

---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Organische Geochemie unter der Leitung von Prof. Dr. Jürgen Rullkötter am Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) der Universität Oldenburg.

Herrn Prof. Dr. J. Rullkötter gilt mein besonderer Dank für die überaus interessante und anspruchsvolle Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft, seine Geduld und wertvolle Hilfe bei der Erstellung von Publikationen und Tagungsbeiträgen und seine Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Das Ermöglichen meiner Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen haben meine wissenschaftliche Ausbildung sehr gefördert und werden mir stets als besondere Höhepunkte in Erinnerung bleiben. Herrn Dr. Gerd Liebezeit danke ich ganz herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Organische Geochemie für das herzliche und persönliche Arbeitsklima und vor allem für die vielen Aktivitäten fern der Arbeit, die mir stets in glücklicher Erinnerung bleiben werden. Frau Dr. Sonja Schulte und Herrn Dipl.-Umweltwiss. Thomas Möhring möchte ich für die Durchsicht dieser Arbeit, für ihre Anregungen, Hilfen und nie ermüdende Diskussionsbereitschaft danken. Frau Britta Stuthmann, Frau Janette Werpup und Herrn Wondewosen Yilma danke ich für die Unterstützung und den Spaß während der mannigfaltigen Laborarbeiten.

Herrn Dr. Mitch Lyle (Boise State University, Boise, USA) möchte ich für die herzliche Aufnahme in den Kreis der Fahrtteilnehmer des ODP-Fahrtabschnitts 167 und für seine stete Bereitschaft, wissenschaftliche Fragen des Projekts zu diskutieren und zu beantworten, danken. Herrn Dr. R. Tada (University of Tokio, Tokio, Japan), Herrn Dr. J.P. Kennett (University of California, Santa Barbara, USA) und Herrn Dr. A. Mix (Oregon State University, Corvallis, USA) danke ich für die Altersstratigraphiedaten der untersuchten Bohrungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Ocean Drilling Program/Deep Sea Drilling Project* danken. Dem internationalen Tiefseebohrprogramm ODP danke ich für die Bereitstellung des Probenmaterials und die Ermöglichung der Teilnahme am „Second ODP Leg 167 Post Cruise Meeting“ in Boston, Massachusetts.

Schließlich möchte ich an dieser Stelle meinen Eltern ganz herzlich für die immerwährende Unterstützung während meines gesamten Studiums danken, und dir, Angela, gilt mein besonderer Dank für deine Geduld (mit mir) während der Anfertigung dieser Arbeit, für deine Hilfen während des Korrekturlesens und das nicht ermüdende Bestreben, mich von Zeit zu Zeit aus den Tiefen dieser Arbeit heraufzuziehen.

---

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung und Abstract.....	1
<b>1. Einführung in die Thematik.....</b>	<b>5</b>
1.1 Allgemeine Einleitung .....	5
1.2 Problemstellung und Ziele dieser Arbeit .....	7
1.3 Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten.....	9
<b>2. Das Untersuchungsgebiet .....</b>	<b>13</b>
2.1 Das kalifornische Strömungssystem.....	15
2.1.1 Das Windsystem am kalifornischen Kontinentalrand.....	15
2.1.2 Der Kalifornienstrom.....	16
2.1.3 Der Kalifornische Tiefenstrom.....	17
2.1.4 Der Südliche Kaliforniengegenstrom.....	17
2.1.5 Der Davidsonstrom .....	18
2.2 Das Auftriebsgeschehen im kalifornischen Küstenraum.....	18
2.3 Sauerstoffminimumzone am kalifornischen Kontinentalrand.....	22
2.4 Stand der bisherigen Forschung.....	23
2.5 Beschreibung der Bohrlokationen.....	28
2.5.1 Die Bohrung 1017B .....	29
2.5.2 Die Bohrung 1018A .....	30
2.5.3 Die Bohrung 1019C .....	31
2.5.4 Die Vergleichsbohrung 893A (Santa Barbara-Becken).....	33
2.6 Chronostratigraphie .....	33
2.6.1 Methoden zur Erstellung einer Chronostratigraphie .....	33
2.6.2 Altersmodell Bohrung 1017B .....	36
2.6.3 Altersmodell Bohrung 1018A .....	40
2.6.4 Altersmodell Bohrung 1019C .....	42
2.6.5 Massenakkumulationsraten.....	43
<b>3 Methoden .....</b>	<b>45</b>
3.1 Probennahme und Probenbezeichnung.....	45
3.2 Probenaufarbeitung .....	46
3.2.1 Probenvorbereitung .....	47
3.2.2 Bestimmung der Elementparameter .....	47
3.2.3 Ultraschallextraktion .....	48

---

3.2.4	Interne Standardisierung der Proben .....	48
3.2.5	Abtrennung der <i>n</i> -hexanunlöslichen Komponenten.....	49
3.2.6	MPLC-Gruppentrennung.....	49
3.2.7	Entschwefeln der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion .....	51
3.2.8	Säulenchromatographische Abtrennung der freien Fettsäuren.....	51
3.2.9	Derivatisierung des Probenmaterials .....	51
3.2.10	Gaschromatographische Analyse des Probenmaterials.....	53
3.2.11	Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse des Probenmaterials .....	54
3.2.12	Isotopenmassenspektrometrische (IRMS) Analyse des Probenmaterials .....	54
3.2.13	Qualitative und quantitative Auswertung der Analyseergebnisse.....	55
3.3	Biomarkerparameter in marinen Sedimenten.....	57
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>63</b>
4.1	Elementgehalte, Zusammensetzung und Herkunft des organischen Materials in den Sedimenten des Spätquartärs am kalifornischen Kontinentalrand .....	63
4.1.1	Gehalte an organischem Kohlenstoff, CaCO <sub>3</sub> und Schwefel.....	63
4.1.2	Qualitative und quantitative Zusammensetzung der freien Lipide in Sedimenten der letzten 160 ka.....	67
4.1.3	Durchschnittliche Akkumulation von Lipiden während der letzten 160 ka .....	93
4.1.4	Natürliche Einträge von Erdölkohlenwasserstoffen in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand.....	96
4.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Biomarkeranalysen für die Sedimente der letzten 160 ka am kalifornischen Kontinentalrand.....	106
4.2	Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen am kalifornischen Kontinentalrand während des Spätquartärs .....	107
4.2.1	Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen für die letzten 160 ka..	107
4.2.2	Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen zwischen dem kalifornischen Kontinentalrand und dem Santa Barbara-Becken: Folgerungen für das glaziale Strömungsmuster am südlichen kalifornischen Kontinentalrand.....	110
4.2.3	Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen ausgewählter Zeitabschnitte entlang der kalifornischen Küste .....	114
4.2.4	Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen während der letzten 950 ka am südlichen kalifornischen Kontinentalrand (Bohrung 1017B) .....	117
4.2.5	Diole und Ketole: Indikatoren für Änderungen der Oberflächenwassercharakteristik am kalifornischen Kontinentalrand?.....	118

---

4.2.6	Durchschnittliche Kettenlängenverteilung von langkettigen terrigenen <i>n</i> -Alkanen (ACL): Hinweise auf das Landklima .....	125
4.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen über die paläoklimatischen Verhältnisse am kalifornischen Kontinentalrand .....	127
4.3	Zeitlich aufgelöste Untersuchung des akkumulierten organischen Materials: Folgerungen für die paläoozeanographischen Bedingungen und das Auftriebsgeschehen am kalifornischen Kontinentalrand während des Spätquartärs .....	129
4.3.1	Kohlenstoffanreicherung am kalifornischen Kontinentalrand .....	129
4.3.2	Zeitlich aufgelöste Biomarkeranalysen in den Sedimenten am kalifornischen Kontinentalrand: Rückschlüsse auf wechselnde marine und terrigene Einträge ....	134
4.3.3	Kohlenstoffisotopenzusammensetzung ( $\delta^{13}\text{C}$ ) des organischen Materials in den Sedimenten der letzten 160 ka .....	140
4.3.4	Einfluß verminderter Sauerstoffgehalte im Nordpazifischen Intermediärwasser auf die Akkumulation von organischem Material in den Sedimenten der letzten 160 ka .....	144
4.3.5	Zusammenfassung: Rückschlüsse auf das Auftriebsgeschehen und die marine Produktivität am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka .....	146
4.3.6	Rückschlüsse auf die atmosphärischen und ozeanographischen Bedingungen am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka .....	149
4.3.7	Zeitlich aufgelöste Untersuchung der Akkumulation des organischen Materials in der Bohrung 1017B während der letzten 950 ka: Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchung der letzten 160 ka .....	151
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse der organisch-geochemischen Untersuchungen am kalifornischen Kontinentalrand .....</b>	<b>156</b>
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>162</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>A-1</b>
7.1	Tabellenanhang (Datensammlung).....	A-1
7.2	Biomarkerstrukturen .....	A-33
7.3	Massenspektren einiger Biomarker .....	A-37
7.4	Poster- und Vortragsliste .....	A-39

## Abbildungsverzeichnis

Die Abbildungen sind folgendermaßen numeriert: Die erste Zahl gibt das Hauptkapitel an, die zweite Zahl das Unterkapitel und die dritte Zahl stellt die laufende Nummer der Abbildung im durch die zweite Zahl angegebenen Unterkapitel dar. Die Legenden sind teilweise in verkürzter Form wiedergegeben.

Abb. 2.1	Schematische Darstellung des Nordpazifischen Strömungssystems .....	13
Abb. 2.2	Schematische Darstellung des kalifornischen Strömungssystems.....	14
Abb. 2.1.1	Hoch- und Tiefdruckzonen über dem östlichen Nordpazifischen Ozean und der westlichen nordamerikanischen Küste während der Monate Februar, Mai, August und November .....	15
Abb. 2.2.1	Schematische Darstellung der Einflußfaktoren für die Akkumulation von organischem Material an einem Kontinentalrand auf der Nordhalbkugel .....	19
Abb. 2.2.2	Ekman-Transport entlang der Küste Kaliforniens während der Monate Januar, April, Juli und September.....	20
Abb. 2.2.3	Auftriebsgeschwindigkeiten des küstenferneren kalifornischen Auftriebsgeschehens während der Monate Januar, April, Juli und September .....	21
Abb. 2.3.1	Sauerstoffminimumzone am kalifornischen Kontinentalrand .....	22
Abb. 2.4.1	Zeitliche Einteilung der Erdzeitepochen während des Quartärs und Jungtertiärs	23
Abb. 2.4.2	Sauerstoffisotopenkurve (SPECMAP-Kurve). Eustatische Meeresspiegelschwankungskurve modifiziert nach Flood et al. (1995) .....	24
Abb. 2.5.1	Karte des Untersuchungsgebiets mit den drei für diese Arbeit ausgewählten Bohrlokationen 1017, 1018 und 1019 sowie der Vergleichslokationen 893 im Santa Barbara-Becken und 1014 in der Südlichen Kalifornischen Bucht .....	28
Abb. 2.6.1	a) Paläooberflächenwassertemperaturen des Sedimentkerns 1017B als Funktion der korrigierten Sedimentkernteufe. b) Sauerstoffisotopenkurve als Vergleichsreferenz für glaziale und interglaziale Klimaschwankungen. c) Paläooberflächenwassertemperaturen des Sedimentkerns 1017B aufgetragen gegen die aus dem Altersmodell berechneten Sedimentalter .....	38
Abb. 2.6.2	Sedimentationsraten in den untersuchten Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C für die letzten 160 ka .....	44
Abb. 3.2.1	Allgemeines Aufarbeitungs- und Trennschema für die Sedimentproben vom kalifornischen Kontinentalrand .....	46
Abb. 3.2.2	Funktionsschema der MPLC-Apparatur .....	50

---

Abb. 4.1.1	a) Vergleich der durchschnittlichen prozentualen $C_{org}$ -, $CaCO_3$ - und $S_{ges}$ -Gehalte in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Massenakkumulationsraten einzelner Elementparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	64
Abb. 4.1.2	a) Gehalt an organischem Kohlenstoff aufgetragen gegen den Schwefelgehalt in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnisse in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	66
Abb. 4.1.3	Gaschromatogramme ausgewählter Aliphatenfraktionen der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	68
Abb. 4.1.4	a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der <i>n</i> -Alkane in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen <i>n</i> -Alkananteile am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	70
Abb. 4.1.5	GC/MS-Massenchromatogramme: a) <i>m/z</i> 191,3 (trizyklische Terpane, Hopanreihe) und b) <i>m/z</i> 217,3; 218,3 (Pregnan- und Steranreihe) der Aliphatenfraktion der Sedimentprobe ODP 167-1017B-3H-3, 90-92 cm (105,9 ka, MIS 5) .....	72
Abb. 4.1.6	Gaschromatogramme ausgewählter Neutralfraktionen der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	74
Abb. 4.1.7	Überlagerungsdiagramme von <i>n</i> -Alkoholverteilungen (GC) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	75
Abb. 4.1.8	a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der <i>n</i> -Alkohole in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen <i>n</i> -Alkoholanteile am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	76
Abb. 4.1.9	a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summe der ungesättigten <i>n</i> -Alkohole ( $C_{22:1}$ und $C_{24:1}$ ; je zwei Isomere) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C und das Verhältnis der Summe der zwei ungesättigten <i>n</i> - $C_{24:1}$ -Alkoholisomere zum gesättigten <i>n</i> - $C_{24}$ -Alkohol. b) Vergleich der durchschnittlichen Summen der ungesättigten <i>n</i> -Alkoholanteile am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	78

---

Abb. 4.1.10	Elutionsbereich von Steroidalkoholen in ausgewählten rekonstruierten Totalionenstrom(RIC)-Chromatogrammen für die Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	79
Abb. 4.1.11	Beurteilung der Eintragsquellen von Steroidalkoholen anhand der relativen Kohlenstoffzahlverteilungen der sedimentären Steroide in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	83
Abb. 4.1.12	Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summen aller Steroide, der C <sub>27</sub> -, C <sub>28</sub> - und C <sub>30</sub> -Steroide (marines Signal) sowie der C <sub>29</sub> -Steroide (terrigenes Signal) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Anteile der Summen aller Steroide, der C <sub>27</sub> -, C <sub>28</sub> - und C <sub>30</sub> -Steroide sowie der C <sub>29</sub> -Steroide am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	84
Abb. 4.1.13	a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summen der C <sub>37:3</sub> - und C <sub>37:2</sub> -Alkenone in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Anteile der Summen der C <sub>37:3</sub> - und C <sub>37:2</sub> -Alkenone am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	86
Abb. 4.1.14	Gaschromatogramme ausgewählter Fettsäurefraktionen in den Sedimenten der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	88
Abb. 4.1.15	Diol-, Ketol- und Hydroxyfettsäureverteilung in der Fettsäure(Sre)- und Neutral(Neu)fraktion (GC/MS, m/z 103,2-Spur) der Sedimentprobe ODP 167-1019C-1H-1, 80-85 cm (1,9 ka, MIS 1).....	90
Abb. 4.1.16	Vergleich durchschnittlicher $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	94
Abb. 4.1.17	Vergleich von drei ausgewählten Sedimentproben (GC/MS-Massenchromatogramm m/z 191,3, Hopanreihe) aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C	98
Abb. 4.1.18	Vergleich der durchschnittlichen Werte von quellenspezifischen Parametern geogener Biomarker in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Werte von reifespezifischen Parameter geogener Biomarker in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	99
Abb. 4.1.19	Karte des Untersuchungsgebiets mit den Bohrlokationen 1017, 1018 und 1019 sowie die ungefähre Lage von vier Becken der Monterey-Formation.....	101
Abb. 4.1.20	a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summen der geogenen C <sub>27</sub> -C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopane in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Anteile der Summen der geogenen C <sub>27</sub> -C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopane am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	103

---

Abb. 4.1.21	Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der für den Gesamteintrag von Erdölkohlenwasserstoffen repräsentativen 28,30- <i>dinor</i> -17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ - (C <sub>28</sub> ) und 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopane (C <sub>30</sub> ) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Vergleich der durchschnittlichen Anteile dieser Hopane am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	104
Abb. 4.1.22	Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der für den Gesamteintrag von Erdölkohlenwasserstoffen repräsentativen 28,30- <i>dinor</i> -17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ - (C <sub>28</sub> ) und 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopane (C <sub>30</sub> ) in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B. Vergleich der durchschnittlichen Anteile dieser Hopane am organischen Material in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B.....	105
Abb. 4.2.1	Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) während der letzten 160 ka für die Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	108
Abb. 4.2.2	Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) während der letzten 160 ka für die Bohrung 893A .....	110
Abb. 4.2.3	Geographische Modellvorstellung des Strömungsverlaufs zur Erklärung der Temperaturfluktuationen im Santa Barbara-Becken während des letzten Glazials.....	112
Abb. 4.2.4	Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen an den Lokationen 1014 südlich des Santa Barbara-Beckens, 893 im Santa Barbara-Becken und 1017 am offenen kalifornischen Kontinentalrand nördlich des Santa Barbara-Beckens.....	113
Abb. 4.2.5	a) Vergleich der durchschnittlichen Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) entlang des kalifornischen Kontinentalrands während des Holozäns, des Letzten Glazialen Maximums (LGM), des Eems (MIS 5e) und der letzten 160 ka. b) Differenzen zwischen den durchschnittlichen Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) des Holozäns und des LGM sowie des Holozäns und des Eems (MIS 5e).....	115
Abb. 4.2.6	Paläooberflächenwassertemperaturen während der letzten 950 ka für die Bohrung 1017B. Sauerstoffisotopenkurve (Tiefseekern, zentraler äquatorialer Atlantik) zum Vergleich glazialer und interglazialer Klimaschwankungen .....	117
Abb. 4.2.7:	Allgemeines Fragmentierungsschema der 1,x-Diole und 1,x-Ketole .....	118
Abb. 4.2.8:	Durchschnittliche Prozentgehalte der C <sub>30</sub> -Diolisomere und der C <sub>30</sub> -Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 164 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	121

Abb. 4.2.9:	Massenspektren der koeluvierenden C <sub>28</sub> -Diolisomere einer holozänen (ODP 167-1018A-1H-1, 10-12 cm) und einer glazialen Sedimentprobe (ODP 167-1018A-1H-3, 22-24 cm) aus der Bohrung 1018A.....	122
Abb. 4.2.10:	C <sub>28</sub> -Diolisomerenindex (D <sub>28</sub> <sup>Is</sup> -Index) in den Sedimentproben der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C während der letzten 164 ka. Prozentgehalt des 1,15-C <sub>30</sub> -Ketols an der Summe aller C <sub>30</sub> -Ketolisomeren in den Sedimentproben der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C während der letzten 164 ka.....	123
Abb. 4.2.11	ACL <sub>27-31</sub> -Indizes („Average Chain Length of long-chain <i>n</i> -alkanes“) für die Sedimente der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .	126
Abb. 4.3.1	C <sub>org</sub> -Gehalte, b) Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	131
Abb. 4.3.2	a) CaCO <sub>3</sub> -Gehalte, b) Massenakkumulationsraten des karbonatischen Kohlenstoffs in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	133
Abb. 4.3.3	Akkumulationsraten mariner Biomarkersteroidoide und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	136
Abb. 4.3.4	Akkumulationsraten mariner Biomarker und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	137
Abb. 4.3.5	Akkumulationsraten terrestrischer Biomarker und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. HPA-Indizes („Higher Plant Alcohol-Index“) für die untersuchten Bohrungen .....	139
Abb. 4.3.6	Kohlenstoffisotopenzusammensetzung (δ <sup>13</sup> C) des gesamten organischen Materials in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	142
Abb. 4.3.7	Korrelation zwischen den Kohlenstoffisotopenzusammensetzungen (δ <sup>13</sup> C) und den Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) sowie den C <sub>org</sub> -Gehalten in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	143
Abb. 4.3.8	Vergleich der redoxsensitiven Δ <sup>5</sup> -Stanol/Stenol-Verhältnisse in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	146
Abb. 4.3.9	Oberflächenwinde und Sommerposition des Nordpazifischen Hochdruckgebiets vor 18 ka und heute.....	149

---

Abb. 4.3.10	C <sub>org</sub> -Gehalte, CaCO <sub>3</sub> -Gehalte sowie deren Massenakkumulationsraten und das CaCO <sub>3</sub> /C <sub>org</sub> -Verhältnis in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B.....	151
Abb. 4.3.11	Akkumulationsraten mariner Biomarker und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B.....	153
Abb. 4.3.12	Akkumulationsraten weiterer mariner Biomarker und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B.....	154
Abb. 4.3.13	Akkumulationsraten terrigener Biomarker und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B.....	155
Abb. 7.2.1:	Strukturen identifizierter Biomarker in den Aliphatenfraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand .....	A-33
Abb. 7.2.2:	Weitere Strukturen identifizierter Biomarker in den Aliphatenfraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand .....	A-34
Abb. 7.2.3:	Strukturen identifizierter Biomarker in den Neutralfraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand .....	A-35
Abb. 7.2.4:	Strukturen identifizierter Biomarker in den Fettsäurefraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand .....	A-36
Abb. 7.3.1:	Ausschnitt des rekonstruierten Totalionenstrom(RIC)-Chromatogramms der Neutralfraktion ODP 167-1019C-1H-80-85 cm (8,9 ka, MIS 1). Massenspektrum des ungesättigten und des gesättigten <i>n</i> -C <sub>22</sub> -Alkohols .....	A-37
Abb. 7.3.2:	Massenspektrum des ungesättigten und des gesättigten <i>n</i> -C <sub>24</sub> -Alkohols.....	A-38
Abb. 7.3.3:	Massenspektrum der nicht identifizierten Verbindung aus der Abb. 4.1.5.....	A-38

## Tabellenverzeichnis

Die Numerierungen der Tabellen erfolgt auf die gleiche Weise wie die der Abbildungen.

Tab. 2.6.1	Altersmodell für die Bohrlokation 1017 anhand der Sedimente aus der Bohrung 1017E .....	37
Tab. 2.6.2	Altersmodell für Sedimente älter als 130 ka an der Bohrlokation 1017 .....	40
Tab. 2.6.3	Altersmodell für die Bohrlokation 1018 anhand der Sedimente aus der Bohrung 1018C/D .....	41
Tab. 2.6.4	Altersmodell für die Bohrlokation 1019 anhand der Sedimente aus der Bohrung 1019C .....	42
Tab. 4.1.1	Variationen und Durchschnittswerte einiger Elementparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	64
Tab. 4.1.2	CPI („Carbon Preference Index“) der kurzkettigen ( $n\text{-C}_{17}$ - $n\text{-C}_{23}$ ) und der langkettigen ( $n\text{-C}_{27}$ - $n\text{-C}_{33}$ ) $n$ -Alkane in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	69
Tab. 4.1.3	Variationen und Durchschnittswerte einiger $n$ -Alkanverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	71
Tab. 4.1.4	Zuordnung der einzelnen Verbindungen zu den Kennzeichnungen in der Abbildung 4.1.5 .....	73
Tab. 4.1.5	Variationen und Durchschnittswerte einiger $n$ -Alkoholverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	75
Tab. 4.1.6	Zuordnung der einzelnen Steroide zu den Kennzeichnungen in der Abbildung. 4.1.10 .....	80
Tab. 4.1.7	Variationen und Durchschnittswerte einiger Steroidalkoholverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	85
Tab. 4.1.8	Variationen und Durchschnittswerte der Summe der $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenone in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	87
Tab. 4.1.9	Variationen und Durchschnittswerte einiger Parameter geogener Biomarker in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	100
Tab. 4.1.10	Variationen und Durchschnittswerte von Parametern geogener Biomarker einiger Rohöle aus der Monterey-Formation.....	102
Tab. 4.2.1	Durchschnittliche Paläooberflächenwassertemperaturen des Holozäns, des Letzten Glazialen Maximums (LGM), des Eems (MIS 5e) und der letzten 160 ka sowie die Differenzen der durchschnittlichen Temperaturen zwischen dem Holozän und dem Letzten Glazialen Maximum und zwischen dem Holozän und dem Eem (MIS 5e).....	116

Tab. 4.2.2:	Charakteristische Fragmentionen der untersuchten Diol- und Ketolisomere ....	119
Tab. 4.2.3:	Durchschnittliche Prozentgehalte einzelner C <sub>30</sub> -Diolisomere in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C .....	120
Tab. 4.2.4:	Durchschnittliche Prozentgehalte einzelner C <sub>30</sub> -Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.....	120
Tab. 7.1.1:	Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 164 ka der Lokation 1017: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe, korrigierte Teufe, Alter, Dichte und Sedimentationsraten .....	A-1
Tab. 7.1.2:	Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials älter als 170 ka der Lokation 1017: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe, korrigierte Teufe, Alter, Dichte und Sedimentationsraten .....	A-2
Tab. 7.1.3:	Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 158 ka der Lokation 1018: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe, korrigierte Teufe, Alter, Dichte und Sedimentationsraten .....	A-3
Tab. 7.1.4:	Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 154 ka der Lokation 1019: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe, korrigierte Teufe, Alter, Dichte und Sedimentationsraten .....	A-4
Tab. 7.1.5:	U <sub>37</sub> <sup>K'</sup> -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen, C <sub>org</sub> -Gehalte, C <sub>org</sub> -Massenakkumulationsraten, CaCO <sub>3</sub> -Gehalte, CaCO <sub>3</sub> -Massenakkumulationsraten, Summe der C <sub>37:3</sub> - und C <sub>37:2</sub> -Alkenongehalte der Sedimente der letzten 164 ka der Lokation 1017 .....	A-5
Tab. 7.1.6:	U <sub>37</sub> <sup>K'</sup> -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen, C <sub>org</sub> -Gehalte, C <sub>org</sub> -Massenakkumulationsraten, CaCO <sub>3</sub> -Gehalte, CaCO <sub>3</sub> -Massenakkumulationsraten, Summe der C <sub>37:3</sub> - und C <sub>37:2</sub> -Alkenongehalte der Sedimente älter als 170 ka der Lokation 1017 .....	A-6
Tab. 7.1.7:	U <sub>37</sub> <sup>K'</sup> -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen, C <sub>org</sub> -Gehalte, C <sub>org</sub> -Massenakkumulationsraten, CaCO <sub>3</sub> -Gehalte, CaCO <sub>3</sub> -Massenakkumulationsraten, Summe der C <sub>37:3</sub> - und C <sub>37:2</sub> -Alkenongehalte der Sedimente der letzten 158 ka der Lokation 1018 .....	A-7
Tab. 7.1.8:	U <sub>37</sub> <sup>K'</sup> -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen, C <sub>org</sub> -Gehalte, C <sub>org</sub> -Massenakkumulationsraten, CaCO <sub>3</sub> -Gehalte, CaCO <sub>3</sub> -Massenakkumulationsraten, Summe der C <sub>37:3</sub> - und C <sub>37:2</sub> -Alkenongehalte der Sedimente der letzten 154 ka der Lokation 1019 .....	A-8
Tab. 7.1.9:	Schwefelgehalte, Schwefelmassenakkumulationsraten, Stickstoffgehalte, Stickstoffakkumulationsraten, Kohlenstoffisotopendaten (δ <sup>13</sup> C), durchschnittlicher <i>n</i> -Alkankettenlängen-Index (ACL <sub>27-31</sub> ) und Prozentanteil des C <sub>37:4</sub> -Alkenons an der Summe aller C <sub>37</sub> -Alkenone in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017 .....	A-9
Tab. 7.1.10:	Schwefelgehalte, Schwefelmassenakkumulationsraten, Stickstoffgehalte, Stickstoffakkumulationsraten, Kohlenstoffisotopendaten (δ <sup>13</sup> C), durchschnittlicher <i>n</i> -Alkankettenlängen-Index (ACL <sub>27-31</sub> ) und Prozentanteil des C <sub>37:4</sub> -Alkenons an der Summe aller C <sub>37</sub> -Alkenone in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018 .....	A-10

Tab. 7.1.11: Schwefelgehalte, Schwefelmassenakkumulationsraten, Stickstoffgehalte, Stickstoffakkumulationsraten, Kohlenstoffisotopendaten ( $\delta^{13}\text{C}$ ), durchschnittlicher <i>n</i> -Alkankettenlängen-Index (ACL <sub>27-31</sub> ) und Prozentanteil des C <sub>37:4</sub> -Alkenons an der Summe aller C <sub>37</sub> -Alkenone in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.....	A-11
Tab. 7.1.12: CPI <sub>17-23</sub> -Werte, CPI <sub>27-33</sub> -Werte, Summe der C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> - <i>n</i> -Alkangehalte und Summe der C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> - <i>n</i> -Alkoholgehalte in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.....	A-12
Tab. 7.1.13: CPI <sub>17-23</sub> -Werte, CPI <sub>27-33</sub> -Werte, Summe der C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> - <i>n</i> -Alkangehalte und Summe der C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> - <i>n</i> -Alkoholgehalte in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018.....	A-13
Tab. 7.1.14: CPI <sub>17-23</sub> -Werte, CPI <sub>27-33</sub> -Werte, Summe der C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> - <i>n</i> -Alkangehalte und Summe der C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> - <i>n</i> -Alkoholgehalte in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.....	A-14
Tab. 7.1.15: HPA-Indizes, Summe der Cholesterol- + Cholestanolgehalte und Summe der 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol- + 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol-Gehalte in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.....	A-15
Tab. 7.1.16: HPA-Indizes, Summe der Cholesterol- + Cholestanolgehalte und Summe der 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol- + 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol-Gehalte in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018.....	A-16
Tab. 7.1.17: HPA-Indizes, Summe der Cholesterol- + Cholestanolgehalte und Summe der 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol- + 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol-Gehalte in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.....	A-17
Tab. 7.1.18: Dinosterolgehalte, Summe der C <sub>28</sub> - + C <sub>30</sub> -Diol- und Summe der C <sub>30</sub> - + C <sub>32</sub> -Ketolgehalte in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.....	A-18
Tab. 7.1.19: Dinosterolgehalte, Summe der C <sub>28</sub> - + C <sub>30</sub> -Diol- und Summe der C <sub>30</sub> - + C <sub>32</sub> -Ketolgehalte in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018.....	A-19
Tab. 7.1.20: Dinosterolgehalte, Summe der C <sub>28</sub> - + C <sub>30</sub> -Diol- und Summe der C <sub>30</sub> - + C <sub>32</sub> -Ketolgehalte in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.....	A-20
Tab. 7.1.21: $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse, Pristan/Phytan-Verhältnisse, Anreicherung des 28,30- <i>dinor</i> -17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C <sub>28</sub> ) und des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C <sub>30</sub> ) in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.....	A-21
Tab. 7.1.22: $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse, Pristan/Phytan-Verhältnisse, Anreicherung des 28,30- <i>dinor</i> -17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C <sub>28</sub> ) und des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C <sub>30</sub> ) in den Sedimenten der letzten 162 ka der Lokation 1018.....	A-22
Tab. 7.1.23: $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse, Pristan/Phytan-Verhältnisse, Anreicherung des 28,30- <i>dinor</i> -17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C <sub>28</sub> ) und des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C <sub>30</sub> ) in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.....	A-23
Tab. 7.1.24: Tm/Ts-Verhältnis, C <sub>28</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>30</sub> )-Hopanverhältnis, C <sub>29</sub> /(C <sub>29</sub> +C <sub>30</sub> )-Hopanverhältnis, Verhältnis der 22S/(22S+22R)-Epimere des <i>homo</i> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans, Verhältnis der $\alpha\beta$ /( $\alpha\beta$ + $\beta\alpha$ )-Hopane (C <sub>30</sub> ) und das Oleanan/(Oleanan+17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan)-Verhältnis ausgewählter Sedimente der letzten 142 ka der Lokation 1017.....	A-24

- Tab. 7.1.25: Triplett, 20S/(20S+20R)-Verhältnis der 24-Ethyl-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -Cholestanepimere (C<sub>29</sub>),  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis der 24-Ethylcholestane (C<sub>29</sub>) und Summe der C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopangehalte ausgewählter Sedimente der letzten 142 ka der Lokation 1017..... A-24
- Tab. 7.1.26: Tm/Ts-Verhältnis, C<sub>28</sub>/(C<sub>28</sub>+C<sub>30</sub>)-Hopanverhältnis, C<sub>29</sub>/(C<sub>29</sub>+C<sub>30</sub>)-Hopanverhältnis, Verhältnis der 22S/(22S+22R)-Epimere des *homo*-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans, Verhältnis der  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ -Hopane (C<sub>30</sub>) und das Oleanan/(Oleanan+17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan)-Verhältnis ausgewählter Sedimente der letzten 158 ka der Lokation 1018..... A-25
- Tab. 7.1.27: Triplett, 20S/(20S+20R)-Verhältnis der 24-Ethyl-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -Cholestanepimere (C<sub>29</sub>),  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis der 24-Ethylcholestane (C<sub>29</sub>) und Summe der C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopangehalte ausgewählter Sedimente der letzten 158 ka der Lokation 1018..... A-25
- Tab. 7.1.28: Tm/Ts-Verhältnis, C<sub>28</sub>/(C<sub>28</sub>+C<sub>30</sub>)-Hopanverhältnis, C<sub>29</sub>/(C<sub>29</sub>+C<sub>30</sub>)-Hopanverhältnis, Verhältnis der 22S/(22S+22R)-Epimere des *homo*-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans, Verhältnis der  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ -Hopane (C<sub>30</sub>) und das Oleanan/(Oleanan+17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan)-Verhältnis ausgewählter Sedimente der letzten 154 ka der Lokation 1019..... A-26
- Tab. 7.1.29: Triplett, 20S/(20S+20R)-Verhältnis der 24-Ethyl-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -Cholestanepimere (C<sub>29</sub>),  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis der 24-Ethylcholestane (C<sub>29</sub>) und Summe der C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopangehalte ausgewählter Sedimente der letzten 154 ka der Lokation 1019..... A-26
- Tab. 7.1.30: Schwefelgehalte, Schwefelmassenakkumulationsraten, CaCO<sub>3</sub>/C<sub>org</sub>-Verhältnis und Summe der C<sub>37:3</sub>- und C<sub>37:2</sub>-Alkenongehalte in den Sedimenten älter als 170 ka der Lokation 1017..... A-27
- Tab. 7.1.31: Dinosterolgehalte, Summe der C<sub>28</sub>- + C<sub>30</sub>-Diolgehalte, Summe der C<sub>30</sub>- + C<sub>32</sub>-Ketolgehalte und Anreicherung des 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>28</sub>) in den Sedimenten älter als 170 ka der Lokation 1017..... A-28
- Tab. 7.1.32: Anreicherung des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>30</sub>), Summe der C<sub>27</sub>+C<sub>29</sub>+C<sub>31</sub>-*n*-Alkangehalte und Summe der C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>-*n*-Alkoholgehalte in den Sedimenten älter als 170 ka der Lokation 1017..... A-29
- Tab. 7.1.33: Prozentgehalte einzelner Diol- und Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017..... A-30
- Tab. 7.1.34: Prozentgehalte einzelner Diol- und Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 163 ka der Lokation 1018..... A-31
- Tab. 7.1.35: Prozentgehalte einzelner Diol- und Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019..... A-32

---

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.:	Abbildung
bzw.:	beziehungsweise
°C:	Grad Celsius
ca.:	circa
CalCOFI:	„California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations“
C <sub>anorg</sub> :	anorganischer Kohlenstoff
CCD:	„Carbonat Compensation Depth“
C <sub>ges</sub> :	gesamter Kohlenstoff = organischer + anorganischer Kohlenstoff
cm:	Zentimeter
cm <sup>2</sup> :	Quadratzenimeter
cm <sup>3</sup> :	Kubikzenimeter
CODE:	„Coastal Dynamics Experiment“
C <sub>org</sub> :	organischer Kohlenstoff
CUEA	„Coastal Upwelling Experiment and Analysis“
DFG	Deutsche Forschungsgesellschaft
eV:	Elektronenvolt
FID:	Flammenionisationsdetektor
g:	Gramm
µg:	Mikrogramm
GC:	Gaschromatographie
GC/MS:	kombinierte Gaschromatographie und Massenspektrometrie
Gl.:	Gleichung
IRMS:	„isotopic ratio mass spectrometry“
h:	Stunde
ICBM:	Institut für Chemie und Biologie des Meeres der Universität Oldenburg
ID:	Innendurchmesser
InjSTD:	Injektionsstandard
ISTD:	Interner Standard
KAS:	Kaltaufgabesystem
ka:	1000 Jahre
kV:	Kilovolt
l:	Liter
µl:	Mikroliter
m:	Meter
µm:	Mikrometer
M <sup>+</sup> :	Molekulation
mb:	Millibar

---

mbsf:	„meters below seafloor“
mcd:	„meters composite depth“
mg:	Milligramm
min:	Minute
Mio:	Millionen
ml:	Milliliter
mm:	Millimeter
MAR:	Massenakkumulationsrate
MIS:	marines Sauerstoffisotopenstadium
MNNG:	N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidin
MPLC:	„Medium Pressure Liquid Chromatography“
MPT:	„Mid-Pleistocene Climate Transition“
MPR:	„Mid-Pleistocene Revolution“
MSTFA	N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid
m/z:	Masse zu Ladungszahl
NSO:	Heterokomponenten (Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff)
ODP:	Ocean Drilling Program
OM:	organisches Material
pers. Mitt.:	persönliche Mitteilung
$\rho$ :	Dichte
RIC:	„reconstructed ion current“ (rekonstruierter Totalionenstrom)
s:	Sekunde
Sed:	Sediment
$S_d$ :	Sedimentationsrate
$S_{ges}$ :	Gesamtschwefelgehalt
SST:	„Sea Surface Temperature“ (Oberflächenwassertemperatur)
SMZ:	Sauerstoffminimumzone
Tab.:	Tabelle
$U_{37}^K$ :	Unsättigungsgrad der $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenone
usw.:	und so weiter
vgl.:	vergleiche
v.H.:	vor Heute
V-PDB:	Vienna-Pee Dee Belemnite (Kohlenstoffisotopenstandard)
z.B.:	zum Beispiel
z.T.:	zum Teil
%:	Prozent
‰:	Promille

## Kurzfassung

Der Sedimentationsraum am westlichen nordamerikanischen Kontinentalrand ist stark durch das ozeanographische System des Kalifornienstroms geprägt. Das Strömungsverhalten des Kalifornienstromsystems ist gegenüber klimatischen Veränderungen, wie z.B. dem Auf- und Abbau der Nordhemisphärenvereisung, äußerst empfindlich. Ebenso sensitiv reagiert der mit dem Kalifornienstrom eng verbundene küstennahe Auftrieb auf klimatische Veränderungen in diesem Gebiet. Die Reaktion der planktonischen Primärproduktion auf derartige Veränderungen im kalifornischen Küstengebiet liefert den Ansatzpunkt für die Untersuchung der klimatischen und ozeanographischen Paläoumweltbedingungen am kalifornischen Kontinentalrand auf organisch-geochemischer Ebene. Im Rahmen des ODP(Ocean Drilling Program)-Fahrtschnitts 167 wurde eine Reihe von Bohrungen entlang der kalifornischen Küste abgeteuft. Um eine zeitliche und räumliche Untersuchung der klimatischen und ozeanographischen Bedingungen in diesem Gebiet durchzuführen, wurden Sedimentproben der letzten 160 ka aus drei küstennahen Lokationen (1017, 1018 und 1019) eines Süd-Nord-Transekts hinsichtlich ihrer Elementparameter, ihrer Biomarkerzusammensetzung und der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des organischen Materials detailliert analysiert.

Das organische Material am kalifornischen Kontinentalrand zeigt das für Kontinentalränder typische Mischsignal mariner, terrigener und bakterieller Quellen. Darüber hinaus lassen sich noch signifikante Einträge von Komponenten reifen organischen Materials in die marinen Sedimente im kalifornischen Küstenraum beobachten, die zumindest am südlichen und zentralen kalifornischen Kontinentalrand auf natürliche Einträge von geogenen Erdölkohlenwasserstoffen mittels tertiärer Migration aus Öllagerstätten oder durch die Erosion tektonisch angehobener Erdölmuttergesteine der an der Küste anstehenden Monterey-Formation zurückzuführen sind. Ein Vergleich der durchschnittlichen Anreicherung des organischen Materials und einzelner Lipide deutet auf ein komplexes Ablagerungsgeschehen am kalifornischen Kontinentalrand hin, bei dem neben der marinen Produktion von organischem Material in den drei ausgewählten Bohrungen unterschiedliche Ablagerungs- und Erhaltungsfaktoren für das Anreicherungsmuster in den marinen Sedimenten bestimmend waren.

Die Untersuchung der rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperaturen (SST,  $U_{37}^K$ -Index) am kalifornischen Kontinentalrand dokumentiert den Einfluß globaler Klimavariationen im Glazial-Interglazial-Wechsel auf das Temperatursignal im kalifornischen Küstengebiet und unterstreicht damit die Sensitivität des Kalifornienstroms, der das Temperatursignal in dieses Gebiet transportiert, hinsichtlich globaler Klimaschwankungen. Variationen des Temperatursignals entlang des Süd-Nord-Transekts spiegeln allerdings gleichzeitig den Einfluß lokaler Kontrollmechanismen auf das Temperatursignal am kalifornischen Kontinentalrand

wider. Zeitweilige Veränderungen des lokalen Strömungssystems als Reaktion auf klimabedingte atmosphärische Variationen scheinen eine signifikante Einflußgröße für das beobachtete Temperatursignal in diesem Gebiet darzustellen. Unterschiedliche Temperaturgradienten entlang der kalifornischen Küsten zwischen dem Holozän und dem letzten Glazial deuten auf einen schwächeren Kalifornienstrom während des letzten Glazials hin. Terrigene Biomarkerverhältnisse (ACL-Index) liefern außerdem einen Hinweis auf klimabedingte Vegetationswechsel auf dem angrenzenden nordwestamerikanischen Kontinent im Glazial-Interglazial-Wechsel.

Detaillierte Untersuchungen des organischen Materials und dessen mariner und terrigener Lipidzusammensetzung deuten auf ein komplexes Zusammenspiel zwischen der marinen Produktivität und unterschiedlichen Erhaltungsbedingungen in der Wassersäule und an der Sediment-Wassergrenze hin. Variationen in der Ablagerungsgeschichte des organischen Material im Glazial-Interglazial-Wechsel legen für den südlichen kalifornischen Kontinentalrand eine Beziehung der marinen Produktivität mit klimabedingten Änderungen des atmosphärischen Wind- und ozeanographischen Strömungssystems sowie des damit eng gekoppelten Auftriebsgeschehens nahe. Zeitweilig auftretende Abweichungen in der Akkumulationsgeschichte des organischen Materials am zentralen und nördlichen kalifornischen Kontinentalrand vom Anreicherungsmuster des südlichen kalifornischen Kontinentalrands deuten darauf hin, daß in einigen Zeitabschnitten die Ablagerungsgeschichte entlang des kalifornischen Kontinentalrands lokal unterschiedlichen Steuerungsmechanismen unterworfen war.

Zeitlich weiter ausgedehnte Untersuchungen des organischen Materials in den Sedimenten der Bohrung 1017B vom südlichen kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 950 ka dokumentieren auch für die Sedimente älter als 160 ka eine Einflußnahme klimatischer Änderungen auf das Ablagerungsgeschehen in diesem Gebiet.

Die Untersuchung des küstennahen Auftriebsgeschehens und damit des lokalen Windsystems am südlichen kalifornischen Kontinentalrand weist zusammen mit den Ergebnissen der rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperaturen auf einen schwächeren Kalifornienstrom während der glazialen Perioden und auf eine verstärkte Strömungsintensität während der interglazialen Phasen hin.

---

### Abstract

Sedimentation on the California continental margin is strongly influenced by the oceanographic system of the California Current. The structure of the California Current and the closely associated coastal upwelling are highly sensitive to climatic changes. The response of the planktonic primary productivity to these variations allows the investigation of the climatic and oceanographic conditions in this area by organic geochemical methods. During ODP Leg 167 a series of holes was drilled along the California coast, appropriate for the reconstruction of the temporal and spatial history of the paleoceanographic and paleoclimatic conditions on the California continental margin. For organic geochemical investigations marine sediment samples of the last 160 kyr from Sites 1017 (Point Conception, 34°N), 1018 (San Francisco, 36°N) and 1019 (Eel River-basin, 41°N), representing a south-north transect, were analyzed with regard to their bulk and molecular biomarker compositions.

The lipid composition of the investigated samples indicates an intense marine productivity along the California continental margin during the last 160 kyr and a significant supply of terrigenous organic matter from river drainage and eolian transport. Microbial activity in the water column and in the sediments is reflected by specific bacterial biomarkers. Additionally, a steady natural supply of oil-derived hydrocarbons was observed in the marine sediments. The mature fossil hydrocarbons, at least in the sediments of the southerly Sites 1017 and 1018, can be related to the local oil prone rocks of the Monterey Formation.

The accumulation trends of single biomarkers and bulk sediment material point to spatially variable and complex sedimentation conditions along the California continental margin with different sedimentation factors being involved like intense primary productivity, different water depth at the drilling locations and enhanced preservation due to oxygen-depleted bottom water conditions and adsorption to the mineral matrix during times of high sedimentation rates.

The investigation of alkenone-derived paleosea surface temperatures ( $U_{37}^{K'}$ ) revealed an influence of global climate variations on the depositional history during the last 160 kyr. This emphasizes the sensitivity of the California Current, transporting the main temperature signal into this area, to global climatic changes. Comparison of the paleosea surface temperatures along the California continental margin with time reveals water mixing of the colder California Current with warmer waters from the south, particularly on the southern California margin. Temporal changes of the local current system in intensity and direction as a result of climatic and atmospheric variations apparently had a significant influence on the temperature signal preserved in the sediments in this area. Different temperature gradients along the California

---

continental margin between the Holocene and the last glacial point to a weaker California current during the glacial period. Furthermore, the distributions of terrigenous biomarkers (ACL-Index) reveals information of climatically induced glacial-interglacial variations of the vegetation on the adjacent continent.

Detailed investigations of the marine and terrigenous lipid composition of the extractable organic matter as a function of time point to a complex interplay between marine productivity and different preservation conditions in the water column and the sediment-water interface. Variations in the organic matter accumulation history on the southern California continental margin indicate a connection of the marine productivity to climatic and atmospheric glacial-interglacial variations in this area with stronger coastal upwelling during interglacial stages. Occasionally, deviations from this accumulation pattern on the central and northern California margin point to temporary changes of the dominant mechanisms controlling the accumulation of organic matter along the California continental margin.

Temporally more extended investigations of the organic matter of Hole 1017B on the southern California continental margin during the last 950 kyr reveal a significant influence of climatic variations on the depositional history in this area also for marine sediments older than 160 kyr.

In addition to the results of the reconstruction of the paleosea surface temperatures, the examination of coastal upwelling and, associated with that, of the local wind system point to a weaker California current during the glacial periods and a stronger current intensity during interglacial stages.

# 1 Einführung in die Thematik

## 1.1 Allgemeine Einleitung

Die Morphologie der Erde scheint sich vom Standpunkt eines modernen Betrachters im Laufe der Geschichte, einmal abgesehen von anthropogenen Eingriffen, kaum zu verändern. Berge, Seen, Flußläufe, die vielfältigen Vegetationsformen, die Lage der Kontinente und Ozeane werden scheinbar vom Wandel der Zeit nur wenig beeinflusst. Dieser Eindruck täuscht allerdings, und der Grund hierfür ist in den unterschiedlichen Dimensionen zwischen den menschlichen Beobachtungszeiträumen und der Dauer geologischer Umwandlungsprozesse zu suchen. Die menschliche Beobachtungszeit beschränkt sich auf einige Jahrzehnte bis zu wenigen Jahrtausenden, wenn historische Aufzeichnungen hinzugezogen werden. Für menschliche Zeitmaßstäbe fast unmerkliche Veränderungen führen jedoch in geologischen Zeiträumen von Zehntausenden bis Millionen von Jahren zu gewaltigen Umwandlungsprozessen. Dies hat zur Folge, daß sich die Morphologie der Erde in den ca. 4,6 Milliarden Jahren ihrer Geschichte drastisch verändert hat und sich immer noch verändert (Stanley, 1994). Aber auch heute können bei genauer Betrachtung Prozesse in der Natur beobachtet werden, die einen Eindruck von den Auswirkungen geologischer und klimatischer Umwandlungsprozesse in der Vergangenheit vermitteln. So lassen z.B. Phänomene wie die Winderosion, starke Eisschmelzen, die tiefe Rinnen in der Landschaft hinterlassen, Erdbeben, die durch spontane Veränderungen der Erdplatten hervorgerufen werden, Vulkanismus, der zu neuer Gesteinsbildung führt, unterschiedliche Vegetations- und Klimazonen auf der Erde und der Vegetationswechsel im Winter-Sommer-Zyklus erahnen, in welchem Ausmaß sich die Gestalt der Erde in ihrer Geschichte verändert hat. Die fortdauernden Umwandlungsprozesse im Laufe der Erdgeschichte wie z.B. die Gesteinsbildung, die Veränderung der Erdatmosphäre, die Entstehung und Evolution des Lebens, das Auseinanderdriften der Kontinente, die Gebirgsbildung und die teilweise drastischen Klimaschwankungen hinterlassen ihre Spuren in den Sedimenten und Gesteinen ihrer Zeit und konservieren damit Informationen längst vergangener Epochen für die Gegenwart (Stanley, 1994).

Die meisten Informationen über das Leben auf der Erde liefern die Fossilien, bei denen es sich um in Gesteinen oder Sedimenten erhaltene Relikte ehemaligen Lebens handelt. Die wohl spektakulärsten Fossilien sind dabei die Funde fossiler Dinosaurierüberreste oder die in den sibirischen Permafrostgebieten gefundenen Mammutmumien, die einen völlig neuen Einblick in die Evolution der Biosphäre auf unserem Planeten vermittelt haben. Neben diesen großen, teilweise intakten tierischen und pflanzlichen Fossilien bleiben in den Sedimenten in weitaus größerem Maße sehr viel kleinere erdgeschichtliche Überreste der Biosphäre erhalten. Hierbei handelt es sich um (z.T. geochemisch veränderte) molekulare Überreste ehemals lebender Organismen.

Organisches Material abgestorbener Lebewesen wird in ersten Abbauprozessen (Frühdiagenese) in kleinere Bausteine zerlegt und zum größten Teil wieder dem CO<sub>2</sub>-Kreislauf der Atmosphäre und der Ozeane zugeführt. Ein kleinerer Teil gelangt jedoch in die Sedimente seiner Zeit und wird dort konserviert. Hierbei handelt es sich oftmals um höhermolekulares, komplex zusammengesetztes organisches Material (z.B. Huminstoffe oder Kerogen), aber auch um ungebundene Biomoleküle. Viele dieser freien und gebundenen Biomoleküle lassen aufgrund ihrer charakteristischen Struktur Rückschlüsse auf Vorläuferverbindungen oder sogar Vorläuferorganismen zu und zeichnen sich damit durch einen hohen Informationsgehalt hinsichtlich der Herkunft, der Ablagerungsbedingungen oder der geothermischen Reife des organischen Materials aus. Diese chemischen oder molekularen Fossilien werden im allgemeinen auch als Biomarker bezeichnet (Engel und Macko, 1993).

Zu den Ablagerungsgebieten, in denen organisches Material in besonderem Maße erhalten bleibt, gehören die marinen Sedimentationsräume. Im Gegensatz zur kontinentalen Erdoberfläche, an der Winderosion, direkte Oxidationsprozesse oder Niederschläge die chronologische Ablagerung von Sedimenten beeinflussen, ermöglichen die marinen Sedimentationsräume aufgrund einer weitgehend kontinuierlichen Sedimentation von biogenem und klastischem Material die Abfolge zeitlich oftmals ungestörter Sedimentpakete. Insbesondere an den Rändern der Kontinente begünstigen Faktoren wie der küstennahe Auftrieb von nährstoffreichem Tiefenwasser, der kontinentale Nährstoffeintrag aus Flüssen und die Bildung von stabilen Sauerstoffminimumzonen (SMZ) unterhalb von Hochproduktivitätsgebieten eine hohe Akkumulation von organischem Material in den Sedimenten (Engel und Macko, 1993). Da diese Faktoren eng mit klimatischen und ozeanographischen Veränderungen gekoppelt sind, ermöglichen organisch-geochemische Untersuchungen der abgelagerten Sedimente Rückschlüsse auf die paläoklimatischen und paläoozeanographischen Bedingungen während des Ablagerungszeitraums.

Aus diesem Grund sollen die molekularen Fossilien in dieser Arbeit als Schlüssel für die Rekonstruktion der paläoklimatischen und paläoozeanographischen Bedingungen am kalifornischen Kontinentalrand herangezogen werden.

## 1.2 Problemstellung und Ziele dieser Arbeit

Das moderne Strömungssystem vor der Küste Kaliforniens und Oregons ist vermutlich hinsichtlich seiner hydrographischen und atmosphärischen Bedingungen sowie seiner chemischen und biologischen Flüsse und der geologischen Struktur eines der am besten untersuchten östlichen Randströmungssysteme der Erde (Hickey, 1979; Huyer, 1983; Huyer et al., 1991). Eine Reihe von Forschungsprogrammen (z.B. CalCOFI: California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations; CUEA: Coastal Upwelling Experiment and Analysis; CODE: Coastal Dynamics Experiment) trugen zum besseren Verständnis der modernen Umweltbedingungen am kalifornischen Kontinentalrand bei. Demgegenüber sind die Reaktionen des kalifornischen Strömungssystems und des damit eng verbundenen küstennahen Auftriebs auf klimatische Veränderungen im nordostpazifischen Raum über längere geologische Zeiträume hinweg nur wenig dokumentiert. Paläoozeanographische Studien entlang des kalifornischen Kontinentalrands beschränkten sich in der Regel auf den letzten Interglazial-Glazial-Zyklus (Holozän-letzte Eiszeit (spätes Pleistozän; ca. 24 ka)), da die hohen Sedimentationsraten am kalifornischen Kontinentalrand eine zeitlich höhere Sedimentausbeute unter Verwendung einfacher Bohrtechniken („standard piston coring“) verhinderten (Lyle et al., 1997). Paläoozeanographische Untersuchungen des Holozäns und des Spätpleistozäns sind insbesondere während der letzten zehn bis fünfzehn Jahre in den Mittelpunkt des Interesses gerückt (Gardner und Hemphill-Haley, 1986; Lyle et al., 1992; Hemphill-Haley, 1995; Prahl et al., 1995; Gardner et al., 1997; Ortiz et al., 1997). Ergebnisse dieser Studien und Klimamodelle (Kutzbach, 1987) haben gezeigt, daß mit dem Auf- und Abbau der Nordhemisphärenvereisung die Paläoumweltbedingungen am kalifornischen Kontinentalrand und damit auch das kalifornische Strömungssystem drastischen Veränderungen unterworfen waren.

Erste Ergebnisse einer zeitlich ausgedehnteren Studie brachte der Fahrtabschnitt 146 des internationalen Tiefseebohrprogramms (ODP: Ocean Drilling Program) im Santa Barbara-Becken (Südliche Kalifornische Bucht). Während dieser Forschungsfahrt konnte ein nahezu ungestörter Sedimentkern, der die Zeit bis vor 160 ka umfaßte, erbohrt werden. Im Rahmen des ODP-Fahrtabschnitts 167 (ODP Leg 167) schließlich wurde eine Reihe zeitlich ausgedehnter Sedimentkerne entlang der gesamten kalifornischen Küste erbohrt, die nicht nur eine zeitliche, sondern auch eine räumliche Untersuchung der Paläoumweltbedingungen im nordostpazifischen Küstenraum ermöglichen (Lyle et al., 1997).

Probenmaterial dieser Forschungsfahrt wurde unter Berücksichtigung folgender Ziele und Fragestellungen bearbeitet:

- 
- Eine zeitlich aufgelöste Charakterisierung und Quantifizierung des organischen Materials, insbesondere anhand der freien Lipide, soll helfen, Fragen bezüglich der Herkunft (marin/terrestrisch/bakteriell), der Eintragswege und des Akkumulationsverhaltens des organischen Materials entlang der kalifornischen Küste als Funktion der geologischen Zeit zu beantworten.
  - Anhand ausgewählter geogener Biomarker sollen die natürlichen Einträge von Erdölkohlenwasserstoffen in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand näher untersucht und mit einigen Erdölmuttergesteinen und Rohölen der an der Küste anstehenden Monterey-Formation verglichen werden. Weiterhin soll die Geschichte der Akkumulation geogener Kohlenwasserstoffe in die marinen Sedimente genauer betrachtet werden.
  - Die Rekonstruktion von Paläooberflächenwassertemperaturen anhand spezieller Biomarker innerhalb eines Süd-Nord-Transekts entlang der kalifornischen Küste soll Informationen sowohl über die zeitliche als auch über die räumliche Klimaentwicklung im kalifornischen Küstenraum während der letzten 160 ka liefern. Ebenso soll versucht werden, mit Hilfe der Änderung bestimmter Biomarkerkonzentrationen Rückschlüsse auf die Entwicklung des Landklimas zu ziehen.
  - Detaillierte Biomarkeruntersuchungen innerhalb des Transekts sollen darüber hinaus Aussagen über die Entwicklungsgeschichte der paläoozeanographischen Bedingungen sowie der Evolution des küstennahen Auftriebs und der damit eng gekoppelten marinen Produktivität am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka ermöglichen.
  - An einer ausgesuchten Lokation (1017) im Übergang von der Südlichen Kalifornischen Bucht zum offenen kalifornischen Kontinentalrand soll die paläoklimatische und paläoozeanographische Entwicklungsgeschichte im kalifornischen Küstenraum über einen ausgedehnteren Zeitraum (950 ka) hinweg verfolgt werden.

### 1.3 Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten

#### *Produktion von organischem Material in den Ozeanen*

Die Primärproduktion von organischem Material in den Ozeanen erfolgt überwiegend durch eine Vielzahl phytoplanktonischer Organismen, deren Produktivität unter anderem vom Nährstoffeintrag und der Lichtintensität abhängt. Während Licht in den niederen Breiten ausreichend zur Verfügung steht, wirkt sich die jahresbedingte Schwankung der Lichtzufuhr in den hohen Breiten als limitierender Faktor für eine anhaltende Bioproduktivität aus. Die Lichtpenetration in der oberen Wasserschicht begrenzt den Produktionsbereich (photische Zone) der Photosynthese betreibenden Organismen von 100-120 m in den relativ ungetrübten Wassermassen des offenen Ozeans bis auf wenige Meter in trüben, kontinentnahen Gewässern. Nährstoffe (z.B. Nitrate, Phosphate usw.) gelangen entweder durch Advektion (Meeresströmungen oder Flüsse) oder aber aus Bereichen unterhalb der oberen Wasserschicht durch Konvektion von remineralisiertem organischem Material (bakterieller Abbau) in die photische Zone. Die Produktivität ist deshalb in Bereichen wie den mittleren Breiten der offenen Ozeane, in denen eine stabile Wassersäulenstratifizierung vorliegt (ausgeprägte Thermokline), relativ gering. Im äquatorialen Bereich ermöglichen vom Wind induzierte, vom Äquator wegströmende Wassermassen einen Auftrieb von Nährstoffen aus geringen Wassertiefen, was für eine ganzjährige, aber moderate Produktion von organischem Material sorgt. In den hohen Breiten hingegen kommt es während des Winters zu einer starken windgetriebenen Durchmischung und damit zu einer intensiven Zufuhr von Nährstoffen in die oberen Wasserschichten. Dies führt im Frühling und Sommer, wenn sich die oberen Wasserschichten durch zunehmende Insolation wieder stabilisiert haben, zu hohen Produktivitätsraten in der photischen Zone (Informationen aus Pedersen und Calvert, 1990). Hohe Produktivitäten von organischem Material sind aber vor allem charakteristisch für die mit den Passatwinden verbundenen Auftriebsgebiete an den westlichen Kontinentalrändern (Calvert, 1987; Pedersen und Calvert, 1990). Die Primärproduktion phytoplanktonischer Organismen bildet die Basis der marinen Nahrungskette. Die sekundäre und tertiäre Produktion wird durch herbivores und karnivores Zooplankton sowie durch Fische und Säugetiere repräsentiert, deren Produktivität durch die Primärproduktion limitiert ist (Meadows und Campbell, 1988).

#### *Sedimentärer Fluß organischen Materials*

Nur ein geringer Teil der Primärproduktion sinkt aus der photischen Zone in tiefere Bereiche, während der Rest mannigfaltigen Prozessen der Remineralisierung und Neuproduktion unterliegt (Meadows und Campbell, 1988). Das absinkende organische Material wird auf seinem Weg durch die Wassersäule oder im Sediment weiteren Abbauprozessen (z.B. Oxidation) unterworfen oder dient Organismen der Wassersäule und benthischen Organismen als Nahrung. Suess (1980) konnte mit Hilfe von Sedimentfallenexperimenten in einer ersten

Abschätzung zeigen, daß der organische Kohlenstofffluß durch die Wassersäule ungefähr um einen Faktor von 10 bei jeder Verzehnfachung der Wassertiefe abnimmt. So betrug der Kohlenstofffluß in einer Wassertiefe von 400 m etwa nur noch 10% der Primärproduktion und bei 4000 m lediglich noch 1%. Die relative Bedeutung dieser Prozesse variiert räumlich in Abhängigkeit vom Grad der Primärproduktion, von der Wassertiefe und von der Sedimentationsrate. Letztlich wird insgesamt nur etwa 0,1-0,5% der Primärproduktion in die marinen Sedimente eingelagert (Tissot und Welte, 1984; Hedges und Keil, 1995).

#### *Organisches Material in marinen Sedimenten*

Der größte Teil des marinen organischen Materials (ca. 80%) wird in den Weiten des offenen Ozeans gebildet, und nur etwa 20% entfallen auf die Küstenregionen (Martin et al., 1987). Betrachtet man jedoch die Akkumulation von organischem Kohlenstoff, das heißt die Anreicherung pro Fläche und Zeit, so findet diese zu 90% an den Rändern der Kontinente statt (Hedges und Keil, 1995; Hartnett et al., 1998). Das liegt vor allem daran, daß die Primärproduktionsraten an den Kontinentalrändern, insbesondere in den Auftriebsgebieten, pro Fläche sehr viel höher sind als im offenen Ozean, wo sich die Produktion auf weite Flächen verteilt. Andere Gründe sind die vergleichsweise geringen Wassertiefen in den Küstengebieten und der zusätzliche Eintrag von terrigenem organischem Material, der über Flüsse oder äolischen Transport, aber auch über direkten Eintrag von kontinentalem Regenwasser in die küstennahen Sedimentationsräume gelangt. Die Gehalte an organischem Kohlenstoff in den mittleren Breiten der Ozeane beträgt daher weniger als 0,25% und ist in den produktiveren äquatorialen und subarktischen sowie subantarktischen Gebieten nur wenig höher (Calvert, 1987; Pedersen und Calvert, 1990). Demgegenüber werden in den Sedimenten der kontinentalen Auftriebsgebiete in der Regel Gehalte von 1-5% an organischem Kohlenstoff gemessen (z.B. vor der Küste Kaliforniens ca. 1-3,5% (Mangelsdorf et al., 2000), vor Südwestafrika (Angola) 1-5% (Müller et al., 1994; Schneider et al., 1996), vor Oman (Arabisches Meer) bis zu 8% (ten Haven et al., 1992) und vor Peru sogar bis zu 21% (Müller und Suess, 1979)). Diese Tatsache erklärt das besondere Interesse an den Küstensedimenten hinsichtlich organisch-geochemischer Untersuchungen.

#### *Sedimentations- und Erhaltungsmodelle für die Bildung von Sedimenten mit hohen Gehalten an organischem Material*

Die Frage, welche Faktoren nun die Sedimentation von organischem Material im wesentlichen beeinflussen, war und ist Gegenstand zahlreicher geochemischer Untersuchungen, aber auch kontroverser Debatten (Demaison und Moore, 1980; Calvert, 1987; Pedersen und Calvert, 1990; Keil et al., 1994; Hedges und Keil, 1995; Pedersen, 1995; Ganeshram et al., 1999; Hedges und Keil, 1999). Neben einer Reihe anderer Sedimentationsfaktoren kristallisierten sich aus den Untersuchungen und Diskussionen mit dem Sauerstoffgehalt der Wassersäule, der

Bioproduktivität und der Adsorption des organischen Materials an mineralischer Matrix drei Faktoren besonders heraus.

Das Anoxia-Modell (Demaison und Moore, 1980) beschreibt im wesentlichen eine bevorzugte Erhaltung von organischem Material als Folge von anoxischen bzw. sauerstoffverarmten Bedingungen in der Wassersäule. Dies gilt sowohl für stagnierende Tiefenwasserschichten (z.B. Schwarzes Meer) als auch für Sauerstoffminimumzonen in mittleren Wassertiefen, insbesondere unterhalb von Hochproduktivitätszonen, die auf einen Kontinentalrand stoßen. Für die verbesserte Erhaltung wird eine durch den Sauerstoffmangel hervorgerufene Verminderung des Abbaus von organischem Material durch aerobe Bakterien verantwortlich gemacht.

Das Produktivitätsmodell (Pedersen und Calvert, 1990) hingegen führt als bestimmenden Faktor für die Erhaltung großer Mengen an organischem Material in den Sedimenten eine erhöhte Primärproduktivität an, wie sie z.B. in Auftriebsgebieten beobachtet werden kann. Eine erhöhte Primärproduktion führt zu einer verstärkten Exportmenge von organischem Material aus der photischen Zone und damit trotz eines teilweise bakteriellen Abbaus zu einer erhöhten Einlagerung von organischem Material in die Sedimente. Begünstigend wirken sich in diesem Zusammenhang neben den geringeren Wassertiefen an den kontinentalen Rändern hohe Sedimentationsraten von organischem, aber auch von klastischem Material terrigener Herkunft aus, die eine schnelle und schützende Einlagerung von organischem Material in die Sedimente ermöglichen.

Das Anoxia-Modell bildete lange eine weithin akzeptierte Erklärung für die Bildung von an organischem Kohlenstoff reichen Sedimenten wie den Sapropelen, den Schwarzschieferlagen und den Erdölmuttergesteinen. Die Vertreter des Produktivitätsmodells weisen der Sauerstoffverfügbarkeit in der Wassersäule allerdings nur eine untergeordnete Rolle zu (Calvert, 1987; Pedersen und Calvert, 1990; Cowie und Hedges, 1992). Sie begründen ihre Auffassung, indem sie Beispiele anführen, in denen ein Mangel an Sauerstoff in der Wassersäule oder im Sediment nicht zur Ausbildung von Sedimenten mit besonders hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff geführt hat (Calvert, 1987). So zeichnen sich z.B. die rezenten Sedimente des Schwarzen Meeres, das oft als modernes Analogon für die Bildung von Schwarzschiefern herangezogen wird, ihrer Meinung nach im Vergleich zu älteren Sedimenten nicht durch besonders erhöhte Gehalte an organischem Material aus. Ein Vergleich zweier unterschiedlich stark durchlüfteter Fjorde in British Columbia ergab beispielsweise kaum einen Unterschied in den  $C_{org}$ -Gehalten, und die anoxischen Sedimente der Sauerstoffminimumzone unterhalb des Hochproduktivitätsgebiets im Golf von Kalifornien unterschieden sich hinsichtlich ihres  $C_{org}$ -Gehalts nur unwesentlich von den benachbarten oxischen Sedimenten.

Neben diesen beiden Modellen ist der schon länger bekannte Zusammenhang zwischen der Sedimentbeschaffenheit (Korngröße und -oberfläche) und der Menge des eingelagerten organischen Materials in den letzten Jahren wieder verstärkt in den Mittelpunkt der Diskussion gerückt (Mayer, 1993; Keil et al., 1994; Mayer, 1994; Hedges und Keil, 1995; Ransom et al., 1998; Hedges und Keil, 1999). So konnten z.B. Keil et al. (1994) in Sedimentproben vom Kontinentalschelf vor der Küste des US-Staates Washington eine Korrelation zwischen der für die Adsorption verfügbaren Oberfläche der mineralischen Matrix und den Gehalten an organischem Kohlenstoff im Sediment zeigen und ferner einen stabilisierenden Effekt der adsorptiven Wechselwirkung zwischen organischer und mineralischer Matrix, insbesondere für labilere organische Komponenten, nachweisen.

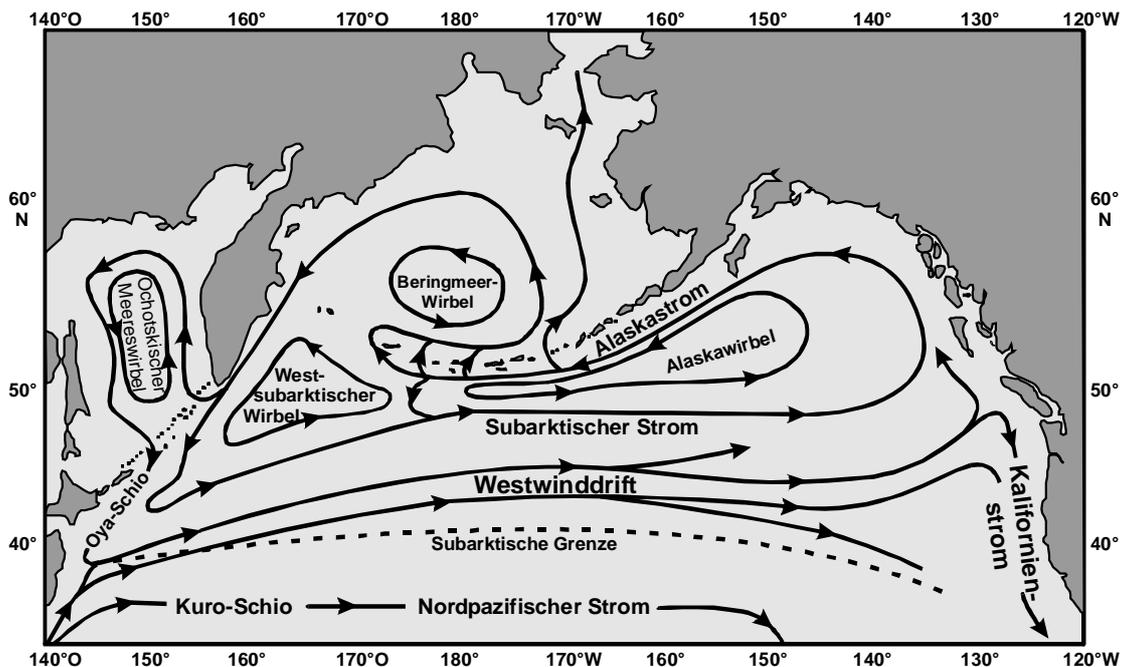
Außer den genannten Faktoren wie der Primärproduktion, der Sedimentationsrate, dem Sauerstoffmangel, der schützenden Adsorption an mineralischer Matrix und den unterschiedlichen Wassertiefen scheint auch die Beschaffenheit des organischen Materials eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen. Marines organisches Material (dominiert von Kohlenhydraten und Aminosäuren) wird dabei in der Regel leichter abgebaut als terrigenes Material (vorwiegend Lignin, Zellulose, langkettige Lipide) (Heath et al., 1977), und größere Partikel kompaktierten organischen Materials (Kotpillen) erreichen aufgrund der höheren Sinkgeschwindigkeit und des besseren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses eher den Meeresboden als unkompaktiertes oder unkomplexiertes Material (Prahel und Carpenter, 1979).

Die Frage, welcher der Faktoren nun den wichtigsten darstellt, ist sicherlich deshalb so schwierig zu beantworten, weil die Bedeutung der einzelnen Faktoren je nach den Gegebenheiten der einzelnen Ablagerungsgebiete schwanken können. Der Kern der dargestellten Kontroverse liegt somit im Grunde in der Beobachtung, daß ein Faktor alleine nicht alle dargestellten Fälle der Einlagerung von organischem Material ins Sediment erklären kann. Eine in diesem Zusammenhang interessante Sichtweise präsentieren Hartnett et al. (1998). Sie gehen davon aus, daß der Großteil des Abbaus von organischem Material in den Sedimenten das Vorhandensein von Sauerstoff erfordert. Sie machen deshalb die Zeit, die das organische Material auf dem Weg bis zu seiner endgültigen Einlagerung im Sediment oxidierenden Verhältnissen ausgesetzt ist („O<sub>2</sub> exposure time“), für den Grad der Degradation des organischen Materials verantwortlich. Die vorher kontrovers diskutierte Faktoren haben dabei in den unterschiedlichen Untersuchungsgebieten einen unterschiedlich starken Einfluß auf die Sauerstoffexpositionszeit, was zur Dominanz bestimmter Erhaltungsfaktoren in den einzelnen Ablagerungsräumen führt.

Abschließend bleibt jedoch festzuhalten, daß die Akkumulation von organischem Material in den marinen Sedimenten immer das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels zwischen Eintrag und Erhaltung ist, egal welcher Faktor letztlich den dominierenden darstellt.

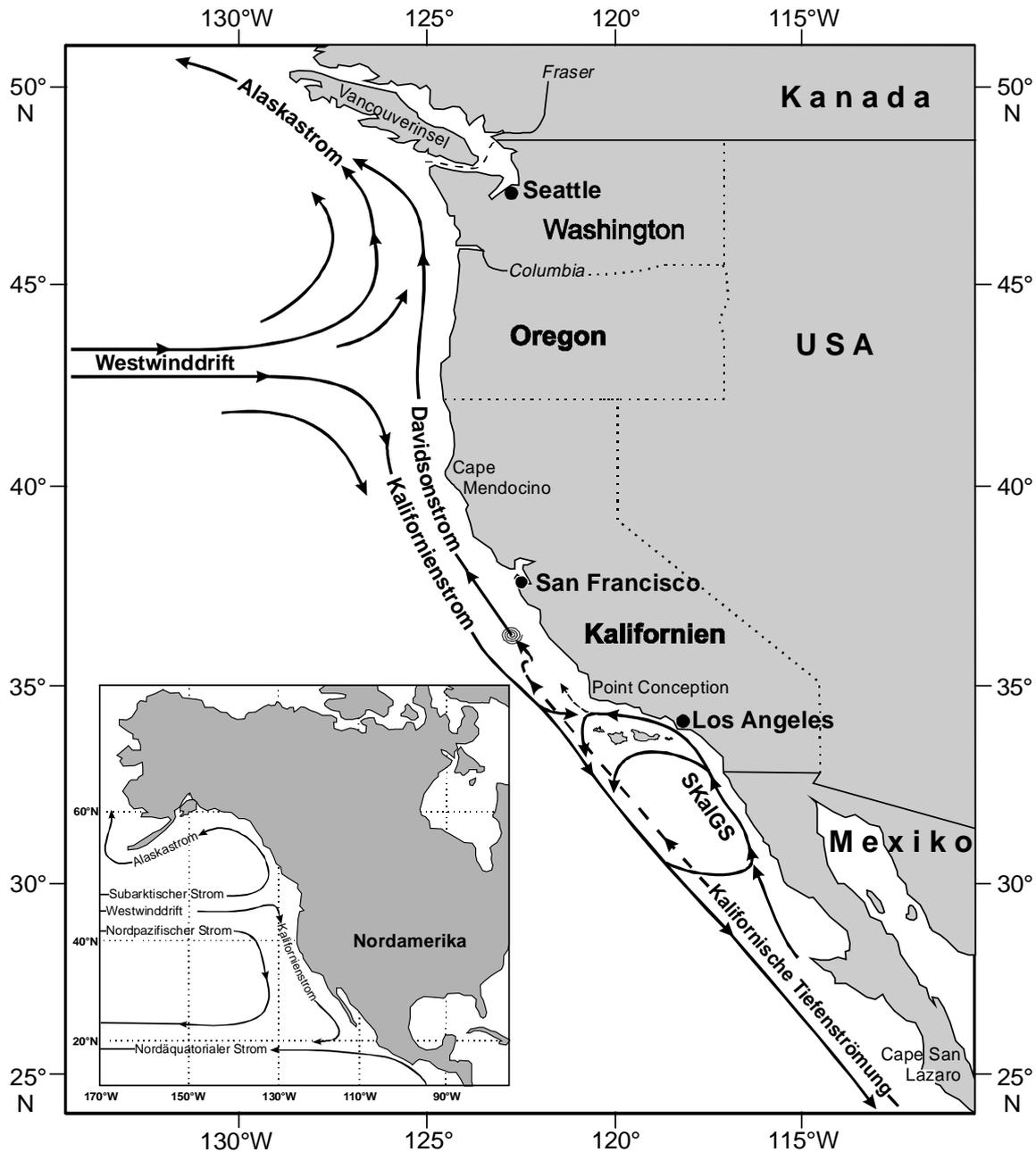
## 2 Das Untersuchungsgebiet

Die hydrographischen Bedingungen im kalifornischen Küstenraum sind stark durch das kalifornische Strömungssystem geprägt, welches sich aus einer Reihe verschiedener Strömungen unterschiedlicher Richtung zusammensetzt und den östlichen Teil des Nordpazifischen Strömungssystems darstellt (Abb. 2.1).



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung des Nordpazifischen Strömungssystems (nach Hickey, 1979).

Die Hauptströmung des kalifornischen Strömungssystems bildet der nach Süden fließende Kalifornienstrom, einer der bedeutendsten östlichen Kontinentalrandströmungen der Erde (Abb. 2.2). Weitere wichtige Strömungen sind der nordwärts gerichtete Kalifornische Tiefenstrom und der Südliche Kaliforniengegenstrom, der südlich von 40°N hauptsächlich in der Südlichen Kalifornischen Bucht auftritt. Im Herbst und Winter, wenn die nördlichen Winde sich abschwächen, ist der polwärts gerichtete küstennahe Davidsonstrom nördlich von etwa 40°N zu beobachten (Hickey, 1979). Der Kalifornienstrom fließt südwärts entlang der Küste Oregons und Kaliforniens und verbindet dabei die Westwinddrift, die in etwa zwischen dem 42. und 50. Breitengrad die nordamerikanische Küste erreicht, mit dem Nordäquatorstrom im Süden (Abb. 2.2). Saisonale Veränderungen der Stärke und Position einzelner Strömungen innerhalb des kalifornischen Strömungssystems und ebenso der in diesem Gebiet vorherrschenden Winde sind zum großen Teil von der Position und Stärke des atmosphärischen Hoch- und Tiefdrucksystems (Nordpazifisches Hoch, Nordwest-amerikanisches Tief und Aleuten-Tief) über dem nordostpazifischen Küstenraum bestimmt (Hickey, 1979).



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung des kalifornischen Strömungssystems während des Winters. Während des Sommers tritt der Davidsonstrom nicht auf, und der Kalifornische Tiefenstrom reicht hinauf bis zur Vancouverinsel. SKalGS = Südlicher Kaliforniengegenstrom. Die kleine Karte zeigt schematisch den Verlauf der wichtigsten Strömungen vor der Westküste Nordamerikas.

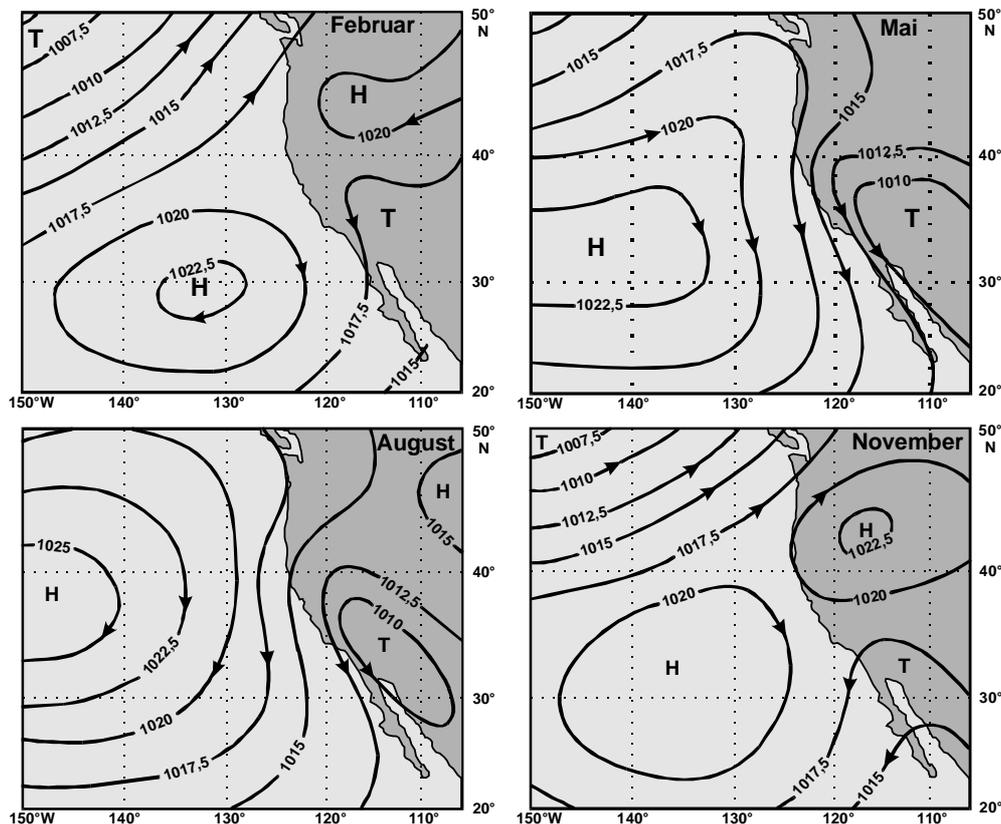
Positions- und Intensitätsänderungen des atmosphärischen Systems im Jahreszyklus bewirkt ein räumlich und zeitlich variables Auftriebsgeschehen entlang der Küste von Kalifornien und Oregon (Nelson, 1977; Huyer, 1983). Unterhalb der photischen Zone hat sich eine stabile Sauerstoffminimumzone mit Sauerstoffgehalten  $<0,5$  ml/l in einer Tiefe von etwa 600 m bis 1200 m gebildet (Dean et al., 1994). Weiterhin ist das kalifornische Küstengebiet durch saisonale Flußeinträge wie z.B. durch den Columbia River, Eel River, Santa Ynez River oder die San Francisco-Bucht geprägt (Huyer, 1983; Wheatcroft et al., 1997).

## 2.1 Das kalifornische Strömungssystem

Einen Überblick über das kalifornische Strömungssystem sowie über das Auftriebsgeschehen entlang der Küste Kaliforniens und Oregons geben die Übersichtsartikel von Hickey (1979) und Huyer (1983). Die folgenden Informationen sind, wenn nicht gesondert zitiert, diesen beiden Artikeln entnommen worden.

### 2.1.1 Das Windsystem am kalifornischen Kontinentalrand

Zum besseren Verständnis der Antriebskräfte des kalifornischen Strömungssystems ist es notwendig, das atmosphärische Windsystem im nordostpazifischen Raum, insbesondere dessen Veränderungen im Jahresverlauf, etwas genauer zu betrachten. Die treibenden Kräfte für die Oberflächenwinde in diesem Gebiet sind das Nordpazifische Hochdruckgebiet über dem Pazifik und das Nordamerikanische Tiefdruckgebiet über dem Kontinent (Abb. 2.1.1).



**Abb. 2.1.1:** Hoch- und Tiefdruckzonen (in mb) über dem östlichen Nordpazifischen Ozean und der westlichen nordamerikanischen Küste während der Monate Februar, Mai, August und November. Die geostrophischen Winde folgen den eingezeichneten Isobaren (nach Hickey, 1979).

Das Nordpazifische Hoch wandert von seiner südlichsten, küstennahen Position im Februar (28°N, 130°W) zu seiner nördlichsten, küstenferneren Position im August (38°N, 150°W) und wieder zurück (Abb. 2.1.1). Das antizyklonisch zirkulierende Nordpazifische Hochdruckgebiet

erzeugt nördlich der Hochdruckzone Winde aus westlicher Richtung und östlich Winde aus nördlicher Richtung. Während des Winters kommen die Winde deshalb aufgrund der küstennahen Position des Nordpazifischen Hochs im Gebiet von Oregon und Washington aus südwestlicher Richtung und südlich von etwa 40°N abgeschwächt aus nördlicher Richtung. Während des Sommers dagegen kommen die Winde entlang der gesamten Küste (etwa ab 50°N) aus nördlicher Richtung (Hickey, 1979; Huyer, 1983).

Der Druck des Nordpazifischen Hochs verstärkt sich vom Winter zum Sommer, und das Nordamerikanische Tief ist ebenfalls im Sommer, wenn sich der nordamerikanische Kontinent aufgeheizt hat, am stärksten entwickelt. Deshalb werden, obwohl äquatorwärts gerichtete Winde das ganze Jahr südlich von etwa 40°N auftreten, die stärksten Winde entlang der kalifornischen Küste vor allem im Sommer beobachtet, wenn der Druckgradient entlang der Küste am größten ist (Huyer, 1983).

Die Stärke und Positionen der Oberflächenwasserströmungen sind eng mit dem aus diesen Windverteilungsmustern entstehenden Windstreß gekoppelt, wenn auch der Einfluß nicht auf direkte Winddrift, sondern eher indirekt auf Ausgleichsbewegungen von Wassermassenungleichgewichten zurückzuführen ist, wobei diese Ungleichgewichte durch windinduzierten Ekman-Transport in der Oberflächenwasserschicht verursacht werden (Reid et al., 1958).

### **2.1.2 Der Kalifornienstrom**

Der Kalifornienstrom („California Current“) entsteht aus der Westwinddrift, die sich aus dem Westpazifik kommend in Küstennähe in eine nördliche und südliche Strömung teilt. Die nördliche Strömung geht in den Alaskastrom über, während der südliche Arm den Kern des Kalifornienstroms bildet (Abb. 2.2). Die Teilung der Westwinddrift erfolgt in etwa in der Nähe des küstennahen Winddivergenzpunktes (ca. 50°N im Sommer und 40°N im Winter (Hellerman, 1967)). Der Kalifornienstrom transportiert das subarktische Wasser der Westwinddrift mit niedriger Temperatur, geringer Salinität sowie mit hohem Sauerstoff- und Nährstoffgehalt entlang der Küste nach Süden. Der Anteil an subtropischem Wasser höherer Temperatur, höherer Salinität und niedriger Sauerstoff- und Nährstoffgehalte erhöht sich in südlicher Richtung durch die Vermischung des subarktischen Wassers mit von Westen einströmendem subtropischem Wasser. Die Strömung ist ganzjährig südwärts gerichtet, weist jedoch saisonale Intensitäts- und Geschwindigkeitsschwankungen auf. Der Kalifornienstrom besteht in den meisten Regionen entlang des Kontinentalrands aus zwei Strömungsarmen, die durch eine schwächere südwärts oder sogar zeitweise nordwärts gerichtete Strömung getrennt sind. Der küstennähere Strömungsarm hat sein Maximum im Frühling und Frühsommer und der küstenfernere Strom im Spätsommer und Herbst. Die Entfernung der Strömungen zur Küste und zueinander variieren sowohl räumlich als auch saisonal entlang des Küstenstreifens.

Vor Cape Mendocino (40°N) ist der küstennähere Strömungsarm etwa 125 km von der Küste entfernt und der küstenfernere Arm in etwa 430 km. Nach Süden fließend nähert sich der küstenfernere Strom der Küste an, und vor Cape San Lazaro (25°N) lassen sich beide Strömungsarme nur noch kaum voneinander unterscheiden. Von Cape Mendocino bis Cape San Lazaro tritt ein dritter, noch küstenfernere Strömungsarm (etwa 850 km vor der Küste von Cape Mendocino und 500 km vor Cape San Lazaro) auf, der ganzjährig nach Süden fließt. Zwischen 30°N und 35°N nähert sich der Kalifornienstrom der Küste an. Während der Hauptstrom weiterhin nach Süden fließt (Abb. 2.2), wendet sich ein Teil des Kalifornienstroms nach Osten und verstärkt den nordwärts gerichteten, küstennahen Südlichen Kalifornien-gegenstrom (Hickey, 1979).

### 2.1.3 Der Kalifornische Tiefenstrom

Der Kalifornische Tiefenstrom ist eine nordwärts gerichtete Meeresströmung über dem Kontinentalrand und transportiert äquatoriales Wasser höherer Temperatur, höherer Salinität und höheren Phosphatgehalts, aber geringeren Sauerstoffgehalts bis hinauf nach Vancouver Island (kanadisch-amerikanisches Grenzgebiet). Auf dem Weg von Niederkalifornien („Baja California“) bis nach Vancouver Island nehmen die Temperatur und die Salinität von 9,5°C und 34,6 ‰ aufgrund vertikaler Durchmischung bis auf 7°C und 33,9 ‰ ab. Der größte Teil der nordwärts gerichteten Tiefenströmung ist von diffuser Struktur und niedriger Geschwindigkeit ( $<10 \text{ cm s}^{-1}$ ). Die Strömung reicht dabei im allgemeinen bis zum Fuß des Kontinentalhangs. Die schwächste nördliche Strömung tritt im Frühling in den Monaten März bis Mai auf, wobei sich der Tiefenstrom bis auf Tiefen von 500 m zurückzieht. Nur vor Point Conception ist eine ganzjährige nördliche Strömung zu verzeichnen. Nördlich von San Francisco scheint es auch in der Zeit von Juli bis September, wenn die kontinuierlichste Strömung auftritt, Schwankungen in der Strömungsstärke zu geben, wobei die höchsten Strömungsstärken nördlich von Point Conception eher während des Winters zu beobachten sind. In der Südlichen Kalifornischen Bucht, südlich von Point Conception, liegt der Kern des kalifornischen Tiefenstroms während des Frühsommers in Tiefen zwischen 200 und 300 m, steigt während des Sommers bis auf 100 m auf und erreicht im Herbst wieder Tiefen, die mit denen des Frühsommers zu vergleichen sind. Nördlich von Point Conception steigt der Kern des Kalifornischen Tiefenstroms während des Spätherbstes und Winters bis an die Oberfläche und wird dann als Davidsonstrom bezeichnet (Hickey, 1979).

### 2.1.4 Der Südliche Kaliforniengegenstrom

Nähert sich der Hauptstrom des Kalifornienstroms zwischen 30°N und 35°N der Küste an, so wendet sich ein Teil des Stroms nach Osten und bildet mit einem von Niederkalifornien heraufkommenden Strom eine in der Südlichen Kalifornischen Bucht nach Norden fließende Strömung, die sich bis nach Point Conception erstreckt (Abb. 2.2). Je nach saisonaler Stärke

wird diese nordwärts gerichtete Strömung als Südlicher Kalifornienwirbel oder als Südlicher Kaliforniengegenstrom bezeichnet. Nordwärts gerichtete Strömungen werden in der oberen Hälfte der Südlichen Kalifornischen Bucht mit Ausnahme des Aprils ganzjährig beobachtet. Die stärkste Gegenströmung tritt dabei in den Monaten November bis Januar auf. Am Point Conception teilt sich die Strömung in einen nördlichen und einen südlichen Arm. Während der Wintermonate findet der nördliche Arm seine Fortsetzung im nordwärts gerichteten Davidsonstrom, allerdings scheint sich der größte Teil der Strömung mit dem Kalifornienstrom zu vereinen und nach Süden zu fließen (Hickey, 1979).

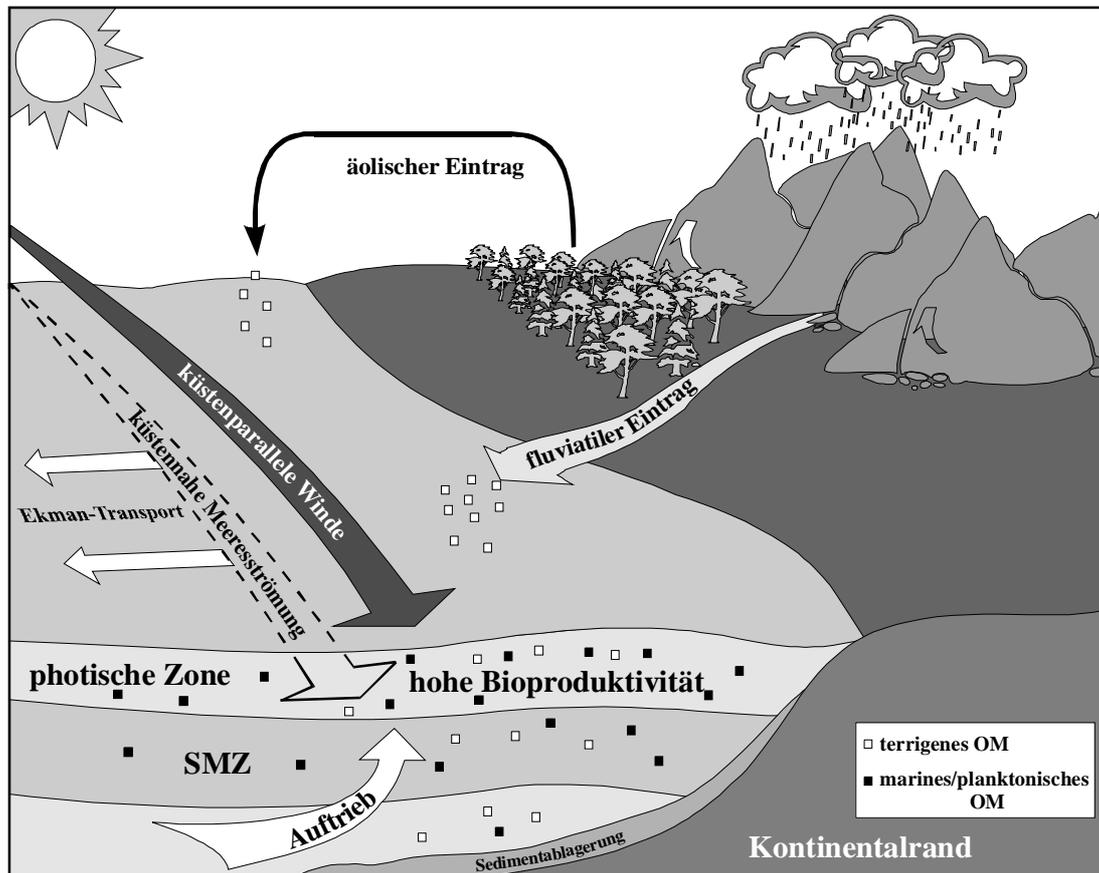
### **2.1.5 Der Davidsonstrom**

Der Davidsonstrom ist eine küstennahe, polwärts gerichtete Oberflächenströmung, die hauptsächlich in den Herbst- und Wintermonaten nördlich von Point Conception auftritt (Abb. 2.2). Südlich von Cape Mendocino ist der Beginn dieser Strömung durch eine deutliche Änderung des Wassermassencharakters gekennzeichnet. Das eher äquatoriale Wasser unterstützt die Annahme, daß der Davidsonstrom die oberflächennahe Fortsetzung des Kalifornischen Tiefenstroms ist, der äquatoriales Wasser in die nördlichen Gefilde transportiert und weniger die des Südlichen Kaliforniengegenstroms darstellt. Nördliche Strömungen werden in diesem Gebiet auch zu anderen Zeiten beobachtet, allerdings ist die Strömung während des Winters am stärksten und wird dann als Davidsonstrom bezeichnet. Der Davidsonstrom scheint im allgemeinen an das Auftreten der südwestlichen Winde im Winter gekoppelt zu sein. Allerdings ist die Windrichtung südlich von Cape Mendocino wechselhaft und kann teilweise der Strömung entgegengerichtet sein. Die Entfernung der Strömung vom Kontinent vergrößert sich in Richtung Norden von 100 km vor der Küste Kaliforniens bis zu 300 km vor der Küste Oregons und Washingtons. Im Norden wird der Davidsonstrom schließlich von einem Arm des Alaskastroms begleitet, bevor sich beide Strömungen vereinen (Hickey, 1979).

## **2.2 Das Auftriebsgeschehen im kalifornischen Küstenraum**

Der Auftrieb („upwelling“) kann als hydrographische Reaktion der Hydrosphäre auf Bewegungen der Atmosphäre beschrieben und somit als Wechselwirkung zwischen der Atmosphäre und der Hydrosphäre mit den Winden als Vermittler verstanden werden (Barnett, 1978). Der Wassertransport in den Auftriebsgebieten der Ozeane wird zum einen durch lokale Veränderungen der Windintensität und zum anderen durch die Änderung des Vorzeichens der Corioliskraft am Äquator geprägt. Allen Auftriebsgebieten ist gemein, daß sie durch Divergenzen im Oberflächenwasser erzeugt werden. Unter Divergenzen versteht man Bereiche der Meeresoberfläche, von denen das Oberflächenwasser wegströmt und die damit als Ausgleichsbewegung das Aufsteigen von Tiefenwasser ermöglichen. Divergenzen finden ihren

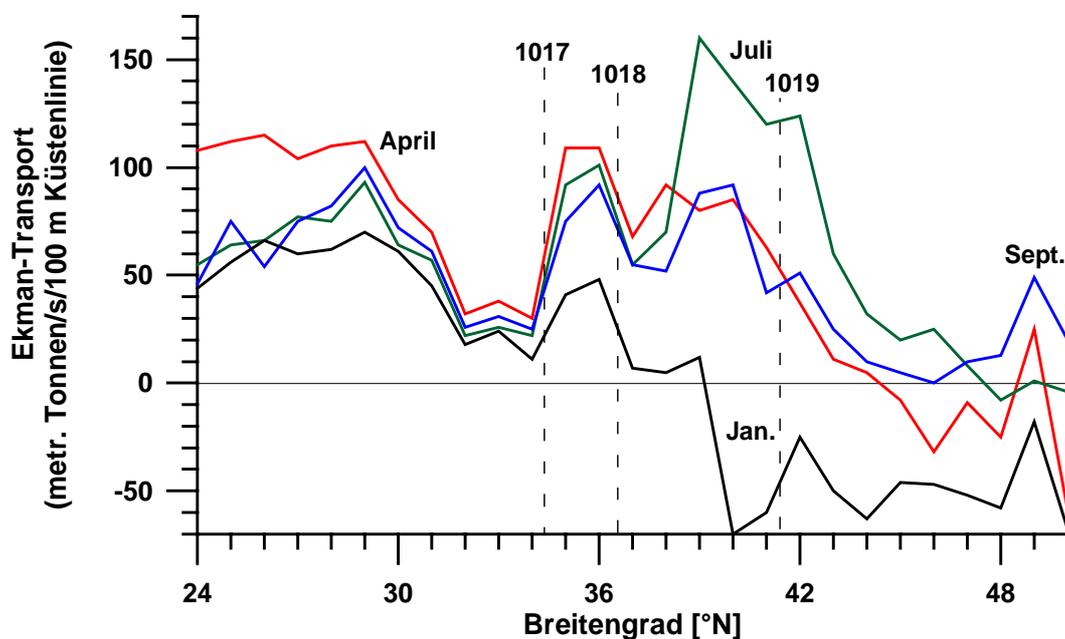
Ursprung in Verschiebungen von Wassermassen an der Meeresoberfläche, die durch lokalen Windstreß erzeugt werden. Wichtige Auftriebsgebiete der Erde sind beispielsweise die Küstenauftriebsgebiete, die in Verbindung mit östlichen, durch die Passatwinde angetriebenen Randströmungen wie dem Benguela-, Humbolt-, Kanaren- oder Kalifornienstrom stehen, wobei die Corioliskraft auf der Nordhalbkugel von Norden nach Süden und auf der Südhalbkugel von Süden nach Norden wehende Winde nach Westen ablenkt.



**Abb. 2.2.1:** Schematische Darstellung der Einflußfaktoren für die Akkumulation von organischem Material an einem Kontinentalrand auf der Nordhalbkugel. OM = organisches Material; SMZ = Sauerstoffminimumzone.

