Denn wir sind wie Baumstämme im Schnee. Scheinbar liegen sie glatt auf, und mit kleinem Anstoß sollte man sie wegschieben können. Nein, das kann man nicht, denn sie sind fest mit dem Boden verbunden. Aber sieh, sogar das ist nur scheinbar.

(F. Kafka, 1907 Betrachtung)

Während der Anfertigung dieser Dissertation wurden unter meiner Beteiligung folgende Arbeiten veröffentlicht, deren Inhalt zum Teil Bestandteil dieser Arbeit ist:

- Hauschildt, M., Rinna, J. und Rullkötter, J. (1999). Molecular indicators of the supply of marine and terrigenous organic matter to a Pleistocene organic-matter-rich layer in the Alboran Sea (Western Mediterranean Sea). In: M. Comas, R. Zahn und A. Klaus (Eds.) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 161. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 391-400.
- Rinna J., Güntner U., Hinrichs K., Mangelsdorf K., van der Smissen J.H. und Rullkötter J. (1999). Temperature-related molecular proxies: degree of alkenone unsaturation and average chain length of *n*-alkanes. Journal of Conference Abstracts 4, 201.
- Rinna J., Güntner U., Hinrichs K., Mangelsdorf K., van der Smissen J.H. und Rullkötter J. (2000). Temperature-related molecular proxies: degree of alkenone unsaturation and average chain length of *n*-alkanes. In G.C. West und L. Buffaloe (Eds.) Proceedings of the Sixteenth annual Pacific Climate (PACLIM) Workshop, May 24-27, 1999. Technical Report 65, 183-192. California Department of Water Resources, Sacramento (CA), 183-192.
- Rullkötter, J., Rinna, J., Bouloubassi, I., Scholz-Böttcher, B.M., Meyers, P.A., Johns, L. und Rowland, S.J. (1998). Biological marker significance of organic matter origin and transformation in sapropels from the Pisano Plateau, Site 964. In K.-C. Emeis, A. H. F. Robertson, C. Richter und A. Camerlenghi (Eds.) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 271-283.

Wichtige Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen vorgetragen:

- Rinna J., Rullkötter J., Bouloubassi I. und ODP Leg 160 Scientific Party, 1997. Molecular composition of extractable lipids in sapropels from the Calabrian Ridge (Eastern Mediterranean): Assessment of organic matter sources. EUG 9, Strasbourg (Frankreich), 23.-27. März.
- Rinna J., 2000. A high-resolution biomarker study of organic matter accumulation in a Pliocene sapropel from the eastern Mediterranen Sea. Workshop on "Evolution and Oscillation of Post-Miocene Mediterranean Climate,,, Hanse-Wissenschaftskolleg, Delmenhorst, 14.-17. Juni.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemie und Biologie des Meeres der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Arbeitskreis Organische Geochemie während des Zeitraums von März 1995 bis November 2000.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Rullkötter, der mir durch die Themenstellung und stetige Diskussionsbereitschaft die Möglichkeit zu dieser interessanten Arbeit gab. Seine Unterstützung meiner Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen und an einer Ausfahrt des internationalen Tiefseebohrprogramms *Ocean Drilling Program* unterstützten meine wissenschaftliche Ausbildung. Herrn Prof. Hans-Jürgen Brumsack gilt mein herzlicher Dank für die Übernahme des Korreferats.

Auf fachlicher Ebene bedanke ich mich bei den Mittelmeer-Spezialisten Rolf Wehausen, Birgit Warning und Michael E. Böttcher. Kai-Uwe Hinrichs danke ich für die produktiven wissenschaftlichen Diskussionen in allen Bereichen der Geochemie. Meinen Kollegen Kai Mangelsdorf, Thomas Möhring und Heike Rütters danke ich für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Des weiteren danke ich Barbara Scholz-Böttcher und Kai Mangelsdorf für die Betreuung der massenspektrometrischen Messungen, und allen bisher noch nicht erwähnten Kollegen für die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Stellvertretend für alle "meine HiWis" möchte ich mich bei Jens Griep-Raming und Jutta Niggemann für ihre Unterstützung bei der praktischen Arbeit bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms Ocean Drilling Program / Deep Dea Drilling Project.

Bei meinen Eltern möchte ich mich an dieser Stelle ganz besonders bedanken, da sie mir mit ihrem vollen Vertrauen und ständiger Unterstützung meine wissenschaftliche Ausbildung erst ermöglichten.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG/ABSTRACT

I.	ALLGEMEINER TEIL	1
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten	4
3.	Das Untersuchungsgebiet Mittelmeer	5
	3.1. Hydrographie und Produktivität im heutigen Mittelmeer	8
	3.2. Modelle der Sapropelbildung	9
	3.3. Bisher vorliegende geochemische Untersuchungen	.11
	3.3.1 Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel	.12
	3.3.2 C _{org} /N-Verhältnisse	.13
	3.3.3 Rock-Eval-Pyrolyse	.15
	3.3.4 Verhältnisse der stabilen Kohlenstoff- und Stickstoffisotope	.16
	3.3.5 Hauptelement- und Spurenmetallzusammensetzung der Sapropele	.19
	3.4. Beschreibung der untersuchten Sedimentkerne	.21
	3.4.1. Ionisches Becken (ODP Site 964)	.21
	3.4.2. Eratosthenes Seamount (ODP Site 967)	.25
	3.4.3. Mittelmeerrücken (ODP Site 969)	
4.	Biomarker in marinen Sedimenten	29
	4.1. <i>n</i> -Alkane	.30
	4.2. <i>n</i> -Alkohole	.32
	4.3. <i>n</i> -Fettsäuren	.32
	4.4. Langkettige Alkenone	.33
	4.5. Steroidalkohole	.35
	4.6. Langkettige Alkandiole und -keto-ole	.36
II	METHODISCHER TEIL	.38
1.	Allgemeine Vorgehensweise	.38
2.	Entnahme, Lagerung und Vorbereitung des Probenmaterials	38
3.	Bestimmung der Gehalte an organischem Kohlenstoff, anorganischem Kohlenstoff	f
	und Gesamtschwefel	.38
	3.1. Bestimmung des Gesamtkohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalts	39
	3.2. Bestimmung des anorganischen Kohlenstoff- und des Karbonatgehalts	40
	3.3. Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts	.40
4.	Extraction	.40

	4.1. Interne Standards
5.	Gruppentrennung des Bitumens
	5.1. Abtrennung der Asphaltene
	5.2. Gruppentrennung mit der Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)42
	5.3. Abtrennung der freien Fettsäuren
	5.4. Säulenchromatographische Auftrennung der Neutralfraktion43
6.	Derivatisierungen
	6.1. Methylierung von freien Fettsäuren
	6.2. Trimethylsilylierung von Alkoholen
7.	Gaschromatographische Analytik
8.	Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analytik
9.	Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse45
II	I. ERGEBNISSE UND DISKUSSION47
1.	Bohrlokationen und Probenauswahl
2.	Gehalte an organischem Kohlenstoff, Karbonat und Schwefel47
	2.1. Organische Kohlenstoffgehalte in den Sapropelen der Bohrlokationen 964
	(Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)47
	2.2. Schwefelgehalte in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken)und 967 (Eratosthenes Seamount)
	2.3. Karbonatgehalte in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken)
	und 967 (Eratosthenes Seamount)50
	2.4. Gehalte an organischem Kohlenstoff, Karbonat und Schwefel in der Probenserie
0	
3.	Freie Lipide und deren wichtigste Stoffklassen – Qualitative Gruppenzusam-
	a d Nicht and Kill an
	3.1. Nichtaromatische Kohlenwasserstoffe
	3.3 Langkettige Alkenone 58
	3.3. Steroidalkohole
	3.4. Langkettige Alkandiole und Keto-ole
	3.5. <i>n</i> -Fettsäuren
	3.6. Zusammenfassende Darstellung der qualitativen Gruppenzusammensetzung67
4.	Biomarkerverteilung über einen Corg-reichen Sapropel aus der Bohrung 969
	(Mittelmeerrücken)
	4.1. Qualitative Zusammensetzung der freien Lipide
	4.2. Quantitative Zusammensetzung der freien Lipide

	4.3. Aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter
5.	Quantitative Biomarkerverteilungen in den Sapropelen von den Bohrlokationen
	964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)79
	5.1. <i>n</i> -Alkane
	5.2. <i>n</i> -Alkohole
	5.3. Langkettige Alkenone
	5.4. Steroidalkohole
	5.5. Langkettige Alkandiole und Keto-ole90
	5.6. <i>n</i> -Fettsäuren
	5.7. Zusammenfassende Darstellung der quantitativen Gruppenzusammensetzung
	und Vergleich mit bereits vorliegenden Studien97
6.	Paläoozeanographische und paläoklimatische Implikationen101
	6.1. Herkunft, Zusammensetzung und Erhaltung des organischen Materials101
	6.1.1 Terrigener vs. mariner Eintrag des organischen Materials101
	6.1.2 Variation der marinen Artenvergesellschaftungen102
	6.1.3 Erhaltung des organischen Materials104
	6.2. Implikationen für die regionale Klimaentwicklung107
	6.2.1 Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen107
	6.2.2 Die mittlere Kettenlänge der langkettigen n-Alkane als Indikator für die
	Kopplung zwischen Land- und ozeanischem Klima im Mittelmeer109
IV	7. ZUSAMMENFASSUNG113
V.	LITERATUR
A	NHANG

ABBILDUNGSVERZEICHNIS (gekürzt)

Abb. I.1.	Das Mittelmeer im West-Ost-Querschnittsprofil und als Übersichtskarte6
Abb. I.2.	Schematische Darstellungen der heutigen Wassermassenzirkulation im Mittelmeer
А. В.	Tiefenverteilung der Wassersalinität während der Sommermonate
Abb. I.3.	C _{org} /N-Verhältnisse in Abhängigkeit vom C _{org} -Gehalt von Sapropelen aus vier Bohrlokationen des ODP-Fahrtabschnitts 160
Abb. I.4.	Ergebnisse der Rock-Eval-Pyrolyse der an Bord der <i>JOIDES Resolution</i> untersuchten Sapropele des ODP-Fahrtabschnitts 160
А.	van Krevelen-Diagramm
В.	Wasserstoff-Indizes in Abhängigkeit vom Corg-Gehalt
Abb. I.5. A.	Lage der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bohrlokationen
	969(Mittelmeerrücken)
В.	West-Ost-Tiefenprofil des gesamten Mittelmeers mit Wassersalinitäten und angedeuteten Strömungsverhältnissen
Abb. I.6.	Lithostratigraphie der Bohrung 964 im Ionischen Becken
Abb. I.7.	Zeit-Teufen-Diagramm der Bohrung 964 mit ausgewählten Nannofossil- und planktischen Foraminiferendaten und den daraus ermittelten Sedimentationsraten
Abb. I.8.	Lithostratigraphie der Bohrung 967 am Fuß des Eratosthenes Seamount27
Abb. I.9.	Zeit-Teufen-Diagramm der Bohrung 967 mit ausgewählten Nannofossil- und planktischen Foraminiferendaten und den daraus ermittelten Sedimentationsraten
Abb. II.1.	Schematische Darstellung der grundlegenden Aufarbeitungs- und Analyseschritte
Abb. III.1.	Gehalt an organischem Kohlenstoff gegen Teufe in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967(Eratosthenes Seamount)49
Abb. III.2.	Schwefelgehalt gegen C _{org} -Gehalt in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)

411.1	1	•	
Ahhil	dungsv	erzeic	hnis
11001	aungov	CI LUIC	mino

Abb. III.3.	Karbonatgehalt gegen C _{org} -Gehalt in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.4.	Gehalte an organischem Kohlenstoff, Schwefel und Karbonat in der Pro- benserie vom Mittelmeerrücken (Site 969)
Abb. III.5.	FID-Gaschromatogramme zweier Kohlenwasserstofffraktionen
Abb. III.6.	Carbon Preference Index gegen Teufe und gegen den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.7.	FID-Gaschromatogramme zweier "Ketofraktionen" aus Sapropelen der Bohrlokation 964 (Ionisches Becken)
Abb. III.8.	FID-Gaschromatogramme zweier "Sterolfraktionen" aus Sapropelen der Bohrlokation 964 (Ionisches Becken)
Abb. III.9.	Kohlenstoffzahlverteilung der Sterole in den untersuchten Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und 969 (Mittelmeerrücken)
Abb. III.10.	FID-Gaschromatogramme zweier "Gesamtextrakte" aus Sapropelen der Bohrlokation 964 (Ionisches Becken)
Abb. III.11.	Verhältnis der kurz- zu langkettigen Fettsäuren gegen den Gehalt anorganischem Kohlenstoff für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.12.	FID-Gaschromatogramme zweier Kohlenwasserstofffraktionen aus der Probenserie über den Corg-reichen Sapropel von ODP Site 969 (Mittelmeerrücken)
Abb. III.13.	FID-Gaschromatogramme von vier Neutralfraktionen aus der Probenserie über den Corg-reichen Sapropel von ODP Site 969 (Mittelmeerrücken) 72
Abb. III.14.	Teufenprofile ausgewählter Biomarker über einen C _{org} -reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken), normiert auf das Sediment
Abb. III.15.	Teufenprofile ausgewählter Biomarker über einen C _{org} -reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken), normiert auf den organischen Kohlenstoffgehalt
Abb. III.16.	Prozentanteil der Alkenone an der Summe der Alkenone und Sterole, und Kohlenstoffzahlverteilung der Sterole über einen C _{org} -reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken)
Abb. III.17.	Teufenprofile von aus Biomarkerkonzentrationen abgeleiteten Parametern und Sc/Al-Verhältnisse über einen C _{org} -reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken)

Abb. III.18.	Vorgeschlagene Änderung der Wassermassenzirkulation während starker Insolations-Maxima an der ODP-Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken) 78
Abb. III.19.	Auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff normierte Summenkonzentra- tion der <i>n</i> -Alkane in den Sapropelen der Bohrlokationen 964(Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount), aufgetragen gegen die Teufe. 80
Abb. III.20.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Sum- menkonzentrationen der <i>n</i> -Alkane vs. C _{org} -Gehalt und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der <i>n</i> -Alkane vs. mittlere Kettenlänge der <i>n</i> -Alkane für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.21.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Sum- menkonzentrationen der vier mengenmäßig wichtigsten <i>n</i> -Alkohole vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.22.	HPA-Index vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964(Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.23.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Sum- menkonzentrationen der Alkenone vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).86
Abb. III.24.	Prozentualer Anteil der Alkenone an der Summe aus Alkenonen und den mengenmäßig wichtigsten langkettigen <i>n</i> -Alkanen und <i>n</i> -Alkoholen für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.25.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Sum- menkonzentrationen der Steroidalkohole vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.26.	Prozentualer Anteil der Steroidalkohole an der Summe aus Steroid- alkoholen und den mengenmäßig wichtigsten langkettigen <i>n</i> -Alkoholen 89
Abb. III.27.	Prozentualer Anteil der Steroidalkohole an der Summe aus Steroid- alkoholen und Alkenonen
Abb. III.28.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der langkettigen Diole vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)

Abb. III.29.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Sum- menkonzentrationen der langkettigen Keto-ole vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.30.	Auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der langkettigen Keto-ole vs. Diole für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.31.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Sum- menkonzentrationen der wichtigsten kurzkettigen vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967(Eratosthenes Seamount)
Abb. III.32.	Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Sum- menkonzentrationen der wichtigsten langkettigen vs. C _{org} -Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967(Eratosthenes Seamount)
Abb. III.33.	Mittlere sedimentäre Summenkonzentrationen der wichtigsten Lipidklassen für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken),967 (Eratosthenes Seamount) und der Probenserie über den C _{org} -reichen Sapropel der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken)
Abb. III.34.	Mittlere, auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkon- zentrationen der wichtigsten Lipidklassen für die Sapropele der Bohrloka- tionen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount)und der Probenserie über den C _{org} -reichen Sapropel der Bohrlokation969 (Mittelmeerrücken)
Abb. III.35.	Gehalt an organischem Kohlenstoff und auf den organischen Kohlenstoff normierte Summenkonzentrationen der Steroidalkohole vs. Cholestanol/ Cholesterin-Verhältnis für die Sapropele der Bohrlokationen 964(Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount) und die Probenserie über den C _{org} -reichen Sapropel der Bohrlokation 969(Mittelmeerrücken)
Abb. III.36.	Teufenprofile der mit Hilfe des Alkenonunsättigungsgrads bestimmten Paläooberflächenwassertemperaturen an den Sapropelen der Bohrloka- tionen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)
Abb. III.37.	Rekonstruierte Alkenon-Oberflächenwassersertemperaturen vs. mittlere Kettenlänge der <i>n</i> -Alkane für die untersuchten Sapropele der Bohrloka- tionen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount) unter Berücksichtigung des geologischen Alters

Abb. III.38	. Organische Kohlenstoffgehalte vs. mittlere Kettenlänge der <i>n</i> -Alkane für
	die untersuchten Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken)und
	967 (Eratosthenes Seamount) unter Berücksichtigung des geologischen
	Alters
Abb. A.1.	GC-MS-Ausschnitt des Elutionsbereich der unbekannten bizyklischenC ₂₅ - Kohlenwasserstoffe und Massenspektren der Verbindungenxxxiv
Abb. A.2.	Strukturen ausgewählter Biomarkerxxxvi

TABELLENVERZEICHNIS (Legende in verkürzter Form)

Tabelle 1	Retentionszeiten und Kovats-Retentions-Indices der unbekannten bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffe
Tabelle A.1.	Pauschalparameter und Konzentrationen ausgewählter Biomarker in den Sapropelen der Bohrung 964D (Ionisches Becken)iii
Tabelle A.2.	Pauschalparameter und Konzentrationen ausgewählter Biomarker in den Sapropelen der Bohrungen 967A+C (Eratosthenes Seamount)xi
Tabelle A.3.	Pauschalparameter und Konzentrationen ausgewählter Biomarker in den Sedimenten der Probenserie über den C _{org} -reichen Sapropel der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken)
Tabelle A.4.	Pauschalparameter und aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den Sapropelen der Bohrung 964D (Ionisches Becken)xxii
Tabelle A.5.	Pauschalparameter und aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den Sapropelen der Bohrungen 967A+C (Eratosthenes Seamount)xxvi
Tabelle A.6.	Pauschalparameter und aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den Sedimenten der Probenserie über den C _{org} -reichen Sapropel der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken)xxix
Tabelle A.7.	Mittlere sedimentäre Konzentrationen der wichtigsten Lipidklassen in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)xxi
Tabelle A.8.	Mittlere, auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Konzentratio- nen der wichtigsten Lipidklassen in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)xxxi
Tabelle A.9.	Bestimmte Korrelationskoeffizienten, Anzahl der untersuchten Proben und statistische Prüfgrößen, berechnet für die Summenkonzentrationen der wichtigsten Lipidklassen in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)xxxii
Tabelle A.10.	Bestimmte Korrelationskoeffizienten, Anzahl der untersuchten Proben und statistische Prüfgrößen, berechnet für die aus Biomarkerkonzentra- tionen abgeleitete Parameter in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und in der Probenserie über den C _{org} -reichen Sapropel vom Mittelmeerrücken (969)xxxiii
Tabelle A.11.	Vereinfachte und systematische Namen ausgewählter Sterolexxxvi

ABKÜRZUNGEN

ACL	Average Chain Length (mittlere Kettenlänge)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HBI	Highly Branched Isoprenoid (stark verzweigte Isoprenoide)
HI	Hydrogen Index (Wasserstoffindex)
HPA	Higher Plant Alcohol Index (Alkohole höherer Landpflanzen)
ID	Innendurchmesser
InjSTD	Injektionsstandard
Irm-MS	Isotope Ratio Monitoring – Mass Spectrometry (Isotopen-MS)
ISTD	Interner Standard
KAS	Kaltaufgabesystem
mbsf	meters below seafloor (Teufe)
mcd	meters composite depth (korrigierte Teufe)
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
MIS	Marine Isotope Stage (Marines Isotopenstadium)
MS	Massenspektrometrie
MSTFA	N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid
NSO	Heterokomponenten
ODP	Ocean Drilling Program (Internationales Tiefseebohrprogramm)
OI	Oxygen Index (Sauerstoffindex)
OIS	Oxygen Isotope Stage (Sauerstoffisotopenstadium)
RIC	Reconstructed Ion chromatogram (Rekonstruiertes Totalionenstromchroma-
	togramm)
SST	Sea Surface Temperature (Oberflächenwassertemperaturen)
TC	Total Carbon (Gesamtkohlenstoffgehalt)
TOC	Total Organic Carbon (Gehalt an organischem Kohlenstoff)
TS	Total Sulfur (Gesamtschwefelgehalt)

KURZFASSUNG

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von organisch-geochemischen Untersuchungen an Sapropelen aus den Tiefseesedimenten des östlichen Mittelmeers vorgestellt. Das Probenmaterial mit einem maximalen Alter von etwa 3,5 Millionen Jahren stammt aus Bohrungen, die während des Fahrtabschnitts 160 des internationalen Tiefseebohrprogramms *Ocean Drilling Program* abgeteuft wurden. Die Bestimmung von Elementgehalten und der Konzentrationen einer Vielzahl mariner und terrestrischer Biomarker im extrahierbaren organischem Material wurde genutzt, um die paläoklimatischen und paläoozeanographischen Bedingungen dieser für die Tiefsee ungewöhnlichen Sedimentablagerungen zu rekonstruieren.

Die hohen Gehalte an organischem Kohlenstoff mit Werten von bis zu 32% zeigen im Vergleich zur heutigen Situation und entsprechenden Zeiträumen in der geologischen Vergangenheit drastisch veränderte Paläoumweltbedingungen im Mittelmeerraum während der Ablagerung der Sapropele an. Mit den hohen Mengen des während der Sapropelablagerung in das Sediment eingetragenen (metabolisierbaren) organischen Materials gehen ebenfalls hohe sedimentäre Schwefelgehalte einher.

Die Gruppenzusammensetzung der freien Lipide wird in allen in dieser Arbeit untersuchten Sapropelen von molekularen Fossilien mariner Herkunft dominiert. Die wichtigsten Lipidklassen sind langkettige Alkenone, Steroidalkohole, Alkandiole, Keto-ole und Fettsäuren. Die langkettigen Alkenone sind Anzeiger für den Eintrag von Haptophyceen, Alkandiole und Keto-ole stammen (vermutlich) von marinen Mikroalgen. Die komplexen Verteilungen der Sterole in Verbindung mit ihrer Kohlenstoffzahlverteilung und den Konzentrationen anderer Biomarker zeigen einen überwiegenden Eintrag dieser Lipidklasse aus einer Vielzahl mariner Organismen an. Die langkettigen Fettsäuren stammen zumindest in den extrem an organischem Material angereicherten Sapropelen sehr wahrscheinlich ebenfalls aus autochthoner Produktion. Der Eintrag von terrigenem Detritus während der Ablagerung der Sapropele ist gering und wird hauptsächlich durch die Verteilungen der langkettigen n-Alkane und n-Alkohole dokumentiert. Dieser Eintrag ist in das weiter östlich liegende Ablagerungsgebiet der Bohrlokation 967 südlich von Zypern gleichmäßiger als in das Ionische Becken (ODP Site 964). Dieser Sachverhalt ist auf die unterschiedlichen Eintragswege des terrestrischen Materials zurückzuführen.

Untersuchungen der Konzentrationen einzelner Biomarker und Biomarkerklassen zeigen deutliche zeitliche Variationen in einem mit einer Auflösung von einigen hundert Jahren beprobten C_{org} -reichen Sapropel vom Mittelmeerrücken (ODP Site 969) und somit bedeutende Änderungen in der (marinen) Artenvergesellschaftung während der Ablagerung eines Sapropels an. Die auf der Grundlage von Biomarkern abgeleiteten Parameter (SST, ACL, HPA, Kohlenstoffzahlverteilung der Sterole und Stanol/Stenol-Verhältnisse) weisen demgegenüber systematische Änderungen auf.

Die Erhaltung des organischen Materials in den Sapropelen muß als gut bis sehr gut bezeichnet werden. Eine hervorragende Erhaltung in den C_{org}-reichen Sapropelen kann aus der Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt und den auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen der relativ labilen Steroidalkohole und langkettigen Fettsäuren abgeleitet werden. Der Befund einer besonders guten Erhaltung in diesen Sapropelen wird durch die Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt und den Cholestanol/Cholesterol-Verhältnissen untermauert.

Die auf der Grundlage des Unsättigungsgrads der langkettigen Alkenone rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperatur spiegeln den heutigen West-Ost-Gradienten im östlichen Mittelmeer wider und vollziehen die klimatische Entwicklung des Mittelmeerraums seit dem Beginn des mittleren Pliozäns nach. Die Temperaturunterschiede zwischen einzelnen spätquartären Sapropelen sind stark ausgeprägt; die pliozänen Sapropele weisen dagegen relativ gleichmäßige und hohe Temperaturen auf und zeigen einen schwachen lateralen Gradienten zwischen den Teilbecken an.

Die systematischen Variationen der Paläooberflächenwassertemperatur und des organischen Kohlenstoffgehalts mit der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane signalisieren eine Kopplung zwischen Land- und ozeanischem Klima. Im Vergleich zu den Untersuchungen in atmosphärischen Stäuben und küstennahen Sedimentationsräumen und im Analogieschluß zu den Ergebnissen palynologischer Untersuchungen in spätquartären Sapropelen sind im Mittelmeerraum höhere mittlere Kettenlängen der *n*-Alkane Anzeiger für wärmere und humidere klimatische Bedingungen auf dem Kontinent. Die pliozänen Sapropele wurden, wie aus den ACL- und SST-Werten abgeleitet werden kann, wahrscheinlich relativ einheitlich unter ähnlich warmen und humiden kontinentalen Klimabedingungen wie während der Bildung des S5-Sapropels (Eem) abgelagert. Im Gegensatz hierzu zeigen die stärkeren Schwankungen dieser Parameter zwischen den jüngeren Sapropelen deutliche klimatische Wechsel in der jüngeren geologischen Vergangenheit im Mittelmeerraum an

ABSTRACT

In this thesis, results of organic geochemical investigations of deep-sea sapropels from the eastern Mediterranean Sea are presented. The samples with a maximum geological age of approximately 3.5 million years were recovered during *Ocean Drilling Program* Leg 160. Elemental parameters as well as the amounts of marine and terrestrial biomarkers in lipid extracts were used to reconstruct paleoclimatic and paleoceanographic conditions leading to the deposition of these exceptional sediments in the deep sea.

The high organic carbon contents up to 32% indicate dramatically changed climatic conditions in the Mediterranean Sea and on the surrounding continents during times of sapropel formation. These conditions were entirely different from the modern situation and analogous time periods in the geological past. The high amount of the metabolizable organic matter reaching the seafloor during phases of sapropel formation is paralleled by high sedimentary sulfur contents.

The compound class composition of free lipids in all samples is dominated by biomarkers from marine sources. The most important lipid classes are long-chain alkenones, steroid alcohols, alkanediols, keto-ols and fatty acids. The long-chain alkenones are indicative of the supply from *Haptophytes*, and alkanediols and keto-ols are most likely from marine microalgae. The complex mixtures of steroid alcohols together with their carbon number distributions and concentrations of other biomarker indicate a predominatntly marine source with a great diversity of marine organisms for this lipid class. The long-chain fatty acids, especially in the organic-matter rich sapropels, also most likely originate from autochthonous production. The low supply of terrigenous organic detritus is represented by long-chain *n*-alkanes and *n*-alcohols. This supply is more regular at the more easterly Site 967, south of Crete, than in the Ionian Basin (Site 964) as a result of differences in the transport pathways to the different depositional areas.

Analyses of biomarker and biomarker class concentrations in a sequence of subsamples with a time resolution of hundreds of years over an extremely organic-carbon-rich sapropel from the Mediterranean Ridge (ODP Site 969) display major temporal variations and, thus, significant variations in the marine community during sapropel formation. In contrast to that, biomarker-derived parameters (SST, ACL, HPA, sterol carbon number distribution and stanol/stenol-ratio) show systematic changes.

Organic matter preservation in the sapropel layers is very good to excellent. The probably outstanding preservation in organic-carbon rich sapropels can be seen by the correlation of organic-carbon-normalized amounts of relatively labile steroids and labile long-chain fatty acids with organic carbon contents, and is supported by elevated cholestanol/cholesterol ratios in these sapropels. Alkenone derived paleo-sea surface temperatures mirror the modern west-east gradient in the eastern Mediterranean Sea, and their temporal changes reflect the climatic evolution in this region since the beginning of the middle Pliocene. The variations in temperature are pronounced between single Late Quaternary sapropels; in contrast, Pliocene sapropels display higher and more equal temperatures and indicate a reduced gradient between the different basins.

The systematic variations of paleo-sea surface temperature and organic carbon content with average chain length of *n*-alkanes indicate a coupling of land and oceanic climate. Together with published results of chain length distributions in atmospheric dusts and marine sediments and in relationship to palynological investigations of Late Quaternary sapropels, higher average chain lengths of *n*-alkanes suggest a warmer and more humid land climate. Pliocene sapropels, as indicated by ACL and SST values, were deposited under relatively uniformly warm and humid conditions similar to the conditions leading to the formation of the S5 sapropel (Eemian). The variations between younger sapropels point to distinct climatic changes during the Pleistocene in the Mediterranean Sea area.

I. ALLGEMEINER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

In helle, homogene Kalksteine eingeschaltete grün-braune bis schwarze, laminierte Lagen, sogenannte Rhythmite oder Laminite, sind ein lange bekanntes Phänomen in Landaufschlüssen des Mittelmeerraums. Bei diesen Formationen handelt es sich um unter marinen Bedingungen abgelagerte Sedimente, die heute als Folge tektonischer Prozesse an Land anstehen. Bradley (1938) vermutete ähnliche Sedimentabfolgen in den Tiefseebecken des heutigen Mittelmeers, insbesondere des östlichen Beckens, und einer schwedischen Tiefsee-Expedition gelang 1947/48 erstmals die Bestätigung dieser Hypothese (Kullenberg, 1952).

Die eingeschalteten Lagen, in den Tiefseesedimenten auch **Sapropele** genannt (gr. $\sigma\alpha\pi\rho\sigma\varsigma$, Fäulnis, und $\pi\eta\lambda\sigma\varsigma$, Schlamm; Olausson, 1961), unterscheiden sich stark in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Zusammensetzung von den einbettenden (hemi-)pelagischen Sedimenten, die den unter heutigen Umweltbedingungen im Mittelmeer abgelagerten Sedimenten ähneln. Deren Ablagerung wird geprägt durch eine oligotrophe Nährstoffversorgung und eine nur geringe Primärproduktivität in der photischen Zone. Die geringe Verfügbarkeit der Nährstoffe ist eine direkte Folge der negativen Wasserbilanz des gesamten Mittelmeers. Derartige Bedingungen begünstigen grundsätzlich nicht die Ablagerung und Erhaltung von organischem Material in den Sedimenten der Tiefsee.

Im Gegensatz hierzu ist die bedeutendste Eigenschaft der Sapropele ihre (teilweise extreme) Anreicherung an organischem Material; sie stellen in vielerlei Hinsicht moderne Analoga der kretazischen Schwarzschiefer dar. Ihre Entdeckung sowohl in Sedimenten des Flachwasserbereichs als auch der Tiefsee bewies, daß in der geologischen Vergangenheit phasenweise Umweltbedingungen geherrscht haben müssen, die sich deutlich von den heutigen Bedingungen unterschieden und beckenweit die Ablagerung solcher für die Tiefsee außergewöhnlicher Sedimente ermöglichten. Sowohl die Anzahl der Sapropele als auch die Gehalte an organischem Kohlenstoff sind östlich der Straße von Sizilien höher als im westlichen Teilbecken, eine Folge der noch stärkeren ozeanographischen Isolierung des östlichen Teilbeckens.

Spätestens seit der Vermutung Bradleys (1938) hat sich ein langer wissenschaftlicher Diskurs über die für die Sapropelbildung notwendigen Umweltbedingungen entwickelt. Zentrale Fragestellungen waren und sind das zeitliche Auftreten einzelner Sapropele, die zeitlichen Muster ihrer Ablagerung und die klimatischen und ozeanographischen Bedingungen, die zu ihrer Bildung und Erhaltung führten. Es kann heute durch eine Vielzahl unterschiedlichster Studien als gesichert gelten, daß das zeitliche Auftreten der Sapropele und somit auch ihr zeitliches Verteilungsmuster eng an die periodischen Veränderungen der Erdbahnparameter, die Milankovitch-Zyklen, gekoppelt ist (z.B. Berger und Loutre, 1991). Hierbei scheint in erster Linie die Präzessions-Bewegung der Erdachse mit einer Zyklizität von 23 ka von entscheidender Bedeutung zu sein, wenngleich auch die Änderung des Neigungswinkels der Erdachse zur Umlaufbahn um die Sonne mit einer Zyklizität von 40 ka eine Rolle spielt (Kroon *et al.*, 1998).

Wesentlich kontroverser wurden die zugrundeliegenden klimatischen und ozeanographischen Bedingungen der Sapropelbildung diskutiert, wobei Sapropele auch grundsätzlich im Sinn der Modellentwicklung für die Bildung von an organischem Kohlenstoff reichen Tiefseesedimenten von Bedeutung sind. Die dabei hauptsächlich für die Ablagerung der Sapropele verantwortlich gemachten Mechanismen lassen sich unter die zueinander diametralen Ansätze des Anoxia-Modells (Demaison, 1991) und des Hochproduktivitätsmodells (Pedersen und Calvert, 1990) subsumieren (siehe Abschnitt I.2.). Es hat seit der Entdeckung der Sapropele in den Tiefseesedimenten des Mittelmeers nicht an Studien gefehlt, die nach Zeugnissen für den Beweis für eines der beiden Modelle suchten. Zentrale Gegenstände dieser Untersuchungen waren u.a. die Bestimmung der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse, die sedimentäre Artenzusammensetzung (z.B. der Foraminiferen) und deren zeitliche Variabilität und die palynologische, mineralogische und geochemische Zusammensetzung der Sedimente (siehe Abschnitt I.3.3).

Ein wichtiger Schritt zu einem besseren Verständnis der Sapropelbildung war die Kopplung der übergeordneten globalen Klimaveränderungen, wie sie durch die zeitliche Kontrolle der Sapropelablagerung angezeigt werden, mit regionalen Änderungen des klimatischen Regimes. Rossignol-Strick (1985) konnte zeigen, daß die Ablagerung der Sapropele eng an die Monsun-Intensität auf der nördlichen Erdhalbkugel gebunden ist. Eine erhöhte Monsun-Intensität, die während der Präzessions-Minima zu beobachten ist, führt zu einer Erhöhung der Niederschlagsmengen insbesondere auf der äthiopischen Hochebene und somit zu einem erhöhten Frischwassereintrag über den Nil in das östliche Mittelmeer. Rohling und Hilgen (1991) vermuteten eine parallel verlaufende Erhöhung der Niederschlagsmengen auf den nördlich des Mittelmeers gelegenen Landmassen und machten dafür Veränderungen im Tiefdrucksystem über dem Mittelmeer, einem Ausläufer des atlantischen Drucksystems, verantwortlich. Als Folge dieser erhöhten Frischwassereinträge legte Rohling (1994) mit Hilfe von Modellrechnungen eine Anhebung der Pyknokline, der Salzsprungschicht, in geringere Wassertiefen während der Phasen der Sapropelbildung nahe. Dadurch würden nährstoffreiche Intermediär-Wassermassen in den unteren Bereich der photischen Zone gelangen und somit eine zusätzlichen Zone erhöhter Produktivität ('Deep Chlorophyll Maximum') ausbilden.

Seit Beginn des internationalen Deep Sea Drilling Program (DSDP) und der Fortführung als Ocean Drilling Program (ODP) wurden insgesamt fünf Fahrtabschnitte (Legs 13A, 42A, 107, 160 und 161) der tektonischen, ozeanographischen und klimatischen Entwicklung dieser Region gewidmet. Während ODP Leg 160 im östlichen Mittelmeer (Mediterranean I, 7. März - 5. Mai 1995) wurden an insgesamt elf Bohrlokationen einzigartige Sapropelabfolgen mit einem maximalen Alter von 5 Millionen Jahren erbohrt. Die in dieser Arbeit durchgeführten organisch-geochemischen Untersuchungen der Sapropele als Zeichen für gravierende Umweltveränderungen im Mittelmeer und auf den umgebenden Kontinenten seit dem frühen Pliozän galten folgenden Fragestellungen:

- Wie läßt sich das organische Material der Sapropele auf der Basis der Verteilungsmuster und Konzentrationen der freien Lipide charakterisieren? Lassen die Zusammensetzungen der Lipide Rückschlüsse auf wechselnde Anteile aus mariner Primärproduktion und terrigenem Landeintrag zu?
- Unterscheiden sich Sapropele deutlich unterschiedlicher organischer Kohlenstoffgehalte in der Zusammensetzung der Lipide, und ergeben sich daraus Implikationen für unterschiedliche Ablagerungsbedingungen?
- Können in den Sapropelen auf molekularer Ebene Anzeichen für geringere Sauerstoffgehalte in der Wassersäule während ihrer Ablagerung gefunden werden?
- Welche Rückschlüsse auf eine Kopplung zwischen Landklima und ozeanographischen Verhältnissen können gezogen werden?

2. Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten

Die Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten wird von einer Vielzahl unterschiedlicher Mechanismen gesteuert. Grundsätzlich lassen sich hierbei produktivitätsgesteuerte Prozesse (einschließlich des Eintrags allochthonen Materials) und erhaltungsgesteuerte Prozesse unterscheiden. Die Biosynthese der Organismen, beginnend mit einfachen chemischen Verbindungen wie Kohlendioxid oder Methan, ist ein komplexes System von biochemischen Reaktionen und ermöglicht erst die Bildung von organischem Material. Das Absterben der Organismen führt dann in der Regel zu einem fast vollständigem Abbau der organischen Verbindungen, sowohl während des Sedimentationsprozesses als auch nach der Einlagerung in das Sediment. Die Bedeutung der Faktoren, die für die Akkumulation und Erhaltung des organischen Materials in marinen Sedimenten verantwortlich sind, waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (z.B. Calvert *et al.*, 1992a; Cowie und Hedges, 1992; Demaison, 1991; Hedges und Keil, 1995; Pedersen und Calvert, 1990; Stein, 1991).

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Zusammenhänge zwischen der Bioproduktivität, den Sauerstoffverhältnissen in der Wassersäule und der Menge und Zusammensetzung des sedimentären Materials, zumindest in ihrer Bedeutung für den organischen Kohlenstoffgehalt im Sediment, unterschiedlich interpretiert werden können. Wegen der zentralen Bedeutung dieser Interpretationen für die Rekonstruktion der Umweltbedingungen während der Sapropelbildung sollen die wichtigsten Ansätze hier noch einmal skizziert werden.

Das **Anoxia-Modell** (Demaison, 1991) geht von einer erhöhten Erhaltung des organischen Materials aufgrund sauerstoffverarmter bzw. anoxischer Bedingungen in weiten Bereichen der Wassersäule, teilweise bis in die photische Zone, aus. Zurückgeführt wird dies in erster Linie auf eine verringerte (oder im Extremfall unterdrückte) aerobe mikrobielle Aktivität. Das gilt sowohl für Sauerstoffminimumzonen in mittleren Wassertiefen, wie sie insbesondere unterhalb Hochproduktivitätszonen an Kontinentalrändern auftreten, als auch für stagnierende ozeanische Becken wie das Schwarze Meer.

Im Gegensatz zu diesem Modell geht das **Produktivitätsmodell** (Pedersen und Calvert, 1990) davon aus, daß die Ablagerung von Sedimenten mit hohen Gehalten an organischem Material in erster Linie auf eine hohe Primärproduktivität (z.B. in Auftriebsgebieten) zurückzuführen ist. Es werden dabei als Folge des Überangebots an abgestorbener Biomasse große Mengen dieses Materials in tieferliegende Wasserschichten exportiert und schließlich im Sediment abgelagert. Zusammen mit erhöhten Landeinträgen in diesen in der Regel küstennahen Sedimentationsräumen führt dies zu hohen Sedimentakkumulationsraten, die das schon abgelagerte Material vor einem weitergehenden aeroben mikrobiellen Abbau schützen. Weiterhin sind die mittleren Aufenthaltszeiten in der Wassersäule aufgrund der geringen Wassertiefe kürzer als in landfernen Ablagerungsräumen, was zu einem verminderten vorsedimentären Abbau des organischen Materials führt. Pedersen und Calvert (1990) belegen die Bedeutung der Primärproduktion an Ergebnissen aus unterschiedlichen Ablagerungsräumen (klassische Auftriebsgebiete, unterschiedlich ventilierte Fjorde, Schwarzes Meer) und verneinen einen Zusammenhang zwischen der Erhaltung von organischem Material und dem Sauerstoffgehalt in der Wassersäule.

Neben diesen Mechanismen wurde eine ganze Reihe weiterer Faktoren diskutiert, die für die Erhaltung von organischem Material verantwortlich sein können. Hierzu gehören z.B. Sedimentationsraten, die Art des organischen Materials, Adsorption und Geopolymerisation (Canfield, 1994; Cowie und Hedges, 1992; Hedges und Keil, 1995; Lee, 1994; Mayer, 1994). Es ist davon auszugehen, daß die Akkumulation und Erhaltung von organischem Material durch ein komplexes Zusammenwirken zahlreicher Faktoren gesteuert wird, deren Beiträge je nach Ablagerungssituation unterschiedlich sein können.

3. Das Untersuchungsgebiet Mittelmeer

Das Mittelmeer ist in vielerlei Hinsicht ein interessantes Untersuchungsgebiet für geound meereswissenschaftliche Forschung. Zum einen können wegen seiner geographischen Lage in der Kollisionszone zwischen der afrikanischen und eurasischen Platte geotektonische Prozesse wie z.B. Kollision, Subduktion und Überschiebung studiert werden (Ben-Avraham und Nur, 1986; Poole und Robertson, 1992; Robertson, 1998). Als Folge dieser Prozesse sind z.B. seit dem Beginn des Tertiärs auf dem europäischen Festland die Alpen und Pyrenäen entstanden. Die komplexe morphologische Struktur des Mittelmeers mit seinen zahlreichen Schwellen und Teilbecken ist ebenfalls auf diese Vorgänge zurückzuführen (siehe Abb. I.1.). Andererseits stellt das Mittelmeer mit seiner flachen und schmalen Verbindung zum Atlantik ein Randmeer dar, was aus der Sicht der Meeresforschung von besonderer Bedeutung ist, denn in derartigen, relativ isolierten Ablagerungsräumen können globale Klimaänderungen zu dramatischen Änderungen der regionalen Umweltbedingungen führen. Aus der Sicht der Paläoumweltforschung waren deswegen das Vorliegen von messinischen Evaporiten und das periodische Auftreten von an organischem Kohlenstoff reichen Lagen, den Sapropelen, von besonderem Interesse.



Abb. I.1. Das Mittelmeer im West-Ost-Querschnittsprofil und als Übersichtskarte (nach Emeis *et al.*, 1996).

Die vor etwa 5,5 Millionen Jahren gebildeten Evaporite sind das Ergebnis der nahezu vollständigen Schließung der Straße von Gibraltar. Diese Meerenge mit einer Breite von etwa 20 km und einer maximalen Wassertiefe von 324 m ist von entscheidender Bedeutung für die Wasserbilanz des Mittelmeers und die damit verbundenen Stofftransporte. Das abrupte Ende dieser Austrocknungsperiode, der sog. Messinischen Krise, geschah wahrscheinlich nicht wie früher vermutet durch ein tektonisch induziertes Aufbrechen der Verbindung zum Atlantik (Hsü et al., 1978), sondern als Folge eines globalen Meeresspiegelanstiegs (J. McKenzie, pers. Mitteilung). In einigen Subbecken des Mittelmeers (z.B. Tyro- und Bannock-Becken) liegen als Folge tektonischer Prozesse diese Evaporite nur wenig unterhalb der Sediment/Wasser-Grenze und führen zu hypersalinen und anoxischen Bedingungen im Bodenwasser. Aufgrund dieser außergewöhnlichen chemischen Charakteristika sind diese Becken intensiv geochemisch untersucht worden (de Lange et al., 1990; Howell und Thunell, 1992; Rutten und de Lange, 1997; Scientific staff of Cruise Bannock, 1985; van der Weijden et al., 1989). Durch Analyse der Porenwässer konnte auch auf das Vorkommen und die Zusammensetzung tieferliegender Evaporite geschlossen werden (Emeis et al., 1996).

Die nach der Messinischen Krise abgelagerten pliozänen bis holozänen Sapropele des Mittelmeers zeichnen sich gegenüber den sie umgebenden Sedimenten durch ungewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften aus. Nach Kidd *et al.* (1978) sind sie als diskrete Sedimentlagen mit einer Mächtigkeit von mindestens einem Zentimeter und einem Gehalt an organischem Kohlenstoff von mindestens zwei Prozent definiert. Eine sapropelische Lage ist nach den selben Autoren durch einen Gehalt an organischem Kohlenstoff zwischen 0,5% und 2,0% definiert. Daß diese Definitionen nicht als ausschließlich anzusehen sind, ergibt sich aus Prozessen, die nicht unmittelbar mit der Ablagerung von an organischem Kohlenstoff reichen Lagen geknüpft sind, wie z.B. die Verdünnung mit siliziklastischem Material in (küstennahen) Bereichen oder die postsedimentäre Oxidation des ursprünglich abgelagerten organischen Materials ("burnt-down"-Sapropele; siehe Emeis *et al.*, 1996). So wurden die während des ODP-Fahrtabschnitts 161 im westlichen Mittelmeer erhaltenen Sedimente mit mehr als 1% C_{org} als Sapropel bzw. alternativ allgemein als "Organic Rich Layer" klassifiziert (Comas *et al.*, 1996).

Das Auftreten dunkel gefärbter, an organischem Kohlenstoff reicher Lagen in Landaufschlüssen ehemaliger mariner Sedimente im Mittelmeerraum, z.B. auf Sizilien, ist schon lange bekannt. Die erste Entdeckung der Sapropele in den Tiefseesedimenten des Mittelmeers gelang einer schwedischen Tiefsee-Expedition 1947/48 (Kullenberg, 1952), und seitdem waren die Sapropele Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Daß es sich hierbei um ein Phänomen handelt, das gleichzeitig im gesamten östlichen Mittelmeerraum auftrat, konnte erstmals von Stanley (1978) gezeigt werden und wurde in vielen nachfolgenden Studien bestätigt (z.B. Lourens *et al.*, 1998; Sakamoto *et al.*, 1998). Sapropele im westlichen Becken wurden erstmals im Tyrrhenischen Meer gefunden (Emeis *et al.*, 1991a). Ihre Ausbreitung bis hinein ins Alboran-Becken konnte während des ODP-Fahrtabschnitts 161 bewiesen werden; allerdings wurden sie dort erst seit dem Beginn des Pleistozäns abgelagert (Comas *et al.*, 1996).

Die Entstehungsgeschichte der Sapropele ist aus zwei Gründen interessant. Zum einen führt ihre Erforschung zu einem besseren Verständnis regionaler und globaler Klimaentwicklungen und deren Auswirkungen auf die Umweltbedingungen. Zum anderen können Sapropele als Modelle für C_{org}-reiche Ablagerungen gelten und somit detaillierte Erklärungsansätze für die Ablagerung auch älterer C_{org}-reicher Sedimente, wie z.B. der Kreide-Schwarzschiefer, liefern. Aufgrund der Bedeutung für die Entstehung der Sapropele werden im folgenden Abschnitt sowohl die heutigen ozeanographischen und klimatologischen Umweltbedingungen im Mittelmeerraum dargestellt als auch die konträren Bildungshypothesen für die Ablagerung der Sapropele diskutiert.

3.1. Hydrographie und Produktivität im heutigen Mittelmeer

Die heutigen ozeanographischen Bedingungen im Mittelmeer können als anti-ästuarine Zirkulation beschrieben werden (Abb. I.2.; Wüst, 1961). Atlantisches Oberflächenwasser gelangt als Folge der vorherrschenden Windströmungsverhältnisse durch die Straße von Gibraltar in das Mittelmeer. Aufgrund der negativen Wasserbilanz des Mittelmeers und des lateralen Temperaturgradienten nimmt die Salinität dieser Oberflächenströmung kontinuierlich von West nach Ost um mehr als 3 psu zu und erreicht Werte von über 39 psu im östlichen Teil des Mittelmeers (Levante). Der Temperaturgradient ist im Sommer mit 6°C (July: 21°C in der Alboran-See und 27°C vor der israelischen Küste; http://ferret.wrc.noaa.gov) etwa doppelt so groß wie im Winter (15°C bzw. 18°C). Das durch Verdunsten mit Salz angereicherte Wasser sinkt in der Levantinischen See ab und bildet dort das Levantinische Intermediärwasser (LIW), das in einer Tiefe zwischen etwa 300 und 1000 m über die Straße von Sizilien in das westliche Mittelmeerbecken zurückfließt. Dort strömt es als Mediterranes Intermediärwasser (MIW) teilweise durch die Straße von Gibraltar in den Atlantik (Mediterranean Outflow Water). Die Wasserzirkulation im Mittelmeer wird somit hauptsächlich durch die negative Wasserbilanz und den damit verbundenen Salinitätsgradienten zwischen den beiden Teilbecken angetrieben (Bryden und Kinder, 1991). Die Tiefenwasserbildung im Mittelmeer spielt demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle. Im östlichen Teilbecken wird das Tiefenwasser hauptsächlich in den Wintermonaten aus der Adria gespeist (MEDOC GROUP, 1970); in (vermutlich) unregelmäßigen Abständen ist auch die Bildung von Tiefenwasser im Ägäischen Meer von Bedeutung (E. Rohling, pers. Mitteilung). Im westlichen Mittelmeer erfolgt die Bildung im Ligurischen Meer als Folge der winterlichen Abkühlung und des Einflusses des Mistrals (MEDOC GROUP, 1970).

Das in der Straße von Gibraltar einfließende Oberflächenwasser ist wärmer (15°C), nährstoffärmer (0,24 μ mol/kg PO₄³⁻) und weniger salin (36,20 g/kg) als das wieder aus dem Mittelmeer ausfließende Intermediärwasser (13°C, 0,40 μ mol/kg PO₄³⁻ und 38,45 g/kg; Béthoux, 1989; Sarmiento *et al.*, 1988). Diese Bedingungen führen in der Gesamtbilanz zu einem Nährstoffexport aus dem Mittelmeer in den Atlantik. Ähnliche Konzentrationsverhältnisse herrschen in der Straße von Sizilien, wo das in das östliche Mittelmeer einfließende Oberflächenwasser mit Werten von 0,126 μ mol/kg PO₄³⁻ um etwa den Faktor drei geringere Phosphatkonzentrationen aufweist als das austretende Intermediärwasser. Diese verminderten Nährstoffkonzentrationen ermöglichen nur eine moderate Primärproduktion mit Werten von 25-50 g C m⁻² yr⁻¹ im offenen Mittelmeer und von 60-75 g C m⁻² yr⁻¹ in einigen Küstenbereichen (Béthoux, 1989). Sie führen heute im östlichen Teil des Mittelmeers zur Ablagerung von (hemi-)pelagischen Sedimenten mit Gehalten an organischem Kohlenstoff von in der Regel weniger als 0,2% (z.B. Emeis *et al.*, 1996). Die Sedimentationsraten im offenen Mittelmeer sind mit

Werten zwischen 20 und 50 m/Ma (Emeis *et al.*, 1996) ebenfalls moderat und begünstigen unter den heutigen Bedingungen nicht die Ablagerung von C_{org} -reichen Sedimenten (z.B. Stein, 1991).





Abb. I.2. Schematische Darstellungen der heutigen Wassermassenzirkulation im Mittelmeer

- A. Tiefenverteilung der Wassersalinität während der Sommermonate (vereinfacht nach Wüst, 1961; MIW: Mediterranean Intermediate Water, LIW: Levantine Intermediate Water, WMDW: Western Mediterranean Deep Water, EMDW: Eastern Mediterranean Deep Water, nmi: nautische Meilen).
- B. Wassermassenzirkulation zwischen den Teilbecken des östlichen Mittelmeers und Austausch mit dem Schwarzen Meer und über die Sizilien/Malta-Schwelle (nach Malanotte-Rizzoli und Hecht, 1988; gelb: einströmendes Oberflächenwasser, blau: Tiefenwasser, rot: ausströmendes Intermediärwasser).

3.2. Modelle der Sapropelbildung

Zur Erklärung der Sapropelablagerung wurden in der Vergangenheit hauptsächlich zwei gegensätzliche Modelle diskutiert: das Erhaltungsmodell und das Produktivitätsmodell.

Für beide Modelle konnten in Bezug auf die Sapropelbildung im Mittelmeer wissenschaftlich Belege gefunden werden.

