

DISS ETH NO. 20753

**SEDIMENTARY LIPID BIOMARKERS AND TRACE METALS AS
INDICATORS FOR PAST HYPOXIA AND EUTROPHICATION**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

SEBASTIAN NÄHER

Dipl.-Geol., Johannes Gutenberg University of Mainz, Germany

born on July 26th, 1984

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Rolf Kipfer, examiner

Dr. Carsten J. Schubert, co-examiner

Prof. Dr. Bernhard Wehrli, co-examiner

2012

Summary

Climate change and eutrophication are main reasons for large-scale alterations of aquatic ecosystems. Dramatically increased or persistent appearances of hypoxia and anoxia have caused mass mortality events or even species extinction. More specifically, human induced eutrophication since the industrial revolution has been a major driver for a dramatic decline of hypolimnetic oxygen concentrations in lakes. Although water treatment and remediation efforts have largely reduced nutrient levels and eutrophication, oxygen depletion still exists. The goal of this thesis was to reconstruct past oxygen depletion and eutrophication with sedimentary proxies. These reconstructions help to understand factors and processes that lead to oxygen depletion, which is a basis for the development of remediation strategies and the assessment of future impacts. Sedimentary proxies were studied in selected Swiss lakes (Rotsee, Lake Zurich), Amvrakikos Gulf (Greece) and the Black Sea (Romanian Shelf).

The eutrophication history of Rotsee was reconstructed using lipid biomarkers. The high resolution analysis of these markers revealed short-term environmental changes during the last 150 years of lake history, including changes in composition and abundance of microbial communities. The diatom species *Stephanodiscus parvus*, *Cyclotella radiosa* and *Asterionella formosa* were dominant sources of specific diatom biomarkers. Variations of methanogenic archaeal cell densities during the lake history and lipid cell contents could be estimated based on isoprenoidal glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs). A new proxy for terrigenous OM input was proposed (BIT_{CH} index).

In the recent sediments of Rotsee and the Black Sea, maleimides (1*H*-pyrrole-2,5-diones) were studied, whereas most previous studies focused on ancient deposits. Most of the maleimides were formed in the sediments under the absence of oxygen. 2-Methyl-3-ethyl-maleimide (Me,Et) and 2-methyl-3-vinyl-maleimide (Me,vinyl) mainly originate from chlorophyll *a*, 2-methyl-maleimide (Me,H) might be derived from chlorophyll-related compounds, which have lost ring E. 2-Methyl-3-*n*-propyl-maleimide (Me,*n*-Pr) and 2-methyl-3-*iso*-butyl-maleimide (Me,*i*-Bu) traced the presence of phototrophic sulphur bacteria (Chlorobiaceae), which indicated photic zone euxinic and anoxic conditions in Rotsee during the last 150 years and throughout the last ca. 9-10 ka in the Black Sea, which includes the

limnic phase of the Black Sea (Unit 3). Novel maleimide degradation indices are proposed to estimate the degree of OM degradation and are applicable on longer timescales than conventional indices.

The manganese to iron ratio was explored to reconstruct semi-quantitatively bottom water oxygenation in Lake Zurich. The redox dynamics of Mn were resolved with precise sediment core age models, monthly long-term oxygen monitoring data (1936-2010) and high-resolution XRF core scanning. Distinct Mn maxima coincided with annual maximum deep-water O₂ concentrations in spring, whereas the Fe signal is mainly the result of calcite dilution. However, sedimentological factors and geochemical and sediment focusing can limit the application of this proxy.

Benthic foraminifera and lipid biomarkers were used to examine the causes and impacts of eutrophication on the living biomass in Amvrakikos Gulf. During the last decades, productivity and bacterial biomass increased, benthic assemblages shifted towards opportunistic and tolerant species with a lower species density. Increased surface water temperatures and eutrophication led to decreased water column mixing and the development of seasonal photic zone euxinia throughout the gulf.