Die starken küstenparallelen Winde bewirken, daß das küstennahe Oberflächenwasser einem Windstreß ausgesetzt ist, der die Wassermassen senkrecht zur Windrichtung nach Westen von der Küste wegtreibt. Dieser Effekt wird nach dem schwedischen Physiker und Ozeanographen Ekman auch als Ekman-Transport bezeichnet (Schirmer et al., 1989). Um das durch die verdrängten Wassermassen entstandene dynamische Ungleichgewicht wieder auszugleichen, kommt es zu einem Aufsteigen von kaltem, meist sauerstoff- und vor allem nährstoffreichem Tiefenwasser in die photische Zone, wodurch die Bioproduktivität in diesen Gebieten enorm gesteigert wird (Emeis, 1993). An Kontinentalrändern wird dieser Effekt noch durch den zusätzlichen kontinentalen Nährstoffeintrag aus Flüssen oder direkte Ausspülung (z.B. durch Niederschläge) in die photische Zone verstärkt (Abb. 2.2.1).

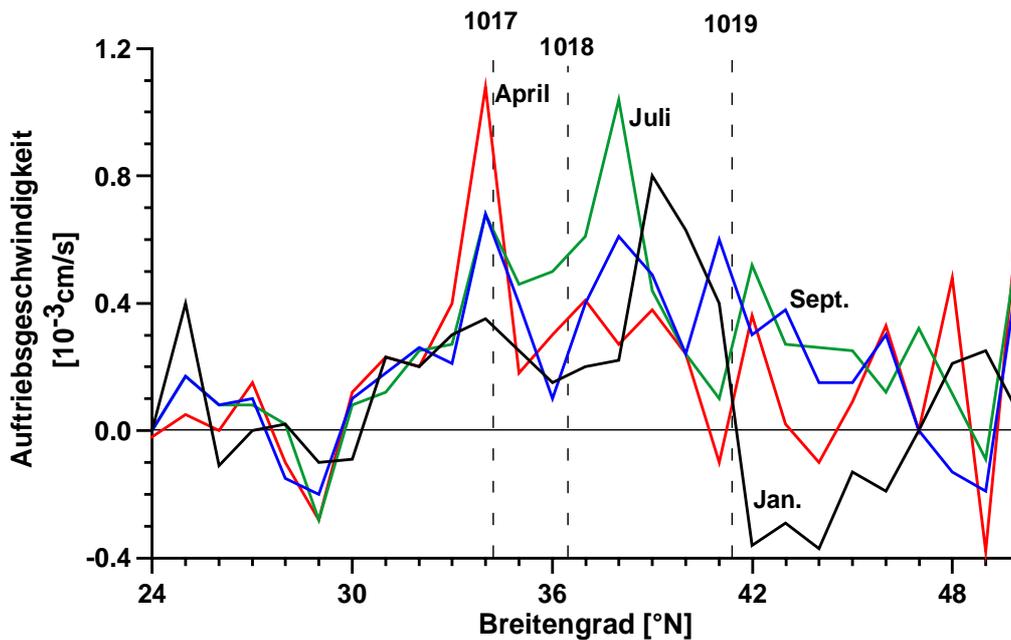
Der küstennahe Auftrieb am kalifornischen Kontinentalrand ist stark vom saisonalen Muster der in diesem Gebiet vorherrschenden Winde geprägt und damit von der Stärke und Position des Nordpazifischen Hochdruckgebiets bestimmt (Huyer, 1983). Das Gebiet des maximalen Windstresses, indikativ für den küstennahen Auftrieb, folgt dabei der saisonalen Bewegung des Nordpazifischen Hochdruckgebiets von  $28^{\circ}\text{N}$  im Januar bis  $39^{\circ}\text{N}$  im Juli. Südlich von etwa  $40^{\circ}\text{N}$  lassen sich das ganze Jahr über äquatorwärts gerichtete Winde beobachten. Allerdings bewirkt die Verstärkung des Druckgradienten zwischen dem Nordpazifischen Hoch und dem Nordamerikanischen Tief vom Winter zum Sommer eine Intensivierung der aus Norden kommenden, küstenparallelen Winde in den Frühlings- und Sommermonaten. Diese saisonale Bewegung und die daraus resultierenden Unterschiede in der Intensität und Richtung der vorherrschenden Winde verursacht ein räumlich und zeitlich variables Auftriebsgeschehen (Abb. 2.2.2) entlang der Küste Kaliforniens und Oregons (Huyer, 1983).



**Abb. 2.2.2:** Ekman-Transport (in metrischen Tonnen/s/100 m Küstenlinie) entlang der Küste Kaliforniens während der Monate Januar, April, Juli und September (nach Huyer, 1983). Die Breitengrade der in dieser Arbeit untersuchten Bohrlokationen 1017, 1018 und 1019 sind durch die gestrichelte Linie markiert.

Der Bereich des küstennahen Auftriebs ist auf ein enges Band von 10-25 km beschränkt. Allerdings ist das Gebiet, das durch die aufgetriebenen Wassermassen beeinflusst wird, weitaus größer. Der aus Windstreßdaten berechnete Ekman-Transport (Abb. 2.2.2) zeigt, daß küstennaher Auftrieb das ganze Jahr über von Niederkalifornien bis nach San Francisco (ca.  $38^{\circ}\text{N}$ ) auftritt. Südlich von San Francisco ist der stärkste Auftrieb während des Aprils zu beobachten und nördlich davon während des Julis. Die saisonale Variabilität der Auftriebsstärke ist vor Niederkalifornien und in der Südlichen Kalifornischen Bucht am geringsten und nördlich von San Francisco am größten. Im Gebiet von  $24^{\circ}\text{N}$  bis  $34^{\circ}\text{N}$  hängt der Auftrieb damit weniger von der Jahreszeit als vielmehr vom Ort des Auftriebs ab. Nördlich

von 40°N ist der küstennahe Auftrieb dagegen nur episodisch und am stärksten im Sommer und Frühherbst entwickelt, wenn durch die Verschiebung des atmosphärischen Systems küstenparallele Winde auch weiter nördlich (ab 50°N) auftreten. Küstennaher Auftrieb ist relativ schwach vor der Küste Oregons und Washingtons, allerdings sind kurze Auftriebsereignisse von mehreren Tagen Dauer, die zeitweise auch im Winter auftreten können, in diesem Gebiet von großer Bedeutung. Neben dem küstennahen Auftrieb kann es durch intensiven Windstreß auch zu einem küstenfernen Auftrieb kommen (Abb. 2.2.3) (Huyer, 1983).



**Abb. 2.2.3:** Auftriebsgeschwindigkeiten (in  $10^{-3}$  cm/s) des küstenferneren kalifornischen Auftriebsgeschehens während der Monate Januar, April, Juli und September (nach Huyer, 1983). Die Breitengrade der in dieser Arbeit untersuchten Bohrlokationen 1017, 1018 und 1019 sind durch die gestrichelte Linie markiert.

Zwischen 30°N und 40°N verstärkt der küstenfernere Auftrieb den küstennahen Auftrieb während des ganzen Jahres. Südlich von 30°N dominiert der küstennahe Auftrieb, und nördlich von 40°N verstärkt der küstenfernere Auftrieb das saisonale Sommerauftriebsmuster (Huyer, 1983).

### 2.3 Sauerstoffminimumzone am kalifornischen Kontinentalrand

Die Wassermassen einer Sauerstoffminimumzone (SMZ) sind im Vergleich zu den umgebenden Wasserschichten durch einen extremen Mangel an Sauerstoff geprägt. Die große Bedeutung einer Sauerstoffminimumzone für das Sedimentationsgeschehen und die Erhaltung von organischem Material besteht in der durch den Sauerstoffmangel verursachten Reduzierung des aeroben Abbaus von organischem Material. In Gebieten hoher Primärproduktion fällt die Sauerstoffkonzentration unterhalb der photischen Zone oftmals rasch mit der Tiefe ab (Abb. 2.2.1). Dies ist hauptsächlich auf die Sauerstoffzehrung durch mikrobielle Atmung während des Abbaus von aus der photischen Zone herabsinkendem organischem Material zurückzuführen. Aus den genannten Gründen bilden sich derartige Schichten vornehmlich unterhalb von Auftriebsgebieten mit ihrer hohen Bioproduktivität. Weiterhin können an Sauerstoff verarmte Mittelwasserschichten, wie z.B. im Arabischen Meer (Swallow, 1984) oder im Santa Barbara-Becken (Behl und Kennett, 1996), die Ausbildung von Sauerstoffminimumzonen begünstigen. Trifft eine Sauerstoffminimumzone auf einen Kontinentalhang, so ist die Möglichkeit für die Bildung von anoxischen Sedimentschichten gegeben, die zu einer Anreicherung von nicht oder nur wenig abgebautem organischem Material und damit zur Ausbildung von laminierten Sedimenten mit hohen Gehalten an organischem Material führen können (Demaison und Moore, 1980; Dean et al., 1994; Dean et al., 1997).

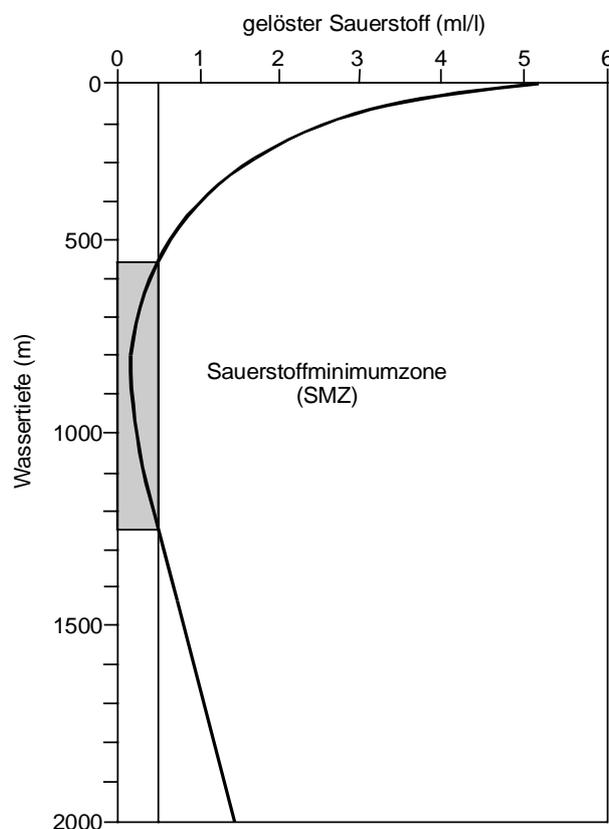


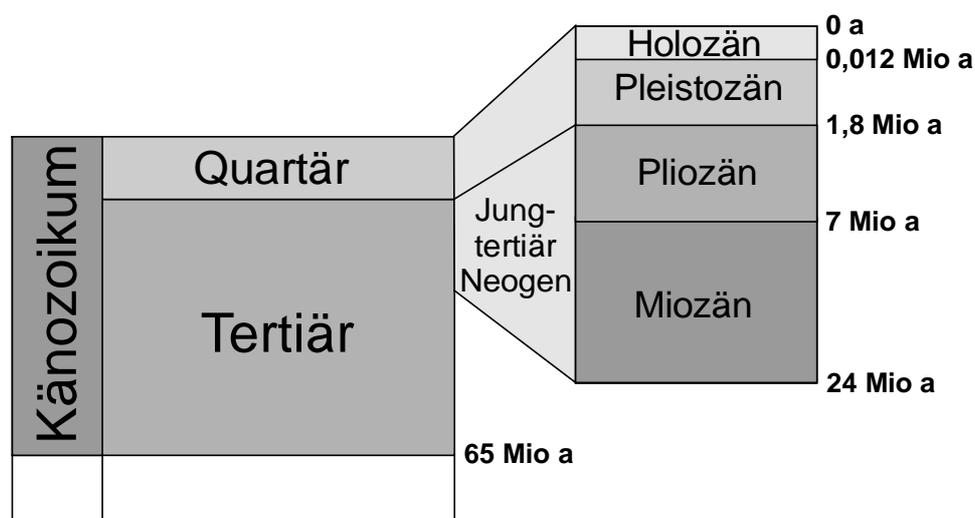
Abb. 2.3.1: Sauerstoffminimumzone am kalifornischen Kontinentalrand (nach Dean et al., 1994).

Die Sauerstoffminimumzone im nordostpazifischen Raum vor der Küste Kaliforniens ist durch Sauerstoffgehalte  $< 0,5$  ml/l in Wassertiefen von 600 bis zu 1200 m (Abb. 2.3.1) charakterisiert (Dean et al., 1997). Die Ausdehnung scheint allerdings regional variabel zu sein (Knauer und Martin, 1981). Als Grund für die Bildung der Sauerstoffminimumzone wird zum einen die auftriebsgesteuerte, saisonal hohe Primärproduktion am kalifornischen Kontinentalrand angeführt, die eine Sauerstoffzehrung aufgrund intensiver Remineralisierungsprozesse in der Wassersäule bewirkt (Dean et al., 1994; Dean et al., 1997), und zum anderen wird ein Wechsel der Ursprungsregion des Nordostpazifischen Intermediärwassers (NPIW) diskutiert, der in Verbindung mit globalen Klimaschwankungen zu stehen scheint (Behl und Kennett, 1996). Der Sauerstoffmangel reicht jedoch heutzutage nicht aus, um die benthische Makrofauna im Bereich der Sauerstoffminimumzone vom Meeresboden zu verdrängen. Die modernen Oberflächensedimente sind deshalb in den meisten Gegenden von homogener Struktur. Im Gegensatz dazu zeugen laminierte Intervalle in einigen Bohrkernen entlang des nördlichen und zentralen kalifornischen Kontinentalrands davon, daß während der Zeit des marinen Sauerstoffisotopenstadiums 3 (MIS 3, etwa 24-59 ka) anoxische Sedimentbedingungen zumindest regional vorgeherrscht haben (Dean et al., 1994; Dean et al., 1997).

## 2.4 Stand der bisherigen Forschung

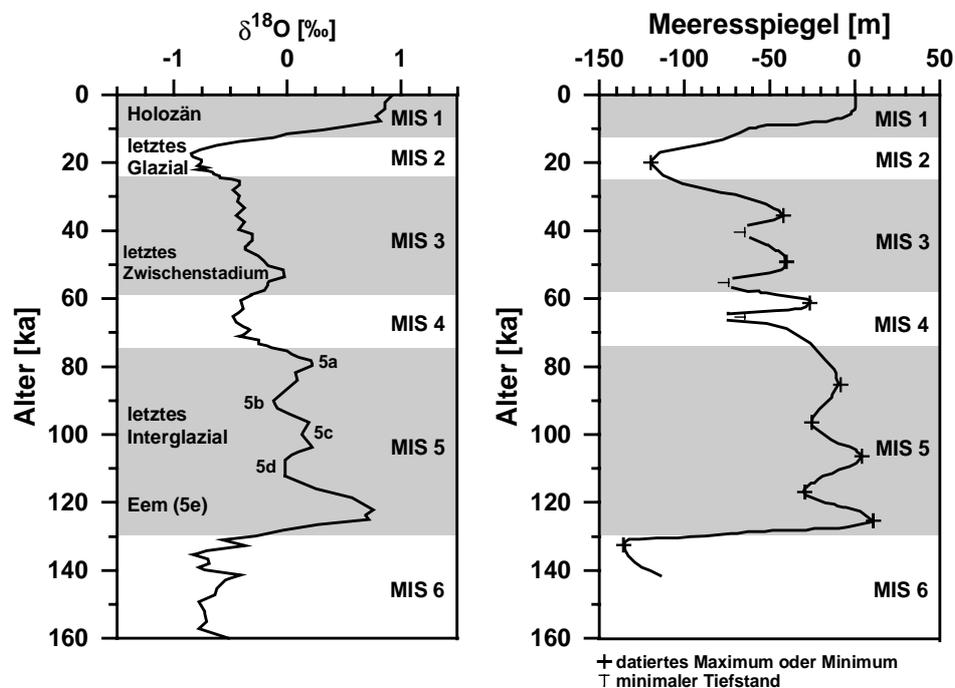
### *Klimaentwicklung während des Spätquartärs*

Das Spätquartär gehört hinsichtlich seiner Klimageschichte zu einem der am besten untersuchten Zeitabschnitte der Erdgeschichte (z.B. CLIMAP-Members, 1976; Imbrie et al., 1984; Prell et al., 1986; Martinson et al., 1987; COHMAP, 1988; Berger und Wefer, 1992; Imbrie et al., 1992; Tiedemann et al., 1994).



**Abb. 2.4.1:** Zeitliche Einteilung der Erdzeitepochen während des Quartärs und Jungtertiärs (nach Stanley, 1994).

Das Spätquartär beinhaltet zwei Erdzeitepochen: das ausgehende Pleistozän (bis 12 ka v.H.) und die momentane Erdzeitepoche, das Holozän (12-0 ka v.H.), während dessen vor 2000 Jahren unsere Zeitrechnung begann (Abb. 2.4.1). Das Spätquartär ist durch alternierende wärmere (Interglaziale) und kältere Phasen (Glaziale) gekennzeichnet, die vermutlich in erster Linie durch Insolationsvariationen aufgrund sich periodisch ändernder Erdbahnparameter hervorgerufen werden (Paillard, 1998; Raymo, 1998). Gemäß der Schwankungen der Sauerstoffisotopenwerte (SPECMAP-Kurve; Abb. 2.4.2) in Kalkschalen von Foraminiferen (kalkschaliges Zooplankton), die vereinfacht die Bildung und das Abschmelzen der kontinentalen Eiskappen und damit wärmere (niedrigere  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten) und kältere Erdzeitperioden (höhere  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten) widerspiegeln (siehe hierzu auch Abschnitt 2.6), werden den Glazial-Interglazial-Schwankungen Sauerstoffisotopenstadien (MIS = marine oxygen isotopic stage oder auch OIS = oxygen isotopic stage) zugewiesen (Martinson et al., 1987).



**Abb. 2.4.2:** Sauerstoffisotopenkurve (SPECMAP (nach Martinson et al., 1987)). Der durchschnittliche  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ist auf Null normiert. Es gilt zu beachten, daß das Vorzeichen in der Abbildung von Martinson et al. (1987) aus graphischen Gründe vertauscht wurde. Eustatische Meeresspiegelschwankungskurve modifiziert nach Flood et al. (1995).

Das Holozän (MIS 1; 12-0 ka) zeichnet sich durch niedrigere Sauerstoffisotopenwerte aus (in Abbildung 2.4.2 ist das Vorzeichen aus graphischen Gründen vertauscht (nach Martinson et al., 1987)) und ist dementsprechend eine Warmzeitperiode (Interglazial). Vor dem Holozän befindet sich eine extreme Kaltzeitperiode, das sogenannte letzte Glazial (MIS 2; 24,1-12 ka) oder vielleicht besser als letzte Eiszeit bekannt. Die Periode davor wird meist nicht als richtiges Interglazial bewertet, da der Anstieg der Sauerstoffisotopenwerte nur moderat ist und darüber

hinaus stark schwanken kann. Diese Periode wird deshalb in der Literatur auch als letztes Zwischenstadium (Last Interstadium, MIS 3; 58,9-24,1 ka) bezeichnet. In hochauflösenden Studien des Santa Barbara-Beckens und am kalifornischen Kontinentalrand konnten kurzzeitige Schwankungen der Sauerstoffisotopendaten in der Größenordnung von 1000 Jahren während des MIS 3 beobachtet werden (Hendy und Kennett, 1999; Hendy und Kennett, 2000; Kennett et al., 2000). Diese Klimavariationen konnten mit Schwankungen der Sauerstoffisotopenkurven in grönländischen Eiskernen (Dansgaard-Oeschger-Ereignisse) korreliert werden (Dansgaard et al., 1993), was auf einen überregionalen, wenn nicht sogar globalen Charakter dieser Klimaschwankungen hindeutet. Beim MIS 4 (73,9-58,9 ka) handelt es sich wiederum um eine Kaltzeitperiode. Das MIS 5 (129,8-73,9 ka) repräsentiert eine Warmzeit und wird auch als letztes Interglazial bezeichnet. Das MIS 5 weist darüber hinaus noch leichte Schwankungen der Sauerstoffisotopenwerte auf, die zur Einteilung in die Unterstadien 5a-e führen. Von besonderem Interesse ist das Stadium 5e, die sogenannte Eem-Warmzeit (129,8-116 ka), da sie ganz ähnliche Sauerstoffisotopenwerte wie das Holozän aufweist. Das MIS 6 repräsentiert wiederum eine glaziale Periode.

Der Auf- und Abbau der Nordhemisphärenvereisung hat gleichsam einen direkten Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der eustatischen Meeresspiegelkurve, wie sie in Abbildung 2.4.2 nach Flood et al. (1995) für die letzten 140 ka dargestellt ist. Die Warm- und Kaltzeiten spiegeln sich in extremen Meeresspiegelständen wider, so zeichnet sich beispielsweise das Maximum der letzten Eiszeit (Last Glacial Maximum (LGM); etwa 21-15 ka v.H.) durch einen um etwa  $121 \pm 5$  m niedrigeren Meeresspiegel im Vergleich zum heutigen Niveau aus (Fairbanks, 1989). Bemerkenswert ist auch hier, daß ein mit dem holozänen Meeresspiegelstand vergleichbares Niveau innerhalb der letzten 140 ka nur während des MIS 5 und insbesondere während der Eem-Warmzeit beobachtet wird, was einen weiteren Hinweis auf eine Analogie beider Erdzeitphasen darstellt.

#### *Dynamik des modernen Strömungs- und Windsystems am kalifornischen Kontinentalrand*

Der kalifornische Kontinentalrand war und ist ein Gebiet reger Forschungstätigkeit. Langzeitstudien, die z.T. bereits Mitte dieses Jahrhunderts initiiert wurden, haben sehr stark zum besseren Verständnis der biologischen Flüsse und der physikalischen Dynamik des Strömungs- und Windsystems in diesem Gebiet geführt (California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations (CalCOFI), Coastal Upwelling Experiment and Analysis (CUEA), Coastal Dynamics Experiment (CODE)). Einen guten Überblick über die bisherigen Forschungsergebnisse und Literaturverweise bezüglich des kalifornischen Strömungs- und Windsystems sowie des damit eng verbundenen Auftriebsgeschehens stellen die Arbeiten von Hickey (1979), Huyer (1983) und Huyer et al. (1991) dar.

*Paläoumweltstudien im kalifornischen Küstenraum*

In den letzten Jahrzehnten rückte neben der Untersuchung der modernen Umweltbedingungen im kalifornischen Küstengebiet die Erforschung der Paläoumweltbedingungen in den Mittelpunkt. Von besonderem Interesse sind hierbei die paläoklimatischen Veränderungen am nordwestamerikanischen Kontinentalrand und deren Auswirkung auf das paläoozeanographische Strömungssystem, das lokale Windsystem sowie die Reaktion der marinen und terrestrischen Flora und Fauna auf die veränderten Umweltbedingungen.

Anhand von paläoklimatischen Studien konnte gezeigt werden, daß das kalifornische Strömungssystem und das über das Windsystem eng damit gekoppelte küstennahe Auftriebsgeschehen nicht nur auf saisonale Änderungen (Abschnitt 2.2), sondern auch auf niederfrequente Änderungen der klimatischen Verhältnisse im Bereich von Interglazial-Glazial-Schwankungen äußerst empfindlich reagiert. So belegen Rekonstruktionen der Oberflächenwassertemperaturen (SST; „Sea Surface Temperatures“) der letzten 30 ka einen deutlichen Anstieg der Wassertemperaturen seit dem Letzten Glazialen Maximum (LGM) (Prahl et al., 1995; Mortyn et al., 1996; Doose et al., 1997; Ortiz et al., 1997) und damit eine Einflußnahme globaler Klimaschwankungen auf die Oberflächenwassertemperaturen am kalifornischen Kontinentalrand. Untersuchungen der Paläooberflächenwassertemperaturen im Santa Barbara-Becken auf der Basis molekularer organisch-geochemischer Parameter riefen besondere Aufmerksamkeit hervor, da sie bemerkenswert große Temperaturschwankungen während des letzten Glazials (MIS 2) und im Vergleich zum Holozän extrem hohe Temperaturen während der Eem-Warmzeit (MIS 5e; 116-127 ka) dokumentierten (Herbert et al., 1995; Hinrichs et al., 1995).

Berechnungen der Strömungsstärke des Kalifornienstroms anhand von unterschiedlichen Wärmegradienten zwischen dem Letzten Glazialen Maximum und heute deuten auf einen schwächeren Kalifornienstrom während des letzten Glazials hin (Doose et al., 1997). Andere Studien zeigen gleichsam eine Verminderung des mit der Stärke des Kalifornienstroms eng verbundenen Auftriebsgeschehens in dieser Zeit und eine Abnahme der Gehalte an organischem Kohlenstoff im Sediment (Sancetta et al., 1992; Dean et al., 1997; Ortiz et al., 1997). Hingegen deuten erhöhte Akkumulationsraten von organischem Material während des Holozäns und der Zeit vor dem letzten Glazial (MIS 3) auf eine verstärkte Produktivität aufgrund eines intensiveren Auftriebsgeschehens hin (Hemphill-Haley, 1995; Dean et al., 1997; Gardner et al., 1997).

Laminierte Sedimente in einigen Kernen entlang des zentralen und nördlichen kalifornischen Kontinentalrands während des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) zeugen im Gegensatz zur modernen Situation von anoxischen Sedimentbedingungen in Bereichen, wo die Sauerstoffminimumzone auf den Kontinentalhang traf. Dean et al. (1994) führen die erhöhte Anreicherung von organischem Material in den laminierten Schichten auf den extremen

Sauerstoffmangel während der Zeit der Ablagerung zurück. Gleichsam betonen sie aber auch die enge Kopplung des Sauerstoffmangels mit einer erhöhten Primärproduktion in der oberen Wassersäule (Dean et al., 1994; Dean et al., 1997; Dean und Gardner, 1998).

Laminierte Sedimente wurden auch in einigen Becken in der Südlichen Kalifornischen Bucht gefunden. So weist beispielsweise das Santa Barbara-Becken ausgedehnte laminierte Segmente während des Holozäns, des MIS 3 und am Beginn des letzten Interglazials (MIS 5e/d, 120-105 ka) auf (Kennett, 1995). Abgegrenzte Sedimentationsräume wie das Santa Barbara-Becken scheinen damit auf Variationen im Sauerstoffgehalt des Nordpazifischen Intermediärwassers empfindlicher zu reagieren als der offene Kontinentalrand (Kennett und Ingram, 1995; Behl und Kennett, 1996). Behl und Kennett (1996) konnten, wie bereits erwähnt, zeigen, daß die laminierten Sedimentintervalle während des MIS 3 sehr gut mit den in grönländischen Eiskernen dokumentierten Dansgaard-Oeschger-Ereignissen übereinstimmen (Dansgaard et al., 1993). Sie führen den Sauerstoffmangel im Nordpazifischen Intermediärwasser auf einen zeitabhängigen Wechsel der Ursprungsregionen des Wassers zurück, der globalen klimatischen Schwankungen zu unterliegen scheint.

Anhand von Sedimentproben der letzten 160 ka aus dem Santa Barbara-Becken präsentierte Hinrichs (1997) in einer organisch-geochemischen Studie interessante Aspekte der Einlagerung von organischem Material unter wechselnden Redoxbedingungen in Verbindung mit sich ändernden klimatischen Bedingungen auf dem angrenzenden Kontinent.

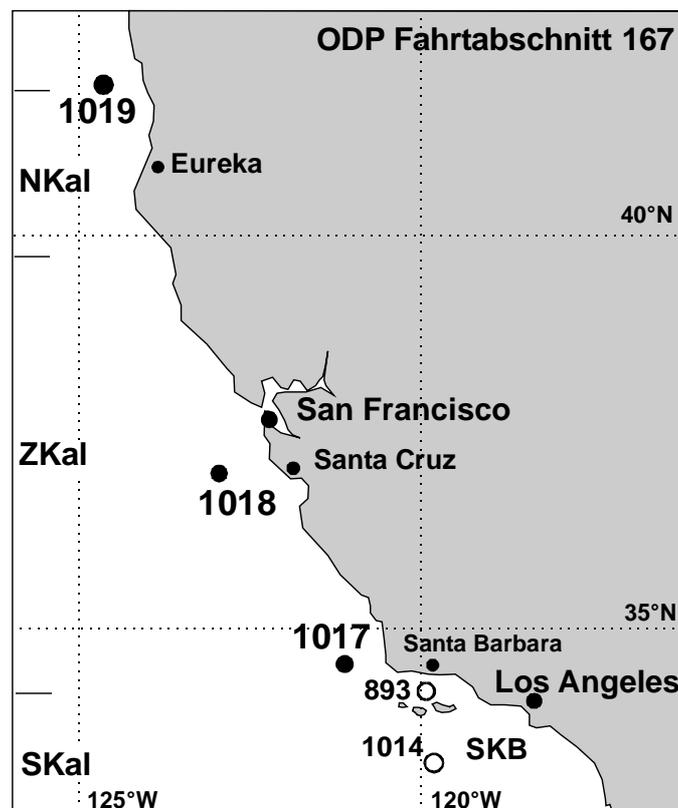
Untersuchungen an Pollen von Landpflanzen aus marinen und lakustrinen Sedimenten zeigen eine deutliche Änderung der terrestrischen Vegetation auf dem benachbarten Kontinent als Reaktion auf die veränderten klimatischen Bedingungen im kalifornischen Küstenraum während der Glazial-Interglazial-Wechsel an (Sancetta et al., 1992; Heusser, 1998). Im Vergleich zum Holozän (MIS 1) weisen die Pollenuntersuchungen zusammen mit Wasserpegelständen von Seen auf feuchtere Bedingungen mit verstärkten Winter-niederschlägen während des letzten Glazials im südkalifornischen Raum hin (Allen und Anderson, 1993; Thompson et al., 1993; Ganeshram und Pedersen, 1998; Heusser, 1998).

Die Ergebnisse der paläoozeanographischen Arbeiten zeugen von einer drastischen Veränderung der klimatischen und damit eng verbundenen atmosphärischen und ozeanographischen Bedingungen entlang des kalifornischen Kontinentalrands während des Spätquartärs (Kutzbach, 1987; COHMAP, 1988; Lyle et al., 1992). Das „Cooperative Holocene Mapping Project (COHMAP)“ entwickelte unter Zuhilfenahme allgemeiner Zirkulationsmodelle und einer Vielzahl gut datierter paläoklimatischer Daten Klimamodelle, die die Mechanismen der klimatischen Veränderungen während der letzten 18 ka zu erklären versuchen (COHMAP, 1988). Gemäß dieser Untersuchungen sind die klimatischen Bedingungen im nordostpazifischen Raum stark durch den Auf- und Abbau der

Nordhemisphärenvereisung geprägt. Das Klimamodell von Kutzbach (1987) beschreibt eine südöstliche Verschiebung der Sommerposition der nordpazifischen Hochdruckzelle als Folge der Vereisung (Laurentisches Eisschild) auf dem Nordamerikanischen Kontinent. Diese Verschiebung zog vermutlich eine signifikante Veränderung des Windsystems und des damit verbundenen Strömungs- und Auftriebssystems in diesem Gebiet im Glazial-Interglazial-Zyklus nach sich.

## 2.5 Beschreibung der Bohrlokationen

Im Rahmen des ODP-Fahrtabschnitts 167 (20.04.-16.06.1996) wurden eine Reihe von zeitlich hochaufgelösten Kernbohrungen mittels des "Advanced Hydraulic Piston Coring" (APC oder HPC)-Verfahren entlang der kalifornischen Küste und in der Südlichen Kalifornischen Bucht abgeteuft (ODP-Bohrlokationen 1010-1022; (Lyle et al., 1997)). Die in dieser Arbeit ausgewählten Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C bilden einen küstennahen Süd-Nord-Transsekt entlang des kalifornischen Kontinentalrands (Abb. 2.5.1), der damit nicht nur eine zeitliche, sondern auch eine räumliche Untersuchung der paläoozeanographischen und paläoklimatischen Veränderungen im kalifornischen Küstenraum ermöglicht.



**Abb. 2.5.1:** Karte des Untersuchungsgebiets mit den drei für diese Arbeit ausgewählten Bohrlokationen 1017, 1018 und 1019 (ODP-Fahrtabschnitt 167) sowie der Vergleichslokationen 893 im Santa Barbara-Becken (ODP-Fahrtabschnitt 146) und 1014 in der Südlichen Kalifornischen Bucht (SKB; ODP-Fahrtabschnitt 167). SKal, ZKal, NKal = südlicher, zentraler, nördlicher kalifornischer Kontinentalrand.

Klimavariationen in diesem Gebiet wurden bereits anhand von Studien an der Bohrung 893A (ODP-Fahrtabschnitt 146; Santa Barbara-Becken) nachgewiesen (Hinrichs, 1997; Hinrichs et al., 1997). Relevante Aspekte dieser Studien sollen mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Die Beschreibung des Sedimentkerns 893A soll aber im folgenden nur kurz angesprochen werden (nähere Informationen siehe Kennett et al., 1995; Hinrichs et al., 1997).

### **2.5.1 Die Bohrung 1017B**

#### *Bohrlokation*

Die Bohrung 1017B (34°32.091'N, 121°6.415'W) befindet sich etwa 50 km westlich von Point Arguello auf dem Kontinentalhang (Santa Lucia Hang) südlich der Santa Lucia Bank in einer Tiefe von 955 m unter dem Meeresspiegel. Die Bohrung ist damit im Übergang zwischen der Südlichen Kalifornischen Bucht und dem offenen kalifornischen Kontinentalrand positioniert. Die Lage der Bohrung ist aus mehreren Gründen interessant, da sich in diesem Gebiet der Kalifornienstrom mit dem Südlichen Kaliforniengegenstrom trifft, sich die Bohrung in der Nähe einer wichtigen Auftriebszelle (vor Point Conception) befindet (Jones et al., 1983) und sich aufgrund der geographischen Nähe sehr gut zu Vergleichen mit dem Santa Barbara-Becken eignet.

#### *Lithostratigraphie*

Die 204,2 m tiefe Kernbohrung umfaßt in etwa den spätquartären Zeitraum von 950-0 ka. Die stratigraphische Abfolge des gesamten Kerns ist bemerkenswert gleichförmig, weshalb der Sedimentsequenz nur eine einzige lithologische Einheit zugewiesen wurde (Unit I; siehe Lyle et al., 1997). Die Kernsedimente bestehen fast vollständig aus siltigem Ton oder tonigem Silt mit geringen Einschlüssen von Foraminiferen, Nannofossilien und siliziklastischem Sand in variablen Mengen. Die Sandlagen zeigen eine normale Korngrößenverteilung und beinhalten überarbeitete Mikrofossilien und Muschelfragmente, die auf einen turbiditischen Ursprung dieser Lagen schließen lassen. Die Sedimente sind im allgemeinen von homogener Natur (mit geringen Bioturbationsspuren) und weisen nur wenige sehr dünne und schwach ausgeprägte laminierte Schichten auf (Tada et al., 2000). Gemäß dem relativen Vorkommen von Nannofossilien ist der Kern in zwei Untereinheiten eingeteilt (Subunit IA und IB). Während die Untereinheit IA (die oberen 74 m) hauptsächlich aus dunkel-olivgrauem bis hell-grauolivem siltigem Ton und tonigem Silt besteht, weist die Untereinheit IB zusätzlich noch tonige Lagen mit Nannofossilbeimengungen auf. Beide Einheiten enthalten variable Mengen an Foraminiferen und geringe Mengen an Diatomeen und Radiolarien. Karbonate in der Untereinheit IA sind vornehmlich auf Foraminiferen und weniger auf kalkhaltige Nannofossilien zurückzuführen, was sich allerdings in der Untereinheit IB umkehrt. Organischer Kohlenstoff liegt in Gehalten von 1-3% vor, und vereinzelte Spuren von

makroskopischen Holzfragmenten weisen auf einen terrigenen Eintrag in diesem Gebiet hin (Lyle et al., 1997).

### *Biostratigraphie*

Die Menge und der Erhaltungsgrad kalkiger Nannofossilien (z.B. *Emiliana huxleyi*) ist innerhalb der Kernsequenz sehr variabel. Größere Mengen in der Regel gut erhaltener planktonischer und benthischer Foraminiferen treten oberhalb von 175 m Kerntiefe auf. Unterhalb dieser Tiefe lassen sich planktonische Foraminiferen nur vereinzelt finden, und benthische Foraminiferen sind nur noch wenig vertreten. Diatomeen sind nur in überarbeiteten Formen vorhanden, und Radiolarien sind nur selten zu finden. Die relativen Verhältnisse der gefundenen planktonischen Foraminiferen sind eng mit den Änderungen der Oberflächenwassertemperaturen im Glazial-Interglazial-Wechsel verbunden. Während glaziale Vergesellschaftungen durch *Neogloboquadrina pachyderma* (sinistral; linksdrehendes Gehäuse) und *Globigerina bulloides* mit geringer Artenvielfalt charakterisiert sind, zeichnen sich interglaziale Vergesellschaftungen durch das Auftreten von *Neogloboquadrina pachyderma* (dextral) und *Globigerina bulloides* mit hoher Artenvielfalt aus (z.B. *Neogloboquadrina dutertrei*, *N. humerosa* und *Globorotalia inflata*). Die benthische Foraminiferenvergesellschaftung spiegelt hohe Sauerstoffkonzentrationen während des Glazials und niedrigere Sauerstoffkonzentrationen während der Interglaziale wider (Lyle et al., 1997).

## **2.5.2 Die Bohrung 1018A**

### *Bohrlokation*

Die Bohrung 1018A (36°59.300'N, 123°16.653'W) befindet sich etwa 75 km westlich von Santa Cruz südlich des "Guide Seamount" in einer Meerestiefe von 2477 m vermutlich auf einer Sedimentdrift. Es wurde ein 426,2 m langer Sedimentkern mit hoher Sedimentausbeute erbohrt, der einen zeitlichen Rahmen vom späten Pliozän bis ins Holozän (etwa 3,4-0,008 Mio Jahre) umfaßt (Lyle et al., 1997). Bedauerlicherweise gingen die jüngeren holozänen Sedimentschichten (ca. die obersten 8 ka) vermutlich während des Bohrvorgangs verloren (Lyle et al., 2000).

### *Lithostratigraphie*

Das Sediment ist in zwei lithostratigraphische Einheiten (Unit I und II) eingeteilt. Einheit I besteht aus siliziklastischen Sedimenten und beinhaltet hauptsächlich Ton mit variablen Mengen an Diatomeen und Nannofossilien. Einheit I wird darüber hinaus gemäß variabel auftretender Anteile biogener Komponenten in drei Untereinheiten (IA, IB und IC) eingeteilt. Einheit II ist durch höhere Mengen an Nannofossilien bei gleichzeitig geringeren Anteilen von Diatomeen gekennzeichnet. Da in dieser Arbeit nur die obersten 30 m untersucht worden sind, soll im folgenden nur die Untereinheit IA näher beschrieben werden. Die Untereinheit IA ist

durch olivgraue bis olive, diatomeenhaltige Tone und grauolive bis leicht grauolive Tone mit graduellen Siltlagen charakterisiert. Die Gehalte an siliziklastischen Mikrofossilien (meistens Diatomeen) variieren von 0 bis 30%, wobei der Anteil an kalkigen Mikrofossilien (Nannofossilien und Foraminiferen) von 0 bis 15% variiert. Den siliziklastischen Tonlagen sind dünne, feinkörnige Feldspat-Sandlagen zwischengelagert, die vermutlich turbiditischen Ursprungs sind (Lyle et al., 1997).

#### *Biostratigraphie*

Die Bohrung 1018A enthält eine einigermaßen gut erhaltene und annähernd lückenlose Sequenz planktonischer und benthischer Foraminiferen vom späten Pliozän bis ins Holozän. Die planktonischen Foraminiferen werden aufgrund der kühleren, nördlicheren Position der Bohrlokation 1018 von Arten dominiert, die kühlere Wassertemperaturen bevorzugen. Subtropische Warmwasserformen werden auch in Interglazialzeiten so gut wie nicht beobachtet. Die Artenvielfalt ist generell niedrig. Die planktonischen und benthischen Foraminiferen spiegeln deutlich Glazial-Interglazial-Schwankungen (*Neoglobobulimina* *pachyderma* sinistral und dextral) innerhalb ihrer Artenzusammensetzung wider. Das Vorkommen und die Erhaltung von kalkhaltigen Nannofossilien während des Quartärs variiert stark und ist z.B. durch die Anwesenheit von *Emiliania huxleyi* gekennzeichnet. Diatomeen sind in Regel von subarktischen Formen aus dem Nordpazifischen Ozean dominiert, obwohl auch einige Warmwasserarten zu finden sind. Radiolarien sind im allgemeinen reichlich und gut erhalten. Auch sie bestehen hauptsächlich aus subarktischen Arten (Lyle et al., 1997).

### **2.5.3 Die Bohrung 1019C**

#### *Bohrlokation*

Die Bohrung 1019C (41°40.972'N, 124°55.975'W) liegt etwa 60 km westlich von Crescent City im Eel River-Becken in einer Tiefe von 977 m. Das Eel River-Becken ist teilweise tektonisch angehoben und reicht bis zum Festland südlich von Eureka (Lyle et al., 1997). Die Lokation liegt im Einflußbereich des Eel Rivers, der in das Becken mündet und in Zeiten erhöhter Niederschläge eine große Sedimentfracht herantragen kann (Wheatcroft et al., 1997). Die Sedimente des Beckens sind außerdem bekannt für das Vorkommen von Gashydraten (Hinrichs et al., 1999).

#### *Lithostratigraphie*

Der 247,8 m lange Sedimentkern umfaßt eine quartäre Sequenz von etwa 1-0 Mio Jahren. Die Sedimente sind durch siliziklastische Komponenten, hauptsächlich Ton, Quarz und Feldspat geprägt. Biogene Komponenten, vornehmlich Diatomeen und Nannofossilien, treten in der oberen Sedimentfrequenz verstärkt auf, wobei die Anteile der Nannofossilien in der unteren Kernsequenz abnimmt. Aufgrund der sich ändernden Anteile biogener Komponenten wird der

Sedimentkern in zwei Untereinheiten eingeteilt (Untereinheit IA und IB). Da für diese Arbeit nur die obersten 41 m bearbeitet wurden, soll im folgenden lediglich auf die lithologische Beschreibung des oberen Teils eingegangen werden. Untereinheit IA besteht aus grauolivem Ton mit Silt- und Foraminiferenanteilen sowie aus dunkelgrauem Mischsediment mit tonigen, siltigen, diatomeen- und nannofossilhaltigen Anteilen und aus diatomeenhaltigen Tonen mit Nannofossil- und Foraminiferenbeimengungen. Diatomeengehalte variieren zwischen 0 und 40% und Nannofossilgehalte zwischen 0 und 15%. In den oberen 12 m lassen sich wenige dünne, laminierte Intervalle innerhalb der ansonsten homogenen Sedimentsequenz finden. Darüber hinaus weist die Untereinheit IA noch einige dünne Sandlagen auf. Der Übergang zur Untereinheit IB ist graduell und wird durch die langsame Abnahme der Nannofossilien gekennzeichnet. Die Sedimente der Untereinheit IB sind im allgemeinen für den betrachteten Bereich bis zu 41 m homogen. Sandlagen und dünne Laminierungen treten erst wieder in tieferen Kernabschnitten auf (Lyle et al., 1997).

### *Biostratigraphie*

Planktonische und benthische Foraminiferen sind im allgemeinen innerhalb der gesamten Kernsequenz gut erhalten. Planktonische Foraminiferenvergesellschaftungen spiegeln Variationen zwischen glazialen und interglazialen Phasen wider. Die Artenvielfalt der glazialen Vergesellschaftung ist gering und in der betrachteten Kernsequenz (41 m) durchgehend von *Globigerina bulloides* und *Neogloboquadrina pachyderma* (sinistral) geprägt. Die interglaziale Artenvielfalt ist größer und beinhaltet unter anderem *Neogloboquadrina pachyderma* (dextral), die allerdings in den Interglazialzeiten die linksdrehende Form nicht verdrängen kann, wie es an den südlicheren Lokationen beobachtet wird. Die benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang mit Glazial-Interglazial-Schwankungen. Benthische Foraminiferen sind während der gesamten Kernsequenz von Formen geprägt, die größtenteils in Gegenden mit niedrigen Gehalten an Sauerstoff vorkommen und damit niedrige Sauerstoffgehalte im Bodenwasser während der Ablagerung, insbesondere in den oberen 30 m der Kernsequenz, anzeigen. Nannofossilien treten verstärkt in den oberen 30-40 m auf und sind dabei von Formen wie *Emiliana huxleyi* und einigen Formen von *Gephyrocapsa spp.* geprägt. Radiolarien werden vollständig von subarktischen Formen dominiert, während Diatomeen von Formen aus dem kühleren Nordpazifik und einigen wenigen subtropischen Formen geprägt sind. Radiolarien- und Diatomeenarten, die für Auftriebsgeschehen charakteristisch sind, sind nur in geringen Mengen vertreten, und die Diatomeenvergesellschaftung beinhaltet nur einige küstennahe planktonische Formen.

### **2.5.4 Die Vergleichsbohrung 893A (Santa Barbara-Becken)**

Der Sedimentkern 893A wurde bereits während einer vorangegangenen Forschungsfahrt (ODP-Fahrtabschnitt 146; 20.09.-22.10.1992) erbohrt. Die Bohrung 893A (34°17.25'N, 120°02.2'W) liegt 20 km südlich von Santa Barbara im Zentrum des Santa Barbara-Beckens in einer Tiefe von 576,5 m. Das Santa Barbara-Becken liegt zwischen der kalifornischen Küste im Norden und einer Inselkette im Süden. Das Becken ist nach Osten durch eine 230 m tiefe Schwelle zur Südlichen Kalifornischen Bucht und nach Westen durch eine 450 m tiefe Schwelle zum offenen Ozean halb geschlossen (Kennett et al., 1995).

#### *Lithostratigraphie*

Der 196,5 m lange Sedimentkern umfaßt die spätquartären Sedimente mit einem maximalen Alter von 160 ka. Die Sedimente sind einheitlich durch olivgrauen, terrigenen Ton und Silt mit häufig auftretenden Einschlüssen von fossilen Diatomeen, kalkhaltigen Nannofossilien und Foraminiferen geprägt. Gelegentlich auftretende Sandlagen zeugen von turbiditischen Umlagerungen am Hang. Lithologisch bemerkenswert sind ausgedehnte laminierte Sedimentpakete während der MIS 1, 3 und 5, deren Auftreten der Kern seine Einteilung in verschiedene Untereinheiten verdankt (Kennett et al., 1995; Hinrichs, 1997).

## **2.6 Chronostratigraphie**

Die Erstellung einer Altersstratigraphie gehört zu einer der wichtigsten und gleichsam schwierigsten Aufgabe innerhalb erdgeschichtlicher Untersuchungen. Ein gutes Altersmodell ist absolut notwendig, um z.B. Signale klimatischer Veränderungen in den Sedimenten auch bestimmten Zeitabschnitten zuordnen zu können und vor allem um verlässliche Vergleiche zwischen unterschiedlichen Bohrlokationen durchführen zu können. Zur Anfertigung von Altersmodellen können mehrere Methoden dienen.

### **2.6.1 Methoden zur Erstellung einer Chronostratigraphie**

#### *Biostratigraphie*

Die Biostratigraphie ist meist eine der ersten Methoden zur Abschätzung von Altersgrenzen. Sie beruht auf dem ersten oder letzten Auftreten von bestimmten Mikrofossilien (z.B. Foraminiferen, Diatomeen, Nannofossilien, Radiolarien usw.; für den kalifornischen Küstenraum siehe Lyle et al., 1997). Da die sogenannten Leitfossilien lediglich Grenzen angeben und nur wenig Information über das Sedimentationsverhalten innerhalb der Sequenz ihres Auftretens geben, ist diese Methode eher als erste Annäherung zu betrachten und dient der Erstellung von ersten einfachen, linearen Sedimentationsmodellen.

### *Vergleich von $\delta^{18}\text{O}$ -Daten mit einer als Standard definierten $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve*

Die Gehalte des stabilen  $^{18}\text{O}$ -Isotops in den Karbonatschalen von kalkhaltigen Mikrofossilien (z.B. Foraminiferen, kalkhaltige Nannofossilien) spiegeln neben dem Aufbau der glazialen Eiskappen („Eisvolumen-Effekt“), den Salinitätsänderungen in den umgebenden Wassermassen und dem generellen Gehalt des  $^{18}\text{O}$ -Isotops im Meerwasser Temperaturschwankungen des umgebenden Wassers wider. Ein Anstieg der Salinität um 1‰ entspricht in etwa einem Anstieg des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Verhältnisses ( $\delta^{18}\text{O}$ ) um 0,5‰ (Broecker, 1989). Der „Eisvolumen-Effekt“ macht ungefähr 1,2-1,3‰ (Broecker, 1989; Ortiz et al., 1997) der Glazial-Interglazial-Schwankung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses aus. Dieser Effekt resultiert aus der Tatsache, daß Wasser mit dem schweren  $^{18}\text{O}$ -Isotop aufgrund der höheren Masse langsamer verdunstet und schneller wieder abregnet als das leichtere Wasser mit dem  $^{16}\text{O}$ -Isotop. Durch diesen Effekt wird schließlich das in den Eiskappen fixierte Wasser immer leichter und das Meerwasser immer schwerer. Temperaturänderungen der umgebenden Wassermassen haben ebenfalls einen direkten Einfluß auf das  $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis. Eine Änderung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses um 1‰ entspricht dabei ungefähr einer Änderung der Umgebungswassertemperatur um 4,5°C (Epstein et al., 1953). Das  $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis variiert somit im Verlauf von Glazial-Interglazial-Schwankungen. Ein Vergleich der Variationen des  $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses innerhalb eines Sedimentkerns mit einer als Standard definierten Sauerstoffisotopenkurve (z.B. SPECMAP-Kurve (Abb. 2.4.2; Martinson et al., 1987)) ermöglicht damit die Erstellung einer Altersstratigraphie für den betreffenden Kern.

### *Radiokarbonmethode*

Die Radiokarbonmethode zur Datierung von kohlenstoffhaltigen Materialien aus ehemals lebenden Organismen, für die Willard Libby im Jahre 1960 den Nobelpreis für Chemie bekam, basiert auf dem zeitabhängigen  $\beta^-$ -Zerfall des  $^{14}\text{C}$ -Isotops. Hierbei wird vorausgesetzt, daß sich unter Einwirkung der kosmischen Strahlung, die Stickstoff in Kohlenstoff umzuwandeln vermag (Gl. 2.6.1), in der Atmosphäre im Laufe von Jahrmillionen eine Gleichgewichtskonzentration von  $^{14}\text{CO}_2$  zu  $^{12}\text{CO}_2$  eingestellt hat.



Pflanzen und Tiere nehmen das  $^{14}\text{C}$ -Isotop über die Photosynthese beziehungsweise die Nahrung auf und halten die Konzentration gemäß der atmosphärischen Gleichgewichtskonzentration während des Lebenszyklus infolge des ständigen Ausgleichs mit der Umgebung konstant. Stirbt der Organismus, so kann er keinen neuen radioaktiven Kohlenstoff mehr inkorporieren. Von da an sinkt der Gehalt des  $^{14}\text{C}$ -Isotops in den Überresten ehemaligen Lebens nach Gleichung 2.6.2 mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 5730$  Jahren ab. Wird

nun die noch vorhandene Menge des  $^{14}\text{C}$ -Isotops ( $N_t$ ) in einer Probe gemessen, so kann unter Kenntnis der aufgenommenen Gleichgewichtsmenge des  $^{14}\text{C}$ -Isotops ( $N_0$ ) (frische Vergleichsprobe) nach Gleichung 2.6.3 das Alter der Probe berechnet werden.

$$(Gl. 2.6.3) \quad N_t = N_0 * e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} * t} \Leftrightarrow t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} * \ln \frac{N_t}{N_0} \quad (\text{radioaktives Zerfallsgesetz})$$

Dies gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die Gleichgewichtskonzentration in der Atmosphäre in der Vergangenheit wirklich konstant war, da das bei der Zerfallsreaktion entstehende  $^{14}\text{N}$  nicht von normalem Luftstickstoff unterschieden werden kann und somit die Ausgangskonzentration des instabilen Isotops im Gegensatz zu anderen radiochronologischen Methoden nicht aus den Tochterisotopen errechnet werden kann. Es zeigte sich allerdings in einer Reihe von Studien, daß das  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in der Vergangenheit nicht als konstant angesehen werden kann (Bard, 1998). Ein Vergleich mit anderen Datierungsmethoden (Dendrochronologie (Baumrindenchronologie),  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ -Datierung, Auszählen von laminierten Sedimenten) ergaben Abweichungen der  $^{14}\text{C}$ -Alter (meistens jüngere Alter, insbesondere vor 9 ka (Bard et al., 1990b)). Die Variationen der  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen in der Atmosphäre werden hauptsächlich auf langsame Änderungen der globalen geomagnetischen Dipole oder auf Veränderungen der Sonnenaktivität zurückgeführt, die die  $^{14}\text{C}$ -Produktion durch kosmische Strahlung beeinflussen (Bard et al., 1990b; Bard, 1998). Außerdem erfährt die moderne  $^{14}\text{C}$ -Konzentration der Atmosphäre zusätzlich noch eine Veränderung durch anthropogene Einflüsse wie z.B. die Verbrennung von fossilen Brennstoffen oder oberirdische Atombombenversuche in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts. Um genauere  $^{14}\text{C}$ -Altersdatierungen zu erhalten, war es daher notwendig, die  $^{14}\text{C}$ -Messungen gegenüber unabhängigen Datierungsmethoden zu kalibrieren (z.B. Dendrochronologie (etwa bis zu 9 ka) oder  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ -Datierung (Bard et al., 1990a; Bard et al., 1993; Bard et al., 1998)).

Um marine  $^{14}\text{C}$ -Alter z.B. in planktonischen Foraminiferen zu bestimmen, muß außerdem noch berücksichtigt werden, daß eine signifikante  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Differenz zwischen dem atmosphärischen und dem im Meerwasser gelösten  $\text{CO}_2$  besteht. Das Oberflächenwasser steht nicht im isotopischen Gleichgewicht mit der Atmosphäre. Statt dessen besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Eintrag des  $^{14}\text{C}$ -Isotops aus der Atmosphäre und dem Entzug durch Advektion der Wassermassen und durch radioaktiven Zerfall. Die Altersdifferenz zwischen der Atmosphäre und dem Oberflächenwasser wird als "Reservoiralter des Oberflächenwassers" bezeichnet. Sie nimmt von niedrigen zu hohen Breiten zu und beträgt z.B. in niedrigeren Breiten ca. 400 Jahre (Bard, 1988). Um nun trotz der erwähnten Probleme zu möglichst genauen  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellen zu kommen, wurden unter Berücksichtigung der genannten Einflußfaktoren Korrekturen bzw. Korrekturgleichungen eingeführt (z.B. Bard et al., 1992; Stuiver und Braziunas, 1993). Die so korrigierten Altersdaten werden als korrigierte („calendar-corrected“)  $^{14}\text{C}$ -Alter bezeichnet.

Die Menge des  $^{14}\text{C}$ -Isotops in einer Probe wird mittels der Beschleuniger-Massenspektrometer-Technik (AMS; „Accelerator Mass Spectrometry“) bestimmt. Die AMS-Technik ist in der Lage, die  $^{14}\text{C}$ - und  $^{12}\text{C}$ -Isotope getrennt voneinander zu detektieren. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß weniger Probenmaterial verwendet werden muß, als bei der herkömmlichen Messung der radioaktiven  $\beta$ -Zerfallaktivität. Die Radiokarbonmethode findet ihre Anwendung über ein Zeitintervall von etwa 0-45 ka (Bard, 1998).

Als weitere Methoden zur Bestimmung von absoluten Sedimentaltern können neben den Zerfällen anderer instabiler Isotope (z.B.  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ -Datierung) beispielsweise noch lithologisch auffällige Schichten (Aschelagen,  $\text{C}_{\text{org}}$ - und karbonatreiche Lagen usw.) sowie Laminierungen im Jahresrhythmus, paläomagnetische Untersuchungen oder die bereits erwähnte dendrochronologische Methode herangezogen werden.

### 2.6.2 Altersmodell der Bohrung 1017B

An den Sedimenten der Bohrung 1017B wurde keine direkte Altersdatierung vorgenommen. Allerdings liegt ein Altersmodell über die letzten 130 ka für den parallel zur Bohrung 1017B erbohrten Sedimentkern 1017E vor (Kennett et al., 2000). Der obere Teil dieses Altersmodells (<7,445 m; 31 ka) wurde unter Verwendung von acht  $^{14}\text{C}$ -Altersdaten erstellt. Die Radiokarbonalter wurden mittels der AMS-Technik an handverlesenden planktonischen Foraminiferenproben bestimmt, die von *Globigerina bulloides* und *Neogloboquadrina pachyderma* dominiert wurden. Altersdaten jünger als 11 ka wurden anhand der Reservoirkorrektur nach Stuiver und Braziunas (1993) und Ingram und Southon (1996) korrigiert („calendar ages“). Radiokarbonalter älter als 11 ka wurden mit Hilfe der folgenden Korrekturgleichung 2.6.4 von Bard et al. (1992) in korrigierte  $^{14}\text{C}$ -Alter umgewandelt:

$$\text{(Gl. 2.6.4)} \quad \text{korr. Alter [ka]} = -5,85 * 10^{-6} (A^2) + (1,39A) - 1807,$$

wobei A das reservoirkorrigierte  $^{14}\text{C}$ -Alter (in diesem Fall  $^{14}\text{C}$ -Alter - 633 Jahre) darstellt. Sedimentalter zwischen den korrigierten  $^{14}\text{C}$ -Altersmarken werden durch lineare Interpolation bestimmt. Die Altersdatierung bis zu 130 ka wurde durch einen Vergleich der Sauerstoffisotopenkurve von benthischen Foraminiferen mit einer bereits datierten Sauerstoffisotopenkurve aus der Tiefsee (Martinson et al., 1987) erstellt.

Damit das Altersmodell der Bohrung 1017E allerdings auf die Sedimente der Bohrung 1017B übertragen werden konnte, war es zunächst notwendig, die Teufenskalen beider Kerne zu korrelieren. Ein Bohrkern setzt sich aus einer Reihe hintereinander erbohrter Teilkerne von etwa 9,5 m Länge zusammen. Während einer Teilkernbohrung kann Sediment verloren gehen oder, wenn es teilweise zu einem Wandeinbruch des Bohrlochs gekommen ist, zusätzliches Sediment erbohrt werden. Diese Sedimentlücken oder Überlappungen werden zunächst bei der

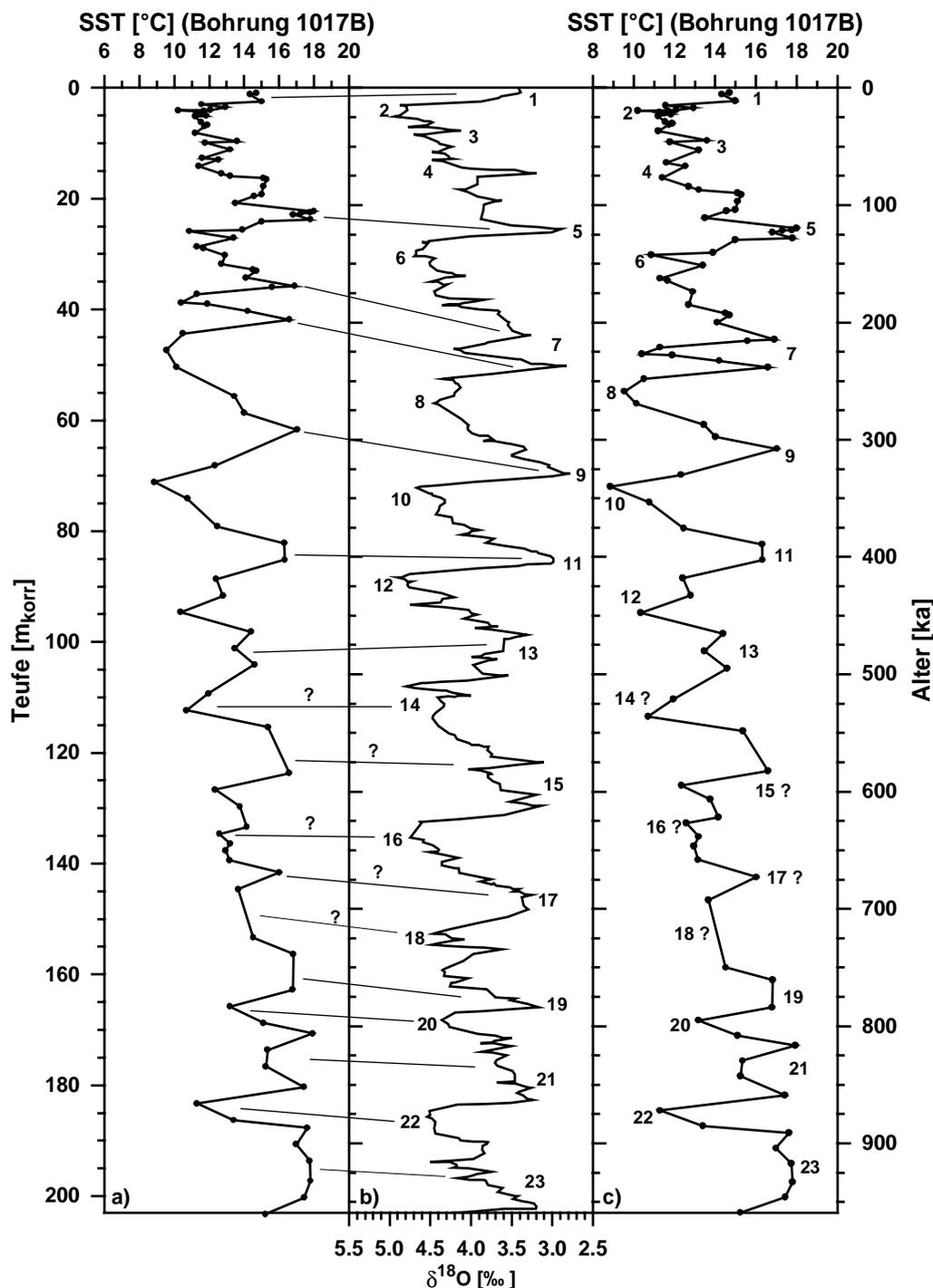
Angabe der Kernlänge nicht berücksichtigt („mbsf = meters below seafloor“), spielen aber eine wichtige Rolle, wenn parallele Bohrkerne korreliert werden sollen. Zum Abgleich der Teufenskalen dienen Variationen physikalischer Sedimentparameter wie die magnetische Suszeptibilität, Farbreflexionen und Dichtunterschiede (Lyle et al., 1997). Sedimentlücken oder Überlappungen werden dadurch sichtbar, weil die Bohrtiefen paralleler Bohrungen in der Regel so gewählt werden, daß Bohrunterbrechungen in einem Bohrkern durch eine durchgehende Bohrsequenz im parallelen Bohrkern überbrückt werden. Die hieraus resultierenden einheitlichen Teufen werden als korrigierte Teufen („corrected depth oder auch mcd = meters composite depth“) bezeichnet (Tab. 2.6.1).

korrigierte Teufe (cm)	Alter (ka)	Sedimentationsrate <sup>+</sup> (cm/ka)	Gleichungen zur Berechnung der Sedimentalter (ka)	Methode
1,5	0	-	-	-
205,5	9,412	21,67	$A = (\text{Teufe})/21,67$	<sup>14</sup> C AMS
274,5	12,194	24,80	$A = 9,412 + (\text{Teufe}-205,5)/24,80$	<sup>14</sup> C AMS
288,5	14,364	6,45	$A = 12,194 + (\text{Teufe}-274,5)/6,45$	<sup>14</sup> C AMS
337,5	16,870	19,55	$A = 14,364 + (\text{Teufe}-288,5)/19,55$	<sup>14</sup> C AMS
395,5	18,968	27,64	$A = 16,870 + (\text{Teufe}-337,5)/27,64$	<sup>14</sup> C AMS
469,5	21,432	30,03	$A = 18,968 + (\text{Teufe}-395,5)/30,03$	<sup>14</sup> C AMS
607,5	28,545	19,40	$A = 21,432 + (\text{Teufe}-469,5)/19,40$	<sup>14</sup> C AMS
744,5	32,958	31,04	$A = 28,545 + (\text{Teufe}-607,5)/31,04$	<sup>14</sup> C AMS
1224,5	58,960	18,46	$A = 32,958 + (\text{Teufe}-744,5)/18,46$	vgl. $\delta^{18}\text{O}$
1354,9	73,910	8,72	$A = 58,960 + (\text{Teufe}-1224,5)/8,72$	vgl. $\delta^{18}\text{O}$
1476,5	79,250	22,77	$A = 73,910 + (\text{Teufe}-1354,9)/22,77$	vgl. $\delta^{18}\text{O}$
1649,5	90,950	14,78	$A = 79,250 + (\text{Teufe}-1476,5)/14,78$	vgl. $\delta^{18}\text{O}$
2077,5	110,790	21,57	$A = 90,950 + (\text{Teufe}-1649,5)/21,57$	vgl. $\delta^{18}\text{O}$
2294,5	123,820	16,65	$A = 110,790 + (\text{Teufe}-2077,5)/16,65$	vgl. $\delta^{18}\text{O}$
2411,5	129,84	19,43	$A = 123,82 + (\text{Teufe}-2294,5)/19,43$	vgl. $\delta^{18}\text{O}$

**Tab. 2.6.1:** Altersmodell für die Bohrlokation 1017 anhand der Sedimente aus der Bohrung 1017E (Kennett et al., 2000). Die korrigierten Teufen der Sedimente aus der Bohrung 1017B (Tab. 7.1.1, Anhang 7.1) können mittels der angegebenen Gleichungen in Sedimentalter umgerechnet werden. <sup>+</sup> = durchschnittliche Sedimentationsrate (Teufenintervall (cm)/Altersintervall (ka)); A = Alter (ka); Teufe = korrigierte Teufe.

Weiterhin besteht nun die Möglichkeit, Sedimentlücken durch Sedimentproben aus den Parallelbohrungen zu schließen. Eine vorläufige Skala korrigierter Teufen wird bereits auf dem Bohrschiff erstellt (Lyle et al., 1997). Die Überarbeitung dieser Teufenskala für die Bohrung 1017B erforderte eine Korrektur der Sedimentlücke zwischen den Teilkernen 2H und 3H sowie 3H und 4H. Mittels der korrigierten Teufen konnte dann das Altersmodell für die

Bohrung 1017E (Tab. 2.6.1) auf die Sedimentproben aus der Bohrung 1017B (Tab. 7.1.1, Anhang 7.1) übertragen werden. Die Alter von Sedimentproben innerhalb eines Teufen-Altersintervalls werden nach den in Tabelle 2.6.1 angegebenen Gleichungen berechnet.



**Abb. 2.6.1:** a) Paläooberflächenwassertemperaturen des Sedimentkerns 1017B als Funktion der korrigierten Sedimentkernteufe. b) Sauerstoffisotopenkurve (Tiefseekern; zentraler, äquatorialer Atlantik (Raymo et al., 1997)) als Vergleichsreferenz für glaziale und interglaziale Klimaschwankungen. c) Paläooberflächenwassertemperaturen des Sedimentkerns 1017B aufgetragen gegen die aus dem Altersmodell berechneten Sedimentalter.

Glazial-interglaziale Klimaschwankungen lassen sich bis zum Beginn des Zeitalters der ausgeprägten Nordhemisphärenvereisungen vor etwa 2,8 Mio Jahren zurückverfolgen (Raymo, 1998), wobei etwa die letzten 800 ka durch eine Periodizität von ungefähr 100 ka („100.000 Jahre-Welt“) geprägt sind (Paillard, 1998; Raymo, 1998). Davor weisen die Glazial-Interglazial-Schwankungen vornehmlich eine Zyklizität von 41 ka auf. Der Übergang zwischen beiden Perioden wird als „Mid-Pleistocene Climate Transition“ (MPT) oder „Mid-Pleistocene Revolution“ (MPR) bezeichnet (Raymo et al., 1997).<sup>1</sup>

Um eine Altersstratigraphie für den älteren Kernabschnitt der Bohrung 1017B zu erstellen, wurden die in einer  $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve (Tiefseekern (Raymo et al., 1997)) dokumentierten Glazial-Interglazial-Schwankungen der letzten 1 Mio Jahre mit den Paläooberflächenwassertemperaturen der älteren Sedimentabschnitte des Kerns 1017B unter Zuhilfenahme durchschnittlicher Sedimentationsraten und Biostratigraphiedaten verglichen (Abb. 2.6.1). Die Paläooberflächenwassertemperaturen wurden auf der Basis molekularer organisch-geochemischer Parameter berechnet (siehe Abschnitt 3.3).

Die Glazial-Interglazial-Schwankungen lassen sich bis zum MIS 14 recht gut zurückverfolgen. Im Kernabschnitt von 115-160 m (MIS 14-MIS 18) ist eine Zuordnung allerdings aufgrund der geringen Variabilität der Paläooberflächenwassertemperaturen, die vornehmlich auf die geringe Auflösung in diesem Kernabschnitt zurückzuführen ist, äußerst erschwert. Demgegenüber lassen sich die Isotopenstadien 20 bis 23 wiederum recht gut zuordnen. Insgesamt sollte die Chronostratigraphie für den älteren Kernabschnitt (Tab. 2.6.2) ab dem MIS 14 aufgrund der relativ geringen Auflösung als Näherung betrachtet werden. Die Berechnung von Akkumulationsraten für diesen Kernabschnitt soll deshalb im folgenden als grobe Annäherung verstanden werden. Wenn auch die genauen Grenzen der einzelnen Isotopenstadien nur näherungsweise bestimmt werden können, so läßt jedoch die Variabilität der Paläooberflächenwassertemperaturen in den meisten Kernabschnitten eine grobe Einteilung in glaziale und interglaziale Perioden zu.

---

<sup>1</sup> Der Übergang von der 41.000 Jahre- zur 100.000 Jahre-Zyklizität ist nicht genau datiert. Er wird oft beim Übergang vom MIS 23 zum MIS 22 (etwa 950 ka) angesetzt. Die klassische Sägezahnstruktur zeigt sich allerdings erst ab dem MIS 17 (etwa 720 ka).

korrigierte Teufe (cm)	Alter (ka)	Sedimentationsrate <sup>+</sup> (cm/ka)	Gleichungen zur Berechnung der Sedimentalter (ka)	Methode
3178	184,9	13,91	$A = 129,84 + (\text{Teufe}-2411,5)/13,91$	vgl. SST
3306	193,8	14,38	$A = 184,9 + (\text{Teufe}-3178,0)/14,38$	vgl. SST
3425	200,0	19,19	$A = 193,8 + (\text{Teufe}-3306,0)/19,19$	vgl. SST
3575	214,7	10,20	$A = 200,0 + (\text{Teufe}-3425)/10,20$	vgl. SST
3800	224,4	23,20	$A = 214,7 + (\text{Teufe}-3575)/23,20$	vgl. SST
4182	238,2	27,64	$A = 224,4 + (\text{Teufe}-3800)/27,64$	vgl. SST
4476	250,0	25,0	$A = 238,2 + (\text{Teufe}-4182)/25,0$	vgl. SST
7115	340	29,31	$A = 250 + (\text{Teufe}-4476)/29,31$	vgl. SST
8867	418	22,46	$A = 340 + (\text{Teufe}-7115)/22,46$	vgl. SST
11233	536	20,05	$A = 418 + (\text{Teufe}-8867)/20,05$	vgl. SST
13464	627	24,52	$A = 536 + (\text{Teufe}-11233)/24,52$	vgl. SST
15337	750	15,23	$A = 627 + (\text{Teufe}-13464)/15,23$	vgl. SST
16579	795	27,6	$A = 750 + (\text{Teufe}-15337)/27,6$	vgl. SST
18332	872	22,77	$A = 795 + (\text{Teufe}-16579)/22,77$	vgl. SST
20329	959	22,95	$A = 872 + (\text{Teufe}-18332)/22,95$	vgl. SST

**Tab. 2.6.2:** Altersmodell für Sedimente älter als 130 ka an der Bohrlokation 1017. Die korrigierten Teufen der Sedimente aus der Bohrung 1017B (Tab. 7.1.2, Anhang 7.1) können mittels der angegebenen Gleichungen in Sedimentalter umgerechnet werden. <sup>+</sup> = durchschnittliche Sedimentationsrate (Teufenintervall (cm)/Altersintervall (ka)); A = Alter (ka); Teufe = korrigierte Teufe.

### 2.6.3 Altersmodell der Bohrung 1018A

Die Altersstratigraphie an der Lokation 1018 basiert zum einen auf dem Vergleich der Sauerstoffisotopendaten benthischer Foraminiferen mit einer als Standard definierten Sauerstoffisotopenkurve (SPECMAP-Kurve (Martinson et al., 1987; Andreasen et al., 2000)) und zum anderen auf einer Korrelation von datierten C<sub>org</sub>- und karbonatreichen Lagen, die in einer Reihe von Bohrkernen dieser und anderer Forschungsfahrten entlang der kalifornischen Küste beobachtet wurden (Lyle et al., 2000). Das Altersmodell ergab, daß an der Lokation 1018 die spätholozänen Sedimente (etwa die obersten 8 ka) wahrscheinlich während des Bohrvorgangs verloren gegangen waren (Lyle et al., 2000). Die erste datierte Teufe liegt damit erst bei 1,61 m (korrigierte Teufe; 13,59 ka). Die Alterszuordnungen der frühholozänen Sedimente von 0 bis 1,61 m werden deshalb unter der Annahme, daß das jüngste noch vorhandene holozäne Sediment etwa 8 ka alt ist, extrapoliert. Mit Hilfe der in Tabelle 2.6.3 angegebenen Gleichungen zur Berechnung der Sedimentalter werden die Sedimente der Bohrung 1018A (Tab. 7.1.3, Anhang 7.1) datiert.

korrigierte Teufe (cm)	Alter (ka)	Sedimentationsrate <sup>+</sup> (cm/ka)	Gleichungen zur Berechnung der Sedimentalter (ka)
0	ca. 8*	-	-
161	13,59	28,80**	$A = 8,000 + (\text{Teufe})/28,80$
424	20,16	40,03	$A = 13,59 + (\text{Teufe}-161)/40,03$
609	25,53	34,45	$A = 20,16 + (\text{Teufe}-424)/34,45$
844	32,92	31,8	$A = 25,53 + (\text{Teufe}-609)/31,8$
944	36,57	27,39	$A = 32,92 + (\text{Teufe}-844)/27,39$
1004	39,15	23,26	$A = 36,57 + (\text{Teufe}-944)/23,26$
1133	44,21	25,49	$A = 39,15 + (\text{Teufe}-1004)/25,49$
1173	45,91	23,53	$A = 44,21 + (\text{Teufe}-1133)/23,53$
1313	52,97	19,83	$A = 45,91 + (\text{Teufe}-1173)/19,83$
1657	67,22	24,14	$A = 52,97 + (\text{Teufe}-1313)/24,14$
1900	75,36	29,85	$A = 67,22 + (\text{Teufe}-1657)/29,85$
2000	79,53	23,98	$A = 75,36 + (\text{Teufe}-1900)/23,98$
2029	81,18	17,58	$A = 79,53 + (\text{Teufe}-2000)/17,58$
2089	85,94	12,61	$A = 81,18 + (\text{Teufe}-2029)/12,61$
2189	94,72	11,39	$A = 85,94 + (\text{Teufe}-2089)/11,39$
2229	97,80	12,99	$A = 94,72 + (\text{Teufe}-2189)/12,99$
2289	101,77	15,11	$A = 97,80 + (\text{Teufe}-2229)/40,03$
2409	108,65	17,44	$A = 101,77 + (\text{Teufe}-2289)/17,55$
2449	111,18	15,81	$A = 108,65 + (\text{Teufe}-2409)/15,81$
2589	121,74	13,26	$A = 111,18 + (\text{Teufe}-2449)/13,26$
2818	136,97	15,04	$A = 121,74 + (\text{Teufe}-2589)/15,04$
2878	140,36	17,70	$A = 136,97 + (\text{Teufe}-2818)/17,70$
2941	143,45	20,39	$A = 140,36 + (\text{Teufe}-2878)/20,39$
3061	148,48	23,86	$A = 143,45 + (\text{Teufe}-2941)/23,86$
3177	152,39	29,67	$A = 148,48 + (\text{Teufe}-3061)/29,67$
3437	160,18	33,38	$A = 152,39 + (\text{Teufe}-3177)/33,38$

**Tab. 2.6.3:** Altersmodell für die Bohrlokation 1018 anhand der Sedimente aus der Bohrung 1018C/D (Lyle et al., 2000). Die korrigierten Teufen der Sedimente aus der Bohrung 1018A (Tab. 7.1.3, Anhang 7.1) können mittels der angegebenen Gleichungen in Sedimentalter umgerechnet werden. <sup>+</sup> = durchschnittliche Sedimentationsrate (Teufenintervall (cm)/Altersintervall (ka)); \* = angenommenes Alter; \*\* = Sedimentationsrate unter der Annahme, daß 0 m in etwa 8 ka entsprechen; A = Alter (ka); Teufe = korrigierte Teufe.

### 2.6.4 Altersmodell der Bohrung 1019C

Die Altersstratigraphie für die Bohrlokation 1019 beruht auf der Sauerstoffisotopenkurve benthischer Foraminiferen und für das Zeitintervall von 4 bis 24 ka zusätzlich noch auf  $^{14}\text{C}$  AMS-Messungen (Mix et al., 2000). Davon wurden 10 Messungen an Mischproben planktonischer Foraminiferen und 10 Messungen an Mischproben benthischer Foraminiferen durchgeführt. Die Alter der Sedimente aus der Bohrung 1019C (Tab. 7.1.4, Anhang 7.1) werden mit Hilfe der korrigierten Teufen aus der Tabelle 7.1.4 (Anhang 7.1) und der Gleichungen in Tabelle 2.6.4 berechnet.

korrigierte Teufe (cm)	Alter (ka)	Sedimentationsrate <sup>+</sup> (cm/ka)	Gleichungen zur Berechnung der Sedimentalter (ka)
0	0	-	
418	9,80	42,65	$A = (\text{Teufe})/42,65$
718	14,70	61,24	$A = 9,80 + (\text{Teufe}-418)/61,24$
821	17,00	44,78	$A = 14,70 + (\text{Teufe}-718)/44,78$
1171	22,67	61,67	$A = 17,00 + (\text{Teufe}-821)/61,67$
1461	30,02	39,48	$A = 22,67 + (\text{Teufe}-1171)/39,48$
1581	34,56	26,43	$A = 30,02 + (\text{Teufe}-1461)/26,43$
1800	47,79	16,55	$A = 34,56 + (\text{Teufe}-1581)/16,55$
1895	55,53	12,27	$A = 47,79 + (\text{Teufe}-1800)/12,27$
2027	62,34	19,38	$A = 55,53 + (\text{Teufe}-1895)/19,38$
2181	71,27	17,25	$A = 62,34 + (\text{Teufe}-2027)/17,25$
2361	77,77	27,69	$A = 71,27 + (\text{Teufe}-2181)/27,69$
2462	83,08	19,02	$A = 77,77 + (\text{Teufe}-2361)/19,02$
2789	107,25	13,53	$A = 83,08 + (\text{Teufe}-2462)/13,53$
2840	109,87	19,47	$A = 107,25 + (\text{Teufe}-2789)/19,47$
2914	112,81	25,17	$A = 109,87 + (\text{Teufe}-2840)/25,17$
3140	119,86	32,05	$A = 112,81 + (\text{Teufe}-2914)/32,05$
3966	139,65	41,74	$A = 119,86 + (\text{Teufe}-3140)/41,74$
4031	143,04	19,17	$A = 139,65 + (\text{Teufe}-3966)/19,17$
4556	160,06	30,85	$A = 143,04 + (\text{Teufe}-4031)/30,85$

**Tab. 2.6.4:** Altersmodell für die Bohrlokation 1019 anhand der Sedimente aus der Bohrung 1019C (Mix et al., 2000). Die korrigierten Teufen der Sedimente aus der Bohrung 1019C (Tab. 7.1.4, Anhang 7.1) können mittels der angegebenen Gleichungen in Sedimentalter umgerechnet werden. <sup>+</sup> = durchschnittliche Sedimentationsrate (Teufenintervall (cm)/Altersintervall (ka)); A = Alter (ka); Teufe = korrigierte Teufe.

### 2.6.5 Massenakkumulationsraten

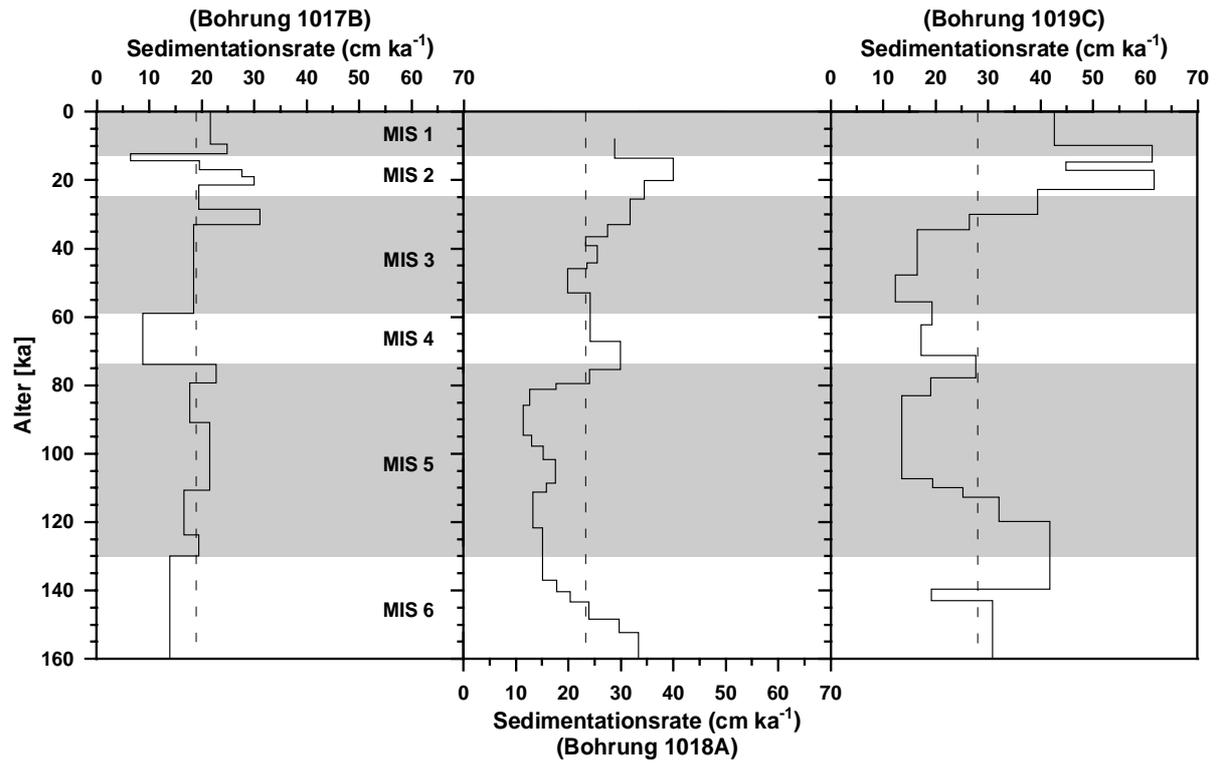
Die Anreicherung von organischem Kohlenstoff in den Sedimenten wird außer durch den Eintrag und die Erhaltung durch die Menge an sedimentierender anorganischer Matrix bestimmt. Der prozentuale Gehalt des organischen Kohlenstoffs am trockenen Sediment ( $C_{\text{org}}$ -Gehalt) wird also durch variable Mengen biogener oder klastischer, mineralischer Matrix in Abhängigkeit von der Sedimentationsrate mehr oder weniger verdünnt. Um diesen Verdünnungseffekt weitgehend zu eliminieren, werden Massenakkumulationsraten des organischen Materials ( $C_{\text{org}}\text{MAR}$ ;  $\text{mg cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$ ) mittels Gleichung 2.6.5 (van Andel et al., 1975; Lyle, 1988) berechnet, die die Schwankungen der Sedimentationsraten berücksichtigen:

$$\text{(Gl. 2.6.5)} \quad C_{\text{org}}\text{MAR} = C_{\text{org}} * \rho * S_d,$$

( $C_{\text{org}}$  = Gehalt an organischem Kohlenstoff ( $\text{mg gSed}^{-1}$ ),  $\rho$  = Trockendichte ( $\text{g cm}^{-3}$ ) des Sediments (Anhang 7.1, Tab. 7.1.1-4; graphisch aus der Trockendichtekurve ermittelt, die auf dem Bohrschiff erstellt wurde (Lyle et al., 1997)) und  $S_d$  = durchschnittliche Sedimentationsrate ( $\text{cm ka}^{-1}$ ) (siehe Tab. 2.6.1 bis 2.6.3))

Aufgrund der chronostratigraphischen Probleme in der holozänen Sequenz der Bohrung 1018A (vgl. Abschnitt 2.6.3), konnte die Sedimentationsrate für die frühholozänen Sedimente nur näherungsweise unter der Annahme berechnet werden, daß das jüngste Sediment der noch vorhandenen holozänen Sedimentsequenz (0 m) etwa 8 ka entspricht.

Ein Vergleich der Sedimentationsraten für die letzten 160 ka (Abb. 2.6.1) zeigt im Mittel die höchsten Raten in der nördlichsten Bohrung 1019C (28,5 cm/ka), etwas niedriger sind sie in der Bohrung 1018A (23,3 cm/ka) und schließlich in der südlichsten Bohrung 1017B am niedrigsten (19,1 cm/ka). Bemerkenswert ist allerdings, daß sich das letzte Glazial (MIS 2) in allen drei Bohrungen durch die höchsten Sedimentationsraten auszeichnet. Ähnlich hohe Sedimentationsraten lassen sich an der Lokation 1018 auch für das MIS 6 beobachten. Die größte Abweichung von der durchschnittlichen Sedimentationsrate weist die Bohrung 1019C auf, während die Sedimentationsraten der Bohrungen 1017B und 1018A enger um die durchschnittliche Sedimentationsrate variieren. Die Sedimentationsratenprofile zeigen damit deutlich, daß sich das Sedimentationsgeschehen nicht nur zeitlich, sondern auch räumlich entlang der kalifornischen Küste drastisch unterscheidet.



**Abb. 2.6.2:** Sedimentationsraten in den untersuchten Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C für die letzten 160 ka. Die gestrichelte Linie zeigt die durchschnittliche Sedimentationsrate an.

### 3 Methoden

#### 3.1 Probennahme und Probenbezeichnung

##### *Probennahme*

Das Probenmaterial wurde aus den drei während des ODP-Fahrtabschnitts 167 erbohrten Sedimentkernen 1017B, 1018A und 1019C mit kleinen Kunststoffzylindern herausgestochen, die einen Durchmesser von 2 cm und eine Länge von 5 cm aufwiesen. Die Sedimentproben wurden zunächst mit den Kunststoffzylindern in Kunststofftüten eingeschweißt und eingefroren. Die Probenmenge betrug ungefähr 5-10 g und umfaßte bei einem Durchmesser von 2 cm und durchschnittlichen Sedimentationsraten von 19,1 bis 28,5 cm/ka (siehe Abschnitt 2.6.5) in etwa einen Zeitraum von 70-100 Jahren. Neben den direkt während der Forschungsfahrt ausgewählten Proben wurden im nachhinein noch zusätzliche Proben aus dem ODP-Kernlager (College Station, Texas, USA)<sup>2</sup> angefordert. Hierbei wurde ein besonderes Augenmerk auf das letzte Glazial (MIS 2) und die Eem-Warmzeit (MIS 5e) gelegt. Die ausgewählten Sedimentproben der Bohrungen 1018A und 1019C umfassen etwa den Zeitraum der letzten 160 ka, da sie zusammen mit den Sedimenten der Bohrung 1017B zu einer Vergleichsstudie mit dem Probenmaterial der Bohrung 893A im Santa Barbara-Becken (ODP-Fahrtabschnitt 146 (Kennett et al., 1995)) herangezogen werden sollten, welches zeitlich ungefähr denselben Zeitraum repräsentiert. Die ausgewählten Sedimente der Bohrung 1017B sollten zusätzlich noch für Untersuchungen über eine längere geologische Zeitspanne (bis etwa 950 ka) im kalifornischen Küstenraum herangezogen werden und umfassen deshalb den gesamten Sedimentkern.

##### *Probenbezeichnung*

Die Proben wurden gemäß der ODP-Nomenklatur bezeichnet (Lyle et al., 1997), die anhand des folgenden Beispiels näher erläutert werden soll:

ODP 167-1017B-1H-2, 90-92 cm.

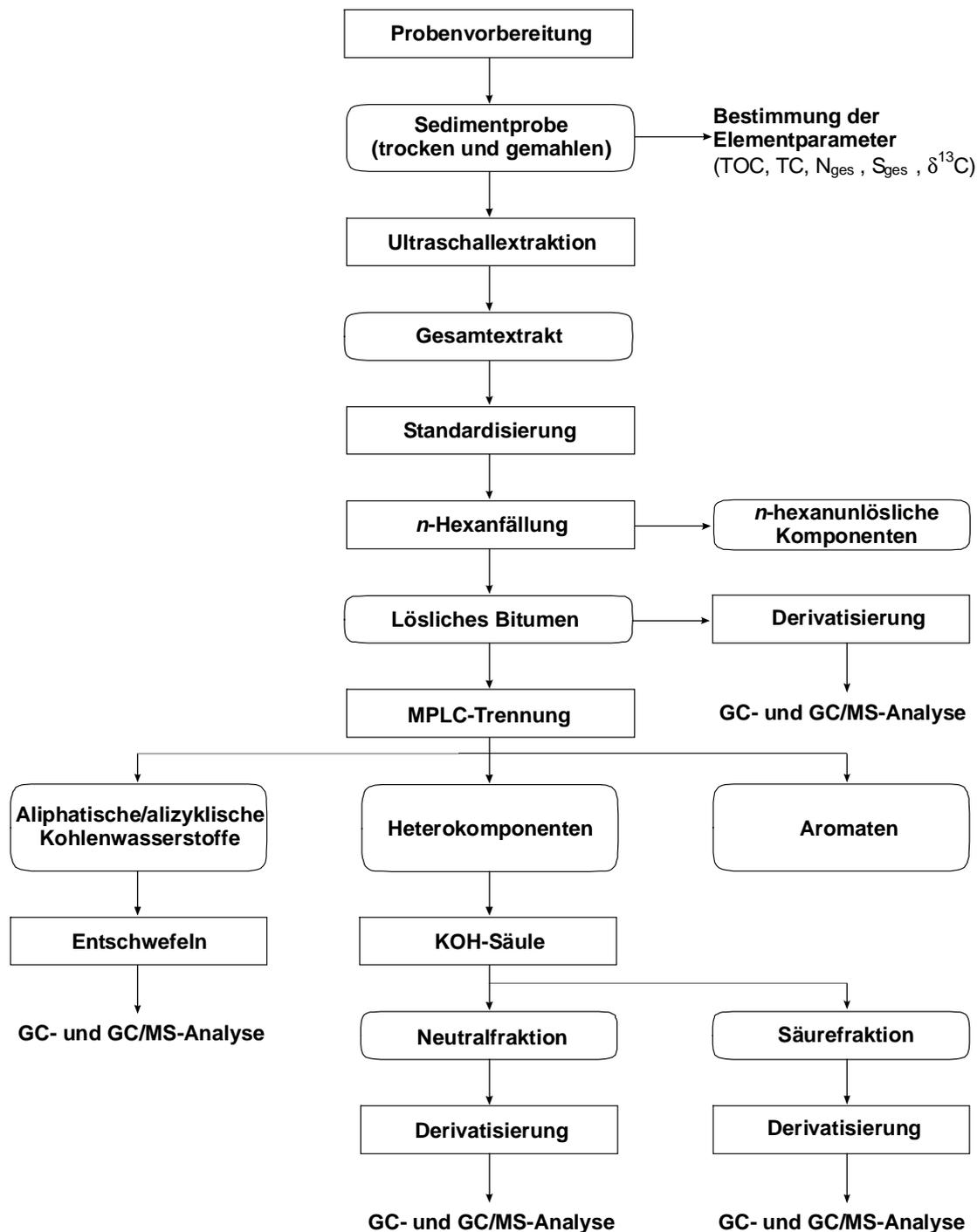
ODP 167 gibt dabei die Forschungsfahrt an. 1017B beschreibt das Bohrgebiet (1017) und die Bohrung (B) innerhalb des Bohrgebiets. 1H-2 bezeichnet die Nummer des Teilkerns (1; etwa 9,5 m lang) der Gesamtbohrung 1017B, das Bohrverfahren (H; „Hydraulic Piston Coring“ (HPC) oder auch (APC) „Advanced Hydraulic Piston Coring“) und den Abschnitt innerhalb des Teilkerns (2; ein Teilkern wird in 1,5 m lange Abschnitte unterteilt). 90-92 cm gibt die genaue Position an, an der die Probe (Durchmesser des Probenröhrchens 2 cm) aus dem Sediment im Abschnitt 2 herausgestochen wurde (den Zentimeterangaben liegen die

---

<sup>2</sup> <http://www-odp.tamu.edu/curation/subsfrm.htm>

unkorrigierten Teufen zugrunde). Einfachheitshalber soll im folgenden, wenn klar ist, welche Bohrung gemeint ist, die Probenbezeichnung auf die Teilkernbezeichnung begrenzt bleiben (z.B. 1H-2, 90-92).

### 3.2 Probenaufarbeitung



**Abb. 3.2.1:** Allgemeines Aufarbeitungs- und Trennschema für die Sedimentproben vom kalifornischen Kontinentalrand.

### 3.2.1 Probenvorbereitung

Bei der Probenvorbereitung wurde weitgehend auf die Verwendung von weiteren Kunststoff- und Metallmaterialien verzichtet, um die Kontaminationen mit organischen Substanzen (z.B. Weichmachern aus Kunststoffen) und Metallen oder Metallsalzen möglichst gering zu halten. Das Probenmaterial wurde bis zur Aufarbeitung zunächst tiefgefroren gelagert. Zur Probenvorbereitung wurde das Sediment mit einem Glasstab aus den Kunststoffzylindern in saubere Schraubdeckelgläser überführt. Die Proben wurden dann in einer Vakuum-Gefriertrocknungsanlage getrocknet (Gesamtdauer in etwa 48 h), anschließend in einer Achatkugelmörsermühle staubfein gemahlen und letztlich ausgewogen (Trockengewicht). Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung mit *n*-Hexan und Dichlormethan gespült.

### 3.2.2 Bestimmung der Elementparameter

Die Analyse des Gesamtkohlenstoffs ( $C_{\text{ges}}$ ) und des Gesamtschwefelgehalts ( $S_{\text{ges}}$ ) der trockenen und gemahlenen Sedimentproben erfolgte am Elementaranalysator LECO SC 444, wobei in einem Hochtemperaturofen (1400°C) der in den Proben vorhandene organische und anorganische Kohlenstoff in Kohlendioxid und der vorhandene Schwefel in Schwefeldioxid überführt wird und schließlich spektroskopisch in einer Infrarot-Meßzelle detektiert wird. Zur Kalibrierung des Gerätes dienten zwei zertifizierte Schwefelstandards mit Schwefelgehalten von  $1,01 \pm 0,03\%$  sowie  $0,71 \pm 0,03\%$  und ein zertifizierter Kohlenstoffstandard mit einem Kohlenstoffgehalt von 12%. Die Messungen der Gesamtstickstoffgehalte ( $N_{\text{ges}}$ ) wurden am Elementaranalysator CHN Carlo Erba EA 1108 (bei 1020°C) durchgeführt. Zur Kalibrierung diente ein zertifizierter Sulfanilamid-Standard ( $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ ,  $N = 16,27\%$  (HecksTech)).

Der anorganische Kohlenstoffgehalt ( $C_{\text{anorg}}$ ) wurde hingegen mit Hilfe eines  $\text{CO}_2$ -Coulometers (der Firma UIC Inc.) bestimmt. Dabei wurde die Probe zunächst mit 4 ml 2N Perchlorsäure versetzt, um den anorganischen Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid freizusetzen, welches dann quantitativ in einer Meßzelle coulometrisch bestimmt wurde. Die Multiplikation des  $C_{\text{anorg}}$ -Gehalts mit 8,333 ( $\text{CaCO}_3/\text{C} = 100,0892 \text{ [g/mol]} / 12,011 \text{ [g/mol]}$ ) ergibt den Karbonatgehalt der Sedimentproben, wobei allerdings vorausgesetzt wird, daß das gesamte Karbonat als Kalziumkarbonat vorliegt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) wird schließlich mittels Differenzbildung zwischen  $C_{\text{ges}}$  und  $C_{\text{anorg}}$  berechnet.

Für die Messung des  $C_{\text{ges}}$ -,  $S_{\text{ges}}$ - und des  $C_{\text{anorg}}$ -Gehalts wurden jeweils ca. 100 mg Probenmaterial verwendet und für die  $N_{\text{ges}}$ -Gehalte etwa 20 mg. Die Kalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen mit den oben angegebenen oder mit hausinternen Standards (TW-TUC (Tonschiefer Wissenbach-Technische Universität Clausthal Zellerfeld):  $C_{\text{ges}} = 1,49\%$  und

$S = 0,39\%$ ; Löß-Standard:  $C_{\text{anorg}} = 1,33\%$ ) überprüft. Allen Meßdaten liegen mindestens Doppelbestimmungen mit einer anschließenden Mittelwertbildung zugrunde.

### 3.2.3 Ultraschallextraktion

Um die Sedimente einer organisch-geochemischen Untersuchung zugänglich zu machen, muß der lösliche organische Anteil, das Bitumen (niedermolekulares organisches Material), von der anorganischen Matrix und dem nichtextrahierbaren, höhermolekularen organischen Material abgetrennt werden. Dabei hängen Extraktausbeute und -zusammensetzung von der Wahl des Lösungsmittels ab.

Zur Extraktion wurden ca. 10 g des trockenen und gemahlten Sediments eingesetzt. Die Proben wurden zweimal mit 60 ml (je 15 min) und dreimal mit 30 ml (je 10 min) eines Dichlormethan-Methanol-Gemisches (99/1, v/v) im Ultraschallbad (Sonorex RK 510H) extrahiert. Nach jedem Extraktionsschritt wurde der Lösungsmittelüberstand über eine Vakuummembranfilteranlage (Christ Beta 1-8) abfiltriert. Nach dem letzten Extraktionsschritt wurde das gesamte Sediment auf den Membranfilter gegeben und der Filterkuchen mit dem Lösungsmittelgemisch gut gespült. Die Lösungsmittelextrakte wurden am Rotationsverdampfer auf wenige Milliliter eingengt, in kleine Schraubdeckelgläschen (2 ml) überführt und vorsichtig im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingblasen. Anschließend wurden die erhaltenen Gesamtextrakte ausgewogen.

### 3.2.4 Interne Standardisierung der Proben

Um die Verluste an organischem Material während der weiteren Probenaufarbeitung nachvollziehen zu können, wurde den Proben vor der anschließenden Asphaltentfällung Standardverbindungen in definierter Menge zugefügt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß sich die Aufarbeitungsverluste der organischen Verbindungen einer Probe proportional zu den Verlusten der Standardverbindungen verhalten. Unter dieser Annahme konnte eine Quantifizierung der in den Proben detektierten Substanzen relativ zur Standardsubstanz durchgeführt werden. Weiterhin wurden die Standardsubstanzen so gewählt, daß sich in den nach der MPLC-Trennung des löslichen Bitumens (vgl. Abschnitt 3.2.6) erhaltenen Aliphaten-, Aromaten- und Heterokomponenten-Fractionen jeweils eine Standardverbindung befand, anhand der eine Verlustabschätzung und Quantifizierung durchgeführt werden konnte.

