

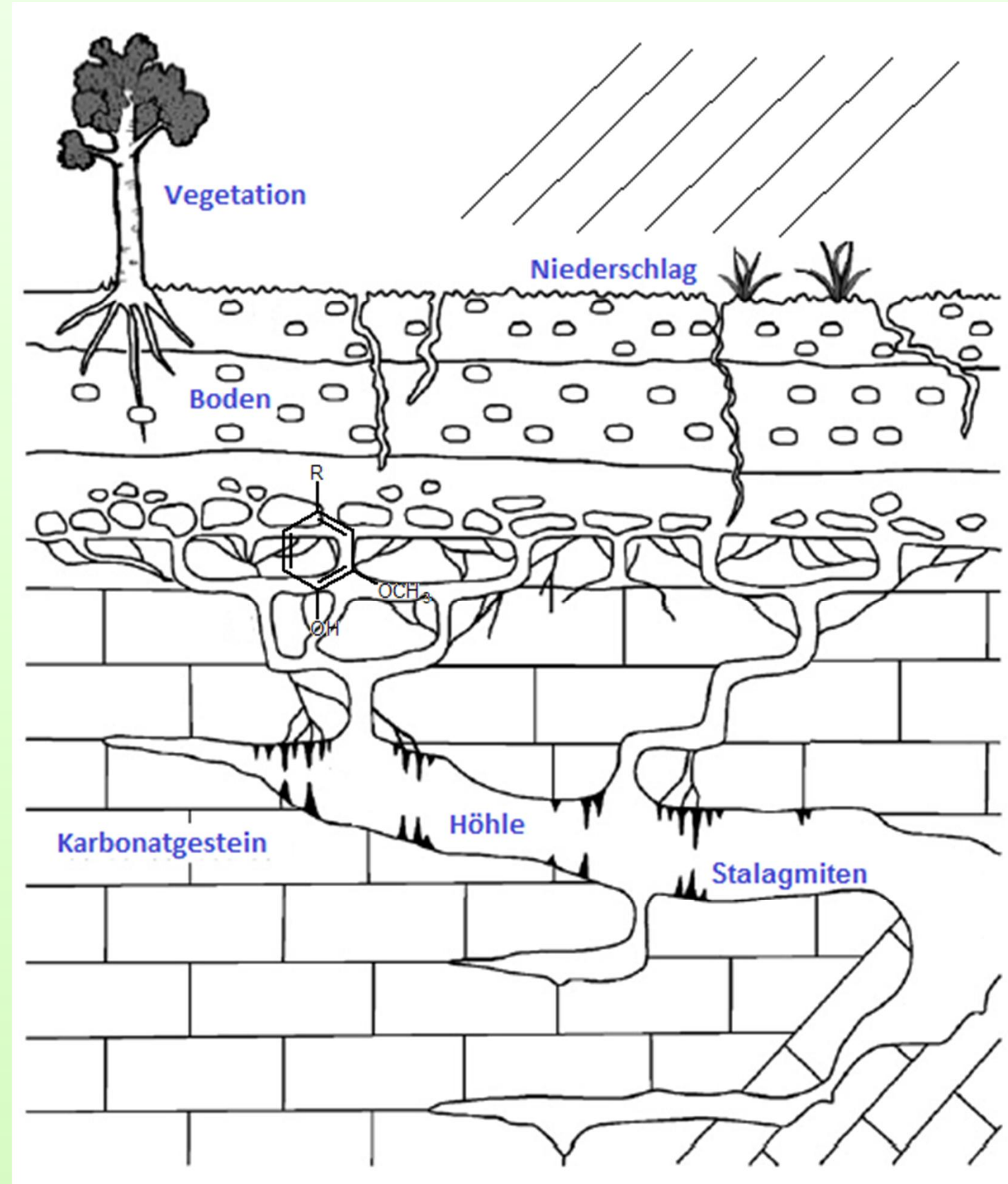
Der Paläo-Vegetation auf der Spur – Analyse von Ligninphenolen in Stalagmiten

