



Doctoral Thesis

Dating buried molecules – Introducing new applications of small-scale radiocarbon analysis to disentangle the carbon cycle and solve archaeological questions

Author(s):

Gierra, Merle

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010589195> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23094

**Dating buried molecules –
Introducing new applications of small-scale
radiocarbon analysis to disentangle the carbon cycle
and solve archaeological questions**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZÜRICH
(Dr. sc. ETH Zürich)

presented by

MERLE GIERGA

Dipl. Geoökol., Technische Universität Braunschweig

born on August 6, 1984
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Stefano M. Bernasconi, examiner, ETH Zürich
Dr. Rienk H. Smittenberg, co-examiner, Stockholm University
Dr. Irka Hajdas, co-examiner, ETH Zürich
Prof. Dr. Tim I. Eglinton, co-examiner, ETH Zürich
Prof. Dr. Gesine Mollenhauer, external co-examiner, University of Bremen

2015

Summary

The terrestrial soil organic carbon (SOC) pool constitutes about twice the amount of the current atmospheric carbon reservoir. Under increasing atmospheric carbon concentrations it is of paramount importance to better understand its dynamics for predictions of its behavior as a carbon sink or source, but there are still many gaps in the knowledge on the long-term cycling of SOC. Compound-specific radiocarbon analysis (CSRA) of terrestrial biomarkers provides a powerful tool to determine residence times of individual compounds in the terrestrial carbon reservoir.

The first scope of the thesis was the development and evaluation of isolation protocols for CSRA. With increasing precision of accelerator mass spectrometry techniques, the main analytical challenge turned out to be the chemical purification of individual compounds from complex mixtures of sedimentary organic matter. The amount of extraneous carbon (C_{ex}) added during the isolation process had to be precisely determined and kept as small as possible. A new isolation protocol was developed to isolate individual long-chain fatty acids using semi-preparative high-performance liquid chromatography (HPLC). An average C_{ex} contribution was determined using process standards. Then, individual long-chain fatty acids from an environmental sample were successfully isolated and dated. In order to compare the purity and the radiocarbon results fatty acids from the same sample were also isolated using preparative gas chromatography (*pcGC*). The values were nicely reproduced using both methods, even though there still was room to reduce the uncertainty for the samples isolated with the HPLC. A second method development was also based on the use of HPLC for isolating individual benzene polycarboxylic acids (BPCAs). After collection of individual compounds the samples were converted to CO_2 via wet chemical oxidation. The possibility of subsequent ^{13}C and ^{14}C isotope analysis on the same sample is a main advantage of this method as the combination of different analysis significantly improves the interpretation of the result and enables monitoring of C_{ex} in a fast and efficient way.

Information about past climate and environments has been traditionally derived from lake and ocean sedimentary records. In this thesis, biomarker studies on lacustrine sediments combined with CSRA have been used to reconstruct the terrestrial ecosystem evolution and to differentiate between inputs from the soil surfaces or from the soil itself. SOC that has been eroded from deeper soil horizons and deposited on the lake bottom gives insight into SOC pools and residence times during landscape evolution. Organic matter that has been deposited soon after its production provides insight into the composition and development of the vegetation in the catchment area. Additionally, these terrestrial markers have the potential to be used for dating of sediments that lack well-preserved macrofossils. This potential was used successfully in the generation of a chronology for the sedimentary record of the Greek lake Ioannina using both radiocarbon dates of microcharcoal concentrates and of individual long-chain *n*-alkanes.

