	+5 bis +10 ‰

8.1 Stickstofffixierung

Trotz des großen Vorkommens in der Atmosphäre stellt Stickstoff für die meisten Ökosysteme einen limitierenden Faktor dar. Pflanzen können das durch eine Dreifachbindung sehr stabile Molekül N_2 nicht selber assimilieren, weshalb Stickstoff, damit er pflanzenverfügbar ist, in anderen Verbindungsformen (Ammoniak NH_3 , Ammonium NH_4^+ , Nitrit NO_2^- , Nitrat NO_3^-) vorliegen muss. Nur bestimmten prokaryotischen Organismen mit spezifischen Enzymkomplexen (Nitrogenasen) ist es möglich, N_2 zu fixieren. Der sehr energieintensive Fixierungsprozess, welcher vor allem vom Enzymkomplex, einem leistungsstarken Reduktionsmittel, dem ATP (zellulärer Energieträger), einem geringen Sauerstoffgehalt und einer effizienten Assimilation des gebundenen Stickstoffs zu Amino-Verbindungen abhängt, wird durch folgende Summenformel zusammengefasst (Lindblad/Guerrero 1993:299-300):



Die biotische Stickstofffixierung durch Prokaryoten ist von großer ökologischer Bedeutung. Durch sie wird den terrestrischen und aquatischen Ökosystemen gebundener Stickstoff zugeführt (Reineke/Schlömann 2015:239). Nachdem durch Prokaryoten Stickstoff fixiert wurde, nehmen höhere Pflanzen diesen vor allem in Form von NO_3 oder NH_4 aus dem Boden oder dem Wasser auf und überführen ihn in organische Formen „[...] und verwenden ihn zur Synthese von verschiedenen Eiweißverbindungen (Proteinen), die über die Nahrungskette an Tiere weitergegeben werden.“ (Schulte et al. 2010:153). An der jährlichen Stickstofffixierung von ca. 200 Tg hat die biotische Fixierung einen Anteil von 75 % (Schulte et al. 2010:153, Gebhardt et al. 2011:626). Stickstofffixierende Organismen leben oft in den Wurzeln höherer Pflanzen in Symbiose mit diesen. Die Fixierungsraten solcher Symbiosen, die je nach Klimazone und Bestandsdichte große Unterschiede aufweisen können, sind dabei wesentlich höher als bei freilebenden Prokaryoten (Reineke/Schlömann 2015:240).

Das Stickstoffreservoir im Boden unterliegt einer kontinuierlichen Zufuhr und Freisetzung. Der Stickstoffkreislauf findet zwischen anorganischen und organischen Verbindungen statt und wird über Prozesse der Mobilisierung (Mineralisierung) und Immobilisierung gesteuert. Wird dem Boden beispielsweise Ammonium (NH_4^+) zugeführt, geht ein Teil in den pflanzenverfügbaren Zustand über und wird zum Teil direkt von Pflanzen oder heterotrophen Mikroorganismen aufgenommen und in organische Stickstoffverbindungen umgewandelt und immobilisiert.

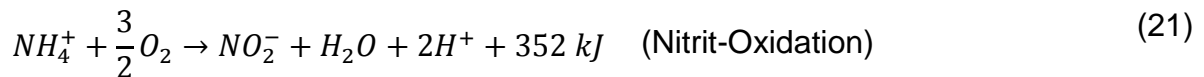
Durch die heterotrophen Mikroorganismen wird mikrobielle Biomasse gebildet, die nach dem Absterben durch andere Mikroorganismen abgebaut wird und der Stickstoff wieder in Ammonium überführt wird (Stickstoff-Mineralisierung). Der in der pflanzlichen Biomasse gespeicherte Stickstoff wird nach dem Absterben zum Teil wieder dem Boden zugeführt und dient, ebenso wie tote mikrobielle Biomasse, als Energiequelle für heterotrophe Mikroorganismen. Die Bilanz für den Bodenstickstoff, welche direkten Einfluss auf die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Boden hat, ergibt sich aus den Stickstoffgewinnen und -verlusten. Unter natürlichen Bedingungen ergeben sich Gewinne aus der Zufuhr über Niederschläge und die biologische N_2 -Fixierung. Stickstoffverluste entstehen durch Pflanzenentzug, dem Entweichen gasförmiger Verbindungen (N_2 , Stickstoffoxide und Ammoniak), Auswaschung und durch Erosion. In den meisten Ökosystemen werden Stickstoffverluste durch Gewinne ausgeglichen, sodass ein Gleichgewicht des organisch gebundenen Stickstoffs herrscht. Der Stickstoff-Gehalt, der sich über die Verlust- und Gewinnraten im Boden einstellt, wird vor allem durch das Klima, den Vegetationsbestand und die Bodeneigenschaften bestimmt (Scheffer/Schachtschabel 2008:307-308).

8.2 Ammonifikation

Bei der Ammonifikation werden totes pflanzliches und tierisches Gewebe, sowie tierische Exkremente (NH_2 -org) unter aeroben und anaeroben Bedingungen durch Mikroorganismen in Ammonium (NH_4^+) umgewandelt (vgl. Abb. 7). Beim aeroben Abbau der organischen Substanzen in Böden wird ein Großteil des freigesetzten Ammoniaks (NH_3) (NH_4^+ verdunstet zu NH_3) (Gebhardt et al. 2011:627) wiederverwertet und in Pflanzen und Mikroorganismen zu Aminosäuren umgewandelt. Ein Teil der durch die Ammonifikation umgewandelten Stickstoffverbindungen geht in die Bildung von Humus ein, der als Speicher von gebundenem Stickstoff diesen beim Humusabbau wieder pflanzenverfügbar macht (Reineke/Schlömann 2015:240-242).

8.3 Nitrifikation

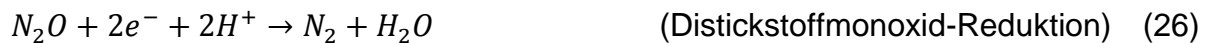
Nitrifikation ist die Oxidation von NH_4^+ zu NO_2^- (Nitrit) und NO_3^- (Nitrat) durch die Aktivität nitrifizierender Bakterien und erfolgt in zwei Oxidationsstufen (Scheffer/Schachtschabel 2008:311):



In gut entwässerten und durchlüfteten Böden mit neutralem pH-Wert läuft die Nitrifikation leicht ab (Reineke/Schlömann 2015:243) und der pflanzenverfügbare Stickstoff liegt weitestgehend in Form des leicht löslichen und leicht auswaschbaren NO_3^- vor. Zwar entsteht beim mikrobiellen Abbau der organischen Substanzen fortlaufend NH_4^+ , doch unter temperierten Klimabedingungen in Böden mit aeroben Verhältnissen verläuft die Nitrifikation deutlich schneller als die Ammonifikation, sodass unter derartigen Bedingungen der Anteil von NH_4^+ am Gesamtstickstoff im Allgemeinen weniger als 1 % beträgt. Bei niedrigen Temperaturen ($< 6 \text{ }^\circ\text{C}$) und schlechter Bodendurchlüftung sowie unter sehr heißen Bedingungen ($> 30 \text{ }^\circ\text{C}$) erfolgt dagegen die Ammonifikation schneller als die Nitrifikation, wodurch es zu einer Anreicherung mit NH_4^+ kommt. Erhöhte NH_4^+ -Gehalte sind unter anderem in Böden der Tundren oder Tropen, sowie in Grund- und Stauwasserböden zu beobachten (Scheffer/Schachtschabel 2008:306-307).

8.4 Denitrifikation

Denitrifikation ist die mikrobielle Reduktion von Nitrit (NO_2^-) und Nitrat (NO_3^-) zu Stickstoffoxiden (NO_x), molekularem Stickstoff (N_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O) und ist global der Hauptweg, auf dem gasförmiges N_2 biologisch gebildet wird (Mengel/Kirkby 2001:349, Reineke/Schlömann 2015:247). Die Denitrifikation ist ein wesentlicher Prozess in Bezug auf die Fraktionierung von Stickstoffisotopen. Mikroorganismen diskriminieren während der Denitrifikation sehr ausgeprägt gegen das ^{15}N -Isotop. Der im Zuge der Denitrifikation freigesetzte Stickstoff in Form von N_2 und N_2O ist daher mit ^{14}N angereichert, wodurch die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in der SOM positiver werden (Zech et al 2007:314). Die Denitrifikation läuft in den folgenden reduzierenden Prozessen ab (Reineke/Schlömann 2015:247):



Der vorwiegend biochemische Prozess der Denitrifikation findet im anaeroben Milieu statt, wo die Wassersättigung des Bodens 70 bis 80 % des gesamten Porenvolumens beträgt. Unter diesen Bedingungen sind die denitrifizierenden Bakterien befähigt, den Nitrit- und Nitrat-Sauerstoff anstelle von elementarem Sauerstoff als Elektronenakzeptor in der Redoxreaktion zu verwenden (Scheffer/Schachtschabel 2008:311). Die Denitrifikationsrate hängt ebenso wie die anderen Prozesse des mikrobiellen Stickstoffkreislaufes eng mit der Bodentemperatur zusammen. Hohe Denitrifikationsraten sind in einem Temperaturbereich von 20 bis 30 °C zu beobachten, während bei Temperaturen unter 5 °C nahezu keine Denitrifikation mehr stattfindet (Mengel/Kirby 2001:351). Bei einem pH-Wert zwischen 6 und 8 ist die Denitrifikation am höchsten. Sinkt der Wert jedoch unter 6, so nimmt sie deutlich ab (Scheffer/Schachtschabel 2008:311). Unter den klimatischen Bedingungen Mitteleuropas kommt es daher vor allem im Sommer und Frühherbst zu erhöhten Denitrifikationsraten, wenn Temperaturen und Niederschlag begünstigend wirken. Wenngleich im Spätherbst und im Winter die Böden wassergesättigt sind, kommt es aufgrund der niedrigeren Temperaturen nur zu geringen Denitrifikationsraten (Schneider/Haider 1992:137, Mengel/Kirkby 2001:351).

Dörsch et al. (1993:498) konnten jedoch auch bei niedrigen Bodentemperaturen zwischen 0 und 5 °C, besonders bei schnellen Auftauphasen gefrorener Böden und im tageszeitlichen Verlauf von Frost-Tau-Zyklen, große Emissionsmengen von N₂O feststellen. Sie führen dies auf eine verbesserte Kohlenstoff- und Stickstoff-Verfügbarkeit durch die frostbedingte Veränderung der Bodenstruktur und ein leicht verfügbares Substrat zurück, das sich aus der durch den Frost abgestorbenen Biomasse ergibt. „Die dadurch erhöhte mikrobielle Aktivität begünstigt bei gleichzeitiger Staunässebildung während des Auftauens die Denitrifikation.“ (Dörsch et al. 1993:498).

Während die biologische Denitrifikation bei einem Bodentemperaturbereich von 0 bis 5 °C nur eine bedingte Rolle spielt, scheint bei Temperaturen unterhalb von 0 °C die chemische Denitrifikation an Bedeutung zu gewinnen. Generell nimmt die chemische Denitrifikation mit sinkender Temperatur ab. Christianson/Cho (1983:38) stellten eine Abnahme der chemischen Produktionsrate von N_2 bis zu einer Temperatur von -1,8 °C fest. Bei weiterem Absenken der Bodentemperatur auf -3,5 °C beobachteten sie allerdings eine signifikante Zunahme und stellten höhere Produktionsraten fest, als sie zuvor bei 20 °C Bodentemperatur beobachtet hatten (Christianson/Cho 1983:38), was bis dahin generell als optimale Temperaturbedingung für Denitrifikationsprozesse galt (Mengel/Kirby 2001:351). Mit weiterer Temperaturabnahme sinkt die Produktionsrate wieder. Die Zunahme der chemischen Denitrifikationsrate führen Christianson/Cho (1983:38) auf eine hohe Konzentration von gelöstem NO_2^- in nicht gefrorenen Bodenschichten zurück (Christianson/Cho 1983:38, Zech et al. 2007:314).

Neben einem vornehmlich anaeroben Milieu spielt die leichte Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff (C_{org}) bei der Denitrifikation eine entscheidende Rolle, nämlich als Energielieferant (Elektronendonator) (vgl. Formel (23) – (26)) und bei der Synthese von Zellbestandteilen der denitrifizierenden Mikroorganismen. Ist ausreichend leicht verfügbarer organischer Kohlenstoff vorhanden, so kann es auch in Böden mit einer Wassersättigung von lediglich 60 bis 70 % des gesamten Porenvolumens zu erhöhten Denitrifikationsraten kommen. Bei Mineralböden beschränkt der meist geringe C_{org} -Gehalt im Unterboden das Denitrifikationspotenzial auf den Oberboden, wo ausreichend leicht verfügbarer C_{org} vorhanden ist. „Eine Erhöhung des leicht verfügbaren Kohlenstoffs im Boden wird auch durch häufige und intensive Durchfeuchtungs- und Trockenzyklen bewirkt.“ (Scheffer/Schachtschabel 2008:311).

9 Löss-Paläobodensequenzen

Bis heute gibt es keine allgemein anerkannte Definition für Löss (Sprafke/Obrecht 2016:198). Üblicherweise wird Löss als eiszeitliche, äolische Ablagerung definiert, die einen gelblichen Farbton aufweist, sich hauptsächlich aus Silt zusammensetzt, in ihrer Struktur vergleichsweise homogen ist und einen gewissen Karbonatgehalt aufweist (Pécsi 1990:1, Pye 1995:654, Smalley et al. 2011:5). Löss bedeckt etwa 10% der gesamten Landfläche und stellt damit eine der am weitesten verbreiteten Erscheinungen der Eiszeiten dar (Pécsi 1990:2).

Während trockener, kalter Glaziale im Pleistozän, als große Teile der Landmassen vergletschert oder mit Eisschilden bedeckt waren, wurde aus spärlich bewachsenen Gebieten Material ausgeblasen und als Löss abgelagert. Pedogenetische Prozesse, wie Verwitterung und Tonmineralbildung sind auf die humideren und wärmeren Inter-glaziale und Interstadiale zurückzuführen. Die zyklischen Wechsel von trockenen, kalten und feuchten, warmen Perioden im Pleistozän haben somit zur Ablagerung bzw. Bildung von Löss und zur Ausbildung von pedogenetisch modifizierten Lössschichten (Paläoböden) geführt. Löss-Paläoboden-Sequenzen spiegeln damit zum einen die zyklischen klimatischen Wechsel im Pleistozän wider, zum anderen können durch Analysen Rückschlüsse auf pedogenetische Prozesse und Paläoumweltbedingungen gezogen werden. Löss-Paläoboden-Sequenzen stellen damit eines der wichtigsten terrestrischen Archive für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen dar (Pécsi 1990:13, Bugge et al. 2009:86).

10 Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet mit den beiden Profilen Sendlac (Rumänien) und Irig (Serbien) liegt hauptsächlich im Banat, einer kulturräumlichen Einheit von etwa 30 000 km² im Dreiländereck von Ungarn, Rumänien und Serbien (Rieser 1992:34, Rieser 2001:36). Das Banat liegt im Südosten der Pannonischen Tiefebene, dem mit 500 bis 600 km Durchmesser größten intramontanen Becken Europas, das geotektonisch betrachtet als Element der subsequenten Tektonik im Anschluss an die alpidische Orogenese entstanden ist (Schönenberg 1997:240) und einen, in zahlreiche kleinere Becken gegliederten, tektonischen Dehnungsraum darstellt (Walter 2014:286), dessen Heterogenität in Bezug auf Geologie, Topographie, Klima und Vegetation ein bedeutender Faktor für die Ausbildung mosaikartiger Umweltbedingungen ist. Mehr als 15 % des Beckens sind mit pleistozänen Löss-Sedimenten bedeckt (Sümegi/Krolopp 2002:54). Umrundet wird das Pannonische Becken von den Ost-Alpen im Nordwesten, vom Karpatenbogen im Nordosten, Osten und Südosten und vom Dinarischen Gebirge im Westen und Südwesten (vgl. Abb. 8). Die Umrandung des Beckens durch diese alpidischen Orogene war bereits zur Wende vom Oligozän zum Miozän vollendet (Schönenberg 1997:240).

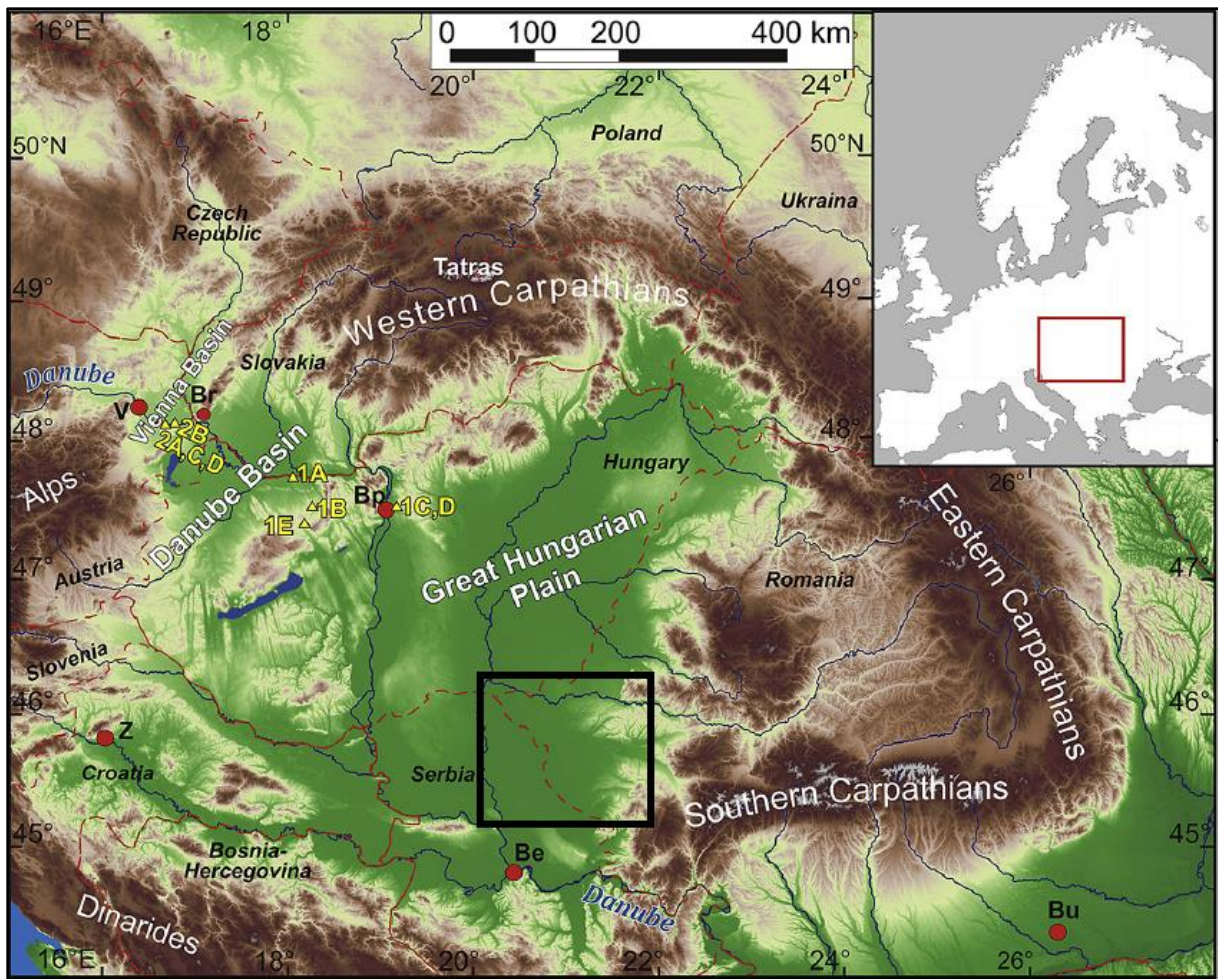


Abb. 8: Das Pannonische Becken (verändert nach Ruszkiczay-Rüdiger/Kern 2016: 242).

Das Pannonische Becken weist im Wesentlichen vier Naturräume auf, die – abgesehen von lokalen Detailunterschieden – das gesamte Becken von innen nach außen prägen. Hierbei handelt es sich um die ‚niedere Ebene‘, die ‚höhere Ebene‘, das tertiäre Hügelland und den begrenzenden Rahmen der Bergländer und Gebirge. Abbildung 9 zeigt, dass im Banat alle Naturräume des Pannonischen Beckens vertreten sind (Rieser 2001:36). Im Osten und Südosten liegen die Gebirgszüge der Karpaten, denen schmale Hügelländer vorgelagert sind. Weiter nach Westen folgt die höhere Ebene, in der etwas außerhalb der Grenze des historischen Banats das Profil Irig liegt (vgl. Abb. 9). Bei der höheren Ebene handelt es sich um quartäre Schwemmfächer (Rieser 1992:34), die meist mit Lössauflagen bedeckt sind. Die Lössauflagen und die vorherrschenden Schwarzerden machen die ‚Banater Heide‘ zu einem der produktivsten Agrarräume Rumäniens (Rieser 1992:37).

Den größten Flächenanteil nimmt die im Westen des Banats verortete niedere Ebene ein, in der das Profil Semlac liegt (vgl. Abb. 9). Die Schollen der niederen Ebene haben tektonisch die tiefste Absenkung erfahren (Rieser 2001:50). Vor dem Beginn der anthropogenen Entwässerung im 18. Jahrhundert, handelte es sich hier um eine typische Alluvialauen-Landschaft mit mäandrierenden Flüssen, Sandbänken, Sümpfen und Altflussarmen. Anthropogen wird das Gebiet aufgrund der fruchtbaren Böden seit jeher landwirtschaftlich genutzt (Rieser 1992:37-38).

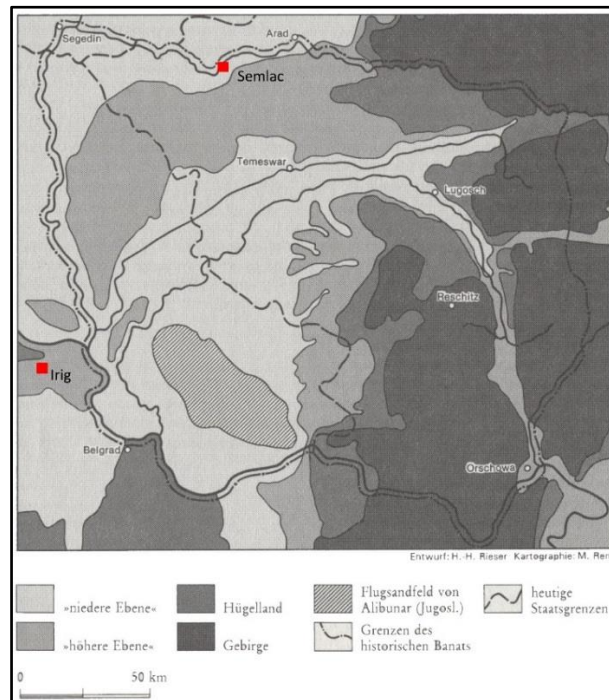


Abb. 9: Die Naturräume im Banat (verändert nach Rieser 1992:35).

Das Pannonische Becken ist von vier verschiedenen Klimabedingungen beeinflusst. Der westliche Teil wird durch ozeanisches Klima beeinflusst. Der südliche Teil der ungarischen Tiefebene und Transdanubien sind submediterran geprägt. Kontinentale Klimabedingungen finden sich in den zentralen und östlichen Bereichen des Pannonischen Beckens wieder. Durch die unterschiedlichen Klimaeinflüsse bestehen große Niederschlags- und Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen Regionen (Sümegei/Krolopp 2002:54). Das Banat liegt am Südostrand der warmgemäßigten Klimazone mit vorherrschenden Westwinden und maritimem Einfluss (Rieser 2001:36) und gehört zum Bereich des von Köppen (1931:163) als ‚Buchenklima‘ beschriebenen Cfb-Klimas, dessen wärmste Monatstemperatur unter 22 °C liegt (Köppen 1931:163), während die Durchschnittstemperatur des kältesten Monats nicht unter -3 °C fällt (Köppen 1931:159).

Das Untersuchungsgebiet liegt im Bereich des Zonobioms (VI) der winterkahlen Laubwälder, bei denen im Herbst nach den ersten Frösten die Blätter vergilben und im weiteren jahreszeitlichen Verlauf abfallen (Walter/Breckle 1999:325). Das durch den Begriff ‚Buchenklima‘ implizierte Vorkommen von Buchenwäldern ist auch im Banat zu beobachten, beschränkt sich allerdings auf die Hügel- und Gebirgsgebiete der Karpaten, wo noch größere Areale intakter, naturnaher Wälder vorhanden sind. Die dinarischen Buchenwälder und die Buchenwälder der Karpaten gehören zu den größeren Arealen der europäischen Buchenwälder (Walter/Breckle 1999:338). Allerdings zeigen sich bei der Vegetation im Untersuchungsgebiet bereits deutliche Einflüsse der benachbarten Klimazonen des kontinentalen Dfb-Klimas im Nordosten und des mediterranen Csa-Klimas im Süden. In den Ebenen kommen bereits Waldsteppen mit dürre- und frostverträglichen Eichen natürlich vor. Im Süden sind dagegen bereits wärmeliebende submediterrane Pflanzen vertreten (Rieser 2001:36-37).

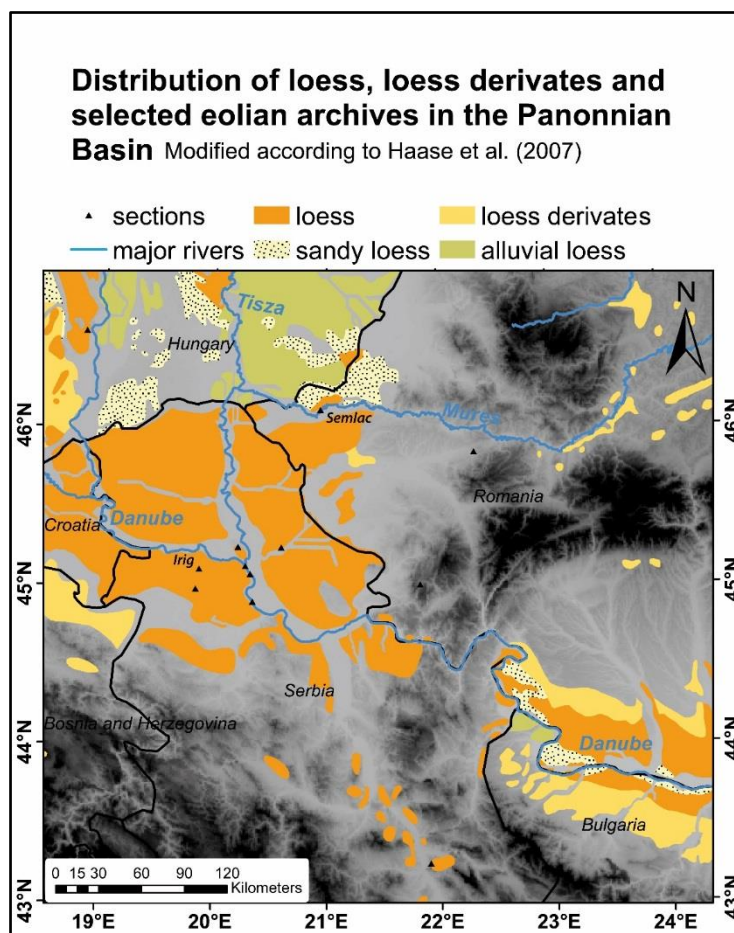


Abb. 10: Lössverteilung im Untersuchungsgebiet (verändert nach Haase et al 2007:1309-1310 zit. in Zeeden et al. 2016:131).

10.1 Profil Sendlac

Die Löss-Paläoboden-Sequenzen der Banatregion in Rumänien sind bislang vergleichsweise unerforscht. Nur einige wenige Profile waren bisher Gegenstand von Studien (Florea et al. 1966, Conea 1970, Conea et al. 1972, Tuffreau et al. 2007): Sendlac, Vinga, Stamora-Moravița und Zabrani, was Kels (2012:240) auf die vergleichsweise geringe Mächtigkeit der Lössbedeckung zurückführt.

Das pleistozäne Löss-Paläoboden-Profil Sendlac ($46^{\circ} 7' 12.97'' \text{N} / 20^{\circ} 56' 54.70'' \text{E} / \sim 100 \text{ m ü.N.N.}$) liegt an einem, durch den Fluss Mureș unterschrittenen, Hang (Schulte et al. 2014:107) und weist eine Mächtigkeit von 10,70 m auf. Die Lage des Profils wird in Abbildung 12 verdeutlicht. Der Oberboden wurde abgetragen, sodass die Beprobung bei einer Tiefe von 15 cm beginnt. Bis zur Tiefe von 45 cm wurde im Abstand von 15 cm beprobt. Ab diesem Punkt wurde mit einer Auflösung von 5 cm beprobt. Vereinzelt treten aufgrund von fehlendem Probenmaterial Messabstände von 10 cm auf. In der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 180 Proben aus diesem Profil untersucht (vgl. Anhang Sendlac).

Das rezente Klima der Region, dargestellt im Klimadiagramm der Abbildung 11 ist ganzjährig humid, mit einer durchschnittlichen Jahrestemperatur von $10,6^{\circ} \text{C}$ und einem durchschnittlichen Jahresniederschlag von 593 mm. Das Jahresmaximum der Temperatur wird mit $21,1^{\circ} \text{C}$ im Juli erreicht. Das Minimum liegt mit $-1,6^{\circ} \text{C}$ im Januar. Den höchsten Niederschlag erfährt die Region mit 76 mm im Juni. Das Minimum liegt mit 36 mm im Februar.

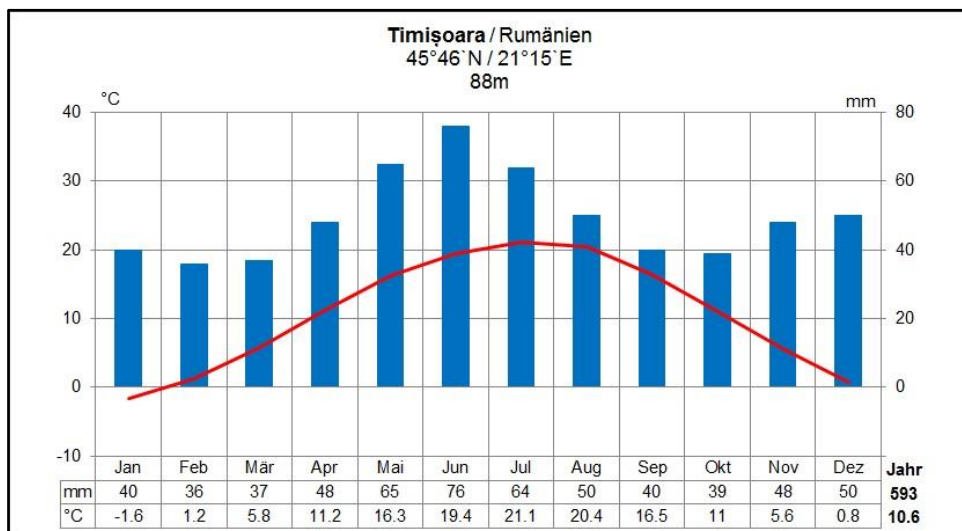


Abb. 11: Diagramm der Klimastation Timișoara (Jahresmittelwerte für den Zeitraum 1961-1990) (eigene Darstellung nach Sträßer 1998:79).

Es liegen vier Löss-Paläoboden-Komplexe vor, die spezifische Eigenschaften aufweisen. Der Löss, mit einer charakteristischen Dominanz an Silt, ist im gesamten Profil vergleichsweise homogen. Im Bereich der Paläoböden können höhere Tonanteile festgestellt werden. Außerdem können in den Tiefenabschnitten von ca. 110 bis 200 cm (L1S1 und L1L2) und von ca. 900 bis 960 cm (S3) zwei Ereignisse mit einer erhöhten Sandakkumulation festgestellt werden (Schulte et al. 2014:108). Nach der serbischen Lössklassifikation sind die verschiedenen Lössschichten im Alter aufsteigend mit L1 bis L4, die Paläoböden mit S0 bis S3 gekennzeichnet (Marković et al. 2008:75, Schulte et al. 2014:108). Die verschiedenen Schichten sind den marinen Isotopen-Stratigraphie-Einheiten (MIS) 1 bis 10 zuzuordnen. Die Sedimentologie des Profils umfasst damit über 300.000 Jahre (Howard 1997:418, Zeeden et al. 2016:135). Tabelle 3 stellt die Tiefenabschnitte, die Stratigraphie und die marinen Sauerstoff-Isotopen-Einheiten der verschiedenen Schichten vor. Ein Schichtwechsel bezieht sich immer auf die nächst tiefere Probe (Beprobungsintervall 5 cm) und schließt also nicht unmittelbar an den Tiefenabschnitt der überlagernden Schicht an.

Tab. 3: Tiefenabschnitte, Stratigraphie und MIS-Einheiten der verschiedenen Schichten im Profil Semlac (eigene Darstellung nach Marković et al. 2008:75, Schulte et al. 2014:109).

<u>Tiefe (cm)</u>	<u>Schicht</u>	<u>Stratigraphische Einheit</u>	<u>MIS</u>
0-35	Ah	S0	1
40-95	Löss	L1L1	2
100-160	Ah	L1S1	3
165-195	Löss	L1S2	4
200-300	Axh	S1	5
305-560	Löss	L2	6
565-615	Ah	L2	6
620-635	Löss	L2	6
640-835	Axh	S2	7
840-905	Löss	L3	8
910-995	Axh	S3	9
1000-1070	Löss	L4	10

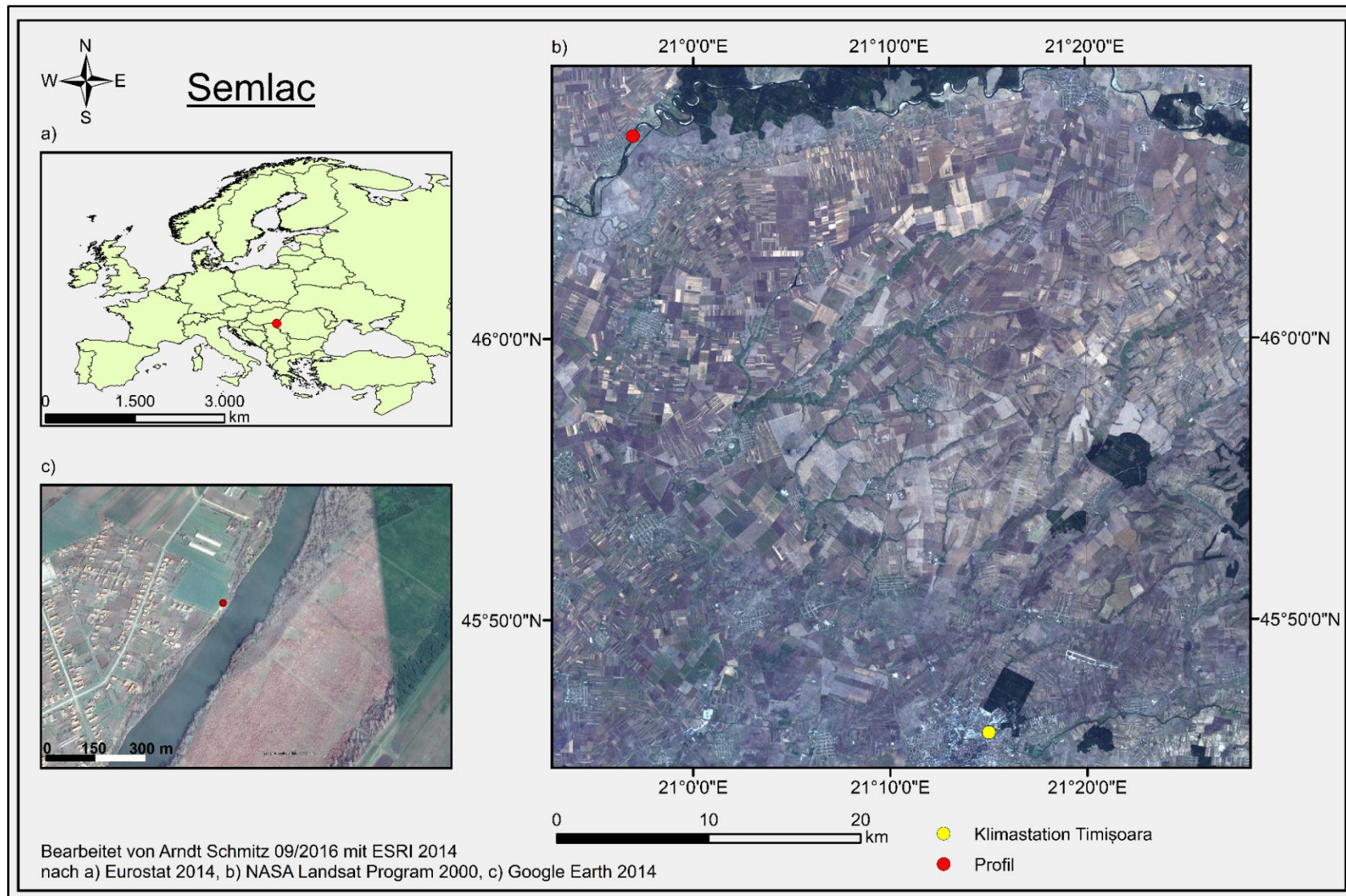


Abb. 12: Lage des Profils Semlac (eigene Darstellung).