Inken Heidke¹, Denis Leppla¹ und Thorsten Hoffmann¹

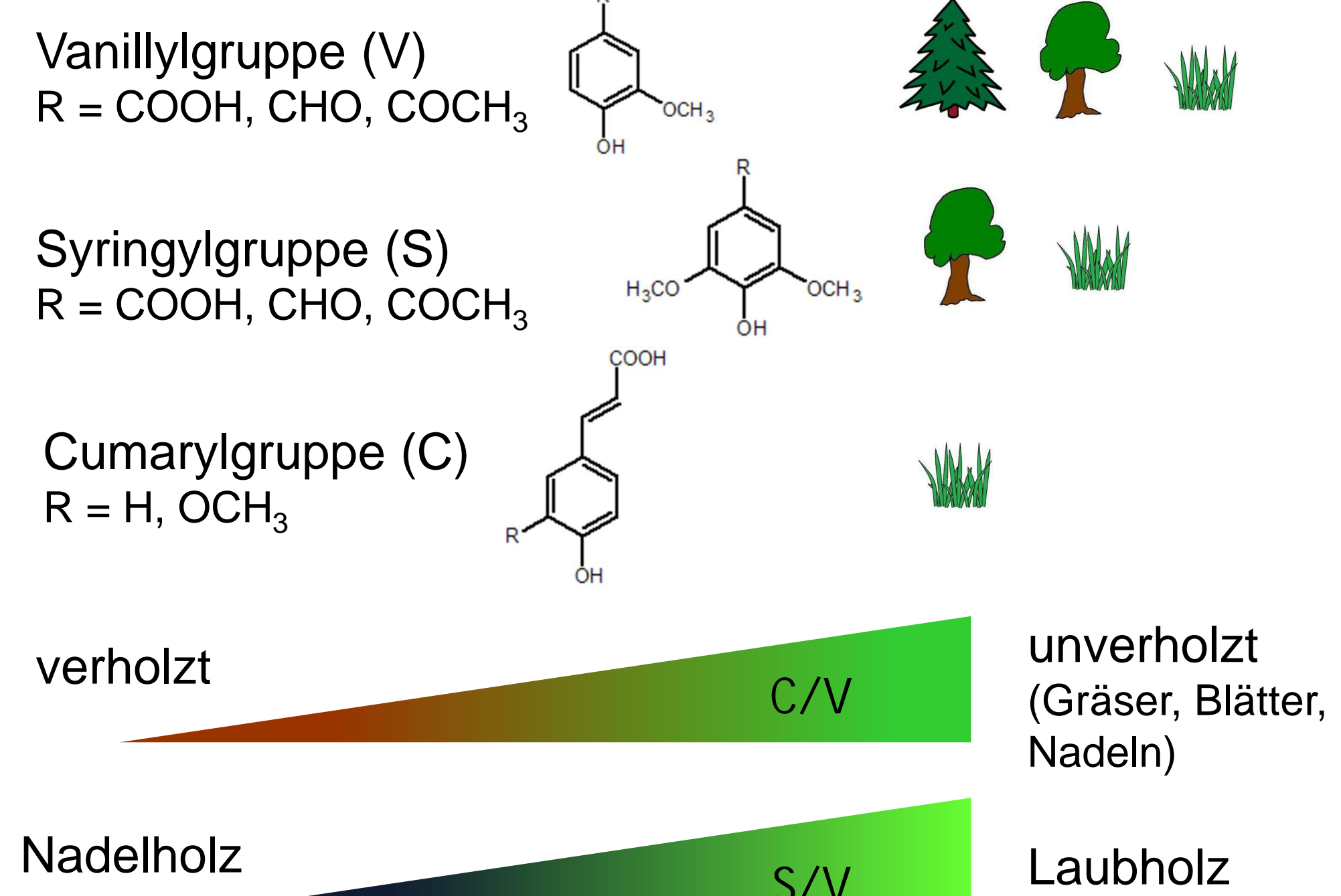
¹Institut für Anorganische und Analytische Chemie; Johannes Gutenberg Universität Mainz, Deutschland (inken.heidke@uni-mainz.de, hoffmann@uni-mainz.de)