The terrestrial ecosystem evolution was intensively studied on the well-dated sedimentary record of the Swiss lake Soppensee. Radiocarbon ages of individual long-chain *n*-alkanes, of bulk sedimentary organic carbon and carbonates were compared with the sediment age obtained from terrestrial macrofossils. Prior to about 3100 cal BP *n*-alkanes ages were about the same as the sediment age, but for sediments younger than 3100 cal BP the *n*-alkanes became relatively older. At the same time, there was an increase in the abundance of pre-aged *n*-alkanes, and both observations could be related to erosion of deeper soil layers in the catchment area, providing evidence that a recalcitrant carbon pool had been building up since the begin of ecosystem evolution after glacial retreat. These significant changes were directly related with anthropogenic activity (deforestation and agriculture). Lastly, the lipid biomarker and isotopic composition of Soppensee sediments were scrutinized. The abundance of terrestrial biomarkers in combination with compound-specific isotope analysis ($\delta^{13}\text{C}$) confirms very stable ecosystem conditions during most parts of the Holocene. Immigration of angiosperms at the onset of the Holocene is evidenced by the occurrence of pentacyclic triterpenoids. Past redox conditions of lake bottom waters could be linked to the presence of the biomarker 13 α -malabarica-14(27),17,21-triene, while unsaturated C₄₀ carotenoids were related to the occurrence of euxinia during parts of the Holocene. Overall, the limnological evolution and changes in the terrestrial ecosystem during the time of deglaciation and main parts of the Holocene were reconstructed by means of lipid biomarkers. CSRA proved that the composition of terrestrial biomarkers was significantly biased during the last 3000 years as a consequence of long residence times in soils.

Zusammenfassung

Die Böden auf dem Festland bilden ein Kohlenstoffreservoir, das ungefähr doppelt so groß ist wie das atmosphärische Reservoir. Angesichts steigender Kohlenstoffkonzentrationen in der Atmosphäre ist es von besonderer Bedeutung den Bodenkohlenstoffkreislauf besser zu verstehen, um einschätzen zu können, ob Böden zukünftig eher als Kohlenstoffsinken oder -quellen agieren. Jedoch gibt es immer noch große Wissenslücken über den langfristigen Kreislauf des Kohlenstoffs in Böden. Ein wichtiges Werkzeug, um die Verweildauer individueller organischer Verbindungen in terrestrischen Reservoiren zu bestimmen, ist die Radiokarbondatierung an spezifischen Verbindungen terrestrischer Biomarker.

Ein Schwerpunkt dieser Dissertation lag zunächst in der Entwicklung und Evaluation von Laborprotokollen zur Isolation individueller Verbindungen für die anschließende Radiokarbondatierung. Die Techniken der Massenbeschleunigungsspektrometrie sind mittlerweile so weit entwickelt, dass die Präzession der Datierungen vor allem von der Genauigkeit der chemischen Auftrennung individueller organischer Verbindungen aus der komplexen Matrix organischen Materials abhängt, als von der massenspektrometrischen Messung an sich. Während des Prozesses der Auftrennung kann die Probe mit externen Kohlenstoffverbindungen (C_{ex}) verunreinigt werden. Die Menge der Verunreinigungen muss exakt ermittelt und möglichst gering gehalten werden. Eine im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelte Methode ermöglicht die Auftrennung und anschließende Datierung individueller langkettiger Fettsäuren aus Umweltproben anhand von Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC). Nach der Bestimmung der durchschnittlichen Menge von C_{ex} unter Zuhilfenahme von Prozessstandards wurden individuelle langkettige Fettsäuren erfolgreich aus Umweltproben isoliert und datiert. Um die Reinheit der Proben und die Datierungsergebnisse vergleichen zu können wurden Fettsäuren aus der selben Probe ein zweites Mal isoliert und datiert. In diesem Falle erfolgte die Auftrennung anhand von Gaschromatographie (GC). Die Ergebnisse wurden von beiden Methoden reproduziert. Jedoch könnte die Genauigkeit der Datierungen, die mit der neuen Methode produziert wurden, noch verbessert werden. Eine weitere Methodenentwicklung basierte auf der Nutzung der Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie, um einzelne Benzolpolycarbonsäuren (BPCA) zu isolieren. Die gesammelten BPCA-Verbindungen wurden anschließend durch nasschemische Oxidation in Kohlendioxid (CO_2) umgewandelt. Ein Vorteil dieser Methodik ist die Möglichkeit sowohl ^{13}C , als auch ^{14}C Isotope nacheinander an der gleichen Probe zu messen. Die Kombination dieser Messungen erleichtert die Interpretation der Ergebnisse und ermöglicht eine schnelle und kostengünstige Überwachung von C_{ex} .