10.2 Profil Irig

Das Löss-Paläoboden-Profil Irig (45° 05´N / 19° 52´E), dessen Lage in Abbildung 14 dargestellt wird, liegt an einem Südhang im zentralen Bereich des Fruška Gora Mittelgebirges nahe einer Ziegelei am Ostufer des Jelence Baches (vgl. Abb. 14). Die Fruška Gora ist ein etwa 80 km langes und 15 km breites, ost-west-streichendes Hügelland, dessen Erhöhungen gerade einmal etwa 540 m ü.N.N. erreichen. Bis zu einer Höhe von 400 m wird die Fruška Gora von Lössen aus den alluvialen Ebenen der Donau und der Save eingerahmt (Marković et al. 2007:2). Marković et al. (2007:2) haben für das Profil Irig bis zu einer Tiefe von etwa 8 m vier Löss-Schichten und drei Paläoböden identifiziert. In der vorliegenden Arbeit wird ab einer Tiefe von ca. 850 cm von einem weiteren Paläoboden ausgegangen.

Das Profil Irig weist eine Mächtigkeit von 915 cm auf und setzt sich aus zwei, durch unterschiedliche Probenahmezeitpunkte bedingten Profilabschnitten zusammen. Profilabschnitt A umspannt einen Tiefenbereich von 5 bis 600 cm. Profilabschnitt B reicht von 500 bis 915 cm. Die Beprobung von Abschnitt B erfolgte einige Jahre nach der Probenahme von Abschnitt A. Das Beprobungsintervall beträgt 5 cm. Insgesamt wurden 198 Proben aus dem Profil Irig untersucht (vgl. Anhang Irig). Im Überschneidungsbereich beider Profilabschnitte im Tiefenbereich von 500 bis 600 cm sind aufgrund des unterschiedlichen Probenmaterials teilweise Unterschiede der ermittelten Werte zu erkennen.

Das rezente Klima der Region ist ganzjährig humid und kontinental geprägt. Luftmassen strömen vor allem aus Nord- und West-Europa in das Pannonische Becken. Das Dinarische Gebirge im Westen verhindert einen ausgeprägten mediterranen Einfluss, wenn auch feuchte adriatische Luftmassen den Süden Serbiens erreichen (Marković et al. 2007:2). Das rezente Klima am Profilstandort Irig wird anhand des Klimadiagramms der nahegelegenen Klimastation in der serbischen Hauptstadt Belgrad dargestellt. Die Jahresdurchschnittstemperatur liegt bei 11,9 °C. Das Temperaturmaximum von 21,7 °C wird im Juli erreicht. Das Minimum liegt mit 0,4 °C im Januar. Der durchschnittliche Jahresniederschlag beträgt 683 mm. Mit 90 mm fällt im Juni am meisten Niederschlag. Mit durchschnittlich 40 mm ist der Oktober der niederschlagsärmste Monat.

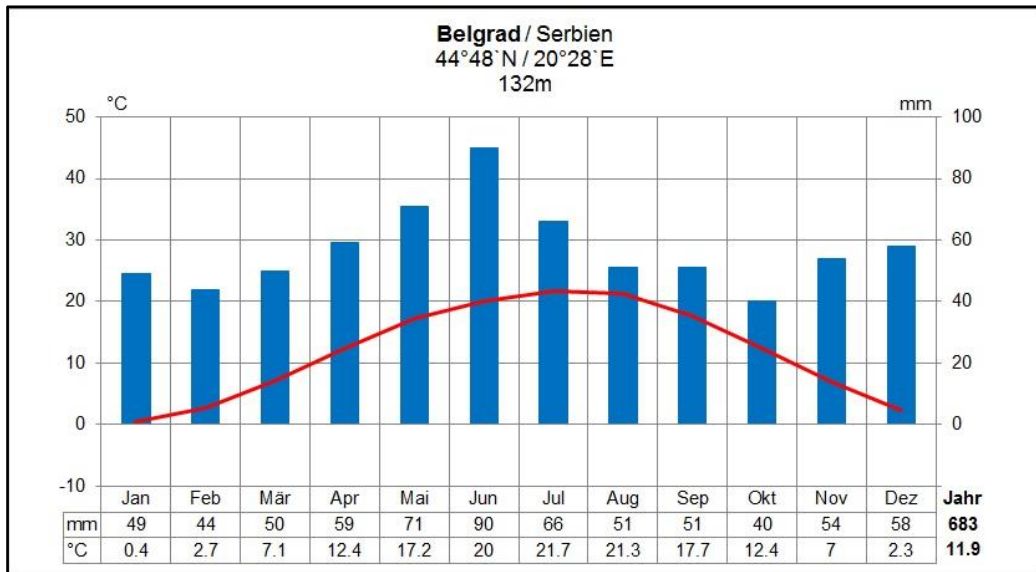


Abb. 13: Diagramm der Klimastation Belgrad (Jahresmittelwerte für den Zeitraum 1961-1990) (eigene Darstellung nach Sträßer 1998:80).

Tab. 4: Tiefenabschnitte, Stratigraphie und MIS-Einheiten der verschiedenen Schichten im Profil Irig (eigene Darstellung, Stratigraphische Einheiten und MIS-Übergänge 1/2, 4/5 und 5/6 nach Marković et al. 2007:4-5).

<u>Tiefe (cm)</u>	<u>Schicht</u>	<u>Stratigraphische Einheit</u>	<u>MIS</u>
0-60	Ah	S0	1
65-180	Löss	L1L1	2
185-230	Ah	L1S1S1	3
235-290	Löss	L1S1L1	3
295-330	Ah	L1S1S2	3
335-440	Löss	L1L2	4
445-535	Axh	S1	5
540-855	Löss	L2	6
860-915	Ah	S2	7

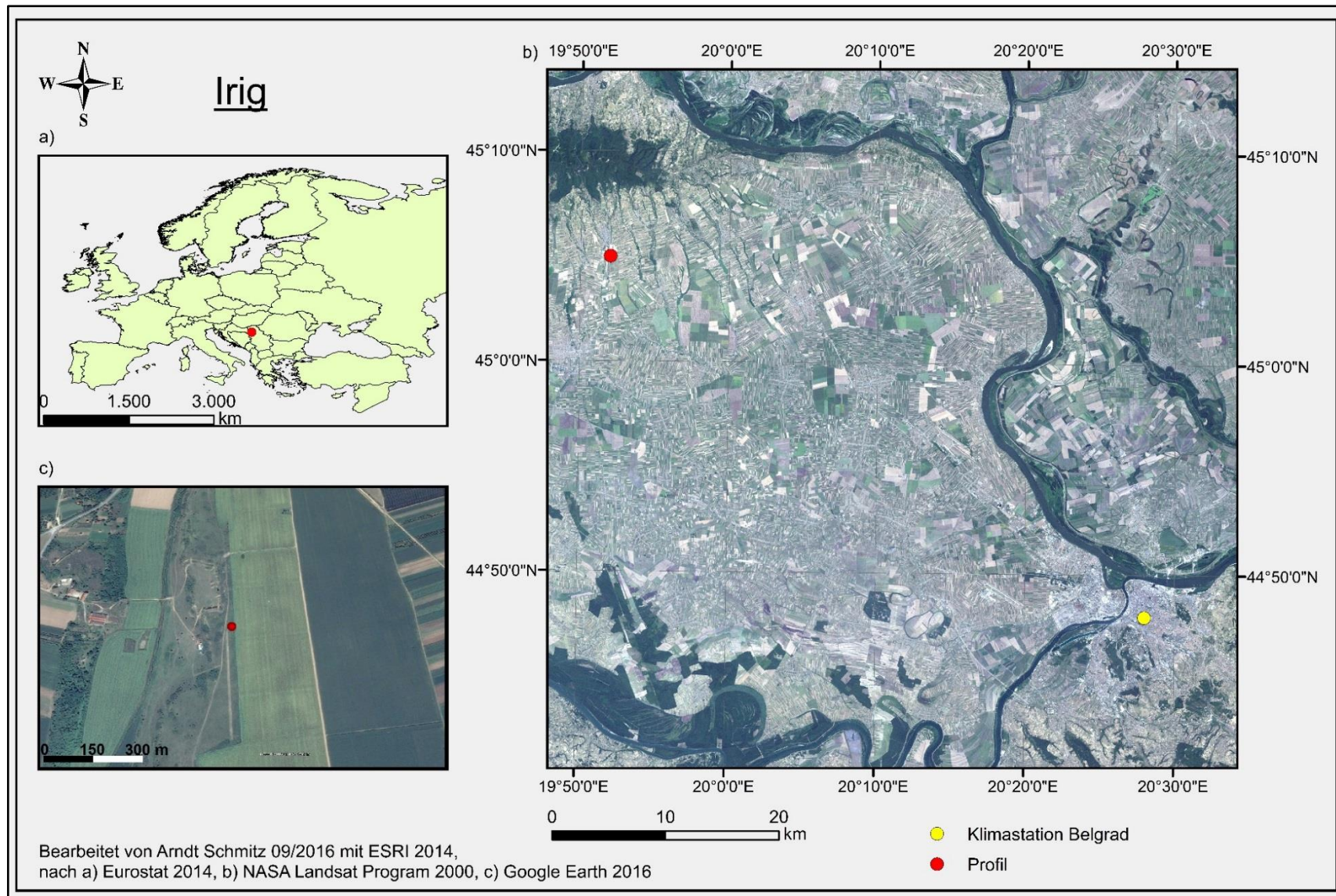


Abb. 14: Lage des Profils Irig (eigene Darstellung).

11 Methodik

Die im Folgenden beschriebene Aufbereitung und die anschließenden Messungen wurden am Institut für Bio- und Geowissenschaften (Agrosphäre IBG-3) des Forschungszentrums Jülich im Zeitraum von Oktober 2014 bis Juni 2015 durchgeführt. Bei den Messungen der Stickstoffisotope kamen der ‚Thermo Scientific Flash 2000‘ als Elementaranalysator und das ‚Thermo Scientific Delta V Plus‘ als Isotopenverhältnis-Massenspektrometer zum Einsatz. Ein Teil der Kohlenstoffisotopen-Untersuchungen wurde ebenfalls mit diesen Geräten durchgeführt. Für den Großteil der Untersuchungen der Kohlenstoffisotope kam der ‚EuroVector Euro EA‘ als Elementaranalysator und der das ‚Micromass IsoPrime‘ als Isotopenverhältnis-Massenspektrometer zum Einsatz. Bei den Messungen der Stickstoffisotope wurden die Kalibrierungsstandards hzm, Histidin, Alanin, Boden 1 und Acetanilid verwendet. Bei den Messungen zur Erfassung der Kohlenstoffisotopenhäufigkeiten kamen die Kalibrierungsstandards hzm, FlukaCell, Graphit IV, IAEA-CH6, pe und D-Glucose zum Einsatz.

Zunächst wurden 7 g der luftgetrockneten Proben zur Homogenisierung mit einer Retsch-Schwingmühle bei 80 U/min für 60 Sekunden gemahlen. Für die Stickstoffuntersuchungen wurde direkt mit dem gemahlene Probenmaterial weitergearbeitet, d.h. ohne weitere Behandlung wurde Probenmaterial für die Isotopenmessungen eingewogen. Für die Kohlenstoffuntersuchungen wurden 150 mg des gemahlene Probenmaterials für die Entkarbonatisierung in Zentrifugenröhrchen eingewogen. Das eingewogene Material wurde in der Folge mit 25 ml 5 %-iger Salzsäure (HCl) in Suspension gegeben und für vier Stunden in ein 50 °C warmes Wasserbad gestellt.

Nach der Entkarbonatisierung wurde das Gemisch für 15 Minuten bei 3500 U/min zentrifugiert, sodass sich die restlichen, noch in Suspension befindlichen Teilchen absetzen konnten und kein Materialverlust auftritt. Nach dem Zentrifugieren wurde die Salzsäure abgesaugt und das entkarbonatisierte Probenmaterial mit 45 ml destilliertem Wasser in Suspension versetzt, um die Probe zu ‚waschen‘, d.h. die gesamten Salzsäurerückstände zu entfernen. Diese Suspension wurde anschließend für 20 Minuten bei 3500 U/min zentrifugiert und das destillierte Wasser wieder abgesaugt. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt, bis das Wasser nach dem Zentrifugieren einen pH-Wert zwischen vier und fünf aufwies und somit wieder im Bereich von destilliertem Wasser lag und keine HCl-Rückstände mehr nachzuweisen waren.

Die Zentrifugenröhrchen wurden anschließend mit Aluminiumfolie versiegelt, wobei eine kleine Entlüftungsöffnung in die Folie gestochen wurde. Im Gefrierschrank (-20 °C) gefror das noch feuchte Material. Zur Trocknung wurden die Zentrifugenröhrchen mit dem gefrorenen Material in eine Drehschieber-Vakuum-Pumpe gegeben. Hier sublimiert das gefrorene Wasser in die Gasphase und entweicht der Probe. Beim Gefriertrocknen bleibt das Materialgefüge im Gegensatz zur Heißtrocknung weitestgehend erhalten und stellt ein schonenderes Trocknungsverfahren dar.

12 Methodentest

Durch die Entkarbonatisierung sollen Karbonate aus dem Probenmaterial entfernt werden. Hinsichtlich der anzustrebenden Behandlungsdauer wurde ein Methodentest mit dem gegenüber Salzsäure relativ stabilen Eisenkarbonat Siderit durchgeführt. Eine Siderit-Salzsäure-Lösung (20 ml 5 % HCl) wurde einmal für eine bis sechs und ein weiteres Mal für 24 Stunden in das 50 °C warme Wasserbad gestellt. Ziel war es, die Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei unterschiedlicher Behandlungsdauer der Entkarbonatisierung zu ermitteln. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden zwei Messreihen untersucht. Die Ergebnisse werden in Abbildung 15 dargestellt.

Die Unterschiede einer ein- und zweistündigen Behandlungsdauer liegen im Bereich von ca. 2 bis 2,5 ‰ und fallen damit vergleichsweise gering aus. Bei einer Dauer von drei Stunden ist eine deutliche Veränderung zu erkennen, die bei der ersten Messung über 10 ‰ beträgt. Mit einer Veränderung von ca. 8 ‰ bestätigt die zweite Messreihe diese signifikante Abnahme. Nach vier Stunden verändern sich die Werte der zweiten Messung nochmals um ca. 4 ‰. Die Abnahme bei der ersten Messreihe beträgt weniger als 1 ‰. Während die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ersten und zweiten Messreihe nach einer Entkarbonatisierungsdauer von drei Stunden noch eine Differenz von ca. 2,5 ‰ aufweisen, ist nach vierstündiger Behandlungsdauer eine deutliche Annäherung zu erkennen, welche mit zunehmender Behandlungszeit bestehen bleibt. Nach fünf Stunden ist eine Abnahme der Werte um ca. 3 bis 3,5 ‰ und nach sechs Stunden nochmals um ca. 1,5 ‰ zu erkennen. Der Unterschied der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei einer Entkarbonatisierung von sechs und 24 Stunden beträgt weniger als 1 ‰.

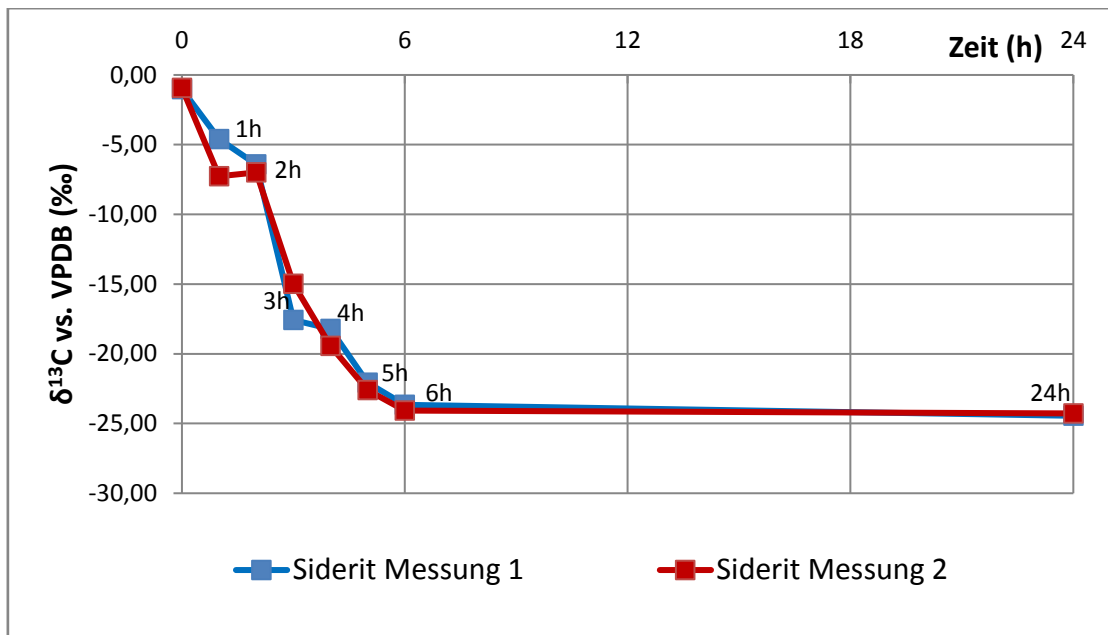


Abb. 15: Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Siderit bei unterschiedlicher Entkarbonatisierungsdauer (eigene Darstellung).

Bevor sich aufgrund der Siderit-Messungen für eine vierstündige Entkarbonatisierungsdauer entschieden wurde, wurde eine Probenreihe ($n = 85$) aus dem Profil Semlac mit einer Entkarbonatisierungsdauer von zwei Stunden behandelt. Abbildung 16 zeigt, dass die Anteile an organischem Kohlenstoff (engl. 'total organic carbon' TOC) bei einer Verlängerung der Entkarbonatisierungsdauer von zwei auf vier Stunden keine signifikante Abnahme aufweisen und damit eine Auflösung von organischen Kohlenstoffverbindungen aufgrund einer zu langen Behandlungsdauer ausgeschlossen werden kann. Auffällig ist jedoch, dass bis in eine Tiefe von ca. 300 cm die TOC-Werte bei einer vierstündigen Behandlungsdauer höher sind als bei zwei Stunden. Der größte Unterschied ist in einer Tiefe von ca. 220 cm zu beobachten, in der die TOC-Gehalte - je nach Behandlungsdauer - um ca. 0,15 % schwanken.

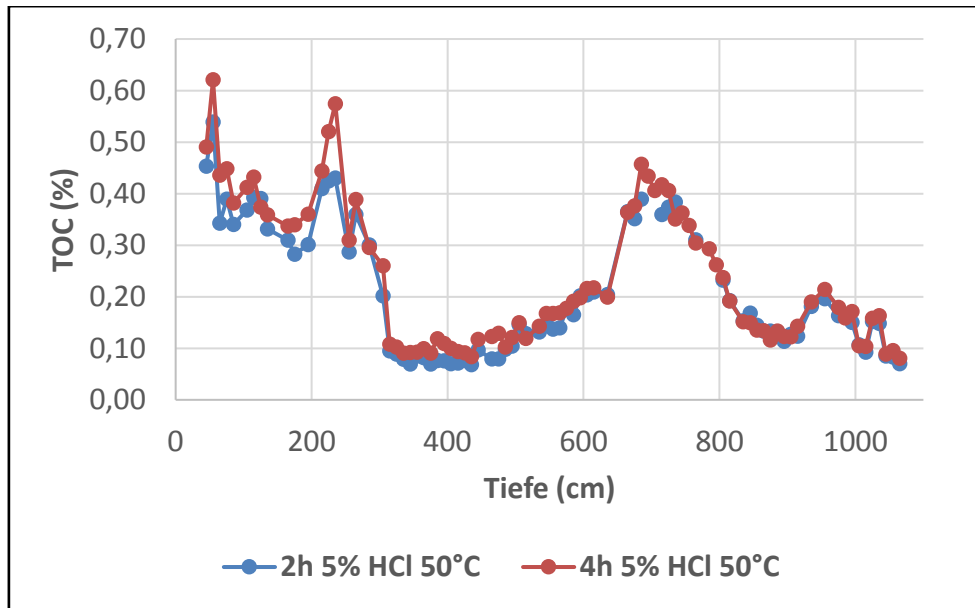


Abb. 16: Veränderung der TOC-Werte im Profil Semlac bei einer Entkarbonisierungsdauer von zwei und vier Stunden (eigene Daten und Darstellung).

Abbildung 17 zeigt deutliche Unterschiede in den gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten bei einer Behandlungsdauer von zwei und vier Stunden. Zum einen konnte mit einer Dauer von vier Stunden die Messlücken im Tiefenabschnitt von ca. 700 bis 900 cm geschlossen werden, zum anderen fallen einige Ausreißer weg. Generell ist festzustellen, dass die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte bei einer Behandlungsdauer von vier Stunden negativer ausfallen.

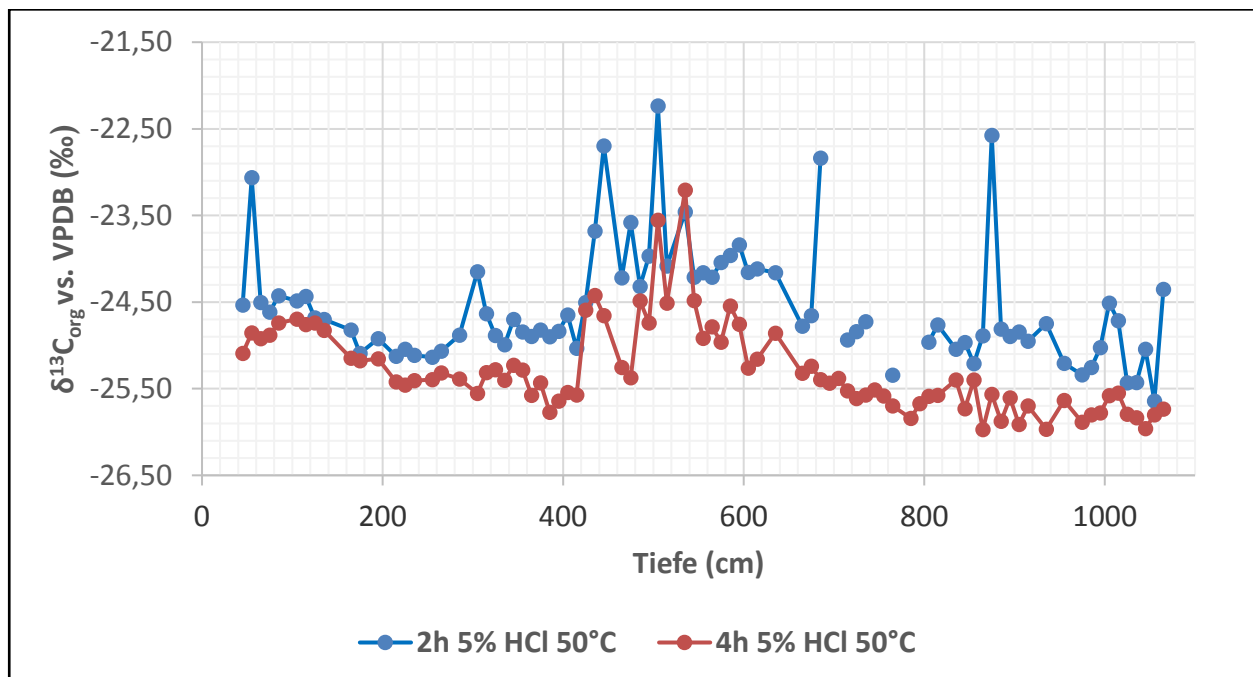


Abb. 17: Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Profil Semlac bei einer Entkarbonisierungsdauer von zwei und vier Stunden (eigene Daten und Darstellung).

Auffällig sind die Ausreißer im Tiefenbereich zwischen 400 und 600 cm. Zwar bewirkt eine Entkarbonatisierungsdauer von vier Stunden eine Absenkung der Werte und eine Glättung der Datenkurve, allerdings zeigt ein Test bezüglich der Reproduzierbarkeit der gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte der Ausreißer, dass sich diese je nach Messung deutlich voneinander unterscheiden können. Für bestimmte Proben im Tiefenbereich der Ausreißer wurden zusätzlich zur ersten Messung weitere vier Teilproben untersucht. Alle Teilproben wurden für vier Stunden mit 5 %-iger Salzsäure in einem 50 °C warmen Wasserbad entkarbonatisiert. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Messungen der einzelnen Teilproben (vgl. Anhang Reproduzierbarkeitstest).

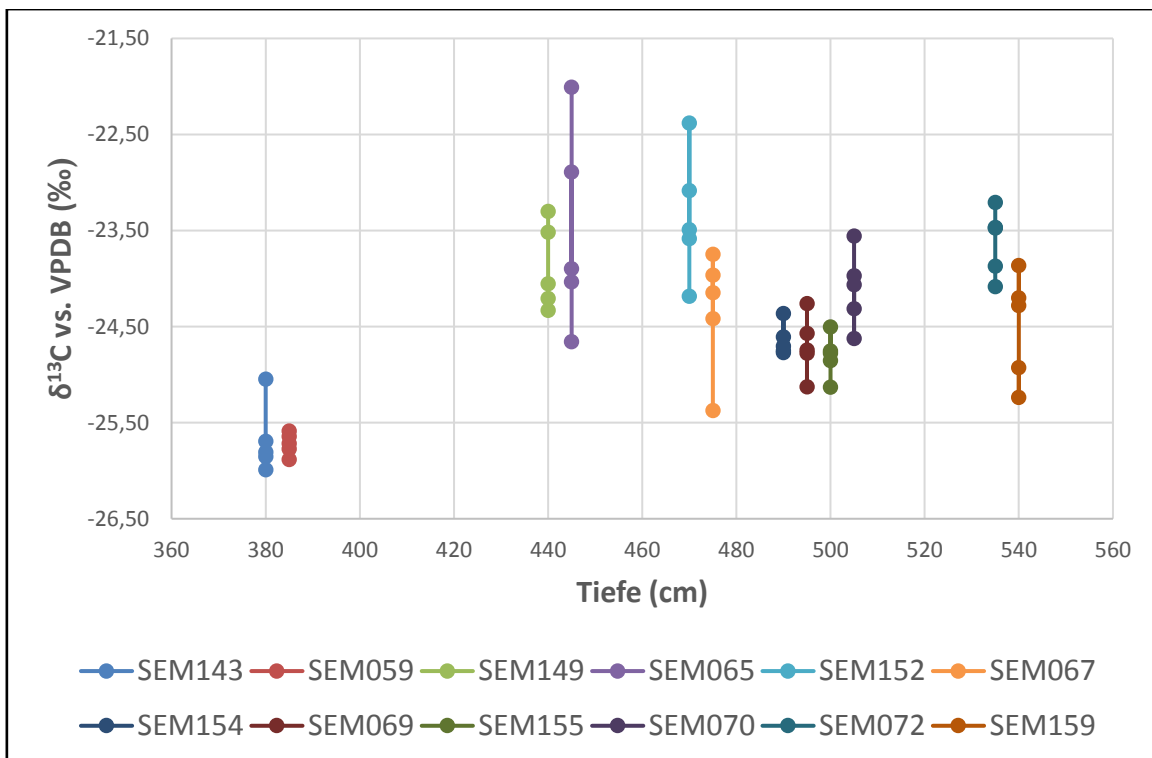


Abb. 18: Test bezüglich der Reproduzierbarkeit der gemessenen Ausreißer (eigene Daten und Darstellung).

Die gemessenen Werte der Teilproben von Probe SEM065 in einer Tiefe von 445 cm liegen mit bis zu 2,65 ‰ am weitesten auseinander. Weit auseinander liegen die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte auch bei den Teilproben SEM152 (470 cm, 1,8 ‰) und SEM067 (475 cm, 1,63 ‰). Auffällig ist, dass sich die Proben mit den größten Messunterschieden vor allem im Tiefenbereich zwischen 440 und 480 cm befinden.

13 Ergebnisse Semailac

13.1 CaCO₃

Abbildung 19 zeigt die Gehalte an Calciumkarbonat und C_{org} im Profil Semailac. Die CaCO₃-Werte wurden aus dem HCl-unlöslichen Anteil des Probenmaterials nach der Entkarbonatisierung ermittelt. Dabei wurde der Entkarbonatisierungsverlust berechnet. Mit 52,02 % ist der höchste Anteil an Calciumkarbonat in einer Tiefe von 310 cm bei der Probe SEM138 festzustellen (vgl. Anhang Semailac). Das Minimum an Calciumkarbonat wurde bei der Probe SEM092 in einer Tiefe von 765 cm erfasst und liegt bei 11,71 %. Das Profilmittel an CaCO₃ beträgt 26,23 %. Die höchsten Werte an Calciumkarbonat sind in der oberen Profilhälfte in den Einheiten S1 und L2 zu beobachten. Bis in eine Tiefe von ca. 100 cm liegen die Werte zwischen 30 und 40 %. Innerhalb der folgenden 50 cm fallen die Werte auf teilweise unter 20 % ab (150 cm, SEM009), nehmen dann wieder deutlich zu und liegen im Tiefenabschnitt von 200 bis 300 cm (S1) zwischen 30 und ca. 45 %. Im Löss L2 ist mit zunehmender Tiefe ein abnehmender Trend der Werte zu beobachten, der von einer erneuten Zunahme auf 46,00 % (SEM150) in einer Tiefe von 450 cm unterbrochen wird. Bis in eine Tiefe von ca. 600 cm nehmen die Werte weiter ab und liegen ab 700 cm in den Einheiten S2, L3, S3 und L4 vorwiegend unter 20 %.

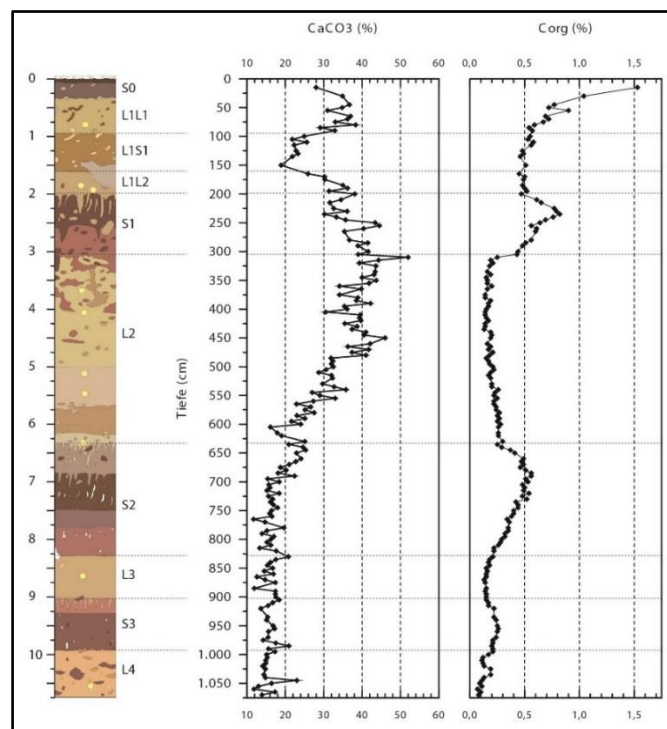


Abb. 19: CaCO₃- und C_{org}-Gehalt im Profil Semailac (eigene Daten/ Darstellung, Lithostratigraphie nach Schulte et al. 2014:109).

13.2 TOC und TN

Über das entkarbonatisierte Material und den organischen Kohlenstoff C_{org} wird der TOC-Gehalt ermittelt:

$$TOC (\%) = C_{org}(\%) * \frac{HCl - unlöslich (\%)}{100} \quad (27)$$

Die Ergebnisse zeigen erhöhte TOC-Gehalte im rezenten Oberboden und den Paläoböden (vgl. Abb. 20). Die Lössschichten weisen geringere Gehalte auf und lassen sich klar von den Paläoböden unterscheiden. Der höchste TOC-Gehalt von 1,10 % wurde im Ah-Horizont bei der Probe SEM001 in einer Tiefe von 15 cm festgestellt. Die Probe SEM206 in einer Tiefe von 1060 cm (L4) weist mit 0,07 % den geringsten Anteil auf. Der Mittelwert des Profils beträgt 0,24 %. Innerhalb der oberen 50 cm des Profils fällt der TOC-Gehalt mit zunehmender Tiefe vom Maximum auf etwa 0,50 % ab. Weiterhin sinkt der Anteil bis in eine Tiefe von ca. 200 cm auf ca. 0,25 % ab. Im Paläoboden S1 nimmt der TOC-Gehalt wieder deutlich zu und erreicht in einer Tiefe von 235 cm mit 0,57 % (SEM047) ein lokales Maximum. In den anschließenden 20 cm fällt der Wert auf etwa 0,30 % ab, wobei er in einer Tiefe von 265 cm nochmals auf 0,39 % (SEM049) ansteigt. Im Übergangsbereich von Paläoboden S1 zur Lössschicht L2 ist eine deutliche Abnahme zu erkennen. Hier fällt der TOC von ca. 0,25 auf ca. 0,12 % (310 cm, SEM138). Ähnliche Werte sind bis in eine Tiefe von ca. 530 cm zu beobachten. Hier folgt eine erneute kontinuierliche Zunahme der TOC-Anteile auf ca. 0,22 % in einer Tiefe von etwa 640 cm, wo die Lössschicht L2 in den Paläoboden S2 übergeht. Es folgt ein deutlicher Anstieg auf bis zu 0,46 % (685 cm, SEM084). Ein TOC-Gehalt von über 0,40 % ist bis in eine Tiefe von 730 cm zu erkennen. Im Löss L3 sinken die Werte bis zu einer Profiltiefe von 900 cm auf etwa 0,12 % und nehmen im anschließenden Paläoboden S3 im Abschnitt von 900 bis 1000 cm mit Werten von ca. 0,21 % nochmals zu. In den unteren 70 cm des Profils, bei denen es sich um die Lössschicht L4 handelt, kommt es zu Schwankungen zwischen 0,16 % (1025 cm, SEM113) und dem Minimum von 0,07 %. Die TOC-Gehalte sind eng mit der Schichtstratigraphie verbunden. In den Paläoböden sind höhere TOC-Gehalte zu beobachten, als in den Lössschichten, was auf eine erhöhte Wasserverfügbarkeit sowie Bioproduktion und geringere Staubakkumulation während der interglazialen und interstadialen Phasen schließen lässt (Schatz et al. 2011:56).