Motivation

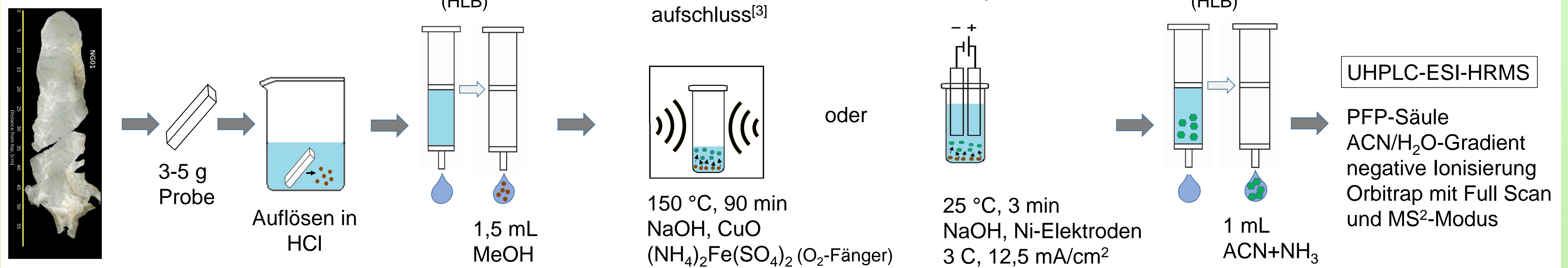
- Stalagmiten dienen als Klimaarchive, ähnlich wie Eisbohrkerne und Sedimente
- Neben stabilen Isotopen und Spurenelementen werden zunehmend organische Biomarker interessant
 - Direkte Informationen über Art und Menge der Paläo-Vegetation [1]
- Lignin
 - Hauptbestandteil von Holz, kommt in allen höheren Pflanzen vor
 - Biopolymer, dessen monomere Zusammensetzung sich je nach Art der Vegetation unterscheidet [2]
- Durch die Analyse winziger Mengen Lignin, die im Stalagmiten eingeschlossen wurden, kann die Vegetation der Vergangenheit entschlüsselt werden.



Die Zusammensetzung des Ligninpolymers variiert mit der Art der Vegetation → Vegetationsparameter C/V und S/V