Als Standardlösungen wurden 100 µg/ml-Lösungen von Erucasäure ( $C_{22:1}$ -Fettsäure; für die Fettsäurefraktion),  $5\alpha$ -Androstan-17-on (für die Neutralfraktion), Anthracen (für die Aromatenfraktion) und Squalan (für die aliphatisch/alizyklische Fraktion) verwendet. Zu den unter Abschnitt 3.2.3 erhaltenen Gesamtextrakten wurden jeweils 80 µl (in Ausnahmen 100 µl)

dieser Lösungen mit einer Mikroliterspritze hinzugegeben, so daß sich in allen Proben 8 µg (bzw. 10 µg) von jeder Standardsubstanz befand.

### 3.2.5 Abtrennung der *n*-hexanunlöslichen Komponenten (*n*-Hexan- oder Asphalt-fällung)

Bei der Asphaltfällung werden die durch die Ultraschallextraktion erhaltenen Gesamtextrakte zunächst mit 250 µl Dichlormethan/Methanol (99:1, v/v) in Lösung gebracht und anschließend mit einem Überschuß von *n*-Hexan (10 ml) versetzt, wobei *n*-Hexan aufgrund seiner niedrigeren Polarität deutlich abweichende Lösungsmiteigenschaften aufweist. Die Extrakt-Lösungsmittelgemische wurden im Ultraschallbad dispergiert und über eine Schicht NaSO<sub>4</sub> filtriert (Glastrichter mit einem Watteverschluß und einer 1 cm starken NaSO<sub>4</sub>-Schicht). Während die *n*-hexanunlöslichen Komponenten (Asphaltene) in der NaSO<sub>4</sub>-Schicht zurückblieben, wurden die *n*-hexanlöslichen Substanzen in das Filtrat gespült. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer volumenreduziert, in ein Schraubdeckelgläschen überführt und im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingengt und schließlich ausgewogen. Der in *n*-Hexan lösliche Extrakt wird als „lösliches Bitumen“ bezeichnet.

Der Filtrationsrückstand wurde mit Dichlormethan (10% (v/v) Methanol) gewaschen. Im Filtrat wurde dann der in *n*-Hexan unlösliche Teil des Gesamtextrakts (Asphaltene) erhalten, der dann ebenfalls eingengt und ausgewogen wurde.

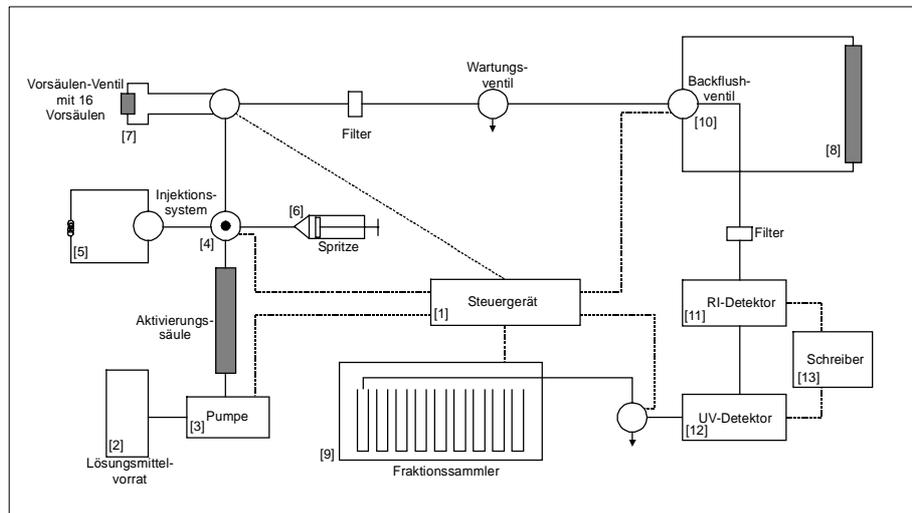
### 3.2.6 MPLC-Gruppentrennung

Da organisch-geochemische Proben in der Regel komplex zusammengesetzt sind, ist zur weiteren Untersuchung der Extrakte eine Trennung des löslichen Bitumens in die Fraktion der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstoffe, der aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Heterokomponenten (NSO-Komponenten) sinnvoll.

Die Trennung wird mittels eines MPLC-Gerätes durchgeführt („Medium Pressure Liquid Chromatography“). Hierbei handelt es sich um eine flußgesteuerte, halbautomatische Anlage, die eigens für die semipräparative Gruppentrennung von Extrakten geologischer Proben entwickelt wurde (Radke et al., 1980).

Die MPLC-Apparatur (Abb. 3.2.2) besteht aus einem Injektionssystem mit 16 Probenschleifen, 16 Vorsäulen, einer Hauptsäule sowie einem Fraktionssammler. Die Trennung kann durch ein Differenzialrefraktometer (RI-Detektor) (11) und einen UV-Detektor (12), die beide mit einem Schreiber (13) gekoppelt sind, kontrolliert werden. Während mit dem RI-Signal sowohl die Aliphaten als auch die Aromaten erfaßt werden können, lassen sich mit dem UV-Detektor durch Absorptionsmessung bei 259 nm nur Verbindungen mit einem π-Elektronensystem (z.B.

aromatische Kohlenwasserstoffe) sowie elementarer Schwefel detektieren. Die Steuerung des MPLC-Systems übernimmt ein Steuergerät (1) mittels eines Steuerungsprogramms. Als Lösungsmittel wird ausschließlich hochreines *n*-Hexan (2) verwendet, welches mit einem Druck von 1-2 bar durch das System gepumpt wird (3).



**Abb. 3.2.2:** Funktionsschema der MPLC-Apparatur (Radke et al., 1980).

Das Injektionsvolumen (4) der MPLC-Apparatur ist auf maximal 1000  $\mu\text{l}$  begrenzt. 4/5 des löslichen Bitumens werden in *n*-Hexan aufgenommen, suspendiert und in die Probenschleife (5) mittels einer Mikroliterspritze (6) injiziert. Die Probe wird nach Beginn des Programms auf eine der Vorsäulen (7) (gepackt mit Merk Kieselgel 100, deaktiviert bei 600°C / 2h, Maße 100 mm \* 10 mm ID) gespült. Während die Aliphaten und Aromaten quantitativ mit *n*-Hexan von der Vorsäule auf die Hauptsäule (8) eluiert werden, bleiben die Heterokomponenten aufgrund ihrer Polarität bereits auf der Vorsäule zurück und werden erst später in einem separaten Gerät mit Dichlormethan mit 10% (v/v) Methanol von der Vorsäule eluiert. Auf der Hauptsäule (gepackt mit Merk Lichroprep Si 60/40-63  $\mu\text{m}$ , Maße: 250 mm \* 10 mm ID) werden zunächst die Aliphaten mit einer Flußrate von 8 ml/min in einen Fraktionssammler (9) eluiert. Nach 4 min 15 s wird die Flußrichtung des *n*-Hexans mittels eines Backflashventils (10) umgekehrt, und die stärker mit der stationären Phase wechselwirkenden Aromaten werden während der nächsten 6 min 15 s mit einer Flußrate von 12 ml/min in einen weiteren Fraktionssammler eluiert. Die Fraktionen werden schließlich in Schraubdeckelgläschen überführt, bis zur Trockene eingewogen.

### 3.2.7 Entschwefeln der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion

Vorhandener elementarer Schwefel gelangt während der MPLC-Trennung in die Fraktion der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstoffe und kann je nach Menge die später folgende massenspektrometrische Auswertung dieser Fraktion stören. Aus diesem Grund wird der elementare Schwefel mit aktivierten Kupferspänen unter Bildung von Kupfersulfid entfernt. Hierzu werden die aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktionen jeweils in 1 ml *n*-Hexan gelöst und etwa eine Stunde lang den vorher aktivierten Kupferspänen ausgesetzt. Anschließend werden die Späne durch eine Filtration über Watte abgetrennt. Die entschwefelten Fraktionen werden wieder in Schraubdeckelgläschen überführt, eingeeengt und ausgewogen.

### 3.2.8 Säulenchromatographische Abtrennung der freien Fettsäuren (KOH-Säulentrennung)

Da die Heterokomponenten-Fraktion immer noch recht komplex zusammengesetzt war, erschien es ratsam, eine KOH-Säulentrennung der NSO-Fractionen in Fettsäure- und Neutralfraktionen durchzuführen. Zur Vorbereitung der KOH-Säulen wurden 5 g Kieselgel 100 (63-200  $\mu\text{m}$ , aktiviert) gründlich mit 10 ml isopropanolischer Kaliumhydroxidlösung (50 mg/ml) und 30 ml Dichlormethan gemischt, fünf Minuten stengelassen und mit weiterem Dichlormethan in eine mit einem Glaswollebausch präparierte Säule gespült. Nach Überschichtung mit ca. 2 g Natriumsulfat wird die Säule mit 100 ml Dichlormethan gewaschen. Für die Säulentrennung wurden 4/5 der NSO-Fractionen auf die alkalisch imprägnierten Kieselgelsäulen aufgegeben, wodurch die freien Fettsäuren in ihre Alkalisalze überführt wurden. Die stark polaren Alkalisalze sind in dem verwendeten, relativ apolaren Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) schwer löslich und adsorbieren sehr gut an den freien Silanolgruppen des Kieselgels, während sich die übrigen Verbindungen in der Regel leicht mit etwa 120 ml Dichlormethan von der Säule eluieren lassen und die Neutralfraktion bilden.

Durch Zugabe von 50 ml eines Dichlormethan-Ameisensäure(2% (v/v))-Gemisches wurden die Alkalisalze wieder in die freien Fettsäuren überführt und anschließend mit 75-100 ml Dichlormethan von der Säule eluiert. Es wurde die sogenannte Fettsäurefraktion erhalten. Beide Fraktionen wurden eingeeengt, wieder in Schraubdeckelgläschen überführt und ausgewogen (vgl. Abschnitt 3.2.3).

### 3.2.9 Derivatisierung des Probenmaterials

Vor der Derivatisierung wurden die Fettsäure- und Neutralfraktionen halbiert, um eine Sicherheitsprobe für den Fall zurückzubehalten, daß irgendwelche Probleme bei der anschließenden Derivatisierung oder GC- und GC/MS-Messung auftreten.

### *Methylierung der freien Fettsäuren*

Fettsäuren sind aufgrund ihrer polaren funktionellen Gruppe der sich anschließenden gaschromatographischen Analyse, bei der eine eher unpolare Säule verwendet wurde, nur sehr schwer zugänglich. Aus diesem Grund wurden die Fettsäuren durch Methylierung in weniger polare Methylester überführt.

Die Methylierung wurde mit Diazomethan ( $\text{H}_2\text{C}^- \text{-N}=\text{N}^+$ ) durchgeführt, das zunächst in einer speziellen Mikro-Entwicklungsapparatur der Firma Wheaton frisch hergestellt werden mußte. Dabei wurden 200 mg (zwei Spatelspitzen) N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidin (MNNG,  $\text{H}_3\text{C-NNO-C}(\text{NH})\text{-NH-NO}_2$ ) vorgelegt und mit 1 ml einer 5N Natronlauge versetzt. Dies führt zu einer heftigen Reaktion, in dessen Verlauf über das zwischenzeitlich entstehende Diazotat ( $\text{H}_3\text{C-NNO}^-$ ) Diazomethan als das aufgrund des Mesomerieeffekts stabilere Produkt gebildet wurde. Das gasförmige Diazomethan löste sich anschließend in getrocknetem Ether, der sich in einer mit Aceton/Trockeneis ( $-60^\circ\text{C}$ ) gekühlten Kühlfalle befand. Die Reaktionszeit betrug etwa 15 min.

Den zu derivatisierenden Proben wurden jeweils 300  $\mu\text{l}$  der Diazomethan-Ether-Lösung hinzugefügt. Die Mischungen wurden über Nacht (mindestens 8 h) in einem geschlossenen Schraubdeckelgläschen stengelassen, wobei die Fettsäuren unter Freisetzung von  $\text{N}_2$  in die jeweiligen Methylester überführt wurden (Beyer und Walter, 1991). Nach Beendigung der Reaktionszeit wurden die Gefäße unter dem Abzug geöffnet, damit der Ether und überschüssiges Diazomethan entweichen konnte.

### *Trimethylsilylierung*

Verbindungen mit Hydroxylgruppen (Alkohole, Sterole, Diole, Ketole usw.) wurden mittels Trimethylsilylierung in die weniger polaren Silylether überführt. Befanden sich diese Verbindungen auch vorwiegend in der Neutralfraktion, so wurden trotzdem sowohl die Neutral- als auch die Fettsäurefraktion für den Fall trimethylsilyliert, daß die vorangegangene KOH-Säulentrennung nicht ganz vollständig war.

Die Proben wurden mit etwa 50  $\mu\text{l}$  Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA,  $\text{F}_3\text{C-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) und 50  $\mu\text{l}$  Dichlormethan oder Aceton als Lösungsmittelvermittler versetzt und suspendiert. Die Schraubdeckelgläschen wurden für eine Stunde bei  $70^\circ\text{C}$  in den Trockenschrank gegeben, wobei die Hydroxylverbindungen und ebenso eventuell vorhandene Fettsäuren mittels des MSTFA unter Abspaltung des Methyl-N-trifluoracetamids derivatisiert wurden. Bis zur anschließenden GC- und GC/MS-Analyse wurden die Proben noch eine weitere Stunde zum Abkühlen stengelassen.

### 3.2.10 Gaschromatographische Analyse des Probenmaterials

Die gaschromatographische Analyse wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Den zu messenden Proben der Aliphaten-, Fettsäure- und Neutralfraktionen wurde vor der Messung unter Berücksichtigung der einzelnen Trennschritte eine definierte Menge eines Injektionsstandards entsprechend der jeweiligen theoretisch berechneten Menge des internen Standards (ohne Verluste) hinzugegeben. Den Aliphatenfraktionen wurde Behensäuremethylester, den Fettsäure- und Neutralfraktionen Squalan hinzugefügt. Mit Hilfe des Injektionsstandards läßt sich die Qualität der Aufarbeitung überprüfen.

Die über ein Autosamplersystem injizierten Proben wurden in einem temperaturprogrammierbaren Kaltaufgabesystem (KAS) in die Gasphase überführt und direkt auf die GC-Kapillarsäule gebracht. Als Trägergas diente Helium (mobile Phase). Die Trennung erfolgte an einer apolaren Methylphenylsilikonschicht (stationäre Phase, 5% Phenylgruppen) in einem temperaturprogrammierbaren GC-Ofen. Am Ende der Säule wurden die getrennten Verbindungen mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) detektiert, wobei die Fläche des Signals proportional zur Substanzmenge ist (Schomburg, 1987). Die Qualität der GC-Analysen wurde in regelmäßigen Abständen mit Standardgemischen definierter Konzentration überprüft.

#### GC-Aufnahmebedingungen:

Gaschromatograph:	HP 5890 Serie II
Injektor:	Gerstel® KAS 3 (temperaturprogrammierbares Kaltaufgabesystem)
Injektionsvolumen:	1 µl - 2 µl (per Autoinjektor)
Kaltaufgabesystem:	60°C (5 s) ⇒ 8°C/s ⇒ 300°C (60 s), 1 min splitlos
Trägergas:	Helium, lineare Flußgeschwindigkeit 18,2 cm/s
Trennsäule:	Quarzkapillare DB5 (J&W) 30 m * 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke
Temperaturprogramm GC:	60°C (1 min) ⇒ 3°C/min ⇒ 305°C (50 min)
Detektor:	FID (300°C), synthetische Luft: 300 ml/min, H <sub>2</sub> : 40 ml/min, N <sub>2</sub> : 30 ml/min
Datenaufnahme:	on-line mit einem Rechnersystem der Firma Hewlett Packard; Software HP ChemStation 3.02

### 3.2.11 Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse des Probenmaterials

Bei der kombinierten gaschromatographisch-massenspektrometrischen (GC/MS) Analyse wurden die komplex zusammengesetzten Proben zunächst mit einem Gaschromatographen getrennt. Anschließend wurden die getrennten Verbindungen in einem Massenspektrometer ionisiert, fragmentiert und schließlich massenspektrometrisch detektiert. Der Gaschromatograph und dessen analytische Bedingungen entsprechen weitgehend dem für die GC-Analyse gewählten System. Allerdings wurde zeitweise eine andere Kapillarsäule (Hochtemperatur-(HT)-Säule) verwendet, und das Temperaturprogramm war leicht modifiziert.

#### Gaschromatograph (siehe 3.2.10):

Kapillarsäule:	1) Quarzkapillare DB5 (J&W) 30 m * 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke
	2) Quarzkapillare DB 5HT (J&W) 30 m * 0,25 mm ID, 0,1 µm Filmdicke
Temperaturprogramm:	zu 1) 60°C (1 min) ⇒ 3°C/min ⇒ 300 C (50 min) zu 2) 60°C (1 min) ⇒ 3°C/min ⇒ 400 C (5 min)

#### Massenspektrometer:

Massenspektrometer:	SSQ 710 B (Finnigan MAT)
Ionisierungsenergie:	70 eV
Massenbereich:	m/z 50-650
Scangeschwindigkeit:	1 scan/s
Datenaufnahme:	Unix Rechnersystem, Software ICIS 7.1 (Finnigan MAT)

### 3.2.12 Isotopenmassenspektrometrische (IRMS) Analyse des Probenmaterials

#### *δ<sup>13</sup>C-Analyse des organischen Gesamtkohlenstoffs (C<sub>org</sub>) einer Probe*

Um die δ<sup>13</sup>C-Werte des gesamten organischen Materials zu bestimmen, wurden ca. 30 mg des gemahlene und getrocknete Sediments mit ca. 1 ml 0,1N HCl versetzt, um den anorganischen Kohlenstoff zu entfernen. Nach kurzer Reaktionsdauer wurde die Salzsäure auf einer Heizplatte (90°C) abgedampft, und die Proben wurden über Nacht in einem Trockenschrank (50°C) getrocknet. Für die Messung wurden 1-2 mg (ca. 30 µg C<sub>org</sub>) des aufgearbeiteten Probenmaterials in vorher gereinigte Zinnhütchen gefüllt, die anschließend zu kleinen Kügelchen gefaltet wurden. Das Probenmaterial wurde dann in den Zinnhütchen in einem CHN-Analysator (1040°C) verbrannt, wobei der organische Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird. Bevor das Verbrennungsgas das Massenspektrometer erreicht, werden noch die Stickoxide reduziert und das Wasser in einer Wasserfalle entfernt. Dies ist notwendig, da verbleibendes Wasser zu einer Protonierung des <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> zu HCO<sub>2</sub><sup>+</sup> führt, welches bei der

Detektion mit dem  $^{13}\text{CO}_2$  interferiert (Meier-Augenstein, 1999). Die Verbrennungsgase werden anschließend in das Massenspektrometer geleitet. Die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse werden durch die kontinuierliche Aufnahme der Massenspuren  $m/z$  44 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ), 45 ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ) und 46 ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ , zur Korrektur des  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  in der Massenspur  $m/z$  45) bestimmt.

Das Isotopenverhältnis einzelner Verbindungen wird relativ zu dem V-PDB-Standard (Vienna-Pee Dee Belemnite) angegeben, dessen  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis 0,0112372 (Craig, 1957) beträgt. Die isotopische Zusammensetzung von Kohlenstoff wird in  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in der Einheit Promille angegeben. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des V-PDB-Standards beträgt definitionsgemäß 0‰. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte errechnen sich nach der folgenden Gleichung:

$$\text{(Gl. 3.2.1)} \quad \delta^{13}\text{C} = \left[ \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Standard}}} \right) - 1 \right] * 1000$$

Da der V-PDB-Standard nicht in unbegrenzter Menge zur Verfügung steht, wird für die Kalibrierung Kohlendioxid verwendet, das relativ zum V-PDB-Standard geeicht ist. Das Kalibriergas wird zu Beginn und am Ende jeder Messung in das System gegeben. Die so ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden außerdem mit Hilfe eines internen Probenstandards mit bekanntem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert korrigiert.

### 3.2.13 Qualitative und quantitative Auswertung der Analyseergebnisse

#### *Qualitative Analyse*

Die einzelnen Fraktionen wurden hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung untersucht. Während dieser Arbeit wurden *n*-Alkane, *n*-Alkohole, *n*-Fettsäuren, Steroidalkohole,  $\text{C}_{37}$ -Alkenone, hopanoide Verbindungen, Sterane, isoprenoide Verbindungen, Diole und Ketole qualitativ und quantitativ erfaßt. In der gaschromatographischen Untersuchung erfolgte die Zuordnung der einfachen homologen Verbindungsreihen (*n*-Alkane, *n*-Alkohole und *n*-Fettsäuren) über den Retentionszeitenvergleich mit Standardgemischen bekannter Zusammensetzung. In der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse wurden die Verbindungen mit Hilfe ihrer Massenspektren und Fragmentationen im Vergleich mit Literaturdaten oder hausinternen MS-Datensammlungen identifiziert (z.B.  $\text{C}_{37}$ -Alkenone (Marlowe et al., 1984a), Steroidalkohole (Wardroper, 1979; McEvoy, 1983; Volkman, 1986), hopanoide Verbindungen (Philp, 1985), Diole und Ketole (de Leeuw et al., 1981)).

#### *Quantitative Analyse*

Die Quantifizierung der Verbindungen erfolgte in der Regel über die Fläche des GC-FID-Signals im Gaschromatogramm relativ zur Signalfäche des internen Standards (vgl. 3.2.4), da die Fläche des GC-FID-Signals in direkter Weise von der Konzentration der Verbindungen abhängt (Schomburg, 1987). Bei dieser Methode wird vorausgesetzt, daß sich das Verhältnis

von Peakfläche zur Menge einer Verbindung nahezu gleich dem Peakflächen-Mengen-Verhältnis des internen Standards verhält. Auf die Erstellung von Responsefaktoren wurde verzichtet. Der gemessenen Peakfläche des internen Standards wurde die ursprünglich hinzugegebene Menge des Standards zugeordnet (8 µg bzw. 10 µg, vgl. 3.2.4). Dies hat den Vorteil, daß nicht alle vorgenommenen Fraktionsteilungen bei der Substanzmengenbestimmung berücksichtigt werden müssen. Die Substanzmengen wurden gemäß Gleichung 3.2.1 berechnet und auf die eingesetzte Menge an Sediment oder auf den Anteil an organischem Kohlenstoff in der Probe normiert. Durch die Normierung ergeben sich vergleichbare Konzentrationsangaben.

$$(Gl. 3.2.1) \quad C \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{gX}} \right] = \frac{\text{PF}_{\text{Sub(Probe)}}}{\text{gX}} * \frac{\text{Menge ISTD}_{\text{n.E.}} [\text{in } \mu\text{g}]}{\text{PF}_{\text{ISTD(Probe)}}}$$

**Gleichung zur Quantifizierung der qualitativ bestimmten Verbindungen über das GC-FID-Signal:**

Konzentration einer Verbindung normiert auf gSed oder gC<sub>org</sub>; PF<sub>Sub(Probe)</sub> = Peakfläche der Substanz (aus dem Gaschromatogramm); gX = gSed (Sediment) oder g C<sub>org</sub>; Menge ISTD<sub>n.E.</sub> = Menge des nach der Extraktion zugegebenen internen Standards; PF<sub>ISTD(Probe)</sub> = Peakfläche des internen Standards (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Die Konzentrationen der derivatisierten Verbindungen mußten allerdings noch um den Anteil der C-Atome der eingeführten Derivatisierungsgruppen am GC-FID-Peakflächensignal gemäß Gleichung 3.2.2 korrigiert werden.

$$(Gl. 3.2.2) \quad C_{\text{kor}} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{gX}} \right] = C \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{gX}} \right] * \frac{\text{C-Zahl}_{\text{under.}}}{\text{C-Zahl}_{\text{der.}}}$$

**Gleichung zur Konzentrationskorrektur derivatisierter Verbindungen:** C<sub>kor</sub> [µg/gX] = korrigierte Konzentration einer Verbindung normiert auf gSed oder gC<sub>org</sub>; C [µg/gX] = unkorrigierte Konzentration; C-Zahl<sub>under.</sub> = Anzahl der C-Atome der underivatisierten Verbindung; C-Zahl<sub>der.</sub> = Anzahl der C-Atome der derivatisierten Verbindung (Methylierung +1 (CH<sub>3</sub>), Trimethylsilylierung +3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>));

Verbindungen, deren genaue Zuordnung nur über das Massenspektrometer möglich war, wurden anhand der Signalintensität im rekonstruierten Totalionenstrom(RIC)-Chromatogramm quantifiziert. Eine Übertragung dieser Verbindungen vom rekonstruierten Totalionenstrom-Chromatogramm auf das GC-Chromatogramm war zum einen erschwert, weil sich das Totalionenstrom-Chromatogramm und das GC-Chromatogramm aufgrund der unterschiedlichen Entstehung des MS-Signals (abhängig von der Fragmentierungswahrscheinlichkeit und Ionenstabilität sowie von Elutionszeitverschiebungen aufgrund des anliegenden Vakuums) und des FID-Signals (abhängig von der atomaren Zusammensetzung der Verbindung) stark unterschieden, und zum anderen, weil die Verbindungen im FID-Signal

nur in Spuren vorhanden waren. Die Quantifizierung fand dann nach Gleichung 3.2.3 relativ zur Konzentration einer Bezugsverbindung derselben Substanzgruppe statt, bei der noch eine eindeutige Zuordnung zum FID-Signal möglich war. Die so ermittelten Substanzkonzentrationen werden als semiquantitative Absolutkonzentrationen bezeichnet und sollten nur zu Vergleichen innerhalb der auf diese Weise quantifizierten Substanzklassen herangezogen werden.

$$(Gl. 3.2.3) \quad C \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{gX}} \right] = \frac{\text{PH}_{\text{Substanz (Probe)}}}{\text{PH}_{\text{Bezugssubst. (Probe)}}} * C_{\text{Bezugssubst.}} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{gX}} \right]$$

**Gleichung zur Quantifizierung der qualitativ bestimmten Verbindungen über das MS-Signal:**

$C [\mu\text{g/gX}]$  = Konzentration einer Verbindung normiert auf  $\text{gSed}$  oder  $\text{gC}_{\text{org}}$ ;  $\text{PH}_{\text{Sub(Probe)}}$  = Peakhöhe der Substanz (aus dem rekonstruierten Totalionenstrom-Chromatogramm);  $\text{PH}_{\text{Bezugssubst.(Probe)}}$  = Peakhöhe (aus dem rekonstruierten Totalionenstrom-Chromatogramm) der im GC-FID-Chromatogramm quantifizierbaren Bezugssubstanz;  $C_{\text{Bezugssubst.}}$  = Konzentration der Bezugssubstanz (über das GC-FID-Signal quantifiziert);  $\text{gX} = \text{gSed}$  (Sediment) oder  $\text{gC}_{\text{org}}$ ;

### 3.3 Biomarkerparameter in marinen Sedimenten

*Molekularer Indikator für die Rekonstruktion von Paläooberflächenwassertemperaturen*

Rekonstruierte Paläooberflächenwassertemperaturen („SST = Sea Surface Temperatures“) sind ein wichtiger Parameter für die Untersuchung der historischen Entwicklung mariner Ablagerungsräume und der klimatischen Entwicklung der Erde. Während der letzten zwei Jahrzehnte hat sich ein molekularer Parameter, der  $U_{37}^K$ -Index, als wertvolles Hilfsmittel für die Rekonstruktion von Paläooberflächenwassertemperaturen etabliert (Prahl und Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988). Langkettige und mehrfach ungesättigte Methyl- und Ethylalkenone mit 37-39 Kohlenstoffatomen, die in bestimmten Phytoplanktonarten der Klasse der Haptophyceen wie den Coccolithophoriden *Emiliania huxleyi* und *Gephyrocapsa oceanica* gefunden werden (Volkman et al., 1980; Marlowe et al., 1984a; Volkman et al., 1995), bilden die Grundlage für diesen Parameter. Brassell et al. (1986) fanden heraus, daß der Unsättigungsgrad der  $C_{37}$ -Methylketone mit 2-4 Doppelbindungen empfindlich auf Temperaturschwankungen des umgebenden Wassers während der Biosynthese dieser Verbindungen reagiert, und führten den  $U_{37}^K$ -Index (Gl. 3.3.1) ein.

$$(Gl. 3.3.1) \quad U_{37}^K = \frac{[C_{37:2} - C_{37:4}]}{[C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4}]} \quad (\text{Brassell et al., 1986}),$$

wobei  $U_{37}^K$  für Unsättigungsgrad der  $C_{37}$ -Ketone steht und die tiefgestellte Zahl hinter dem Doppelpunkt die Anzahl der Doppelbindung angibt. Mit zunehmender Wassertemperatur steigt die Konzentration des  $C_{37:2}$ -Alkenons im Vergleich zu den Isomeren mit drei bzw. vier Doppelbindungen an, was zu höheren  $U_{37}^K$ -Indizes führt.

Prahl und Wakeham (1987) konnten in Laborkulturen einer *Emiliania huxleyi*-Art („strain 55a“) aus dem Nordpazifik zeigen, daß die unterschiedlichen Wassertemperaturen, die die einzelnen Algenkulturen während der Aufzucht umgaben, über einen Temperaturbereich von 8-25°C linear mit dem gegenüber dem  $U_{37}^K$ -Index vereinfachten  $U_{37}^{K'}$ -Index (Gl. 3.3.2) korrelierten. Diese Vereinfachung wurde eingeführt, da in vielen Studien der gemäßigten Breiten keine bzw. nur geringe Mengen des  $C_{37:4}$ -Alkenons gefunden wurden.

$$(Gl. 3.3.2) \quad U_{37}^{K'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2} + C_{37:3}]} \quad (\text{Prahl und Wakeham, 1987})$$

Diese lineare Beziehung ermöglichte die Erstellung einer Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Oberflächenwassertemperaturen aus dem  $U_{37}^{K'}$ -Index (Prahl und Wakeham, 1987), die anschließend in einer weiteren Studie etwas modifiziert wurde (Gleichung 3.3.3; Prahl et al., 1988):

$$(Gl. 3.3.3) \quad U_{37}^{K'} = 0,034 * SST + 0,039 \quad (\text{Prahl et al., 1988})$$

Eine Reihe darauf folgender Untersuchungen beschäftigte sich mit der Erstellung weiterer Kalibrierfunktionen (ein Überblick in Rosell-Melé et al., 1995). Allerdings konnten Müller et al. (1998) zeigen, daß die Kalibrierfunktion von Prahl et al. (1988) eine Abschätzung von Paläooberflächenwassertemperaturen mit bemerkenswerter Genauigkeit über weite Bereiche der Ozeane zwischen 60°N und 60°S erlaubt. In der vorliegenden Studie wird deshalb ebenfalls auf diese Gleichung zurückgegriffen, zumal sie an einer Algenart des Nordpazifiks erstellt wurde.

Die Frage bezüglich der Anwendbarkeit dieser Gleichung über längere geologische Zeiträume stellt sich insbesondere im Hinblick auf die längere Kernsequenz der Bohrung 1017B, die in etwa 950 ka umfaßt. Die Coccolithophoride *Emiliania huxleyi*, die in den modernen Ozeanen die dominierende Quelle für den Eintrag von Alkenonen in die Sedimente darstellt (Brassell, 1993), tritt erst vor etwa 268 ka während des MIS 8 zum ersten Mal auf und ist ungefähr seit

dem MIS 5 in niederen Breiten und seit dem MIS 4 in höheren Breiten die dominante Coccolithophoridenart (Hay, 1977; Thierstein et al., 1977). Die davor dominierende Coccolithophoridenart war *Gephyrocapsa oceanica*, die ebenfalls in der Lage ist, Alkenone zu biosynthetisieren (Volkman et al., 1995). *Gephyrocapsa oceanica* entwickelte sich während des frühen bis mittleren Quartärs (Beginn des Quartärs etwa vor 1,8 Mio Jahren), wobei jedoch Arten der Gattung *Gephyrocapsa* bereits seit dem Pliozän bekannt sind (Samtleben, 1980). Müller et al. (1997) konnten für den Zeitraum der letzten 400 ka zeigen, daß die Anwendbarkeit der auf der Algenart *Emiliania huxleyi* beruhenden Kalibrierfunktion zur Bestimmung der Paläooberflächenwassertemperaturen trotz des Wechsels der beiden Coccolithophoridenarten gegeben ist. Für den Zeitraum davor ist dies zunächst einmal nicht gesichert, aber die in der Bohrung 1017B bestimmten Paläooberflächenwassertemperaturen für diesen Zeitraum scheinen eine vernünftige Abschätzung darzustellen (Abb. 2.6.1).

Es sei noch erwähnt, daß sich eine Reihe von Untersuchungen mit Einflußfaktoren beschäftigt, die eventuell zu einer Änderung des Verhältnisses der Alkenonunsättigungsgrade unabhängig vom Temperatursignal führen. So wird z.B. der Einfluß wechselnder Oberflächenwasser-salinitäten auf den Alkenonunsättigungsgrad (Sonzogni et al., 1997; Rosell-Melé, 1998; Schulz et al., 2000) sowie die nachträgliche Veränderung des in die Sedimente eingetragenen Temperatursignals durch oxidative diagenetische Umwandlung (Prah et al., 1989; Hoefs et al., 1998; Teece et al., 1998; Gong und Hollander, 1999) teilweise kontrovers diskutiert.

#### *Verhältnis der dominierenden Wachsalkohole zu den dominierenden Wachsalkanen (HPA-Index)*

Das als HPA-Index („Higher Plant Alcohol-Index“; Poynter (1989)) bezeichnete Verhältnis der dominierenden C<sub>24</sub>-, C<sub>26</sub>- und C<sub>28</sub>-*n*-Alkohole zu den dominierenden C<sub>27</sub>-, C<sub>29</sub>- und C<sub>31</sub>-*n*-Alkanen ist aufgrund der höheren Labilität der *n*-Alkohole gegenüber diagenetischen Abbauprozessen ein relatives Maß für den Erhaltungsgrad von Wachskomponenten höherer Landpflanzen. Der Parameter wird dabei von Prozessen beeinflusst, die während des Transports des terrigenen Materials ins Sediment ablaufen und mit dem relativen Erhaltungsgrad der Wachskomponenten im Sediment verbunden sind (Poynter, 1989). So weist z.B. fluviatil eingetragenes Material höhere HPA-Indizes auf als äolisch transportierte Partikel.

(Gl. 3.3.4)

$$\text{HPA} = \frac{[n - \text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH} + n - \text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH} + n - \text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{OH}]}{[n - \text{C}_{27}\text{H}_{56} + n - \text{C}_{29}\text{H}_{60} + n - \text{C}_{31}\text{H}_{64} + n - \text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH} + n - \text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH} + n - \text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{OH}]}$$

*Durchschnittliche Kettenlänge terrestrischer n-Alkane (ACL-Index)*

Die Kohlenstoffzahl-Verteilung von langkettigen *n*-Alkanen in den Blattwachsen von höheren Landpflanzen (ACL-Index, „Average Chain Length of long-chain *n*-alkanes (Poynter, 1989)) zeigt einen Zusammenhang mit klimatischen Änderungen der Umweltbedingungen. So scheinen *n*-Alkanverteilungen unter tropischen Bedingungen im Vergleich zu gemäßigten Klimabedingungen eine verstärkte Tendenz zu höheren Kettenlängenhomologen aufzuweisen (Gagosian et al., 1981, 1987; Poynter et al., 1989). Darüber hinaus scheinen humidere klimatische Bedingungen ebenfalls eine Verschiebung zu größeren Kettenlängen zu bewirken (Hinrichs et al., 1997). Weiterhin können vermutlich auch Vegetationswechsel von C<sub>3</sub>- zu C<sub>4</sub>-Pflanzen eine Verschiebung der Kohlenstoffzahl-Verteilung verursachen, da C<sub>4</sub>-Pflanzen scheinbar über eine stärkere Tendenz zu größeren Kettenlängen verfügen (Cranwell, 1973). Dies ist allerdings in der Literatur noch nicht ausreichend verifiziert.

$$(Gl. 3.3.5) \quad ACL_{27-31} = \frac{27[n - C_{27}H_{56}] + 29[n - C_{29}H_{60}] + 31[n - C_{31}H_{64}]}{[n - C_{27}H_{56} + n - C_{29}H_{60} + n - C_{31}H_{64}]}$$

*Indikatoren für geothermische Reife*

- „Carbon Preference Index“ (CPI):

Die *n*-Alkanverteilungen mariner Kontinentalrandsedimente sind oftmals durch eine Dominanz langkettiger *n*-Alkane mit ungeradzahligem Bevorzugung geprägt (*n*-C<sub>25</sub> - *n*-C<sub>35</sub>), die ihren Ursprung in den Blattwachsen höherer Landpflanzen finden (Eglinton und Hamilton, 1967). Im Laufe von diagenetischen Umwandlungsprozessen und insbesondere durch die katagenetische Freisetzung von *n*-Alkanen ohne Kohlenstoffzahlbevorzugung kommt es zu einer Abnahme der ungeradzahligem Bevorzugung und gleichzeitig zu einer Verschiebung des Maximums der *n*-Alkanverteilung zu kürzeren Kettenlängen (katagenetische Ölbildung). Ein Maß für die Abnahme der Kettenlängenbevorzugung stellt der „Carbon Preference Index“ (CPI) dar, der damit als Reifeindikator herangezogen werden kann (Bray und Evans, 1961). Die Wahl der für den Parameter verwendeten *n*-Alkane richtet sich nach den dominierenden *n*-Alkanen, die in die Berechnung eingeschlossen werden sollten.

$$(Gl. 3.3.6) \quad \text{z.B.: } CPI_{17-23} = \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{17} + C_{19} + C_{21}}{C_{18} + C_{20} + C_{22}} + \frac{C_{19} + C_{21} + C_{23}}{C_{18} + C_{20} + C_{22}} \right]$$

CPI-Werte >3 sind typisch für rezentes unreifes organisches Material. Mit zunehmender Reife nähert sich der Parameter dem Wert 1.

- Hopane und Sterane:

Die reifeabhängigen Dominanzverschiebungen einiger geogener Konfigurationsisomere der Hopane und Sterane ermöglichen Aussagen über den Reifegrad des eingetragenen geogenen organischen Materials. Unterschiedliche Geschwindigkeiten bei diesen Umwandlungsprozessen ergeben weiterhin eine Differenzierungsmöglichkeit im Reifegrad (Übersicht siehe Killops und Killops (1993)).

a) reguläre Hopane:

Thermische Stabilitätsreihen:

- $17\beta(H),21\beta(H)$ -Form (biogene Form)  $\Rightarrow$   $17\beta,21\alpha$ -Form (Moretane, teilweise auch biogen eingetragen) und  $17\alpha,21\beta$ -Form  $\Rightarrow$   $17\alpha,21\beta$ -Form (thermodynamisch stabilste Form)
- ab dem  $C_{31}$ -Hopan Epimerisierung an C-22:  $22R \Rightarrow 22S$  (bis etwa zu einem S-Epimerenanteil von 60%)

Hieraus lassen sich folgende Reifeparameter ableiten (Seifert und Moldowan, 1980):

- $\frac{17\alpha,21\beta}{17\alpha,21\beta + 17\beta,21\alpha} =$  variabel bis  $\approx 0,9$  (meist  $C_{30}$ -Hopan-Moretan-Verhältnis)
- $\frac{22S}{22S + 22R} = 0$  bis  $\approx 0,6$  (anhand der  $C_{31}$ - bis  $C_{35}$ -Hopane)

b) reguläre Sterane:

Thermische Stabilitätsreihe:

- $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ -Form (Endstufe der Diagenese)  $\Rightarrow$   $5\alpha,14\beta,17\beta$ -Form (thermodynamisch stabilste Form)
- $20R$  (Endstufe der Diagenese)  $\Rightarrow$   $20S$  (bis zu einem S-Epimerenanteil von etwa 50%)

Hieraus lassen sich folgende Reifeparameter ableiten (Seifert und Moldowan, 1978; Mackenzie et al., 1980):

Die Parameter werden üblicherweise anhand des 24-Ethylcholestans ( $C_{29}$ ) berechnet.

- $\frac{5\alpha,14\beta,17\beta}{5\alpha,14\alpha,17\alpha + 5\alpha,14\beta,17\beta} = 0$  bis  $\approx 0,8$  (20R+S-Konfiguration)
- $\frac{20S}{20S + 20R} = 0$  bis  $\approx 0,54$  ( $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ -Konfiguration)

*Geogener Milieuindikator**-Pristan/Phytan-Verhältnis:*

Die isoprenoiden Verbindungen Pristan und Phytan sind Abbauprodukte des Phytols, das als Bestandteil des Chlorophylls in photosynthetisierenden Organismen vorkommt. Unter oxidischen Ablagerungsbedingungen wird als Folge der diagenetischen Umwandlung Pristan gebildet, unter reduzierenden Bedingungen Phytan. Pristan/Phytan-Verhältnisse  $>1$  werden deshalb als Hinweis auf ein oxisches Ablagerungsmilieu interpretiert und Verhältnisse  $<1$  als Hinweis auf ein reduzierendes Ablagerungsmilieu. Ein Problem bei der Bewertung dieses Parameters besteht jedoch darin, daß Pristan und Phytan direkt ins Sediment eingetragen werden können. So stellen z.B. methanogene Bakterien eine andere Quelle für Pristan und Phytan dar. Einschränkungen bei der Anwendbarkeit dieses Parameters werden in ten Haven et al. (1987) detailliert diskutiert.

*Geogene Quellenindikatoren*

Da Rohöle bzw. Erdölmuttergesteine teilweise unterschiedliche Verhältnisse bestimmter geogener Biomarker aufweisen, lassen sich anhand solcher Verhältnisse Rückschlüsse auf die Quelle geogener Kohlenwasserstoffe ziehen.

Folgende Verhältnisse finden in der anschließenden Diskussion Verwendung:

- Triplet: Verhältnis der 22S- und 22R-Epimere der trizyklischen- $C_{26}$ -Terpane zum tetrazyklischen- $C_{24}$ -Terpan:

$$\frac{C_{26}R + C_{26}S}{C_{24}} \quad (\text{Kvenvolden et al., 1985})$$

- Verhältnis des 28,30-*dinor*- $17\alpha,18\alpha,21\beta$ -Hopans ( $C_{28}$ ) zum  $17\alpha,21\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ ):

$$\frac{C_{28}}{C_{28} + C_{30}} \quad (\text{Curiale et al., 1985})$$

- Verhältnis des 30-*nor*- $17\alpha,21\beta$ -Hopans ( $C_{29}$ ) zum  $17\alpha,21\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ ):

$$\frac{C_{29}}{C_{29} + C_{30}} \quad (\text{Curiale et al., 1985})$$

- Verhältnis des Oleanans (O) zum  $17\alpha,21\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ ):

$$\frac{O}{O + C_{30}} \quad (\text{Kvenvolden et al., 1995})$$

- 22,29,30-*trinor*- $17\alpha$ -Hopan (Tm) zum 22,29,30-*trinorneo*- $18\alpha$ -Hopan (Ts): Tm/Ts (sowohl Reife- als auch Quellenindikator (Seifert und Moldowan, 1978))

## 4 Ergebnisse und Diskussion

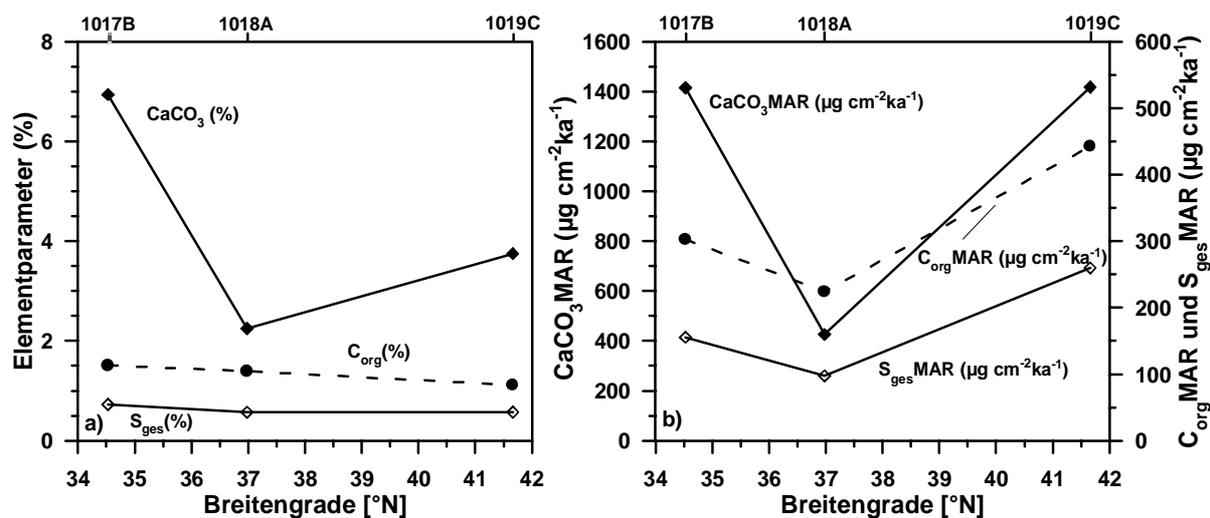
### 4.1 Elementgehalte, Zusammensetzung und Herkunft des organischen Materials in den Sedimenten des Spätquartärs am kalifornischen Kontinentalrand

Das organische Material in Kontinentalrandsedimenten kann auf eine Reihe möglicher Eintragsquellen zurückgeführt werden. Es kann direkt in der überlagernden Wassersäule produziert worden sein (autochthones organisches Material, z.B. Phytoplankton, Zooplankton, Makroalgen, benthische Organismen, Bakterien) oder über Meeresströmungen, Flußeinträge oder äolischen Transport ins Sediment gelangen (allochthones organisches Material, z.B. terrigenes organisches Material). Die Zusammensetzung des organischen Materials wird weiterhin durch chemische und biologische Umwandlungen in der Wassersäule und im Sediment beeinflusst (diagenetische Umwandlung). Eine Analyse der stofflichen Zusammensetzung des organischen Materials liefert damit Informationen über mögliche Eintragsquellen, Eintragswege und die Umweltbedingungen während der Ablagerung.

#### 4.1.1 Gehalte an organischem Kohlenstoff, $\text{CaCO}_3$ und Schwefel

##### *Organischer Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ )*

Die in der vorliegenden Studie untersuchten Sedimente der letzten 160 ka aus den drei ausgewählten ODP-Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C weisen prozentuale  $C_{\text{org}}$ -Gehalte von 0,27-3,24% auf (Tab. 4.1.1), wobei die höchsten durchschnittlichen  $C_{\text{org}}$ -Gehalte in der Bohrung 1017B (1,51%  $C_{\text{org}}$ ) zu verzeichnen sind (Abb. 4.1.1). In den beiden nördlicheren Bohrungen liegen die durchschnittlichen Gehalte mit Werten von 1,39% (Bohrung 1018A) und 1,1% (Bohrung 1019C) etwas niedriger. Die gemessenen  $C_{\text{org}}$ -Gehalte fügen sich dabei gut in die Datensätze anderer Studien vom kalifornischen Kontinentalrand ein (Lyle et al., 1997; Ishiwatari et al., 2000; Lyle et al., 2000). Im Gegensatz zu den prozentualen  $C_{\text{org}}$ -Gehalten zeigen die durchschnittlichen Massenakkumulationsraten des organischen Materials ( $C_{\text{org}}\text{MAR}$ ), bei denen die Verdünnung des organischen Materials durch mineralische Matrix herausgerechnet wurde (siehe Abschnitt 2.6.5), eine vergleichsweise geringe Anreicherung des organischen Materials in der Bohrung 1018A und die höchste Anreicherung in der Bohrung 1019C. Die geringere Anreicherung des organischen Materials in der Bohrung 1018A läßt sich damit erklären, daß diese Bohrung mit einer Wassertiefe von 2477 m mehr als doppelt so tief liegt wie die beiden anderen Bohrungen 1017B (955 m) und 1019C (977 m). Das sedimentierende organische Material ist damit über eine längere Wegstrecke den frühen Abbauprozessen der Wassersäule ausgesetzt (Suess, 1980).



**Abb. 4.1.1:** a) Vergleich der durchschnittlichen prozentualen  $\text{C}_{\text{org}}$ -,  $\text{CaCO}_3$ - und  $\text{S}_{\text{ges}}$ -Gehalte in den Sedimente der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Massenakkumulationsraten (MAR) einzelner Elementparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den untersuchten Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Element- parameter	Bohrung 1017B				Bohrung 1018A			
	[%]		MAR [ $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ka}$ ]		[%]		MAR [ $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ka}$ ]	
	Variation	$\emptyset$ (n)	Variation	$\emptyset$	Variation	$\emptyset$ (n)	Variation	$\emptyset$
$\text{C}_{\text{org}}$	0,27-3,1	1,5 (39)	74,2-536,8	302,5	0,67-3,2	1,4 (55)	119,0-466,6	244,1
$\text{CaCO}_3$	3,6-10,3	6,6 (40)	581-2668,8	1415,7	0,09-4,8	2,3 (55)	9,4-1459,6	425,8
$\text{S}_{\text{ges}}$	0,38-1,2	0,72 (20)	69,9-292,4	155,5	0,23-0,98	0,57 (36)	37,7-177,9	97,2
$\text{C}_{\text{org}}/\text{S}_{\text{ges}}$	0,71-3,7	2,03 (20)			0,89-9,6	2,8		

Element- parameter	Bohrung 1019C			
	[%]		MAR [ $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ka}$ ]	
	Variation	$\emptyset$ (n)	Variation	$\emptyset$
$\text{C}_{\text{org}}$	0,56-2,1	1,1 (56)	111,8-1024,4	442,9
$\text{CaCO}_3$	0,06-7,9	3,8 (56)	28,3-4558,9	1418,0
$\text{S}_{\text{ges}}$	0,27-0,97	0,57 (19)	85,7-495,2	259,5
$\text{C}_{\text{org}}/\text{S}_{\text{ges}}$	0,81-5,4	2,3 (19)		

**Tab. 4.1.1:** Variationen und Durchschnittswerte ( $\emptyset$ ) einiger Elementparameter in den Sedimente der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. MAR = Massenakkumulationsrate (siehe Abschnitt 2.6.5).

### *Karbonatgehalte*

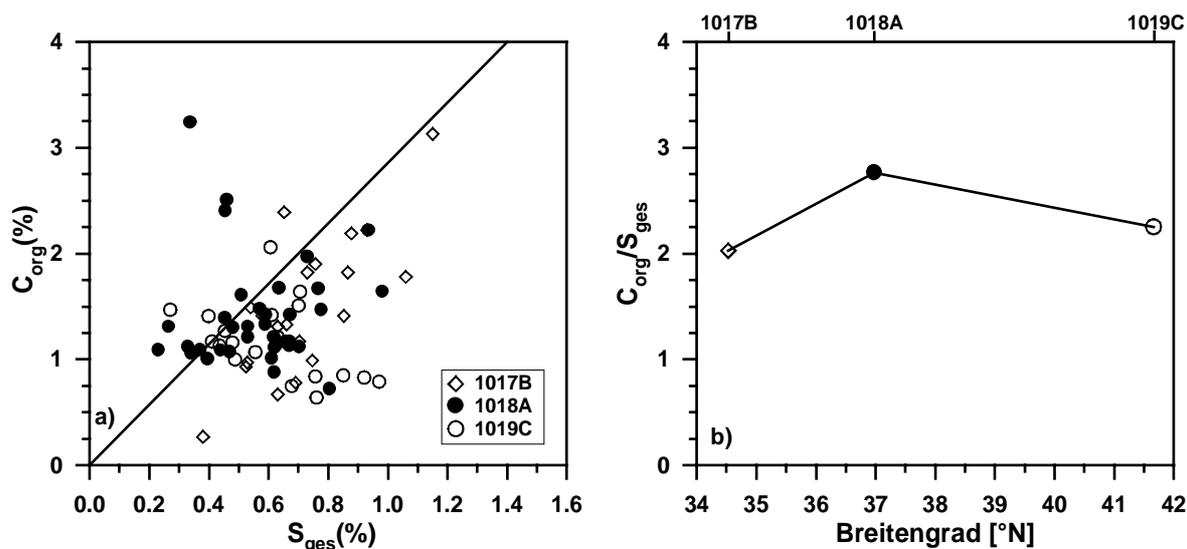
Die prozentualen Karbonatgehalte schwanken in den drei Bohrungen zwischen 0,09 und 10,3% (Tab. 4.1.1), wobei die höchsten durchschnittlichen Gehalte in der Bohrung 1017B ( $\varnothing = 6,6\%$ ) und die niedrigsten in der Bohrung 1018A ( $\varnothing = 2,25\%$ ) beobachtet werden (Abb. 4.1.1a). Die Massenakkumulationsraten bestätigen diesen Trend (Abb. 4.1.1b). Allerdings nimmt die durchschnittliche Karbonatakkumulation in der Bohrung 1019C aufgrund teilweise recht hoher Sedimentationsraten (vgl. Abschnitt 2.6.5) einen Wert an, der die durchschnittliche Anreicherung in der Bohrung 1017B übersteigt (Tab. 4.1.1).

Die Einlagerung und Erhaltung von Karbonaten im Sediment kann grundsätzlich als das Ergebnis konkurrierender Prozesse angesehen werden, die zum einen das Karbonat liefern und zum anderen sedimentierendes Karbonat wieder auflösen (Jahnke et al., 1997). Als Karbonatquelle im marinen Ablagerungsraum ist vor allem die Bioproduktion von kalkschaligem Phyto- (Coccolithophoriden wie z.B. *Emiliania huxleyi* oder *Gephyrocapsa oceanica*) und Zooplankton (benthische und planktonische Foraminiferen) zu nennen. Eine andere Quelle können aber auch Einträge terrigener Karbonate über Flüsse sein. Prozesse, die zu einer Auflösung des sedimentierenden Karbonats führen, sind dagegen zum einen die Auflösung von Karbonaten durch metabolisch freigesetztes  $\text{CO}_2$  während der Biodegradation von organischem Material und zum anderen die Änderung der Kalzitsättigung in den tieferen Meeresschichten (Emerson und Bender, 1981; Jahnke et al., 1997; Lyle et al., 2000). Der Tiefenbereich der Kalzitsättigung in den Wassermassen des Nordpazifiks ist relativ niedrig und liegt nahe des kalifornischen Kontinentalrands in etwa zwischen 700 und 800 m (Lyle et al., 2000). Unterhalb des Tiefenbereichs der Kalzitsättigung nimmt die Auflösung von Karbonaten aufgrund der zunehmenden  $\text{CO}_2$ -Untersättigung im Meerwasser mit der Tiefe zu. Die Karbonat-Kompensationstiefe (CCD = Carbonate Compensation Depth) liegt im Nordpazifik etwa bei 4500 m (Karin et al., 1992; Lyle et al., 1992).

Dieser tiefenabhängige Effekt der Karbonatauflösung stellt eine plausible Erklärung für die vergleichsweise geringe Anreicherung von Karbonaten in der Bohrung 1018A im Vergleich zu den nicht so tief liegenden Bohrungen 1017B und 1019C dar, auch wenn die Karbonatauflösung aufgrund metabolisch freigesetzten Kohlendioxids eine zusätzliche Rolle gespielt haben mag.

### *Schwefelgehalte*

Die Schwefelgehalte variieren zwischen 0,23 und 1,15% (Tab. 4.1.1). Sie liegen in der Bohrung 1017B mit durchschnittlich 0,72% am höchsten, während die niedrigsten durchschnittlichen Gehalte von 0,57% in der Bohrung 1018A beobachtet werden (Abb. 4.1.1a). Die Schwefelmassenakkumulationsraten bringen diesen Trend noch stärker zum Ausdruck, wobei allerdings auch hier wie beim organischen Kohlenstoff aufgrund der teilweise recht hohen Sedimentationsraten die höchsten Gehalte in der Bohrung 1019C auftreten (Abb. 4.1.1b).



**Abb. 4.1.2:** a) Gehalt an organischem Kohlenstoff aufgetragen gegen den Schwefelgehalt in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die Linie kennzeichnet das  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnis für „normal-marine“ Sedimente nach Berner und Raiswell (1983). b) Vergleich der durchschnittlichen  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnisse in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Nach Berner und Raiswell (1983) sind in den meisten marinen Sedimenten, die unter „normal“ oxidischen Wassermassen abgelagert worden sind, die Gehalte an organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) und die Schwefelgehalte ( $S_{ges}$ ) mit einem  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnis von etwa 2,8 positiv miteinander korreliert. Das  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnis von etwa 2,8 für „normal-marine“ Sedimente wird in Abbildung 4.1.2a durch die eingezeichnete Linie repräsentiert. In Sedimenten, die unter anoxischen Bedingungen (z.B. anoxische Becken wie das Schwarze Meer) abgelagert wurden, steht durch intensive Sulfatreduktion bereits in der Wassersäule mehr  $H_2S$  für die schwefelfixierende Pyritbildung zur Verfügung, was schließlich zu niedrigeren  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnissen in den Sedimenten führt (Berner und Raiswell, 1983).

Die meisten Sedimente der drei untersuchten ODP-Bohrungen am kalifornischen Kontinentalrand weisen  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnisse auf, die mit einer leichten Tendenz zu niedrigeren Werten nahe dem durchschnittlichen Verhältnis für „normal-marine“ Sedimente liegen (Abb. 4.1.2a). Die Sedimente der Bohrungen 1017B und 1019C scheinen dabei etwas stärker zu niedrigeren Werten verlagert zu sein. Dies wird auch im Vergleich der durchschnittlichen  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnisse der drei untersuchten Bohrungen durch ein geringfügig höheres durchschnittliches  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnis in der Bohrung 1018A deutlich (Abb. 4.1.2b). Eine Erklärung für die niedrigeren  $C_{org}/S_{ges}$ -Verhältnisse mag die größere Nähe der Bohrungen 1017B und 1019C zur Sauerstoffminimumzone (SMZ) am kalifornischen Kontinentalrand sein, wie sie sich heute darstellt (600-1200 m mit lokalen Ausdehnungsunterschieden, siehe Abschnitt 2.3 (Dean et al., 1997; Knauer und Martin, 1981)). Zwar weisen die beiden

Bohrungen keine ausgedehnten Laminierungssequenzen auf, aber es ist denkbar, daß suboxische Bedingungen die leichte Tendenz zu niedrigeren  $C_{\text{org}}/S_{\text{ges}}$ -Verhältnissen in einigen Sedimentproben der Bohrungen 1017B und insbesondere in der Bohrung 1019C hervorgerufen haben. Suboxische Sedimentbedingungen werden zumindest in der Bohrung 1019C durch das Auftreten von vornehmlich unter sauerstoffarmen Bedingungen lebenden Foraminiferen während des gesamten Untersuchungszeitraums bestätigt (siehe Abschnitt 2.5.3 (Lyle et al., 1997)).

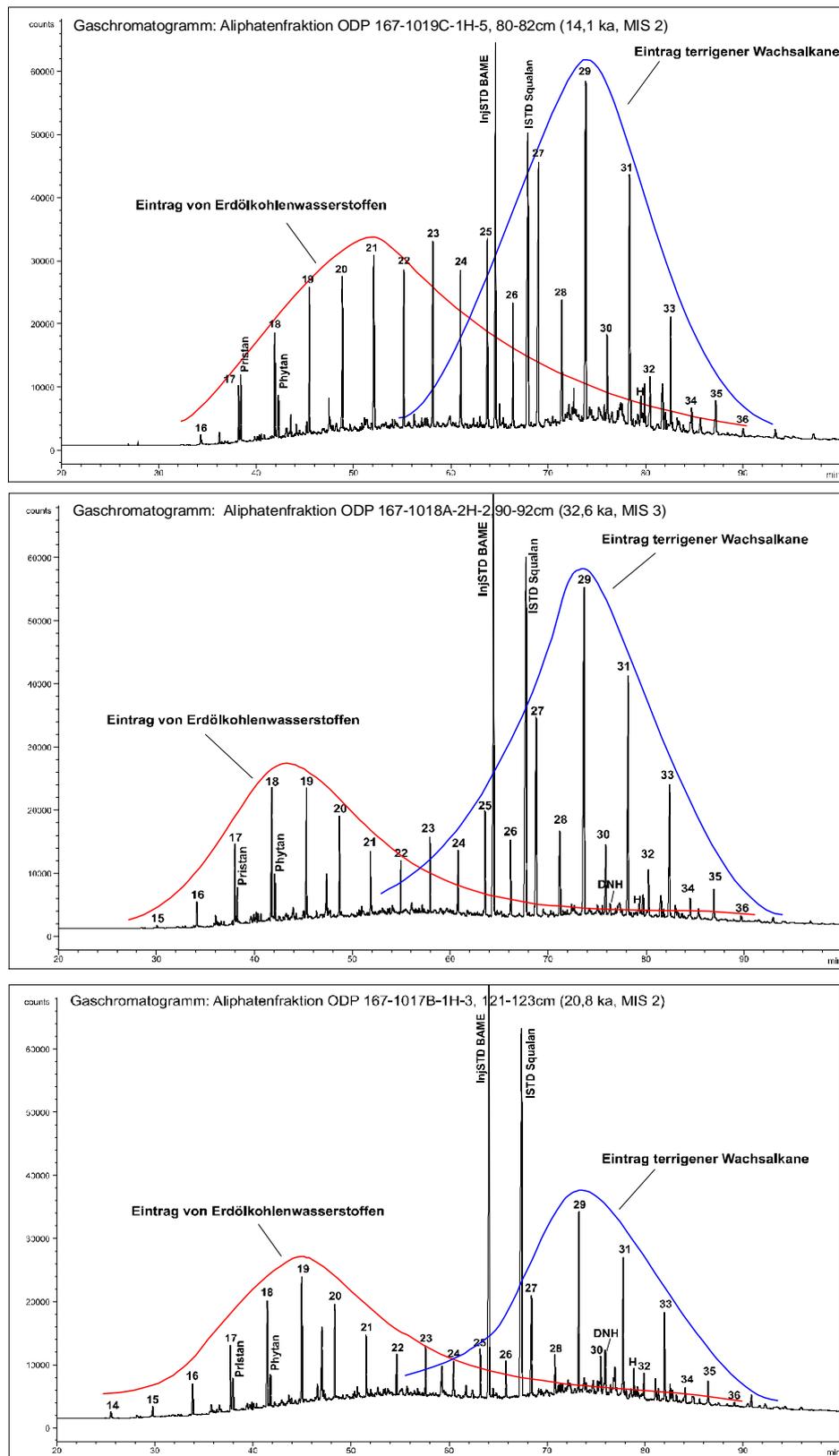
Bereits die Elementparameter zeugen von deutlichen Unterschieden des Ablagerungsgeschehens entlang des kalifornischen Kontinentalrands während der letzten 160 ka (Tab. 4.1.1). Die prozentualen Elementgehalte und die Massenakkumulationsraten zeigen, daß das Sedimentationsgeschehen der nördlichsten Bohrung 1019C stark durch die hohen Sedimentationsraten und den damit verbundenen Verdünnungseffekt beeinflusst ist. Darüber hinaus scheinen die unterschiedlichen Wassertiefen der einzelnen Bohrungen, insbesondere für die Bohrung 1018A, eine wichtige Rolle in der Ablagerungsgeschichte der untersuchten Sedimente zu spielen.

#### **4.1.2 Qualitative und quantitative Zusammensetzung der freien Lipide in Sedimenten der letzten 160 ka**

Zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der freien Lipide wurden die Aliphaten- und Heterokomponentenfraktionen auf molekularer Ebene detailliert untersucht. Im folgenden sollen anhand einiger ausgewählter Beispiele die wichtigsten Stoffklassen in den Sedimenten am kalifornischen Kontinentalrand näher erläutert werden. Zur ersten groben Abschätzung der Akkumulation von organischem Kohlenstoff entlang des Untersuchungstransekts wurde für die einzelnen untersuchten Verbindungen oder Verbindungsklassen die durchschnittliche Anreicherung während der letzten 160 ka berechnet. Auf eine zeitlich aufgelöste Anreicherung der Biomarker wird im Abschnitt 4.3 detailliert eingegangen.

##### Lipide der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion

Hauptkomponenten der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion (Abb. 4.1.3) bilden die *n*-Alkane. Neben den *n*-Alkanen lassen sich in geringeren Mengen noch einige weitere Verbindungen und Verbindungsklassen detektieren (Pristan, Phytan, Hopane, Hopene, trizyklische Terpane, Pregnane, Sterane und Sterene).

*n*-Alkane

**Abb. 4.1.3:** Gaschromatogramme ausgewählter Aliphatenfraktionen der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die Zahlen geben die Kettenlänge der *n*-Alkane an. DNH =  $17\alpha, 18\alpha, 21\beta$ -28,30-*dinor*-Hopan; H =  $17\alpha, 21\beta$ -Hopan. InjSTD = Injektionsstandard Behensäuremethylester (BAME); ISTD = Interner Standard.

In den Sedimentproben der drei ausgewählten ODP-Bohrungen lassen sich *n*-Alkane mit Kohlenstoffzahlen von C<sub>16</sub>-C<sub>41</sub> detektieren, wobei die *n*-Alkane bis zu einer Kohlenstoffzahl von C<sub>35</sub> in signifikanten Mengen vorliegen (Abb. 4.1.3). Die *n*-Alkane zeigen dabei eine bimodale Verteilung. Ein kleineres, breitangelegtes Maximum liegt im kurzkettigen Bereich zwischen C<sub>18</sub> und C<sub>21</sub> nahezu ohne gerad- oder ungeradzahliger Bevorzugung. Diese geringe Bevorzugung wird an den durchschnittlichen „Carbon Preference Indices“ (CPI<sub>17-C23</sub>) der ausgewählten Sedimentproben der letzten 160 ka deutlich (CPI, siehe Abschnitt 3.3), die für alle drei Bohrungen nahe 1 liegen (Bohrung 1017B 1,36, Bohrung 1018A 1,22 und Bohrung 1019C 1,07; Tab. 4.1.2). Ein zweites, meist dominierendes Maximum liegt im langkettigen Bereich bei einer Kohlenstoffzahl von C<sub>29</sub> (C<sub>max</sub>) mit einer starken ungeradzahligem Bevorzugung (durchschnittlicher CPI<sub>27-33</sub> der letzten 160 ka: Bohrung 1017B 5,15, Bohrung 1018A 5,84 und Bohrung 1019C 2,98). Das Vorkommen der langkettigen *n*-Alkane ist typisch für terrestrische Blattwachse (Eglinton und Hamilton, 1967) und wird in vielen Kontinentalrandsedimenten gefunden (z.B. Prahl und Carpenter, 1984; Prahl et al., 1994). Der Eintrag der langkettigen *n*-Alkane in die marinen Sedimente erfolgt dabei über Flüsse oder äolischen Transport (Gagosian et al., 1981; Gagosian et al., 1987; Prahl et al., 1994).

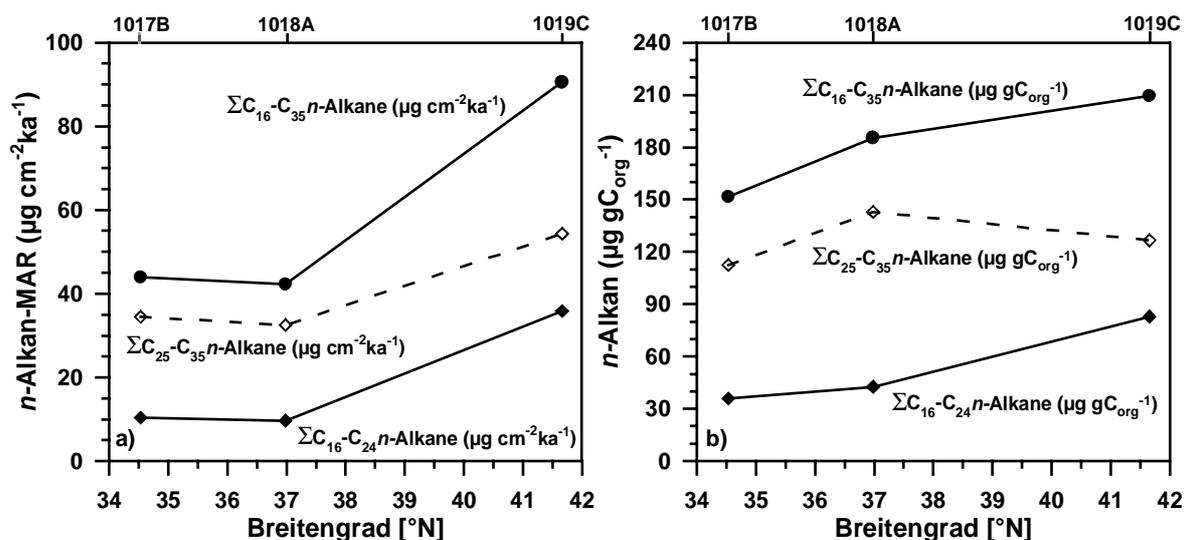
	Bohrung 1017B		Bohrung 1018A		Bohrung 1019C	
	Variation	Ø (n=19)	Variation	Ø (n=24)	Variation	Ø (n=14)
CPI <sub>17-23</sub>	1,03-1,45	1,36	0,99-1,50	1,22	0,97-1,19	1,07
CPI <sub>27-33</sub>	4,02-7,21	5,15	3,61-7,02	5,84	2,61-3,53	2,98

**Tab. 4.1.2:** CPI („Carbon Preference Index“) der kurzkettigen (*n*-C<sub>17</sub> - *n*-C<sub>23</sub>) und der langkettigen (*n*-C<sub>27</sub> - *n*-C<sub>33</sub>) *n*-Alkane (siehe hierzu auch Abschnitt 3.3) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Kurzkettige *n*-Alkane kleiner *n*-C<sub>19</sub> können aus marinen oder bakteriellen Quellen stammen (Blumer et al., 1971; Tornabene, 1976; Cranwell et al., 1987). Insbesondere *n*-C<sub>17</sub>, zum Teil auch *n*-C<sub>15</sub> und *n*-C<sub>19</sub>, werden als typisch für marine Algen angesehen, wobei diese *n*-Alkane entweder direkt von planktonischen Organismen oder durch Decarboxylierung von geradzahligem Fettsäuren gebildet werden (Kvenvolden, 1970). Allerdings weist die gleichmäßige *n*-Alkanverteilung mit nahezu fehlender gerad- oder ungeradzahligem Bevorzugung (CPI nahe 1) eher auf einen Eintrag von Ölen oder erodierten Erdölmuttergesteinen hin. Die *n*-Alkanverteilung zeigt somit eine Kombination aus zwei Signalen, einem kleineren Maximum aus Erdölkohlenwasserstoffen, das zu längeren Kettenlängen asymptotisch auszulaufen scheint, und einem dominierenden Maximum von rezenten *n*-Alkanen terrestrischen Ursprungs, das die *n*-Alkanverteilung der reifen Kohlenwasserstoffe im langkettigen Bereich überlagert. Der niedrigere durchschnittliche CPI<sub>27-33</sub> in den Sedimentproben der Bohrung 1019C (Tab. 4.1.2) erklärt sich somit durch einen höheren

Eintrag von *n*-Alkanen geogenen Ursprungs relativ zum Eintrag terrigener *n*-Alkane (Abb. 4.1.3). Das verstärkte Auftreten eines UCM („unresolved complex mixture“), insbesondere in den Proben der südlichsten Bohrung 1017B, deutet außerdem auf eine mikrobielle Überarbeitung von Erdölkohlenwasserstoffen hin (Curiale et al., 1985).

Die höchste durchschnittliche Anreicherung von *n*-Alkanen ist in der nördlichsten Bohrung 1019C zu verzeichnen (Abb. 4.1.4a, Tab. 4.1.3). Sie ist doppelt so hoch wie die der beiden südlicheren Lokationen 1017B und 1018A, deren durchschnittliche *n*-Alkan-Akkumulationsraten sich nur wenig voneinander unterscheiden. Die Anreicherung der kürzerkettigen *n*-Alkane in der Bohrung 1019C ist dabei im Vergleich zu den südlicheren Lokationen ein wenig stärker ausgeprägt als die der langkettigen *n*-Alkane. Dies spiegelt sich auch in den Anteilen der kürzerkettigen *n*-Alkane am organischen Material wider, die den höchsten Anteil an kürzerkettigen *n*-Alkanen in der Bohrung 1019C anzeigen (Abb. 4.1.4b, Tab. 4.1.3). Diese Beobachtung deutet auf einen stärkeren Eintrag oder eine bessere Erhaltung von kürzerkettigen Erdölkohlenwasserstoffen an der nördlichsten Lokation hin (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.4).



**Abb. 4.1.4:** a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der *n*-Alkane in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen *n*-Alkananteile am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Die höchste durchschnittliche Anreicherung der langkettigen *n*-Alkane terrigenen Ursprungs relativ zum organischen Material ist in der Bohrung 1018A zu beobachten, während sie in den Bohrungen 1017B und 1019C annähernd gleich ist. Da diese erhöhte Anreicherung nur relativ zum gesamten organischen Material beobachtet werden kann (Abb. 4.1.4b) und sich nicht in den Akkumulationsraten widerspiegelt (Abb. 4.1.4a), ist sie vermutlich auf den refraktären Charakter des terrigenen gegenüber dem marinen organischen Material zurückzuführen (Heath

et al., 1977). Die Bohrung 1018A liegt, wie bereits erwähnt, in mehr als doppelt so tiefem Wasser wie die beiden anderen Bohrungen. Das sedimentierende organische Material ist damit den frühen diagenetischen Abbauprozessen auf dem Weg durch die Wassersäule über eine längere Wegstrecke ausgesetzt, was eine selektive Anreicherung des refraktären organischen Materials terrigener Herkunft begünstigen sollte.

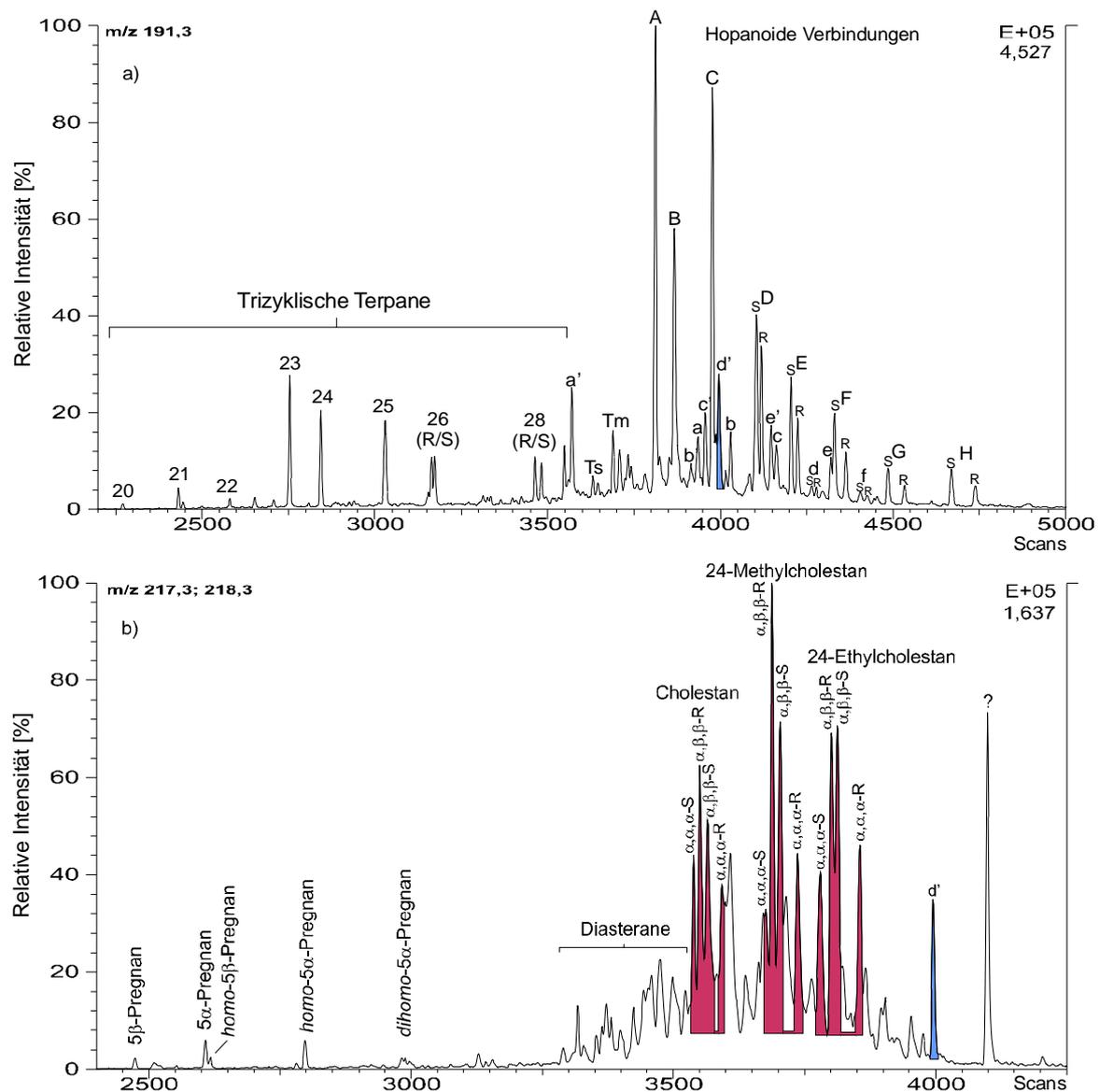
<i>n</i> -Alkane	Bohrung 1017B				Bohrung 1018A			
	$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ ka}$ ]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=19)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=19)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=26)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=26)
$\Sigma\text{C}_{16}\text{-C}_{35}$	87,0-223,7	151,7	14,1-82,5	44,0	76,0-319,5	187,3	20,5-81,7	42,5
$\Sigma\text{C}_{16}\text{-C}_{24}$	17,9-56,5	36,0	2,7-33,7	10,4	22,1-86,4	43,4	4,1-25,2	9,9
$\Sigma\text{C}_{25}\text{-C}_{35}$	68,7-158,0	112,4	11,3-52,3	34,5	54,0-233,0	143,9	12,6-56,5	32,6
$\text{C}_{\text{max}}: n\text{-C}_{29}$	21,9-45,3	34,1	4,8-17,2	9,9	15,2-72,9	42,0	3,2-15,5	9,4

<i>n</i> -Alkane	Bohrung 1019C			
	$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=14)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=14)
$\Sigma\text{C}_{16}\text{-C}_{35}$	106,3-306,7	209,5	32,5-171,8	90,6
$\Sigma\text{C}_{16}\text{-C}_{24}$	37,5-137,7	82,9	12,1-77,7	35,9
$\Sigma\text{C}_{25}\text{-C}_{35}$	68,8-170,3	126,5	20,4-102,3	54,3
$\text{C}_{\text{max}}: n\text{-C}_{29}$	15,7-37,0	27,3	4,4-23,7	11,9

**Tab. 4.1.3:** Variationen und Durchschnittswerte ( $\bar{\varnothing}$ ) einiger *n*-Alkanverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. MAR = Massenakkumulationsrate (siehe Abschnitt 2.6.5).

#### *Weitere aliphatische und alizyklische Kohlenwasserstoffe*

Der Eintrag von Kohlenwasserstoffen geogenen Ursprungs in die Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand wird durch das Auftreten einiger erdölspezifischer homologer Biomarkerreihen bestätigt (Rullkötter und Welte, 1981; Moldowan et al., 1983; Curiale et al., 1985). So lassen sich die Verbindungsreihen der Pregnane, trizyklischen Terpane, Sterane, Diasterane und Hopane in ihrer thermisch stabilsten  $17\alpha,21\beta$ -Konfiguration (Tab. 4.1.4) in den Sedimenten während des gesamten Untersuchungszeitraums finden (Abb. 4.1.5), was einen beständigen Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand anzeigt.



**Abb. 4.1.5:** GC/MS-Massenchromatogramme: a)  $m/z$  191,3 (trizyklische Terpene, Hopanreihe) und b)  $m/z$  217,3; 218,3 (Pregnan- und Steranreihe) der Aliphatenfraktion der Sedimentprobe ODP 167-1017B-3H-3, 90-92 cm (105,9 ka, MIS 5). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Massenchromatogramme. Die Zuordnung von Verbindungen zu den angegebenen Kennzeichnungen können der folgenden Tabelle 4.1.4 entnommen werden.  $\alpha,\alpha,\alpha$  bzw.  $\alpha,\beta,\beta$  =  $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$  bzw.  $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$  (20R/S-Epimere); Strukturen siehe Abbildungen 7.2.1-2 (Anhang 7.2); ? = Massenspektrum siehe Abbildung 7.3.3 (Anhang 7.3).

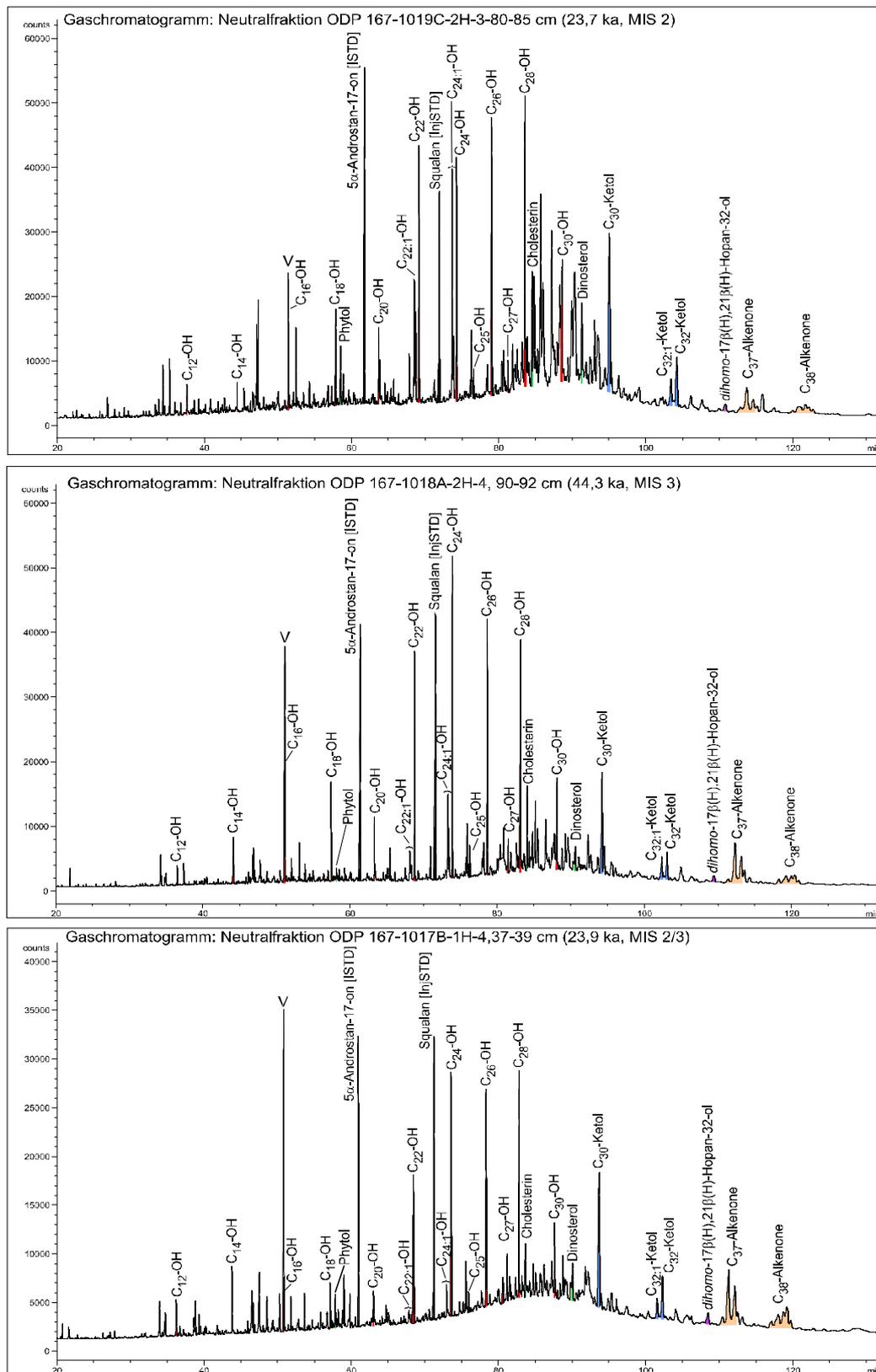
Das massive Auftreten des für die anstehende Monterey-Formation typischen 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans in den Sedimenten der Bohrungen 1017B und 1018A legt einen Zusammenhang der eingetragenen Erdölkomponenten mit den Erdölmuttergesteinen der Monterey-Formation zumindest für die beiden südlicheren Bohrungen nahe. Auf die geogenen Biomarkereinträge am kalifornischen Kontinentalrand wird im Abschnitt 4.1.4 detailliert eingegangen.

Kennzeichnung	Verbindung
a'	22,29,30- <i>trinor</i> -Hop-17(21)-en
Ts	22,29,30- <i>trinorneo</i> -18 $\alpha$ -Hopan
Tm	22,29,30- <i>trinor</i> -17 $\alpha$ -Hopan
A	28,30- <i>dinor</i> -17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan
B	30- <i>nor</i> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan
b'	Hop-17(21)-en
a	30- <i>nor</i> -17 $\beta$ ,21 $\alpha$ -Moretan
c'	Oleanan
C	17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan
d'	<i>neo</i> -Hop-13(18)-en
b	17 $\beta$ ,21 $\alpha$ -Moretan
D <sub>S/R</sub>	(22S/R)- <i>homo</i> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan
e'	Gammaceran
c	(22S/R?)- <i>homo</i> -17 $\beta$ ,21 $\alpha$ -Moretan
E <sub>S/R</sub>	(22S/R)- <i>dihomo</i> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan
d <sub>S/R</sub>	(22S/R)- <i>dihomo</i> -17 $\beta$ ,21 $\alpha$ -Moretan
e	(22S/R?)- <i>homo</i> -17 $\beta$ ,21 $\beta$ -Hopan
F <sub>S/R</sub>	(22S/R)- <i>trihomo</i> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan
f <sub>S/R</sub>	(22S/R)- <i>trihomo</i> -17 $\beta$ ,21 $\alpha$ -Moretan
G <sub>S/R</sub>	(22S/R)- <i>tetrakishomo</i> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan
H <sub>S/R</sub>	(22S/R)- <i>pentakishomo</i> -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan

**Tab. 4.1.4:** Zuordnung der einzelnen Verbindungen zu den Kennzeichnungen in der Abbildung 4.1.5. Strukturen siehe Anhang 7.2.

Hinweise auf die diagenetische Umwandlung von rezemtem organischem Material geben die detektierten Hopene (Tab. 4.1.4) und einige Sterene (Brassell, 1985).  $\Delta^2$ -Sterene liegen in Kohlenstoffzahlen von C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> vor, wobei die C<sub>27</sub>- und C<sub>29</sub>-Sterene überwiegen. Ein Vergleich mit den Verteilungsmustern der Steroidalkohole (Abb. 4.1.10), in denen ebenfalls die C<sub>27</sub>- und C<sub>29</sub>-Steroide dominieren, legt eine diagenetische Bildung der Sterene aus den Steroidalkoholen nahe (Mackenzie et al., 1982; de Leeuw et al., 1989).

## Lipide der Neutralfraktion

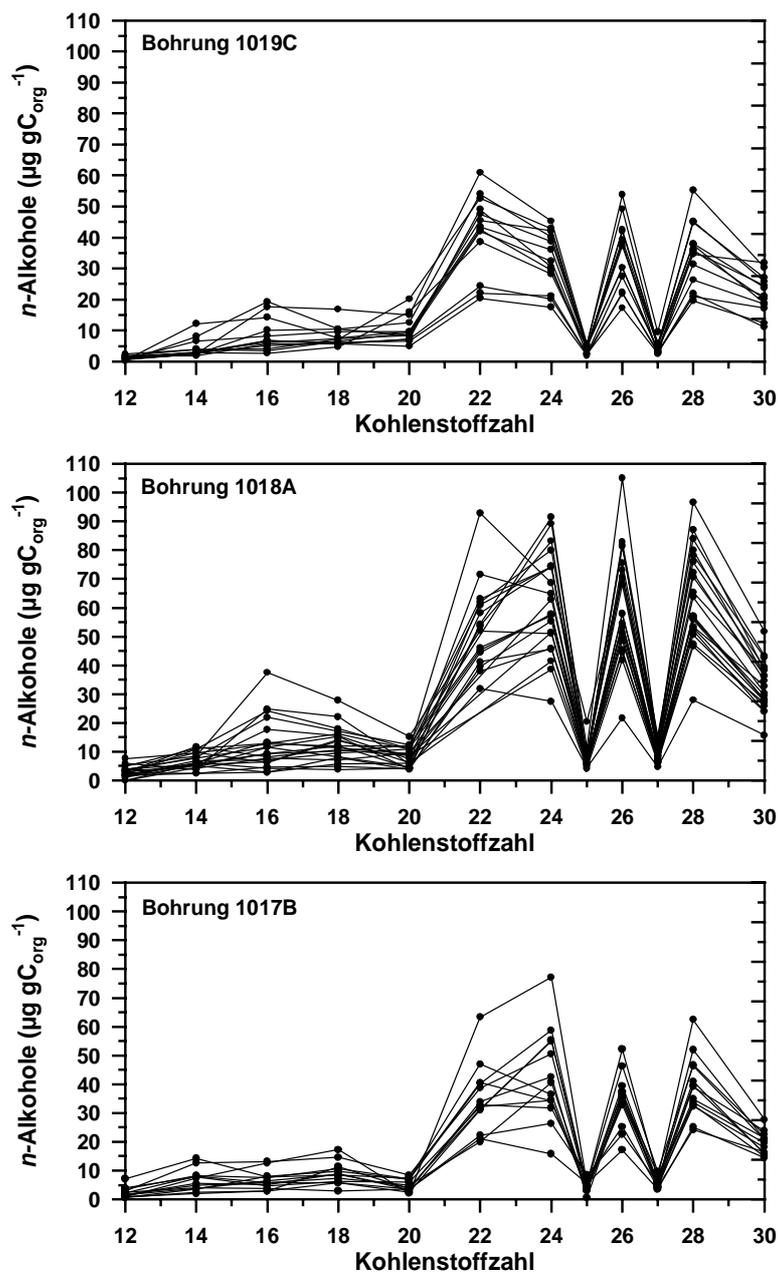


**Abb. 4.1.6:** Gaschromatogramme ausgewählter Neutralfraktionen der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. V = Verunreinigung (Phthalat koeluiert im GC mit dem *n*-C<sub>16</sub>-Alkohol; Auswertung über das GC/MS-Chromatogramm). ISTD = Interner Standard; InjSTD = Injektionsstandard.

Die Neutralfraktionen werden durch die Stoffklassen der *n*-Alkohole und Steroidalkohole dominiert. Weitere Verbindungen und Verbindungsklassen sind Phytol, langkettige Diole und Ketole, Hopanole und Alkenone (Abb. 4.1.6).

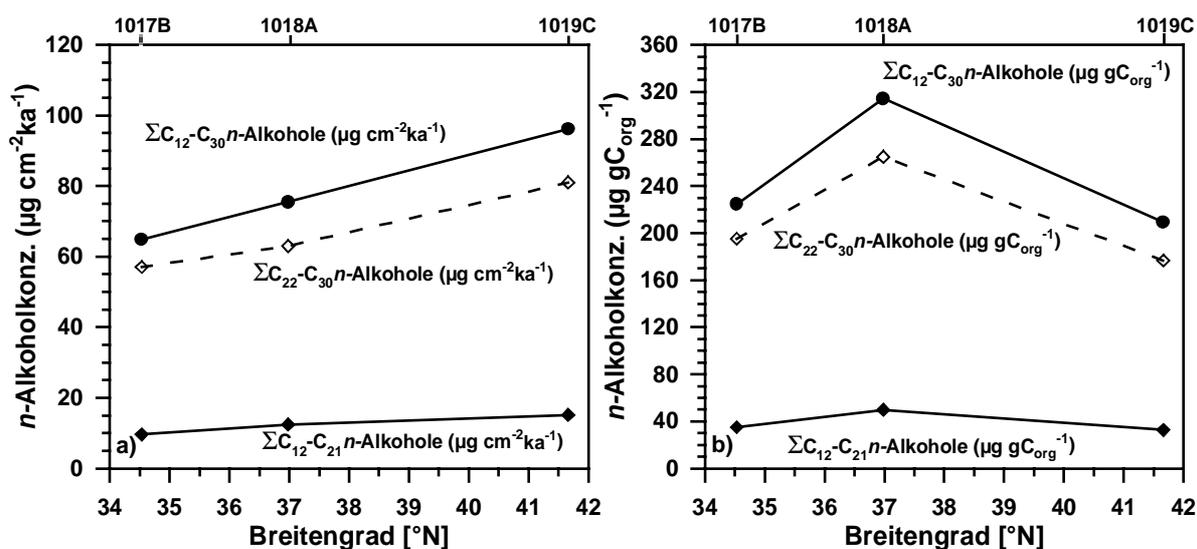
#### *n*-Alkohole

Die *n*-Alkohole lassen sich in allen untersuchten Sedimenten mit Kettenlängen von C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> und starker geradzahliger Bevorzugung finden. Ungeradzahlige *n*-Alkohole treten, insbesondere mit Kettenlängen kleiner als C<sub>25</sub>, nur in Spuren auf.



**Abb. 4.1.7:** Überlagerungsdiagramme von *n*-Alkoholverteilungen (GC) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Ungeradzahlige *n*-Alkohole kleiner als C<sub>25</sub> liegen nur in Spuren vor und wurden deshalb nicht berücksichtigt.

Wie das Überlagerungsdiagramm (Abb. 4.1.7) zeigt, werden die *n*-Alkoholverteilungen durch ein Maximum im langkettigen Bereich von C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub> geprägt. Kurzkettige Alkohole (C<sub>12</sub>-C<sub>21</sub>) treten bis auf wenige Ausnahmen nur in geringen Mengen auf. Die langkettigen *n*-Alkohole (C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub>) werden ebenso wie die langkettigen *n*-Alkane auf die Blattwache höherer Landpflanzen zurückgeführt (Eglinton und Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1976) und repräsentieren damit ebenso einen Eintrag von terrigenem organischem Material. Die Variation der *n*-Alkoholkonzentrationen (Tab. 4.1.5) zeugen von einem variablen Eintragsgeschehen während der letzten 160 ka.



**Abb. 4.1.8:** a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der *n*-Alkohole in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen *n*-Alkoholanteile am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Ähnlich wie die *n*-Alkane (Abb. 4.1.4a) sind die langkettigen *n*-Alkohole durchschnittlich am stärksten in der Bohrung 1019C akkumuliert, während die durchschnittlichen Akkumulationsraten in den Bohrungen 1017B und 1018A annähernd gleich sind (Abb. 4.1.8a). Dies weist auf einen verstärkten äolischen oder fluviatilen Eintrag von terrigenem organischem Material in die Sedimente des Eel River-Beckens (Bohrung 1019C) hin. Die kurzkettigen *n*-Alkohole zeigen in allen untersuchten Bohrungen eine sehr ähnliche Anreicherung mit einem leichtem Süd-Nord-Trend zu höheren Gehalten. Bemerkenswert ist, daß die langkettigen *n*-Alkohole ebenso wie die langkettigen *n*-Alkane relativ zum organischen Material die stärkste durchschnittliche Anreicherung in der Bohrung 1018A aufweisen (Abb. 4.1.8b). Dies scheint ebenso den bereits bei den *n*-Alkanen angesprochenen, refraktären Charakter des terrigenen organischen Materials widerzuspiegeln, in das die terrigenen, langkettigen *n*-Alkohole während der Ablagerung schützend eingebettet zu sein scheinen.

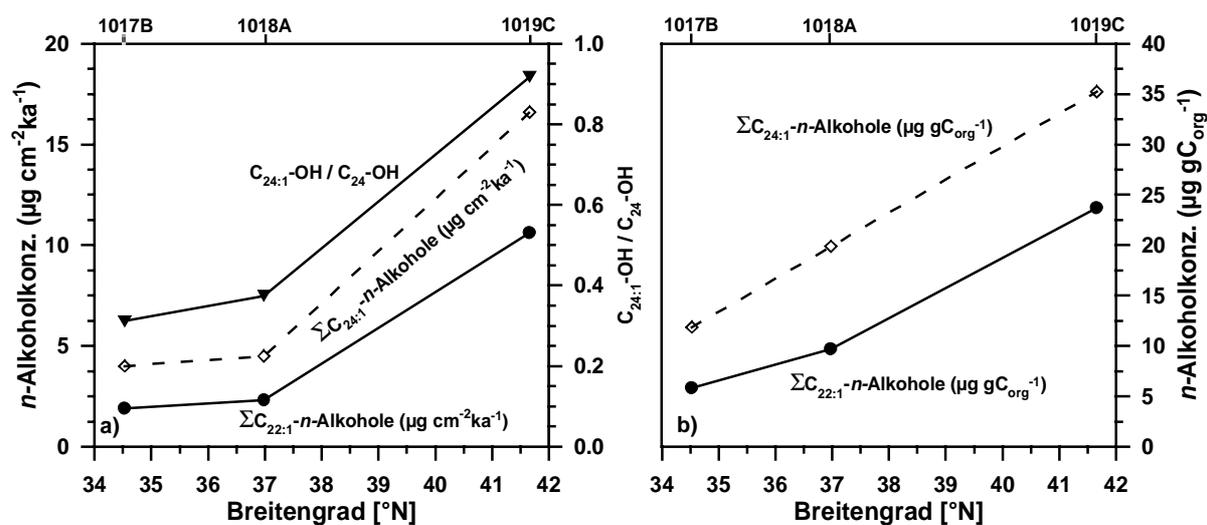
<i>n</i> -Alkohole	Bohrung 1017B				Bohrung 1018A			
	$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g/cm}^2 \text{ ka}$ ]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g/cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=16)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=16)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=22)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=22)
$\Sigma\text{C}_{12}\text{-C}_{30}$	130,9-370,0	224,6	33,3-107,9	64,9	169,1-429,0	314,4	29,1-123,9	75,5
$\Sigma\text{C}_{12}\text{-C}_{21}$	15,3-59,4	35,0	4,5-16,3	9,6	18,5-159,9	49,7	3,1-32,1	12,5
$\Sigma\text{C}_{22}\text{-C}_{30}$	105,7-310,6	195,2	27,0-105,5	57,1	107,8-369,1	264,7	21,7-107,6	63,0
$\Sigma\text{C}_{22:1}\text{-OH}$	2,4-10,8	5,8	0,4-5,8	1,9	2,7-17,9	9,7	0,7-4,7	2,3
$\Sigma\text{C}_{24:1}\text{-OH}$	5,7-24,2	11,9	0,9-10,9	4,0	9,5-39,5	19,9	2,3-9,3	4,5
$\text{C}_{24:1}/\text{C}_{24}$	0,13-0,75	0,31			0,19-0,58	0,37		

<i>n</i> -Alkohole	Bohrung 1019C			
	$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g/cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=13)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=13)
$\Sigma\text{C}_{12}\text{-C}_{30}$	132,9-303,1	219,8	41,8-193,3	100,2
$\Sigma\text{C}_{12}\text{-C}_{21}$	20,2-52,7	32,5	4,6-35,1	15,1
$\Sigma\text{C}_{22}\text{-C}_{30}$	109,0-250,3	188,4	33,7-176,7	85,7
$\Sigma\text{C}_{22:1}\text{-OH}$	16,1-31,8	23,7	4,7-26,3	10,6
$\Sigma\text{C}_{24:1}\text{-OH}$	23,0-56,5	35,2	6,6-44,8	16,6
$\text{C}_{24:1}/\text{C}_{24}$	0,45-4,89	0,92		

**Tab.4.1.5:** Variationen und Durchschnittswerte ( $\bar{\varnothing}$ ) einiger *n*-Alkoholverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. MAR = Massenakkumulationsrate (siehe Abschnitt 2.6.5).