Bradley (1938) vermutete, daß die an organischem Kohlenstoff reichen Lagen als Folge einer veränderten Wasserbilanz im Mittelmeer während der Glaziale abgelagert wurden. Er führte dies auf einen niedrigeren globalen Meeresspiegelstand, höheren Süßwassereintrag als Folge höherer Niederschlagsmengen und eine daraus resultierende stabile Dichteschichtung (Stratifizierung) der Wassersäule im Mittelmeer, insbesondere im östlichen Becken, zurück. Die Abschwächung der ozeanographischen Zirkulation führe zu einer Sauerstoffzehrung in den tiefer liegenden Wassermassen, zur Bildung von freiem Schwefelwasserstoff in der Wassersäule und zum Erliegen der benthischen Aktivität. Als Folge der Abwesenheit sowohl von Sauerstoff als auch von benthischen Organismen komme es zu einem langsameren Abbau des absinkenden und abgelagerten organischen Materials und somit zu höheren organischen Kohlenstoffgehalten im Sediment.

Das Erhaltungsmodell erfuhr zunächst dadurch Bestätigung, daß die in den Sapropellagen gefundenen Schalen der planktischen Foraminiferen negative Anomalien der stabilen Sauerstoffisotopenverhältnisse aufwiesen (Vergnaud-Grazzini et al., 1986; Williams et al., 1978), welche als Indikatoren verminderter Oberflächenwassersalinitäten und somit eines erhöhten Frischwassereintrags interpretiert wurden. Darüber hinaus wurden in den Sapropelen des späten Pleistozäns vermehrt Foraminiferenarten nachgewiesen, die bevorzugt in weniger salinaren Gewässern leben (Thunell et al., 1984). Als mögliche Quellen des erhöhten Frischwassereintrags wurden unterschiedliche Herkunftsgebiete angenommen. Olausson (1961) konnte eine zeitliche Verbindung zwischen der Sapropelablagerung und den Glazial/Interglazial-Zyklen nachweisen und vermutete deshalb als Folge von Abschmelzprozessen auf der Eurasischen Platte einen erhöhten Schmelzwasserzustrom. Im Gegensatz hierzu wies Rossignol-Strick (1983, 1985) einen engen zeitlichen Zusammenhang zwischen der Sapropelbildung und der Stärke des Afrikanischen Monsuns nach und führte den Frischwassereintrag somit auf einen erhöhten Nileintrag zurück. Spätere Arbeiten (Cramp et al., 1988; Rohling und Hilgen, 1991) postulierten zusätzlich zum Nileintrag erhöhte Niederschlagsmengen auf den nördlich an das Mittelmeer angrenzenden Landmassen (NBEM, Northern Borderlands of the Eastern Mediterranean). Dieses Modell weist unter Zugrundelegung von zur heutigen Situation ähnlichen Primärproduktivitätsraten Schwächen in der Beschreibung der Mechanismen auf, die die vollständig anoxischen Verhältnissen in der Wassersäule (Sarmiento et al., 1988) und die Ablagerung extrem Corg-reicher Sapropele beschreiben können.

Calvert (1983) und weitere Autoren (Krom *et al.*, 1992; Sutherland *et al.*, 1984) konnten zeigen, daß die Sapropelablagerung an höhere Exportraten von organischem Material

aus der photischen Zone geknüpft ist. Es ist unklar, ob diese erhöhten Exportraten durch eine zusätzliche Nährstoffversorgung vom Kontinent oder durch eine Umkehrung der Zirkulation im Mittelmeer bedingt sind. Zum heutigen Zeitpunkt muß davon ausgegangen werden, daß zumindest in der Straße von Gibraltar die Strömungsverhältnisse während der Ablagerung der jüngsten Sapropele qualitativ den heutigen entsprochen haben (Vergnaud-Grazzini *et al.*, 1989; Zahn *et al.*, 1987). Inwieweit dieser Sachverhalt auch für die Straße von Sizilien zutrifft, ist nicht eindeutig geklärt (Sarmiento *et al.*, 1988; Thunell *et al.*, 1984).

Neuere Ansätze versuchen die erhöhten Primärproduktivitäten während der Sapropelablagerung bei ähnlicher Zirkulation auf die Ausbildung einer zusätzlichen Zone erhöhter Produktivität ('Deep Chlorophyll Maximum') zurückzuführen (Rohling, 1991a, b, 1994). Als Folge des erhöhten Frischwassereintrags kam es hierbei während der Ablagerung der Sapropele zur Anhebung der Dichtesprungschicht (Pyknokline), so daß nährstoffreiches Intermediärwasser in die photische Zone gelangen konnte.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der erhöhten Akkumulation von organischem Material besteht in der Annahme einer ausgeprägten saisonalen Stratifizierung und der Ausbildung von massiven Phytoplanktonblüten (Sancetta, 1994). Die sich unter solchen Bedingungen u.a. ausbildenden Algenmatten, hauptsächlich aus Diatomeen, erreichen nach ihrem Absterben relativ schnell und gut erhalten den Meeresboden. Derartige opalreiche Sapropele konnten vereinzelt nachgewiesen werden (Kemp et al., 1998; Schrader und Matherne, 1981). Die mikroskopisch bestimmte Fossilienzusammensetzung in diesen fein laminierten Sapropelen wurde als jahreszeitlicher Wechsel zweier unterschiedlicher Diatomeenarten interpretiert und führte zur Vermutung eines fast ausschließlichen Beitrags von Diatomeen zum sedimentären organischem Kohlenstoff (Kemp et al., 1999). Derartige Diatomeenmatten können darüber hinaus in symbiotischen Gemeinschaften mit diazotrophen Bakterien auftreten (Carpenter, 1983), was für die Interpretation der stabilen Stickstoffisotopenverhältnisse von Bedeutung ist. Stratford et al. (2000) zeigten jedoch anhand von Modellberechnungen, daß eine derartige Erklärung für eine beckenweite Ablagerung der Sapropele (im östlichen Mittelmeer) nicht mit dem Nährstoffhaushalt des Mittelmeers vereinbar ist. Die auf Grundlage des normalen Redfield-Verhältnisses (Redfield et al., 1963) berechneten Exportraten führten ohne nennenswerte Zunahme des Nährstoffeintrags z.B. in einem Zeitraum von weniger als zehn Jahren zu einer vollständigen Aufzehrung des Phosphats in den oberen 500 m der Wassersäule.

3.3. Bisher vorliegende geochemische Untersuchungen

In der Vergangenheit wurden zahlreiche geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Mittelmeers durchgeführt. Ein primäres Ziel dieser Studien war die Klärung der Umweltbedingungen während der Sapropelablagerung. Eine zentrale Fragestellung war u.a. die Herkunft und Erhaltung des organischen Materials. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren jedoch zum Teil widersprüchlich. Frühe Arbeiten über Sapropele des DSDP-Fahrtabschnitts 42A legten auf der Grundlage der C/N-Verhältnisse (Sigl *et al.*, 1978), der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope (Hahn-Weinheimer *et al.*, 1978) und auf molekularer Ebene (Deroo *et al.*, 1978) eine vorwiegend terrigene Herkunft des organischen Materials nahe. Wenn auch in allen späteren Untersuchungen eine Überprägung des autochthonen Materials mit Landmaterial festgestellt wurde, so muß doch davon ausgegangen werden, daß diese frühen Studien zu einer Überbewertung des Landeintrags neigen.

Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zur Elementarzusammensetzung (C_{org} - und S-Gehalte, Rock-Eval-Pyrolyse, C_{org} /N-Verhältnisse) und Hauptelement- und Spurenmetallzusammensetzung der Sapropele dargestellt. In der Literatur vorliegende molekulare Befunde werden im Zusammenhang mit eigenen Ergebnissen (Kap. III) diskutiert.

3.3.1 Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel

Auffälligste chemische Eigenschaft der Sapropele sind ihre hohen Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel, wobei letzterer durch Metallsulfidbildung (vor allem Pyrit) für die dunkle Farbe der Lagen verantwortlich ist. Die C_{org} -Gehalte der pelagischen Hintergrundsedimente sind gering und liegen im Mittel unterhalb von 0,3%, einem typischen Wert für Tiefseesedimente wie er von McIver (1975) für die DSDP-Fahrtabschnitte 1 bis 33 ermittelt wurde. Die C_{org} -Gehalte der Sapropele des östlichen Mittelmeers überspannen einen weiten Bereich von 2% bis über 30%, wobei die höchsten Werte in pliozänen bis frühpleistozänen Sapropelen ermittelt wurden (Emeis *et al.*, 1996). Im Gegensatz hierzu haben die Sapropele des mittleren bis späten Pleistozäns in der Regel Gehalte von 2% bis 8% C_{org} . Die ausschließlich pleistozänen Sapropele des westlichen Mittelmeers haben deutlich kleinere Gehalte an organischem Kohlenstoff (Comas *et al.*, 1996). Darüber hinaus existieren regionale Unterschiede in den C_{org} -Gehalten zwischen einzelnen Bohrlokationen (Bouloubassi *et al.*, 1999), die z.T. auf unterschiedliche Wassertiefen und Sedimentationsraten zurückzuführen sind.

Diese hohen Anreicherungen von organischem Material waren ein wichtiges Argument gegen das reine Stagnationsmodell. Calvert (1983) konnte anhand der Beziehung zwischen mariner Produktivität, Sedimentationsrate und abgelagertem organischem Material (Müller und Suess, 1979) bzw. der Beziehung zwischen Wassertiefe und Exportproduktion (Suess, 1980) zeigen, daß die hohen Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sapropelen nicht ausschließlich auf eine bessere Erhaltung zurückgeführt werden können. Die aus diesen Berechnungen resultierenden Maximalgehalte an organischem Kohlenstoff lagen im Bereich von einigen Prozent. Eine ähnliche Betrachtungsweise von Nijenhuis und de Lange (2000) führte zu dem Ergebnis, daß sowohl erhöhte Produktivität als auch verbesserte Erhaltung des organischen Materials notwendige Bedingungen für die Ablagerung der Sapropele darstellen. Einerseits werden bei gleichbleibender Primärproduktion und einer maximalen Erhaltung von 5% der Primärproduktion (Arthur *et al.*, 1994) die sedimentären organischen Kohlenstoffakkumulationsraten nicht erreicht. Andererseits sind die notwendigen Primärproduktivitäten bei realistischen Erhaltungsraten unter normal-marinen Bedingungen für die C_{org}-reichen Sapropele wesentlich höher als in heutigen Auftriebsgebieten.

Die Schwefelgehalte der Sapropele sind ebenfalls sehr variabel und liegen zwischen 1% und 18%. Offenbar wurden nach der Ablagerung große Mengen des organischen Materials u.a. durch sulfatreduzierende Bakterien abgebaut, und ein Teil des dabei entstandenen Sulfids wurde vor allem in Form von Eisensulfid bzw. Pyrit im Sediment gebunden. Die C_{org} /S-Verhältniswerte sind in der überwiegenden Anzahl der untersuchten Sapropele größer als 2,8. Dieser Wert markiert nach Berner und Raiswell (1983) in etwa die Grenze zwischen oxischen und anoxischen Bedingungen in der Wassersäule, wobei unter anoxischen Bedingungen abgelagerte Sedimente die höheren Werte aufweisen.

3.3.2 Corg/N-Verhältnisse

Die Bestimmung der atomaren C_{org} /N-Verhältnisse hat bisher in vielen unterschiedlichen Ablagerungsgebieten zu guten Abschätzungen der Herkunft des organischen Materials geführt (z.B. Emerson und Hedges, 1988; Prahl *et al.*, 1994; Premuzic *et al.*, 1982). Das Material höherer Landpflanzen weist Werte von 20 und mehr auf, frisches Algenmaterial hat typische C_{org} /N-Verhältniswerte von 4 bis 10 (z.B. Meyers, 1994). Diese Tatsache ist hauptsächlich auf das Fehlen von Gerüstsubstanzen wie Zellulose und Lignin, die zum Stickstoffgehalt nicht beitragen, in marinen Algen zurückzuführen.

Alle untersuchten Sapropele des (östlichen) Mittelmeers hatten C_{org}/N -Verhältniswerte zwischen 10 und 28 mit einem Mittelwert von etwa 15 bis 17, wobei höhere Werten in C_{org} -reicheren Sapropelen zu beobachten waren (Calvert, 1983; Emeis *et al.*, 1996; Fontugne und Calvert, 1992; Sigl *et al.*, 1978). In Abb. I.3. sind die entsprechenden Ergebnisse an Sapropelen von vier ausgesuchten Bohrlokationen des ODP-Fahrtabschnitts 160 dargestellt. Im Gegensatz hierzu zeichnen sich die pelagischen Sedimente durch kleinere C_{org}/N -Verhältniswerte von etwa 5 bis 12 aus. Diese niedrigen Werte sind vermutlich durch höhere Gehalte von anorganischem Stickstoff bedingt, der hauptsächlich an Tonsilikate gebunden ist (Calvert, 1983; Müller, 1977), so daß sie nicht die Qualität des organischen Materials repräsentieren. Eine Interpretation dieser Ergebnisse im Sinne eines einfachen Mischungsmodells würde somit zunächst einmal

für die Sapropele das organische Material als terrigen beeinflußt bis hin zu überwiegend terrigen charakterisieren (Sigl *et al.*, 1978).

C_{org}/N-Verhältnisse können diagenetisch überprägt werden, was sowohl während der Sedimentation (Martin *et al.*, 1987; Williams, 1995) als auch nach der Ablagerung geschehen kann (Cowie *et al.*, 1995; Sarrazin *et al.*, 1992; Suess und Müller, 1980).



Abb. I.3. C_{org}/N-Verhältnisse in Abhängigkeit vom C_{org}-Gehalt von Sapropelen aus vier Bohrlokationen des ODP-Fahrtabschnitts 160 (nach Shipboard Scientific Party, 1996a-d).

Erhöhte Werte für C_{org} -reiche Sedimente sind nicht ungewöhnlich (de Lange, 1992) und wurden insbesondere auch in Sedimenten beobachtet, die unter marinen Hochproduktivitätszonen abgelagert wurden (Emeis *et al.*, 1991b; Wefer *et al.*, 1998). Die relativ hohen C_{org}/N -Verhältnisse in den Sapropelen des östlichen Mittelmeers sind vermutlich auf einen bevorzugten diagenetischen Abbau von Stickstoffverbindungen, wahrscheinlich durch bakterielle Umsetzung, zurückzuführen. Bertrand und Lallier-Vergès (1993) konnten sowohl in Sedimenten der Kimmeridge Clay-Formation als auch durch Modellrechnungen zeigen, daß dieser Abbau mit einem erhöhten Eintrag von organischem Material in das Sediment und damit erhöhten C_{org} -Werten korreliert. Dieser Zusammenhang kann zum Teil erklären, daß die höchsten C_{org}/N -Verhältnisse in Sapropelen mit den höchsten Anreicherungen an organischem Material gefunden werden. Eine Abschätzung der Herkunft des organischen Materials mit Hilfe der C_{org}/N -Verhältnisse kann somit in den Sapropelen des östlichen Mittelmeers zu Fehlinterpretationen führen.

3.3.3 Rock-Eval-Pyrolyse

Die Rock-Eval-Pyrolyse wurde ursprünglich zur Charakterisierung des organischen Materials in Erdölmuttergesteinen entwickelt (Espitalié et al., 1977). Ihre Anwendbarkeit auf unreife (marine) Sedimente konnte jedoch in unterschiedlichen Ablagerungsgebieten erfolgreich gezeigt werden (Emeis und Morse, 1990; Emeis et al., 1991b). Die mit ihr ermittelten Parameter Wasserstoffindex (HI) und Sauerstoffindex (OI) sind abhängig von der elementaren Zusammensetzung des organischen Materials und werden üblicherweise in einem van Krevelen-Diagramm gegeneinander aufgetragen. Das organische Material kann hierbei grundsätzlich drei unterschiedlichen (Herkunfts-)Arten zugeordnet werden (Tissot und Welte, 1984). Typ I (Liptinit-Typ) ist sehr reich an Wasserstoff und besteht in der Regel aus abgestorbenen Algen mit Beimengungen von unstrukturiertem organischem Material aus mikrobiellem Abbau. Typ II (Exinit-Typ) ist wasserstoffärmer und besteht hauptsächlich aus abgestorbenem Plankton, kann aber ebenfalls Beimengungen von unstrukturiertem organischem Material und wasserstoffreichem terrigenem Material, z.B. Pollen, enthalten. Demgegenüber zeichnet sich Typ III (Vitrinit-Typ) durch niedrige Wasserstoffgehalte und hohe Sauerstoffgehalte aus und besteht hauptsächlich aus den Rückständen höherer Landpflanzen. Für diagenetisch überarbeitetes Material ist eine Unterscheidung zwischen Typ I und Typ II aufgrund der ähnlichen Kurvenverläufe im van Krevelen-Diagramm schwierig.

Die Rock-Eval-Parameter der während des ODP-Fahrtabschnitts 160 analysierten Sapropele weisen in der Regel HI-Indizes zwischen 100 und 600 mg KW g⁻¹ TOC und OI-Indizes zwischen 10 und 300 mg CO₂ g⁻¹ TOC auf (Abb. I.4.A). Sie überspannen damit praktisch den gesamten Bereich von Typ I/II bis Typ III. Eine herkömmliche Interpretation dieser Werte würde somit, ähnlich wie für die C_{org}/N -Verhältnisse, zu unterschiedlichen Beiträgen aus marinen und terrigenen Quellen zum organischen Material bis zu einer ausschließlich terrigenen Herkunft führen. In diesem Fall müßte insbesondere für die relativ C_{org}-armen Sapropele von einem fast ausschließlich terrigenen Eintrag ausgegangen werden, wie er durch die Korrelation zwischen HI-Indizes und C_{org}-Gehalten nahegelegt wird (Abb. I.4.B).

Es konnte jedoch für andere Ablagerungsräume gezeigt werden, daß eine (partielle) mikrobielle Oxidation des organischen Materials mariner Herkunft zu einer Änderung der Elementarzusammensetzung des organischen Materials führen kann (Patience *et al.*, 1996). Eine derartige oxidative Überprägung führt zu einer Erniedrigung des HI-Werts und gleichzeitig zu einer Erhöhung des OI-Werts und somit zu einer Überschätzung des Beitrags aus terrigenen Quellen zum organischem Material (Meyers, 1997).



- Abb. I.4. Ergebnisse der Rock-Eval-Pyrolyse der an Bord der JOIDES Resolution untersuchten Sapropele des ODP-Fahrtabschnitts 160
 - **A.** van Krevelen-Diagramm (Emeis *et al.*, 1996). Römische Zahlen bezeichnen den Kerogentyp.
 - **B.** Wasserstoff-Indizes in Abhängigkeit vom C_{org}-Gehalt der selben Proben (Emeis *et al.*, 1996).

3.3.4 Verhältnisse der stabilen Kohlenstoff- und Stickstoffisotope

Die Bestimmung des Verhältnisses der stabilen Kohlenstoffisotope im organischen Material ist eine weitere grundsätzliche Möglichkeit, um zwischen marinen und terrigenen Quellen zu unterscheiden (z.B. Hayes, 1993). Die meisten Landpflanzen benutzen zur Biosynthese den Calvin-Zyklus (C₃-Weg), der zu einer Abreicherung des schwereren Isotops ¹³C in der Biomasse um etwa 20‰ im Vergleich zur Kohlenstoffquelle führt. Im Gegensatz hierzu diskriminieren die C₄-Pfanzen (Hatch-Slack-Weg; haupt-

sächlich Gräser) nur um etwa -7‰, während die Diskriminierung der CAM-Pflanzen (hauptsächlich Sukkulenten) stark von ihrer Wachstumsdynamik abhängt. Da der terrestrische Eintrag in marine Sedimente bis auf wenige Ausnahmen von C₃-Pflanzen dominiert wird und atmosphärisches CO_2 etwa eine Isotopensignatur von -7‰ aufweist, ergibt sich für terrigenes Material ein mittlerer Wert von etwa -27‰ vs. PDB (Deines, 1980).

Im Gegensatz zu dieser hauptsächlich von dem Biosyntheseweg der Pflanze abhängigen Diskriminierung sind für das Phytoplankton eine Reihe von Faktoren von Bedeutung. Hierzu gehören (I) Wassertemperatur, (II) Wassermassencharakteristika, (III) metabolitische Effekte, (IV) Artenzusammensetzung des Phytoplanktons, (V) Konzentration von gelöstem CO₂ (z.B. Fontugne und Calvert, 1992, und darin enthaltene Zitate) und (VI) Wachstumsraten (Laws *et al.*, 1995). Die Spanne der daraus resultierenden Variationen in der Zusammensetzung der stabilen Kohlenstoffisotope in marinem Material beträgt etwa 10‰. Trotz dieser relativ großen Schwankungsbreite liegt in vielen Ablagerungsgebieten der Wert für marines organisches Material bei etwa –19 bis –21‰ vs. PDB. Die Differenz zwischen terrestrischem und marinem organischem Material spiegelt somit letztendlich die unterschiedliche Isotopensignatur der anorganischen Kohlenstoff-quelle wider.

Die Untersuchungen der stabilen Kohlenstoffisotope in spätpleistozänen Sapropelen an verschiedenen Bohrlokationen führten zu dem Ergebnis, daß das organische Material vorwiegend aus planktonischen Quellen stammt. So fanden Sutherland *et al.* (1984) für den jüngsten Sapropel δ^{13} C-Werte von -18,5‰ bis -21,6‰ vs. PDB, und in einem Transekt vom Nildelta seewärts wurden, jeweils für den S1-Sapropel, Werte von -18,6‰ bis -22,6‰ bestimmt (ten Haven *et al.*, 1987b). Erstaunlicherweise wurden bei der letztgenannten Studie die schwersten Werte im Nilmündungsgebiet beobachtet und als ein Hinweis auf eine induzierte marine Produktivität als Folge eines erhöhten Nährstoffangebots während der Sapropelablagerung interpretiert. Für andere spätpleistozäne Sapropele wurden Werte im Bereich von -21,0‰ bis -24,0‰ vs. PDB gefunden (Fontugne und Calvert, 1992; ten Haven *et al.*, 1987c).

Der von Fontugne und Calvert (1992) untersuchte Kern MD 84641 aus dem östlichsten Mittelmeer zeigte dabei systematische Anreicherungen des schwereren Kohlenstoffisotops von bis zu 6‰ in den pleistozänen Sapropelen S1 (Alter ca. 9 ka) bis S10 (ca. 320 ka) relativ zu den hemipelagischen Hintergrundsedimenten. Die Werte in den Sapropelen und in den pelagischen Sedimenten sind schwerer als rezentes (planktonisches) Material mit Werten von -24,5‰ (Alboran-Becken) bis -22,0‰ (östliches Mittelmeer) (Fontugne, 1983; zitiert in Fontugne und Calvert, 1992). Da Temperatureffekte wegen einer gegenläufigen Korrelation mit den Glazial/Interglazial-Zyklen ausgeschlossen werden können und diagenetische Veränderungen ebenfalls zu vernachlässigen sind (Fontugne und Calvert, 1992), ist die Abreicherung des schweren Kohlenstoffisotops im organischen Material der Sapropele auf eine veränderte Isotopensignatur der zur Biosynthese benutzten anorganischen Kohlenstoffquelle zurückzuführen. Vermutlich handelt es sich hierbei um den Beitrag des im Frischwasser gelösten, isotopisch leichteren CO₂ mit Werten zwischen -5‰ und -10‰ vs. PDB, das während der Phasen der Sapropelablagerung die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung in der photischen Zone signifikant veränderte (Fontugne und Calvert, 1992). Daneben können die Konzentrationen des im Oberflächenwasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs von Bedeutung sein, sowohl als Folge der atmosphärischen CO₂-Konzentration als auch von Austauschprozessen mit tieferliegenden Wassermassen.

Die stabilen Stickstoffisotopenverhältnisse, die am gleichen Kern bestimmt wurden, lieferten einen weiteren Hinweis auf eine verbesserte Verfügbarkeit von Nährstoffen und somit eine erhöhte Produktivität während der Zeiten der Sapropelablagerung (Calvert *et al.*, 1992b). Da die Fraktionierung der stabilen Stickstoffisotope u.a. an die Stickstoffkonzentration des Ausgangsmaterials gekoppelt ist, für marine Organismen im allgemeinen das Nitrat, wird bei einer Nährstofflimitierung keine Fraktionierung relativ zum Ausgangssignal beobachtet. Die Abreicherung von etwa 4‰ des schweren Isotops ¹⁵N im Vergleich zu den pelagischen Sedimenten mit Werten zwischen 5,5‰ und 8,0‰ vs. atmosphärischem Stickstoff wurde somit als Folge einer erhöhten Nitratkonzentration in der photischen Zone interpretiert (Calvert *et al.*, 1992b).

Eine alternative Erklärung dieser Anomalie besteht in der Annahme eines signifikanten Beitrags von diazotrophen Cyanobakterien (Cyanophyceen) zum sedimentären organischen Material. Diese Organismen weisen in ihrer Sickstoffisotopensignatur nur eine geringe Fraktionierung mit -3‰ bis +1‰ gegenüber der Stickstoffquelle, dem atmosphärischen Stickstoff, auf (Fogel und Cifuentes, 1993, und darin enthaltene Zitate). Die Annahme eines derartigen Beitrags von Cyanobakterien zum fossilen organischen Stickstoff und somit auch zum fossilen organischen Kohlenstoff würde zu einer gegensätzlichen Interpretation führen, da Cyanobakterien in der Regel nur unter oligotrophen Bedingungen von Bedeutung sind (Carpenter und Romans, 1991). Die Untersuchung der stabilen Stickstoffisotope auf molekularer Ebene (Sachs und Repeta, 1999) führte zu ähnlichen Werten für Chlorophyll in heutigem Algenmaterial des Mittelmeers (-6,4 ± 1,4‰ vs. N₂) und flüssigkeitschromatographisch isolierten Chlorinen der Sapropele (- $5,0 \pm 0,4\%$ vs. N₂) und wurde als Hinweis auf oligotrophe Verhältnisse auch während der Zeiten der Sapropelablagerung gewertet. Demgegenüber wurde die Anreicherung des schwereren Stickstoffisotops um etwa 6‰ im organischen Materials der Oberflächensedimente und der (hemi-)pelagischen Zwischenlagen als diagenetische Überarbeitung des organischen Materials unter oxischen Bedingungen gedeutet. Eine erhöhte Nitratverfügbarkeit während der Zeit der Sapropelablagerung als Grund für eine erhöhte Produktivität wurde somit verneint. Allerdings sind die stabilen Isotopenverhältnisse der anorganischen Stickstoffquelle während der Sapropelablagerung nicht exakt zu rekonstruieren, da schon in der heutigen Situation beachtliche Unterschiede in der Nitratstickstoff-Isotopen-zusammensetzung beobachtet werden (K.-Ch. Emeis, pers. Mitteilung), so daß diese Interpretation nicht eindeutig ist.

Die Interpretation der stabilen Isotopenverhältnisse wird dadurch erschwert, daß neben Nitrat und atmosphärischen Stickstoff auch noch Ammonium als Stickstoffquelle in Frage kommt. Die beobachte Fraktionierung ist (in natürlichen Systemen) mit Werten von -10‰ deutlich höher als bei der Stickstofffixierung oder bei der Nitratassimilierung (Cifuentes *et al.*, 1988). Darüber hinaus führen diagenetische Überprägungen zu weiteren Veränderungen des ursprünglichen in das Sediment eingetragenen Signals.

3.3.5 Hauptelement- und Spurenmetallzusammensetzung der Sapropele

Es existiert in der Literatur eine Reihe von Studien über die anorganisch-geochemische Zusammensetzung der Sapropele. Grundsätzlich kann hierbei festgestellt werden, daß sie in pelagische Sedimente eingeschaltet sind, die aufgrund ihrer hohen Karbonatgehalte mit Werten zwischen 50% und 70% als kalkige Nannofossilschlämme bezeichnet werden müssen (z.B. Emeis *et al.*, 1996). Die pelagischen Sedimente lassen sich weiterhin als eine Mischung von biogenem Karbonat mit einer tonig-detritischen Komponente beschreiben, die einem mittleren Tonschiefer (Wedepohl, 1971, 1991) in seiner Zusammensetzung ähnelt (Wehausen, 1999). Biogener Opal konnte in den Sedimenten des ODP-Fahrtabschnitts 160 nur in seltenen Fällen nachgewiesen werden, wie auch die Fossilien von Silikatschalern nur in sehr wenigen Ausnahmen erhalten geblieben sind (Emeis *et al.*, 1996).

Die Karbonatgehalte der Sapropele sind oftmals weit geringer, was auf unterschiedliche Faktoren zurückgeführt werden kann. Zum einen muß das Mittelmeer während der Zeiten der Sapropelablagerung in Bezug auf die Bildung von Kalzit nicht wie heute vollständig gesättigt gewesen sein (van Os *et al.*, 1994), zum anderen ergibt sich zwangsläufig aus den erhöhten Gehalten an organischem Kohlenstoff und Pyrit eine Verdünnung der anorganischen Komponenten. Darüber hinaus könnte eine teilweise Auflösung von Karbonat als Folge des Abbaus von organischem Material stattgefunden haben (Emerson und Archer, 1990).

Die in diesem Zusammenhang wichtigsten Befunde der anorganisch-geochemischen Untersuchungen sind die (teilweise extremen) Anreicherungen von Spurenmetallen in den Sapropelen und das zeitlich gesteuerte Auftreten von Elementanreicherungen auch in Sedimentlagen, die vom organisch-geochemischen Standpunkt nicht mehr als Sapropele angesprochen werden können (Wehausen, 1999). Wehausen (1999) konnte an pliozänen Sedimenten mit einem Alter von etwa 3,1 bis 2,3 Millionen Jahren den geo-
chemischen Beweis erbringen, daß die Konzentrationsvariationen einer Reihe von Elementen sedimentären Zyklen entsprechen. Die auf Aluminium normierten Gehalte an Silizium, Titan, Magnesium_{detr}, Zirkon, und im Einflußgebiet des Nils auch Kalium konnten in Abhängigkeit von Ablagerungsort und -zyklus mit den unterschiedlichen Herkunftsquellen des detritischen Materials korreliert werden. Es zeigte sich hierbei, daß während der Zeiten der Sapropelablagerung der äolische Eintrag stark reduziert gewesen sein muß und statt dessen Einträge des Nils bzw. der nördlich des Mittelmeers gelegenen Flüsse von stärkerer Bedeutung waren (Brumsack und Wehausen, 1999; Wehausen, 1999). Die Ablagerung der Sapropele bzw. deren Erhaltung ist nach diesen Arbeiten auf die Intensität derartiger Phasen erhöhter Humidität zurückzuführen und steht im guten zeitlichen Einklang mit der La90-65°N-Sommer-Sonneneinstrahlungskurve (Lourens et al., 1996; Lourens et al., 1992). Diese anhand der Formel von Laskar (1990) und Laskar et al. (1993) berechnete Kurve aus den Einflüssen der drei Erdbahnparameter (der Exzentrizität der Umlaufbahn, der Neigung der Erdachse und ihrer Präzessionbewegung) ist somit ein guter Anzeiger für die klimatischen Veränderungen im Mittelmeerraum.

Neben der systematischen Variation der Hauptelemente und des Zirkons als Indikator für den äolischen Eintrag von Saharastaub wurde die Anreicherung einer Reihe anderer Spurenelemente in den Sapropellagen beobachtet. Zu diesen Elementen gehören insbesondere eine Anzahl von redoxsensitiven Elementen (As, Co, Cr, Cu, Mo und V) bzw. von Elementen, die stabile Sulfide bilden oder sich in Eisensulfiden anreichern (As, Co, Cu, Ni und Zn). Die Anreicherungsfaktoren dieser Spurenelemente sind teilweise extrem hoch und denen in kretazischen Schwarzschiefern ähnlich (Brumsack, 1980, 1989). Derartig hohe Spurenmetallgehalte lassen sich nur mit anoxischen Verhältnissen in der Wassersäule erklären (Brumsack, 1980; Nijenhuis *et al.*, 1998; Passier *et al.*, 1999a).

Eine besondere Stellung unter den Spurenelementen nimmt das Element Barium ein, das seit längerer Zeit als Indikator für eine erhöhte Bioproduktivität diskutiert wird (Dymond und Collier, 1996; Dymond *et al.*, 1992; Falkner *et al.*, 1993; François *et al.*, 1995). Anreicherungen dieses Elements wurden bisher in allen Sapropelen des östlichen Mittelmeers gefunden (vergl. Zitate in Wehausen und Brumsack, 1999). Die anhand dieser Anreicherungen für pliozäne Sapropele nach Dymond *et al.* (1992) berechneten Paläoprimärproduktivitäten sind etwa um den Faktor 4-5 höher als die heutigen Produktionsraten im Mittelmeer (Wehausen und Brumsack, 1999).

Zu ähnlichen Ergebnissen im Hinblick auf die Spurenmetallanreicherungen kommt Nijenhuis (1999). Eine Abschätzung der möglichen Spurenmetallquellen führte zu dem Schluß, daß sowohl eine diagenetische Mobilisierung aus angrenzenden Sedimenten als auch laterale Transportprozesse aus Schelf- und Hangsedimenten und hydrothermale und äolische Einträge für derartige Anreicherungen nicht ausreichen (Nijenhuis *et al.*,

1999). Als einzige Quellen der Spurenmetalle verbleiben demnach entweder ein erhöhter Frischwassereintrag und/oder die im Meerwasser des Mittelmeers gelösten Spurenmetalle selber. Darüber hinaus legten die Berechnungen nahe, daß während der Sapropelablagerung der Wasseraustausch mit dem westlichen Mittelmeer nicht signifikant abgeschwächt gewesen sein kann, da derartige Anreicherungen ansonsten nicht zu erreichen sind; somit kann ein reines Stagnationsmodell ausgeschlossen werden.

3.4. Beschreibung der untersuchten Sedimentkerne

3.4.1. Ionisches Becken (ODP Site 964)

Das Ionische Becken befindet sich zwischen Sizilien, dem Peloponnes und der Nordküste Libyens im westlichen Teil des östlichen Mittelmeers (Abb. I.5.A). Es liegt am Fuß des Kalabrischen Rückens und gehört mit Wassertiefen von über 4000 m zu den tiefsten Bereichen des gesamten Mittelmeers. Die Tiefenstruktur des Beckens wird im Westen geprägt durch die Sizilien/Malta-Schwelle, die aufgrund ihrer geringen Wassertiefe von unter 500 m den Austausch von Intermediär- und Tiefenwasser mit dem westlichen Mittelmeer einschränkt bzw. unterdrückt. Im Osten wird das Becken durch den Mittelmeerrücken begrenzt, während der afrikanische Kontinentalhang einen relativ flachen Verlauf aufweist. Das Becken liegt im Einflußbereich eines der zum heutigen Zeitpunkt wichtigsten Gebiete der Tiefenwasserbildung im Mittelmeer, des Adriatischen Meers (Artegiani *et al.*, 1989). Das Untersuchungsgebiet ist Teil eines Tiefsee-Transekts, der während der ODP-Fahrtabschnitte 160 und 161 angesteuert wurde und zu dem auch die beiden im folgenden besprochenen Bohrlokationen zählen.

Die pliozänen und pleistozänen Sedimente in diesem Subbecken überlagern messinische Evaporite und eine 10 km mächtige darunterliegende Gesteinsschicht, die vermutlich alte ozeanische Kruste der Tethys darstellt (Finetti, 1982). In hemipelagische Sedimente eingeschaltete Sapropele sind schon lange in herausgehobenen Landformationen auf dem italienischen Festland bekannt, so z.B. in Singa und Vrica (Hilgen, 1992), aber auch in Nord- und Zentralitalien (Rio *et al.*, 1997). Frühere Tiefseebohrungen erreichten Sedimente zurück ins mittlere Pleistozän (Sanvoisin *et al.*, 1993).



- Abb. I.5. Lage der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bohrlokationen
 - A. Das östliche Mittelmeer mit Wassertiefen und Lage der Bohrungen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und 969 (Mittelmeerrücken). Die eingezeichneten Bohrlokationen sind Teil eines Tiefenwassertransekts, der während der Fahrtabschnitte 160 und 161 angefahren wurde.
 - B. West-Ost-Tiefenprofil des gesamten Mittelmeers mit Wassersalinitäten und angedeuteten Strömungsverhältnissen. (LIW: Levantine Intermediate Water; EMDW: Eastern Mediterranean Deep Water; MIW: Mediterranean Intermediate Water; WMDW: Western Mediterranean Deep Water; Salinitäten in psu).

Die Bohrlokation 964 befindet sich am Fuß des Kalabrischen Rückens im Ionischen Becken in einer Wassertiefe von etwa 3650 m bei einer geographischen Lage von I. Allgemeiner Teil

36°15,6'N und 17°45,0'E (Abb. I.5.). Die Distanz zur Südostspitze Siziliens beträgt ca. 220 km; die Entfernung zum griechischen Festland ist etwa 400 km, zur Nordküste Libyens etwa 500 km. Insgesamt wurden an der Lokation sechs Parallelbohrungen mit einer maximalen Bohrtiefe von 108 m abgeteuft, wobei die ältesten gewonnenen Sedimente mit einem biostratigraphischem Alter von ca. 3,85 Ma aus dem späten Pliozän stammen (Abb. I.6.). Die biostratigraphisch ermittelten Sedimentationsraten schwanken zwischen 6 und 73 m/Ma mit einem Mittelwert von etwa 30 m/Ma (Abb. I.7.). Die Lithologie der Sedimente wird dominiert von kalkigen Nannofossilschlämmen und Tonen, wobei die letztgenannte Komponente im oberen Teil der Bohrung zunimmt (Shipboard Scientific Party, 1996a).

Insgesamt konnten an dieser Bohrlokation 60 zu unterschiedlichen Zeiten abgelagerte Sapropele identifiziert werden. Sie weisen eine Mächtigkeit zwischen 1 und 25 cm auf und unterscheiden sich teilweise in ihrer makroskopischen Zusammensetzung (Gehalt an Foraminiferen, vulkanischem Glas, Quarz, Fragmenten höherer Landpflanzen) und Farbe. Im Teufenbereich zwischen 25 und 55 m und an der Basis der Bohrungen wurden besonders stark an organischem Kohlenstoff angereicherte Sapropele durchteuft (siehe auch Abschnitt III.2.1).



I. Allgemeiner Teil

Abb. I.6. Lithostratigraphie der Bohrung 964 im Ionischen Becken (Shipboard Scientific Party, 1996a).



Abb. I.7. Zeit-Teufen-Diagramm der Bohrung 964 mit ausgewählten Nannofossil- und planktischen Foraminiferendaten und den daraus ermittelten Sedimentationsraten.

3.4.2. Eratosthenes Seamount (ODP Site 967)

Der Eratosthenes Seamount befindet sich südlich von Kreta im östlichen Teil des Mittelmeers. Es handelt sich hierbei um eine untermeerische Erhebung in relativer Nähe zur aktiven Plattengrenze zwischen Eurasien und Afrika. Nach Norden schließt sich der relativ steile Kontinentalhang zur Eurasischen Platte an. Die Struktur und Zusammensetzung des geologischen Untergrunds ist sehr komplex und seine Erkundung war eines der Hauptziele des Fahrtabschnitts 160 (Robertson und Shipboard Scientific Party, 1996). Insgesamt wurde zu diesem Zweck ein Transekt mit vier Bohrlokationen im Untersuchungsgebiet abgeteuft.

Aus ozeanographischer Sicht sind zwei Tatsachen von Bedeutung. Zum einen befindet sich das Untersuchungsgebiet im Bildungszentrum des Levantinischen Intermediärwassers, zum anderen liegt es im Einflußbereich des Nils, der etwa 400 km weiter südlich in das Mittelmeer einströmt. Sein Frischwasser strömt zunächst als Oberflächenwasser parallel zur Ostküste des Mittelmeers und wird dann nach Westen abgelenkt (Bar-Matthews *et al.*, 1997). Die Bohrlokation 967 befindet sich am nördlichen Fuß des Eratosthenes Seamount in einer heutigen Wassertiefe von etwa 2550 m bei einer geographischen Lage von $34^{\circ}04$ N und $32^{\circ}43,5$ E (Abb. I.5.). Aufgrund der überaus komplizierten tektonischen Vergangenheit dieses Untersuchungsgebiets kam es in der Erdgeschichte zu starken Veränderungen der Paläowassertiefe. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die Absenkung der Formation größtenteils schon im frühen Pliozän abgeschlossen war (Robertson, 1998), was durch die Foraminiferenvergesellschaftungen belegt ist (Major *et al.*, 1998). Insgesamt wurden auch an dieser Lokation sechs Parallelbohrungen abgeteuft, wobei die Bohrungen A bis C mit einer Länge zwischen 114 und 141 m bis in das frühe Pliozän ($\approx 4,7$ Ma) zurückreichen (Shipboard Scientific Party, 1996c). Zwei weitere Bohrungen sind relativ kurz, und die Bohrung F wurde mit einem anderen Bohrverfahren (Rotary Coring) unterhalb der ersten drei Bohrungen begonnen und reichte bis in Sedimente der späten Kreide (Abb. I.8.).

Die Sedimentationsraten der pliozänen/pleistozänen Sedimente liegen im Bereich zwischen 5 und 58 m/Ma mit einem Mittelwert von etwa 28 m/Ma (Abb. I.9.). Im Teufenbereich zwischen 51 und 54 m wurde ein Hiatus nachgewiesen, so daß für den Zeitraum von 2,0 bis 1,5 Ma vor heute kein Sediment erhalten wurde. Die Lithologie der Einheit I (Abb. I.8.) der erhaltenen pliozänen/pleistozänen Sedimente wird dominiert von kalkigen Nannofossilschlämmen (41-85%) mit variablen Anteilen von Foraminiferen, Ton, vulkanischem Glas, Quarz und autogenem Kalzit. Die Einheit II (Übergang frühes/mittleres Pliozän) enthält weniger Nannofossilien und dafür höhere Anteile an mikritischen Gesteinsfragmenten und Tonen. In ihr konnten keine Sapropele identifiziert werden.

Insgesamt konnten an dieser Bohrlokation 80 zu unterschiedlichen Zeiten abgelagerte Sapropele identifiziert werden. Sie weisen eine Mächtigkeit zwischen 1 und 52 cm auf. Besonders hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff wurden an der Basis der Einheit I gefunden (siehe auch Abschnitt III.2.2).



Abb. I.8. Lithostratigraphie der Bohrung 967 am Fuß des Eratosthenes Seamount (Shipboard Scientific Party, 1996c). Die Abbildung zeigt nur den oberen Teil der Bohrungen. Die Bohrung E erreichte eine maximale Teufe von etwa 590 m (späte Kreide).



Abb. I.9. Zeit-Teufen-Diagramm der Bohrung 967 mit ausgewählten Nannofossil- und planktischen Foraminiferendaten und den daraus ermittelten Sedimentationsraten.

3.4.3. Mittelmeerrücken (ODP Site 969)

Der eigentliche Mittelmeerrücken erstreckt sich über das gesamte östliche Mittelmeer, wobei er zwischen Italien und Griechenland fast in Nord-Süd-Richtung verläuft und weiter östlich in West-Ost-Richtung. Die Bohrungen an der Lokation 969 wurden etwa 200 km südlich von Kreta in einer Wassertiefe von etwa 2200 m bei einer geographischen Lage von 33°50'N und 24°53,0'E abgeteuft (Abb. I.5.). Somit befindet sich das Untersuchungsgebiet etwa auf halber Distanz zwischen den zuvor genannten Lokationen. Die erbohrten Sedimente weisen ein maximales Alter von 5 Millionen Jahren auf (Miozän/Pliozän), und die Sedimentationsraten an dieser Lokation sind mit etwa 23 m/Ma etwas geringer als in den Bohrungen 964 und 967. In der kontinuierlichen Sedimentsequenz wurden mehr als 80 zu unterschiedlichen geologischen Zeiten abgelagerte Sapropele gefunden, während die Hauptlithologie aus kalkigen Nannofossilschlämmen mit Beimischungen von Foraminiferenschlämmen und terrigenen Tonen bestand. Die organischen Kohlenstoffgehalte einiger Sapropele aus dem mittleren Pliozän sind extrem hoch (über 20%). Eine genaue Beschreibung des geologischen Hintergrunds und der Lithologie kann dem Fahrtbericht entnommen werden (Shipboard Scientific Party, 1996d)

4. Biomarker in marinen Sedimenten

Biomarker sind in geologischen Materialien (Sedimenten, Erdölen und Kohlen) nachweisbare organische Verbindungen. Es sind molekulare Fossilien, die vor ihrer Ablagerung von lebenden Organismen synthetisiert wurden. Aufgrund ihrer strukturellen und stereochemischen Eigenschaften lassen sie sich häufig der Herkunft von höheren Landpflanzen, einzelligen eukaryotischen Algen, wie z.B. Diatomeen und Dinoflagellaten, Bakterien oder Archaeen zuordnen. Die Untersuchung von solchen Biomarkern in Sedimentproben kann Informationen über die biologischen Quellen des organischen Materials liefern, die zum Teil nicht mit anderen Methoden wie mikropaläontologischen oder palynologischen Analysen der Sedimente zugänglich sind. Ein Teil dieser Biomarker, im Gegensatz zu den bio- oder geopolymerisierten Bestandteilen des sedimentären organischen Materials von kleiner Molekülgröße (<800 u), läßt sich mit guter Sicherheit der Zuordnung auf molekularer Ebene untersuchen. Trotz des mengenmäßig nur wenig bedeutsamen Anteils dieser Biomarker am sedimentären organischen Material ist durch eine detaillierte Untersuchung ihres Auftretens und ihrer Verteilungsmuster in geologischen Proben eine Rekonstruktion der Ablagerungsbedingungen und somit der Paläoumwelt möglich (Brassell et al., 1986). Weiterhin liefern Untersuchungen der diagenetischen Veränderungen von Biomarkern in geologischen Materialien wertvolle Informationen über die Ablagerungsbedingungen und die Reife des organischen Materials. Derartige Untersuchungen in fossilen Sedimenten und Erdölen führten zu einer erheblichen Erweiterung unseres Verständnisses über die Prozesse der Erdölbildung (Peters und Moldowan, 1993; Rullkötter, 1993; Rullkötter et al., 1994; Tissot und Welte, 1984).

Untersuchungen von Biomarkern in marinen Sedimente haben inzwischen auch Einzug gehalten in geowissenschaftliche Disziplinen, die sich nicht unmittelbar mit den Prozessen der Erdölbildung beschäftigen. Stratigraphische Untersuchungen können zu wichtigen Aussagen zur Klärung paläoozeanograhischer und paläoklimatischer Fragestellungen führen. Die Ermittlung von Konzentrationen, relativen Verteilungen und anderen molekularen Parametern (z.B. der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse) kann in datierten Sedimenten Hinweise auf klimabedingte Variationen der marinen Primärproduktion, des Eintrags von terrigenem Detritus, Änderungen der Ablagerungsbedingungen und der Meeresoberflächenwassertemperaturen liefern. In der Literatur existieren ausführliche Zusammenstellungen über das Potential und die Limitierungen dieses Biomarkeransatzes für die Rekonstruktion mariner und terrestrischer Paläoumweltbedingungen (Brassell, 1993; Brassell *et al.*, 1987; Hedges und Prahl, 1993; Poynter und Eglinton, 1991; Prahl und Muehlhausen, 1989).

Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit systematisch untersuchten Biomarker diskutiert. Diese Verbindungen sind die langkettigen *n*-Alkane, *n*-Alkohole, *n*-Alkenone, Steroidalkohole, Fettsäuren, *n*-Alkandiole und *n*-Alkan-keto-ole.

4.1. *n*-Alkane

Unverzweigte Alkane, Fettsäuren und Alkohole gehören in der Regel zu den Hauptkomponenten in den Lipidextrakten rezenter und subrezenter Sedimente. Während die langkettigen Verbindungen mit Kohlenstoffzahlen über 20 im allgemeinen aus den Blattwachsen höherer Landpflanzen stammen (Eglinton und Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1976), die über Flüsse und über die Atmosphäre in die Ozeane gelangen, stammen die kurzkettigen Verbindungen mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen häufig von Algen bzw. Bakterien (Cranwell, 1974). Nach ihrer Ablagerung im Sediment zeichnen sich die terrestrischen Wachskomponenten durch eine bemerkenswerte Stabilität aus, was neben ihr eigenen geringen Wasserlöslichkeit auch auf ihre Einbettung in Pflanzenfragmente zurückzuführen ist. Die Untersuchung der relativen Anteile der langkettigen Wachskomponenten am organischen Material kann bei der Abschätzung des terrigenen Anteils hilfreich sein (Prahl *et al.*, 1994). Stratigraphische Untersuchungen der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope von terrestrischen Wachskomponenten können Informationen über klimabedingte Änderungen der Vegetation der Ursprungsgebiete liefern (Bird *et al.*, 1995; Huang *et al.*, 1999).

Verteilungsmuster der *n*-Alkane mit Maxima von $C_{27}H_{56}$ bis $C_{31}H_{64}$ und starker Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen sind gute Indikatoren für den Eintrag aus terrestrischen Quellen (Brassell *et al.*, 1978; Simoneit, 1978; Tissot und Welte, 1984; Tulloch, 1976). Die Dominanz der langkettigen Homologen in vielen marinen Sedimentationsräumen verdeutlicht zum einen ihre gute Erhaltung (Cranwell, 1981; Meyers und Ishiwatari, 1993; Simoneit, 1978), zum anderen spiegelt sie die nur unbedeutende Menge von kurzkettigen *n*-Alkanen wider, die von marinen Produzenten synthetisiert werden. Deren Kohlenwasserstoff-Verteilungen sind bisher nur wenig untersucht worden. Sie lassen jedoch vermuten, daß viele marine Organismen hauptsächlich kurzkettige Alkane und Alkene mit Maxima bei Kettenlängen von 15, 17 und 19 Kohlenstoffatomen synthetisieren (Blumer *et al.*, 1971; Gelpi *et al.*, 1970; Han und Calvin, 1969). Diese Verteilungen sind vermutlich auf Decarboxylierung der entsprechenden kurzkettigen Fettsäuren zurückzuführen (Volkman *et al.*, 1998).

Langkettige, zwei- oder mehrfach ungesättigte Komponenten, die potentielle Vorläuferverbindungen für die sedimentären *n*-Alkane darstellen, wurden in unterschiedlichsten Algen nachgewiesen, jedoch nur selten in marinen Sedimenten gefunden, was wahrscheinlich auf ihre höhere Reaktivität zurückzuführen ist (Volkman *et al.*, 1998). Eine weitere mögliche Quelle für sedimentäre *n*-Alkane können Bakterien darstellen (Albro und Dittmer, 1970; Davis, 1968; Han und Calvin, 1969; Wakeham *et al.*, 1991), wenn auch nicht geklärt ist, ob eine de-novo Synthese oder nur eine Überarbeitung des ursprünglichen Materials stattfindet (Cranwell, 1976; Johnson und Calder, 1973). Eine Interpretation der *n*-Alkanverteilung in marinen Sedimenten im Hinblick auf die mengenmäßige Herkunft des organischen Materials ist aufgrund der geschilderten Sachverhalte, insbesondere wegen der stark unterschiedlichen Konzentrationen im biologischen Material, nicht ohne weiteres möglich.

Die Kohlenstoffzahl-Verteilungen der *n*-Alkane in den Blattwachsen der höheren Landpflanzen sind darüber hinaus abhängig von klimatischen Einflüssen auf die Vegetation. Die Verteilungen zeigen einen Trend zu höheren Kettenlängen mit zunehmender Äquatornähe (Gagosian *et al.*, 1981, 1987; Simoneit *et al.*, 1977). In einem (küstennahen) Sedimentationsraum können somit Änderungen der Verteilungsmuster der *n*-Alkane Auskunft geben über (I) klimainduzierte Änderungen der Vegetation bzw. deren Wachszusammensetzung auf dem benachbartem Kontinent und/oder (II) unterschiedliche Herkunftsgebiete der eingetragenen *n*-Alkane als Folge variierender Eintragswege.