Abbildung 20 zeigt die Stickstoffgehalte (engl. ‚total nitrogen‘ TN). Mit 0,14 % wurde das Maximum bei der Probe SEM001 in einer Tiefe von 15 cm festgestellt. Das Minimum von 0,02 % wurde im Löss L2 in einer Tiefe von 435 cm bei Probe SEM064 gemessen. Das Profilmittel liegt bei 0,04 %. Im oberen Drittel des Profils, also den Einheiten S0, L1S1, L1S2 und S1 sind die Werte tendenziell höher als im unteren Profil. Im Bereich des Paläobodens S1 wird ein lokales Maximum von 0,08 % (215 cm, SEM045) erreicht. Anschließend fallen die Werte im unteren Bereich des Paläobodens S1 auf ca. 0,04 % ab. Im Löss L2 nehmen die Anteile an TN weiter ab und im Tiefenabschnitt von ca. 330 bis 500 cm bleiben die Werte sehr konstant auf einem Niveau von etwa 0,02 %. In den anschließenden 50 cm kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Werte und in einer Tiefe von 540 cm (SEM159) besteht ein lokales Maximum von 0,07 %, dem wieder eine deutliche Abnahme auf 0,03 % (565 cm, SEM075) folgt. Im unteren Bereich des Lösses L2 ist eine von Schwankungen unterbrochene, aber generelle Zunahme der TN-Anteile zu beobachten, die sich im oberen Bereich des Paläobodens S2 fortsetzt. Auch hier wurden im Tiefenabschnitt von 670 bis 690 cm Werte von 0,07 % gemessen. Anschließend folgt eine stufenartige, aber kontinuierliche Abnahme des TN-Anteils bis zur Profillbasis. Auffällig ist, dass die Werte in mehreren Tiefenabschnitten sehr konstant bleiben und sich im Löss L3 und im Paläoboden S3 so gut wie kaum verändern. Im Übergangsbereich von S3 und L4 ist eine scharfe, stufenartige Abnahme der Werte von ca. 0,03 auf 0,02 % zu erkennen. Innerhalb des Lösses L4 ist für zwei Proben (1025 cm, SEM113 und 1035 cm, SEM114) nochmals eine Zunahme von 0,02 auf 0,03 % zu beobachten.

Die Wertekurven des TOC- und TN-Gehalts verlaufen sehr ähnlich. Erwartungsgemäß befinden sich die signifikant höchsten TOC- und TN-Gehalte im rezenten Oberboden, wo dem Boden über die Streuauflage bzw. durch tote Biomasse Kohlenstoff und Stickstoff zugeführt wird. Hohe Gehalte sind vor allem in den oberen 300 cm des Profils zu erkennen, mit einem Peak beider Kurven im Paläoboden S1. Auffällig ist, dass der TN-Gehalt im unteren Bereich des Lösses L2 erst deutlich zunimmt, dann wieder abnimmt, aber insgesamt einen ansteigenden Trend mit zunehmender Tiefe aufweist. Auch der TOC-Gehalt steigt hier mit zunehmender Tiefe kontinuierlich an. Die TOC- und TN-Gehalte im Profil Semlac weisen eine hohe Korrelation auf ($r = 0,87$), was einen gemeinsamen biologischen Ursprung nahelegt, d.h. dass TOC und TN aus den gleichen Biomasseeinträgen der Paläoökosysteme stammen (Obrecht et al. 2014:13).

Das C/N-Verhältnis setzt sich aus dem TOC- und TN-Gehalt zusammen und ist eine Maßzahl für die Zersetzung organischer Stoffe und ist für das Profil Semlac ebenfalls in Abbildung 20 dargestellt. Je enger das Verhältnis ist, desto mehr Stickstoff steht den Mikroorganismen zur Verfügung und desto schneller geht die Zersetzung organischer Substanzen vonstatten (Hintermaier-Erhard/Zech 1997:68). Zu einem gewissen Grad wird das C/N-Verhältnis von der elementaren Zusammensetzung der Streuauflage beeinflusst. Außerdem verringert die mikrobielle Zersetzung von SOM das C/N-Verhältnis, da die mikrobielle Respiration von CO₂ zu Kohlenstoffverlusten führt (Zech et al. 2007:311). Das C/N-Verhältnis unterliegt im gesamten Profil starken Schwankungen. Das Maximum von 8,68 liegt im Paläoboden S2 in einer Tiefe von 740 cm und wurde bei der Probe SEM178 ermittelt. Das Minimum von 2,27 im Löss L2 liegt in einer Tiefe von 535 cm und wurde bei der Probe SEM072 festgestellt. Für das gesamte Profil liegt der Mittelwert des C/N-Verhältnisses bei 5,80. Trotz der deutlichen, oft sprunghaften Schwankungen sind für die Paläoböden tendenziell höhere Werte zu beobachten, als für die Lössschichten. Im Übergangsbereich vom Paläoboden S1 zur Lössschicht L2 ist eine abrupte Abnahme von 6,68 (305 cm, SEM051) auf 3,91 (310 cm, SEM138) zu erkennen. Im Löss L2 treten deutliche Schwankungen des C/N-Verhältnisses auf. Vor allem ab einer Tiefe von 500 cm bis zur Schichtgrenze zum Paläoboden S2 schwankt das Verhältnis deutlich. Hier sind deutliche Zunahmen des TN-Gehalts zu beobachten.

Während das C/N-Verhältnis in einer Tiefe von 500 cm noch bei 6,29 (SEM155) liegt, fällt es in den folgenden 45 cm auf 2,29 (SEM073) ab und steigt in einer Tiefe von 565 cm wieder auf 5,03 (SEM075) an. Es folgen weitere sprunghafte Ab- und Zunahmen, die in ihrer Größenordnung etwas geringer ausfallen. Im Paläoboden S2 kommt es in der oberen Hälfte zu einer deutlichen Zunahme. In der unteren Hälfte nehmen die Werte ab und bleiben im Löss L3 auf einem vergleichsweise konstanten Niveau von ca. 4,0 bis 4,5. Im oberen Bereich des Paläobodens S3 kommt es dann zu einer deutlichen Zunahme und das C/N-Verhältnis bleibt über 6,0. Im Löss L4 nimmt das Verhältnis zunächst ab, steigt in einer Tiefe von 1035 cm jedoch noch einmal auf 5,95 (SEM114) an.

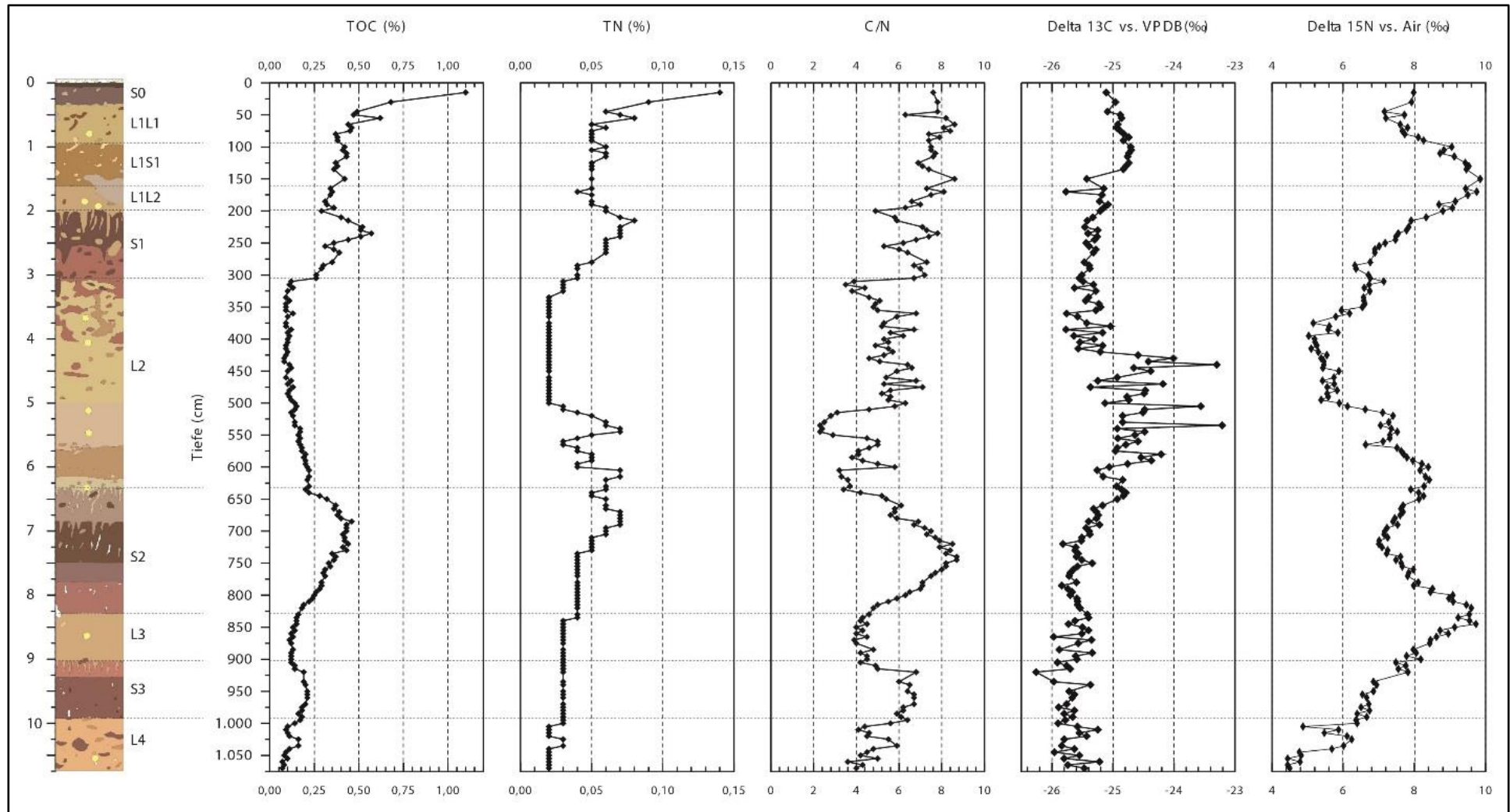


Abb. 20: TOC- und TN-Gehalt, C/N-Verhältnis und $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Profil Semailac (eigene Daten/Darstellung, Lithostratigraphie nach Schulte et al. 2014:109).

13.3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$

Die ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte, ebenfalls dargestellt in Abbildung 20, liegen zwischen einem Maximum von -23,21 ‰ in der Probe SEM072 in einer Tiefe von 535 cm und einem Minimum von -26,26 ‰ in der Probe SEM028 in einer Tiefe von 920 cm. Der Profilmittelwert der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte beträgt -25,24 ‰. Die Variationsbreite vom Profilmittelwert beträgt damit maximal 2,03 ‰. Es besteht keine ausgeprägte Korrelation zwischen den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten und anderen erfassten Parametern (TOC $r = 1,4 \cdot 10^{-3}$ / TN $r = 0,15$ / C/N $r = 0,19$ / $\delta^{15}\text{N}$ $r = 0,03$).

In den oberen 140 cm des Profils sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. In diesem Bereich liegen die Werte zwischen -25,11 ‰ (15 cm, SEM001) und -24,83 ‰ (135 cm, SEM040). Es folgt eine sprunghafte Abnahme auf -25,43 ‰ (SEM009) in einer Profiltiefe von 150 cm und auf -25,77 ‰ (SEM124) in einer Tiefe von 170 cm. Im Paläoboden S1 verläuft die Wertekurve ohne nennenswerte Schwankungen. Mit zunehmender Tiefe und leicht abnehmendem Trend liegen alle Werte zwischen -25,50 und -25,00 ‰. Im oberen Bereich des anschließenden Lösses L2 liegen die Werte etwas weiter auseinander, aber immer noch in einem Wertebereich zwischen -25 und -26 ‰. Im Tiefenabschnitt von ca. 400 bis 620 cm sind starke Schwankungen der Werte zu erkennen. Hier liegen die signifikanten Profilmaxima von -23,30 ‰ (440 cm, SEM149), -23,56 ‰ (505 cm, SEM070) und -23,21 ‰ (535 cm, SEM072). Im Paläoboden S2 nehmen die Werte wieder ab, weisen deutlich geringere Schwankungen auf und liegen wieder im Bereich von -25 und -26 ‰. In dieser Einheit ist ein leicht abnehmender Trend zu beobachten. In den Einheiten L3, S3 und L4 zeigen die Werte wieder größere Schwankungen, bleiben - bis auf das Profilmittelwert von -26,26 ‰ im Paläoboden S3 - weiterhin im Bereich zwischen -25 und -26 ‰. Im Löss L2, in einem Tiefenabschnitt von ca. 400 bis 600 cm sind die höchsten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte zu beobachten. Hier befindet sich auch das Maximum von -23,21 ‰. Die Reproduzierbarkeitsproblematik der Werte in diesem Tiefenbereich wird in Kapitel 12 veranschaulicht. Beispielsweise variieren bei der Probe SEM065 (445 cm) die ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte um signifikante 2,65 ‰ (vgl. Anhang Reproduzierbarkeitstest).

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Tiefenbereich zwischen ca. 400 und 600 cm Tiefe weisen große Schwankungen auf, die im übrigen Profil nicht zu beobachten sind. Eine mögliche Erklärung bietet die Überlegung, dass es sich bei dem organischen Kohlenstoff in diesem Tiefenbereich vorwiegend um allochthonen Kohlenstoff handelt, der über die Staubablagerungen eingetragen wurde. Die TOC-Gehalte in dieser Tiefe liegen unter 0,20 % (vgl. Anhang Smlac). Liu et al. (2007:1574) stellen für derart geringe TOC-Gehalte die Vermutung auf, dass die lokale Vegetation nur einen geringen Anteil am organischen Kohlenstoff ausmacht und das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal signifikant durch allochthonen organischen Kohlenstoff beeinflusst wird (Liu et al. 2007:1575). Liu et al. (2007) untersuchten TOC-Gehalte und das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal in äolischen Ablagerungen im westchinesischen Lössplateau und in Sedimenten vermeintlicher Staubquellregionen. Der im Staub transportierte Anteil an organischer Substanz ist zwar sehr gering, kann aber, vor allem bei sehr geringen TOC-Gehalten im Boden oder Sediment der Ablagerungsregion, einen signifikanten Einfluss auf das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal haben (Liu et al. 2007:1574, 1578). Geringfügige Unterschiede in der isotopischen Zusammensetzung der Vegetation im Erosions- und Ablagerungsgebiet können zu unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen führen. Laut Stevenson et al. (2005:46) können bereits geringfügige Veränderungen der isotopischen Zusammensetzung der Vegetation Auswirkungen auf das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des organischen Kohlenstoffs im Boden haben. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Boden sind außerdem stark von den Bestandteilen und dem Zersetzungsgrad der toten pflanzlichen Biomasse abhängig. Werden bestimmte Bestandteile schneller zersetzt als andere, oder kommt es aufgrund erhöhter Staubakkumulation (z.B. in Kaltzeiten) zu einer raschen Verschüttung organischer Substanz ohne ausgeprägte Zersetzungsprozesse, kann dies das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal signifikant beeinflussen. Nadelhoffer/Fry (1988:1637) untersuchten verschiedene Streubestandteile. Bezüglich des Kohlenstoffs in den verschiedenen Bestandteilen ermittelten sie isotopische Unterschiede von bis zu 5,1 ‰. Allochthoner organischer Kohlenstoff, dessen Ursprungsvegetation eine andere isotopische Zusammensetzung hatte und/oder andere Zersetzungsraten erfahren hat und mit den Staubablagerungen akkumuliert wurde, könnte einen signifikanten Einfluss auf die ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Löss L2 haben und Erklärung für die im Vergleich zum übrigen Profil großen Schwankungen im Löss L2 sein.

Entfernt man die vier auffälligsten Ausreißer in diesem Tiefenbereich (-23,21 ‰, SEM072, 535 cm / -23,30 ‰, SEM149, 435 cm / -23,56 ‰, SEM070, 505 cm / -24,01 ‰, SEM148, 430 cm) aus der Betrachtung, würde das Profilmaximum bei -24,18 ‰ (SEM152, 470 cm) liegen und die Schwankung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Profil würde nur 2,08 ‰ betragen. Doch selbst unter Einbezug der vier im Vergleich zum übrigen Profil auffällig abweichenden Werte in diesem Tiefenbereich und der Feststellung, dass in diesem Tiefenabschnitt innerhalb einer Probe Messunterschiede bis zu 2,65 ‰ bei den ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten auftreten, liegen die Werte in einer Wertespanne von nur 3,05 ‰. Abbildung 21 zeigt die Verteilung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte innerhalb der Horizonte. Eine trendhafte Verteilung der Werte ist höchstens in den Schichten L2 (loess 305-560) und S2 (Axl 640-835) auszumachen. Für die übrigen Schichten des Profils deuten sich Trends nur ansatzweise an. In den Lössschichten sind eher höhere Werte festzustellen, während in den Paläoböden eher geringere Werte zu erkennen sind. Die Werteverteilung innerhalb der Horizonte ist jedoch derart gestreut, dass eine Andeutung und Interpretation von Trends nur sehr eingeschränkt möglich ist.

Der angedeutete Trend geringerer $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte in den Paläoböden kann eine erhöhte ^{13}C -Diskriminierung aufgrund erhöhter Feuchtigkeit und einer höheren atmosphärischen CO_2 -Konzentration während der Interglaziale widerspiegeln. In den Lössschichten kann der Trend zunehmender $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte die trockeneren und $\text{CO}_{2\text{atm}}$ -reduzierten Umweltbedingungen der glazialen Perioden widerspiegeln und zum Ausdruck bringen, dass die Vegetation aufgrund eines begrenzten Angebots an Feuchtigkeit und Kohlenstoff für die Photosynthese weniger ausgeprägt gegen das ^{13}C -Isotop diskriminierte (O'Leary 1981:556, Winter et al. 1982:91). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Profil Semailac liegen zwischen -26,26 und -23,21 ‰ und deuten auf eine Dominanz an C3-Vegetation während der gesamten Zeit der Profilbildung hin, da ein Wechsel von C3- zu C4-Vegetation mit einer deutlichen ^{13}C -Anreicherung einhergehen und sich in einer signifikanten Zunahme von 10 bis 15 ‰ der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte widerspiegeln würde (Farquhar et al. 1989:519). Das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal des gesamten Profils weist höhere Werte als die typischen Werte pflanzlichen Materials aus C3-Vegetation auf (-26 bis -28 ‰) (O'Leary 1988:329). Die höheren Werte stimmen mit der Annahme überein, dass das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal der SOM beim mikrobiellen Abbau eine leichte Zunahme von 1 bis 3 ‰ erfährt (Wang et al. 2008:1331, Rao et al. 2013:56).

Löss-Paläobodensequenzen im Pannonischen Becken sind gekennzeichnet durch $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte, die auf eine klare Dominanz an C3-Vegetation hindeuten (Schatz et al. 2011:56, Obrecht et al. 2014:13). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Profil Semlac liegen zwischen -26,26 und -23,21 ‰. Schatz et al. (2014:56) weisen darauf hin, dass die trockeneren Bedingungen und die geringere atmosphärische CO_2 -Konzentration während glazialer Perioden eine Verbreitung von C4-Gräsern im Karpatischen Becken begünstigt haben könnte, dies allerdings bei einem $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wertebereich zwischen -24 und -25 ‰ auszuschließen sei. Obrecht et al. (2014:15) weisen allerdings darauf hin, dass es nicht möglich ist einen eventuellen Einfluss von C4-Vegetation auf das Isotopensignal von Einflüssen durch Abbauprozessen zu unterscheiden und somit das Nicht-Vorkommen von C4-Vegetation nicht bewiesen werden kann. Dass auch bei geringen Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte, die deutlich auf C3-Vegetation hindeuten, das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal durch C4-Vegetation beeinflusst werden kann zeigen Liu/Xing (2012:71). In einem Flusseinzugsgebiet ermittelten sie $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte zwischen -25,2 und -23,6 ‰, die auf eine klare Dominanz an C3-Vegetation schließen lassen (O`Leary 1988:329, Glaser 2005:634). Die negativeren $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte ermittelten sie für ein Waldgebiet (C3-Vegetation) im Oberlauf. Die höheren $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Bereich des Mittel- und Unterlaufes waren allerdings das Resultat eines relativ verbreiteten Vorkommens von C4-Gräsern (Liu/Xing 2012:71). Liu et al. (2007:1572) führten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte von -21 ‰ auf eine 40 %-ige Beteiligung von C4-Pflanzen am TOC-Gehalt zurück.

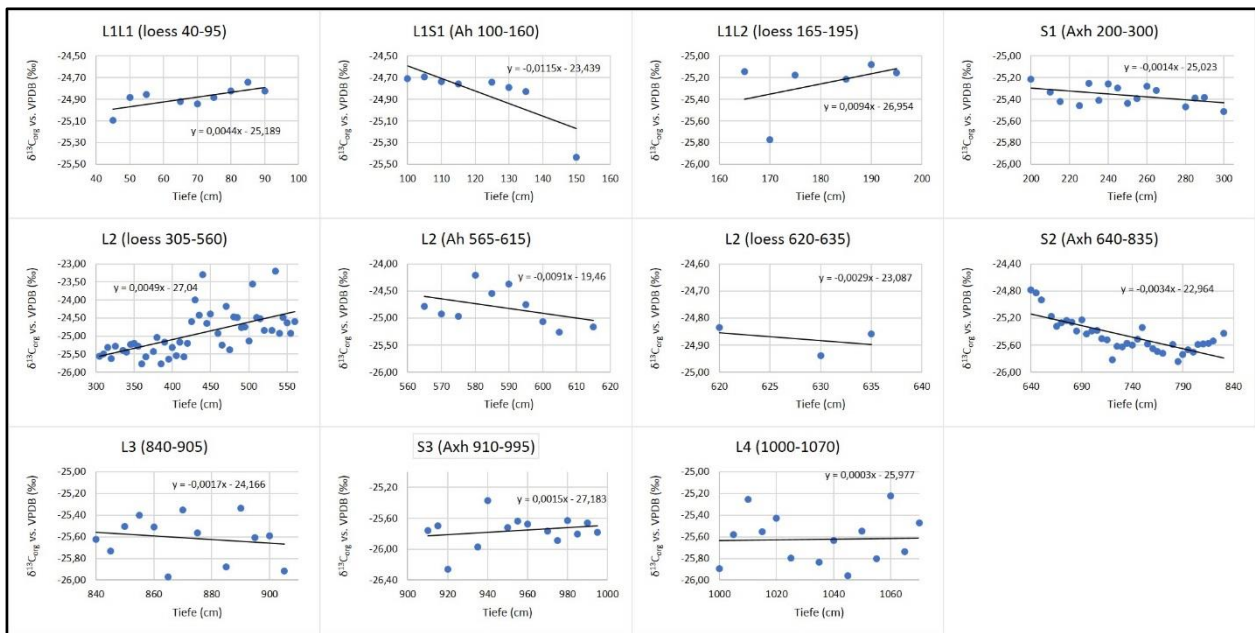


Abb. 21: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Semail (eigene Daten/Darstellung).

13.4 $\delta^{15}\text{N}$

Das Maximum von 9,85 ‰ der $\delta^{15}\text{N}$ -Messungen wurde bei Probe SEM009 in einer Tiefe von 150 cm gemessen. Das Minimum von 4,44 ‰ wurde bei Probe SEM116 in einer Tiefe von 1055 cm festgestellt. Der Profilmittelwert der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte liegt bei 7,24 ‰. Eine schwache Korrelation ist zwischen den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten und dem TOC-Gehalt ($r = 0,44$) festzustellen. Die Korrelation von TN-Gehalten und $\delta^{15}\text{N}$ -Werten ist etwas ausgeprägter ($r = 0,53$). Zum C/N-Verhältnis ($r = 0,15$) und den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten ($r = 0,03$) konnten, bezogen auf das gesamte Profil, keine statistisch signifikanten Abhängigkeiten festgestellt werden. Allerdings ist in einigen Profilmereichen ein deutlicher Zusammenhang des C/N-Verhältnisses und der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zu erkennen. Signifikante negative Korrelationen liegen im Löss L2 ($r = -0,67$) und im Paläoboden S2 ($r = -0,70$) vor. Vor allem im Paläoboden S2 lässt die hohe Korrelation auf einen erhöhten Zusammenhang zwischen organischen Zersetzungsprozessen und dem $\delta^{15}\text{N}$ -Signal schließen (Mariotti et al. 1980:295).

In den oberen 150 cm des Profils nehmen die Werte mit zunehmender Tiefe bis zum Erreichen des Maximums stetig zu. Im Bereich L1S1 und im anschließenden Paläoboden S1 ist dann eine deutliche Abnahme zu erkennen, die sich im Löss L2 fortsetzt.

Bis in eine Tiefe von ca. 500 cm bleiben die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte unterhalb von 6,00 ‰ und nehmen schließlich in der unteren Hälfte des Lösses L2 wieder deutlich zu. Im Übergangsbereich vom Löss L2 zum Paläoboden S2 wird ein lokales Maximum von 8,42 ‰ (620 cm, SEM166) erreicht. In der oberen Hälfte des Paläobodens nehmen die Werte mit der Tiefe wieder ab und fallen vom lokalen Maximum auf 7,00 ‰ (720 cm, SEM024), nehmen in der unteren Hälfte von S2 wieder zu und erreichen im Übergangsbereich zum Löss L3 wieder lokale Maxima von 9,60 ‰ (820 cm, SEM186) und 9,73 ‰ (845 cm, SEM098). Anschließend nehmen die Werte bis zur Profilbasis kontinuierlich ab. Im Löss L4 ist nochmals eine sprunghafte Abnahme gefolgt von einer erneuten Zunahme der Werte zu beobachten.

Die Veränderungen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Profil sind ausgeprägter als die Veränderungen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte. Nadelhoffer/Fry (1988:1639) führten dies bei den von ihnen untersuchten Bodenprofilen auf die unterschiedliche Diskriminierung von Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopen beim Abbau organischer Substanz zurück. Bei Zersetzungsprozessen bestehen signifikante Unterschiede bei der Diskriminierung schwerer Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotope. Die Diskriminierung gegen ^{15}N durch Mikroorganismen ist bei der Zersetzung von organischer Substanz drei Mal höher als die Diskriminierung gegen ^{13}C (Nadelhoffer/Fry 1988:1638), was eine Erklärung für die größere Variation der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bietet.

Betrachtet man die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Tiefenbereichen 1070 bis ca. 650 cm und ca. 400 bis ca. 50 cm fällt ein sehr ähnlicher Verlauf der Wertekurve auf. An der Profilbasis im Löss L4 sind geringe Werte zu beobachten, die eine plötzliche Zu- und Abnahme aufweisen, bevor es zu einer erneuten Zunahme im Übergang zum darüberliegenden Paläoboden S3 kommt. Im oberen Drittel des Lösses L2 ist an zwei Stellen eine ähnliche Entwicklung zu erkennen, die allerdings weniger stark ausgeprägt ist. Ab einer Tiefe von 400 cm erfahren die geringen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Löss L2 mit abnehmender Profiltiefe eine Zu- und Abnahme, der eine weitere Zunahme folgt. Der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert steigt von 5,03 ‰ (SEM060, 395 cm) auf 5,85 ‰ (SEM144, 390 cm) an, fällt anschließend wieder auf 5,16 ‰ (SEM058, 375 cm) ab und nimmt dann wieder zu (6,18 ‰, SEM142, 360 cm). Im Übergangsbereich vom Löss L2 zum darüberliegenden Paläoboden S1 ist diese Entwicklung ebenfalls zu beobachten.

Ausgeprägte Zu- oder Abnahmen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte scheinen in übrigen Profil negativ mit dem C/N-Verhältnis zu korrelieren (vgl. S1 und S2). In den Paläoböden deutet die negative Korrelation vor allem auf einen erhöhten Einfluss von Zersetzungsprozessen und Humifizierung auf das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal hin (Mariotti et al. 1980:293). Die beschriebenen Zu- und Abnahmen im Löss L2 und L4 decken sich jedoch mit entsprechenden Zu- und Abnahmen im C/N-Verhältnis. Eine mögliche Erklärung sind Mischungs- und Auswaschungsprozesse ^{15}N -angereicherter Zersetzungsprodukte. Die lokalen Peaks liegen jeweils unterhalb der Paläoböden S1 und S3, wo höhere TOC-Gehalte auf eine erhöhte Biomasseproduktion hindeuten. Bei der Zersetzung organischer Substanz, vor allem während der Nitrit-Oxidation und der Denitrifikation, kommt es zu ausgeprägten Fraktionierungsprozessen, da Mikroorganismen gegen das ^{15}N -Isotop diskriminieren. Der im Zuge dieser Prozesse emittierte Stickstoff ist ^{15}N -abgereichert und die organische Substanz im Boden wird mit ^{15}N angereichert (Nadelhoffer/Fry 1988:1637). Die ^{15}N -angereicherten organischen Partikel werden durch Auswaschung und physikalische Mischungsprozesse sukzessive in tiefere Bodenbereiche verlagert (Nadelhoffer/Fry 1988:1633,1638). Zudem lässt die Visualität der Lithostratigraphie Mischungsprozesse in diesen Tiefenbereichen plausibel erscheinen. Im Paläoboden S2 ist deutlich ein Zusammenhang zwischen $\delta^{15}\text{N}$ -Werten und dem C/N-Verhältnis zu erkennen. Die signifikante negative Korrelation ($r = -0,70$) zeigt, dass das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal in diesem Bereich maßgeblich durch Zersetzungsprozesse organischer Substanz und Humifizierungsprozessen geprägt wurde (Mariotti et al. 1980:299).

Mit abnehmender Profiltiefe ist in den Schichten S3 und L3 eine Zunahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zu erkennen. Im Paläoboden S2 nehmen die Werte wieder ab. Gleiches gilt für die Schichten S1 und L1L2, in denen die Werte deutlich zunehmen und in der Schicht L1S1 wieder abnehmen. Einen gewissen Einfluss auf das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal haben die Ablagerungsformen. Während der Kaltzeiten kommt es zu äolischen Staubablagerungen, die Bestandteile organischer Substanz enthalten können, welche ^{15}N -angereichert sind (Zech et al. 2007:315). Während der feuchteren Interglaziale und Interstadiale wird dem System Stickstoff durch Niederschläge zugeführt. Niederschlagswasser kann signifikante Mengen an gelöstem Stickstoff in Form von NO_2^- , NO_3^- und NH_4^+ enthalten. Stickstoffeinträge durch Niederschlag können zwar stark variieren, sind aber generell deutlich ^{15}N -abgereichert und weisen negativere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf (Heaton 1987:844-845, Austin/Vitousek 1998:527).

Äolische Staubablagerungen nehmen im Vergleich höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte an (Zecht et al. 2007:315). Diametral dazu stehen allerdings die geringen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Löss L2 (ca. 400 bis 500 cm). Verschiedene Studien zeigen bei zunehmenden Niederschlägen eine Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Vegetation und Böden (Shearer et al. 1978 zit. in Amundson et al. 2003:2, Austin/Vitousek 1998:528, Amundson et al. 2003:4), was auf die erhöhten ^{15}N -abereicherten Stickstoffeinträge durch Niederschlagswasser zurückgeführt wird.

Während die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in der unteren Hälfte des Paläobodens S3 noch relativ konstant sind und keinen erkennbaren Trend aufweisen (vgl. Abb. 20 und 23), kommt es im oberen Bereich zu einer deutlichen Zunahme, die sich im Löss L3 fortsetzt. Diese Zunahme kann abnehmende Niederschläge während der Akkumulation des Lösses L3 andeuten. Humidere Bedingungen spiegeln sich in der Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in der unteren Hälfte des Paläobodens S2 wider. In der oberen Hälfte und im darüberliegenden Löss L2 deutet die Zunahme der Werte auf aridere Bedingungen hin. Im Gegensatz zum Paläoboden S3, in dem die untere Hälfte relativ konstante Werte zeigt, nehmen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Paläoboden S1 mit abnehmender Profiltiefe deutlich stärker und über die gesamte Schichtmächtigkeit zu. Niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ -Werten als Folge erhöhter ^{15}N -abgereicherter Stickstoffeinträge durch Niederschläge zu Zeiten von Interglazialen und Interstadialen stehen in Paläoböden ^{15}N -Anreicherungen durch die Zersetzung organischer Substanzen von Mikroorganismen gegenüber. Bei der Zersetzung organischer Substanz durch Mikroorganismen wird diese, vor allem durch Fraktionierungsprozesse während der Nitrit-Oxidation und der Denitrifikation, mit ^{15}N angereichert (Nadelhoffer/Fry 1988:1637) und die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der SOM nehmen zu. Zu den Voraussetzungen für erhöhte Denitrifikationsraten gehören eine leichte Verfügbarkeit organischen Kohlenstoffs als Energieträger für die Mikroorganismen und eine Bodenwassersättigung von mindestens 60 % (Scheffer/Schachtschabel 2008:311).

Es ist eine leichte Korrelation ($r = 0,44$) zwischen den TOC-Gehalten und den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten zu erkennen. Eine Zunahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit abnehmender Paläobodentiefe, in der höhere TOC-Gehalte vorherrschen, kann auf einen zunehmenden Einfluss von Zersetzungsprozessen (v.a. Denitrifikation) auf das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal hindeuten. Trotz höherer Niederschläge während der Interglaziale, als sich die Paläoböden entwickelten und der ^{15}N -abereicherten Stickstoffeinträge durch Niederschlagswasser nehmen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit fortschreitender Pedogenese zu.

Abbildung 22 zeigt die Verteilung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte innerhalb der Horizonte. Die zu erkennenden Trends sind deutlicher ausgeprägt als bei den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten. Ab- und zunehmende Trends sind sowohl in Lössschichten, als auch in Paläoböden zu erkennen. Mit der Horizonttiefe zunehmende $\delta^{15}\text{N}$ -Werte beschränken sich auf die Schichten L1L1 (loess 40-95), L1S1 (Ah 100-160) und L2 (Ah 565-615). Mit der Tiefe abnehmende Trends überwiegen im Profil Semlac und sind in den Schichten L1L2 (loess 165-195), S1 (Axx 200-300), L2 (loess 620-635), L3 (loess 840-905), S3 (Axx 910-995) und L4 (loess 1000-1070) zu erkennen. Auffällig sind die muldenförmigen Wertekurven in den Horizonten (L2 loess 305-560) und S2 (Axx 640-835).