Besonders erwähnenswert ist außerdem, daß neben dem Vorkommen der gesättigten *n*-Alkohole jeweils noch zwei einfach ungesättigte *n*-C<sub>22</sub>-, *n*-C<sub>24</sub>- (Massenspektren siehe Abbildungen 7.3.1-2; Anhang 7.3) und in Spuren *n*-C<sub>26</sub>-Isomere detektiert wurden (Abb. 4.1.6), wobei die ungesättigten *n*-C<sub>24</sub>-Isomere stets in größeren Mengen auftraten (Abb. 4.1.6; Tab. 4.1.5). Das Auftreten langkettiger, ungesättigter *n*-Alkohole in marinen Kontinentalrandsedimenten ist ungewöhnlich und im allgemeinen selten, und ihr Ursprung ist bisher noch unklar. Ungesättigte Verbindungen sind eher für marine Quellen charakteristisch (Sargent und Whittle, 1981; Volkman et al., 1987; Rullkötter et al., 1998; Volkman et al., 1998). Beispielsweise wurden *n*-C<sub>30</sub>- bis *n*-C<sub>32</sub>-Alkohole mit einer oder zwei Doppelbindungen in signifikanten Mengen in marinen Eustigmatophyceen der Art *Nannochloropsis* gefunden (Volkman et al., 1992), und in Sapropelen des Mittelmeers wurde eine Reihe einfach ungesättigter *n*-Alkohole mit Kohlenstoffzahlen von C<sub>24</sub>-C<sub>30</sub> nachgewiesen (Rullkötter et al., 1998), bei denen ein mariner Ursprung aufgrund der Dominanz des ungesättigten *n*-C<sub>30</sub>-Alkohols vermutet wurde. Der Unsättigungsgrad der in dieser Studie detektierten *n*-Alkohole legt also ebenfalls einen marinen Ursprung dieser Verbindungen nahe.

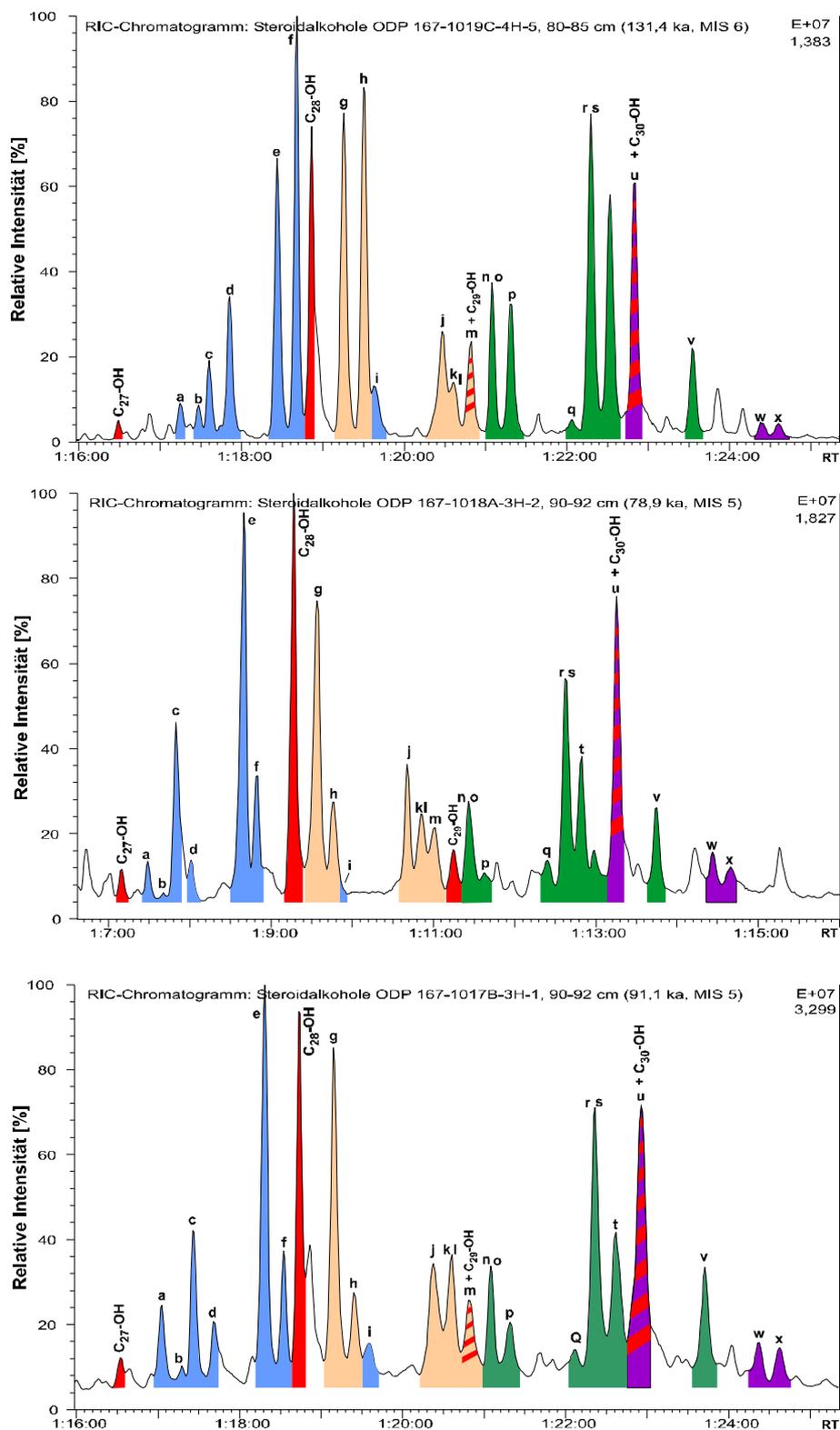
Interessanterweise läßt sich ein Anreicherungstrend für diese Verbindungen entlang der kalifornischen Küste während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka beobachten (Abb. 4.1.9). Während die durchschnittlichen Konzentrationen der ungesättigten *n*-Alkohole in der nördlichsten Bohrung 1019C nahezu die der gesättigten Homologen erreicht, wie der Vergleich der ungesättigten *n*-C<sub>24</sub>-Alkohole zu ihrem gesättigten Analogon zeigt, nimmt die durchschnittliche Konzentration der ungesättigten *n*-Alkohole nach Süden hin drastisch ab (Abb. 4.1.9a). Auch die relative Anreicherung der ungesättigten *n*-Alkohole am organischen Material bietet ein ähnliches Bild.



**Abb. 4.1.9:** a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summe der ungesättigten *n*-Alkohole ( $\text{C}_{22:1}$  und  $\text{C}_{24:1}$ ; je zwei Isomere) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C und das Verhältnis der Summe der zwei ungesättigten *n*-C<sub>24:1</sub>-Alkoholisomere zum gesättigten *n*-C<sub>24</sub>-Alkohol. b) Vergleich der durchschnittlichen Summen der ungesättigten *n*-Alkoholanteile am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Die unterschiedliche relative Anreicherung zwischen den ungesättigten und gesättigten *n*-Alkoholen (vgl. Abb. 4.1.8b und 4.1.9b) unterstreicht die Vermutung, daß die ungesättigten und gesättigten *n*-Alkohole aus unterschiedlichen Quellen stammen. Der beobachtete Nord-Süd-Trend weist deutlich auf einen Breitengradabhängigen Eintrag dieser Verbindungen hin. Unter Zugrundelegung einer marinen Quelle könnte dies bedeuten, daß es sich um marine Vorläuferorganismen handelt, die durchschnittlich kühlere Lebensbedingungen bevorzugen. Ein Glazial-Interglazial-Effekt ist in den Anreicherungsmustern der ungesättigten *n*-Alkohole allerdings nicht zu finden. Dies mag jedoch mit unterschiedlichen planktonischen Artenvergesellschaftungen während der Glazial- und Interglazialzeiten zusammenhängen.

## Steroidalkohole



**Abb. 4.1.10:** Elutionsbereich von Steroidalkoholen in ausgewählten rekonstruierten Totalionenstrom(RIC)-Chromatogrammen für die Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Zuordnung der Steroide siehe Tab. 4.1.6. Blau: C<sub>27</sub>-Steroide; Beige: C<sub>28</sub>-Steroide, Grün: C<sub>29</sub>-Steroide; Violett: C<sub>30</sub>-Steroide; RT = Retentionszeit; Die Retentionszeitverschiebung der Probe aus der Bohrung 1018A erklärt sich durch die Verwendung einer anderen GC-Säule (Hochtemperatursäule, siehe Abschnitt 3.2.11).

Kennzeichnung	Kohlenstoffzahl	Verbindungen
a	C <sub>27</sub>	27-nor-24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol
b	C <sub>27</sub>	27-nor-24-Methylcholest-22E-en-3β-ol
c	C <sub>27</sub>	Cholesta-5,22E-dien-3β-ol
d	C <sub>27</sub>	5α-Cholest-22E-en-3β-ol
e	C <sub>27</sub>	Cholest-5-en-3β-ol (Cholesterin oder Cholesterol)
f	C <sub>27</sub>	5α-Cholestan-3β-ol
g	C <sub>28</sub>	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol (Diatomsterol)
h	C <sub>28</sub>	24-Methyl-5α-cholest-22E-en-3β-ol
i	C <sub>27</sub>	5α-Cholest-7-en-3β-ol
j	C <sub>28</sub>	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol
k	C <sub>28</sub>	24-Methylcholest-5-en-3β-ol
l	C <sub>28</sub>	24-Methyl-5α-cholest-24(28)-en-3β-ol
m	C <sub>28</sub>	24-Methyl-5α-cholestan-3β-ol
n	C <sub>29</sub>	23,24-Dimethyl-5α-cholest-22E-en-3β-ol
o	C <sub>29</sub>	24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3β-ol (Stigmasterol)
p	C <sub>29</sub>	4,24-Dimethyl-5α-cholest-22E-en-3β-ol
q	C <sub>29</sub>	23,24-Dimethylcholest-5-en-3β-ol
r	C <sub>29</sub>	24-Ethylcholest-5-en-3β-ol (β-Sitosterol)
s	C <sub>29</sub>	23,24-Dimethyl-5α-cholestan-3β-ol
t	C <sub>29</sub>	24-Ethyl-5α-cholestan-3β-ol
u	C <sub>30</sub>	4α,23,24-Trimethyl-5α-cholest-22E-en-3β-ol (Dinosterol)
v	C <sub>29</sub>	24-Ethyl-5α-cholest-7-en-3β-ol
w	C <sub>30</sub>	4α,23,24-Trimethyl-5α-cholestan-3β-ol (Dinostanol)
x	C <sub>30</sub>	4α,23,24-Trimethyl-5α-cholestan-3β-ol (Dinostanol - Isomer)

**Tab. 4.1.6:** Zuordnung der einzelnen Steroide zu den Kennzeichnungen in der Abbildung 4.1.10. Strukturen siehe Anhang 7.2.

Steroidalkohole kommen sowohl in marinen als auch in terrestrischen Organismen vor. Sie dienen in erster Linie als Zellmembranverstärker, spielen aber auch eine wichtige Rolle im Zellstoffwechsel. Aufgrund ihres gegenüber Abbauprozessen in den Sedimenten relativ stabilen und charakteristischen Kohlenstoffgerüsts lassen sie Rückschlüsse auf die eingetragenen Organismen zu und sind deshalb als Biomarker von großer Bedeutung. In den Kontinentalrandsedimenten vor der Küste Kaliforniens wurde eine Vielzahl an Sterolen mit Kohlenstoffzahlen von C<sub>26</sub>-C<sub>30</sub> gefunden, die sich im Aufbau ihrer Grundgerüste (Anzahl und Position von Doppelbindungen, Substituenten am Ringsystem) und Seitenkette unterscheiden. Die Abbildung 4.1.10 (sowie Tab. 4.1.6) zeigt exemplarisch den Sterolbereich ausgewählter Sedimentproben der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C entlang des kalifornischen Kontinentalrands. Die strukturelle Vielfalt ist charakteristisch für marine Ökosysteme (Volkman, 1986). Aufgrund dieser Vielfalt gestaltet sich die massenspektrometrische Charakterisierung in einigen Fällen allerdings recht schwierig, da die einzelnen Steroide teilweise koelutieren oder nur in Spuren vorhanden sind. Aus diesem Grund wurden nur die dominierenden Steroide mit Kohlenstoffzahlen von C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> in Abb. 4.1.10 aufgeführt (C<sub>26</sub>-Steroide treten nur in Spuren auf). Die Steroide wurden anhand ihrer Elutionsreihenfolge und ihres Fragmentierungsverhaltens charakterisiert (Wardroper, 1979; Volkman, 1986).

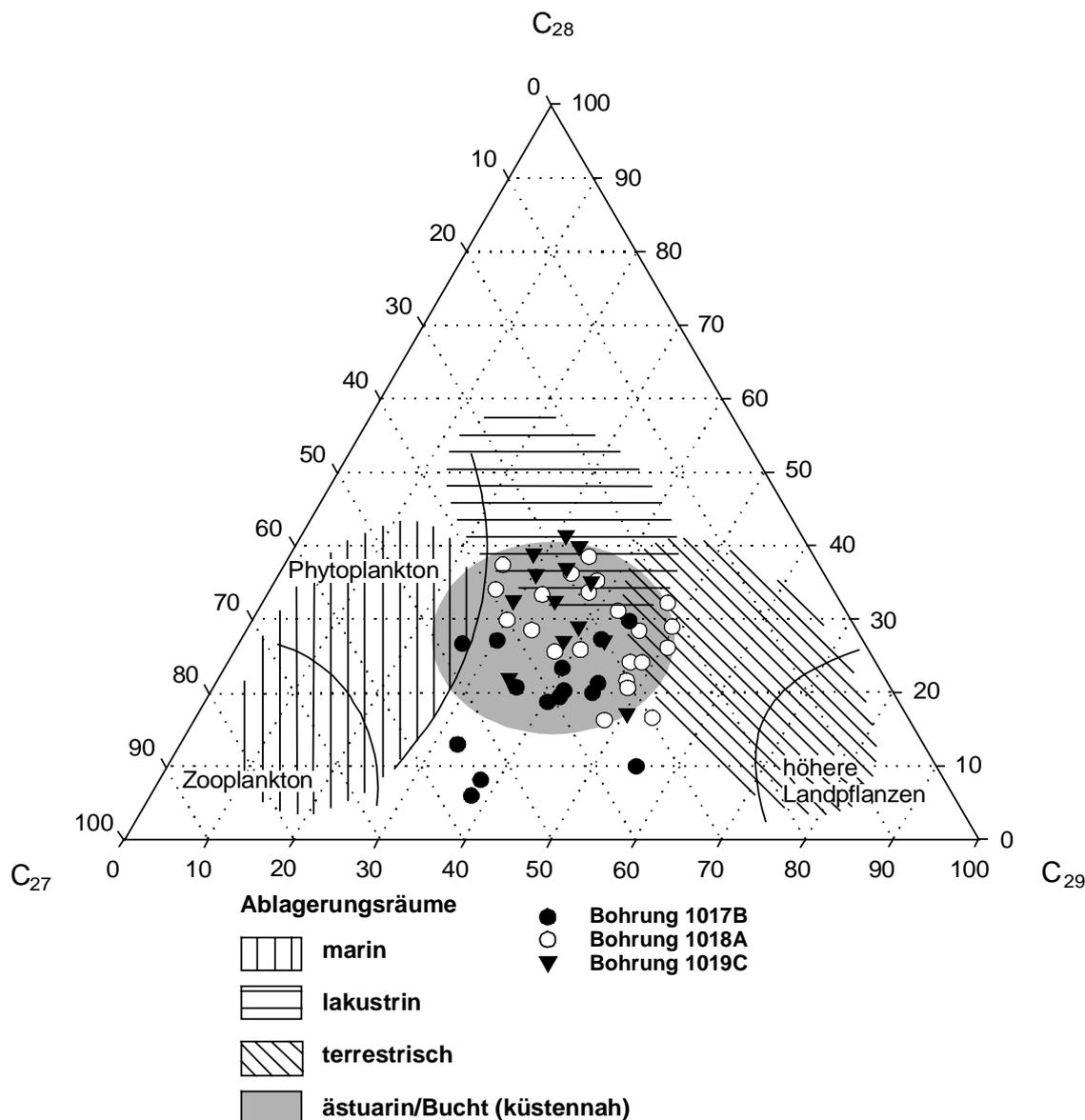
Die Steroide gehören neben den *n*-Alkoholen zu den dominierenden Verbindungsklassen der Heterokomponentenfraktion, und ihre Verteilungsmuster in den Sedimentproben der drei untersuchten Bohrungen zeigen im wesentlichen eine ähnliche qualitative Zusammensetzung. Demgegenüber können einzelne Steroide allerdings erhebliche quantitative Unterschiede aufweisen (Abb. 4.1.10). Zu den Hauptkomponenten der Steroide gehören unter Berücksichtigung aller untersuchten Sedimentproben die C<sub>27</sub>-Steroide Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol (Cholesterol; Komponente „e“ in Abb. 4.1.10) und 5 $\alpha$ -Cholestan-3 $\beta$ -ol (f), die C<sub>28</sub>-Steroide 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol (Diatomsterol; g) und 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol (h), die C<sub>29</sub>-Steroide 24-Ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol ( $\beta$ -Sitosterol; r) und 24-Ethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol (t) sowie die C<sub>30</sub>-Steroide 4 $\alpha$ ,23,24-Trimethyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol (Dinosterol; u) und dessen gesättigte Analoga (Dinostanole; w,x).

Viele Untersuchungen haben gezeigt, daß die meisten Steroide nicht ausschließlich einer Gruppe von Organismen zuzuordnen sind (Volkman, 1986 und dortige Zitate). Vielmehr ist es erforderlich, die Steroidzusammensetzung im Gesamtkontext mit anderen Biomarkern und den Sedimentationsbedingungen wie der Nähe einer Lokation zu einer bestimmten Eintragsquelle zu betrachten. Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol (Cholesterol) ist eines der Hauptsteroide vieler mariner und terrestrischer Organismen. In marinen Lebensräumen sind große Mengen an Cholesterol im allgemeinen auf zooplanktonische Organismen oder auf andere Vertreter der marinen Fauna zurückzuführen, da es das Hauptsterol mariner Tiere darstellt (Volkman, 1986). Cholesterol tritt darüber hinaus aber auch in nicht unerheblichen Mengen in einigen phytoplanktonischen Spezies auf, so z.B. in einigen Dinoflagellaten (Alam et al., 1979) und einigen Diatomeen (Übersichtstabelle, Volkman, 1986). Das gesättigte Analogon 5 $\alpha$ -Cholestan-3 $\beta$ -ol kann einerseits direkt durch benthische Organismen ins Sediment eingetragen werden (Ballantine et al., 1981) und andererseits das diagenetische Reduktionsprodukt des Cholesterols sein (Gaskell und Eglinton, 1975; Wakeham, 1989). 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol (Diatomsterol) wird häufig als Biomarker für Diatomeen verwendet, da es das Hauptsteroid in einigen Diatomeen darstellt (Volkman, 1986). Es tritt aber auch noch in anderen Mikroalgen auf wie z.B. in Haptophyceen und Cryptophyceen (Volkman et al., 1998). Ein weiterer Diatomeenbiomarker scheint das 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 $\beta$ -ol zu sein, das in signifikanten Mengen in einigen wichtigen Diatomeenarten wie *Thalassiosira* und *Skeletonema* vorkommt. Die C<sub>29</sub>-Steroide 24-Ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol ( $\beta$ -Sitosterol) und 24-Ethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol sowie das 24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol (Stigmasterol) sind Hauptsteroide höherer Landpflanzen (Huang und Meinschein, 1976, 1979) und bilden damit in küstennahen, ästuarinen Sedimentationsräumen einen Hinweis auf eingetragenes organisches Material terrigenen Ursprungs. Allerdings werden sie auch in Sedimenten gefunden, in denen ein terrigener Eintrag unwahrscheinlich ist, was die Vermutung nährt, daß sie auch aus marinen Algen stammen können, wenn auch über die potentiell eintragenden Organismen zur Zeit noch spekuliert wird (Volkman, 1986; Volkman et al., 1998). Es ist daher notwendig, die

Gesamtheit der Biomarker dorthingehend zu überprüfen, ob noch weitere terrigene Biomarker im Sediment aufzufinden sind und ob aus der geographischen Lage der Bohrlokation ein terrigener Eintrag überhaupt wahrscheinlich ist. In der vorliegenden Studie ist durch das Auftreten weiterer terrigener Biomarker (langkettige *n*-Alkane und *n*-Alkohole) sowie die küstennahe Lage der untersuchten Bohrlokationen mit diversen Flußeinträgen die terrigene Zufuhr von C<sub>29</sub>-Steroide wahrscheinlich. Die Hauptkomponenten der C<sub>30</sub>-Steroide bilden das 4 $\alpha$ ,23,24-Trimethyl-5 $\alpha$ (H)-cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol (Dinosterol) und dessen gesättigte Analoga (Dinostanole). Das in dieser Studie in signifikanten Mengen vorliegende Dinosterol ist ein spezifischer Biomarker für das Auftreten von Dinoflagellaten in der lokalen Planktonvergesellschaftung (Boon et al., 1979).

Wenn auch eine genaue Zuordnung einzelner Steroide zu bestimmten Organismen aufgrund ihrer weiten Verbreitung in den Organismengruppen schwierig ist, so läßt sich dennoch eine gröbere Einteilung nach marinen und terrestrischen Steroidbiomarkern treffen. Planktonisches organisches Material enthält überwiegend C<sub>27</sub>- und C<sub>28</sub>-Sterole, wobei das Zooplankton vermehrt C<sub>27</sub>-Sterole und das Phytoplankton C<sub>28</sub>-Sterole aufweist. Weiterhin stellen die C<sub>30</sub>-Sterole einen deutlichen Hinweis auf den Eintrag von marinem organischem Material dar, da die 4 $\alpha$ -Methylsterole Hauptbestandteil der Sterolzusammensetzung in Dinoflagellaten sind (Volkman et al., 1998). Organisches Material höherer Landpflanzen zeigt demgegenüber vermehrt C<sub>29</sub>-Sterole wie das  $\beta$ -Sitosterol (24 $\alpha$ -Ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol) und das Stigmasterol (24 $\alpha$ -Ethylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol). Basierend auf dieser Vereinfachung kann die relative Kohlenstoffzahlverteilung der Steroide in den Sedimenten herangezogen werden, um Aussagen über die Herkunft der sedimentierten Steroidalkohole und damit über die Eintragsquellen des organischen Materials zu machen.

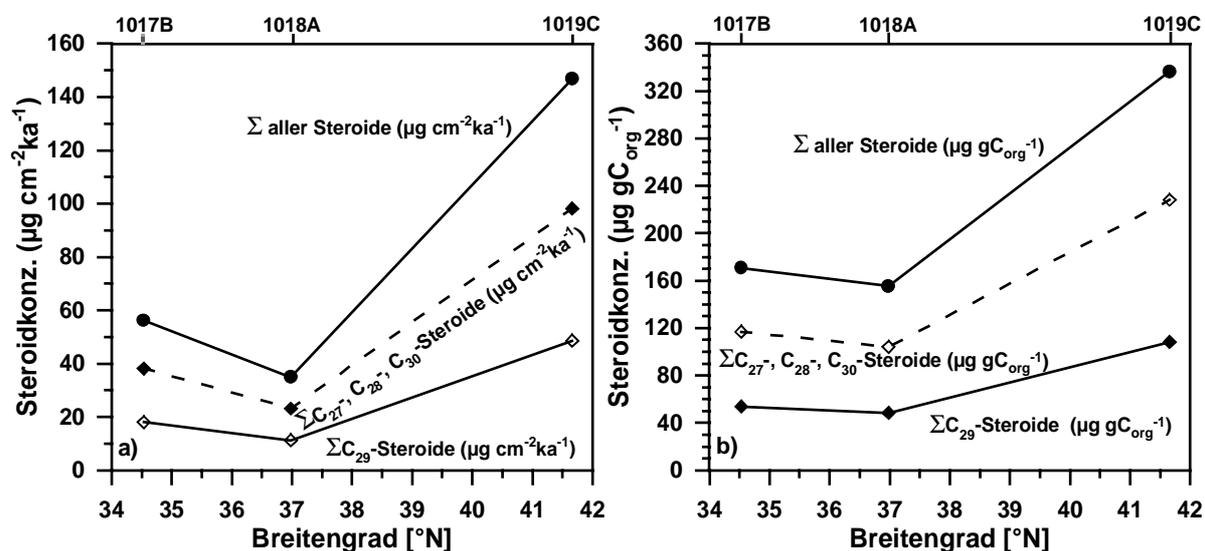
Ein Dreiecksdiagramm (modifiziert nach Huang und Meinschein, 1976, 1979) liefert damit in vereinfachter Weise Informationen über die Eintragsquellen der Steroidalkohole (Abb. 4.1.11) und erlaubt eine Einteilung des Sedimentationsraums unter den Gesichtspunkten marin, lakustrin, terrestrisch und ästuarin (küstennah). In dem von Huang und Meinschein (1976, 1979) vorgeschlagenem Dreiecksdiagramm werden allerdings die hauptsächlich aus marinen Quellen stammenden C<sub>26</sub>- und C<sub>30</sub>-Steroide nicht berücksichtigt.



**Abb. 4.1.11:** Beurteilung der Eintragsquellen von Steroidalkoholen anhand der relativen Kohlenstoffzahlverteilungen der sedimentären Steroide in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Das Steroid-Dreiecksdiagramm (Abb. 4.1.11) zeigt deutlich den für Kontinentalrandsedimente typischen Mischeintrag aus marinem und terrigenem organischem Material. Nahezu alle Sedimentproben liegen im Zentrum des Dreiecksdiagramms mit variablen Anteilen an  $C_{28}$ -Steroiden, die eine lokale Änderung der marinen Planktonvergesellschaftung andeutet. Eine Reihe von Sedimentproben aus der Bohrung 1018A orientiert sich dabei in Richtung des terrigenen Eintrags der  $C_{29}$ -Steroide, was den bereits bei den langkettigen  $n$ -Alkanen und  $n$ -Alkoholen angenommenen leicht verstärkten terrigenen Charakter des organischen Materials in der Fraktion der freien Lipide andeutet. Die insgesamt recht einheitliche Kohlenstoffzahlverteilung weist auf ein nahezu gleichbleibendes Eintragsgeschehen während der letzten 160 ka hin.

Die Bohrung 1017B und vor allem die Bohrung 1019C weisen die höchsten durchschnittlichen Anreicherungen an Steroidalkoholen während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka auf (Abb. 4.1.12a, Tab. 4.1.7). Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den relativen Anteilen am organischen Material wider (Abb. 4.1.12b). Insbesondere wird dieses Bild durch die vorwiegend aus marinen Quellen stammenden C<sub>27</sub>-, C<sub>28</sub>- und C<sub>30</sub>-Steroide geprägt, die ihre geringste Anreicherung in der Bohrung 1018A zeigen. Diese Beobachtung deckt sich mit der bereits getroffenen Annahme, daß das marine organische Material in der Fraktion der freien Lipide in der in größerer Wassertiefe gelegenen Bohrung 1018A relativ zum terrigenen Material stärker biodegradiert ist. Betrachtet man allerdings den Verlauf der C<sub>29</sub>-Steroidkurve, so ist zwar die Abreicherung in der Bohrung 1018A nicht so stark ausgeprägt wie die der marinen Steroide, aber die C<sub>29</sub>-Steroidkurve folgt eher der Kurve der marinen Steroide als dem Graphen der langkettigen *n*-Alkane (Abb. 4.1.4b) und *n*-Alkohole (Abb. 4.1.8b).



**Abb. 4.1.12:** a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summen aller Steroide, der C<sub>27</sub>-, C<sub>28</sub>- und C<sub>30</sub>-Steroide (marines Signal) sowie der C<sub>29</sub>-Steroide (terrigenes Signal) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Anteile der Summen aller Steroide, der C<sub>27</sub>-, C<sub>28</sub>- und C<sub>30</sub>-Steroide sowie der C<sub>29</sub>-Steroide am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Der ähnliche Verlauf der marinen und der terrigenen Steroidkurve kann darauf zurückzuführen sein, daß in der Fraktion der ungebundenen Lipide bei der Biodegradation nicht zwischen marinen und terrigenen Steroiden unterschieden wird. Auf der anderen Seite könnte dies aber auch bedeuten, daß ein Teil der C<sub>29</sub>-Steroide aus marinen Quellen stammt (Volkman, 1986) und daß damit die terrigene Komponente im Dreiecksdiagramm (Abb. 4.1.11) etwas überbewertet ist.

Die relativen Anteile der Steroidalkohole am organischen Material während der letzten 160 ka (Tab. 4.1.7) liegen mit durchschnittlichen Werten von 155,4 bis 263,9  $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$  alle niedriger als die des benachbarten Santa Barbara-Beckens mit  $549 \pm 244 \mu\text{g/gC}_{\text{org}}$  (Hinrichs, 1997). Dies ist vermutlich auf bessere Erhaltungsbedingungen in dem halbgeschlossenen Sedimentationsbecken zurückzuführen, in dem während der letzten 160 ka teilweise suboxische bis anoxische Bedingungen in der Wassersäule und an der Sediment-Wassergrenze vorgeherrscht haben (Kennett et al., 1995).

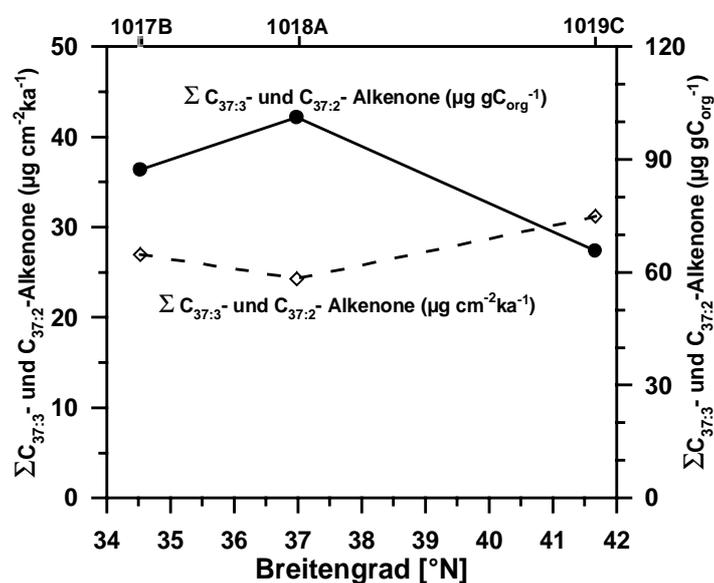
Steroide	Bohrung 1017B				Bohrung 1018A			
	$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g/cm}^2 \text{ ka}$ ]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g/cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=14)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=14)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=22)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=22)
$\Sigma\text{Gesamt}$	73,4-358,3	170,7	12,5-145,8	56,2	46,1-392,5	155,4	6,8-89,5	35,0
$\Sigma\text{C}_{27,28,30}$	48,4-246,0	116,8	8,4-92,3	38,2	36,5-269,2	104,02	4,8-61,4	23,1
$\Sigma\text{C}_{29}$	18,2-128,1	53,9	4,1-53,5	18,0	9,6-109,7	2,2	2,0-27,7	11,9

Steroide	Bohrung 1019C			
	$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$		MAR [ $\mu\text{g/cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=13)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=13)
$\Sigma\text{Gesamt}$	60,8-491,4	263,9	19,5-247,4	120,37
$\Sigma\text{C}_{27,28,30}$	46,6-360,9	184,6	15,0-153,6	80,8
$\Sigma\text{C}_{29}$	14,2-147,0	87,3	4,6-102,0	39,6

**Tab. 4.1.7:** Variationen und Durchschnittswerte ( $\bar{\varnothing}$ ) einiger Steroidalkoholverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.  $\Sigma\text{C}_{27,28,30}$  = marine Quelle;  $\Sigma\text{C}_{29}$  = terrigene Quelle (?; siehe Text); MAR = Massenakkumulationsrate (siehe Abschnitt 2.6.5).

*Langkettige, ungesättigte Alkenone*

Am Ende des Gaschromatogramms der Neutralfraktion (Abb. 4.1.6) eluiert eine Gruppe von langkettigen C<sub>37</sub>-, C<sub>38</sub>- und in geringen Mengen auch C<sub>39</sub>-Methyl- und Ethylalkenonen mit unterschiedlichen Unsatigungsgraden. Langkettige, ungesättigte Alkenone wurden in einigen Spezies der Klasse der Haptophyceen wie den weitverbreiteten Coccolithophoriden *Emiliania huxleyi* und *Gephyrocapsa oceanica* gefunden (Volkman et al., 1980; Marlowe et al., 1984b; Volkman et al., 1995). Die Beobachtung, daß sich der Grad der Unsatigung mit der Umgebungstemperatur des Wasser verändert (siehe Abschnitt 3.3), bildet die Grundlage für den U<sub>37</sub><sup>K'</sup>-Parameter zur Abschätzung von Paläo-oberflächenwassertemperaturen (Brassell et al., 1986; Prahl und Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988).



**Abb. 4.1.13:** a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summen der C<sub>37:3</sub>- und C<sub>37:2</sub>-Alkenone in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Anteile der Summen der C<sub>37:3</sub>- und C<sub>37:2</sub>-Alkenone am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Die aus marinen Quellen stammenden Alkenone zeigen ihre größte Anreicherung in den Bohrungen 1017B und 1019C. Dies kann entweder darauf zurückgeführt werden, daß in den Bohrungen 1017B und 1019C ein höherer Eintrag von Alkenonen in die Sedimente durch eine höhere Produktivität in der darüberliegenden Wassersäule erfolgt oder aber, daß in der Bohrung 1018A die Alkenone auf ihrem längeren Weg durch die Wassersäule verstärkt abgebaut wurden. Im Gegensatz dazu zeigt allerdings die relative Anreicherung der Alkenone relativ zum organischen Material die höchste Akkumulation in der Bohrung 1018A, was darauf zurückzuführen ist, daß in einigen Proben recht hohe Alkenonkonzentrationen beobachtet werden können, obwohl der C<sub>org</sub>-Wert relativ niedrig ist. Über eine Ursache läßt sich an dieser Stelle nur spekulieren. Doch dieses zunächst widersprüchliche Ergebnis ließe sich damit

erklären, daß es in diesen Proben zu einer geringfügigen Dominanzverschiebung in der Planktonvergesellschaftung zugunsten der Alkenonvorläuferorganismen gekommen ist, so daß trotz eines niedrigen  $C_{org}$ -Wertes der Eintrag und schließlich die Erhaltung von Alkenonen relativ hoch war. Tab. 4.1.8 zeigt aber auch, daß die höchsten Gehalte an langkettigen Alkenonen relativ zum organischen Material in der Bohrung 1017B detektiert wurden, die nahe einer heute stark ausgeprägten Auftriebszelle liegt.

Alkenone	Bohrung 1017B				Bohrung 1018A			
	$\mu\text{g/g}C_{org}$		MAR [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ ka}$ ]		$\mu\text{g/g}C_{org}$		MAR [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=14)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=14)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=22)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=22)
$\Sigma C_{37:3} + C_{37:2}$	17,4-238,6	87,4	1,7-102,8	27,0	60,6-178,4	101,2	7,8-54,8	24,3

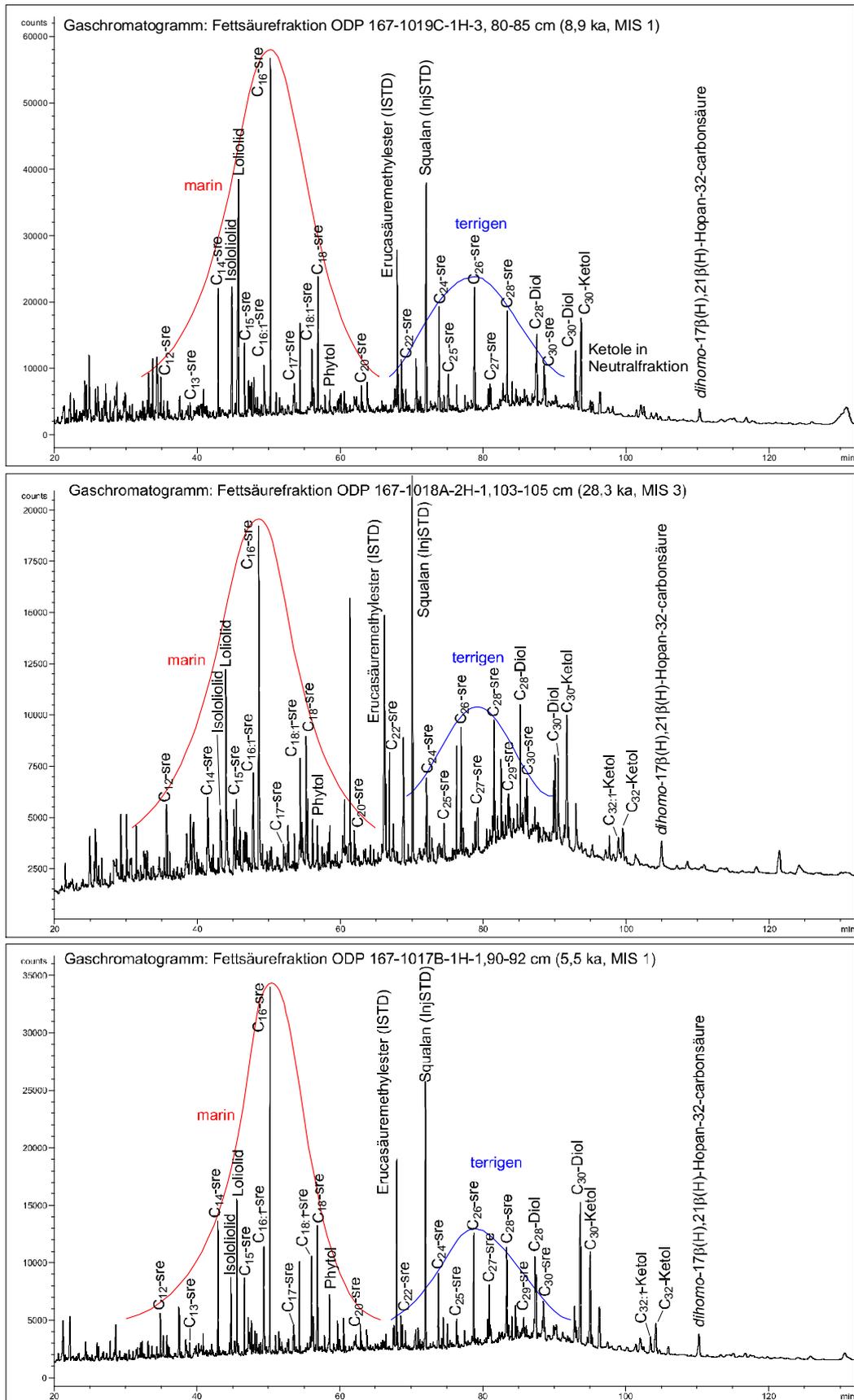
Alkenone	Bohrung 1019C			
	$\mu\text{g/g}C_{org}$		MAR [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ ka}$ ]	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=13)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=13)
$\Sigma C_{37:3} + C_{37:2}$	13,8-114,5	65,7	4,3-78,7	31,2

**Tab. 4.1.8:** Variationen und Durchschnittswerte ( $\bar{\varnothing}$ ) der Summe der  $C_{37:3}$ - und  $C_{37:2}$ -Alkenone in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. MAR = Massenakkumulationsrate (siehe Abschnitt 2.6.5).

### Lipide der Fettsäurefraktion

#### *n-Fettsäuren:*

Die Fettsäurefraktionen waren ursprünglich nicht Gegenstand der Untersuchungen und wurden von einer parallel arbeitenden Arbeitsgruppe in Erlangen (Dissertation C. Ostertag-Henning, 2000) näher untersucht. Dennoch wurden einige Fettsäurefraktionen eingehend bearbeitet, um Aussagen über ihre Lipidzusammensetzung machen zu können und um das Gesamtbild der Heterokomponentenfraktion zu vervollständigen.

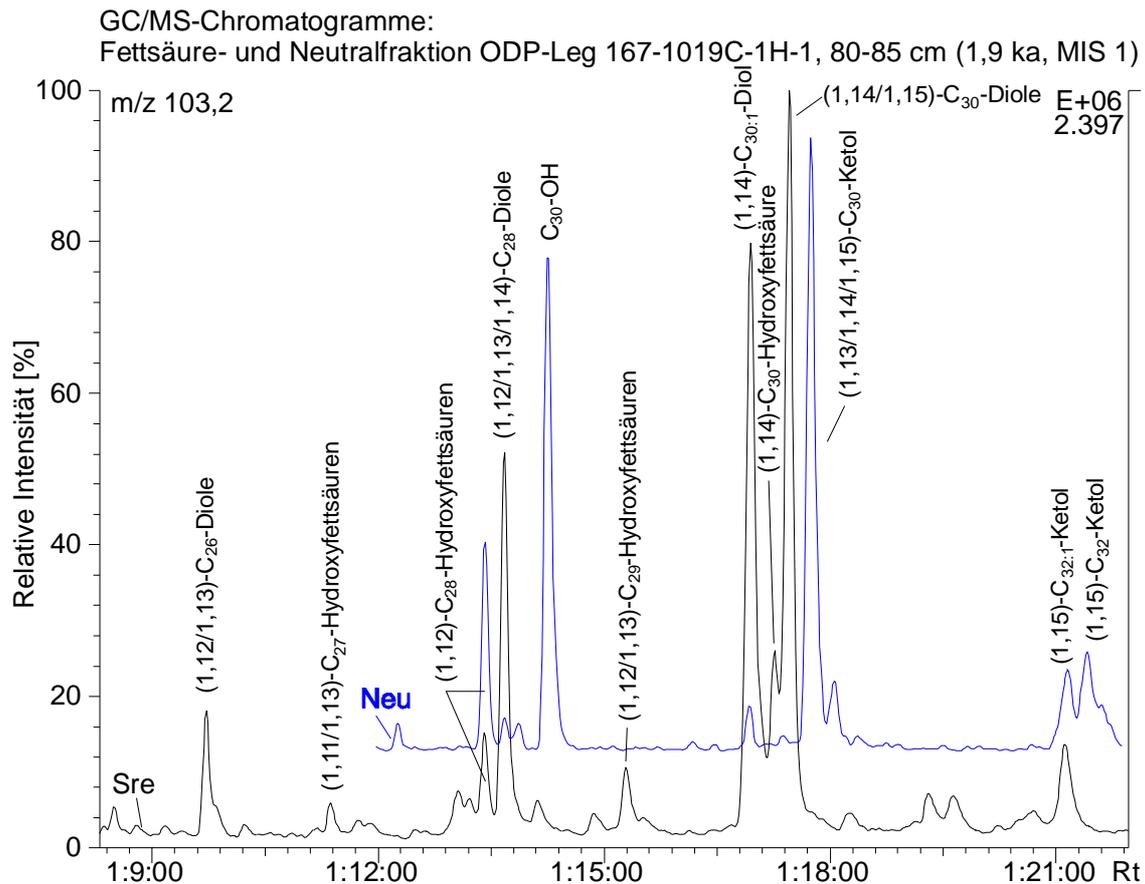


**Abb. 4.1.14:** Gaschromatogramme ausgewählter Fettsäurefraktionen in Sedimenten der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. ISTD = Interner Standard; InjSTD = Injektionsstandard; Säuren methyliert; Diole und Ketole trimethylsilyliert.

In allen untersuchten Sedimentproben am kalifornischen Kontinentalrand lassen sich *n*-Fettsäuren von C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> mit einer geradzahigen Bevorzugung finden (Abb. 4.1.14). Ungeachtet der unterschiedlichen Konzentrationen weisen die Fettsäuren in ihren Proportionen bis auf wenige Ausnahmen ähnliche Verteilungsmuster auf. Die Fettsäurefraktionen sind durch eine bimodale Verteilung der *n*-Fettsäuren mit einem dominierenden Maximum im kurzkettigen Bereich (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>) und einem in der Regel sehr viel kleineren Maximum im langkettigen Bereich (C<sub>21</sub>-C<sub>30</sub>) geprägt. Das dominierende Maximum im kurzkettigen Bereich wird ausschließlich durch die *n*-C<sub>16</sub>-Fettsäure (Palmitinsäure) gebildet, während das kleinere und breiter angelegte Maximum im langkettigen Bereich entweder von der Tetracosansäure oder von der Hexacosansäure bestimmt wird. Eine eindeutige Bestimmung der Eintragsquellen des organischen Materials aufgrund einzelner *n*-Fettsäuren gestaltet sich allerdings schwierig, da *n*-Fettsäuren in nahezu allen aquatischen und terrestrischen Organismen biosynthetisiert werden. Kurzkettige *n*-Fettsäuren im aquatischen Milieu werden allerdings auf planktonische Quellen zurückgeführt, wobei die Myristinsäure (C<sub>14</sub>), die Stearinsäure (C<sub>18</sub>) und vor allem die Palmitinsäure (C<sub>16</sub>) die Hauptmengen der gesättigten Fettsäuren ausmachen (Sargent und Whittle, 1981). Neben den gesättigten *n*-Fettsäuren läßt sich noch eine Reihe ungesättigter, kurzkettiger *n*-Fettsäuren finden, von denen jedoch lediglich die *n*-C<sub>16:1</sub>-Fettsäure und zwei *n*-C<sub>18:1</sub>-Fettsäuren in signifikanten Mengen vorliegen. Ungesättigte Fettsäuren und vor allem die in dieser Studie nicht mehr aufzufindenden mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die vermutlich bereits aufgrund ihrer erhöhten Reaktivität gegenüber ersten Abbauprozessen (frühe Diagenese) in der Wassersäule und an der Sediment-Wassergrenze umgewandelt worden sind, werden von Algen synthetisiert (Sargent und Whittle, 1981; Volkman et al., 1989; Volkman et al., 1998). So ist z.B. die Palmitoleinsäure (*cis*-C<sub>16:1</sub>ω7) eine Hauptfettsäure in Diatomeen (Volkman, 1986). Langkettige *n*-Fettsäuren (C<sub>21</sub>-C<sub>30</sub>) hingegen werden im allgemeinen wie die langkettigen *n*-Alkane und *n*-Alkohole, insbesondere in den vorliegenden Verteilungsmustern, terrigenen Quellen zugeschrieben (Eglinton und Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1976). Die Fettsäureverteilungen spiegeln somit den bereits beobachteten Mischeintrag aus marinen und terrigenen Quellen wider. Die auf bakterielle Quellen zurückzuführenden iso- und anteiso-Fettsäuren (Kaneda, 1977; Perry et al., 1979) lassen sich in den untersuchten Sedimenten nur in Spuren hauptsächlich mit einer Kohlenstoffzahl von C<sub>15</sub> finden.

### Langkettige Diole, Ketole und Hydroxyfettsäuren

Die langkettigen Diole, Ketole und Hydroxyfettsäuren mit einer funktionellen Gruppe in Position 1 und einer Gruppe in der Mitte des Alkylrestes (Strukturen siehe Abbildungen 7.2.3-4, Anhang 7.2) verteilen sich bei der in dieser Arbeit vorgenommenen KOH-Säulentrennung sowohl auf die Fraktion der neutralen Lipide als auch auf die der Fettsäuren. Aus diesem Grund erfolgte eine Quantifizierung dieser Komponenten aus der vor dieser Trennung erhaltenen Heterokomponentenfraktion (siehe Abb. 3.2.1).



**Abb. 4.1.15:** Diol-, Ketol- und Hydroxyfettsäureverteilung in der Fettsäure(Sre)- und Neutral(Neu)fraktion (GC/MS, m/z 103,2-Spur) der Sedimentprobe ODP 167-1019C-1H-1, 80-85 cm (1,9 ka, MIS 1). Stellungs-isomere der Diole, Ketole und Hydroxyfettsäuren koeluiieren bei den in dieser Untersuchung gewählten GC-Bedingungen. Hydroxyfettsäuren sind methyliert und trimethylsilyliert; Diole und Ketole sind trimethylsilyliert. Rt = Retentionszeit.

Langkettige Diole und Ketole dieses Typs wurden das erste Mal in Sedimenten des Schwarzen Meeres mit Kettenlängen von C<sub>30</sub>-C<sub>32</sub> beobachtet (de Leeuw et al., 1981). Das Auftreten der in marinen und lakustrinen Sedimenten weitverbreiteten Alkandiole (Versteegh et al., 1997) in einer natürlichen Phytoplanktonblüte in der Ostsee ließ zunächst vermuten, daß das Cyanobakterium *Aphanizomenon flos-aquae* eine mögliche Quelle für diese Verbindungen darstellt (Morris und Brassell, 1988). Allerdings konnten de Leeuw et al. (1992) keine

langkettigen Diole in einer Kultur des Cyanobakteriums finden. Dies legte nahe, daß andere mit der Planktonblüte verbundene Organismen für das Vorkommen der langkettigen Diole verantwortlich sein mußten. Volkman et al. (1992) konnten C<sub>30</sub>-C<sub>32</sub>-Alkandiole in Mikroalgenkulturen von Eustigmatophyceen der Art *Nannochloropsis* finden. Jedoch unterscheidet sich die Verteilung der einzelnen Homologen in der Mikroalge deutlich von der im Sediment gefundenen Verteilung. Ebenso ließen sich Diole mit Kettenlängen von C<sub>28</sub>-C<sub>32</sub> in einigen Süßwasser-Eustigmatophyceen wie *Vischeria punctata*, *Vischeria helvetica* und *Eustigmatos vischeri* finden (Volkman et al., 1998).

Die langkettigen Ketole wurden bisher nicht in Organismen gefunden. Ihre Ähnlichkeit in den Kettenlängen und der Position der funktionellen Gruppen könnte darauf hindeuten, daß sie Oxidationsprodukte der Diole sind (ten Haven et al., 1992). Dagegen spricht allerdings, daß die Alkandiole in vielen Fällen, wie auch in der vorliegenden Untersuchung, eine höhere Variabilität in den Kettenlängen und in der Position der funktionellen Gruppe aufweisen als die Ketole. Eine Alternative stellt deshalb der direkte Eintrag der Ketole in die marinen Sedimente als Überreste noch unbekannter Organismen dar. Die strukturelle Ähnlichkeit zu den Diolen könnte dann auf eine ähnliche biologische Funktion dieser Verbindungen zurückzuführen sein.

Die strukturell ähnlichen, langkettigen Hydroxyfettsäuren wurden bisher nur in wenigen Sedimenten identifiziert (Versteegh et al., 1997). Das mag eventuell daran liegen, daß die Hydroxyfettsäuren oftmals nicht in großen Konzentrationen vorliegen und somit bei einer normalen Biomarkeranalyse einfach übersehen werden. Der Ursprung dieser Verbindungen ist ebenfalls noch relativ unklar. Allerdings konnten Gelin et al. (1997) zeigen, daß Mikroalgen der Art *Nannochloropsis* neben den Diolen auch Hydroxyfettsäuren dieses Typs produzieren. Dies und die strukturelle Ähnlichkeit deutet eine enge Beziehung dieser Verbindungsklasse mit den Diolen und Ketolen auf der Basis gleicher Funktionalität oder gleicher Vorläuferorganismen an.

Wenn auch noch einige Unklarheiten im Ursprung der langkettigen Diole, Ketole und Hydroxyfettsäuren bestehen, so weisen die angeführten Beispiele doch auf einen marinen Ursprung dieser Komponenten hin.

In allen Sedimenten des untersuchten Transekts entlang der kalifornischen Küste treten koeluisierende Stellungsisomere der C<sub>26</sub>-, C<sub>28</sub>- und C<sub>30</sub>-Diole auf (Abb. 4.1.6 und 4.1.14). Die C<sub>26</sub>-Diole sind dabei nur in geringen Mengen zu finden, während die C<sub>30</sub>-Diole in den meisten Fällen dominieren. Neben den gesättigten Diolen weisen die Sedimente noch ein ungesättigtes (1,15)-C<sub>30:1</sub>-Diol auf. Weitere Diole wie z.B. die C<sub>31</sub>- und C<sub>32</sub>-Diole liegen nur in Spuren vor, so daß eine eindeutige Identifizierung nicht möglich war. Ebenso in signifikanten Mengen lassen sich in allen untersuchten Proben Stellungsisomere des C<sub>30</sub>-Ketols und das

Dotriacontan-15-on-1-ol (C<sub>32</sub>-Ketol) mit seinem ungesättigten Analogon (C<sub>32:1</sub>-Ketol) nachweisen (Abb. 4.1.6 und 4.1.14), wobei die C<sub>30</sub>-Ketole stets die dominierende Komponente darstellen.

Hydroxyfettsäuren scheinen bemerkenswerterweise im Untersuchungstransect auf die nördlichste Bohrung 1019C beschränkt zu sein. Sie lassen sich mit Kohlenstoffzahlen von C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> finden (Abb. 4.1.15), wobei die (1,12)-C<sub>28</sub>-Hydroxyfettsäure die Hauptkomponente dieser Verbindungsreihe ausmacht. Darüber, ob es sich bei dem Auftreten dieser Verbindungen entlang der kalifornischen Küste um einen temperaturabhängigen Trend handelt oder ob andere Faktoren eine Rolle spielen, kann auf der Basis der vorliegenden Daten nur spekuliert werden.

Versteegh et al. (2000) konnten in einer Studie an Kontinentalrandsedimenten des Südatlantiks zeigen, daß die Isomerenverhältnisse der Diole und Ketole vermutlich Änderungen der Oberflächenwassercharakteristik widerspiegeln. Aus diesem Grund soll auf die Anreicherungen einzelner Diole und Ketole und auf die Verhältnisse einzelner Stellungsisomere zueinander innerhalb des Abschnitts 4.2 näher eingegangen werden, der sich mit den paläoklimatischen Verhältnissen am kalifornischen Kontinentalrand befaßt (siehe Abschnitt 4.2.5).

#### Weitere Verbindungen in den Sedimenten des kalifornischen Kontinentalrands

##### *Loliolid und Isololiolid*

In allen untersuchten Sedimenten des kalifornischen Kontinentalrands während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka konnten die kurz vor der *n*-C<sub>15</sub>-Fettsäure eluierenden Verbindungen Loliolid und Isololiolid sowie in geringen Mengen das kurz vor der *n*-C<sub>12</sub>-Fettsäure auftretende Dihydroactinidiolid gefunden werden (Abb. 4.1.14). In marinen Ablagerungsräumen werden diese Verbindungen auf einen Ursprung aus marinen Algen zurückgeführt. Sie werden als direkte photooxidative Abbauprodukte des Fucoxanthins angesehen, das die Carotenoide in vielen Diatomeen und Dinoflagellaten dominiert (Klok et al., 1984 und dortige Zitate).

##### *Hopanoide*

Im hinteren Elutionsbereich der Fettsäure- bzw. Neutralfraktion (Abb. 4.1.6 und 4.2.14) treten in allen untersuchten Sedimenten die 17β(H), 21β(H)-*dihomo*-Hopan-32-carbonsäure bzw. das 17β(H), 21β(H)-*dihomo*-Hopan-32-ol in nicht unerheblichen Mengen auf. Die diese Verbindungen oftmals begleitenden Homologen mit 30 und 31 Kohlenstoffatomen lassen sich allerdings, wenn überhaupt, nur in Spuren finden.

Hopanoide, insbesondere die Bakteriohopanpolyole, sind Bestandteile vieler Bakterien (Ourisson et al., 1979), in denen sie als Zellmembranverstärker dienen (Kannenbergh und Poralla, 1999). Das Vorkommen von Hopanderivaten im Sediment deutet somit auf eine

bakterielle Aktivität in der Wassersäule und an der Sediment-Wassergrenze hin. Hopanole und Hopansäuren sind dabei frühdiagenetische Abbauprodukte der Bakteriohopanpolyole, wie z.B. das Bakteriohopantetrol (van Dorsselaer et al., 1974; Ries-Kautt und Albrecht, 1989). Hopanoide werden allerdings auch in Cyanobakterien (Blau-Grün-Algen) gefunden (Ourisson et al., 1979).

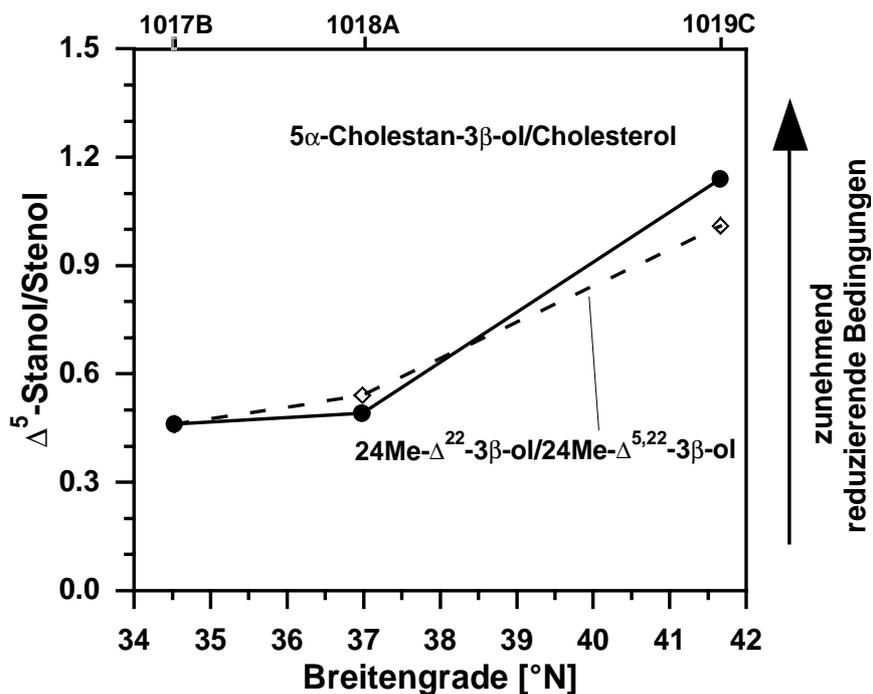
#### **4.1.3 Durchschnittliche Akkumulation von Lipiden während der letzten 160 ka**

Die Lipidanreicherung in marinen Sedimenten ist im wesentlichen das Ergebnis von zwei Mechanismen, zum einen der Produktion von organischem Material in der photischen Zone und zum anderen der Erhaltung desselben in den Sedimenten (siehe Abschnitt 1.3). Die höchsten durchschnittlichen Lipidanreicherungen während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka wird innerhalb des gewählten Transekts in den Bohrungen 1017B und 1019C verzeichnet. Gleiches gilt auch für das gesamte organische Material. Die geringere Anreicherung des organischen Materials und einzelner Lipide in der Bohrung 1018A ist, wie bereits diskutiert, auf die größere Wassertiefe dieser Bohrung zurückzuführen, die aufgrund längerer Aufenthaltszeiten des organischen Materials den oxidativen Abbau in der Wassersäule begünstigen sollte (Suess, 1980; Hartnett et al., 1998). Die Bohrung 1017B liegt sehr nahe einer heute ausgeprägten Auftriebszelle vor Point Conception (Jones et al., 1983), und darüber hinaus ist das ganzjährige Auftriebsgeschehen (Abb. 2.2.2) im südlichen kalifornischen Küstenraum stärker ausgeprägt als am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand (Huyer, 1983; Sabin und Pisias, 1996). Dennoch ist die höchste durchschnittliche Anreicherung an organischem Material und einzelner Lipide in der Bohrung 1019C zu beobachten. Eine Ursache für das durchschnittliche Anreicherungsmuster entlang der kalifornischen Küste können neben der Produktion von organischem Material unterschiedliche Erhaltungsbedingungen in den Ablagerungsräumen der untersuchten Bohrungen sein.

Ein molekularer geochemischer Parameter, der Aussagen über das Ablagerungsmilieu und damit Informationen über ein verbessertes Erhaltungspotential liefern kann, sind die  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse von Steroidalkoholen. Die mikrobielle Reduktion der Doppelbindung von Steroidalkoholen an der Position C-5 ist eine typische frühdiagenetische Reaktion und wurde bereits in verschiedenen Ablagerungsräumen untersucht (Gaskell und Eglinton, 1975; Nishimura und Koyama, 1977; Nishimura, 1978; Gagosian et al., 1979; Wakeham, 1989). Die mikrobielle Reduktion an der Position C-5 scheint insbesondere unter suboxischen oder anoxischen Bedingungen in der Wassersäule oder im Sediment eine große Rolle zu spielen (Gaskell und Eglinton, 1975; Wakeham, 1989). Weitere Faktoren für höhere Stanol/Stenol-Verhältnisse können zum einen der direkte Eintrag von biogen produzierten  $5\alpha$ -Stanolen ins Sediment (Ballantine et al., 1981; Wakeham, 1989) oder zum anderen die

höhere Stabilität der  $5\alpha$ -Stanole gegenüber den  $\Delta^5$ -Stenolen unter oxischen Sedimentbedingungen sein (Nishimura, 1978).

Für die Bestimmung der Stanol/Stenol-Verhältnisse werden im allgemeinen vier Steroidalkoholpaare herangezogen:  $5\alpha$ -Cholest-22E-en- $3\beta$ -ol (d)/Cholesta-5,22E-dien- $3\beta$ -ol (c),  $5\alpha$ -Cholestan- $3\beta$ -ol (f)/Cholest-5-en- $3\beta$ -ol (Cholesterol; (e)), 24-Methyl- $5\alpha$ -cholest-22E-en- $3\beta$ -ol (h)/24-Methylcholesta-5,22E-dien- $3\beta$ -ol (Diatomsterol; (g)) und 24-Ethyl- $5\alpha$ -cholestan- $3\beta$ -ol (t)/24-Ethylcholest-5-en- $3\beta$ -ol (Sitosterol, (r))<sup>3</sup>. Abbildung 4.1.10 zeigt für die Bohrung 1019C, daß das 24Et(t)/24Et- $\Delta^5$ (r)-Verhältnis ein wenig vom Trend der anderen Verhältnisse abweicht. Dies ist auf die Koelution des 24-Ethylcholest-5-en- $3\beta$ -ols (r) mit dem 23,24-Dimethylcholestan- $3\beta$ -ol (s) zurückzuführen, die diesen Parameter in einigen Fällen entscheidend zu beeinflussen scheint. Ebenso macht das nicht immer signifikante Auftreten des  $5\alpha$ -Cholest-22E-en- $3\beta$ -ols (d) und des Cholesta-5,22E-dien- $3\beta$ -ols (c) die Auswertung dieses Verhältnisses schwierig. Aus diesen Gründen werden im folgenden nur noch die beiden verbleibenden  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse für eine nähere Betrachtung herangezogen.



**Abb. 4.1.16:** Vergleich durchschnittlicher  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.  $24\text{Me-}\Delta^{22}\text{-}3\beta\text{-ol}/24\text{Me-}\Delta^{5,22}\text{-}3\beta\text{-ol}$  = 24-Methyl- $5\alpha$ -cholest-22E-en- $3\beta$ -ol / 24-Methylcholesta-5,22E-dien- $3\beta$ -ol.

<sup>3</sup> Die Buchstaben dienen der besseren Orientierung und Zuordnung der Verbindungen in Abb. 4.1.10.  $5\alpha$ -Cholest-22E-en- $3\beta$ -ol und 24-Methyl- $5\alpha$ -cholest-22E-en- $3\beta$ -ol sind im eigentlichen Sinne keine Stanole, die Bezeichnung Stanol bezieht sich hier lediglich auf die Reduktion an der Position C-5.

Die gleichförmige Variation aller vier  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse in den exemplarisch ausgewählten Steroidfraktionen in Abbildung 4.1.10 (Ausnahme: 24Et(t)/24Et- $\Delta^5$ (r)-Verhältnis in der Bohrung 1019C) deutet darauf hin, daß im wesentlichen die mikrobielle Doppelbindungsreduktion den bestimmenden Faktor für die  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse in den untersuchten Sedimenten ausmacht. Ein Vergleich der durchschnittlichen  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse (Abb. 4.1.16 und 4.1.10) während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka zeigt im Gegensatz zu den beiden südlicheren Bohrungen 1017B und 1018A deutlich höhere Verhältnisse in der nördlichsten Bohrung 1019C an. Dies stellt, obwohl die Sedimente der Bohrung 1019C bis auf wenige dünne Lagen keine Laminierungen aufweisen, einen Hinweis für zumindest sauerstoffverminderte Ablagerungsbedingungen und damit bessere Erhaltungsbedingungen während der Ablagerung des organischen Materials dar. Diese Beobachtung wird, wie bereits angesprochen, durch die Dominanz von benthischen Foraminiferen, die hauptsächlich unter sauerstoffarmen Bedingungen leben, innerhalb der gesamten untersuchten Kernsequenz der Bohrung 1019C bestätigt (Lyle et al., 1997).

Einen anderen Faktor für eine bessere Erhaltung von organischem Material bildet die deutlich höhere durchschnittliche Sedimentationsrate in der Bohrung 1019C im Vergleich zu der Bohrung 1017B (vgl. Abb. 2.6.2). Die damit verbundene Stabilisierung des organischen Materials durch adsorptive Wechselwirkungen mit der mineralischen Matrix (Keil et al., 1994; Hedges und Keil, 1995) kann zu einem höheren Erhaltungsgrad an der nördlichsten Lokation beigetragen haben. Weitere Faktoren können Unterschiede in der Beschaffenheit des organischen Materials oder unterschiedliche Wassertiefen der Bohrlokationen darstellen. Die Tatsache, daß annähernd die gleichen Lipide in allen Bohrungen gefunden werden, läßt jedoch zunächst einmal vermuten, daß sich das organische Material nicht wesentlich unterscheidet, und Unterschiede in der Wassertiefe spielen zwischen der Bohrung 1017B (955 m) und der Bohrung 1019C (977 m) wahrscheinlich ebenfalls keine große Rolle.

Die hohen Anreicherungen von organischem Material und einzelner Lipide in der Bohrung 1019C spiegeln somit neben der Bioproduktivität aufgrund eines verstärkten Auftriebsgeschehens während der Sommermonate (vgl. Abb. 2.2.2) also zum Teil auch einen höheren Erhaltungsgrad des organischen Materials an der nördlichsten Lokation wider.

#### 4.1.4 Natürliche Einträge von Erdölkohlenwasserstoffen in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand

Der Sedimentationsraum vor der Küste Kaliforniens stellt ein Gebiet erhöhter tektonischer Aktivität dar (Stanley, 1994), die auf das Aufeinandertreffen der Pazifischen und Nordamerikanischen Platte zurückzuführen ist. Hierdurch verursachte Brüche in Deckgesteinsschichten von Öllagerstätten sowie Hebungen alter Sedimentpakete ermöglichen einen natürlichen Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen in die marinen Sedimente späterer Zeiten mittels tertiärer Migration aus den Lagerstätten oder durch Erosion von angehobenen Erdölmuttergesteinen (Hovland und Judd, 1988). Ein besonderes Interesse gilt in diesem Zusammenhang der ölhöffigen Monterey-Formation, die sich in mehreren Becken vom südlichen kalifornischen Küstengebiet bis hinauf nach San Francisco erstreckt (Curiale et al., 1985). Entlang des gesamten Küstenraums von der Südlichen Kalifornischen Bucht bis zum Eel River-Becken vor Oregon lassen sich submarine Gas- und Ölaustritte beobachten (Hovland und Judd, 1988; Hinrichs et al., 1999). Das Gebiet um den Santa Barbara-Kanal weist dabei besonders viele Austrittstellen geogener Kohlenwasserstoffe nicht nur im submarinen Bereich, sondern auch an Land auf. Insbesondere vor Point Conception lassen sich viele submarine Austritte beobachten (Hovland und Judd, 1988). Das ausgetretene Material umfaßt dabei Asphalt, schwere und leichte Öle sowie Gas.

##### *Charakterisierung von Erdölen der Monterey-Formation*

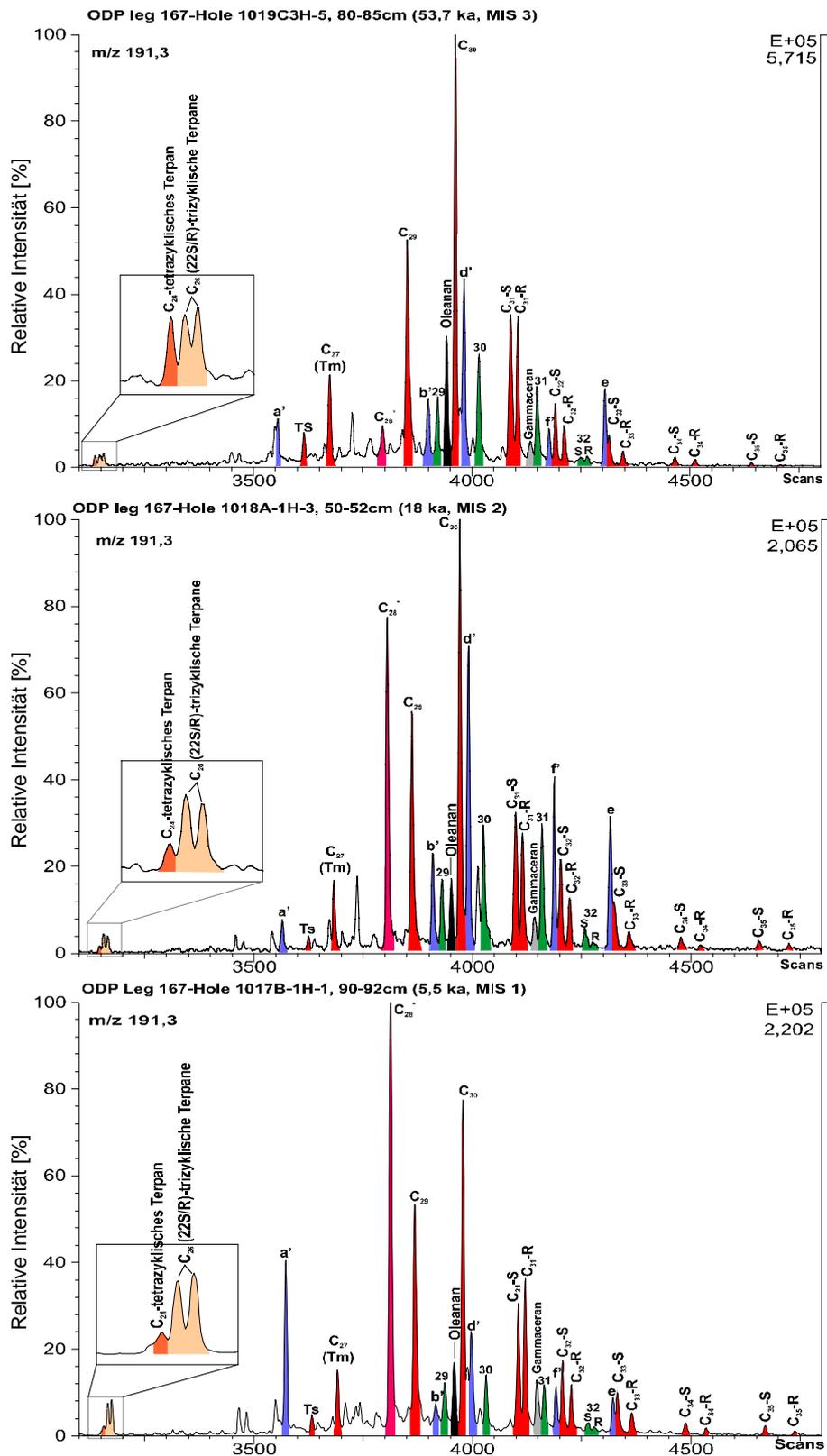
Öle der Monterey-Formation weisen einige charakteristische Biomarkermerkmale auf. So enthalten sie das ansonsten eher selten zu findende 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan (Seifert et al., 1978; Grantham et al., 1981). Einige Öle zeigen ein Pristan/Phytan-Verhältnis kleiner als 1, das oftmals trotz aller Unsicherheiten, mit denen dieser Parameter behaftet ist (ten Haven et al., 1987), als Hinweis auf ein reduzierendes Ablagerungsmilieu gewertet wird (Curiale et al., 1985). Die relativ früh einsetzende Isomerisierung der 22S und 22R Epimere des *homo*-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans hat in den meisten Ölen bereits nahezu seinen Gleichgewichtszustand ( $S/(S+R) = 0,6$ ) erreicht, während der sich langsamer entwickelnde und damit ein höheres Reifestadium anzeigende Reifeparameter der 20S und 20R Epimere der 24-Ethyl-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -cholestane im Durchschnitt noch relativ niedrige Werte aufweist (zwischen 0,2 und 0,5; Gleichgewichtszustand: ca. 0,55). Das Verhältnis der beiden 22S und 22R Epimere der C<sub>26</sub>-trizyklischen Terpane zum C<sub>24</sub>-tetrazyklischen Terpan (Triplett) zeichnet sich durch vergleichsweise niedrige Gehalte des C<sub>24</sub>-Terpans aus, wodurch sich Verhältniswerte größer als 5 ergeben. Im Vergleich zu den Steranen weisen die Öle außerdem relativ niedrige Gehalte an Diasteranen auf (Informationen aus Curiale et al., 1985; Kvenvolden et al., 1993; Kvenvolden et al., 1995). Darüber hinaus scheint das Auftreten von Oleanan ein Charakteristikum für Öle aus der Monterey-Formation zu sein (Kvenvolden et al., 1993). Erläuterungen zu den geogenen Biomarkerparametern können dem Abschnitt 3.3 entnommen werden.

*Charakterisierung von Erdölkohlenwasserstoffen in den marinen Sedimenten am kalifornischen Kontinentalrand*

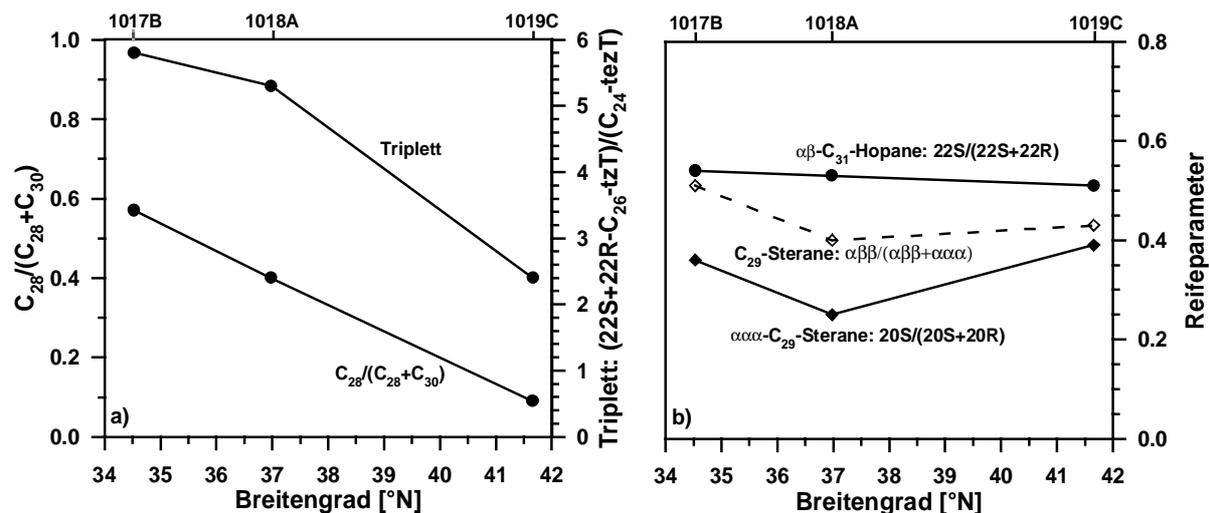
In allen untersuchten Sedimenten aus den ausgewählten Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C wurden signifikante Mengen an geogenen Kohlenwasserstoffen gefunden. Um einen Überblick über die durchschnittlichen Kohlenwasserstoffeinträge während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka zu geben, wurden aus jeder Bohrung 6-8 Sedimentproben (siehe Tabellen 7.1.24-29; Anhang 7.1) hinsichtlich ihrer geogenen Biomarkerverteilungen detailliert untersucht. Dabei wurde darauf geachtet, daß aus jedem Sauerstoffisotopenstadium mindestens eine Probe ausgewählt wurde. Die Untersuchung der übrigen Proben beschränkte sich auf die gaschromatographische Quantifizierung des 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>28</sub>) und des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>30</sub>). Beide Hopane sind repräsentativ für die Einträge von Erdölkohlenwasserstoffen in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand, da sie die Hauptkomponenten der dominierenden Biomarkerverteilung der Hopane darstellen (Abb. 4.1.17).

Neben den kurzkettigen *n*-Alkanen (siehe Abb. 4.1.3 und 4.1.4) stellen die regulären Hopane die mengenmäßig bedeutendste Verbindungsklasse der geogenen Kohlenwasserstoffe dar. Sterane sind in etwa um die Hälfte niedriger konzentriert, und Diasterane lassen sich nur in geringen Mengen finden (Abb. 4.1.5).

Ein Vergleich der GC/MS-Massenchromatogramme *m/z* 191 (charakteristisches massenspektrometrisches Fragment der Hopane) von drei ausgesuchten Sedimentproben der untersuchten Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C (Abb. 4.1.17) zeigt im wesentlichen zwei markante Unterschiede. Zum einen weisen die Sedimentproben der südlicheren Lokationen 1017 und 1018 während des gesamten Untersuchungszeitraums große Mengen des für Erdöle der Monterey-Formation charakteristischen C<sub>28</sub>-Hopans auf, wobei diese Verbindung in den Sedimenten der Bohrung 1017B sogar das Maximum der Hopanverteilung (im Massenchromatogramm *m/z* 191) darstellt (Abb. 4.1.17). In der nördlichsten Bohrung 1019C ist das C<sub>28</sub>-Hopan dagegen nur in geringen Mengen zu finden. Dies spiegelt sich auch im Verhältnis des C<sub>28</sub>-Hopans zum C<sub>30</sub>-Hopan (Abb. 4.1.18a) wider. Demgegenüber treten durchschnittlich die höchsten Gehalte an Oleanan in der nördlichsten Lokation auf (Abb. 4.1.17; Tab. 4.1.9). Zum anderen weist das C<sub>24</sub>-tetrazyklische Terpan in den südlicheren Lokationen im Vergleich zu den beiden 22S/R Epimeren der C<sub>26</sub>-trizyklischen Terpene um die Hälfte niedrigere Konzentrationen auf, was zu Verhältniswerten von >5 führt. An der nördlichsten Lokation liegen alle drei Verbindungen etwa in gleichen Konzentrationen vor (Verhältniswerte nahe 2; Abb. 4.1.18a).



**Abb. 4.1.17:** Vergleich von drei ausgewählten Sedimentproben (GC/MS-Massenchromatogramm  $m/z$  191,3, Hopanreihe) aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. rot: reguläre  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ - $C_{35}$ - $17\alpha,21\beta$ -Hopane und Ts: 22,29,30-*trinorneo*- $18\alpha$ -Hopan;  $C_{28}^*$ : 28,30-*dinor*- $17\alpha,18\alpha,21\beta$ -Hopan, grün: reguläre  $C_{29}$ - $C_{32}$ - $17\beta,21\alpha$ -Moretane; blau: „unreife“ Verbindungen (a': 22,29,30-*trinor*-Hop-17(21)-en, b': Hop-17(21)-en, d': *neo*-Hop-13(18)-en, f': Hop-21-en, e: (22R?)-*homo*- $17\beta,21\beta$ -Hopan (Bezeichnungen siehe auch Tab. 4.1.4).



**Abb. 4.1.18:** a) Vergleich der durchschnittlichen Werte von quellspezifischen Parametern geogener Biomarker ( $C_{28}$ -Hopan/ $[C_{28}$ -Hopan+ $C_{30}$ -Hopan] und  $[22S+22R-C_{26}$ -trizyklische Terpene]/ $C_{24}$ -tetrazyklisches Terpan) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. b) Vergleich der durchschnittlichen Werte von reifespezifischen Parametern geogener Biomarker ( $22S/[22S+22R]$  der *homo*- $17\alpha,21\beta$ -Hopane,  $\alpha\beta\beta/[\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha]$  der (20R) 24-Ethylcholestane ( $C_{29}$ ) und  $20S/[20S+20R]$  der 24-Ethyl- $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ -cholestane) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. tzt und tezt = tri- bzw. tetrazyklisches Terpan.

In der Tabelle 4.1.9 ist eine Reihe geogener Biomarkerparameter aufgeführt, die zu einer weiteren Charakterisierung und Differenzierung der eingetragenen Erdölkohlenwasserstoffe dienen. Der bereits im Übergang von der Diagenese zur Katagenese ansetzende Reifeparameter des 22S zum 22R *homo*- $17\alpha,21\beta$ -Hopans ( $C_{31}$ ) zeigt in allen drei Bohrungen in etwa die gleichen Durchschnittswerte, die nahe dem Gleichgewichtszustand dieses Parameters von ungefähr 0,6 liegen (Abb. 4.1.18b). Demgegenüber weisen die ein höheres Reifestadium anzeigenden Steranreifeparameter in Bezug auf ihren Gleichgewichtszustand ( $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  der 20R 24-Ethylcholestane ( $C_{29}$ ) etwa 0,8 und  $20S/(20S+20R)$  der 24-Ethyl- $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ -cholestane etwa 0,5; siehe Abschnitt 3.3) noch mittlere Werte auf, wobei die Sterane in der Bohrung 1018A im Durchschnitt einen etwas geringeren Reifegrad anzeigen. Insgesamt scheinen sich die eingetragenen Erdölkohlenwasserstoffe jedoch in ihrem Reifegrad nicht wesentlich zu unterscheiden.

Die eingetragenen Erdölkohlenwasserstoffe in den Sedimenten der beiden südlicheren Lokationen 1017 und 1018 zeigen deutliche Charakteristika von Erdölkohlenwasserstoffen der Monterey-Formation. Biomarkerunterschiede in einigen charakteristischen Parametern der Monterey-Formation negieren einen direkten Einfluß der Monterey-Öle auf die geogenen Einträge an der nördlichsten Lokation 1019. Jedoch deutet auch schon das geringe Auftreten des ansonsten eher selten vorkommenden *28,30-dinor*- $17\alpha,18\alpha,21\beta$ -Hopans in den

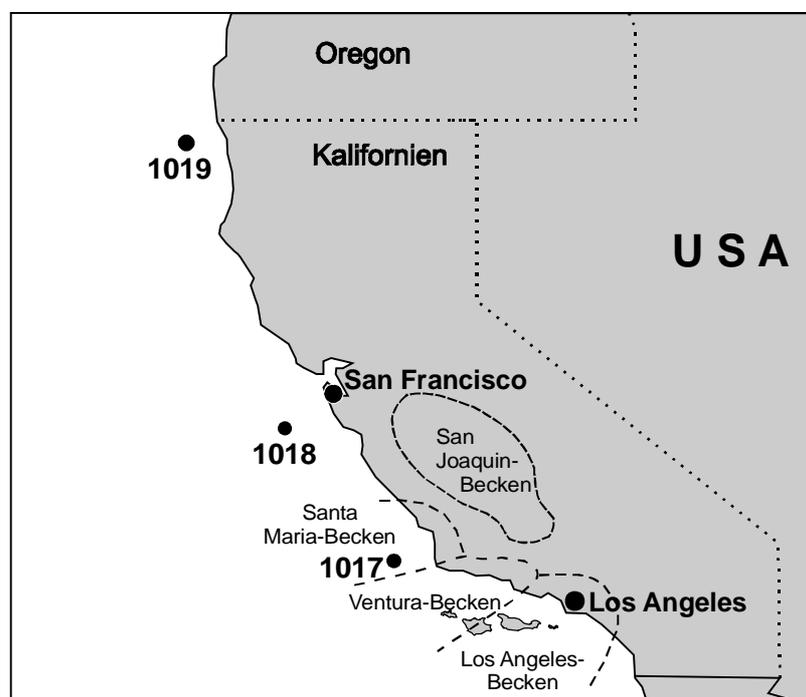
Sedimenten der Bohrung 1019C auf eine mit der Monterey-Formation verwandte Ablagerung hin.

Biomarkerparameter	Bohrung 1017B		Bohrung 1018A		Bohrung 1019C	
<i>n</i> -Alkane: CPI <sub>17-23</sub>	1,0-1,5 Ø = 1,3 (n = 17)		1,0-1,6 Ø = 1,2 (n = 24)		1,0-1,2 Ø = 1,1 (n = 14)	
Isoprenoide: Pristan/Phytan	0,3-1,2 Ø = 0,6 (17)		0,5-1,4 Ø = 1,0 (24)		0,8-2,3 Ø = 1,5 (14)	
Hopane: Tm/Ts	2,8-3,8 Ø = 3,3 (7)		3,0-4,9 Ø = 3,7 (8)		2,2-2,9 Ø = 2,6 (6)	
Hopane: C <sub>28</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>30</sub> )	0,53-0,60 Ø = 0,57 (7)		0,35-0,46 Ø = 0,4 (8)		0,06-0,11 Ø = 0,09 (6)	
Hopane: C <sub>29</sub> /(C <sub>29</sub> +C <sub>30</sub> )	0,39-0,43 Ø = 0,41 (7)		0,34-0,37 Ø = 0,36 (8)		0,34-0,4 Ø = 0,36 (6)	
αβ-C <sub>31</sub> -Hopane: 22S/(22S+22R)	0,46-0,58 Ø = 0,54 (7)		0,5-0,56 Ø = 0,53 (8)		0,5-0,53 Ø = 0,51	
C <sub>30</sub> -Hopane: αβ/(αβ+βα)	0,83-0,91 Ø = 0,85 (7)		0,64-0,73 Ø = 0,69 (8)		0,49-0,64 Ø = 0,57 (6)	
Triplett: 22S+R-C <sub>26</sub> -tzT/ C <sub>24</sub> -tezT	3,1-7,2 Ø = 5,8 (7)		4,5-6,6 Ø = 5,3 (7)		2,1-3,0 Ø = 2,4 (4)	
ααα-C <sub>29</sub> -Sterane: 20S/(20S+20R)	0,27-0,47 Ø = 0,36 (7)		0,2-0,31 Ø = 0,25 (8)		0,37-0,44 Ø = 0,39 (6)	
C <sub>29</sub> -Sterane: αββ/(αββ+ααα)	0,43-0,61 Ø = 0,51 (7)		0,37-0,51 Ø = 0,4 (8)		0,41-0,46 Ø = 0,43 (6)	
Oleanan/ (O+C <sub>30</sub> -Hopan)	0,13-0,18 Ø = 0,16 (7)		0,14-0,17 Ø = 0,15 (8)		0,2-0,23 Ø = 0,2 (6)	
	(µg/gC <sub>org</sub> )	MAR (µg/cm <sup>2</sup> ka)	(µg/gC <sub>org</sub> )	MAR (µg/cm <sup>2</sup> ka)	(µg/gC <sub>org</sub> )	MAR (µg/cm <sup>2</sup> ka)
Σ C <sub>27</sub> -C <sub>35</sub> -αβ- Hopane	27,2-50,6 Ø = 38,7 (6)	7,5-17,5 Ø = 12,6 (6)	7,1-14,3 Ø = 11,0 (8)	1,8-3,4 Ø = 2,7 (8)	14,1-38,0 Ø = 20,9 (6)	2,6-11,3 Ø = 6,6 (6)

**Tab. 4.1.9:** Variationen und Durchschnittswerte (Ø) einiger Parameter geogener Biomarker in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. tzT und tezT = tri- bzw. tetrazyklische Terpane; (X) = Anzahl n der für den Durchschnitt verwendeten Sedimentproben; MAR = Massenakkumulationsrate.

*Vergleich der detektierten Erdölbiomarker mit denen in einigen Monterey-Rohölen*

Ein Vergleich der Biomarkerparameter der untersuchten Sedimente (Tab. 4.1.9) und einiger Rohöle (Tab. 4.1.10; Curiale et al., 1985) deutet zusammen mit der geographischen Nähe (Abb. 4.1.19) einen Zusammenhang der in der Bohrung 1017B gefundenen geogenen Kohlenwasserstoffe mit den Erdölkohlenwasserstoffen des Santa Maria- und des Ventura-Beckens an. Die geogenen Kohlenwasserstoffe in den Sedimenten der Bohrung 1018A zeigen einige Charakteristika der Erdöle aus dem mehr landeinwärts gelegenen San Joaquin-Becken. Allerdings mögen mehr zur Küste hin gelagerte Becken mit Erdölen bzw. Erdölmuttergesteinen ähnlicher Struktur für die Zusammensetzung der geogenen Kohlenwasserstoffe in der Bohrung 1018A verantwortlich sein.



**Abb. 4.1.19:** Karte des Untersuchungsgebiets mit den Bohrlokalitäten 1017, 1018 und 1019 (ODP-Fahrtabschnitt 167) sowie die ungefähre Lage von vier Becken der Monterey-Formation (nach Curiale et al., 1985).

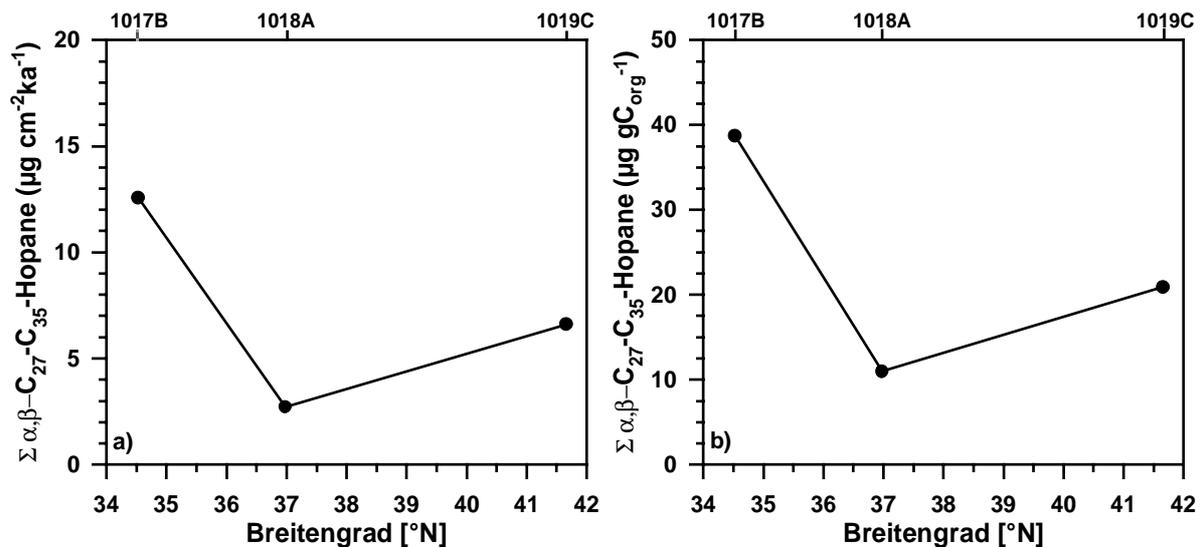
Deutliche Unterschiede in den für die Monterey-Formation typischen Biomarkern in der Bohrung 1019C und die relativ große geographische Entfernung weisen auf eine andere, nördlichere Quelle für die eingetragenen Erdölkohlenwasserstoffe in der Bohrung 1019C hin. Vermutlich handelt es sich dabei um erodiertes Erdölmuttergestein aus dem Bereich des tektonisch angehobenen Eel River-Beckens.

	Rohöle der Monterey-Formation			
	Los Angeles- Becken	Ventura-Becken	Santa Maria- Becken	San Joaquin- Becken
Hopane: $C_{28}/(C_{28}+C_{30})$	0,28-0,35 $\bar{\varnothing} = 0,31$ (2)	0,4-0,57 $\bar{\varnothing} = 0,51$ (3)	0,08-0,81 $\bar{\varnothing} = 0,51$ (12)	0,32-0,59 $\bar{\varnothing} = 0,42$
Hopane: $C_{29}/(C_{29}+C_{30})$	0,34-0,4 $\bar{\varnothing} = 0,37$ (2)	0,33-0,36 $\bar{\varnothing} = 0,35$ (3)	0,31-0,45 $\bar{\varnothing} = 0,39$ (12)	0,3-0,47 $\bar{\varnothing} = 0,38$ (4)
$\alpha\alpha\alpha$ R- $C_{29}$ -Sterane: $20S/(20S+20R)$	-	0,34-0,41 $\bar{\varnothing} = 0,37$ (3)	0,46-0,52 $\bar{\varnothing} = 0,49$ (3)	0,22-0,43 $\bar{\varnothing} = 0,34$ (3)
$C_{29}$ -Sterane: $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	0,6 (1)	0,59 (1)	0,51-0,61 $\bar{\varnothing} = 0,55$ (9)	0,61 (1)

**Tab. 4.1.10:** Variationen und Durchschnittswerte ( $\bar{\varnothing}$ ) von Parametern geogener Biomarker einiger Rohöle aus der Monterey-Formation (Curiale et al., 1985). (X) = Anzahl n der für den Durchschnitt verwendeten Rohöle.

*Räumliche und zeitliche Anreicherung von Erdölkohlenwasserstoffen am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka*

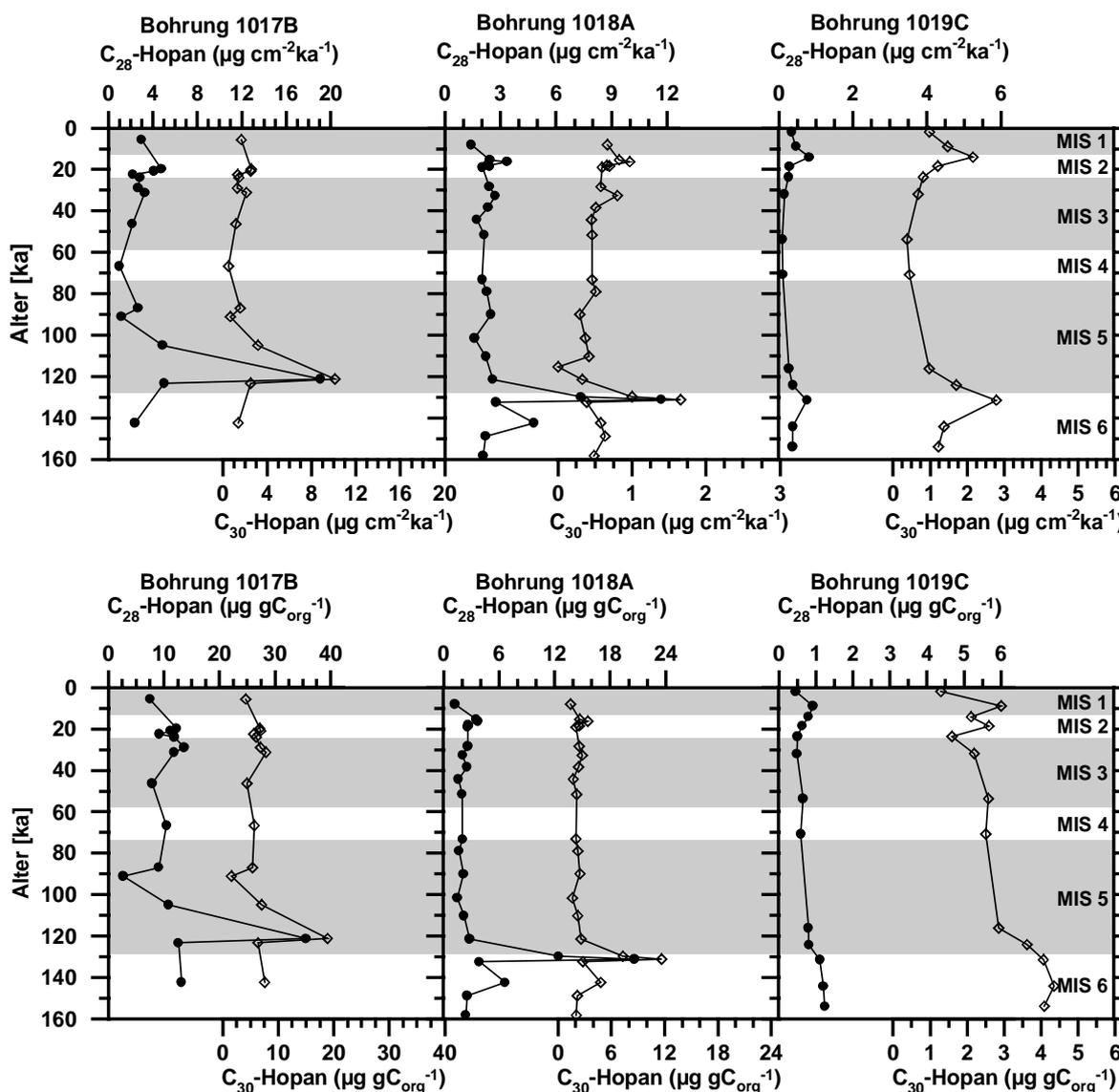
Um die durchschnittlichen Eintragsmengen von Erdölkohlenwasserstoffen während der letzten 160 ka in die marinen Sedimente in den untersuchten Bohrungen abschätzen zu können, wurde in den jeweiligen Bohrungen die Summe der geogenen  $17\alpha,21\beta$ -Hopane bestimmt, die abgesehen von den *n*-Alkanen die Hauptkomponente des Eintrags von Erdölkohlenwasserstoffen ausmachen. Der Vergleich der geogenen Hopane in den einzelnen Bohrungen (Abb. 4.1.20 und Tab. 4.1.9) zeigt den höchsten Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen in der Bohrung 1017B und den niedrigsten in der Bohrung 1018A. Dieser Trend bestätigt sich auch in der Anreicherung relativ zum organischen Material. Wie bereits im Abschnitt 4.1.2 gezeigt, weist die Bohrung 1019C die höchsten Mengen an kurzkettigen *n*-Alkanen geogenen Ursprungs auf (Abb. 4.1.4). Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch könnte zum einen sein, daß das eingetragene geogene Material in der Bohrung 1019C reicher an kurzkettigen *n*-Alkanen war, oder zum anderen, daß in den südlicheren Bohrungen der bakterielle Abbau von Erdölkohlenwasserstoffen und damit zunächst von *n*-Alkanen stärker war. Ursache für einen verstärkten bakteriellen Abbau könnte dann gewesen sein, daß die Erdölkohlenwasserstoffe in den südlicheren Bohrungen vor allem aus submarinen Erdölaustrittsstellen in die marinen Sedimente der untersuchten Bohrungen gelangt sind, während es sich in der nördlichsten Bohrung eher um erodiertes Erdölmuttergestein gehandelt haben mag, in das die *n*-Alkane schützend eingebettet waren. In der Bohrung 1018A mag zusätzlich die Wassertiefe eine Rolle gespielt haben. Einen Hinweis auf einen stärkeren bakteriellen Abbau in der südlichen Bohrung 1017B gibt das Auftreten eines signifikanten „UCM“ („unresolved complexed mixture“) in einigen Aliphatenfraktionen.



**Abb. 4.1.20:** a) Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen der Summen der geogenen C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>-17α,21β-Hopane in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C (Daten siehe Tab. 4.1.9). b) Vergleich der durchschnittlichen Anteile der Summen der geogenen C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>-17α,21β-Hopane am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Um den zeitlichen Verlauf der geogenen Kohlenwasserstoffeinträge während der letzten 160 ka und für die Sedimente der Bohrung 1017B darüber hinaus zu beobachten, wurden repräsentativ für den Gesamteintrag von Erdölkohlenwasserstoffen die dominierenden C<sub>28</sub>- und C<sub>30</sub>-Hopane in den Gaschromatogrammen der einzelnen Sedimentproben quantifiziert.