Methode



Vergleich von CuO-Aufschluss und Elektrolyse

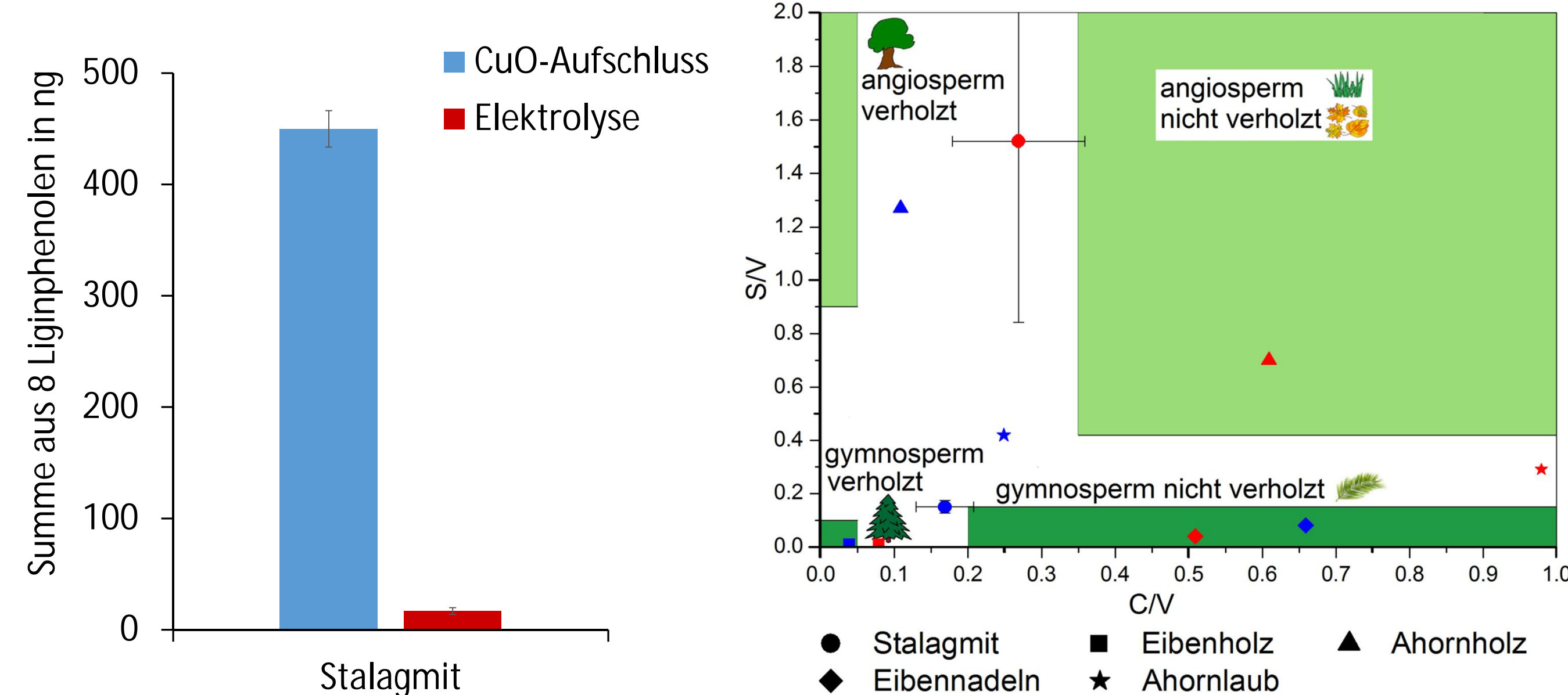


Abb. 1: Der CuO-Aufschluss liefert eine größere Absolutmenge an Ligninphenolen als die Elektrolyse.

Abb. 2: Die Parameter C/V und S/V unterscheiden sich teilweise stark bei CuO-Aufschluss und Elektrolyse. Die Standardabweichung (n=3) ist bei der Elektrolyse auf Grund der geringeren Analytkonzentrationen sehr viel größer als beim CuO-Aufschluss.

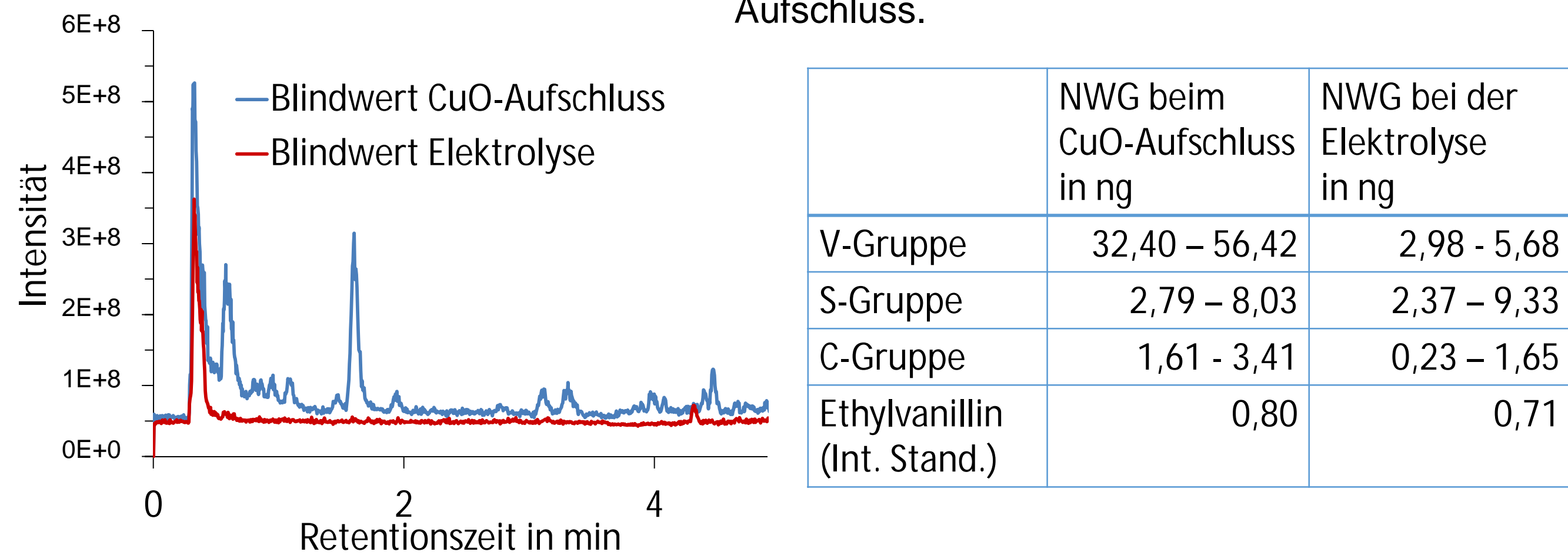


Abb. 3: Der Blindwert der Elektrolyse zeigt wesentlich weniger Kontamination als der des CuO-Aufschlusses. Die Elektrolyse ist somit eine „sauberere“ Aufschlussmethode, was sich auch in niedrigeren Nachweisgrenzen zeigt (siehe Tabelle).