Poynter (1989) führte als Indikator für derartige klimatische Änderungen in der Kohlenstoffzahlverteilung den ACL₂₇₋₃₁-Index (<u>Average Chain Length</u>) ein, der die *n*-Alkane *n*-Heptacosan, *n*-Nonacosan und *n*-Hentricontan berücksichtigt und ein relatives Maß für die Kettenlängenverteilung darstellt.

$$ACL_{27-31} = \frac{27 \left[n - C_{27} H_{56} \right] + 29 \left[n - C_{29} H_{60} \right] + 31 \left[n - C_{31} H_{64} \right]}{\left[n - C_{27} H_{56} \right] + \left[n - C_{29} H_{60} \right] + \left[n - C_{31} H_{64} \right]}$$
(Gl. 1)

Poynter (1989) konnte in Verbindung mit Pollenuntersuchungen in Oberflächensedimenten vor der westafrikanischen Küste eine systematische Veränderung der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane in Abhängigkeit von der Herkunftsregion des eingetragenen Materials nachweisen; weiterhin konnte für Sedimente der ODP-Bohrlokation 658 (ODP-Fahrtabschnitt 108, westlicher äquatorialer Kontinentalrand Afrikas) mit einem maximalen Alter von 24 ka eine Korrelation zwischen dem ACL₂₇₋₃₁-Index und der Pollenverteilung gezeigt werden. Eine eindeutige Zuordnung dieser Variationen zur kontinentalen Temperatur bzw. zur Vegetation ist in diesem Ablagerungsgebiet aufgrund der komplexen Windsysteme nicht einfach, die Pollenuntersuchungen legen jedoch eine Abhängigkeit vom Vegetationstyp nahe.

van der Smissen (1998) fand in Kernen vom Kontinentalhang vor New Jersey (ODP-Bohrlokationen 903 und 905) eine Korrelation zwischen der *n*-Alkan-Kettenlänge und den Alkenonoberflächenwassertemperaturen. Trotz der relativ geringen zeitlichen Auflösung dieser Studie konnten (globale) Abkühlungsereignisse in beiden Parametern bis zurück in das Eozän ausgezeichnet rekonstruiert werden.

Der von Hinrichs (1997) modifizierte Index berücksichtigt zusätzlich zu den oben angeführten *n*-Alkanen die Verbindung *n*-Tritriacontan und lautet somit:

$$ACL_{27-33} = \frac{27 \left[n - C_{27}H_{56} \right] + 29 \left[n - C_{29}H_{60} \right] + 31 \left[n - C_{31}H_{64} \right] + 33 \left[n - C_{33}H_{68} \right]}{\left[n - C_{27}H_{56} \right] + \left[n - C_{29}H_{60} \right] + \left[n - C_{31}H_{64} \right] + \left[n - C_{33}H_{68} \right]}$$
(Gl. 2)

Untersuchungen an Sedimenten des Santa Barbara-Beckens mit einem maximalen Alter von 160 ka zeigten ebenfalls Kovariationen der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane mit Veränderungen des Klimas. In dieser Studie wurden die höchsten ACL-Werte in Sedimenten aus dem Sauerstoffisotopenstadiums 5e (Eem) gefunden, das sich in diesem Untersuchungsgebiet durch außergewöhnlich hohe ozeanische Oberflächenwassertemperaturen mit einer Temperaturanomalie von etwa $+5^{\circ}$ C im Vergleich zum Holozän auszeichnet. Ein weiterer Interpretationsansatz resultierte aus dem Vergleich des ACL₂₇₋₃₃-Index mit der Humidität im kalifornischen Hinterland (Benson *et al.*, 1996), der Sedimenttextur und den Redoxbedingungen am Ozeanboden; ob hierbei Änderungen der Humidität zu einer direkten Änderung der Vegetation oder zu unterschiedlichen Herkunftsgebieten der *n*-Alkane führten, konnte nicht geklärt werden.

4.2. *n*-Alkohole

Die von höheren Landpflanzen synthetisierten Wachsester enthalten in der Regel *n*-Alkan-1-ole mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen (Cranwell und Volkman, 1981; Eglinton und Hamilton, 1967; Kolattukudy *et al.*, 1976). Die hydrolytische Spaltung der Ester führt dann zu den in den Sedimenten nachweisbaren *n*-Alkoholen mit Kohlenstoffzahlen zwischen 22 und 34 und starker Bevorzugung der geradzahligen Homologen. Andere Quellen für langkettige *n*-Alkohole sind Bakterien und Phytoplankton (McCaffrey *et al.*, 1990; Volkman *et al.*, 1998). Aufgrund der miteinander verknüpften Synthesewege der *n*-Alkane, *n*-Fettsäuren und *n*-Alkohole muß davon ausgegangen werden, daß die kürzerkettigen Homologen der *n*-Alkohole hauptsächlich aus marinen Quellen stammen (Cranwell und Volkman, 1981), wenn auch Berichte über die dafür verantwortlichen Produzenten selten sind (Yunker *et al.*, 1994).

4.3. *n*-Fettsäuren

Fettsäuren mit Kettenlängen zwischen 12 und 36 Kohlenstoffatomen werden ubiqitär in Sedimenten gefunden. Aufgrund der Biosynthese über Acetyleinheiten (C₂-Baustein) dominieren die geradzahligen Homologen in der überwiegenden Anzahl der Eukaryoten. Sie dienen als Reservestoffe (Triglyceride), Bestandteile der Membranen oder als Schutz vor Austrocknung der Blattoberfläche (hier hauptsächlich in Form der Wachsester). Fettsäuren mit Kettenlängen über 22 Kohlenstoffatomen gelten in der Regel als Indikatoren für den Eintrag höher Landpflanzen (Cranwell, 1974; Eglinton und Hamilton, 1967; Tulloch, 1976), insbesondere in lakustrinen Sedimenten. Es existiert jedoch inzwischen eine Reihe von Befunden für Einträge dieser Komponenten in marine Sedimente durch Mikroalgen (Dunstan *et al.*, 1992; Nichols *et al.*, 1986; Volkman *et al.*, 1980c, 1998) und u.U. aus Bakterien (Gong und Hollander, 1997; Volkman *et al.*, 1988). Kurzkettige Fettsäuren werden in der Regel planktonischen und mikrobiellen Quellen zugeordnet (Nichols *et al.*, 1989; Volkman *et al.*, 1981, 1989, 1991; Wakeham, 1995), wenn sie auch z.B. in kontinentalen Aerosolen gefunden werden können (Gagosian *et al.*, 1987; Gagosian *et al.*, 1981). Eine weitere Quelle für kurzkettige Fettsäuren stellen Bakterien da, die signifikant zur sedimentären Konzentration dieser Verbindungen beitragen können (Gong und Hollander, 1997).

4.4. Langkettige Alkenone

Die Möglichkeit der Rekonstruktion von Paläooberflächenwassertemperaturen mit Hilfe der in (neogenen) marinen Sedimenten weit verbreiteten langkettigen Alkenone (Boon et al., 1978; de Leeuw et al., 1980; Müller et al., 1998) hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung für die Entwicklung der Paläoozeangraphie und Paläoklimatologie gewonnen (siehe Übersicht in Brassell, 1993). Diese Methylketone mit 37 bis 39 Kohlenstoffatomen und zwei bis vier Doppelbindungen werden (ausschließlich) von bestimmten Arten der Prymnesiophyten (Haptophyceen) biosynthetisiert (Conte et al., 1994; Haug, 1996; Marlowe et al., 1984; Volkman et al., 1980a, b) und gelten somit als Indikatoren für den Eintrag dieser Organismen. Zu diesen Arten gehören die heute weit verbreiteten Coccolithophoriden Emiliania huxleyi und Geophyrocapsa oceanica. Mitte der 80er Jahre wurde entdeckt, daß die relative Verteilung der C37:4-, C37:3- und C37:2-Methylketone von der Umgebungstemperatur abhängig ist (Brassell et al., 1986; Marlowe, 1984; Prahl und Wakeham, 1987). Mit abnehmender Wassertemperatur nimmt hierbei der relative Anteil der höher ungesättigten Verbindungen zu; diese Änderung dient vermutlich zur Anpassung der Zellmembranfluidität an die wechselnde Wassertemperatur. Diese Temperaturabhängigkeit läßt sich durch unterschiedliche Kalibrierfunktionen beschreiben (siehe z.B. Übersicht in Rosell-Melé et al., 1995), die sowohl an Laborkulturen als auch aus sedimentärem Material ermittelt wurden. Eine neuere Arbeit von Müller et al. (1998) konnte jedoch zeigen, daß die nur wenig unterschiedlichen Kalibrierfunktionen von Prahl und Wakeham (1987) bzw. Prahl et al. (1988) in weiten geographischen Breiten (60°S – 60°N) für rezente marine Sedimente angewendet werden können. Die aus diesen Kalibrierfunktionen ermittelte Oberflächenwassertemperatur entspricht (I) der obersten Wasserschicht (0 - 10 m), (II) zeigt die gemittelte jährliche Oberflächenwassertemperatur an und (III) ist unabhängig von biogeographischen Coccolitophoren-Zonen (Müller *et al.*, 1998).

Die in dieser Arbeit verwendete Kalibrierfunktion (Prahl et al., 1988) lautet:

SST =
$$(U_{37}^{K'} - 0,039)/0,034$$
 mit $U_{37}^{K'} = [C_{37:2}]/([C_{37:2}] + [C_{37:3}])$ (Gl. 3)

[SST = <u>Sea</u> <u>Surface</u> <u>T</u>emperature (Oberflächenwassertemperatur), $U_{37}^{K'}$ = modifizierter Alkenonunsättigungsgrad, [C_{37:2}] und [C_{37:3}] = Konzentrationen der C₃₇-Methylketone mit zwei bzw. drei Doppelbindungen].

In der ursprünglich von Brassell *et al.* (1986) eingeführten Gleichung zur Bestimmung des Alkenonunsättigungsgrads wurde das C_{37} -Methylketon mit vier Doppelbindungen berücksichtigt; die Gleichung hierfür lautet:

$$\mathbf{U}_{37}^{K} = ([\mathbf{C}_{37:2}] - [\mathbf{C}_{37:4}]/([\mathbf{C}_{37:2}] + [\mathbf{C}_{37:3}] - [\mathbf{C}_{37:4}])$$
(Gl. 4)

 $[U_{37}^{K} = Alkenonunsättigungsgrad, [C_{37:2}], [C_{37:3}] und [C_{37:4}] = Konzentrationen der C_{37}-Methylketone mit zwei, drei bzw. vier Doppelbindungen].$

Bei Abwesenheit der vierfach ungesättigten Verbindung ergeben sich identische Werte für die beiden unterschiedlich definierten Unsättigungsgrade. Darüber hinaus erscheint aufgrund des schnelleren Abbaus des C_{37:4}-Alkenons relativ zu den beiden anderen Doppelbindungsisomeren (Freeman und Wakeham, 1992) die Anwendung der modifizierten Gleichung geeigneter für paläoozeaographische Untersuchungen zu sein (Müller *et al.*, 1998).

Aktuelle Forschungen auf dem Gebiet der Alkenon-Paläotemperaturbestimmung beschäftigen sich mit (I) der Anwendbarkeit der oben angeführten Kalibrierfunktion auf ältere Sedimente, (II) dem Einfluß wechselnder Oberflächenwassersalinitäten auf den Alkenonunsättigungsgrad, (III) der (oxidativen) diagenetischen Überprägung des ursprünglich in das Sediment eingetragen Signals und (IV) der biologischen Funktion der Alkenone im Organismus. Diese Fragestellungen besitzen unterschiedliche Relevanz für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimente und werden (mit Ausnahme des letztgenannten Punktes) im Ergebnisteil diskutiert.

4.5. Steroidalkohole

Steroidalkohole gehören zu den am meisten untersuchten Lipiden sowohl in Organismen und Pflanzen als auch in (marinen) Sedimenten. Neben ihrer biochemischen Funktion als Hormone und Giftstoffe dienen sie hauptsächlich zur Versteifung der Zellmembran (Killops und Killops, 1993). Sedimentäre Steroide weisen in Abhängigkeit von ihren Vorläuferorganismen und den Ablagerungsbedingungen eine große strukturelle Diversität auf. Die (mögliche) Komplexität der Steroid-Verteilungen beruht auf der Variabilität der Anzahl der Kohlenstoffatome (26 bis 30), der Anzahl und der Lage der Doppelbindungen und der stereochemischen Konfiguration geochemisch relevanter stereogener Zentren. Komplexe Verteilungen mit mehr als 20 unterschiedlichen Verbindungen gelten als typisch für den Eintrag durch eine Vielzahl (planktonischer) Organismen (Brassell, 1980; Patterson, 1991; Wardroper, 1979; Wardroper *et al.*, 1978).

Verteilungen in (Mikro-)Algen einer bestimmten Klasse werden teilweise dominiert von einem einzigem Sterol, während in anderen Spezies bis zu zehn oder mehr unterschiedliche Sterole in ähnlichen Konzentrationen gefunden werden (Volkman *et al.*, 1998). Untersuchungen in jüngerer Zeit zeigten, daß die strukturelle Diversität auch innerhalb einer Algenklasse größer ist als früher angenommen und somit einzelne Sterole nicht mehr als uneingeschränkt spezifisch für bestimmte Algenklassen gelten können. So konnte z.B. 24-Methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol (Diatomsterol) nur in drei von insgesamt 14 marinen Diatomeen nachgewiesen werden (Barrett *et al.*, 1995). Im Gegensatz hierzu scheinen 4 α -Methyl-Sterole nach wie vor spezifisch für Dinophyceen (Dinoflagellaten) zu sein (Piretti *et al.*, 1997; Withers, 1983). Sie gelten somit als Anzeiger für den Eintrag von Dinoflagellaten (Boon *et al.*, 1979; Robinson *et al.*, 1984), wenn auch ihre hohe Konzentrationen in vielen Sedimenten auf ihre erhöhte Stabiltät im Vergleich zu den 4-Desmethyl-Sterolen zurückzuführen ist (Wakeham, 1987).

Höhere Landpflanzen synthetisieren keine C_{27} -Sterole (Rieley *et al.*, 1991) und ihre Hauptsterole sind in vielen Fällen 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (β -Sitosterol), 24-Ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol (Stigmasterol) und 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol (Campesterol) (Huang und Meinschein, 1976). Der Versuch, mit Hilfe eines ternären Diagramms Sterolverteilungen bestimmten Quellen des organischen Materials zuzuordnen, führte in den 70er Jahren für unterschiedliche Ablagerungsräume zu guten Ergebnissen (Huang und Meinschein, 1979). So konnte für Sedimentfallen- und Oberflächenproben im Ästuar vor Corpus Christi (Texas) und im vorgelagerten Golf von Mexiko mit zunehmendem Eintrag terrigenen Materials eine Verschiebung zu höheren prozentualen Anteilen der C₂₉-Sterole beobachtet werden (Huang und Meinschein, 1979). Jüngere Arbeiten zeigten jedoch, daß eine derartig vereinfachende Interpretation der Sterolverteilungen für unterschiedliche Ablagerungsräume, insbesondere in Sedimenten aus Hochproduktivitätszonen, zu falschen Ergebnissen führen kann (Hinrichs *et al.*, 1999; Schulte, 1997; Volkman *et al.*, 1987), da offensichtlich viele bisher wenig erforschte marine Organismen C_{29} -Sterole synthetisieren und C_{30} -Sterole, die ausschließlich von marinen Pflanzen synthetisiert werden, bei dieser Betrachtungsweise nicht berücksichtigt werden.

Die mikrobielle Reduktion der Doppelbindungen von Steroidalkoholen an der Position 5 ist eine typische frühdiagenetische Reaktion und wurde bisher in unterschiedlichen Sedimentationsräumen sowohl in der Wassersäule als auch im Sediment eingehend untersucht (Gagosian *et al.*, 1979; Gaskell und Eglinton, 1975; Hinrichs, 1997; Nishimura, 1978; Nishimura und Koyama, 1977; Wakeham, 1989). Dabei bestimmen unterschiedliche Faktoren die Stanol/Stenol-Verhältnisse im sedimentären organischen Material:

- Die mikrobielle Reduktion der Doppelbindung ist besonders unter anoxischen Bedingungen in der Wassersäule (Wakeham, 1989) und an der Sediment/Wasser-Grenze (Gaskell und Eglinton, 1975) von entscheidender Bedeutung, während die chemische Umsetzung infolge der geringeren Geschwindigkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt (Gagosian und Heinzer, 1979; Wakeham, 1989)
- Der direkte Eintrag der ringgesättigten Sterole aus biogenen Quellen. Neben der Anreicherung in Zooplankton, Fischen, Kotpillen und zoobenthischen Organismen sind hier in erster Linie Dinoflagellaten (Robinson *et al.*, 1984; Volkman *et al.*, 1998) zu nennen, wenn auch in Diatomeen geringe Konzentrationen der 5α-Stanole gefunden wurden (Barrett *et al.*, 1995).
- Die höhere Stabiltät der 5 α -Stanole im Vergleich zu den Δ^5 -Sterolen unter oxischen Sedimentationsbedingungen (Nishimura, 1978).

4.6. Langkettige Alkandiole und -keto-ole

Langkettige *n*-Alkan-1,n-diole werden in vielen marinen Sedimenten gefunden (Versteegh *et al.*, 1997), und in einigen Ablagerungsgebieten wie z. B. im Schwarzen Meer können sie zu den Hauptlipiden gehören (de Leeuw *et al.*, 1981). Die Identifizierung dieser Komponenten in einer natürlichen Phytoplankton-Blüte führte zu der Vermutung, daß Cyanobakterien die Produzenten dieser Verbindungsklasse sind (Morris und Brassell, 1988). In Kulturexperimenten mit dem Cyanobakterium *Aphanizomenon flos-aquae* konnten jedoch keine derartige Verbindungen nachgewiesen werden (de Leeuw *et al.*, 1992). Eine nachgewiesene Quelle dieser Alkandiole stellen *Eustigmatophyceen* der Gruppe *Nannochloropsis* dar, wenn sich auch die sedimentären Verteilungen signifikant von den unter Kulturbedingungen gefundenen unterscheiden (Volkman *et al.*, 1992a). Die Funktion dieser Verbindungen im Organismus besteht vermutlich in ihrer Eigenschaft als Vorstufe für den Aufbau hochaliphatischer Biopolymere (Gelin, 1996; Gelin *et al.*, 1996). Die Verteilungen in (marinen) Sedimenten werden in der überwiegenden Anzahl der bisher dokumentierten Verteilungen von den 1,15-Diolen mit Kettenlängen von 30 bzw. 32 Kohlenstoffatomen dominiert (Versteegh *et al.*, 1997); Isomere bzgl. der Stellung der mittelständigen Hydroxygruppe (1,13 und 1,14- C_{30} -Diol bzw. 1,12, 1,13 und 1,14- C_{32} -Diol) stammen hierbei u.U. aus anderen planktonischen Quellen (Versteegh *et al.*, 1997). Die entsprechenden C_{28} -Homologen sind nur in wenigen Ablagerungsgebieten bedeutsam (ten Haven *et al.*, 1992; ten Haven und Rullkötter, 1991).

Die *n*-Alkan-n-on-1-ole (Keto-ole mit Carbonylfunktion an einem der mittelständigen Kohlenstoffatome der Alkylkette) mit ähnlichen Kettenlängen wurden bisher nicht in Organismen oder Sedimentproben nachgewiesen (Versteegh *et al.*, 1997). Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit wurde vermutet, daß es sich bei diesen Verbindungen um Oxidationsprodukte der Diole handelt (ten Haven *et al.*, 1992); neuere Untersuchungen der Isomerenzusammensetzung der Diole und Keto-ole legen jedoch unterschiedliche marine Quellen dieser Verbindungen nahe (Versteegh *et al.*, 1997).

II. METHODISCHER TEIL

1. Allgemeine Vorgehensweise

In Abb. II.1. sind die wesentlichen in dieser Arbeit angewandten Arbeitsschritte in einem Fließschema zusammengefaßt. Die Proben wurden zunächst getrocknet und dann gemahlen. Das so erhaltene Sedimentpulver wurde für Bestimmungen der Elementgehalte und zur Extraktion eingesetzt. Der Extrakt wurde in einer anschließenden Gruppentrennung in Fraktionen unterschiedlicher Polarität getrennt. Die so erhaltenen Fraktionen wurden nach entsprechender Vorbehandlung mit der Gaschromatographie (GC-FID) bzw. der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert. Die Ermittlung von Absolutkonzentrationen einzelner Verbindungen erfolgte relativ zu Standardverbindungen, die dem Extrakt vor der Trennung in definierten Mengen zugegeben wurden. Die so erhaltenen Konzentrationen wurden unter Berücksichtigung der zum Probenmaterial zur Verfügung stehenden Informationen in einem geowissenschaftlichen Zusammenhang interpretiert.

2. Entnahme, Lagerung und Vorbereitung des Probenmaterials

Das frische Probenmaterial wurde direkt an Bord der *JOIDES Resolution* den Bohrkernen entnommen und bis zur Aufarbeitung tiefgefroren gelagert. Die Probenvorbereitung wurde unter weitgehendem Verzicht auf Kunststoffmaterialien durchgeführt, um Kontaminationen durch organische Substanzen zu vermeiden. Die Proben wurden dann in einer Gefriertrocknungsanlage getrocknet. Die trockenen Sedimentproben wurden vor der Extraktion in einem Achatmörser gemahlen.

3. Bestimmung der Gehalte an organischem Kohlenstoff, anorganischem Kohlenstoff und Gesamtschwefel

Zur Ermittlung der Gehalte an Gesamtkohlenstoff (C_{ges}), anorganischem Kohlenstoff (C_{anorg}) und Gesamtschwefel wurde für jede Probe jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt und aus den beiden Einzelmessungen der Mittelwert gebildet. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde dann durch Differenzenbildung aus Gesamtkohlenstoffgehalt und anorganischem Kohlenstoffgehalt berechnet.



Abb. II.1. Schematische Darstellung der grundlegenden Aufarbeitungs- und Analyseschritte.

3.1. Bestimmung des Gesamtkohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalts

Die quantitative Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC) und Gesamtschwefels (TS) erfolgte am getrockneten und gemahlenem Sediment. Die Verbrennungsanalyse wurde mit einem Schwefel/Kohlenstoff-Analysator des Typs LECO SC-444[®] durchgeführt. Bei dieser Analyse werden organisch gebundener Kohlenstoff und Schwefelverbindungen bei 1400°C in einem Sauerstoffstrom in CO₂ und SO₂ überführt. Aus den Karbonaten wird durch thermische Zersetzung ebenfalls CO₂ freigesetzt. Diese Verbrennungsgase werden mittels eines Sauerstoffstroms durch zwei Infrarotzellen geleitet. Ein in das System integrierter Rechner berechnet aus dem Intensitäts-Zeit-

Signal, der Einwaage und den Kalibrierungsdaten den Kohlenstoff- und den Schwefelgehalt. Die Kalibrierung erfolgte mit Kalziumcarbonat (12% C), zertifizierten Schwefelstandards (1,01 \pm 0,01% S bzw. 0,71 \pm 0,01% S) und einem hausinternen Tonschieferstandard (TW-TUC: 1,44% C und 0,39% S). Die Kalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen mit dem Tonschieferstandard überprüft. Der Fehler einer Einzelmessung wird vom Hersteller mit einem Wert von \pm 1% des gemessenen Elements angegeben.

Die Bestimmung von TC und TS erfolgte durch Doppelbestimmung. Es wurden jeweils 30 - 100 mg Sediment eingewogen. Bei einer relativen Abweichung größer als 3% wurde eine weitere Messung durchgeführt.

3.2. Bestimmung des anorganischen Kohlenstoff- und des Karbonatgehalts

Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts erfolgte an dem coulometrischem System 5012 der Firma UIC. Bei diesem Verfahren wird aus den Karbonaten der Probe mit 4 ml einer 2-molaren Perchlorsäure Kohlendioxid freigesetzt. Dieses CO_2 wird mittels eines Inertgasstroms in eine Absorptionszelle geleitet. Dort findet eine Reaktion mit Monoethanolamin zu der titrierbaren Hydroxymethyl-carbamidsäure statt. Die Rücktitration dieser Säure erfolgt durch elektrochemisch erzeugtes Hydroxid. Der Verlauf der Reaktionskette wird kontinuierlich mit Hilfe eines Farbindikators und einer Transmissionmessung verfolgt. Die Menge des freigesetzten CO_2 ist direkt proportional zur Menge des verbrauchten Stroms.

Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts erfolgte durch Doppelbestimmung. Es wurde jeweils 15 bis 30 mg Sediment eingewogen. Bei einer relativen Abweichung größer als 3% wurde eine weitere Messung durchgeführt. Der Karbonatgehalt wurde durch Multiplikation mit dem Faktor 8,333 bestimmt unter der Annahme, daß das gesamte Karbonat als Kalzit vorliegt.

Karbonatgehalt
$$[\%] = 8,333 \cdot \text{TIC} [\%]$$
 (Gl. 5)

3.3. Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts

Der organische Kohlenstoffgehalt wurde durch Bildung der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoffgehalt und anorganischem Kohlenstoffgehalt ermittelt.

4. Extraktion

Die Proben wurden in allen Fällen im Ultraschallbad mit Dichlormethan/Methanol 1% (v/v) als Lösungsmittel extrahiert. Die Einwaagen des Probenmaterials betrugen zwischen 200 mg und maximal einigen g Sediment, abhängig von der Menge des vorlie-

genden Materials. Es wurde insgesamt in vier Schritten (2 x 15 min, 2 x 10 min) extrahiert, wobei die Menge des Lösungsmittel der Probenmenge angepaßt wurde. Für die Proben im Grammbereich wurden für jeden Extraktionsschritt 60 ml Lösungsmittel verwendet. Nach jedem Extraktionschritt wurde die überstehende Extraktlösung über eine Membranfilteranlage (Porenweite 0,45 µm) abfiltriert. Nach Beendigung der Extraktion wurde die vereinigte Extraktlösung am Rotationsverdampfer bei 40°C und 700 mbar auf ein Volumen von ca. 1 ml eingeengt und in ein 1 ml-Probenglas mit Schraubdeckel und Tefloneinlage überführt. Das Lösungsmittel wurde im leichten Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 30°C vorsichtig entfernt. Die Trocknung wurde mit Erreichen der Gewichtskonstanz abgebrochen, um Verluste an Probensubstanz im leichterflüchtigen Bereich möglichst gering zu halten. Die Auswaagen dienten zur Ermittlung der Extraktausbeuten.

4.1. Interne Standards

Den Extrakten wurden definierte Mengen an Standardsubstanzen (interne Standards -ISTD) zugegeben. Die Substanzen Squalan, 5 α -Androstan-17-on, 5 α -Andostan-3 β -ol und Erucasäure (C_{22:1}-Carbonsäure) wurden routinemäßig den Extrakten zugesetzt. Die typischen Mengen lagen zwischen 0,2 und 8,0 µg pro Einzelkomponente. Aufgrund der geringeren Konzentrationen von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen relativ zu Heterokomponenten in den Extrakten war die Menge des zugesetzten Squalan in der Regel um den Faktor fünf geringer. Die Standards wurden zur Quantifizierung von Biomarkern herangezogen und dienten daneben in Kombination mit definierten Mengen eines Injektionstandards (InjSTD) zur Überprüfung der Extraktaufarbeitung.

5. Gruppentrennung des Bitumens

Die Extrakte wurden zur weiteren Analyse in Fraktionen unterschiedlicher Polarität getrennt. Dieser Trennungsgang ist in Abb. II.1. in einem Fließschema dargestellt. Die Abtrennung der Asphaltene beruht auf dem unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten der Extraktkomponenten in *n*-Hexan, wobei die Asphaltene nicht in *n*-Hexan löslich sind. Die in *n*-Hexan lösliche Fraktion wurde in einem weiteren Schritt mit einer MPLC-Anlage (Medium Pressure Liquid Chromatography; Radke *et al.*, 1980) in nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und eine Heterokomponentenfraktion (NSO-Verbindungen) getrennt. Von der letztgenannten Fraktion wurden anschließend die freien Carbonsäuren über eine mit KOH belegte Kieselgelsäule (KOH-Säule) abgetrennt. Die verbleibende Neutral-Fraktion wurde schließlich auf einer Flash-Säule (Still *et al.*, 1978) in eine Fraktion mit Estern, Ketonen und Wachsalkoholen ("Ketofraktion") und eine Fraktion mit Steroidalkoholen und multifunktionellen Verbindungen ("Sterolfraktion") getrennt.

5.1. Abtrennung der Asphaltene

Zur Abtrennung der Asphaltene wurde der zu trennende Gesamtextrakt in wenig *n*-Hexan aufgenommen, im Ultraschallbad dispergiert und über vorextrahierte Watte mit einer darüberliegenden Schicht Natriumsulfat filtriert. Nach dem Nachspülen mit etwa 10 ml *n*-Hexan wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt, in ein Probegläschen überführt, im Stickstoffstrom bei 30°C bis zur Gewichtskonstanz eingeblasen und nach Erreichen der Gewichtskonstanz ausgewogen.

Die Asphaltene wurden mit Dichlormethan wieder in Lösung gebracht und entsprechend der in *n*-Hexan löslichen Fraktion in Probegläschen überführt, das Lösungsmittel entfernt und ausgewogen.

5.2. Gruppentrennung mit der Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)

Bei dem zur chromatographischen Gruppentrennung verwendeten MPLC-System handelt es sich um eine flußgesteuerte, halbautomatisierte Anlage, die speziell für semipräparative Gruppentrennungen von geologischen Proben entwickelt wurde (Radke et al., 1980). Das MPLC-System besteht aus einem Injektionssystem mit 16 Probenschleifen, 16 Vorsäulen (gepackt mit Merck Kieselgel 100, desaktiviert für 2 h bei 600°C; 100 mm x 10 mm ID) und einer Hauptsäule (gepackt mit Merck Lichroprep Si 60/40-63 µm; 250 mm x 10 mm ID). Die Trennung kann über ein Differentialrefraktometer (RI-Detektor) und über einen UV-Detektor (Absorptionswellenlänge 259 nm) verfolgt werden. Mit dem RI-Detektor werden sowohl nichtaromatische Kohlenwasserstoffe als auch Aromaten erfaßt, während vom UV-Detektor Verbindungen mit π -Elektronensystemen detektiert werden. Auch elementarer Schwefel wird vom UV-Detektor registriert. Als Elutionsmittel dient ausschließlich hochreines n-Hexan. Die Fraktion der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe und die Fraktion der Aromaten werden in Fraktionssammelbehältern aufgefangen; die NSO-Fraktion verbleibt aufgrund ihrer hohen Polarität auf der Vorsäule und wird nach dem Ende der Trennung mit Dichlormethan/10% (v/v) Methanol in einer externen Apparatur von der Vorsäule eluiert.

Zur Trennung wird die Probe in einem Volumen von ca. 300 µl auf die Probenschleife injiziert, mit 500 µl *n*-Hexan nachgespült und automatisch nach dem Start der Trennung auf eine der Vorsäulen überführt. Die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe und die Aromaten passieren die Vorsäule und erreichen quantitativ die Hauptsäule; dort werden bei einer Flußrate von 8 ml/min in einem Zeitraum von 4 min 15 s die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe von der Hauptsäule in einen Fraktionssammelbehälter eluiert. Anschließend wird die Flußrichtung umgekehrt, die Fließgeschwindigkeit auf 12 ml/min erhöht und in einem Zeitraum von 7 min die Fraktion der Aromaten von der Hauptsäule eluiert. Die drei erhaltenen Fraktionen wurden entsprechend der vorher beschriebenen Prozedur in 1 ml-Probengläser überführt und ausgewogen.

5.3. Abtrennung der freien Fettsäuren

Die Abtrennung der freien Säuren aus der NSO-Fraktion wurde auf einer mit KOH belegten Säure durchgeführt (McCarthy und Duthie, 1962). Die Säuren werden hierbei vorübergehend in ihre Salze überführt, gebunden und anschließend mit einer sauren Lösung eluiert. Dazu wurde eine Mischung, bestehend aus 4 g unbehandeltem Kieselgel 100 (63-200 μ m), 10 ml einer isopropanolischen Kaliumhydroxidlösung (0,5 g KOH in 10 ml Isopropanol) und 25 ml Dichlormethan in eine Säule (120 mm x 10 mm ID und zusätzliche Erweiterung als Vorratsbehälter) gegeben. Diese Packung wurde mit ca. 1 cm wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet und vor der Trennung mit 80 ml Dichlormethan gewaschen.

Die jeweilige NSO-Fraktion wurde in 500 µl Dichlormethan gelöst und auf die Säule aufgegeben. Die nicht sauren Komponenten wurden mit 120 ml Dichlormethan von der Säule eluiert, die Salze mit 50 ml Dichlormethan/2% (v/v) Ameisensäure und weiteren 80 ml Dichlormethan wieder in die freien Säuren überführt und von der Säule eluiert. Die beiden Fraktionen wurden entsprechend der vorher beschriebenen Prozedur in 1 ml-Probengläser überführt und ausgewogen.

5.4. Säulenchromatographische Auftrennung der Neutralfraktion

Zur weiteren Trennung der Neutralfraktion wurde eine Flash-Chromatographie (Still *et al.*, 1978; optimiert von Hinrichs, 1994) verwendet, bei der mit leichtem Überdruck (N₂), gearbeitet wird. Die Säule (200 mm x 10 mm ID) wurde mit 5 g Kieselgel 60 (40-63 μ m, desaktiviert mit 5 Gew.-% Wasser) trocken gepackt. Die Packung wurde von einem kleinen Propf Glaswolle mit einer darüberliegenden dünnen Schicht Seesand gehalten. Den oberen Abschluß der Packung bildete eine dünne Schicht wasserfreien Natriumsulfats.

Die jeweilige Neutral-Fraktion wurde in 500 µl Dichlormethan gelöst und auf die Säule aufgegeben. Die Keto-Fraktion wurde bei gleichbleibender Tropfrate von 2 Tropfen/s mit insgesamt 60 ml Dichlormethan von der Säule eluiert. Die Sterol-Fraktion wurde mit einem Gemisch aus Dichlormethan mit 10 Vol.-% Methanol erhalten. Die Fraktionen wurden entsprechend der vorher beschriebenen Prozedur in 1 ml-Probenglas überführt und ausgewogen.

6. Derivatisierungen

6.1. Methylierung von freien Fettsäuren

In einer spezielle Mikro-Entwicklungs-Appartatur der Firma Wheaton wurde durch Einwirkung von Natronlauge auf N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidin (MNNG) eine etherische Lösung von Diazomethan hergestellt. Jeweils 300 µl dieser Lösung wurden den zu derivatisierenden Proben zugesetzt, im Ultraschallbad dispergiert und über Nacht im geschlossenen 1 ml-Probenglas stehengelassen. Am nächsten Tag wurde das Probenglas unter dem Abzug geöffnet und das Lösungsmittel verdampft.

6.2. Trimethylsilylierung von Alkoholen

Zur Trimethylsilylierung wurden die entsprechenden Fraktionen in einem 1 ml-Probenglas vorgelegt und mit 50 μ l N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) und 50 μ l Dichlormethan als Lösungsvermittler versetzt. Nach Verschluß des Gefäßes wurde die Reaktionsmischung für eine Stunde auf 70°C im Trockenschrank erhitzt. Im Anschluß ließ man das Gemisch vor der gaschromatographischen Analyse auf Raumtemperatur abkühlen.

7. Gaschromatographische Analytik

Die aus der Gruppentrennung stammenden Fraktionen wurden nach entsprechender Vorbereitung gaschromatographisch untersucht. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdektor.

Gaschromatograph:	HP 5890 Serie II
Injektor:	GERSTEL [®] KAS 3 (temperaturprogrammierbares
	Kaltaufgabesystem)
Injektionsvolumen:	1 μl (per Autoinjektor)
Kaltaufgabesystem:	$60^{\circ}C(5 s) \rightarrow 8^{\circ}C/s \rightarrow 300^{\circ}C(60 s)$
Trägergas:	He, lineare Flußgeschwindigkeit: 18,2 cm/s
Trennsäule:	30 m * 0,25 mm ID Quarzkapillare (J&W)
	DB-5, 0,25 µm Filmdicke
Detektor:	FID, synth. Luft 300 ml/min, H ₂ 40 ml/min, N ₂ 30 ml/min
Datenaufnahme:	On-Line mit einem Rechnersystem der Firma Hewlett Packard
Datenauswertung:	Software HPCHEM
Temperaturprogramm:	$60^{\circ}C (1 \text{ min}) \rightarrow 3^{\circ}C/s \rightarrow 305^{\circ}C (50 \text{ min})$

8. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analytik

Die GC-MS-Analysen wurden mit einem Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT durchgeführt. Der Gaschromatograph und dessen analytischen Bedingungen entsprechen den Angaben des vorherigen Abschnitts.

Massenspektrometer:SSQ 710B, Finnigan MATIonisierungsenergie:70 eVMassenbereich:50-650 uScangeschwindigkeit:1 scan/sDatenauswertung:Software ICIS 7.1 (Finnigan MAT)Temperaturprogramm: 60° C (1 min) \rightarrow 3°C/s \rightarrow 300°C (50 min)

9. Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse

Die Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope auf molekularer Ebene wurden mit einem Isotopenmassenspektrometer MAT 252 der Firma Finnigan MAT (Bremen) in Kopplung mit einem Gaschromatographen ermittelt.

Gaschromatograph:	HP 5890 Serie II
Injektor:	GERSTEL [®] KAS 3 (temperaturprogrammierbares
	Kaltaufgabesystem)
Injektionsvolumen:	1 μl (per Autoinjektor)
Kaltaufgabesystem:	$60^{\circ}C (5 s) \rightarrow 8^{\circ}C/s \rightarrow 300^{\circ}C (60 s)$
Trägergas:	He, Säulenvordruck 24 psi
Trennsäule:	30 m * 0,25 mm ID Quarzkapillare (J&W)
	DB-5HT, 0,1 µm Filmdicke
Temperaturprogramm:	$60^{\circ}C (1 \text{ min}) \rightarrow 3^{\circ}C/s \rightarrow 305^{\circ}C (50 \text{ min})$
Oxidation:	Oxidationsreaktor (Cu-/Ni-/Pt-Draht; aktiviert mit O ₂)
	320 mm x 0,5 mm ID Al ₂ O ₃ -Rohr, Temperatur 940°C
Reduktion	Reduktionsreaktor (Cu)
	320 mm x 0,5 mm ID Al ₂ O ₃ -Rohr, Temperatur 600° C
H ₂ O-Entfernung	Nafion [™] -Membran
	20 cm x 0,6 mm ID
Massenspektrometer:	Finnigan MAT 252
Ionisierungsenergie:	70 eV
Beschleunigungsspannung:	10 kV

Die Bestimmung der ${}^{13}C/{}^{12}C$ -Verhältnisse erfolgt durch die kontinuierliche Aufnahme der Massenspuren m/z 44, 45 und 46. Die $\delta^{13}C$ -Werte berechnen sich nach folgender Formel:

$$\delta^{13}C = [(({}^{13}C/{}^{12}C)_{\text{Probe}} / ({}^{13}C/{}^{12}C)_{\text{Standard}})-1]*1000$$

Sie werden in der Einheit Promille relativ zum δ^{13} C-Wert des PDB-Standards (definitionsgemäß 0‰) angegeben. Das zur Kalibrierung verwendete Kohlendioxid war relativ zum PDB-Standard geeicht. Die Überprüfung der Messungen erfolgte durch Standardsubstanzen (EA: Acetanilid (extern), GC: Squalan (intern)).

III. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Bohrlokationen und Probenauswahl

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben von den Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und 969 (Mittelmeerrücken) untersucht. Diese drei Bohrlokationen waren neben der ODP Bohrlokation 963 in der Straße von Sizilien und drei weiteren Bohrungen am Eratosthenes Seamount (Bohrlokationen 965, 966 und 968) in erster Linie paläoozeanographischen und paläoklimatischen Fragestellungen gewidmet.

Die Auswahl der beiden erstgenannten Lokationen erfolgte aus mehreren Gründen. Zum einen wurden in beiden Sedimentabfolgen Sapropele mit einem maximalen Alter von etwa 3,5 Millionen Jahren (Beginn des mittleren Pliozäns) erbohrt. Ihre Anzahl und zeitliche Verteilung ist ähnlich, wenn auch die Sapropele der weiter östlich gelegenen Lokation 967 in der Regel von größerer Mächtigkeit sind. Zum anderen handelt es sich in beiden Fällen um Bohrungen in relativ großen Wassertiefen (ca. 3650 m im Ionischen Becken bzw. 2550 m am Eratosthenes Seamount). Die Sedimentationsraten sind an beiden Lokationen mit gemittelten Werten von etwa 30 m/Ma in einer ähnlichen Größenordnung (siehe Abb. I.7. und I.9); darüber hinaus ist an beiden Lokationen die Sedimentationsrate relativ konstant. Die Eigenschaften der Sedimente und ihre zeitliche Ablagerungsgeschichte ermöglichen somit einen Vergleich zwischen den beiden tiefen Teilbecken des östlichen Mittelmeers.

Die Probenserie über einen extrem C_{org} -reichen Sapropel aus der Bohrung 969 vom Mittelmeerrücken ermöglicht eine hochauflösende Analyse auf molekularer Ebene und somit Aussagen über die Ablagerungsgeschichte eines einzelnen derartigen Ereignisses. Aufgrund der hohen Gehalte an organischen Kohlenstoff mit Maximalwerten von über 30 Gew.-% und der damit verbundenen Extraktausbeuten war es möglich, Proben mit einer zeitlichen Auflösung von einigen hundert Jahren zu analysieren.

2. Gehalte an organischem Kohlenstoff, Karbonat und Schwefel

2.1. Organische Kohlenstoffgehalte in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sapropele sind im Vergleich zu Sedimenten aus vielen anderen marinen Ablagerungsgebieten stark an organischem Kohlenstoff angereichert. Die Variationsbreite der C_{org} -Gehalte reicht von 2% bis in den Bereich von über 30%. Die Gehalte sind somit um einen Faktor von 20 bis 300 höher als in den normalen (hemi-)pelagischen Sedimenten aus den gleichen Bohrungen mit typischen C_{org} -Werten um 0,1%. Die C_{org} -Gehalte von Sapropelen der Bohrlokationen 964 und 967 sind in Abb. III.1. gegen die Teufe aufgetragen, wobei zum Vergleich Schiffsdaten abgebildet wurden (Shipboard Scientific Party, 1996a, c). Die Differenzen zwischen den Parallelbohrungen 964A und D bzw. 967A und C sind auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Zum einen wurde, vermutlich als Folge von Bohrverlusten, nicht in allen Parallelkernen die identische Abfolge von Sapropelen erbohrt. Zum anderen ergeben sich Teufenunterschiede zwischen zur selben Zeit abgelagerten Sapropelen sowohl aus der relativ komplexen Meeresbodentopographie als auch aus Schwierigkeiten der Teufenbestimmung z.B. als Folge der Gasexpansion der Bohrkerne an Bord. Darüber hinaus sind Unterschiede der C_{org}-Gehalte wie im unteren Teil der Bohrung 967A auf die unterschiedliche Beprobung innerhalb eines Sapropels zurückzuführen.

Auffälligster Unterschied zwischen den beiden Bohrlokationen ist die höhere Schwankungsbreite der C_{org}-Gehalte in den Sapropelen des Ionischen Beckens. Während die Sapropele des mittleren bis späten Pleistozäns an dieser Bohrlokation noch relativ moderate Gehalte mit Werten zwischen 2% und 8% aufweisen, variieren die C_{org}-Gehalte der älteren Sapropelen stärker und liegen zwischen 3% und 25%. Höhere Gehalte an organischem Kohlenstoff mit Werten von deutlich über 10% werden in den Sapropelen dieser Bohrlokation bis ins frühe Pleistozän hinein gefunden. Im Vergleich hierzu variieren die Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sapropelen der Bohrungen 967A und C weniger stark. In den während des mittleren bis späten Pleistozäns abgelagerten Sapropelen liegen sie zwischen 2 und 8% und somit im gleichen Konzentrationsbereich wie die Sapropele dieses Zeitabschnitts im Ionischen Becken. Die älteren Sapropele in den Bohrungen am Fuß des Eratosthenes Seamount weisen mit Werten zwischen 4 und 10% im Mittel etwa doppelt so hohe Werte auf; nur die ältesten Sapropele dieser Bohrlokation (mittleres Pliozän) erreichen Werte, die deutlich 10% übersteigen.

Eine Interpretation dieser Ergebnisse in bezug auf die Fragestellungen dieser Arbeit ist aus mehreren Gründen nicht sinnvoll. Hierzu gehören u.a. die kurzzeitigen Änderungen der Sedimentationsraten und der damit verbundenen Karbonat-Akkumulationsraten bzw. der terrigen-detritischen Fraktion über die sedimentären Zyklen hinweg, wie sie z.B. von Wehausen (1999) anhand von Minima- und Maxima-Halbzyklen der Ti/Al-Profile abgeschätzt wurden. Diese Schwankungen werden nicht in den biostratigraphisch ermittelten Sedimentationsraten der Bohrungen erfaßt; sie führen zu unterschiedlicher Verdünnung des organischen Materials im Vergleich unterschiedlicher Sapropelereignissse. Darüber hinaus führen syn- und postsedimentäre Prozesse zu unterschiedlichen Abbauraten des organischen Materials, wie durch einen Vergleich der sedimentären Barium-Konzentrationen mit den C_{org}-Gehalte gezeigt werden konnte (Nijenhuis, 1999; Wehausen, 1999). Es kann jedoch festgehalten werden, daß ein qualitativer Unterschied in den Paläoumweltbedingungen während der Bildung der jüngeren Sapropele (mittleres bis spätes Pleistozän) im Vergleich zu den früher abgelagerten Sapropele wahrscheinlich ist.



Abb. III.1. Gehalt an organischem Kohlenstoff gegen Teufe in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount). Zum Vergleich sind die an Bord der *JOIDES Resolution* ermittelten Werte für die Bohrungen 964A und 967A in den jeweiligen linken Teilgrafiken aufgetragen.

2.2. Schwefelgehalte in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)

Die Schwefelgehalte variieren an beiden Lokationen ebenfalls sehr stark. Typische Gehalte liegen im Bereich von 1 bis 6%, die in einigen Proben deutlich überschritten werden (Abb. III.2.). Die Schwefelgehalte sind in den C_{org}-reicheren Lagen im allgemeinen höher als in den Sapropelen mit moderaten organischen Kohlenstoffgehalten, jedoch sind die Korrelationen nur schwach ausgeprägt (964A+D: R=0,55, n=87; 967A+C: R=0,33, n=138). Die Festlegung von Schwefel in den Sapropelen des östlichen Mittelmeers ist in erster Linie auf eine intensive mikrobielle Sulfatreduktion in Verbindung mit dem Abbau von metabolisierbarem organischem Material zurückzuführen, wie sie durch die Analyse der Sulfatkonzentrationen und stabilen Schwefelisotopenverhältnisse in den Porenwässern der Bohrkerne nachgewiesen werden konnte; demgegenüber spielt die Diffusion von Methan als Substrat nur eine untergeordnete Rolle (Böttcher *et al.*, 1998). Die beiden Bohrlokationen unterscheiden sich hierbei zum Teil in der Verfügbarkeit von Sulfat, da in den Porenwässern in den Sedimenten der Bohrlokation 967 relativ zum Meerwasser erhöhte Sulfatkonzentrationen nachgewiesen wurden, was auf die Auflösung von tiefer liegenden messinischen Gipslagen zurückzuführen ist

(Böttcher *et al.*, 1998). Derartige Unterschiede in den Sulfatkonzentrationen könnten neben der Verfügbarkeit von metabolisierbarem organischem Material und von Eisen die in der Regel etwas höheren sedimentären Schwefelkonzentrationen in den Sapropelen der Bohrung 967 erklären.



Abb. III.2. Schwefelgehalt gegen C_{org}-Gehalt in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount). Zum Vergleich sind die an Bord der *JOIDES Resolution* ermittelten Werte für die Bohrungen 964A und 967A (offene Symbole) aufgetragen. Die eingezeichnete Linie entspricht einem C_{org}/S-Verhältnis von 2,8 (Berner und Raiswell, 1983).

Die C_{org} /S-Verhältnisse sind im allgemeinen kleiner als 2,8 (964A+D: 2,08 ± 1,40, n=89; 967A+C: 1,77 ± 1,19, n=140), ein Wert, der von Berner und Raiswell (1983) empirisch für normal-marine Bedingungen, also für unter oxischen und normal-salinen Bedingungen abgelagerte Sedimente, ermittelt wurde. Niedrigere Werte können hierbei als ein Hinweis auf euxinische Bedingungen interpretiert werden, wenn auch die relativ hohe Standardabweichung von 0,9 in der genannten Studie zu berücksichtigen ist.

2.3. Karbonatgehalte in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)

Die Karbonatgehalte in den Sapropelen der Bohrlokation 964 liegen im Bereich von einigen wenigen Prozent bis zu 65%. Sie sind negativ mit den C_{org} -Gehalten korreliert (964A: R=-0,84, n=48; 964D: R=-0,83, n=39; Abb. III.2.A), und in den C_{org} -reichen Lagen sind die Gehalte mit Werten von unter 10% sehr klein. Eine mögliche Erklärung hierfür kann diagenetische Karbonatlösung als Folge von (anaerober) Oxidation des organischen Materials sein. Die Karbonatgehalte in den Sapropelen der Bohrlokation 967 liegen insgesamt in einem ähnlichen Bereich, wenn auch sehr kleine Werte selten zu beobachten sind. Entsprechend weniger stark ausgeprägt ist hier die Korrelation zwi-

schen Karbonat- und C_{org}-Gehalt (für alle Sapropele R =0,35, n = 138), was zum Teil auf die geringere Variationsbreite in den C_{org}-Gehalten zurückzuführen ist.



Abb. III.3. Karbonatgehalt gegen C_{org}-Gehalt in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount). Zum Vergleich sind die an Bord der *JOIDES Resolution* ermittelten Werte für die Bohrungen 964A und 967A (offene Symbole) aufgetragen.

2.4. Gehalte an organischem Kohlenstoff, Karbonat und Schwefel in der Probenserie über den Sapropel vom Mittelmeerrücken (Site 969)

Die C_{org} -Gehalte in der Probenserie über den extrem an organischem Kohlenstoff angereicherten pliozänen Sapropel aus der Bohrung 969B (-7H2, 72-97,5 cm; Position des Sapropels 77-93 cm) reichen von weniger als 0,2% C_{org} außerhalb des Sapropels bis zu einem Maximalwert von über 30% und sind durch einen außerordentlich symmetrischen Verlauf gekennzeichnet (Abb. III.4.). Die dazugehörigen Schwefelgehalte sind außerhalb des Sapropels mit Werten von unter 2% deutlich niedriger als im Zentrum des Sapropels mit Werten von 3 bis 5%. Die C_{org} /S-Verhältnisse sind mit Werten von 5 bis 10 in den an organischem Kohlenstoff reichsten Proben deutlich höher als 2,8; wahrscheinlich sind die relativ niedrigen Schwefelwerte auf Eisenlimitierung zurückzuführen, wie schon für andere Sapropele beschrieben wurde (Passier *et al.*, 1999c).

Die entsprechenden Karbonatgehalte liegen unterhalb des Sapropels bei über 60%, sinken im Zentrum des Sapropels auf sehr kleine Werte von unter 1% und erreichen oberhalb wieder Werte von über 40%.



Abb. III.4. Gehalte an organischem Kohlenstoff, Schwefel und Karbonat in der Probenserie vom Mittelmeerrücken (Site 969). Zusätzlich sind C_{org}/S- und Ba/Al-Verhältnisse (B. Warning, pers. Mitteilung) dargestellt.

3. Freie Lipide und deren wichtigste Stoffklassen – Qualitative Gruppenzusammensetzung

Die molekulare Zusammensetzung der Lipide in den untersuchten Sapropelen des (östlichen) Mittelmeers ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl von Verbindungen aus marinen und terrigenen Quellen. Biomarker aus abgestorbener Biomasse von Bakterien oder Archaeen sind demgegenüber nur in Spurenkonzentrationen nachweisbar. Das organische Material in den Sapropelen befindet sich in einem frühen Stadium der Diagenese. Diese Tatsache ist in erster Linie auf die nur geringe Versenkung in Verbindung mit einem normalen geothermischen Gradienten an den untersuchten Bohrlokationen zurückzuführen. Der unreife Zustand des organischen Materials wird insbesondere in der Fraktion der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe sowohl durch die starke Dominanz der ungeradzahligen *n*-Alkane (Eglinton und Hamilton, 1967) als auch durch die Verteilungsmuster der Steroidkohlenwasserstoffe (Brassell *et al.*, 1984; Peakman und Maxwell, 1988) und Hopane (Brassell *et al.*, 1978; Volkman *et al.*, 1992b) gekennzeichnet.

Die polaren Lipide bestehen aus einer Vielzahl von Verbindungen unterschiedlicher chemischer Stoffklassen; dazu gehören kurz- und langkettige Fettsäuren, *n*-Alkohole, langkettige Alkenone, Diole, Keto-ole und Steroidalkohole. Die Konzentrationen und Verteilungsmuster dieser polaren Lipide zeigen insgesamt eine große Diversität der marinen Produzenten an. Trotz variierender sedimentärer Konzentrationen und wechselnder relativer Anteile innerhalb der polaren Lipide signalisieren sie ähnliche marine Artenvergesellschaftungen während der Ablagerung aller Sapropele. Diese Lipide kön-

nen teilweise eindeutig spezifischen Eintragsorganismen wie *Eustigmatophyceen* oder *Haptophyceen* zugeordnet werden (siehe Kap. I.4). Die hohe Diversität der Artenvergesellschaftungen wird durch die komplexe Verteilung der Steroide bestätigt (Brassell, 1980), wenn auch die taxonomische Beziehung einzelner Steroide zu den eintragenden (marinen) Organismen u.a. wegen der großen strukturellen Vielfalt innerhalb einer einzigen Algenklasse und frühdiagenetischer Umwandlungsreaktionen nicht immer eindeutig zu klären ist. Obwohl die quantifizierten Lipide nur einen mengenmäßig kleinen Anteil (<1%) des gesamten abgelagerten organischen Materials darstellen, wurde die Anwendbarkeit solcher Untersuchungen zur Rekonstruktion der Eintragsquellen und Ablagerungsbedingungen in vielen Untersuchungsgebieten bewiesen.