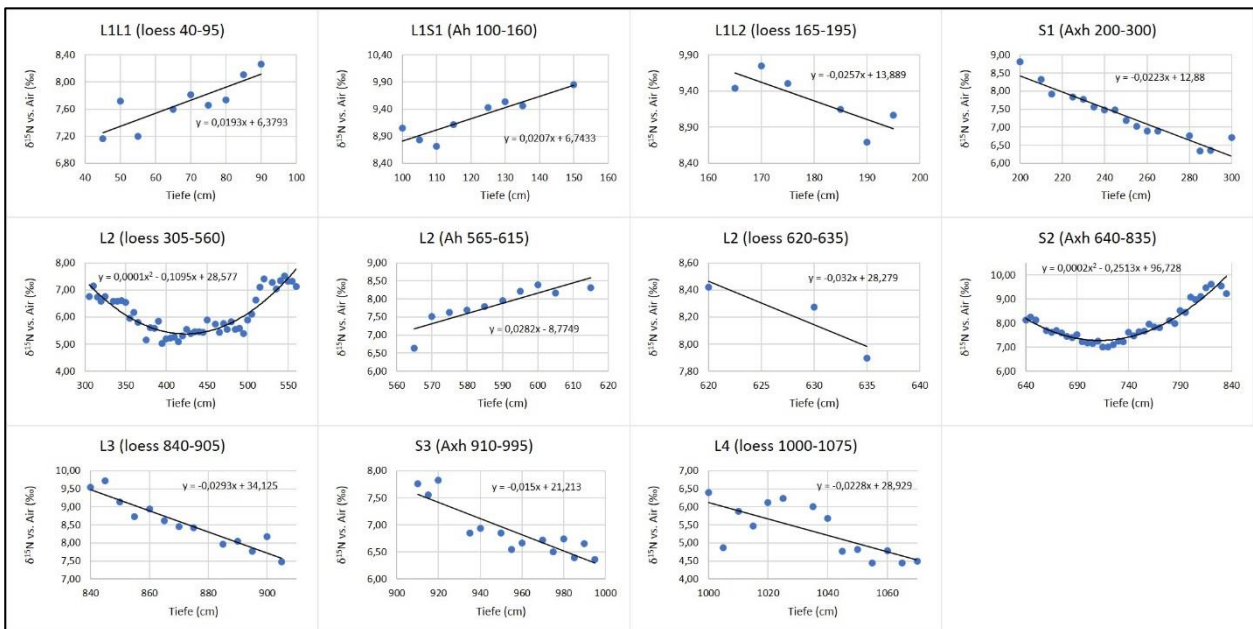


Abb. 22: $\delta^{15}\text{N}$ -Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Semlac (eigene Daten/Darstellung).

14 Ergebnisse Irig

14.1 CaCO₃

Abbildung 23 zeigt den Calciumkarbonat- und C_{org}-Gehalt in der Löss-Paläobodensequenz Irig. Die CaCO₃-Werte wurden aus dem HCl-unlöslichen Anteil des Probenmaterials nach der Entkarbonatisierung ermittelt. Dabei wurde der Entkarbonatisierungsverlust berechnet. Im Profilabschnitt A wurde mit 48,30 % der höchste CaCO₃-Anteil in der Probe IR013 in einer Tiefe von 70 cm im oberen Bereich des Lösses L1L1 festgestellt. Das Minimum von 24,84 % liegt im Paläoboden L1S1S1 und wurde bei der Probe IR039 in einer Tiefe von 205 cm ermittelt. Mit 56,61 % wurde der höchste Anteil an Calciumkarbonat im Profilabschnitt B in einer Tiefe von 525 cm bei der Probe IR193 festgestellt. Bei der tiefenäquivalenten Probe aus Abschnitt A handelt es sich um die Probe IR102, die einen Calciumkarbonat-Anteil von 44,54 % aufweist (vgl. Anhang Irig). Zwar steigt der CaCO₃-Anteil in Profilabschnitt A bis in eine Tiefe von 530 cm auf 47,77 % (IR103) und erreicht damit den zweithöchsten Wert im Profilabschnitt A, dennoch unterscheiden sich die Werte in diesem Teil des Überschneidungsbereichs um fast 10 %. Den geringsten Calciumkarbonat-Anteil von 23,07 % weist die Probe IR123 im Profilabschnitt B im Paläoboden S2 in einer Tiefe von 890 cm auf.

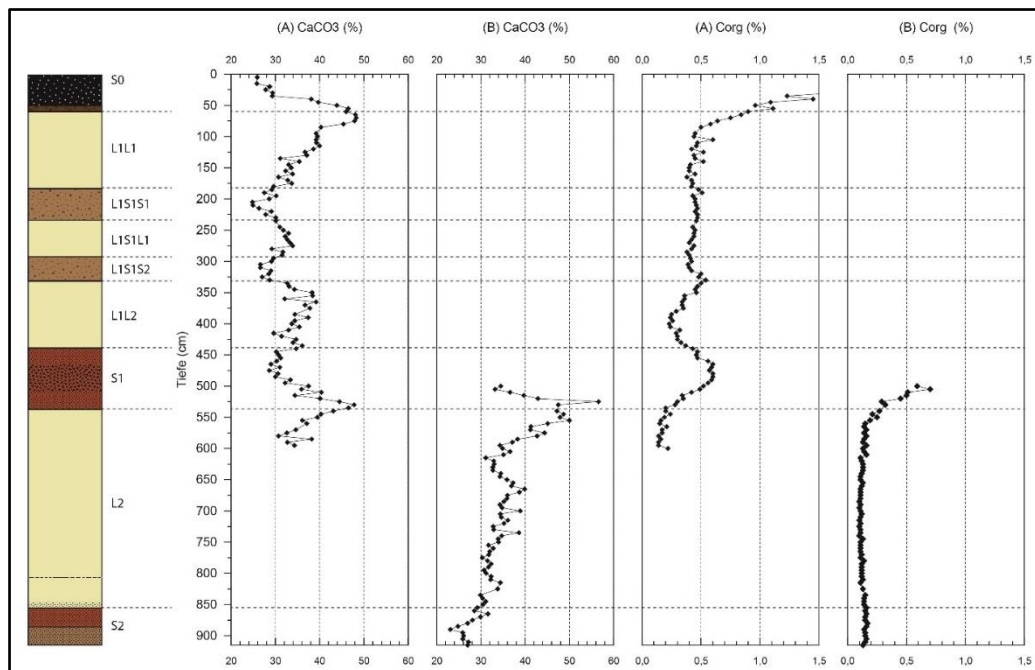


Abb. 23: CaCO₃- und C_{org}-Gehalt in den Profilabschnitten A und B des Profils Irig (eigene Daten/Darstellung, stratigraphische Einheiten nach Markovic et al. 2007:4, Lithostratigraphie erstellt von Obrecht o.J.).

Der mittlere CaCO_3 -Anteil für das gesamte Profil beträgt 34,45 %. In den Lössschichten sind höhere CaCO_3 -Anteile zu beobachten als in den Paläoböden. Im Oberboden S0 liegen die Werte bis in eine Tiefe von 35 cm unter 30 %, nehmen dann deutlich zu und erreichen im oberen Bereich des Lösses L1L1 das Maximum im Profilabschnitt A. Mit zunehmender Tiefe fällt der Calciumkarbonat-Anteil im Löss L1L1 ab und erreicht im anschließenden Paläoboden L1S1S1 das Abschnittsminimum in einer Tiefe von 205 cm. Der Übergang zum Löss L1S1L1 ist mit einer erneuten Zunahme der CaCO_3 -Werte verbunden. Hier steigen die Anteile auf bis zu 33,93 % (275 cm, IR052). Im anschließenden Paläoboden L1S1S2, im Tiefenbereich von ca. 280 bis 330 cm, liegen die Anteile wieder unterhalb von 30 %. Im Löss L1L2 nimmt der Anteil an CaCO_3 wieder zu. Im Übergangsbereich zum Paläoboden S1 kommt es zu einer erneuten Abnahme. In der oberen Hälfte des Paläobodens S1 liegen die Anteile nahe 30 %. Ab einer Tiefe von ca. 500 cm kommt es wieder zu einer deutlichen Zunahme. Ein lokales Maximum von 47,77 % (IR103) wird an der Basis des Paläobodens in einer Tiefe von 530 cm erreicht.

Beim Tiefenabschnitt von 500 bis 600 cm handelt es sich um den Überschneidungsbereich beider Profilabschnitte. Auch wenn sich die für beide Abschnitte ermittelten CaCO_3 -Werte in diesem Bereich teilweise deutlich voneinander unterscheiden, zeigen sie dennoch den gleichen Trend, dass der Übergang zum anschließenden Löss L2 mit einer deutlichen Abnahme der Anteile verbunden ist. Dem Profilmaximum von 56,61 % im Paläoboden S1 folgt eine stufenartige, aber kontinuierliche Abnahme der Werte im Löss L2, wo die Werte im Tiefenbereich von ca. 600 bis 740 cm vornehmlich zwischen 30 und 40 % liegen. Zur Basis des Lösses bleiben die Werte vermehrt unterhalb von 35 %. Im anschließenden Paläoboden S2, ab einer Tiefe von ca. 855 cm, ist eine deutliche Abnahme bis zum Profilminimum von 23,07 % in einer Tiefe von 890 cm zu erkennen. Zur Profilbasis steigen die Werte noch einmal leicht an.

14.2 TOC und TN

Die TOC-Gehalte im Profil Irig sind in Abbildung 24 dargestellt. Der rezente Oberboden weist die höchsten TOC-Gehalte auf. Hier liegen die Werte alle über 0,50 %. Die Paläoböden L1S1S1 und L1S1S2 weisen nur minimal höhere TOC-Anteile als die Löss-Schichten auf. Ein deutlicher Anstieg der Werte mit zunehmender Tiefe ist in der oberen Hälfte des Paläobodens S1, im Tiefenabschnitt von 440 bis 485 cm, zu erkennen. Im Löss L2 sind die geringsten TOC-Gehalte zu beobachten. Hier liegen die Werte vornehmlich unter 0,10 %. Mit 4,25 % wurde der höchste TOC-Gehalt für die Probe IR001 in einer Tiefe von 5 cm im rezenten Oberboden ermittelt. Den geringsten TOC-Gehalt von 0,06 % weist die Probe IR160 in einer Tiefe von 695 cm auf. Der Mittelwert für das gesamte Profil beträgt 0,26 %.

Im rezenten Oberboden S0 sind die höchsten TOC-Werte festzustellen. Innerhalb der oberen 50 cm des Profils fallen die Werte vom Maximum auf 0,54 % (50 cm, IR009) ab. Die Abnahme setzt sich im anschließenden Löss L1L1 fort. Bis in eine Tiefe von 100 cm fallen die TOC-Gehalte auf 0,26 % (100 cm, IR018) und liegen im gesamten Löss L1L1 vorwiegend unter 0,30 %. Im Übergangsbereich zum Paläoboden L1S1S1 ist eine leichte Zunahme der Werte zu erkennen. Im oberen Bereich des Paläobodens ist eine Zunahme auf 0,37 % (190 cm, IR036) festzustellen. Die TOC-Anteile im Paläoboden L1S1S1 liegen alle über 0,30 %. Eine geringe Abnahme ist im anschließenden Löss L1S1L1 zu erkennen. Hier liegen die Werte vermehrt wieder leicht unterhalb von 0,30 %. Im Tiefenbereich von ca. 290 bis 330 cm, dem Paläoboden L1S1S2, kommt es zu einer erneuten Zunahme. Hier nehmen die TOC-Anteile ähnliche Werte wie im Paläoboden L1S1S1 an und erreichen bis zum Übergangsbereich zum Löss L1L2 Werte von 0,38 % (330 cm, IR057). Dieser Anteil fällt in der oberen Hälfte des Lösses auf 0,15 % (400 cm, IR077) ab. In der unteren Hälfte nehmen die TOC-Gehalte wieder zu. Diese Zunahme setzt sich im anschließenden Paläoboden S1 bis in eine Tiefe von 485 cm fort, wo ein Anteil von 0,42 % (IR094) erreicht wird. In der unteren Hälfte des Paläobodens kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Werte bis auf 0,11 % (535 cm, IR104).

Im Überschneidungsbereich (500 bis 600 cm) der beiden Profilabschnitte A und B kommt es zu Unterschieden in den ermittelten TOC-Anteilen. Im Profilabschnitt B ist ein lokales Maximum von 0,46 % in einer Tiefe von 505 cm (IR197) deutlich zu erkennen. Die tiefen-äquivalente Probe aus Profilabschnitt A weist lediglich einen TOC-Gehalt von 0,31 % (IR098) auf. Trotz dieser signifikanten Differenz von 0,15 % zeigen beide Profilabschnitte mit zunehmender Tiefe eine abnehmende Tendenz der TOC-Anteile. Im Übergangsbereich vom Paläoboden S1 zum Löss L2 weisen beide Profilabschnitte wieder ähnliche Werte auf. Im Löss L2 sind kaum Veränderungen bezüglich des TOC-Gehaltes zu erkennen. Bis in eine Tiefe von 825 cm liegen die TOC-Anteile alle zwischen 0,07 und 0,09 %. In den unteren 30 cm des Lösses ist eine leichte Zunahme der Werte zu erkennen, die sich im Paläoboden S2 fortsetzt. Hier liegen die TOC-Anteile zwischen 0,10 und 0,12 %.

In Abbildung 24 werden die ermittelten TN-Gehalte im Profil Irig dargestellt. Im Überschneidungsbereich der beiden Profilabschnitte sind ähnliche Werte und ein übereinstimmender Trend der Werte mit zunehmender Tiefe zu beobachten. Der höchste TN-Anteil von 0,47 % wurde bei der Probe IR001 in einer Tiefe von 5 cm festgestellt. Im unteren Drittel des Profils finden sich die geringsten Anteile. Das Minimum von 0,02 % ist fast im gesamten Profilabschnitt B und in allen Proben ab einer Tiefe von ca. 530 cm zu erkennen. Der Mittelwert des gesamten Profils (A und B) liegt bei 0,03 %. Der Mittelwert für den Profilabschnitt A, in dem höhere TN-Gehalte festzustellen sind, liegt bei 0,05 %. Generell sind für die Paläoböden höhere Werte ermittelt worden, als für die Löss-Schichten.

In den oberen 60 cm des Profils fallen die TN-Anteile vom Maximum 0,47 % auf 0,06 % (60 cm, IR011) ab. Im Löss L1L1 setzt sich die Abnahme fort. Ab einer Tiefe von ca. 100 cm liegen die Werte vornehmlich bei ca. 0,03 %. Auffällig sind zwei Wertezunahmen auf 0,04 % (125 cm, IR023 und 140 cm, IR026). Im unteren Bereich des Lösses nehmen die Werte mit der Tiefe wieder zu und liegen im anschließenden Paläoboden L1S1S1, bis auf eine vereinzelte Zunahme (0,05 %, 205 cm, IR039), alle bei 0,04 %. Dieser Wert bleibt im Löss L1S1L1 und im oberen Bereich des Paläobodens L1S1S2 bis in eine Tiefe von 315 cm konstant. Im Tiefenbereich von 320 bis 330 cm steigen die TN-Anteile auf 0,05 % an. Im anschließenden Löss L1L2 fallen die Werte wieder ab. Auffällig sind zwei Werte von 0,02 % in den Tiefen 390 cm (IR075) und 405 cm (IR078), die bis zu dieser Tiefe die geringsten Anteile darstellen.

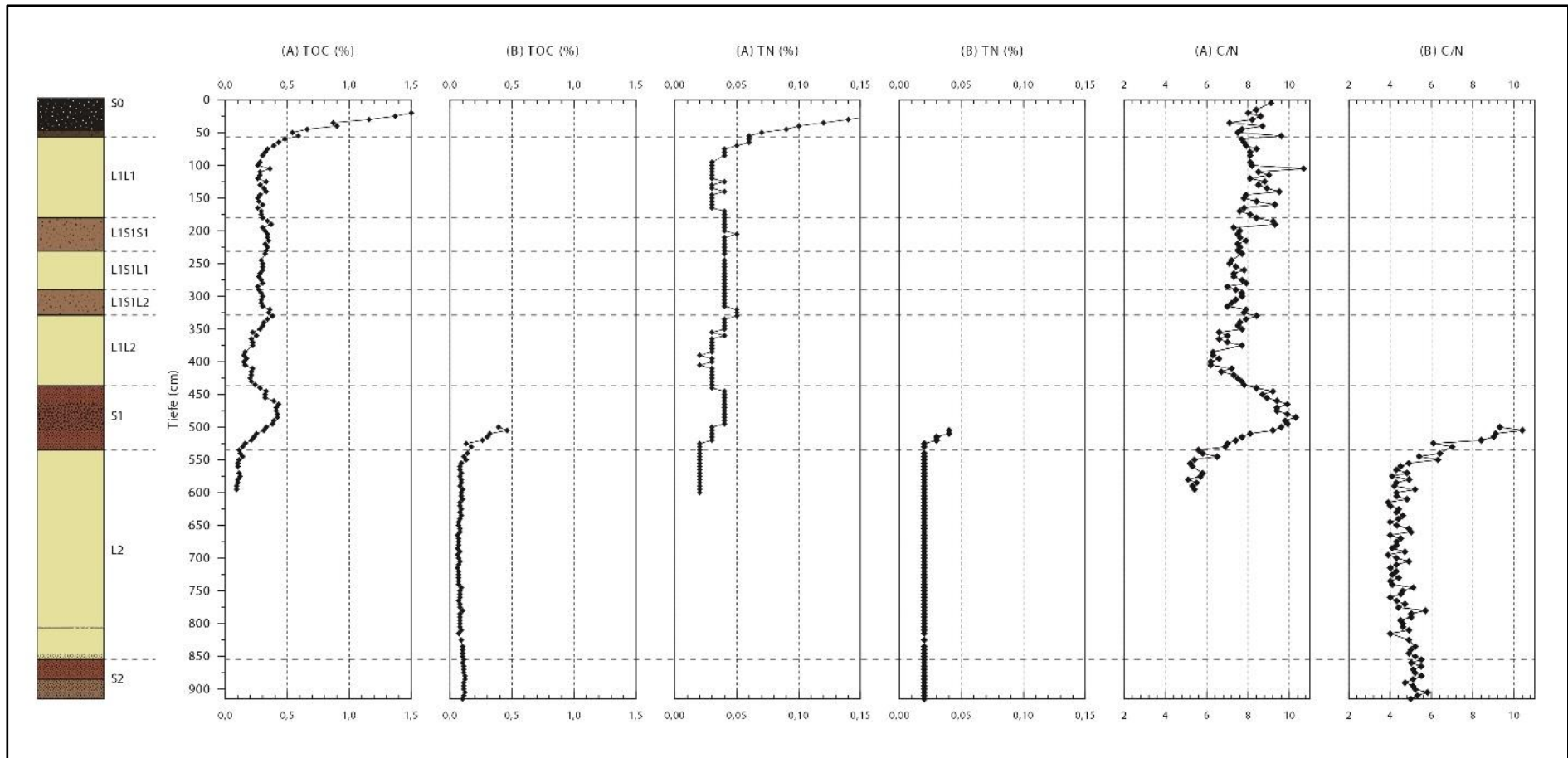


Abb. 24: TOC- und TN-Gehalt und C/N-Verhältnis in den Profilabschnitten A und B des Profils Irig (eigene Daten/Darstellung, stratigraphische Einheiten nach Markovic et al. 2007:4, Lithostratigraphie erstellt von Obrecht o.J.).

Der Übergang vom Löss L1L2 zum Paläoboden S1 ist durch eine Wertezunahme von 0,03 % (440 cm, IR085) auf 0,04 % (445 cm, IR086) gekennzeichnet. In der oberen Hälfte des Paläobodens liegen die Werte konstant bei 0,04 %. In der unteren Hälfte nehmen die Werte ab. Zunächst von 0,04 % auf 0,03 % in einer Tiefe von 500 cm (IR097), dann von 0,03 % auf 0,02 % in einer Tiefe von 525 cm (IR102). Im Löss L2 und dem Paläoboden S2 sind keine Veränderungen der TN-Anteile zu beobachten. Bis zur Profilbasis liegen die TN-Werte konstant bei 0,02 %.

Die Wertekurven von TOC- und TN-Gehalt verlaufen sehr ähnlich. Erwartungsgemäß befinden sich die signifikant höchsten TOC- und TN-Gehalte im rezenten Oberboden, wo dem Boden über die Streuauflage bzw. durch tote Biomasse Kohlenstoff und Stickstoff zugeführt wird. Unterhalb des rezenten Oberbodens verläuft die Kurve der TOC-Gehalte in den Schichten L1L1, L1S1S1 und L1S1L1 sehr konstant. Die Stickstoffgehalte steigen im unteren Bereich des Lösses L1L1 an und verlaufen in den Schichten L1S1S1 und L1S1L1 ähnlich konstant wie die TOC-Gehalte. Die Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalte nehmen im Löss L1L2 ab und im Paläoboden S1 wieder zu. Die Schichten L2 und S2 sind durch konstant niedrige Werte charakterisiert. Die TOC- und TN-Gehalte im Profil Irig weisen eine sehr hohe Korrelation auf ($r = 0,99$; Mittelwerte der tiefenäquivalenten Proben im Überschneidungsbereich), was einen gemeinsamen biotischen Ursprung nahelegt, d.h. dass TOC und TN aus den gleichen Biomasseeinträgen der Paläoökosysteme stammen (Obrecht et al. 2014:13).

Das Verhältnis von TOC und TN im Profil Irig wird in den Abbildungen 24 und 25 dargestellt. Der höchste Wert für das C/N-Verhältnis wurde bei der Probe IR019 in einer Tiefe von 105 cm festgestellt und beträgt 10,67. Der kleinste Wert für das Verhältnis von TOC und TN wurde für die Probe IR160 in einer Tiefe von 695 cm errechnet und beträgt 3,87. Der Profilmittelwert liegt bei 6,62. Im Überschneidungsbereich beider Profilabschnitte zeigt der Profilabschnitt B höhere Werte. Der Trend, dass das C/N-Verhältnis mit dem Übergang vom Paläoboden S1 zum Löss L2 abnimmt, wird in beiden Profilabschnitten deutlich. Im Profilabschnitt A sind grundsätzlich höhere Werte des C/N-Verhältnisses zu erkennen. Der Mittelwert liegt hier bei 7,75. Die höchsten Werte sind im Löss L1L1 und im Paläoboden S1 zu beobachten. Im Profilabschnitt B, dessen Mittelwert 5,03 beträgt, liegen ab einer Tiefe von ca. 550 cm keine größeren Schwankungen der Werte vor.

Im Oberboden S0 und dem anschließenden Löss L1L1 nimmt das C/N-Verhältnis vornehmlich Werte größer 8 an. In den Schichten L1S1S1, L1S1L1 und L1S1S2 sind nur geringe Schwankungen zu erkennen. Hier liegt das C/N-Verhältnis zwischen 7 und 8. Im Löss L1L2 sind etwas größere Schwankungen zu erkennen. Hier fällt das Verhältnis beispielsweise von 7,70 in einer Tiefe von 375 cm (IR072) innerhalb der nächsten 10 cm auf 6,30 ab (385 cm, IR074). Im unteren Bereich des Lösses ist eine Zunahme des C/N-Verhältnisses zu erkennen, die sich im anschließenden Paläoboden S1 fortsetzt. Hier ergeben sich, abgesehen von dem Maximum von 10,67 im Löss L1L1, die höchsten C/N-Verhältnisse. In der oberen Hälfte des Paläobodens steigt das C/N-Verhältnis bis auf 10,42 (505 cm, IR197) an. Nach dem Erreichen dieses lokalen Maximums nehmen die Werte in der unteren Hälfte des Paläobodens ab und fallen bis zum Übergangsbereich zum anschließenden Löss L2 auf 5,38 (545 cm, IR190). Im Löss L2 sind die Schwankungen vergleichsweise gering. Die Werte liegen vornehmlich zwischen ca. 4 und 5. Mit zunehmender Tiefe und im anschließenden Paläoboden S2 ist ein leicht ansteigender Trend auszumachen.

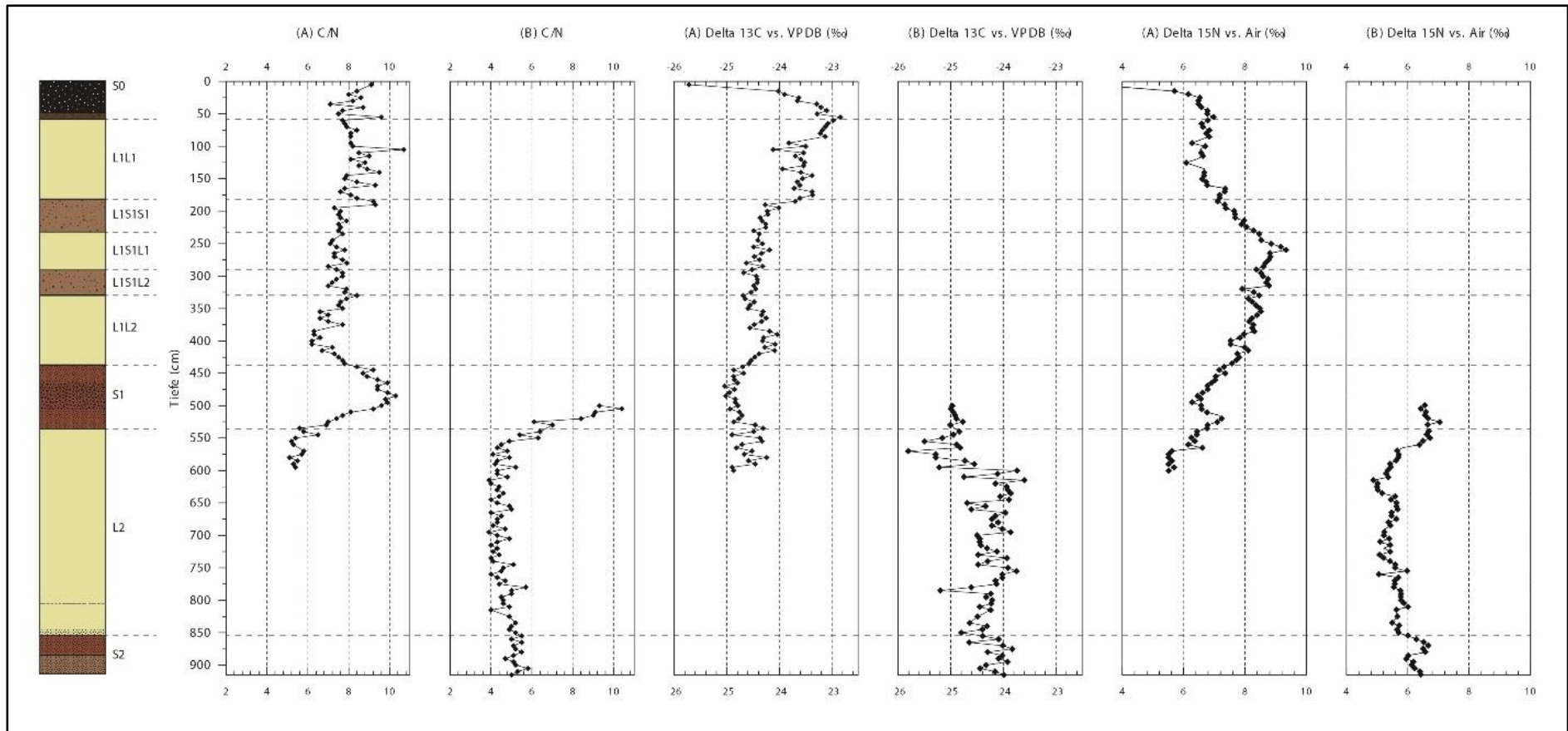


Abb. 25: C/N-Verhältnis, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Profilabschnitten A und B des Profils Irig (eigene Daten/Darstellung, stratigraphische Einheiten nach Markovic et al. 2007:4, Lithostratigraphie erstellt von Obrecht o.J.).

14.3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$

Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Messungen. Es wird deutlich, dass im Überschneidungsbereich der beiden Profilabschnitte signifikante Unterschiede in den ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten bestehen. Daher werden die Maximum-, Minimum- und Mittelwerte beider Profilabschnitte vorgestellt. Im Profilabschnitt A liegen sowohl das Maximum, als auch das Minimum im rezenten Oberboden. Das Maximum beträgt $-22,84\text{‰}$ und wurde in der Probe IR010 in einer Tiefe von 55 cm gemessen. Das Minimum von $-25,72\text{‰}$ in der Probe IR001 liegt in einer Tiefe von 5 cm. Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Mittelwert für den Profilabschnitt A beträgt $-24,23\text{‰}$. Der Wertebereich streut damit maximal um $1,49\text{‰}$ um den Mittelwert. Das signifikante Minimum im rezenten Oberboden miteinbezogen, beträgt die gesamte Variationsbreite der Werte nur $2,88\text{‰}$.

Im Überschneidungsbereich weisen die Werte in den Profilabschnitten A und B signifikante Unterschiede auf. Während die Werte beider Abschnitte im Tiefenbereich von 500 bis 525 cm noch vergleichsweise eng beieinanderliegen, sind vor allem im Tiefenbereich von 550 bis 600 cm deutliche Unterschiede zu erkennen. Im Profilabschnitt B stellt die Probe IR185 in einer Tiefe von 570 cm mit einem $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert von $-25,81\text{‰}$ nicht nur das Profilabschnittsminimum, sondern auch das Minimum für das gesamte Profil dar. Der tiefenäquivalente Wert aus Profilabschnitt A liegt bei $-24,52\text{‰}$ (IR111). Mit $-23,60\text{‰}$ weist die Probe IR176 in einer Tiefe von 615 cm den höchsten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert im Profilabschnitt B auf, dessen Mittelwert bei $-24,41\text{‰}$ liegt. Die Werte umspannen also einen Bereich von maximal $1,40\text{‰}$ um den Mittelwert.

Innerhalb des rezenten Oberbodens S0 ist eine deutliche Zunahme der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte um $2,88\text{‰}$ zu erkennen. Diese Zunahme endet im Übergangsbereich zum darunterliegenden Löss L1L1. Hier nehmen die Werte im oberen Bereich des Lösses zunächst leicht ab und liegen im Tiefenbereich von 60 bis 85 cm zwischen $-22,97\text{‰}$ (60 cm, IR011) und $-23,13\text{‰}$ (85 cm, IR016). Es folgt eine deutliche Abnahme auf zunächst $-23,82\text{‰}$ (95 cm, IR017), und schließlich auf $-24,12\text{‰}$ (105 cm, IR019). Im unteren Bereich des Lösses nehmen die Werte wieder leicht zu. In einer Tiefe von 135 cm ist eine sprunghafte Abnahme auf $-23,94\text{‰}$ (IR025) zu erkennen. Der anschließende Paläoboden L1S1S1 im Tiefenbereich von ca. 180 bis 230 cm weist geringere $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte auf. Alle Werte liegen hier unter -24‰ und fallen zur Basis des Paläobodens auf $-24,49\text{‰}$ (230 cm, IR044) ab.

Im anschließenden Löss L1S1L1 ist ein leicht abnehmender Trend der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte zu beobachten, der durch stufenartige Zunahmen leicht unterbrochen wird. Im Übergangsbereich zum Paläoboden L1S1S2 finden sich Werte von -24,52 ‰ (290 cm, IR055) und -24,68 ‰ (295 cm, IR056). Im Paläoboden nehmen die Werte wieder leicht zu. Diese Zunahme setzt sich im Löss L1L2 fort. In der unteren Hälfte des Lösses sind $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte von -24,04 ‰ (390 cm, IR075), -24,08 ‰ (405 cm, IR078) und -24,09 ‰ (415 cm, IR080) zu beobachten, die lokale Maxima darstellen. In den unteren 25 cm des Lösses ist eine Abnahme der Werte auf -24,87 ‰ (445 cm, IR086) zu erkennen. Im anschließenden Paläoboden S1 liegen die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte vornehmlich unter -24,50 ‰ und nehmen erst im Übergangsbereich zum anschließenden Löss L2 wieder zu.

Im Löss L2 weisen die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte deutlich größere Schwankungen auf als in den anderen Schichten. Im Profilabschnitt A, in einem Tiefenbereich von ca. 550 bis 600 cm, liegen diese Schwankungen in einem Wertebereich von -25 bis -24 ‰. Für den gleichen Tiefenbereich sind in Profilabschnitt B deutlich größere Schwankungen zu erkennen. Hier liegt in einer Tiefe von 570 cm das Minimum von -25,81 ‰ (IR185), dem eine stufenartige, aber deutliche Zunahme der Werte auf -24,55 ‰ (590 cm, IR181), -23,74 ‰ (600 cm, IR179) und -23,60 ‰ (615 cm, IR176) folgt. Dem Maximum von -23,60 ‰ folgen stufenartige Ab- und Zunahmen, die in einem Wertebereich von -24,69 ‰ (650 cm, IR169) bis -23,75 ‰ (755 cm, IR148) liegen. Eine sprunghafte Abnahme auf -25,20 ‰ (IR142) ist in einer Tiefe von 785 cm zu erkennen. Nach einer erneuten Zunahme auf -24,24 ‰ (790 cm, IR141) nehmen die Werte in den unteren 50 cm des Lösses wieder leicht ab. Im anschließenden Paläoboden S2 setzen sich die im Vergleich zum Profilabschnitt A größeren Schwankungen fort. Hier liegen die Werte in einem Bereich zwischen -24,65 ‰ (865 cm, IR128) und -23,83 ‰ (875 cm, IR126).

Für die Berechnung der Korrelationen zwischen den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten und den anderen Parametern, wurden für den Überschneidungsbereich beider Profilabschnitte die Mittelwerte der tiefenäquivalenten Proben ermittelt. Auf das gesamte Profil betrachtet bestehen keine statistisch signifikanten Abhängigkeiten zwischen den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten und den anderen ermittelten Parametern (TOC $r = 0,014$ / TN $r = 7,2 \cdot 10^{-3}$ / C/N $r = 0,05$ / $\delta^{15}\text{N}$ $r = 0,03$).

Abbildung 26 zeigt die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Irig. Klare Trends sind innerhalb der Schichten nicht zu erkennen. Die einzige Ausnahme stellt der rezente Oberboden S0 dar, in dem ein mit zunehmender Tiefe abnehmender Trend der Werte zu erkennen ist.