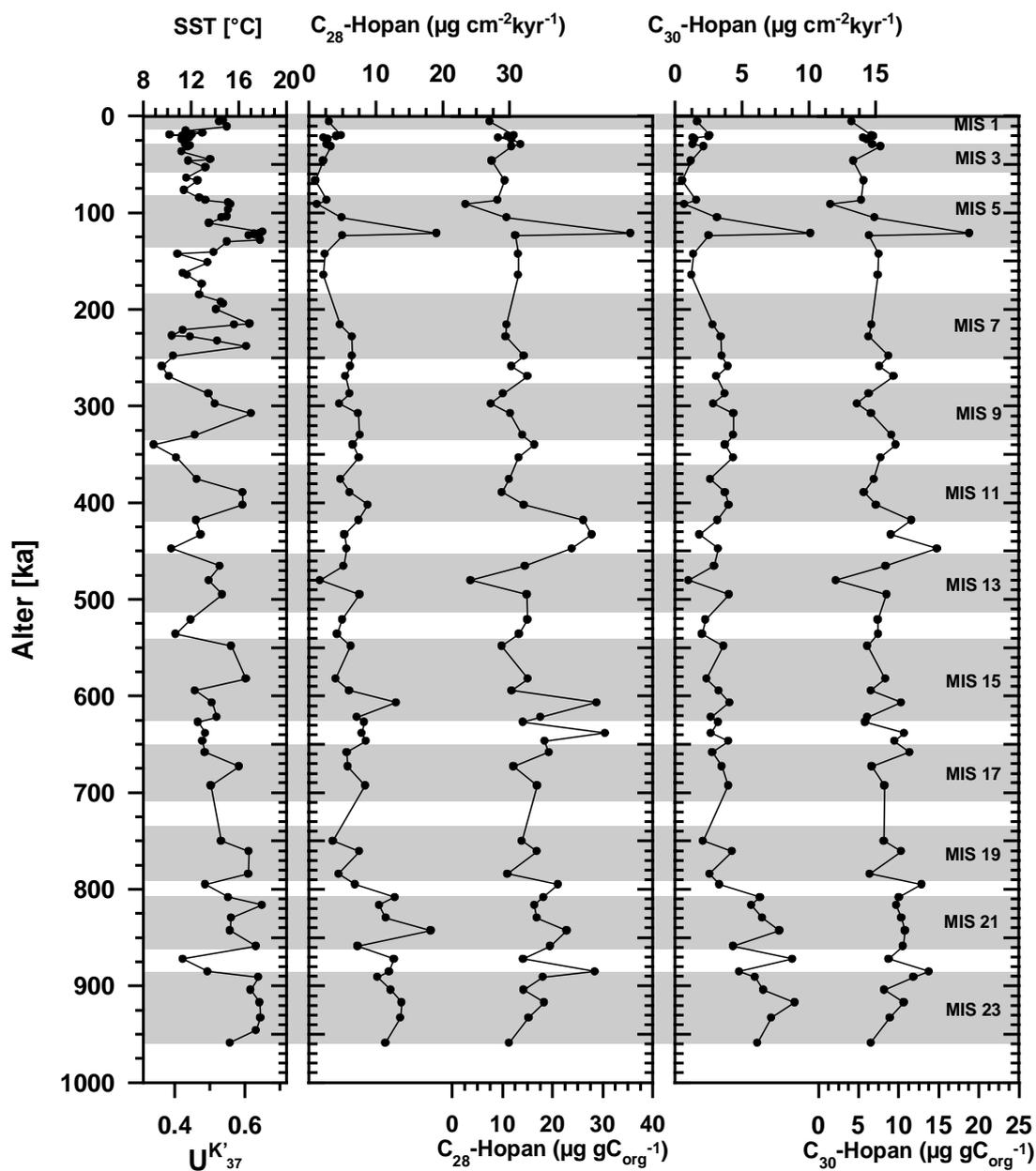
Die Abbildung 4.1.21 zeigt bis auf eine Ausnahme einen relativ gleichmäßigen Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen während der letzten 160 ka. Im Übergang vom MIS 6 zum MIS 5 zeigen alle drei Bohrungen eine extrem verstärkte Anreicherung von Erdölkohlenwasserstoffen in den marinen Sedimenten, wobei zwischen den beiden nördlicheren Bohrungen und der südlichsten Bohrung ein leichter zeitlicher Versatz vorliegt. Ob diese Verschiebung real ist oder ein Problem der Alterstratigraphie darstellt, ist schwer zu beurteilen. Betrachtet man jedoch den Verlauf der Paläooberflächenwassertemperaturkurven in Abb. 4.2.1 gegen die erstellte Altersstratigraphie, so wäre in der Bohrung 1019C eine zeitliche Verschiebung des Eem zu etwas jüngeren Zeiten denkbar. In der Bohrung 1018A würde man dagegen eher ein wenig in die andere Richtung tendieren, was wiederum bedeutet, daß sich die beobachteten verstärkten Eintragsereignisse von Erdölkohlenwasserstoffen vermutlich nicht in allen Bohrungen korrelieren lassen. Eine denkbare Erklärung für den stärkeren Eintrag von geogenen Kohlenwasserstoffen könnte eine erhöhte tektonische Aktivität am kalifornischen Kontinentalrand während dieser Zeit sein, die größere Mengen an Erdölkohlenwasserstoffen aus den Lagerstätten freigesetzt hat.



**Abb. 4.1.21:** Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen des für den Gesamteintrag von Erdölkohlenwasserstoffen repräsentativen 28,30-dinor-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans ( $C_{28}$ ) und der 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopane ( $C_{30}$ ) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Vergleich der durchschnittlichen Anteile dieser Hopane am organischen Material in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

#### *Anreicherungsgeschichte von Erdölkohlenwasserstoffen in der Bohrung 1017B während der letzten 950 ka*

Die Akkumulationsraten des  $C_{28}$ - und des  $C_{30}$ -Hopans weisen wie für die letzten 160 ka nur eine geringe Schwankungsbreite mit einer leichten Erhöhung während der MIS 21 bis 23 auf, was auf einen beständigen und gleichmäßigen Eintrag geogener Erdölkohlenwasserstoffe in die Sedimente der Bohrung 1017B hindeutet. Die stärkeren Variationen der auf den  $C_{org}$ -Gehalt normierten Konzentrationen der beiden Hopane sind vermutlich hauptsächlich auf sich ändernde  $C_{org}$ -Gehalte bei relativ konstanten Einträgen der geogenen Kohlenwasserstoffe zurückzuführen.



**Abb. 4.1.22:** Vergleich der durchschnittlichen Anreicherungen des für den Gesamteintrag von Erdölkohlenwasserstoffen repräsentativen 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>28</sub>) und der 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopane (C<sub>30</sub>) in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrungen 1017B. Vergleich der durchschnittlichen Anteile dieser Hopane am organischen Material in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B. Zur zeitlichen Einordnung ist zusätzlich noch die Paläo-oberflächenwassertemperaturkurve für diesen Zeitabschnitt dargestellt (vgl. Abb. 2.6.1).

Aufgrund des beständigen Eintrags geogener Kohlenwasserstoffe im Bereich vor Point Conception wäre es weiterhin von Interesse zu untersuchen, ob sich das C<sub>28</sub>-Hopan auch in weiter südlich gelegenen Sedimenten finden lässt. Variationen des scheinbar beständig eingetragenen C<sub>28</sub>-Hopans könnten dann einen brauchbaren Indikator für die Strömungsstärke des Kalifornienstroms in geologischen Zeiträumen darstellen.

#### **4.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Biomarkeranalysen für die Sedimente der letzten 160 ka am kalifornischen Kontinentalrand**

Die freien Lipide in den Sedimenten am kalifornischen Kontinentalrand setzen sich aus einer Vielzahl von Verbindungen mariner, terrestrischer und bakterieller Quellen zusammen. Die Sedimente zeigen damit den für Kontinentalränder typischen Mischeintrag aus marinen und terrigenen Quellen. Darüber hinaus läßt sich noch eine Reihe von Komponenten reifen organischen Materials finden, die sich auf kalifornische Erdölmuttergesteine der an der Küste anstehenden Monterey-Formation zurückführen lassen.

Die marinen Lipidgehalte weisen auf eine intensive autochthone Produktion des marinen organischen Materials in den Wassermassen des kalifornischen Kontinentalrands hin. Wenn auch einzelne Biomarker meist nicht spezifisch für eine Organismengruppe sind, so deutet die Vielfalt der gefundenen Lipidmarker darauf hin, daß Dinoflagellaten und die für Auftriebsgebiete typischen Diatomeen eine nicht nur beständige, sondern auch erhebliche Rolle in der Planktonvergesellschaftung am kalifornischen Kontinentalrand während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka gespielt haben.

Die signifikanten Mengen an terrigenen Biomarkern spiegeln die kontinentale Nähe mit dem fluviatilen und äolischen Eintrag von terrigenem organischem Material wider. Die nahegelegenen Flüsse wie z.B. der Eel River (1019C) und der Santa Ynez River (1017B) sowie die San Francisco-Bucht (1018A) und die relative Nähe der Bohrungen zur Küste favorisieren dabei den fluviatilen Eintrag gegenüber dem äolischen Transport.

Bakterielle Biomarker zeugen von intensiven Umwandlungs- und Abbauprozessen in der Wassersäule und im Sediment. Insbesondere die gefundenen Sterene, Hopene sowie Stanol/Stenol-Verhältnisse liefern ein Zeugnis der diagenetischen Prozesse in den Sedimenten.

Eine Reihe geogener Biomarker belegt einen beständigen Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen in die Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand. Als Quelle hierfür liegen, insbesondere für die beiden südlicheren Lokationen 1017B und 1018A, die angrenzenden Erdöllagerstätten und tektonisch angehobenen Erdölmuttergesteine der Monterey-Formation nahe. Für den Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen in die nördlichste Lokation 1019C sind wahrscheinlich erodierte Erdölmuttergesteine des Eel River-Beckens verantwortlich zu machen.

Der Vergleich der durchschnittlichen Lipidanreicherung entlang der kalifornischen Küste während der letzten 160 ka deuten auf ein komplexes Ablagerungsgeschehen hin, in dem neben der Produktion von organischem Material in der Wassersäule unterschiedliche

Erhaltungsbedingungen eine wichtige Rolle gespielt haben. Unter Zugrundelegung des Ansatzes von Hartnett et al. (1998) bedeutet dies, daß im Bereich der einzelnen Bohrungen unterschiedliche Faktoren für die Sauerstoffexpositionszeit des organischen Materials bestimmend waren. Bessere Erhaltungsbedingungen haben wahrscheinlich zu den hohen Lipidanreicherungen in der nördlichsten Bohrung 1019C beigetragen. Die vergleichsweise geringere Anreicherung an organischem Material in der Bohrung 1018A hingegen ist auf die doppelt so große Wassertiefe am Ort dieser Bohrung und den damit verbundenen stärkeren frühdiagenetischen, oxidativen Abbau des organischen Materials auf dem Weg ins Sediment zurückzuführen.

## **4.2 Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen am kalifornischen Kontinentalrand während des Spätquartärs**

Im folgenden Abschnitt sollen anhand zeitlich aufgelöster Profile einzelner Biomarkerparameter die paläoklimatischen und paläoozeanographischen Verhältnisse am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka näher untersucht werden.

### **4.2.1 Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen für die letzten 160 ka**

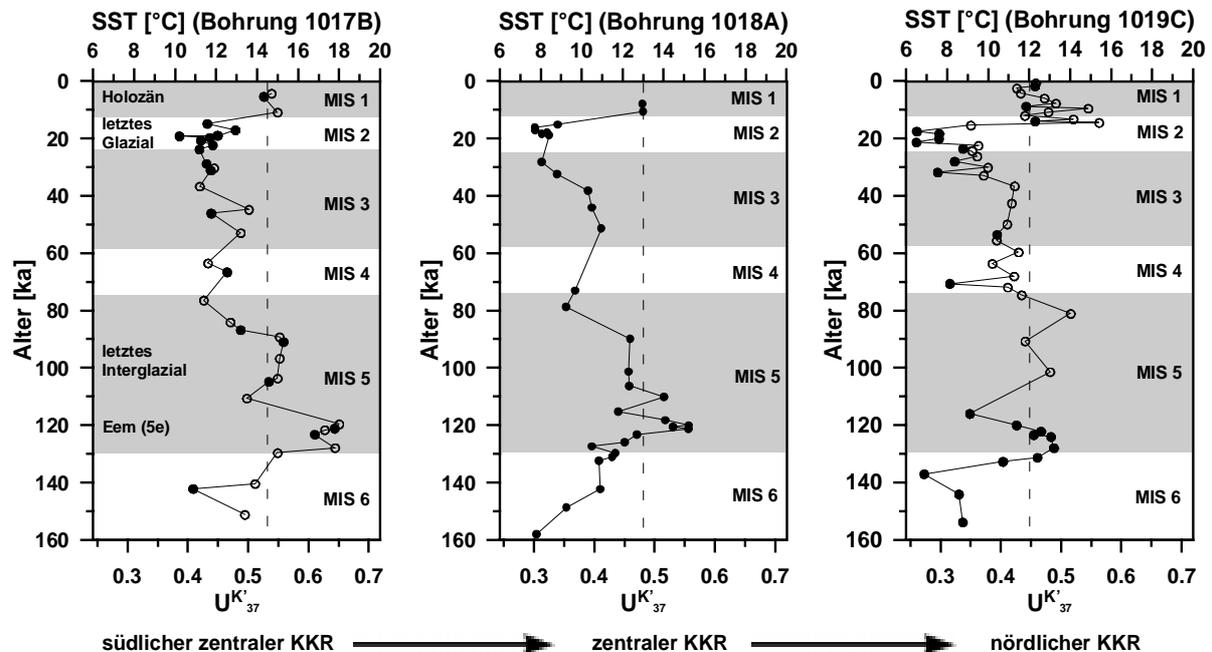
Zur Bestimmung der Paläooberflächenwassertemperaturen am kalifornischen Kontinentalrand wurde das temperatursensitive Verhältnis der zwei- und dreifach ungesättigten, langkettigen C<sub>37</sub>-Alkenone (U<sub>37</sub><sup>K'</sup>-Index) herangezogen (siehe Abschnitt 3.3), deren Verhältnisse mittels der Kalibrierfunktion von Prahl et al. (1988) in Oberflächenwassertemperaturen umgerechnet wurden.

Die U<sub>37</sub><sup>K'</sup>-Werte schwanken in der südlichsten Bohrung 1017B zwischen 0,386 und 0,644, in der Bohrung 1018A zwischen 0,302 und 0,561 und in der nördlichsten Bohrung 1019C zwischen 0,260 und 0,490. Dies führt zu Temperaturschwankungen von 10,2-17,8°C in der Bohrung 1017B, von 7,7-15,2°C in der Bohrung 1018A und von 6,5-13,2°C in der Bohrung 1019C (Tab. 7.1.5-8, Anhang 7.1). Die Schwankungsbreite von bis zu 7°C ist bereits ein deutlicher Hinweis auf einen ausgeprägten Wechsel der Paläoumweltbedingungen während der letzten 160 ka in diesem Gebiet. Die holozänen Temperaturen (Abb. 4.2.1) der Bohrungen 1017B und 1018A sowie das Temperatursignal des späten Holozäns der Bohrung 1019C korrespondieren mit den heute gemessenen, durchschnittlichen Jahresoberflächenwassertemperaturen in diesen Gebieten (Bohrung 1017B: 14-15°C, Bohrung 1018A: 12-14°C und Bohrung 1019C: 11-13°C; (National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA))<sup>4</sup>,

---

<sup>4</sup> <http://ferret.wrc.noaa.gov/fbin/climate-server>

Huyer, 1983). Ebenso stimmen diese Temperaturdaten recht gut mit den ebenfalls über den  $U_{37}^{K'}$ -Index berechneten Oberflächenwassertemperaturen von Oberflächensedimenten entlang des kalifornischen Kontinentalrands überein (Herbert et al., 1998). Die korrespondierenden Daten belegen die Anwendbarkeit der Kalibrierfunktion von Prahl et al. (1988) für die Untersuchung der vorliegenden Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand.



**Abb. 4.2.1:** Paläooberflächenwassertemperaturen („SST = Sea Surface Temperature“, berechnet aus dem  $U_{37}^{K'}$ -Index (Prahl et al., 1988)) während der letzten 160 ka für die Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die gestrichelte Linie gibt die modernen, gemessenen, durchschnittlichen Jahresoberflächenwassertemperaturen in den jeweiligen Gebieten an. Die offenen Kreise zeigen Paläooberflächenwassertemperaturen, die bereits auf dem Bohrschiff bestimmt wurden (Lyle et al., 1997). MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium; KKR = kalifornischer Kontinentalrand.

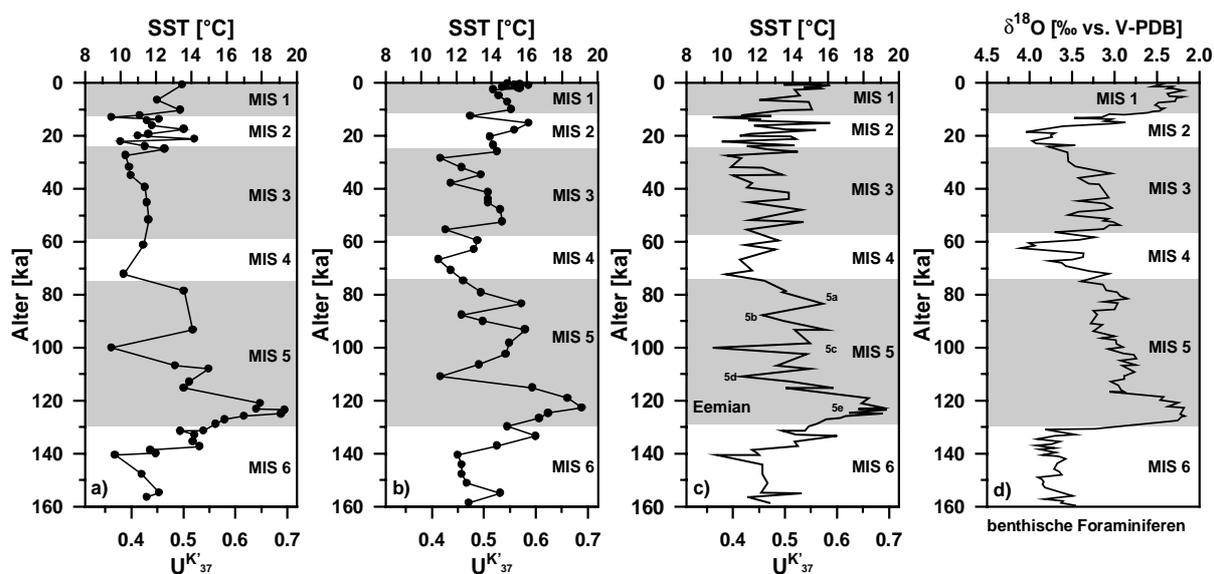
Der Übergang vom MIS 6 zum MIS 5 ist an allen drei Lokationen durch einen starken Temperaturanstieg bis zu Werten von 13,2-17,8°C geprägt. Dabei liegen die maximalen Eemtemperaturen in den Bohrungen 1017B und 1018A ungefähr 3-4°C höher als die holozänen Durchschnittstemperaturen. Diese Temperaturdifferenz ist ungewöhnlich, da Sauerstoffisotopenkurven sowie über den  $U_{37}^{K'}$ -Index berechnete Paläooberflächenwassertemperaturkurven aus vielen Bereichen der Erde dem Holozän und dem Eem annähernd die gleichen Temperaturen zuweisen (z.B. Martinson et al., 1987; Müller et al., 1994; Tiedemann et al., 1994; Kennett, 1995; Müller et al., 1997; Raymo et al., 1997; Kennett et al., 2000). Die im Vergleich zum Holozän hohen Temperaturen während des Eems bestätigen allerdings die Ergebnisse von Herbert et al. (1995) und Hinrichs et al. (1997), die bereits vergleichsweise hohe Eemtemperaturen im benachbarten Santa Barbara-Becken beobachten konnten. Die jüngeren Sedimente des MIS 5 weisen dagegen wieder Temperaturen auf, die ähnlich den heutigen durchschnittlichen Oberflächenwassertemperaturen sind. Der Übergang

zum MIS 4, das allerdings in den Bohrungen 1017B und 1018A nicht allzu gut aufgelöst ist, ist insbesondere in der Bohrung 1019C durch einen starken Temperaturabfall bis zu 8°C gekennzeichnet. Der Temperaturanstieg im MIS 3 ist in allen Bohrungen moderat und die Temperatur verbleibt unterhalb der modernen Durchschnittstemperatur. Das späte MIS 3 ist in den drei Bohrungen durch einen Temperaturabfall zum glazialen MIS 2 gekennzeichnet. Die Paläooberflächenwassertemperaturen während des letzten Glazials sind durchgängig niedrig und variieren zwischen 11,5°C (Bohrung 1017B) und 6,5°C (Bohrung 1019C). Der Übergang zum Holozän ist wiederum durch einen starken Temperaturanstieg von 4-6°C gekennzeichnet.

Die Paläooberflächenwassertemperaturen dokumentieren den groben Verlauf der globalen Glazial-Interglazial-Klimaschwankungen während der letzten 160 ka (Martinson et al., 1987). Abweichungen in der Amplitude glazial-interglazialer Temperaturschwankungen deuten hingegen auf einen verstärkten Einfluß lokaler oder regionaler Kontrollmechanismen auf die klimatischen und ozeanographischen Verhältnisse, insbesondere im Bereich des südlichen kalifornischen Kontinentalrands, hin. Die Glazial-Interglazial-Wechsel spiegeln sich auch in den prozentualen Gehalten des C<sub>37:4</sub>-Alkenons an der Gesamtkonzentration der C<sub>37</sub>-Alkenone wider (Tabellen 7.1.9-11, Anhang 7.1). Wie erwartet, ist die relative Konzentration des C<sub>37:4</sub>-Alkenons im allgemeinen während der Interglaziale niedrig und während der Glaziale und des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) hoch. Rosell-Melé (1998) brachte in einer Studie an Sedimenten des Nordatlantiks Prozentgehalte des C<sub>37:4</sub>-Alkenons von >5% mit Salinitätsvariationen des Ozeanwassers in Verbindung. Ob diese Studie aus den hohen Breiten des Nordatlantiks in die eher gemäßigten Breiten des Pazifiks übertragen werden kann, ist natürlich schwierig zu beurteilen, aber die teilweise recht hohen Prozentgehalte des C<sub>37:4</sub>-Alkenons von bis zu 16,6% (Tabellen 7.1.9-11, Anhang 7.1) während des letzten Glazials mögen auf einen stärkeren Eintrag von fluviatilen Frischwasser und damit auf eine geringere Oberflächenwassersalinität während dieser Zeit zurückzuführen sein. Eine Bestätigung findet dieses Ergebnis in Untersuchungen von Wasserpegelständen von Seen und an Landpflanzenpollen (Allen und Anderson, 1993; Thompson et al., 1993), die auf feuchtere Bedingungen mit erhöhten Winterniederschlägen zumindest im Bereich des südlichen kalifornischen Kontinentalrands während des letzten Glazials hinweisen (Ganeshram und Pedersen, 1998).

#### 4.2.2 Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen zwischen dem kalifornischen Kontinentalrand und dem Santa Barbara-Becken: Folgerungen für das glaziale Strömungsmuster am südlichen kalifornischen Kontinentalrand

Im Rahmen des ODP-Fahrtabschnitts 146 (Santa Barbara-Becken) wurden zwei Paläooberflächenwassertemperaturkurven (basierend auf dem  $U_{37}^{K'}$ -Index) für den Zeitraum der letzten 160 ka erstellt (Herbert et al., 1995; Hinrichs et al., 1997). Auch wenn der generelle Trend beider SST-Kurven übereinstimmt, scheinen die SST-Daten von Herbert et al. (1995) in einigen Zeitabschnitten 1-2°C höher zu liegen (Abb. 4.2.2a und b) als die Daten von Hinrichs et al. (1997). Eine kombinierte SST-Kurve beider Datensätze (Abb. 4.2.2c) spiegelt jedoch die meisten Variationen der  $\delta^{18}O$ -Kurve benthischer Foraminiferen aus dem Santa Barbara-Becken (Abb. 4.2.2d) in sehr viel besserem Maße wider, als es jede einzelne SST-Kurve für sich zeigt. Dies mag darauf hindeuten, daß zumindest einige Temperaturdifferenzen auf eine unterschiedliche Probenauflösung zurückzuführen sind.



**Abb. 4.2.2:** Paläooberflächenwassertemperaturen (SST, berechnet aus dem  $U_{37}^{K'}$ -Index (Prahl et al., 1988)) während der letzten 160 ka für die Bohrung 893A (Santa Barbara-Becken; ODP-Fahrtabschnitt 146) von a) Hinrichs et al. (1997) und b) Herbert et al., (1995). c) Kombination beider SST-Datensätze. d) Sauerstoffisotopenkurve ( $\delta^{18}O$ -Kurve) von benthischen Foraminiferen des Santa Barbara-Beckens (Kennett, 1995). Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium.

Der Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen am kalifornischen Kontinentalrand (Abb. 4.2.1) mit denen des Santa Barbara-Beckens (Abb. 4.2.2) zeigt für den Zeitabschnitt des letzten Glazials nur wenig Übereinstimmung. Im Gegensatz zum Temperatursignal der benachbarten Bohrung 1017B (Abb. 4.2.1a) am offenen kalifornischen Kontinentalrand weist das letzte Glazial in der Bohrung 893A im Santa Barbara-Becken hohe Temperaturfluktuationen zwischen 11 und 14°C auf. Diese Temperaturschwankungen spiegeln sich

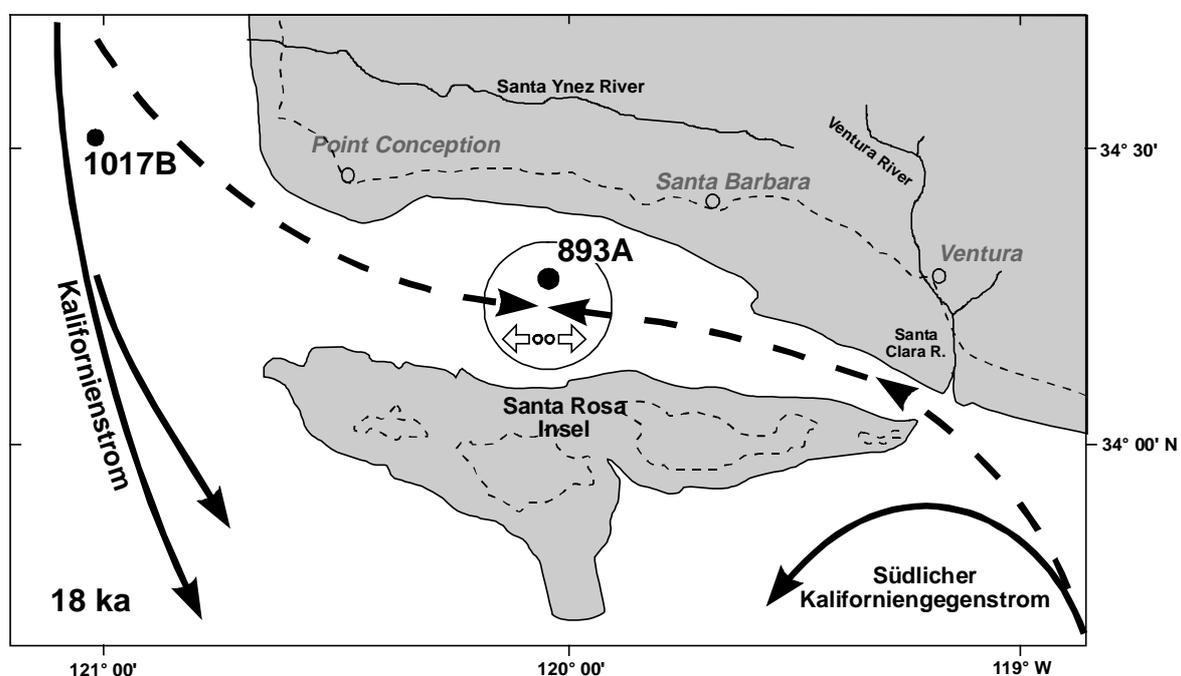
allerdings weder in der  $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve der benthischen (Abb. 4.2.2d; Kennett, 1995) noch in der der planktonischen Foraminiferen (Kennett und Ingram, 1995; Hendy und Kennett, 1999) wider. Auch wenn die  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten zusätzlich noch von Salinitätsunterschieden und dem „Eisvolumeneffekt“ während des Glazial-Interglazial-Wechsels abhängen (siehe hierzu Abschnitt 2.6.1), so scheinen sie dennoch den allgemeinen Trend zu niedrigen Wassertemperaturen während des letzten Glazials zu dokumentieren.

Die Unterschiede in diesen beiden Temperatursignalen könnten auf die unterschiedlichen Wassertiefen, in denen Coccolithophoriden und planktonische Foraminiferen leben, zurückzuführen sein. Indem sie saisonale Temperaturunterschiede in unterschiedlichen Wassertiefen untersuchten, konnten Herbert et al. (1998) in einer Studie am kalifornischen Kontinentalrand zeigen, daß Coccolithophoriden hauptsächlich in den oberen 30 m der Wassersäule leben. Im Gegensatz dazu legten Thunell und Sauter (1992) dar, daß planktonische Foraminiferen, wie z.B. *Neogloboquadrina pachyderma* und *Globigerina bulloides*, in größeren Tiefen um 100 m leben und nur während der Phasen des küstennahen Auftriebs in die oberen 20 m aufsteigen. Der küstennahe Auftrieb war allerdings vermutlich während des letzten Glazials reduziert, wie die Studien von Sancetta et. al. (1992) und Dooe et al. (1997) gezeigt haben. Es sei jedoch erwähnt, daß Hendy und Kennett (1999) in einer Studie im Santa Barbara-Becken die Auffassung favorisieren, daß sich *Globigerina bulloides* vornehmlich in den oberen Wasserschichten aufhält und nicht auf eine jahresbedingte Änderung der Auftriebsgeschwindigkeit reagiert.

Aufgrund der Tatsache, daß die glazialen Sedimente des Santa Barbara-Beckens im Gegensatz z.B. zu den holozänen Sedimenten weitgehend unter oxischen Bedingungen abgelagert wurden, könnte ebenso argumentiert werden, daß die höheren Alkenontemperaturdaten auf dem bevorzugten oxidativen Abbau des  $\text{C}_{37:3}$ -Alkenons beruhen (Hoefs et al., 1998; Gong und Hollander, 1999), eine Argumentation, die im übrigen heftig in der Literatur diskutiert wird (Prah et al., 1989; Hoefs et al., 1998; Teece et al., 1998; Gong und Hollander, 1999). Wenn allerdings allein die Redoxbedingungen an der Sediment-Wassergrenze für die beobachteten Temperaturvariationen verantwortlich gewesen wären, dann würde dies gleichsam bedeuten, daß aufgrund der hohen Temperaturschwankungen die Bedingungen im Sedimentbecken während des letzten Glazials des öfteren zwischen oxisch und anoxisch gewechselt haben müßten. Hierfür lassen sich aber keine Hinweise in der lithostratigraphischen Abfolge des Kerns 893A finden (Kennett et al., 1995). Der von Behl und Kennett (1996) für die Sedimente des Santa Barbara-Beckens (Bohrung 893A) eingeführte „Bioturbationsindex“, der einen Gradmesser für den Wechsel zwischen laminierten (anoxische Ablagerungsbedingungen) und massiv bioturbierten Sedimenten (oxische Ablagerungsbedingungen) darstellt, weist bis auf den Zeitraum des Bølling/Ållerød (eine wärmere Periode im Übergang zum Holozän; 13-15 ka) dem Glazial durchgehend oxische Ablagerungsbedingungen zu. Außerdem scheint die Alkenontemperaturkurve trotz mehrfach wechselnder oxischer und anoxischer

Ablagerungsbedingungen (Kennett et al., 1995) eine vernünftige Temperaturabschätzung zu dokumentieren (Abb. 4.2.2c), was darauf hindeutet, daß es sich bei den Temperaturdaten während des letzten Glazials um tatsächliche Änderungen der Paläooberflächenwassertemperaturen im Santa Barbara-Becken handelt.

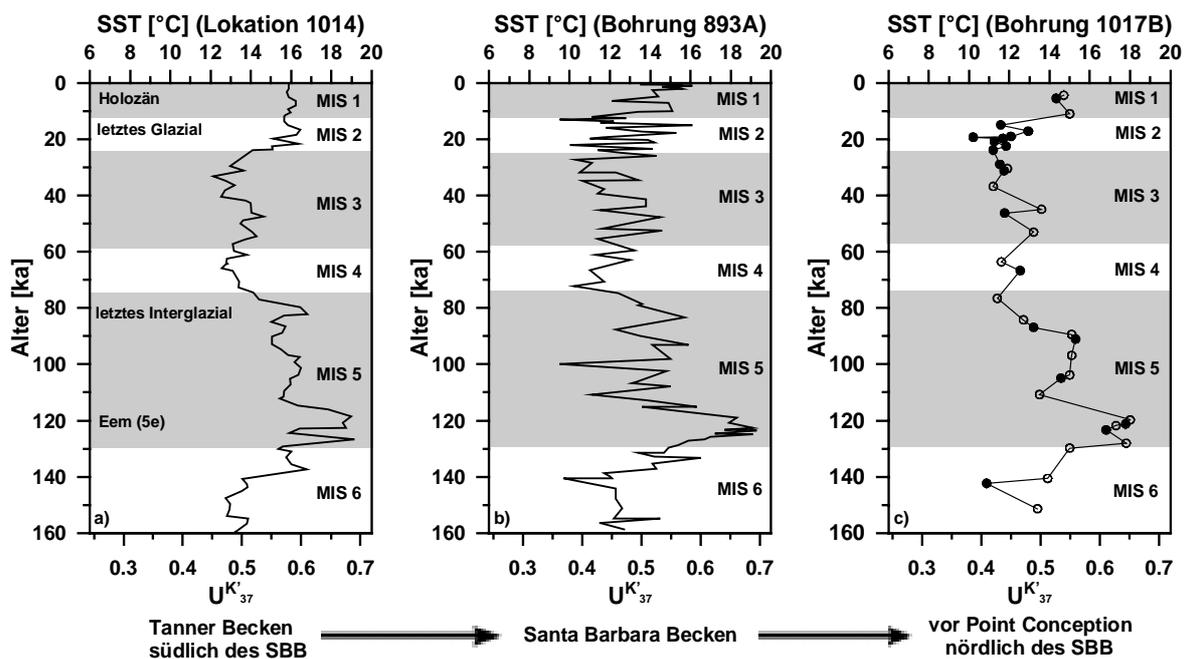
Eine Erklärung für diese Temperaturfluktuationen könnte in veränderten ozeanographischen Bedingungen während des Glazials zu finden sein. Während des letzten Glazials war das Santa Barbara-Becken aufgrund des bis zu 120 m niedrigeren glazialen Meeresspiegels (Fairbanks, 1989) nach Süden hin durch eine große Insel geschlossen (Abb. 4.2.3). Die submarinen Schwellen im Westen und Osten des Santa Barbara-Kanals lagen nur noch 330 m beziehungsweise 110 m unterhalb des Meeresspiegels (Kennett et al., 1995). Die Absenkung des Meeresspiegels führte gleichsam zu einer relativen Anhebung submariner Erhöhungen, die westlich dem Santa Barbara-Becken vorgelagert sind. Diese Erhöhungen verursachten vermutlich eine westliche Verschiebung des Kerns des Kalifornienstroms und damit eine Verringerung des Einflusses dieser kalten nördlichen Strömung auf das Temperatursignal im Santa Barbara-Becken (Gardner und Dartnell, 1995). Gleichzeitig hat wahrscheinlich die erhöhte Schwelle am östlichen Eingang des Santa Barbara-Beckens, die aufgrund des erniedrigten Meeresspiegels zusätzlich noch verengt war (auf etwa 2 km), den Hauptstrom des wärmeren Südlichen Kaliforniengegenstroms südlich der Santa Rosa-Inselkette am Santa Barbara-Becken vorbeigeführt (Gardner und Dartnell, 1995).



**Abb. 4.2.3:** Geographische Modellvorstellung des Strömungsverlaufs zur Erklärung der Temperaturfluktuationen im Santa Barbara-Becken während des letzten Glazials. Die gestrichelten Pfeile markieren Nebenarme der Hauptströmungen, die vermutlich zeitweise unterschiedlich stark das Temperatursignal des Santa Barbara-Beckens beeinflusst haben. Die dünn gestrichelte Linie zeichnet den modernen Küstenverlauf nach.

Aufgrund der verstärkten Abschirmung des Santa Barbara-Beckens während des letzten Glazials ist es denkbar, daß die Temperaturschwankungen das Resultat unterschiedlicher Dominanzen von Ausläufern des kalten Kalifornienstroms aus dem Norden und des wärmeren Südlichen Kaliforniengegenstroms sind. Ursache für die zeitweise Dominanz der einen oder anderen Strömung könnten dann längerfristige Variationen in der Strömungsstärke des Kalifornienstroms sein, die durch klimabedingte atmosphärische Änderungen hervorgerufen werden. So ist z.B. heutzutage der Südliche Kaliforniengegenstrom im Winter am stärksten entwickelt, während der Kalifornienstrom seine größte Stärke in den Sommermonaten erreicht (Hickey, 1979).

Die Quelle für ein kälteres Temperatursignal bildet der aus dem Norden kommende Kalifornienstrom. Ein Hinweis darauf, daß tatsächlich wärmeres Wasser während des letzten Glazials die kalifornische Bucht heraufgekommen ist, zeigt das Temperatursignal des südlich der Santa Rosa-Inselkette gelegenen Tanner-Beckens ( $32^{\circ}49'N$ ;  $119^{\circ}58'W$ ; siehe Abb. 2.5.1), das dem letzten Glazial Temperaturen zuweist, die mit denen des Holozäns vergleichbar sind (Abb. 4.2.4a; Yamamoto, pers. Mitt).



**Abb. 4.2.4:** Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen (SST, berechnet aus dem  $U^{K'}_{37}$ -Index (Prahl et al., 1988)) an den Lokationen 1014 (Yamamoto, pers. Mitt.) südlich des Santa Barbara-Beckens (Abb. 2.5.1), 893 im Santa Barbara-Becken und 1017B am offenen kalifornischen Kontinentalrand nördlich des Santa Barbara-Beckens. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die offenen Kreise zeigen Paläooberflächenwassertemperaturen, die bereits auf dem Bohrschiff bestimmt wurden (Lyle et al., 1997). MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium; SBB = Santa Barbara-Becken.

Eine Abschwächung des Kalifornienstroms während des MIS 2 könnte also zu einer Verstärkung der aus dem Süden kommenden Strömungen geführt haben, die wärmeres äquatoriales Wasser bis hinauf in die Südliche Kalifornische Bucht transportiert haben. Im äquatorialen Bereich sind die Auswirkungen der Glazial-Interglazial-Wechsel auf das Temperatursignal am geringsten (Broecker, 1989). Eventuell reichte bereits eine zeitweise Abschirmung des Kalifornienstroms aus, um die beobachteten Temperaturfluktuationen im Santa Barbara-Becken zu verursachen. Denn wie z.B. das heute zu beobachtende El Niño-Phänomen (ENSO, El Niño-Southern Oscillation) zeigt, kann ein wärmeres Temperatursignal auch mittels Kelvin-Wellen über größere Distanzen transportiert werden (Pares-Sierra und O'Brien, 1989). Der Vergleich des glazialen Temperatursignals dieser drei Lokationen (Abb. 4.2.4) unterstützt somit die Annahme, daß die Temperaturschwankungen im Santa Barbara-Becken Ausdruck der zeitweise wechselnden Dominanz einer kälteren Quelle aus dem Norden und einer wärmeren Quelle aus dem Süden ist.

Im Gegensatz zu den Temperaturunterschieden während des letzten Glazials zeigen die Paläooberflächenwassertemperaturprofile der Lokationen 1014, 893, 1017, 1018 und 1019, soweit es die Auflösung erlaubt, relativ ähnliche Temperaturvariationen während der MIS 3-6, wobei diese Variationen im allgemeinen mit den Schwankungen in der  $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve der benthischen Foraminiferen kovariieren (Abb. 4.2.1; Abb. 4.2.4). Differenzen in der Amplitude dieser Temperaturvariationen deuten allerdings auch während dieser Zeit auf regionale paläoklimatische und paläoozeanographische Unterschiede zwischen dem nördlichen und dem südlichen kalifornischen Kontinentalrand hin.

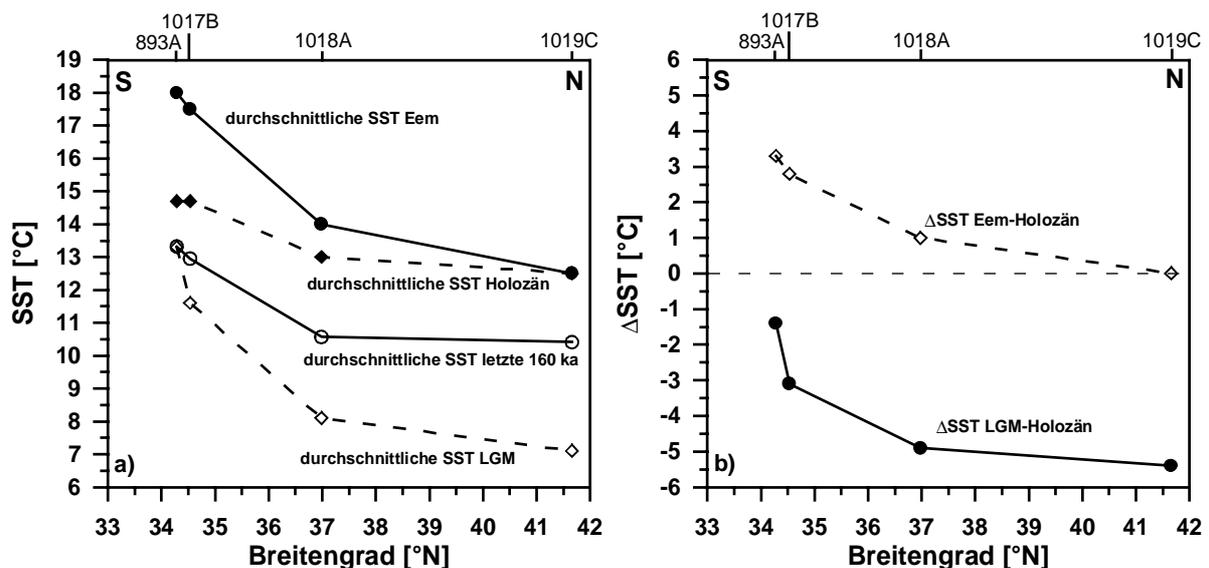
### **4.2.3 Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen ausgewählter Zeitabschnitte entlang der kalifornischen Küste**

Um die Temperaturvariationen entlang der kalifornischen Küste vergleichen zu können, wurden für jedes Sauerstoffisotopenstadium sowie für das Eem (116-127 ka) und das Letzte Glaziale Maximum (LGM 17-22 ka) die durchschnittlichen Paläooberflächenwassertemperaturen bestimmt (Tab. 4.2.1). Für die Berechnung der durchschnittlichen Paläooberflächenwassertemperaturen in der Bohrung 893A wurde die kombinierte Paläooberflächenwassertemperaturkurve (Abb. 4.2.2c) verwendet.

Der Vergleich bestimmter Zeitabschnitte (Abb. 4.2.5a) zwischen den drei ausgewählten Bohrungen zeigt von Norden nach Süden einen Anstieg der Oberflächenwassertemperaturen entlang der kalifornischen Küste, wie er aufgrund der zunehmenden Insolation zu erwarten ist. Der höhere Temperaturgradient im südlichen Bereich des Transekts in allen Zeitscheiben deutet jedoch darauf hin, daß ein weiterer Faktor das Temperatursignal im südlichen Teil des Transekts beeinflußt hat. Eine Erklärung für diese Beobachtung scheinen ebenfalls die

ozeanographischen Bedingungen im Übergang von der Südlichen Kalifornischen Bucht zum offenen kalifornischen Kontinentalrand zu liefern. Wärmere Wassermassen aus der Südlichen Kalifornischen Bucht (wie der Südliche Kaliforniengegenstrom) vereinen sich in diesem Gebiet mit den etwas küstenferneren und kälteren Wassermassen des Kalifornienstroms und scheinen für eine durchschnittliche Erhöhung des Temperatursignals im südlichen Teil des Transekts verantwortlich zu sein.

Der höhere Temperaturgradient zwischen den Bohrungen 1018A und 1017B während des Letzten Glazialen Maximums zeigt an, daß die nördlichen Bohrungen stärker von den glazialen Wassermassen des Kalifornienstroms beeinflusst worden sind. Gleichzeitig deutet dies im Vergleich zum holozänen Temperaturgradienten auf eine geringere Strömungsstärke des Kalifornienstroms während des letzten Glazials hin. Doose et al. (1997) berechneten anhand unterschiedlicher Wärmegradienten zwischen dem Letzten Glazialen Maximum und Heute eine Verminderung des Wassertransports des kalten Kalifornienstroms auf ca. 60% und damit eine Verminderung der Strömungsstärke während des letzten Glazials. Zusätzlich mag das holozäne Temperatursignal durch kältere Auftriebswässer beeinflusst sein.



**Abb. 4.2.5:** a) Vergleich der durchschnittlichen Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) entlang des kalifornischen Kontinentalrands während des Holozäns, des Letzten Glazialen Maximums (LGM), des Eems (MIS 5e) und der letzten 160 ka. b) Differenzen zwischen den durchschnittlichen Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) des Holozäns und des LGM sowie des Holozäns und des Eems (MIS 5e).

Die glaziale Temperaturdifferenz zwischen den beiden benachbarten Bohrungen 1017B und 893A beträgt ungefähr  $1,7^{\circ}\text{C}$  (Abb. 4.2.5a und b). Diese relativ große Temperaturdifferenz über eine so geringe geographische Distanz hinweg erklärt sich durch die bereits erwähnten starken Temperaturfluktuationen im Santa Barbara-Becken (siehe Abschnitt 4.2.2). Werden nur die niedrigen glazialen Temperaturen im Santa Barbara-Becken für den Vergleich

herangezogen, ergeben sich nahezu keine Unterschiede zwischen den glazialen Temperatursignalen der beiden Bohrungen.

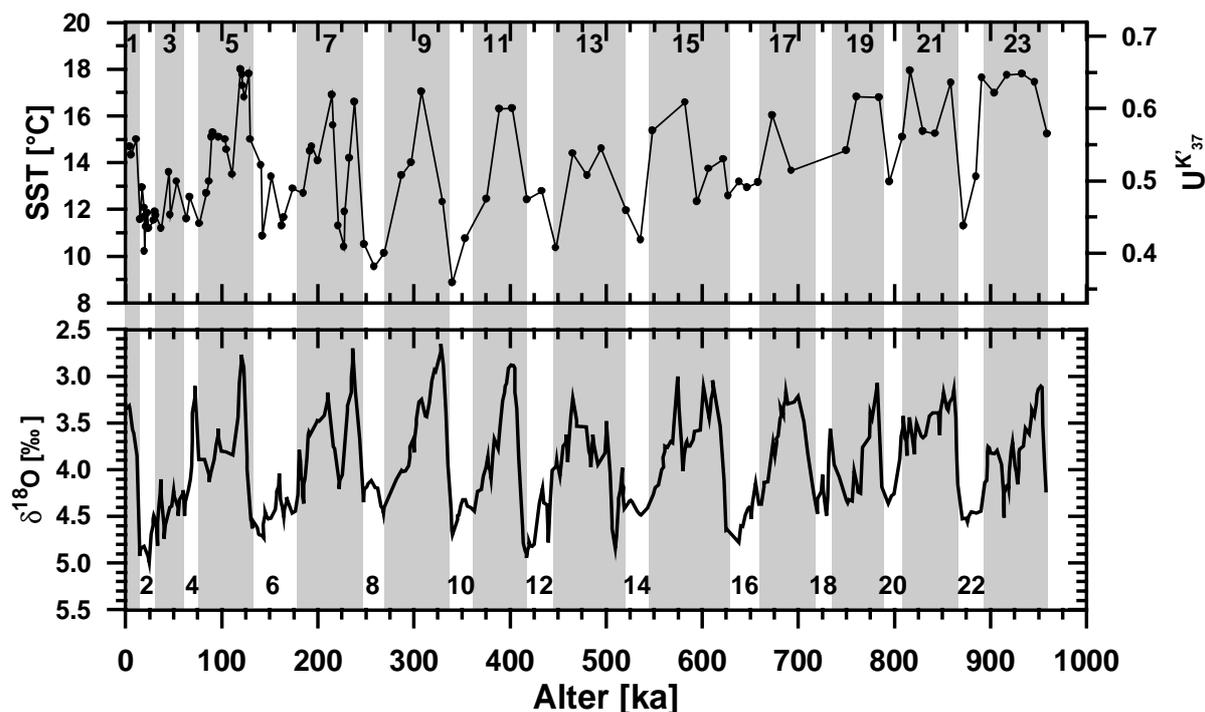
Während der Eem-Warmzeit (MIS 5) ist die höchste Temperaturdifferenz (4,5-5°C) zwischen den südlichen Bohrungen und den Bohrungen am zentralen und nördlichen kalifornischen Kontinentalrand zu beobachten. Diese Temperaturdifferenz scheint an unterschiedliche Strömungsbedingungen während des Holozäns und des Eems geknüpft zu sein. Die niedrigeren holozänen Wassertemperaturen deuten dabei auf einen intensiveren Kalifornienstrom während des Holozäns hin. Dies spiegelt sich auch in den Temperaturgradienten im südlichen Teil des Transekts (Bohrung 1018A/1017B) wider (Abb. 4.2.5a), die für das letzte Glazial und die Eemwarmzeit einen ähnlichen Temperaturanstieg anzeigen und damit im Vergleich zum Holozän einen schwächeren Kalifornienstrom dokumentieren. Hinrichs et al. (1997) vermutete als Erklärung für das Temperatursignal des Eems eine nördliche Verschiebung des Einflßbereichs des kalten Kalifornienstroms aufgrund einer klimatischen Situation, die mit einem langandauernden ENSO (El Niño Southern Oscillation)-Phänomen vergleichbar ist und die für konstant warme und humide klimatische Bedingungen in diesem Gebiet gesorgt hat (Hinrichs et al., 1997). So eine klimatische Situation würde dann ebenfalls eine Erklärung für die Temperaturdifferenz zwischen dem Holozän und dem Eem im südlichen (2,9-3,3°C) und zeitweise im zentralen (1°C) kalifornischen Küstengebiet darstellen (Abb. 4.2.5b). Der nördliche kalifornische Kontinentalrand scheint dagegen nicht von dem beschriebenen Phänomen beeinflusst zu sein.

Bohrungen	893A	1017B	1018A	1019C
Breitengrade	34°17,25'N	34°32,091'N	36°59,300'N	41°40,972'N
Ø SST der letzten 160 ka	13,3°C	13,0°C	10,6°C	10,4°C
Ø SST Holozän (0-12 ka)	14,7°C	14,7°C	13,0°C	12,5°C
Ø SST LGM (17-22 ka)	13,3°C	11,6°C	8,1°C	7,1°C
Ø SST Eem (116-127 ka)	18,0°C	17,5°C	14,0°C	12,5°C
ΔSST LGM-Holozän	-1,4°C	-3,1°C	-4,9°C	-5,4°C
ΔSST Eem-Holozän	3,3°C	2,8°C	1,0°C	0°C
moderne Jahresdurchschnittstemperatur*	14-15°C	14-15°C	12-14°C	11-13°C

**Tab. 4.2.1:** Durchschnittliche Paläooberflächenwassertemperaturen des Holozäns, des Letzten Glazialen Maximums (LGM), des Eems (MIS 5e) und der letzten 160 ka sowie die Differenzen der durchschnittlichen Temperaturen zwischen dem Holozän und dem Letzten Glazialen Maximum und zwischen dem Holozän und dem Eem (MIS 5e). \* Moderne physikalisch bestimmte Jahresdurchschnittstemperaturen (NOAA; National Oceanic and Atmospheric Administration).

#### 4.2.4 Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen während der letzten 950 ka am südlichen kalifornischen Kontinentalrand (Bohrung 1017B)

Zusätzlich zu den Sedimenten der ersten 160 ka wurden 52 Sedimentproben der darunterliegenden Kernsequenz der Bohrung 1017B aufgearbeitet, um die Paläooberflächenwassertemperaturen während der letzten 950 ka im Übergangsbereich zwischen der Südlichen Kalifornischen Bucht und dem offenen kalifornischen Kontinentalrand zu rekonstruieren (Abb. 4.2.6). Die  $U_{37}^K$ -Werte schwanken zwischen 0,340 und 0,649, was einer Temperaturvariation von 8,9-17,9°C entspricht. Wie der Vergleich mit einer Sauerstoffisotopenkurve aus dem zentralen Atlantik (Raymo et al. 1997) zeigt (Abb. 4.2.6), spiegelt die über den  $U_{37}^K$ -Index rekonstruierte Paläooberflächenwassertemperaturkurve für den Zeitabschnitt vor 160 ka ebenfalls die globalen Wechsel zwischen glazialen und interglazialen Zeitabschnitten wider, was gleichzeitig die Einflußnahme des globalen Klimasignals auf die Ablagerungsgeschichte im kalifornischen Küstenraum unterstreicht.



**Abb. 4.2.6:** Paläooberflächenwassertemperaturen während der letzten 950 ka für die Bohrung 1017B. Sauerstoffisotopenkurve (Tiefseekern; zentraler äquatorialer Atlantik (Raymo et al., 1997)) zum Vergleich glazialer und interglazialer Klimaschwankungen. Die Zahlen geben die marinen Sauerstoffisotopenstadien an.

Die Probenauflösung ist allerdings in einigen Zeitabschnitten, insbesondere vom MIS 14 bis zum MIS 20, recht gering, so daß sich die klimatischen Wechsel in diesen Zeitabschnitten nur andeutungsweise verfolgen lassen. Eine Verbesserung der Auflösung soll mit Hilfe von Paläooberflächenwassertemperaturdaten der parallel arbeitenden Arbeitsgruppe in Erlangen erfolgen, sobald die dortigen Untersuchungen an diesem Kernabschnitt abgeschlossen sind



1,x-C <sub>28</sub> -Diole	1,12-	1,13-	1,14-
Fragment A (m/z)	345	359	373
Fragment B (m/z)	327	313	299
1,x-C <sub>30</sub> -Diole	1,13-	1,14-	1,15-
Fragment A (m/z)	359	373	387
Fragment B (m/z)	341	327	313
1,x-C <sub>30</sub> -Ketole	1,13-	1,14-	1,15-
Fragment A (m/z)	300	314	328
Fragment B (m/z)	354	340	326

**Tab. 4.2.2:** Charakteristische Fragmentationen der untersuchten Diol- und Ketolisomere. Die Prozentanteile der einzelnen Diol- und Ketolisomere wurden anhand der in den Massenspektren dominierenden B-Fragmente bestimmt.

Versteegh et al. (2000) zeigten in einer kürzlich veröffentlichten Studie an Oberflächensedimenten vom südwestafrikanischen Kontinentalrand, daß das Verhältnis einzelner Diol- und Ketolisomere zueinander auf Änderungen des Wassermassencharakters des Oberflächenwassers reagiert. Die Untersuchungen wurden an einem Transekt durchgeführt, der sich über die Angola-Benguela Front erstreckt. Nördlich dieser Front werden die Wassermassen durch den warmen, nach Süden strömenden Angolastrom und den Frischwassereintrag des Kongo (geringere Salinitäten) geprägt. Südlich der Front dominieren der kalte, nach Norden strömende Benguelastrom und das permanente Auftriebsgebiet vor Namibia den Wassermassencharakter. Die Angola-Benguela Front scheint sich bezüglich der Diol- und Ketolisomerenverhältnisse wie eine Grenze zu verhalten. In den nördlichen, durch den warmen Angolastrom dominierten Wassermassen wurden im Vergleich zu den durch den kalten Benguelastrom geprägten Wassermassen südlich der Front höhere Prozentgehalte der 1,15-Diole und -Ketole sowie niedrigere Gehalte der 1,13-Diole und -Ketole gefunden. Das 1,14-C<sub>30</sub>-Diol (das 1,14-C<sub>30</sub>-Ketol wird in der zitierten Studie nicht erwähnt) zeigte dagegen keinen ausgeprägten Trend.

Am kalifornischen Kontinentalrand zeigt der höhere Temperaturgradient (Abschnitt 4.2.3) zwischen der Bohrung im zentralen (Bohrung 1018A) und der im südlichen Bereich (Bohrung 1017B) ebenfalls eine Änderung des Wassermassencharakters an. Der Temperaturgradient weist in Abhängigkeit von der Strömungsstärke des kalten Kalifornienstroms und wärmerer Strömungen aus dem Süden dem Gebiet im Übergang von der Südlichen Kalifornischen Bucht zum offenen kalifornischen Kontinentalrand während des Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka durchgehend einen im Vergleich zum zentralen und nördlichen kalifornischen Küstenraum deutlich wärmeren Wassermassencharakter zu (siehe Abb. 4.2.5), der sich durch die Beimengung wärmerer Wassermassen aus dem Süden erklären läßt.

In der vorliegenden Studie vom kalifornischen Kontinentalrand liegen im Gegensatz zur Studie vom südwestafrikanischen Kontinentalrand keine Oberflächensedimentproben vor. Statt dessen wurden die durchschnittlichen Prozentgehalte einzelner Stellungsisomere gleicher Kohlenstoffzahl während des gesamten Untersuchungszeitraums der letzten 160 ka bestimmt (Tab. 4.2.3 und 4).

C <sub>30</sub> -Diöle	1017B			1018A			1019C		
Isomer	1,13-[%]	1,14-[%]	1,15- [%]	1,13- [%]	1,14- [%]	1,15- [%]	1,13- [%]	1,14- [%]	1,15- [%]
Fragment	m/z 341	m/z 327	m/z 313	m/z 341	m/z 327	m/z 313	m/z 341	m/z 327	m/z 313
Variation	4,5-37,6 (n = 18)	1,6-48,1 (n = 18)	27,8-75,3 (n = 18)	17,2-63,8 (n = 28)	3,5-56,3 (n = 28)	13,7-58,1 (n = 28)	8,8-66,7 (n = 19)	0,8-80,7 (n = 19)	8,8-65,1 (n = 19)
∅	25,3	26,1	48,6	37,0	28,0	35,0	43,0	23,8	33,2

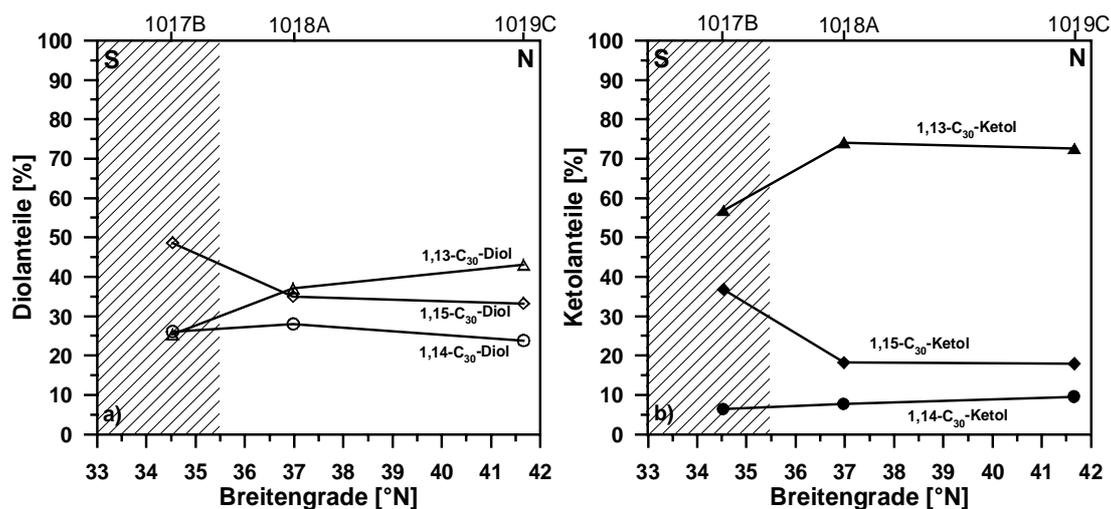
**Tab. 4.2.3:** Durchschnittliche Prozentgehalte einzelner C<sub>30</sub>-Diolisomere in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

C <sub>30</sub> -Ketole	1017B			1018A			1019C		
Isomer	1,13-[%]	1,14-[%]	1,15- [%]	1,13- [%]	1,14- [%]	1,15- [%]	1,13- [%]	1,14- [%]	1,15- [%]
Fragment	m/z 354	m/z 340	m/z 326	m/z 354	m/z 340	m/z 326	m/z 354	m/z 340	m/z 326
Variation	11,8-78,5 (n = 17)	0-22,0 (n = 17)	16,7-88,2 (n = 17)	54,2-95,1 (n = 28)	0-22,1 (n = 28)	4,9-39,8 (n = 28)	55,8-92,0 (n = 18)	3,1-23,2 (n = 18)	3,0-38,2 (n = 18)
∅	58,8	6,4	34,8	74,1	7,7	18,2	72,6	9,5	17,9

**Tab. 4.2.4:** Durchschnittliche Prozentgehalte einzelner C<sub>30</sub>-Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

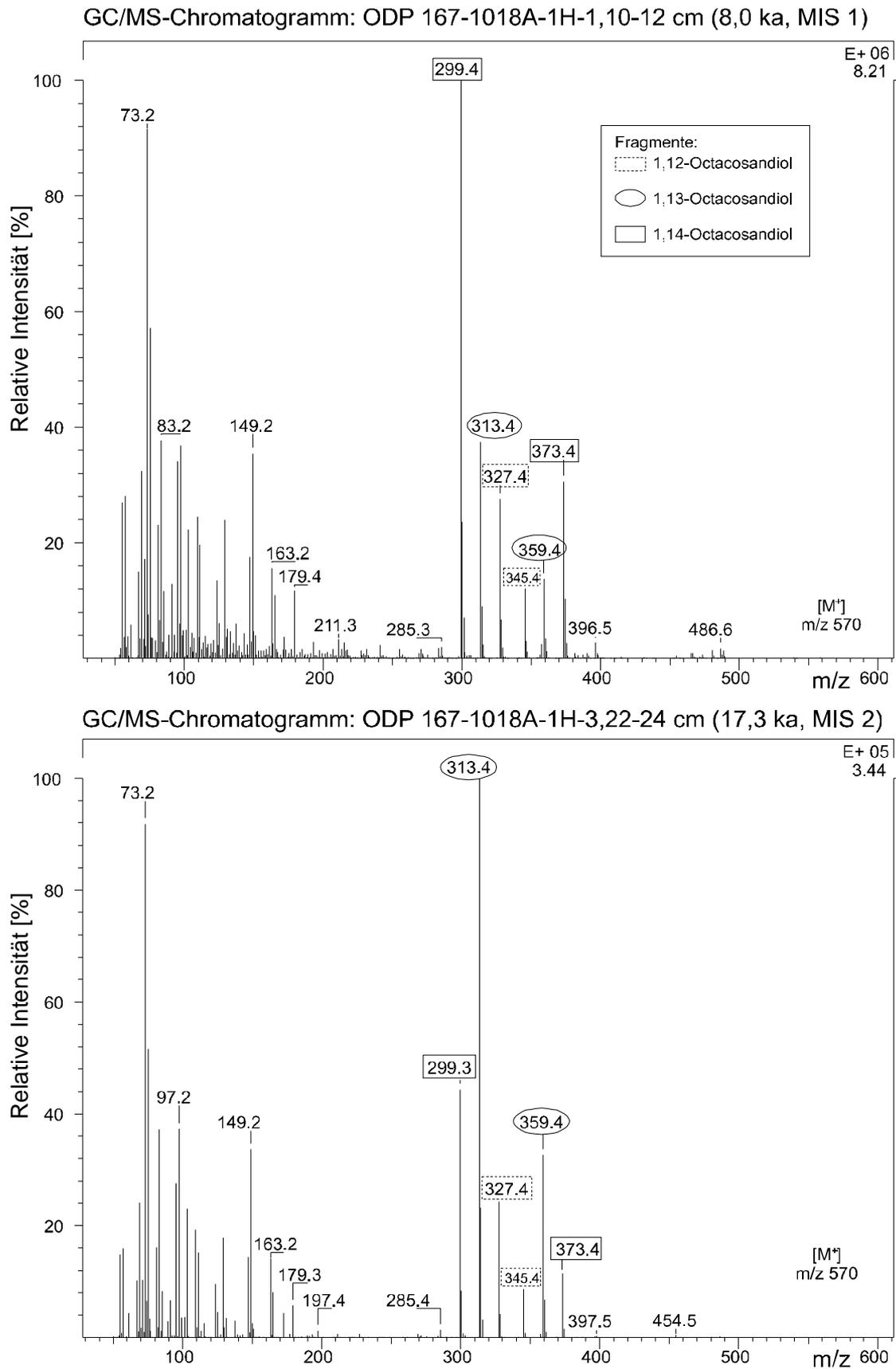
Die 1,15-C<sub>30</sub>-Diöle und -Ketole weisen, trotz teilweise großer Schwankungsbreiten, durchschnittlich höhere Prozentgehalte in den Sedimenten des durch vergleichsweise deutlich wärmere Wassermassen geprägten südlichen kalifornischen Kontinentalrands auf (Abb. 4.2.8). Die 1,13-C<sub>30</sub>-Diöle und -Ketole zeigen im Gegensatz dazu signifikant höhere Prozentgehalte in den Sedimenten des zentralen und nördlichen kalifornischen Kontinentalrands, und die 1,14-C<sub>30</sub>-Diöle und -Ketole weisen entlang des Transekts nur eine geringe durchschnittliche Variabilität auf. Bemerkenswerterweise decken sich diese beobachteten Trends mit den weiter oben beschriebenen Ergebnissen vom südwestafrikanischen Kontinentalrand, wenn auch die absoluten Differenzen in den Prozentgehalten der Stellungsisomere in beiden Untersuchungen unterschiedlich sind. Die prozentualen Diol- und Ketolisomerenanteile geben damit, basierend auf der Studie von Versteegh et al. (2000), einen weiteren Hinweis auf die aus den Paläooberflächenwassertemperaturen abgeleitete Veränderung des Wassermassencharakters im Bereich des Übergangs von der Südlichen Kalifornischen Bucht zum offenen kalifornischen

Kontinentalrand durch eine beständige Beimengung wärmerer Wassermassen aus dem Süden. Die Beobachtung, daß sich die Diol- und Ketolisomerentrends der Oberflächensedimente vom südwestafrikanischen Kontinentalrand auch in den durchschnittlichen prozentualen Diol- und Ketolisomeranteilen am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka widerspiegeln, erklärt sich vermutlich daraus, daß sich der deutlich wärmere Wassermassencharakter am südlichen kalifornischen Kontinentalrand sowohl während der Interglazial- als auch während der Glazialzeiten beobachten läßt (Abb. 4.2.5).



**Abb. 4.2.8:** Durchschnittliche Prozentgehalte der C<sub>30</sub>-Diolisomere und der C<sub>30</sub>-Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 164 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die schraffierte Fläche soll die aus den Paläooberflächenwassertemperaturen (SST, Abb. 4.2.5) abgeleitete Änderung des Wassermassencharakters im Bereich der südlichsten Bohrung (1017B) widerspiegeln.

Interessanterweise weisen die prozentualen C<sub>28</sub>-Diolisomeranteile scheinbar einen Glazial-Interglazial-Trend auf, wobei in der Regel die höheren prozentualen Gehalte des 1,14-C<sub>28</sub>-Diols auf die Interglazialzeiten entfallen und niedrigere Gehalte während der glazialen Perioden zu verzeichnen sind. Die prozentualen Gehalte des 1,13-C<sub>28</sub>-Diols zeigen dagegen einen inversen Trend. Die Prozentgehalte des 1,12-C<sub>28</sub>-Diols zeichnen keinen eindeutigen Trend ab. In Abbildung 4.2.9 ist dies anhand der Massenspektren koeluiender C<sub>28</sub>-Diole einer Sedimentprobe aus dem Holozän (Interglazial) und einer Probe aus dem letzten Glazial dargestellt. Die beiden charakteristischen Fragmente des 1,14-C<sub>28</sub>-Diols (m/z 299, 373) dominieren deutlich das Isomerenspektrum der holozänen Probe (MIS 1), während die glaziale Probe (MIS 2) durch die charakteristischen Fragmentationen des 1,13-C<sub>28</sub>-Diols (m/z 313, 359) geprägt wird.

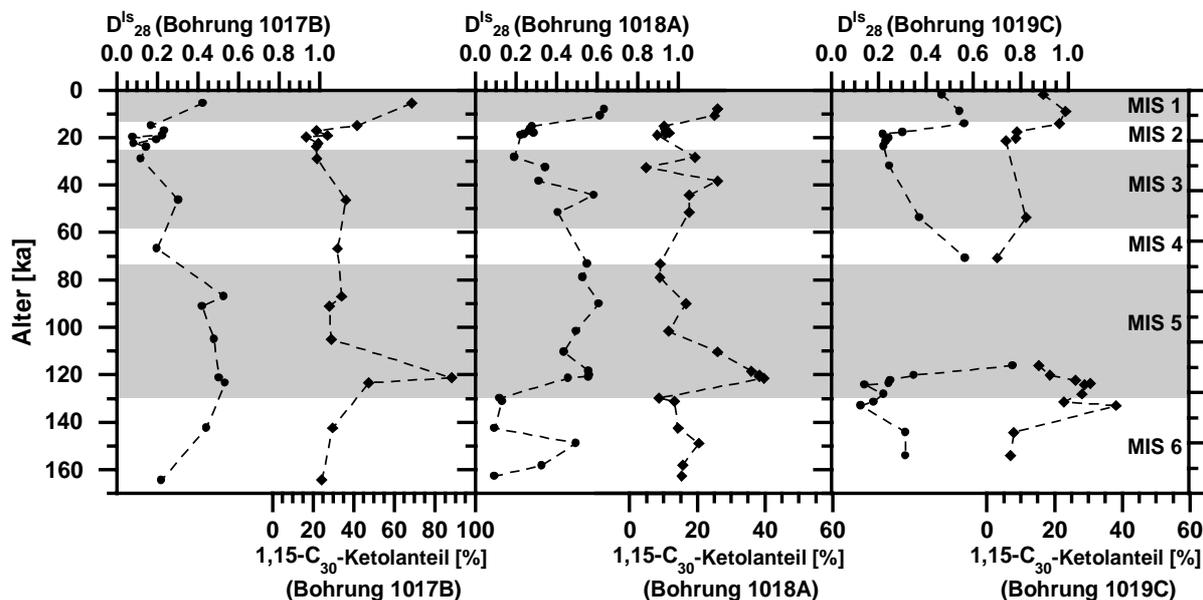


**Abb. 4.2.9:** Massenspektren der koeluzierenden  $C_{28}$ -Diolismere einer holozänen (ODP 167-1018A-1H-1, 10-12 cm) und einer glazialen Sedimentprobe (ODP 167-1018A-1H-3, 22-24 cm) aus der Bohrung 1018A. Das Molekülion ( $M^+$ , m/z 570) ist nicht zu sehen.

Um die beobachteten Trends der C<sub>28</sub>-Diolisomere darzustellen, soll folgender Biomarkerparameter (Gl. 4.2.1) verwendet werden:

$$(Gl. 4.2.1) \quad D_{28}^{Is} = \frac{[1,14 - C_{28} - Diol]}{[1,12 - C_{28} - +1,13 - C_{28} - +1,14 - C_{28} - Diol]} \quad (C_{28}\text{-Diolisomerenindex})$$

Der C<sub>28</sub>-Diolisomerenindex spiegelt in allen drei untersuchten Bohrungen am kalifornischen Kontinentalrand in bemerkenswerterweise den Wechsel vom letzten Glazial zum Holozän wider (Abb. 4.2.10). In den Bohrungen 1017B und 1018A zeigen sich darüber hinaus noch erhöhte Parameterwerte während des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) und des letzten Interglazials (MIS 5). Während der glazialen Perioden des MIS 4 und des MIS 6 werden in der Bohrung 1017B niedrigere Werte beobachtet. In der Bohrung 1018A werden im MIS 6 ebenfalls mit Ausnahme von zwei Proben niedrigere Werte des Parameters verzeichnet. Bedauerlicherweise fehlt in der Bohrung 1018A eine Probe aus dem MIS 4. Dies resultiert daraus, daß die Altersstratigraphie dieses Kerns nach der Probennahme revidiert wurde. Die Proben, die ursprünglich für Proben aus dem MIS 4 gehalten wurden, stammen danach tatsächlich aus dem MIS 5.



**Abb. 4.2.10:** C<sub>28</sub>-Diolisomerenindex ( $D_{28}^{Is}$ -Index, Gl. 4.2.1) in den Sedimenten der letzten 164 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Prozentgehalt des 1,15-C<sub>30</sub>-Ketols an der Summe aller C<sub>30</sub>-Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 164 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Spiegelt sich in der Bohrung 1019C der Übergang vom letzten Glazial zum Holozän noch in recht guter Weise wider, so zeigt sich allerdings im Übergang vom MIS 6 zum MIS 5e (Eem-Warmzeit) genau der gegenläufige Trend mit niedrigeren Parameterwerten während der Eem-Warmzeit. Ebenfalls weist die Probe aus dem MIS 4 einen ausgesprochen hohen Wert auf. Die

Daten der älteren Kernsequenzen in der Bohrung 1019C weichen damit deutlich von dem ansonsten beobachteten Glazial-Interglazial-Trend des  $C_{28}$ -Diolisomenindex ab. Der prozentuale 1,15- $C_{30}$ -Ketolisomenanteil scheint ebenfalls im Glazial-Interglazial-Wechsel zu variieren. Besonders deutlich wird dies auch hier im Übergang vom letzten Glazial zum Holozän. Im Gegensatz zum  $C_{28}$ -Diolisomenindex zeichnet der 1,15- $C_{30}$ -Ketolisomenanteil in der Bohrung 1019C mit erhöhten Werten auch den Übergang vom MIS 6 zum MIS 5 nach.

Eine Erklärung, warum der  $C_{28}$ -Diolisomenindex und der prozentuale 1,15- $C_{30}$ -Ketolisomenanteil über weite Bereiche im Glazial-Interglazial-Wechsel variieren, liegt nicht eindeutig auf der Hand. Ein Vergleich dieser Biomarkerparameter mit den Paläooberflächenwassertemperaturen der untersuchten Bohrungen (Abb. 4.2.1) zeigt einige extreme Abweichungen, so daß die Variationen in den Biomarkerparametern nicht allein auf Änderungen der Paläooberflächenwassertemperaturen zurückgeführt werden können. Versteegh et al. (2000) brachten Variationen im Gehalt des 1,14- $C_{28}$ -Diols mit veränderten Auftriebsbedingungen in Verbindung, wobei in Zeiten verstärkten küstennahen Auftriebs das 1,14- $C_{28}$ -Diolisomer dominiert. Dieser Ansatz ist interessant, da am kalifornischen Kontinentalrand die Glazial-Interglazial-Wechsel mit Änderungen des Auftriebsgeschehens in Verbindung gebracht werden, wobei die in der Literatur zu findenden Daten den interglazialen Perioden ein stärkeres Auftriebsgeschehen zuweisen (Sancetta et al., 1992; Hemphill-Haley, 1995; Dean et al., 1997, Gardner et al., 1997). Auf diesen Ansatz soll in der folgenden Diskussion über das Auftriebsgeschehen am kalifornischen Kontinentalrand (Abschnitt 4.3.5) noch einmal kurz eingegangen werden. Über die Beantwortung der Frage, wie es zu den Variationen der Diol- und Ketolisomere in den Sedimenten unterschiedlicher Zeiten als Reaktion veränderter Paläoumweltbedingungen kommt, kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, zumal die Vorläuferorganismen weitgehend unbekannt sind. Es ist allerdings denkbar, daß die einzelnen Isomere entweder aus unterschiedlichen Organismen stammen, die aufgrund sich ändernder Paläoumweltbedingungen zu unterschiedlichen Zeiten dominieren und deren Signale sich in den Sedimenten mischen, oder aber, daß sie aus den gleichen Organismen stammen, die als Reaktion auf veränderte Paläoumweltbedingungen das eine oder andere Isomer bevorzugt biosynthetisieren.

Die Ergebnisse der detaillierten Diol- und Ketolisomenuntersuchung am kalifornischen Kontinentalrand stellen neben der Studie von Versteegh et al. (2000) vom südwestafrikanischen Kontinentalrand einen zweiten Hinweis auf eine hohe Sensitivität einzelner Diol- und Ketolisomenverhältnisse gegenüber veränderten Paläoumweltbedingungen dar. Die bestehende Unsicherheit in der Kenntnis der genauen Zusammenhänge sollte einen Anreiz für weitere gezielte und detaillierte Untersuchungen dieser Verhältnisse liefern.

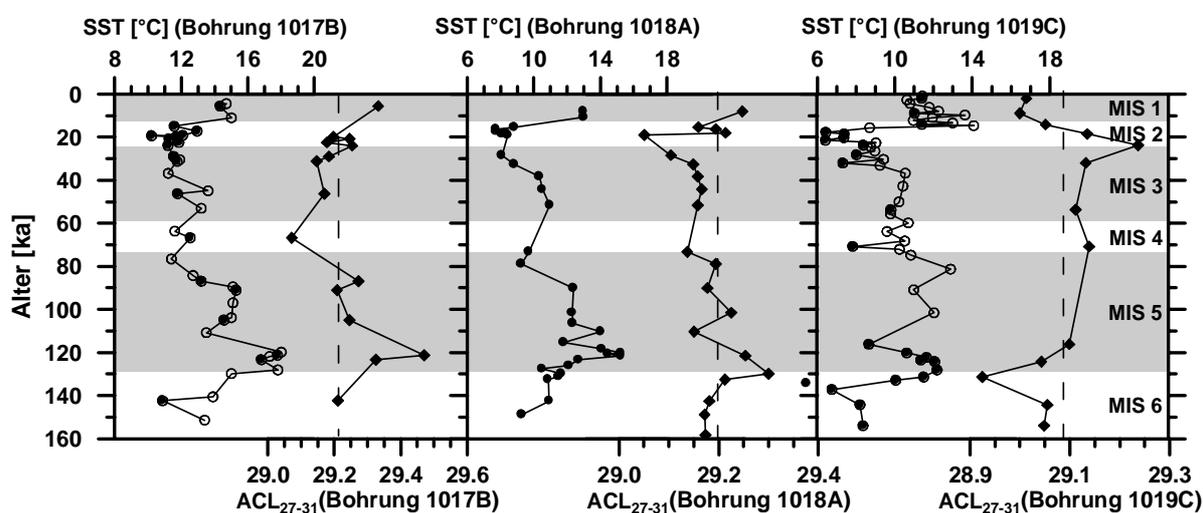
#### 4.2.6 Durchschnittliche Kettenlängenverteilung von langkettigen terrigenen *n*-Alkanen (ACL): Hinweise auf das Landklima

Untersuchungen an Landpflanzenpollen haben gezeigt, daß sich die in den marinen Sedimenten dokumentierten klimatischen Variationen auch in Vegetationsänderungen an der Westküste Nordamerikas widerspiegeln (Sancetta et al., 1992; Thompson et al., 1993; Heusser, 1995, 1998). Auf molekularer organisch-geochemischer Ebene steht mit dem ACL-Index langkettiger *n*-Alkane aus Blattwachsen höherer Landpflanzen („Average Chain Length of long-chain *n*-alkanes“; siehe Abschnitt 3.3) ein Parameter zur Verfügung, der klimatische Einflüsse auf die kontinentale Vegetation zu dokumentieren scheint (Poynter, 1989; Poynter et al., 1989). Die Verteilungen der langkettigen *n*-Alkane zeigen dabei einen allgemeinen Trend zu längeren Kettenlängen mit zunehmender Äquatornähe. *n*-Alkane gelangen über äolischen und fluviatilen Transport in die marinen Sedimente (Gagosian et al., 1987, 1981). Die Untersuchung der Lipidzusammensetzung mariner Sedimente in einem küstennahen Sedimentationsraum ermöglicht somit ebenfalls Aussagen über klimabedingte Änderungen der Vegetation oder deren Blattwachs zusammensetzung auf dem angrenzenden Kontinent.

Die durchschnittlichen ACL<sub>27-31</sub>-Werte in den untersuchten Sedimenten weisen einen leichten Nord-Süd-Trend zu höheren Kettenlängen auf, wobei sich die Werte der beiden näher beieinander liegenden Bohrungen 1017B und 1018A nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Die ACL<sub>27-31</sub>-Indizes in den beiden südlichen Bohrungen 1017B und 1018A weisen ihre höchsten Werte während des Holozäns und des letzten Interglazials auf und die niedrigsten Werte während der glazialen Perioden, wobei die Bohrung 1018A allerdings bemerkenswert hohe ACL<sub>27-31</sub>-Indizes während des Übergangs vom Glazial zum Holozän aufweist. Trotz einiger Abweichungen und insgesamt geringer Schwankungsamplituden spiegeln die ACL<sub>27-31</sub>-Indizes der Bohrungen 1017B und 1018A die in den marinen Sedimenten beobachteten glazial-interglazialen-Klimawechsel wider, was durch die bereits aus Pollendaten abgeleiteten Vegetationsänderungen auf dem benachbarten Kontinent aufgrund regionaler und globaler Klimaänderungen im nordwestamerikanischen Küstenraum unterstützt wird (Sancetta et al., 1992; Thompson et al., 1993; Heusser, 1995, 1998).

Die ACL<sub>27-31</sub>-Indizes der Bohrung 1019C am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand scheinen dagegen einen völlig gegenläufigen Trend mit niedrigen Indizes während des Holozäns und der Eem-Warmzeit und hohen Werten während des Glazials zu repräsentieren. Hinrichs (1997) wies darauf hin, daß der ACL-Index vermutlich auch auf Humiditätsunterschiede reagiert, wobei nicht ganz klar ist, ob die Humiditätsänderungen einen Wechsel der Vegetation oder lediglich einen Wechsel der Ursprungsgebiete des terrigenen organischen Materials verursachen. Denkbar wäre in diesem Zusammenhang im Vergleich zu den südlicheren Bohrungen eine höhere Beeinflussung des Eel River-Beckens durch Flüsse wie

z.B. den Eel River. Wheatcroft et al. (1997) berichteten von massiven Einträgen terrigenen Materials über den Eel River in das Becken während starker Regenperioden, die das Sedimentationsgeschehen in diesem Gebiet signifikant beeinflusst haben. Ein hieraus resultierendes Mischsignal von frischen und älteren *n*-Alkansignalen in erodierten Böden könnte somit die ACL-Indizes in der nördlichen Bohrung 1019C in entscheidender Weise verändert haben. Dies könnte dann auch eine Erklärung für die höheren ACL-Indizes im Übergang vom Glazial zum Holozän in der Bohrung 1018A darstellen, ein Zeitabschnitt, in der hohe Sedimentationsraten (vgl. Abschnitt 2.6.5) eine Periode mit erhöhten Niederschlägen anzeigen. Weiterhin gilt es zu bedenken, daß der Einfluß geogener Kohlenwasserstoffe in der Bohrung 1019C ( $CPI_{17-23}$  von durchschnittlich 2,98 gegenüber 5,15 und 5,84 in den Bohrungen 1017B und 1018A; vgl. Abschnitt 4.1.2) am größten ist, was ebenfalls zu einer Beeinflussung des  $ACL_{27-31}$ -Indexes in der Bohrung 1019C geführt haben mag.



**Abb. 4.2.11:**  $ACL_{27-31}$ -Indizes („Average Chain Length of long-chain *n*-alkanes“) für die Sedimente der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Zum Vergleich sind die Paläooberflächenwassertemperaturen dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt die durchschnittlichen  $ACL_{27-31}$ -Indizes an.

#### 4.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen über die paläoklimatischen Verhältnisse am kalifornischen Kontinentalrand

Die rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperaturen (SST, berechnet aus dem  $U_{37}^K$ -Index (Prah et al., 1988)) der drei untersuchten Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C zeigen, daß das Temperatursignal am kalifornischen Kontinentalrand durch globale Klimawechsel im Glazial-Interglazial-Zyklus geprägt ist. Gleichzeitig belegt dies, wie sensitiv der Kalifornienstrom, der das Temperatursignal in dieses Gebiet transportiert, auf globale Klimavariationen reagiert. Der globale Einfluß läßt sich in der südlichen Bohrung 1017B über den Zeitraum der letzten 950 ka verfolgen. Räumliche Temperaturunterschiede entlang der Küste weisen allerdings gleichsam darauf hin, daß dieses Signal von Temperaturvariationen überlagert ist, welche ihren Ursprung in lokalen klimatischen und ozeanographischen Variationen im kalifornischen Küstengebiet haben.

Der Vergleich der glazialen Paläooberflächenwassertemperaturen anhand von Bohrungen im Santa Barbara-Becken und südlich sowie nördlich des Santa Barbara-Beckens deutet darauf hin, daß das stark fluktuierende Temperatursignal des während des letzten Glazials stärker abgeschirmten Santa Barbara-Beckens das Resultat zeitweise unterschiedlich starker Einflüsse einer kälteren Wasserquelle aus dem Norden und einer wärmeren Quelle aus dem Süden darstellt.

Die Untersuchung und der Vergleich einzelner Zeitabschnitte entlang der kalifornischen Küste weist auf einen schwächeren Kalifornienstrom während des letzten Glazials und einen besonders stark ausgeprägten Kalifornienstrom während des Holozäns hin. Ein deutlich höherer Temperaturgradient zwischen dem zentralen und südlichen kalifornischen Kontinentalrand in allen untersuchten Zeitabschnitten weist darauf hin, daß neben der von Norden nach Süden zunehmenden Insolation eine Vermischung der kalten Wassermassen des Kalifornienstroms mit wärmeren Wassermassen aus dem Süden (Südlicher Kalifornien-gegenstrom) zu einer durchschnittlichen Erhöhung des Temperatursignals während der letzten 160 ka im Übergangsbereich von der Südlichen Kalifornischen Bucht zum offenen kalifornischen Kontinentalrand geführt hat. Bestätigung findet dies in bestimmten Diol- und Ketolisomerenanteilen im kalifornischen Küstenraum, die über das Potential zu verfügen scheinen, sensitiv auf Änderungen des Wassermassencharakters zu reagieren. Der Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen entlang der kalifornischen Küste unterstreicht damit gleichsam die Bedeutung des lokalen Strömungssystems für das Temperatursignal im kalifornischen Küstenraum.

Die von Herbert et al. (1995) und Hinrichs et al. (1997) beobachtete Temperaturdifferenz zwischen dem Holozän und dem Eem (MIS 5e) läßt sich ebenfalls an den südlichen Lokationen

1014 und 1017 und zeitweise auch an der Lokation 1018 am zentralen kalifornischen Kontinentalrand beobachten. Am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand tritt dieser Temperaturunterschied dagegen nicht auf. Die offensichtlich breitengradabhängigen Temperaturdifferenzen sind vermutlich an eine Verschiebung des Einflußbereichs des kalten Kalifornienstroms geknüpft. Die Paläooberflächenwassertemperaturen implizieren dabei einen deutlich weiter nach Süden verlagerten Einflußbereich der kalten Wassermassen des Kalifornienstroms während des Holozäns im Vergleich zum Eem, was gleichzeitig einen stärkeren Kalifornienstrom während des Holozäns nahelegt. Hinrichs et al. (1997) machen für die Reduzierung des Einflusses des kalten Kalifornienstroms während des Eems eine klimatische Situation verantwortlich, die mit einem langandauernden ENSO (El Niño Southern Oscillation)-Phänomen vergleichbar ist.

Die in den marinen Sedimenten dokumentierten klimatischen Variationen lassen sich auch auf dem angrenzenden Kontinent mit Hilfe terrigener Biomarker, die über Flüsse oder äolischen Transport in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand eingetragen werden, verfolgen. Variationen im Verteilungsmuster der langkettigen *n*-Alkane der Blattwache höherer Landpflanzen (ACL<sub>27-31</sub>-Index) am südlichen und zentralen kalifornischen Kontinentalrand geben dabei Hinweise auf Änderungen der Vegetation an der Westküste Nordamerikas im Glazial-Interglazial-Zyklus.

### **4.3 Zeitlich aufgelöste Untersuchung des akkumulierten organischen Materials: Folgerungen für die paläoozeanographischen Bedingungen und das Auftriebsgeschehen am kalifornischen Kontinentalrand während des Spätquartärs**

Der Kalifornienstrom und das kalifornische Auftriebsgeschehen sind eng über das lokale Windsystem miteinander gekoppelt. Das Anreicherungsmuster des organischen Materials als Reaktion auf den küstennahen Auftrieb sollte deshalb Informationen über die Dynamik des Kalifornienstroms während des Untersuchungszeitraums liefern. Zu diesem Zweck wurden Sedimente aus allen drei Bohrungen hinsichtlich ihrer Gehalte an organischem Kohlenstoff, ihrer marinen und terrestrischen Biomarkerzusammensetzungen sowie der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des organischen Materials detailliert untersucht. Als Biomarker mariner Herkunft sollen einige Steroide, Alkenone, Diole und Ketole dienen, während langkettige *n*-Alkane und *n*-Alkohole als Biomarker terrigener Quellen ihre Anwendung finden.

#### **4.3.1 Kohlenstoffanreicherung am kalifornischen Kontinentalrand**

##### *a) Anreicherung von organischem Kohlenstoff*

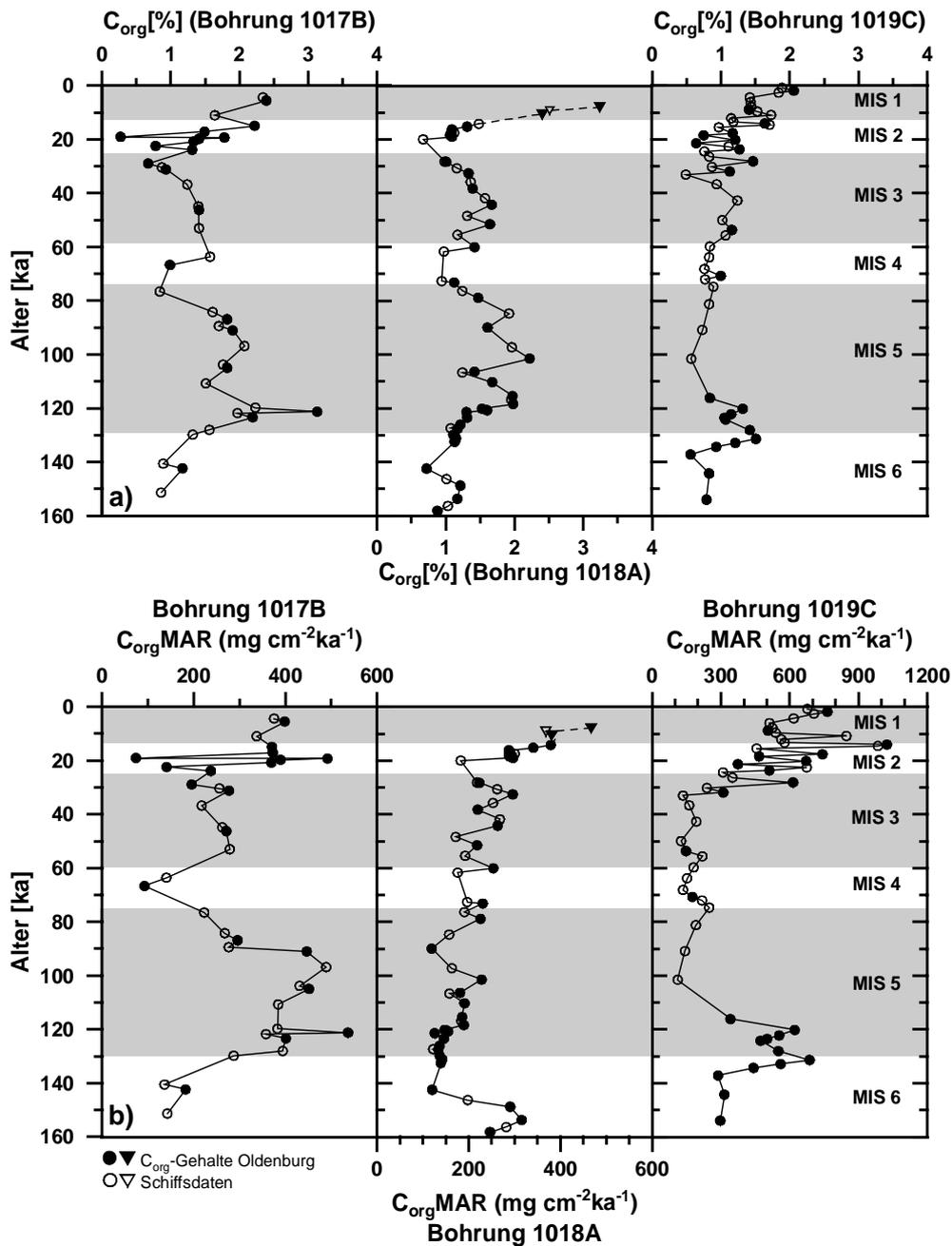
Der moderne kalifornische Kontinentalrand ist durch ein ausgeprägtes saisonales Auftriebsgeschehen geprägt (Huyer, 1983). Studien, die in etwa den Zeitraum der letzten 30-60 ka Jahre umfassen, konnten zeigen, daß große Zeitabschnitte des Holozäns und des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) wahrscheinlich von ähnlichen Bedingungen geprägt waren (Hemphill-Haley, 1995; Dean et al., 1997; Gardner et al., 1997). Lyle et al. (1992) kamen in einer Studie am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand („multitracer 42°N east-west transect“) nahe der Bohrung 1019C zu dem Schluß, daß sich die marine organische Neuproduktion vom Letzten Glazialen Maximum bis Heute verdoppelt hat. Gardner et al. (1997) zeigten, daß die marine Produktivität im Holozän relativ hoch war und daß dabei der südliche und der zentrale kalifornische Kontinentalrand durch ein starkes Auftriebsgeschehen gekennzeichnet waren. Dean et al. (1997) schlossen anhand der Sedimente eines Süd-Nord-Transekts, daß die marine Produktivität entlang der kalifornischen Küste während des Holozäns und des MIS 3 am stärksten und während des letzten Glazials (MIS 2) am geringsten war. Diese Beobachtungen wurden außer durch die Anreicherungsmuster des organischen Materials durch andere Paläoproduktivitätsindikatoren in den Sedimenten des Holozäns und des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) wie z.B. Opalgehalte, Gehalte an biogenem Barium und die Anreicherung von für Auftriebsgebiete typische Diatomeenspezies (*Thalassionoides nitzschioides*) und Landpflanzenpollen (*Sequoia*) gestützt (Dymond et al., 1992; Lyle et al., 1992; Hemphill-Haley, 1995; Dean et al., 1997; Gardner et al., 1997).

Die  $C_{org}$ -Gehalte und die Massenakkumulationsrate des organischen Kohlenstoffs ( $C_{org}MAR$ ) der Sedimente aus der südlichen Bohrung 1017B und der Bohrung 1018A am zentralen

kalifornischen Kontinentalrand zeigen ebenfalls Maxima während des Holozäns und des letzten Zwischenstadiums (MIS 3), was darauf hindeutet, daß während dieser Perioden die marine Produktivität in diesen Bereichen des kalifornischen Küstenraums erhöht war. Niedrige  $C_{org}MAR$ -Werte während des Anfangsstadiums des letzten Glazials in den Bohrungen 1017B und 1018A scheinen dagegen das Resultat eines schwächeren und vermutlich zeitweise aussetzenden küstennahen Auftriebs zu sein. Allerdings ist eine verstärkte Akkumulation von organischem Material bereits mit dem Beginn des Letzten Glazialen Maximums (etwa vor 20 ka) zu beobachten.

Während der marinen Sauerstoffisotopenstadien (MIS) 4-6 läßt sich ein ähnlicher Glazial-Interglazial-Wechsel in den Akkumulationen des organischen Materials nur in den Sedimenten der südlichen Bohrung 1017B verfolgen. Am zentralen kalifornischen Kontinentalrand sind die Glazial-Interglazial-Anreicherungen des organischen Materials, obwohl in den  $C_{org}$ -Gehalten deutlich sichtbar, während der MIS 5 und 6 aufgrund extrem variabler Sedimentationsraten (siehe hierzu auch Abb. 2.6.2) auf einzelne Phasen verstärkter Anreicherungen reduziert. Insgesamt zeichnen sich diese Zeitabschnitte nur durch eine geringe Schwankungsbreite in der  $C_{org}$ -Anreicherung aus. Dies könnte ein Hinweis auf einen während der Ablagerung stärkeren diagenetischen Abbau des organischen Materials in der Bohrung 1018A sein, der an die größere Wassertiefe dieser Bohrung gekoppelt ist.

Im Gegensatz zu den beiden südlicheren Bohrungen weisen die Sedimente der Bohrung 1019C vergleichsweise niedrige  $C_{org}MAR$ -Werte während des MIS 3 und über weite Bereiche des MIS 5 auf. Hohe  $C_{org}$ -Anreicherungen werden während des Holozäns und im Übergang vom MIS 6 zum MIS 5 mit einem Maximum während des Eems (MIS 5e) beobachtet. Die Sedimente des letzten Glazials sind durch ein stark fluktuierendes Anreicherungsmuster mit einem deutlichen Trend zu höheren  $C_{org}MAR$ -Werten geprägt. Dies scheint Untersuchungen von Sancetta et al. (1992) zu widersprechen, die aus der Abwesenheit von bestimmten Landpflanzenpollen (*Sequoia*) in den Sedimenten des nördlichen kalifornischen Kontinentalrands ein vermindertes Auftriebsgeschehen während des letzten Glazials ableiteten. *Sequoia*-Bäume („Redwood“) bevorzugen Gebiete, in denen der durch den Auftrieb verursachte küstennahe Nebel als Feuchtigkeitsquelle dient.



**Abb. 4.3.1:** a)  $C_{org}$ -Gehalte, b) Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ( $C_{org}MAR$ ) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die offenen Symbole repräsentieren Werte, die bereits auf dem Bohrschiff bestimmt wurden (Lyle et al., 1997). MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium. Die Dreiecke und die gestrichelte Linie repräsentieren die frühen holozänen  $C_{org}$ -Gehalte der Bohrung 1018A basierend auf extrapolierten Altersangaben bzw. die näherungsweise berechneten  $C_{org}MAR$ -Werte (siehe Abschnitt 2.6.5).