Der folgende Abschnitt vermittelt am Beispiel einiger ausgewählter Proben einen Überblick über die zur Interpretation der Paläoumweltbedingungen wichtigsten Stoffklassen. Sie sollen neben den grundsätzlichen Ähnlichkeiten insbesondere Unterschiede zwischen den Lipidzusammensetzungen einzelner Extrakte bzw. den daraus gewonnenen Fraktionen verdeutlichen.

3.1. Nichtaromatische Kohlenwasserstoffe

Die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe werden in allen Proben von n-Alkanen mit Kettenlängen >20 dominiert (Abb. III.5.). Die Verteilungen weisen eine deutliche Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen auf. Die Verbindung n-Hentricontan hat in allen Proben die höchste Einzelkonzentration aller Alkane, gefolgt von n-Nonacosan. Das *n*-C₃₅H₇₂-Alkan koeluiert mit einem Tetraterpan (Lycopan). Alkane mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen werden in der Regel nur in Spurenkonzentrationen detektiert. Die deutliche Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen wird durch den Carbon Preference Index dokumentiert. Die CPI₂₅₋₃₃-Werte liegen im Bereich von $3,7 \pm 1,0$ (Ionischen Becken; n = 37) bzw. $3,4 \pm 0,8$ (Eratosthenes Seamount; n = 33) und sind somit für die beiden Lokationen in der gleichen Größenordnung. Die CPI-Werte zeigen an beiden Lokationen weder ein Abhängigkeit vom geologischen Alter (Abb. III.6a, b) noch vom Gehalt an organischem Kohlenstoff (Abb. III.6c). Eine Überprägung einzelner Proben mit geogenen n-Alkanen, entweder durch älteres erodiertes Landmaterial oder aus unterseeischen Quellen, kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, jedoch ist der Beitrag als gering anzusehen. Die nur schwach ausgeprägte Bevorzugung der ungeradzahligen *n*-Alkane um n-C₂₁H₄₄ ist vermutlich auf einen derartigen Eintrag zurückzuführen. Die beobachten n-Alkan-Verteilungen decken sich gut mit denen, die in den Blattwachsen höherer Landpflanzen gefunden werden (Eglinton et al., 1962) und sind somit als ein Hinweis für den Beitrag von höheren Landpflanzen zum sedimentären organischen Material zu betrachten. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung konnten pentazyklische Triterpenoide, die ebenfalls als spezifische Markierer für Material von höheren Landpflanzen gelten (Comet und Eglinton, 1987), wie auch die daraus diagenetisch gebildeten des-A-Triterpenoide (Trendel *et al.*, 1989) nur in Spurenkonzentrationen nachgewiesen werden. Diese Tatsache ist u.U. auf unterschiedliche Transportwege dieser Lipidklassen zurückzuführen, da *n*-Alkane ubiqitär z.B. auch in atmosphärischen Stäuben und Aerosolen gefunden werden, während pentazyklische Triterpenoide wahrscheinlich hauptsächlich fluviatil mit den Resten höherer Landpflanzen in das Sediment eingetragen werden.



Abb. III.5. FID-Gaschromatogramme zweier Kohlenwasserstofffraktionen

a Probe 964D-1H1, 72-74 cm (Sapropel S1, Holozän)

b Probe 964D-10H3, 68-70 cm (Sapropel S58, mittleres Pliozän) Zahlen kennzeichnen die Kettenlänge der *n*-Alkane, die Buchstaben a-i eine Serie unbekannte Verbindungen der Summenformel $C_{25}H_{48}$ (siehe Text), 37:2, 38:2 *n*-Alkadiene, * = Kontamination.

Zu den Besonderheiten aller untersuchten Kohlenwasserstofffraktionen gehört der Nachweis von zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von 37 bzw. 38 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen mit Molekulargewichten von 516 und 530 u und einem Basispeak von m/z 96 stammen wie die langkettigen ungesättigten Alkenone wahrscheinlich ebenfalls von *Haptophyceen*. Dreifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen wurden in Kulturen der Coccolithophore *Emiliania huxleyi* nachgewiesen (Volkman *et al.*, 1980a), jedoch sind Berichte über die Detektion dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe in natürlichen Sedimentproben selten (Sikes *et al.*, 1997). Obwohl die langkettigen Alkenone Hauptkomponenten der Lipidextrakte sind (siehe unten) und somit *Haptophyceen* einen bedeutsamen Beitrag zum sedimentärem organischen Material lieferten, kann der Nachweis dieser Alkadiene aufgrund ihrer höheren Reaktivität relativ zu gesättigten Kohlenwasserstoffen als Hinweis für die guten Erhaltungsbedingungen des organischen Materials gelten.



Abb. III.6. Carbon Preference Index gegen Teufe und gegen den Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).

Weitere ungewöhnliche Komponenten in vielen untersuchten Kohlenwasserstofffraktionen aus C_{org}-reichen Sapropelen sind eine Serie von mindestens neun Verbindungen (Abb. III.5b) mit der Summenformel C₂₅H₄₈ und der Molekularmasse von 348 u (Rullkötter *et al.*, 1998), die bisher weder als Inhaltsstoffe in biologischem Probenmaterial noch in Tiefseesedimenten gefunden wurden. Hydrierungsexperimente (in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Rowland, Universität Plymouth), u.a. unter drastischen Bedingungen (Adams-Katalysator), führten zur dem Ergebnis, das diese Verbindungen zwei Ringe enthalten. Ihre Massenspektren (siehe Anhang) können zwei unterschiedlichen Typen zugeordnet werden (Tab. 1). Typ I hat charakteristische Fragmente bei m/z
210 (M^{+·}-C₁₀H₁₈), 138, 123, 95 (Basispeak) und 69, Typ II bei m/z 263 (Basispeak; M^{+·}-C₆H₁₃), 193, 179 (M^{+·}-C₁₂H₂₅), 123, 95 und 69.

Diese Verbindungen sind wahrscheinlich keine Isomere der von Diatomeen biosynthetisierten stark verzweigten Isoprenoide (<u>Highly B</u>ranched Isoprenoids; Belt *et al.*, 1994; Requejo und Quinn, 1983; Rowland *et al.*, 1990). Zum einen wurden keine freien HBIs in den untersuchten Proben nachgewiesen, zum anderen konnten auch keine Pseudohomologe der unbekannten Verbindungen mit Kohlenstoffzahlen von 20 bzw. 30 gefunden werden, wie das bei den stark verzweigten Isoprenoiden oft der Fall ist. Darüber hinaus ist das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope in diesen bicyclischen Verbindungen mit relativ einheitlichen Werten von -35‰ vs. PDB für von Diatomeen synthetisierte Lipide ungewöhnlich niedrig. Eine mögliche Quelle stellen Archaeen dar, die Verbindungen mit einem C₂₅-Gerüst synthetisieren (2,6,10,15,19- und 2,6,10,14,18-Pentamethyl-eicosan). Zyklisierte Biphytane als höhere Pseudohomologe dieser Verbindungen mit teilweise ähnlichen Massenfragmenten wie die der Verbindungen von Typ II konnten in Sedimentproben aus unterschiedlichen Ablagerungsgebieten und in thermophilen und planktonischen Archaeen nachgewiesen werden (Schouten *et al.*, 1998).

Bezeichnung	Retentionszeit	Kovats-Retentions-		Typ von
	[min]	Index		Massenspektrum
		HP1	DB5	
a	53,04			II
b	53,25	2107	2096	II
c	53,87			(II)
d	54,02			Ι
e	54,40			Ι
f	54,55	2139	2116	Ι
g	54,73			Ι
h	55,10	2155	2151	II
i	55,74	2176	2161	II
HBI C _{25:2} (Haslea osfrarcia)		2084	2063	
HBI C _{25:2} (Kaspisches		2078	2059	
Meer)				

Tabelle 1. Retentionszeiten und Kovats-Retentions-Indices der unbekannten bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffe. Zum Vergleich sind die Kovats-Indices zweier doppelt ungesättigter HBIs aufgeführt.

Pristan und Phytan sind nur in Spurenkonzentrationen nachweisbar ($<1\mu g g^{-1}$ TOC) und können deswegen nicht als Indikatoren für Redoxbedingungen herangezogen werden. In den tiefer versenkten Proben nimmt die Menge der verzweigten und zyklischen Verbindungen relativ zu den *n*-Alkanen zu, eine Folge der frühdiagenetischen Umwandlung funktionalisierter Lipide in (zumeist olefinische) Kohlenwasserstoffe. Allerdings befindet sich das organische Material auch in den ältesten Proben immer noch in einem frühen Zustand der Diagenese, wie es durch die ausschließliche Anwesenheit der Ster-2ene und der gleichzeitigen Abwesenheit der thermodynamisch stabileren Ster-4- und -5ene (Dastillung und Albrecht, 1977; Gagosian und Farrington, 1978; ten Haven *et al.*, 1989) angezeigt wird. Dieses Ergebnis wird durch die sterische Konfiguration der Hopane bestätigt, die ausschließlich in der unveränderten biogenen 17 β ,21 β -22R-Konfiguration gefunden werden (Ensminger *et al.*, 1977).

3.2. *n*-Alkohole

Die langkettigen *n*-Alkohole mit Kohlenstoffzahlen >20 gehören zu den Hauptkomponenten in der unpolarsten Heterokomponentenfraktion (Abschnitt II.5.4.; Keto-Fraktion). Ihre Verteilungen werden bis auf wenige Ausnahmen (siehe unten) von den geradzahligen Verbindungen dominiert (Abb. III.7b). Sie können, ähnlich wie die Verteilungen der *n*-Alkane, den Blattwachsen höherer Landpflanzen zugeordnet werden (Eglinton *et al.*, 1962) und sind somit als ein weiteres Zeichen für den Eintrag höherer Landpflanzen anzusehen. Hauptkomponenten der gesättigten, geradzahligen *n*-Alkohole sind Hexacosan-1-ol und Octacosan-1-ol, gefolgt von Tetracosan-1-ol und Tricontan-1ol. Der C₂₂-Alkohol koeluiert im Gaschromatogramm mit einem Weichmacher. Abschätzungen aus Massenfragmentogrammen ausgewählter Proben zeigten jedoch, daß dieser Alkohol in deutlich niedrigeren Konzentrationen als Tetracosan-1-ol vorliegt. Kürzerkettige Homologe mit Kettenlängen \leq 20 konnten im allgemeinen nur in untergeordneten Konzentrationen nachgewiesenen werden.

In einigen wenigen Lipidextrakten, ausschließlich aus spätquartären Sapropelen, wird dieses "normale" Muster von einer Verteilung mit einer Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen und einem Maximum bei $C_{25}H_{49}OH$ überlagert (Abb. III.7a). Ihre auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen sind in diesen Proben deutlich höher als die der geradzahligen Homologen, deren Konzentrationen in der gleichen Größenordnung sind wie in Proben mit "normalen" Verteilungen. Eine derartige Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen wurde bisher noch nicht in Sedimentextrakten beschrieben. Über ihre Herkunft und geochemische Bedeutung kann nur gemutmaßt werden; vermutlich stammen sie aus marinen Algen.

Eine weitere Besonderheit der *n*-Alkohol-Verteilungen ist in allen Proben die relativ hohe Konzentration der einfach ungesättigten Verbindungen mit unbekannter Position und Konfiguration der Doppelbindung, insbesondere von Triconten-1-ol. Diese Komponente ist in allen untersuchten Proben höher konzentriert als die gesättigte Verbindung, während die Konzentrationen der niederen olefinischen Homologen deutlich niedriger sind als die der entsprechenden gesättigten Verbindungen. Triconten-1-ol und weitere Homologe wurden, allerdings in relativ niedrigen Konzentrationen, in Mikroalgen der Klasse *Eustigmatophyceae* gefunden (Volkman *et al.*, 1992a), die als Eintragsorganismen der langkettigen *n*-Alkan-1,n-diole diskutiert werden. Die Alkan-1,ndiole gehören zu den Hauptkomponenten der Lipidextrakte (siehe unten) und *Eustigmatophyceen* sind somit möglicherweise eine wichtige Quelle der ungesättigten Alkohole.





a Probe 964D-2H3, 81-83 cm (Sapropel S4, spätes Pleistozän)

b Probe 964D-10H2, 62-64 cm (Sapropel S55, mittleres Pliozän)

Zahlen kennzeichnen die Kettenlänge der *n*-Alkohole, Rauten die einfach ungesättigten Verbindungen des darauf folgenden *n*-Alkohols, * = Kontamination.

3.3. Langkettige Alkenone

Die langkettigen Alkenone mit Kettenlängen von 37 bis 39 Kohlenstoffatomen wurden in allen untersuchten Proben in hohen bis sehr hohen Konzentrationen gefunden; in jüngerer Vergangenheit beschriebene Verbindungen mit 36 bzw. 40 Kohlenstoffatomen konnten nicht nachgewiesen werden (S. Brassell, pers. Mitteilung; Marlow *et al.*, in press). Ihre Konzentrationen sind in allen Fällen deutlich höher als die der in der gleichen Fraktion eluierenden geradzahligen *n*-Alkohole (Abb. III.7a, b). Die ebenfalls von *Haptophyceen* biosynthetisierten Methyl- und Ethylester spielen im Gegensatz zu anderen Ablagerungsgebieten (z.B. am kalifornischen Kontinentalrand; K. Mangelsdorf, pers. Mitteilung) nur eine untergeordnete Rolle, so daß die Einzelkonzentrationen der Alkenone und die daraus abgeleiteten Parameter, insbesondere der Unsättigungsgrad $U_{37}^{K'}$, mit guter Sicherheit bestimmt werden können. Alkenone gelten, wie in Kap. I.4. beschrieben, als eindeutige Indikatoren für den Eintrag von *Haptophyceen*. Die hohen Konzentrationen der Alkenone in den Lipidextrakten der Sapropele zeigen, daß Algen der Klasse *Haptophyceae* wichtige Eintragsorganismen für das organische Material darstellen, wenn auch Alkenone aufgrund der all-E-Konfiguration der Doppelbindungen (de Leeuw *et al.*, 1980) zu den stabilsten sedimentären Lipiden gehören.

Wie in Kapitel I.4. ausgeführt wurde, beschäftigen sich aktuelle Forschungen auf dem Gebiet der Alkenon-Paläotemperaturbestimmung mit (I) der Anwendbarkeit der aus Algenkulturen und rezenten Sedimenten empirisch abgeleiteten Kalibrierfunktion auf ältere Sedimente, (II) dem Einfluß wechselnder Oberflächenwassersalinitäten auf den Alkenon-unsättigungsgrad und (III) der (oxidativen) diagenetischen Überprägung des ursprünglich in das Sediment eingetragen Signals. Die Bedeutung dieser zur Bestimmung der Oberflächenwassertemperaturen wichtigen Bedingungen soll im folgenden für die Sapropel des Mittelmeers diskutiert werden.

Emiliania huxleyi ist heute die vorherrschende Quelle für den Eintrag der langkettigen Alkenone in die Weltozeane (Brassell, 1993). Diese Coccolithophoriden-Art existiert seit 268 ka (<u>Marines Isotopen-Stadium 8</u>) und dominiert in Abhängigkeit vom Breitengrad seit dem MIS 5 bzw. 4 (Hay, 1977; Müller *et al.*, 1997; Thierstein *et al.*, 1977). Die vorher dominante Art *Geophyrocapsa oceanica* entwickelte sich während des frühen bis mittleren Quartärs (Gartner, 1977; Samtleben, 1980). Untersuchungen an Sedimenten bis zurück in die Kreide (Farrimond *et al.*, 1986; Haug, 1996; Marlowe *et al.*, 1984; van der Smissen, 1998) legten jedoch nahe, daß andere Arten ebenfalls die Fähigkeit besessen haben müssen, Alkenone mit unterschiedlichem Unsättigungsgrad in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur zu synthetisieren. Dazu gehörten wahrscheinlich andere lebende bzw. ausgestorbene Arten der Gattung *Geophyrocapsa*, die seit dem frühen Pliozän existiert (Samtleben, 1980).

Die Bestimmung der Paläooberflächenwassertemperatur mit der Gleichung von Prahl *et al.* (1988) kann für Sapropele mit einem Alter von weniger als 400 ka als gesichert gelten (Müller *et al.*, 1997). Die für ältere Sedimente ermittelten Temperaturen (siehe Kapitel III.6.2.) scheinen im Hinblick auf die regionale und globale Klimaveränderung seit dem Pliozän vernünftige Abschätzungen darzustellen. Inwiefern veränderte Kalibrierungen für diese älteren Sapropel für die absolute Temperaturbestimmung verwendet werden müssen, läßt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht ermitteln. Die Bestimmung der Oberflächenwassertemperaturen mit Hilfe des Alkenonunsättigungsgrads führte jedoch in teilweise deutlich älteren Sedimenten am Kontinentalhang vor New Jersey (van der Smissen, 1998) im Vergleich mit der von Haq *et al.* (1987) rekonstruierten (eustatischen) Meeresspiegelkurve zu plausiblen Ergebnissen.

Ergebnisse aus jüngster Vergangenheit legen nahe, daß bei erniedrigten Oberflächenwassersalinitäten als Folge von erhöhtem Frischwassereintrag (wie z.B. im Nordatlantik durch kurzfristige Schmelzprozesse in der arktischen Polarregion, die "Heinrich-Events") unabhängig von der Wassertemperatur der relative Anteil des vierfach ungesättigten C₃₇-Alkenons zunimmt (Rosell-Melé, 1998). Darüber hinaus wird ebenfalls ein direkter Einfluß derartiger Salinitätsänderungen auf das Verhältnis der zwei- und dreifach ungesättigten Verbindungen diskutiert (J. McKenzie, pers. Mitteilung; Bard und Rostek, 1999; Sonzogni et al., 1997). Da ein erhöhter Eintrag von Frischwasser einer der steuernden Faktoren für die Ablagerung der Sapropele darstellt (siehe Kap. I.3.2), ist diese Fragestellung von zentraler Bedeutung für die Bestimmung der Paläooberflächenwassertemperaturen im Mittelmeer. Obwohl für einzelne Sapropele drastische Änderungen der Oberflächenwassersalinitäten von bis zu 8 psu rekonstruiert wurden (Emeis et al., 1998), sind bis heute keine Berichte über vierfach ungesättigte Alkenone in Sapropelen des Mittelmeers bekannt. Diese Tatsache spricht gegen einen temperaturunabhängigen Eintrag von vierfach ungesättigten Verbindungen in das Sediment. Inwiefern der U₃₇^{K'}-Index durch eine derartige Erniedrigung der Oberflächenwassersalinitäten verändert wurde, läßt sich nicht zweifelsfrei nachvollziehen. Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, daß, wenn sich die Haptophyceen durch Änderung der Anzahl der Doppelbindungen auf die veränderten Umweltbedingungen anpassen, ausschließlich vermehrt C_{37:3}-, aber keine C_{37:4}-Alkenone synthetisiert werden.

Unterschiedliche Abbauraten der $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Methylketone, insbesondere als Folge einer postsedimentären oxidativen Überarbeitung des organischen Materials, sind eine weitere mögliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Alkenonoberflächenwassertemperatur, die in der Literatur kontrovers diskutiert wurde (Hoefs *et al.*, 1998; Prahl *et al.*, 1989). Nach dem heutigen Stand der Forschung (NSF-Workshop Alkenone-based paleoceanographic indicators, 2.-6.10.1999, Woods Hole, MA; siehe auch Harvey, 2000) handelt es hierbei jedoch um ein (analytisches) Problem der Alkenontemperaturbestimmung in geologischem Material mit sehr geringen Konzentrationen der Alkenone. Die Sapropele des östlichen Mittelmeers enthalten, wie oben beschrieben, alle hohe bis sehr hohe Konzentrationen an Alkenonen, so daß eine derartige fehlerhafte Ermittlung der Temperaturen ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus sind die Sapropele als solche, z.B. im Vergleich zu den "abgebrannten" Sapropelen, ein Anzeiger für eine geringe oxidative Überarbeitung.

3.3. Steroidalkohole

Steroidalkohole mit Kohlenstoffzahlen von 26 bis 30 gehören zu den freien Lipiden, die mengenmäßig zu den wichtigsten Komponenten in allen untersuchten Extrakten zählen. Sie eluieren bei der flüssigkeitschromatographischen Gruppentrennung zusammen mit den Keto-olen (und einem Teil der Diole) in einer Fraktion. Steroide mit 26 Kohlenstoffatomen wurden nur in geringen Konzentrationen beobachtet; Verbindungen mit deutlich verkürzten Seitenketten, wie sie von einigen marinen Organismen synthetisiert werden, konnten nicht detektiert werden. Die wichtigsten A-Ring-des-Methyl-Sterole sind die gesättigten Stanole und die ungesättigten Δ^5 -, Δ^{22} - und $\Delta^{5,22}$ -Sterole mit unterschiedlicher Substitution der Seitenkette. Die 4-Methyl-Sterole werden von 4 α ,23,24-Trimethyl-cholest-22-en-3 β -ol (Dinosterol) und zwei gesättigten Isomeren dieser Verbindung dominiert.

Komplexe sedimentäre Steroid-Verteilungen gelten in der Literatur als typische Anzeiger für den Eintrag durch eine Vielzahl (planktonischer) Organismen (Brassell, 1980) und werden z.B. in der Japan-See (Brassell, 1980) oder dem Santa Barbara-Becken (Hinrichs, 1997; Rinna, 1995) beobachtet. Verteilungen mit einer Dominanz der C₂₉-Verbindungen, auch in den Verteilungen der diagenetisch gebildeten, defunktionalisierten Sterene und Sterane, wurden in der Vergangenheit als ein Zeichen für einen erhöhten Eintrag höherer Landpflanzen gewertet (Huang und Meinschein, 1976, 1979). Wie in Kap. I.4. beschrieben, mehren sich in jüngerer Zeit Zweifel an einer derartig vereinfachenden Interpretation der Sterolverteilungen, hauptsächlich in Ablagerungsgebieten, in denen von einem hohen Eintrag mariner Biomasse ausgegangen werden muß.

Die Sterolverteilungen in den Lipidextrakten der Sapropele enthalten deutlich mehr als 40 unterschiedliche Komponenten (Abb. III.8a, b). Die beiden abgebildeten Sterolfraktionen (außerhalb des abgebildeten Ausschnitts des FID-Gaschromatogramms eluieren nur noch Verbindungen, die in geringen Konzentrationen vorliegen) stellen zwei Extreme in den beobachten Verteilungen dar. Die Unterschiede bestehen neben den Gesamtsterolkonzentrationen der beiden untersuchten Proben (252 μ g g⁻¹ TOC für Probe 964D-2H3, 81-83 cm vs. 607 μ g g⁻¹ TOC für Probe 964D-10H2, 62-64 cm) hauptsächlich in den auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen der Diole und Keto-ole (siehe unten) und in den prozentualen Verteilungen der Kohlenstoffzahlverteilungen der Sterole. Während die Kohlenstoffzahlverteilung der tiefer versenkten Probe etwa ausgeglichen ist, weist die Probe 964D-2H3, 81-83 cm ein deutliches Übergewicht der C₂₉-Sterole mit einem relativen Anteil von 60% auf.





a Probe 964D-2H3, 81-83 cm (Sapropel S4, spätes Pleistozän)

b Probe 964D-10H2, 62-64 cm (Sapropel S55, mittleres Pliozän)

a=24-*nor*-Cholesta-5,22(E)-dien-3β-ol, b=24-*nor*-5α-Cholest-22(E)-en-3β-ol, c=27-*nor*-24-Methylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol, d=27-*nor*-24-Methyl-5α-cholest-22(E)-en-3β-ol, e=Cholesta-5,22(E)-dien-3β-ol, f=5α-Cholest-22(E)-en-3β-ol, g=Cholest-5-en-3β-ol, h=5α-Cholestan-3β-ol, i=27-*nor*-24-Methyl-5α-cholestan-3β-ol, j=24-Methylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol, k=24-Methyl-5α-cholest-22(E)-en-3β-ol, l=5α-cholest-7-en-3β-ol, m=C₂₈-Steradienol, n=24-Methylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol, o=24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol, p=24-Methyl-5α-cholest-22(E)-en-3β-ol, q=23,24-Dimethylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol, r=24-Ethylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol, s=23,24-Dimethyl-5α-cholest-22(E)-en-3β-ol, u=4α,24-Dimethyl-5α-cholest-22(E)-en-3β-ol, v=23,24-Dimethylcholest-5-en-3β-ol, w=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholesta-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-22(E)-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, x=23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, z=24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, D=4α,23,24-Trimethyl-5α-cholest-22-en-3β-ol, E=C₃₀-Cholest-2-en-3β-ol, G+H=C₃₀-Stanole. Alkandiole und -keto-ole mit wechselnder Position der mittelständigen funktionellen Gruppe. In ein ternäres Diagramm eingetragen stellen die oben dargestellten Proben zwei Extreme unter allen untersuchten Verteilungen dar (Abb. III.9). Es ist bemerkenswert, daß trotz der großen Variationen in geochemisch bedeutsamen Parametern der Sapropele, wie dem geologischem Alter und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff, die beobachteten Sterolverteilungen in einem verhältnismäßig engen Bereich liegen. Der Hauptunterschied in den Verteilungen besteht in dem relativen Anteil der C₂₉-Sterole mit Werten zwischen 40 und 60%; das Verhältnis von C27- zu C28-Sterolen ist relativ konstant (40:60). Die bestimmten Werte liegen etwa auf der gleichen Linie, wie sie in Sedimenten unterhalb der Hochproduktivitätszone vor Peru beobachtet wurden (Volkman et al., 1987), im Mittelmeer mit einem etwas höheren Anteil der C₂₈-Sterole. Versuche, die beobachteten Verteilungen mit Parametern aus der Elementaranalyse der untersuchten Proben oder dem geologischen Alter zu korrelieren, führten zu keinem Ergebnis. Die Kohlenstoffzahlverteilung der Sterole wird somit in diesem Ablagerungsgebiet von anderen Umweltbedingungen gesteuert als die Akkumulation von organischem Material im Sediment, vermutlich handelt es sich hier um relativ sensitive Änderungen in der (marinen) Artenvergesellschaftung.



Abb. III.9. Kohlenstoffzahlverteilung der Sterole in den untersuchten Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und 969 (Mittelmeerrücken) in Beziehung zu Eintragsquellen und Ablagerungsräumen (modifiziert nach Huang und Meinschein, 1976, 1979). Zum Vergleich Ergebnisse an Sedimenten, die unterhalb der Hochproduktivitätszone vor Peru abgelagert wurden (Volkman *et al.*, 1987).

In Verbindung mit den Daten für die Elementarzusammensetzung und die Gruppenzusammensetzung der freien Lipide mit einer deutlichen Dominanz mariner Biomarker sind die beobachteten Kohlenstoffzahlverteilungen der Sterole ein weiteres Zeichen dafür, daß marine Algen bedeutsame Produzenten der C₂₉-Sterole darstellen können. Untersuchungen der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse der Sterole in ausgewählten Proben zeigten, daß keine signifikanten Unterschiede in den Isotopenverhältnissen der unterschiedlichen Sterolgerüste gefunden werden können (de Oteyza Feldermann, 1998) und untermauern somit diese Vermutung.

3.4. Langkettige Alkandiole und Keto-ole

Langkettige *n*-Alkan-1,n-diole (Diole) mit Kettenlängen von 28 bis 32 Kohlenstoffatomen und die *n*-Alkan-n-on-1-ole (Keto-ole) mit 28 bis 32 Kohlenstoffatomen gehören zu einer weiteren Gruppe von Lipiden, die in ihren Konzentrationen zu wichtigen Inhaltsstoffen der Extrakte zählen. Die Keto-ole eluieren zusammen mit den Sterolen in der "Sterolfraktion", während sich die Diole in Abhängigkeit von der Kettenlänge auf die "Sterolfraktion" und die "Säurefraktion" verteilen. Abbildung III.10. zeigt die FID-Gaschromatogramme zweier Gesamtextrakte von der Bohrlokation 964 (der Elutionsbereich der Alkenone ist nicht abgebildet). Unter Nichtberücksichtigung der ungewöhnlichen *n*-Alkohol-Verteilung in der Probe 964D-2H3, 81-83 cm und in ähnlich zusammengesetzten Proben (siehe auch Kap. III.3.2) kann festgestellt werden, daß die Diole und Keto-ole zu den mengenmäßig wichtigsten Komponenten (in allen untersuchten Proben) gehören; *n*-Tricontan-1,15-diol ist in der überwiegenden Anzahl der untersuchten Proben die Komponente mit der höchsten Einzelkonzentration.





a Probe 964D-2H3, 81-83 cm (Sapropel S4, spätes Pleistozän)

b Probe 964D-6H3, 113-115 cm (Sapropel S29, frühes Pleistozän)

Einfache Zahlen kennzeichnen *n*-Fettsäuren, unterstrichene Zahlen *n*-Alkohole.

Die Verteilungen der Diole und Keto-ole werden deutlich von den geradzahligen Homologen dominiert. Das am höchsten konzentrierte Diol ist das *n*-Tricontandiol, gefolgt von *n*-Octacosandiol und *n*-Ditriacontandiol mit unterschiedlichen Positionen der mittelständigen funktionellen Gruppe. Die C_{30} -Diole werden hierbei von *n*-Tricontan-1,n-diol dominiert, das in den Sapropelen aus allen drei Bohrlokationen in deutlich höheren Konzentrationen als seine 1,13- und 1,14-Isomere gefunden wurde. Eine Unterscheidung von Wassermassen und/oder unterschiedlichen Artenvergesellschaftungen mit Hilfe der relativen Verhältnisse der Isomere, wie für das Benguela-Strom-System vorgeschlagen (Versteegh *et al.*, 2000), scheint somit nicht möglich. Die Keto-ole werden ebenfalls von den C_{30} -Verbindungen dominiert, im Gegensatz zu den Diolen werden jedoch C_{28} -Verbindungen nur in sehr Spurenkonzentrationen gefunden, ein weiterer Hinweis dafür, daß die Keto-ole sehr wahrscheinlich keine Diagenese-Produkte der entsprechen Diole darstellen. Daneben wurden nur noch die C_{32} -Keto-ole in nennenswerten Konzentrationen beobachtet, allerdings mit zwei Isomeren, die nicht wie die anderen Diole bzw. Keto-ole gleicher Kohlenstoffzahl koeluieren und sich deutlich in ihren Massenspektren unterscheiden (Schulter in Abb. III.10b).

Sowohl von den Diolen als auch den Keto-olen wurden einfach ungesättigte Homologe in verhältnismäßig hohen Konzentrationen beobachtet, die bei der gaschromatographischen Trennung kurz vor den entsprechenden gesättigten Verbindungen eluieren. Sie sind möglicherweise wie die langkettigen Alkadiene (Kap. III.3.1) ein weiteres Anzeichen für die guten sedimentären Erhaltungsbedingungen für das organische Material, wenn auch bisher wenig über ihre Konzentration und Funktion in den vermutlich marinen Organismen bekannt ist.

3.5. n-Fettsäuren

Die Verteilungsmuster der unverzweigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 12 bis 32 werden in allen Fällen von den geradzahligen Homologen dominiert (Abb. III.10.). Wie

aus den Gaschromatogrammen zu ersehen ist, unterscheiden sich die Proben teilweise sehr deutlich in der Kettenlängenverteilung der Fettsäuren. In Proben mit moderaten Gehalten an organischem Kohlenstoff bis etwa 5% überwiegen die kurzkettigen Homologen mit einem Maximum bei der Hexadecansäure, während in Proben mit hohen Corg-Gehalten die langkettigen Homologen mit etwa gleich hohen Konzentrationen der C24-, C26- und C28-Verbindungen die Hauptkomponenten darstellen (Abb. III.11.). Die langkettigen Verbindungen stammen vermutlich nicht aus-



Abb. III.11. Verhältnis der kurz- zu langkettigen Fettsäuren gegen den Gehalt an organischem Kohlenstoff.

schließlich aus den Blattwachsen höherer Landpflanzen, wie normalerweise für langkettige Fettsäuren angenommen wird (z.B. Eglinton und Hamilton, 1967; Tulloch, 1976). Zum einen kann eine bessere selektive Erhaltung der Fettsäuren in den C_{org} reichen Sapropelen weitgehend ausgeschlossen werden, da die Erhaltungsbedingungen für das organische Material auch in den Sapropelen mit moderaten Gehalten an organischem Kohlenstoff als gut angenommen werden müssen. Zum anderen existieren keine Hinweise auf einen höheren Landeintrag während der Ablagerung der an organischem Kohlenstoff reichen Sapropele, sondern sowohl Pyrolyse-Gaschromatographie als auch Rock-Eval-Pyrolyse indizieren einen höheren Anteil marinen organischen Materials in den C_{org}-reichen Sapropelen (Shipboard Scientific Party, 1996a, c).

Die unverzweigten gesättigten Fettsäuren sind mit Abstand die wichtigsten Carbonsäuren in allen untersuchten Sapropelen. Demgegenüber wurden ein- und zweifach ungesättigte Fettsäuren nur in geringen Konzentrationen beobachtet; wichtigste Komponenten sind die C_{16:1}- und C_{18:1}-Verbindungen, von denen die C_{18:1} ω 9-Fettsäure (Ölsäure) in manchen Fällen in höheren Konzentrationen gefunden wurde als die gesättigte Verbindung. Verzweigte Fettsäuren, insbesondere iso- und anteiso-Verbindungen mit Kohlenstoffzahlen von 14 bis 18, wurden in noch niedrigeren Konzentrationen als die ungesättigten Carbonsäuren gefunden. Die beiden letztgenannten Verbindungsgruppen spielen mengenmäßig keine Rolle in der Zusammensetzung der Lipidextrakte

3.6. Zusammenfassende Darstellung der qualitativen Gruppenzusammensetzung

Die Gruppenzusammensetzung der Lipide in allen untersuchten Sapropelen ist gekennzeichnet durch ein komplexes Gemisch von Verbindungen aus marinen und terrestrischen Quellen; sie wird von Substanzen mariner Herkunft dominiert. Zu den Verbindungen mariner Herkunft gehören hauptsächlich langkettige Alkenone, langkettige 1,n-Diole und Keto-ole mit Kohlenstoffzahlen zwischen 26 und 32, und zahlreiche Sterole. Die langkettigen Alkenone sind eindeutige Anzeiger für einen bedeutsamen Eintrag durch Haptophyceen, die langkettigen Diole und Ketoole werden Eustigmatophyceen zugeordnet, wenn sich auch die Verteilungmuster in den Sedimenten zum Teil deutlich von denen in Extrakten aus kultivierten Algen unterscheiden. Die taxonomische Beziehung einzelner Steroide zu den eintragenden (marinen) Organismen ist u.a. wegen der großen strukturellen Vielfalt innerhalb einer einzigen Algenklasse und frühdiagenetischer Umwandlungsreaktionen nicht immer eindeutig; darüber hinaus werden Steroide auch von höheren Landpflanzen biosynthetisiert. Die Verteilungen sind jedoch komplex und müssen somit als ein Zeichen für den Eintrag der Sterole durch eine Vielzahl (planktonischer) Organismen gewertet werden. In Verbindung mit der Elementarzusammensetzung des organischen Materials und der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der freien Lipide zeigt die Kohlenstoffzahlverteilung einen bedeutsamen Eintrag der C₂₉-Sterole aus marinen Organismen an.

Der terrigene Beitrag zum organischen Material wird in den Lipidextrakten in erster Linie durch die *n*-Alkane und *n*-Alkohole dokumentiert. Ihre Verteilungen decken sich gut mit solchen, die in den Blattwachsen höherer Landpflanzen gefunden werden. Trotz der hohen Stabilität der *n*-Alkane und *n*-Alkohole, die außer auf die chemische Struktur auch auf den Transport auf Partikeloberflächen und gebunden an Pflanzenfragmente zurückzuführen ist, sind ihre Absolutkonzentrationen um den Faktor 5 bis 20 niedriger als die entsprechenden Konzentrationen der Alkenone, Diole oder Sterole. Andere Lipide terrestrischer Herkunft, insbesondere pentacyclische Triterpenoide höherer Landpflanzen, konnten nur in Spurenkonzentrationen nachgewiesen werden, und ihre geringen Konzentrationen sind vermutlich auf unterschiedliche Transportwege (äolisch/fluviatil) der genannten Lipidklassen zurückzuführen.

Biomarker von Bakterien oder Archaeen konnten nur in untergeordneten Konzentrationen nachgewiesen werden. Derartige Befunde sind nicht ungewöhnlich für marine Sedimente (z.B. Hartgers *et al.*, 1994) und sind trotz des relativ hohen Anteils bakterieller Biomasse in der marinen Nahrungskette u.a. auf die guten Substrateigenschaften für andere (sedimentäre) Vergesellschaftungen zurückzuführen. Wichtigste Lipide bakterieller Herkunft in den untersuchten Sapropelen sind Hopanoid-Kohlenwasserstoffe, die zum Teil wahrscheinlich aus erodierten Böden stammen, während Hopanole nur in Spuren gefunden wurden.

Die Ergebnisse der qualitativen Gruppenzusammensetzung stehen somit in gutem Einklang mit früheren Arbeiten über die Zusammensetzung und Verteilung der Biomarkierer in Sapropelen, die sich hauptsächlich auf die spätquartären Sapropele S1, S5, S6 und S7 konzentrierten (Smith *et al.*, 1986; ten Haven *et al.*, 1987a, b, c). Entsprechende Resultate lieferten auch unabhängige Untersuchungen an erbohrten Sapropelen des ODP-Fahrtabschnitts 160 (Bosch *et al.*, 1998; Bouloubassi *et al.*, 1998).

Zu den wichtigsten Besonderheiten der untersuchten Sapropele gehören ungewöhnliche *n*-Alkohol-Verteilungen mit einer Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen von bisher unbekannten Eintragsorganismen und unbekannter Bedeutung in einigen wenigen spätquartären Sapropelen. Daneben konnte eine Reihe ebenfalls unbekannter bicyclischer Kohlenwasserstoffe in vielen C_{org}-reichen Sapropelen detektiert werden, die bisher noch nicht in Algenkulturen und Sedimenten gefunden wurden. Hohe Konzentrationen langkettiger Fettsäuren in Sapropelen mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff müssen als ein weiterer Hinweis auf den Eintrag dieser Verbindungen aus nichtterrestrischen Quellen gelten.

Biomarkerverteilung über einen C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken)

4.1. Qualitative Zusammensetzung der freien Lipide

Insgesamt 18 Proben über einen extrem an organischem Kohlenstoff angereicherten pliozänen Sapropel aus der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken) wurden auf die Zusam-

mensetzung der freien Lipide untersucht. Davon stammen 14 Proben aus dem Sapropel, jeweils zwei weitere wurden unterhalb und oberhalb des Sapropels genommen. Die Ergebnisse dokumentieren auf molekularer Ebene den drastischen Wechsel in der Qualität des organischen Materials in dem sedimentärem Zeugnis eines derartigen Ereignisses.

Alle analysierten Gesamtkohlenwasserstofffraktionen der Proben innerhalb dieses Sapropels (Abb. III.12b) ähneln sich sehr stark und gleichen in vielerlei Hinsicht den Verteilungen in anderen in dieser Arbeit untersuchten Sapropelen. Neben den in Kap. III.3.1. beschriebenen Verbindungen wurden zusätzlich partiell gesättigte Derivate von Isorenieraten beobachtet, aromatische Verbindungen mit einem C₄₀-Gerüst. Diese Verbindungen galten in der Literatur bisher als Anzeiger für anoxische Verhältnisse in der photischen Zone (Koopmanns et al., 1996), da es sich bei den grünen Schwefelbakterien, die diese Verbindungen biosynthetisieren, um phototrophe Organismen handelt, die gleichzeitig Schwefelwasserstoff für ihren Stoffwechsel benötigen. Diese Verbindungen wurden als Inhaltsstoffe in den meisten der auf diese Komponenten hin untersuchten Sapropele gefunden (Bosch et al., 1998; Passier et al., 1999b). Neuere physiologische und phylogenetische Studien zeigten jedoch, daß fossile DNA grüner Schwefelbakterien ebenfalls in den Begleitsedimenten nachgewiesen werden kann (Coolen, 2000), und deuten somit Schwierigkeiten bei der eindeutigen Interpretation dieser Biomarker an. Sie wurden darüber hinaus ebenfalls in rezenten Sedimenten des Nordatlantiks gefunden, einem Ablagerungsgebiet mit offensichtlich oxischen Bedingungen in der Wassersäule, und in diesem Ablagerungsraum als ein Eintrag aus umgelagerten Kontinentalschelfsedimenten interpretiert (Rosell-Melé et al., 1997).

Dieser Befund erschwert eine eindeutige Interpretation dieser Komponenten als Anzeiger für anoxische Bedingungen der Wassersäule, wenn auch derartige Bedingungen während der Ablagerung der Sapropele sehr wahrscheinlich sind (Nijenhuis, 1999; Passier *et al.*, 1999b) und diese Verbindungen nicht in den Hintergrundsedimenten beobachtet werden können. Daneben wurden im Unterschied zu allen anderen untersuchten Sapropelen kurzkettige *n*-Alkane mit einer Bevorzugung der geradzahligen Homologen in signifikanten Konzentrationen detektiert. Vermutlich handelt es sich bei diesen *n*-Alkanen um reduzierte Carbonsäuren gleicher Kohlenstoffzahl.



Abb. III.12. FID-Gaschromatogramme zweier Kohlenwasserstofffraktionen

- **a** Probe 969B-7H2, 93,5-94,0 cm
- **b** Probe 969B-7H2, 84,0-85,0 cm Zahlen kennzeichnen *n*-Alkane.

Demgegenüber zeigen die Kohlenwasserstofffraktionen der vier untersuchten Proben außerhalb des Sapropels signifikante Unterschiede zu den oben beschriebenen Verteilungen (Abb. III.12b). Die Zusammensetzung dieser Fraktionen ist bis auf die relativ zu den langkettigen n-Alkanen erhöhten Konzentrationen der aromatischen Verbindungen im vorderen Bereich der Gaschromatogramme deutlich weniger komplex; es fehlen die kurzkettigen n-Alkane, die bicyclischen C₂₅-Verbindungen (die beiden etwa zeitgleich eluierenden Verbindungen sind vermutlich Abietin-Derivate), die langkettigen Alkadiene, die Isorenieraten-Derivate, und im Elutionsbereich der langkettigen n-Alkane konnten weitere, vorwiegend zyklische Verbindungen nur noch in sehr geringen Konzentrationen detektiert werden. Die Verteilungen und Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe in den Hintergrundsedimenten spiegeln somit einen überwiegenden (äolischen) Eintrag terrestrischer Lipide wider, während die Verteilungen innerhalb des Sapropels deutlich komplexer sind und trotz der Dominanz der terrigenen *n*-Alkane einen Eintrag aus weiteren Quellen signalisieren.

Der Wechsel in der Biomarkerzusammensetzung ist noch deutlicher ausgeprägt in den Fraktionen der funktionalisierten Lipide. Die Abbildungen III.13.a-d zeigen insgesamt vier Neutralfraktionen. Die Zusammensetzung in der Probe wenig unterhalb des Sapropels (Abb. III.13a) ist verhältnismäßig einfach. Hauptkomponenten sind terrestrische *n*-Alkohole und einige wenige Sterole. Die Diole, Keto-ole und langkettigen Alkenone sind demgegenüber nur in relativ geringeren Konzentrationen zu beobachten. Aufgrund der geringen Absolutkonzentrationen der Alkenone mußten zur Bestimmung des Alkenonunsättigungsgrads (siehe unten) die Neutralfraktionen der außerhalb des Sapropels liegenden Proben sehr stark aufkonzentriert in den Gaschromatographen injiziert werden. In den Hintergrundsedimenten waren einige Verbindungen (Fettsäuren, Sterole, Diole und Keto-ole) wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Sedimentmaterials (1000 mg Sediment entsprechend 2 mg C_{org}) und ihrer geringen Absolutkonzentrationen nicht immer zu quantifizieren.



Abb. III.13. FID-Gaschromatogramme von vier Neutralfraktionen

a Probe 969B-7H2, 93,5-94,0 cm **b** Probe 969B-7H2, 91,0-92,0 cm Zahlen kennzeichnen *n*-Alkohole, * = Kontamination. Die Diole eluieren bei der säulenchromatographischen Trennung z.T. in der Säurefraktion.





c Probe 969B-7H2, 84,0-85,0 cm d Probe 969B-7H2, 77,5-78,0 cm Zahlen kennzeichnen *n*-Alkohole, * = Kontamination. Die Diole eluieren bei der säulenchromatographischen Trennung z.T. in der Säurefraktion.

Im Gegensatz zu dieser relativ einfachen Verteilung, die auch in den anderen Hintergrundsedimenten gefunden wurde, weisen die Neutralfraktionen der Proben aus dem Sapropel wesentlich komplexere Zusammensetzungen auf. Deren Verteilungen zeigen ähnliche Charakteristika wie die der anderen untersuchten Sapropele (Kap. III.3.), insbesondere hohe Konzentrationen der Sterole, Alkenone, Keto-ole und Diole (ein Teil der Diole eluiert bei der säulenchromatographischen Trennung zusammen mit den Carbonsäuren in der Säurefraktion). Auffallend sind die niedrigen Konzentrationen der terrestrischen *n*-Alkohole im Zentrum des Sapropels (Abb. III.13b-c), deren relative Konzentrationen am oberen Ende des Sapropels wieder ansteigen, ein Hinweis für den untergeordneten Beitrag von terrigenem Detritus zum organischen Material. Noch bedeutsamer sind jedoch die relativen Änderungen der unterschiedlichen Biomarker aus marinen Quellen. Während die dominierenden Verbindungen in der Probe 969B-7H2, 91,0-92,0 cm die langkettigen Alkenone sind, nimmt in den weniger tief versenkten Proben 969B-7H2, 84,0-85,0 cm und 969B-7H2, 77,5-78,0 cm die relative Menge der Steroide zu. So ist z.B. in der Probe 969B-7H2, 84,0-85,0 cm die Summenkonzentration der Steroide mit 547 µg g⁻¹ TOC etwa doppelt so hoch wie die Summenkonzentration der Alkenone mit 303 µg g⁻¹ TOC. Da Erhaltungeffekte im Zentrum des Sapropels aufgrund der hohen Gehalte an organischem Kohlenstoff einheitlich sein sollten, signalisieren diese Ergebnisse Wechsel in der marinen Artenvergesellschaftung während der Ablagerung des Sapropels.

4.2. Quantitative Zusammensetzung der freien Lipide

In Abb. III.14. sind die auf das Sediment normierten Konzentrationen der wichtigsten freien Lipide in der untersuchten Probensequenz dargestellt. Im Vergleich mit dem Profil der organischen Kohlenstoffgehalte wird deutlich, daß mit Ausnahme der Diole (und der hier nicht dargestellten Keto-ole, die um den Faktor 5 niedriger konzentriert sind, aber gut mit den Diolen kovariieren, $R^2 = 0.85$), die Konzentrationen aller anderen Verbindungen bzw. Verbindungsklassen gut mit den organischen Kohlenstoffgehalten korrelieren. Wie aus den unterschiedlichen Skalierungen zu erkennen ist und bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, bestehen gravierende Unterschiede in den Absolutkonzentrationen der einzelnen Verbindungsklassen. Die Summenkonzentrationen der langkettigen Fettsäuren, der Alkenone und der Steroide sind mit Maximalwerten von 200 bis 300 μ g g⁻¹ Sediment innerhalb des Sapropels in der gleichen Größenordnung, während die Summenkonzentrationen der terrestrischen *n*-Alkane und *n*-Alkohole um etwa eine Größenordnung kleiner sind. Die Summenkonzentrationen der kurzkettigen Fettsäuren sind etwas höher als die der *n*-Alkane und *n*-Alkohole.

Die langkettigen Fettsäuren sind jedoch nur im Zentrum des Sapropels, das heißt im Teufenbereich von 52,72 bis 52,78 mbsf mit C_{org} -Gehalten >20%, signifikant angereichert, während die *n*-Alkane, *n*-Alkohole, Steroide und Alkenone stärker dem Teufenprofil des organischen Kohlenstoffs folgen. Ein deutlich anderes Profil weisen die Diole (und Keto-ole) auf, deren auf das Sediment normierte Konzentrationen nur in der unteren Hälfte des Sapropels deutlich erhöht sind.



Abb. III.14. Teufenprofile ausgewählter Biomarker über einen C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken), normiert auf das Sediment. Zum Vergleich dienen die Gehalte an organischem Kohlenstoff.

Bei der Normierung der Konzentrationen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff (Abb. III.15.) ist allerdings zu erkennen, daß die terrestrischen Biomarker innerhalb des Sapropels abgereichert sind. Die Konzentrationen der *n*-Alkane und *n*-Alkohole sind innerhalb des Sapropels um einen Faktor von 5 bis 10 kleiner als in den einbettenden Sedimenten, während die Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren innerhalb des oben beschriebenen Abschnitts signifikant höher sind; die Konzentrationen der Alkenone und Steroide, sind, soweit quantifizierbar, insgesamt innerhalb der Sapropellage erhöht. Die Diole und entsprechend die Keto-ole zeigen starke Fluktuationen in ihren Konzentrationsprofilen und weisen zwei relative Maxima auf.



Abb. III.15. Teufenprofile ausgewählter Biomarker über einen C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken), normiert auf den organischen Kohlenstoffgehalt. Zum Vergleich dienen die Gehalte an organischem Kohlenstoff.

dieser Wechsel in den Deutlich wird relativen Konzentrationen einzelner Biomarkerklassen in einer Auftragung der prozentualen Anteile der Alkenone an der Summe der Alkenone und Sterole (Abb. III.16.). Sie verdeutlicht, daß während der Ablagerung eines Sapropels starke Veränderungen in der marinen Artenvergesellschaftung aufgetreten sein können. Die höheren relativen Anteile der Sterole können im übrigen nicht durch Änderungen in der Zusammensetzung der Sterole erklärt werden, wie aus den sehr konstanten Anteilen innerhalb des Sapropels zu erkennen ist (siehe auch Kap. III.3.3.). Außerhalb des Sapropels werden die Sterole durch Dinosterol dominiert, das aufgrund seiner chemischen Struktur stabiler als die A-Ring-des-Methyl-Sterole ist.



Abb.III.16. Prozentanteil der Alkenone an der Summe der Alkenone und Sterole, und Kohlenstoffzahlverteilung der Sterole

Die hier dargestellten Ergebnisse entsprechen in der Verteilung der wichtigsten Lipidklassen prinzipiell denen einer früheren Untersuchung dieses Sapropels (Bouloubassi *et al.*, 1998), jedoch wurden hier zusätzlich die Fettsäuren berücksichtigt und es wurde mit einer höheren stratigraphischen Auflösung gearbeitet. Erst diese verbesserte Auflösung ermöglicht es, die hier beschriebenen kurzzeitigen Schwankungen in der (relativen) Zusammensetzung der wichtigsten Lipidklassen zu registrieren. Die Untersuchung dieses extrem an organischem Kohlenstoff angereicherten Sapropels mit einer zeitlichen Auflösung von einigen hundert Jahren zeigt somit, daß für die Ablagerung der Sapropele relativ kurzzeitige Variationen in der (marinen) Artenvergesellschaftung bedeutsam sein können. Derartige Variationen sind somit beim Vergleich unterschiedlicher Sapropele des Mittelmeers zu berücksichtigen, insbesondere wenn die Anzahl der Proben und somit die zeitliche Kontrolle gering ist.

4.3. Aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter

Im Gegensatz zu den Variationen in den Konzentrationen einzelner biologischer Markierer weisen die aus molekularen Konzentrationen abgeleiteten Parametern stärker systematische Veränderungen auf (Abb. III.17.). Die aus den Alkenonen abgeleiteten Oberflächenwassertemperaturen sind im Zentrum des Sapropels mit Werten von 21°C um etwa 3°C niedriger als in den liegenden Sedimenten und erhöhen sich nach der Ablagerung des Sapropels wieder um 2°C. Die rekonstruierten Oberflächenwassertemperaturen steigen offenbar nicht immer als Folge einer erhöhten Insolation und einer abgeschwächten Durchmischung mit kälterem Intermediärwasser kurz vor oder mit Beginn der Sapropelablagerung, wie es an vielen anderen Sapropelen gezeigt wurde (Emeis *et al.*, 1998).



Abb. III.17. Teufenprofile von aus Biomarkerkonzentrationen abgeleiteten Parametern und Sc/Al-Verhältnisse (B. Warning, pers. Mitteilung) über einen C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken).