Über den gesamten Profilabschnitt A betrachtet ist allerdings ein mit zunehmender Tiefe abnehmender Trend der Werte zu erkennen (vgl. Abb. 25). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Werte neigen in den Lössen L1L1 und L1L2 zu höheren Werten als in den darunter- bzw. darüberliegenden Paläoböden L1S1 und S1. Negativere Werte in den Paläoböden und weniger negative Werte in den Lössschichten sprechen für die Annahme, dass erhöhte Niederschläge, höhere atmosphärische CO_2 -Konzentrationen und erhöhte Biomasseproduktion ein negativeres $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Signal zur Folge haben (O'Leary 1981:556, Winter et al. 1982:91, Jouzel et al. 1993:411, Feng/Epstein 1995:2605). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Werte im Profil Irig liegen zwischen -25,81 ‰ und -22,84 ‰ und deuten auf eine Dominanz an C3-Vegetation während der gesamten Zeit der Profilbildung hin. Eine signifikante Zunahme der $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Werte um mindestens 10 ‰, die einen Wechsel hin zu einer von C4-Pflanzen dominierten Umwelt andeuten würde, ist nicht gegeben (Farquhar et al. 1989:519). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Werte im Profil Irig sind gegenüber dem typischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Signal einer C3-Vegetation, welches zwischen -28 ‰ und -26 ‰ liegt (O'Leary 1988:329), leicht erhöht. Eine ^{13}C -Anreicherung des organischen Kohlenstoffs während mikrobieller Zersetzungsprozessen, die eine Zunahme des $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Signals von bis zu 3 ‰ zur Folge haben können, erscheint hier plausibel (Wang et al. 2008:1331, Rao et al. 2013:56).

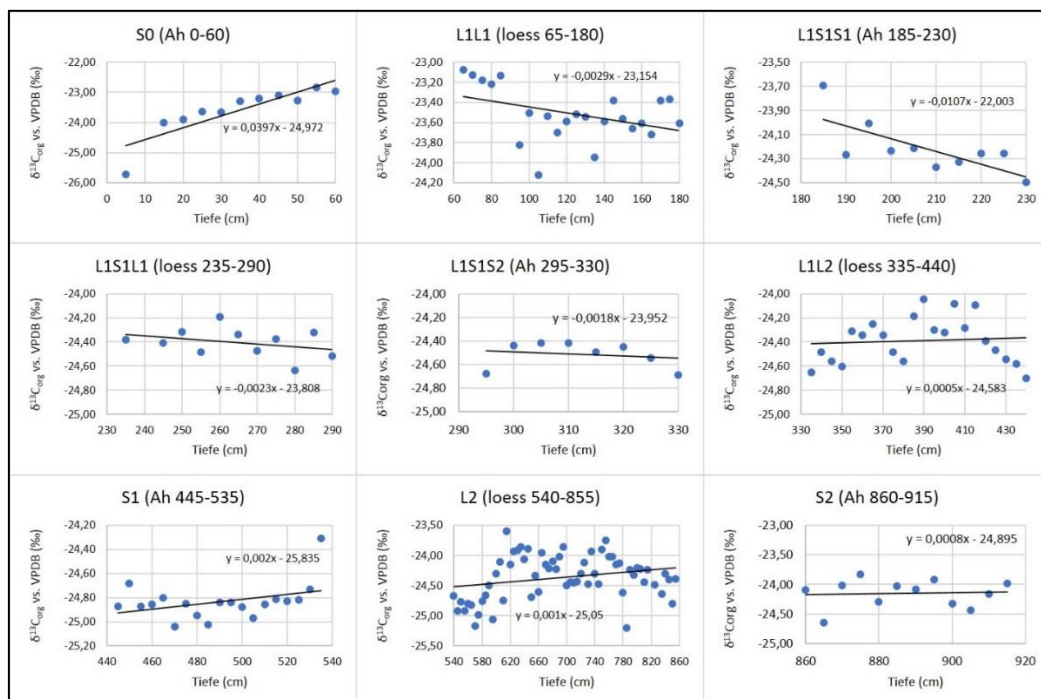


Abb. 26: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ -Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Irig (eigene Daten/Darstellung).

Im Überschneidungsbereich der Profilabschnitte A und B sind die Unterschiede der TOC- und TN-Gehalte und der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den tiefenäquivalenten Proben beider Abschnitte vergleichsweise gering und weisen denselben Trend auf (vgl. Abb. 24). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Überschneidungsbereich unterscheiden sich dagegen deutlich voneinander. Außerdem sind im Profilabschnitt B, der sich fast vollständig aus dem Löss L2 zusammensetzt, deutlich größere Schwankungen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte zu beobachten als im übrigen Profil. Die größten Schwankungen treten in einem Tiefenbereich von ca. 550 bis 620 cm auf, in der gleichen lithostratigraphischen Einheit und einer ähnlichen Tiefe wie im Profil Semlac. Die TOC-Gehalte im Löss L2 sind sehr gering und liegen fast immer deutlich unter 0,10 % (vgl. Anhang Irig). Bei derart geringen TOC-Gehalten kann das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal bereits durch kleine Veränderungen signifikant beeinflusst werden. Ein Eintrag von allochthonem organischem Kohlenstoff über Staubablagerungen (Liu et al. 2007:1578) könnte eine Erklärung für die auffälligen Schwankungen im Löss L2 darstellen.

14.4 $\delta^{15}\text{N}$

Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse der $\delta^{15}\text{N}$ -Messungen. Im Überschneidungsbereich der beiden Profilabschnitte A und B sind keine signifikanten Unterschiede der ermittelten Werte zu erkennen und beide Profilabschnitte zeigen den gleichen Trend in den Werten. Das Profildesimum von 2,91 ‰ wurde in der Probe IR001 in einer Tiefe von 5 cm gemessen und liegt damit im rezenten Oberboden. Das Profilmaximum von 9,32 ‰ wurde in der Probe IR049 in einer Tiefe von 260 cm gemessen und liegt im Löss L1S1L1. Die Wertespanne beträgt 6,41 ‰. Das Profilmittel beider Abschnitte der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte beträgt 6,64 ‰. Im Profilabschnitt A sind höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zu beobachten, als im Abschnitt B.

Für die Korrelationsberechnungen wurden im Überschneidungsbereich die Mittelwerte der tiefenäquivalenten Proben beider Profilabschnitte gebildet. Es konnten keine statistisch signifikanten Zusammenhänge zwischen den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten und den TOC- und TN-Gehalten (TOC $r = 0,05$ / TN $r = 0,06$) sowie den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten ($r = 0,03$) festgestellt werden. Im Profil Irig besteht eine mittelstarke positive Korrelation zwischen dem C/N-Verhältnis und den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten ($r = 0,54$). Besonders ausgeprägt ist diese Korrelation im Löss L2 ($r = 0,66$).

Innerhalb der oberen 25 cm des Profils steigen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte vom Minimum auf 6,53 ‰ (25 cm, IR004) an. Bis zum Übergangsbereich vom rezenten Oberboden S0 zum Löss L1L1 nehmen die Werte noch leicht zu (6,97 ‰, 55 cm, IR010). Im Löss L1L1 liegen die Werte vornehmlich über 6,5 ‰. Zwei geringe Abnahmen sind in den Tiefen 95 cm (6,26 ‰, IR017) und 125 cm (6,08 ‰, IR023) zu erkennen. Im unteren Bereich des Lösses nehmen die Werte zu. Eine Verlagerung ^{15}N -angereicherter Partikel durch Auswaschungsprozesse, ähnlich wie sie im Profil Semlac beschrieben wurden, stellen eine mögliche Erklärung für höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in unteren Schichtbereichen dar. Der Paläoboden L1S1S1, mit einer Schichtmächtigkeit von etwa 50 cm, ist durch eine deutliche und kontinuierliche Zunahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gekennzeichnet. Hier steigen die Werte von 7,17 ‰ (180 cm, IR034) auf 8,46 ‰ (235 cm, IR045) an. In der oberen Hälfte des anschließenden Lösses L1S1L1 setzt sich der Anstieg der Werte bis zum Erreichen des Profilmaximums von 9,32 ‰ in einer Tiefe von 260 cm fort. Nach diesem Maximum nehmen die Werte in der unteren Hälfte des Lösses wieder leicht ab, um im anschließenden Paläoboden L1S1S2 wieder leicht anzusteigen. Dem Schichtmaximum von 8,79 ‰ (IR060) in einer Tiefe von 315 cm folgt eine Abnahme auf 7,93 ‰ (320 cm, IR061). Im Löss L1L2 ist insgesamt ein abnehmender Trend der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zu beobachten. Die Abnahme der Werte setzt sich im Paläoboden S1 bis in eine Tiefe von 495 cm fort, in der ein $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 6,27 ‰ (IR096) ermittelt wurde. Diesem lokalen Minimum folgt ein Anstieg der Werte in der unteren Hälfte des Paläobodens auf 7,24 ‰ (520 cm, IR101), die aus Verlagerungsprozessen ^{15}N -angereicherter Partikel hervorgehen kann.

Im Übergangsbereich zum anschließenden Löss L2 nehmen die Werte wieder ab. Hier liegen die Werte ab einer Tiefe von 570 cm (5,60 ‰, IR111) ausschließlich unter 6 ‰. Die Schwankungen sind vergleichsweise gering. Erst im Paläoboden S2 nehmen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte wieder zu und erreichen in der oberen Hälfte des Paläobodens Werte von 6,66 ‰ (870 cm, IR127). Innerhalb des Paläobodens kommt es dann nochmals zu einer Abnahme auf 5,94 ‰ (890 cm, IR123), gefolgt von einem letzten Anstieg der Werte im bräunlichen Bereich des Paläobodens bis zur Profilbasis auf 6,43 ‰ (915 cm, IR118).

Abbildung 27 zeigt die Verteilung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und welche Trends sie mit zunehmender Tiefe in den verschiedenen Schichten im Profil Irig aufzeigen. Bis in die Schicht L1S1L1, wo das Maximum erreicht wird, steigen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit zunehmender Tiefe an. Nach dem Maximum fallen die Werte in der Schicht L1S1L1 ab. Dieser abnehmende Trend setzt in der unteren Hälfte des Profils fort und ist besonders in den Schichten L1S1S2 und L1L2 zu erkennen. In den Paläoböden S1 und S2, sowie im Löss L2 beschreiben die Werte insgesamt einen mit der Tiefe leicht abnehmenden Trend. Innerhalb der Schichten ist jedoch eine muldenförmige Wertekurve zu erkennen. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Wertekurve der Profile Semlac und Irig beschreibt einen auffällig ähnlichen Verlauf. Erst im unteren Bereich des Lösses L2 unterscheiden sie sich stärker voneinander. Auf die Ähnlichkeit beider Kurven wird in der vergleichenden Betrachtung in Kapitel 15.3 näher eingegangen.

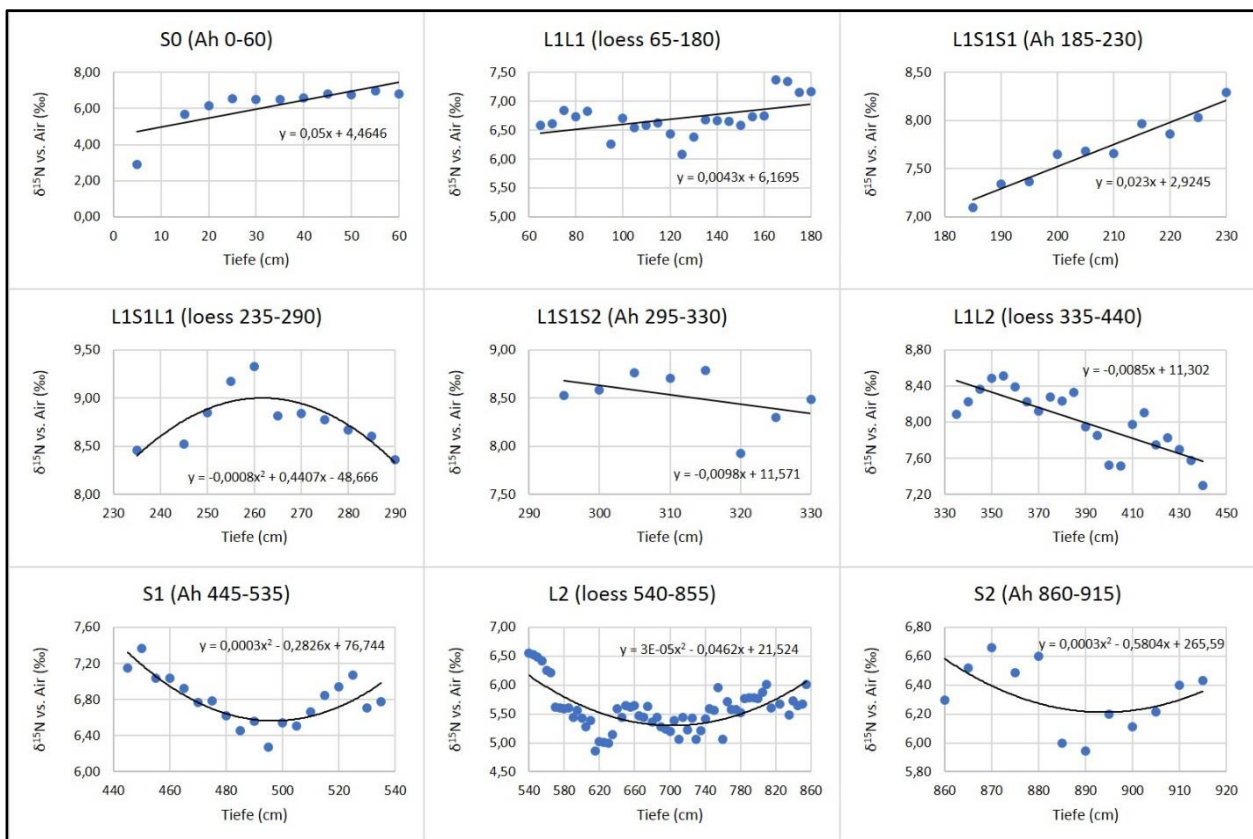


Abb. 27: $\delta^{15}\text{N}$ -Werte innerhalb der einzelnen Schichten im Profil Irig (eigene Daten/Darstellung).

15 Vergleichende Betrachtung der Profile Semlac und Irig

Für die vergleichende Betrachtung der Profile Semlac und Irig wurden die Mittelwerte der einzelnen Schichten ermittelt und einander gegenübergestellt. Dargestellt sind die ermittelten Werte in Tabelle 5. Für den Überschneidungsbereich im Profil Irig wurden aus den doppelten Proben einer Tiefe die Mittelwerte gebildet, die dann in die Berechnung des Schichtmittelwertes eingingen. Im Gegensatz zur Lithostratigraphie des Profils Semlac, die keine Untereinheiten im Horizont L1S1 aufweist, ist diese Schicht im Profil Irig in die Einheiten L1S1S1, L1S1L1 und L1S1S2 untergliedert. Umgekehrt ist im Profil Irig der Löss L2 nicht unterteilt, während im Profil Semlac laut Lithostratigraphie ein Ah-Horizont (Ah 565-615) in dieser Schicht vorliegt. Für die direkte Gegenüberstellung der Schichten beider Profile wurden die Untereinheiten der Schicht L1S1 im Profil Irig zu einem Mittelwert zusammengefasst. Gleiches gilt für den Mittelwert der Lössschicht L2 im Profil Semlac.

Die Schichtmittelwerte wurden außerdem mittels F- und t-Test statistisch analysiert. Über den F-Test wurde auf Gleichheit der Varianzen getestet und anschließend mit dem t-Test überprüft, ob die Mittelwertdifferenz signifikant ist, d.h. ob sich die Mittelwerte in den Schichten beider Profile systematisch voneinander unterscheiden (Rasch et al 2010:43, 60). Für den einseitig durchgeführten t-Test wurde ein Signifikanzniveau von 95 % festgelegt. Es wurden die Nullhypothese H_0 und die Alternativhypothese H_A aufgestellt. Bei Bestätigung von H_0 wird mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % davon ausgegangen, dass sich die Mittelwerte der Schichten nicht voneinander unterscheiden. Bei Annahme der Alternativhypothese H_A wird davon ausgegangen, dass sich die Schichtmittelwerte systematisch voneinander unterscheiden. Zunächst wurden die Varianzen der Mittelwerte mittels F-Test auf Gleichheit überprüft (Vogel 1995:226):

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} ; s_1^2 > s_2^2 \quad (28)$$

H_0 : Gleichheit der Varianzen wird akzeptiert, wenn $F < F_{v_1;v_2;\alpha}$ mit $v_1 = n_1 - 1$ und $v_2 = n_2 - 1$ Freiheitsgraden ist.

H_A : signifikante Unterschiede zwischen den Varianzen wird akzeptiert, wenn $F > F_{v_1;v_2;\alpha}$ ist. Die Ergebnisse der Überprüfung auf Gleichheit der Varianzen sind in den Tabellen 6, 8 und 10 dargestellt.

Die Funktion für die Varianz der Gesamtheit bei Gleichheit der Varianzen lautet (Vogel 1995:223):

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{(n_1 - 1) * s_1^2 + (n_2 - 1) * s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (29)$$

mit $v = n_1 + n_2$ Freiheitsgraden. Die Prüfgröße t ergibt sich aus den Populationsmittelwerten nach:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\bar{x}} * \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (30)$$

Bei unterschiedlichen Varianzen ergeben sich die Varianz der Gesamtheit ($s_{\bar{x}}^2$), die Freiheitsgrade (v) und die Prüfgröße (t) nach (Vogel 1995:221-222):

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \quad (31)$$

$$v = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{(n_1 - 1)} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{(n_2 - 1)}} \quad (32)$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\bar{x}}} \quad (33)$$

H_0 wird akzeptiert, wenn $t < t_{v;\alpha}$ ist. Bei $t > t_{v;\alpha}$ wird H_A akzeptiert. Die Ergebnisse des t-Tests sind in den Tabellen 7, 9 und 11 dargestellt.

Tab. 5: C/N-, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte in den Profilen Semlac und Irig (eigene Daten/Darstellung).

Semlac					Irig				
<u>Tiefe</u>	<u>Schicht</u>	<u>C/N</u>	<u>$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$</u>	<u>$\delta^{15}\text{N}$</u>	<u>Tiefe</u>	<u>Schicht</u>	<u>C/N</u>	<u>$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$</u>	<u>$\delta^{15}\text{N}$</u>
0-35	S0	7,72	-25,03	7,95	0-60	S0	8,24	-23,60	6,19
40-95	L1L1	7,80	-24,89	7,70	65-180	L1L1	8,42	-23,52	6,71
100-160	L1S1	7,55	-24,84	9,25	185-230	L1S1S1	7,65	-24,37	8,32
					235-290	L1S1L1			
					295-330	L1S1S2			
165-195	L1L2	7,14	-25,26	9,27	335-440	L1L2	7,14	-24,39	8,01
200-300	S1	6,56	-25,36	7,33	445-535	S1	8,85	-24,83	6,79
305-560	L2	4,82	-24,91	6,50	540-855	L2	4,66	-24,37	5,57
565-615	L2								
620-635	L2								
640-835	S2	6,73	-25,46	7,94	860-915	S2	5,20	-24,15	6,32
840-905	L3	4,26	-25,61	8,54					
910-995	S3	6,18	-25,76	6,88					
1000-1070	L4	4,65	-25,62	5,31					

15.1 C/N-Verhältnis

Tab. 6: C/N-Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Sem-lac und Irig im F-Test (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$) (eigene Daten/Darstellung, $F_{v_1;v_2;\alpha}$ nach Hartung 1993:895-900).

Schicht	Semlac			Irig			F	$F_{v_1;v_2;\alpha}$	
	\bar{x}	s^2	n	\bar{x}	s^2	n			
S0	7,72	0,0227	2	8,24	0,5750	11	25,330	$F_{10;1;0,05}$	241,9
L1L1	7,80	0,4724	9	8,42	0,4831	23	1,023	$F_{22;8;0,05}$	3,133
L1S1	7,55	0,2579	8	7,65	0,2844	29	1,103	$F_{28;7;0,05}$	3,365
L1L2	7,14	0,4368	6	7,14	0,4070	22	1,073	$F_{5;21;0,05}$	2,686
S1	6,56	0,6873	16	8,85	1,6263	19	2,366	$F_{18;15;0,05}$	2,358
L2	4,82	1,5113	61	4,66	0,2737	62	5,522	$F_{60;61;0,05}$	1,534
S2	6,73	1,7292	37	5,20	0,0845	12	20,464	$F_{36;11;0,05}$	2,547

Tab. 7: C/N-Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Sem-lac und Irig im t-Test (einseitig, Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$) (eigene Daten/Darstellung, $t_{v;\alpha}$ nach Sachs 1997:210).

Schicht	Semlac			Irig			$s_{\bar{x}}$	t	v	$t_{v;0,95}$
	\bar{x}	s^2	n	\bar{x}	s^2	n				
S0	7,72	0,0227	2	8,24	0,5750	11	0,7244	0,934	11	1,796
L1L1	7,80	0,4724	9	8,42	0,4831	23	0,6930	2,275	30	1,697
L1S1	7,55	0,2579	8	7,65	0,2844	29	0,5283	0,474	35	1,690
L1L2	7,14	0,4368	6	7,14	0,4070	22	0,6424	0,000	26	1,706
S1	6,56	0,6873	16	8,85	1,6263	19	0,3585	6,387	31	1,696
L2	4,82	1,5113	61	4,66	0,2737	62	0,1709	0,936	81	1,664
S2	6,73	1,7292	37	5,20	0,0845	12	0,2319	6,598	44	1,681

Tabelle 7 zeigt, dass sich die Profile Semlac und Irig bezüglich des mittleren C/N-Verhältnisses in den Schichten S0, L1S1, L1L2 und L2 nicht signifikant voneinander unterscheiden. Im Löss L1L2 weisen beide Profile sogar das gleiche mittlere C/N-Verhältnis von 7,14 (vgl. Tab. 5) auf. Der durchgeführte t-Test gibt für die Schicht L1L1 einen systematischen Unterschied der beiden Schichtmittelwerte an. Abbildung 28 zeigt aber, dass sich die Konfidenzintervalle beider Werte überschneiden und keine deutliche Werteentfernung vorliegt. Auffällig ist der sehr ähnliche, mit der Tiefe abnehmende, Verlauf der Diagrammkurve der mittleren C/N-Verhältnisse in den Schichten S0, L1L1, L1S1 und L1L2. Im Paläoboden S1 unterscheiden sich beide Profile dagegen deutlich voneinander. Im Profil Semlac setzt sich die Abnahme mit der Tiefe fort, während im Profil Irig das mittlere C/N-Verhältnis im Paläoboden S1 steigt. Im Löss L2 liegen die Mittelwerte wieder eng beieinander und weisen keinen statistisch signifikanten Unterschied auf. Im Paläoboden S2 nimmt das mittlere C/N-Verhältnis in beiden Profilen zu, wobei die Zunahme im Profil Semlac ausgeprägter ist und somit ein systematischer Unterschied bei den Mittelwerten vorliegt. Im Profil Semlac fällt die Abnahme der C/N-Schichtmittelwerte bis zum Löss L2 auf. Es folgen Zunahmen in den Paläoböden S2 und S3 und Abnahmen in den Lössen L3 und L4. In den Paläoböden kommt es zu einer Zunahme der TOC-Gehalte. In den Schichten L3, S3 und L4 verändern sich die TN-Gehalte nur noch um 0,01 %. Eine höhere Biomasseproduktion während der Interglaziale, die höhere TOC-Gehalte in den Paläoböden zu Folge hat, erscheint für die Zu- und Abnahmen der C/N-Schichtmittelwerte im Profil Semlac in den Schichten L2, S2, L3, S3 und L4 plausibel. Insgesamt weisen die C/N-Schichtmittelwerte der Profile Semlac und Irig mehr Gemeinsamkeiten als systematische Unterschiede auf. Vor allem die Mittelwerte in den Schichten S0, L1L1, L1L2 und L2 lassen auf ähnliche ökologische Bedingungen an beiden Standorten in Bezug auf Mineralisierungs- und Zersetzungsraten schließen (Scheffer/Schachtschabel 2008:54).

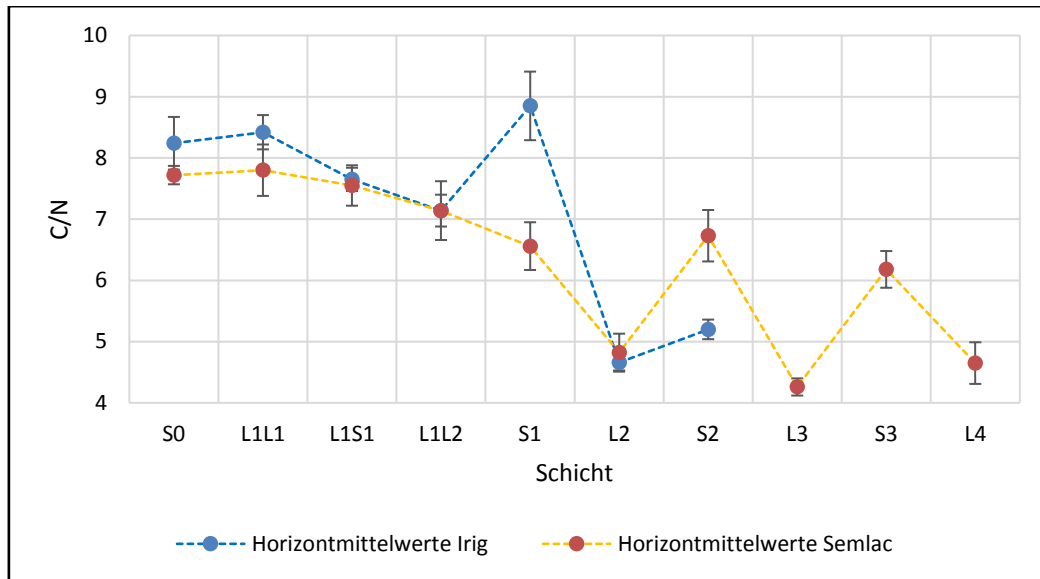


Abb. 28: C/N-Schichtmittelwerte mit Konfidenzintervallen der Profile Semlac und Irig (eigene Daten/Darstellung).

15.2 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$

Tab. 8: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im F-Test (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$) (eigene Daten/Darstellung, $F_{v_1;v_2;\alpha}$ nach Hartung 1993:895-900).

Schicht	Semlac			Irig			F	$F_{v_1;v_2;\alpha}$	
	\bar{x}	s^2	n	\bar{x}	s^2	n			
S0	-25,03	0,0115	2	-23,60	0,6345	11	55,174	$F_{10;1;0,05}$	241,9
L1L1	-24,89	0,0095	9	-23,52	0,6940	23	73,053	$F_{22;8;0,05}$	3,133
L1S1	-24,84	0,0599	8	-24,37	0,0390	29	1,536	$F_{7;28;0,05}$	2,359
L1L2	-25,26	0,0654	6	-24,39	0,0358	22	1,827	$F_{5;21;0,05}$	2,686
S1	-25,36	0,0077	16	-24,31	0,0236	19	3,065	$F_{18;15;0,05}$	2,358
L2	-24,91	0,3074	61	-24,37	0,1326	62	2,318	$F_{60;61;0,05}$	1,534
S2	-25,46	0,0623	37	-24,15	0,0548	12	1,137	$F_{36;11;0,05}$	2,547

Tab. 9: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im t-Test (einseitig, Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$) (eigene Daten/Darstellung, $t_{v;\alpha}$ nach Sachs 1997:210).

Schicht	Semlac			Irig			$s_{\bar{x}}$	t	v	$t_{v;0,95}$
	\bar{x}	s^2	n	\bar{x}	s^2	n				
S0	-25,03	0,0115	2	-23,60	0,6345	11	0,7602	2,447	11	1,796
L1L1	-24,89	0,0095	9	-23,52	0,6940	23	0,1767	7,752	23	1,714
L1S1	-24,84	0,0599	8	-24,37	0,0390	29	0,2078	5,664	35	1,690
L1L2	-25,26	0,0654	6	-24,39	0,0358	22	0,2037	9,273	26	1,706
S1	-25,36	0,0077	16	-24,31	0,0236	19	0,0415	25,293	29	1,699
L2	-24,91	0,3074	61	-24,37	0,1326	62	0,0847	6,374	103	1,660
S2	-25,46	0,0623	37	-24,15	0,0548	12	0,2461	16,026	47	1,678

Tabelle 8 zeigt keine Gleichheit der Varianzen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte. Tabelle 9 zeigt, dass der einseitige t-Test mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % einen systematischen Unterschied zwischen allen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerten der Profile Semlac und Irig ergibt. Die Schichtmittelwerte im Profil Semlac sind negativer. Die größten Mittelwertdifferenzen liegen in den Schichten S0, L1L1 und S2 vor. In den Schichten L1S1, L1L2, S1 und L2 nähern sich die Mittelwerte an, bleiben aber systematisch unterschiedlich. Es ist kein paralleler Verlauf der Wertekurven zu erkennen, aber im Bereich der Schichten L1S1, L1L2, S1 und L2 zeigt sich ein immerhin ähnlicher Verlauf. $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -beeinflussende Faktoren scheinen an den beiden Profilstandorten unterschiedlich gewesen zu sein und unterschiedlichen Anteil am Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte gehabt zu haben. Verschiedene Umweltfaktoren haben Einfluss auf das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal (vgl. Kap. 7). Abbildung 29 zeigt, dass sich die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte der Profile Semlac und Irig deutlich voneinander unterscheiden und der durchgeführte t-Test bestätigt die Erwartung, dass sich standortspezifische Unterschiede in den $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten der Profile widerspiegeln. Das rezente Klima am Standort Irig weist durchschnittlich 90 mm mehr Niederschlag im Jahr auf und die Jahresdurchschnittstemperatur ist um 1,3 °C höhere als am Standort Semlac.

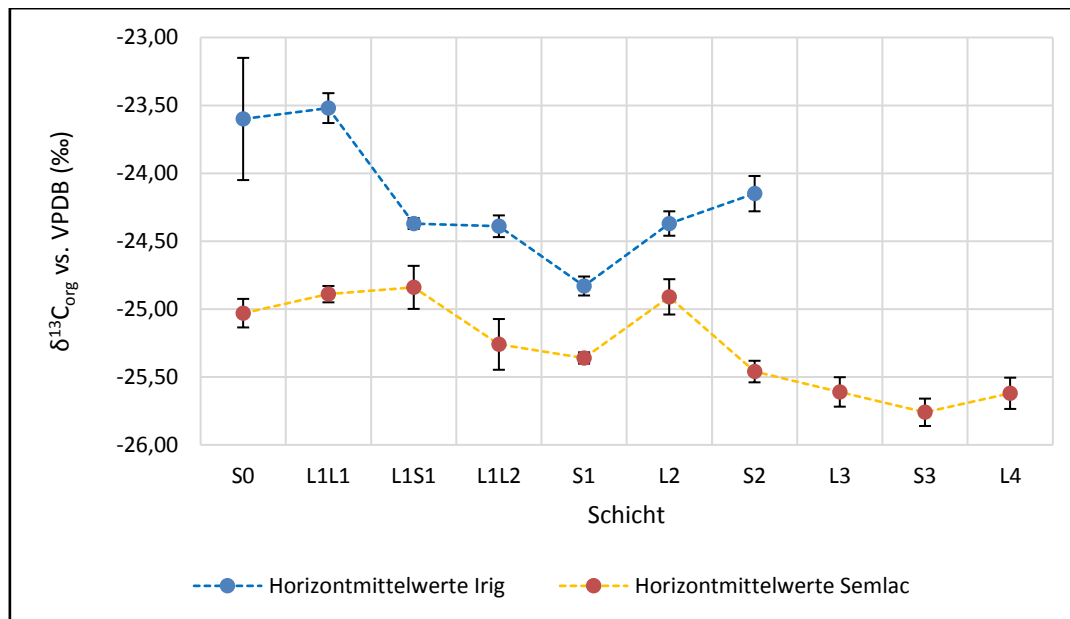


Abb. 29: $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte der Profile Semlac und Irig (eigene Daten/Darstellung).

Studien über die Entwicklung von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten entlang eines Niederschlagsgradienten in den USA (Stevenson et al. 2005) und China (Liu et al. 2005) konnten mit zunehmendem Niederschlag eine Abnahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Boden und der Vegetation belegen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Pflanzenmaterial zeigten entlang des Gradienten (200 bis 700 mm) eine Abnahme von bis zu 4,9 ‰ (Liu et al. 2005:1095-1096). Stevenson et al. (2005:40-41) konnten mit hoher Korrelation ($r = 0,84$) eine Abnahme der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Boden bei zunehmenden Niederschlägen (200 bis 500 mm) von 1,8 ‰ feststellen. Für die Standorte mit mehr als 500 mm Niederschlag konnten sie dagegen keine signifikanten Veränderungen mehr feststellen; Bei einer Zunahme der Niederschläge von 500 zu 1000 mm blieben die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Boden relativ konstant (Stevenson et al. 2005:40-41). In Abbildung 29 wird außerdem deutlich, dass die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte im Profil Irig durchweg weniger negativ sind als im Profil Semlac. Aufgrund der höheren Niederschläge am Profilstandort Irig würde man dort jedoch die negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Vegetationsbestand und im Boden erwarten. An beiden Profilstandorten weist das rezente Klima durchschnittliche Jahresniederschläge von mehr als 500 mm auf. Die von Stevenson et al. (2005:40-41) gemachte Beobachtung, dass das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal ab Niederschlägen von mehr als 500 mm relativ konstant bleibt und der Einfluss von weiter zunehmenden Niederschlägen auf das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal nicht mehr signifikant ist sowie die Feststellung, dass die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte am Standort Irig trotz höherer Niederschläge weniger negativ sind

als am Standort Semlac, lassen darauf schließen, dass an beiden Profilen andere Faktoren als der Niederschlag das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal maßgeblich beeinflussen. Bei Zersetzungsprozessen organischer Substanz wird Kohlenstoff schneller freigesetzt als Stickstoff (Nadelhoffer/Fry 1988:1637). Der freigesetzte Kohlenstoff ist ^{13}C -abgereichert und der im Boden verbleibende organische Kohlenstoff wird mit ^{13}C angereichert, was zu höheren $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten führt. Außerdem können Unterschiede in der isotopischen Zusammensetzung der Vegetation und der Streuauflage zu verschiedenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signalen führen (Nadelhoffer/Fry 1988:1637, Stevenson et al. 2005:46). Nennenswerte Unterschiede im Zersetzungsverhalten und signifikante Unterschiede in der Materialzusammensetzung der Streu erscheinen aufgrund der überwiegend statistisch gleichen C/N-Schichtmittelwerte in beiden Profilen jedoch unwahrscheinlich.

Der ähnliche Kurvenverlauf der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte beider Profile im Bereich der Schichten L1S1, L1L2, S1 und L2 könnte jedoch auf paläoklimatische Niederschlagsveränderungen hindeuten, die beide Profile betreffen. Niederschlagsunterschiede zwischen Kalt- und Warmzeiten könnten in dem von Amundson et al. (2005:40-41) als signifikant beschriebenen Wertebereich liegen. Geringe Niederschläge in Kaltzeiten stehen höheren Niederschlagswerten während der Interglaziale gegenüber. In den Schichtmittelwerten der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte würde sich dieser Unterschied erwartungsgemäß durch negativere Mittelwerte in den Paläoböden und durch höhere Mittelwerte in den Lössschichten widerspiegeln. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte im Profil Irig zeigen einen Werteanstieg vom rezenten Oberboden S0 zum Löss L1L1. Der deutlich geringere Mittelwert des Paläobodens L1S1 würde mit der Annahme von erhöhten Niederschlägen zu Zeiten der Pedogenese von L1S1 und damit verbundenen negativeren $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten übereinstimmen. Gleiches gilt für die Abnahme der Mittelwerte vom Löss L1L1 zum Paläoboden S1. Der anschließende Mittelwert im Löss L2 ist wieder positiver und könnte mit geringeren Niederschlägen erklärt werden. Die Beobachtung, dass der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwert im Paläoboden S2 größer ist als im Löss L2 steht allerdings diametral zu der Annahme, dass zunehmende Niederschläge in Interglazialen negativere $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerte zur Folge haben. Im Profil Semlac ist in Bezug auf die Mittelwerte der Schichten L1S1, L1L2, S1 und L2 ein ähnlicher Verlauf zu beobachten. Im Paläoboden S2 ist jedoch, gemäß dem angenommenen Zusammenhang von erhöhten Niederschlägen und negativeren $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerten, ein geringerer Mittelwert zu erkennen als im Löss L2.