	NWG beim CuO-Aufschluss in ng	NWG bei der Elektrolyse in ng
V-Gruppe	32,40 – 56,42	2,98 – 5,68
S-Gruppe	2,79 – 8,03	2,37 – 9,33
C-Gruppe	1,61 – 3,41	0,23 – 1,65
Ethylvanillin (Int. Stand.)	0,80	0,71

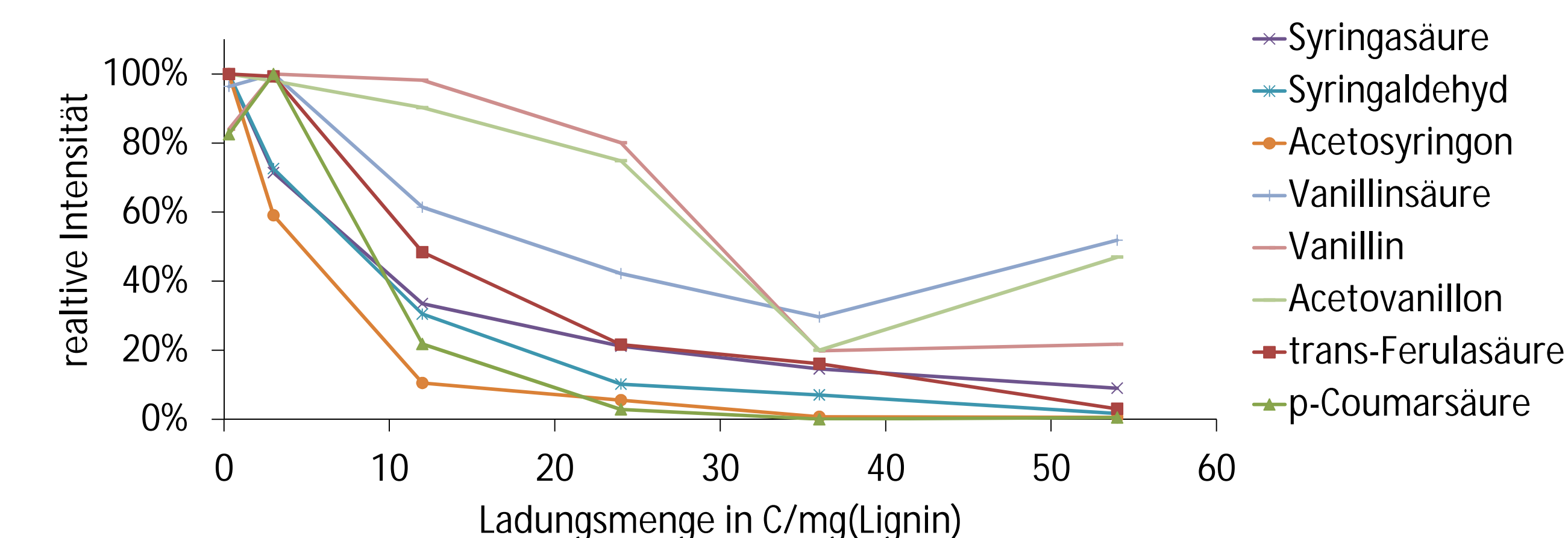


Abb. 4: Die Abnahme der Analytkonzentration mit steigender Ladungsmenge in der Elektrolyse zeigt, dass alle Ligninphenole empfindlich gegenüber Überoxidation sind, jedoch unterschiedlich stark.