Die mittlere Kettenlänge der *n*-Alkane (ACL; Poynter, 1989) weist ähnlich wie die Oberflächenwassertemperaturen kleinere Werte innerhalb des Sapropels auf. Die ACL-Werte sind sehr gut mit den Scandium/Aluminium-Verhältniswerten (B.Warning, pers. Mitteilung) antikorreliert, die in diesem Ablagerungsgebiet vermutlich ein Anzeiger für einen erhöhten Eintrag von erodiertem ultramafischem Gestein (vom europäischen Kontinent) sind und somit humidere Umweltbedingungen während der Ablagerung des Sapropels anzeigen. Da die Änderung der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane mit 0,3 Einheiten über die ganze Probenserie relativ groß ist (siehe dazu Kap. III.6.2.2.), kann sie vermutlich weder ausschließlich auf einen Vegetationswechsel auf dem Festland noch auf niedrigere Landtemperaturen zurückgeführt werden. Sie muß als Hinweis auf eine sich verändernde ozeanographische Zirkulation während der Ablagerung gedeutet werden, wie sie an dieser Lokation aufgrund der Interpretation anorganischer Parameter vorgeschlagen wurde (Wehausen, 1999). Dieser Befund deckt sich ebenfalls mit aktuellen Modellierungen der ozeanographischen Zirkulation (E. Rohling, pers. Mitteilung).



heutige Situation

Situation während starker Insolations-Maxima

Abb. III.18.Vorgeschlagene Änderung der Wassermassenzirkulation während starker Insolations-Maxima an der ODP-Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken) (nach Wehausen, 1999).

Sowohl der Higher Plant Alcohol Index (HPA; Poynter, 1989) als auch das Cholesterin/Cholestanol-Verhältnis als Anzeiger für reduktive Ablagerungsbedingungen legen bessere Erhaltungsbedingungen während der Sapropelablagerung nahe. Der HPA-Index ist hierbei ein Anzeiger für eine bessere Erhaltung der labileren *n*-Alkohole unter derartigen Bedingungen und somit im Gegensatz zu früheren Interpretationen (Poynter, 1989) unabhängig von der Aufenthaltszeit des organischen Materials in der Wassersäule und somit der Wassertiefe. Das Stenol/Stanol-Verhältnis ist innerhalb des Sapropels mit Werten zwischen 0,4 und 1,0 relativ konstant und deutlich kleiner als in den Hintergrundsedimenten mit Werten >2, ein Anzeichen für die unabhängig vom Gehalt an organischem Kohlenstoff recht gleichmäßigen Redoxbedingungen während der Sapropelablagerung. Die niedrigsten Cholesterin/Cholestanol-Verhältnisse werden mit Werten von 0,4 am unteren Rand der C_{org}-reichen Zone des Sapropels (52,80 mbsf) beobachtet. Sie steigen dann sukzessive zum oberen Ende des Sapropels auf Werte von 0,7 bis 1,0 an.

Die systematische Variation der molekularen Parameter zeigt ihre Anwendbarkeit als Anzeiger für die Paläoumweltbedingungen während der Ablagerung dieses Sapropels und unterstreicht ihr Potential für die Untersuchung anderer Sapropele.

5. Quantitative Biomarkerverteilungen in den Sapropelen von den Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)

Während die (qualitativen) Zusammensetzungen aller Sapropelextrakte große Ähnlichkeiten aufweisen, konnte auf der Grundlage einer quantitativen Betrachtung die Bedeutung der Änderung in der marinen Artenvergesellschaftung über einen C_{org}-reichen Sapropel vom Mittelmeerrücken gezeigt werden. Im folgenden werden für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount) die entsprechenden quantitativen Ergebnisse diskutiert. Obwohl die Konzentrationen der Lipide hohe Schwankungen aufweisen, werden anhand der Korrelationen einzelner Lipidklassen mit den organischen Kohlenstoffgehalten Unterschiede zwischen Sapropelen mit moderaten organischen Kohlenstoffgehalten und C_{org}-reichen Sapropelen angezeigt. Die auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen der relativ labilen Sterole und langkettigen Fettsäuren weisen höhere Konzentrationen in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt auf und legen eine verbesserte Erhaltung in den C_{org}-reichen Sapropelen nahe. Die relative Zunahme ausgewählter mariner Biomarker in den C_{org}-reichen Sapropelen signalisiert darüber hinaus einen höheren Eintrag abgestorbener mariner Biomasse während ihrer Ablagerung.

Zur Vereinfachung der Darstellung der hier dargestellten Ergebnisse wird im Text weitgehend auf die Angabe von Standardabweichungen der ermittelten Konzentrationen verzichtet. Sie werden zusammen mit anderen statistisch relevanten Parametern, insbesondere der Anzahl der Proben und der Signifikanz der ermittelten Korrelationskoeffizienten, im Anhang dargestellt. Die Anzahl der Proben und die Korrelationskoeffizienten können aus den Abbildungen entnommen werden.

5.1. *n*-Alkane

Die nichtaromatischen Kohlenwasserstofffraktionen werden von den langkettigen *n*-Alkanen mit einer Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen dominiert (Kap. III.3.1.). Die auf den organischen Kohlenstoff normierten Summenkonzentrationen betragen 100 μ g g⁻¹ TOC (964D) bzw. 69 μ g g⁻¹ TOC (967A+C). Somit sind die Konzentrationen in den Sapropelen des Ionischen Beckens gegenüber denen in den Sapropelen vom Fuß des Eratosthenes Seamount im Mittel um etwa 40% höher, was u.U. auf die Distanz zum Festland und die ozeanographische Lage der Bohrlokation 964 im Einflußbereich des zum heutigen Zeitpunkt wichtigsten Gebiets der Tiefenwasserbildung im Mittelmeer, dem Adriatischen Meer (Artegiani *et al.*, 1989), zurückzuführen ist. In einer Auftragung gegen die Teufe wird deutlich, daß im Gegensatz zu den Sapropelen der Bohrung 964D in den Sapropelen der Bohrungen 967A+C die Summenkonzentration der *n*-Alkane mit der Teufe abnimmt (Abb. III.19.). Diese Abnahme ist in erster Linie auf die zunehmenden Gehalte an organischem Kohlenstoff in den tiefer versenkten Proben zurückzuführen (siehe Kap. III.2.1) und zeigt einen relativ konstanten Eintrag der terrigenen Fraktion in der weiter östlich liegenden Bohrlokation



an.

Abb. III.19. Auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff normierte Summenkonzentration der *n*-Alkane in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount), aufgetragen gegen die Teufe.

Die auf das Sediment normierten Summenkonzentrationen der *n*-Alkane an dieser Bohrlokation betragen 4,1 µg g⁻¹. Sie sind im Mittel deutlich niedriger als die entsprechenden Konzentrationen in den Sapropelen der Bohrlokation 964 mit Werten von 7,1 µg g⁻¹ Sediment und weisen eine etwa nur halb so hohe relative Schwankungsbreite auf. Die Korrelation zwischen den auf das Sediment normierten Summenkonzentrationen der *n*-Alkane und den Gehalten an organischem Kohlenstoff (Abb. III.20A, B) ist in erster Linie durch die höheren *n*-Alkan-Konzentrationen in den C_{org}-reichen Proben zurückzuführen; bei Betrachtung der Sapropele mit C_{org}-Werten <10% ist sie nur sehr schwach ausgeprägt. Die Vermutung eines relativ gleichmäßigen Eintrags von terrestrischem Material in das Ablagerungsgebiet der Bohrlokation 967 wird durch eine Korrelation zwischen der Summenkonzentration der *n*-Alkane, normiert auf den organischen Kohlenstoffgehalt, und dem organischen Kohlenstoffgehalt untermauert (Abb. III.20C). Der Korrelationskoeffizient R² beträgt 0,37 (ohne Berücksichtigung der vier Proben mit C_{org}-Werten >10% 0,55) und ist somit deutlich höher als in den Sapropelen aus dem Ionischen Bekken (Abb. III.20A), in denen die Summenkonzentration der *n*-Alkane keine Korrelation mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff aufweist.



Abb. III.20. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der *n*-Alkane vs. C_{org}-Gehalt und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der *n*-Alkane vs. mittlere Kettenlänge der *n*-Alkane für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A, B und C) und 967 (Eratosthenes Seamount; D, E und F).

Darüber hinaus ist die Summenkonzentration der *n*-Alkane in den Sapropelen vom Eratosthenes Seamount, ebenfalls im Gegensatz zu denen aus dem Ionischen Becken, gut mit der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane antikorreliert (Abb. III.20D). Die Konzentrationen der *n*-Alkane werden in diesem Ablagerungsraum sehr wahrscheinlich von den klimatischen und ozeanographischen Einflüssen gesteuert, die auch für die Ablagerung der Sapropele verantwortlich sind und <u>gleichzeitig</u> die mittleren Kettenlänge der

n-Alkane beeinflussen. Mögliche Erklärungen für diese beobachte Kovariation können sein:

- erhöhte marine Produktivitäts- bzw. Exportraten während der Bildung C_{org} -reicher Sapropele, die zu einer Erniedrigung der auf den organischen Kohlenstoff normierten *n*-Alkan-Konzentrationen im Sediment führen,
- ein reduzierter äolischer Eintrag terrigener Lipide als Folge einer erhöhten Humidität auf dem Kontinent während der Ablagerung C_{org}-reicher Sapropele,
- eine bessere Erhaltung der *n*-Alkane in den C_{org}-armen Sapropelen relativ zum gesamten organischem Material,
- eine Änderung der Vegetation auf dem Festland während der Ablagerung C_{org}-reicher Sapropele, wobei die Landpflanzen geringere Absolutmengen an *n*-Alkanen synthetisierten bzw. geringere Absolutmengen an *n*-Alkanen freigesetzt wurden, z.B. aufgrund eines partiellen Wechsels zu einer C₄-Pflanzen-Vegetation, und somit eine interne Veränderung in der Lipidzusammensetzung der höheren Landpflanzen.

Welcher dieser Mechanismen der bestimmende Faktor ist oder inwieweit die Mechanismen zusammenwirken, ist nicht eindeutig zu klären. Die Bedeutung der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane für die Rekonstruktion der regionalen Klimaentwicklung wird in Kap. III.6.2.2. diskutiert. Es bleibt jedoch festzuhalten, daß die Summenkonzentration der *n*-Alkane in den Sapropelen der Bohrlokation 967 stärker systematische Veränderungen aufweist als in den Sapropelen des Ionischen Beckens. Dieses Ergebnis läßt sich relativ zwanglos als eine Folge des Eintrags terrestrischen Materials aus einer singulären Quelle, dem Entwässerungsgebiet des Nils, in das Ablagerungsgebiet erklären, während die komplexere hydrographische Lage des Ionischen Beckens zu einer stärker diffusen Herkunft des Landmaterials führt. Derartige Ergebnisse zeigen auch Untersuchungen des anorganischen Materials der Sedimente aus dem Ionischen Becken (Freydier *et al.*, 1999; Wehausen, 1999).

5.2. *n*-Alkohole

Die langkettigen *n*-Alkohole mit Kettenlängen von 22 bis 32 Kohlenstoffatomen gehören zu den mengenmäßig wichtigen Komponenten, die in der unpolarsten Heterokomponentenfraktion, der "Ketofraktion", eluieren (Kap. III.3.2.). Sie werden bis auf wenige Ausnahmen in einigen spätquartären Sapropelen von den geradzahligen Homologen dominiert. Die auf das sedimentäre Material normierte Summenkonzentration der vier wichtigsten (geradzahligen) Verbindungen Tetracosan-1-ol, Hexacosan-1-ol und Octacosan-1-ol und Tricontan-1-ol liegen im Bereich von 8,2 µg g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 5,4 µg g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 967. Ähnlich wie für die terrestrischen *n*-Alkane (Kap. III.5.1.) sind die sedimentären

Konzentrationen in den Sapropelen der weiter westlich liegenden Bohrlokation im Ionischen Becken im Mittel höher und zeigen eine höhere Variationsbreite.



Abb. III.21. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der vier mengenmäßig wichtigsten *n*-Alkohole vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D).

Die beobachtete Korrelation der sedimentären Konzentrationen mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (Abb. III.21A, C) ist in erster Linie auf die Art der Normierung zurückzuführen. Bei Normierung der Summenkonzentration auf den organischen Kohlenstoffgehalt wird deutlich, daß in den C_{org} -reichen Sapropelen in Übereinstimmung mit den entsprechenden Konzentrationen der terrigenen *n*-Alkane keine höhere Konzentrationen der terrestrischen Wachsalkohole beobachtet werden (Abb. III.21B, D). Die Annahme einer besseren Erhaltung der labileren *n*-Alkohole im Vergleich zu den terrestrischen *n*-Alkanen in C_{org} -reichen Sapropelen kann somit nicht bestätigt werden. Dieser Befund wird durch die nicht beobachtbare Abhängigkeit zwischen HPA-Index, der mittels der auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen berechnet wird, und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff unterstützt (Abb. III.22.).



Abb. III.22. HPA-Index vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).

Die HPA-Indices liegen mit Ausnahme weniger Werte im Bereich zwischen 0,5 und 0,9 und zeigen somit höhere Konzentrationen der terrestrischen Wachsalkohole relativ zu denen der terrigenen *n*-Alkane in den Sapropelen an. Die Werte sind deutlich höher als in Sedimenten vom westafrikanischen Kontinentalhang (Poynter, 1989) und im Mittel höher als in Sedimenten des Santa Barbara-Beckens (Hinrichs, 1997). Relative hohe sedimentäre Gehalte an *n*-Alkoholen mit HPA-Werten von 0,6 und höher gelten als typisch für den Transport der Wachsbestandteile in Suspensionsströmen von terrigenem Detritus, da in äolisch transportierten Partikeln deutlich kleinere HPA-Indices beobachtete wurden (Poynter, 1989; Westerhausen *et al.*, 1993).

Bei den Ablagerungen in den Tiefseebecken des Mittelmeers handelt es sich jedoch nicht um Sedimente, wie sie typischerweise in küstennahen hochakkumulierenden Ablagerungsräumen wie z.B. Flußdeltas gefunden werden. Die höheren Anteile der labileren *n*-Alkohole können nicht in erster Linie auf die schnelle Einbettung des organischen Materials in die Sedimente und den damit verbundenen erhöhten Schutz vor postsedimentärem Abbau zurückgeführt werden. Darüber hinaus kann keine Korrelation mit anderen redoxsensitiven Parametern wie z.B. dem Corg/S-Verhältnis oder den Stanol/Stenol-Verhältniswerten beobachtet werden. Vermutlich sind die hohen relativen Anteile der Wachsalkohole an den terrestrischen Biomarkern in diesem Ablagerungsraum auf den relativ geringen Eintrag von äolisch transportiertem terrigenem Material in die beiden Ablagerungsgebiete zurückzuführen (Brumsack und Wehausen, 1999; Wehausen, 1999), und die relativ großen Variationen im HPA-Index spiegeln das komplexe Wechselspiel zwischen aölischem und fluviatilem Eintrag des terrigenen Materials während der Ablagerung der Sapropele wider (vergl. auch die Variationen über den Corg-reichen Sapropel aus der Bohrung 969; Kap. III.4.3.). Somit wäre der HPA-Index, wie ursprünglich von ten Haven et al. (1987c) aufgrund der relativen Anreicherung der *n*-Alkohole in Sapropellagen quartärer Mittelmeersedimente postuliert, ein Indikator für den Eintragsweg bzw. den Transportmechanismus des terrestrischen Materials. Auf Basis der HPA-Indices kann für die Sapropele des Mittelmeers, im Gegensatz zur Interpretation von Poynter (1989) für spätquartäre Sedimente vom westafrikanischen Kontinentalhang, eindeutig eine Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit des organischen Materials in der Wassersäule und somit der Wassertiefe ausgeschlossen werden, da die Paläowassertiefe an den beiden Bohrlokationen seit dem frühen Pliozän nur geringfügig variierte.

5.3. Langkettige Alkenone

Die langkettigen Alkenone mit Kettenlängen von 37 bis 39 Kohlenstoffatomen gehören zu den mengenmäßig wichtigsten Lipiden in allen untersuchten Sapropelen. Der Anteil der C₃₇-Alkenone an den Gesamtkonzentrationen der Alkenone ist mit Werten von 47% sehr konstant. Die auf das sedimentäre Material normierte Summenkonzentration der Alkenone betragen im Mittel 54,8 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 42,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 967. Ein Vergleich dieser Konzentrationen mit denen der terrestrischen *n*-Alkane und *n*-Alkohole (siehe Kap. III.5.1. bzw. 5.2.) unterstreicht die Bedeutung des Eintrags von abgestorbener mariner Biomasse, in diesem Fall von *Haptophyceen*, in die Sedimente der beiden Ablagerungsräume während der Bildung der Sapropele. Die sedimentären Konzentrationen der Alkenone sind ähnlich wie die der terrigenen *n*-Alkane und *n*-Alkohole gut bis ausgezeichnet mit den organischen Kohlenstoffgehalten korreliert (Abb. III.23A, C).

Die Gesamtkonzentrationen der Alkenone liegen mit Werten von 631 μ g g⁻¹ TOC (Site 964) bzw. 638 μ g g⁻¹ TOC (Site 967) in den Sapropelen der beiden Bohrlokationen in der gleichen Größenordnung und zeigen somit keine signifikanten unterschiedlichen Beiträge von *Haptophyceen* zum organischem Material in Abhängigkeit vom Ablagerungsraum an. Bei Normierung der Konzentrationen auf den C_{org}-Gehalt wird deutlich, daß eine Anreicherung der Alkenone in den extrem an organischem Kohlenstoff reichen Sapropelen nicht beobachtet werden kann (Abb. III.23B, D). Die auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen der Alkenone sind bei Annahme eines nicht drastisch reduzierten Eintrags durch *Haptophyceen* während der Ablagerung C_{org}-reicher Sapropele somit ein guter Anzeiger dafür, daß der Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sapropelen nicht ausschließlich von der Erhaltung des (labileren marinen) organischen Materials gesteuert wird. Sehr wahrscheinlich ist die wechselnde Menge des aus der photischen Zone exportierten organischen Materials und die Verdünnung des organischen Materials durch die Kalkschalen abgestorbener Algen bzw. durch terrigenen Detritus von größerer Bedeutung.



Abb. III.23. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der Alkenone vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D).

Die Bedeutung der langkettigen Alkenone und somit des Beitrags von *Haptophyceen* zum organischen Material wird in einer Auftragung des relativen Anteils der langkettigen Alkenone zur Gesamtsumme aus Alkenonen und terrigenen *n*-Alkanen und *n*-Alkoholen deutlich (Abb. III.24.). Der relative Anteil der Alkenone beträgt für beide Probenserien in der Regel mehr als 70% und erreicht z.T. Werte von >0,9; er zeigt somit trotz der hohen Stabilität der terrigenen Komponenten (siehe Kap. I.4.) ein eindeutiges Übergewicht der (vermutlich chemisch etwas labileren) Alkenone an. Die im Mittel um 5% höheren Anteile der Alkenone in den Sapropelen der Bohrung 967 vom Fuß des Eratosthenes Seamount sind in dieser Form der Auftragung wahrscheinlich auf den niedrigeren Eintrag terrestrischer Lipide in das Untersuchungsgebiet zurückzuführen (siehe Diskussion in Kap. III.5.1. und 5.2.). Der prozentuale Anteil der Alkenone an der Summenkonzentration aus Alkenonen und terrigenen *n*-Alkanen und *n*-Alkoholen ist innerhalb des Sapropels von der Bohrlokation 969 mit Werten von 81 \pm 3% (n = 14) sehr konstant.



Abb. III.24. Prozentualer Anteil der Alkenone an der Summe aus Alkenonen und den mengenmäßig wichtigsten langkettigen *n*-Alkanen (C₂₇H₅₆, C₂₉H₆₀, C₃₁H₆₄, und C₃₃H₆₈) und *n*-Alkoholen (C₂₇H₅₅OH, C₂₉H₅₉OH, C₃₁H₆₃OH, und C₃₃H₆₇OH) für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).

5.4. Steroidalkohole

Steroidalkohole mit 26 bis 30 Kohlenstoffatomen gehören zu einer weiteren wichtigen Klasse von Lipiden in allen untersuchten Sapropelen. Die Komplexität der Verteilungen und ihre Kohlenstoffzahlverteilungen wurden bereits in Kap. III.3.3. diskutiert. Die auf das Sediment normierte Summenkonzentration der Steroidalkohole beträgt 39,9 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 28,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 28,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 28,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 28,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 28,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 28,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 28,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 965. Sowohl mittlere Konzentration als auch relative Standardabweichung sind in den Sapropelen der Bohrlokation 964 deutlich höher.

Die freien Steroide sind im Mittel etwa fünffach höher konzentriert als die terrestrischen n-Alkane bzw. n-Alkohole. Ihre sedimentären Konzentrationen weisen wie die bereits besprochenen Verbindungsklassen eine gute Korrelation mit dem organischen Kohlenstoffgehalt auf (Abb. III.25.). Im Gegensatz zu den terrestrischen n-Alkanen und n-Alkoholen sind jedoch die Unterschiede in den sedimentären Konzentrationen der Sterole zwischen Sapropelen mit moderaten Gehalten an organischem Kohlenstoff und C_{org}-reichen Sapropelen deutlich stärker ausgeprägt. Während in den Sapropelen mit organischen Kohlenstoffgehalten von weniger als 5% die sedimentären Sterolkonzentrationen unterhalb von 20 μ g g⁻¹ Sediment und somit in der gleichen Größenordnung wie die Konzentrationen in den C_{org}-reichen Sapropelen signifikant höher und übersteigen mit Werten von 50 bis 200 μ g g⁻¹ Sediment deutlich die Konzentrationen der Lipide terrestrischer Herkunft.



Abb. III.25. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der Steroidalkohole vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D).

Eine Auftragung des Verhältnisses der Steroidalkohole zur Summe aus Steroidalkoholen und den mengenmäßig wichtigsten terrestrischen *n*-Alkoholen verdeutlicht diese relative Anreicherung der Sterole in den C_{org}-reichen Sapropelen (Abb. III.26.). Während der prozentuale Anteil in den Sapropelen mit moderaten organischen Kohlenstoffgehalten zwischen 30 und 70% relativ stark variiert, sind die Anteile in den Sapropelen mit höheren C_{org}-Gehalten höher und erreichen zum Teil Werte von >90%.

Die im Mittel etwas geringeren Sterolanteile in den Sapropelen der Bohrlokation 964 in dieser Form der Auftragung lassen sich mit dem höheren Eintrag terrestrischer Lipide in den Ablagerungsraum erklären (siehe Kap. III.5.1. und 5.2.). Die auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Gesamtsterolkonzentrationen weisen für die Sapropele der Bohrlokation 964 eine gute Korrelation mit dem organischen Kohlenstoffgehalt auf, während für die Sapropele der Bohrlokation 967 zumindest ein Trend zu höheren Konzentrationen in den C_{org} -reichen Sapropelen zu beobachten ist (Abb. III.25.B, D).



Eine Interpretation dieser Ergebnisse ist auf zwei unterschiedliche Arten möglich. Einerseits indizieren die bereits diskutierten Resultate der auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen der n-Alkane, n-Alkohole und Alkenone in Verbindung mit den HPA-Indizes keine drastisch verbesserte Erhaltung der relativ labilen Lipide im Vergleich mit dem refraktären organischen Material in den Corg-reichen Sapropelen. Ferner konnte z.B. für Sedimente des Santa Barbara-Beckens gezeigt werden, daß n-Alkohole und Steroidalkohole in Abhängigkeit von der Sedimentfazies (homogen/laminiert) und somit den Erhaltungsbedingungen ähnliche postsedimentäre Stabilitäten aufweisen (Hinrichs, 1997). In diesem Fall würden unter der Annahme des überwiegenden Eintrags der Sterole aus marinen Quellen (siehe Kap III.3.3.) die höheren Summenkonzentrationen einen erhöhten Eintrag abgestorbener mariner Biomasse während der Ablagerung der Corg-reichen Sapropele widerspiegeln. Eine derartige Interpretation steht in gutem Einklang mit den Ergebnissen der Rock-Eval-Pyrolyse (siehe Kap. I.3.3.3.) und der Pyrolyse-Gaschromatographie (Shipboard Scientific Party, 1996a, c), die einen höheren marinen Beitrag in den Corg-reichen Sapropelen indizieren. Sie wird u.a. durch Modellberechnungen (z.B. Calvert, 1983; Nijenhuis und de Lange, 2000; Wehausen, 1999) untermauert. Anderseits zeigen zumindest die Sapropele aus dem Ionischen Becken eine relative Anreicherung der Steroidalkohole im Vergleich zu den Alkenonen in den Corg-reichen Sapropelen (Abb. III.27.) und legen somit eine synchrone bessere Erhaltung der labileren Steroide nahe.



Abb. III.27. Prozentualer Anteil der Steroidalkohole an der Summe aus Steroidalkoholen und Alkenonen.

Die Interpretation dieser Ergebnisse wird dadurch erschwert, daß die in Form der Ester und Ether gebundenen Sterole nicht erfaßt wurden und darüber hinaus die sedimentären und die auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen der diskutierten Verbindungsklassen, insbesondere in den Sapropelen mit moderaten Kohlenstoffgehalten, sehr starke Variationen aufweisen. Die deutlichen Konzentrationsunterschiede der Biomarker mariner Herkunft zwischen Sapropelen mit ähnlichen Gehalten an organischem Kohlenstoff sind analog der Verteilungen über den C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken; Kap. III.4.) auf Variationen in der (marinen) Artenvergesellschaftung während der Ablagerung der einzelner Sapropele zurückzuführen.

5.5. Langkettige Alkandiole und Keto-ole

Die sedimentären Konzentrationen der langkettigen *n*-Alkan-1,n-diole sind mit mittleren Werten von $34,2 \ \mu g \ g^{-1}$ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 964 in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie die der Steroidalkohole und etwa um 40% geringer als die der Alkenone. Die mittleren Konzentrationen in den Sapropelen der Bohrlokation 967 sind mit 18,8 $\ \mu g \ g^{-1}$ deutlich niedriger. In einer Auftragung der sedimentären Konzentrationen gegen den organischen Kohlenstoffgehalt wird ersichtlich (Abb. III.28.A), daß die Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt für die Sapropele der Bohrlokation 964 schwächer ausgeprägt ist als die entsprechenden Korrelationen der Alkenone und Sterole. In den Sapropelen der Bohrlokation 967 wird keine derartige Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt mehr beobachtet (Abb. III.28.C). Diese Ergebnisse bestätigen indirekt die Resultate an dem C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969, die zeigten, daß die Konzentrationen der Diole (und Keto-ole) weniger systematische Variationen als die anderen Lipidklassen aufweisen (Kap. III.4.2.). Sie zeigen somit eine relativ große Variation des Beitrags von *Eustigmatophyceen* bzw. verwandter Mikroalgen zum organischen Material an. Die auf den organischen Kohlenstoff normierten

Konzentrationen der *n*-Alkan-1,n-diole liegen für die Sapropele beider Bohrlokationen mit Werten von 361 μ g g⁻¹ TOC (Ionisches Becken) bzw. 339 μ g g⁻¹ TOC (Eratosthenes Seamount) in der gleichen Größenordnung und weisen nur eine sehr schwache Korrelation mit dem organischen Kohlenstoffgehalt auf.



Abb. III.28. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der langkettigen Diole vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der sedimentären Konzentrationen.

Die auf das Sediment normierten Konzentrationen der langkettigen Keto-ole sind mit mittleren Werten von 23,5 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation bzw. 12,1 μ g g⁻¹ Sediment für die Sapropele der Bohrlokation 967 etwa 30% geringer konzentriert als die Diole. In den Sapropelen beider Bohrlokationen kann ein Trend zu höheren sedimentären Konzentrationen in den C_{org}-reichen Sapropelen beobachtet werden, der allerdings (mit Ausnahme der Diolkonzentrationen in der Bohrung 967) deutlich schwächer ausgeprägt ist als die Korrelationen der zuvor besprochenen Lipidklassen. Analog zu den entsprechenden Befunden für die Diole zeigt diese nur schwach ausgeprägte Korrelation mit den organischen Kohlenstoffgehalten die relativ großen Variationen des Beitrags der eintragenden Organismen, vermutlich marinen Algen, zum organischen Material an. Die auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen der
n-Alkan-n-on-1-ole liegen für die Sapropele beider Bohrlokationen mit Werten von 256 μ g g⁻¹ TOC (Ionisches Becken) bzw. 197 μ g g⁻¹ TOC (Eratosthenes Seamount) in gleicher Größenordnung und weisen keine Korrelation mit dem organischen Kohlenstoffgehalt auf.



Abb. III.29. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der langkettigen Keto-ole vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Konzentrationen.

Wie in Kap. I.4.6. beschrieben, wurde vermutet, daß es sich bei den *n*-Alkan-n-on-1olen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit um Oxidationsprodukte der Alkan-1,ndiole handelt (ten Haven *et al.*, 1992). Allerdings unterscheiden sich, wie in Kap. III.3.6. beschrieben, die Kohlenstoffzahlverteilungen beider Lipidgruppen erheblich, insbesondere in den sehr geringen Konzentrationen der C_{28} -Keto-ole, während die Konzentration der C_{28} -Diole relativ zur Konzentration der C_{30} -Diole sehr stark variiert und z.T. im gleichen Konzentrationsbereich liegt. Darüber hinaus legten Versteegh *et al.* (1997) anhand der Isomerenzusammensetzung der Diole und Keto-ole unterschiedliche marine Quellen dieser Verbindungen nahe. In einer Auftragung der Summenkonzentration der Keto-ole gegen die Summenkonzentration der Diole zeigen sich dennoch unterschiedliche Korrelationen zwischen diesen beiden Parametern. In den Sapropelen der Bohrlokation im Ionischen Becken sind die Konzentrationen der Keto-ole deutlich besser mit denen der Diole korreliert ($R^2 = 0,66$) als in den Sapropelen vom Fuß des Eratosthenes Seamount ($R^2 = 0,23$). Vermutlich handelt es sich bei diesem Ergebnis aus den oben geschilderten Befunden somit um eine scheinbare Korrelation, was durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Summenkonzentrationen der Diole vom organischen Kohlenstoffgehalt untermauert wird, wenn auch für die Probenserie über den C_{org}reichen Sapropel aus der Bohrung 969 eine ähnliche gute Korrelation beobachtet wurde ($R^2 = 0,95$; Kap. III.4.2.).



Abb. III.30. Auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der langkettigen Keto-ole vs. Diole für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).

5.6. n-Fettsäuren

Die unverzweigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 12 bis 32 Kohlenstoffatomen und einer Bevorzugung der geradzahligen Homologen sind die Klasse der freien Lipide, deren Verteilungen die deutlichsten Variationen in ihrer Kohlenstoffzahlverteilung aufweisen (Kap. III.3.5.). Während in den Sapropelen mit moderaten organischen Kohlenstoffgehalten bis 5% der prozentuale Anteil der langkettigen Fettsäuren an der Gesamtkonzentration dieser Verbindungsklasse mit wenigen Ausnahmen zwischen 10% und 50% liegt, dominieren in den C_{org}-reichen Sapropelen in vielen Fällen die langkettigen Homologen.

Die Konzentrationen der kurzkettigen Homologen weisen für die Sapropele mit moderaten organischen Kohlenstoffgehalten von unter 10% für beide Bohrlokationen mit Werten von 2 bis 15 μ g g⁻¹ Sediment große Schwankungen auf, und auch in den C_{org}reichen Sapropelen sind die Variationen ihrer Konzentrationen groß. Entsprechend schwach ausgeprägt ist die Korrelation mit dem organischem Kohlenstoffgehalt. Die Konzentrationen der kurzkettigen Fettsäuren weisen somit im Gegensatz zu den bereits diskutierten *n*-Alkanen, *n*-Alkoholen, Alkenonen und Sterolen nur eine schwach ausgeprägte Abhängigkeit vom organischem Kohlenstoffgehalt auf. Dieses Ergebnis ist u.U. auf den unterschiedlichen Grad der Veresterung dieser Komponenten zurückzuführen.



 Abb. III.31. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der wichtigsten kurzkettigen Carbonsäuren (C₁₄-, C₁₆-, C₁₈-FA) vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der sedimentären Konzentrationen.

Die auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen der kurzkettigen Fettsäuren liegen mit Werten von 186 μ g g⁻¹ TOC (Ionisches Becken) bzw. 150 μ g g⁻¹ TOC (Eratosthenes Seamount) in der gleichen Größenordnung. Ihre mittleren Konzentrationen sind somit deutlich niedriger als die der Alkenone, Sterole und Diole. Im Gegensatz zu den Konzentrationen der kurzkettigen Fettsäuren in den Sapropelen der Bohrlokation 964 im Ionischen Becken, die keine Abhängigkeit mit dem organischen Kohlenstoff aufweisen (Abb. III.31.B), kann in den Sapropelen der Bohrlokation 967 ein Trend zu kleineren Konzentrationen in C_{org}-reichen Sapropelen beobachtet werden (Abb. III.31.D). Aufgrund des Teufenverlaufs der organischen Kohlenstoff gehalte (Kap. III.2.1.) ist es nicht erstaunlich, daß die auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen der kurzkettigen Fettsäuren in den Sapropelen der Bohrung 967 im Gegensatz zu denen der Sapropele der Bohrung 964 (R²=0,02) eine ausgeprägte negative Korrelation mit der Teufe aufweisen (R²=0,70).

Deutlich unterschiedlich zu den geschilderten Ergebnissen für die kurzkettigen Fettsäuren sind die entsprechenden Korrelationen der langkettigen Fettsäuren mit dem organischem Kohlenstoffgehalt. Während in den Sapropelen mit geringen organischen Kohlenstoffgehalten die sedimentären Konzentrationen niedrig sind und teilweise die entsprechenden Konzentrationen der kurzkettigen Homologen deutlich unterschreiten, werden in den Corg-reichen Sapropelen, insbesondere der Bohrlokation 964, z.T. Konzentrationen beobachtet (Abb. III.32.A, C), die in der gleichen Größenordnung wie die Summenkonzentration der Alkenone, Sterole oder Diole liegen. Die mittleren sedimentären Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren sind mit Werten von 47,7 µg g-1 Sediment in den Sapropelen der Bohrlokation 964 deutlich höher als in den Sapropelen der Bohrung 967 (10,5 µg g⁻¹ Sediment), was nur in untergeordnetem Maße auf die höhere Anzahl der Sapropele mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff im Ionischen Becken zurückzuführen ist. Auch bei Normierung auf den organischen Kohlenstoff sind die Konzentrationen in den Sapropelen der Bohrung 964D mit mittleren Werten von 390 µg g⁻¹ TOC um einen Faktor drei höher als die der Sapropele der Bohrungen 967A+C mit Werten von 127 μ g g⁻¹ TOC. Doppelt so hohe Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren werden dabei auch in den Sapropelen der Bohrlokation 964 im Vergleich zu den Sapropelen der Bohrlokation 967 mit jeweils organischen Kohlenstoffgehalten <5% beobachtet. Insgesamt sind somit die Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren in den Sapropelen der Bohrlokation 964 höher als in denen der Bohrlokation 967.

Die langkettigen Fettsäuren sind (neben den Sterolen in den Sapropelen der Bohrlokation 964) die einzige Lipidklasse, deren auf den organischen Kohlenstoff normierte Konzentrationen eine (positive) Korrelation mit dem organischen Kohlenstoffgehalt aufweisen (Abb. III.31B, D). Bei einen Vergleich mit den entsprechendem Korrelationen für die *n*-Alkane (Abb. III.20) und *n*-Alkohole (Abb. III.21) wird deutlich, daß die Konzentrationen der *n*-Alkane und *n*-Alkohole nicht mit denen der langkettigen Fettsäuren kovariieren. Dieses Verhalten wird auch bei ausschließlicher Berücksichtigung der Sapropele mit moderaten organischen Kohlenstoffgehalten beobachtet. Dieses Ergebnis bestätigt somit indirekt die unterschiedlichen Teufenprofile der genannten Lipidklassen über der C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969 (Mittelmeerrücken; Kap. III.4.2).



Abb. III.32. Sedimentäre und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der wichtigsten langkettigen Carbonsäuren (C₂₂-, C₂₄-, C₂₆-, C₂₈-, C₃₀-FA) vs. C_{org}-Gehalt für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Konzentrationen.

Prinzipiell läßt sich dieses Ergebnis auf drei unterschiedliche Arten interpretieren: (I) ein höherer Eintrag terrestrischen Materials während der Ablagerung Corg-reicher Sapropele, (II) eine bessere Erhaltung der labileren, langkettigen Fettsäuren in den Corgreichen Sapropelen und (III) ein autochthoner Eintrag der langkettigen Fettsäuren. Dabei kann die Annahme eines höheren terrestrischen Eintrags während der Ablagerung der Corg-reichen Sapropele aufgrund einer Reihe von Befunden unterschiedlicher Art ausgeschlossen werden. Hierzu gehören im Bereich der Elementarzusammensetzung insbesondere die Ergebnisse der Rock-Eval-Pyrolyse (Kap. I.3.3.3.) und der Pyrolyse-Gaschromatographie (Shipboard Scientific Party, 1996a, c). Auf molekularer Ebene konnten anhand der Konzentrationen der terrestrischen n-Alkane und n-Alkohole ebenfalls keine Anzeichen für einen erhöhten terrestrischen Eintrag während der Ablagerung Corg-reicher Sapropelen gefunden werden. Gegen höhere Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren (in diesem Fall terrigener Herkunft) als Folge einer besseren Erhaltung in den Corg-reichen Sapropelen sprechen insbesondere das unterschiedliche Verhalten der kurzkettigen Homologen und die nicht beobachte Korrelation der HPA-Indizes mit dem organischen Kohlenstoffgehalt in den Sapropelen beider Bohrlokationen, unter der Annahme, daß die terrigenen Alkohole und Fettsäuren hauptsächlich durch den gleichen Transportmechanismus in die Tiefsee gelangen. Ein Eintrag der langkettigen Fettsäuren aus autochthonen Quellen scheint somit sehr wahrscheinlich; mögliche Eintragsorganismen sind Mikroalgen (Dunstan *et al.*, 1992; Nichols *et al.*, 1986; Volkman *et al.*, 1980c, 1998) und u.U. Bakterien (Gong und Hollander, 1997; Volkman *et al.*, 1988).

5.7. Zusammenfassende Darstellung der quantitativen Gruppenzusammensetzung und Vergleich mit bereits vorliegenden Studien

Die Lipidextrakte aller in dieser Arbeit untersuchten Sapropele werden dominiert von molekularen Fossilien mariner Herkunft mit wechselnden Beiträgen unterschiedlicher mariner Algenklassen. Der Eintrag von terrestrischem organischem Material wird fast ausschließlich durch die langkettigen *n*-Alkane und *n*-Alkohole repräsentiert. Ein vermutlich mengenmäßig weniger bedeutsamer Anteil der sedimentären Sterole und Fettsäuren stammt ebenfalls aus terrestrischen Quellen. Demgegenüber werden keine funktionalisierten pentazyklischen Triterpenoide beobachtet, und die detektierten pentazyklischen des-A-Triterpenoid-Kohlenwasserstoffe (Kap. III.3.1.) stammen vermutlich aus erodierten Böden.

In Abb. III.33. werden die mittleren sedimentären Konzentrationen der wichtigsten Lipidklassen aller untersuchten Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und der Probenserie innerhalb des C_{org} -reichen Sapropels der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken) dargestellt. Diese Form der Darstellung unterstreicht die starke Dominanz der Lipide mariner Herkunft. Die mengenmäßig wichtigste Klasse der Lipide sind die langkettigen Alkenone, deren Konzentrationen im Mittel um den Faktor fünf höher sind als die der langkettigen *n*-Alkane und *n*-Alkohole terrestrischer Herkunft. Die mittlere Konzentration der Steroidalkohole und *n*-Alkan-1,n-diole ist um etwa 30% niedriger als die der Alkenone. Die mittleren Konzentrationen der *n*-Alkan-n-on-1-ole und kurzkettigen Fettsäuren liegen zwischen denen der *n*-Alkohole und der Steroidalkohole.

Die etwas höheren Konzentrationen aller Lipidklassen in den Sapropelen der Bohrlokation 964 im Vergleich zu den Sapropelen der Bohrlokation 967 ist in erster Linie auf die im Mittel höheren organischen Kohlenstoffgehalte in den Sapropelen der Bohrung 964D zurückzuführen und die höheren Standardabweichungen auf die höhere Variationsbreite der organischen Kohlenstoffgehalte. Eine besondere Stellung innerhalb der diskutierten Lipidklassen nehmen die langkettigen Fettsäuren ein, deren sedimentäre Konzentrationen in den Sapropelen der Bohrungen 964 im Ionischen Becken deutlich höher sind als in den Sapropelen aus der Bohrungen 967 am Fuß des Eratosthenes Seamount. Die sedimentären Konzentrationen der Lipide in der Probenserie aus dem C_{org}-reichen Sapropel der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken) sind ebenfalls deutlich höher und auf die wesentlich höheren Gehalte an organischem Kohlenstoff zurückzuführen.



 Abb. III.33. Mittlere sedimentäre Summenkonzentrationen der wichtigsten Lipidklassen für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und der Probenserie (nur Sapropel) über den C_{org}-reichen Sapropel der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken). Vertikal Striche entsprechen 1σ. Für die Probenserie über den Sapropel aus der Bohrung 969B wurde wegen der sehr starken Variationen auf die Angabe der Standardabweichung verzichtet. Zum Vergleich der mittlere organische Kohlenstoffgehalt.

LCOH: geradzahlige langkettige Alkohole (C_{24} - C_{30}), SCFA: geradzahlige kurzkettige Fettsäuren (C_{14} – C_{18}), LCFA: geradzahlige langkettige Fettsäuren (C_{22} – C_{32}).

Die Normierung der Konzentrationen auf den organischen Kohlenstoffgehalt (Abb. III.34.) zeigt, daß zwischen den meisten Lipidklassen in den Sapropelen der unterschiedlichen Bohrlokationen keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden können. Alle mittleren Summenkonzentrationen in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 und 967 liegen mit Ausnahme der langkettigen Fettsäuren in einem ähnlichen Bereich. Die auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen der Alkenone sind hierbei etwa doppel so hoch wie die der Sterole und Diole. Demgegenüber weist die Probenserie über den C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969B etwas geringere mittlere Konzentrationen der terrestrischen Lipide auf und zeigt einen Trend zu einer Anreicherung der labileren Sterole und Diole relativ zu den Alkenonen. Die mittlere Konzentration der langkettigen Fettsäuren ist ähnlich hoch wie in den Sapropelen der Bohrlokation 964.



Abb. III.34. Mittlere, auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Summenkonzentrationen der wichtigsten Lipidklassen für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und der Probenserie (nur Sapropel) über den C_{org}-reichen Sapropel der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken). Vertikal Striche entsprechen 1σ.

Der Vergleich der mittleren Konzentrationen zeigt somit eine ähnliche Zusammensetzung der freien Lipide in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 und 967 an, auch wenn diese Form der Betrachtung insgesamt die z.T. erheblichen Variationen zwischen einzelnen Sapropelen nur wenig berücksichtigt. Die Untersuchung der Probenserie über den Corg-reichen Sapropel der Bohrung 969B zeigte jedoch, daß auch während der Ablagerung eines einzigen Sapropels relativ starke Variationen in der Zusammensetzung der freien Lipide beobachtet werden können (Kap. III.4.2). So ist die Standardabweichung in der Summenkonzentration der Diole, im Gegensatz zu der der Alkenone, in diesem Sapropel deutlich höher als in der Gesamtzahl der Sapropele der Bohrlokation 964 bzw. 967. Der wichtigste Unterschied zwischen den Sapropelen der Bohrlokationen 964 und 967 besteht in den höheren Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren, wobei diese Verbindungen hauptsächlich in den sehr stark an organischem Kohlenstoff angereicherten Sapropelen in hohen Konzentrationen gefunden wurden. Auch innerhalb der Probenserie über den Corg-reichen Sapropel von der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken) wurden die mit Abstand höchsten Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren in dem Zentrum des Sapropels mit organischen Kohlenstoffgehalten >20% beobachtet. Demgegenüber ist die Anzahl der Sapropele der Bohrlokation 967 mit organischen Kohlenstoffgehalten >10% mit vier Proben klein.

Die Untersuchungen über die Biomarkerverteilungen in den Sapropelen des östlichen Mittelmeers konzentrierten sich, wie schon in Kap. III.3.6. beschrieben vor dem ODP-Fahrtabschnitt 160 auf die spätquartären Sapropele S1, S5, S6 und S7 (Smith *et al.*, 1986; ten Haven *et al.*, 1987a, b, c). Die quantitative Zusammensetzung der Lipide wurde von diesen Autoren als überwiegend marin klassifiziert. Ein mengenmäßig weni-

LCOH: geradzahlige langkettige Alkohole (C_{24} - C_{30}), SCFA: geradzahlige kurzkettige Fettsäuren (C_{14} – C_{18}), LCFA: geradzahlige langkettige Fettsäuren (C_{22} – C_{32}).

ger bedeutsamer Eintrag terrigener Biomarker wurde entsprechend den hier vorgestellten Ergebnissen durch die Verteilungen und Konzentrationen der *n*-Alkane und *n*-Alkohole angezeigt. Hauptkomponenten mariner Herkunft waren in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen Alkenone, Sterole, *n*-Alkan-1-n-diole (Diole) und *n*-Alkan-n-on-1-ole (Keto-ole). Eine Dominanz der langkettigen Fettsäuren wurde in keiner der angeführten Arbeiten beobachtet, was (neben der Untersuchungsmethodik) in erster Linie auf die moderaten organischen Kohlenstoffgehalte der spätquartären Sapropele zurückzuführen ist.

Ein Hauptunterschied des holozänen Sapropels S1 im Vergleich zu den älteren Sapropelen wurde aus der höheren Konzentration von Dinosterol in diesem Sapropel abgeleitet und als Anzeiger für einen höheren Eintrag von Dinoflagellaten zum sedimentären organischen Materials interpretiert (ten Haven *et al.*, 1987b). Dinosterol wurde ebenfalls als dominierendes Sterol in allen untersuchten Teilproben des holozänen Sapropels S1 vom äußeren hellenischen Rücken bestimmt (Smith et al., 1986). Hohe relative Konzentrationen der Alkenone in den älteren Sapropelen wurden entsprechend auf höherer Beiträge vom *Haptophyceen* während ihrer Ablagerung zum organischen Material zurückgeführt (ten Haven *et al.*, 1987c).

Die relativen Verteilungen der Biomarker mariner Herkunft in den Sapropelen S6 und S7 aus dem Tyro-Becken südlich von Kreta weisen jedoch keine signifikanten Unterschiede auf (ten Haven *et al.*, 1987c). Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, da diese beiden Sapropele unter sehr unterschiedlichen Klimabedingungen gebildet wurden. Der Sapropel S6 wurde während einer kalten und ariden Klimaphase abgelagert, wie aus den relativ niedrigen Alkenonoberflächenwassertemperaturen von 16°C (ten Haven *et al.*, 1987c) und aus den hohen Pollenzahlen von unter kalten und ariden Bedingungen wachsenden Pflanzen (*Artemisia/Chenopodiaceen*) (Ganssen und Troelsta, 1987) abgeleitet wurde. Der Befund eines derartigen Klimas während der Ablagerung des S6-Sapropels deckt sich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten (Rossignol-Strick, 1985). Im Gegensatz hierzu zeichnet sich der Sapropel S7 durch etwa 6°C höhere Alkenonoberflächenwassertemperaturen und höhere relative Anteile von Baumpollen aus und wurde somit unter einem warmen und humideren Klima abgelagert.

Die auf molekularer Ebene durchgeführten Untersuchungen an den Sapropelen des ODP-Fahrtabschnitts 160 führten insgesamt zu ähnliche Ergebnissen in Bezug auf die mengenmäßige Bedeutung des aus marinen Quellen eingetragenen organischen Materials (Bosch *et al.*, 1998; Bouloubassi *et al.*, 1998). Die Untersuchung von Bouloubassi *et al.* (1998) an insgesamt fünf Sapropelen der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken) zeigte ebenfalls hohe Schwankungen in den auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen einzelner Lipidklassen an (siehe hierzu auch die Diskussion in Kap. III.4.). Eine Übersicht über bisher vorliegende molekulare Ergebnisse wird auch in Bouloubassi *et al.* (1999) gegeben.

6. Paläoozeanographische und paläoklimatische Implikationen

6.1. Herkunft, Zusammensetzung und Erhaltung des organischen Materials

6.1.1 Terrigener vs. mariner Eintrag des organischen Materials

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, wird die Zusammensetzung der freien Lipide in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Fuß des Eratosthenes Seamount) und in der Probenserie über einen pliozänen, C_{org}-reichen Sapropel aus der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken) von Biomarkern mariner Herkunft dominiert. Wenn auch die Lipide nur einen kleinen Bruchteil des gesamten organischen Materials ausmachen, ist ihre interne Zusammensetzung ein guter Anzeiger für die deutlich unterschiedlichen Beiträge von mariner und terrestrischer Biomasse zum organischen Material. Die Dominanz der Biomarker aus einer Vielzahl unterschiedlicher mariner Organismen deckt sich mit früheren Untersuchungen spätquartärer Sapropele (z.B. Smith *et al.*, 1986; ten Haven *et al.*, 1987c). Ein Vergleich zwischen pliozänen und pleistozänen/holozänen Sapropelen wird dadurch erschwert, daß die pliozänen Sapropele im Mittel höhere organische Kohlenstoffgehalte aufweisen als die jüngeren Sapropele und somit Erhaltungseffekte die relativen Anteile der eingetragenen Lipide verändern können. Dennoch zeigen die terrestrischen Lipide nur graduell wechselnde Einträge von terrestrischem Material an.

Der mengenmäßig weniger bedeutsame Eintrag terrigener Biomasse wird hierbei mehr oder weniger ausschließlich durch die relativ geringen Konzentrationen der terrestrischen *n*-Alkane und *n*-Alkohole angezeigt (Kap. III.5.1.-5.2.). Ein Vergleich mit den Konzentrationen der chemisch ähnlich stabilen langkettigen Alkenone unterstreicht die nur untergeordnete Bedeutung des terrigenen Eintrags (Kap. III.5.3). Darüber hinaus konnten z.B. im Gegensatz zu C_{org}-reichen Sedimenten vom südwestafrikanischen Kontinentalrand (Güntner, 2000) keine funktionalisierten pentazyklischen Triterpenoide terrestrischer Herkunft nachgewiesen werden. Der prozentuale Anteil der Alkenone an der Summe dieser drei genannten Lipidklassen nimmt tendenziell mit höheren organischen Kohlenstoffgehalten zu, ein Anzeiger für einen erhöhten Beitrag mariner Biomasse während der Ablagerung C_{org}-reicher Sapropele. Ein derartiger Befund bestätigt auf molekularer Ebene die Ergebnisse der Rock-Eval-Pyrolyse und der Pyrolyse-Gaschromatogra-phie (Shipboard Scientific Party, 1996a, c, d).

Die Variationen in den Konzentrationen der genannten terrestrischen Biomarker sind an der weiter östlich liegenden Bohrlokation 967 wesentlich systematischer als im Ioni-

schen Becken. Dieser Sachverhalt ist vermutlich eine Folge des relativ konstanten terrigenen Eintrags über den Nil in das Ablagerungsgebiet südlich von Zypern, während die komplexere hydrographische Lage des Ionischen Beckens zu einer stärker diffusen Herkunft des Landmaterials führt. Diese Interpretation wird durch Untersuchungen des anorganischen Materials in den Sedimenten aus dem Ionischen Becken (Freydier *et al.*, 1999; Wehausen, 1999) erhärtet.

Zusammenfassend konnte eine Dominanz terrigener Lipide wie er z.B. für den holozänen Sapropel S1 im Ägäischen Meer nahegelegt wurde (Aksu *et al.*, 1995) in keinem der untersuchten Sapropele beobachtet werden. Dieses Ergebnis spricht deutlich gegen einen erhöhten Eintrag von terrestrischem organischem Material in die Tiefsee während der Zeiten der Sapropelablagerung. Ein Vergleich der Lipidkonzentrationen innerhalb des C_{org}-reichen Sapropels vom Mittelmeerrücken (Site 969) mit denen der Hintergrundsedimente legt darüber hinaus einen reduzierten (relativen) Eintrag terrestrischer Biomasse während der Sapropelbildung nahe (Kap. III.4.2.). Der Beitrag von terrestrischem Material zum organischen Material der Sapropele spielt somit in den Ablagerungsräumen der untersuchten Bohrlokationen eine untergeordnete Rolle und nimmt mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff der Sapropele tendenziell ab.