15.3 $\delta^{15}\text{N}$

Tab. 10: $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im F-Test (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$) (eigene Daten/Darstellung, $F_{v1;v2;\alpha}$ nach Hartung 1993:895-900).

Schicht	Semlac			Irig			F	$F_{v1;v2;\alpha}$	
	\bar{x}	s^2	n	\bar{x}	s^2	n			
S0	7,95	0,0020	2	6,19	1,3080	11	654,000	$F_{10;1;0,05}$	241,9
L1L1	7,70	0,1313	9	6,71	0,0985	23	1,333	$F_{22;8;0,05}$	2,397
L1S1	9,25	0,1473	8	8,32	0,3182	29	2,160	$F_{28;7;0,05}$	3,365
L1L2	9,27	0,1411	6	8,01	0,1188	22	1,188	$F_{5;21;0,05}$	2,686
S1	7,33	0,4808	16	6,79	0,0741	19	6,489	$F_{15;18;0,05}$	2,269
L2	6,50	1,0547	61	5,57	0,1403	62	7,517	$F_{60;61;0,05}$	1,534
S2	7,94	0,5819	37	6,32	0,0538	12	10,816	$F_{36;11;0,05}$	2,547

Tab. 11: $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte (\bar{x}), Probenanzahl (n) und Varianzen (s^2) der Profile Semlac und Irig im t-Test (einseitig, Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha=0,05$) (eigene Daten/Darstellung, $t_{v;\alpha}$ nach Sachs 1997:210).

Schicht	Semlac			Irig			$s_{\bar{x}}$	t	v	$t_{v;0,95}$
	\bar{x}	s^2	n	\bar{x}	s^2	n				
S0	7,95	0,0020	2	6,19	1,3080	11	0,3463	5,083	10	1,812
L1L1	7,70	0,1313	9	6,71	0,0985	23	0,3275	7,689	30	1,697
L1S1	9,25	0,1473	8	8,32	0,3182	29	0,5329	4,370	35	1,690
L1L2	9,27	0,1411	6	8,01	0,1188	22	0,3508	7,798	26	1,706
S1	7,33	0,4808	16	6,79	0,0741	19	0,1843	2,931	19	1,729
L2	6,50	1,0547	61	5,57	0,1403	62	0,1398	6,651	75	1,666
S2	7,94	0,5819	37	6,32	0,0538	12	0,1422	11,395	47	1,678

Tabelle 10 zeigt keine Gleichheit der Varianzen der $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte. Tabelle 11 zeigt, dass der einseitige t-Test mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % einen systematischen Unterschied zwischen allen $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerten der Profile Semlac und Irig ergibt. Die Schichtmittelwerte im Profil Irig sind geringer. Auffällig ist der sehr ähnliche Verlauf beider $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwertekurven, die in Abbildung 30 dargestellt sind. Der t-Test gibt einen systematischen Unterschied zwischen den Mittelwerten an. Der Verlauf der Schichtmittelwerte im Profil ist jedoch sehr ähnlich. Eine unterschiedliche Ausprägung eines, das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal beeinflussenden Faktors bei ansonsten ähnlichen ökologischen Bedingungen (in Bezug auf die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte) erscheint hier eine plausible Erklärung für die systematische Schichtmittelwertdifferenz der beiden Profile.

Ab dem rezenten Oberboden S0 steigen die Werte an. Im Profil Semlac nehmen die Schichtmittelwerte bis in den Löss L1L2 zu und sinken dann bis in den Löss L2. Im Profil Irig beginnt die Abnahme im Paläoboden L1S1 und hält ebenfalls bis in den Löss L2 an. Im Paläoboden S2 nimmt der Schichtmittelwert in beiden Profilen wieder zu. Im Profil Semlac wird im Löss L3 ein weiterer Peak erreicht. Im Paläoböden S3 und im Löss L4 nehmen die Werte wieder ab. Im Profil Semlac sind zwei Peaks (L1S1/L1L2 und L3) und im Profil Irig ein Peak (L1S1) zu erkennen. Aufgrund der geringeren Mächtigkeit und des Fehlens der stratigraphischen Einheiten L3, S3 und L4 kann nur vermutet werden, dass sich die Wertekurve der Schichtmittelwerte des Profils Irig in diesen Einheiten weiter ähnlich verhielte. Angedeutet wird dies durch die erneute Zunahme der beiden $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte im Paläoboden S2.

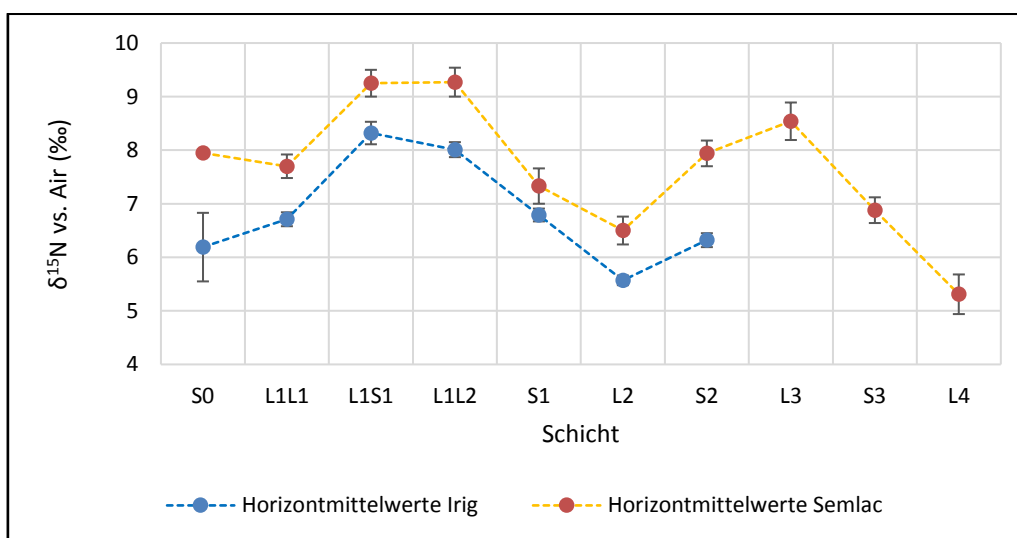


Abb. 30: $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte der Profile Semlac und Irig (eigene Daten/Darstellung).

Im Gegensatz zu den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Schichtmittelwerten verläuft die Kurve der $\delta^{15}\text{N}$ -Mittelwerte der Schichten fast parallel. Zwei wesentliche Komponenten, die das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal von Ökosystemen beeinflussen, sind die Stickstofffixierung im Vergleich zur Ablagerung, welche Stickstoffeinträge durch Niederschlag miteinbezieht und Stickstofffreisetzungen während der Prozesse im mikrobiellen Stickstoffkreislauf (Austin/Vitousek 1998:527). Das C/N-Verhältnis als Maßzahl für das Zersetzungsverhalten organischer Substanzen gibt an, wie schnell die Zersetzung abläuft und wieviel Stickstoff im Vergleich zu Kohlenstoff den Mikroorganismen im mikrobiellen Stickstoffkreislauf zur Verfügung steht. „Je enger das Verhältnis, desto mehr N im Vergleich zu C steht den Mikroorganismen zur Verfügung und um so [sic!] schneller läuft die Zersetzung ab.“ (Hintermaier-Erhard/Zech 1997:68).

Die Profile Semlac und Irig weisen überwiegend ähnliche Schichtmittelwerte beim C/N-Verhältnis auf (vgl. Abb. 28), weshalb im Mittel, bezogen auf die jeweiligen Schichten, ein gleiches Zersetzungsverhalten und eine gleiche Zersetzungsrate naheliegen. Der mikrobielle Abbau organischer Substanzen und der mikrobielle Stickstoffkreislauf weisen in den Schichten im Mittel keine signifikanten Unterschiede auf und sind als Erklärung für die unterschiedlichen mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Signale der Schichten in den Profilen Semlac und Irig unwahrscheinlich. Neben den Prozessen der Stickstofffixierung und -freisetzung im mikrobiellen Stickstoffkreislauf, wird das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal maßgeblich von Stickstoffeinträgen durch Niederschlag beeinflusst (Austin/Vitousek 1998:527). Die von Austin/Vitousek (1998:528) untersuchten Ökosysteme entlang eines Niederschlagsgradienten ergaben abnehmende $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Böden und Vegetation bei zunehmenden Niederschlägen. Amundson et al. (2003:4) stellten bei der Analyse von $\delta^{15}\text{N}$ -Werten in Vegetation und Böden den verstärkten Verlust von ^{15}N -abgereichertem Stickstoff aus Ökosystem bei abnehmenden Jahresniederschlägen und zunehmenden Jahrestemperaturen fest. Die isotopische Zusammensetzung der Stickstoffverluste aus Ökosystemen weist einen offensichtlichen Trend im Zusammenhang mit klimatischen Bedingungen auf. Eine Zunahme der Niederschläge und die Abnahme der Temperatur haben eine Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zur Folge (Amundson et al. 2003:6). Die Schichten im Profil Irig weisen im Mittel geringere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf als die Schichten im Profil Semlac. Der rezente Niederschlag am Standort Irig ist mit durchschnittlich 683 mm im Jahr signifikant höher als am Standort Semlac, wo der durchschnittliche Jahresniederschlag 593 mm beträgt.

Die geringeren mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Schichten im Profil Irig stimmen beim Vergleich beider Profile also mit der Beobachtung abnehmender $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bei zunehmenden Niederschlägen überein (Austin/Vitousek 1998:527, Amundson et al. 2003:6). Unterschiedliche Jahresniederschläge scheinen für die systematische Differenz der mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtwerte der Profile Semlac und Irig eine plausible Erklärung zu sein. Die mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Löss- und Paläobodenschichten innerhalb eines Profils zeigen dagegen einen gänzlich anderen Verlauf. Betrachtet man die mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Schichten im einzelnen Profil fällt auf, dass die geringsten $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte im Löss L2 und L4 liegen, d.h. in kaltzeitlichen Ablagerungen, die unter trockenen Umweltbedingungen abgelagert wurden (Pécsi 1990:13) wobei die geringeren Niederschläge erwartungsgemäß höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zur Folge hätten haben müssen.

Im Löss L1L2 sind in beiden Profilen dagegen wieder relativ hohe mittlere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zu erkennen, ebenso wie im Löss L3 im Profil Semlac. Betrachtet man die mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Schichten im Profil Semlac, deutet sich ein zyklischer Verlauf an. Die geringsten und höchsten Werte sind alle in Lössschichten zu finden, während die Werte der Paläoböden, mit Ausnahme von L1S1, dazwischenliegen. Das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal hängt von der ‚Offenheit‘ des Stickstoffkreislaufes ab. Bei einem relativen Überschuss an verfügbarem Stickstoff ist der Stickstoffkreislauf offener und es kommt zu größeren Stickstoffverlusten, die im Vergleich ^{15}N -abgereichert sind, wodurch der Boden mit ^{15}N angereichert wird und höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte annimmt (Martinelli et al. 1999:47). Das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal von Ökosystemen, in denen Stickstoff ein limitierender Faktor ist, fällt geringer aus, da es zu weniger ^{15}N -abgereicherten Stickstoffverlusten kommt. In solchen Ökosystemen wird das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal im Wesentlichen durch: 1.) die NH_4^+ -Aufnahme durch Pflanzen, 2.) hohe Immobilisierungsraten von NH_4^+ und NO_3^- 3.) das große Vorkommen stickstofffixierender Bodenpilze und 4.) sehr geringe N_2O -Produktionsraten beeinflusst (Aber 1992:222, Amundson et al. 2003:8). Hohe Immobilisierungsraten von NH_4^+ und NO_3^- und sehr geringe N_2O -Produktionsraten gelten als charakteristisch für temperierte Wälder, bei feuchten und kalten Umweltbedingungen und decken sich mit niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ -Werten (Martinelli et al. 1999:62, Amundson et al. 2003:8). Die NH_4^+ -Aufnahme durch Pflanzen und ein großes Vorkommen stickstofffixierender Bodenpilze gelten als charakteristische Einflussfaktoren auf das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal in temperierten und borealen Ökosystemen (Amundson et al. 2003:8). Mariotti et al. (1980:298-299) stellten Unterschiede bei den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten in Abhängigkeit von verschiedenen Humusaufgaben und Humifizierungsprozessen fest.

Für Mull-Humus mit hoher biologischer Aktivität und raschen Zersetzungsraten stellten sie positivere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte fest, während die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Rohhumus mit geringer biologischer Aktivität und langsamen Zersetzungsraten negativer ausfielen. Es zeigt sich, dass eine Zunahme der biologischen Aktivität von einer Zunahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte begleitet wird (Mariotti et al. 1980:299). Positivere mittlere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Paläoböden und negativere Werte in den Lössschichten hängen demnach eng mit der Öffnung des Stickstoffkreislaufs und dem mikrobiellen Abbau organischer Substanz zusammen. Wolfe et al. (1999) untersuchten die natürliche Isotopenhäufigkeit von ^{15}N -Isotopen in Sedimenten auf der nord-russischen Taimyrhalbinsel und stellten für wärmere klimatische Bedingungen mit erhöhten biogeochemischen Prozessraten in Böden eine ^{15}N -Anreicherung fest. Sedimente, die aus Waldböden im Einzugsgebiet hervorgegangen sind, wiesen höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf, während kaltzeitliche Sedimente und Tundren-Böden typischerweise negativere Werte zeigten (Wolfe et al. 1999:219-220, Zech et al. 2007:308).

16 Schlussfolgerungen

Der im Zuge dieser Arbeit durchgeführte Methodentest zur Entkarbonatisierung hat gezeigt, dass die Dauer der Behandlung einen signifikanten Einfluss auf die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte hat. Für zukünftige $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Studien in Löss- und Löss-Paläobodenprofilen empfiehlt es sich, vor den angestrebten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Messungen ähnliche Methodentests zur Ermittlung der optimalen Behandlungsdauer durchzuführen, um fehlerhafte Daten und eine Überschätzung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte zu vermeiden. Von besonderer Bedeutung ist dies bei Studien zur quantitativen Rekonstruktion von Paläoniederschlägen mittels $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten (vgl. Hatté/Guiot 2005). Der Methodentest hinsichtlich der Datenreproduzierbarkeit der gemessenen Ausreißer hat signifikante Unterschiede bei den ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten innerhalb der untersuchten Proben ergeben.

Die Paläoböden sind im Profil Semlac durch höhere TOC- und TN-Gehalte gekennzeichnet, was auf eine höhere Wasserverfügbarkeit sowie Bioproduktion während der Interglaziale und Interstadiale hinweist. Die Paläoböden S1 und S2 sind deutlich ausgeprägt und weisen höhere TOC- und TN-Gehalte auf als der Paläoboden S3. Das oberste Drittel des Profils Irig ist durch vergleichsweise hohe TOC-Gehalte gekennzeichnet. Hier weisen die interstadialen Paläoböden keine signifikant höheren TOC-Werte auf als die Lössschichten und sind höchstens durch eine minimale Zunahme der TN-Gehalte zu unterscheiden.

Hier scheinen ähnliche Bioproduktionsraten während der Glaziale und Interstadiale wahrscheinlich. Eine höhere Wasserverfügbarkeit sowie Bioproduktion - gekennzeichnet durch eine Zunahme der TOC- und TN-Werte - deuten sich im Paläoboden S1 an, der klar von den Lössschichten L1L2 und L2 unterschieden werden kann.

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im Profil Semlac zeigen – bis auf den auffälligen Streubereich im Löss L2 – keine signifikanten Unterschiede zwischen glazialen Lössschichten und interglazialen/interstadialen Paläoböden. Eine systematische Veränderung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte aufgrund veränderter Umweltbedingungen während Kalt- und Warmzeiten lässt sich anhand der im Zuge dieser Arbeit erhobenen Daten nicht erkennen. Die auffällige Streuung der Werte im Löss L2 wurde im Zuge des Methodentests zur Reproduzierbarkeit untersucht. Die teilweise signifikanten Messunterschiede innerhalb einer Probe konnten nicht abschließend erklärt werden. Eine mögliche Erklärung bietet der Eintrag allochthoner organischer Substanz mittels Staubablagerungen. Da die TOC-Gehalte in den eiszeitlichen Ablagerungen der untersuchten Profile sehr gering sind, können minimale Veränderungen der isotopischen Zusammensetzung der organischen Substanz signifikante Veränderungen im $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal zur Folge haben. Gestützt wird die Annahme, dass allochthoner Kohlenstoff für die Streuung der Werte verantwortlich sein könnte, dadurch, dass auch im Profil Irig im Löss L2 größere Schwankungen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte zu beobachten sind und es sich gegebenenfalls um zeitlich ähnliche Ablagerungen handelt. Der mögliche Einfluss allochthonen Kohlenstoffs auf die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte sollte in zukünftigen Studien zur quantitativen Rekonstruktion von Paläoniederschlägen mittels $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten in Lössschichten berücksichtigt werden.

Im $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal des Profils Irig deutet sich ein Unterschied zwischen Warm- und Kaltzeiten im Paläoboden S1 und dem darüberliegenden Löss L1L1 an. Negativere Werte im Paläoboden S1 können als Indikator für eine erhöhte Wasserverfügbarkeit sowie erhöhte atmosphärische CO_2 -Konzentrationen angesehen werden. Die deutlich zu erkennende Zunahme der Werte im Löss L1L2 spricht dagegen für aride Bedingungen und reduzierte $\text{CO}_{2\text{atm}}$ -Konzentrationen. Hinsichtlich der Möglichkeit zur Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen mittels der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signale beider Profile bleibt festzuhalten, dass sich Trends oft nur andeuten und dass das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal, vor allem bei geringen TOC-Gehalten, sehr sensitiv ist und bereits durch geringfügige Veränderungen signifikant beeinflusst werden kann.

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte weisen in beiden Profilen deutlich größere Schwankungen auf als die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte, was primär mit Fraktionierungsprozessen während des Abbaus organischer Substanz zusammenhängt, da Mikroorganismen im mikrobiellen Stickstoffkreislauf drei Mal ausgeprägter gegen ^{15}N diskriminieren als gegen ^{13}C . Innerhalb der Profile zeigt sich dementsprechend eine Abhängigkeit der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und der Intensität von Zersetzungsprozessen. Die Interpretation der Verteilung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den Profilen wird durch weitere Faktoren erschwert. Durch Auswaschungsprozesse werden ^{15}N -angereicherte Partikel, die vor allem im Zuge mikrobieller Zersetzungsprozesse entstehen, in tiefere Schichten verlagert und spiegeln sich in kleinen Peaks der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, meist unterhalb der Paläoböden, wider.

Die vergleichende Betrachtung beider Profile bestätigte die Schwierigkeit der Interpretation der gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signale. Hier zeigten sich, entgegen des angenommenen Zusammenhangs zunehmender Niederschläge mit abnehmenden $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten in den gemittelten Schichtwerten beider Profile, höhere $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte am deutlich feuchteren Standort Irig. Hinsichtlich der ökologischen Bedingungen an beiden Profilstandorten zeigten die Schichtmittelwerte der C/N-Verhältnisse jedoch deutliche Gemeinsamkeiten. Die Mehrheit der C/N-Schichtmittelwerte beider Profile zeigt keine statistisch signifikanten Unterschiede auf. Im Mittel kann an beiden Standorten von derselben Biomasseproduktion sowie Zersetzungsrate ausgegangen werden.

Die Schichtmittelwerte der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte beider Profile beschreiben denselben Verlauf und geben Aufschluss über die Beteiligung der einzelnen Einflussfaktoren am $\delta^{15}\text{N}$ -Signal. Die geringeren mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte im Profil Irig bestätigen die Vermutung, dass feuchtere Standorte geringere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aufweisen als trockenere. Diese Beobachtung konnte jedoch nur im Vergleich beider Profile gemacht werden. Innerhalb der Profile Semlac und Irig wurden die geringsten $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte in den kaltzeitlichen Ablagerungen L2 und L4 beobachtet, die aufgrund geringer Niederschläge höhere $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte aufweisen sollten. Die Paläoböden L1S1, S1 und S2 weisen höhere Schichtmittelwerte auf. Die höchsten Schichtmittelwerte finden sich in den kaltzeitlichen Ablagerungen L1L2 und L3. Diese Verteilung der mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte legt nahe, dass während Interglazialen und Interstadialen das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal maßgeblich von der Verfügbarkeit sowie der Zersetzung organischer Substanz beeinflusst wird und der Einfluss von Stickstoffeinträgen in Form von Niederschlägen nur eine geringe Beteiligung am

$\delta^{15}\text{N}$ -Signal aufweist. In glazialen Schichten mit geringen Mittelwerten scheint der reduzierte Niederschlag ebenfalls eine sekundäre Rolle hinsichtlich des $\delta^{15}\text{N}$ -Signals zu spielen. Verringerte Verluste von ^{15}N -abgereichertem Stickstoff in glazialen Ökosystemen, in denen Stickstoff ein limitierender Faktor ist, scheinen hier eine mögliche Erklärung. Die hohen $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtmittelwerte in den Lössen L1L2 und L3 sprechen dagegen für eine maßgebliche Beteiligung der während der Glaziale reduzierten Niederschläge am $\delta^{15}\text{N}$ -Signal.

$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte können wichtige Informationen über Paläoumweltbedingungen liefern. Die in dieser Arbeit vorgestellten Daten der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte der Löss-Paläobodensequenzen Semlac und Irig eignen sich zwar nur eingeschränkt zur Rekonstruktion paläoökologischer Bedingungen, können aber begleitend zu anderen Rekonstruktionsindikatoren wie Korngrößenverteilung und magnetische Suszeptibilität wertvolle Informationen für ein besseres Verständnis von Paläoumweltbedingungen liefern. Anhand der mittleren $\delta^{15}\text{N}$ -Schichtwerte der Profile Semlac und Irig konnten Vermutungen über die Beteiligung verschiedener Einflussfaktoren auf das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal aufgestellt werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Daten lassen vermuten, dass das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal weniger ‚anfällig‘ gegenüber Störungseinflüssen ist, als das $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal. Stabile Kohlenstoff- und Stickstoffisotope können wertvolle Informationen in Bezug auf Veränderungen von Umweltbedingungen liefern. Hinsichtlich paläoökologischer Studien steht die Analyse von $\delta^{15}\text{N}$ -Signalen noch am Anfang. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse machen jedoch das Potenzial stabiler Stickstoffisotope für die Rekonstruktion ökologischer Umweltbedingungen und Prozessabläufe deutlich.

Literaturverzeichnis

- Aber, J.D. (1992): Nitrogen cycling and nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. In: *Trends in Ecology & Evolution* 7(7), 220-224.
- Antoine, P./Rousseau, D.-D./Degeai, J.-P./Moine, O./Lagroix, F./Kreutzer, S./Fuchs, M./Hatté, C./Gauthier, C./Svoboda, J./Lisá, L. (2013): High-resolution record of the environmental response to climatic variations during the Last Interglacial – Glacial cycle in Central Europe: the loess-palaeosol sequence of Dolní Věstonice (Czech Republic). In: *Quaternary Science Reviews* 67, 17-38.
- Amundson, R./Austin, A.T./Schuur, E.A.G./Yoo, K./Matzek, V./Kendall, C./Uebersax, A./Brenner, D./Baisden, W.T. (2003): Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen. In: *Global Biogeochemical Cycles* 17(1), 1031/1-11.
- Aston, F.W. (1919): A positive ray spectrograph. In: *Philosophical Magazine, Series 6*, 38(228), 707-714.
- Aston, F.W. (1920a): The constitution of atmospheric neon. In: *Philosophical Magazine, Series 6*, 39(232), 449-455.
- Aston, F.W. (1920b): The mass-spectra of chemical elements. In: *Philosophical Magazine, Series 6*, 39(233), 611-625.
- Austin, A.T./Vitousek, P.M. (1998): Nutrient dynamics on a precipitation gradient in Hawaii. In: *Oecologia* 113(4), 519-529.
- Balesdent, J./Mariotti, A. (1987): Natural ¹³C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. In: *Soil Biology and Biochemistry* 19(1), 25-30.
- Bigeleisen, J. (1965): Chemistry of isotopes. In: *Science* 147(3657), 463-471.
- Binder, H.H. (1999): *Lexikon der chemischen Elemente – Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*. Stuttgart: Hirzel.
- Bothe, W./Becker, H. (1930): Künstliche Erregung von Kern-γ-Strahlen. In: *Zeitschrift für Physik* 66(5-6), 289-306.
- Buggle, B./Hambach, U./Glaser, B./Gerasimenko, N./Marković, S.B./Glaser, I./Zöller, L. (2009): Stratigraphy, and spatial and temporal paleoclimatic trends in Southeastern/Eastern European loess-paleosol sequences. In: *Quaternary International* 196, 86-106.

- Casciotti, K.L. (2009): Inverse kinetic isotope fractionation during bacterial nitrite oxidation. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(7),
- Caves, J.K./Sjostrom, D.J./Mix, H.T./Winnick, M.J./Chamberlain, C.P. (2014): Aridification of Central Asia and uplift of the Altai and Hangay Mountains, Mongolia: Stable isotope evidence. In: *American Journal of Science* 314, 1171-1201.
- Chadwick, J. (1932): The existence of a neutron. In: *Proceedings of the Royal Society* 136(830), 692-708.
- Christianson, C.B./Cho, C.M. (1983): Chemical denitrification of nitrite in frozen soils. In: *Soil Science Society of America Journal* 47(1), 38-42.
- Conea, A. (1970): *Formatiuni cuaternare in Dobrogea (Loessuri si paleosoluri)*. Bukarest: Editura Academiei Republicii Socialiste Romania.
- Conea, A./ Bally, R./Canarache, A. (1972): *Guidebook to excursion of the Inqua Loess Symposium in Romania, 11-15 September 1972*. Bukarest: Geological Institute (= Guidebooks to excursions 10).
- Craig, H. (1957): Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis for carbon dioxide. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133-149.
- Dempster, A.J. (1918): A new method of positive ray analysis. In: *Physical Review* 11(4), 316-325.
- Dörsch, P./Flessa, H./Beese, F. (1993): Jahreszeitliche N₂O-Emissionen nach Bodenfrost. In: *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 72, 495-498.
- Environmental Systems Research Institute (ESRI) (2014): *ArcGIS 10.2.2 for Desktop Version 10.2.2.3552*.
- Eurostat (2014): *Administrative units / statistical units – countries*. <<http://ec.europa.eu/eurostat/web/gisco/geodata/reference-data/administrative-units-statistical-units/countries#countries14>> abgerufen am 27.09.2016.
- Farquhar, G.D./Ehleringer, J.R./Hubick, K.T. (1989): Carbon isotope discrimination and photosynthesis. In: *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 40, 503-537.

- Feng, X./Epstein, S. (1995): Carbon isotopes of trees from arid environments and implications for reconstructing atmospheric CO₂ concentration. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(12), 2599-2608.
- Florea, N./Asvadurov, H./Cioflica, G. (1966): Consideratii paleogeografice pe baza profilului cuaternar de la Semlac (Campia Tisei). In : *Dari de seama*, Inst. Geol., vol. LII/1, 443-460.
- Frey, W./Lösch, R. (1998): *Lehrbuch der Geobotanik – Pflanze und Vegetation in Raum und Zeit*. Stuttgart: Fischer.
- Fry, B. (2008³): *Stable isotope ecology*. New York: Springer.
- Ghafarpour, A./Khormali, F./Balsam, W./Karimi, A./Ayoubi, A. (2016): Climatic interpretation of loess-paleosol sequences at Mobarakabad and Aghband, Northern Iran. In: *Quaternary Research* 86, 95-109.
- Gebhardt, H./Glaser, R./Radtko, U./Reuber, P. (Hrsg.) (2011²): *Geographie – Physische Geographie und Humangeographie*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- Glaser, B. (2005): Compound-specific stable-isotope ($\delta^{13}\text{C}$) analysis in soil science. In: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168(5), 633-648.
- Google Earth V 7.1.5.1557 (2014): Semlac, Rumänien – 46°07'12.97"N, 20°56'54.70"E, Sichthöhe 1470 m. CNES / Astrium 2016.
- Google Earth V 7.1.5.1557 (2016): Irig, Serbien – 45°05'00.00"N, 19°52'00.00"E, Sicht-höhe 1530 m. CNES / Astrium 2016.
- Gross, J.H. (2013): *Massenspektrometrie*. Berlin: Springer Spektrum.
- Haken, H./Wolf, H.C. (2000⁷): *Atom- und Quantenphysik – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Berlin: Springer.
- Hatté, C./Antoine, P./Fontugne, M./Rousseau, D.-D./Tisnérat-Laborde, N./Zöller, L. (1999): New chronology and organic matter $\delta^{13}\text{C}$ paleoclimatic significance of Nußloch loess sequence (Rhine Valley, Germany). In: *Quaternary International* 62, 85-91.
- Hatté, C./Guiot, J. (2005): Palaeoprecipitation reconstruction by inverse modelling using the isotopic signal of loess organic matter: application to the Bußloch loess sequence (Rhine Valley, Germany). In: *Climate Dynamics* 25, 315-327.

- Head, M.J./Zhou, W./Zhou, M. (1989): Evaluation of ^{14}C ages of organic fractions of paleosols from loess-paleosol sequences near Xian, China. In: Radiocarbon 31(3), 680-696.
- Heaton, T.H.E. (1987): $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa. In: Atmospheric Environment 21(4), 843-852.
- Heß, D. (1999¹⁰): Pflanzenphysiologie. Stuttgart: Ulmer.
- Hintermaier-Erhard, G./Zech, W. (1997): Wörterbuch der Bodenkunde – Systematik, Genese, Eigenschaften, Ökologie und Verbreitung von Böden. Stuttgart: Enke.
- Hoefs, J. (2015⁷): Stable isotope geochemistry. Cham: Springer.
- Howard, W.R. (1997): Palaeoclimatology: A warm future in the past. In: Nature 388(6641), 418-419.
- Jouzel, J./Barkov, N.I./Barnola, J.M./Bender, M./Chappellaz, J./Genthon, C./Kotlyakov, V.M./Lipenkov, V./Lorius, C./Petit, J.R./Raynaud, D./Raisbeck, G./Ritz, C./Sowers, T./Stievenard, M./Yiou, F./Yiou, P. (1993): Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. In: Nature 364(6436), 407-412.
- Junk, G./Svec, H.J. (1958): The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. In: Geochimica et Cosmochimica Acta 14, 234-243.
- Kels, H. (2012): Stepping through the palaeolandscape: A transect from the Carpathian Foothills to the lowlands of the Romanian Banat. In: Quaternary International 279-280, 240-241.
- Kienitz, H. (Hrsg.) (1968): Massenspektrometrie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Klink, H.-J. (1998³): Vegetationsgeographie. Braunschweig: Westermann.
- Köppen, W. (1931²): Grundriss der Klimakunde. Berlin: de Gruyter.
- Kohn, M.J. (2010): Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate. In: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 107(46), 19691-19695.
- Last, W.M./Smol, J.P. (Hrsg.) (2001): Tracking environmental change using lake sediments – Volume 2: Physical and geochemical methods. Dordrecht: Springer.

- Lerman, J.C./Deleens, E. (1974): Variation in the carbon isotope composition of a plant with crassulacean acid metabolism. In: *Plant Physiology* 53(4), 581-584.
- Leuenberger, M./Siegenthaler, U./Langway, C.C. (1992): Carbon isotope composition of atmospheric CO₂ during the last ice age from an Antarctic ice core. In: *Nature* 357(6378), 488-490.
- Lindblad, P./Guerrero, M.G. (1993): Nitrogen fixation and nitrate reduction. In: Hall, D.O./Scurlock, J.M.O./Bohàr-Nordenkamp, H.R./Leegood, R.C./Long, S.P. (Hrsg.) (1993): *Photosynthesis and production in a changing environment – A field and laboratory manual*. London: Chapman & Hall, 299-312.
- Liu, T./Ding, Z./Rutter, N.W. (1999): Comparison of Milankovitch periods between continental loess and deep sea records over the last 2.5 Ma. In: *Quaternary Science Reviews* 18(10-11), 1205-1212.
- Liu, W./Xiahong, F./Youfeng, N./Qingle, Z./Yunning, C./Zhisheng, A. (2005): $\delta^{13}\text{C}$ variation of C₃ and C₄ plants across an Asian monsoon rainfall gradient in arid northwestern China. In: *Global Change Biology* 11(7), 1094-1100.
- Liu, W./Yang, H./Ning, Y./An, Z. (2007): Contribution of inherent organic carbon to the bulk $\delta^{13}\text{C}$ signal in loess deposits from the arid western Chinese Loess Plateau. In: *Organic Geochemistry* 38, 1571-1579.
- Liu, W./Xing, M. (2012): Isotopic indicators of carbon and nitrogen cycles in river catchments during soil erosion in the arid loess plateau of China. In: *Chemical Geology* 296-297, 66-72.
- Liu, J./Liu, W. (2016): Soil nitrogen isotopic composition of the Xifeng loess-paleosol sequence and its potential for use as a paleoenvironmental proxy. In: *Quaternary International* (In Press) (available online 28. April 2016), 1-7.
- Lloyd, R.M. (1969): A paleoecological interpretation of the Caloosahatchee Formation, using stable isotope methods. In: *The Journal of Geology* 77(1), 1-25.
- Madhavan, S./Treichel, I./O'Leary, M.H. (1991): Effects of relative humidity on carbon isotope fractionation in plants. In: *Botanica Acta* 104(4), 292-294.
- Mariotti, A./Pierre, D./Vedy, J.C./Bruckert, S./Guillemot, J. (1980): The abundance of natural nitrogen 15 in the organic matter of soils along an altitudinal gradient (Chablais, Haute Savoie, France). In: *Catena* 7(4), 293-300.