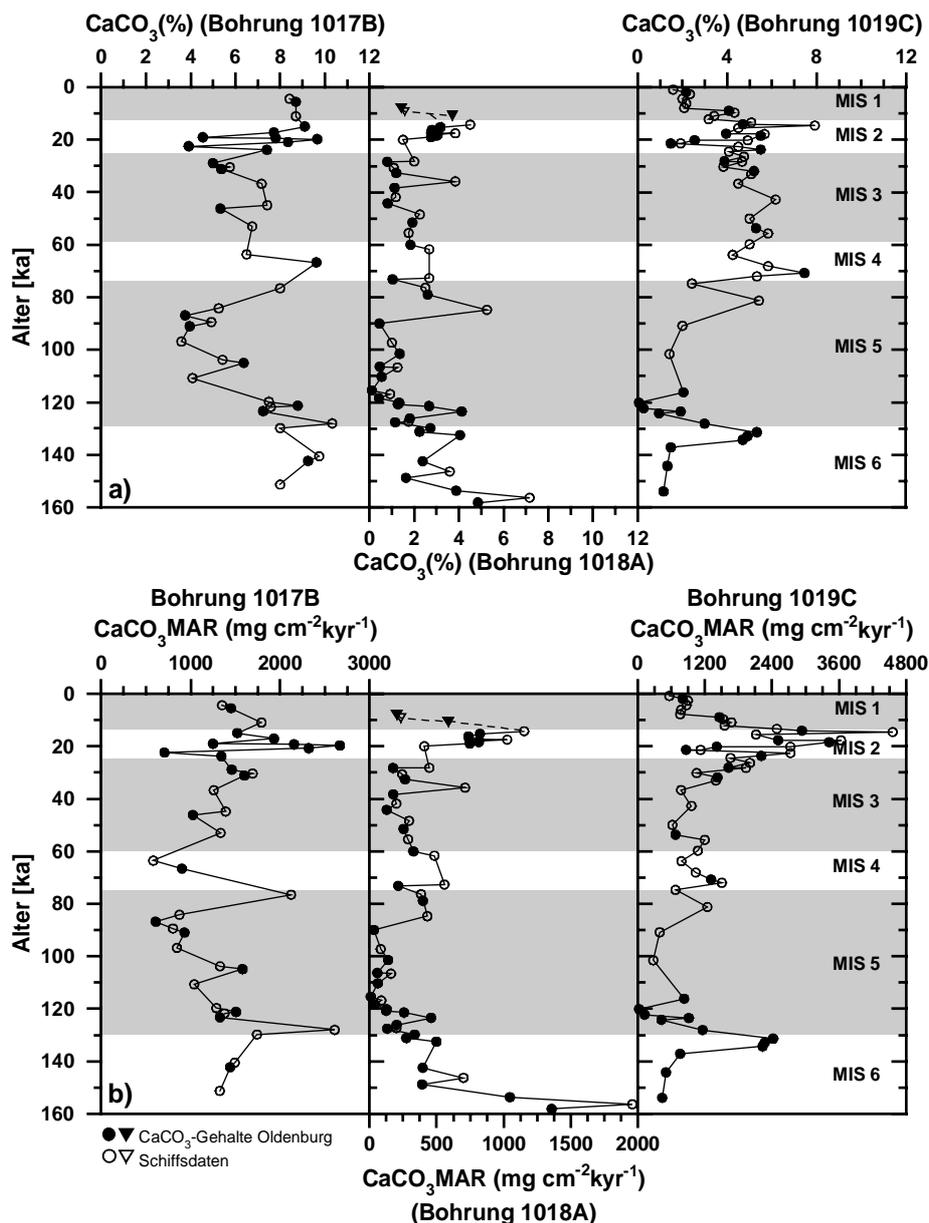
Lyle et al. (1992) konnten in einer küstennahen Lokation eines Ost-West-Transekts ( $42^{\circ}N$ ) nahe der Bohrung 1019C ebenfalls für das Letzte Glaziale Maximum  $C_{org}MAR$ -Werte ermitteln, die mit den modernen Akkumulationsraten vergleichbar sind. Sie fanden jedoch eine doppelt so hohe Anreicherung des terrigenen organischen Materials während des Letzten Glazialen Maximums im Vergleich zum Holozän. Eine Korrektur der  $C_{org}MAR$ -Werte um den

Anteil des terrigenen organischen Materials ergab, daß die glazialen, marinen  $C_{\text{org}}\text{MAR}$ -Werte nur etwa die Hälfte der des Holozäns ausmachten. Die  $C_{\text{org}}\text{MAR}$ -Werte in der Bohrung 1019C mögen deshalb ebenso durch einen höheren Eintrag von terrigenem organischem Material, z.B. durch einen verstärkten Eintrag über den Eel River während des letzten Glazials, geprägt sein. Die Annahme eines verstärkten Flußeintrags während dieser Zeit wird durch sehr hohe Sedimentationsraten, die bereits während des späten MIS 3 beginnen (Abb. 2.6.2), unterstützt. Das unterschiedliche  $C_{\text{org}}$ -Anreicherungsmuster in den drei untersuchten Bohrungen zeigt an, daß die für die Akkumulation von organischem Material verantwortlichen Mechanismen entlang der kalifornischen Küste signifikant variieren.

*b) Anreicherung von  $\text{CaCO}_3$  am kalifornischen Kontinentalrand*

Die  $\text{CaCO}_3$ -Akkumulation in marinen Sedimenten dokumentiert das Verhältnis von Einlagerung und Auflösung von sedimentärem  $\text{CaCO}_3$  (Emerson und Bender, 1981; Jahnke et al., 1997). Lyle et al. (2000) konnten zeigen, daß die zeitliche Variation der  $\text{CaCO}_3$ -Akkumulation innerhalb einer Bohrung vornehmlich das Resultat der marinen Produktivität ist und nicht durch die tiefenabhängige Karbonatauflösung bestimmt wird. Allerdings ist der kalifornische Kontinentalrand äußerst empfindlich gegenüber der Auflösung von Karbonaten durch während der Biodegradation von organischem Material metabolisch freigesetztes  $\text{CO}_2$ , da diese Region durch relativ hohe  $C_{\text{org}}$ -Flußraten gegenüber niedrigen  $\text{CaCO}_3$ -Flußraten ( $C_{\text{carb}}/C_{\text{org}} \cong 0,5$ ) geprägt ist (Lyle et al. 2000). Zum Vergleich weist der tropische Ozean ein  $C_{\text{carb}}/C_{\text{org}}$ -Verhältnis von 2,0 auf.

Hohe Anreicherungen von  $\text{CaCO}_3$  lassen sich in allen drei Bohrungen vorwiegend während der Glazialzeiten beobachten. Sedimente der Interglazialzeiten scheinen dagegen an  $\text{CaCO}_3$  abgereichert zu sein. Insbesondere das Holozän, in dem in allen drei Bohrungen höhere Gehalte an organischem Kohlenstoff gemessen wurden, zeichnet sich durch vergleichsweise niedrige Karbonatanreicherungen aus. Es liegt daher nahe, daß die teilweise alternierenden Anreicherungsprofile des organischen Materials und des Karbonats auf eine verstärkte Auflösung des Karbonats durch die Freisetzung von metabolischem  $\text{CO}_2$  während der Einlagerung größerer Mengen an organischem Kohlenstoff in die marinen Sedimente zurückzuführen ist. Hohe  $\text{CaCO}_3$ -Anreicherungen z.B. während der Glazialzeiten sind dann das Resultat hoher  $\text{CaCO}_3$ -Flußraten ins Sediment bei gleichzeitig niedrigen  $C_{\text{org}}$ -Flußraten.



**Abb. 4.3.2:** a) CaCO<sub>3</sub>-Gehalte, b) Massenakkumulationsraten des karbonatischen Kohlenstoffs (CaCO<sub>3</sub>MAR) in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die offenen Symbole repräsentieren Werte, die bereits auf dem Bohrschiff bestimmt wurden (Lyle et al., 1997). MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium. Die Dreiecke und die gestrichelte Linie repräsentieren die frühen holozänen CaCO<sub>3</sub>-Gehalte der Bohrung 1018A basierend auf extrapolierten Altersangaben bzw. näherungsweise berechneten CaCO<sub>3</sub>MAR-Werten (siehe Abschnitt 2.6.5).

Eine Erklärung für das zeitweise hohe  $C_{\text{Carb}}/C_{\text{org}}$ -Verhältnis stellt eine Änderung der planktonischen Vergesellschaftung zugunsten des kalkschaligen Planktons dar (Lyle et al., 2000). Als Ursache für diese Verschiebung schlagen Lyle et al. (2000) zum einen eine Abschwächung des küstennahen Auftriebs und eine damit verbundene Reduzierung der Produktivität von Diatomeen und anderer nicht kalkschaliger Algen (Lyle et al., 2000) und zum anderen eine gleichzeitige Verschiebung der küstenferneren sowie der subarktischen

Planktonvergesellschaftung in den Bereich des kalifornischen Kontinentalrands vor, da die modernen küstenferneren und die subarktischen Planktonvergesellschaftungen signifikant höhere  $C_{\text{carb}}/C_{\text{org}}$ -Verhältnisse aufweisen und die  $C_{\text{carb}}/C_{\text{org}}$ -Verhältnisse fern der küstennahen Auftriebsregion deutlich erhöht sind.

Der Vergleich der glazialen Sedimente aller drei Bohrungen zeigt allerdings neben den erhöhten Karbonatanreicherungen teilweise eine verstärkte Akkumulation von organischem Material (Abb. 4.3.1 und 4.3.2). Dies kann darauf hindeuten, daß die Karbonatproduktion während des letzten Glazials extrem begünstigt war, so daß trotz eines gleichzeitigen Abbaus durch metabolisch freigesetztes  $\text{CO}_2$  eine erhöhte Akkumulation von Karbonaten zu verzeichnen ist. Auf der anderen Seite könnte dies aber auch bedeuten, daß das akkumulierte organische Material während des Glazials weniger das Ergebnis einer erhöhten marinen Produktivität mit anschließenden intensiven Abbauprozessen und damit verstärkt metabolisch freigesetztem  $\text{CO}_2$  ist, sondern vielmehr ein Erhaltungssignal mit nur niedrigen biodegradativen Umwandlungsraten darstellt.

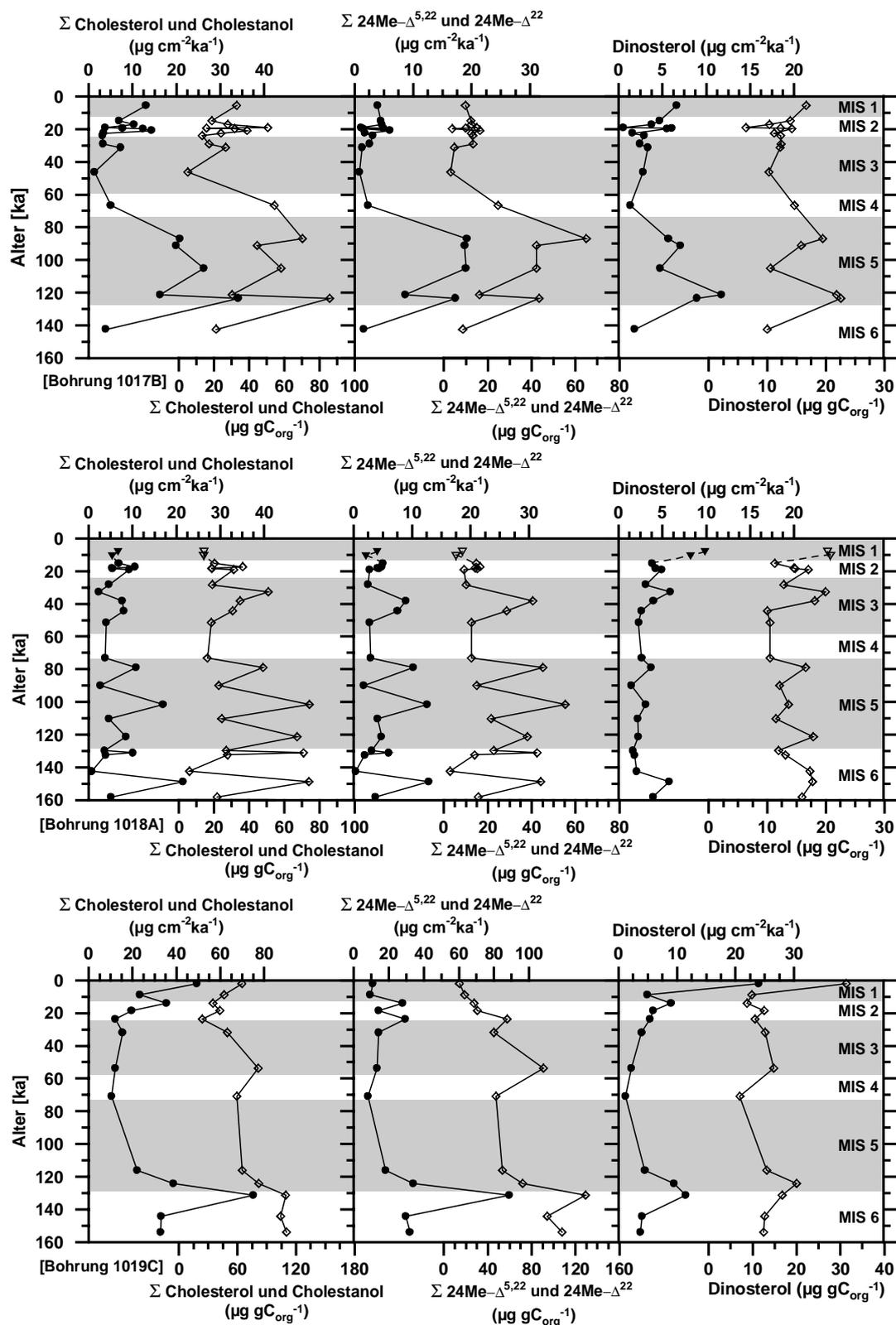
#### **4.3.2 Zeitlich aufgelöste Biomarkeranalysen in den Sedimenten am kalifornischen Kontinentalrand: Rückschlüsse auf wechselnde marine und terrigene Einträge**

Um die Variationen in den Akkumulationsmustern des organischen Materials in den marinen Sedimenten des kalifornischen Kontinentalrands während der letzten 160 ka näher zu untersuchen (Abb. 4.3.1), wurden die Konzentrationsprofile einzelner mariner und terrestrischer molekularer Biomarker in den Sedimenten der drei Bohrungen des Süd-Nord-Transekts detailliert analysiert. Als Biomarker marinen Ursprungs wurden gemäß den Ausführungen im Abschnitt 4.1.2 einige Steroide (Cholesterol, Diatomsterol sowie deren gesättigte Analoga und Dinosterol), die Summe der  $C_{28}$ - und  $C_{30}$ -Diole, die Summe der  $C_{30}$ - und  $C_{32}$ -Ketole und die Summe der  $C_{37}$ -Alkenone mit zwei und drei Doppelbindungen herangezogen. Die Diskussion im Abschnitt 4.1.3 hat gezeigt, daß die ausgewählten Stanol-Stenolpaare, insbesondere in der Bohrung 1019C, als Resultat einer reduktiven Umwandlung eng miteinander gekoppelt sind. Aus diesem Grund werden die beiden hier verwendeten Stanol-Stenolpaare als Summenparameter ausgewertet. Als Biomarker terrigenen Ursprungs soll die Summe der langkettigen  $C_{27}$ -,  $C_{29}$ -, und  $C_{31}$ - $n$ -Alkane sowie die Summe der langkettigen  $C_{24}$ -,  $C_{26}$ - und  $C_{28}$ - $n$ -Alkohole dienen (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.2). Der stetige Eintrag von spezifischen Biomarkern wie z.B. von Dinosterol und der Alkenone in die marinen Sedimente zeigt an, daß die Vorläuferorganismen dieser Verbindungen ein beständiger Teil der phytoplanktonischen Vergesellschaftung in dieser Region darstellten. Langkettige  $n$ -Alkane und  $n$ -Alkohole sind Bestandteile von Blattwachsen höherer Landpflanzen (Eglinton und Hamilton, 1967), die über Wind- und Flußtransport in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand gelangen (Gagosian et al., 1981, 1987). Eine weitere Quelle für

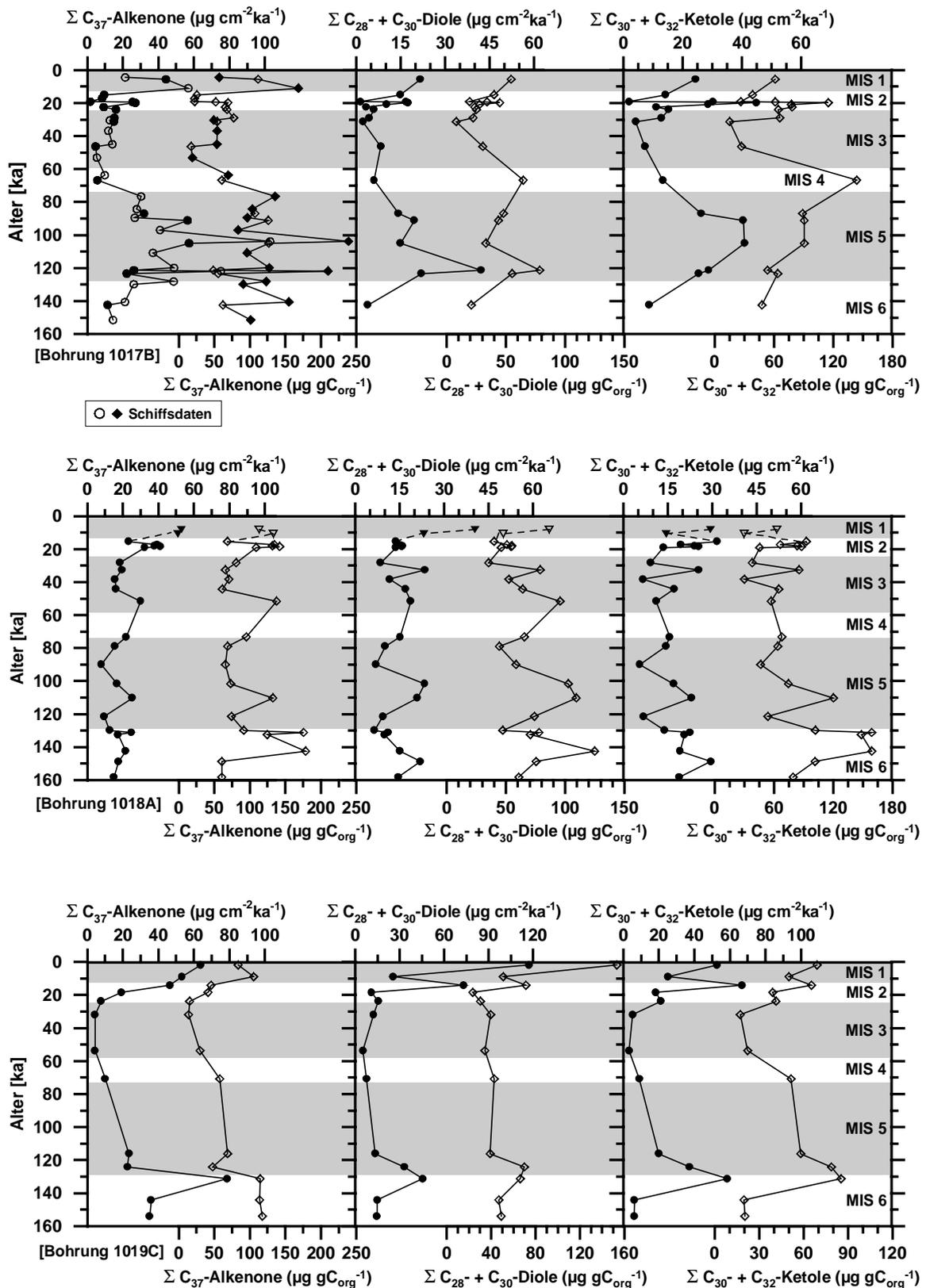
*n*-Alkane in diesem Gebiet stellen, wie bereits im Abschnitt 4.1.4 erörtert, erodierte Erdölmuttergesteine und submarine Erdölaustrittsstellen dar (Curiale et al., 1985; Hinrichs et al., 1995). Allerdings weisen die durchschnittlichen „Carbon Preference Indices“ (CPI<sub>27-33</sub>) mit Werten von 5,15 (Bohrung 1017B), 5,84 (Bohrung 1018A) und 2,98 (Bohrung 1019C) insgesamt dem Ölbeitrag nur einen geringen Einfluß auf die Verteilung der langkettigen *n*-Alkane zu, auch wenn der Einfluß in der Bohrung 1019C im Vergleich zu den beiden südlicheren Bohrungen etwas größer ist.

Marine Biomarker wie die Alkenone, die Diole, die Ketole und Dinosterol (Abb. 4.3.3 und 4.3.4) zeigen für die südlichste Bohrung 1017B eine höhere Akkumulation von marinem organischem Material während des Holozäns und des letzten Interglazials (MIS 5) an. Dies ist im allgemeinen auch durch höhere Konzentrationen dieser Biomarker relativ zum gesamten organischen Material dokumentiert. Die trotz eines niedrigen C<sub>org</sub>-Gehalts (1%) teilweise recht hohen auf den C<sub>org</sub>-Gehalt normierten Lipidmengen in der Probe 1017B-2H-5, 90-92 cm aus dem MIS 4 sind hingegen schwierig zu bewerten. Ein Fehler bei der Zugabe der Standardmenge oder ein einseitiger Verlust desselben bei der Aufarbeitung kann jedoch unter Berücksichtigung der Standardpeakflächen der parallel aufgearbeiteten Proben ausgeschlossen werden. Diese Sedimentprobe scheint vermutlich aufgrund einer größeren diagenetischen Freisetzung über eine vergleichsweise große Fraktion an freien Lipide zu verfügen. Die verstärkte Akkumulation mariner Biomarker während des MIS 5 wird von den beiden Steroidalkoholpaaren unterstützt (Abb. 4.3.3), allerdings zeigt insbesondere das C<sub>28</sub>-Steroidpaar (24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol (Diatomsterol) und 24-Methyl-5α-cholest-22E-en-3β-ol) nur eine geringe Anreicherung während des Holozäns. Die Akkumulation der terrigenen Biomarker (*n*-Alkohole und *n*-Alkane, Abb. 4.3.5) ist während des Holozäns niedrig, hingegen während des letzten Glazials und der Isotopenstadien MIS 3 und 5 hoch. Diese Trends lassen sich größtenteils ebenso in den auf den C<sub>org</sub>-Gehalt normierten Biomarkersignalen verfolgen.

Der zentrale kalifornische Kontinentalrand (Bohrung 1018A) zeichnet sich durch eine höhere Anreicherung der meisten marinen Biomarker während des Holozäns und in einigen Bereichen des MIS 3 und 5 und bemerkenswerterweise während des MIS 6 (Abb. 4.3.3 und 4.3.4) aus. Die Biomarkerprofile zeigen allerdings insgesamt eine höhere Fluktuation zwischen niedrigeren und höheren Werten, wobei die Schwankungsamplitude in den meisten Fällen recht gering ist. Dies mag ein weiteres Indiz für ein stärker diagenetisch überarbeitetes organisches Material in der aus einer größeren Wassertiefe stammenden Bohrung 1018A sein. Die Anreicherung der terrigenen Biomarker (Abb. 4.3.5) ist während des Holozäns und des MIS 5 niedrig und während des letzten Glazials und während des MIS 6 bemerkenswert hoch.



**Abb. 4.3.3:** Akkumulationsraten mariner Biomarkersterioide (Cholesterol (Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol) und 5 $\alpha$ -Cholestan-3 $\beta$ -ol, 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol (Diatomsterol) und 24-Methylcholest-22E-en-3 $\beta$ -ol) sowie Dinosterol (4 $\alpha$ ,23,24-Trimethylcholest-22E-en-3 $\beta$ -ol) und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium. Die Dreiecke und die gestrichelte Linie repräsentieren die frühen holozänen Biomarkergehalte der Bohrung 1018A basierend auf extrapolierten Altersangaben bzw. näherungsweise berechneten Massenakkumulationsraten (siehe Abschnitt 2.6.5).

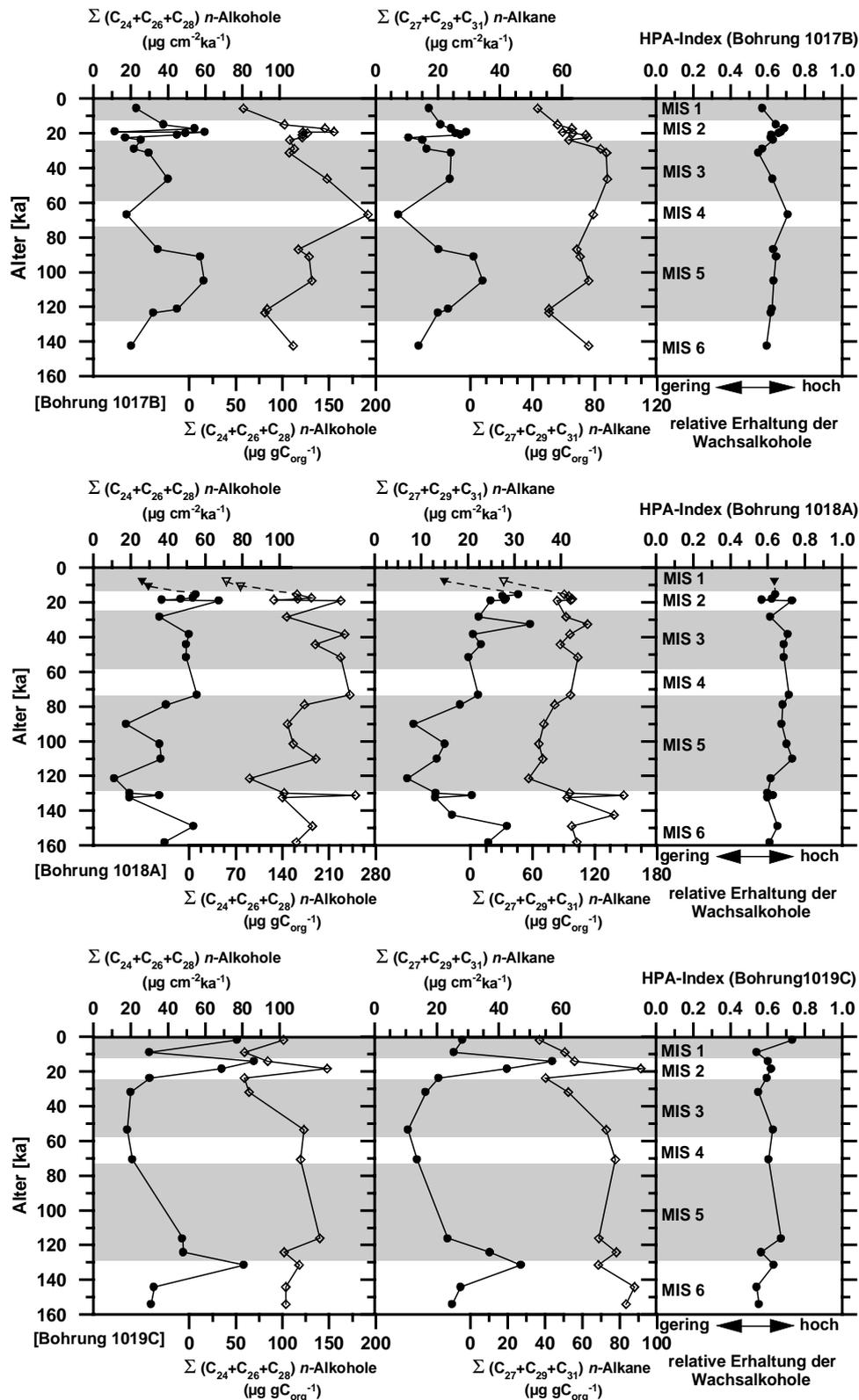


**Abb. 4.3.4:** Akkumulationsraten mariner Biomarker (Summe der  $C_{37}$ -Alkenone, Summe der  $C_{28^-}$  und  $C_{30}$ -Diole, Summe der  $C_{30^-}$  und  $C_{32}$ -Ketole) und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium. Die Dreiecke und die gestrichelte Linie repräsentieren die frühen holozänen Biomarkergehalte der Bohrung 1018A basierend auf extrapolierten Altersangaben bzw. näherungsweise berechneten Massenakkumulationsraten (siehe Abschnitt 2.6.5).

Die höhere Akkumulation von organischem Material mit dem Beginn des Letzten Glazialen Maximums in den Bohrungen 1017B und 1018A (Abb. 4.3.1) wird anfänglich auch von den meisten marinen Biomarkern nachgezeichnet. Allerdings fällt die verstärkte Akkumulation zum Ende des letzten Glazials ab, um dann zum Holozän wieder anzusteigen. Im Gegensatz dazu bleiben die terrigenen Biomarkeranreicherungen während des letzten Glazials relativ hoch und fallen erst zum Holozän hin ab (Abb. 4.3.5). Dies deutet auf einen höheren Anteil an terrigenem organischem Material während dieser Zeit hin. Gleichzeitig unterstützt dies die Vermutung eines höheren Eintrags terrigenen Materials während des letzten Glazials, was sich bereits durch die hohen Sedimentationsraten während dieser Periode in allen untersuchten Bohrungen abgezeichnet hat.

In der nördlichsten Bohrung 1019C lassen sich die höchsten marinen Biomarkeranreicherungen während des Holozäns und im Übergang vom MIS 6 zum MIS 5 beobachten, was sich ebenfalls in den auf den  $C_{org}$ -Gehalt normierten Biomarkerkonzentrationen widerspiegelt. Die terrigenen Biomarker zeigen ihre höchste Anreicherung während des letzten Glazials und ebenfalls während des Übergangs vom MIS 6 zum MIS 5, was auf humidere Bedingungen während dieser Perioden hindeutet. Die hohe terrigene Akkumulation von organischem Material während des letzten Glazials bestätigt das Ergebnis von Lyle et al. (1992), die einen hohen Eintrag von terrigenem organischem Material während des Letzten Glazialen Maximums in diesem Gebiet ermittelten.

Bemerkenswerterweise zeigen die  $C_{28}$ -Steroidalkohole in allen drei Bohrungen niedrige Anreicherungen während des Holozäns. Dies ist im Hinblick darauf, daß das Holozän vermutlich durch ein starkes Auftriebsgeschehen geprägt ist, überraschend, da das 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol (Diatomsterol (Volkman et al., 1998)) in dominanten Mengen in vielen Diatomeen gefunden wird, die charakteristisch für Auftriebsgebiete sind (Volkman, 1986). Eine Erklärung könnte eine Dominanzverschiebung während des Holozäns zu Diatomeen sein, in denen dieses Sterol nicht die dominierende Sterolkomponente darstellt. Eine andere Erklärung könnte ein diagenetischer Effekt sein, wonach in den oberflächennahen holozänen Proben noch signifikante Anteile mariner Steroide in veresterter Form gebunden vorliegen. So konnte Rinna (1995) unter Anwendung der alkalischen Hydrolyse in einer Vergleichsstudie im Santa Barbara-Becken zwischen einer holozänen Sedimentprobe und drei Proben aus davorliegenden Zeitabschnitten zeigen, daß das Bitumen der holozänen Probe noch erhebliche Mengen gebundener Steroidalkohole mariner Herkunft (unter anderem auch das Diatomsterol) enthielt, während veresterte Steroidalkohole in den älteren Proben keine große Rolle mehr spielten.



**Abb. 4.3.5:** Akkumulationsraten terrestrischer Biomarker (Summe der  $C_{24}$ -,  $C_{26}$ - und  $C_{28}$ -n-Alkohole und Summe der  $C_{27}$ -,  $C_{29}$ - und  $C_{31}$ -n-Alkane) und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. HPA-Indizes („Higher Plant Alcohol-Index“) für die untersuchten Bohrungen (siehe Abschnitt 3.3). Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium. Die Dreiecke und die gestrichelte Linie repräsentieren die frühen holozänen Biomarkergehalte der Bohrung 1018A basierend auf extrapolierten Altersangaben bzw. näherungsweise berechneten Massenakkumulationsraten (Abschnitt 2.6.5).

Die Unterschiede in den Anreicherungsmustern der marinen Biomarker sind vermutlich Ausdruck unterschiedlicher Dominanzen der eintragenden Organismen in der marinen Planktonvergesellschaftung in den einzelnen Zeitabschnitten. Die untersuchten Biomarkeranreicherungen enthalten somit nicht nur Informationen über die allgemeinen Produktivitäts- oder Erhaltungsbedingungen, sondern können gleichsam Aussagen über die Dominanz von Vorläuferorganismen beinhalten.

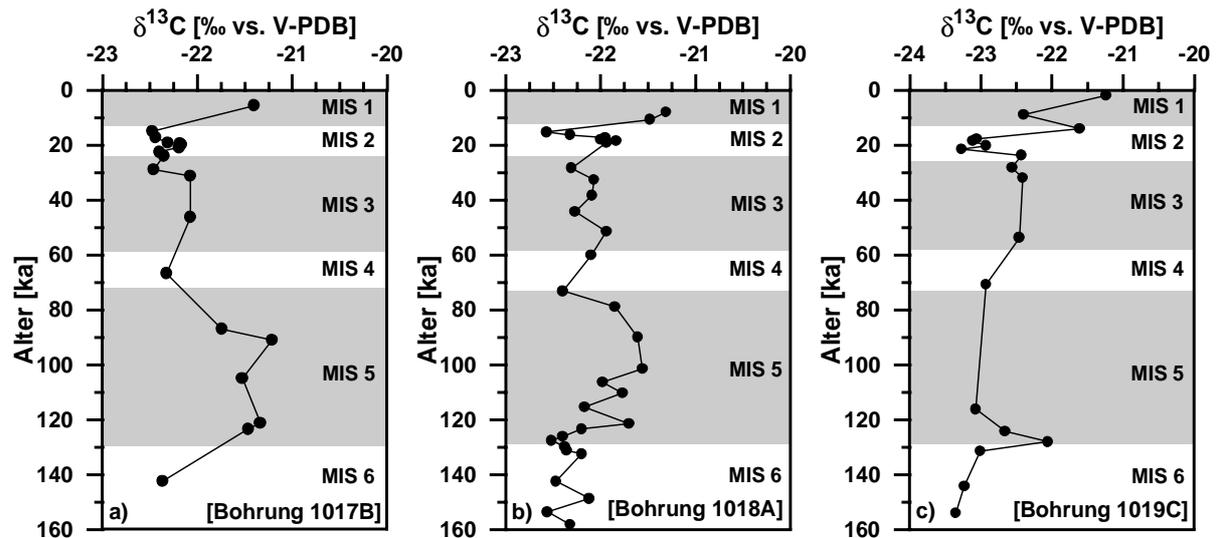
Die terrigenen Biomarker dagegen weisen in allen drei Bohrungen sehr ähnliche Anreicherungsprofile auf (Korrelationsfaktoren zwischen den beiden terrigenen Biomarkerparametern von  $R^2 = 0,85$  (Bohrung 1017B),  $R^2 = 0,53$  (Bohrung 1018A) und  $R^2 = 0,72$  (Bohrung 1019C)). Dies wird auch in der geringen Variationsbreite der HPA-Indizes, die das Verhältnis der dominierenden langkettigen *n*-Alkohole zu den dominierenden langkettigen *n*-Alkanen darstellen (siehe hierzu auch Abschnitt 3.3), in den Sedimenten der drei untersuchten Bohrungen deutlich. Der HPA-Index (Poynter, 1989) ermöglicht aufgrund unterschiedlicher Labilitäten der beiden Wachskomponenten gegenüber Abbauprozessen während des Transports und der Ablagerung im Sediment Rückschlüsse auf die Transportwege des terrigenen organischen Materials und den Erhaltungsgrad im Sediment. Die geringe Schwankung dieses Parameters in den untersuchten Sedimenten des kalifornischen Kontinentalrands weist auf ein relativ konstantes Eintragsverhältnis und auf ein ähnliches Eintragsverhalten der Wachskomponenten entlang der kalifornischen Küste hin. Relativ hohe *n*-Alkoholgehalte (HPA-Indizes  $> 0,6$ ) werden als typisch für fluviatil eingetragene Wachsbestandteile angesehen (Poynter, 1989; Hinrichs, 1997; Westerhausen et al., 1993). Die HPA-Indizes der drei Bohrungen weisen alle Werte um 0,6 auf, was neben der kontinentalen Nähe der ausgewählten Bohrungen vermuten läßt, daß die äolische Zufuhr terrigenen Materials gegenüber dem fluviatilen Eintrag eine untergeordnete Rolle spielt. Außerdem zeigt die geringe Variabilität der HPA-Indizes einen ähnlichen Erhaltungsgrad des terrigenen organischen Materials in allen untersuchten Sedimenten des kalifornischen Kontinentalrands an.

#### **4.3.3 Kohlenstoffisotopenzusammensetzung ( $\delta^{13}\text{C}$ ) des organischen Materials in den Sedimenten der letzten 160 ka**

Variationen in der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung ( $\delta^{13}\text{C}$ ) des organischen Materials können auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen können sie das Ergebnis variierender Anteile marinen und terrigenen organischen Materials sein, wobei bedingt durch eine Isotopenfraktionierung bei der Lösung von  $\text{CO}_2$  im Meerwasser das marine organische Material (um  $-21\text{‰}$ ) gegenüber dem terrigenen Material der weitverbreiteten  $\text{C}_3$ -Pflanzen (um  $-29\text{‰}$ ) die isotopisch schwerere Fraktion darstellt (Hoefs, 1987; Meier-Augenstein, 1999). Eine Ausnahme bilden die weniger weitverbreiteten  $\text{C}_4$ -Landpflanzen, die aufgrund eines von den  $\text{C}_3$ -Pflanzen verschiedenen Biosynthesewegs ein sehr viel schwereres Isotopensignal (um

-12‰) aufweisen (Meier-Augenstein, 1999). Zum anderen kann die Verfügbarkeit von CO<sub>2</sub> im Meerwasser die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung beeinflussen. Unlimitierte CO<sub>2</sub>-Verfügbarkeit in der photischen Zone führt im allgemeinen zu einem isotopisch leichteren δ<sup>13</sup>C-Signal der kohlenstoffisotopisierenden Organismen. Dies ist hauptsächlich auf einen kinetischen Isotopeneffekt bei der Assimilation des Kohlendioxids zurückzuführen (Hayes, 1993). Niedrige CO<sub>2</sub>-Konzentrationen führen hingegen zu isotopisch schwereren Werten, da aufgrund der geringen Verfügbarkeit von CO<sub>2</sub> bei der Assimilation nicht mehr so stark zwischen Kohlendioxid mit einem <sup>13</sup>C- und <sup>12</sup>C-Isotop unterschieden wird. Gründe für eine höhere CO<sub>2</sub>-Verfügbarkeit in der photischen Zone können eine höhere Löslichkeit von CO<sub>2</sub> bei niedrigeren Wassertemperaturen und eine niedrigere Umsatzrate des CO<sub>2</sub> durch die kohlenstoffisotopisierenden Organismen aufgrund einer geringeren marinen Bioproduktivität (Nährstofflimitierung) sein. Auf der anderen Seite können niedrige CO<sub>2</sub>-Verfügbarkeiten durch eine geringere Löslichkeit bei wärmeren Wassertemperaturen und einen stärkeren Entzug von CO<sub>2</sub> aus der photischen Zone aufgrund verstärkter Primärproduktion bedingt sein (Rau et al., 1989; Jasper und Hayes, 1990; Hayes, 1993). Außerdem spielen Änderungen des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks als Funktion der geologischen Zeit eine Rolle (Rau et al., 1989).

Die Kohlenstoffisotopenwerte in den untersuchten Sedimenten am kalifornischen Kontinentalrand variieren zwischen -21,2‰ und -23,4±0,2‰, was einem vornehmlich marinen Ursprung des organischen Materials anzeigt. Ähnliche δ<sup>13</sup>C-Werte wurden auch in anderen Studien am kalifornischen Kontinentalrand ermittelt (Dean et al., 1994; Ishiwatari et al., 2000). In den beiden südlicheren Bohrungen 1017B und 1018A läßt sich isotopisch schwereres organisches Material im allgemeinen während des Holozäns, des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) und des letzten Interglazials (MIS 5) beobachten (Abb. 4.3.6). Am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand sind das Holozän und der Übergang vom MIS 6 zum MIS 5 durch isotopisch schwereres organisches Material gekennzeichnet. Im Vergleich zu den Paläooberflächenwassertemperaturkurven (Abb. 4.2.1) und den C<sub>org</sub>-Gehalten in den Sedimenten (Abb. 4.3.1) der drei untersuchten Bohrungen am kalifornischen Kontinentalrand deutet dies an, daß das δ<sup>13</sup>C-Signal während dieser Zeitabschnitte das Resultat einer Kombination mehrerer Einflußfaktoren wie einer erhöhten Primärproduktivität, eines erhöhten Anteils an marinem organischem Material und wärmerer Oberflächenwassertemperaturen darstellt.

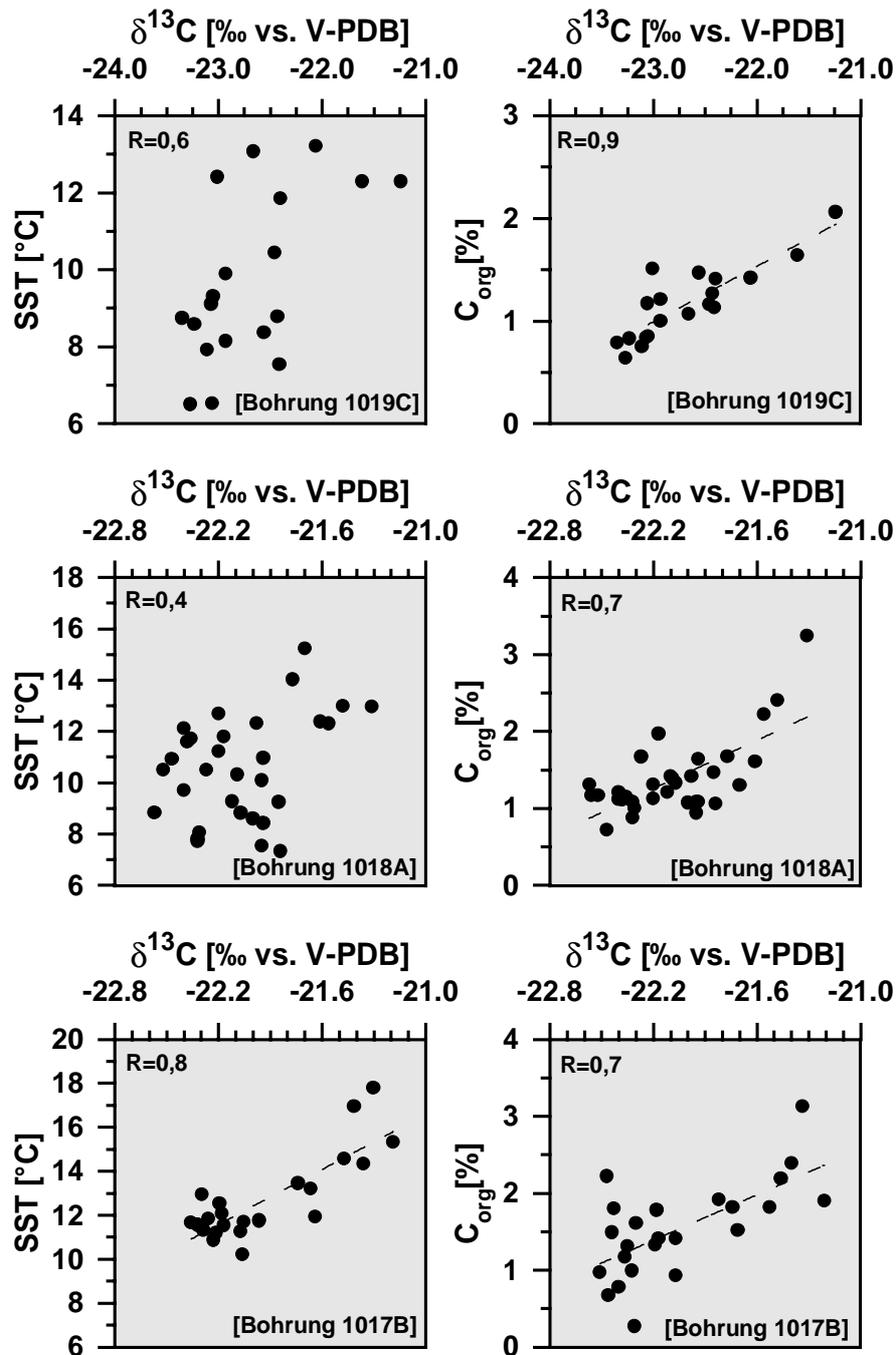


**Abb. 4.3.6:** Kohlenstoffisotopenzusammensetzung ( $\delta^{13}\text{C}$ ) des gesamten organischen Materials in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium.

Während der glazialen Zeitabschnitte MIS 4 und 6 ist das organische Material isotopisch leichter, was im Umkehrschluß auf eine niedrigere Primärproduktivität, einen geringeren marinen Anteil am organischen Material und kältere Oberflächenwassertemperaturen während dieser Perioden hinweist. In den Bohrungen 1017B und 1018A läßt sich zu Beginn des letzten Glazials ein leichter Trend zu isotopisch schwererem organischem Material beobachten, der allerdings ab etwa 19,3 ka wieder abnimmt, obwohl im Gegensatz dazu die  $\text{C}_{\text{org}}$ -Anreicherung im Sediment weiter ansteigt. Diese Beobachtung steht jedoch im Einklang mit den Profilen einzelner Biomarker während des letzten Glazials (Abb. 4.3.3-4.3.5), die nach einem höheren Gehalt an marinem organischem Material (isotopisch schwerer) im Anfangsstadium des MIS 2 etwa ab 19,3 ka einen etwas höheren Anteil an terrigenem organischem Material (isotopisch leichter) anzeigen. Eine höhere Zufuhr terrigenen Materials z.B. über Flüsse oder direkten kontinentalen Regenwassereintrag während des letzten Glazials deckt sich mit den bereits erwähnten Untersuchungen von Allen und Anderson (1993) und Thompson et al. (1993), die basierend auf Seewasserpegelständen und Landpollenuntersuchungen dem letzten Glazial humidere Bedingungen mit erhöhten Winterniederschlägen zuwiesen.

In der nördlichen Bohrung 1019C ist das Kohlenstoffisotopensignal im Durchschnitt leichter als in den beiden südlicheren Bohrungen. Dies mag auf generell kühlere Oberflächenwassertemperaturen zurückzuführen sein. Das  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des organischen Materials während des letzten Glazials ist im Hinblick auf die hohen Akkumulationsraten des organischen Materials in diesem Zeitabschnitt (Abb. 4.3.1) bemerkenswert leicht (Abb. 4.3.6). Gemäß der Studie von Lyle et al. (1992) wurde bereits in den Abschnitten über die Anreicherungsmuster des organischen Materials (vgl. Abschnitt 4.3.1) und die Biomarker auf einen möglichen

verstärkten Eintrag von terrigenem Material in die Sedimente der Bohrung 1019C hingewiesen. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liefern damit einen zusätzlichen Hinweis, daß trotz einer dem Holozän ähnlichen Akkumulationsrate des organischen Materials während des MIS 2 die auftriebsgesteuerte Produktion von marinem organischem Material im Bereich der Bohrung 1019C niedriger war als im Holozän und daß statt dessen der Anteil des terrigenen Materials entsprechend höher war.



**Abb. 4.3.7:** Korrelation zwischen den Kohlenstoffisotopenzusammensetzungen ( $\delta^{13}\text{C}$ ) und den Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) sowie den  $C_{\text{org}}$ -Gehalten in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C.

Die relativ guten Korrelationen (Abb. 4.3.7) zwischen den Gehalten an organischem Material ( $C_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten und den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des organischen Materials in den drei untersuchten Bohrungen zeigt an, daß die Variation des  $\delta^{13}\text{C}$ -Signals eine signifikante Komponente enthält, die von der Menge des organischen Materials und damit, charakteristisch für ein Auftriebsgebiet, von der Produktivität des organischen Materials abhängt.

Die Massenakkumulationsraten des organischen Materials korrelieren dagegen sehr viel schlechter mit den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. Die Ursache hierfür könnte darin liegen, daß bei der Berechnung der Massenakkumulationsraten nicht nur der Verdünnungseffekt des organischen Materials durch die anorganische Matrix herausgerechnet wird (Abschnitt 2.6.5), sondern daß mit der Sedimentationsrate gleichzeitig ein Erhaltungssignal hineingerechnet wird, da höhere Sedimentationsraten mineralischer Matrix aufgrund der adsorptiven Wechselwirkung der mineralischen Matrix mit dem organischen Material und der schnellen Überlagerung im Sediment die Erhaltung von organischem Material begünstigen (Keil et al., 1994; Hedges und Keil, 1999). Die Massenakkumulationsraten des organischen Materials stellen somit vermutlich eine Kombination aus einem Produktivitätssignal und einem Erhaltungssignal dar, die sich nicht in den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des organischen Materials widerzuspiegeln scheint.

Ein weiterer interessanter Aspekt liegt in der besseren Korrelation der Paläooberflächenwassertemperaturen mit dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des organischen Materials in der südlichen Bohrung 1017B im Vergleich zu den beiden nördlicheren Bohrungen (Abb. 4.3.7). Die Korrelation weist auf einen stärkeren Einfluß klimatischer Variationen auf das Akkumulationsgeschehen am südlichen kalifornischen Kontinentalrand hin, der sich bereits im glazial-interglazialen  $C_{\text{org}}$ -Anreicherungsmuster in der Bohrung 1017B (Abb. 4.3.1) angedeutet hat.

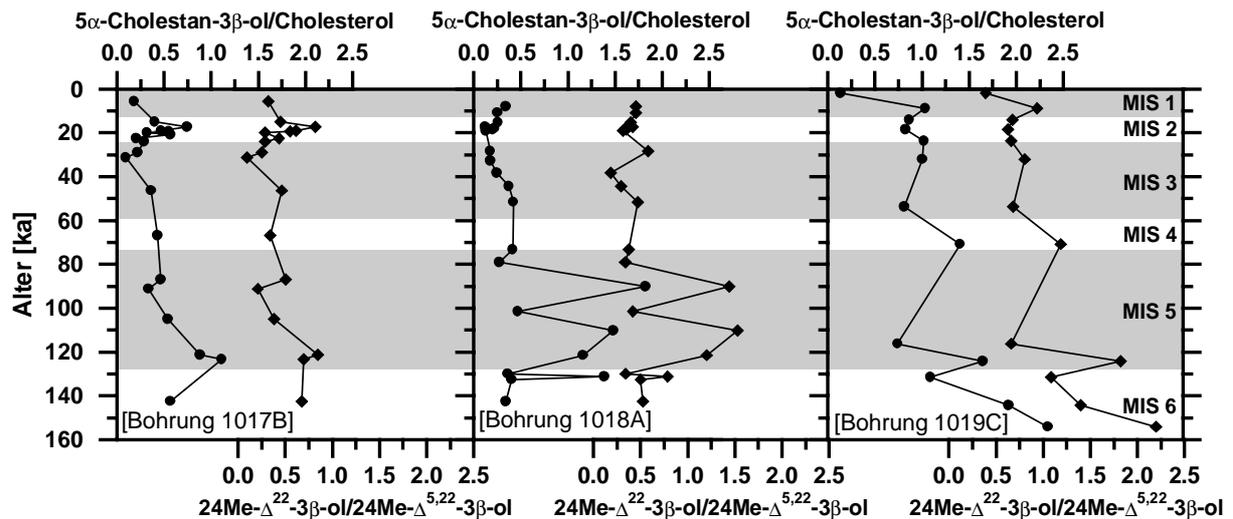
#### **4.3.4 Einfluß verminderter Sauerstoffgehalte im Nordpazifischen Intermediärwasser auf die Akkumulation von organischem Material in den Sedimenten der letzten 160 ka**

Der heutige Sauerstoffmangel im Nordpazifischen Intermediärwasser (NPIW) reicht nicht aus, um das Leben benthischer Makrofauna am offenen kalifornischen Kontinentalrand zu unterbinden. Allerdings konnten Dean et al. (1994, 1997) anhand einiger Kerne mit laminierten Kernsequenzen während des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) zeigen, daß die Bedingungen in der Vergangenheit deutlich anders waren. Stärker abgeschlossene Bereiche wie das Santa Barbara-Becken in der Südlichen Kalifornischen Bucht scheinen eine größere Sensitivität gegenüber den Veränderungen des Sauerstoffgehalts im NPIW aufzuweisen als der offene kalifornische Kontinentalrand (Kennett und Ingram, 1995; Behl und Kennett, 1996). Aufgrund des Sauerstoffmangels in der Wassersäule, der sowohl auf Änderungen der Quelle des NPIW als Resultat globaler klimatischer Variationen (Behl und Kennett, 1996) als auch auf Veränderungen der marinen Produktivität im Oberflächenwasser (Dean et al., 1997)

zurückzuführen ist, weisen die Sedimente des Santa Barbara-Beckens ausgedehnte laminierte Kernsequenzen während des Holozäns, des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) und im Beginn des letzten Interglazials (Übergang der Unterstadien 5e/5d) auf. Sedimente, die während des Letzten Glazialen Maximums abgelagert wurden, zeigen dagegen keine laminierten Sequenzen.

Ob der Sauerstoffmangel im NPIW, wie er in den Sedimenten des Santa Barbara-Beckens dokumentiert ist, einen zusätzlichen Effekt auf die Anreicherung von organischem Material in den Sedimenten der Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C hatte, ist schwierig zu beurteilen, da die hier untersuchten Bohrungen aus dem Tiefenbereich der Sauerstoffminimumzone (Bohrungen 1017B und 1019C) bis auf wenige dünne Lagen weitgehend bioturbiert sind. Außerdem weisen weder das organischen Material (Abb. 4.3.1) noch die einzelnen Biomarkerprofile (Abb. 4.3.3-5) während des letzten Zwischenstadiums, einer Periode, in der laminierte Sedimente in anderen Lokationen am offenen kalifornischen Kontinentalrand gebildet wurden (Dean et al., 1994, 1997), besonders erhöhte Anreicherungen auf.

Trotzdem haben die Untersuchungen der durchschnittlichen Akkumulation von organischem Material am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka gezeigt (Abschnitt 4.1.3), daß vermutlich verminderte Sauerstoffbedingungen in der Wassersäule und an der Sediment-Wassergrenze, wenn auch nicht stark genug, um die Entwicklung benthischer Makrofauna zu verhindern, zu den hohen durchschnittlichen Anreicherungen von organischem Material in der nördlichen Bohrung 1019C beigetragen haben. In der Abbildung 4.3.8 läßt sich der Verlauf der Redoxbedingungen während der letzten 160 ka anhand ausgewählter (siehe Abschnitt 4.1.3) redoxsensitiver  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse verfolgen, wobei höhere Werte auf stärker reduzierende Bedingungen hinweisen. Der ähnliche Verlauf der beiden  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse in den jeweiligen Bohrungen deutet darauf hin, daß diese Verhältnisse weniger eintragsgesteuert als vielmehr von unterschiedlichen Redoxbedingungen während der Ablagerung abhängig waren. Die Bohrung 1017B weist mit Werten um 0,5 relativ niedrige Verhältniswerte auf. Bemerkenswert ist der Trend zu höheren Werten während des letzten Glazials (MIS 2) und des Eems (MIS 5e), Perioden, in denen auch die Anreicherung von organischem Material erhöht war (Abb. 4.3.1). Die Bohrung 1018A zeigt neben den aufgrund der großen Wassertiefe am Ort der Bohrung erwarteten niedrigen Verhältniswerte außergewöhnlich hohe Fluktuationen zu höheren Werten während des letzten Interglazials (MIS 5). Darüber, ob es sich dabei um Variationen im Sauerstoffgehalt des allerdings in der Regel besser durchlüfteten Tiefenwassers handelt, kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. In der Bohrung 1019C lassen sich mit Ausnahme der holozänen Proben durchgängig relativ hohe Verhältniswerte beobachten, was die Vermutung besserer Erhaltungsbedingungen in der nördlichsten Bohrung während der letzten 160 ka unterstützt (vgl. Abschnitt 4.1.3).



**Abb. 4.3.8:** Vergleich der redoxsensitiven  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse in den Sedimenten der letzten 160 ka aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. MIS = marines Sauerstoffisotopenstadium.  $24\text{Me-}\Delta^{22}\text{-}3\beta\text{-ol}/24\text{Me-}\Delta^{5,22}\text{-}3\beta\text{-ol}$  = 24-Methyl- $5\alpha$ -cholest-22E-en- $3\beta$ -ol / 24-Methylcholesta-5,22E-dien- $3\beta$ -ol.

#### 4.3.5 Zusammenfassung: Rückschlüsse auf das Auftriebsgeschehen und die marine Produktivität am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka

Die vorangegangene Diskussion hat gezeigt, daß die Akkumulation von organischem Material entlang des kalifornischen Kontinentalrands das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels unterschiedlicher Faktoren wie der marinen Produktivität, des Eintrags von terrigenem klastischem und/oder organischem Material und der Erhaltung des organischen Materials ist.

##### *Marine Produktivität und küstennaher Auftrieb*

Die Anreicherungsmuster des organischen Materials, das Kohlenstoffisotopensignal und die detaillierte Untersuchung mariner und terrigener Biomarker weisen im südlichen Teil des Transekts auf eine erhöhte marine Produktivität in der photischen Zone aufgrund eines verstärkten küstennahen Auftriebs während des Holozäns (MIS 1), des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) und des letzten Interglazials (MIS 5) hin. Ähnliches gilt in etwas abgeschwächter Form für die Bohrung 1018A am zentralen kalifornischen Kontinentalrand, dessen allerdings nur geringfügig variierendes biogenes Signal in sehr viel stärkerem Maße diagenetisch überprägt zu sein scheint.

Während des frühen Glazials (MIS 2) war die marine Produktivität am südlichen und zentralen kalifornischen Kontinentalrand zunächst niedrig. Für den weiteren Verlauf des Glazials (MIS 2) zeigen die Biomarkeruntersuchungen und das Kohlenstoffisotopensignal des organischen Materials, daß der Anstieg der Anreicherung des organischen Materials von einem signifikanten Anteil an terrigenem organischem Material begleitet ist. Dies deutet darauf hin,

daß die marine Produktivität während dieser Zeit weniger das Ergebnis eines ausgeprägten Auftriebsgeschehens war, als vielmehr auf einen verstärkten Eintrag von terrigenen Nährstoffen zurückzuführen ist. Dies steht im Einklang mit anderen Studien aus dem kalifornischen Küstenraum, in denen eine geringere Intensität des küstennahen Auftriebs während des letzten Glazials vermutet wurde (Lyle et al., 1992; Sancetta et al., 1992; Dean et al., 1997; Doose et al., 1997) und in denen dem letzten Glazial humidere Bedingungen mit erhöhten Winterniederschlägen zugewiesen wurden (Allen und Anderson, 1993; Thompson et al., 1993; Ganeshram und Pedersen, 1998), was den Eintrag terrigenen Materials in die marinen Sedimente während dieses Zeitabschnitts begünstigte. Unterstützung findet ein verstärkter terrigener Eintrag während dieser Zeit in der Beobachtung, daß die höchsten Sedimentationsraten in den untersuchten Bohrungen während des letzten Glazials zu verzeichnen sind (Abb. 2.6.2).

Am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand (Bohrung 1019C) war die marine Produktivität während des Holozäns und des Übergangs vom MIS 6 zum MIS 5 höher als in allen anderen Zeitabschnitten während der letzten 160 ka. Während des letzten Glazials deuten auch hier die Biomarkeranalysen und die Kohlenstoffisotopendaten des organischen Materials an, daß die erhöhte Akkumulation von organischem Material mit einem verstärkten Eintrag von terrigenem organischem Material und terrigenen Nährstoffen über Flüsse (z.B. Eel River) in diesem Gebiet verbunden ist. Eine vergleichsweise niedrige Anreicherung von organischem Material während des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) und großer Zeitabschnitte des letzten Interglazials (MIS 5) zeigen an, daß sich die Bedingungen für die Akkumulation von organischem Material am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand in einigen Zeitabschnitten deutlich von denen am zentralen und südlichen kalifornischen Kontinentalrand unterscheiden haben müssen.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang der von Versteegh et al. (2000) angedachte Zusammenhang größerer prozentualer Gehalte des 1,14-C<sub>28</sub>-Diolisolomers mit verstärkten Auftriebsbedingungen in der Wassersäule (siehe Abschnitt 4.2.5). Höhere Werte des C<sub>28</sub>-Diolisolomerenindex (Abb. 4.2.10) während der Interglazialzeiten in den Bohrungen 1017B und 1018A unterstützen die getroffene Schlußfolgerung eines stärkeren Auftriebsgeschehens während dieser Perioden, und niedrigere Werte vor allem während des letzten Glazials bekräftigen die Annahme eines schwächeren Auftriebsgeschehens während der Glazialzeiten. Gleiches gilt für den Glazial-Holozän-Wechsel in der Bohrung 1019C. Die niedrigen Werte des C<sub>28</sub>-Diolisolomerenindex in der Bohrung 1019C während des Übergangs vom MIS 6 zum MIS 5 (Abb. 4.2.10) würden allerdings nahelegen, daß die hohe C<sub>org</sub>-Anreicherung (Abb. 4.3.1) während dieser Periode nicht das Ergebnis eines stärkeren Auftriebsgeschehens darstellt. Um jedoch gesicherte Aussagen anhand des C<sub>28</sub>-Diolisolomerenindex treffen zu können, muß der Zusammenhang dieses Indexes mit Änderungen des Auftriebsgeschehens zunächst in weiteren Studien verifiziert werden. Dennoch deuten die

Ergebnisse vom kalifornischen Kontinentalrand und in der Studie von Versteegh et al. (2000) an, daß der  $C_{28}$ -Diolindex ein hohes Potential für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen beinhaltet.

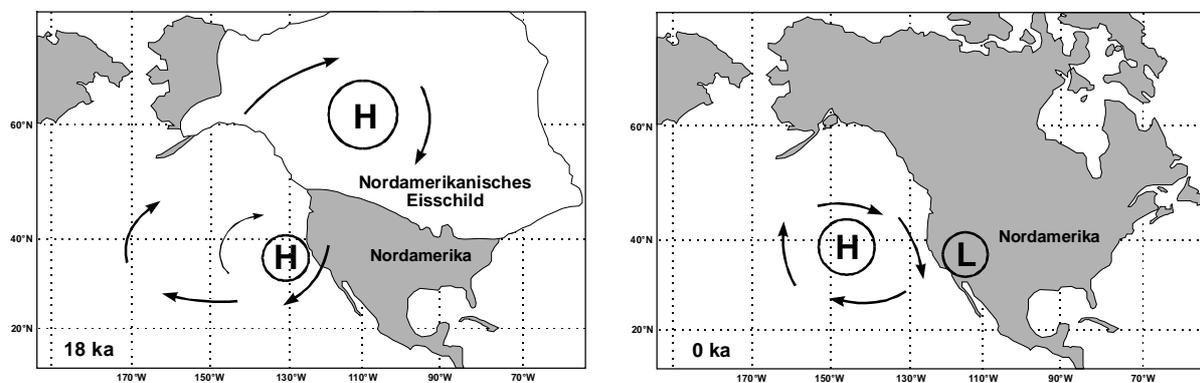
#### *Erhaltungsbedingungen am kalifornischen Kontinentalrand*

Hohe Sedimentation von mineralischer Matrix unterstützt die Erhaltung von organischem Material aufgrund der Adsorption des organischen Materials an der mineralischen Matrix und schneller und schützender Einbettung des organischen Materials in die Sedimente (Keil et al., 1994; Hedges und Keil, 1999). Während des letzten Glazials (MIS 2) lassen sich hohe Sedimentationsraten in allen untersuchten Bohrungen beobachten (Abb. 2.6.2). Die teilweise recht hohen Massenakkumulationsraten des organischen Materials enthalten somit nicht nur ein Produktivitätssignal, sondern zusätzlich ein erhöhtes Erhaltungssignal.

Ebenso scheinen bessere Erhaltungsbedingungen, die auf unterschiedliche Redoxbedingungen in der Wassersäule oder an der Sediment/Wassergrenze zurückzuführen sind, in der nördlichen Bohrung 1019C zusätzlich zum Produktivitätssignal für eine durchschnittlich höhere Akkumulation von organischem Material am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka gesorgt zu haben, da die für unterschiedliche Redoxbedingungen sensitiven  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse in der Bohrung 1019C gleichbleibend hohe Verhältniswerte während des gesamten Untersuchungszeitraums anzeigen. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Lyle et al. (1997), die das beständige Auftreten von unter sauerstoffarmen Bedingungen lebenden Foraminiferen in den Sedimenten der Bohrung 1019C beobachteten.

### 4.3.6 Rückschlüsse auf die atmosphärischen und ozeanographischen Bedingungen am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka

Der am kalifornischen Kontinentalrand zu beobachtende Wechsel der auftriebsgesteuerten marinen Produktivität zwischen dem Holozän und dem letzten Glazial lässt sich mit einem Klimamodell von Kutzbach (1987) in Einklang bringen (siehe hierzu ebenso Lyle et al., 1992 und COHMAP, 1988). In diesem Modell wird während des Letzten Glazialen Maximums aufgrund der Nordhemisphärenvereisung (Laurentisches Eisschild) eine Aufspaltung des nordamerikanischen Jetstroms in einen südlichen und einen nördlichen Teil und gleichzeitig eine hierdurch verursachte südliche Verschiebung des südlichen Teils vorgeschlagen. Aufgrund dieser Verschiebung war die Sommerposition des Nordpazifischen Hochdruckgebiets stärker nach Süden (etwa 30°N) und näher zur Küste (etwa 130°W) verlagert als heute.



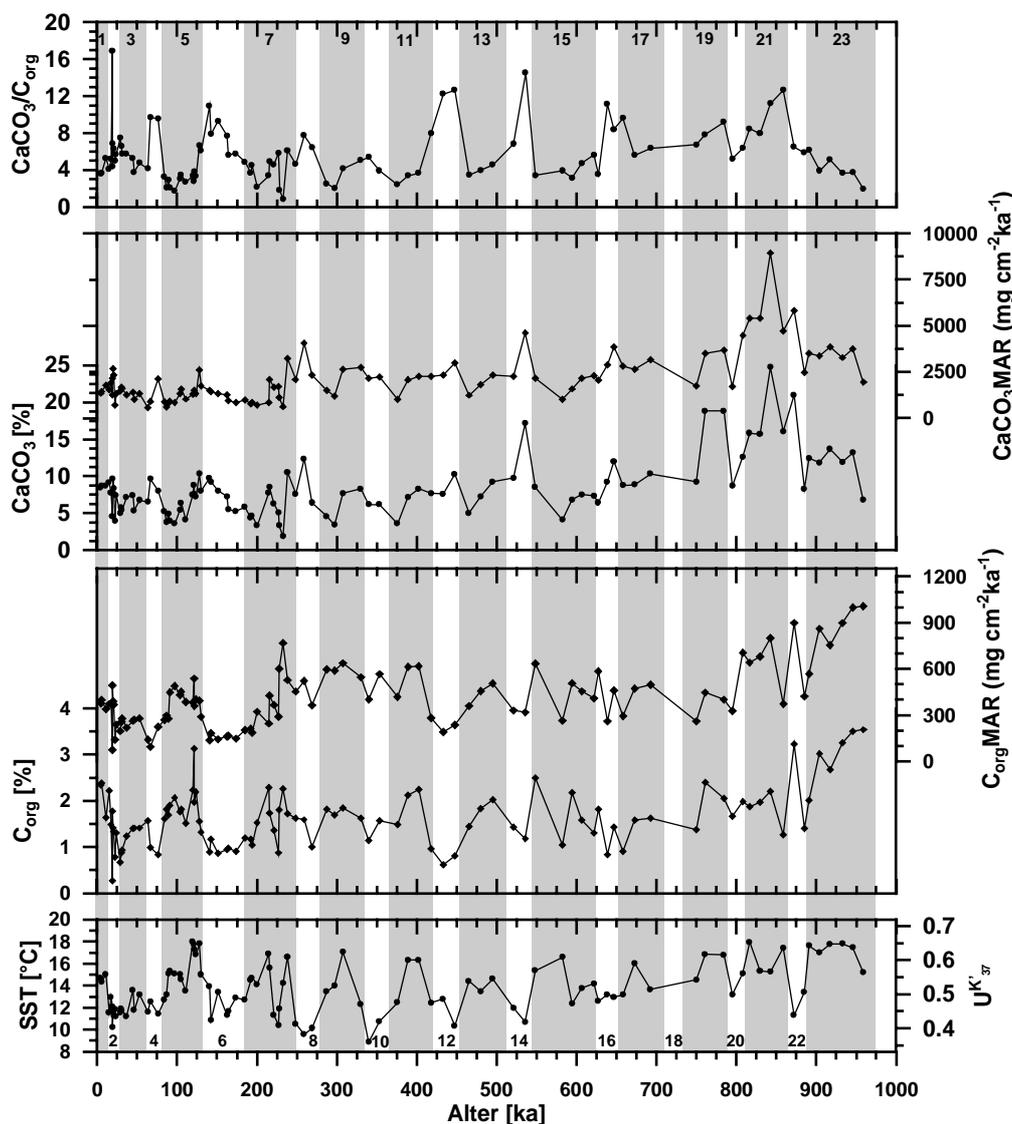
**Abb. 4.3.9:** Oberflächenwinde und Sommerposition des Nordpazifischen Hochdruckgebiets vor 18 ka (Letztes Glaziales Maximum; nach dem Klimamodell von Kutzbach et al. (1987)) und heute. Die Pfeile geben die Hauptwindrichtungen an.

Eine derartige Verlagerung des atmosphärischen Hochdrucksystems in diesem Gebiet führte zu großen Änderungen in der Intensität und der Richtung des lokalen Windsystems. Die heute zu beobachtenden saisonal recht starken küstenparallelen Winde wurden durch schwächere und mehr von Osten kommende Winde ersetzt. Diese Winde waren weniger geeignet, ein ausgeprägtes Auftriebsgeschehen hervorzurufen und führten wahrscheinlich gleichzeitig zu einer Verringerung der Strömungsintensität des Kalifornienstroms. Eine verringerte Strömungsintensität während des letzten Glazials wird auch in den Paläooberflächenwassertemperaturen der vorliegenden Untersuchung dokumentiert (Abschnitt 4.2.3). Das Klimamodell von Kutzbach (1987) beschreibt weiterhin die Entwicklung des modernen atmosphärischen Systems mit der Zunahme küstenparalleler Winde, die eine notwendige Voraussetzung für ein ausgeprägtes Auftriebsgeschehen sind, seit dem Übergang zum Holozän.

Ganeshram und Pedersen (1998) konnten in einer Studie am Kontinentalrand von Nordwestmexiko einen Wechsel der auftriebsgesteuerten marinen Produktivität im Glazial-Interglazial-Wechsel während der letzten 140 ka nachweisen und machten eine Veränderung der Stärke des Nordpazifischen Hochdruckgebiets im Glazial-Interglazial-Rhythmus dafür verantwortlich. Die Frage, ob eine derartige Variabilität während der Zeitabschnitte vor dem letzten Glazial (MIS 2) auch auf die Bohrungen vom kalifornischen Kontinentalrand übertragen werden kann, ist nicht ganz eindeutig zu beantworten, da das organische Material, wie die Untersuchung im Abschnitt 4.3 gezeigt hat, nicht allein das Ergebnis einer auftriebsgesteuerten Produktivität ist, sondern kontinentale Einflüsse und variierende Erhaltungsbedingungen ebenfalls eine große Rolle spielen. Die weitgehend im Glazial-Interglazial-Wechsel variierende Akkumulation von organischem Material im Bereich der südlichen Bohrung 1017B deutet jedoch auf eine Kopplung des Ablagerungsgeschehens mit klimatischen Veränderungen in diesem Raum hin (vgl. auch Abb. 4.3.7). Am zentralen kalifornischen Kontinentalrand erschwert die geringe Variabilität der  $C_{org}$ -Massenakkumulationsraten die Beurteilung, doch scheinen dort wie auch am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand zeitweise andere Faktoren einen dominierenden Einfluß auf die Ablagerungsgeschichte des organischen Materials gehabt zu haben. So ist beispielsweise denkbar, daß die nördliche Verschiebung des Nordpazifische Hochdruckgebiets während des MIS 3 und großer Zeitabschnitte des MIS 5 nicht so weit fortgeschritten war wie heute, was zu einer Verminderung des Auftriebsgeschehens am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand und damit zu vergleichsweise niedrigeren Akkumulationsraten von organischem Material während dieser Perioden geführt hat. Während der Eem-Warmzeit scheinen am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand hingegen mit dem Holozän vergleichbare Bedingungen geherrscht zu haben. Es ist ebenso denkbar, daß zeitliche und räumliche Variationen des Nährstoffeintrags durch Auftriebswässers oder vom Kontinent die marine Produktivität unterschiedlich stark beeinflusst hat. Der variable Eintrag von Nährstoffen durch Auftriebswässer könnte die Folge von Variationen in der Stärke des lokalen Strömungssystems sein, die das Aufsteigen von Auftriebswässern aus unterschiedlichen Wassertiefen ermöglichen (Huyer, 1983). Die Stärke des Strömungssystems ist dabei ebenfalls an das lokale atmosphärischen Systems im Nordostpazifik gekoppelt. Variationen des kontinentalen Nährstoffeintrags sind wahrscheinlich hauptsächlich auf wechselnde humide und aride klimatische Bedingungen auf dem Kontinent zurückzuführen.

### 4.3.7 Zeitlich aufgelöste Untersuchung der Akkumulation des organischen Materials in der Bohrung 1017B während der letzten 950 ka: Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchung der letzten 160 ka

Um zu untersuchen, ob sich die in der Bohrung 1017B während der letzten 160 ka beobachteten Variationen auch in der Ablagerungsgeschichte der davorliegenden Zeitabschnitte dieses Kerns verfolgen lassen, wurden Sedimente der älteren Kernsequenz hinsichtlich ihrer Elementgehalte und ihrer Lipidzusammensetzung detailliert analysiert (Tabellen 7.1.6 und 7.1.30-32; Anhang 7.1).



**Abb. 4.3.10:**  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte,  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte sowie deren Massenakkumulationsraten ( $\text{C}_{\text{org}}\text{MAR}$  und  $\text{CaCO}_3\text{MAR}$ ) und das  $\text{CaCO}_3/\text{C}_{\text{org}}$ -Verhältnis in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die Zahlen geben die marinen Sauerstoffisotopenstadium an. Die Paläo-oberflächenwassertemperaturkurve (SST) ist zur Orientierung beigegefügt.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß die berechneten Massenakkumulationsraten aufgrund einer als Näherung zu betrachtenden Chronostratigraphie eine erste grobe Abschätzung darstellen (Abschnitt 2.6.2).

#### *Kohlenstoffgehalte ( $C_{org}$ und $CaCO_3$ )*

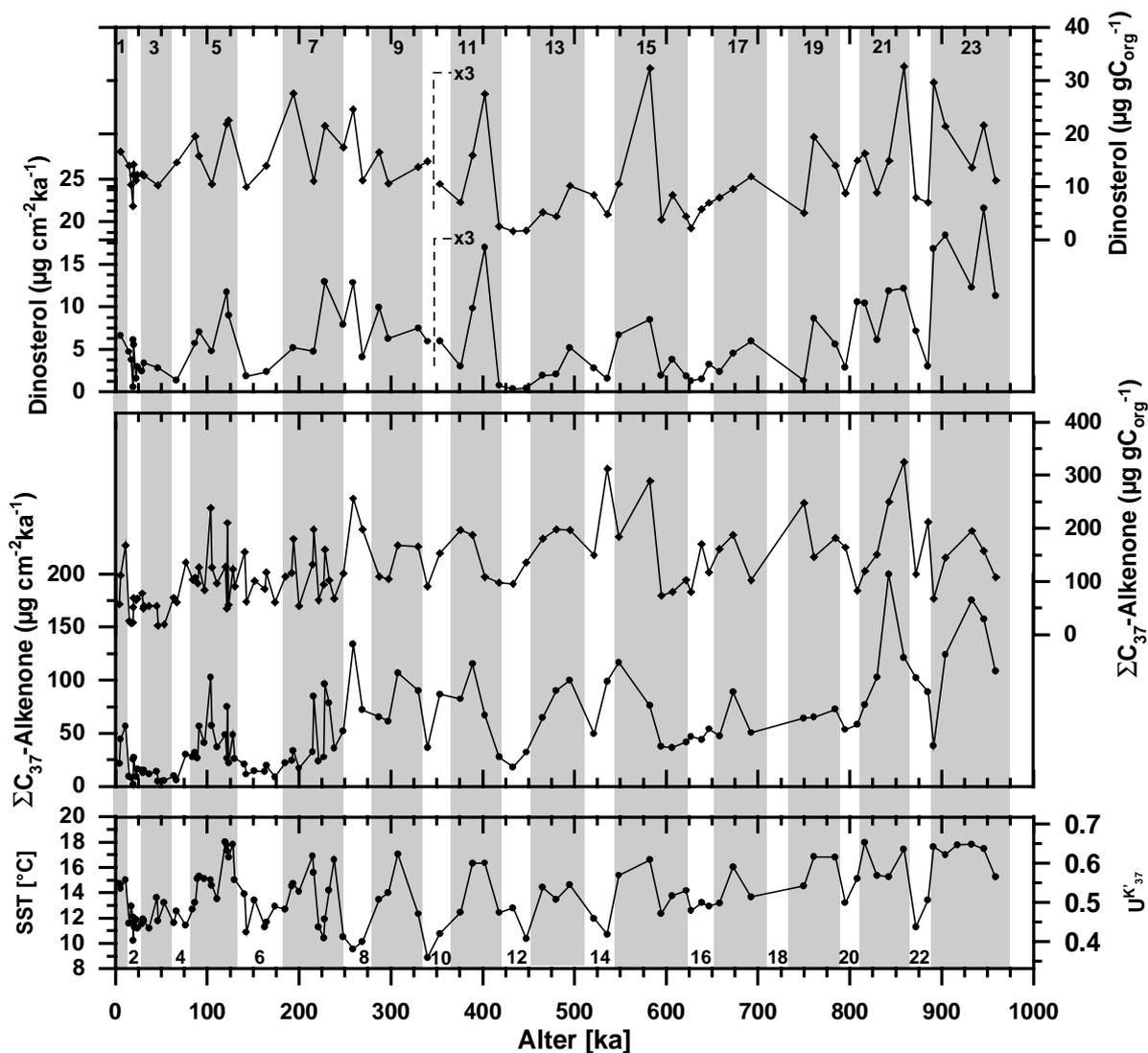
Die  $C_{org}$ -Gehalte und die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (Abb. 4.3.10) zeigen ihre höchsten Werte in den interglazialen Zeitabschnitten. Glaziale Perioden weisen dagegen bis auf wenige Ausnahmen (MIS 16 und MIS 22) durchweg niedrige Anreicherungen an organischem Kohlenstoff auf. Insgesamt scheint sich ein leichter Trend zu höheren Gehalten in den tieferen Sedimentabschnitten abzuzeichnen. Das Anreicherungsmuster des organischen Kohlenstoffs deutet damit auch für die älteren Kernabschnitte einen klimatischen Einfluß im Glazial-Interglazial-Wechsel auf die Ablagerungsgeschichte im südlichen kalifornischen Kontinentalrand an.

Die  $CaCO_3$ -Gehalte und die  $CaCO_3$ -Massenakkumulationsraten (Abb. 4.3.10) zeigen dagegen in der Regel höhere Anreicherungen in den glazialen Zeitabschnitten. Eine Ausnahme bilden die marinen Sauerstoffisotopenstadien (MIS 19 und MIS 21). Auch hier zeichnet sich ein leichter Trend zu höheren Gehalten in den älteren Kernabschnitten ab, was eventuell auf höher produktive Bedingungen während der Ablagerung der unteren Kernsequenzen hindeutet. Der zum großen Teil alternierende Charakter der Anreicherungsmuster des organischen Kohlenstoffs und des Kalziumkarbonats spiegelt sich recht gut im  $CaCO_3/C_{org}$ -Verhältnis wider, das die höchsten Verhältniswerte während der glazialen Zeitabschnitte aufweist und auf erhöhte  $CaCO_3$ -Flußraten gegenüber den  $C_{org}$ -Flußraten während der Glazialzeiten zurückzuführen ist. Die Ursache der erhöhten glazialen Werte kann die bereits im Abschnitt 4.3.1 diskutierte Änderung der planktonischen Vergesellschaftung zugunsten des kalkschaligen Planktons sein, die damit eine eher subarktische, küstenfernere und weniger auftriebsgebundene Planktonvergesellschaftung während der kühleren glazialen Perioden repräsentiert. Die niedrigeren interglazialen Werte scheinen dagegen das Resultat einer erhöhten Karbonatauflösung aufgrund einer höheren Produktivität nicht kalkschaligen Planktons zu sein (Lyle et al., 2000).

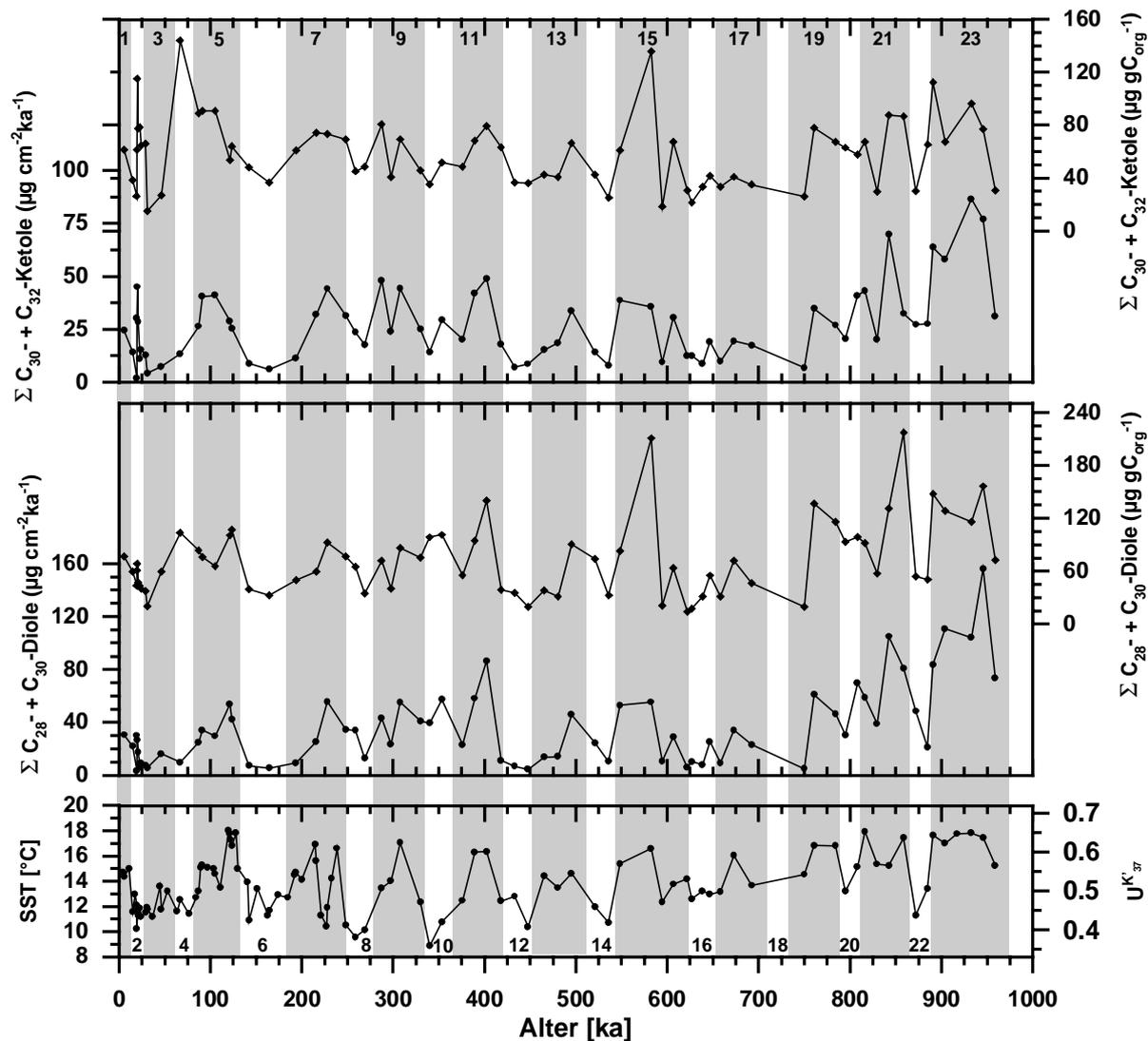
#### *Untersuchung mariner und terrigener Biomarker in den Sedimenten der Bohrung 1017B*

Als Biomarker mariner Herkunft wurden gemäß den Ausführungen in den Abschnitten 4.1.2 und 4.3.2 die Anreicherungsmuster der Summe der  $C_{37}$ -Alkenone, der Summe der  $C_{28}$ - und  $C_{30}$ -Diole und der Summe der  $C_{30}$ - und  $C_{32}$ -Ketole während der letzten 950 ka verwendet. Als Biomarker terrigener Quellen wurden wiederum die Summen der  $C_{24}$ -,  $C_{26}$ - und  $C_{28}$ -*n*-Alkohole und der  $C_{27}$ -,  $C_{29}$ - und  $C_{31}$ -*n*-Alkane herangezogen. Die Biomarkerkonzentrationen weisen teilweise recht hohe Schwankungen auf, was auf deutliche Änderungen in der Ablagerungsgeschichte auch während der Zeitabschnitte vor dem letzten Interglazial (MIS 5) hinweist.

Wie das organische Material so zeigen auch die marinen Biomarker bis auf wenige Ausnahmen ihre höchsten Anreicherungen während der Interglazialphasen (Abb. 4.3.11 und 4.3.12). Dieser Trend deckt sich weitgehend mit den Konzentrationen dieser Biomarker relativ zum  $C_{org}$ -Gehalt. Während der glazialen Zeitabschnitte hingegen lassen sich in der Regel niedrigere Biomarkeranreicherungen beobachten. Insgesamt scheinen die marinen Biomarker wie das gesamte organische Material einen leichten Trend zu höheren Anreicherungen in den älteren Kernabschnitten aufzuweisen.

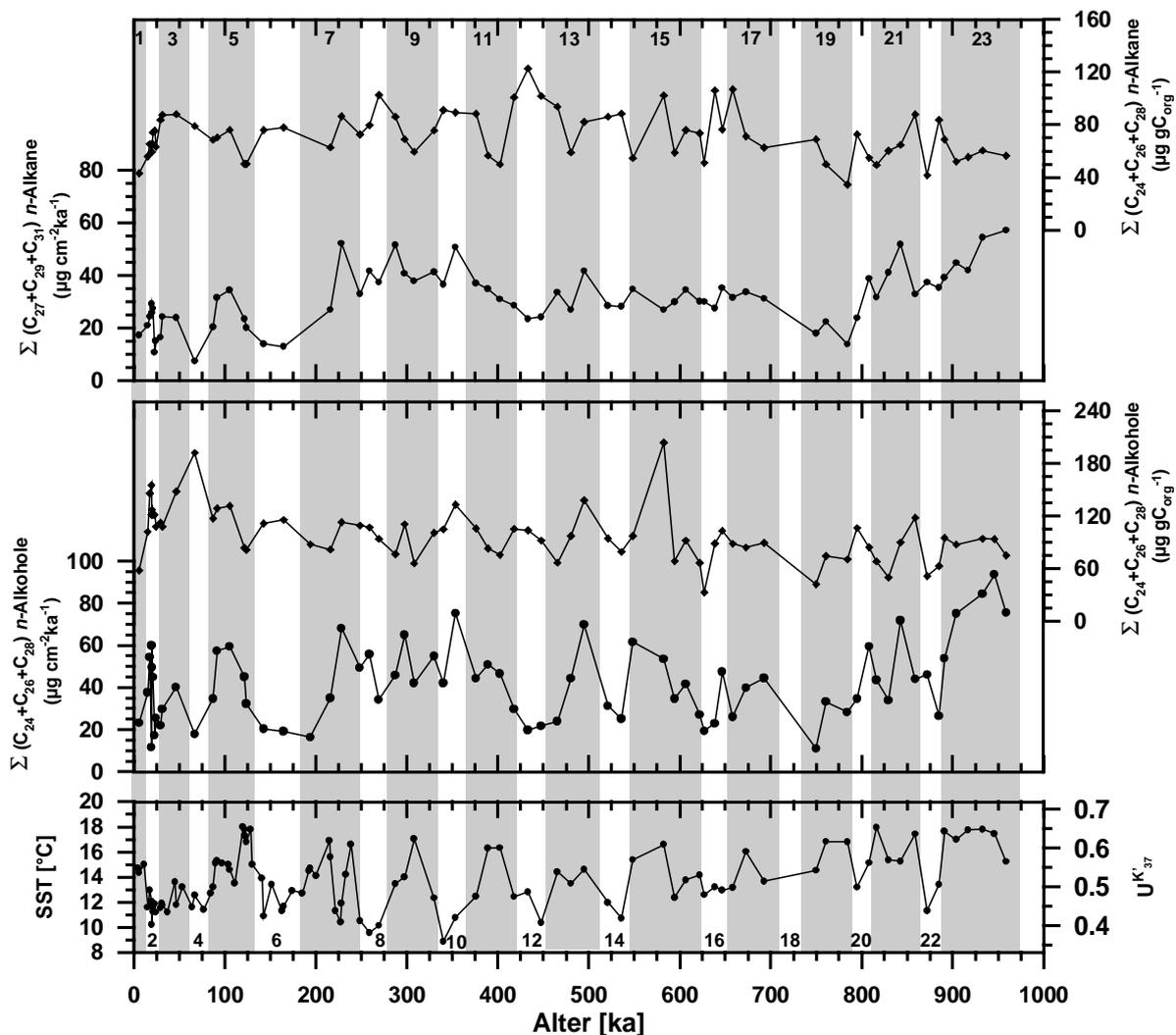


**Abb. 4.3.11:** Akkumulationsraten mariner Biomarker (Summe der  $C_{37}$ -Alkenone, Dinosterol) und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die Zahlen geben die marinen Sauerstoffisotopenstadien an. Die Paläooberflächenwassertemperaturkurve (SST) ist zur Orientierung beigegefügt. Es gilt zu beachten, daß die Dinosterolkonzentrationen aus graphischen Gründen ab etwa 350 ka um den Faktor 3 reduziert wurden.



**Abb. 4.3.12:** Akkumulationsraten weiterer mariner Biomarker (Summe der C<sub>28</sub>- und C<sub>30</sub>-Dirole, Summe der C<sub>30</sub>- und C<sub>32</sub>-Ketole) und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die Zahlen geben die marinen Sauerstoffisotopenstadien an. Die Paläoerflächenwassertemperaturkurve (SST) ist zur Orientierung beigelegt.

Die terrigenen Biomarker zeigen über weite Strecken keinen eindeutigen Glazial-Interglazial-Wechsel an (Abb. 4.1.13). Allerdings weisen die auf den C<sub>org</sub>-Gehalt der Sedimente normierten *n*-Alkankonzentrationen oftmals höhere Anreicherungen in glazialen Zeitabschnitten auf. Dies könnte wie im MIS 2 auf humidere Bedingungen während der Ablagerung der glazialen Sedimente hindeuten. Aber auch interglaziale Perioden (insbesondere bei den *n*-Alkoholen) weisen teilweise recht hohe terrigene Biomarkeranreicherungen auf, die auf höhere terrigene Einträge während dieser Zeit hinweisen.



**Abb. 4.3.13:** Akkumulationsraten terrigener Biomarker (Summe der  $C_{24}$ -,  $C_{26}$ - und  $C_{28}$ - $n$ -Alkohole, Summe der  $C_{27}$ -,  $C_{29}$ - und  $C_{31}$ - $n$ -Alkane) und deren Konzentrationen normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 950 ka aus der Bohrung 1017B. Die grau unterlegten Bereiche markieren wärmere Erdzeitperioden. Die Zahlen geben die marinen Sauerstoffisotopenstadien an. Die Paläooberflächenwassertemperaturkurve (SST) ist zur Orientierung beigelegt.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Studie für die letzten 160 ka weisen die Anreicherungen des organischen Materials und einzelner mariner Biomarker während der letzten 950 ka auf eine höhere marine Produktivität während der Interglazialzeiten der älteren Kernabschnitte hin. Die Schwankungen der marinen Biomarkerakkumulation im Glazial-Interglazial-Wechsel deuten auch in diesen Zeitabschnitten auf einen tiefgreifenden Einfluß der klimatischen Änderungen auf die Ablagerungsgeschichte im südlichen kalifornischen Küstenraum hin. Vermutlich spielten klimabedingte Änderungen des Windsystems und des damit eng gekoppelten Auftriebsgeschehens auch vor dem Letzten Interglazial (MIS 5) eine wichtige Rolle.

## **5 Zusammenfassung der Ergebnisse der organisch-geochemischen Untersuchungen am kalifornischen Kontinentalrand**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sedimentproben aus den drei küstennahen Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C am kalifornischen Kontinentalrand unter Zuhilfenahme organisch-geochemischer Methoden detailliert untersucht. Die während des Fahrtabschnitts 167 des internationalen Tiefseebohrprogramms ODP abgeteufte Bohrungen bilden einen Süd-Nord-Transsekt, der damit nicht nur eine zeitliche, sondern auch eine räumliche Untersuchung der paläoozeanographischen und paläoklimatischen Veränderungen im kalifornischen Küstenraum ermöglicht. Die ausgewählten Proben der Bohrungen 1018A und 1019C umfassen dabei etwa einen Zeitraum von 160 ka. Die Sedimentproben der Bohrung 1017B umspannen einen ausgedehnteren Zeitraum bis zu 950 ka.

Ziele dieser Arbeit waren die Charakterisierung und quantitative Erfassung der freien Lipide des organischen Materials zur Beantwortung von Fragen bezüglich der Herkunft, der Eintragswege und des Akkumulationsverhaltens des organischen Materials entlang des kalifornischen Kontinentalrands. Weitere Ziele bestanden in der Rekonstruktion der zeitlichen und räumlichen Klimaentwicklung im kalifornischen Küstenraum, der Entwicklungsgeschichte der paläoozeanographischen Bedingungen, der Evolution des küstennahen Auftriebs und der damit eng gekoppelten marinen Produktivität während der letzten 160 ka. In der Bohrung 1017B wurde der Untersuchungszeitrahmen zusätzlich auf etwa 950 ka ausgedehnt.

### **Akkumulation von organischem Material am kalifornischen Kontinentalrand**

Die untersuchten Fraktionen der freien Lipide am kalifornischen Kontinentalrand setzen sich aus einer Vielzahl von Verbindungen mariner, terrestrischer und bakterieller Quellen zusammen und zeigen damit die typische Zusammensetzung organischen Materials eines kontinentnahen Ablagerungsraums. Neben diesen Verbindungen läßt sich noch eine Reihe von Komponenten reifen organischen Materials finden. Die geogenen Komponenten in den beiden südlicheren Bohrungen 1017B und 1018A lassen sich aufgrund charakteristischer Biomarkerverteilungen auf Erdöle aus kalifornischen Erdölmuttergesteinen der an der Küste anstehenden Monterey-Formation zurückführen. Deutliche Biomarkerunterschiede weisen der nördlichen Bohrung 1019C eine andere Quelle zu, die vermutlich direkt in dem tektonisch angehobenen Eel River-Becken liegt.

Die große Diversität der marinen Lipide und die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des organischen Materials weisen auf eine intensive autochthone Produktion von marinem organischem Material am kalifornischen Kontinentalrand hin, wie es für ein Auftriebsgebiet erwartet wird. Die starke Anreicherung von terrestrischem organischem Material deutet auf

einen signifikanten Eintrag von terrigenem Material in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand hin. Die Nähe zum Kontinent und die nahegelegenen Flüsse favorisieren dabei den fluviatilen Eintrag gegenüber dem äolischen Eintrag, was sich auch in den Biomarkerverhältnissen (HPA-Indizes) widerzuspiegeln scheint. Neben diesen Hauptquellen für das organische Material deuten einige bakterielle Biomarker auf intensive diagenetische Umwandlungs- und Abbauprozesse in der Wassersäule und im Sediment hin.

Die unterschiedlichen durchschnittlichen Lipidanreicherungen entlang der kalifornischen Küste deuten auf ein komplexes Ablagerungssystem hin, in dem in den drei ausgewählten Bohrungen neben der Bioproduktivität verschiedene Erhaltungsfaktoren unterschiedlich stark dominierten. Im Gegensatz zum modernen Auftriebsgeschehen, welches im ganzjährigen Vergleich im südlichen Bereich des kalifornischen Kontinentalrands am stärksten ist (Bohrung 1017B), lassen sich während des Untersuchungszeitraums im Durchschnitt die höchsten Anreicherungen des organischen Materials und einzelner Lipide in den Sedimenten der nördlichen Bohrung 1019C beobachten. Dieses Ergebnis erklärt sich neben der verstärkten Bioproduktivität während der Sommermonate vermutlich durch bessere Erhaltungsbedingungen im Bereich des Eel River-Beckens (Bohrung 1019C). Einen Hinweis auf sauerstoffverarmte Ablagerungsbedingungen geben auf molekularer Ebene die redoxsensitiven  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse einiger ausgewählter Steroidalkohole, die in der nördlichsten Bohrung im Vergleich zu den anderen Bohrungen deutlich höhere Werte aufweisen. Eine Bestätigung findet dieses Ergebnis in dem beständigen Auftreten von unter sauerstoffverarmten Bedingungen lebenden benthischen Foraminiferen während der letzten 160 ka in den Sedimenten der Bohrung 1019C. Darüber hinaus weist diese Bohrung die höchsten Sedimentationsraten auf. Die adsorptive Anlagerung des organischen Materials an die mineralische Matrix kann dabei zu einer verbesserten Erhaltung des organischen Materials beigetragen haben (Keil et al., 1994). Das größtenteils im Glazial-Interglazial-Wechsel variierende Ablagerungsgeschehen in der Bohrung 1017B scheint hingegen vornehmlich eintragungsgesteuert zu sein. Die Bohrung 1018A weist die geringsten Anreicherungen auf. Dies ist hauptsächlich auf die fast doppelt so große Wassertiefe am Ort dieser Bohrung und den damit verbundenen verstärkten frühdiagenetischen Abbau des organischen Materials auf dem Weg ins Sediment zurückzuführen.

### **Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen am kalifornischen Kontinentalrand**

#### *Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) am kalifornischen Kontinentalrand:*

Die Variationen der Paläooberflächenwassertemperaturen (SST,  $U_{37}^{K'}$ -Indizes; Prahel et al., 1988) im Glazial-Interglazial-Wechsel deuten auf den Einfluß globaler Klimavariationen auf die Temperaturentwicklung am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka hin. Dieser globale Einfluß läßt sich in der südlichen Bohrung 1017B über den gesamten Untersuchungszeitraum der letzten 950 ka zurückverfolgen. Gleichzeitig unterstreicht dies die

Sensitivität des Kalifornienstroms, der das Temperatursignal in dieses Gebiet transportiert, gegenüber globalen klimatischen Änderungen.

Eine genauere Betrachtung der Temperatursignale am kalifornischen Kontinentalrand deutet an, daß neben den zugrundeliegenden globalen Klimavariationen zusätzlich lokale und regionale Einflüsse, insbesondere das lokale Strömungssystem, eine große Rolle für das Klimasignal in den Sedimenten am kalifornischen Kontinentalrand gespielt haben. So zeigt ein Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen vom offenen kalifornischen Kontinentalrand während des letzten Glazials mit den Temperaturen des benachbarten Santa Barbara-Beckens (ODP-Fahrtabschnitt 146) in der Südlichen Kalifornischen Bucht nur wenig Übereinstimmung. Das Temperatursignal des Santa Barbara-Beckens (Hinrichs et al., 1997) weist starke Schwankungen mit teilweise recht hohen Temperaturen auf. Eine Erklärung hierfür ist wahrscheinlich in veränderten ozeanographischen Bedingungen während des letzten Glazials zu suchen. Das Temperatursignal des durch den niedrigen glazialen Meeresspiegel stärker abgeschirmten Santa Barbara-Beckens wurde vermutlich abwechselnd durch eine warme Wasserquelle aus dem Süden und eine kalte Wasserquelle aus dem Norden (Kalifornienstrom) beeinflusst. Eine Ursache hierfür könnte eine Abschwächung der Strömungsstärke des Kalifornienstroms während des letzten Glazials sein, die zeitweise den Einfluß wärmerer Wassermassen aus dem Süden auf das Temperatursignal des Santa Barbara-Beckens erlaubte. Eine wärmere Wasserquelle im Süden wird durch erhöhte glaziale Wassertemperaturen im Bereich der Lokation 1014 (Tanner-Becken; Yamamoto, pers. Mitt.) bekräftigt, die südlich des Santa Barbara-Beckens liegt.