6.1.2 Variation der marinen Artenvergesellschaftungen

Wie aus den Konzentrationen einer Vielzahl mariner Biomarker abgeleitet werden konnte, variieren die Beiträge unterschiedlicher mariner Organismen zur Zusammensetzung der Lipidinhaltsstoffe der Sapropele stark. Diese Variationen sind in erster Linie auf Änderungen der marinen Artenvergesellschaftung zurückzuführen und werden vermutlich in untergeordnetem Maße durch die selektive Erhaltung einzelner Lipidklassen überprägt. Die Analyse der Lipide über den C_{org}-reichen Sapropel zeigte, daß derartige Änderungen auch während der Ablagerung eines einzelnen Sapropels von großer Bedeutung sein können (Kap. III.4.2.). Die beobachteten Variationen der Biomarker mariner Herkunft in diesem Sapropel spiegeln sich insbesondere im prozentualen Anteil der Alkenone an der Summe der Alkenone und Sterole (Abb. III.15.) und in den sehr starken Änderungen der auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen der Diole und Keto-ole wider. Ähnliche Änderungen wurden auch in den Sapropelen der beiden anderen Bohrlokationen beobachtet (siehe Abb. III.27., III.28 und III.29.). Die Gesamtheit dieser Befunde unterstreicht die stark variierenden Beiträge unterschiedlicher Algenklassen zum organischen Material.

Diese Befunde stehen im Widerspruch zu Interpretationen, wie sie aus mikroskopischen und geochemischen Untersuchungen eines opalreichen Sapropels der Bohrlokation 971 abgeleitet wurden (Kemp *et al.*, 1998, 1999; Pearce *et al.*, 1998). Die Ausbildung von Laminae in Verbindung mit hohen Silikatgehalten wurde in diesem Sapropel als das

Ergebnis einer saisonalen Abfolge wechselnder Diatomeenarten als hauptsächliche Eintragsorganismen in Verbindung mit einer hervorragenden Erhaltung des sedimentären Materials erklärt. Die Anreicherung an organischem Kohlenstoff in den Sapropelen wurde entsprechend als Folge einer erhöhten Exportproduktion aufgrund des massiven saisonalen Absinkens abgestorbener Diatomeenmatten und nicht als Folge einer verbesserten Nährstoffversorgung interpretiert. Die auf der Basis der Silikatgehalte und der berechneten Erhaltungsraten ermittelten organischen Kohlenstoffflußraten legen einen fast ausschließlichen Eintrag des organischen Materials durch Diatomeen (und symbiotisch lebenden Cyanobakterien) nahe. Allerdings konnten auch in diesem opalreichen Sapropel keine spezifischen Biomarker für Diatomeen, insbesondere HBIs, nachgewiesen werden (Pearce et al., 1998).

Es ist zu unterstreichen, daß in keinem der untersuchten Sapropele auf molekularer Ebene signifikante Anzeichen für einen derartigen hohen Beitrag von Diatomeen zum organischem Material gefunden wurden, die eine derartige Erklärung der Sapropelbildung belegen. Ungebundene, stark verzweigte isoprenoide Kohlenwasserstoffe als Anzeiger für den Eintrag von Diatomeen wurden in keinem der untersuchten Sapropele nachgewiesen (Kap. III.3.1.), und die Konzentrationen von Diatomsterol (24S-24-Methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol) und den (möglicherweise nur partiell) gesättigten Analogen liegen in einem ähnlichem Bereich wie die anderer Steroidalkohole (Kap. III.3.3.). In Form von Thiolanen gebundene HBIs konnten zwar in einigen untersuchten Sapropelen detektiert werden (Bosch *et al.*, 1998), die jedoch ausschließlich qualitativen Ergebnisse dieser Studie erlauben keine Aussage über den mengenmäßigen Beitrag von Diatomeen zum organischen Material. Ähnliche Befunde ergeben sich für 2-Methylhopanole, Biomarkern, die als indikativ für den Eintrag aus Cyanobakterien gelten, und ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnten.

Auch wenn viele Fragen der Chemotaxonomie der Diatomeen und Cyanobakterien, insbesondere der Menge und des Bindungsgrads der von ihnen produzierten Biomarker in Abhängigkeit von biologischer Art, Wachstumsbedingungen und Ablagerungsbedingungen, nicht abschließend geklärt sind, erscheint ein nahezu ausschließlicher Beitrag dieser Algen zum organischen Material unwahrscheinlich. Insgesamt unterstreicht die molekulare Zusammensetzung des organischen Materials die hohe Diversität der eintragenden marinen Organismen. Dieser Befund widerspricht der Annahme einer geringen biologischen Artenvielfalt als Folge einer nur oligotrophen Nährstoffversorgung während der Ablagerung der Sapropele, wie sie im Analogieschluß aus den heutigen Umweltbedingungen und Artenvergesellschaftungen im Mittelmeer in Verbindung mit den stabilen Stickstoffisotopenverhältnissen der Chlorine (Sachs und Repeta, 1999) abgeleitet wurde. Mit hoher Wahrscheinlichkeit war somit der Export abgestorbener Biomasse aus Diatomeen und Cyanobakterien nicht ausschließlich verantwortlich für die Akkumulation von organischem Material in der Tiefsee. Die Fixierung von Stickstoff durch Cyanobakterien war möglicherweise eine wichtige Quelle für die Nährstoffaufnahme anderer Algen u.U. in Verbindung mit einer jahreszeitlichen Abfolge. Zusätzlich mögen die besonderen Umweltbedingungen in der Nähe der Bohrlokation 971 (Nachbarschaft zu Schlammvulkanen) eine Rolle bei der Erhaltung des organischen Materials, vor allem aber der Silikatschalen der Diatomeen, eventuell sogar auf die Art der Primärproduktion gespielt haben, so daß die Ergebnisse der Untersuchungen an diesem ungewöhnlichen laminierten Sapropel vermutlich nicht repräsentativ für das gesamte (östliche) Mittelmeer sind.

6.1.3 Erhaltung des organischen Materials

Die Sapropele des (östlichen) Mittelmeers sind als solche gute Anzeiger für die Erhaltung des organischen Materials in der Tiefsee, insbesondere wenn man sie mit den postsedimentär oxidierten Lagen ("burnt-down"-Sapropele; siehe Emeis *et al.*, 1996) oder den unter "normalen" Umweltbedingungen abgelagerten Sedimenten des Mittelmeers vergleicht. Einer der wichtigsten Faktoren für den Abbau von organischen Material in den Sedimenten der Tiefsee ist die Verfügbarkeit von molekularem Sauerstoff in der Wassersäule während und nach der Ablagerung der Sedimente (z.B. Stein, 1991), wenn auch die mengenmäßige Bedeutung der anaeroben, postsedimentären Oxidation von organischem Material nicht abschließend geklärt ist.

Auf molekularer Ebene wurden biologische Markierer für den Eintrag durch grüne Schwefelbakterien, Isorenieraten und daraus abgeleitete Derivate, in den meisten auf diese Komponenten hin untersuchten Sapropele des Mittelmeers nachgewiesen (Bosch *et al.*, 1998; Passier *et al.*, 1999b). Der Nachweis derartiger Verbindungen gilt als Anzeiger für anoxische Verhältnisse in der photischen Zone (Koopmanns *et al.*, 1996), wenn auch neuere Ergebnisse (Coolen, 2000; Rosell-Melé *et al.*, 1997) eine derartige Interpretation erschweren. In der auf diese Verbindungen hin untersuchte Probensequenz vom Mittelmeerrücken (Kap. III.4.1.) wurden innerhalb des Sapropels mehrere partiell gesättigte Isorenieraten-Derivate nachgewiesen, die somit frühere Ergebnisse an anderen Sapropelen des Mittelmeers bestätigen; darüber hinaus wurden diese Verbindungen nicht in den begleitenden Sedimenten gefunden.

Weitere Anzeiger für eine bessere Erhaltung des organischen Materials in Abhängigkeit vom organischem Kohlenstoffgehalt lassen sich aus den in Kap. III.4. und III.5. diskutierten Hauptinhaltsstoffen der Lipidextrakte der Sapropele ableiten. Dabei ist der Gehalt terrestrischer Biomarker an den Lipiden einschließlich des Verhältnisses der langkettigen *n*-Alkohole zur Summe der langkettigen *n*-Alkohole und *n*-Alkane (HPA-Index) vermutlich kein adäquater Indikator für Änderungen in der Erhaltung des organischen Materials, da der (relative) Eintrag dieser Komponenten in erster Linie wie in

Kap. III.5.1. und III.5.2. diskutiert, von dem Eintragsmechanismus für diese Lipidklassen gesteuert wird.

Die beiden Gruppen von Lipiden, deren auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen eine eindeutige Tendenz zu höheren Werten in den C_{org} -reichen Sapropelen aufweisen, sind die langkettigen Fettsäuren und die Sterole (Kap. III.5.4. und 5.5.). Dieses Verhalten ist in den Sapropelen des Ionischen Beckens deutlich stärker ausgeprägt als in den Sapropelen vom Fuß des Eratosthenes Seamount. Wenn auch die Herkunft der langkettigen Fettsäuren und ihre geochemische Bedeutung nicht zweifelsfrei geklärt ist und sehr hohe Konzentrationen dieser Komponenten ausschließlich in C_{org} -reichen Sapropelen beobachtet wurden, zeigen die höheren Konzentrationen beider Lipidklassen eine bessere Erhaltung des organischen Materials in den C_{org} -reichen Sapropelen an.

Ein guter Anzeiger für die Redoxbedingungen in der Wassersäule (Wakeham, 1989) und an der Sediment/Wasser-Grenze (Gaskell und Eglinton, 1975) sind die Stanol/Stenol-Verhältnisse im sedimentären organischen Material. In einer Auftragung der organischen Kohlenstoffgehalte bzw. der auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Gesamtsterolkonzentrationen gegen das Cholestanol/Cholesterin-Verhältnis kann für die Sapropele der Bohrlokationen 964 und 967 für beide Parameter eine Tendenz zu höheren Anreicherungen in Abhängigkeit vom Stanol/Stenol-Verhältnis beobachtet werden (Abb. III.35.). Obwohl sich die Stanol/Stenol-Verhältnisse in den Sapropelen beider Bohrlokationen nicht signifikant unterscheiden, sind die Korrelationen in den Sapropelen der Bohrlokation 964 deutlich stärker ausgeprägt. Dieser Sachverhalt ist u.a. auf die höhere Schwankungsbreite sowohl in den Gehalten an organischem Kohlenstoff als auch in den Sterolkonzentrationen zurückzuführen. Die Stanol/Stenol-Verhältnisse innerhalb der Sapropellage aus der Probenserie über den Corgreichen Sapropel vom Mittelmeerrücken (Site 969; Abb. III.35E,F) liegen mit Werten zwischen 0,5 und 2,5 in der gleichen Größenordnung, wobei allerdings Verhältniswerte kleiner als 0,5 wie in den Sapropelen der beiden anderen Bohrlokationen nicht gefunden wurden. Die prinzipiell höheren Stanol/Stenol-Verhältnisse in diesem Sapropel indizieren somit eine bessere Erhaltung als in den meisten Sapropelen der Bohrlokationen 964 und 967 und können somit z.T. die extreme Anreicherung an organischem Material in diesem Sapropel erklären.



Abb. III.35. Gehalt an organischem Kohlenstoff und auf den organischen Kohlenstoff normierte Summenkonzentrationen der Steroidalkohole vs. Cholestanol/Cholesterin-Verhältnis für die Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken; A und B) und 967 (Eratosthenes Seamount; C und D) und die Probenserie über den C_{org}reichen Sapropel der Bohrlokation 969 (Mittelmeerrücken; E und F). Man beachte die leicht unterschiedliche Skalierung der Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der Bohrung 969. Die vier Proben mit den kleinsten Stanol/Stenol-Verhältnissen in dieser Bohrung sind Hintergrundsedimente und wurden bei der Berechnung des Korrelationskoeffizienten nicht berücksichtigt; die korrespondierenden Gesamtsterolkonzentrationen konnten aufgrund der geringen Absolutkonzentrationen nicht mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden.

Ein Vergleich der Cholestanol/Cholesterin-Verhältnisse mit denen der spätquartären Sedimente des Santa Barbara-Beckens (Hinrichs, 1997) zeigt für die Sapropele mit moderaten Kohlenstoffgehalten unter 10% mit Werten von $0,29 \pm 0,18$ (Site 964; n=23) bzw. $0,72 \pm 0,69$ (Site 967; n=29) deutlich kleinere Anteile der gesättigten Verbindung an. In den Sedimenten des Santa Barbara-Beckens muß hierbei vermutlich ein höherer Eintrag biogener Stanole durch Dinoflagellaten (Robinson *et al.*, 1984; Volkman *et al.*, 1998) und Diatomeen (Barrett *et al.*, 1995) berücksichtigt werden.

Eine Klasse von Lipiden die in sehr viel höheren Konzentrationen als in den spätquartären Sedimenten des Santa Barbara-Beckens (Rinna, 1995) oder des pakistanischen Kontinentalrands (S. Schulte, pers. Mitteilung) beobachtet wird, sind die langkettigen Alkenone, die aufgrund ihrer chemischen Struktur zu den stabilsten Lipiden gehören. Auch wenn die Menge der biosynthetisierten Alkenone stark an die *Haptophyceen*-Art gekoppelt ist und in Abhängigkeit von der biogeographischen Cocolitophoridenzone in einigen Bereichen der Weltmeere, z.B. im nördlichen Atlantik, keine sedimentären Alkenone nachgewiesen werden können (siehe Diskussion in Volkman, 2000), scheint eine bessere Erhaltung als alleiniger Grund für die Akkumulation dieser Lipide und damit verbunden des organischen Materials in den Tiefseebecken des Mittelmeers wenig wahrscheinlich.

Obwohl die Variationsbreite der meisten in dieser Arbeit bestimmten Konzentrationen und der daraus abgeleiteten Parameter groß ist, können auf molekularer Ebene zahlreiche Anzeichen für eine bessere Erhaltung des organischen Materials in den C_{org}-reichen Sapropelen abgeleitet werden. Mit Sicherheit sind drastisch verbesserte Erhaltungsbedingungen relativ zu der heutigen Ablagerungssituation eine notwendige Voraussetzung für die Bildung und Erhaltung der sehr stark an organischem Material angereicherten Sapropele, sie können jedoch nicht ausschließlich für die Ablagerung der Sapropele verantwortlich gemacht werden.

6.2. Implikationen für die regionale Klimaentwicklung

6.2.1 Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen

Die langkettigen Alkenone gehören, wie in Kap. III.5.3. und 5.7. beschrieben, zu den mengenmäßig wichtigsten Lipiden in allen untersuchten Sapropelen. Die Bestimmung des Unsättigungsgrads $U_{37}^{K'}$ und der daraus abgeleiteten Paläooberflächenwassertemperaturen ist aufgrund ihrer hohen Einzelkonzentrationen und der niedrigen Konzentrationen der im gleichen Retentionszeitbereich eluierenden ungesättigten, langkettigen Methyl- und Ethylester mit hoher Zuverlässigkeit möglich.

Die $U_{37}^{K'}$ -Indices variieren insgesamt in den untersuchten Sapropelen der Bohrlokationen 964 und 967 zwischen 0,47 und 0,89. Bei Verwendung der Kalibrierung von Prahl *et al.*

(1988) resultieren daraus Oberflächenwassertemperaturen (SST) von 12,7 bis 24,9°C. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in den ermittelten Oberflächenwassertemperaturen zwischen den an Bord der *JOIDES Resolution* (Shipboard Scientific Party, 1996a, c) und den in dieser Arbeit untersuchten Sapropelen (Abb. III.36.), ist neben dem Fehlen einzelner Sapropele in den unterschiedlichen Bohrungen vermutlich auf die teilweise erheblichen Änderungen von bis zu 8°C während der Ablagerung eines Sapropels zurückzuführen. Derartige Variationen wurden insbesondere in den spätquartären Sapropelen beobachtet (Emeis *et al.*, 1998). Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten pleistozänen Sapropele vom Fuß des Eratosthenes Seamount stammen aus der Bohrung 967C und sind somit nicht mit denen der während ODP-Fahrtabschnitt 160 untersuchten Sapropele identisch. Eine Evaluation der an Bord der *JOIDES Resolution* gewonnenen Analysenergebnisse einschließlich erneuter Extraktion von vorliegendem Probenmaterial und weiterer Auftrennung vorliegender Extrakte ergab keine Anhaltspunkte für in Unterschieden in dem analytischen Trennungsgang begründete systematische Fehler.



Abb. III.36. Teufenprofile der mit Hilfe des Alkenonunsättigungsgrads bestimmten Paläooberflächenwassertemperaturen an den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount). Zum Vergleich die an Bord der JOIDES Resolution ermittelten Daten (Shipboard Scientific Party, 1996a, c).

Diese rekonstruierten Oberflächenwassertemperaturen (Abb. III.36.) spiegeln den lateralen Temperaturgradienten in West-Ost-Richtung wider und zeigen deutliche Änderungen der Paläoumweltbedingungen vom Pliozän zum Pleistozän/Holozän an. Die Schwankungen der Oberflächenwassertemperaturen zwischen unterschiedlichen Sapropelen sind im mittleren bis späten Pleistozän deutlich stärker ausgeprägt als in den älteren geologischen Zeitabschnitten; einige der spätquartären Sapropele wurden unter ausgesprochen kalten und ariden Bedingungen abgelagert (z.B. Rossignol-Strick, 1983). Darüber hinaus sind die rekonstruierten Temperaturen in den älteren Sapropelen im Einklang mit der klimatischen Entwicklung des Untersuchungsgebiets im Mittel um etwa 3-6°C höher. Die höheren Werte im östlichen Teil des Mittelmeers im Vergleich mit dem Ionischen Becken reflektieren hierbei den heutigen Temperaturunterschied.

6.2.2 Die mittlere Kettenlänge der langkettigen n-Alkane als Indikator für die Kopplung zwischen Land- und ozeanischem Klima im Mittelmeer

Die Verteilungsmuster der *n*-Alkane in allen Sapropelen indizieren eindeutig einen Eintrag dieser Komponenten von höheren Landpflanzen (Kap. III.3.1). Eine systematische Variation der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane in Abhängigkeit vom geographischen Breitengrad konnte in atmosphärischen Aerosolen nachgewiesen werden (Gagosian *et al.*, 1981, 1987; Simoneit *et al.*, 1977) und ist auf den klimatischen Einfluß auf die Vegetation zurückzuführen. In einem (küstennahen) Sedimentationsraum können Änderungen der Verteilungsmuster der *n*-Alkane Auskunft geben über (I) klimainduzierte Änderungen der Vegetation bzw. deren Wachszusammensetzung auf dem benachbartem Kontinent und/oder (II) unterschiedliche Herkunftsgebiete der eingetragenen *n*-Alkane als Folge variierender Eintragswege. Die Ermittlung der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane führte in unterschiedlichen Ablagerungsräumen unter Berücksichtigung weiterer unabhängiger Befunde zu guten Rekonstruktionen des Landklimas und des damit verbundenen Einflusses auf die Ablagerungsbedingungen in der Tiefsee (Güntner, 2000; Hinrichs, 1997; Poynter, 1989; Rinna *et al.*, 2000; van der Smissen, 1998; siehe auch Kap. I.4.1)

Die untersuchten Sapropele der Bohrlokationen 964 und 967 weisen höhere mittlere Kettenlängen, hier als ACL₂₇₋₃₃-Werte, bei höheren rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperaturen auf (Abb. III.37.). Diese Korrelation ist etwas stärker in den Sapropelen der weiter östlich liegenden Bohrlokation am Fuß des Eratosthenes Seamount ausgeprägt, sehr wahrscheinlich eine Folge des Eintrags terrestrischen Materials aus einer singulären Quelle, dem Entwässerungsgebiet des Nils, in das Ablagerungsgebiet der Bohrlokation 967, während die komplexere hydrographische Lage des Ionischen Beckens zu einer stärker diffusen Herkunft des Landmaterials mit wechselnden Beiträgen aus der Sahara und den nördlich des Mittelmeers gelegenen Landmassen führt (Kap. III.5.1. und III.5.2.). Die gesamte Variationsbreite der ACL-Werte beträgt an beiden Bohrlokationen 0,5 Einheiten und ist damit um etwa 70% höher als in der Probenserie über den C_{org}-reichen Sapropel vom Mittelmeerrücken (Kap. III.4.3.). Die ACL-Werte sind in der weiter östlich liegenden Bohrlokation im Mittel um etwa 0,1 Einheiten höher als in den Sapropelen des Ionischen Beckens, was auf den Eintrag aus Gebieten mit höheren kontinentalen Temperaturen, in diesem Fall dem nördlichen Afrika, zurückzuführen ist. Darüber hinaus sind die Sapropele der Bohrlokation 967 in Abhängigkeit von ihrem geologischen Alter besser voneinander abgrenzt, möglicherweise ebenfalls ein Anzeiger für einen definierten Eintrag des terrestrischen Materials.

Einige der spätquartären Sapropele zeichnen sich in der Auftragung der Oberflächenwassertemperatur gegen die mittlere Kettenlänge der *n*-Alkane durch ihre besondere Position aus (Abb. III.37). Der S5-Sapropel, der während der Eem-Warmzeit unter einem warmen und humiden Landklima abgelagert wurde, was u.a. durch Pollenuntersuchungen gezeigt wurde (Rossignol-Strick, 1983), weist an beiden Lokationen die höchsten ACL-Werte in Verbindung mit relativ hohen Oberflächenwassertemperaturen innerhalb der während des mittleren-späten Pleistozän abgelagerten Sapropele auf. Im Gegensatz hierzu zeichnet sich der S6-Sapropel (kaltes und arides Landklima, MIS 6) durch kleinere Werte aus. Wahrscheinlich sind somit in diesem Ablagerungsraum höhere ACL-Werte ein Anzeiger für wärmere und humidere Klimabedingungen auf dem Festland. Die mittlere Kettenlänge der *n*-Alkane zeigt somit für die in älteren Erdzeitaltern abgelagerten Sapropele ähnlich humide Bedingungen im (östlichen) Mittelmeerraum wie während der Ablagerung des S5-Sapropels an.



Abb. III.37. Rekonstruierte Alkenon-Oberflächenwassersertemperaturen vs. mittlere Kettenlänge der *n*-Alkane für die untersuchten Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount) unter Berücksichtigung des geologischen Alters.

Die Korrelation zwischen mittlerer Kettenlänge der *n*-Alkane und den organischen Kohlenstoffgehalten (Abb. III.38.) ist für die Sapropele der Bohrlokation 967 deutlich schwächer ausgeprägt als die Korrelation zwischen mittlerer Kettenlänge der *n*-Alkane und Paläooberflächenwassertemperaturen. Dieser Sachverhalt ist auf die kleine Anzahl der Sapropele mit hohen organischen Kohlenstoffgehalten zurückzuführen; werden anderseits die vier Proben mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff nicht berücksichtigt ergibt sich ein Korrelationskoeffizient R =0,68. Für die Sapropele der Bohrlokation 964 liegt der Korrelationskoeffizient in der gleichen Größenordnung. Aufgrund der Korrelationen der rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperaturen bzw. der Gehalte an organischem Kohlenstoff mit der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane ist es nicht verwunderlich, daß auch organischer Kohlenstoffgehalt und Paläooberflächenwassertemperaturen untereinander korreliert sind (964D: R=0,63, n=37; 967A+C: R=0,58, n=34).



Abb. III.38. Organische Kohlenstoffgehalte vs. mittlere Kettenlänge der *n*-Alkane für die untersuchten Sapropele der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount) unter Berücksichtigung des geologischen Alters.

Unabhängig von möglichen Änderungen in den Herkunftsgebieten der terrestrischen *n*-Alkane zeigen die Variationen deutliche Änderungen in den kontinentalen Temperaturen während der Ablagerungszeiten der Sapropele in der geologischen Vergangenheit und in Abhängigkeit vom Ablagerungsraum an. Die ermittelten ACL₂₇₋₃₃-Werte sind in guter Übereinstimmung mit den höheren Temperaturen des Mittelmeerraums im Mittel um etwa 0,25 (Ionisches Becken) bzw. 0,35 Einheiten (Eratosthenes Seamount) höher als die für spätquartäre Sedimente des Santa Barbara-Beckens ermittelten Werte (Hinrichs, 1997). Sie sind andererseits deutlich niedriger als in Sedimenten vom südwestafrikanischen Kontinentalrand (Güntner, 2000). Nach Umrechnung in die entsprechenden ACL₂₇₋₃₁-Werte (964D: 29,58 ± 0,09, n=37; 967A+C: 29,59 ± 0,10, n = 37) ergeben sich um 0,3 Einheiten niedrigere Werte als in Sedimenten vom Bengal-Fächer (Poynter und Eglinton, 1990) und um 0,4 Einheiten niedrigere Werte als in Sahara-Staub (Poynter, 1989). Ein mengenmäßig weniger bedeutsamer Beitrag von C₄-Pflanzen mit in der Regel höheren mittleren Kettenlängen kann nicht ausgeschlossen werden, allerdings lieferten Untersuchungen der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse der *n*-Alkane ausgewählter Proben (mit hohen ACL-Werten) keinen Hinweis für einen derartigen Beitrag. Darüber hinaus konnte ein nennenswerter Beitrag von C₄-Pflanzen für Sedimente vom südwestafrikanischen Kontinentalrand nur in Proben mit deutlich höheren ACL-Werten abgeleitet werden (Güntner, 2000).

Auch wenn die Korrelationen zwischen Paläooberflächenwassertemperatur und mittlerer Kettenlänge der n-Alkane bzw. organischem Kohlenstoffgehalt und mittlerer Kettenlänge der n-Alkane nicht außerordentlich stark ausgeprägt sind, können die Variationen der ACL-Werte immerhin etwa 50% der beobachteten Änderungen erklären. Sie liefern somit einen guten Hinweis für die Koppelung zwischen Land- und ozeanischem Klima im Mittelmeerraum, auch wenn z.B. die Paläooberflächenwassertemperatur in der photischen Zone, wie sie durch die Alkenontemperaturen angezeigt wird, wahrscheinlich stark von der ozeanographischen Zirkulation gesteuert wird. Der wichtigste Aspekt in diesem Zusammenhang ist sicherlich die (möglicherweise auch saisonale) Isolation des Oberflächenwassers von tieferliegenden kälteren Intermediär- und Tiefenwässern. Eine erhöhte Humidität und somit ein erhöhter Frischwassereintrag, wie er durch die ACL-Werte insbesondere während der Ablagerung der Sapropele mit hohen Oberflächenwassertemperaturen nahegelegt wird, kann eine derartige stabilere Schichtung des Wasserkörpers mindestens teilweise erklären. Ähnliche Überlegungen gelten für die Erhaltung des organischem Materials als Folge erniedrigter Austauschraten von sauerstoffverarmtem Tiefenwasser mit Oberflächenwässern.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden in pliozänen, pleistozänen und holozänen Sapropelen aus dem östlichen Mittelmeer die Konzentrationen und Verteilungen ausgewählter Lipide analysiert. Das Probenmaterial wurde zuvor im Rahmen des internationalen Tiefseebohrprogramms ODP in drei Subbecken des östlichen Mittelmeers gewonnen. Die Sapropele des Mittelmeers sind Anzeiger für außergewöhnliche klimatische und ozeanographische Umweltbedingungen während der Zeiten ihrer Ablagerung im Vergleich zu den begleitenden Sedimenten. Die wichtigste geochemische Eigenschaft der Sapropele ist ihre Anreicherung an organischem Material. Vergleichbare Ablagerungsbedingungen im Hinblick auf die Menge des im Sediment fixierten organischen Materials können mit Ausnahme einiger weniger Hochproduktivitätszonen in heutigen marinen Systemen kaum gefunden werden. Die teilweise extreme Anreicherung von organischem Material wie in einigen pliozänen Sapropelen wird vermutlich nur noch in (kretazischen) Schwarzschiefer erreicht.

Die Extrakte der Sapropele des Mittelmeers werden von einer komplexen Verteilung unterschiedlicher molekularer Fossilien überwiegend mariner Herkunft dominiert. Die wichtigsten Lipidklassen sind Alkenone, Steroidalkohole, Alkandiole, Keto-ole und Fettsäuren. Alkenone sind Anzeiger für den Eintrag von *Haptophyceen*. Alkandiole und Keto-ole stammen vermutlich von marinen Mikroalgen, obwohl die genauen Eintragsorganismen noch nicht zweifelsfrei identifiziert wurden. Die komplexen Verteilungen der Steroidalkohole sind typisch für den Eintrag durch eine Vielzahl unterschiedlicher Organismen. Kurzkettige Fettsäuren sind Bestandteile praktisch aller Organismen, und die langkettigen Homologen galten bisher als indikativ für den Eintrag aus den Blattwachsen höherer Landpflanzen.

Die relativ kleinen Schwankungen der Kohlenstoffzahlverteilungen der Sterole in Verbindung mit den Konzentrationen anderer Biomarkerklassen und unter Berücksichtigung anderer element-analytischer Parameter legen einen überwiegenden Eintrag dieser Lipide aus marinen Quellen nahe. Ein hoher Anteil der C₂₉-Sterole stammt vermutlich aus marinen Organismen und muß als ein weiterer Indikator für die Biosynthese dieser Verbindungen durch marine (Mikro-)Algen gelten. Ähnliche Ergebnisse in Bezug auf die Herkunft gelten für die langkettigen Fettsäuren. Sie zeigen, daß die bisher als charakteristisch für den Eintrag von höheren Landpflanzen angenommen C₂₉-Sterole und langkettigen Fettsäuren aus autochthonen Quellen stammen können.

Ein Eintrag von terrigenem organischem Material konnte anhand der langkettigen *n*-Alkane und *n*-Alkohole verfolgt werden. Ihr Anteil an den freien Lipiden spielt jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Funktionalisierte pentazyklische Isoprenoide als weitere mögliche Anzeiger für den Eintrag von terrestrischem Material wurden nicht beobachtet. Der Eintrag von Biomarkern durch Bakterien oder Archaeen ist wenig signifikant. In einigen spätquartären Sapropelen der Bohrungen im Ionischen Becken und am Fuß des Eratosthenes Seamount wurden ungewöhnliche Verteilungen der langkettigen *n*-Alkohole mit einer Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen von bisher unbekannter biogeochemischer Bedeutung beobachtet. In einigen pliozänen Sapropelen mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff wurde eine Serie von Kohlenwasserstoffen mit nicht vollständig geklärter chemischer Struktur nachgewiesen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß es sich bei diesen Verbindungen um bizyklische Kohlenwasserstoffe mit 25 Kohlenstoffatomen handelt; die Bestimmung des Verhältnisses der stabilen Kohlenstoffisotope legt nahe, daß es sich bei diesen Verbindungen nicht um isomerisierte, stark verzweigte Isoprenoidkohlenwasserstoffe (HBIs) aus Diatomeen handelt.

Die Erhaltung des organischen Materials in den Sapropelen muß als gut bis sehr gut angenommen werden. Das Material befindet sich in einem frühen Zustand der Diagenese, wie anhand der Verteilungen der Steroidkohlenwasserstoffe und Hopane gezeigt werden kann. Ein Anzeiger für die gute syn- und postsedimentäre Erhaltung des organischen Materials ist der Nachweis langkettiger, zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe, C37und C₃₈-Alkadiene, und der ungesättigten Alkohole. Die vermutlich außerordentlich gute Erhaltung in den Corg-reichen Sapropelen kann aus der Korrelation zwischen organischem Kohlenstoffgehalt und den auf den organischen Kohlenstoffgehalten normierten Konzentrationen der relativ labilen Steroidalkohole und langkettigen Fettsäuren abgeleitet werden. Der Befund einer besseren Erhaltung in diesen Sapropelen wird durch die Korrelation zwischen organischem Kohlenstoffgehalt und Cholestanol/Cholesterol-Verhältnissen untermauert. Darüber hinaus legt der Nachweis von partiell gesättigten Isorenieraten-Derivaten in einer Probenserie über einen Corg-reichen Sapropel vom Mittelmeerrücken das Vorliegen von anoxischen Bedingungen bis hinein in die photische Zone während der Ablagerung dieses Sapropels nahe. Vermutlich können derartige Bedingungen in der Wassersäule für die überwiegende Zahl aller Sapropele des (östlichen) Mittelmeers zugrundegelegt werden, was auch Untersuchungen anderer Autoren zeigten.

Die Konzentrationen einzelner Biomarker und Biomarkerklassen zeigen deutliche zeitliche Variationen in einem mit einer Auflösung von einigen hundert Jahren beprobten C_{org}-reichen Sapropel vom Mittelmeerrücken an. Die stärksten Variationen weisen dabei Alkandiole und Keto-ole auf, gefolgt von den Alkenonen und Sterolen. Die Variationen der langkettigen Fettsäuren weisen ein etwas systematischeres Verhalten mit allerdings einer sehr starken Anreicherung im Zentrum dieses Sapropels auf. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse zeigen starke Änderungen in der (marinen) Artenvergesellschaftung während der Ablagerung eines Sapropels au und erschweren somit den Vergleich unterschiedlicher Sapropele in Bezug auf die chemotaxonomische Ableitung der Artenzusammensetzung auf Basis von Teilproben. Im Gegensatz hierzu weisen die auf der Grundlage von Biomarkern abgeleiteten Parameter (SST, ACL, HPA, Kohlenstoffzahlverteilung der Sterole und Stanol/Stenol-Verhältnisse) systematische Änderungen auf und bestätigen die Anwendbarkeit dieser Parameter auf andere Sapropele.

Untersuchungen des sedimentären und auf den organischen Kohlenstoff normierten Konzentrationen in den wichtigsten Lipidgruppen in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt in allen untersuchten Sapropelen zeigen, daß der Eintrag der langkettigen Alkenone und der n-Alkane und n-Alkohole, allerdings auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus, relativ gleichbleibend ist. Die sedimentären Konzentrationen der Alkenone können als ein guter Parameter für den organischen Kohlenstoffgehalt benutzt werden. Die anderen Lipidklassen zeigen deutlich abweichendes Verhalten. Die am wenigsten systematischen Variationen weisen hierbei die Alkandiole und Keto-ole auf, deren interne Verhältnisse darüber hinaus auch deutliche Unterschiede zwischen den Sapropelen der Bohrlokationen 964 und 967 erkennen lassen und somit die Vermutung unterschiedlicher Eintragsorganismen für diese beiden Lipidklassen untermauern. Die auf den organischen Kohlenstoff normierten Summenkonzentrationen der Sterole und langkettigen Fettsäuren nehmen mit dem organischen Kohlenstoffgehalt zu, ein Anzeichen für eine exzellente Erhaltung des (labilen) organischen Materials in den Corg-reichen Sapropelen. Das Konzentrationsverhalten der terrestrischen Biomarker, insbesondere der n-Alkane, zeigt einen gleichmäßigeren Eintrag von terrestrischem Detritus in die Sapropele der östlicheren Bohrlokation an, der in der Herkunft des terrestrischen Materials aus einem einzigem Gebiet, den nordöstlichen afrikanischen Landmassen, begründet ist. Die komplexere hydrographische Situation des Ionischen Beckens bedingt wechselnde Einträge sowohl von den nördlich liegenden Landmassen als auch aus der Sahara mit stark wechselnden Konzentrationen der terrestrischen Lipide.

Die auf den organischen Kohlenstoff normierten mittleren Konzentrationen der wichtigsten Lipidklassen unterstreichen die hohe Dominanz des Eintrags mariner Biomasse in die Sapropele des Mittelmeers. Die Unterschiede zwischen den mittleren Konzertrationen einzelner Lipidklassen in den Sapropelen von den Bohrlokationen 964, 967 und in der Probenserie über den Corg-reichen Sapropel von der Bohrlokation 969 sind relativ schwach ausgeprägt und in erster Linie auf die geringen Konzentrationen der langkettigen Fettsäuren in den Sapropelen von der Bohrlokation 967 zurückzuführen. Sie indizieren keine signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung des organischen Materials in den Sapropelen der drei Bohrlokationen. Die Vermutung einer Dominanz des Eintrags von Diatomeen und Cyanobakterien als Folge einer oligotrophen Nährstoffsituation in der photischen Zone während der Zeiten der Sapropelbildung kann auf der Grundlage der Biomarkerverteilungen für keinen Sapropel bestätigt werden. Die Lipidzusammensetzung in den Sapropelen des Mittelmeers ähnelt in vielerlei Hinsicht der Zusammensetzung wie sie normalerweise in küstennahen Ablagerungsräumen mit einer erhöhten Bioproduktivität beobachtet wird, wenn auch ein Beweis für eine derartige Produktivitätssteigerung auf molekularer Grundlage nicht eindeutig erbracht werden kann.

Die auf der Grundlage des Unsättigungsgrades der langkettigen Alkenone rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperaturen spiegeln den heutigen West-Ost-Gradienten im östlichen Mittelmeer wider und vollziehen die klimatische Entwicklung des Mittelmeerraum seit dem Beginn des mittleren Pliozäns nach. Die Temperaturvariationen in den spätquartären Sapropelen sind stark ausgeprägt; die pliozänen Sapropele weisen relativ gleichmäßige und hohe Temperaturen auf und zeigen einen abgeschwächten lateralen Gradienten zwischen den Teilbecken an. Die systematischen Variationen der Paläoober-flächenwassertemperatur und des organischen Kohlenstoffgehalts mit der mittleren Kettenlänge der *n*-Alkane signalisieren eine Kopplung zwischen Land- und ozeanischem Klima. Im Vergleich zu den Untersuchungen an atmosphärischen Stäuben und in küstennahen Sedimentationsräumen und im Analogieschluß zu den Ergebnissen palynologischer Untersuchungen sind im Mittelmeerraum höhere mittlere Kettenlängen der *n*-Alkane Anzeiger für wärmere und humidere klimatische Bedingungen auf dem Kontinent.

Die Kettenlängenverteilungen unterstreichen die besondere klimatische Situation, die während der Ablagerung des S5-Sapropels (Eem) geherrscht haben muß; er weist die höchste mittlere Kettenlänge der n-Alkane unter allen während des Spätquartärs abgelagerten Sapropele auf. Die mittleren Kettenlängen in den Sapropelen der Bohrlokation 967 sind im Mittel um 0,1 Einheiten höher als in den Sapropelen der Bohrung 964D, ein Anzeiger für den Eintrag des terrestrischen Materials aus wärmeren Klimazonen in den Ablagerungsraum der Bohrlokation 967 und in guter Übereinstimmung mit den Unterschieden in den Herkunftsgebieten der terrestrischen n-Alkane an beiden Bohrlokationen. Die ermittelten mittleren Kettenlängen der n-Alkane können gut in bestehende Ergebnisse aus anderen Ablagerungsgebieten eingeordnet werden und unterstreichen somit die Anwendbarkeit dieses Parameters zur Rekonstruktion der Klimabedingungen auf dem Kontinent. Die Sapropele des Pliozäns wurden, wie aus den ACL- und SST-Werten abgeleitet werden kann, wahrscheinlich unter ähnlichen klimatischen Bedingungen wie während der Bildung des S5-Sapropels abgelagert, während die stärkeren Schwankungen dieser Parameter in den jüngeren Sapropelen deutliche klimatische Wechsel in der jüngeren geologischen Vergangenheit im Mittelmeerraum anzeigen.

Der Eintrag von Frischwasser ist auf der Grundlage aller bisherigen Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Sapropele der zentrale steuernde Faktor für die Ablagerung derartig ungewöhnlicher Sedimente in einem Ablagerungsraum, dessen normale Sedimentation durch sehr geringe Exportraten von organischem Kohlenstoff in die Tiefsee geprägt ist. Die Kettenlängenverteilung der *n*-Alkane ist ein guter Anzeiger für die klimatischen Situation auf dem Kontinent und kann z.T. die Ablagerung von organischem Material in der Tiefsee als Folge einer höheren Humidität auf dem Festland erklären.

V. LITERATUR

- Aksu, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J., 1995. Paleoclimatic and paleoceanographic conditions leading to development of sapropel layer S1 in the Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **116**, 71-101.
- Albro, P.W., Dittmer, J.C., 1970. Bacterial hydrocarbons: occurrence, structure and metabolism. *Lipids* **5**, 320-325.
- Artegiani, A., Azzolini, R., Salusti, E., 1989. On the dense water in the Adriatic Sea. *Oceanologica Acta* **12**, 151-160.
- Arthur, M.A., Dean, W.E., Neff, E.D., Hay, B.J., King, J., Jones, G., 1994. Varve calibrated records of carbonate and organic carbon accumulation over the last 2000 years in the Black Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 195-217.
- Bard, E., Rostek, F., 1999. The last deglaciation in the subtropical northeast Atlantic: alkenone and oxygen isotopes record. *Journal of Conference Abstracts* **4**, 198-199.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., 1997. Late Quaternary paleoclimate in the Eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research* 47, 155-168.
- Barrett, S.M., Volkman, J.K., Dunstan, G.A., Leroi, J.M., 1995. Sterols of 14 species of marine diatoms (bacillariophyta). *Journal of Phycology* **31**, 360-369.
- Belt, S.T., Cooke, D.A., Hird, S.J., Rowland, S., 1994. Structural determination of a highly branched C₂₅ sedimentary isoprenoid biomarker by NMR spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2077-2078.
- Ben-Avraham, Z., Nur, A., 1986. Collisional processes in the Eastern Mediterranean. *Geologische Rundschau* **75**, 209-217.
- Benson, L.V., Burdett, J.W., Kashgarian, M., Lund, S.P., Phillips, F.M., Rye, R.O., 1996. Climatic and hydrologic oscillations in the Owens Lake Basin and adjacent Sierra Nevada, California. *Science* 274, 746-749.
- Berger, A.L., Loutre, M.F., 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million of years. *Quaternary Science Reviews* **10**, 297-317.
- 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.
- Bertrand, P., Lallier-Vergès, E., 1993. Past sedimentary organic matter accumulation and degradation controlled by productivity. *Nature* **364**, 786-788.
- Béthoux, J.P., 1989. Oxygen consumption, new production, vertical advection and environmental evolution in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research* **36**, 769-781.
- Bird, M.I., Summons, R.E., Gagan, M.K., Roksandic, Z., Dowling, L., Head, J., Fifield, L.K., Cresswell, R.G., Johnson, D.P., 1995. Terrestrial vegetation change inferred

from *n*-alkane δ^{13} C analysis in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2853-2857.

- Blumer, M., Guillard, R.R., Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology* **8**, 183-189.
- Boon, J.W., van der Meer, F.W., Schuyl, P.J.W., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Burlingame, A.L., 1978. Organic geochemical analyses of core samples from Site 362, Walvis Ridge, DSDP Leg 40. In: Bolli, H.M., Ryan, W.B.F., et al. (Eds.) *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 40. U.S. Government Printing Office, Washington, 627-637.
- 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.
- Bosch, H.-J., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1998. Molecular palaeontology of eastern Mediterranean sapropels: Evidence for photic zone anoxia. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 285-295.
- Böttcher, M.E., Brumsack, H.-J., de Lange, G.J., 1998. Sulfate reduction and related stable isotope (³⁴S, ¹⁸O) variations in interstitial waters from the eastern Mediterranean. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **160**. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 365-373.
- Bouloubassi, I., Guehenneux, G., Rullkötter, J., 1998. Biological marker significance of organic matter origin and transformation in sapropels from the Mediterranean Ridge, Site 969. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 261-270.
- Bouloubassi, I., Rullkötter, J., Meyers, P.A., 1999. Origin and transformation of organic matter in Pliocene-Pleistocene Mediterranean sapropels: organic geochemical evidence reviewed. *Marine Geology* 153, 177-197.
- Bradley, W.H., 1938. Mediterranean sediments and Pleistocene sea levels. Nature **88**, 376-379.
- Brassell, S.C., 1980. The lipids of deep sea sediments: their origin and fate in the Japan Trench. Ph.D. thesis, University of Bristol, 265 Seiten.
- 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, 699-738.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., Philp, R.P., 1978. Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: Hutzinger, O., van Lelyveld, I.H., Zoeteman,

B.C.J. (Eds.) Aquatic Pollutants: Transformations and Biological Effects. Pergamon Press, Oxford, U.K., 69-86.

Brassell, S.C., McEvoy, J., Hoffmann, C.F., Lamb, N.A., Peakman, T.M., Maxwell, J.R., 1984. Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis. In: Schenck, P.A., de Leeuw, J.W., Lijmbach, G.W.M. (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1983*. Pergamon Press, Oxford, U.K.,

11-23.

- 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.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Howell, V.J., 1987. Palaeoenvironmental assessment of marine organic-rich sediments using molecular organic geochemistry. In: Brooks, J., Fleet, A.J. (Eds.) *Marine Petroleum Source Rocks*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 79-98.
- Brumsack, H.-J., 1980. Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41). *Chemical Geology* **31**, 1-25.
- Brumsack, H.-J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau* **78**, 851-882.
- Brumsack, H.-J., Wehausen, R., 1999. A geochemical record of precession-induced cyclic eastern Mediterranean sedimentation: Implications for northern Sahara humidity during the Pliocene. *Naturwissenschaften* **86**, 281-286.
- Bryden, H.L., Kinder, T.H., 1991. Recent progress in strait dynamics. *Reviews of Geophysics* (U.S. National Report to International Union of Geodesy and Geophysics 1987-1990), 617-631.
- Calvert, S.E., 1983. Geochemistry of Pleistocene sapropels and associated sediments from the Eastern Mediterranean. *Oceanologica Acta* **6**, 255-267.
- Calvert, S.E., Bustin, R.M., Pedersen, T.F., 1992a. Lack of evidence of enhanced preservation of sedimentary matter in the oxygen minimum of the Gulf of California. *Geology* 20, 757-760.
- Calvert, S.E., Nielsen, B., Fontugne, M.R., 1992b. Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. *Nature* **359**, 223-225.
- Canfield, D.E., 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology* **114**, 315-329.
- Carpenter, E.J., 1983. Estimate of global marine nitrogen fixation by Oscillatoria (Trichodesmium). In: Carpenter, E.J., Capone, D.C. (Eds.) Nitrogen in the Marine Environment. Academic Press, New York, 65-103.
- Carpenter, E.J., Romans, K., 1991. Major role of the cyanobacterium *Trichodesmium* in nutrient cycling in the north Atlantic Ocean. *Science* **254**, 1356-1358.

- Cifuentes, L.A., Sharp, J.H., Fogel, M.L., 1988. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Estuaries* **14**, 1102-1115.
- Clauß, G., Ebner, H., 1985. Statistik für Soziologen, Pädagogen, Psychologen und Mediziner. Bd. 1: Grundlagen. Harri Deutsch Verlag, Berlin/DDR.
- Comas, M.C., Zahn, R., Klaus, A., et al., 1996. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, **161**. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Comet, P.A., Eglinton, G., 1987. The use of lipids as facies indicators. In: Brooks, J., Fleet, A.J. (Eds.) *Marine Petroleum Source Rocks*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 99-117.
- Conte, M.H., Volkman, J.K., Eglinton, G., 1994. Lipid biomarker of the Haptophyta. In: Leadbeater, B., Green, J.C. (Eds.) *The Haptophyte Algae*. Clarendon University Press, 351-377.
- Coolen, M.J.L., 2000. Analysis of extant and subfossil microbial communities in Holocene and Pleistocene aquatic sediments. Dissertation, Universität Oldenburg, 136 Seiten.
- 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.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I., Prahl, F.G., de Lange, G.J., 1995. Elemental and major biochemical changes across an oxidation front in a relict turbidite: An oxygen effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 33-46.
- Cramp, A., Collins, M., West, H., 1988. Late Pleistocene-Holocene sedimentation in the NW Aegean Sea: a paleoclimatic paleoceanographic reconstruction. *Palaeogeo-graphy, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 68, 61-77.
- Cranwell, P.A., 1974. Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chemical Geology* 14, 1791-1801.
- Cranwell, P.A., 1976. Decomposition of aquatic biota and sediment formation: organic compounds in detritus resulting from microbial attack on the alga *Ceratiun hirundinella*. *Freshwater Biology* **6**, 41-48.
- Cranwell, P.A., 1981. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry* **3**, 79-89.
- Cranwell, P.A., Volkman, J.K., 1981. Alkyl and steryl esters in a recent lacustrine sediment. *Chemical Geology* **32**, 29-43.
- Dastillung, M., Albrecht, P., 1977. Δ^2 -Sterenes as diagenetic intermediates in sediments. *Nature* **269**, 678-679.
- Davis, J.B., 1968. Paraffinic hydrocarbons in the sulfate-reducing bacterium *Desulfovi*brio desulfuricans. Chemical Geology **3**, 155-160.

- Deines, P., 1980. The isotopic composition of reduced carbon. In: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 329-406.
- Demaison, G., 1991. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organiccarbon-rich sediments and sedimentary rocks?: Discussion. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **75**, 499.
- Deroo, G., Herbin, J.P., Roucaché, J., 1978. Organic geochemistry of some Neogene cores from Sites 374, 375, 377 and 378: Leg 42A, Eastern Mediterranean Sea. In: Ryan, K.J., Hsü, K.J., et al. (Eds.) *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program*, 42A. U.S. Government Printing Office, Washington, 465-472.
- Dunstan, G.A., Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Barrett, S.M., 1992. Biochemical composition of microalgae from the green algal classes Chlorophyceae and Prasinophyceae
 Lipid classes and fatty acids. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 161, 115-134.
- Dymond, J., Collier, R., 1996. Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. *Deep-Sea Research* **43**, 1283-1308.
- 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.
- Eglinton, G., Gonzalez, A.G., Hamilton, R.J., Raphael, R.A., 1962. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. *Phytochemistry* **1**, 89-102.
- Emeis, K.-C., Morse, J.W., 1990. Organic carbon, reduced sulfur, and iron relationships in sediments of the Peru margin, Sites 680 and 688. In: Suess, E., Huene, R., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **112**. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 441-453.
- Emeis, K.-C., Camerlenghi, A., McKenzie, J.A., Rio, D., Sproveri, R., 1991a. The occurrence and significance of Pleistocene and Upper Pliocene sapropels in the Tyrrhenian Sea. *Marine Geology* **100**, 155-182.
- Emeis, K.-C., Morse, J.W., Mays, L.L., 1991b. Organic carbon, reduced sulfur, and iron in Miocene to Holocene upwelling sediments from the Oman and Benguela upwelling systems. In: Prell, W.L., Niitsuma, N., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **117**. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 517-527.
- Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., et al., 1996. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Emeis, K.-C., Schulz, H.-M., Struck, U., Sakamoto, T., Doose, H., Erlenkeuser, H., Howell, M., Kroon, D., Paterne, M., 1998. Stable isotope and alkenone temperature records of sapropels from Sites 964 and 967: constraining the physical environment

of sapropel formation in the Eastern Mediterranean Sea. In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **160**. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 309-332.

- Emerson, S., Hedges, J.I., 1988. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* **3**, 621-634.
- Emerson, S.R., Archer, D., 1990. Calcium carbonate preservation in the ocean. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London* A 331, 29-41.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: Campos, R., Goñi, J. (Eds.) Advances in Organic Geochemistry 1975. ENADIMSA, Madrid, Spain, 45-52.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'evolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **32**, 23-42.
- Falkner, K.K., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Todd, J.F., Lewis, B.L., Landing, W.M., Edmond, J.M., 1993. The behaviour of barium in anoxic marine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 537-554.
- Farrimond, P., Eglinton, G., Brassell, S.C., 1986. Alkenones in Cretaceous black shales, Blake-Bahama Basin, western North Atlantic. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.) Advances in Organic Geochemistry 1985. Pergamon Press, Oxford, U.K., 897-903.
- Finetti, I., 1982. Structure, stratigrahy and evolution of Central Mediterranean. *Bolletino di Geofisica Teorica ed Applicata* **24**, 247-315.
- Fogel, M.L., Cifuentes, L.A., 1993. Isotope fractionation during primary production. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.) Organic Geochemistry: Principles and Applications. Plenum Press, New York, 73-98.
- Fontugne, M.R., 1983. Les isotopes stables du carbone organique dans l'océan. Application à la paléoclimatologie. Thèse de Doctorate, Universität Paris, 224 Seiten.
- Fontugne, M.R., Calvert, S.E., 1992. Late Pleistocene variability of the carbon isotopic composition of organic matter in the eastern Mediterranean: Monitor of changes in the carbon sources and atmospheric CO₂ concentrations. *Paleoceanography* **7**, 1-20.
- François, R., Honjo, S., Manganini, S.J., Ravizza, G.E., 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea: Implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemical Cycles* 9, 289-303.
- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., 1992. Variations in the distributions and isotopic compositions of alkenones in Black Sea particles and sediments. *Organic Geochemistry* 19, 277-285.