Zusammenfassung

Klimawandel und Eutrophierung sind Hauptgründe für grossräumliche Veränderungen aquatischer Ökosysteme. Vor allem die dramatische Abnahme der Sauerstoffgehalte wird zunehmend als Grund für das häufigere Auftreten von Massen- und Artensterben erkannt. In Seen hat durch Eutrophierung seit der industriellen Revolution eine dauerhafte Abnahme der Sauerstoffgehalte im Hypolimnion stattgefunden. Obwohl Abwasserreinigungs- und Sanierungsmassnahmen zu einer Reduktion der Nährstoffgehalte geführt haben, haben sich die Sauerstoffgehalte nicht wie erhofft erhöht. Das Hauptziel dieser Dissertation war die Rekonstruktion von Gewässereutrophierung und Sauerstoffverarmung mithilfe sedimentärer Indikatoren. Hierzu wurden sedimentäre Indikatoren in den Schweizer Seen Rotsee und Zürichsee, sowie im Ambrakischen Golf und dem Schwarzen Meer untersucht.

Die Eutrophierungsgeschichte des Rotsees wurde durch Biomarker (Lipide) rekonstruiert. Mittels Biomarker wurden Veränderungen in Zusammensetzung und Häufigkeit verschiedener mikrobieller Gemeinschaften während der letzten ca. 150 Jahre hochaufgelöst bestimmt. Zusätzlich konnten die Diatomeen *Stephanodiscus parvus*, *Cyclotella radiosa* und *Asterionella formosa* als dominante Quelle bestimmter Biomarker erkannt werden. Die zeitlichen Änderungen der Zelldichte methanogener Archaeen, sowie deren durchschnittlicher Lipidzellgehalt konnte mithilfe isoprenoidalen Glycerol-dialkyl-glycerol-tetraether (GDGTs) abgeschätzt werden. Es wird ein neuer Indikator für den Eintrag terrigenen organischen Materials vorgeschlagen (BIT_{CH} index).

Im rezenten Sediment des Rotsees und des Schwarzen Meeres wurden Maleinsäureimide (1*H*-Pyrrol-2,5-Dione) untersucht. 2-Methyl-3-Ethyl-Maleinsäureimid (Me,Et) und 2-Methyl-3-Vinyl-Maleinsäureimid (Me,vinyl) stammen hauptsächlich von Chlorophyll *a*, 2-Methyl-Maleinsäureimid (Me,H) von Chlorophyllen nach Verlust vom Ring E. 2-Methyl-3-*n*-Propyl-Maleinsäureimid (Me,*n*-Pr) und 2-Methyl-3-*iso*-butyl-Maleinsäureimid (Me,*i*-Bu) deutete auf phototrophe Schwefelbakterien (Chlorobiaceae) und somit auf anoxische und euxinische Bedingungen in der photischen Zone hin. Diese Bedingungen wurden sowohl während der letzten 150 Jahre im Rotsee als auch während der letzten 9000-10000 Jahre im Schwarzen Meer festgestellt und damit auch während der limnischen Phase (Sedimenteinheit 3). Neue

Maleinsäureimid-basierte Indikatoren wurden zur Abschätzung des Abbaugrades von organischem Material in Sedimenten entwickelt. Diese sind über längere Zeiträume anwendbar als konventionelle Indices.

Das Verhältnis von Mangan zu Eisen im Sediment des Zürichsees konnte für semi-quantitative Rekonstruktionen des Sauerstoffeintrags im Bodenwasser genutzt werden. Die Redoxdynamik von Mn im Seesediment konnte mithilfe präziser Altersmodelle, monatlichen Sauerstoffdaten (1936-2010) und hochaufgelöster Röntgenfluoreszenzmessungen nachvollzogen werden. Mn-Maxima korrelierten mit jährlichen Höchstkonzentrationen von Sauerstoff im Bodenwasser im Frühling, wogegen das Fe-Signal hauptsächlich durch Calcitverdünnung beeinflusst ist. Allerdings kann die Anwendung dieses Indikators durch sedimentologische Faktoren und geochemische und sedimentäre Fokussierungsprozesse eingeschränkt sein.

Einflüsse und Auswirkungen von Eutrophierung und Umweltveränderungen wurden durch benthische Foraminiferen und Biomarkern im Ambrakischen Golf untersucht. Während der letzten Jahrzehnte stieg die Produktivität und es folgte Übergang zu Opportunisten, Foraminiferengemeinschaften mit einem hohen Akzeptanzbereich hinsichtlich der vorliegenden Umweltbedingungen und einer niedrigen Speziesdichte. Höhere Oberflächenwassertemperaturen und Eutrophierung führten zu einer stabileren Schichtung der Wassersäule und zur Entwicklung von saisonal auftretenden euxinischen Bedingungen im Tiefenwasser, die auch die photische Zone erfassten.