Anwendung der Methode mit CuO-Aufschluss auf einen Stalagmiten aus dem Westerwald

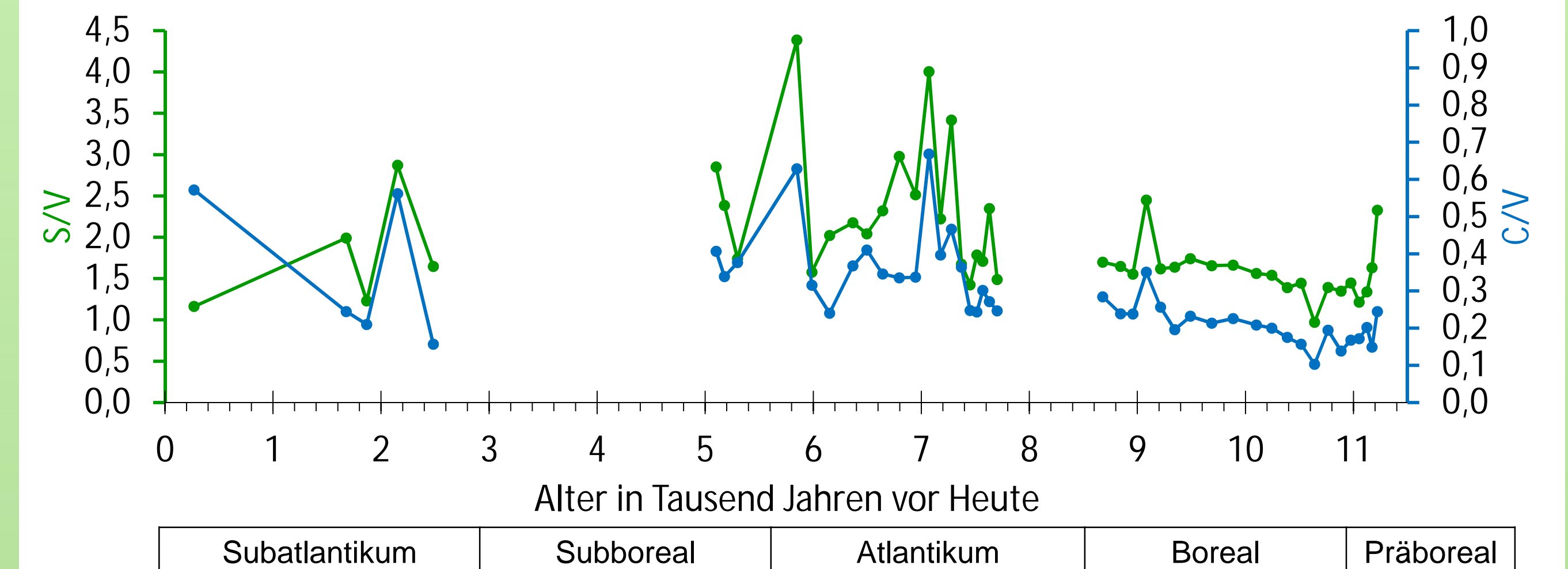


Abb. 5: Zeitaufgelöste Analyse eines Stalagmiten aus dem Westerwald. In den beiden „Lücken“ hat der Stalagmit Wachstumsunterbrechungen (Hiatus).

- Vergleich mit Pollenanalysen [4] aus Sedimentbohrkernen ermöglicht Interpretation des Signals in Bezug auf Vegetationsentwicklung:
 - Kiefern-Birken-Wald im Präboreal
 - allmähliche Waldentwicklung im Boreal
 - Temperaturoptimum mit Eichenmischwald im Atlantikum
 - Anthropogene Einflüsse (Landwirtschaft) im Subatlantikum
- Interpretation extremer Variabilität der Signale noch unklar

Fazit und Ausblick

- Analyse von Ligninphenolen in Stalagmiten ist möglich, sehr gute Zeitauflösung von ca. 150 Jahren pro Probe → neuer Paläo-Vegetationsmarker in Stalagmiten zugänglich.
- Elektrolyse als Aufschlussmethode ist zeitsparender und sauberer als der CuO-Aufschluss, aber bisher nicht effizient genug für die geringen Ligninkonzentrationen in Stalagmiten.
- Die Elektrolyse zeigt: Durch Überoxidation kann das Verhältnis der Ligninphenole gegenüber dem ursprünglichen Verhältnis in der Probe verändert werden. Es ist ungeklärt, ob diese Prozesse auch beim CuO-Aufschluss auftreten.
- Besseres Verständnis der Lignin-Vegetationsparameter durch Analyse von Pflanzen-, Boden-, Tropfwasser- und Stalagmitproben von verschiedenen Höhlenstandorten