- Freydier, R., Michard, A., de Lange, G., Thompson, J., 1999. Rare earth element and Nd isotope behavior in organic matter rich sediments from eastern Mediterranean. In: *Proceeding European Union of Geosciences* 10, 244.
- Gagosian, R.B., Farrington, J.W., 1978. Sterenes in surface sediments from the southwest African shelf and slope. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1091-1101.
- Gagosian, R.B., Heinzer, F., 1979. Stenols and stanols in the oxic and anoxic waters of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 471-486.
- Gagosian, R.B., Lee, C., Heinzer, F., 1979. Processes controlling the stanol/stenol ratio in Black Sea sediments. *Nature* **280**, 574-576.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T., Zafiriou, O.C., 1981. Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical north Pacific. *Nature* **291**, 312-314.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T., Merrill, J.H., 1987. Long-range transport of terrestrially derived lipids from the south Pacific. *Nature* **325**, 800-803.
- Ganssen, G., Troelsta, S.R., 1987. Paleoenvironmental changes from the stable isotopes in planktonic foraminifera from eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology* 75, 221-230.
- Gartner, S., 1977. Calcareous nannofossil biostratigraphy and revised zonation of the Pleistocene. *Marine Micropaleontology* **2**, 1-25.
- Gaskell, S.J., Eglinton, G., 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature* **254**, 209-211.
- Gelin, F., 1996. Isolation and geochemical charcterisation of resistant macromolecular constituents in microalgae and marine sediments. Ph.D. thesis, Utrecht University, 147 Seiten.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Hatcher, P.G., de Leeuw, J.W., 1996. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marine environment? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1275-1280.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oró, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* **9**, 603-612.
- Gong, C., Hollander, D.J., 1997. Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Organic Geochemistry* 26, 545-563.
- Güntner, U., 2000. Geochemische Signale in Tiefseesedimenten des südwestafrikanischen Kontinentalrands: Indikatoren für paläoklimatische und paläoozeanographische Bedingungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 166 Seiten.
- Hahn-Weinheimer, P., Fabricius, F., Müller, J., 1978. Stable isotopes of oxygen and carbon in carbonates and organic material from Pleistocene to Upper Miocene sediments at Site 374 (DSDP Leg 42A). In: Ryan, K.J., Hsü, K.J., et al. (Eds.) *Initial Reports of*

the Deep Sea Drilling Project, **42A**. U.S. Government Printing Office, Washington, 483-488.

- Han, J., Calvin, M., 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 64, 436-443.
- Haq, B.Q., Hardonbol, J., Vail, P.R., 1987. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. *Science* **235**, 1156-1167.
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., Requejo, A.G., Allan, J., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1994. Evidence for only minor contributions from bacteria to sedimentary organic carbon. *Nature* 369, 224-227.
- Harvey, H.R., 2000. Alteration processes of alkenones and related lipids in water columns and sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem* **1**, #2000GC000054.
- Haug, G.H., 1996. Zur Paläoozeanographie und Sedimentationsgeschichte des Nord-Pazifiks während der letzten 6 Millionen Jahre (ODP Site 882, Leg 145). Berichte -Reports Geologisches Institut der Universität Kiel 78, 1-98.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., 1991. Preliminary lipid analyses of sediments recovered during Leg 117. In: Prell, W.L., Niitsuma, N., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **117**. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 561-569.
- ten Haven, H.L., Baas, M., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1987a. Late Quaternary Mediterranean sapropels. I: On the origin of organic matter in sapropel S₇. *Marine Geology* 75, 137-156.
- ten Haven, H.L., Baas, M., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brinkhuis, H., 1987b. Late Quaternary Mediterranean sapropels. II: Organic geochemistry and palynology of S1 sapropels and associated sediments. *Chemical Geology* **64**, 149-167.
- ten Haven, H.L., Baas, M., Kroot, M., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Ebbing, J., 1987c. Late Quaternary Mediterranean sapropels. III: Assessment of source of input and palaeotemperature as derived from biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 803-810.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., Welte, D.H., 1989. Steroid biological marker hydrocarbons as indicators of organic matter diagenesis in Deep Sea sediments: geochemical reactions and influence of different heat flow regimes. *Geologische Rundschau* 78, 841-850.
- ten Haven, H.L., Eglinton, G., Farrimond, P., Kohnen, M.E.L., Poynter, J.G., Rullkötter, J., Welte, D.H., 1992. Variations 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 Publications 64, London, 229-246.

- Hay, W.W., 1977. Calcareous nannofossils. In: Ramsay, A.T.S. (Eds.) *Oceanic Micropaleontology*. Academic Press, London, 1055-1200.
- Hayes, J.M., 1993. Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Marine Geology* **113**, 111-125.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* **49**, 81-115.
- Hedges, J.I., Prahl, F.G., 1993. Early Diagenesis: Consequences for Applications of Molecular Biomarkers. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.) Organic Geochemistry: Principles and Applications. Plenum Press, New York, 237-253.
- Hilgen, F.J., 1992. Astronomical forcing and geochronological application of sedimentary cycles in the Mediterranean Pliocene-Pleistocene. *Geol. Ultraiectina* **93**, Utrecht.
- Hinrichs, K.-U., 1994. Pauschale und molekulare organisch-geochemische Untersuchungen an Sedimentproben aus dem Santa Barbara Becken, Kalifornien. Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 140 Seiten.
- Hinrichs, K.-U., 1997. Ausgewählte Lipide in Sedimenten des Santa Barbara-Beckens und des Amazonas-Fächers: Zeugnis spätquartärer Paläoumweltbedingungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 165 Seiten.
- Hinrichs, K.-U., Schneider, R.R., Müller, P.J., Rullkötter, J., 1999. A biomarker perspective on paleoproductivity variations in two Late Quaternary sediment sections from the Southeast Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry* **30**, 341-366.
- Hoefs, M.J.L., Versteegh, G.J.M., Rijpstra, E.I., 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.
- Howell, M.W., Thunell, R.C., 1992. Organic carbon accumulation in Bannock Basin: Evaluating the role of productivity in the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology* **103**, 461-471.
- Hsü, K.J., Montadert, L., et al., 1978. History of the Mediterranean salinity crisis. In:
 Hsü, K.J., Montadert, L., et al. (Eds.) *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program*, 42A. U.S. Government Printing Office, Washington, 1053-1078.
- 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.
- Huang, Y., Freeman, K.H., Eglinton, T.I., Street-Perrott, F.A., 1999. δ^{13} C analyses of individual lignin phenols in Quaternary lake sediments: A novel proxy for deciphering past terrestrial vegetation changes. *Geology* **27**, 471-474.
- Johnson, R.W., Calder, J.A., 1973. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 1943-1955.
- Kemp, A.E.S., Pearce, R.B., Koizumi, I., Pike, J., Rance, S.J., 1999. The role of matforming diatoms in the formation of Mediterranean sapropels. *Nature* **398**, 57-61.

- Kemp, A.E.S., Pearce, R.B., Pike, J., Marshall, J.E.A., 1998. Microfabric and microcompositional studies of Pliocene and Quaternary sapropels from the Eastern Mediterranean. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 333-348.
- Kidd, R.B., Cita, M.B., Ryan, W.B.F., 1978. Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during DSDP Leg 42A and their paleoenvironmental significance. In: Hsü, K.J., Montadert, L., et al. (Eds.) *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 42A. U.S. Government Printing Office, Washington, 421-443.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Longman Scientific and Technical, New York.
- Kolattukudy, P.E., 1976. Introduction to natural waxes. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, 1-15.
- Kolattukudy, P.E., Croteau, R., Buckner, J.S., 1976. Biochemistry of plant waxes. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, 290-347.
- Koopmanns, M.P., Köster, J., van Kaam-Peters, H.M.E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers, W.A., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1996. Diagenetic and catgenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4467-4496.
- Krom, M.D., Brenner, S., Kress, N., Neori, A., Gordon, L.I., 1992. Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the Eastern Mediterranean. *Deep-Sea Research* **39**, 467-480.
- Kroon, D., Alexander, I., Little, M., Lourens, L.J., Matthewson, A., Robertson, A.H.F., Sakamoto, T., 1998. Oxygen isotope and sapropel stratigraphy in the Eastern Mediterranean during the last 3.2 million years. In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 181-189.
- Kullenberg, B., 1952. On the salinity of water contained in marine sediments. *Meddelanden från Oceanografiska institutet i Göteborg* **21**, 1-38.
- de Lange, G., 1992. Distributions of exchangeable, fixed, organic and total nitrogen in interbedded turbiditic/pelagic sediments of the Madeira Abyssal Plain, eastern North Atlantic. *Marine Geology* **109**, 95-114.
- de Lange, G.J., Middelburg, J.J., van der Weijden, C.H., Catalano, G., Luther, I., Hydes, D.J., Woittiez, J.R.W., Klinkhammer, G.P., 1990. Composition of anoxic hypersaline brines in the Tyro and Bannock Basins, eastern Mediterranean. *Marine Chemistry* 31, 63-88.
- Laskar, J., 1990. The chaotic motion of the solar system: A numerical estimate of the size of the chaotic zones. *Icarus* **88**, 266-291.

- Laskar, J., Joutel, F., Boudin, F., 1993. Orbital, precessional, and insolation quantities for the Earth from -20 Myr to +10 Myr. *Astronomy and Astrophysics* **270**, 522-533.
- Laws, E.A., Popp, B.N., Bidigare, R.R., Kennicutt, M.C., Macko, S.A., 1995. Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and $[CO_2]_{aq}$: Theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1131-1138.
- Lee, C., 1994. Controls on carbon preservation new perspectives. *Chemical Geology* **114**, 285-288.
- de Leeuw, J.W., van der Meer, J.W., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1980. On the occurrence and structural identification of long chain ketones and hydrocarbons in sediments. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry* 1979. Pergamon Press, Oxford, U.K., 211-217.
- de Leeuw, J.W., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1981. The occurrence and identification of C₃₀, C₃₁ and C₃₂ 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., 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.
- Lourens, L.J., Hilgen, F.J., Gudjonsson, L., Zachariasse, W.J., 1992. Late Pliocene to early Pleistocene astronomically forced sea surface productivity and temperature variations in the Mediterranean. *Marine Micropaleontology* **19**, 49-78.
- Lourens, L.J., Antonarakou, A., Hilgen, F.J., van Hoof, A.A.M., Vergnaud-Grazzini, C., Zachariasse, W.J., 1996. Evaluation of the Plio-Pleistocene astronomical timescale. *Paleoceanography* 11, 391-413.
- Lourens, L.J., Hilgen, F.J., Raffi, I., 1998. Base of large Gephyrocapsa and astronomical calibration of early Pleistocene sapropels in Site 967 and Hole 969D: solving the chronology of the Vrica Section (Calabria, Italy). In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 191-197.
- Major, C.O., Ryan, W.B.F., Jurado-Rodríguez, M.J., 1998. Evolution of paleoenvironments of Eratosthenes Seamount based on downhole logging integrated with carbonate petrology and reflection profiles. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 483-508.
- Malanotte-Rizzoli, P., Hecht, A., 1988. Large-scale properties of the eastern Mediterranean: a review. *Oceanologica Acta* **11**, 323-335.
- Marlow, J.R., Farrimond, P., Rosell-Melé, A., in press. Analysis of lipid biomarkers in sediments from the Benguela Current coastal upwelling system (Site 1094). In: Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Marlowe, I.T., 1984. Lipids as paleoclimatic indicators. Ph.D. thesis, University of Bristol, 273 Seiten.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry* **6**, 135-141.
- 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.
- Mayer, L.M., 1994. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1271-1284.
- McCaffrey, M.A., Farrington, J.W., Repeta, D.J., 1990. The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: II. Paleoenviromental implications of hydrocarbon and alcohol profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 483-498.
- McCarthy, R.D., Duthie, A.H., 1962. A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *Journal of Lipid Research* **3**, 117-119.
- McIver, R., 1975. Hydrocarbon occurrences from JOIDES Deep Sea Drilling Project. Proceedings World Petroleum Congress 9, 269-280.
- MEDOC GROUP, 1970. Observation of formation of deep water in the Mediterranean Sea. *Nature* **227**, 1037-1040.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* **114**, 289-302.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimate processes. *Organic Geochemistry* **27**, 213-250.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Morris, R.J., Brassell, S.C., 1988. Long-chain alkanediols: Biological markers for cyanobacterial contributions to sediments. *Lipids* **23**, 256-258.
- Müller, P.J., 1977. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 765-776.
- Müller, P.J., Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate, sedimentary organic matter in the oceans - I. Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research* 26A, 1347-1362.
- 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 Uk'37 based on core-tops from the eastern

South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1757-1772.

- Nichols, P.D., Palmisano, A.C., Smith, G.A., White, D.C., 1986. Lipids of the Antarctic Sea ice diatom *Nitzschia cylindrus*. *Phytochemistry* **25**, 1649-1653.
- Nichols, P.D., Volkman, J.K., Everitt, D.A., 1989. Occurrence of cis-6-hexadecenoic acid and other unusual monounsaturated fatty acids in the lipids of oceanic particulate matter. *Oceanologica Acta* **12**, 393-403.
- Nijenhuis, I.A., 1999. Geochemistry of eastern Mediterranean sedimentary cycles. Ph.D. thesis, Utrecht University, 168 Seiten.
- Nijenhuis, I.A., de Lange, G.J., 2000. Geochemical constraints on Pliocene sapropel formation in the eastern Mediterranean. *Marine Geology* **163**, 41-63
- Nijenhuis, I.A., Bosch, H.-J., Sinninghe Damsté, J.S., Brumsack, H.-J., de Lange, G.J., 1999. Organic matter and trace element rich sapropels and black shales: A geochemical comparison. *Earth and Planetary Sciences* 169, 277-290.
- Nijenhuis, I.A., Brumsack, H.-J., de Lange, G.J., 1998. The trace element budget of Eastern Mediterranean during Pliocene sapropel formation. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 199-206.
- 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 behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 379-385.
- Olausson, E., 1961. Studies of deep sea cores. *Reports of the Swedish Deep-Sea Expe*dition 1947-1948 **8**, 336-391.
- van Os, B.J.H., Lourens, L.J., Hilgen, F.J., de Lange, G.J., Beaufort, L., 1994. The Formation of Pliocene sapropels and carbonate cycles in the Mediterranean: Diagenesis, dilution, and productivity. *Paleoceanography* **9**, 601-617.
- de Oteyza Feldermann, T.G., 1998. Fraktionierung und molekulare Isotopenanalyse von komplexen Steroidgemischen aus Sedimenten. Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 70 Seiten.
- Passier, H.F., Bosch, H.-J., Nijenhuis, I.A., Lourens, L.J., Böttcher, M.E., Leenders, A., Sinninghe Damsté, J.S., de Lange, G.J., de Leeuw, J.W., 1999a. Eastern Mediterranean photic zone euxina during Pliocene sapropel formation. Sulphur geochemistry and sapropel formation - Syngenetic and diagenetic signals in eastern Mediterranean sediments. *Geologica Ultraiectina* 158, Utrecht, 109-114.

- Passier, H.F., Bosch, H.-J., Nijenhuis, I.A., Lourens, L.J., Böttcher, M.E., Leenders, A., Sinninghe Damsté, J.S., de Lange, G.J., de Leeuw, J.W., 1999b. Sulphidic Mediterranean surface waters during Pliocene sapropel formation. *Nature* **397**, 146-149.
- Passier, H.F., Böttcher, M.E., de Lange, G.J., 1999c. Sulphur enrichment in organic matter of eastern Mediterranean sapropels: A Study of sulphur isotope partitioning. *Aquatic Partitioning* 5, 99-118.
- Patience, A., Lallier-Vergès, E., Albéric, P., Desprairies, A., Tribovillard, N., 1996. Relationships between organo-mineral and early diagenesis in the lacustrine environment: A study of surficial sediments from the Lac du Bouchet (Haute Loire, France). *Quaternary Science Reviews* 15, 213-221.
- Patterson, G.W., 1991. Sterols of algae. In: Patterson, G.W., Nes, W.D. (Eds.) *Physiology and Biochemistry of Sterols*. American Oil Chemists Society, University of Illinois Press, Illinois, 118-157.
- Peakman, T.M., Maxwell, J.R., 1988. Early diagenetic pathways of steroid alkenes. In: Mattavelli, L., Novelli, L. (Eds.) Advances in Organic Geochemistry 1987. Pergamon Press, Oxford, U.K., 583-592.
- Pearce, R.B., Kemp, A.E.S., Koizumi, I., Pike, J., Cramp, A., Rowland, S.J., 1998. A lamina-scale, SEM-based study of a late Quaternary diatom-ooze sapropel from the Mediterranean Ridge, Site 971. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 349-363.
- 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.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments.* Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Piretti, M.V., Pagliuca, G., Boni, L., Pistocchi, R., Diamante, M., Gazzotti, T., 1997. Investigation of 4-methyl sterols from cultured dinoflagellate algal strains. *Journal of Phycology* 33, 61-67.
- Poole, A.J., Robertson, A.H.F., 1992. Quaternary uplift and sea-level change at an active plate boundary, Cyprus. *Journal of the Geological Society, London* **148**, 909-921.
- Poynter, J., Eglinton, G., 1991. The biomarker concept strengths and weaknesses. *Fresenius* Zeitschrift für analytische Chemie **339**, 725-731.
- Poynter, J.G., 1989. Molecular stratigraphy: the recognition of palaeoclimatic signals in organic geochemical data. Ph.D. thesis, University of Bristol, 240 Seiten.
- Poynter, J.G., Eglinton, G., 1990. Molecular composition of three sediments from Hole 717C: the Bengal Fan. In: Cochran, et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **116**. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 155-161.

- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* **330**, 367-369.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., 1989. Lipid biomarkers as geochemical tools for paleoceanographic study. In: Berger, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (Eds.) *Productivity of the Ocean: Present and Past.* Wiley, New York, 271-289.
- 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., Goñi, 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.
- Premuzic, E.T., Benkovitz, C.M., Gaffney, J.S., Walsh, J.J., 1982. The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Organic Geochemistry* 4, 63-77.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 52, 406-411.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: Hill, M.N. (Ed.) *The Sea*, Wiley-Interscience, New York, 26-76.
- Requejo, A.G., Quinn, J.G., 1983. Geochemistry of C_{25} and C_{30} biogenic alkenes in sediments of the Narragansett Bay Estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 1075-1090.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.
- Rinna, J., 1995. Polare Lipide in Sedimenten des Santa Barbara-Beckens als Indikatoren für Ablagerungsbedingungen. Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 67 Seiten.
- Rinna, J., Güntner, U., Hinrichs, K.-U., Mangelsdorf, K., van der Smissen, J.H., Rullkötter, J., 2000. Temperature-related molecular proxies: Degree of alkenone unsaturation and average chain length of *n*-alkanes. In: West, G.J., Buffaloe, L. (Eds.) *Proceedings of the Sixtheen Annual Pacific Climate (PACLIM) Workshop*, **65**. California Department of Water Resources, Santa Catalina Island, California, U.S.A., 183-192.
- Rio, D., Channell, J.E.T., Bertoldi, R., Poli, M.S., Vergerio, P.P., Raffi, I., Sproveri, R., Thunell, R.C., 1997. Pliocene sapropels in the northern Adriatic area: chronology and paleoenvironmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 135, 1-25.

- Robertson, A.H.F., 1998. Formation and destruction of the Eratosthenes seamount, Eastern Mediterranean sea, and implications for collisional processes. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 681-699.
- Robertson, A.H.F., Shipboard Scientific Party, 1996. Role of the Eratosthenes seamount in collisional processes in the eastern Mediterranean. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 513-520.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4α -methylsteroids and 5α (H)-stanols. *Nature* **308**, 439-442.
- Rohling, E.J., 1991a. Shoaling of the eastern Mediterranean pycnocline due to reduction of excess evaporation: Implications for sapropel formation. *Paleoceanography* 6, 747-753.
- Rohling, E.J., 1991b. A simple two-layered model for shoaling on the eastern Mediterranean pycnocline due to glacio-eustatic sea level lowering. *Paleoceanography* 6, 537-541.
- Rohling, E.J., 1994. Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology* **122**, 1-28.
- Rohling, E.J., Hilgen, F.J., 1991. The eastern Mediterranean climate at times of sapropel formation: a review. *Geologie en Mijnbouw* **70**, 253-264.
- 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 Uk37 index as a sea-surface palaeotemperature indicator. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3099-3107.
- Rosell-Melé, A., Maslin, M.A., Maxwell, J.R., Schaeffer, P., 1997. Biomarker evidence for "Heinrich" events. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1671-1678.
- Rossignol-Strick, M., 1983. African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation. *Nature* **304**, 46-49.
- Rossignol-Strick, M., 1985. Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variation of insolation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **49**, 237-263.
- Rowland, S.J., Hird, S.J., Robson, J.N., Venkatesan, M.I., 1990. Hydrogenation behaviour of two highly branched C₂₅ dienes from Antarctic marine sediments. *Organic Geochemistry* 15, 215-218.
- Rullkötter, J., 1993. The thermal alteration of kerogen and formation of oil. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.) Organic Geochemistry: Principles and Applications. Plenum Press, New York, 377-396.

- Rullkötter, J., Peakman, T.M., ten Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.
- 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: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 271-283.
- Rutten, A., de Lange, G.J., 1997. Sapropel deposition in pelagic and brine-covered sediment in the eastern Mediterranean: diagenesis and preservation. *Proceeding European Union of Geosciences* **9**, 409.
- Sachs, J.P., Repeta, D.J., 1999. Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. *Science* **286**, 2485-2488.
- Sakamoto, T., Janecek, T., Emeis, K.-C., 1998. Continous sedimentary sequences from the eastern Mediterranean sea: composite depth sections. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 37-60.
- Samtleben, C., 1980. Die Evolution der Coccolithophoriden-Gattung *Geophyrocapsa* nach Befunden im Atlantik. *Paläontologische Zeitschrift* **54**, 91-127.
- Sancetta, C., 1994. Mediterranean sapropels: Seasonal stratification yields high production and carbon flux. *Paleoceanography* **9**, 195-196.
- Sanvoisin, R., d'Onofrio, S., Lucci, R., Violanti, D., Castradori, D., 1993. 1 Ma paleoclimate record from the Eastern Mediterranean - MARFLUX project: first results of a microplaeontological and sedimentological investigation of a long piston core from the Calabrian Ridge. *Il Quaternario* 6, 169-188.
- Sarmiento, J.L., Herbert, T., Toggweiler, J.R., 1988. Mediterranean nutrient balance and episodes of anoxia. *Global Biogeochemical Cycles* **2**, 427-444.
- Sarrazin, G., Michard, G., Gharib, I.A., Bernat, M., 1992. Sedimentation rate and early diagenesis of particulate organic carbon and nitrogen in Aydat Lake (Puy de Dôme, France). *Chemical Geology* 98, 307-316.
- Schouten, S., Hoefs, M.J.L., Koopmanns, M.T., Bosch, H.-J., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Structural characterization, occurrence and fate of archaeal ether-bound acyclic and cyclic biphytanes and corresponding diols in sediments. *Organic Geochemistry* 29, 1305-1320.
- Schrader, H., Matherne, A., 1981. Sapropel formation in the eastern Mediterranean Sea: Evidence from preserved opal assemblages. *Micropaleontology* **27**, 191-203.

- Schulte, S., 1997. Erhaltung und frühe Diagenese von organischem Material in Sedimenten vom pakistanischem Kontinentalhang. Dissertation, Universität Oldenburg, 175 Seiten.
- Scientific staff of Cruise Bannock, 1985. Gypsum precipitation from cold brines in an anoxic basin in the Eastern Mediterranean. *Nature* **314**, 152-154.
- Shipboard Scientific Party, 1996a. Site 964. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 85-123.
- Shipboard Scientific Party, 1996b. Site 966. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 155-213.
- Shipboard Scientific Party, 1996c. Site 967. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 215-287.
- Shipboard Scientific Party, 1996d. Site 969. In: Emeis, K.-C., Robertson, A.H.F., Richter, C., et al. (Eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 335-375.
- Sigl, W., H., C., Fabricius, F., d'Argoud, G.G., Müller, J., 1978. Sedimentology and environmental conditions of sapropels. In: Ryan, K.J., Hsü, K.J., et al. (Eds.) *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program*, **42A**. U.S. Government Printing Office, Washington, 445-465.
- Sikes, E.L., Volkman, J.K., Robertson, L.G., Pichon, J.-J., 1997. Alkenones and alkenes in surface waters and sediments of the Southern Ocean - implications for paleotemperature estimation in polar regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1495-1505.
- Simoneit, B.R.T., 1978. The organic chemistry of marine sediments. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.) *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, 233-311.
- Simoneit, B.R.T., Chester, R., Eglinton, G., 1977. Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature* **267**, 682-685.
- van der Smissen, J.H., 1998. Organisch-geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Kontinentalhangs vor New Jersey im Hinblick auf Klima-Entwicklungen und Meeresspiegelschwankungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 169 Seiten.
- Smith, D.J., Eglinton, G., Morris, R.J., 1986. The lipid geochemistry of a recent sapropel and associated sediments from the Hellenic outer ridge, eastern Mediterranean Sea. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London A 319, 375-415.
- 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, D.J., 1978. Ionian Sea sapropel distribution and late Quaternary palaeoceanography in the eastern Mediterranean. *Nature* **274**, 149-152.
- Stein, R., 1991. Accumulation of Organic Carbon in Marine Sediments, Springer-Verlag, Berlin.
- Still, W.C., Kahn, M., Mitra, A., 1978. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolutions. *Journal of Organic Chemistry* 43, 2923-2926.
- Stratford, K., Williams, R.G., Myers, P.G., 2000. Impact of the circulation on sapropel formation in the eastern Mediterranean. *Global Biogeochemical Cycles* **14**, 683-695.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans surface productivity and oxygen utilization. *Nature* **288**, 260-263.
- Suess, E., Müller, P.J., 1980. Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans, II. Elemental fractionation. In: Daumas, R. (Ed.) *Biogéochimie de la matière organique à l'interface eau-sédiment marin*. Colloques Internationaux du CNRS No. 293, Marseille, 18-26.
- Sutherland, H., Calvert, S.E., Morris, R.J., 1984. Geochemical studies of the recent sapropel and associated sediments from the Hellenic Outer Ridge, Eastern Mediterranean Sea. I: Mineralogy and Chemical Composition. *Marine Geology* 56, 79-92.
- Thierstein, H.R., Geitzenhauer, K.R., Molfino, B., 1977. Global synchroneity of late Quaternary coccolith datum levels: Validation by oxygen isotopes. *Geology* 5, 400-404.
- Thunell, R.C., Williams, D.F., Beleya, P.R., 1984. Anoxic events in the Mediterranean sea in relation to the evolution of Late Neocene climates. *Marine Geology* **59**, 105-134.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin.
- Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiaroni, A., Riche, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occuring in surface sediments. *Tetrahedron* 45, 4457-4470.
- Tulloch, A.P., 1976. Chemistry of waxes of higher plants. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, 235-287.
- Vergnaud-Grazzini, C., Devaux, M., Znaidi, J., 1986. Stable isotope "anomalies" in Mediterranean Pleistocene records. *Marine Micropaleontology* **10**, 35-69.
- Vergnaud-Grazzini, C., Caralp, M., Faugéres, J.-C., Gonthier, É., Grousset, F., Pujol, C., Saliege, J.-F., 1989. Mediterranean outflow through the Strait of Gibraltar since 18,000 years BP. *Oceanologica Acta* 12, 305-324.
- Versteegh, G.J.M., Bosch, H.-J., Leeuw, J.W.D., 1997. Potential palaeoenvironmental information of C_{24} to C_{36} 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., Leeuw, J.W.D., Schneider, R.R., 2000. Mid-chain diols and keto-ols in SE Atlantic sediments: A new toll for tracing past sea surface water masses? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1879-1892.
- Volkman, J.K., 2000. Ecological and environmental factors affecting alkenone distributions in seawater and sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem* 1, #2000GC000061.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Forsberg, T.E.V., 1980a. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. *Phytochemistry* 19, 2619-2622.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Sargent, J.R., 1980b. Novel unsaturated straight-chain C₃₇-C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliania huxleyi*. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.) Advances in Organic Geochemistry 1979. Pergamon Press, Oxford, U.K., 219-227.
- Volkman, J.K., Johns, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J., Bavor, H.J.J., 1980c. Microbial lipids of an intertidal sediment - I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133-1143.
- Volkman, J.K., Smith, D.J., Eglinton, G., Forsberg, T.E., Corner, E.D.S., 1981. Sterol and fatty acid composition of four marine haptophycean algae. *Journal of the marine biological association of the United Kingdom* 61, 509-527.
- Volkman, J.K., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., 1987. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry* 11, 463-477.
- Volkman, J.K., Burton, H.R., Everitt, D.A., Allen, D.I., 1988. Pigment and lipid composition of algal and bacterial communities in Ace Lake, Vestfold Hills, Antarctica. *Hydrobiologia* 165, 41-57.
- Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Nichols, P.D., Rogers, G.I., Garland, C.D., 1989. Fatty acid and lipid composition of ten species of microalgae used in mariculture. *Journal* of Experimental Marine Biology and Ecology 128, 219-240.
- Volkman, J.K., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., Kearney, P.S., 1991. Fatty acids from microalgae of the genus Pavlova. *Phytochemistry* 30, 1855-1859.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1992a. C₃₀-C₃₂ 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., Mansour, M.P., Sikes, E.I., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bavor Jr., H.J., 1992b. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment* **112**, 203-219.

- Wakeham, S.G., 1987. Steroid geochemistry in the oxygen minimum zone of the eastern tropical North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 3051-3069.
- Wakeham, S.G., 1989. Reduction of sterols to stanols in particulate matter at oxicanoxic boundaries in seawater. *Nature* **342**, 787-790.
- Wakeham, S.G., 1995. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research Part I* 42, 1749-1771.
- Wakeham, S.G., Beier, J.A., Clifford, C.H., 1991. Organic matter sources in the Black Sea as inferred from hydrocarbon distributions. In: Izdar, E., Murray, J.W. (Eds.) *Black Sea Oceanography*. Kluwer Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, 319-341.
- Wardroper, A.M.K., 1979. Aspects of the geochemistry of polycyclic isoprenoids. Ph.D. thesis, University of Bristol, 214 Seiten.
- Wardroper, A.M.K., Maxwell, J.R., Morris, R.J., 1978. Sterols of a diatomaceous ooze from Walvis Bay. *Steroids* **32**, 203-221.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds.) *Physics and Chemistry of the Earth*. Pergamon, Oxford, U.K., 307-331.
- Wedepohl, K.H., 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in natural raw materials. Natural resources. In: Merian, E. (Ed.) *Metals and their compounds in the natural environment*. VCH, Weinheim, 3-17.
- Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C., et al., 1998. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Wehausen, R., 1999. Anorganische Geochemie zyklischer Sedimente aus dem östlichen Mittelmeer: Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 171 Seiten zzgl. 74 Anhang Seiten.
- Wehausen, R., Brumsack, H.-J., 1999. Cyclic variations in the chemical composition of eastern Mediterranean Pliocene sediments: a key for understanding sapropel formation. *Marine Geology* 153, 161-176.
- van der Weijden, C.H., Hoede, D., de Lange, G.J., van der Slot, H.A., 1989. Profiles of dissolved As, Sb, V, Mo, and U in the water column of Tyro and Bannock basins. In: Cita, M.B., Camerlenghi, A., Corselli, S. (Eds.) *Anoxic Basins of the Eastern Mediterranean*. University of Milano, Milano, 88-91.
- 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 δ^{13} C and molecular record. *Deep-Sea Research* **40**, 1087-1121.
- Williams, P.J.L., 1995. Evidence for the seasonal accumulation of carbon-rich dissolved organic material, its scale in comparison with changes in particulate material and the consequential effect on net C/N assimilation ratios. *Marine Chemistry* **51**, 17-29.

- Williams, D.F., Thunell, R.C., Kennett, J.P., 1978. Periodic freshwater flooding and stagnation of the eastern Mediterranean Sea during the late Quaternary. *Science* **201**, 252-254.
- Withers, N., 1983. Dinoflagellate sterols. In: Scheuer, P.J. (Eds.) Marine Natural Products. Chemical and Biological Perspectives. Volume 5. Academic Press, New York, 87-130.
- Wüst, G., 1961. On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research* **66**, 3261-3271.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Whitehouse, B.G., 1994. Phase associations and lipid distributions in the seasonally ice-covered Arctic estuary of the Mackenzie shelf. *Organic Geochemistry* 22, 651-669.
- Zahn, R., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., 1987. Benthic isotopic evidence for changes of the Mediterranean outflow during the late Quaternary. *Paleoceanography* **2**, 543-559.

VI. ANHANG

Pauschalparameter und Konzentrationen ausgewählter Biomarker in den Sapropelen der Bohr-	
lokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und in der Probenserie über	
den Corg-reichen Sapropel der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken)	iii

Pauschalparameter und aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und in der Probenserie über den C_{org}-reichen Sapropel der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken).....xxi

Mittlere sedimentäre und mittlere, auf den organischen Kohlenstoff normierte Konzentrationen der wichtigsten Lipidklassen in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount)xxxi

GC-MS-Ausschnitt des Elutionsbereichs d	ler unbekannten bizyklischen C ₂₅ -Kohlenwasserstoffe
und Massenspektren der Verbindungen	xxiv

Strulturhinu	aisa	X7 X7 X7 X X X
Suuktuiiiiiw		

Sapropel	Sapropelbezeichnung (nach Shipboard Scientific Party, 1996a,c,d)
TOC [%]	Gehalt an organischem Kohlenstoff
CaCO ₃ [%]	Karbonatgehalt
TS [%]	Gesamtschwefelgehalt
TOC/TS	Verhältnis organischer Kohlenstoff zu Schwefel
$\delta^{13}C$	Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope des organischen Materials
Uk37'	modifizierter Alkenonunsättigungsgrad
SST [°C]	<u>S</u> ea <u>S</u> urface <u>T</u> emperature (Oberflächenwassertemperatur)
n-C _{xx} H _{2xx+2}	<i>n</i> -Alkan mit xx Kohlenstoffatomen
n-C _{xx} H _{2xx+1} OH	<i>n</i> -Alkohol mit xx Kohlenstoffatomen
ΣLCOH	Summenkonzentration der mengenmäßig wichtigsten langkettigen geradzahligen <i>n</i> -Alkohole $(C_{24}H_{49}OH, C_{26}H_{53}OH, C_{28}H_{57}OH, C_{30}H_{61}OH)$.
C _{xx:y} -Alkenon	Langkettiges Alkenon mit xx Kohlenstoffatomen und y Doppelbindungen
Cholesterin	Cholest-5-en-3β-ol
Cholestanol	5α-Cholestan-3β-ol
Diatomsterol	24-Methylcholesta-5,22-dien-3β-ol
Diatomstanol	24-Methyl-5α-cholest-22-en-3β-ol
β-Sitosterol	24-Ethylcholest-5-en-3β-ol
β-Sitostanol	24-Ethyl-5α-cholestan-3β-ol
Dinosterol	4 α,23,24-Trimethyl-cholest-22-en-3β-ol
C _{xx} -Keto-ole	<i>n</i> -Alkan-n-on-1-ol mit xx Kohlenstoffatomen (mit wechselnder Position der mittelständigen Carbonylfunktion)
C _{xx} -Diole	<i>n</i> -Alkan-1,n-diol mit xx Kohlenstoffatomen (mit wechselnder Position der mittelständigen Hydroxyfunktion)
C _{xx} -FA	Carbonsäure mit xx Kohlenstoffatomen
Σ SCFA	Summenkonzentration der mengenmäßig wichtigsten kurzkettigen gesättigten Fettsäuren (C ₁₄ H ₂₉ FA, C ₁₆ H ₃₃ FA, C ₁₈ H ₃₇ FA)
Σ LCFA	Summenkonzentration der mengenmäßig wichtigsten langkettigen gesättigten Fettsäuren (C ₂₂ H ₄₅ FA, C ₂₄ H ₄₉ FA, C ₂₆ H ₅₃ FA, C ₂₈ H ₅₇ FA, C ₃₀ H ₆₁ FA)
CPI ₃₁	Carbon Preference Index, berechnet für das C ₃₁ - <i>n</i> -Alkan
CPI ₂₅₋₃₃	Carbon Preference Index, berechnet für die langkettigen <i>n</i> -Alkane
ACL ₂₇₋₃₁	Mittlere Kettenlänge der langkettigen <i>n</i> -Alkane (C ₂₇ H ₅₆ , C ₂₉ H ₆₀ , C ₃₁ H ₆₄)
ACL ₂₇₋₃₃	Mittlere Kettenlänge der langkettigen <i>n</i> -Alkane ($C_{27}H_{56}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{33}H_{68}$)
HPA	Higher Plant Alcohol Index
C _{xx} -Sterole [%]	Prozentualer Anteil der Steroidalkohole an der Summenkonzentration der Steroidalkohole mit 27 bis 29 (Bohrlokationen 964 und 967) bzw. 27 bis 30 Kohlenstoffatomen (Probenserie über den C _{org} -reichen Sapropel der Bohrung 969B) an der Gesamtkonzentration der Steroidalkohole
Δ^0/Δ^5	5α-Cholestan-3β-ol / Cholest-5-en-3β-ol-Verhältnis
$\Delta^{22}/\Delta^{5,22}\text{-}24\text{-}Me$	24-Methylcholesta-5,22-dien-3β-ol / 24-Methylcholest-22-en-3β-ol-Verhältnis
Δ^0/Δ^5 –24-Et	24-Ethylcholest-5-en-3β-ol / 24-Ethyl-5α-cholestan-3β-ol-Verhältnis
%Sterole	Prozentualer Anteil der Steroidalkohole an der Summe aus Steroidalkoholen und Alkenonen

Im Tabellenanhang dargestellte Parameter:

n.b. = nicht bestimmt; n.q. = nicht quantifizierbar; - = nicht bestimmbar.

Tabelle A.1.Pauschalparameter und Konzentrationen ausgewählter Biomarker in den Sapropelen
der Bohrung 964D (Ionisches Becken).

160-964D-	1H-1, 7	2-74 cm	1H-1, 74-76 cm		2H-3, 67-69 cm		2H-3, 69-71 cm		2H-3, 81-83 cm	
Teufe [mbsf] Sapropel TOC [%] CaCO ₃ [%] TS [%] TOC/TS δ^{13} C Uk37' SST [°C]	0,72 S1 2,80 39,0 1,75 1,60 -22,0 0,56		0,74 S1 2,85 38,5 1,79 1,59 -22,3 (0,63) (47,2)		7,77 S4 2,79 40,0 2,20 1,27 -24,7 0,47 12,7		7,79 S4 2,99 37,5 4,68 0,64 n.b. 0,50 13,4		7,91 S4 5,22 31,2 2,61 2,00 -24,0 0,48 13.0	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,43	16	0,34	12	0,65	23	0,64	22	0,22	4
n-C ₂₉ H ₆₀	0,90	32	0,72	25	1,36	49	1,29	43	0,46	9
n-C ₃₁ H ₆₄	1,11	40	0,90	32	1,68	60	1,61	54	0,54	10
n-C ₃₃ H ₆₈	0,44	16	0,47	17	0,64	23	0,55	18	0,20	4
Summe	2,9	103	2,4	85	4,3	155	4,1	137	1,41	27
Σ n-Alkane	4,2	151	4,6	160	6,6	237	6,2	208	2,4	47
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}H_{47}OH\\ n\text{-}C_{24}H_{49}OH\\ n\text{-}C_{25}H_{51}OH\\ n\text{-}C_{26}H_{53}OH\\ n\text{-}C_{27}H_{55}OH\\ n\text{-}C_{28}H_{57}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30:1}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30}H_{61}OH\\ \Sigma \ LCOH\\ \Sigma \ n\text{-}Alkohole \end{array}$	0,57 0,59 2,25 1,42 0,65 1,46 0,19 1,64 0,91 4,4 12,3	20 21 80 51 23 52 7 59 33 157 441	n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	1,22 0,95 3,16 2,00 0,66 1,93 0,19 2,72 1,07 6,0 17,1	44 34 113 72 24 69 7 98 39 214 614	1,39 0,83 3,81 1,86 0,92 1,80 0,20 2,91 0,99 5,5 17,3	47 28 62 31 60 7 97 33 183 579	2,75 0,47 8,05 0,96 0,87 0,08 1,30 0,76 3,1 16,5	53 9 154 18 17 2 25 14 59 317
$C_{37:3}$ -Alkenon	3,9	140	n.b.	n.b.	7,2	258	6,1	206	3,2	61
$C_{37:2}$ -Alkenon	4,9	175	n.b.	n.b.	6,4	229	6,0	202	3,0	58
Σ Alkenone	20,5	735	n.b.	n.b.	32,1	1151	28,3	949	14,7	282
Cholesterin	0,43	15	0,28	10	0,38	14	0,52	17	0,56	11
Cholestanol	0,08	3	0,07	3	0,09	3	0,09	3	0,19	4
Diatomsterol	0,23	8	0,34	12	0,52	19	0,67	22	1,52	29
Diatomstanol	0,07	3	0,12	4	0,18	6	0,18	6	0,45	9
β-Sitosterol	0,50	18	0,83	29	1,31	47	1,55	52	2,18	42
β-Sitostanol	0,45	16	0,72	25	0,49	18	0,75	25	0,80	15
Dinosterol	0,59	21	4,36	153	0,24	9	2,33	78	1,05	20
Σ Sterole	4,8	171	9,0	315	6,1	219	14,3	478	13,2	252
C ₃₀ -Keto-ole	7,4	265	1,4	49	2,2	79	4,5	150	7,6	145
C ₃₂ -Keto-ole	1,2	44	0,1	5	0,7	26	1,4	48	2,9	56
Σ Keto-ole	9,3	331	1,5	54	3,4	121	7,2	241	12,8	244
C ₂₈ -Diole	1,9	67	0,3	9	1,4	50	2,1	72	4,8	92
C ₃₀ -Diole	8,4	300	2,9	103	4,5	163	9,4	316	11,3	216
C ₃₂ -Diole	0,6	22	0,2	7	1,7	63	0,6	20	0,8	15
Σ Diole	11,0	395	3,6	127	8,0	285	13,3	444	17,5	335
C ₁₄ -FA	2,3	83	0,6	20	0,9	31	0,8	27	0,8	15
C ₁₆ -FA	2,3	84	1,6	55	3,2	114	2,8	95	2,2	43
C ₁₈ -FA	2,6	94	0,6	20	1,1	40	1,1	37	0,9	17
Σ SCFA	7,3	261	2,7	95	5,2	185	4,7	159	3,9	74
C ₂₂ -FA	0,2	6	0,2	6	0,3	10	0,4	14	0,3	5
C ₂₄ -FA	0,5	17	0,4	15	0,5	16	0,6	21	0,9	17
C ₂₆ -FA	0,3	12	0,8	28	0,8	28	1,6	54	1,5	30
C ₂₈ -FA	0,3	9	0,8	27	0,9	31	1,6	53	1,3	25
C ₃₀ -FA	0,1	5	0,4	13	0,3	12	0,6	21	0,5	10
Σ LCFA	1,4	49	2,6	90	2,7	97	4,9	163	4,5	86

160-964D-	2H-3, 8	3-85 cm	2H-4, 2	3-25 cm	2H-4, 2	5-27 cm	2H-4, 84-86 cm		2H-4, 86-88 cm	
$\begin{array}{c} \mbox{Teufe [mbsf]} \\ \mbox{Sapropel} \\ \mbox{TOC [\%]} \\ \mbox{CaCO_3 [\%]} \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TOC/TS} \\ \mbox{δ^{13}C$} \\ \mbox{Uk37'} \\ \mbox{SST [^{\circ}$C]} \end{array}$	7, 4, 2, 1, n, 0, 1;	93 54 ,44 7,9 ,56 ,73 .b. ,49 3,2	8, 5, 3, 4, 1, n, 0, 1;	83 55 07 4,4 54 12 .b. 67 3,6	8,85 S5 3,87 34,3 3,16 1,23 n.b. 0,71 19,9		9,44 S6 2,66 34,6 2,01 1,32 n.b. 0,57 15,6		9,46 S6 3,68 2,78 1,32 n.b. 0,56 15,3	
	ug/g Sed	uq/q TOC	ug/g Sed	ug/g TOC	ug/g Sed	uq/q TOC	µq/q Sed	µg/g TOC	µq/q Sed	ug/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,23	5	0,35	7	0,31	8	0,15	6	0,21	6
n-C ₂₉ H ₆₀	0,50	11	0,84	17	0,70	18	0,35	13	0,50	13
n-C ₃₁ H ₆₄	0,67	15	1,17	23	0,94	24	0,43	16	0,57	16
n-C ₃₃ H ₆₈	0,21	5	0,40	8	0,35	9	0,13	5	0,19	5
Summe	1,61	36	2,76	55	2,30	59	1,06	40	1,46	40
Σ n-Alkane	2,7	61	3,86	76	3,12	81	1,50	56	2,25	61
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}H_{47}OH\\ n\text{-}C_{24}H_{49}OH\\ n\text{-}C_{25}H_{51}OH\\ n\text{-}C_{26}H_{53}OH\\ n\text{-}C_{27}H_{55}OH\\ n\text{-}C_{28}H_{57}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30:1}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30}H_{61}OH\\ \Sigma \ LCOH\\ \Sigma \ n\text{-}Alkohole \end{array}$	1,23 0,75 4,59 2,09 1,16 1,99 0,35 3,10 1,09 5,9 18,1	28 17 103 47 26 45 8 70 25 134 407	0,12 0,56 0,34 1,39 0,33 1,45 0,29 1,76 1,01 4,4 8,3	2 11 7 27 7 29 6 35 20 87 164	0,08 0,42 0,24 0,94 1,09 0,12 0,97 0,76 3,2 5,7	2 11 6 24 5 28 3 25 20 83 147	2,63 0,66 5,63 1,49 1,49 1,54 0,19 1,97 1,15 4,8 16,9	99 25 212 56 58 7 74 43 182 638	0,83 0,61 3,54 1,42 0,91 1,22 0,24 2,24 0,80 4,0 11,8	23 16 96 39 25 33 7 61 22 110 321
$\begin{array}{l} C_{37:3}\text{-}Alkenon\\ C_{37:2}\text{-}Alkenon\\ \Sigma \ Alkenone \end{array}$	7,9	179	3,5	69	1,7	43	2,7	103	3,4	92
	7,7	173	7,2	142	4,2	108	3,6	136	4,3	116
	31,9	719	20,7	408	12,2	316	14,5	545	16,7	454
Cholesterin	0,86	19	0,72	14	0,53	14	0,46	17	0,26	7
Cholestanol	0,23	5	0,17	3	0,11	3	0,10	4	0,08	2
Diatomsterol	1,75	39	0,99	20	0,44	11	0,98	37	0,48	13
Diatomstanol	0,40	9	0,29	6	0,12	3	0,21	8	0,10	3
β-Sitosterol	2,40	54	2,09	41	0,93	24	1,09	41	0,26	7
β-Sitostanol	0,89	20	1,01	20	0,58	15	0,39	15	0,17	5
Dinosterol	1,28	29	1,31	26	0,91	24	0,59	22	0,76	21
Σ Sterole	14,3	323	1,31	230	6,5	168	10,2	385	5,2	140
C_{30} -Keto-ole	6,2	140	2,2	44	4,7	123	3,9	148	10,8	293
C_{32} -Keto-ole	1,6	37	1,6	31	0,5	14	0,5	18	1,8	49
Σ Keto-ole	10,5	238	3,9	77	8,2	212	4,9	186	14,6	396
$\begin{array}{c} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	4,8	107	2,0	40	1,6	41	1,3	48	3,8	103
	10,5	237	13,2	261	6,7	174	6,6	250	11,5	312
	0,5	11	0,6	11	0,3	7	0,2	6	0,5	15
	16,2	366	16,7	331	8,9	231	8,1	306	16,6	452
C ₁₄ -FA	0,9	21	1,0	20	1,1	28	1,0	38	1,0	26
C ₁₆ -FA	2,8	64	2,6	51	3,1	79	3,6	134	3,0	81
C ₁₈ -FA	1,2	28	1,1	23	1,1	30	2,1	79	1,4	38
Σ SCFA	5,0	112	4,7	94	5,3	137	6,7	251	5,4	146
C ₂₂ -FA	0,4	9	0,5	10	0,4	11	0,3	11	0,4	10
C ₂₄ -FA	0,8	17	0,8	16	1,0	27	0,6	22	0,6	15
C ₂₆ -FA	1,5	34	1,4	27	1,4	37	1,1	41	1,1	29
C ₂₈ -FA	1,5	34	1,3	26	1,7	45	1,1	41	1,0	27
C ₃₀ -FA	0,6	14	1,1	22	0,8	21	0,5	20	0,4	11
Σ LCFA	4.8	108	5.1	101	5.5	141	3.6	135	3.4	92

Tabelle A.1. Fortsetzung

Tabelle A.1.	Fortsetzung
--------------	-------------

160-964D-	2H-4, 9	2-94 cm	2H-4, 9	4-96 cm	3H-2, 83-85 cm		3H-4, 47-49 cm		3H-5, 31-33 cm	
$\begin{array}{l} \mbox{Teufe [mbsf]} \\ \mbox{Sapropel} \\ \mbox{TOC [\%]} \\ \mbox{CaCO}_3 [\%] \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TOC/TS} \\ \mbox{δ^{13}C$} \\ \mbox{Uk37'} \\ \mbox{SST [°C]} \end{array}$	9,52 S6 2,44 35,9 2,37 1,03 -24,4 0,57		9,54 S6 2,97 35,1 2,50 1,19 n.b. 0,66 18 2		15,93 S8 2,35 28,0 3,14 0,75 -23,8 0,61 16 9		18,57 S9 2,90 47,0 1,14 2,55 n.b. 0,73 20,3		19,91 S10 2,40 47,0 2,62 0,91 n.b. 0,56 15,3	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,38	16	0,24	8	0,24	10	0,24	8	0,35	15
n-C ₂₉ H ₆₀	0,72	30	0,46	16	0,51	22	0,43	15	0,64	27
n-C ₃₁ H ₆₄	0,74	30	0,57	19	0,58	25	0,50	17	0,76	32
n-C ₃₃ H ₆₈	0,27	11	0,20	7	0,22	9	0,22	8	0,27	11
Summe	2,12	87	1,46	49	1,55	66	1,39	48	2,03	85
Σ n-Alkane	3,64	149	2,43	82	2,70	115	2,39	83	3,44	144
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}\text{H}_{47}\text{OH} \\ n\text{-}C_{24}\text{H}_{49}\text{OH} \\ n\text{-}C_{25}\text{H}_{51}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{27}\text{H}_{55}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30:1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30}\text{H}_{61}\text{OH} \\ \Sigma \text{ LCOH} \\ \Sigma \text{ n-Alkohole} \end{array}$	1,33 0,72 6,02 1,34 1,44 1,21 0,23 1,54 0,81 4,1 16,3	54 29 247 55 59 50 10 63 33 168 670	0,87 0,69 3,89 1,43 1,25 1,27 0,17 1,68 0,85 4,2 13,6	29 23 131 48 42 43 6 57 29 143 457	0,01 0,17 0,13 0,55 0,12 0,57 0,07 0,36 0,42 1,7 2,8	0 7 6 23 5 24 3 15 18 73 122	0,06 0,38 0,59 0,51 0,51 0,58 0,37 1,8 3,4	2 13 20 4 18 3 20 13 64 116	n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.
$C_{37:3}$ -Alkenon	3,5	143	3,4	113	0,80	34	0,44	15	n.b.	n.b.
$C_{37:2}$ -Alkenon	4,6	187	6,5	217	1,28	54	1,19	41	n.b.	n.b.
Σ Alkenone	19,0	782	22,21	748	5,09	217	3,17	110	n.b.	n.b.
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β-Sitosterol β-Sitostanol Dinosterol Σ Sterole	0,31 0,04 0,17 0,05 0,28 0,21 0,27 2,6	13 2 7 2 12 9 11 106	0,23 0,04 0,21 0,04 0,37 0,28 0,11 3,3	8 1 7 1 12 9 4 113	0,24 0,04 0,10 0,07 0,37 0,37 0,27 2,9	10 2 4 3 16 16 11 122	0,36 0,07 0,22 0,09 0,36 0,39 0,44 3,8	13 2 8 13 13 15 130	n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.
C ₃₀ -Keto-ole	6,8	278	6,8	231	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₃₂ -Keto-ole	1,3	53	1,0	34	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Σ Keto-ole	8,7	357	8,6	290	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	1,5	62	1,5	51	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	11,5	474	11,0	370	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	0,3	11	0,6	19	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	13,9	572	12,3	414	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₁₄ -FA	1,0	42	0,8	26	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₁₆ -FA	3,3	134	2,6	87	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₁₈ -FA	1,3	53	1,0	35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Σ SCFA	5,6	229	4,4	149	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₂₂ -FA	0,4	17	0,4	13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₂₄ -FA	0,5	22	0,5	17	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₂₆ -FA	0,8	35	0,8	28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₂₈ -FA	1,0	41	1,0	35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C ₃₀ -FA	0,4	17	0,5	16	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Σ LCFA	3,2	130	3,2	109	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