Der Vergleich bestimmter Zeitabschnitte (Holozän, Letztes Glaziales Maximum und Eem (MIS 5e)) zwischen den drei ausgewählten Bohrungen zeigt von Norden nach Süden einen Anstieg der Oberflächenwassertemperaturen entlang der kalifornischen Küste, wie er aufgrund der zunehmenden Insolation zu erwarten ist. Der höhere Temperaturgradient im südlichen Bereich des Transekts in allen Zeitscheiben deutet jedoch darauf hin, daß ein weiterer Faktor das Temperatursignal im südlichen Teil des Transekts beeinflusst hat. Eine Erklärung für diese Beobachtung scheinen ebenfalls die ozeanographischen Bedingungen im Übergang von der Südlichen Kalifornischen Bucht zum offenen kalifornischen Kontinentalrand zu liefern. Wärmere Wassermassen aus der Südlichen Kalifornischen Bucht (z.B. Südlicher Kaliforniengegenstrom) vereinen sich in diesem Gebiet mit den etwas küstenferneren und kälteren Wassermassen des Kalifornienstroms und scheinen für eine durchschnittliche Erhöhung des Temperatursignals im südlichen Teil des Transekts verantwortlich zu sein. Eine stärkere Änderung des Wassermassencharakters im südlichen kalifornischen Küstenraum scheint sich auch in unterschiedlichen prozentualen Gehalten einiger bestimmter Diol- und Ketolisomere widerzuspiegeln. Der im Vergleich zum Holozän steilere Temperaturgradient zwischen der Bohrung 1018A und der Bohrung 1017B während des letzten Glazials zeigt an,

daß die nördlicheren Bohrungen stärker von den glazialen Wassermassen des Kalifornienstroms beeinflusst worden sind. Gleichzeitig weist dies auf eine geringere Strömungsstärke des Kalifornienstroms während des letzten Glazials hin.

Während der Eem-Warmzeit (MIS 5) ist die größte Temperaturdifferenz (4,5-5°C) zwischen den südlichen Bohrungen und den Bohrungen am zentralen und nördlichen kalifornischen Kontinentalrand zu beobachten. Diese Temperaturdifferenzen sind wahrscheinlich an eine Verschiebung des Einflßbereichs des kalten Kalifornienstroms geknüpft. Dies impliziert, daß die Dominanz des Temperatursignals des kalten Kalifornienstroms während des Holozäns deutlich weiter nach Süden verlagert war als während des Eems. Hinrichs et al. (1997) vermutete als Erklärung für das Temperatursignal des Eems eine nördliche Verschiebung des Einflßbereichs des Kalifornienstroms aufgrund einer klimatischen Situation, die mit einem langandauernden ENSO (El Niño Southern Oscillation)-Phänomen vergleichbar ist und die für konstant warme und humide klimatische Bedingungen in diesem Gebiet sorgte. Der nördliche kalifornische Kontinentalrand scheint dagegen nicht von Dominanzverschiebungen des Kalifornienstroms beeinflusst zu sein.

Terrigene Biomarker (ACL<sub>27-31</sub>-Indizes), die über Flüsse oder über äolischen Transport in die marinen Sedimente des kalifornischen Kontinentalrands eingetragen wurden, geben darüber hinaus Hinweise auf Änderungen der Vegetation an der Westküste Kaliforniens im Glazial-Interglazial-Wechsel an.

#### *Marine Produktivität und Rückschlüsse auf das Auftriebsgeschehen am kalifornischen Kontinentalrand*

Diese Studie hat gezeigt, daß die Anreicherung des organischen Materials entlang der kalifornischen Küste durch ein komplexes Zusammenspiel unterschiedlicher Faktoren wie der marinen Primärproduktion, des Eintrags terrigenen klastischen und/oder biogenen Materials und unterschiedlicher Erhaltungsbedingungen in der Wassersäule und an der Sediment-Wassergrenze geprägt ist. Die Anreicherungsmuster des organischen Materials, die Kohlenstoffisotopendaten und die Untersuchungen mariner und terrigener Biomarker weisen im südlichen Teil des Transekts auf eine erhöhte marine Produktivität in der photischen Zone aufgrund eines verstärkten küstennahen Auftriebs während des Holozäns (MIS 1), des letzten Zwischenstadiums (MIS 3) und des letzten Interglazials (MIS 5) hin. Ähnliches gilt in abgeschwächter Form für die Bohrung 1018A am zentralen kalifornischen Kontinentalrand, dessen allerdings nur geringfügig variierendes biogenes Signal in sehr viel stärkerem Maße diagenetisch überprägt zu sein scheint. Am nördlichen Kontinentalrand scheint die auftriebsgesteuerte marine Produktivität während des Holozäns und im Übergang vom MIS 6 zum MIS 5 am stärksten gewesen zu sein. Hohe Anreicherungen von organischem Material während des Glazials in allen untersuchten Bohrungen sind stets von hohen Gehalten an

terrigenem organischem Material begleitet. Dies deutet darauf hin, daß die marine Produktivität während dieser Zeit weniger an ein verstärktes Auftriebsgeschehen als vielmehr an einen verstärkten Eintrag von terrigenen Nährstoffen gekoppelt war, was im Einklang mit dem aus den Paläotemperaturdaten abgeleiteten schwächeren Kalifornienstrom steht. Unterstützt wird die Annahme eines erhöhten terrigenen Eintrags während des Glazials durch sehr hohe Sedimentationsraten während dieser Zeit, die auf verstärkte Regenperioden in diesem Raum zurückgeführt werden können (Ganeshram und Pedersen, 1998). Die hohen Sedimentationsraten tragen wahrscheinlich aufgrund der adsorptiven und schützenden Eigenschaften der mineralischen Matrix gegenüber dem sedimentierenden organischen Material ebenfalls zu den teilweise hohen  $C_{org}$ -Anreicherungen während des Glazials bei.

*Rückschlüsse auf die atmosphärischen und ozeanographischen Bedingungen am kalifornischen Kontinentalrand*

Das regionale Szenario für den kalifornischen Kontinentalrand mit einer erhöhten marinen Produktivität aufgrund eines verstärkten Auftriebsgeschehens während des Holozäns und eines schwächeren Auftriebsgeschehens während des letzten Glazials ist mit dem Klimamodell von Kutzbach (Kutzbach, 1987) für die letzten 18 ka in Einklang zu bringen. Kutzbach (1987) postulierte aufgrund der Nordhemisphärenvereisung eine südwestliche Verschiebung der Sommerposition des Nordpazifischen Hochdruckgebiets, dessen heutige Stärke und nördliche Sommerposition maßgeblich für das Auftriebsgeschehen am kalifornischen Kontinentalrand verantwortlich ist. Die südwestliche Verschiebung hat somit abgeschwächte Auftriebsbedingungen und eine verringerte Strömungsstärke des Kalifornienstroms zur Folge.

Der Versuch, dieses Modell auf die Zeitabschnitte vor dem letzten Glazial in den untersuchten Bohrungen zu übertragen, führt entlang des kalifornischen Kontinentalrands zu unterschiedlichen Ergebnissen. In der südlichen Bohrung 1017B kann das Anreicherungsmuster des organischen Materials und vieler mariner Biomarker mit den von Kutzbach (1987) beschriebenen atmosphärischen und ozeanographischen Variationen in Beziehung gebracht werden. Am zentralen (Bohrung 1018A; insbesondere während des MIS 5 und des MIS 6) und am nördlichen kalifornischen Kontinentalrand (Bohrung 1019C; insbesondere während des MIS 3 und des MIS 5) scheinen jedoch in einigen Zeitabschnitten andere Faktoren das Ablagerungsgeschehen dominiert zu haben. Denkbar ist z.B., daß im Vergleich mit dem Holozän eine zeitweise geringere nördliche Verschiebung des Nordpazifischen Hochdruckgebiets während der Warmzeiten zu einem reduzierten Auftriebsgeschehen am zentralen und vor allem nördlichen kalifornischen Kontinentalrand geführt hat oder daß zeitliche und räumliche Unterschiede des Nährstoffeintrags durch Auftriebswässer in Abhängigkeit der Strömungsstärke des Kalifornienstroms und des lokalen Windsystems oder durch kontinentale Einträge in Abhängigkeit von wechselnden humiden und ariden

---

klimatischen Bedingungen auf dem Kontinent die marine Produktivität entlang der kalifornischen Küste unterschiedlich stark beeinflusst haben.

Die zeitlich ausgedehntere Untersuchung der Elementparameter und der marinen sowie terrigenen Biomarker in der südlichen Bohrung 1017B im Übergangsbereich von der Südlichen Kalifornischen Bucht zum offenen kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 950 ka läßt auch für die Sedimente älter als 160 ka auf einen tiefgreifenden Einfluß der klimatischen Änderungen im Glazial-Interglazial-Wechsel auf die Ablagerungsgeschichte in diesem Gebiet schließen, die vermutlich an klimabedingte Änderungen des Windsystems und des damit eng verbundenen Auftriebsgeschehens gekoppelt ist.

## 6 Literaturverzeichnis

- Alam, M., Sansing, T.B., Bubsy, E.L., Martinez, D.R., Ray, S.M., 1979. Dinoflagellate sterols I: Sterols of the dinoflagellates of *Gonyaulax* species. *Steroids* 33, 197-203.
- Allen, B.D., Anderson, R.Y., 1993. Evidence from Western North America for rapid shifts in climate during the last glacial maximum. *Science* 260, 1920-1923.
- van Andel, T.H., Heath, G.R., Moore Jr., T.C., 1975. Cenozoic history and paleoceanography of the central equatorial Pacific Ocean. *Geological Society of America Memoir* 143, 134 pp.
- Andreasen, D.H., Flower, M., Harvey, H., Chang, S., Ravelo, A.C., 2000. Late Pleistocene oxygen and carbon isotopic records from ODP Leg 167 Sites 1011, 1012 and 1018. In: Koizumi, I., Lyle, M., Richter, C., Moore Jr., T.C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 167*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 141-144.
- Ballantine, J.A., Lavis, A., Morris, R.J., 1981. Marine sterols. XV. Sterols of some oceanic holothurians. *Journal of Experimental Biology and Ecology* 53, 89-103.
- Bard, E., 1988. Correction of accelerator mass spectrometry  $^{14}\text{C}$  ages measured in planktonic foraminifera: paleoceanographic implication. *Paleoceanography* 3, 635-645.
- Bard, E., 1998. Geochemical and geophysical implications of the radiocarbon calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2025-2038.
- Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G., 1990a. U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados: sea level during the past 130,000 years. *Nature* 346, 456-458.
- Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G., Zindler, A., 1990b. Calibration of the  $^{14}\text{C}$  timescale over the past 30,000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals. *Nature* 345, 405-410.
- Bard, E., Arnold, M., Hamelin, B., 1992. Present status of the radiocarbon calibration for the late Pleistocene. *Geomar Reports* 15, 52-53.
- Bard, E., Arnold, M., Fairbanks, G., Hamelin, B., 1993.  $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  ages obtained by mass spectrometry on corals. *Radiocarbon* 35, 191-199.
- Bard, E., Arnold, M., Hamelin, B., Tisnerat-Laborde, N., Cabioch, G., 1998. Radiocarbon calibration by means of mass spectrometric  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  ages of corals: an updated database including samples from Barbados, Mururoa and Tahiti. *Radiocarbon* 40, 1085-1092.
- Barnett, T.P., 1978. The role of the ocean in the global climate system. In: Gribbin, J. (Ed.), *Climatic Change*. Cambridge University Press, Cambridge, S. 157-177.
- Behl, R.J., Kennett, J.P., 1996. Brief interstadial events in the Santa Barbara basin, NE Pacific, during the past 60 kyr. *Nature* 379, 243-246.
- Berger, W.H., Wefer, G., 1992. Klimageschichte aus Tiefseesedimenten - Neues vom Ontong-Java-Plateau (Westpazifik). *Naturwissenschaften* 79, 541-550.

- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 855-862.
- Beyer, H., Walter, W., 1991. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Auflage. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L., Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology* 8, 183-189.
- Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., de Lange, F., de Leeuw, J.W., Yoshioka, M., Shimizu, Y., 1979. Black Sea sterol - a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Nature* 277, 125-127.
- Brassell, S.C., 1985. Molecular changes in sediment lipids as indicators of systematic early diagenesis. *Philosophical Transaction Royal Society London A* 315, 57-75.
- Brassell, S.C., 1993. Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum Press, New York, S. 699-738.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment. *Nature* 320, 129-133.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Broecker, W.S., 1989. The salinity contrast between the Atlantic and Pacific oceans during glacial time. *Paleoceanography* 4, 207-212.
- Calvert, S.E., 1987. Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. In: Brooks, J., Fleet, A.J. (Eds.), *Marine Petroleum Source Rocks*. Blackwell Scientific, London, S. 137-151.
- CLIMAP-Members, 1976. The surface of the ice-age earth. *Science* 191, 1131-1137.
- COHMAP, 1988. Climatic changes of the last 18,000 years: Observations and model simulations. *Science* 241, 1043-1052.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I., 1992. The role of anoxia in organic matter preservation in coastal sediments: relative stabilities of the major biochemicals under oxic and anoxic depositional conditions. *Organic Geochemistry* 19, 229-234.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 14, 1-14.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environment change. *Freshwater Biology* 3, 259-265.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments -II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
- Curiale, J.A., Cameron, D., Davis, D.V., 1985. Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 271-288.

- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdotir, A.E., Jouzel, J., Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364, 218-220.
- Dean, W.E., Gardner, J.V., 1998. Pleistocene to Holocene contrasts in organic matter production and preservation on the California continental margin. *Geological Society of America Bulletin* 110, 888-899.
- Dean, W.E., Gardner, J.V., Anderson, R.Y., 1994. Geochemical evidence for enhanced preservation of organic matter in the oxygen minimum zone of the continental margin of northern California during the late Pleistocene. *Paleoceanography* 9, 47-61.
- Dean, W.E., Gardner, J.V., Piper, D.Z., 1997. Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4507-4518.
- Demaison, Moore, 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *Organic Geochemistry* 2, 9-31.
- Doose, H., Prahl, F.G., Lyle, M.W., 1997. Biomarker temperature estimates for modern and last glacial surface waters of the California Current system between 33° and 42°N. *Paleoceanography* 12, 615-622.
- van Dorsselaer, A., Ensminger, A., Spyckerelle, C., Dastillung, M., Sieskind, O., Arpino, P., Albrecht, P., Ourisson, G., Brooks, P.W., Gaskell, S.J., Kimble, B.J., Philp, R.P., Maxwell, J.R., Eglinton, G., 1974. Degraded and extended hopane derivatives (C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>) as ubiquitous geochemical markers. *Tetrahedron Letters* 14, 1349-1352.
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163-181.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Emeis, K.C., 1993. Geochemische Auftriebsindikatoren des Nordwestlichen Arabischen Meeres. Habilitationsschrift, Universität Kiel.
- Emerson, S.R., Bender, M.L., 1981. Carbon fluxes at the sediment-water interface of the deep sea: calcium carbonate preservation. *Journal of Marine Research* 39, 139-162.
- Engel, M.H., Macko, S.A., 1993. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum Press, New York.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of American Bulletin* 64, 1315-1325.
- Fairbanks, R.G., 1989. A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep ocean circulation. *Nature* 342, 637-642.
- Flood, R.D., Piper, D.J.W., Shipboard Party, 1995. Introduction. In: Flood, R.D., et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, Vol. 155*. College Station, Texas, S. 5-16.

- Gagosian, R.B., Lee, C., Heinzer, F., 1979. Processes controlling the stenol/stanol ratio in Black Seawater and sediments. *Nature* 280, 575-576.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T., Zafiriou, O.C., 1981. Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical North Pacific. *Nature* 291, 313-314.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T., Merrill, J.T., 1987. Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the south Pacific. *Nature* 325, 801-804.
- Ganeshram, R.S., Pedersen, T.F., 1998. Glacial-interglacial variability in upwelling and bioproductivity off NW Mexico: implications for Quaternary paleoclimate. *Paleoceanography* 13, 634-645.
- Ganeshram, R.S., Calvert, S.E., Pedersen, T.F., Cowie, G.L., 1999. Factors controlling the burial of organic carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: implications for hydrocarbon preservation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1723-1734.
- Gardner, J.V., Hemphill-Haley, E., 1986. Evidence for a stronger oxygen-minimum zone off central California during late Pleistocene to early Holocene. *Geology* 14, 691-694.
- Gardner, J.V., Dartnell, P., 1995. Centennial-scale late Quaternary stratigraphies of carbonate and organic carbon from Santa Barbara basin, Hole 893A, and their paleoceanographic significance. In: Kennett, J.P., Baldauf, J.G., Lyle, M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 146 (Pt. 2)*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 103-124.
- Gardner, J.V., Dean, W.E., Dartnell, P., 1997. Biogenic sedimentation beneath the California Current system for the past 30 kyr and its paleoceanographic significance. *Paleoceanography* 12, 207-255.
- Gaskell, S.J., Eglinton, G., 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature* 254, 209-211.
- Gelin, F., Volkman, J.K., de Leeuw, J.W., Sinninghe-Damsté, J.S., 1997. Mid-chain hydroxy long-chain fatty acids in microalgae from the genus *Nannochloropsis*. *Phytochemistry* 45, 641-646.
- Gong, C., Hollander, D.J., 1999. Evidence for differential degradation of alkenones under contrasting bottom water oxygen conditions: implication for paleotemperature reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 405-411.
- Grantham, P.J., Posthuma, J., de Groot, K., 1981. Variation and significance of the C<sub>27</sub> and C<sub>28</sub> triterpane content of a North Sea core and various North Sea crude oils. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon, S. 29-38.
- Hartnett, H.E., Keil, R.G., Hedges, J.I., Devol, A.H., 1998. Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments. *Nature* 391, 572-574.

- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641-643.
- ten Haven, H.L., Eglinton, G., Farrimond, P., Kohnen, M.E.L., Poynter, J.G., Rullkötter, J., Welte, D.H., 1992. Variation in the content and composition of organic matter in sediments underlying active upwelling regimes: a study from ODP Legs 108, 112 and 117. In: Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling Systems: Evolution Since the Early Miocene*. Geological Society Special Publication, Vol. 64, S. 229-246.
- Hay, W.W., 1977. Calcareous nannofossils. In: Ramsay, A.T.S. (Ed.), *Oceanic Micropaleontology*. Academic Press, London, S. 1055-1200.
- Hayes, J.M., 1993. Factors controlling  $^{13}\text{C}$  contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology* 113, 111-125.
- Heath, G.R., Moore, T.C., Dauphin, J.P., 1977. Organic carbon in deep-sea sediments. In: Andersen, N.R., Malahoff, A. (Eds.), *The Fate of Fossil Fuel  $\text{CO}_2$  in the Oceans*. Plenum Press, New York, S. 605-625.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1999. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reaction and consequences. *Marine Chemistry* 65, 55-65.
- Hellerman, S., 1967. An updated estimate of the wind stress on the world ocean. *Monthly Weather Reviews* 95, 607-625.
- Hemphill-Haley, E., 1995. High productivity and upwelling in the California Current during oxygen isotope stage 3: Diatom evidence. In: Isaacs, C.M., Tharp, V.L. (Eds.), *Proceedings of the Eleventh Annual Pacific Climate (PACLIM) Workshop*, April 19-22, 1994. Interagency Ecology Program, Technical Report 40. State of California, Department of Water Resources, Sacramento, California, S. 119-126.
- Hendy, I.L., Kennett, J.P., 1999. Latest Quaternary North Pacific surface-water responses imply atmosphere-driven climate instability. *Geology* 27, 291-294.
- Hendy, I.L., Kennett, J.P., 2000. Dansgaard-Oeschger cycles and the California Current system: Planktonic foraminiferal response to rapid climate change in Santa Barbara basin, Ocean Drilling Program Hole 893A. *Paleoceanography* 15, 30-42.
- Herbert, T.D., Yasuda, M., Burnett, C., 1995. Glacial-interglacial sea-surface temperature record inferred from alkenone unsaturation indices, Site 893, Santa Barbara basin. In: Kennett, J.P., Baldauf, J.G., Lyle, M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 146 (Pt. 2). Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 257-264.

- Herbert, T.D., Schuffert, J.D., Thomas, D., Lange, D., Weinheimer, A., Peleo-Alampay, A., Herguera, J.-C., 1998. Depth and seasonality of alkenone production along the California margin inferred from a core top transect. *Paleoceanography* 13, 263-271.
- Heusser, L.E., 1995. Pollen stratigraphy and paleoecologic interpretation of the 160 k.y. record from Santa Barbara basin, Hole 893A. In: Kennett, J.P., Baldauf, J.G., Lyle, M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 146 (Pt. 2)*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 265-279.
- Heusser, L., 1998. Direct correlation of millennial-scale changes in western North American vegetation and climate with changes in the California Current system over the past 60 kyr. *Paleoceanography* 13, 252-262.
- Hickey, B.M., 1979. The California Current system - hypotheses and facts. *Progress in Oceanography* 8, 191-279.
- Hinrichs, K.-U. (1997) *Ausgewählte Lipide in Sedimenten des Santa Barbara-Beckens und des Amazonas-Fächers: Zeugnis spätquartärer Paläoumweltbedingungen*. Dissertation, Universität Oldenburg.
- Hinrichs, K.-U., Rullkötter, J., Stein, R., 1995. Preliminary assessment of organic geochemical signals in sediments from Hole 893A, Santa Barbara basin, offshore California. In: Kennett, J.P., Baldauf, J.G., Lyle, M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 146 (Pt. 2)*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 201-211.
- Hinrichs, K.-U., Rinna, J., Rullkötter, J., Stein, R., 1997. A 160-kyr record of alkenone-derived sea-surface temperatures from Santa Barbara basin sediments. *Naturwissenschaften* 84, 126-128.
- Hinrichs, K.-U., Rinna, J., Rullkötter, J., 1998. Late Quaternary paleoenvironmental conditions indicated by marine and terrestrial molecular biomarkers in sediments from the Santa Barbara basin. In: Wilson, R., Tharp, V.L. (Eds.), *Proceedings of the 14th Annual Pacific Climate (PACLIM) Workshop, April 6-9, 1997*. Interagency Ecology Program, Technical Report 57. Sacramento, California, 125-133.
- Hinrichs, K.-U., Hayes, J.M., Sylva, S.P., Brewer, P.G., DeLong, E.F., 1999. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature* 398, 802-805.
- Hoefs, J., 1987. Stable Isotope Geochemistry. In: Wyllie, P.J., El Goresy, A., von Engelhardt, W. (Series Eds.), *Minerals and Rocks, Vol. 9*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hoefs, M.J.L., Versteegh, G.J.M., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Postdepositional oxic degradation of alkenones: Implications for the measurement of palaeo sea surface temperatures. *Paleoceanography* 13, 42-49.
- Hovland, M., Judd, A.G., 1988. *Seabed Pockmarks and Seepages*. Graham and Trotman, London.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323-330.

- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Huyer, A., 1983. Coastal upwelling in the California Current system. *Progress in Oceanography* 12, 259-284.
- Huyer, A., Kosro, P.M., Fleischbein, J., Ramp, S.R., Stanton, T., Washburn, L., Chavez, F.P., Cowles, T.J., Pierce, S.D., Smith, R.L., 1991. Currents and water masses of the coastal transition zone off northern California, June to August 1988. *Journal of Geophysical Research* 96, 14809-14831.
- Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.L., Shackleton, N.J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of marine  $\delta^{18}\text{O}$  record. In: Berger, A.L., Imbrie, J., Hays, J., et al. (Eds.), *Milankovitch and Climate Part 1. Series C: Mathematical and Physical Sciences*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, S. 269-305.
- Imbrie, J., Boyle, E.A., Clemens, S.C., Duffy, A., Howard, W.R., Kukla, G., Kutzbach, J., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Molfino, B., Morley, J.J., Peterson, L.C., Pisias, N.G., Prell, W.L., Raymo, M.E., Shackleton, N.J., Toggweiler, J.R., 1992. On the structure and origin of major glaciation cycles. 1. Linear responses to Milankovitch forcing. *Paleoceanography* 7, 701-738.
- Ingram, B.L., Southon, J.R., 1996. Reservoir ages in eastern Pacific coastal and estuarine waters. *Radiocarbon* 38, 573-582.
- Ishiwatari, R., Matsumoto, K., Yamamoto, S., 2000. Variations in organic carbon isotopic composition in sediments at ODP Leg 167 Site 1017 during the last 26 kyr. In: Lyle, M., Koizumi, I., Richter, C., Moore Jr., T.C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 167*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 273-276.
- Jahnke, R.A., Craven, D.B., McCorkle, D.C., Reimers, C.E., 1997.  $\text{CaCO}_3$  dissolution in California continental margin sediments: The influence of organic matter remineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3587-3604.
- Jasper, J.P., Hayes, J.M., 1990. A carbon isotope record of  $\text{CO}_2$  levels during the late Quaternary. *Nature* 347, 462-464.
- Jones, B.H., Brink, K.H., Dugdale, R.C., Stuart, D.W., van Leer, J.C., Blasco, D., Kelley, J.C., 1983. Observations of a persistent upwelling center off Point Conception, California. In: Suess, E., Thiede, J. (Eds.), *Coastal Upwelling: Its Sediment Record. Part A: Responses of the Sedimentary Regime to Present Coastal Upwelling*. Plenum Press, New York, S. 37-60.
- Kaneda, T., 1977. Fatty acids of the genus *Acillus*: An example of branched-chain preference. *Bacterial Reviews* 41, 391-418.
- Kannenberg, E.L., Poralla, K., 1999. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften* 86, 168-176.

- Karlin, R.M., Lyle, M., Zahn, R., 1992. Carbonate variations in the northeast Pacific during the Late Quaternary. *Paleoceanography* 7, 43-63.
- Keil, R.G., Montluçon, D.B., Prahl, F.G., Hedges, J.I., 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370, 549-552.
- Kennett, J.P., 1995. Latest Quaternary benthic oxygen and carbon isotope stratigraphy: Hole 893A, Santa Barbara basin, California. In: Kennett, J.P., Baldauf, J.G., Lyle, M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 146 (Pt. 2)*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 3-18.
- Kennett, J.P., Baldauf, J.G., Lyle, M., 1995. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 146 (Pt. 2)*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas.
- Kennett, J.P., Ingram, B.L., 1995. A 20000-years record of ocean circulation and climate change from the Santa Barbara Basin. *Nature* 377, 510-516.
- Kennett, J.P., Roark, E.B., Cannariato, K.G., Ingram, B.L., Tada, R., 2000. Latest Quaternary paleoclimatic and radiocarbon chronology, ODP Hole 1017E, southern California margin. In: Koizumi, I., Lyle, M., Richter, C., Moore Jr., T.C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 167*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 249-254.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Klok, J., Baas, M., Cox, H.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1984. Loliolides and dihydroactinidiolide in a recent sediment probably indicate a major transformation pathway of carotenoids. *Tetrahedron Letters* 25, 5577-5580.
- Knauer, G.A., Martin, H.J., 1981. Primary production and carbon-nitrogen fluxes in the upper 1500 m of the northeast Pacific. *Limnology and Oceanography* 26, 181-186.
- Kolattukudy, P.E., 1976. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, New York.
- Kutzbach, J.E., 1987. Model simulations of the climatic patterns during the deglaciation of North America. In: Ruddiman, W.F., Wright, H.E. (Eds.), *North America and Adjacent Ocean During the Last Deglaciation. The Geology of North America*. Geological Society of America, Boulder, Colorado, Vol. K-3, pp. 425-446.
- Kvenvolden, K.A., 1970. Evidence for transformations of normal fatty acids in sediments. In: Hobson, G.D., Speers, G.C. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1966*. Pergamon Press, London, S. 335-366.
- Kvenvolden, K.A., Rapp, J.B., Bourell, J.H., 1985. Comparison of molecular markers in crude oils and rocks from North Slope of Alaska. In: Magoon, L.B., Claypool, G.E. (Eds.), *Alaska North Slope Oil/Rock Correlation Study*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, S. 593-617.
- Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Rapp, J.B., Carlson, P.R., 1993. Hydrocarbons in oil residues on beaches of islands of Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin* 26, 24-29.

- Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Carlson, P.R., Rapp, J.B., 1995. Ubiquitous tar balls with a California-source signature on the shorelines of Prince William Sound, Alaska. *Environmental Science & Technology* 29, 2684-2694.
- de Leeuw, J.W., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1981. The occurrence and identification of C<sub>30</sub>, C<sub>31</sub> and C<sub>32</sub> alkan-1,15-diols and alkan-15-one-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2281-2285.
- de Leeuw, J.W., Cox, H.C., van Grass, G., van der Meer, F.W., Peakman, T.M., Baas, J.M.A., van de Graaf, B., 1989. Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 903-909.
- de Leeuw, J.W., Rijpstra, W.I.C., Mur, L.R., 1992. The absence of long-chain alkyl diols and alkyl keto-1-ols in cultures of the cyanobacterium *Aphanizomenon flos-aquae*. *Organic Geochemistry* 18, 575-578.
- Lyle, M., 1988. Climatically forced organic carbon burial in equatorial Atlantic and Pacific Oceans. *Nature* 335, 529-532.
- Lyle, M., Zahn, R., Prahl, F., Dymond, J., Collier, R., Pisias, N., Suess, E., 1992. Paleoproductivity and carbon burial across the California Current: The multitracers transect, 42°N. *Paleoceanography* 7, 251-272.
- Lyle, M., Koizumi, I., Richter, C., 1997. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, Vol. 167. Ocean Drilling Program, College Station, Texas.
- Lyle, M., Mix, A., Ravelo, C., Andreasen, D., Heusser, L., Olivarez, A., 2000. Millennial scale CaCO<sub>3</sub> and C<sub>org</sub> events along the northern and central California Margin: Stratigraphy and origins. In: Koizumi, I., Lyle, M., Richter, C., Moore Jr., T.C. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 167. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 163-182.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toacian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science* 271, 491-504.
- Mangelsdorf, K., Güntner, U., Rullkötter, J., 2000. Climatic and oceanographic variations on the California continental margin during the last 160 kyr. *Organic Geochemistry* 31, 829-846.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984a. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 135-141.

- Marlowe, I.T., Green, J.C., Neal, A.C., Brassell, S.C., Eglinton, G., Course, P.A., 1984b. Long chain ( $n$ -C<sub>37</sub>-C<sub>39</sub>) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *British Phycology Journal* 19, 203-216.
- Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D.M., Broenkow, W.W., 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Research* 34, 267-285.
- Martinson, D.G., Pisias, N.G., Hays, J.D., Imbrie, J., Moore, T.C.J., Shackleton, N.J., 1987. Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research* 27, 1-29.
- Mayer, L.M., 1993. Organic matter at the sediment-water interface. In: Engel, M., Macko, S. (Eds.), *Organic Geochemistry - Principles and Applications*. Plenum Press, New York and London, S. 171-183.
- Mayer, L.M., 1994. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1271-1284.
- McEvoy, J., 1983. The origin and diagenesis of organic lipids in sediments from the San Miguel gap. Dissertation, Universität Bristol.
- Meadows, P.S., Campbell, J.I., 1988. *An Introduction to Marine Science*. Halsted Press, Glasgow, London.
- Meier-Augenstein, W., 1999. Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 842, 351-371.
- Mix, A.C., Lund, D.C., Pisias, N.G., Boden, P., Bornmarlm, L., Lyle, M., Pike, J., 2000. Rapid climate oscillations in the northeast Pacific during the last glaciation reflect northern and southern hemispheric sources. In: Webb, R.S., Clark, P.U., Keigwin, L. (Eds.), *Mechanisms of Millennial-scale Global Climate Change*. American Geophysical Union Monograph 112. American Geophysical Union, Washington DC, 127-147.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1531-1534.
- Morris, R.J., Brassell, S.C., 1988. Long-chain alkandiol: Biological markers for cyanobacterial contributions to sediments. *Lipids* 23, 256-258.
- Mortyn, P.G., Thunell, R.C., Anderson, D.M., Stott, L.D., Jianning, L., 1996. Sea surface temperature changes in the Southern California Borderlands during the last glacial-interglacial cycle. *Paleoceanography* 11, 415-430.
- Müller, P.J., Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans - I. Organic carbon preservation. *Deep Sea Research* 26A, 1347-1362.

- Müller, P.J., Schneider, R., Ruhland, G., 1994. Late quaternary pCO<sub>2</sub> variations in the Angola Current: Evidence from organic carbon δ<sup>13</sup>C and alkenone temperatures. In: Zahn, et al. (Eds.), Nato ASI Series, Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change, Vol. 117. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 343-366.
- Müller, P.J., Cepek, M., Ruhland, G., Schneider, R.R., 1997. Alkenone and coccolithophorid species changes in late Quaternary sediments from the Walvis Ridge: Implications for the alkenone paleotemperature method. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 135, 71-96.
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., Rosell-Melé, A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index U<sup>K'</sup><sub>37</sub> based on core-tops from the Eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1757-1772.
- Nelson, C.S. (1977) Wind Stress and Wind Stress Curl Over the California Current. National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Report NMFS SSRF-714. U.S. Department of Commerce.
- Nishimura, M., 1978. Geochemical characteristics of the high reduction zone of stenols in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of stenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 349-357.
- Nishimura, M., Koyama, T., 1977. The occurrence of stanols in various living organisms and the behaviour of sterols in contemporary sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 379-385.
- Ortiz, J., Mix, A., Hostetler, S., Kashgarian, M., 1997. The California Current of the last glacial maximum: Reconstruction at 42°N based on multiple proxies. *Paleoceanography* 12, 191-205.
- Ostertag-Henning, C., 2000. Marine Sedimente des Kalifornienstromsystems als Klimaarchiv. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, eingereicht.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure & Applied Chemistry* 51, 709-729.
- Paillard, D., 1998. The timing of Pleistocene glaciations from a simple multiple-state climate model. *Nature* 391, 378-381.
- Pares-Sierra, A., O'Brien, J.J., 1989. The seasonal and interannual variability of the California Current system: A numerical model. *Journal of Geophysical Research* 94, 3159-3180.
- Pedersen, T.F., 1995. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis - a comment. *Marine Chemistry* 49, 117-119.
- Pedersen, T.F., Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs. productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 454-466.

- Perry, G.J., Volkman, J.K., Johns, R.B., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1715-1725.
- Philp, R.P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers - Applications and Spectra. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 23. Elsevier Science, Amsterdam.
- Poynter, J.G., 1989. Molecular stratigraphy: The recognition of paleoclimatic signals in organic geochemical data. Dissertation, Universität Bristol.
- Poynter, J.G., Farrimond, P., Robinson, N., Eglinton, G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: Links with palaeoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, S. 435-462.
- Prahl, F.G., Carpenter, R., 1979. The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1959-1972.
- Prahl, F.G., Carpenter, R., 1984. Hydrocarbons in Washington coastal sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 18, 703-720.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment. *Nature* 330, 367-369.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., Zahnle, D.L., 1988. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2303-2310.
- Prahl, F.G., de Lange, G.J., Lyle, M., Sparrow, M.A., 1989. Post-depositional stability of long chain alkenones under contrasting redox conditions. *Nature* 341, 434-437.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goni, M.A., Sparrow, M.A., Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3035-3048.
- Prahl, F.G., Pisias, N., Sparrow, M.A., Sabin, A., 1995. Assessment of sea-surface temperature at 42°N in the California Current over the last 30,000 years. *Paleoceanography* 10, 763-773.
- Prell, W.L., Imbrie, J., Martinson, D.G., Morley, J.J., Pisias, N.G., Shackelton, N.J., Streeter, H.F., 1986. Graphic correlation of oxygen isotope stratigraphy: Application to the late Quaternary. *Paleoceanography* 1, 137-162.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 52, 406-411.
- Ransom, B., Kim, D., Kastner, M., Wainwright, S., 1998. Organic matter preservation on continental slopes: Importance of mineralogy and surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1329-1345.

- Rau, G.H., Takahashi, T., DesMarais, D.J., 1989. Latitudinal variations in plankton  $\delta^{13}\text{C}$ : implications for  $\text{CO}_2$  and productivity in past oceans. *Nature* 341, 516-518.
- Raymo, M.E., 1998. Glacial puzzles. *Science* 281, 1467-1468.
- Raymo, M.E., Oppo, D.W., Curry, W., 1997. The mid-Pleistocene climate transition: A deep sea carbon isotopic perspective. *Paleoceanography* 12, 546-559.
- Reid, J.L., Roden, G.I., Wyllie, J.G., 1958. Studies of the California Current System. California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations Progress Report, 7.1.56 to 1.1.58. Marine Resources Committee, California Department of Fish and Game, Sacramento, California.
- Ries-Kautt, M., Albrecht, P., 1989. Hopane-derived triterpenoids in soils. *Chemical Geology* 76, 143-151.
- Rinna, J. (1995) Polare Lipide in Sedimenten des Santa-Barbara-Beckens als Indikatoren für Ablagerungsbedingungen. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Oldenburg.
- Rosell-Melé, A., 1998. Interhemispheric appraisal of the value of alkenone indices as temperature and salinity proxies in high-latitude locations. *Paleoceanography* 13, 694-703.
- Rosell-Melé, A., Eglinton, G., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1995. Atlantic core-top calibration of the  $U_{37}^K$  index as a sea-surface palaeotemperature indicator. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3099-3107.
- Rullkötter, J., Welte, D.H., 1983. Maturation of organic matter in areas of high heat flow: A study of sediments from DSDP Leg 63, offshore California, and Leg 164, Gulf of California. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, Chichester, S. 438-448.
- Rullkötter, J., Rinna, J., Bouloubassi, I., Scholz-Böttcher, B.M., Meyers, P.A., Johns, L., Rowland, S.J., 1998. Biological marker significance of organic matter origin and transformation in sapropels from the Pisano Plateau, Site 964. In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C., et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 160*. College Station, Texas, S. 271-283.
- Sabin, A.L., Pisias, N., 1996. Sea surface temperature changes in the northeastern Pacific Ocean during the past 20,000 years and their relationship to climate change in Northwestern North America. *Quaternary Research* 46, 48-61.
- Samtleben, C., 1980. Die Evolution der Coccolithophoriden-Gattung *Gephyrocapsa* nach Befunden im Atlantik. *Paläontologische Zeitschrift* 54, 91-127.
- Sancetta, C., Lyle, M., Heusser, L., Zahn, R., Bradbury, J.P., 1992. Late-Glacial to Holocene changes in winds, upwelling, and seasonal production of Northern California Current system. *Quaternary Research* 38, 359-370.
- Sargent, J.R., Whittle, K.J., 1981. Lipids and hydrocarbons in the marine food web. In: Longhurst, A.R. (Ed.), *Analysis of Marine Ecosystems*. Academic Press, London, S. 491-533.

- Schirmer, H., Buschner, W., Cappel, A., Matthäus, H.G., Schlegel, M., 1989. Wetter und Klima. Meyers Lexikonverlag, Mannheim, Wien, Zürich.
- Schneider, R.R., Müller, P.J., Ruhland, G., Meinecke, G., Schmidt, H., Wefer, G., 1996. Late Quaternary surface temperatures and productivity in the east-equatorial South Atlantic: Response to changes in trade/monsoon wind forcing and surface water advection. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., et al. (Eds.), The South Atlantic: Present and Past Circulation. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 527-551.
- Schomburg, G., 1987. Gaschromatographie, Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik. VCH, Weinheim.
- Schulz, H.-M., Schöner, A., Emeis, K.-C., 2000. Long-chain alkenone patterns in the Baltic Sea - an ocean-freshwater transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 449-447.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-92.
- Seifert, W., Moldowan, J., 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, S. 229-237.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., Smith, G.W., Whitehead, E.V., 1978. First proof of structure of a C<sub>28</sub>-pentacyclic triterpane in petroleum. *Nature* 271, 436-437.
- Sonzogni, C., Bard, E., Rostek, F., Dollfus, D., Rosell-Melé, A., Eglinton, G., 1997. Temperature and salinity effects on alkenone ratios measured in surface sediments from the Indian Ocean. *Quaternary Research* 47, 344-355.
- Stanley, S.T., 1994. *Historische Geologie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Stuiver, M., Braziunas, T.F., 1993. Modeling atmospheric <sup>14</sup>C influences and <sup>14</sup>C ages of marine samples to 10000 BC. *Radiocarbon* 35, 137-189.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288, 260-263.
- Swallow, J.C., 1984. Some aspects of the physical oceanography of the Indian Ocean. *Deep Sea Research* 31, 639-650.
- Tada, R., Sato, S., Irino, T., Matsui, H., Kennett, J.P., 2000. Millennial-scale compositional variations in late Quaternary sediments at Site 1017, Southern California. In: Koizumi, I., Lyle, M., Richter, C., Moore Jr., T.C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 167*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, S. 272-296.
- Teece, M.A., Getliff, J.M., Leftley, J.W., Parkes, R.J., Maxwell, J.R., 1998. Microbial degradation of the marine prymnesiophyte *Emiliana huxleyi* under oxic and anoxic conditions as a model for early diagenesis: long chain alkadienes, alkenones and alkyl alkenoates. *Organic Geochemistry* 29, 863-880.

- Thierstein, H.R., Geitzenauer, K.R., Molino, B., 1977. Global synchronicity of late Quaternary coccolith datum levels: Validation by oxygen isotopes. *Geology* 5, 400-404.
- Thompson, R.S., Whitlock, C., Bartlein, P.J., Harrison, S.P., Spaulding, W.G., 1993. Climate changes in the western United States since 18,000 yr B.P. In: Wright, H.E., Kutzbach, J.E., Webb, T., et al. (Eds.), *Global Climates Since the Last Glacial Maximum*. University of Minnesota Press, Minneapolis, S. 468-513.
- Thunell, R., Sautter, L.R., 1992. Planktonic foraminiferal faunal and stable isotopic indices of upwelling: A sediment trap study in the San Pedro Basin, Southern California Bight. In: Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling Systems: Evolution Since the Early Miocene*. Geological Society Special Publication, Vol. 64. Blackwell, Oxford, S. 77-91.
- Tiedemann, R., Sarnthein, M., Shackleton, N.J., 1994. Astronomic timescale for the Pliocene Atlantic  $\delta^{18}\text{O}$  and dust flux records of Ocean Drilling Program Site 659. *Paleoceanography* 9, 619-638.
- Tissot, B., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- Tornabene, T.G., 1976. Microbial formation of hydrocarbons. In: Schlegel, H.G., Barnea, J. (Eds.), *Microbial Energy Conversion*. Erich Glotze KG, Göttingen, S. 281-299.
- Versteegh, G.J.M., Bosch, H.-J., de Leeuw, J.W., 1997. Potential palaeoenvironmental information of  $\text{C}_{24}$  to  $\text{C}_{26}$  mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids; a critical review. *Organic Geochemistry* 27, 1-13.
- Versteegh, G.J.M., Jansen, J.H.F., de Leeuw, J.W., Schneider, R.R., 2000. Mid-chain diols and keto-ols in SE Atlantic sediments: A new tool for tracing past sea surface water masses? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1879-1892.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Sargent, J., 1980. Novel unsaturated straight-chain  $\text{C}_{37}$ - $\text{C}_{39}$  methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, S. 219-228.
- Volkman, J.K., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., 1987. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at  $15^{\circ}\text{S}$ : sterol and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry* 11, 463-477.
- Volkman, J., Jeffrey, S.W., Nichols, P.D., Rogers, G.I., Garland, C.D., 1989. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology Ecology* 128, 219-240.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1992.  $\text{C}_{30}$ - $\text{C}_{32}$  alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class Eustigmatophyceae. *Organic Geochemistry* 18, 131-138.

- 
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Sikes, E.L., 1995. Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 513-520.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Wakeham, S.G., 1989. Reduction of sterols to stanols in particulate matter at oxic-anoxic boundaries in seawater. *Nature* 342, 787-790.
- Wardroper, A.M.K., 1979. Aspects of the geochemistry of polycyclic isoprenoids. Dissertation, Universität Bristol.
- Westerhausen, L., Poynter, J., Eglinton, G., Erlenkeuser, H., Sarnthein, M., 1993. Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the equatorial East Atlantic: The  $\delta^{13}\text{C}$  and molecular record. *Deep Sea Research* 40, 1087-1121.
- Wheatcroft, R.A., Sommerfield, C.K., Drake, D.E., Borgeld, J.C., Nittrouer, C.A., 1997. Rapid and widespread dispersal of flood sediment on the northern California margin. *Geology* 25, 163-166.

## 7 Anhang

### 7.1 Tabellenanhang (Datensammlung)

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Teufe (mbsf)	korr. Teufe (mcd)	Alter (ka)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Sedimentationsraten (cm/ka)
1017B-1H-1,65-67 cm	0,65	0,95	4,4	0,74	21,67
1H-1,90-92 cm	0,9	1,2	5,5	0,77	21,67
1H-2,65-67 cm	2,15	2,45	11,0	0,83	24,8
1H-2,120-122 cm	2,7	3	15,0	0,855	19,55
1H-3,15-17 cm	3,15	3,45	17,1	0,905	27,64
1H-3,69-71 cm	3,69	3,99	19,1	0,915	30,03
1H-3,76-78 cm	3,76	4,06	19,3	0,92	30,03
1H-3,90-92 cm	3,9	4,2	19,8	0,92	30,03
1H-3,121-123 cm	4,21	4,51	20,8	0,925	30,03
1H-4,20-22 cm	4,7	5	22,5	0,93	19,4
1H-4,37-39 cm	4,87	5,17	23,9	0,935	19,4
2H-1,20-22 cm	5,5	6,2	28,9	0,94	31,04
2H-1,65-67 cm	5,95	6,65	30,4	0,948	31,04
2H-1,90-92 cm	6,2	6,9	31,2	0,96	31,04
2H-2,65-67 cm	7,45	8,15	36,8	0,95	18,46
2H-3,65-67 cm	8,95	9,65	44,9	1,015	18,46
2H-3,90-92 cm	9,2	9,9	46,3	1,042	18,46
2H-4,65-67 cm	10,45	11,15	53,0	1,07	18,46
2H-5,65-67 cm	11,95	12,65	63,6	1,025	8,72
2H-5,92-94 cm	12,22	12,92	66,7	1,075	8,72
2H-6,65-67 cm	13,45	14,15	76,6	1,165	22,77
2H-7,50-52 cm	14,8	15,5	84,2	1,125	14,78
1017C-2H-5,120-122 cm	14,5	15,9	86,9	1,1	14,78
1017B-3H-1,65-67 cm	15,45	16,27	89,4	1,10	14,78
3H-1,90-92 c m	15,7	16,52	91,1	1,09	21,57
3H-2,65-67 cm	16,95	17,77	96,9	1,10	21,57
3H-3,65-67 cm	18,45	19,27	103,8	1,14	21,57
3H-3,90-92 cm	18,7	19,52	105,0	1,15	21,57
3H-4,65-67 cm	19,95	20,77	110,8	1,18	21,57
3H-5,65-67 cm	21,45	22,27	119,8	1,03	16,65
3H-5,90-92 cm	21,7	22,52	121,3	1,03	16,65
4H-1,65-67 cm	24,95	22,61	121,8	1,09	16,65
4H-1,90-92 cm	25,2	22,86	123,4	1,10	16,65
3H-6,65-67 cm	22,95	23,77	128,1	1,30	19,43
4H-2,65-67 cm	26,45	24,11	129,8	1,12	19,43
4H-3,65-67 cm	27,95	25,61	140,6	1,10	13,91
4H-3,90-92 cm	28,2	25,86	142,4	1,12	13,91
4H-4,65-67 cm	29,45	27,11	151,4	1,19	13,91
4H-5,65-67 cm	31,01	28,67	162,6	1,24	13,91
4H-5,90-92 cm	31,26	28,92	164,4	1,23	13,91

**Tab. 7.1.1:** Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 164 ka der Lokation 1017: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd), Alter (ka), Dichte (g/cm<sup>3</sup>) und Sedimentationsraten (cm/ka). Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Teufe (mbsf)	korr. Teufe (mcd)	Alter (ka)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Sedimentationsraten (cm/ka)
1017B-4H-6.65-67 cm	32,56	30,22	173,7	1,16	13,91
4H-7,65-67 cm	34,12	31,78	184,9	1,22	13,91
5H-1,65-67 cm	34,45	32,81	192,1	1,25	14,38
5H-1,90-92 cm	34,7	33,06	193,8	1,25	14,38
5H-2,65-67 cm	35,89	34,25	200,0	1,09	19,19
5H-3,65-67 cm	37,39	35,75	214,7	1,05	10,2
5H-3,90-92 cm	37,64	36,00	215,8	1,06	23,2
5H-4,65-67 cm	38,89	37,25	221,2	1,16	23,2
5H-5,65-67 cm	40,39	38,75	227,1	1,21	27,64
5H-5,90-92 cm	40,64	39,00	228,0	1,21	27,64
5H-6,65-67 cm	41,92	40,28	232,6	1,23	27,64
5H-7,65-67 cm	43,46	41,82	238,2	1,11	27,64
6H-1,91-93 cm	44,21	44,32	248,2	1,11	25
6H-3,91-93 cm	47,21	47,32	258,7	1,12	29,31
6H-5,91-93 cm	50,26	50,37	269,1	1,24	29,31
7H-1,90-92 cm	53,7	55,66	287,2	1,12	29,31
7H-3,90-92 cm	56,7	58,66	297,4	1,18	29,31
7H-5,90-92 cm	59,7	61,66	307,7	1,18	29,31
8H-3,90-92 cm	65	68,15	329,8	1,14	29,31
8H-5,90-92 cm	68	71,15	340,0	1,2	29,31
8H-7,90-92 cm	71	74,15	353,4	1,23	29,31
9H-1,90-92 cm	72,7	79,17	375,7	1,25	22,46
9H-3,90-92 cm	75,7	82,17	389,1	1,29	22,46
9H-5,90-92 cm	78,7	85,17	402,4	1,22	22,46
10H-1,90-92 cm	82,2	88,67	418,0	1,31	22,46
10H-3,90-92 cm	85,2	91,67	433,0	1,37	22,46
10H-5,90-92 cm	88,12	94,59	447,5	1,3	22,46
11H-1,90-92 cm	91,7	98,17	465,4	1,24	20,05
11H-3,94-96 cm	94,68	101,15	480,2	1,24	20,05
11H-5,90-92 cm	97,64	104,11	495,0	1,25	20,05
12H-1,90-92 cm	101,2	109,33	521,0	1,15	20,05
12H-3,90-92 cm	104,2	112,33	536,0	1,34	20,05
12H-5,90-92 cm	107,23	115,36	548,4	1,27	20,05
1017C-13X-1,90-92 cm	108	123,69	582,3	1,26	20,05
13X-3,90-92 cm	111	126,69	594,6	1,16	20,05
13X-5,90-92 cm	114	129,69	606,8	1,17	24,52
14X-1,90-92 cm	117,7	133,39	621,9	1,28	24,52
1017B-15X-3,90-92 cm	122,33	134,64	627,0	1,31	24,52
1017C-14X-3,90-92 cm	120,7	136,39	638,5	1,27	24,52
1017B-15X-5,90-92 cm	125,33	137,64	646,7	1,31	24,52
1017C-14X-5,90-92 cm	123,7	139,39	658,2	1,32	24,52
1017B-16X-1,90-92 cm	128,2	141,64	673,0	1,22	24,52
16X-3,90-92 cm	131,2	144,64	692,7	1,25	24,52
17X-3,90-92 cm	139,93	153,37	750,0	1,24	15,23
17X-5,90-92 cm	142,93	156,37	760,9	1,22	15,23
18X-3,90-92 cm	149,14	162,79	784,1	1,28	15,23
18X-5,90-92 cm	152,14	165,79	795,0	1,29	15,23
18X-7,90-92 cm	155,14	168,79	808,2	1,29	27,6
19X-1,90-92 cm	157	170,65	816,3	1,24	27,6
19X-3,90-92 cm	160	173,65	829,5	1,25	27,6
19X-5,90-92 cm	163	176,65	842,7	1,31	27,6
20X-1,90-92 cm	166,7	180,32	858,8	1,29	22,77
20X-3,90-92 cm	169,7	183,32	872,0	1,22	22,77
20X-5,90-92 cm	172,7	186,32	885,1	1,32	22,77
21X-1,90-92 cm	176,3	187,69	891,0	1,24	22,77
21X-3,90-92 cm	179,3	190,69	904,1	1,25	22,77
21X-5,90-92 cm	182,3	193,69	917,2	1,24	22,77
22X-1,90-92 cm	185,9	197,29	932,9	1,2	22,95
22X-3,90-92 cm	188,9	200,29	945,9	1,24	22,95
22X-5,90-92 cm	191,9	203,29	959,0	1,24	22,95

**Tab. 7.1.2:** Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials älter als 170 ka der Lokation 1017: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd), Alter (ka), Dichte (g/cm<sup>3</sup>) und Sedimentationsraten (cm/ka). Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung	Teufe	korr. Teufe	Alter	Dichte	Sedimentationsraten
ODP Leg 167	(mbsf)	(mcd)	(ka)	(g/cm <sup>3</sup> )	(cm/ka)
1018A-1H-1,10-12 cm	0,1	-0,02	8,0	0,50	28,80
1H-1,48-49 cm	0,48	0,36	9,3	0,51	28,80
1H-1,90-95 cm	0,9	0,78	10,7	0,55	28,80
1H-2,48-49 cm	1,98	1,86	14,2	0,64	40,03
1H-2,90-92 cm	2,4	2,28	15,3	0,65	40,03
1H-2,130-132 cm	2,8	2,68	16,3	0,66	40,03
1H-3,22-24 cm	3,22	3,1	17,3	0,67	40,03
1H-3,29-30 cm	3,29	3,17	17,5	0,67	40,03
1H-3,50-52 cm	3,5	3,38	18,0	0,67	40,03
1H-3,68-70 cm	3,68	3,56	18,5	0,68	40,03
1H-3,90-95 cm	3,9	3,78	19,0	0,68	40,03
1H-4,29-30 cm	4,29	4,17	20,0	0,68	40,03
2H-1,100-101 cm	5,9	6,94	28,2	0,70	31,80
2H-1,103-108 cm	5,93	6,97	28,3	0,70	31,80
2H-2,29-30 cm	6,69	7,73	30,7	0,71	31,80
2H-2,90-92 cm	7,3	8,34	32,6	0,70	31,80
2H-3,29-30 cm	8,19	9,23	35,8	0,68	27,39
2H-3,90-95 cm	8,8	9,84	38,3	0,68	23,26
2H-4,29-30 cm	9,69	10,73	41,9	0,67	25,49
2H-4,90-92 cm	10,3	11,34	44,3	0,67	23,53
2H-5,29-30 cm	11,19	12,23	48,4	0,66	19,83
2H-5,90-95 cm	11,8	12,84	51,5	0,67	19,83
2H-6,29-30 cm	12,69	13,73	55,5	0,68	24,14
2H-6,90-92 cm	13,8	14,84	60,1	0,74	24,14
2H-7,29-30 cm	14,19	15,23	61,7	0,75	24,14
3H-1,75-76 cm	15,15	18,2	72,7	0,70	29,85
3H-1,90-95 cm	15,3	18,35	73,2	0,69	29,85
3H-2,29-30 cm	16,19	19,24	76,4	0,64	23,98
3H-2,90-92 cm	16,8	19,85	78,9	0,64	23,98
3H-3,29-30 cm	17,69	20,74	84,8	0,65	12,61
3H-3,90-95 cm	18,3	21,35	90,0	0,65	11,39
3H-4,27-28 cm	19,17	22,22	97,3	0,64	12,99
3H-4,90-92 cm	19,8	22,85	101,5	0,68	15,11
3H-5,25-27 cm	20,65	23,7	106,4	0,73	17,44
3H-5,29-30 cm	20,69	23,74	106,6	0,73	17,44
3H-5,90-95 cm	21,3	24,35	110,3	0,72	15,81
3H-6,10-12 cm	22	25,05	115,4	0,71	13,26
3H-6,28-29 cm	22,19	25,24	116,8	0,71	13,26
3H-6,49-51 cm	22,4	25,45	118,4	0,72	13,26
3H-6,72-74 cm	22,63	25,68	120,2	0,73	13,26
3H-6,80-82 cm	22,71	25,76	120,8	0,73	13,26
3H-6,90-92 cm	22,8	25,85	121,4	0,73	13,26
3H-6,120-122 cm	23,1	26,15	123,5	0,74	15,04
3H-7,10-12 cm	23,5	26,55	126,1	0,75	15,04
3H-7,29-30 cm	23,69	26,74	127,4	0,76	15,04
3H-7,32-34 cm	23,72	26,77	127,6	0,76	15,04
1018D-3H-5,80-82 cm	25,6	27,11	129,9	0,82	15,04
3H-5,100-102 cm	25,8	27,31	131,2	0,82	15,04
3H-5,120-122 cm	26	27,51	132,5	0,82	15,04
1018A-4H-1,90-95 cm	24,8	29,21	142,5	0,82	20,39
4H-2,29-30 cm	25,68	30,09	146,3	0,82	23,86
4H-2,90-92 cm	26,3	30,71	148,8	0,81	29,67
4H-3,90-95 cm	27,8	32,21	153,7	0,81	33,38
4H-4,28-29 cm	28,68	33,09	156,3	0,82	33,38
4H-4,90-92 cm	29,3	33,71	158,2	0,84	33,38

**Tab. 7.1.3:** Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 158 ka der Lokation 1018: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd), Alter (ka), Dichte (g/cm<sup>3</sup>) und Sedimentationsraten (cm/ka). Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997). \* = angenommenes Alter; \*\* = Sedimentationsrate unter der Annahme, daß 0 m etwa 8 ka entsprechen (siehe Abschnitt 2.6.3).

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Teufe (mbsf)	korr. Teufe (mcd)	Alter (ka)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Sedimentationsraten (cm/ka)
1019C-1H-1,35-37 cm	0,35	0,35	0,8	0,84	42,65
1H-1,80-85 cm	0,8	0,8	1,9	0,87	42,65
1H-1,110-112 cm	1,1	1,1	2,6	0,9	42,65
1H-2,35-37 cm	1,85	1,85	4,3	1,02	42,65
1H-2,110-112 cm	2,6	2,6	6,1	0,84	42,65
1H-3,35-37 cm	3,35	3,35	7,9	0,855	42,65
1H-3,80-85 cm	3,8	3,8	8,9	0,84	42,65
1H-3,110-112 cm	4,1	4,1	9,6	0,825	42,65
1H-4,35-37 cm	4,85	4,85	10,9	0,8	61,236
1H-4,110-112 cm	5,6	5,6	12,1	0,8	61,236
1H-5,35-37 cm	6,35	6,35	13,3	0,8	61,236
1H-5,80-85 cm	6,8	6,8	14,1	1,02	61,236
1H-5,110-112 cm	7,1	7,1	14,6	0,94	61,236
1H-6,35-37 cm	7,85	7,85	15,5	1,05	44,78
2H-1, 32-34 cm	8,62	8,62	17,7	1,03	61,67
2H-1,35-37 cm	8,65	8,66	17,7	1,04	61,67
2H-1,80-85 cm	9,1	9,11	18,5	1,01	61,67
2H-2,35-37 cm	10,15	10,16	20,2	0,9	61,67
2H-2, 37-39 cm	10,17	10,18	20,2	0,9	61,67
2H-2,110-112 cm	10,9	10,91	21,4	0,95	61,67
2H-2,112-114 cm	10,92	10,93	21,4	0,95	61,67
2H-3,35-37 cm	11,65	11,66	22,6	0,985	61,67
2H-3,80-85 cm	12,1	12,11	23,7	1,02	39,48
2H-3,110-112 cm	12,4	12,41	24,4	1,03	39,48
2H-4,35-37 cm	13,15	13,16	26,3	1,07	39,48
2H-4,106-108 cm	13,86	13,87	28,1	1,06	39,48
2H-4,110-112 cm	13,9	13,91	28,2	1,05	39,48
2H-5,35-37 cm	14,65	14,66	30,2	1,04	26,43
2H-5,80-85 cm	15,1	15,11	31,9	1,04	26,43
2H-5,110-112 cm	15,4	15,41	33,0	1,04	26,43
2H-6,35-37 cm	16,15	16,16	36,7	1,04	16,55
2H-7,35-37 cm	17,15	17,16	42,7	0,94	16,55
3H-1,35-37 cm	18,15	18,27	50,0	1,01	12,27
3H-1,80-85 cm	18,6	18,72	53,7	1,04	12,27
3H-1,105-107 cm	18,85	18,97	55,6	1,06	19,38
3H-2,35-37 cm	19,65	19,77	59,8	1,11	19,38
3H-2,110-112 cm	20,4	20,52	63,8	1,065	17,245
3H-3,35-37 cm	21,15	21,27	68,1	1,03	17,245
3H-3,80-85 cm	21,6	21,72	70,7	1,02	17,245
3H-3,110-112 cm	21,9	22,02	72,0	1,02	27,69
3H-4,35-37 cm	22,65	22,77	74,7	1,01	27,69
3H-5,35-37 cm	24,15	24,27	81,2	1,21	19,02
3H-6,25-27 cm	25,55	25,67	90,8	1,45	13,53
3H-7,20-22 cm	27	27,12	101,6	1,45	13,53
4H-1,80-85 cm	28,1	30,22	116,2	1,27	32,06
4H-2,62-64 cm	29,42	31,54	120,2	1,13	41,74
4H-2,148-150 cm	30,28	32,4	122,3	1,155	41,74
4H-3,52-54 cm	30,82	32,94	123,5	1,14	41,74
4H-3,80-85 cm	31,1	33,22	124,2	1,06	41,74
4H-4,92-94 cm	32,72	34,84	128,1	0,93	41,74
4H-5,80-85 cm	34,1	36,22	131,4	1,09	41,74
4H-5,142-144 cm	34,72	36,84	132,9	1,11	41,74
4H-6,52-54 cm	35,32	37,44	134,3	1,14	41,74
4H-7,21-23 cm	36,51	38,63	137,2	1,23	41,74
5H-1,80-85 cm	37,6	40,69	144,3	1,23	30,9
5H-3,80-85 cm	40,6	43,69	154,0	1,22	30,9
5H-5,80-85 cm	43,6	46,69	163,7	1,22	30,9

**Tab. 7.1.4:** Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 154 ka der Lokation 1019: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd), Alter (ka), Dichte (g/cm<sup>3</sup>) und Sedimentationsraten (cm/ka). Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	$U_{37}^{K'}$	SST [°C]	$C_{org}$ [%]	$C_{org}MAR$ [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	$CaCO_3$ [%]	$CaCO_3MAR$ [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma Alkenone$ [µg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma Alkenone$ [µg/g $C_{org}$ ]
1017B-1H-1,65-67 cm	4,4	0,540	14,7	2,34	375,2	8,42	1350,2	21,33	56,84
1H-1,90-92 cm	5,5	0,526	14,3	2,39	398,8	8,70	1451,7	44,22	111,56
1H-2,65-67 cm	11,0	0,550	15,0	1,64	337,6	8,70	1790,8	56,81	168,29
1H-2,120-122 cm	15,0	0,432	11,6	2,22	371,1	9,10	1521,8	9,47	25,53
1H-3,15-17 cm	17,1	0,479	12,9	1,49	372,7	7,72	1931,1	8,25	22,15
1H-3,69-71 cm	19,1	0,450	12,1	0,27	74,2	4,55	1250,2	1,65	22,22
1H-3,76-78 cm	19,3	0,386	10,2	1,78	491,8	7,81	2156,3	25,50	51,85
1H-3,90-92 cm	19,8	0,436	11,7	1,41	389,5	9,66	2668,8	26,99	69,15
1H-3,121-123 cm	20,8	0,422	11,3	1,33	369,4	8,35	2319,4	-	-
1H-4,20-22 cm	22,5	0,441	11,8	0,78	140,7	3,92	706,4	9,20	65,37
1H-4,37-39 cm	23,9	0,420	11,2	1,31	237,6	7,41	1344,1	16,14	67,86
2H-1,20-22 cm	28,9	0,431	11,5	0,67	195,5	5,01	1460,6	15,17	77,48
2H-1,65-67 cm	30,4	0,440	11,9	0,87	256,0	5,75	1692,0	12,65	49,43
2H-1,90-92 cm	31,2	0,438	11,7	0,93	277,1	5,37	1600,2	14,90	53,76
2H-2,65-67 cm	36,8	0,420	11,2	1,24	217,5	7,17	1257,4	11,75	54,03
2H-3,65-67 cm	44,9	0,500	13,6	1,40	262,3	7,42	1390,3	14,05	53,57
2H-3,90-92 cm	46,3	0,439	11,8	1,41	271,2	5,33	1025,2	4,62	17,36
2H-4,65-67 cm	53,0	0,490	13,2	1,41	278,5	6,75	1333,3	5,33	19,15
2H-5,65-67 cm	63,6	0,430	11,6	1,57	140,3	6,50	581,0	9,74	69,43
2H-5,92-94 cm	66,7	0,465	12,5	0,99	92,8	9,62	901,8	5,62	60,61
2H-6,65-67 cm	76,6	0,430	11,4	0,84	222,8	8,00	2122,2	30,24	135,71
2H-7,50-52 cm	84,2	0,470	12,7	1,61	267,7	5,25	872,9	27,77	103,73
1017C-2H-5,120-122 cm	86,9	0,488	13,2	1,82	295,9	3,75	609,3	31,87	107,36
1017B-3H-1,65-67 cm	89,4	0,550	15,1	1,70	276,4	4,92	799,9	26,66	96,47
3H-1,90-92 cm	91,1	0,559	15,3	1,90	446,7	3,96	930,1	56,43	126,10
3H-2,65-67 cm	96,9	0,550	15,1	2,07	488,9	3,58	845,6	40,86	83,57
3H-3,65-67 cm	103,8	0,550	15,0	1,76	430,9	5,42	1326,9	102,82	238,64
3H-3,90-92 cm	105,0	0,534	14,6	1,82	451,5	6,37	1580,1	57,30	126,85
3H-4,65-67 cm	110,8	0,500	13,5	1,51	384,3	4,08	1038,5	36,91	96,03
3H-5,65-67 cm	119,8	0,650	18,0	2,23	382,4	7,50	1286,2	48,70	127,35
3H-5,90-92 cm	121,3	0,644	17,8	3,13	536,8	8,79	1507,1	26,24	48,81
4H-1,65-67 cm	121,8	0,630	17,3	1,97	357,5	7,58	1375,7	75,13	210,15
4H-1,90-92 cm	123,4	0,621	16,8	2,19	401,1	7,24	1326,0	22,16	55,61
3H-6,65-67 cm	128,1	0,640	17,8	1,56	394,0	10,33	2609,3	48,50	123,08
4H-2,65-67 cm	129,8	0,550	15,0	1,32	287,3	8,00	1740,9	26,11	90,91
4H-3,65-67 cm	140,6	0,510	13,9	0,89	136,2	9,75	1491,8	21,12	155,06
4H-3,90-92 cm	142,4	0,408	10,9	1,17	182,3	9,25	1440,5	11,34	62,24
4H-4,65-67 cm	151,4	0,490	13,4	0,86	142,4	8,00	1324,2	14,40	101,16
4H-5,65-67 cm	162,6	0,420	11,3	0,94	162,1	7,25	1250,5	13,97	86,17
4H-5,90-92 cm	164,4	0,435	11,7	0,97	166,0	5,46	934,2	19,50	117,53

**Tab. 7.1.5:**  $U_{37}^{K'}$ -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen (SST; °C),  $C_{org}$ -Gehalte (%),  $C_{org}$ -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka),  $CaCO_3$ -Gehalte (%),  $CaCO_3$ -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka), Summe der  $C_{37:3}$ - und  $C_{37:2}$ -Alkenongehalte (MAR, µg/cm<sup>2</sup>/ka; µg/g $C_{org}$ ) der Sedimente der letzten 164 ka der Lokation 1017. Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	$U_{37}^{K'}$	SST [°C]	$C_{org}$ [%]	$C_{org}MAR$ [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	CaCO <sub>3</sub> [%]	CaCO <sub>3</sub> MAR [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma$ Alkenone [μg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma$ Alkenone [μg/gC <sub>org</sub> ]
1017B-4H-6,65-67 cm	173,7	0,480	12,9	0,91	146,8	5,25	847,1	8,87	60,44
4H-7,65-67 cm	184,9	0,470	12,7	1,20	203,6	5,83	989,4	22,23	109,17
5H-1,65-67 cm	192,1	0,530	14,5	1,17	210,3	4,33	778,3	24,45	116,24
5H-1,90-92 cm	193,8	0,540	14,7	1,04	186,9	4,66	837,6	33,61	179,81
5H-2,65-67 cm	200,0	0,520	14,1	1,53	320,0	3,33	696,5	17,15	53,59
5H-3,65-67 cm	214,7	0,610	16,9	2,29	245,3	7,75	830,0	32,45	132,31
5H-3,90-92 cm	215,8	0,560	15,6	1,74	427,9	8,50	2090,3	84,60	197,70
5H-4,65-67 cm	221,2	0,420	11,3	1,36	366,0	6,25	1682,0	23,68	64,71
5H-5,65-67 cm	227,1	0,390	10,4	0,87	291,0	5,08	1699,0	27,42	94,25
5H-5,90-92 cm	228,0	0,440	11,9	1,80	602,0	3,33	1113,7	96,32	160,00
5H-6,65-67 cm	232,6	0,520	14,2	2,26	768,3	1,83	622,1	78,19	101,77
5H-7,65-67 cm	238,2	0,600	16,6	1,72	527,7	10,50	3221,4	35,90	68,02
6H-1,91-93 cm	248,2	0,396	10,5	1,63	452,3	7,58	2103,5	51,98	114,93
6H-3,91-93 cm	258,7	0,364	9,6	1,59	522,0	12,33	4047,6	133,59	255,94
6H-5,91-93 cm	269,1	0,383	10,1	1,00	363,4	6,41	2329,7	72,05	198,25
7H-1,90-92 cm	287,2	0,496	13,4	1,82	597,5	4,58	1503,5	65,16	109,06
7H-3,90-92 cm	297,4	0,515	14,0	1,70	588,0	3,41	1179,4	61,45	104,51
7H-5,90-92 cm	307,7	0,618	17,0	1,84	636,4	7,66	2649,3	106,82	167,85
8H-3,90-92 cm	329,8	0,458	12,3	1,63	544,6	8,25	2756,6	90,20	165,62
8H-5,90-92 cm	340,0	0,340	8,9	1,14	401,0	6,16	2166,6	36,47	90,96
8H-7,90-92 cm	353,4	0,405	10,8	1,57	566,0	6,16	2220,8	86,64	153,08
9H-1,90-92 cm	375,7	0,462	12,5	1,49	418,3	3,58	1005,1	82,16	196,40
9H-3,90-92 cm	389,1	0,594	16,3	2,12	614,2	7,16	2074,5	115,05	187,31
9H-5,90-92 cm	402,4	0,594	16,3	2,25	616,5	8,25	2260,6	66,98	108,63
10H-1,90-92 cm	418,0	0,461	12,4	0,96	282,5	7,66	2253,8	27,58	97,63
10H-3,90-92 cm	433,0	0,474	12,8	0,62	190,8	7,58	2332,4	18,14	95,08
10H-5,90-92 cm	447,5	0,391	10,4	0,81	236,5	10,25	2992,8	32,05	135,54
11H-1,90-92 cm	465,4	0,529	14,4	1,44	358,0	5,00	1242,6	64,63	180,54
11H-3,94-96 cm	480,2	0,497	13,5	1,83	455,0	7,25	1802,5	90,16	198,16
11H-5,90-92 cm	495,0	0,535	14,6	2,02	506,3	9,25	2318,3	99,71	196,96
12H-1,90-92 cm	521,0	0,445	12,0	1,43	329,7	9,75	2247,2	49,40	149,84
12H-3,90-92 cm	536,0	0,403	10,7	1,18	317,0	17,15	4607,7	98,93	312,05
12H-5,90-92 cm	548,4	0,562	15,4	2,49	634,0	8,50	2163,4	116,69	184,04
1017C-13X-1,90-92 cm	582,3	0,603	16,6	1,04	262,7	4,08	1030,7	75,92	288,94
13X-3,90-92 cm	594,6	0,458	12,3	2,18	507,0	6,83	1588,7	37,40	73,76
13X-5,90-92 cm	606,8	0,507	13,8	1,58	453,3	7,50	2150,8	36,41	80,32
14X-1,90-92 cm	621,9	0,520	14,2	1,30	408,0	7,33	2300,6	41,86	102,58
1017B-15X-3,90-92 cm	627,0	0,467	12,6	1,82	584,6	6,41	2059,0	46,87	80,17
1017C-14X-3,90-92 cm	638,5	0,488	13,2	0,83	258,5	9,25	2879,2	44,05	170,43
1017B-15X-5,90-92 cm	646,7	0,479	12,9	1,43	459,3	12,00	3852,9	54,02	117,60
1017C-14X-5,90-92 cm	658,2	0,486	13,2	0,91	294,5	8,75	2830,9	47,49	161,23
1017B-16X-1,90-92 cm	673,0	0,584	16,0	1,58	472,6	8,83	2641,1	88,66	187,59
16X-3,90-92 cm	692,7	0,504	13,7	1,62	496,5	10,33	3165,8	50,56	101,83
17X-3,90-92 cm	750,0	0,533	14,5	1,37	258,7	9,25	1746,1	63,96	247,21
17X-5,90-92 cm	760,9	0,611	16,8	2,40	445,9	18,83	3498,7	64,99	145,74
18X-3,90-92 cm	784,1	0,610	16,8	2,05	399,6	18,83	3670,8	72,57	181,59
18X-5,90-92 cm	795,0	0,487	13,2	1,66	326,1	8,66	1701,4	53,49	164,02
18X-7,90-92 cm	808,2	0,553	15,1	1,98	705,0	12,58	4479,0	58,22	82,59
19X-1,90-92 cm	816,3	0,649	17,9	1,87	640,0	15,83	5417,7	76,65	119,76
19X-3,90-92 cm	829,5	0,561	15,3	1,97	679,7	15,66	5402,7	102,49	150,80
19X-5,90-92 cm	842,7	0,558	15,3	2,21	799,0	24,74	8945,0	199,66	249,87
20X-1,90-92 cm	858,8	0,632	17,4	1,27	373,0	16,08	4722,1	121,10	324,62
20X-3,90-92 cm	872,0	0,423	11,3	3,23	897,3	20,99	5830,9	102,07	113,75
20X-5,90-92 cm	885,1	0,495	13,4	1,40	420,8	8,25	2479,7	88,99	211,48
21X-1,90-92 cm	891,0	0,639	17,6	2,01	567,5	12,41	3503,9	38,16	67,23
21X-3,90-92 cm	904,1	0,616	17,0	3,02	859,6	11,83	3367,1	124,16	144,45
21X-5,90-92 cm	917,2	0,643	17,8	2,67	753,9	13,66	3856,9	-	-
22X-1,90-92 cm	932,9	0,644	17,8	3,26	897,8	11,91	3280,0	175,20	195,15
22X-3,90-92 cm	945,9	0,632	17,4	3,51	998,9	13,16	3745,1	157,67	157,85
22X-5,90-92 cm	959,0	0,557	15,2	3,54	1007,4	6,83	1943,7	108,36	107,57

**Tab. 7.1.6:**  $U_{37}^{K'}$ -Werte, Paläo-oberflächenwassertemperaturen (SST; °C),  $C_{org}$ -Gehalte (%),  $C_{org}$ -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka), CaCO<sub>3</sub>-Gehalte (%), CaCO<sub>3</sub>-Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka), Summe der C<sub>37:3</sub>- und C<sub>37:2</sub>-Alkenongehalte (MAR, μg/cm<sup>2</sup>/ka; μg/gC<sub>org</sub>) der Sedimente älter als 170 ka der Lokation 1017. Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	$U_{37}^{K'}$	SST [°C]	$C_{org}$ [%]	$C_{org}MAR$ [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	CaCO <sub>3</sub> [%]	CaCO <sub>3</sub> MAR [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma$ Alkenone [µg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma$ Alkenone [µg/gC <sub>org</sub> ]
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	0,480	12,97	3,24	466,6	1,42	203,9	54,8	113,2
1H-1,48-49 cm	9,3	-	-	2,51	368,7	1,58	232,1	-	-
1H-1,90-95 cm	10,7	0,481	13,00	2,41	381,0	3,71	587,2	52,7	133,2
1H-2,48-49 cm	14,2	-	-	1,48	379,2	4,50	1152,9	-	-
1H-2,90-92 cm	15,3	0,339	8,84	1,31	340,9	3,17	823,6	23,3	68,3
1H-2,130-132 cm	16,3	0,302	7,73	1,09	288,0	2,80	739,5	-	-
1H-3,22-24 cm	17,3	0,302	7,74	1,09	291,5	2,77	744,0	39,3	134,4
1H-3,29-30 cm	17,5	-	-	1,12	300,4	3,83	1027,2	-	-
1H-3,50-52 cm	18,0	0,322	8,33	1,07	288,0	3,05	817,7	37,7	131,5
1H-3,68-70 cm	18,5	0,314	8,08	1,06	288,8	2,99	814,0	41,0	142,2
1H-3,90-95 cm	19,0	0,325	8,42	1,09	296,7	2,75	748,3	32,3	109,0
1H-4,29-30 cm	20,0	-	-	0,67	182,4	1,50	408,3	-	-
2H-1,100-101 cm	28,2	-	-	0,98	218,1	2,00	445,2	-	-
2H-1,103-108 cm	28,3	0,313	8,07	1,01	223,7	0,79	176,1	18,2	81,0
2H-2,29-30 cm	30,7	-	-	1,16	261,9	1,08	243,8	-	-
2H-2,90-92 cm	32,6	0,339	8,82	1,33	296,0	1,19	265,2	19,4	65,6
2H-3,29-30 cm	35,8	-	-	1,36	253,3	3,83	713,3	-	-
2H-3,90-95 cm	38,3	0,390	10,32	1,39	219,9	1,12	177,9	15,5	70,7
2H-4,29-30 cm	41,9	-	-	1,57	268,1	1,17	199,8	-	-
2H-4,90-92 cm	44,3	0,396	10,50	1,67	263,3	0,82	128,7	16,1	61,3
2H-5,29-30 cm	48,4	-	-	1,31	171,5	2,25	294,5	-	-
2H-5,90-95 cm	51,5	0,412	10,96	1,64	218,3	1,92	254,5	30,0	137,7
2H-6,29-30 cm	55,5	-	-	1,17	192,1	1,75	287,3	-	-
2H-6,90-92 cm	60,1	-	-	1,42	253,7	1,83	327,4	-	-
2H-7,29-30 cm	61,7	-	-	0,97	175,6	2,67	483,4	-	-
3H-1,75-76 cm	72,7	-	-	0,94	196,4	2,67	557,9	-	-
3H-1,90-95 cm	73,2	0,369	9,70	1,12	230,7	1,04	214,5	21,9	95,0
3H-2,29-30 cm	76,4	-	-	1,24	190,3	2,50	383,7	-	-
3H-2,90-92 cm	78,9	0,353	9,25	1,47	225,6	2,60	398,9	15,5	68,6
3H-3,29-30 cm	84,8	-	-	1,92	157,3	5,25	430,1	-	-
3H-3,90-95 cm	90,0	0,460	12,38	1,61	119,0	0,44	32,7	7,8	65,7
3H-4,27-28 cm	97,3	-	-	1,96	162,9	1,00	83,1	-	-
3H-4,90-92 cm	101,5	0,457	12,31	2,22	228,1	1,35	138,7	16,6	73,0
3H-5,25-27 cm	106,4	0,458	12,33	1,42	180,8	0,46	58,3	-	-
3H-5,29-30 cm	106,6	-	-	1,24	157,9	1,25	159,1	-	-
3H-5,90-95 cm	110,3	0,516	14,03	1,68	190,7	0,54	61,6	25,3	132,5
3H-6,10-12 cm	115,4	0,440	11,80	1,97	185,4	0,10	9,4	-	-
3H-6,28-29 cm	116,8	-	-	1,95	183,5	0,92	86,6	-	-
3H-6,49-51 cm	118,4	0,519	14,10	1,98	189,0	0,42	39,8	-	-
3H-6,72-74 cm	120,2	0,557	15,24	1,53	148,1	1,33	129,0	-	-
3H-6,80-82 cm	120,8	0,531	14,46	1,60	155,1	1,27	123,4	-	-
3H-6,90-92 cm	121,4	0,561	15,23	1,30	125,8	2,67	258,0	9,5	74,0
3H-6,120-122 cm	123,5	0,471	12,70	1,31	145,8	4,12	458,8	-	-
3H-7,10-12 cm	126,1	0,451	12,12	1,21	136,5	1,80	202,9	-	-
3H-7,29-30 cm	127,4	-	-	1,07	122,3	1,75	200,0	-	-
3H-7,32-34 cm	127,6	0,396	10,50	1,17	133,7	1,15	131,4	-	-
1018D-3H-5,80-82 cm	129,9	0,435	11,65	1,11	136,9	2,73	336,7	12,5	91,4
3H-5,100-102 cm	131,2	0,430	11,50	1,15	141,8	2,23	275,2	24,9	175,5
3H-5,120-122 cm	132,5	0,408	10,85	1,13	139,3	4,05	499,1	17,3	124,3
1018A-4H-1,90-95 cm	142,5	0,411	10,93	0,72	120,4	2,37	396,9	21,5	178,4
4H-2,29-30 cm	146,3	-	-	1,01	197,6	3,58	700,3	-	-
4H-2,90-92 cm	148,8	0,354	9,27	1,21	290,8	1,63	392,3	17,6	60,6
4H-3,90-95 cm	153,7	-	-	1,17	315,8	3,87	1047,2	-	-
4H-4,28-29 cm	156,3	-	-	1,03	281,9	7,16	1959,6	-	-
4H-4,90-92 cm	158,2	0,305	7,82	0,88	246,7	4,85	1359,2	14,9	60,6

**Tab. 7.1.7:**  $U_{37}^{K'}$ -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen (SST; °C),  $C_{org}$ -Gehalte (%),  $C_{org}$ -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka), CaCO<sub>3</sub>-Gehalte (%), CaCO<sub>3</sub>-Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka), Summe der C<sub>37:3</sub>- und C<sub>37:2</sub>-Alkenongehalte (MAR, µg/cm<sup>2</sup>/ka; µg/gC<sub>org</sub>) der Sedimente der letzten 158 ka der Lokation 1018. Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	$U_{37}^{K'}$	SST [°C]	$C_{org}$ [%]	$C_{org}MAR$ [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	CaCO <sub>3</sub> [%]	CaCO <sub>3</sub> MAR [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma$ Alkenone [μg/cm <sup>2</sup> /ka]	$\Sigma$ Alkenone [μg/gC <sub>org</sub> ]
1019C-1H-1,35-37 cm	0,8	0,460	12,33	1,89	677,1	1,58	566,1	-	-
1H-1,80-85 cm	1,9	0,457	12,29	2,06	764,4	2,16	801,5	63,9	83,6
1H-1,110-112 cm	2,6	0,430	11,40	1,84	706,3	2,33	894,4	-	-
1H-2,35-37 cm	4,3	0,430	11,59	1,42	617,7	2,00	870,1	-	-
1H-2,110-112 cm	6,1	0,470	12,75	1,43	512,3	2,17	777,4	-	-
1H-3,35-37 cm	7,9	0,490	13,30	1,44	525,1	2,08	758,5	-	-
1H-3,80-85 cm	8,9	0,442	11,86	1,41	505,1	4,08	1461,7	53,3	105,5
1H-3,110-112 cm	9,6	0,550	14,89	1,53	538,3	4,33	1523,6	-	-
1H-4,35-37 cm	10,9	0,480	12,94	1,73	847,5	3,42	1675,4	-	-
1H-4,110-112 cm	12,1	0,440	11,79	1,15	563,4	3,17	1552,9	-	-
1H-5,35-37 cm	13,3	0,520	14,16	1,18	578,1	5,08	2488,6	-	-
1H-5,80-85 cm	14,1	0,457	12,30	1,64	1024,4	4,708	2940,7	46,5	45,4
1H-5,110-112 cm	14,6	0,560	15,42	1,71	984,3	7,92	4558,9	-	-
1H-6,35-37 cm	15,5	0,350	9,16	0,97	456,1	4,5	2115,9	-	-
2H-1, 32-34 cm	17,7	0,261	6,53	1,17	743,2	3,96	2515,4	-	-
2H-1,35-37 cm	17,7	-	-	0,95	609,3	5,67	3636,6	-	-
2H-1,80-85 cm	18,5	0,298	7,62	0,75	467,2	5,5	3425,8	19,2	41,2
2H-2,35-37 cm	20,2	-	-	1,04	577,2	4,92	2730,7	-	-
2H-2, 37-39 cm	20,2	0,297	7,60	1,21	671,6	2,55	1415,3	-	-
2H-2,110-112 cm	21,4	-	-	0,63	369,1	1,92	1124,9	-	-
2H-2,112-114 cm	21,4	0,260	6,50	0,64	375,0	1,48	867,1	-	-
2H-3,35-37 cm	22,6	0,360	9,53	1,11	674,3	4,5	2733,5	-	-
2H-3,80-85 cm	23,7	0,338	8,78	1,27	511,4	5,5	2214,8	7,8	15,3
2H-3,110-112 cm	24,4	0,350	9,22	0,76	309,0	4,08	1659,1	-	-
2H-4,35-37 cm	26,3	0,360	9,47	0,83	350,6	4,75	2006,6	-	-
2H-4,106-108 cm	28,1	0,324	8,37	1,47	615,2	3,88	1623,7	-	-
2H-4,110-112 cm	28,2	-	-	1,21	501,6	4,67	1935,9	-	-
2H-5,35-37 cm	30,2	0,380	9,99	0,87	239,1	3,83	1052,8	-	-
2H-5,80-85 cm	31,9	0,295	7,54	1,13	310,6	5,2	1429,3	4,3	13,8
2H-5,110-112 cm	33,0	0,370	9,78	0,49	134,7	5,08	1396,3	-	-
2H-6,35-37 cm	36,7	0,420	11,30	0,94	161,8	4,5	774,5	-	-
2H-7,35-37 cm	42,7	0,420	11,16	1,24	192,9	6,17	959,9	-	-
3H-1,35-37 cm	50,0	0,410	10,93	1,02	126,4	5	619,6	-	-
3H-1,80-85 cm	53,7	0,394	10,44	1,16	148,0	5,29	675,0	4,4	29,8
3H-1,105-107 cm	55,6	0,390	10,42	1,07	219,8	5,83	1197,6	-	-
3H-2,35-37 cm	59,8	0,430	11,49	0,84	180,7	5	1075,6	-	-
3H-2,110-112 cm	63,8	0,390	10,21	0,83	152,4	4,25	780,6	-	-
3H-3,35-37 cm	68,1	0,420	11,27	0,76	135,0	5,83	1035,5	-	-
3H-3,80-85 cm	70,7	0,316	8,14	1,00	175,9	7,46	1312,2	10,1	57,7
3H-3,110-112 cm	72,0	0,410	10,96	0,77	217,5	5,33	1505,4	-	-
3H-4,35-37 cm	74,7	0,430	11,64	0,89	248,9	2,42	676,8	-	-
3H-5,35-37 cm	81,2	0,520	14,03	0,83	191,0	5,42	1247,4	-	-
3H-6,25-27 cm	90,8	0,440	11,81	0,73	143,2	2	392,4	-	-
3H-7,20-22 cm	101,6	0,480	13,03	0,57	111,8	1,42	278,6	-	-
4H-1,80-85 cm	116,2	0,349	9,11	0,84	342,0	2,04	830,6	23,5	68,7
4H-2,62-64 cm	120,2	0,426	11,39	1,32	622,6	0,06	28,3	-	-
4H-2,148-150 cm	122,3	0,467	12,59	1,15	554,4	0,26	125,3	-	-
4H-3,52-54 cm	123,5	0,455	12,23	1,06	502,0	1,92	913,6	-	-
4H-3,80-85 cm	124,2	0,484	13,07	1,07	473,4	0,96	424,7	22,6	47,7
4H-4,92-94 cm	128,1	0,488	13,21	1,42	551,2	2,99	1160,7	-	-
4H-5,80-85 cm	131,4	0,461	12,41	1,51	687,0	5,33	2425,0	78,7	114,6
4H-5,142-144 cm	132,9	0,404	10,73	1,21	560,6	4,91	2274,9	-	-
4H-6,52-54 cm	134,3	-	-	0,93	442,5	4,7	2236,4	-	-
4H-7,21-23 cm	137,2	0,273	6,89	0,56	287,5	1,48	759,8	-	-
5H-1,80-85 cm	144,3	0,331	8,58	0,83	315,5	1,33	505,5	36,0	114,0
5H-3,80-85 cm	154,0	0,337	8,76	0,79	297,8	1,16	437,3	35,1	117,7

**Tab. 7.1.8:**  $U_{37}^{K'}$ -Werte, Paläo-oberflächenwassertemperaturen (SST; °C),  $C_{org}$ -Gehalte (%),  $C_{org}$ -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka), CaCO<sub>3</sub>-Gehalte (%), CaCO<sub>3</sub>-Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>/ka), Summe der  $C_{37:3}$ - und  $C_{37:2}$ -Alkenongehalte (MAR, μg/cm<sup>2</sup>/ka; μg/gC<sub>org</sub>) der Sedimente der letzten 154 ka der Lokation 1019. Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	S <sub>ges</sub> [%]	S <sub>MAR</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ka]	N <sub>ges</sub> [%]	N <sub>MAR</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ka]	δ <sup>13</sup> C [‰]	ACL <sub>27-31</sub> - Index	C <sub>37:4</sub> [%]
1017B-1H-1,90-92 cm	5,5	0,65	108,8	0,25	41,7	-21,40	29,33	1,3
1H-2,120-122 cm	15,0	0,93	155,5	0,22	36,8	-22,47	-	5,9
1H-3,15-17 cm	17,1	0,54	135,1	0,16	40,0	-22,44	-	6,1
1H-3,69-71 cm	19,1	0,38	104,4	0,05	13,7	-22,31	-	6,8
1H-3,76-78 cm	19,3	1,06	292,9	0,15	41,4	-22,18	-	4,2
1H-3,90-92 cm	19,8	0,85	235,4	0,14	38,7	-22,17	29,20	4,9
1H-3,121-123 cm	20,8	0,66	183,3	0,14	38,9	-22,19	29,25	6,8
1H-4,20-22 cm	22,5	0,69	124,5	0,07	12,6	-22,40	29,18	6,0
1H-4,37-39 cm	23,9	0,63	114,3	0,13	23,6	-22,35	29,25	7,7
2H-1,20-22 cm	28,9	0,63	183,8	0,07	20,4	-22,46	29,18	7,4
2H-1,90-92 cm	31,2	0,52	156,1	0,09	26,8	-22,07	29,15	7,6
2H-3,90-92 cm	46,3	0,58	111,4	0,14	26,9	-22,07	29,17	4,9
2H-5,92-94 cm	66,7	0,75	69,9	0,11	10,3	-22,33	29,07	4,8
1017C-2H-5,120-122 cm	86,9	0,73	118,7	0,18	29,3	-21,74	29,27	3,0
1017B-3H-1,90-92 cm	91,1	0,76	177,7	0,19	44,7	-21,21	29,21	1,4
3H-3,90-92 cm	105,0	0,87	214,8	0,18	44,6	-21,53	29,25	1,5
3H-5,90-92 cm	121,3	1,15	197,2	0,23	39,4	-21,34	29,47	-
4H-1,90-92 cm	123,4	0,88	160,6	0,21	38,5	-21,46	29,33	1,1
4H-3,90-92 cm	142,4	0,70	109,4	0,11	17,1	-22,37	29,21	3,4
4H-5,90-92 cm	164,4	0,53	90,3	0,09	15,4	-22,51	29,11	6,4

**Tab. 7.1.9:** Schwefelgehalte (%), Schwefelmassenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>ka), Stickstoffgehalte (%), Stickstoffakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>ka), Kohlenstoffisotopendaten (δ<sup>13</sup>C; ‰), durchschnittlicher *n*-Alkankettenlängen-Index (ACL<sub>27-31</sub>) und Prozentanteil des C<sub>37:4</sub>-Alkenons an der Summe aller C<sub>37</sub>-Alkenone in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	S <sub>ges</sub> [%]	S <sub>MAR</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ka]	N <sub>ges</sub> [%]	N <sub>MAR</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ka]	δ <sup>13</sup> C [‰]	ACL <sub>27-31</sub> - Index	C <sub>37:4</sub> [%]
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	0,34	48,5	0,38	54,0	-21,31	29,25	2,1
1H-1,90-95 cm	10,7	0,46	72,1	0,28	44,4	-21,48	-	1,7
1H-2,90-92 cm	15,3	0,27	69,0	0,15	39,0	-22,57	29,16	8,1
1H-2,90-92 cm	16,3	0,37	97,8	0,11	29,1	-22,32	29,19	10,7
1H-3,22-24 cm	17,3	0,44	118,0	0,12	32,2	-21,95	-	8,1
1H-3,50-52 cm	18,0	0,47	126,1	0,12	30,8	-22,00	29,21	8,5
1H-3,68-70 cm	18,5	0,34	92,5	0,11	29,9	-21,84	29,25	9,2
1H-3,90-95 cm	19,0	0,23	62,6	0,11	29,9	-21,94	29,05	9,1
2H-1,103-108 cm	28,3	0,40	88,1	0,12	26,7	-22,31	29,10	9,0
2H-2,90-92 cm	32,6	0,59	131,1	0,16	35,6	-22,07	29,15	7,5
2H-3,90-95 cm	38,3	0,45	71,8	0,16	25,3	-22,09	29,16	7,8
2H-4,90-92 cm	44,3	0,77	120,9	0,20	31,5	-22,27	29,17	5,5
2H-5,90-95 cm	51,5	0,98	130,5	0,19	25,2	-21,94	29,16	6,1
2H-6,90-92 cm	60,1	0,67	120,0	0,17	30,4	-22,10	-	-
3H-1,90-95 cm	73,2	0,70	144,8	0,11	22,7	-22,40	29,14	8,7
3H-2,90-92 cm	78,9	0,78	119,2	0,18	27,6	-21,85	29,19	9,6
3H-3,90-95 cm	90,0	0,51	37,7	0,18	13,3	-21,61	29,18	5,2
3H-4,90-92 cm	101,5	0,94	96,1	0,25	25,7	-21,56	29,23	3,1
3H-5,25-27 cm	106,4	0,59	75,1	0,19	24,2	-21,98	-	-
3H-5,90-95 cm	110,3	0,64	72,3	0,20	22,8	-21,77	29,15	2,4
3H-6,10-12 cm	115,4	0,73	68,7	0,21	19,8	-22,17	-	4,9
3H-6,49-51 cm	118,4	-	-	0,24	22,4	-	-	-
3H-6,72-74 cm	120,2	-	-	0,19	18,4	-	-	3,2
3H-6,80-82 cm	120,8	-	-	0,20	19,4	-	-	2,6
3H-6,90-92 cm	121,4	0,48	46,6	0,16	15,5	-21,70	29,25	1,4
3H-6,120-122 cm	123,5	0,53	59,0	0,14	15,0	-22,20	-	4,4
3H-7,10-12 cm	126,1	0,53	59,8	0,13	14,7	-22,40	-	5
3H-7,32-34 cm	127,6	0,67	76,6	0,12	13,7	-22,52	-	5,2
1018D-3H-5,80-82 cm	129,9	0,62	76,4	0,13	16,0	-22,38	29,31	4,0
3H-5,100-102 cm	131,2	0,63	77,7	0,12	15,0	-22,36	29,43	4,6
3H-5,120-122 cm	132,5	0,67	82,6	0,12	14,8	-22,20	29,21	4,6
1018A-4H-1,90-95 cm	142,5	0,81	134,6	0,12	20,1	-22,47	29,18	4,6
4H-2,90-92 cm	148,8	0,62	148,5	0,14	33,6	-22,12	29,17	4,9
4H-3,90-95 cm	158,2	0,62	173,5	0,11	30,8	-22,32	29,17	-

**Tab. 7.1.10:** Schwefelgehalte (%), Schwefelmassenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>ka), Stickstoffgehalte (%), Stickstoffakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>ka), Kohlenstoffisotopendaten (δ<sup>13</sup>C; ‰), durchschnittlicher *n*-Alkankettenlängen-Index (ACL<sub>27-31</sub>) und Prozentanteil des C<sub>37:4</sub>-Alkenons an der Summe aller C<sub>37</sub>-Alkenone in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	S <sub>ges</sub> [%]	S <sub>MAR</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ka]	N <sub>ges</sub> [%]	N <sub>MAR</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ka]	δ <sup>13</sup> C [‰]	ACL <sub>27-31</sub> Index	C <sub>37:4</sub> [%]
1019C-1H-1,80-85 cm	1,9	0,61	224,9	0,23	85,3	-21,24	29,01	2,8
1H-3,80-85 cm	8,9	0,40	142,6	0,16	57,3	-22,40	29,00	4,2
1H-5,80-85 cm	14,1	0,71	440,3	0,17	106,2	-21,61	29,05	4,8
2H-1,32-34 cm	17,7	0,41	260,4	0,12	76,2	-23,06	-	12,3
2H-1,80-85 cm	18,5	0,68	421,7	0,08	49,8	-23,11	29,13	7,6
2H-2,37-39 cm	20,2	0,63	349,7	0,12	63,8	-22,93	-	8,7
2H-2,112-114 cm	21,4	0,76	445,3	0,07	39,8	-23,27	-	14,6
2H-3,80-85 cm	23,7	0,45	182,4	0,13	52,4	-22,43	29,24	11,3
2H-4,106-108 cm	28,1	0,27	113,0	0,14	58,6	-22,56	-	11,9
2H-5,80-85 cm	31,9	0,44	119,6	0,12	33,0	-22,41	29,13	12,1
3H-1,80-85 cm	53,7	0,48	61,0	0,13	16,6	-22,46	29,11	9,6
3H-3,80-85 cm	70,7	0,49	85,7	0,10	17,6	-22,93	29,14	10,4
4H-1,80-85 cm	116,2	0,76	307,8	0,09	36,6	-23,07	29,10	6,1
4H-2,62-64 cm	120,2	-	-	0,13	61,3	-	-	3,7
4H-2,148-150 cm	122,3	-	-	0,11	53,0	-	-	4,0
4H-3,52-54 cm	123,5	-	-	0,11	52,3	-	-	3,7
4H-3,80-85 cm	124,2	0,56	245,6	0,11	48,7	-22,66	29,04	3,7
4H-4,92-94 cm	128,1	0,61	236,8	0,13	48,5	-22,06	-	4,5
4H-5,80-85 cm	131,4	0,70	318,5	0,13	59,1	-23,01	28,93	3,7
4H-5,142-144 cm	132,9	-	-	0,12	55,6	-	-	4,2
4H-6,52-54 cm	134,3	-	-	0,09	42,8	-	-	-
4H-7,21-23 cm	137,2	-	-	0,06	30,8	-	-	7,0
5H-1,80-85 cm	144,3	0,92	349,7	0,08	30,4	-23,23	29,05	8,8
5H-3,80-85 cm	154,0	0,97	365,7	0,08	30,2	-23,35	29,05	8,7