- Marković, S.B./Oches, E.A./McCoy, W.D./Frechen, M./Gaudenyi, T. (2007): Malacological and sedimentological evidence for “warm“ glacial climate from the Irig loess sequence, Vojvodina, Serbia. In: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8(9), 1-12.
- Marković, S.B./Bokhorst, M.P./Vandenberghe, J./McCoy, W.D./Oches, E.A./Hambach, U./Gaudenyi, T./Jovanović, M./Zöller, L./Stevens, T./Machalett, B. (2008): Late Pleistocene loess-palaeosol sequences in the Vojvodina region, north Serbia. In: *Journal of Quaternary Science* 23(1), 73-84.
- Martinelli, L.A./Piccolo, M.C./Townsend, A.R./Vitousek, P.M./Cuevas, E./McDowell, W./Robertson, G.P./Santos, O.C./Treseder, K. (1999): Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil: Tropical versus temperate forests. In: *Biogeochemistry* 46(1), 45-65.
- Mary, B./Mariotti, A./Morel, J.L. (1992): Use of ^{13}C variations at natural abundance for studying the biodegradation of root mucilage, roots and glucose in soil. In: *Soil Biology and Biochemistry* 24(10), 1065-1072.
- McKinney, C.R./McCrea, J.M./Epstein, S./Allen, H.A./Urey, H.C. (1950): Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. In: *Review of Scientific Instruments* 21(724), 724-730.
- McManus, J.F./Oppo, D.W./Cullen, J.L. (1999): A 0.5-million-year record of millennial-scale climate variability in the North Atlantic. In: *Science* 283, 971-975.
- Mengel, K./Kirkby, E.A. (2001⁵): *Principles of plant nutrition*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Minagawa, M./Winter, D.A./Kaplan, I.R. (1984): Comparison of Kjeldahl and combustion methods for measurement of nitrogen isotope ratios in organic matter. In: *Analytical Chemistry* 56(11), 1859-1861.
- Muccio, Z./Jackson, G.P. (2009): Isotope ratio mass spectrometry. In: *Analyst* 134, 213-222.
- Münzenberg, G. (2013): Development of mass spectrometers from Thomson and Aston to present. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 349-350, 9-13.

- Nadelhoffer, K.J./Fry, B. (1988): Controls on natural nitrogen-15 and carbon-13 abundances in forest soil organic matter. In: Soil Science Society of America 52(6), 1633-1640.
- NASA Landsat Program (2000): Landsat/WRS2/p186. <ftp://ftp.glcf.umd.edu/glcf/Landsat/WRS2/p186/> abgerufen am 27.09.2016.
- Obreht, I./Bugge, B./Catto, N./Marković, S.B./Bösel, S./Vandenberghe, D.A.G./Hambach, U./Svirčev, Z./Lehmkuhl, F./Basarin, B./Gavrilov, M.B./Jović, G. (2014): The late Pleistocene Belotinac section (southern Serbia) at the southern limit of the European loess belt: Environmental and climate reconstruction using grain size and stable C and N isotopes. In: Quaternary International 334-335, 10-19.
- Obreht, I. (o.J.): Lithostratigraphie Irig. (not published).
- O'Leary, M.H. (1981): Carbon isotope fractionation in plants. In: Phytochemistry 20(4), 553-567.
- O'Leary, M.H. (1988): Carbon isotopes in photosynthesis: Fractionation techniques may reveal new aspects of carbon dynamics in plants. In: BioScience 38(5), 328-336.
- Otter, G./Honecker, R. (1993): Atome – Moleküle – Kerne – Band 1: Atomphysik. Stuttgart: Teubner.
- Park, R./Epstein, S. (1961): Metabolic fractionation of C¹³ & C¹² in plants. In: Plant Physiology 36(2), 133-138.
- Pécsi, M. (1990): Loess is not just the accumulation of dust. In: Quaternary International 7/8, 1-21.
- Peterson, B.J./Fry, B. (1987): Stable isotopes in ecosystem studies. In: Annual Review of Ecology and Systematics 18, 293-320.
- Pye, K. (1995): The nature, origin and accumulation of loess. In: Quaternary Science Reviews 14, 653-667.
- Rao, Z./Xu, Y./Xia, D./Xie, L./Chen, F. (2013): Variation and paleoclimatic significance of organic carbon isotopes of Ili loess in arid Central Asia. In: Organic Geochemistry 63, 56-63.

- Rasch, B./Friese, M./Hofmann, W.J./Naumann, E. (2010): Quantitative Methoden – 1. Einführung in die Statistik für Psychologen und Sozialwissenschaftler. Berlin: Springer.
- Reineke, W./Schlößmann, M. (2015²): Umweltmikrobiologie. Heidelberg: Springer Spektrum.
- Rieser, H.-H. (1992): Temeswar – Geographische Beschreibung der Banater Hauptstadt. Stuttgart: Thorbecke (= Schriftenreihe des Instituts für donauschwäbische Geschichte und Landeskunde 1).
- Rieser, H.-H. (2001): Das rumänische Banat – Eine multikulturelle Region im Umbruch: Geographische Transformationsforschung am Beispiel der jüngeren Kulturlandschafts-entwicklung in Südwestrumänien. Stuttgart: Thorbecke (= Schriftenreihe des Instituts für donauschwäbische Geschichte und Landeskunde 10).
- Riedel, E./Meyer, H.-J. (2013¹¹): Allgemeine und anorganische Chemie. Berlin: de Gruyter.
- Ruszkiczay-Rüdiger, Z./Kern, Z. (2016): Permafrost or seasonal frost? A review of paleoclimatic proxies of the last glacial cycle in the east central European lowlands. In: Quaternary International 415, 241-252.
- Sachs, L. (1997⁸): Angewandte Statistik – Anwendung statistischer Methoden. Berlin: Springer.
- Schatz, A.-K./Zech, M./Bugge, B./Gulyás, S./Hambach, U./ Marković, S.B./Sümeği, P./Scholten, T. (2011): The late Quaternary loess record of Tokaj, Hungary: Reconstructing palaeoenvironment, vegetation and climate using stable C and N isotopes and biomarkers. In: Quaternary International 240, 52-61.
- Scheffer, F./Schachtschabel, P. (2008¹⁵): Lehrbuch der Bodenkunde. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- Schneider, U./Haider, K. (1992): Denitrification- and nitrate leaching-losses in an intensively cropped watershed. In: Journal of Plant Nutrition and Soil Science 155(2), 135-141.
- Schönenberg, R. (1997⁷): Einführung in die Geologie Europas. Freiburg i. Br.: Rombach.

- Schulte, A./Glaser, R./Hauter, C. (2010): Kreisläufe – als Betrachtungsdimension in der Geographie. In: Glaser, R./Hauter, C./Faust, D./Glawion, R./Saurer, H./Schulte, A./Sudhaus, D. (2010): *Physische Geographie kompakt*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 151-155.
- Schulte, P./Lehmkuhl, F./Kels, H./Loibl, C./Klasen, N./Hauck, T. (2014): Environmental change indicated by grain-size variations and trace elements: examples from two different sections – the sandy-loess sediments from the Doroshivtsy site (Ukraine) and the loess section Semailac (Romania). In: *ProScience* 1, 106-112.
- Sharp, Z. (2007): *Principles of stable isotope geochemistry*. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall.
- Shearer, G./Kohl, D.H./Chien, S.-H. (1978): The nitrogen-15 abundance in a wide variety of soils. In: *Soil Science Society of America Journal* 42(6), 899-902.
- Smalley, I./Marković, S.B./Svirčev, Z. (2011): Loess is [almost totally formed by] the accumulation of dust. In: *Quaternary International* 240, 4-11.
- Sprafke, T./Obrecht, I. (2016): Loess: Rock, sediment or soil – What is the missing for its definition? In: *Quaternary International* 399, 198-207.
- Squires, G. (1998): Francis Aston and the mass spectrograph. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 23, 3893-3899.
- Soddy, F. (1914): *The chemistry of the radio-elements – Part II: The radio-elements and the periodic law*. London: Longmans, Green and Co.
- Stevenson, B.A./Kelly, E.F./McDonald, E.V./Busacca, A.J. (2005): The stable carbon isotope composition of soil organic carbon and pedogenic carbonates along a bioclimate gradient in the Palouse region, Washington State, USA. In: *Geoderma* 124, 37-47.
- Sträßer, M. (1998): *Klimadiagramm-Atlas der Erde – Teil 1: Europa und Nordamerika*. Dortmund: Dortmunder Vertrieb für Bau- und Planungsliteratur (= *Duisburger geographische Arbeiten* 18).
- Sümeği, P./Krolopp, E. (2002): Quaternary malacological analyses for modeling of the Upper Weichselian palaeoenvironmental changes in the Carpathian Basin. In: *Quaternary International* 91, 53-63.

- Tan, F.C./Hudson, J.D. (1975): Isotopic studies on the palaeoecology and diagenesis of the Great Estuarine Series (Jurassic) of Scotland. In: *Scottish Journal of Geology* 10, 91-128.
- Thomson, J.J. (1913a): Rays of positive electricity. In: *Proceedings of the Royal Society A* 89(607), 1-20.
- Thomson, J.J. (1913b): Rays of positive electricity and their application to chemical analysis. London: Longmans, Green and Co.
- Tieszen, L.L. (1991): Natural variations in the carbon isotope values of plants: Implications for archaeology, ecology and paleoecology. In: *Journal of Archaeological Science* 18, 227-248.
- Tuffreau, A./Boroneant, V./Goval, E./Lefevre, B./Boroneant, A./Dobos, A./Popescu, G. (2007): Le gisement paléolithique moyen de Zăbrani (Département d'Arad). In: *Materiale si cercetări arheologice* 3, 5-18.
- Urey, H.C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. In: *Journal of the Chemical Society* 1947, 562-581.
- Vogel, F. (1995⁸): Beschreibende und schließende Statistik – Formeln, Definitionen, Erläuterungen, Stichwörter und Tabellen. München: Oldenbourg.
- Walter, H./Breckle, S.-W. (1999⁷): *Vegetation und Klimazonen*. Stuttgart: Ulmer.
- Walter, R. (2014⁶): *Erdgeschichte – Die Geschichte der Kontinente, der Ozeane und des Lebens*. Stuttgart: Schweizerbart.
- Wang, H./Ambrose, S.H./Lui, C.-L.J./Follmer, L.R. (1997): Paleosol stable isotope evidence for early hominin occupation of east Asia temperate environments. In: *Quaternary Research* 48, 228-238.
- Wang, G./Feng, X./Han, J./Zhou, L./Tan, W./Su, F. (2008): Paleovegetation reconstruction using $\delta^{13}\text{C}$ of soil organic matter. In: *Biogeoscience* 5, 1325-1337.
- Wedin, D.A./Tieszen, L.L./Dewey, B./Pastor, J. (1995): Carbon isotope dynamics during grass decomposition and soil organic matter formation. In: *Ecology* 76(5), 1383-1392.
- White, W.M. (2015): *Isotope geochemistry*. Chichester: Wiley Blackwell.

- Winter, K./Holtum, J.A.M./Edwards, G.E./O'Leary, M.H. (1982): Effect of low relative humidity on $\delta^{13}\text{C}$ value in two C_3 grasses and in *Panicum milioides*, a C_3 - C_4 intermediate species. In: *Journal of Experimental Botany* 33(132), 88-91.
- Wolfe, B.B./Edwards, T.W.D./Aravena, R. (1999): Changes in carbon and nitrogen cycling during tree-line retreat recorded in the isotopic content of lacustrine organic matter, western Taimyr Peninsula, Russia. In: *The Holocene* 9(2), 215-222.
- Wynn, J.G./Harden, J.W./Fries, T.L. (2006): Stable carbon isotope depth profiles and soil organic carbon dynamics in the lower Mississippi Basin. In: *Geoderma* 131(1), 89-109.
- Zech, M./Zech, R./Glaser, B. (2007): A 240,000-year stable carbon and nitrogen isotope record from a loess-like palaeosol sequence in the Tumara Valley, Northeast Siberia. In: *Chemical Geology* 242, 307-318.
- Zeeden, C./Kels, H./Hambach, U./Schulte, P./Protze, J./Eckmeier, E./Markovic, S.B./Klasen, N./Lehmkuhl, F. (2016): Three climatic cycles recorded in a loess-paleosol sequence at Semlac (Romania) – Implications for dust accumulation in south-eastern Europe. In: *Quaternary Science Reviews* 154, 130-142.

Anhang Semlac

* rote HCl-unlöslich Werte: Bruch des Zentrifugen-Röhrchens beim Zentrifugieren, daher Mittelwert aus den beiden benachbarten Proben.

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
Labor-Nr.	Sample ID (SEM)			HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
5629	001	15	Ah 0-35	72,02	1,53	1,10	-25,11	0,14	7,98	7,61
5632	002	30	Ah 0-35	65,05	1,04	0,68	-24,96	0,09	7,92	7,82
5635	032	45	loess 40-95	63,31	0,77	0,49	-25,09	0,06	7,16	7,77
5636	003	50	loess 40-95	65,23	0,72	0,47	-24,88	0,07	7,72	6,32
5637	033	55	loess 40-95	68,98	0,90	0,62	-24,86	0,08	7,20	8,23
5639	034	65	loess 40-95	63,05	0,69	0,44	-24,92	0,05	7,60	8,62
5640	118	70	loess 40-95	63,80	0,72	0,46	-24,94	0,06	7,81	8,15
5641	035	75	loess 40-95	67,02	0,67	0,45	-24,88	0,05	7,66	8,36
5642	119	80	loess 40-95	61,71	0,59	0,37	-24,82	0,05	7,73	7,44
5643	036	85	loess 40-95	70,88	0,54	0,38	-24,74	0,05	8,11	7,89
5644	120	90	loess 40-95	67,12	0,57	0,38	-24,83	0,05	8,26	7,41
5646	121	100	Ah 100-160	75,07	0,55	0,42	-24,71	0,06	9,05	7,49
5647	037	105	Ah 100-160	78,24	0,53	0,41	-24,70	0,05	8,83	7,55
5648	122	110	Ah 100-160	74,44	0,58	0,43	-24,74	0,06	8,72	7,72
5649	038	115	Ah 100-160	77,66	0,56	0,43	-24,76	0,06	9,12	7,60
5651	039	125	Ah 100-160	77,19	0,48	0,37	-24,74	0,05	9,43	6,90
5652	123	130	Ah 100-160	76,73	0,49	0,38	-24,79	0,05	9,53	7,11
5653	040	135	Ah 100-160	78,25	0,46	0,36	-24,83	0,05	9,46	7,39
5656	009	150	Ah 100-160	81,12	0,51	0,42	-25,43	0,05	9,85	8,61
5659	041	165	loess 165-195	74,06	0,45	0,34	-25,15	0,05	9,44	7,34

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
				HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
5660	124	170	loess 165-195	69,80	0,50	0,35	-25,77	0,04	9,75	8,13
5661	042	175	loess 165-195	69,75	0,49	0,34	-25,18	0,05	9,50	7,49
5663	125	185	loess 165-195	65,03	0,48	0,31	-25,22	0,05	9,15	6,57
5664	126	190	loess 165-195	63,84	0,50	0,32	-25,08	0,05	8,69	7,02
5667	044	195	Axh200-300	68,62	0,52	0,36	-25,15	0,06	9,07	6,30
5668	128	200	Axh200-300	61,93	0,47	0,29	-25,21	0,06	8,80	4,90
5670	129	210	Axh200-300	65,52	0,61	0,40	-25,33	0,07	8,33	5,75
5671	045	215	Axh200-300	68,42	0,65	0,44	-25,42	0,08	7,91	5,87
5673	046	225	Axh200-300	67,42	0,77	0,52	-25,46	0,07	7,84	7,07
5674	130	230	Axh200-300	63,90	0,79	0,51	-25,25	0,07	7,78	7,31
5675	047	235	Axh200-300	69,78	0,82	0,57	-25,41	0,07	7,55	7,79
5676	131	240	Axh200-300	66,73	0,76	0,51	-25,26	0,07	7,48	7,40
5677	132	245	Axh200-300	64,33	0,69	0,44	-25,30	0,06	7,47	6,83
5678	133	250	Axh200-300	56,61	0,64	0,36	-25,44	0,06	7,18	6,20
5679	048	255	Axh200-300	55,48	0,56	0,31	-25,39	0,06	7,01	5,25
5680	134	260	Axh200-300	59,58	0,61	0,36	-25,28	0,06	6,89	5,98
5681	049	265	Axh200-300	64,63	0,60	0,39	-25,32	0,06	6,89	6,41
5684	135	280	Axh200-300	63,28	0,56	0,35	-25,47	0,05	6,76	7,28
5685	050	285	Axh200-300	58,49	0,51	0,30	-25,39	0,04	6,33	6,73
5686	136	290	Axh200-300	61,09	0,48	0,29	-25,38	0,04	6,36	6,99
5688	137	300	Axh200-300	58,43	0,44	0,26	-25,51	0,04	6,71	7,16
5689	051	305	loess 305-560	60,99	0,43	0,26	-25,55	0,04	6,76	6,68
5690	138	310	loess 305-560	47,98	0,25	0,12	-25,49	0,03	7,14	3,91
5691	052	315	loess 305-560	55,65	0,19	0,11	-25,32	0,03	6,73	3,47
5692	139	320	loess 305-560	60,72	0,21	0,13	-25,63	0,03	6,59	4,44

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
				HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
5693	053	325	loess 305-560	56,36	0,18	0,10	-25,28	0,03	6,75	3,82
5695	054	335	loess 305-560	56,60	0,16	0,09	-25,40	0,02	6,57	4,58
5696	140	340	loess 305-560	56,89	0,19	0,11	-25,45	0,02	6,58	5,06
5697	055	345	loess 305-560	59,95	0,15	0,09	-25,23	0,02	6,61	4,90
5698	141	350	loess 305-560	56,33	0,16	0,09	-25,20	0,02	6,54	4,82
5699	056	355	loess 305-560	58,24	0,16	0,09	-25,28	0,02	5,95	4,99
5700	142	360	loess 305-560	65,88	0,20	0,13	-25,76	0,02	6,18	6,81
5701	057	365	loess 305-560	60,18	0,16	0,10	-25,58	0,02	5,79	5,89
5703	058	375	loess 305-560	65,93	0,14	0,09	-25,43	0,02	5,16	5,34
5704	143	380	loess 305-560	61,10	0,14	0,09	-25,04	0,02	5,61	5,18
5705	059	385	loess 305-560	61,51	0,19	0,12	-25,77	0,02	5,58	6,71
5706	144	390	loess 305-560	57,82	0,17	0,10	-25,17	0,02	5,85	5,61
5707	060	395	loess 305-560	64,62	0,17	0,11	-25,64	0,02	5,03	6,19
5708	145	400	loess 305-560	63,94	0,15	0,10	-25,31	0,02	5,20	5,27
5709	061	405	loess 305-560	69,48	0,14	0,10	-25,54	0,02	5,21	5,55
5710	146	410	loess 305-560	60,47	0,14	0,09	-25,17	0,02	5,26	4,91
5711	062	415	loess 305-560	60,72	0,15	0,09	-25,57	0,02	5,10	5,48
6807	147	420	loess 305-560	60,26	0,17	0,10	-25,21	0,02	5,30	5,71
6808	063	425	loess 305-560	64,52	0,14	0,09	-24,59	0,02	5,54	5,34
6809	148	430	loess 305-560	61,28	0,14	0,08	-24,01	0,02	5,38	4,64
6810	064	435	loess 305-560	62,63	0,13	0,08	-24,42	0,02	5,46	5,06
6811	149	440	loess 305-560	58,96	0,19	0,11	-23,30	0,02	5,46	6,35
6812	065	445	loess 305-560	59,50	0,20	0,12	-24,66	0,02	5,43	6,57
6813	150	450	loess 305-560	54,00	0,19	0,10	-24,38	0,02	5,88	5,94
6815	151	460	loess 305-560	57,86	0,16	0,09	-24,93	0,02	5,74	5,42

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
				HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
6816	066	465	loess 305-560	63,66	0,19	0,12	-25,25	0,02	5,42	6,78
6817	152	470	loess 305-560	58,34	0,17	0,10	-24,18	0,02	5,75	5,32
6818	067	475	loess 305-560	62,57	0,21	0,13	-25,37	0,02	5,55	7,08
6819	153	480	loess 305-560	58,99	0,18	0,11	-24,47	0,02	5,83	5,55
6820	068	485	loess 305-560	68,10	0,15	0,10	-24,49	0,02	5,55	5,16
6821	154	490	loess 305-560	67,64	0,17	0,11	-24,77	0,02	5,58	5,57
6822	069	495	loess 305-560	67,99	0,18	0,12	-24,74	0,02	5,38	5,53
6823	155	500	loess 305-560	67,55	0,21	0,14	-25,13	0,02	5,89	6,29
6824	070	505	loess 305-560	69,37	0,22	0,15	-23,56	0,03	6,12	5,78
6825	156	510	loess 305-560	71,27	0,19	0,14	-24,48	0,03	6,62	4,58
6826	071	515	loess 305-560	68,03	0,17	0,12	-24,51	0,04	7,11	3,06
6827	157	520	loess 305-560	67,65	0,19	0,13	-24,84	0,05	7,40	2,78
6829	158	530	loess 305-560	70,33	0,20	0,14	-24,84	0,06	7,28	2,46
6830	072	535	loess 305-560	67,26	0,20	0,14	-23,21	0,06	7,05	2,27
6831	159	540	loess 305-560	64,19	0,26	0,17	-24,93	0,07	7,35	2,42
6832	073	545	loess 305-560	73,01	0,23	0,17	-24,48	0,07	7,52	2,29
6833	160	550	loess 305-560	70,99	0,22	0,16	-24,64	0,05	7,31	2,95
6834	074	555	loess 305-560	66,98	0,25	0,17	-24,92	0,04	7,31	4,54
6835	161	560	loess 305-560	72,72	0,22	0,16	-24,59	0,03	7,12	5,01
6836	075	565	Ah 565-615	77,09	0,22	0,17	-24,79	0,03	6,63	5,03
6837	162	570	Ah 565-615	73,41	0,24	0,18	-24,93	0,04	7,51	4,57
6838	076	575	Ah 565-615	74,91	0,24	0,18	-24,96	0,04	7,63	4,07
6839	163	580	Ah 565-615	72,50	0,27	0,20	-24,21	0,05	7,70	4,10
6840	077	585	Ah 565-615	77,03	0,25	0,19	-24,54	0,05	7,79	3,83
6841	164	590	Ah 565-615	74,91	0,27	0,20	-24,37	0,05	7,96	4,33

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
Labor-Nr.	Sample ID (SEM)			HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
6842	078	595	Ah 565-615	78,41	0,25	0,20	-24,76	0,04	8,21	4,98
6843	165	600	Ah 565-615	76,00	0,28	0,21	-25,06	0,04	8,39	5,81
6844	079	605	Ah 565-615	83,86	0,26	0,22	-25,26	0,07	8,16	3,18
6846	080	615	Ah 565-615	82,13	0,26	0,22	-25,16	0,07	8,31	3,26
6847	166	620	loess 620-635	81,03	0,26	0,21	-24,84	0,06	8,42	3,57
6849	167	630	loess 620-635	74,86	0,30	0,22	-24,94	0,06	8,27	3,74
6850	081	635	loess 620-635	79,07	0,25	0,20	-24,86	0,06	7,90	3,44
6851	168	640	Axh 640-835	75,37	0,29	0,22	-24,79	0,05	8,12	4,21
6852	169	645	Axh 640-835	74,70	0,37	0,28	-24,83	0,05	8,26	5,21
6853	170	650	Axh 640-835	77,10	0,41	0,32	-24,93	0,06	8,13	5,39
6855	171	660	Axh 640-835	75,88	0,49	0,37	-25,17	0,06	7,68	6,07
6856	082	665	Axh 640-835	77,32	0,47	0,36	-25,32	0,06	7,62	5,75
6857	172	670	Axh 640-835	78,95	0,49	0,39	-25,27	0,07	7,68	5,82
6858	083	675	Axh 640-835	81,30	0,46	0,38	-25,24	0,07	7,60	5,62
6859	173	680	Axh 640-835	79,77	0,51	0,40	-25,27	0,07	7,45	5,90
6860	084	685	Axh 640-835	81,86	0,56	0,46	-25,40	0,07	7,40	6,92
6861	174	690	Axh 640-835	77,56	0,56	0,43	-25,22	0,07	7,53	6,67
6862	085	695	Axh 640-835	84,56	0,51	0,43	-25,44	0,06	7,23	7,19
6863	175	700	Axh 640-835	81,63	0,53	0,43	-25,39	0,06	7,17	7,49
6864	086	705	Axh 640-835	84,32	0,48	0,41	-25,38	0,06	7,15	7,26
6865	176	710	Axh 640-835	84,03	0,50	0,42	-25,51	0,05	7,25	7,72
6866	087	715	Axh 640-835	84,84	0,49	0,42	-25,52	0,05	7,01	7,86
6867	024	720	Axh 640-835	81,56	0,54	0,44	-25,82	0,05	7,00	8,45
6868	088	725	Axh 640-835	84,38	0,48	0,41	-25,61	0,05	7,09	7,87
6869	177	730	Axh 640-835	83,34	0,52	0,43	-25,62	0,05	7,25	8,40

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
Labor-Nr.	Sample ID (SEM)			HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
6870	089	735	Axh 640-835	83,89	0,42	0,35	-25,57	0,04	7,22	8,18
6871	178	740	Axh 640-835	83,12	0,44	0,37	-25,60	0,04	7,61	8,68
6872	090	745	Axh 640-835	81,96	0,44	0,36	-25,51	0,04	7,48	8,66
6873	179	750	Axh 640-835	83,61	0,40	0,33	-25,34	0,04	7,63	8,25
6874	091	755	Axh 640-835	84,09	0,40	0,34	-25,58	0,04	7,66	8,18
6875	180	760	Axh 640-835	83,52	0,38	0,31	-25,65	0,04	7,97	8,00
6876	092	765	Axh 640-835	88,29	0,34	0,30	-25,70	0,04	7,84	7,75
6877	181	770	Axh 640-835	85,26	0,36	0,31	-25,72	0,04	7,81	7,49
6879	182	780	Axh 640-835	80,40	0,35	0,29	-25,60	0,04	8,11	7,10
6880	093	785	Axh 640-835	84,80	0,35	0,29	-25,84	0,04	7,98	7,13
6881	183	790	Axh 640-835	86,08	0,32	0,28	-25,74	0,04	8,51	6,95
6882	094	795	Axh 640-835	82,97	0,32	0,26	-25,67	0,04	8,45	6,49
6883	184	800	Axh 640-835	83,78	0,29	0,25	-25,70	0,04	9,08	6,25
6884	095	805	Axh 640-835	84,76	0,28	0,24	-25,59	0,04	8,97	5,91
6885	185	810	Axh 640-835	83,75	0,26	0,22	-25,58	0,04	9,09	5,47
6886	096	815	Axh 640-835	86,74	0,22	0,19	-25,58	0,04	9,46	4,98
6887	186	820	Axh 640-835	82,43	0,22	0,18	-25,54	0,04	9,60	4,83
6889	187	830	Axh 640-835	79,22	0,21	0,16	-25,42	0,04	9,54	4,63
6890	097	835	Axh 640-835	82,53	0,18	0,15	-25,40	0,04	9,23	4,29
6891	188	840	loess 840-905	83,91	0,17	0,15	-25,62	0,03	9,55	4,24
6892	098	845	loess 840-905	84,68	0,18	0,15	-25,73	0,03	9,73	4,51
6893	189	850	loess 840-905	83,30	0,15	0,13	-25,50	0,03	9,13	3,97
6894	099	855	loess 840-905	85,55	0,16	0,14	-25,40	0,03	8,72	4,27
6895	190	860	loess 840-905	83,12	0,15	0,12	-25,51	0,03	8,95	3,97
6896	100	865	loess 840-905	87,40	0,15	0,13	-25,97	0,03	8,62	4,45

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
Labor-Nr.	Sample ID (SEM)			HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
6897	191	870	loess 840-905	85,28	0,13	0,11	-25,35	0,03	8,45	3,86
6898	101	875	loess 840-905	82,55	0,14	0,12	-25,57	0,03	8,43	4,04
6900	102	885	loess 840-905	88,10	0,15	0,13	-25,88	0,03	7,97	4,76
6901	192	890	loess 840-905	82,59	0,14	0,12	-25,34	0,03	8,05	4,17
6902	103	895	loess 840-905	82,59	0,15	0,12	-25,61	0,03	7,78	4,45
6903	193	900	Axh 910-995	82,54	0,15	0,12	-25,59	0,03	8,18	4,49
6904	104	905	Axh 910-995	81,57	0,15	0,12	-25,91	0,03	7,48	4,24
6905	194	910	Axh 910-995	83,31	0,17	0,14	-25,76	0,03	7,76	4,89
6906	105	915	Axh 910-995	84,49	0,17	0,14	-25,70	0,03	7,55	5,01
6907	028	920	Axh 910-995	86,41	0,22	0,19	-26,26	0,03	7,82	6,75
6910	106	935	Axh 910-995	84,59	0,22	0,19	-25,97	0,03	6,85	6,04
6911	195	940	Axh 910-995	84,86	0,24	0,20	-25,37	0,03	6,94	6,45
6913	196	950	Axh 910-995	83,18	0,25	0,21	-25,72	0,03	6,85	6,42
6914	107	955	Axh 910-995	82,80	0,26	0,21	-25,63	0,03	6,54	6,73
6915	197	960	Axh 910-995	84,42	0,25	0,21	-25,67	0,03	6,66	6,75
6917	198	970	Axh 910-995	84,50	0,24	0,20	-25,76	0,03	6,72	6,65
6918	108	975	Axh 910-995	85,84	0,21	0,18	-25,89	0,03	6,50	6,20
6919	199	980	Axh 910-995	82,53	0,21	0,18	-25,63	0,03	6,74	6,19
6920	109	985	Axh 910-995	79,10	0,20	0,16	-25,80	0,03	6,39	5,93
6921	200	990	Axh 910-995	84,39	0,21	0,18	-25,66	0,03	6,66	6,12
6922	110	995	Axh 910-995	82,65	0,21	0,17	-25,78	0,03	6,36	6,40
6923	201	1000	loess 1000-1075	84,90	0,17	0,14	-25,90	0,03	6,39	5,59
6924	111	1005	loess 1000-1075	84,73	0,12	0,10	-25,58	0,02	4,87	4,44
6925	202	1010	loess 1000-1075	85,14	0,11	0,09	-25,25	0,02	5,87	4,11
6926	112	1015	loess 1000-1075	85,12	0,12	0,10	-25,55	0,02	5,47	4,63

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)						
				4h 25ml 5% HCl 50°C				unbehandelt		
Labor-Nr.	Sample ID (SEM)			HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
6927	203	1020	loess 1000-1075	85,88	0,13	0,11	-25,43	0,02	6,11	4,49
6928	113	1025	loess 1000-1075	85,21	0,19	0,16	-25,80	0,03	6,24	5,48
6930	114	1035	loess 1000-1075	85,65	0,19	0,16	-25,84	0,03	6,01	5,95
6931	204	1040	loess 1000-1075	85,25	0,13	0,11	-25,63	0,02	5,68	4,85
6932	115	1045	loess 1000-1075	77,03	0,11	0,09	-25,96	0,02	4,77	4,48
6933	205	1050	loess 1000-1075	83,56	0,09	0,08	-25,55	0,02	4,82	4,19
6934	116	1055	loess 1000-1075	87,02	0,11	0,10	-25,80	0,02	4,44	5,03
6935	206	1060	loess 1000-1075	88,20	0,07	0,07	-25,22	0,02	4,79	3,60
6936	117	1065	loess 1000-1075	82,68	0,10	0,08	-25,74	0,02	4,44	4,28
6937	207	1070	loess 1000-1075	86,08	0,08	0,07	-25,47	0,02	4,50	3,98

Anhang Irig

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			<i>4h 25 ml 5% HCl 50°C</i>					<i>unbehandelt</i>		
			HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N		
A1	18118	001	5	Ah 0-60	74,06	25,94	5,74	4,25	-25,72	0,47	2,91	9,14
A3	18120	002	15	Ah 0-60	74,20	25,80	2,68	1,99	-24,02	0,24	5,69	8,44
A4	18121	003	20	Ah 0-60	71,27	28,73	2,11	1,50	-23,90	0,19	6,15	7,97
A5	18122	004	25	Ah 0-60	72,19	27,81	1,90	1,37	-23,63	0,16	6,53	8,64
A6	18123	005	30	Ah 0-60	70,64	29,36	1,64	1,16	-23,66	0,14	6,48	8,18
A7	18124	006	35	Ah 0-60	70,75	29,25	1,23	0,87	-23,29	0,12	6,49	7,06
A8	18125	007	40	Ah 0-60	61,94	38,06	1,45	0,90	-23,21	0,10	6,57	8,68
A9	18126	008	45	Ah 0-60	60,29	39,71	1,09	0,66	-23,10	0,09	6,78	7,68
A10	18127	009	50	Ah 0-60	56,07	43,93	0,96	0,54	-23,28	0,07	6,76	7,52
A11	18128	010	55	Ah 0-60	53,52	46,48	1,11	0,59	-22,84	0,06	6,97	9,63
A12	18129	011	60	Ah 0-60	53,96	46,04	0,90	0,48	-22,97	0,06	6,79	7,69
A13	18130	012	65	loess 65-180	51,88	48,12	0,84	0,43	-23,08	0,06	6,58	7,83
A14	18131	013	70	loess 65-180	51,70	48,30	0,75	0,39	-23,13	0,05	6,61	7,93
A15	18132	014	75	loess 65-180	52,10	47,90	0,64	0,34	-23,18	0,04	6,84	8,40
A16	18133	015	80	loess 65-180	54,63	45,37	0,58	0,32	-23,22	0,04	6,73	8,11
A17	18134	016	85	loess 65-180	59,69	40,31	0,50	0,30	-23,13	0,04	6,83	8,11
A19	18136	017	95	loess 65-180	60,84	39,16	0,45	0,28	-23,82	0,03	6,26	8,12
A20	18137	018	100	loess 65-180	60,47	39,53	0,44	0,26	-23,50	0,03	6,70	8,17
A21	18138	019	105	loess 65-180	60,79	39,21	0,60	0,36	-24,12	0,03	6,54	10,67
A22	18139	020	110	loess 65-180	60,74	39,26	0,47	0,28	-23,54	0,03	6,58	8,49

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
			HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N		
A23	18140	021	115	loess 65-180	60,02	39,98	0,46	0,28	-23,70	0,03	6,63	9,00
A24	18141	022	120	loess 65-180	61,36	38,64	0,42	0,26	-23,59	0,03	6,43	8,11
A25	18142	023	125	loess 65-180	63,30	36,70	0,52	0,33	-23,52	0,04	6,08	8,76
A26	18143	024	130	loess 65-180	62,91	37,09	0,44	0,28	-23,54	0,03	6,38	8,50
A27	18144	025	135	loess 65-180	68,90	31,10	0,45	0,31	-23,94	0,03	6,68	8,91
A28	18145	026	140	loess 65-180	64,57	35,43	0,52	0,33	-23,59	0,04	6,67	9,45
A29	18146	027	145	loess 65-180	66,95	33,05	0,41	0,28	-23,38	0,03	6,66	7,87
A30	18147	028	150	loess 65-180	66,35	33,65	0,40	0,26	-23,56	0,03	6,59	7,80
A31	18148	029	155	loess 65-180	67,72	32,28	0,40	0,27	-23,66	0,03	6,73	8,37
A32	18149	030	160	loess 65-180	66,06	33,94	0,45	0,30	-23,61	0,03	6,75	9,34
A33	18150	031	165	loess 65-180	69,34	30,66	0,38	0,26	-23,72	0,03	7,37	7,78
A34	18151	032	170	loess 65-180	67,22	32,78	0,42	0,29	-23,38	0,04	7,34	7,55
A35	18152	033	175	loess 65-180	66,29	33,71	0,43	0,29	-23,37	0,04	7,16	8,11
A36	18153	034	180	loess 65-180	70,41	29,59	0,42	0,30	-23,61	0,04	7,17	8,38
A37	18154	035	185	Ah 185-230	70,79	29,21	0,48	0,34	-23,70	0,04	7,10	9,18
A38	18155	036	190	Ah 185-230	72,49	27,51	0,51	0,37	-24,27	0,04	7,34	9,26
A39	18156	037	195	Ah 185-230	69,76	30,24	0,43	0,30	-24,01	0,04	7,36	7,27
A40	18157	038	200	Ah 185-230	71,40	28,60	0,45	0,32	-24,23	0,04	7,65	7,57
A41	18158	039	205	Ah 185-230	75,16	24,84	0,45	0,34	-24,22	0,05	7,68	7,49
A42	18159	040	210	Ah 185-230	75,08	24,92	0,46	0,34	-24,37	0,04	7,66	7,65
A43	18160	041	215	Ah 185-230	73,68	26,32	0,47	0,35	-24,33	0,04	7,97	7,92
A44	18161	042	220	Ah 185-230	70,89	29,11	0,45	0,32	-24,26	0,04	7,86	7,52