Das Studium an See- und Ozeansedimenten ermöglichte es Erkenntnisse über vergangene Klima- und Umweltbedingungen zu erlangen. Durch die Kombination der Studie an Lipid-Biomarkern in Seesedimenten mit der Radiokarbondatierung einzelner organischer Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Evolution terrestrischer Ökosysteme rekonstruiert und versucht das sedimentäre organische Material nach seinen Ursprüngen von der Oberfläche oder aus tieferen Boden-

horizonten zu unterteilen. Bodenkohlenstoff, der aus tieferen Bodenschichten erodiert und am Seegrund sedimentiert wurde, kann über die verschiedenen Bodenkohlenstoffpools und deren Verweilzeiten im Boden Auskunft geben. Andererseits kann man anhand organischer Substanz, die kurz nach ihrer Synthesisierung sedimentiert wurde, die Zusammensetzung und Entwicklung der Vegetation in dem Einzugsgebiet des Sees nachvollziehen. Ein weiterer Ansatz dieser Arbeit war die Erforschung des Potentials spezifische Biomarker zur Datierung von Seesedimenten, welches als Alternative für Sedimente angedacht ist, in denen keine konservierten Makrofossilien aufzufinden sind. Anhand von Datierungen an Mikro-Holzkohleüberresten und langkettigen Alkanen konnte ein Altersmodell für einen Sedimentkern aus dem griechischen See Ioannina erfolgreich erstellt werden.

Die Evolution eines terrestrischen Ökosystems wurde intensiv an den Sedimenten des Soppensees, Schweiz erforscht, dessen Altersmodell sich durch eine besonders hohe Auflösung hervorhebt. Radiokarbondatierungen von langkettigen Alkanen, vom sedimentären Gesamtkohlenstoff und von Karbonanten wurden mit dem Sedimentalter verglichen, welches mittels terrestrischer Makrofossilien ermittelt wurde. Es zeigte sich, dass in Sedimenten, die älter als 3100 cal BP sind, die Alkane ungefähr das selbe Alter hatten als das Sediment. Jedoch wurde in jüngeren Schichten ein zunehmend größerer Altersunterschied gemessen. Gleichzeitig wuchs der Anteil an Alkanen, die schon zum Zeitpunkt ihrer Sedimentierung relativ alt waren. Diese Beobachtungen wurden mit der Erosion tieferer Bodenschichten innerhalb des Einzugsgebiets in Zusammenhang gebracht. Dieses beweist auch, dass sich seit dem Beginn der Ökosystementwicklung, beziehungsweise seit dem Rückzug der Gletscher persistente organische Verbindungen in den Böden angesammelt haben. Die signifikanten Änderungen des Erosionsregimes sind direkt auf anthropogene Eingriffe (Abholzung und Landwirtschaft) zurückzuführen. Des Weiteren wurden Lipid-Biomarker und stabile Kohlenstoffisotope in den Sedimenten des Soppensees analysiert. Das Vorkommen terrestrischer molekularer Marker und deren stabile Kohlenstoffisotopdaten ($\delta^{13}\text{C}$) zeichnen sehr stabile Bedingungen für das terrestrische Ökosystem im Laufe weiter Teile des Holozäns nach. Seit Beginn des Holozäns wurden pentazyklische Triterpenoide detektiert, sie zeigen die Einwanderung von Bedecktsamern an. Vergangene Redoxbedingungen im See wurden anhand des Vorkommens des Biomarkers 13α -malabarica-14(27),17,21-triene rekonstruiert. Ungesättigte Karotenoide markieren das Vorkommen euxinischer Bedingungen während bestimmter Zeiten des Holozäns. Zusammenfassend wurden die limnische Entwicklung und Veränderungen im terrestrischen Ökosystem während des Rückzugs der Gletscher und dem meisten Teil des Holozäns anhand von Lipid-Biomarkern rekonstruiert. Radiokarbondatierungen von terrestrischer Biomarkern zeigten, dass die Zusammensetzungen der molekularen Marker während der letzten 3100 Jahren nicht mehr repräsentativ für den Zustand des terrestrischen Ökosystems sind, da diese zuvor schon lange in den Böden zwischen gespeichert waren.