**Tab. 7.1.11:** Schwefelgehalte (%), Schwefelmassenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>ka), Stickstoffgehalte (%), Stickstoffakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>ka), Kohlenstoffisotopendaten (δ<sup>13</sup>C; ‰), durchschnittlicher *n*-Alkankettenlängen-Index (ACL<sub>27-31</sub>) und Prozentanteil des C<sub>37:4</sub>-Alkenons an der Summe aller C<sub>37</sub>-Alkenone in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	CPI C <sub>17-23</sub>	CPI C <sub>27-33</sub>	Σ <i>n</i> -Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [μg/cm <sup>2</sup> ka]	Σ <i>n</i> -Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [μg/gC <sub>org</sub> ]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [μg/cm <sup>2</sup> ka]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [μg/gC <sub>org</sub> ]
1017B-1H-1,90-92 cm	5,5	1,44	5,07	17,2	43,2	23,1	58,0
1H-2,120-122 cm	15,0	-	-	20,9	56,1	37,5	101,9
1H-3,15-17 cm	17,1	-	-	24,3	65,3	54,3	145,7
1H-3,69-71 cm	19,1	-	-	-	-	11,5	155,1
1H-3,76-78 cm	19,3	-	-	29,2	59,3	59,8	121,6
1H-3,90-92 cm	19,8	1,35	4,25	25,7	65,8	49,5	126,7
1H-3,121-123 cm	20,8	1,03	4,02	27,4	74,2	44,8	121,4
1H-4,20-22 cm	22,5	1,12	5,16	10,7	75,4	17,1	121,2
1H-4,37-39 cm	23,9	1,24	5,35	15,1	63,4	25,6	107,6
2H-1,20-22 cm	28,9	1,16	5,58	16,4	83,8	22,0	112,4
2H-1,90-92 cm	31,2	1,32	3,65	24,3	87,5	29,8	107,4
2H-3,90-92 cm	46,3	1,37	5,73	23,9	88,1	40,1	147,7
2H-5,92-94 cm	66,7	1,30	5,21	7,3	79,1	17,8	191,7
1017C-2H-5,120-122 cm	86,9	1,21	6,96	20,3	68,5	34,7	117,1
1017B-3H-1,90-92 cm	91,1	1,23	7,21	31,5	70,5	57,4	128,6
3H-3,90-92 cm	105,0	1,53	6,30	34,4	76,2	59,3	131,5
3H-5,90-92 cm	121,3	2,61	4,03	23,3	50,4	45,0	83,8
4H-1,90-92 cm	123,4	1,41	4,16	20,0	50,4	32,2	81,1
4H-3,90-92 cm	142,4	1,24	4,78	13,9	76,1	20,3	111,5
4H-5,90-92 cm	164,4	1,17	4,92	12,9	77,7	19,2	115,5

**Tab. 7.1.12:** CPI<sub>17-23</sub>-Werte, CPI<sub>27-33</sub>-Werte, Summe der C<sub>27</sub>+C<sub>29</sub>+C<sub>31</sub>-*n*-Alkangehalte (MAR, μg/cm<sup>2</sup>ka; μg/gC<sub>org</sub>) und Summe der C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>-*n*-Alkoholgehalte (MAR, μg/cm<sup>2</sup>ka; μg/gC<sub>org</sub>) in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	CPI C <sub>17-23</sub>	CPI C <sub>27-33</sub>	$\Sigma n$ -Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma n$ -Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma n$ -Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma n$ -Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	0,99	4,06	15,0	32,0	26,1	55,9
1H-1,90-95 cm	10,7	-	-	-	-	29,3	77,0
1H-2,90-92 cm	15,3	1,12	5,27	30,8	90,4	55,1	161,5
1H-2,90-92 cm	16,3	1,23	6,35	27,5	95,1	-	-
1H-3,22-24 cm	17,3	-	-	-	-	53,5	183,4
1H-3,50-52 cm	18,0	1,19	6,88	28,2	98,1	46,9	163,0
1H-3,68-70 cm	18,5	1,26	6,91	27,9	96,8	36,7	127,0
1H-3,90-95 cm	19,0	1,31	6,13	24,9	83,8	67,5	227,6
2H-1,103-108 cm	28,3	1,35	6,01	22,4	92,3	35,5	146,3
2H-2,90-92 cm	32,6	1,05	4,14	33,5	113,0	-	-
2H-3,90-95 cm	38,3	1,43	6,02	21,1	96,0	51,2	233,0
2H-4,90-92 cm	44,3	1,15	6,10	22,8	86,7	49,8	189,2
2H-5,90-95 cm	51,5	1,56	6,57	20,1	103,4	49,6	227,4
3H-1,90-95 cm	73,2	1,46	6,39	22,3	96,5	55,6	241,1
3H-2,90-92 cm	78,9	1,10	4,98	18,4	81,4	39,0	172,9
3H-3,90-95 cm	90,0	1,38	5,42	8,4	70,7	17,5	147,2
3H-4,90-92 cm	101,5	1,06	5,87	15,1	66,2	35,6	156,1
3H-5,90-95 cm	110,3	1,40	5,67	13,3	69,8	36,2	190,0
3H-6,90-92 cm	121,4	0,99	3,61	7,1	56,2	11,4	90,3
1018D-3H-5,80-82 cm	129,9	1,48	7,02	13,1	95,8	19,5	142,3
3H-5,100-102 cm	131,2	0,99	6,57	20,9	147,8	35,3	249,3
3H-5,120-122 cm	132,5	1,08	6,29	13,0	93,5	19,5	139,8
1018A-4H-1,90-95 cm	142,5	1,23	5,23	16,7	138,4	-	-
4H-2,90-92 cm	148,8	1,12	6,70	28,4	97,7	53,7	184,7
4H-3,90-95 cm	158,2	1,10	6,13	24,4	102,7	38,2	160,6

**Tab. 7.1.13:** CPI<sub>17-23</sub>-Werte, CPI<sub>27-33</sub>-Werte, Summe der C<sub>27</sub>+C<sub>29</sub>+C<sub>31</sub>-*n*-Alkangehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>-*n*-Alkoholgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	CPI C <sub>17-23</sub>	CPI C <sub>27-33</sub>	$\Sigma n$ -Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma n$ -Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma n$ -Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma n$ -Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1019C-1H-1,80-85 cm	1,9	1,19	2,63	28,3	37,0	77,2	101,0
1H-3,80-85 cm	8,9	1,12	2,61	25,5	50,5	30,0	59,3
1H-5,80-85 cm	14,1	1,12	3,41	57,2	55,9	86,1	84,1
2H-1,80-85 cm	18,5	1,09	3,53	42,6	91,2	69,0	147,7
2H-3,80-85 cm	23,7	1,14	3,31	20,6	40,3	30,2	59,1
2H-5,80-85 cm	31,9	1,10	3,04	16,5	52,6	20,0	64,3
3H-1,80-85 cm	53,7	1,08	3,04	10,8	72,9	18,2	122,7
3H-3,80-85 cm	70,7	1,07	3,21	13,7	77,7	21,0	119,4
4H-1,80-85 cm	116,2	1,02	2,99	23,5	68,7	47,8	139,7
4H-3,80-85 cm	124,2	1,04	2,80	37,0	78,2	48,2	101,7
4H-5,80-85 cm	131,4	1,01	2,48	47,1	68,6	80,9	117,8
5H-1,80-85 cm	144,3	1,00	2,77	27,7	87,9	32,6	103,4
5H-3,80-85 cm	154,0	0,97	2,91	24,9	83,5	30,9	103,8

**Tab. 7.1.14:** CPI<sub>17-23</sub>-Werte, CPI<sub>27-33</sub>-Werte, Summe der C<sub>27</sub>+C<sub>29</sub>+C<sub>31</sub>-*n*-Alkangehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>-*n*-Alkoholgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	HPA- Index	Cholesterol+ Cholestanol [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	Cholesterol+ Cholestanol [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	24-Me- $\Delta^{5,22+}$ 24-Me- $\Delta^{22}$ [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	24-Me- $\Delta^{5,22+}$ 24-Me- $\Delta^{22}$ [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1017B-1H-1,90-92 cm	5,5	0,57	13,1	32,8	3,9	9,8
1H-2,120-122 cm	15,0	0,65	6,9	18,7	6,5	17,7
1H-3,15-17 cm	17,1	0,69	10,3	27,7	8,5	22,8
1H-3,69-71 cm	19,1	-	3,7	50,5	1,8	24,4
1H-3,76-78 cm	19,3	0,67	7,7	15,7	7,6	15,5
1H-3,90-92 cm	19,8	0,66	12,4	31,7	1,4	3,7
1H-3,121-123 cm	20,8	0,62	14,3	38,8	6,1	16,4
1H-4,20-22 cm	22,5	0,62	3,4	23,9	1,8	12,5
1H-4,37-39 cm	23,9	0,63	3,1	13,1	3,1	13,2
2H-1,20-22 cm	28,9	0,57	3,3	17,0	1,9	9,9
2H-1,90-92 cm	31,2	0,55	7,3	26,4	0,9	3,2
2H-3,90-92 cm	46,3	0,63	1,3	4,9	0,8	3,1
2H-5,92-94 cm	66,7	0,71	5,0	54,3	2,3	24,7
1017C-2H-5,120-122 cm	86,9	0,63	20,8	70,2	17,0	57,5
1017B-3H-1,90-92 cm	91,1	0,65	19,9	44,5	18,8	42,1
3H-3,90-92 cm	105,0	0,63	23,4	51,7	19,0	42,1
3H-5,90-92 cm	121,3	0,62	16,2	30,2	8,7	16,1
4H-1,90-92 cm	123,4	0,62	34,1	85,7	17,3	43,4
4H-3,90-92 cm	142,4	0,59	3,8	21,0	1,6	8,5
4H-5,90-92 cm	164,4	0,60	4,2	25,0	2,2	13,3

**Tab. 7.1.15:** HPA-Indizes, Summe der Cholesterol- + Cholestanolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol- + 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol-Gehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	HPA- Index	Cholesterol+ Cholestanol [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	Cholesterol+ Cholestanol [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	24-Me- $\Delta^{5,22+}$ 24-Me- $\Delta^{22}$ [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	24-Me- $\Delta^{5,22+}$ 24-Me- $\Delta^{22}$ [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	0,64	6,7	14,3	4,0	8,5
1H-1,90-95 cm	10,7	-	5,3	14,0	2,1	5,5
1H-2,90-92 cm	15,3	0,64	6,9	20,2	5,1	14,8
1H-3,22-24 cm	17,3	-	10,6	36,2	4,8	16,5
1H-3,50-52 cm	18,0	0,62	5,4	18,6	4,1	14,2
1H-3,68-70 cm	18,5	0,57	5,4	18,7	4,4	15,1
1H-3,90-95 cm	19,0	0,73	9,3	31,2	2,7	9,2
2H-1,103-108 cm	28,3	0,61	4,6	18,9	2,5	10,1
2H-2,90-92 cm	32,6	-	2,3	50,8	-	-
2H-3,90-95 cm	38,3	0,71	7,7	34,9	8,9	40,6
2H-4,90-92 cm	44,3	0,69	8,0	30,5	7,5	28,6
2H-5,90-95 cm	51,5	0,69	4,0	18,3	2,7	12,5
3H-1,90-95 cm	73,2	0,71	3,7	16,1	2,9	12,5
3H-2,90-92 cm	78,9	0,68	10,8	47,9	10,2	45,2
3H-3,90-95 cm	90,0	0,68	2,7	22,6	1,8	14,9
3H-4,90-92 cm	101,5	0,70	16,9	74,2	12,6	55,2
3H-5,90-95 cm	110,3	0,73	4,6	24,3	4,1	21,5
3H-6,90-92 cm	121,4	0,62	8,5	67,2	4,8	38,0
1018D-3H-5,80-82 cm	129,9	0,60	3,7	26,9	3,1	22,7
3H-5,100-102 cm	131,2	0,63	10,1	70,9	6,0	42,5
3H-5,120-122 cm	132,5	0,60	3,9	27,6	2,0	14,1
1018A-4H-1,90-95 cm	142,5	-	0,7	5,9	0,3	2,9
4H-2,90-92 cm	148,8	0,65	21,5	74,0	12,8	44,2
4H-3,90-95 cm	158,2	0,61	5,1	21,6	3,7	15,7

**Tab. 7.1.16:** HPA-Indizes, Summe der Cholesterol- + Cholestanolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol- + 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol-Gehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	HPA- Index	Cholesterol+ Cholestanol [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	Cholesterol+ Cholestanol [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	24-Me- $\Delta^{5,22+}$ 24-Me- $\Delta^{22}$ [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	24-Me- $\Delta^{5,22+}$ 24-Me- $\Delta^{22}$ [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1019C-1H-1,80-85 cm	1,9	0,73	49,3	64,5	10,8	14,2
1H-3,80-85 cm	8,9	0,54	23,4	46,3	9,5	18,9
1H-5,80-85 cm	14,1	0,60	35,5	34,7	28,0	27,4
2H-1,80-85 cm	18,5	0,62	19,5	41,8	14,2	30,5
2H-3,80-85 cm	23,7	0,59	12,2	23,9	29,4	57,4
2H-5,80-85 cm	31,9	0,55	15,4	49,5	14,2	45,6
3H-1,80-85 cm	53,7	0,63	12,0	81,2	13,4	90,8
3H-3,80-85 cm	70,7	0,61	10,4	59,1	8,3	47,4
4H-1,80-85 cm	116,2	0,67	22,2	64,8	18,3	53,4
4H-3,80-85 cm	124,2	0,57	38,7	81,8	34,0	71,8
4H-5,80-85 cm	131,4	0,63	75,0	109,2	88,7	129,2
5H-1,80-85 cm	144,3	0,54	32,9	104,3	29,7	94,3
5H-3,80-85 cm	154,0	0,55	32,8	110,2	32,1	107,7

**Tab. 7.1.17:** HPA-Indizes, Summe der Cholesterol- + Cholestanolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol- + 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol-Gehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Dinosterol [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	Dinosterol [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma\text{C}_{28-}+\text{C}_{30-}$ Dirole [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma\text{C}_{28-}+\text{C}_{30-}$ Dirole [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma\text{C}_{30-}+\text{C}_{32-}$ Ketole [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma\text{C}_{30-}+\text{C}_{32-}$ Ketole [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1017B-1H-1,90-92 cm	5,5	6,6	16,63	30,6	76,8	24,4	61,3
1H-2,120-122 cm	15,0	4,7	13,96	22,0	59,3	14,2	38,4
1H-3,15-17 cm	17,1	3,8	10,37	-	-	-	-
1H-3,69-71 cm	19,1	0,5	6,37	3,3	43,9	2,0	26,4
1H-3,76-78 cm	19,3	6,1	12,26	30,1	61,1	30,2	61,5
1H-3,90-92 cm	19,8	5,5	14,18	26,8	68,6	45,0	115,2
1H-3,121-123 cm	20,8	-	-	17,4	47,2	28,6	77,6
1H-4,20-22 cm	22,5	1,6	11,19	6,1	43,3	11,1	78,5
1H-4,37-39 cm	23,9	2,9	12,28	9,5	39,8	15,3	64,5
2H-1,20-22 cm	28,9	2,4	12,37	7,4	37,7	12,9	65,9
2H-1,90-92 cm	31,2	3,4	12,16	5,6	20,3	4,2	15,2
2H-3,90-92 cm	46,3	2,8	10,31	16,2	59,6	7,4	27,1
2H-5,92-94 cm	66,7	1,4	14,61	9,6	103,5	13,3	143,8
1017C-2H-5,120-122 cm	86,9	5,7	19,47	24,8	83,7	26,3	89,0
1017B-3H-1,90-92 cm	91,1	7,1	15,79	33,9	75,8	40,5	90,7
3H-3,90-92 cm	105,0	4,8	10,54	29,6	65,6	41,0	90,8
3H-5,90-92 cm	121,3	11,7	21,83	53,9	100,4	28,8	53,7
4H-1,90-92 cm	123,4	9,0	22,54	42,4	106,7	25,4	63,9
4H-3,90-92 cm	142,4	1,8	9,97	7,2	39,6	8,7	47,9
4H-5,90-92 cm	164,4	2,3	14,00	5,5	32,9	6,1	36,8

**Tab. 7.1.18:** Dinosterolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ), Summe der  $\text{C}_{28-} + \text{C}_{30-}$ -Diolgehalte ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der  $\text{C}_{30-} + \text{C}_{32-}$ -Ketolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Dinosterol [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	Dinosterol [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma\text{C}_{28-}+\text{C}_{30-}$ Dirole [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma\text{C}_{28-}+\text{C}_{30-}$ Dirole [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma\text{C}_{30-}+\text{C}_{32-}$ Ketole [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma\text{C}_{30-}+\text{C}_{32-}$ Ketole [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	9,8	20,3	40,4	86,6	29,4	63,0
1H-1,90-95 cm	10,7	8,2	20,8	23,1	47,7	14,4	29,8
1H-2,90-92 cm	15,3	3,8	11,3	13,6	40,0	31,7	92,9
1H-3,22-24 cm	17,3	-	-	14,8	50,8	19,4	66,5
1H-3,50-52 cm	18,0	4,2	14,6	15,9	55,1	24,1	83,6
1H-3,68-70 cm	18,5	4,2	14,7	15,7	54,5	25,4	87,9
1H-3,90-95 cm	19,0	4,9	17,0	13,7	46,0	13,5	45,5
2H-1,103-108 cm	28,3	3,1	12,8	8,6	35,3	9,2	37,9
2H-2,90-92 cm	32,6	5,9	20,0	23,5	78,9	25,4	85,5
2H-3,90-95 cm	38,3	4,0	18,1	11,5	52,5	6,6	30,0
2H-4,90-92 cm	44,3	2,6	10,0	16,9	64,1	17,1	65,1
2H-5,90-95 cm	51,5	2,3	10,5	18,7	95,9	11,1	57,1
3H-1,90-95 cm	73,2	2,7	10,5	15,1	65,6	15,7	68,0
3H-2,90-92 cm	78,9	3,7	16,6	10,0	44,5	14,4	64,0
3H-3,90-95 cm	90,0	1,4	12,1	7,0	58,4	5,5	46,5
3H-4,90-92 cm	101,5	3,1	13,7	23,4	102,7	17,0	74,7
3H-5,90-95 cm	110,3	2,2	11,5	20,9	109,4	23,0	120,3
3H-6,90-92 cm	121,4	2,2	17,9	9,3	74,0	6,8	53,8
1018D-3H-5,80-82 cm	129,9	1,6	12,0	6,5	47,2	13,9	101,9
3H-5,100-102 cm	131,2	-	-	11,0	77,9	22,6	159,1
3H-5,120-122 cm	132,5	1,8	13,1	9,8	70,6	20,7	148,5
1018A-4H-1,90-95 cm	142,5	2,1	17,3	15,0	124,9	19,2	159,2
4H-2,90-92 cm	148,8	5,8	17,7	22,0	75,5	29,6	101,6
4H-3,90-95 cm	158,2	3,9	16,0	14,5	61,0	18,9	79,6

**Tab. 7.1.19:** Dinosterolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ), Summe der  $\text{C}_{28-} + \text{C}_{30-}$ -Diolgehalte ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der  $\text{C}_{30-} + \text{C}_{32-}$ -Ketolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 158 ka der Lokation 1018.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Dinosterol [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	Dinosterol [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma\text{C}_{28-}+\text{C}_{30-}$ Diole [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma\text{C}_{28-}+\text{C}_{30-}$ Diole [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	$\Sigma\text{C}_{30-}+\text{C}_{32-}$ Ketole [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	$\Sigma\text{C}_{30-}+\text{C}_{32-}$ Ketole [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1019C-1H-1,80-85 cm	1,9	24,0	31,4	117,3	153,4	52,9	69,2
1H-3,80-85 cm	8,9	4,9	9,8	25,7	50,9	25,3	50,1
1H-5,80-85 cm	14,1	9,0	8,8	73,2	71,4	66,9	65,3
2H-1,80-85 cm	18,5	5,9	12,7	10,9	23,4	18,3	39,2
2H-3,80-85 cm	23,7	5,4	10,6	15,6	30,4	21,2	41,4
2H-5,80-85 cm	31,9	4,0	12,8	12,3	39,7	5,4	17,2
3H-1,80-85 cm	53,7	2,2	14,8	5,1	34,4	3,3	22,3
3H-3,80-85 cm	70,7	1,2	7,1	7,5	42,9	9,1	51,7
4H-1,80-85 cm	116,2	4,5	13,2	13,4	39,1	19,9	58,2
4H-3,80-85 cm	124,2	9,5	20,0	33,1	70,0	37,3	78,9
4H-5,80-85 cm	131,4	11,5	16,7	45,5	66,3	58,6	85,4
5H-1,80-85 cm	144,3	4,0	12,8	14,8	47,0	6,2	19,8
5H-3,80-85 cm	154,0	3,7	12,5	14,6	49,1	6,1	20,4

**Tab. 7.1.20:** Dinosterolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ), Summe der  $\text{C}_{28-} + \text{C}_{30-}$ -Diolgehalte ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Summe der  $\text{C}_{30-} + \text{C}_{32-}$ -Ketolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	5 $\alpha$ -Cholestanol/ Cholesterol	24-Me- $\Delta^{22}$ -3 $\beta$ -ol/ 24-Me- $\Delta^{5,22}$ -3 $\beta$ -ol	Pristan/ Phytan	C <sub>28</sub> -Hopan [ $\mu$ g/cm <sup>2</sup> ka]	C <sub>28</sub> -Hopan [ $\mu$ g/gC <sub>org</sub> ]	C <sub>30</sub> -Hopan [ $\mu$ g/cm <sup>2</sup> ka]	C <sub>30</sub> -Hopan [ $\mu$ g/gC <sub>org</sub> ]
1017B-1H-1,90-92 cm	5,5	0,18	0,32	0,63	3,0	7,5	1,7	4,2
1H-2,120-122 cm	15,0	0,40	0,45	-	-	-	-	-
1H-3,15-17 cm	17,1	0,74	0,82	-	-	-	-	-
1H-3,69-71 cm	19,1	0,47	0,62	-	-	-	-	-
1H-3,76-78 cm	19,3	0,55	0,55	-	-	-	-	-
1H-3,90-92 cm	19,8	0,32	0,29	1,11	4,8	12,3	2,6	6,6
1H-3,121-123 cm	20,8	0,57	-	0,96	4,1	11,2	2,5	6,8
1H-4,20-22 cm	22,5	0,20	0,43	0,93	2,2	9,2	1,3	5,6
1H-4,37-39 cm	23,9	0,29	0,29	1,19	2,8	11,9	1,4	6,1
2H-1,20-22 cm	28,9	0,22	0,25	0,99	2,7	13,6	1,3	6,8
2H-1,90-92 cm	31,2	0,09	0,09	0,40	3,3	11,8	2,2	7,7
2H-3,90-92 cm	46,3	0,36	0,46	0,96	2,1	7,9	1,2	4,4
2H-5,92-94 cm	66,7	0,43	0,34	0,30	1,0	10,5	0,5	5,6
1017C-2H-5,120-122 cm	86,9	0,46	0,51	1,10	2,7	9,0	1,6	5,3
1017B-3H-1,90-92 cm	91,1	0,34	0,21	0,44	1,2	2,7	0,7	1,5
3H-3,90-92 cm	105,0	0,54	0,38	0,72	4,9	10,8	3,2	7,0
3H-5,90-92 cm	121,3	0,88	0,84	1,03	19,1	35,6	10,1	18,9
4H-1,90-92 cm	123,4	1,11	0,69	0,82	5,0	12,6	2,5	6,3
4H-3,90-92 cm	142,4	0,57	0,67	0,69	2,4	13,1	1,4	7,5
4H-5,90-92 cm	164,4	0,41	0,58	0,65	2,2	13,1	1,2	7,4

**Tab. 7.1.21:**  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse (5 $\alpha$ -Cholestanol/Cholesterol und 24-Methyl- 5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol/24-Methylcholesta-5,22E-3 $\beta$ -ol), Pristan/Phytan-Verhältnisse, Anreicherung des 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>28</sub>) und des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>30</sub>) (MAR,  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>ka;  $\mu$ g/gC<sub>org</sub>) in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	5 $\alpha$ -Cholestanol/ Cholesterol	24-Me- $\Delta^{22}$ -3 $\beta$ -ol/ 24-Me- $\Delta^{5,22}$ -3 $\beta$ -ol	Pristan/ Phytan	C <sub>28</sub> -Hopan [ $\mu$ g/cm <sup>2</sup> ka]	C <sub>28</sub> -Hopan [ $\mu$ g/gC <sub>org</sub> ]	C <sub>30</sub> -Hopan [ $\mu$ g/cm <sup>2</sup> ka]	C <sub>30</sub> -Hopan [ $\mu$ g/gC <sub>org</sub> ]
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	0,34	0,45	0,94	0,60	1,3	0,67	1,4
1H-1,90-95 cm	10,7	0,25	0,45	-	-	-	-	-
1H-2,90-92 cm	15,3	0,26	0,39	1,17	1,25	3,7	0,83	2,4
1H-2,90-92 cm	16,3	-	-	1,06	1,12	3,9	0,97	3,4
1H-3,22-24 cm	17,3	0,12	0,42	-	-	-	-	-
1H-3,50-52 cm	18,0	0,22	0,33	1,04	0,79	2,8	0,66	2,3
1H-3,68-70 cm	18,5	0,20	0,35	0,53	0,81	2,8	0,70	2,4
1H-3,90-95 cm	19,0	0,13	0,31	0,86	0,79	2,7	0,60	2,0
2H-1,103-108 cm	28,3	0,17	0,58	1,16	0,66	2,7	0,58	2,4
2H-2,90-92 cm	32,6	0,18		0,81	0,63	2,1	0,81	2,7
2H-3,90-95 cm	38,3	0,24	0,18	0,87	0,58	2,6	0,51	2,3
2H-4,90-92 cm	44,3	0,37	0,29	1,14	0,43	1,6	0,45	1,7
2H-5,90-95 cm	51,5	0,42	0,47	1,34	0,45	2,1	0,46	2,1
3H-1,90-95 cm	73,2	0,41	0,37	1,35	0,49	2,1	0,46	2,0
3H-2,90-92 cm	78,9	0,27	0,34	1,12	0,39	1,7	0,51	2,3
3H-3,90-95 cm	90,0	1,83	1,44	1,25	0,27	2,3	0,30	2,5
3H-4,90-92 cm	101,5	0,47	0,42	1,06	0,36	1,6	0,37	1,6
3H-5,90-95 cm	110,3	1,48	1,53	0,82	0,43	2,3	0,42	2,2
3H-6,90-92 cm	121,4	1,16	1,20	1,10	0,37	2,9	0,33	2,6
1018D-3H-5,80-82 cm	129,9	0,36	0,34	1,20	1,77	12,9	1,00	7,3
3H-5,100-102 cm	131,2	1,38	0,79	1,31	3,05	21,5	1,66	11,7
3H-5,120-122 cm	132,5	0,40	0,50	0,82	0,56	4,0	0,39	2,8
1018A-4H-1,90-95 cm	142,5	0,34	0,53	0,18	0,83	6,9	0,58	4,8
4H-2,90-92 cm	148,8	-	-	1,03	0,77	2,7	0,64	2,2
4H-3,90-95 cm	158,2	-	-	1,17	0,59	2,5	0,49	2,1
4H-4,90-92 cm	162,7	0,29	0,33	0,88	0,82	3,1	0,63	2,4

**Tab. 7.1.22:**  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse (5 $\alpha$ -Cholestanol/Cholesterol und 24-Methyl- 5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol/24-Methylcholesta-5,22E-3 $\beta$ -ol), Pristan/Phytan-Verhältnisse, Anreicherung des 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>28</sub>) und des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>30</sub>) (MAR,  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>ka;  $\mu$ g/gC<sub>org</sub>) in den Sedimenten der letzten 162 ka der Lokation 1018.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	5 $\alpha$ -Cholestanol/ Cholesterol	24 Me- $\Delta^{22}$ -3 $\beta$ -ol/ 24 Me- $\Delta^{5,22}$ -3 $\beta$ -ol	Pristan/ Phytan	C <sub>28</sub> -Hopan [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	C <sub>28</sub> -Hopan [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	C <sub>30</sub> -Hopan [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	C <sub>30</sub> -Hopan [ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
1019C-1H-1,80-85 cm	1,9	0,13	0,39	0,92	0,35	0,99	0,46	1,29
1H-3,80-85 cm	8,9	1,03	0,94	1,86	0,47	1,47	0,92	2,91
1H-5,80-85 cm	14,1	0,86	0,67	1,54	0,82	2,16	0,80	2,11
2H-1,80-85 cm	18,5	0,83	0,63	1,74	0,29	1,20	0,63	2,59
2H-3,80-85 cm	23,7	1,02	0,66	2,22	0,26	0,81	0,51	1,59
2H-5,80-85 cm	31,9	1,00	0,81	2,31	0,15	0,68	0,49	2,20
3H-1,80-85 cm	53,7	0,81	0,68	2,15	0,10	0,38	0,65	2,58
3H-3,80-85 cm	70,7	1,40	1,19	1,26	0,11	0,44	0,60	2,50
4H-1,80-85 cm	116,2	0,74	0,66	1,24	0,27	0,98	0,80	2,85
4H-3,80-85 cm	124,2	1,65	1,82	0,83	0,38	1,71	0,81	3,62
4H-5,80-85 cm	131,4	1,09	1,08	2,03	0,76	2,79	1,11	4,06
5H-1,80-85 cm	144,3	1,92	1,40	2,13	0,38	1,37	1,20	4,35
5H-3,80-85 cm	154,0	2,34	2,20	2,05	0,37	1,22	1,25	4,09

**Tab. 7.1.23:**  $\Delta^5$ -Stanol/Stenol-Verhältnisse (5 $\alpha$ -Cholestanol/Cholesterol und 24-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol/24-Methylcholesta-5,22E-3 $\beta$ -ol), Pristan/Phytan-Verhältnisse, Anreicherung des 28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>28</sub>) und des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>30</sub>) (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Hopane: Tm/Ts	Hopane $C_{28}/(C_{28}+C_{30})$	Hopane: $C_{29}/(C_{29}+C_{30})$	$\alpha\beta$ - $C_{31}$ -Hopane: $22S/(22S+22R)$	$C_{30}$ -Hopane: $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$	Oleanan/ (O+ $C_{30}$ -Hopan)
1017B-1H-1,90-92 cm	5,5	3,33	0,56	0,41	0,46	0,85	0,17
1H-3,90-92 cm	19,8	3,56	0,57	0,41	0,57	0,84	0,15
2H-3,90-92 cm	46,3	3,18	0,59	0,41	0,57	0,83	0,19
1017D-3H-1, 30-32 cm	66,2	3,05	0,58	0,43	0,54	0,84	0,17
3H-3,90-92 cm	105,0	2,80	0,53	0,39	0,55	0,86	0,16
3H-5,90-92 cm	121,3	3,83	0,60	0,43	0,58	0,91	0,13
4H-3,90-92 cm	142,4	3,20	0,56	0,40	0,55	0,84	0,18

**Tab. 7.1.24:** Tm/Ts-Verhältnis (22,29,30-*trinorneo*-18 $\alpha$ -Hopan/22,29,30-*trinor*-17 $\alpha$ -Hopan),  $C_{28}/(C_{28}+C_{30})$ -Hopanverhältnis (28,30-*dinor*-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{28}$ ), 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ )),  $C_{29}/(C_{29}+C_{30})$ -Hopanverhältnis (30-*nor*-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{29}$ ), 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ )), Verhältnis der 22S/(22S+22R)-Epimere des *homo*-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans, Verhältnis der  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ -Hopane und das Oleanan/(Oleanan+17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan)-Verhältnis ausgewählter Sedimente der letzten 142 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Triplett	$\alpha\alpha\alpha$ - $C_{29}$ -Sterane: $20S/(20S+20R)$	$C_{29}$ -Sterane: $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	$\Sigma C_{27}$ - $C_{35}$ - $\alpha\beta$ - Hopane ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ )	$\Sigma C_{27}$ - $C_{35}$ - $\alpha\beta$ - Hopane ( $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ )
1017B-1H-1,90-92 cm	5,5	6,80	0,37	0,52	10,82	27,20
1H-3,90-92 cm	19,8	5,78	0,28	0,45	17,50	44,83
2H-3,90-92 cm	46,3	7,20	0,28	0,44	7,47	27,54
1017D-3H-1, 30-32 cm	66,2	5,06	0,39	0,54	9,32	35,59
3H-3,90-92 cm	105,0	7,17	0,47	0,61	21,02	46,56
3H-5,90-92 cm	121,3	3,08	0,46	0,55	-	-
4H-3,90-92 cm	142,4	5,67	0,27	0,43	9,22	50,57

**Tab. 7.1.25:** Triplett ((22S+22R- $C_{26}$ -trizyklische Terpene)/ $C_{24}$ -tetrazyklisches Terpan),  $20S/(20S+20R)$ -Verhältnis der 24-Ethyl-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -cholestanepimere ( $C_{29}$ ),  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis der Ethylcholestane ( $C_{29}$ ) und Summe der  $C_{27}$ - $C_{35}$ -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopangehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) ausgewählter Sedimente der letzten 142 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Hopane: Tm/Ts	Hopane $C_{28}/(C_{28}+C_{30})$	Hopane: $C_{29}/(C_{29}+C_{30})$	$\alpha\beta$ - $C_{31}$ -Hopane: $22S/(22S+22R)$	$C_{30}$ -Hopane: $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$	Oleanan/ (O+ $C_{30}$ -Hopan)
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	4,42	0,36	0,35	0,55	0,68	0,15
1H-3,50-52 cm	18,0	4,86	0,44	0,36	0,54	0,69	0,14
1H-3,90-95 cm	19,0	3,90	0,45	0,37	0,52	0,70	0,14
2H-4,90-92 cm	44,3	3,50	0,39	0,36	0,56	0,66	0,14
3H-1,90-95 cm	73,2	3,05	0,39	0,35	0,52	0,66	0,14
3H-5,90-95 cm	110,3	3,05	0,35	0,35	0,50	0,64	0,15
3H-6,90-92 cm	121,4	3,56	0,42	0,34	0,51	0,70	0,17
4H-3,90-95 cm	158,2	3,59	0,46	0,37	0,55	0,73	0,15

**Tab. 7.1.26:** Tm/Ts-Verhältnis (*22,29,30-trinorneo-18 $\alpha$ -Hopan/22,29,30-trinor-17 $\alpha$ -Hopan*),  $C_{28}/(C_{28}+C_{30})$ -Hopanverhältnis (*28,30-dinor-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{28}$ ), 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ )*),  $C_{29}/(C_{29}+C_{30})$ -Hopanverhältnis (*30-nor-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{29}$ ), 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ )*), Verhältnis der 22S/(22S+22R)-Epimere des *homo-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans*, Verhältnis der  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ -Hopane und das Oleanan/(Oleanan+17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopan)-Verhältnis ausgewählter Sedimente der letzten 158 ka der Lokation 1018.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Triplett	$\alpha\alpha\alpha$ - $C_{29}$ -Sterane: $20S/(20S+20R)$	$C_{29}$ -Sterane: $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	$\Sigma C_{27}$ - $C_{35}$ - $\alpha\beta$ - Hopane ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ )	$\Sigma C_{27}$ - $C_{35}$ - $\alpha\beta$ - Hopane ( $\mu\text{g}/\text{g}C_{\text{org}}$ )
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	9,2	0,31	0,51	3,3	7,1
1H-3,50-52 cm	18,0	5,7	0,20	0,38	3,4	11,8
1H-3,90-95 cm	19,0	4,5	0,22	0,37	3,2	10,9
2H-4,90-92 cm	44,3	4,9	0,24	0,40	2,3	8,6
3H-1,90-95 cm	73,2	6,6	0,24	0,39	2,6	11,1
3H-5,90-95 cm	110,3	4,6	0,28	0,41	2,6	13,5
3H-6,90-92 cm	121,4	5,5	0,27	0,40	1,8	14,3
4H-3,90-95 cm	158,2	5,2	0,21	0,37	2,6	10,7

**Tab. 7.1.27:** Triplett (*(22S+22R- $C_{26}$ -trizyklische Terpene)/ $C_{24}$ -tetrazyklisches Terpan*),  $20S/(20S+20R)$ -Verhältnis der 24-Ethyl-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -cholestanepimere ( $C_{29}$ ),  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis der Ethylcholestane ( $C_{29}$ ) und Summe der  $C_{27}$ - $C_{35}$ -17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopangehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{g}C_{\text{org}}$ ) ausgewählter Sedimente der letzten 158 ka der Lokation 1018.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Hopane: Tm/Ts	Hopane $C_{28}/(C_{28}+C_{30})$	Hopane: $C_{29}/(C_{29}+C_{30})$	$\alpha\beta$ - $C_{31}$ -Hopane: $22S/(22S+22R)$	$C_{30}$ -Hopane: $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$	Oleanan/ (O+ $C_{30}$ -Hopan)
1019C-1H-3,80-85 cm	8,9	2,2	0,11	0,36	0,50	0,62	0,22
2H-1,80-85 cm	18,5	2,6	0,10	0,40	0,50	0,64	0,22
3H-1,80-85 cm	53,7	2,9	0,08	0,34	0,50	0,56	0,23
3H-3,80-85 cm	70,7	2,4	0,06	0,35	0,53	0,52	0,23
4H-1,80-85 cm	116,2	2,7	0,10	0,36	0,50	0,57	0,20
5H-3,80-85 cm	154,0	2,6	0,08	0,34	0,51	0,49	0,21

**Tab. 7.1.28:** Tm/Ts-Verhältnis ( $22,29,30$ -trinorneo- $18\alpha$ -Hopan/ $22,29,30$ -trinor- $17\alpha$ -Hopan),  $C_{28}/(C_{28}+C_{30})$ -Hopanverhältnis ( $28,30$ -dinor- $17\alpha,18\alpha,21\beta$ -Hopan ( $C_{28}$ ),  $17\alpha,21\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ )),  $C_{29}/(C_{29}+C_{30})$ -Hopanverhältnis ( $30$ -nor- $17\alpha,21\beta$ -Hopan ( $C_{29}$ ),  $17\alpha,21\beta$ -Hopan ( $C_{30}$ )), Verhältnis der  $22S/(22S+22R)$ -Epimere des homo- $17\alpha,21\beta$ -Hopans, Verhältnis der  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ -Hopane und das Oleanan/(Oleanan+ $17\alpha,21\beta$ -Hopan)-Verhältnis ausgewählter Sedimente der letzten 154 ka der Lokation 1019.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	Triplett	$\alpha\alpha\alpha$ - $C_{29}$ -Sterane: $20S/(20S+20R)$	$C_{29}$ -Sterane: $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	$\Sigma C_{27}$ - $C_{35}$ - $\alpha\beta$ - Hopane ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ )	$\Sigma C_{27}$ - $C_{35}$ - $\alpha\beta$ - Hopane ( $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ )
1019C-1H-3,80-85 cm	8,9	1,0	0,38	0,44	9,30	18,4
2H-1,80-85 cm	18,5	0,8	0,44	0,43	6,59	14,1
3H-1,80-85 cm	53,7	2,1	0,43	0,42	2,57	17,4
3H-3,80-85 cm	70,7	2,4	0,38	0,41	3,39	19,2
4H-1,80-85 cm	116,2	3,0	0,37	0,46	6,45	18,8
5H-3,80-85 cm	154,0	2,1	0,37	0,41	11,32	38,0

**Tab. 7.1.29:** Triplett ( $(22S+22R-C_{26}$ -trizyklische Terpene)/ $C_{24}$ -tetrazyklisches Terpan),  $20S/(20S+20R)$ -Verhältnis der 24-Ethyl- $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ -cholestanepimere ( $C_{29}$ ),  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis der Ethylcholestane ( $C_{29}$ ) und Summe der  $C_{27}$ - $C_{35}$ - $17\alpha,21\beta$ -Hopangehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) ausgewählter Sedimente der letzten 154 ka der Lokation 1019.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	S <sub>ges</sub> [%]	S <sub>MAR</sub> [mg/cm <sup>2</sup> /ka]	CaCO <sub>3</sub> / C <sub>org</sub>	ΣAlkenone [μg/cm <sup>2</sup> ka]	ΣAlkenone [μg/gC <sub>org</sub> ]
1017B-4H-6,65-67 cm	173,7	-	-	5,77	8,87	60,44
4H-7,65-67 cm	184,9	-	-	4,86	22,23	109,17
5H-1,65-67 cm	192,1	-	-	3,70	24,45	116,24
5H-1,90-92 cm	193,8	0,72	129,6	4,48	33,61	179,81
5H-2,65-67 cm	200,0	-	-	2,18	17,15	53,59
5H-3,65-67 cm	214,7	-	-	3,38	32,45	132,31
5H-3,90-92 cm	215,8	0,80	196,4	4,89	84,60	197,70
5H-4,65-67 cm	221,2	-	-	4,60	23,68	64,71
5H-5,65-67 cm	227,1	-	-	5,84	27,42	94,25
5H-5,90-92 cm	228,0	0,86	288,6	1,85	96,32	160,00
5H-6,65-67 cm	232,6	-	-	0,81	78,19	101,77
5H-7,65-67 cm	238,2	-	-	6,10	35,90	68,02
6H-1,91-93 cm	248,2	1,04	288,6	4,65	51,98	114,93
6H-3,91-93 cm	258,7	0,63	206,3	7,75	133,59	255,94
6H-5,91-93 cm	269,1	0,56	205,0	6,41	72,05	198,25
7H-1,90-92 cm	287,2	1,18	387,4	2,52	65,16	109,06
7H-3,90-92 cm	297,4	1,10	378,7	2,01	61,45	104,51
7H-5,90-92 cm	307,7	0,85	292,8	4,16	106,82	167,85
8H-3,90-92 cm	329,8	0,64	213,7	5,06	90,20	165,62
8H-5,90-92 cm	340,0	0,85	298,4	5,40	36,47	90,96
8H-7,90-92 cm	353,4	1,03	369,5	3,92	86,64	153,08
9H-1,90-92 cm	375,7	0,80	223,5	2,40	82,16	196,40
9H-3,90-92 cm	389,1	1,17	339,0	3,38	115,05	187,31
9H-5,90-92 cm	402,4	0,97	265,0	3,67	66,98	108,63
10H-1,90-92 cm	418,0	0,77	227,1	7,98	27,58	97,63
10H-3,90-92 cm	433,0	0,80	246,8	12,23	18,14	95,08
10H-5,90-92 cm	447,5	0,62	180,4	12,65	32,05	135,54
11H-1,90-92 cm	465,4	0,96	239,2	3,47	64,63	180,54
11H-3,94-96 cm	480,2	0,99	245,9	3,96	90,16	198,16
11H-5,90-92 cm	495,0	0,97	244,1	4,58	99,71	196,96
12H-1,90-92 cm	521,0	1,27	292,8	6,82	49,40	149,84
12H-3,90-92 cm	536,0	0,94	252,8	14,53	98,93	312,05
12H-5,90-92 cm	548,4	1,03	261,0	3,41	116,69	184,04
1017C-13X-1,90-92 cm	582,3	0,89	224,8	3,92	75,92	288,94
13X-3,90-92 cm	594,6	1,11	258,2	3,13	37,40	73,76
13X-5,90-92 cm	606,8	1,05	301,2	4,74	36,41	80,32
14X-1,90-92 cm	621,9	0,54	169,5	5,64	41,86	102,58
1017B-15X-3,90-92 cm	627,0	0,76	242,8	3,52	46,87	80,17
1017C-14X-3,90-92 cm	638,5	0,56	174,4	11,14	44,05	170,43
1017B-15X-5,90-92 cm	646,7	0,79	254,1	8,39	54,02	117,60
1017C-14X-5,90-92 cm	658,2	0,44	142,4	9,61	47,49	161,23
1017B-16X-1,90-92 cm	673,0	0,87	259,4	5,59	88,66	187,59
16X-3,90-92 cm	692,7	0,92	283,2	6,38	50,56	101,83
17X-3,90-92 cm	750,0	0,58	109,3	6,75	63,96	247,21
17X-5,90-92 cm	760,9	0,94	175,0	7,85	64,99	145,74
18X-3,90-92 cm	784,1	1,03	199,8	9,19	72,57	181,59
18X-5,90-92 cm	795,0	0,84	164,8	5,22	53,49	164,02
18X-7,90-92 cm	808,2	1,09	386,3	6,35	58,22	82,59
19X-1,90-92 cm	816,3	1,11	379,9	8,47	76,65	119,76
19X-3,90-92 cm	829,5	0,84	290,8	7,95	102,49	150,80
19X-5,90-92 cm	842,7	0,94	339,9	11,19	199,66	249,87
20X-1,90-92 cm	858,8	0,79	232,0	12,66	121,10	324,62
20X-3,90-92 cm	872,0	1,10	305,6	6,50	102,07	113,75
20X-5,90-92 cm	885,1	1,05	315,6	5,89	88,99	211,48
21X-1,90-92 cm	891,0	1,42	400,9	6,17	38,16	67,23
21X-3,90-92 cm	904,1	1,29	367,2	3,92	124,16	144,45
21X-5,90-92 cm	917,2	1,27	358,6	5,12	-	-
22X-1,90-92 cm	932,9	1,74	479,2	3,65	175,20	195,15
22X-3,90-92 cm	945,9	1,52	432,6	3,75	157,67	157,85
22X-5,90-92 cm	959,0	2,02	574,9	1,93	108,36	107,57

**Tab. 7.1.30:** Schwefelgehalte (%), Schwefelmassenakkumulationsraten (MAR; mg/cm<sup>2</sup>ka), CaCO<sub>3</sub>/C<sub>org</sub>-Verhältnis und Summe der C<sub>37:3</sub>- und C<sub>37:2</sub>-Alkenongehalte (MAR, μg/cm<sup>2</sup>ka; μg/gC<sub>org</sub>) in den Sedimenten älter als 170 ka der Lokation 1017. Die hell unterlegten Proben wurden bereits auf dem Bohrschiff bearbeitet (Lyle et al. 1997).

Probenbezeichnung	Alter	Dinosterol	Dinosterol	$\Sigma C_{28-}+C_{30-}$	$\Sigma C_{28-}+C_{30-}$	$\Sigma C_{30-}+C_{32-}$	$\Sigma C_{30-}+C_{32-}$	$C_{28}$ -Hopan	$C_{28}$ -Hopan
ODP Leg 167	[ka]	[ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	Diole	Diole	Ketole	Ketole	[ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]
				[ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ]		
1017B-5H-1,90-92 cm	193,8	5,2	27,6	9,4	50,0	6,3	33,7	-	-
5H-3,90-92 cm	215,8	4,7	11,1	25,4	59,3	19,7	46,0	4,6	10,8
5H-5,90-92 cm	228,0	12,9	21,5	55,6	92,4	28,1	46,7	6,4	10,7
6H-1,91-93 cm	248,2	7,9	17,4	34,6	76,6	16,9	37,4	6,5	14,3
6H-3,91-93 cm	258,7	12,8	24,6	33,8	64,8	12,5	23,9	6,2	11,8
6H-5,91-93 cm	269,1	4,1	11,2	12,6	34,7	11,6	31,9	5,5	15,0
7H-1,90-92 cm	287,2	9,9	16,5	43,1	72,1	29,2	48,8	6,1	10,1
7H-3,90-92 cm	297,4	6,3	10,7	23,5	40,0	13,3	22,7	4,5	7,7
7H-5,90-92 cm	307,7	-	-	55,0	86,5	25,6	40,3	7,3	11,5
8H-3,90-92 cm	329,8	7,5	13,7	40,9	75,2	16,5	30,4	7,6	13,9
8H-5,90-92 cm	340,0	5,9	14,8	39,4	98,3	9,1	22,7	6,6	16,4
8H-7,90-92 cm	353,4	17,9	31,7	57,3	101,3	17,7	31,2	7,5	13,2
9H-1,90-92 cm	375,7	8,9	21,4	23,1	55,3	13,6	32,5	4,7	11,3
9H-3,90-92 cm	389,1	29,4	47,8	58,1	94,5	23,4	38,1	6,1	9,9
9H-5,90-92 cm	402,4	50,9	82,5	86,3	140,0	28,8	46,7	8,8	14,3
10H-1,90-92 cm	418,0	2,2	7,6	11,0	39,0	9,1	32,1	7,4	26,2
10H-3,90-92 cm	433,0	0,9	4,8	6,7	35,2	3,9	20,6	5,3	27,8
10H-5,90-92 cm	447,5	1,2	5,2	4,6	19,4	5,1	21,5	5,6	23,8
11H-1,90-92 cm	465,4	5,7	15,8	13,6	37,9	7,5	20,9	5,2	14,5
11H-3,94-96 cm	480,2	6,1	13,4	14,2	31,2	10,3	22,7	1,7	3,7
11H-5,90-92 cm	495,0	15,5	30,7	45,8	90,5	21,3	42,0	7,6	14,9
12H-1,90-92 cm	521,0	8,4	25,3	24,5	74,2	6,1	18,4	5,0	15,0
12H-3,90-92 cm	536,0	4,6	14,4	10,4	32,9	2,6	8,2	4,2	13,3
12H-5,90-92 cm	548,4	20,1	31,7	52,7	83,1	19,3	30,4	6,3	9,9
1017C-13X-1,90-92 cm	582,3	25,5	97,0	55,3	210,5	17,8	67,7	4,0	15,1
13X-3,90-92 cm	594,6	5,8	11,5	10,7	21,1	3,8	7,6	6,0	11,9
13X-5,90-92 cm	606,8	11,5	25,3	28,9	63,7	16,7	36,9	13,1	28,8
14X-1,90-92 cm	621,9	5,5	13,4	5,8	14,1	4,4	10,7	7,2	17,6
1017B-15X-3,90-92 cm	627,0	3,9	6,6	10,2	17,5	4,2	7,2	8,2	14,1
1017C-14X-3,90-92 cm	638,5	4,5	17,3	8,0	31,1	2,9	11,2	7,9	30,5
1017B-15X-5,90-92 cm	646,7	9,6	21,0	25,3	55,1	10,2	22,1	8,5	18,5
1017C-14X-5,90-92 cm	658,2	7,0	23,8	9,2	31,1	3,3	11,2	5,7	19,3
1017B-16X-1,90-92 cm	673,0	13,5	28,6	33,9	71,8	9,5	20,1	5,8	12,2
16X-3,90-92 cm	692,7	17,8	35,8	23,2	46,7	6,8	13,7	8,4	16,9
17X-3,90-92 cm	750,0	3,9	15,2	5,0	19,4	1,9	7,5	3,6	13,9
17X-5,90-92 cm	760,9	25,9	58,1	60,9	136,5	20,2	45,2	7,5	16,9
18X-3,90-92 cm	784,1	16,8	42,0	46,3	115,9	16,7	41,7	4,4	11,1
18X-5,90-92 cm	795,0	8,6	26,4	30,4	93,3	9,7	29,8	6,9	21,1
18X-7,90-92 cm	808,2	31,6	44,8	69,6	98,8	17,8	25,2	12,8	18,2
19X-1,90-92 cm	816,3	31,2	48,8	58,7	91,8	19,2	29,9	10,5	16,4
19X-3,90-92 cm	829,5	18,2	26,8	38,8	57,1	6,3	9,3	11,5	16,9
19X-5,90-92 cm	842,7	35,6	44,6	104,9	131,2	34,1	42,7	18,2	22,8
20X-1,90-92 cm	858,8	36,5	97,8	80,9	216,9	12,7	34,1	7,3	19,5
20X-3,90-92 cm	872,0	21,4	23,8	48,4	54,0	4,0	4,5	12,7	14,2
20X-5,90-92 cm	885,1	8,9	21,2	21,2	50,3	19,3	45,9	12,0	28,5
21X-1,90-92 cm	891,0	50,5	88,9	83,7	147,4	45,0	79,2	10,3	18,1
21X-3,90-92 cm	904,1	55,2	64,2	110,5	128,6	11,1	12,9	12,2	14,2
21X-5,90-92 cm	917,2	-	-	-	-	-	-	13,8	18,4
22X-1,90-92 cm	932,9	36,7	40,9	104,0	115,9	18,3	20,3	13,7	15,2
22X-3,90-92 cm	945,9	64,7	64,7	156,0	156,2	21,0	21,0	-	-
22X-5,90-92 cm	959,0	33,9	33,7	73,3	72,8	11,3	11,2	11,4	11,4

**Tab. 7.1.31:** Dinosterolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ), Summe der  $C_{28-} + C_{30-}$ -Diolgehalte ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ), Summe der  $C_{30-} + C_{32-}$ -Ketolgehalte (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) und Anreicherung des 28,30-dinor-17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans ( $C_{28}$ ) (MAR,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$ ;  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ ) in den Sedimenten älter als 170 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung ODP Leg 167	Alter [ka]	C <sub>30</sub> -Hopan [µg/cm <sup>2</sup> ka]	C <sub>30</sub> -Hopan [µg/gC <sub>org</sub> ]	Σ n-Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [µg/cm <sup>2</sup> ka]	Σ n-Alkane (C <sub>27</sub> +C <sub>29</sub> +C <sub>31</sub> ) [µg/gC <sub>org</sub> ]	Σ n-Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [µg/cm <sup>2</sup> ka]	Σ n-Alkohole (C <sub>24</sub> +C <sub>26</sub> +C <sub>28</sub> ) [µg/gC <sub>org</sub> ]
1017B-5H-1,90-92 cm	193,8	-	-	-	-	16,4	87,5
5H-3,90-92 cm	215,8	2,8	6,6	26,9	62,8	34,9	81,7
5H-5,90-92 cm	228,0	3,4	6,3	52,0	86,5	68,1	113,1
6H-1,91-93 cm	248,2	3,5	8,8	32,9	72,7	49,3	109,0
6H-3,91-93 cm	258,7	4,0	7,6	41,6	79,7	55,7	106,8
6H-5,91-93 cm	269,1	3,1	9,4	37,3	102,5	34,1	93,9
7H-1,90-92 cm	287,2	3,7	6,3	51,5	86,2	45,8	76,7
7H-3,90-92 cm	297,4	2,8	4,8	40,6	69,1	64,9	110,4
7H-5,90-92 cm	307,7	4,4	6,6	37,8	59,4	42,0	66,1
8H-3,90-92 cm	329,8	4,4	9,1	41,2	75,7	54,9	100,7
8H-5,90-92 cm	340,0	3,7	9,7	36,5	91,1	42,0	104,8
8H-7,90-92 cm	353,4	4,3	7,7	50,6	89,4	75,2	132,9
9H-1,90-92 cm	375,7	2,6	6,9	36,9	88,3	44,3	105,9
9H-3,90-92 cm	389,1	3,7	5,7	34,8	56,6	50,9	82,9
9H-5,90-92 cm	402,4	4,0	7,2	30,8	50,0	46,6	75,5
10H-1,90-92 cm	418,0	3,2	11,6	28,5	100,9	29,7	105,1
10H-3,90-92 cm	433,0	1,8	9,1	23,4	122,7	19,7	103,4
10H-5,90-92 cm	447,5	3,2	14,8	24,1	101,9	21,7	91,7
11H-1,90-92 cm	465,4	2,9	8,4	33,5	93,6	23,9	66,6
11H-3,94-96 cm	480,2	1,0	2,2	26,9	59,0	44,2	97,1
11H-5,90-92 cm	495,0	4,0	8,5	41,6	82,2	69,7	137,7
12H-1,90-92 cm	521,0	2,3	7,4	28,4	86,2	31,1	94,4
12H-3,90-92 cm	536,0	2,0	7,5	28,1	88,6	25,1	79,0
12H-5,90-92 cm	548,4	3,6	6,1	34,6	54,6	61,6	97,1
1017C-13X-1,90-92 cm	582,3	2,3	8,3	26,9	102,2	53,5	203,5
13X-3,90-92 cm	594,6	3,3	6,5	29,8	58,8	34,6	68,3
13X-5,90-92 cm	606,8	4,1	10,3	34,4	75,9	41,7	91,9
14X-1,90-92 cm	621,9	2,7	6,1	30,0	73,6	27,1	66,4
1017B-15X-3,90-92 cm	627,0	3,2	5,8	29,9	51,1	19,3	33,0
1017C-14X-3,90-92 cm	638,5	2,7	10,7	27,5	106,2	22,8	88,4
1017B-15X-5,90-92 cm	646,7	4,0	9,5	35,1	76,4	47,4	103,1
1017C-14X-5,90-92 cm	658,2	2,8	11,4	31,5	107,0	26,0	88,3
1017B-16X-1,90-92 cm	673,0	3,5	6,7	33,6	71,2	39,8	84,2
16X-3,90-92 cm	692,7	4,0	8,3	31,1	62,7	44,4	89,4
17X-3,90-92 cm	750,0	2,1	8,2	17,9	69,1	11,0	42,3
17X-5,90-92 cm	760,9	4,3	10,3	22,3	50,1	33,2	74,4
18X-3,90-92 cm	784,1	2,6	6,4	13,8	34,5	28,2	70,5
18X-5,90-92 cm	795,0	3,3	12,9	23,8	72,9	34,6	106,0
18X-7,90-92 cm	808,2	6,4	10,0	38,7	54,9	59,4	84,3
19X-1,90-92 cm	816,3	5,7	9,7	31,7	49,5	43,5	68,0
19X-3,90-92 cm	829,5	6,5	10,3	41,0	60,4	33,8	49,7
19X-5,90-92 cm	842,7	7,8	10,8	51,7	64,7	71,8	89,9
20X-1,90-92 cm	858,8	4,3	10,6	32,7	87,8	43,9	117,8
20X-3,90-92 cm	872,0	8,8	8,8	37,3	41,6	46,0	51,3
20X-5,90-92 cm	885,1	4,8	13,8	35,2	83,7	26,5	63,0
21X-1,90-92 cm	891,0	6,0	11,9	39,1	68,9	53,8	94,8
21X-3,90-92 cm	904,1	6,6	8,2	44,7	52,0	75,1	87,3
21X-5,90-92 cm	917,2	8,9	10,7	41,8	55,5	-	-
22X-1,90-92 cm	932,9	7,2	8,9	54,3	60,5	84,5	94,1
22X-3,90-92 cm	945,9	-	-	-	-	93,6	93,7
22X-5,90-92 cm	959,0	6,2	6,5	57,0	56,6	75,6	75,0

**Tab. 7.1.32:** Anreicherung des 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopans (C<sub>30</sub>) (MAR, µg/cm<sup>2</sup>ka; µg/gC<sub>org</sub>), Summe der C<sub>27</sub>+C<sub>29</sub>+C<sub>31</sub>-n-Alkangehalte (MAR, µg/cm<sup>2</sup>ka; µg/gC<sub>org</sub>) und Summe der C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>-n-Alkoholgehalte (MAR, µg/cm<sup>2</sup>ka; µg/gC<sub>org</sub>) in den Sedimenten älter als 170 ka der Lokation 1017.

Probenbezeichnung	Alter	C <sub>28</sub> -Diol- [%]			C <sub>30</sub> -Diol- [%]			C <sub>30</sub> -Ketole [%]		
		1,12-	1,13-	1,14-	1,13-	1,14-	1,15-	1,13-	1,14-	1,15-
ODP Leg 167	[ka]									
1017B-1H-1,90-92 cm	5,54	6,6	51,0	42,4	8,5	37,8	53,7	31,4	12,6	68,6
1H-2,120-122 cm	14,95	2,8	80,3	16,9	20,7	30,6	48,6	58,3	20,0	41,7
1H-3,15-17 cm	17,14	20,4	56,2	23,4	27,9	32,7	39,3	61,8	13,4	21,6
1H-3,69-71 cm	19,08	19,2	58,4	22,4	20,3	48,1	31,6	73,0	2,9	27,0
1H-3,90-92 cm	19,78	11,8	80,3	7,9	23,4	38,3	38,3	68,2	5,1	16,7
1H-3,121-123 cm	20,83	14,8	65,7	19,6	26,3	46,0	27,8	-	-	-
1H-4,20-22 cm	22,46	6,3	85,4	8,3	37,6	20,7	41,7	69,8	9,2	22,5
1H-4,37-39 cm	23,88	9,8	75,7	14,5	33,6	24,6	41,8	78,5	10,6	21,5
2H-1,20-22 cm	28,95	10,1	78,2	11,7	31,9	15,2	52,8	56,3	10,7	21,8
2H-3,90-92 cm	46,26	27,1	42,6	30,3	26,5	27,9	45,6	63,8	10,6	36,2
2H-5,92-94 cm	66,70	32,6	47,6	19,8	32,5	9,7	57,8	60,5	10,8	32,9
1017C-2H-5,120-122 cm	86,93	8,5	38,7	52,7	29,1	14,3	56,5	63,1	2,5	34,0
1017B-3H-1,90-92 cm	91,07	18,8	39,2	42,0	28,2	13,3	58,5	50,0	12,0	28,0
3H-3,90-92 cm	104,97	12,3	39,7	47,9	36,1	12,2	51,7	71,1	9,9	28,9
3H-5,90-92 cm	121,27	27,3	22,5	50,2	4,5	45,5	50,0	11,8	0,0	88,2
4H-1,90-92 cm	123,38	17,5	29,1	53,4	10,5	36,4	53,1	36,8	18,0	47,4
4H-3,90-92 cm	142,38	23,3	32,6	44,2	34,6	14,5	50,9	70,4	11,9	29,6
4H-5,90-92 cm	164,36	1,6	76,5	21,9	23,2	1,6	75,3	75,7	7,4	24,3
charakt. Fragment m/z		327	313	299	341	327	313	354	340	326

**Tab. 7.1.33:** Prozentgehalte einzelner Diol- und Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 164 ka der Lokation 1017. Zusätzlich sind die charakteristischen Fragmentationen, die für die Bestimmung der Prozentgehalte der einzelnen Diol- und Ketolisomere herangezogen wurden, aufgeführt.

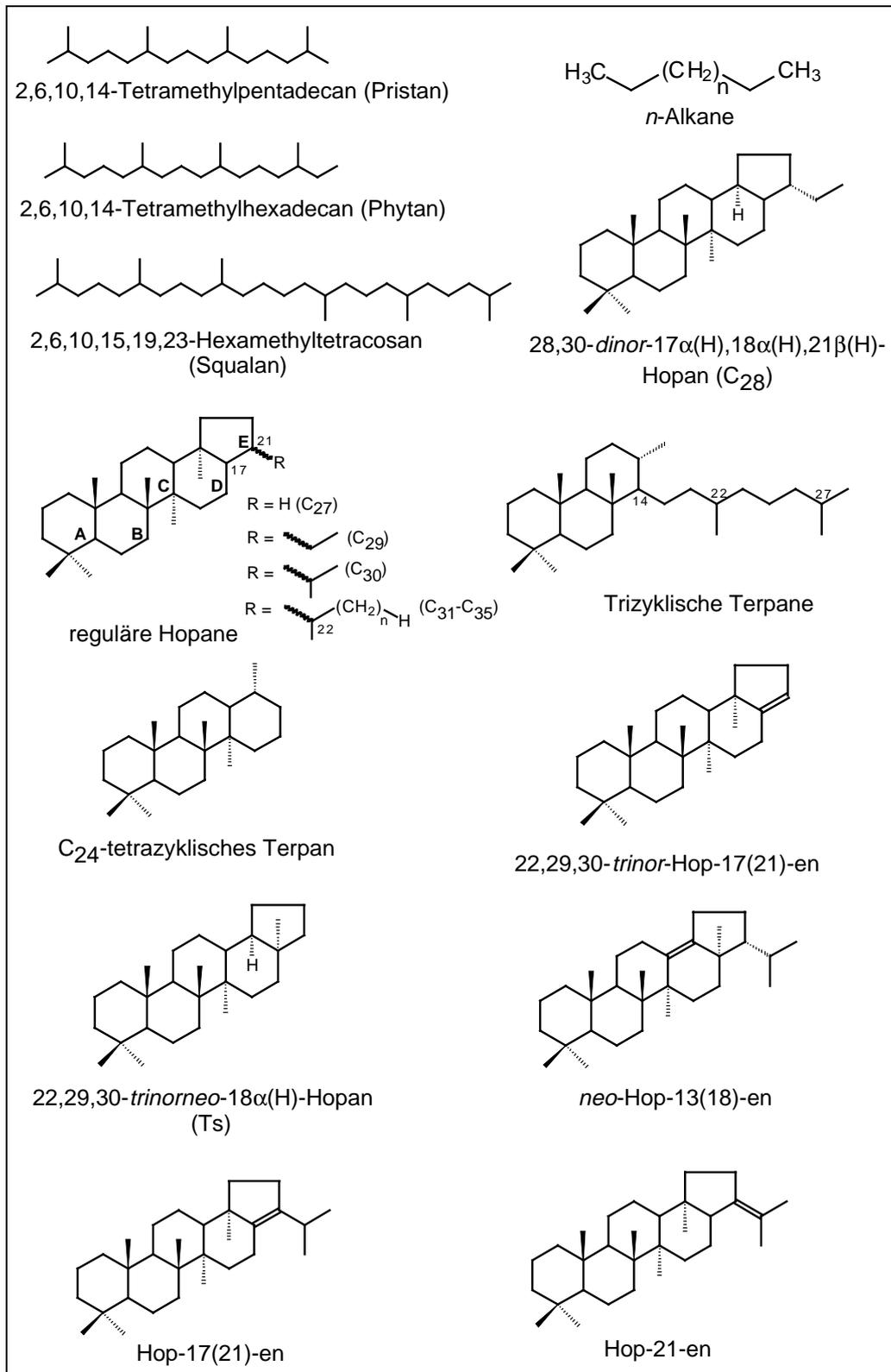
Probenbezeichnung	Alter	C <sub>28</sub> -Diol- [%]			C <sub>30</sub> -Diol- [%]			C <sub>30</sub> -Ketole [%]		
		1,12-	1,13-	1,14-	1,13-	1,14-	1,15-	1,13-	1,14-	1,15-
ODP Leg 167	[ka]									
1018A-1H-1,10-12 cm	8,0	15,0	21,6	63,4	22,1	56,3	21,7	54,2	19,8	26,0
1H-1,90-95 cm	10,7	13,7	24,9	61,4	23,7	48,2	28,1	70,5	4,3	25,1
1H-2,90-92 cm	15,3	10,5	61,5	27,9	44,4	28,9	26,8	68,5	21,3	10,1
1H-2,90-92 cm	16,3	12,9	60,2	26,9	41,0	33,5	25,5	68,6	20,9	10,5
1H-3,22-24 cm	17,3	14,5	59,1	26,4	35,4	41,3	23,2	67,9	21,4	10,7
1H-3,50-52 cm	18,0	21,2	50,1	28,7	36,3	42,0	21,6	66,3	22,1	11,6
1H-3,68-70 cm	18,5	12,6	63,4	24,0	39,7	36,4	23,9	85,8	3,7	10,5
1H-3,90-95 cm	19,0	19,4	58,3	22,3	44,7	33,3	22,0	87,4	4,4	8,2
2H-1,103-108 cm	28,3	17,9	62,8	19,2	33,6	33,6	32,8	74,2	6,6	19,3
2H-2,90-92 cm	32,6	13,9	51,6	34,4	27,7	22,8	49,5	95,1	0,0	4,9
2H-3,90-95 cm	38,3	18,4	50,4	31,2	34,0	21,3	44,7	67,4	6,5	26,1
2H-4,90-92 cm	44,3	6,0	35,6	58,3	35,9	25,2	38,9	79,3	3,2	17,5
2H-5,90-95 cm	51,5	18,4	41,1	40,6	26,1	43,3	30,6	79,3	3,2	17,5
2H-6,90-92 cm	60,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3H-1,90-95 cm	73,2	26,2	18,8	55,0	44,1	39,2	16,6	85,4	5,6	9,0
3H-2,90-92 cm	78,9	23,3	23,9	52,9	44,1	41,1	14,9	84,8	6,3	9,0
3H-3,90-95 cm	90,0	19,7	19,7	60,7	28,7	53,5	17,8	75,4	7,9	16,7
3H-4,90-92 cm	101,5	28,2	22,1	49,7	63,8	22,5	13,7	81,9	6,6	11,5
3H-5,90-95 cm	110,3	12,8	43,5	43,7	38,9	19,4	41,7	67,1	6,9	26,0
3H-6,49-51 cm	118,4	13,8	30,5	55,7	20,5	23,7	55,8	60,3	3,8	36,0
3H-6,72-74 cm	120,2	14,3	29,6	56,1	17,2	28,4	54,3	59,8	1,9	38,3
3H-6,80-82 cm	120,8	12,9	31,5	55,6	20,9	24,5	54,6	59,8	1,9	38,3
3H-6,90-92 cm	121,4	12,5	41,9	45,6	19,4	22,6	58,1	55,0	5,2	39,8
1018D-3H-5,80-82 cm	129,9	2,7	85,4	11,9	52,2	5,4	42,4	91,3	0,0	8,7
3H-5,100-102 cm	131,2	4,7	82,2	13,1	47,3	5,4	47,3	80,9	5,8	13,3
1018A-4H-1,90-95 cm	142,5	3,1	87,5	9,4	48,9	5,6	45,6	79,1	6,6	14,3
4H-2,90-92 cm	148,8	21,9	28,6	49,5	47,3	13,1	39,6	73,0	6,6	20,5
4H-3,90-95 cm	158,2	8,8	58,5	32,7	49,5	10,5	40,0	77,8	6,5	15,7
4H-4,90-92 cm	162,7	11,9	78,8	9,4	47,7	3,5	48,8	78,1	6,5	15,4
charakt. Fragmente m/z		327	313	299	341	327	313	354	340	326

**Tab. 7.1.34:** Prozentgehalte einzelner Diol- und Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 163 ka der Lokation 1018. Zusätzlich sind die charakteristischen Fragmentationen, die für die Bestimmung der Prozentgehalte der einzelnen Diol- und Ketolisomere herangezogen wurden, aufgeführt.

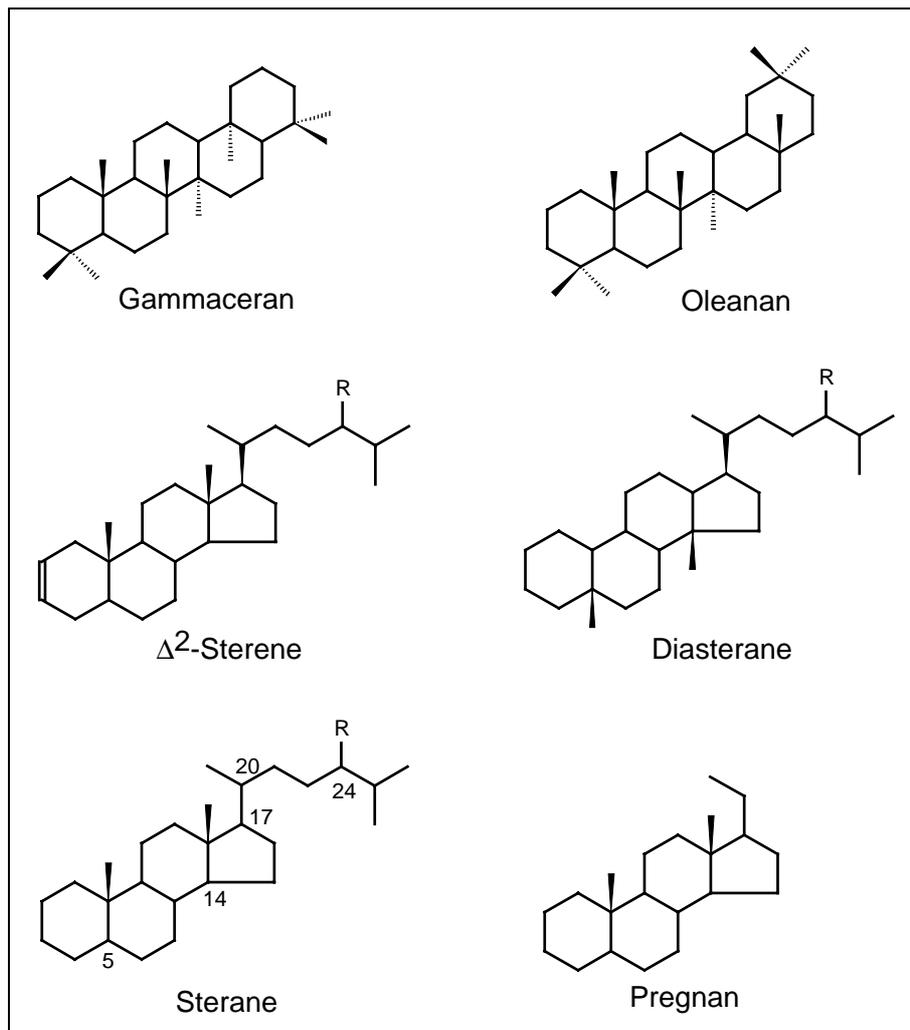
Probenbezeichnung	Alter	C <sub>28</sub> -Diol- [%]			C <sub>30</sub> -Diol- [%]			C <sub>30</sub> -Ketol- [%]		
		1,12-	1,13-	1,14-	1,13-	1,14-	1,15-	1,13-	1,14-	1,15-
ODP Leg 167	[ka]									
1019C-1H-1,80-85 cm	1,9	19,8	25,7	54,5	8,8	80,7	10,5	73,8	9,5	16,7
1H-3,80-85 cm	8,9	14,3	22,5	63,2	25,0	46,8	28,2	55,8	20,9	23,3
1H-5,80-85 cm	14,1	7,6	26,9	65,5	20,6	43,1	36,4	70,7	7,9	21,4
2H-1, 32-34 cm	17,7	22,0	43,0	35,0	38,4	47,4	14,2	68,0	23,2	8,8
2H-1,80-85 cm	18,5	19,9	54,7	25,5	46,1	28,5	25,3	-	-	-
2H-2, 37-39 cm	20,2	16,6	55,1	28,3	66,7	19,0	14,3	68,6	22,9	8,6
2H-2,112-114 cm	21,4	20,1	53,0	26,9	55,1	33,8	11,1	71,3	23,1	5,6
2H-3,80-85 cm	23,7	11,5	62,7	25,8	-	-	-	-	-	-
2H-5,80-85 cm	31,9	30,4	41,0	28,6	-	-	-	-	-	-
3H-1,80-85 cm	53,7	13,6	43,0	43,4	26,7	54,8	18,6	83,9	4,5	11,6
3H-3,80-85 cm	70,7	20,1	13,9	66,0	36,3	54,9	8,8	92,0	5,0	3,0
4H-1,80-85 cm	116,2	1,8	8,9	89,4	46,8	23,4	29,7	76,0	8,7	15,3
4H-2,62-64 cm	120,2	4,0	55,4	40,7	61,2	1,5	37,4	75,3	6,0	18,7
4H-2,148-150 cm	122,3	2,8	68,2	29,1	53,3	1,3	45,5	68,6	5,2	26,2
4H-3,52-54 cm	123,5	1,7	70,0	28,3	45,2	2,1	52,7	66,3	3,1	30,6
4H-3,80-85 cm	124,2	2,9	80,8	16,3	39,9	2,3	57,7	65,9	5,2	28,9
4H-4,92-94 cm	128,1	6,0	68,3	25,7	41,7	2,4	55,9	66,0	6,0	28,0
4H-5,80-85 cm	131,4	3,1	76,1	20,8	49,2	1,6	49,2	70,4	6,9	22,7
4H-5,142-144 cm	132,9	0,0	85,4	14,6	34,1	0,8	65,1	58,1	3,7	38,2
5H-1,80-85 cm	144,3	7,2	56,2	36,6	59,7	4,2	36,1	87,6	4,5	8,0
5H-3,80-85 cm	154,0	6,8	56,8	36,5	62,5	3,2	34,4	88,7	4,4	6,9
charakt. Fragment m/z		327	313	299	341	327	313	354	340	326

**Tab. 7.1.35:** Prozentgehalte einzelner Diol- und Ketolisomere in den Sedimenten der letzten 154 ka der Lokation 1019. Zusätzlich sind die charakteristischen Fragmentationen, die für die Bestimmung der Prozentgehalte der einzelnen Diol- und Ketolisomere herangezogen wurden, aufgeführt.

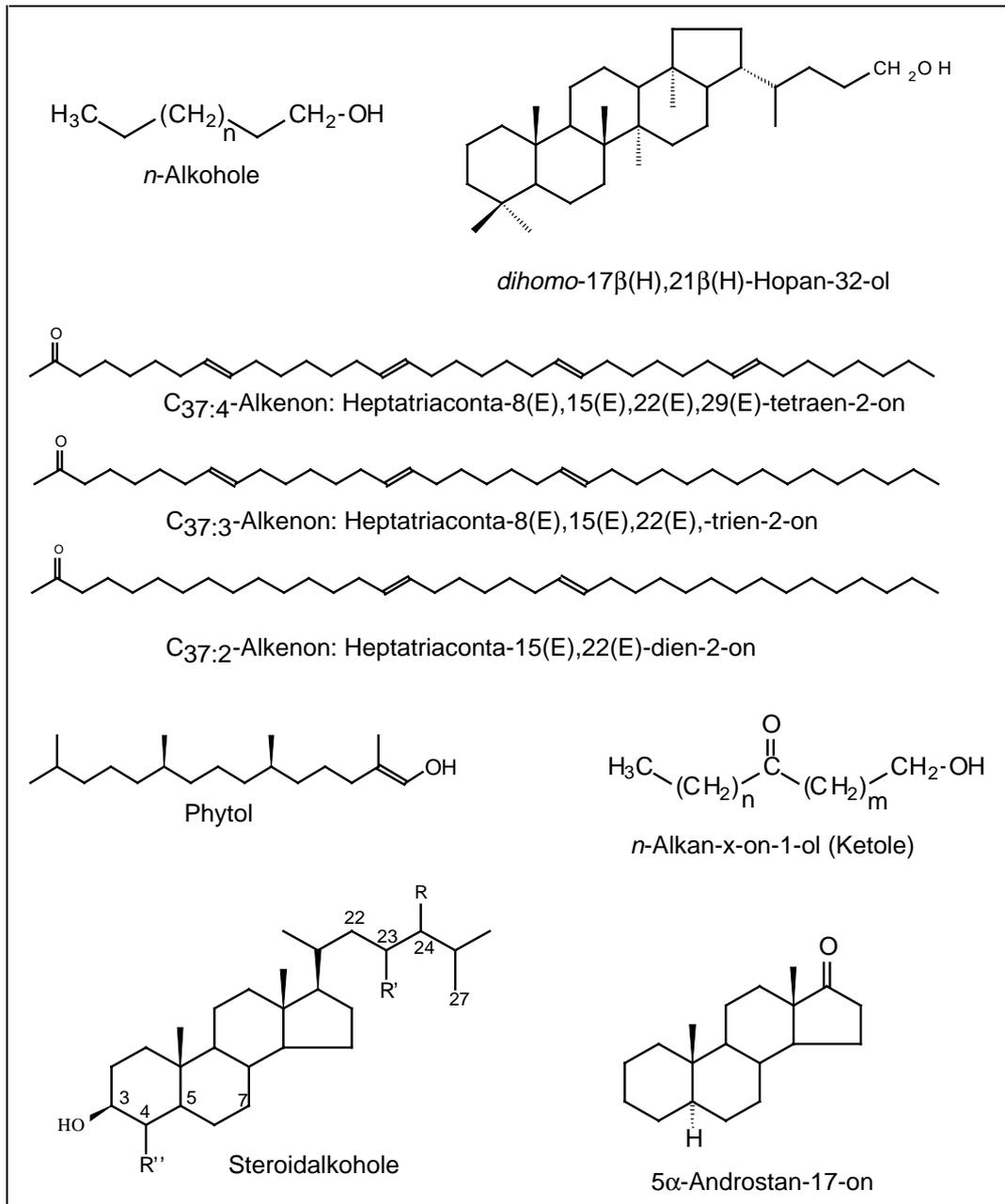
## 7.2 Biomarkerstrukturen



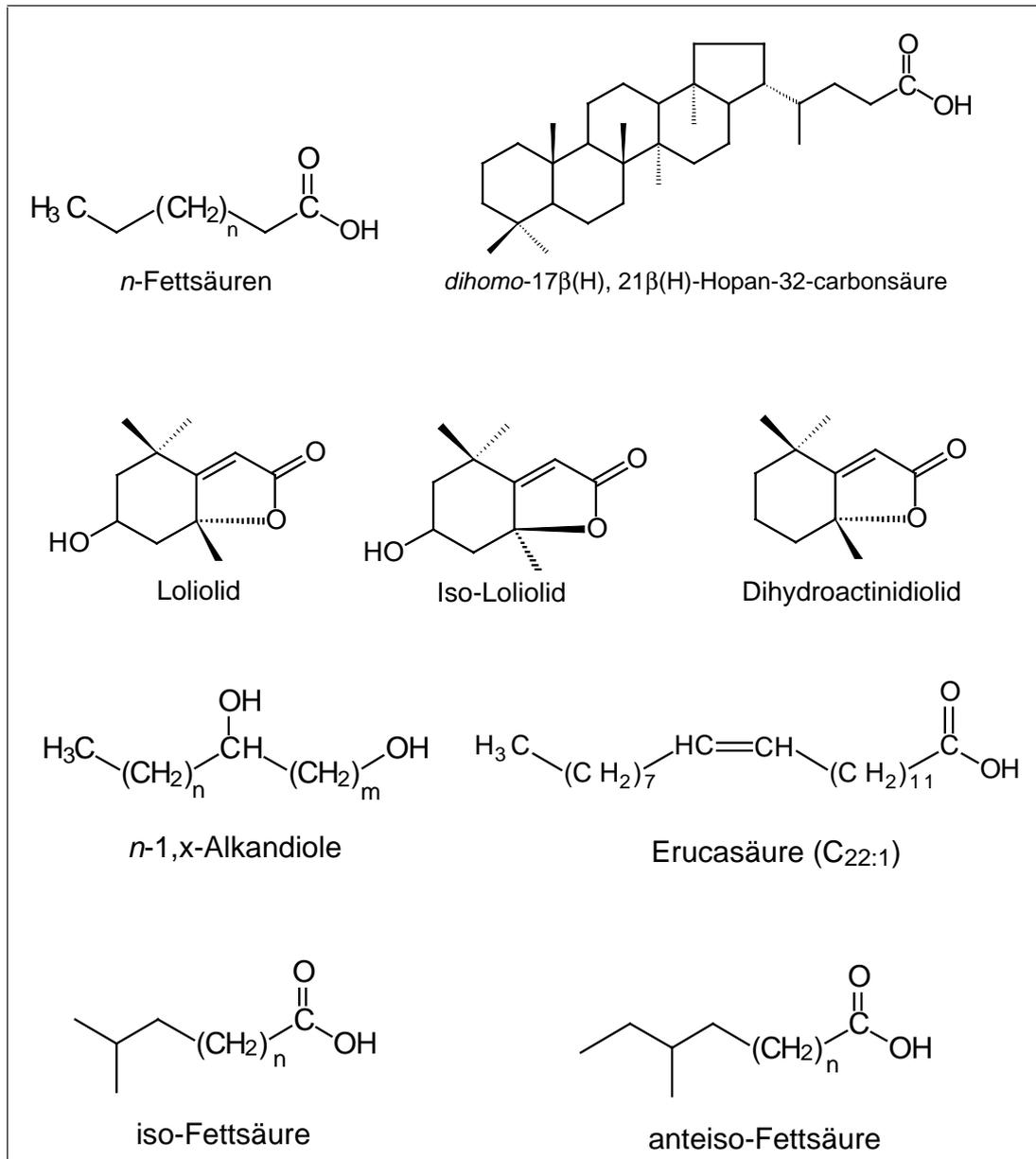
**Abb. 7.2.1:** Strukturen identifizierter Biomarker in den Aliphatenfraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand.



**Abb. 7.2.2:** Weitere Strukturen identifizierter Biomarker in den Aliphatenfraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand.

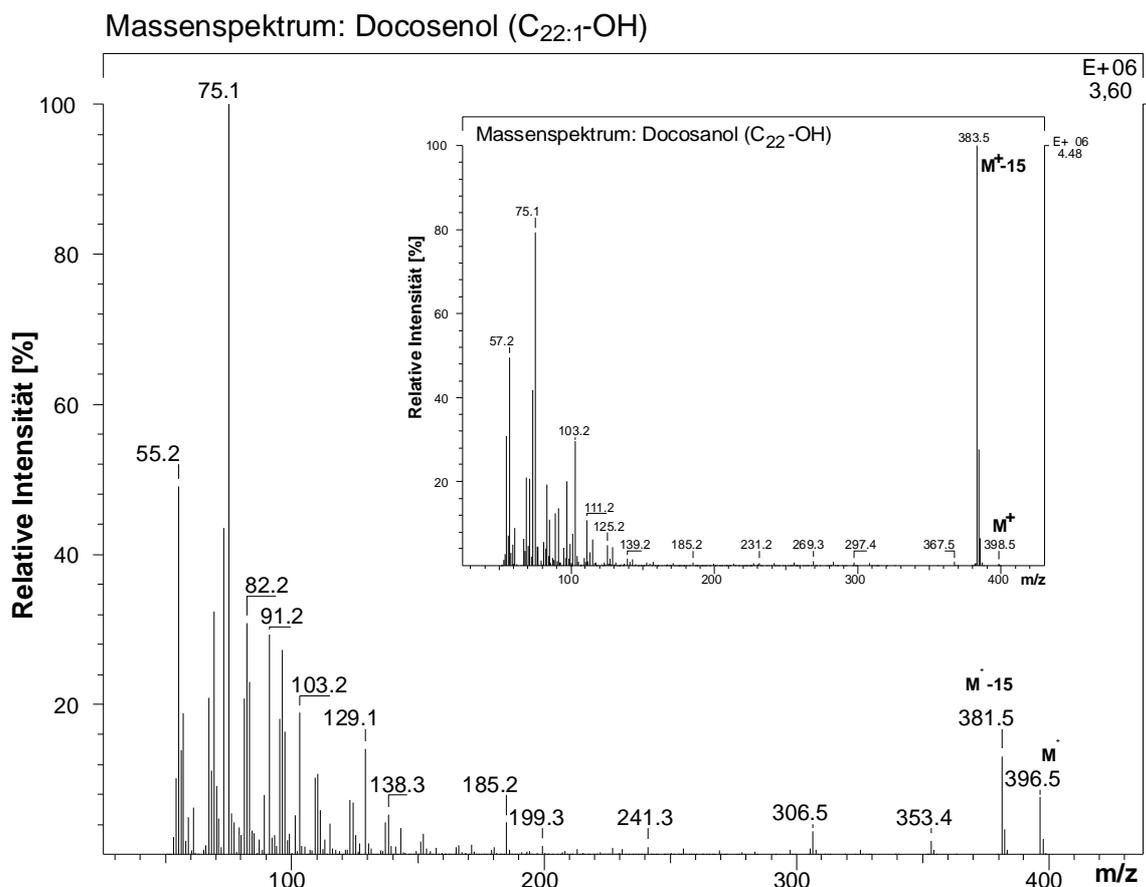
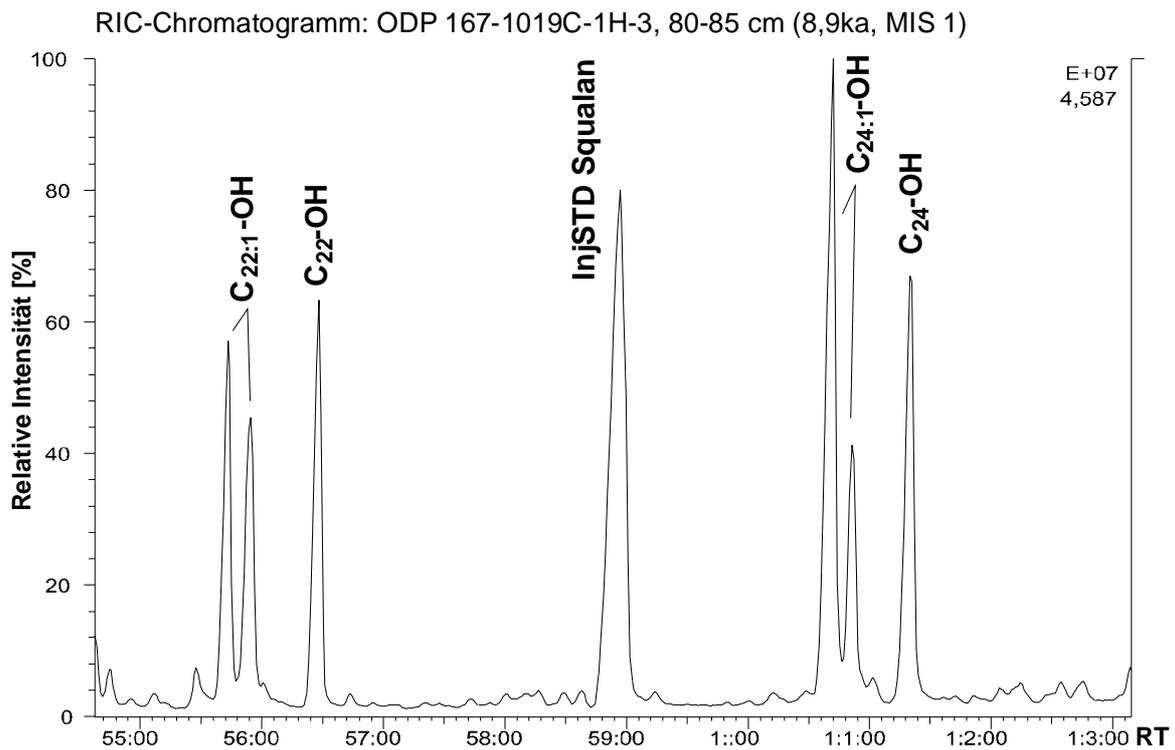


**Abb. 7.2.3:** Strukturen identifizierter Biomarker in den Neutralfraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand.



**Abb. 7.2.4:** Strukturen identifizierter Biomarker in den Fettsäurefraktionen der Sedimente aus den Bohrungen 1017B, 1018A und 1019C vom kalifornischen Kontinentalrand.

### 7.3 Massenspektren einiger Biomarker



**Abb. 7.3.1:** Ausschnitt des rekonstruierten Totalionenstrom(RIC)-Chromatogramms der Neutralfraktion ODP 167-1019C-1H-80-85 cm (8,9 ka, MIS 1). Massenspektrum des ungesättigten und des gesättigten  $n$ - $C_{22}$ -Alkohols.

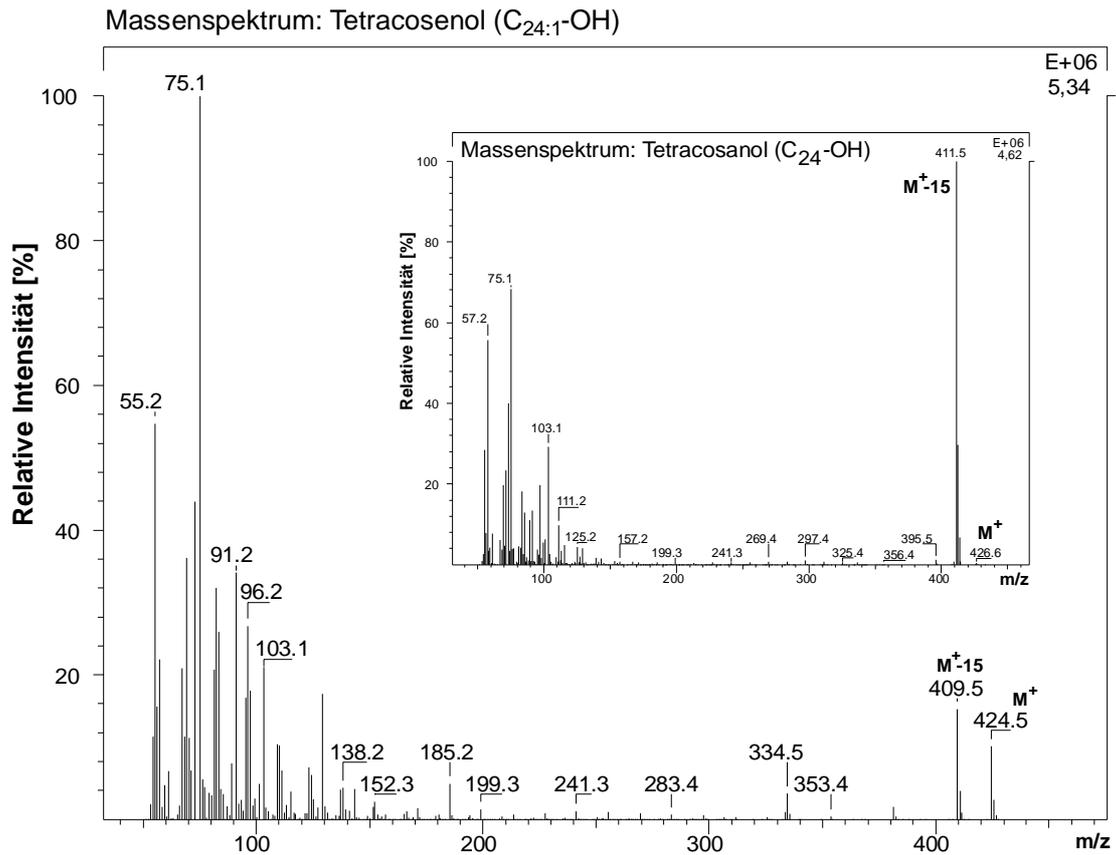


Abb. 7.3.2: Massenspektrum des ungesättigten und des gesättigten  $n\text{-C}_{24}$ -Alkohols.

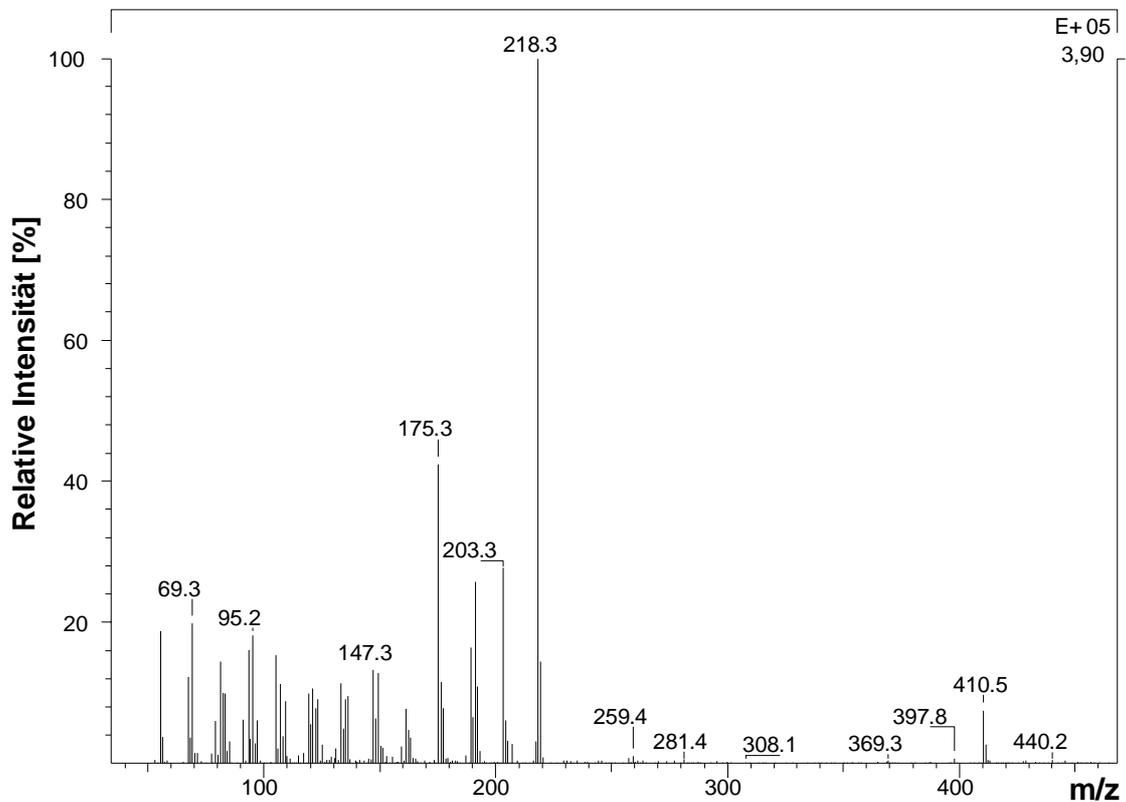


Abb. 7.3.3: Massenspektrum der nicht identifizierten Verbindung (?) aus der Abbildung 4.1.5.

#### 7.4 Poster- und Vortragsliste

Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf folgenden nationalen und internationalen Tagungen in Form eines Posters oder als Vortrag präsentiert:

- Stax, R., Mangelsdorf, K., Ostertag-Henning, C., Rullkötter, J., 1997. Organic matter deposition and preservation at the California Margin (Northeast Pacific): Results from ODP Leg 167. Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „ODP/DSDP“ in Kiel, 5.-7. März 1997, B44. (Poster)
- Stax, R., Mangelsdorf, K., Ostertag-Henning, C., Rullkötter, J., 1997. Climatic influence on organic matter accumulation and preservation at ODP Leg 167 sites (California Margin, Northeast Pacific: Preliminary results). 18th International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht, Niederlande, 22.-26. Sept. 1997, S. 249-250. (Poster)
- Mangelsdorf, K., Güntner, U., Rullkötter, J., 1998. Molekulare Indikatoren für die klimatischen und ozeanographischen Bedingungen am kalifornischen Kontinentalrand während der letzten 160 ka (ODP Leg 167) - erste Ergebnisse. Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „ODP/DSDP“ in Freiburg, 4.-6. März 1998, S. 36-37. (Poster)
- Mangelsdorf, K., Güntner, U., Rullkötter, J., 1998. Molecular indicators for the paleoclimatic and paleoceanographic conditions on the California continental margin during the last 160 kyr. Second ODP Leg 167 Post Cruise Meeting, Boston, Massachusetts, USA, 24.-25. Mai 1998. (Vortrag)
- Mangelsdorf, K., Güntner, U., Rullkötter, J., 1999. Molecular indicators for climatic and oceanographic conditions on the California continental margin during the last 160 kyr (ODP Leg 167). Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „ODP/DSDP“ in Bremerhaven, 3.-5. März 1999, S. 54-55. (Poster)
- Rinna, J., Güntner, U., Hinrichs, K.-U., Mangelsdorf, K., van der Smissen, J., Rullkötter, J., 1999. Temperature related molecular proxies: degree of alkenone unsaturation and average chain length of *n*-alkanes. 10th Meeting of the European Union of Geosciences (EUG), Straßburg, Frankreich, 28. März-1. April 1999, Cambridge Publications, S. 201. (Poster)
- Mangelsdorf, K., Güntner, U., Rullkötter, J., 1999. Climatic and oceanographic variations on the California continental margin during the last 160 kyr. 19th International Meeting on Organic Geochemistry, Istanbul, Türkei, 6.-10. Sept. 1999, S. 127-128. (Vortrag).
- Mangelsdorf, K., Rullkötter, J., 2000. Natürlicher Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen in die marinen Sedimente am kalifornischen Kontinentalrand während des Spätquartärs (ODP Leg 167). Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „ODP/DSDP“ in Jena, 23.-25. Feb. 2000, S. 59-60. (Poster)

## LEBENS LAUF

---

### Persönliche Daten:

Name: Kai Mangelsdorf  
Geburtsdatum: 26.07.1969  
Geburtsort: 26826 Weener/Ems  
Familienstand: ledig

### Schulbildung:

1976 - 1980 Grundschule Weener  
1980 - 1982 Orientierungsstufe Weener  
1982 - 1989 Ubbo-Emmius-Gymnasium Leer (Abitur)

### Wehrdienst:

01.06.1989 - 31.08.1990 Luftwaffe, in 26639 Wiesmoor

### Berufsausbildung:

Sommersemester 1991 Beginn des Chemiestudiums an der Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg  
30.09.1993 Diplom-Chemiker-Vorprüfung (1,0)  
08.05.1996 Diplom-Chemiker-Prüfung (1,0);  
Thema der Diplomarbeit: Organische Geochemie von  
Oberflächensedimenten am Kontinentalrand vor Pakistan  
01.09.1996- Promotionsstudium (Abgabe der Promotionsarbeit am  
28.09.2000)

### Beschäftigung:

16.06.1996-15.04.2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie und  
Biologie des Meeres (ICBM) im Bereich der zentralen Analytik;  
eigenverantwortliche Betreuung eines GC/MS-Systems (Finnigan  
SSQ 710).

## ERKLÄRUNG

---

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Kai Mangelsdorf

Oldenburg, den 28.09.2000