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
					HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
A45	18162	043	225	Ah 185-230	72,23	27,77	0,47	0,34	-24,26	0,04	8,03	7,64
A46	18163	044	230	Ah 185-230	69,94	30,06	0,47	0,33	-24,49	0,04	8,29	7,54
A47	18164	045	235	loess 235-290	69,91	30,09	0,46	0,32	-24,38	0,04	8,46	7,69
A49	18166	046	245	loess 235-290	69,00	31,00	0,43	0,29	-24,41	0,04	8,52	7,22
A50	18167	047	250	loess 235-290	68,25	31,75	0,45	0,30	-24,32	0,04	8,84	7,07
A51	18168	048	255	loess 235-290	67,04	32,96	0,44	0,30	-24,49	0,04	9,17	7,38
A52	18169	049	260	loess 235-290	67,80	32,20	0,44	0,30	-24,19	0,04	9,32	7,80
A53	18170	050	265	loess 235-290	67,34	32,66	0,42	0,28	-24,34	0,04	8,82	7,35
A54	18171	051	270	loess 235-290	66,67	33,33	0,40	0,27	-24,48	0,04	8,84	7,30
A55	18172	052	275	loess 235-290	66,07	33,93	0,44	0,29	-24,38	0,04	8,78	7,72
A56	18173	053	280	loess 235-290	70,81	29,19	0,42	0,30	-24,63	0,04	8,66	7,89
A57	18174	054	285	loess 235-290	68,29	31,71	0,38	0,26	-24,32	0,04	8,60	7,02
A58	18175	055	290	loess 235-290	68,54	31,46	0,40	0,27	-24,52	0,04	8,36	7,36
A59	18176	056	295	Ah 295-330	70,36	29,64	0,41	0,29	-24,68	0,04	8,52	7,73
A60	18177	057	300	Ah 295-330	70,92	29,08	0,42	0,30	-24,44	0,04	8,58	7,70
A61	18178	058	305	Ah 295-330	73,38	26,62	0,39	0,29	-24,42	0,04	8,76	7,36
A62	18179	059	310	Ah 295-330	73,38	26,62	0,40	0,29	-24,42	0,04	8,70	7,20
A63	18180	060	315	Ah 295-330	71,02	28,98	0,42	0,30	-24,49	0,04	8,79	6,98
A64	18181	061	320	Ah 295-330	71,53	28,47	0,50	0,36	-24,45	0,05	7,93	7,86
A65	18182	062	325	Ah 295-330	73,01	26,99	0,48	0,35	-24,54	0,05	8,30	7,79
A66	18183	063	330	Ah 295-330	71,28	28,72	0,54	0,38	-24,69	0,05	8,48	8,42
A67	18184	064	335	loess 335-440	67,27	32,73	0,50	0,34	-24,65	0,04	8,09	7,91

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
			HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N		
A68	18185	065	340	loess 335-440	66,93	33,07	0,47	0,31	-24,48	0,04	8,23	7,64
A69	18186	066	345	loess 335-440	65,68	34,32	0,45	0,30	-24,56	0,04	8,36	7,52
A70	18187	067	350	loess 335-440	61,73	38,27	0,46	0,28	-24,60	0,04	8,49	7,73
A71	18188	068	355	loess 335-440	61,58	38,42	0,36	0,22	-24,31	0,03	8,51	6,60
A72	18189	069	360	loess 335-440	67,85	32,15	0,36	0,25	-24,34	0,04	8,39	6,98
A73	18190	070	365	loess 335-440	60,81	39,19	0,34	0,21	-24,25	0,03	8,23	6,57
A74	18191	071	370	loess 335-440	63,31	36,69	0,34	0,22	-24,34	0,03	8,12	6,96
A75	18192	072	375	loess 335-440	62,18	37,82	0,35	0,22	-24,48	0,03	8,27	7,70
A76	18193	073	380	loess 335-440			0,29		-24,56	0,03	8,23	
A77	18194	074	385	loess 335-440	65,63	34,37	0,25	0,16	-24,19	0,03	8,33	6,30
A78	18195	075	390	loess 335-440	62,57	37,43	0,24	0,15	-24,04	0,02	7,95	6,32
A79	18196	076	395	loess 335-440	65,61	34,39	0,26	0,17	-24,30	0,03	7,85	6,61
A80	18197	077	400	loess 335-440	66,33	33,67	0,23	0,15	-24,32	0,03	7,52	6,17
A81	18198	078	405	loess 335-440	64,59	35,41	0,24	0,16	-24,08	0,02	7,52	6,24
A82	18199	079	410	loess 335-440	67,00	33,00	0,32	0,22	-24,28	0,03	7,97	7,25
A83	18200	080	415	loess 335-440	70,35	29,65	0,29	0,21	-24,09	0,03	8,10	6,72
A84	18201	081	420	loess 335-440	68,58	31,42	0,30	0,21	-24,39	0,03	7,75	7,34
A85	18202	082	425	loess 335-440	65,34	34,66	0,30	0,20	-24,47	0,03	7,82	7,50
A86	18203	083	430	loess 335-440	65,97	34,03	0,33	0,21	-24,54	0,03	7,70	7,69
A87	18204	084	435	loess 335-440	63,85	36,15	0,37	0,24	-24,58	0,03	7,58	7,84
A88	18205	085	440	loess 335-440	65,33	34,67	0,43	0,28	-24,70	0,03	7,30	8,43
A89	18206	086	445	Ah 445-535	69,81	30,19	0,47	0,33	-24,87	0,04	7,15	9,25

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
					HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
A90	18207	087	450	Ah 445-535	69,35	30,65	0,46	0,32	-24,68	0,04	7,37	8,69
A91	18208	088	455	Ah 445-535	68,83	31,17	0,47	0,32	-24,87	0,04	7,04	8,95
A92	18209	089	460	Ah 445-535	69,73	30,27	0,56	0,39	-24,86	0,04	7,04	9,44
A93	18210	090	465	Ah 445-535	71,02	28,98	0,60	0,43	-24,80	0,04	6,92	9,91
A94	18211	091	470	Ah 445-535	69,03	30,97	0,59	0,41	-25,04	0,04	6,77	9,35
A95	18212	092	475	Ah 445-535	71,40	28,60	0,57	0,41	-24,85	0,04	6,78	9,45
A96	18213	093	480	Ah 445-535	69,41	30,59	0,60	0,42	-24,95	0,04	6,62	9,86
A97	18214	094	485	Ah 445-535	69,98	30,02	0,60	0,42	-25,02	0,04	6,46	10,27
A98	18215	095	490	Ah 445-535	66,65	33,35	0,59	0,39	-24,84	0,04	6,56	9,79
A99	18216	096	495	Ah 445-535	67,81	32,19	0,56	0,38	-24,84	0,04	6,27	9,88
A100	18217	097	500	Ah 445-535	62,46	37,54	0,52	0,33	-24,79	0,03	6,58	9,59
A101	18218	098	505	Ah 445-535	64,08	35,92	0,49	0,31	-24,94	0,03	6,58	9,21
A102	18219	099	510	Ah 445-535	59,65	40,35	0,42	0,25	-24,76	0,03	6,74	8,10
A103	18220	100	515	Ah 445-535	65,59	34,41	0,34	0,23	-24,71	0,03	7,15	7,68
A104	18221	101	520	Ah 445-535	59,93	40,07	0,35	0,21	-24,77	0,03	7,24	7,43
A105	18222	102	525	Ah 445-535	55,46	44,54	0,30	0,16	-24,87	0,02	7,10	7,01
A106	18223	103	530	Ah 445-535	52,23	47,77	0,28	0,14	-24,46	0,02	6,78	6,91
A107	18224	104	535	Ah 445-535	53,53	46,47	0,20	0,11	-24,31	0,02	6,78	5,58
A108	18225	105	540	loess 540-855	56,92	43,08	0,20	0,12	-24,49	0,02	6,44	5,76
A109	18226	106	545	loess 540-855	59,71	40,29	0,24	0,14	-24,90	0,02	6,43	6,48
A110	18227	107	550	loess 540-855	60,50	39,50	0,19	0,11	-24,37	0,02	6,24	5,44
A111	18228	108	555	loess 540-855	63,93	36,07	0,16	0,10	-24,33	0,02	6,37	5,23

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
					HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
A112	18229	109	560	loess 540-855	62,91	37,09	0,15	0,10	-24,71	0,02	6,12	5,28
A113	18230	110	565	loess 540-855			0,21		-24,82	0,02	6,58	
A114	18231	111	570	loess 540-855	65,41	34,59	0,17	0,11	-24,52	0,02	5,60	5,79
A115	18232	112	575	loess 540-855	67,42	32,58	0,17	0,12	-24,67	0,02	5,51	5,75
A116	18233	113	580	loess 540-855	69,28	30,72	0,14	0,10	-24,24	0,02	5,49	5,11
A117	18234	114	585	loess 540-855	61,83	38,17	0,16	0,10	-24,59	0,02	5,61	5,53
A118	18235	115	590	loess 540-855	67,32	32,68	0,14	0,09	-24,46	0,02	5,49	5,35
A119	18236	116	595	loess 540-855	65,71	34,29	0,14	0,09	-24,90	0,02	5,69	5,41
A120	18237	117	600	loess 540-855			0,22		-24,87	0,02	5,52	
B84	18321	198	500	Ah 445-535	65,49	34,51	0,59	0,39	-24,97	0,04	6,51	9,26
B83	18320	197	505	Ah 445-535	66,81	33,19	0,70	0,46	-25,00	0,04	6,42	10,42
B82	18319	196	510	Ah 445-535	63,45	36,55	0,51	0,32	-24,95	0,04	6,59	9,08
B81	18318	195	515	Ah 445-535	60,34	39,66	0,50	0,30	-24,92	0,03	6,54	9,02
B80	18317	194	520	Ah 445-535	57,13	42,87	0,45	0,26	-24,89	0,03	6,64	8,38
B79	18316	193	525	Ah 445-535	43,39	56,61	0,29	0,13	-24,77	0,02	7,04	6,08
B78	18315	192	530	Ah 445-535	52,48	47,52	0,32	0,17	-25,01	0,02	6,63	6,99
B77	18314	191	540	loess 540-855	52,79	47,21	0,27	0,14	-24,84	0,02	6,67	6,37
B76	18313	190	545	loess 540-855	51,32	48,68	0,21	0,11	-24,95	0,02	6,61	5,38
B75	18312	189	550	loess 540-855	52,10	47,90	0,25	0,13	-25,16	0,02	6,73	6,32
B74	18311	188	555	loess 540-855	50,03	49,97	0,19	0,09	-25,50	0,02	6,47	4,92
B73	18310	187	560	loess 540-855	54,85	45,15	0,15	0,08	-24,89	0,02	6,39	4,46

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
			HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N		
B72	18309	186	565	loess 540-855	58,67	41,33	0,14	0,08	-24,82	0,02	5,84	4,31
B71	18308	185	570	loess 540-855	58,83	41,17	0,16	0,09	-25,81	0,02	5,63	4,76
B70	18307	184	575	loess 540-855	55,58	44,42	0,14	0,08	-25,29	0,02	5,71	4,11
B69	18306	183	580	loess 540-855	57,32	42,68	0,16	0,09	-25,29	0,02	5,70	4,87
B68	18305	182	585	loess 540-855	61,69	38,31	0,14	0,09	-24,73	0,02	5,60	4,35
B66	18303	181	590	loess 540-855	62,94	37,06	0,13	0,08	-24,55	0,02	5,40	4,25
B64	18301	180	595	loess 540-855	65,65	34,35	0,16	0,10	-25,22	0,02	5,44	5,20
B63	18300	179	600	loess 540-855	65,08	34,92	0,13	0,09	-23,74	0,02	5,34	4,33
B62	18299	178	605	loess 540-855	63,44	36,56	0,14	0,09	-24,11	0,02	5,28	4,33
B61	18298	177	610	loess 540-855	64,91	35,09	0,16	0,10	-24,75	0,02	5,38	4,77
B60	18297	176	615	loess 540-855	68,86	31,14	0,11	0,08	-23,60	0,02	4,86	3,93
B59	18296	175	620	loess 540-855	67,12	32,88	0,12	0,08	-24,15	0,02	5,02	4,02
B58	18295	174	625	loess 540-855	66,96	33,04	0,13	0,09	-23,94	0,02	5,00	4,35
B57	18294	173	630	loess 540-855	67,32	32,68	0,13	0,08	-23,92	0,02	5,00	4,29
B56	18293	172	635	loess 540-855	67,27	32,73	0,13	0,09	-23,86	0,02	5,15	4,64
B55	18292	171	640	loess 540-855	65,45	34,55	0,12	0,08	-24,06	0,02	5,59	4,38
B54	18291	170	645	loess 540-855	65,73	34,27	0,11	0,07	-23,89	0,02	5,44	4,04
B53	18290	169	650	loess 540-855	64,11	35,89	0,11	0,07	-24,69	0,02	5,64	4,31
B52	18289	168	655	loess 540-855	62,66	37,34	0,13	0,08	-24,34	0,02	5,62	4,87
B51	18288	167	660	loess 540-855	63,05	36,95	0,12	0,08	-24,61	0,02	5,65	5,03
B50	18287	166	665	loess 540-855	60,11	39,89	0,11	0,06	-23,96	0,02	5,47	4,00
B49	18286	165	670	loess 540-855	61,25	38,75	0,11	0,07	-24,15	0,02	5,45	4,48

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
					HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
B48	18285	164	675	loess 540-855	63,97	36,03	0,11	0,07	-24,22	0,02	5,64	4,25
B47	18284	163	680	loess 540-855	64,05	35,95	0,11	0,07	-24,10	0,02	5,36	4,31
B46	18283	162	685	loess 540-855	64,79	35,21	0,10	0,06	-24,22	0,02	5,44	4,13
B45	18282	161	690	loess 540-855	65,68	34,32	0,11	0,08	-24,02	0,02	5,27	4,73
B44	18281	160	695	loess 540-855	65,17	34,83	0,10	0,06	-23,86	0,02	5,24	3,87
B43	18280	159	700	loess 540-855	61,15	38,85	0,11	0,07	-24,50	0,02	5,19	4,29
B42	18279	158	705	loess 540-855	65,63	34,37	0,12	0,08	-24,45	0,02	5,39	4,88
B41	18278	157	710	loess 540-855	65,39	34,61	0,11	0,07	-24,45	0,02	5,07	4,25
B40	18277	156	715	loess 540-855	63,90	36,10	0,10	0,06	-24,43	0,02	5,44	3,97
B39	18276	155	720	loess 540-855	64,84	35,16	0,11	0,07	-24,31	0,02	5,22	4,29
B38	18275	154	725	loess 540-855	67,23	32,77	0,10	0,07	-24,12	0,02	5,43	4,15
B37	18274	153	730	loess 540-855	67,15	32,85	0,11	0,07	-24,48	0,02	5,07	4,42
B36	18273	152	735	loess 540-855	61,43	38,57	0,11	0,07	-23,93	0,02	5,21	3,97
B35	18272	151	740	loess 540-855	65,31	34,69	0,10	0,07	-24,30	0,02	5,41	4,07
B34	18271	150	745	loess 540-855	66,12	33,88	0,13	0,09	-24,48	0,02	5,59	5,14
B33	18270	149	750	loess 540-855	65,96	34,04	0,11	0,08	-23,91	0,02	5,56	4,57
B32	18269	148	755	loess 540-855	68,26	31,74	0,11	0,08	-23,75	0,02	5,95	4,53
B31	18268	147	760	loess 540-855	67,22	32,78	0,11	0,08	-24,02	0,02	5,07	3,95
B30	18267	146	765	loess 540-855	68,04	31,96	0,11	0,07	-24,02	0,02	5,71	4,33
B29	18266	145	770	loess 540-855	68,18	31,82	0,12	0,08	-24,15	0,02	5,57	4,72
B28	18265	144	775	loess 540-855	69,74	30,26	0,11	0,08	-24,13	0,02	5,58	4,43
B27	18264	143	780	loess 540-855	68,49	31,51	0,14	0,10	-24,61	0,02	5,53	5,72

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			4h 25 ml 5% HCl 50°C					unbehandelt		
					HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N
B26	18263	142	785	loess 540-855	67,74	32,26	0,12	0,08	-25,20	0,02	5,77	5,02
B25	18262	141	790	loess 540-855	68,28	31,72	0,12	0,08	-24,24	0,02	5,78	4,99
B24	18261	140	795	loess 540-855	69,32	30,68	0,12	0,08	-24,33	0,02	5,78	4,54
B23	18260	139	800	loess 540-855	68,80	31,20	0,12	0,08	-24,21	0,02	5,77	4,64
B22	18259	138	805	loess 540-855	67,68	32,32	0,12	0,08	-24,23	0,02	5,87	4,57
B21	18258	137	810	loess 540-855	67,77	32,23	0,13	0,09	-24,45	0,02	6,01	4,88
B20	18257	136	815	loess 540-855	65,61	34,39	0,11	0,07	-24,24	0,02	5,61	4,03
B19	18256	135	825	loess 540-855	66,15	33,85	0,13	0,09	-24,49	0,02	5,67	4,87
B18	18255	134	835	loess 540-855	70,07	29,93	0,15	0,10	-24,64	0,02	5,49	5,20
B17	18254	133	840	loess 540-855	69,55	30,45	0,14	0,10	-24,31	0,02	5,73	5,04
B16	18253	132	845	loess 540-855	68,95	31,05	0,14	0,10	-24,40	0,02	5,65	4,92
B15	18252	131	850	loess 540-855	69,47	30,53	0,14	0,10	-24,80	0,02	5,68	5,19
B14	18251	130	855	loess 540-855	70,84	29,16	0,16	0,11	-24,39	0,02	6,01	5,49
B13	18250	129	860	Ah 860-915	71,49	28,51	0,15	0,10	-24,09	0,02	6,30	4,96
B12	18249	128	865	Ah 860-915	68,37	31,63	0,16	0,11	-24,65	0,02	6,52	5,48
B11	18248	127	870	Ah 860-915	70,15	29,85	0,15	0,11	-24,01	0,02	6,66	5,10
B10	18247	126	875	Ah 860-915	71,86	28,14	0,15	0,11	-23,83	0,02	6,48	5,18
B9	18246	125	880	Ah 860-915	72,99	27,01	0,17	0,12	-24,30	0,02	6,60	5,53
B7	18244	124	885	Ah 860-915	75,18	24,82	0,16	0,12	-24,02	0,02	6,00	5,13
B6	18243	123	890	Ah 860-915	76,93	23,07	0,14	0,11	-24,09	0,02	5,94	4,71
B5	18242	122	895	Ah 860-915	74,12	25,88	0,15	0,11	-23,92	0,02	6,20	5,06
B4	18241	121	900	Ah 860-915	73,89	26,11	0,15	0,11	-24,33	0,02	6,11	5,20

Aachen		Jülich	Tiefe (cm)	Unit	Jülich gemahlen (Schwingmühle)							
Sample	Labor-Nr.	Sample ID (IR)			<i>4h 25 ml 5% HCl 50°C</i>					<i>unbehandelt</i>		
			HCl-unlöslich (%)	CaCO ₃ (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TN (%)	δ ¹⁵ N vs. Air (‰)	C/N		
B3	18240	120	905	Ah 860-915	74,09	25,91	0,16	0,12	-24,44	0,02	6,22	5,79
B2	18239	119	910	Ah 860-915	72,81	27,19	0,15	0,11	-24,16	0,02	6,40	5,30
B1	18238	118	915	Ah 860-915	73,02	26,98	0,13	0,10	-23,99	0,02	6,43	4,98

Anhang Methodentest (Entkarbonisierungsdauer)

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Jülich gemahlen (Schwingmühle)					
			2h 25ml 5% HCl 50°C			4h 25ml 5% HCl 50°C		
Lab-Nr.	Sample ID		HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)
5635	SEM 32	45	60,6	0,75	0,45	-24,53	0,49	-25,09
5637	SEM 33	55	66,6	0,81	0,54	-23,06	0,62	-24,86
5639	SEM 34	65	61,3	0,56	0,34	-24,50	0,44	-24,92
5641	SEM 35	75	64,8	0,60	0,39	-24,62	0,45	-24,88
5643	SEM 36	85	68,4	0,50	0,34	-24,43	0,38	-24,74
5647	SEM 37	105	79,4	0,46	0,37	-24,49	0,41	-24,70
5649	SEM 38	115	78,5	0,50	0,39	-24,44	0,43	-24,76
5651	SEM 39	125	76,8	0,51	0,39	-24,68	0,37	-24,74
5653	SEM 40	135	83,1	0,40	0,33	-24,70	0,36	-24,83
5659	SEM 41	165	75,9	0,41	0,31	-24,82	0,34	-25,15
5661	SEM 42	175	70,6	0,40	0,28	-25,09	0,34	-25,18
5667	SEM 44	195	69,3	0,43	0,30	-24,92	0,36	-25,15
5671	SEM 45	215	68,3	0,60	0,41	-25,13	0,44	-25,42
5673	SEM 46	225	72,2	0,59	0,42	-25,05	0,52	-25,46
5675	SEM 47	235	61,6	0,70	0,43	-25,11	0,57	-25,41
5679	SEM 48	255	60,5	0,47	0,29	-25,14	0,31	-25,39
5681	SEM 49	265	67,5	0,53	0,36	-25,07	0,39	-25,32
5685	SEM 50	285	62,4	0,48	0,30	-24,88	0,30	-25,39
5689	SEM 51	305	63,9	0,32	0,20	-24,15	0,26	-25,55
5691	SEM 52	315	59,7	0,16	0,09	-24,63	0,11	-25,32
5693	SEM 53	325	56,5	0,16	0,09	-24,89	0,10	-25,28

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Jülich gemahlen (Schwingmühle)					
			2h 25ml 5% HCl 50°C				4h 25ml 5% HCl 50°C	
Lab-Nr.	Sample ID		HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)
5695	SEM 54	335	53,4	0,15	0,08	-24,99	0,09	-25,40
5697	SEM 55	345	59,1	0,12	0,07	-24,70	0,09	-25,23
5699	SEM 56	355	61,3	0,14	0,08	-24,85	0,09	-25,28
5701	SEM 57	365	62,5	0,13	0,08	-24,90	0,10	-25,58
5703	SEM 58	375	65,9	0,11	0,07	-24,82	0,09	-25,43
5705	SEM 59	385	61,7	0,12	0,08	-24,90	0,12	-25,77
5707	SEM 60	395	65,7	0,12	0,08	-24,84	0,11	-25,64
5709	SEM 61	405	67,3	0,10	0,07	-24,65	0,10	-25,54
5711	SEM 62	415	62,3	0,11	0,07	-25,03	0,09	-25,57
6808	SEM 63	425	60,9	0,13	0,08	-24,51	0,09	-24,59
6810	SEM 64	435	62,6	0,11	0,07	-23,68	0,08	-24,42
6812	SEM 65	445	61,4	0,16	0,10	-22,70	0,12	-24,66
6816	SEM 66	465	59,0	0,13	0,08	-24,22	0,12	-25,25
6818	SEM 67	475	60,3	0,13	0,08	-23,58	0,13	-25,37
6820	SEM 68	485	72,8	0,13	0,10	-24,32	0,10	-24,49
6822	SEM 69	495	65,5	0,16	0,10	-23,97	0,12	-24,74
6824	SEM 70	505	73,7	0,20	0,15	-22,24	0,15	-23,56
6826	SEM 71	515	69,2	0,19	0,13	-24,08	0,12	-24,51
6830	SEM 72	535	78,7	0,17	0,13	-23,46	0,14	-23,21
6832	SEM 73	545	77,5	0,19	0,15	-24,21	0,17	-24,48
6834	SEM 74	555	73,0	0,19	0,14	-24,16	0,17	-24,92
6836	SEM 75	565	75,1	0,19	0,14	-24,21	0,17	-24,79
6838	SEM 76	575	72,3	0,24	0,18	-24,04	0,18	-24,96

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Jülich gemahlen (Schwingmühle)					
			2h 25ml 5% HCl 50°C				4h 25ml 5% HCl 50°C	
Lab-Nr.	Sample ID		HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)
6840	SEM 77	585	72,4	0,23	0,16	-23,96	0,19	-24,54
6842	SEM 78	595	79,4	0,25	0,20	-23,84	0,20	-24,76
6844	SEM 79	605	87,3	0,23	0,20	-24,16	0,22	-25,26
6846	SEM 80	615	88,9	0,23	0,21	-24,12	0,22	-25,16
6850	SEM 81	635	77,3	0,26	0,20	-24,16	0,20	-24,86
6856	SEM 82	665	80,4	0,45	0,37	-24,78	0,36	-25,32
6858	SEM 83	675	81,8	0,43	0,35	-24,66	0,38	-25,24
6860	SEM 84	685	73,0	0,53	0,39	-22,84	0,46	-25,40
6862	SEM 85	695	86,7				0,43	-25,44
6864	SEM 86	705	85,2				0,41	-25,38
6866	SEM 87	715	78,4	0,46	0,36	-24,94	0,42	-25,52
6868	SEM 88	725	83,1	0,45	0,37	-24,84	0,41	-25,61
6870	SEM 89	735	84,7	0,45	0,38	-24,73	0,35	-25,57
6872	SEM 90	745	88,0				0,36	-25,51
6874	SEM 91	755	90,0				0,34	-25,58
6876	SEM 92	765	88,1	0,35	0,31	-25,34	0,30	-25,70
6880	SEM 93	785	86,0				0,29	-25,84
6882	SEM 94	795	87,6				0,26	-25,67
6884	SEM 95	805	88,2	0,26	0,23	-24,96	0,24	-25,59
6886	SEM 96	815	89,3	0,22	0,19	-24,76	0,19	-25,58
6890	SEM 97	835	87,7	0,17	0,15	-25,04	0,15	-25,40
6892	SEM 98	845	88,2	0,19	0,17	-24,97	0,15	-25,73
6894	SEM 99	855	88,6	0,16	0,14	-25,21	0,14	-25,40

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Jülich gemahlen (Schwingmühle)					
			2h 25ml 5% HCl 50°C				4h 25ml 5% HCl 50°C	
Lab-Nr.	Sample ID		HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)
6896	SEM 100	865	86,2	0,15	0,13	-24,89	0,13	-25,97
6898	SEM 101	875	83,9	0,16	0,13	-22,58	0,12	-25,57
6900	SEM 102	885	85,8	0,15	0,13	-24,81	0,13	-25,88
6902	SEM 103	895	83,8	0,14	0,11	-24,90	0,12	-25,61
6904	SEM 104	905	88,3	0,14	0,13	-24,84	0,12	-25,91
6906	SEM 105	915	87,2	0,14	0,12	-24,95	0,14	-25,70
6910	SEM 106	935	86,3	0,21	0,18	-24,75	0,19	-25,97
6914	SEM 107	955	86,7	0,23	0,20	-25,21	0,21	-25,63
6918	SEM 108	975	91,7	0,18	0,16	-25,34	0,18	-25,89
6920	SEM 109	985	88,7	0,18	0,16	-25,25	0,16	-25,80
6922	SEM 110	995	91,4	0,16	0,15	-25,02	0,17	-25,78
6924	SEM 111	1005	90,3	0,12	0,11	-24,51	0,10	-25,58
6926	SEM 112	1015	92,2	0,10	0,09	-24,72	0,10	-25,55
6928	SEM 113	1025	90,6	0,17	0,15	-25,43	0,16	-25,80
6930	SEM 114	1035	84,9	0,17	0,15	-25,43	0,16	-25,84
6932	SEM 115	1045	89,8	0,09	0,09	-25,05	0,09	-25,96
6934	SEM 116	1055	90,2	0,09	0,08	-25,64	0,10	-25,80
6936	SEM 117	1065	88,2	0,08	0,07	-24,35	0,08	-25,74

Anhang Methodentest (Reproduzierbarkeit)

<i>Aachen</i>	<i>Jülich</i>	Tiefe (cm)	<i>Jülich</i> gemahlen (Schwingmühle) 4h 25 ml 5% HCl 50°C			
Lab-Nr.	Sample ID		HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)
5704	SEM 143	380	61,1	0,14	0,09	-25,04
5704	SEM 143[1]	380	63,3	0,12	0,07	-25,99
5704	SEM 143[2]	380	65,3	0,11	0,07	-25,81
5704	SEM 143[3]	380	64,7	0,12	0,08	-25,85
5704	SEM 143[4]	380	61,9	0,12	0,07	-25,69
5705	SEM 59	385	61,5	0,19	0,12	-25,77
5705	SEM 059[1]	385	65,4	0,13	0,08	-25,59
5705	SEM 059[2]	385	63,7	0,12	0,08	-25,64
5705	SEM 059[3]	385	65,0	0,13	0,09	-25,88
5705	SEM 059[4]	385	64,0	0,13	0,08	-25,72
6811	SEM 149	440	59,0	0,19	0,11	-23,30
6811	SEM 149[1]	440	66,4	0,13	0,09	-23,52
6811	SEM 149[2]	440	66,2	0,13	0,09	-24,33
6811	SEM 149[3]	440	64,0	0,13	0,08	-24,21
6811	SEM 149[4]	440	65,6	0,14	0,09	-24,05
6812	SEM 65	445	59,5	0,20	0,12	-24,66
6812	SEM 065[1]	445	62,2	0,15	0,09	-22,89
6812	SEM 065[2]	445	60,7	0,14	0,09	-24,03
6812	SEM 065[3]	445	63,6	0,13	0,08	-23,90
6812	SEM 065[4]	445	59,5	0,17	0,10	-22,01
6817	SEM 152	470	58,3	0,17	0,10	-24,18

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Jülich gemahlen (Schwingmühle) 4h 25 ml 5% HCl 50°C			
Lab-Nr.	Sample ID		HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vs. VPDB (‰)
6817	SEM 152[1]	470	64,7	0,14	0,09	-23,08
6817	SEM 152[2]	470	62,0	0,16	0,10	-22,38
6817	SEM 152[3]	470	62,9	0,12	0,08	-23,49
6817	SEM 152[4]	470	62,3	0,14	0,08	-23,58
6818	SEM 67	475	62,6	0,21	0,13	-25,37
6818	SEM 067[1]	475	63,9	0,13	0,09	-23,74
6818	SEM 067[2]	475	64,9	0,13	0,09	-24,15
6818	SEM 067[3]	475	64,2	0,13	0,08	-23,96
6818	SEM 067[4]	475	64,1	0,13	0,08	-24,42
6821	SEM 154	490	67,6	0,17	0,11	-24,77
6821	SEM 154[1]	490	69,1	0,13	0,09	-24,70
6821	SEM 154[2]	490	69,1	0,14	0,10	-24,61
6821	SEM 154[3]	490	69,2	0,14	0,09	-24,36
6821	SEM 154[4]	490	68,4	0,14	0,10	-24,75
6822	SEM 69	495	68,0	0,18	0,12	-24,74
6822	SEM 069[1]	495	71,9	0,13	0,10	-24,26
6822	SEM 069[2]	495	69,8	0,13	0,09	-24,57
6822	SEM 069[3]	495	69,8	0,15	0,11	-25,13
6822	SEM 069[4]	495	71,4	0,15	0,11	-24,78
6823	SEM 155	500	67,5	0,21	0,14	-25,13
6823	SEM 155[1]	500	71,9	0,15	0,11	-24,50
6823	SEM 155[2]	500	71,6	0,17	0,12	-24,75
6823	SEM 155[3]	500	72,9	0,15	0,11	-24,85

Aachen	Jülich	Tiefe (cm)	Jülich gemahlen (Schwingmühle) 4h 25 ml 5% HCl 50°C			
Lab-Nr.	Sample ID		HCl-unlöslich (%)	C _{org} (%)	TOC (%)	δ ¹³ C _{org} vs. VPDB (‰)
6823	SEM 155[4]	500	72,2	0,15	0,11	-24,78
6824	SEM 70	505	69,4	0,22	0,15	-23,56
6824	SEM 070[1]	505	73,3	0,15	0,11	-24,62
6824	SEM 070[2]	505	71,8	0,18	0,13	-24,06
6824	SEM 070[3]	505	72,8	0,17	0,12	-23,97
6824	SEM 070[4]	505	71,0	0,17	0,12	-24,31
6830	SEM 72	535	73,0	0,20	0,15	-23,21
6830	SEM 072[1]	535	78,8	0,16	0,13	-23,47
6830	SEM 072[2]	535	77,7	0,16	0,13	-23,47
6830	SEM 072[3]	535	79,1	0,16	0,13	-23,87
6830	SEM 072[4]	535	77,7	0,16	0,12	-24,08
6831	SEM 159	540	64,2	0,26	0,17	-24,93
6831	SEM 159[1]	540	75,3	0,20	0,15	-25,23
6831	SEM 159[2]	540	75,2	0,18	0,13	-24,20
6831	SEM 159[3]	540	73,6	0,21	0,15	-23,86
6831	SEM 159[4]	540	74,7	0,19	0,14	-24,28

Eidesstattliche Versicherung

Schmitz, Arndt
Name, Vorname

282676
Matrikelnummer (freiwillige Angabe)

Ich versichere hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende ~~Arbeit/Bachelorarbeit/~~ Masterarbeit* mit dem Titel

Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotope als Indikatoren für Paläoumweltbedingungen

anhand ausgewählter Löss-Paläobodensequenzen

(Semlac, Rumänien und Irig, Serbien)

selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Für den Fall, dass die Arbeit zusätzlich auf einem Datenträger eingereicht wird, erkläre ich, dass die schriftliche und die elektronische Form vollständig übereinstimmen. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Aachen, 27.01.2017

Ort, Datum

Unterschrift

*Nichtzutreffendes bitte streichen

Belehrung:

§ 156 StGB: Falsche Versicherung an Eides Statt

Wer vor einer zur Abnahme einer Versicherung an Eides Statt zuständigen Behörde eine solche Versicherung falsch abgibt oder unter Berufung auf eine solche Versicherung falsch aussagt, wird mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

§ 161 StGB: Fahrlässiger Falscheid; fahrlässige falsche Versicherung an Eides Statt

(1) Wenn eine der in den §§ 154 bis 156 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begangen worden ist, so tritt Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe ein.

(2) Strafflosigkeit tritt ein, wenn der Täter die falsche Angabe rechtzeitig berichtet. Die Vorschriften des § 158 Abs. 2 und 3 gelten entsprechend.

Die vorstehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Aachen, 27.01.2017

Ort, Datum

Unterschrift