160-964D-	4H-5, 6	6-68 cm	4H-5, 141-143 cm		4H-6, 92-94 cm		4H-7, 35-37 cm		5H-4, 54-56 cm	
$\begin{array}{c} \mbox{Teufe [mbsf]} \\ \mbox{Sapropel} \\ \mbox{TOC [\%]} \\ \mbox{CaCO}_3 [\%] \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TOC/TS} \\ \mbox{δ^{13}C$} \\ \mbox{Uk37'} \\ \mbox{SST [$^{\circ}$C]} \end{array}$	29,76		30,51		31,52		32,45		37,64	
	S15		S16		S17		S18		S23	
	4,99		5,33		17,49		5,04		4,33	
	33,4		49,2		2,0		58,0		17,4	
	2,20		2,45		4,01		2,00		3,03	
	2,27		2,18		4,37		2,52		1,43	
	-22,9		n.b.		-21,85		n.b.		n.b.	
	0,69		0,70		0,77		0,74		0,63	
	19,1		19,5		21,5		20,5		17,4	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,59	12	0,09	2	0,72	4	0,48	10	0,03	1
n-C ₂₉ H ₆₀	1,18	24	0,14	3	2,21	13	0,77	15	0,07	2
n-C ₃₁ H ₆₄	1,61	32	0,32	6	3,33	19	1,18	23	0,18	4
n-C ₃₃ H ₆₈	0,69	14	0,75	14	1,38	8	0,50	10	0,45	10
Summe	4,1	81	1,3	24	7,6	44	2,9	58	0,7	17
Σ n-Alkane	6,7	134	3,8	70	10,0	57	5,0	100	2,3	52
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}\text{H}_{47}\text{OH} \\ n\text{-}C_{25}\text{H}_{51}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{27}\text{H}_{55}\text{OH} \\ n\text{-}C_{28}\text{H}_{57}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30:1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30}\text{H}_{61}\text{OH} \\ \Sigma \text{ LCOH} \\ \Sigma \text{ n-Alkohole} \end{array}$	0,14 0,59 0,19 1,19 0,25 1,43 0,14 2,88 0,97 4,2 10,1	3 12 4 5 29 3 58 20 84 203	n.b. 0,54 n.b. 1,28 n.b. 1,50 n.b. n.b. 0,83 4,14 n.b.	0 10 24 0 28 0 0 15 78 0	0,55 2,93 0,55 5,35 1,27 6,35 0,99 10,3 8,77 23,4 42,4	3 17 3 31 7 36 6 59 50 134 242	0,07 0,20 0,13 0,54 0,08 0,59 0,09 0,73 0,39 1,7 4,6	1 4 3 11 2 12 2 15 8 34 91	n.b. 0,27 n.b. 0,81 n.b. 1,02 n.b. n.b. 0,74 2,84 n.b.	0 6 0 19 0 23 0 0 17 66 0
$\begin{array}{l} C_{37:3}\text{-}Alkenon\\ C_{37:2}\text{-}Alkenon\\ \Sigma \ Alkenone \end{array}$	5,54	111	2,99	56	16,38	94	1,14	23	1,99	46
	12,18	244	7,10	133	54,35	311	3,20	63	3,39	78
	40,7	814	22,0	413	145,6	832	9,7	193	12,4	287
Cholesterin	0,35	7	0,36	7	5,66	32	0,59	12	0,31	7
Cholestanol	0,16	3	0,15	3	4,02	23	0,07	1	0,08	2
Diatomsterol	0,32	6	0,36	7	8,66	49	0,37	7	0,35	8
Diatomstanol	0,12	2	0,20	4	4,86	28	0,15	3	0,15	3
β-Sitosterol	0,51	10	0,80	15	9,93	57	0,43	9	0,58	13
β-Sitostanol	0,77	15	0,25	5	6,20	35	0,48	10	0,31	7
Dinosterol	0,72	14	0,59	11	2,67	15	0,55	11	0,10	2
Σ Sterole	6,1	123	5,7	108	112,8	645	4,8	94	4,3	98
C_{30} -Keto-ole	n.b.	n.b.	8,6	161	36,6	209	2,5	49	4,3	99
C_{32} -Keto-ole	n.b.	n.b.	3,1	57	7,3	42	1,6	32	2,7	62
Σ Keto-ole	n.b.	n.b.	12,8	241	46,7	267	4,2	84	7,7	177
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	n.b.	n.b.	1,3	23	1,5	9	n.b.	n.b.	3,9	91
	n.b.	n.b.	6,2	117	74,7	427	n.b.	n.b.	2,0	46
	n.b.	n.b.	0,4	8	1,9	11	n.b.	n.b.	0,3	7
	n.b.	n.b.	8,7	163	80,4	460	n.b.	n.b.	6,8	158
C ₁₄ -FA	n.b.	n.b.	1,03	19	2,8	16	n.b.	n.b.	0,69	16
C ₁₆ -FA	n.b.	n.b.	2,61	49	7,3	42	n.b.	n.b.	1,29	30
C ₁₈ -FA	n.b.	n.b.	1,52	28	3,4	20	n.b.	n.b.	0,76	18
Σ SCFA	n.b.	n.b.	5,15	97	13,5	77	n.b.	n.b.	2,74	63
C ₂₂ -FA	n.b.	n.b.	1,16	22	3,2	18	n.b.	n.b.	0,94	22
C ₂₄ -FA	n.b.	n.b.	2,13	40	11,1	64	n.b.	n.b.	1,02	24
C ₂₆ -FA	n.b.	n.b.	3,56	67	13,9	80	n.b.	n.b.	2,34	54
C ₂₈ -FA	n.b.	n.b.	2,91	55	1,0	6	n.b.	n.b.	2,90	67
C ₃₀ -FA	n.b.	n.b.	0,38	7	3,8	22	n.b.	n.b.	1,06	25
Σ LCFA	n.b.	n.b.	10,1	190	33,1	189	n.b.	n.b.	8,26	191

Tabelle A.1. Fortsetzung

Tabelle A.1.	Fortsetzung
--------------	-------------

160-964D-	5H-4, 5	6-58 cm	5H-4, 58-60 cm		5H-4, 137-139 cm		5H-4, 139-141 c m		6H-2, 70-72 cm	
$\begin{array}{l} \mbox{Teufe [mbsf]} \\ \mbox{Sapropel} \\ \mbox{TOC [\%]} \\ \mbox{CaCO}_3 [\%] \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TOC/TS} \\ \mbox{δ^{13}C$} \\ \mbox{Uk37'} \\ \mbox{SST [°C]} \end{array}$	37,66		37,68		38,47		38,49		44,30	
	S23		S23		S24		\$24		S27	
	4,17		3,09		20,05		14,15		7,75	
	28,0		36,4		2,1		9,6		38,7	
	3,44		2,92		4,31		5,47		3,10	
	1,21		1,06		4,66		2,59		2,50	
	-25,1		-24,6		n.b.		n.b.		n.b.	
	0,62		0,62		0,73		0,70		0,81	
	17,2		17,0		20,3		19,5		22,7	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,28	7	0,37	12	1,95	10	0,32	2	0,79	10
n-C ₂₉ H ₆₀	0,75	18	0,77	25	3,25	16	0,43	3	1,21	16
n-C ₃₁ H ₆₄	0,89	21	0,82	27	4,72	24	0,97	7	1,71	22
n-C ₃₃ H ₆₈	0,35	8	0,35	11	2,14	11	1,63	12	0,84	11
Summe	2,3	55	2,3	74	12,1	60	3,4	24	4,6	59
Σ n-Alkane	3,3	78	3,7	120	19,4	97	10,5	74	6,9	88
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}H_{47}OH\\ n\text{-}C_{24}H_{49}OH\\ n\text{-}C_{25}H_{51}OH\\ n\text{-}C_{26}H_{53}OH\\ n\text{-}C_{27}H_{55}OH\\ n\text{-}C_{28}H_{57}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30:1}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30}H_{61}OH\\ \Sigma \ LCOH\\ \Sigma \ n\text{-}Alkohole \end{array}$	0,27 0,66 0,37 3,31 0,63 4,52 0,62 3,93 3,31 11,8 20,9	7 16 9 80 15 108 15 94 80 283 503	0,07 0,22 0,05 0,80 0,12 1,00 0,15 0,64 0,77 2,8 5,1	2 7 26 4 32 5 21 25 90 164	1,03 3,45 0,84 8,45 1,36 7,20 0,91 11,11 6,09 25,2 64,2	5 17 4 27 36 5 55 30 126 320	n.b. 1,61 n.b. 3,52 n.b. 5,29 n.b. 2,85 13,27 n.b.	0 11 0 25 0 37 0 20 94 0	0,20 0,79 0,33 1,51 0,64 2,13 0,29 1,48 1,48 5,9 11,1	3 10 4 19 8 27 4 19 19 76 143
$C_{37:3}$ -Alkenon	10,2	245	1,51	49	17,6	88	10,7	75	4,0	52
$C_{37:2}$ -Alkenon	16,9	405	2,44	79	47,1	235	25,3	179	17,0	220
Σ Alkenone	54,9	1318	8,93	289	135,76	677	74,57	527	40,05	517
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β-Sitosterol β-Sitostanol Dinosterol Σ Sterole	0,69 0,06 0,34 0,12 0,59 0,14 0,17 5,1	16 1 8 3 14 3 4 122	0,35 0,14 0,27 0,14 0,57 0,27 0,14 4,4	11 5 9 5 18 9 5 141	5,68 7,42 10,24 9,20 19,11 20,80 12,18 175,1	28 37 51 46 95 104 61 873	1,95 2,99 2,82 3,49 5,87 6,33 7,40 59,8	14 21 25 41 45 52 423	0,42 0,12 0,37 0,10 1,32 1,38 1,60 9,8	5 1 5 17 18 21 126
C ₃₀ -Keto-ole	n.b.	n.b.	3,8	124	42,6	212	16,54	117	6,4	83
C ₃₂ -Keto-ole	n.b.	n.b.	0,6	20	17,2	86	10,65	75	6,7	87
Σ Keto-ole	n.b.	n.b.	4,5	144	61,3	306	29,90	211	13,2	170
C ₂₈ -Diole	n.b.	n.b.	1,8	60	22,2	111	19,01	134	3,4	44
C ₃₀ -Diole	n.b.	n.b.	4,4	144	94,0	469	20,21	143	9,5	123
C ₃₂ -Diole	n.b.	n.b.	1,1	35	16,4	82	2,24	16	3,8	49
Σ Diole	n.b.	n.b.	7,4	239	142,4	710	45,62	322	16,7	215
C ₁₄ -FA	n.b.	n.b.	1,0	31	5,4	27	2,23	16	2,0	26
C ₁₆ -FA	n.b.	n.b.	2,6	84	15,3	77	3,48	25	5,2	66
C ₁₈ -FA	n.b.	n.b.	1,0	34	8,6	43	1,87	13	2,3	30
Σ SCFA	n.b.	n.b.	4,6	149	29,3	146	7,58	54	9,5	123
C ₂₂ -FA	n.b.	n.b.	0,2	8	7,4	37	5,7	41	4,2	54
C ₂₄ -FA	n.b.	n.b.	0,3	11	29,6	148	24,2	171	14,9	193
C ₂₆ -FA	n.b.	n.b.	0,8	25	29,3	146	25,1	177	22,5	291
C ₂₈ -FA	n.b.	n.b.	1,0	32	24,3	121	27,1	191	31,8	410
C ₃₀ -FA	n.b.	n.b.	0,5	18	7,3	36	6,7	48	12,4	160
Σ LCFA	n.b.	n.b.	2,9	94	97,9	488	88,8	628	85,9	1108

160-964D-	6H-3, 11	3-115 cm	6H-5, 58-60 cm		6H-7, 49-51 cm		7H-1, 25-27 cm		7H-6, 98-100 cm	
Teufe [mbsf]	46,23		48,68		51,59		51,85		60,08	
Sapropel	S29		S32		S37		S38		S41	
TOC [%]	18,31		14,37		10,64		6,80		8,75	
CaCO ₃ [%]	2,4		10,2		21,3		40,8		42,1	
TS [%]	4,10		5,05		5,05		1,54		4,58	
TOC/TS	4,47		2,85		2,11		4,42		1,91	
δ^{13} C	-24,1		n.b.		-23,6		n.b.		-23,8	
Uk37'	0,77		0,79		0,82		0,79		0,78	
SST [°C]	21,5		22,1		22,9		22,0		21,7	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
$n-C_{27}H_{56}$	1,82	10	1,35	9	0,78	7	0,80	12	0,44	5
$n-C_{29}H_{60}$	3,25	18	3,34	23	1,42	13	1,08	16	0,72	8
$n-C_{31}H_{64}$	4,85	26	4,16	29	2,11	20	1,63	24	1,01	12
$n-C_{33}H_{68}$	2,18	12	1,98	14	0,96	9	0,78	11	0,46	5
Summe	12,1	66	10,8	75	5,3	49	4,3	63	2,6	30
Σ <i>n</i> -Alkane	19,6	107	16,2	113	8,9	84	7,2	106	4,8	55
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}H_{47}OH\\ n\text{-}C_{24}H_{49}OH\\ n\text{-}C_{25}H_{51}OH\\ n\text{-}C_{26}H_{53}OH\\ n\text{-}C_{27}H_{55}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{57}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30:1}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30}H_{61}OH\\ \Sigma \ LCOH\\ \Sigma \ n\text{-}Alkohole \end{array}$	0,88	5	0,86	6	0,30	3	0,20	3	0,06	1
	3,06	17	3,03	21	1,12	11	0,96	14	0,35	4
	0,61	3	0,71	5	0,31	3	0,28	4	0,24	3
	4,60	25	5,17	36	2,16	20	1,72	25	0,92	11
	1,08	6	0,82	6	0,56	5	0,44	6	0,32	4
	7,47	41	7,16	50	2,86	27	2,58	38	1,14	13
	0,91	5	0,49	3	0,56	5	0,25	4	0,16	2
	9,47	52	9,13	64	3,12	29	2,43	36	1,13	13
	6,93	38	5,25	37	1,84	17	1,51	22	0,84	10
	22,1	120	20,6	143	9,0	75	6,8	100	3,3	37
	58,2	318	49,4	344	17,9	168	15,7	230	8,4	96
$\begin{array}{l} C_{37:3}\text{-}Alkenon\\ C_{37:2}\text{-}Alkenon\\ \Sigma \ Alkenone \end{array}$	12,0	65	11,5	80	6,4	60	2,1	31	8,1	92
	39,9	218	43,7	304	28,6	269	7,6	112	28,3	323
	108,4	592	117,4	817	75,7	711	21,0	308	78,3	895
Cholesterin	6,0	33	4,5	31	1,0	10	0,9	13	n.b.	n.b.
Cholestanol	16,6	91	9,3	65	1,4	13	0,6	9	n.b.	n.b.
Diatomsterol	9,7	53	7,4	51	1,3	12	0,8	11	n.b.	n.b.
Diatomstanol	17,9	98	9,9	69	1,7	16	0,6	8	n.b.	n.b.
β -Sitosterol	18,0	98	12,9	90	2,3	21	0,9	13	n.b.	n.b.
β -Sitostanol	25,7	141	15,6	108	4,1	39	1,4	20	n.b.	n.b.
Dinosterol	10,4	57	6,7	47	2,0	19	0,7	10	n.b.	n.b.
Σ Sterole	197,6	1079	121,3	844	25,3	237	14,9	219	n.b.	n.b.
C_{30} -Keto-ole	108,6	593	31,9	222	45,0	423	4,4	65	n.b.	n.b.
C_{32} -Keto-ole	42,7	233	17,5	122	22,0	207	5,0	74	n.b.	n.b.
Σ Keto-ole	171,9	939	59,9	417	76,0	714	14,1	207	n.b.	n.b.
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	54,2	296	8,6	60	13,8	129	3,8	56	n.b.	n.b.
	78,8	431	44,2	308	41,9	394	7,4	109	n.b.	n.b.
	8,3	46	6,8	48	8,1	76	2,1	31	n.b.	n.b.
	158,1	863	59,6	415	73,5	691	19,6	288	n.b.	n.b.
C ₁₄ -FA	2,5	14	6,8	47	2,6	24	1,2	17	n.b.	n.b.
C ₁₆ -FA	7,6	42	23,4	163	9,7	91	3,2	48	n.b.	n.b.
C ₁₈ -FA	2,8	15	6,5	45	3,7	35	1,4	20	n.b.	n.b.
Σ SCFA	12,9	70	36,7	255	15,9	150	5,8	85	n.b.	n.b.
C ₂₂ -FA	7,8	43	3,8	27	1,3	12	1,5	22	n.b.	n.b.
C ₂₄ -FA	45,8	250	18,9	132	3,5	33	6,4	95	n.b.	n.b.
C ₂₆ -FA	39,5	216	19,0	133	2,6	24	8,3	122	n.b.	n.b.
C ₂₈ -FA	23,6	129	10,0	69	2,9	27	9,3	136	n.b.	n.b.
C ₃₀ -FA	4,5	25	2,7	19	1,4	13	1,7	24	n.b.	n.b.
Σ LCFA	121,3	662	54,5	379	11,7	110	27,2	400	n.b.	n.b.

Tabelle A.1.Fortsetzung

Tabelle A.1.	Fortsetzung
--------------	-------------

160-964D-	7H-CC,	01-03 cm	7H-CC,	03-05 cm	9H-2, 14	9-150 cm	9H-3, 0	3-04 cm	10H-2, (01-03 cm
Teufe [mbsf]	61,13		61,15		73,59		73,63		81,61	
Sapropel	S43		S43		S48		S48		S54	
TOC [%]	19,49		13,36		4,01		3,38		15,03	
CaCO ₃ [%]	5,1		21,2		38,1		62,7		3,9	
TS [%]	8,87		5,84		1,95		3,86		5,57	
TOC/TS	2,20		2,29		2,06		0,88		2,70	
δ^{13} C	n.b.		n.b.		n.b.		-21,3		-23,0	
Uk37'	0,79		0,85		0,80		0,80		0,84	
SST [°C]	22.0		23,9		22,3		22,4		23,7	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆ n-C ₂₉ H ₆₀ n-C ₃₁ H ₆₄ n-C ₃₃ H ₆₈ Summe Σ <i>n</i> -Alkane	0,37 0,60 1,39 2,08 4,5 13,1	2 3 7 11 23 67	1,59 2,38 3,50 1,74 9,2 14,6	12 18 26 13 69 109	0,10 0,14 0,31 0,51 1,1 3,21	2 3 13 26 80	0,28 0,44 0,66 0,35 1,7 2,66	8 13 19 10 51 79	1,27 2,74 4,18 2,03 10,2 17,4	8 18 28 13 68 116
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}\text{H}_{47}\text{OH} \\ n\text{-}C_{24}\text{H}_{49}\text{OH} \\ n\text{-}C_{25}\text{H}_{51}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{27}\text{H}_{55}\text{OH} \\ n\text{-}C_{28}\text{H}_{57}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30:1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30}\text{H}_{61}\text{OH} \\ \Sigma \text{ LCOH} \\ \Sigma \text{ n-Alkohole} \end{array}$	n.b.	n.b.	0,64	5	n.b.	n.b.	0,02	1	0,25	2
	3,26	17	2,73	20	0,34	8	0,17	5	1,55	10
	n.b.	n.b.	0,72	5	n.b.	n.b.	0,04	1	0,31	2
	3,85	20	3,59	27	0,50	13	0,28	8	1,88	13
	n.b.	n.b.	1,34	10	n.b.	n.b.	0,04	1	0,34	2
	5,35	27	4,83	36	0,90	23	0,04	13	2,04	14
	n.b.	n.b.	1,17	9	n.b.	n.b.	0,04	1	0,25	2
	n.b.	n.b.	4,53	34	n.b.	n.b.	0,13	4	2,55	17
	3,71	19	5,25	39	0,51	13	0,37	11	1,71	11
	16,2	83	16,4	123	2,26	56	1,28	38	7,18	48
	n.b.	n.b.	24,8	186	n.b.	n.b.	1,57	46	18,5	123
$C_{37:3}$ -Alkenon	18,1	93	16,4	123	1,9	47	1,0	30	4,6	31
$C_{37:2}$ -Alkenon	67,0	344	97,5	730	7,4	184	4,1	122	25,2	167
Σ Alkenone	173,0	888	255,0	1909	19,9	497	10,1	299	59,9	398
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β-Sitosterol β-Sitostanol Dinosterol Σ Sterole	3,2 5,4 8,4 21,4 12,3 21,3 13,2 162,7	16 28 43 110 63 109 68 835	2,0 14,1 3,9 22,0 6,3 21,1 5,4 162,0	15 105 29 165 47 158 40 1213	0,22 0,19 0,25 0,25 0,96 0,38 0,63 5,5	5 5 6 24 9 16 137	0,42 0,08 0,17 0,07 0,31 0,23 0,20 1,9	12 2 5 2 9 7 4 56	3,0 3,0 4,8 4,8 3,0 4,64 1,16 51,4	20 20 32 32 20 31 8 342
C ₃₀ -Keto-ole	3,9	20	37,9	284	1,7	42	3,3	97	n.b.	n.b.
C ₃₂ -Keto-ole	2,0	10	11,6	87	2,1	52	4,3	126	n.b.	n.b.
Σ Keto-ole	6,5	33	51,9	389	4,2	104	7,9	234	n.b.	n.b.
C_{28} -Diole	24,6	126	37,1	278	0,30	7	0,4	13	n.b.	n.b.
C_{30} -Diole	26,8	137	50,3	376	1,95	49	6,6	196	n.b.	n.b.
C_{32} -Diole	2,2	11	6,4	48	0,22	6	0,5	15	n.b.	n.b.
Σ Diole	58,9	302	99,0	741	2,72	68	6,1	181	n.b.	n.b.
C ₁₄ -FA	2,3	12	1,8	14	0,88	22	2,0	58	n.b.	n.b.
C ₁₆ -FA	4,3	22	3,2	24	2,20	55	6,8	202	n.b.	n.b.
C ₁₈ -FA	2,5	13	2,8	21	1,48	37	2,7	80	n.b.	n.b.
Σ SCFA	9,1	46	7,8	59	4,56	114	11,5	341	n.b.	n.b.
C ₂₂ -FA	24,2	124	11,5	86	0,96	24	0,53	16	n.b.	n.b.
C ₂₄ -FA	55,2	283	26,6	199	2,46	61	0,76	22	n.b.	n.b.
C ₂₆ -FA	44,2	226	26,8	201	2,93	73	0,54	16	n.b.	n.b.
C ₂₈ -FA	42,1	216	45,5	340	3,25	81	0,78	23	n.b.	n.b.
C ₃₀ -FA	1,8	10	12,2	91	0,23	6	0,28	8	n.b.	n.b.
Σ LCFA	166,5	854	122,6	917	9,83	245	2,9	86	n.b.	n.b.

Tabelle A.1. Fortsetzung

160-964D-	10H-2, 6	62-64 cm	10H-3, 68-70 cm			
$\begin{array}{c} \mbox{Teufe [mbsf]} \\ \mbox{Sapropel} \\ \mbox{TOC [\%]} \\ \mbox{CaCO_3 [\%]} \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TS [\%]} \\ \mbox{TOC/TS} \\ \mbox{$\delta^{13}C$} \\ \mbox{Uk37'} \\ \mbox{SST [^C]} \end{array}$	82 S 19 2 10 1, -2 0, 2	,22 55 ,97 ,20 96 2,3 83 3,3	83,78 S58 11,60 30,0 7,03 1,65 -22,8 0,86 24,0			
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC		
n-C ₂₇ H ₅₆	1,54	8	1,43	12		
n-C ₂₉ H ₆₀	2,62	13	1,99	17		
n-C ₃₁ H ₆₄	4,46	22	3,10	27		
n-C ₃₃ H ₆₈	2,29	11	1,46	13		
Summe	10,9	55	8,0	69		
Σ n-Alkane	16,7	84	13,7	118		
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}\text{H}_{47}\text{OH} \\ n\text{-}C_{24}\text{H}_{49}\text{OH} \\ n\text{-}C_{25}\text{H}_{51}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{27}\text{H}_{55}\text{OH} \\ n\text{-}C_{28}\text{H}_{57}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30:1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30}\text{H}_{61}\text{OH} \\ \Sigma \text{ LCOH} \\ \Sigma \text{ n-Alkohole} \end{array}$	0,47	2	0,46	4		
	2,98	15	2,35	20		
	0,56	3	0,87	7		
	4,56	23	2,87	25		
	0,77	4	0,58	5		
	5,71	29	3,93	34		
	0,61	3	0,40	3		
	4,59	23	2,47	21		
	3,80	19	4,24	37		
	17,1	85	13,4	115		
	23,5	23	18,2	157		
$\begin{array}{l} C_{37:3}\text{-}Alkenon\\ C_{37:2}\text{-}Alkenon\\ \Sigma \ Alkenone \end{array}$	12,2	61	4,2	36		
	60,0	300	24,9	214		
	136,5	683	59,9	517		
Cholesterin	10,0	50	2,68	23		
Cholestanol	6,01	30	1,54	13		
Diatomsterol	13,3	66	4,37	38		
Diatomstanol	6,03	30	2,44	21		
β-Sitosterol	11,6	58	4,18	36		
β-Sitostanol	3,18	16	2,82	24		
Dinosterol	8,9	45	1,10	10		
Σ Sterole	121,1	607	38,9	336		
C ₃₀ -Keto-ole	4,4	22	13,5	117		
C ₃₂ -Keto-ole	0,5	3	9,4	81		
Σ Keto-ole	5,1	25	24,2	209		
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	16,5	82	7,5	65		
	22,6	113	22,5	194		
	2,6	13	4,7	40		
	41,6	208	38,9	335		
C ₁₄ -FA	4,7	24	1,3	11		
C ₁₆ -FA	12,2	61	4,2	36		
C ₁₈ -FA	6,2	31	1,9	16		
Σ SCFA	23,1	116	7,4	63		
C ₂₂ -FA	52,8	264	9,8	84		
C ₂₄ -FA	62,6	313	18,0	155		
C ₂₆ -FA	51,3	257	17,9	155		
C ₂₈ -FA	31,0	155	9,4	81		
C ₃₀ -FA	14,0	70	2,3	20		
Σ LCFA	211,7	1060	57,5	495		

Tabelle A.2.Pauschalparameter und Konzentrationen ausgewählter Biomarker in den Sapropelen
der Bohrungen 967A+C (Eratosthenes Seamount).

160-967C-	1H-1, 6	6-68 cm	1H-3, 6	8-70 cm	1H-5, 8	6-88 cm	1H-6, 14	4-146 cm	1H-7, 1	5-17 cm
Teufe [mbsf]	0,66		3,68		6,86		8,94		9,15	
Sapropel	S1		S2		S5		S6		S6	
TOC [%]	3,02		2,96		7,71		2,51		3,63	
CaCO ₃ [%]	36,2		34,9		30,0		33,1		31,3	
TS [%]	2,20		2,38		2,75		2,49		2,19	
TOC/TS	1,37		1,24		2,80		1,01		1,66	
Uk37'	0,69		0,63		0,77		0,51		0,64	
SST [°C]	19,2		17,4		21,6		14,0		17,6	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,22	7	0,26	9	0,43	6	0,31	12	0,23	6
n-C ₂₉ H ₆₀	0,57	19	0,67	23	0,90	12	0,58	23	0,64	18
n-C ₃₁ H ₆₄	0,65	22	0,74	25	1,34	17	0,70	28	0,79	22
n-C ₃₃ H ₆₈	0,24	8	0,31	11	0,68	9	0,34	14	0,23	6
Summe	1,7	56	2,0	67	3,3	43	1,9	77	1,9	52
Σ n-Alkane	2,4	79	2,7	91	4,5	59	2,7	106	2,7	73
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}\text{H}_{47}\text{OH} \\ n\text{-}C_{24}\text{H}_{49}\text{OH} \\ n\text{-}C_{25}\text{H}_{51}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{27}\text{H}_{55}\text{OH} \\ n\text{-}C_{28}\text{H}_{57}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30:1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30}\text{H}_{61}\text{OH} \\ \Sigma \text{ LCOH} \\ \Sigma \text{ n-Alkohole} \end{array}$	0,11	4	0,66	22	0,36	5	0,31	12	0,74	20
	0,65	21	0,81	27	1,99	26	0,58	23	0,45	12
	0,28	9	0,88	30	0,75	10	1,01	40	2,16	59
	0,93	31	1,14	39	3,36	44	1,10	44	0,96	26
	0,26	9	0,38	13	0,61	8	0,30	12	0,68	19
	1,18	39	1,24	42	3,44	45	1,12	45	1,22	34
	0,29	10	0,28	9	0,24	3	0,14	6	0,18	5
	0,41	13	0,50	17	2,57	33	1,93	77	1,62	45
	0,73	24	0,73	25	1,49	19	0,68	27	0,82	22
	3,5	115	3,9	133	10,3	133	3,5	139	3,5	95
	5,8	192	7,6	256	17,3	224	8,2	328	9,7	268
$C_{37:3}$ -Alkenon	0,5	17	2,1	73	3,7	48	3,7	149	4,1	113
$C_{37:2}$ -Alkenon	1,1	37	3,7	124	12,6	163	4,0	159	7,2	197
Σ Alkenone	3,9	130	15,3	517	39,2	509	19,1	763	24,1	664
$\begin{array}{l} Cholesterin\\ Cholestanol\\ Diatomsterol\\ Diatomstanol\\ \beta-Sitosterol\\ \beta-Sitostanol\\ Dinosterol\\ \Sigma \ Sterole \end{array}$	0,38	13	0,50	17	1,06	14	0,27	11	0,64	18
	0,09	3	0,19	6	0,40	5	0,11	4	0,20	6
	0,35	12	0,48	16	1,48	19	0,64	25	1,06	29
	0,15	5	0,23	8	0,41	5	0,15	6	0,24	7
	0,86	29	1,15	39	3,27	42	1,41	56	2,75	76
	0,46	15	0,58	20	1,03	13	0,33	13	0,75	21
	1,49	49	1,41	48	7,26	94	0,90	36	2,41	66
	7,1	235	8,3	283	27,0	350	8,0	318	15,0	414
C_{30} -Keto-ole	2,1	70	1,6	53	9,4	122	2,6	105	4,1	114
C_{32} -Keto-ole	0,8	25	5,5	187	2,1	28	2,3	91	0,5	13
Σ Keto-ole	2,9	97	7,2	242	11,9	155	5,0	198	5,3	146
C ₂₈ -Diole	0,4	14	0,1	4	3,0	38	1,7	69	0,7	20
C ₃₀ -Diole	8,1	270	7,3	246	21,9	284	12,2	487	14,0	386
C ₃₂ -Diole	0,7	22	0,7	24	1,9	24	2,1	83	1,0	29
Σ Diole	10,3	342	9,2	310	30,6	398	18,6	742	19,5	537
C ₁₄ -FA	1,4	46	1,1	37	3,4	44	0,8	32	1,2	32
C ₁₆ -FA	4,3	142	3,6	121	4,1	53	2,4	97	2,9	79
C ₁₈ -FA	1,5	48	1,4	47	5,2	67	1,4	55	1,2	32
Σ SCFA	7,1	236	6,1	205	12,7	164	4,6	184	5,2	144
C ₂₂ -FA C ₂₄ -FA C ₂₆ -FA C ₂₈ -FA C ₃₀ -FA Σ LCFA	0,2 0,3 0,4 0,2 0,1 1,1	6 9 14 6 2 36	0,1 0,3 0,5 0,2 0,1 1,2	3 11 17 7 4 42	0,6 0,9 2,0 1,4 0,9 5,9	8 12 26 18 12 76	0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 1,0	8 9 8 8 41	0,2 0,2 0,3 0,3 0,2 1,3	6 5 9 9 6 35

Tabelle A.2.	Fortsetzung
--------------	-------------

160-967C-	2H-1, 5	4-56 cm	2H-1, 121-123 cm 3H		3H-1, 14	6-148 cm	3H-2, 3	5-37 cm	4H-2, 50-52 cm	
Teufe [mbsf]	10,04		10,71		20,46		20,85		30,50	
Sapropel	S8		S9		\$14		S15		S18	
TOC [%]	2,98		3,13		4,39		1,77		6,17	
CaCO ₃ [%]	42,7		33,0		22,9		25,3		20,3	
TS [%]	3,43		3,57		2,85		0,28		1,55	
TOC/TS	0,87		0,88		1,54		6,28		3,97	
Uk37'	0,64		0,66		0,68		0,71		0,73	
SST [°C]	17,6		18,2		18,9		19,9		20,5	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g Sed µg/g TOC		µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
$\begin{array}{l} n{-}C_{27}H_{56} \\ n{-}C_{29}H_{60} \\ n{-}C_{31}H_{64} \\ n{-}C_{33}H_{68} \\ \text{Summe} \\ \Sigma n{-}Alkane \end{array}$	0,24	8	0,31	10	0,59	13	0,26	15	0,50	8
	0,48	16	0,64	20	1,05	24	0,47	27	1,21	20
	0,53	18	0,71	23	1,10	25	0,52	29	1,42	23
	0,23	8	0,33	11	0,62	14	0,25	14	0,64	10
	1,5	49	2,0	64	3,4	76	1,5	85	3,8	61
	2,3	76	3,1	99	5,6	128	2,5	141	5,9	96
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}H_{47}OH\\ n\text{-}C_{24}H_{49}OH\\ n\text{-}C_{25}H_{51}OH\\ n\text{-}C_{26}H_{53}OH\\ n\text{-}C_{27}H_{55}OH\\ n\text{-}C_{28}H_{57}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30:1}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30}H_{61}OH\\ \Sigma \ LCOH\\ \Sigma \ n\text{-}Alkohole \end{array}$	0,33 0,28 1,53 0,78 0,90 0,78 0,23 1,63 0,76 2,6 7,9	11 9 51 26 30 26 8 55 25 87 266	0,06 0,25 0,17 0,50 0,11 0,79 0,12 0,62 0,73 2,3 4,1	2 8 5 16 4 25 4 20 23 73 131	0,18 0,71 0,36 1,24 0,28 1,82 0,18 3,22 1,65 5,4 11,1	4 16 8 28 6 41 4 73 38 124 254	0,07 0,32 0,13 0,56 0,21 0,84 0,14 0,59 0,65 2,4 4,2	4 18 8 31 12 48 8 33 37 134 239	0,05 0,69 0,10 1,02 0,10 2,01 0,05 3,22 1,72 5,4 8,9	1 11 2 17 2 32 1 52 28 88 88 145
$\begin{array}{l} C_{37:3}\text{-}Alkenon\\ C_{37:2}\text{-}Alkenon\\ \Sigma \ Alkenone \end{array}$	2,5	83	1,6	52	3,9	89	1,4	77	4,1	67
	4,4	146	3,1	100	8,3	190	3,4	194	11,4	185
	15,4	517	10,9	350	27,8	633	8,9	504	32,2	522
Cholesterin	0,34	12	0,55	18	0,82	19	0,22	13	0,98	16
Cholestanol	0,15	5	0,24	8	1,18	27	0,44	25	3,98	65
Diatomsterol	0,56	19	0,72	23	0,68	16	0,11	6	1,33	22
Diatomstanol	0,19	6	0,34	11	1,71	39	0,50	28	3,80	62
β -Sitosterol	0,44	15	1,18	38	1,27	29	0,35	20	2,27	37
β -Sitostanol	0,18	6	0,62	20	3,34	76	0,61	35	3,42	55
Dinosterol	1,24	41	2,15	69	1,30	30	0,34	19	9,46	153
Σ Sterole	6,7	224	12,3	393	20,3	461	6,4	363	52,5	851
C ₃₀ -Keto-ole	8,7	293	4,8	152	8,7	198	2,1	119	9,9	161
C ₃₂ -Keto-ole	1,2	40	1,1	35	3,3	75	0,9	52	4,1	67
Σ Keto-ole	10,3	346	5,9	189	12,5	285	3,2	180	18,1	293
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	0,6	21	0,3	9	0,8	18	0,3	15	3,1	50
	15,4	517	5,9	189	19,7	450	3,5	200	30,1	487
	1,0	34	0,5	17	1,9	44	0,7	39	4,1	67
	18,2	610	8,2	264	26,4	601	5,6	318	42,0	680
C ₁₄ -FA	0,6	21	0,6	19	1,0	23	1,0	58	1,3	21
C ₁₆ -FA	2,3	77	2,0	64	4,4	100	3,9	218	3,8	62
C ₁₈ -FA	1,3	44	0,9	28	2,2	50	1,5	85	2,0	32
Σ SCFA	4,2	142	3,5	111	7,6	172	6,4	361	7,1	115
C ₂₂ -FA C ₂₄ -FA C ₂₆ -FA C ₂₈ -FA C ₃₀ -FA Σ LCFA	0,1 0,2 0,4 0,1 0,9	4 4 12 3 31	0,1 0,2 0,2 0,1 0,7	2 4 6 3 23	0,1 0,2 0,4 0,4 0,3 1,3	2 5 9 8 6 30	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	5 4 5 5 23	0,8 0,9 1,0 1,1 0,7 4,4	13 14 16 17 11 72

Tabelle A.2.	Fortsetzung
--------------	-------------

160-967C-	4H-4, 13	2-134 cm	4H-5, 12	5-127 cm	5H-2, 1	5-17 cm	5H-3, 4	4-46 cm	5H-3, 10	2-104 cm
Teufe [mbsf]	34,32		35,75		39,65		41,44		42,02	
Sapropel	S25		S26		S31		S34		S35	
TOC [%]	4,94		4,50		7,03		7,04		3,39	
CaCO ₃ [%]	26,0		29,0		16,3		21,0		32,6	
TS [%]	4,16		1,16		4,19		5,22		2,97	
TOC/TS	1,19		3,89		1,68		1,35		1,14	
Uk37'	0,74		0,80		0,74		0,73		0,70	
SST [°C]	20,5		22,4		20,6		20,4		19,4	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,47	10	0,35	8	0,40	6	0,32	4	0,22	7
n-C ₂₉ H ₆₀	0,77	16	0,70	16	0,97	14	0,60	9	0,46	14
n-C ₃₁ H ₆₄	0,92	19	0,83	18	1,25	18	0,75	11	0,63	19
n-C ₃₃ H ₆₈	0,53	11	0,46	10	0,67	10	0,46	7	0,29	8
Summe	2,7	54	2,3	52	3,3	47	2,1	30	1,6	47
Σ n-Alkane	4,2	85	3,6	79	4,8	69	3,1	44	2,4	70
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}H_{47}OH\\ n\text{-}C_{24}H_{49}OH\\ n\text{-}C_{25}H_{51}OH\\ n\text{-}C_{26}H_{53}OH\\ n\text{-}C_{27}H_{55}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30:1}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30}H_{61}OH\\ \Sigma \ LCOH\\ \Sigma \ n\text{-}Alkohole \end{array}$	0,28 0,94 1,83 0,32 1,65 0,26 2,39 1,14 5,6 10,8	6 19 9 37 6 34 5 48 23 113 219	0,15 0,69 0,50 1,40 0,32 1,79 0,18 3,29 1,19 5,1 10,8	3 15 11 7 40 4 73 26 113 241	0,29 1,00 0,51 2,25 0,46 2,70 0,64 3,98 2,48 8,4 17,0	4 14 7 32 7 38 9 57 35 120 241	0,21 1,05 0,56 2,57 0,59 3,81 0,99 2,33 2,80 10,2 14,9	3 15 8 36 8 54 14 33 40 145 212	0,05 0,18 0,05 0,63 0,09 0,92 0,09 0,95 0,68 2,4 3,7	2 5 1 3 27 3 28 20 71 109
$C_{37:3}$ -Alkenon	4,0	81	4,4	99	3,7	53	5,7	81	2,4	70
$C_{37:2}$ -Alkenon	11,1	226	17,6	392	10,6	150	15,5	221	5,5	164
Σ Alkenone	35,2	713	45,2	1005	30,3	431	46,9	667	17,3	512
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β -Sitosterol β -Sitostanol Dinosterol Σ Sterole	0,78 0,32 0,99 0,33 1,54 1,04 1,32 15,2	16 7 20 7 31 21 27 307	0,69 0,36 1,21 0,64 1,38 1,08 2,54 15,1	15 8 27 14 31 24 56 336	0,97 1,09 1,75 1,37 2,84 2,19 2,39 29,3	14 16 25 19 40 31 34 417	0,89 1,35 1,54 1,55 2,38 2,56 2,15 27,7	13 19 22 34 36 31 394	0,32 0,08 0,38 0,14 0,81 0,36 0,20 3,9	10 2 11 4 24 11 6 114
C ₃₀ -Keto-ole	7,7	155	6,8	152	7,7	110	4,9	70	3,1	91
C ₃₂ -Keto-ole	3,3	66	2,9	65	2,2	31	3,4	49	3,5	103
Σ Keto-ole	11,2	228	10,1	225	10,1	144	9,4	133	6,8	201
$\begin{array}{c} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	1,0	19	1,0	22	3,6	51	4,3	61	2,0	58
	12,7	257	18,0	400	31,9	454	8,0	114	6,2	183
	1,8	36	1,6	36	2,2	32	0,6	8	1,7	49
	17,3	350	23,2	516	42,0	597	10,3	146	11,2	332
C ₁₄ -FA	0,9	19	0,6	13	0,9	13	1,2	18	0,6	19
C ₁₆ -FA	3,1	62	2,3	51	3,1	45	3,3	48	1,8	53
C ₁₈ -FA	1,3	26	1,0	23	1,5	21	1,5	21	0,8	24
Σ SCFA	5,3	107	3,9	87	5,5	78	6,0	86	3,2	95
C ₂₂ -FA	0,2	5	0,1	3	0,4	5	0,9	13	0,2	5
C ₂₄ -FA	0,9	19	0,3	7	0,9	12	3,2	45	0,2	6
C ₂₆ -FA	1,3	26	0,5	12	1,4	21	5,5	78	0,4	12
C ₂₈ -FA	2,7	55	0,4	10	1,1	15	5,4	77	0,4	12
C ₃₀ -FA	0,3	7	0,7	14	0,7	10	1,7	24	0,3	8
Σ LCFA	5,5	112	2,0	45	4,5	63	16,8	239	1,5	43

160-967C-	5H-3, 14	1-143 cm	5H-5, 6	2-64 cm	5H-6, 9	9-10 cm	6H-1, 3	0-32 cm	6H-2, 14	6-148 cm
Teufe [mbsf]	42,41		44,62		45,59		47,80		50,46	
Sapropel	S36		S37		\$39		S44		S48	
TOC [%]	9,34		5,21		5,59		7,18		6,89	
CaCO ₃ [%]	11,8		21,8		28,9		27,3		22,3	
TS [%]	5,88		3,69		6,13		3,38		2,90	
TOC/TS	1,59		1,41		0,91		2,12		2,38	
Uk37'	0,76		0,74		0,80		0,72		0,86	
SST [°C]	21 1		20,7		22,3		20,1		24,2	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,47	5	0,37	7	0,32	6	0,33	5	0,38	5
n-C ₂₉ H ₆₀	1,11	12	0,73	14	0,63	11	0,84	12	1,25	18
n-C ₃₁ H ₆₄	1,28	14	0,91	18	0,98	17	1,06	15	1,00	15
n-C ₃₃ H ₆₈	0,63	7	0,63	12	0,58	10	0,53	7	0,53	8
Summe	3,5	37	2,6	51	2,5	45	2,8	38	3,2	46
Σ n-Alkane	5,3	57	3,9	74	3,8	67	4,2	58	5,0	73
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}\text{H}_{47}\text{OH} \\ n\text{-}C_{24}\text{H}_{49}\text{OH} \\ n\text{-}C_{25}\text{H}_{51}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{27}\text{H}_{55}\text{OH} \\ n\text{-}C_{28}\text{H}_{57}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30.1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30}\text{H}_{61}\text{OH} \\ \Sigma \text{ LCOH} \\ \Sigma \text{ n-Alkohole} \end{array}$	0,27 1,08 0,78 4,28 0,79 4,17 0,63 4,61 2,86 12,4 23,2	3 12 8 46 8 45 7 49 31 133 248	0,08 0,64 0,12 1,46 0,21 2,47 0,21 1,48 1,16 5,7 8,1	2 12 28 4 48 4 28 22 110 155	0,04 0,78 0,06 1,81 0,07 2,51 0,11 2,02 1,36 6,5 8,8	1 14 1 32 1 45 2 36 24 116 158	0,09 0,50 0,29 0,94 0,22 1,95 0,57 1,69 2,18 5,6 9,8	1 7 4 13 3 27 8 24 30 78 137	0,08 0,46 0,26 0,91 0,26 2,18 0,62 1,16 2,35 5,9 10,3	1 7 4 13 4 32 9 17 34 86 149
$C_{37:3}$ -Alkenon	6,1	66	3,0	58	2,6	46	4,3	60	3,5	51
$C_{37:2}$ -Alkenon	19,2	206	8,6	165	10,3	184	11,3	158	22,0	319
Σ Alkenone	55,4	594	21,2	407	24,8	444	36,0	502	53,7	780
$\begin{array}{l} Cholesterin\\ Cholestanol\\ Diatomsterol\\ Diatomstanol\\ \beta-Sitosterol\\ \beta-Sitostanol\\ Dinosterol\\ \Sigma \ Sterole \end{array}$	2,50 2,52 4,44 3,09 5,52 4,15 5,03 54,3	27 27 48 33 59 44 54 582	0,76 1,06 1,56 1,57 2,72 3,00 3,06 27,6	15 20 30 52 58 59 529	0,40 0,46 0,47 0,38 1,06 0,97 1,80 9,0	7 8 7 19 17 32 160	1,52 1,86 2,37 2,38 3,51 5,28 5,15 56,4	21 26 33 33 49 74 72 786	1,44 4,26 2,47 5,06 3,34 10,22 9,76 70,1	21 62 36 73 48 148 142 1018
C ₃₀ -Keto-ole	17,0	182	6,7	128	5,6	100	17,7	247	10,2	148
C ₃₂ -Keto-ole	11,4	122	2,7	51	2,9	51	7,0	98	5,3	77
Σ Keto-ole	28,7	307	9,9	191	8,8	158	25,5	356	15,9	230
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	3,7	40	0,8	15	2,0	37	0,9	13	0,9	13
	30,5	326	15,8	302	17,5	313	20,0	279	13,4	194
	2,9	31	2,0	39	3,0	53	1,7	24	2,4	35
	41,7	447	20,6	396	24,9	445	25,4	354	20,0	290
C ₁₄ -FA	1,0	10	0,6	11	0,5	9	1,4	20	1,4	20
C ₁₆ -FA	3,4	36	2,4	47	2,4	43	4,7	65	4,1	60
C ₁₈ -FA	1,3	14	0,9	17	1,0	17	2,0	28	3,5	51
Σ SCFA	5,6	60	3,9	75	3,8	69	8,1	112	9,0	131
C ₂₂ -FA	1,2	13	0,3	5	0,3	5	0,3	4	0,3	5
C ₂₄ -FA	7,1	76	0,8	15	0,6	10	0,6	9	1,7	25
C ₂₆ -FA	12,0	129	1,4	27	0,9	17	1,5	21	2,1	30
C ₂₈ -FA	11,2	120	1,1	22	1,0	19	1,2	16	1,5	22
C ₃₀ -FA	3,2	35	0,6	12	0,6	11	0,6	8	1,1	16
Σ LCFA	34,8	373	4,2	81	3,4	62	4,2	58	6,8	98

Tabelle A.2.Fortsetzung

ortsetzung

160-967C-	6H-6, 11	7-119 cm	7H-1, 80-82 cm		7H-6, 100-102 cm		7H-7, 4-6 cm	
Teufe [mbsf]	56,17		57	,80	65	,50	66,04	
Sapropel	S52		S	58	S	60	S62	
TOC [%]	3,69		7,	15	7,	37	5,32	
CaCO ₃ [%]	34,3		29	9,2	48	3,2	39,8	
TS [%]	4,98		7,	06	4,	58	6,50	
TOC/TS	0,74		1,	01	1,	61	0,82	
Uk37'	0,79		0,	85	0,	86	0,78	
SST [°C]	22,1		23	3,9	24	4,2	21,9	
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed µg/g TOC		µg/g Sed µg/g TOC	
n-C ₂₇ H ₅₆	0,24	6	0,32	4	0,36	5	0,33	6
n-C ₂₉ H ₆₀	0,44	12	0,68	10	0,69	9	0,53	10
n-C ₃₁ H ₆₄	0,66	18	0,90	13	1,01	14	0,76	14
n-C ₃₃ H ₆₈	0,35	9	0,53	7	0,58	8	0,50	9
Summe	1,7	46	2,4	34	2,6	36	2,1	40
Σ n-Alkane	2,6	71	3,5	49	3,9	53	3,1	59
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}H_{47}OH\\ n\text{-}C_{24}H_{49}OH\\ n\text{-}C_{25}H_{51}OH\\ n\text{-}C_{26}H_{53}OH\\ n\text{-}C_{27}H_{55}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{29}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30:1}H_{59}OH\\ n\text{-}C_{30}H_{61}OH\\ \Sigma \ LCOH\\ \Sigma \ n\text{-}Alkohole \end{array}$	0,13 0,49 0,21 2,55 0,25 1,78 0,53 1,82 1,05 5,9 9,8	3 6 69 7 48 14 49 29 159 266	0,13 0,52 0,19 1,02 0,28 1,83 0,22 1,55 1,74 5,1 9,6	2 7 3 14 4 26 3 22 24 72 134	0,12 0,46 0,25 1,05 0,30 2,02 0,31 1,24 1,59 5,1 9,0	2 6 3 14 4 27 4 17 22 69 122	0,06 0,23 0,11 0,65 0,15 1,29 0,19 0,64 0,87 3,0 5,3	1 4 2 12 3 24 4 12 16 57 99
$C_{37:3}$ -Alkenon	2,0	55	5,3	73	4,6	62	4,3	80
$C_{37:2}$ -Alkenon	7,6	206	30,1	421	28,5	387	15,4	290
Σ Alkenone	21,5	582	82,1	1148	72,2	979	39,2	738
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β -Sitosterol Dinosterol Σ Sterole	0,29 0,16 0,34 0,22 0,93 0,52 1,01 7,3	8 9 6 25 14 27 199	0,73 0,59 1,01 0,68 1,48 1,66 0,52 16,9	10 8 14 10 21 23 7 236	0,85 0,21 0,98 0,31 1,58 0,81 0,68 11,2	12 3 13 4 21 11 9 152	0,37 0,18 0,57 0,20 0,89 0,67 0,87 7,0	7 3 11 4 17 13 16 132
C ₃₀ -Keto-ole	7,6	205	9,9	139	9,5	129	4,4	83
C ₃₂ -Keto-ole	4,9	132	7,7	108	6,5	88	2,5	47
Σ Keto-ole	12,9	350	17,9	250	16,6	225	7,1	133
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	2,6	71	1,2	17	0,6	8	0,3	6
	6,3	170	3,2	45	2,8	38	1,1	20
	2,1	57	0,8	12	0,4	5	0,2	4
	11,7	316	45,6	638	51,3	696	18,0	338
C ₁₄ -FA	0,5	12	0,9	12	1,1	14	0,5	9
C ₁₆ -FA	1,9	51	3,2	45	4,2	56	1,7	32
C ₁₈ -FA	0,7	18	1,3	18	1,7	23	0,7	13
Σ SCFA	3,0	82	5,3	75	6,9	94	2,8	53
C ₂₂ -FA	0,2	5	0,4	6	0,3	4	0,2	3
C ₂₄ -FA	0,5	13	2,6	37	0,6	8	0,6	12
C ₂₆ -FA	0,9	24	4,3	60	1,1	15	1,3	25
C ₂₈ -FA	0,8	22	4,2	59	1,4	19	1,3	25
C ₃₀ -FA	0,5	13	3,1	43	0,9	12	0,6	11
Σ LCFA	2,9	78	14,6	205	4,3	58	4,1	77

160-967A-	8H-2, 12	5-127 cm	9H-1, 1	2-14 cm	9H-2, 11	7-119 cm	9H-5, 4	4-46 cm	9H-6, 6	5-67 cm	
Teufe [mbsf]	69,05		75,92		78,47		82,24		83,95		
Sapropel	S60		S63		S67		S69		S72		
TOC [%]	8,23		6,90		3,95		5,11		14,92		
CaCO ₃ [%]	26,4		30,0		47,1		52,4		7,3		
TS [%]	3,66		5,81		2,28		3,31		7,20		
TOC/TS	2,25		1,19		1,73		1,54		2,07		
Uk37'	0,78		0,83		0,87		0,85		0,89		
551[0]	2		 			ug/g Sed ug/g TOC u		23,7		24,9	
n-CazHee	µg/g Sea 0 11	μg/g TOC 1	µg/g Sea 0.39	μ <u>α/g 100</u> 6	µg/g Sea n h	n h	μg/g Sea 0.18	μg/g TOC 4	µg/g Sea 0.69	μg/g TOC 5	
n-C ₂₉ H ₆₀	0,27	3	0,57	8	n.b.	n.b.	0,36	7	1,33	9	
n-C ₃₁ H ₆₄	0,39	5	0,83	12	n.b.	n.b.	0,60	12	2,07	14	
n-C ₃₃ H ₆₈	0,19	2	0,57	8	n.b.	n.b.	0,34	7	1,08	7	
Summe	1,0	12	2,4	34	n.b.	n.b.	1,5	29	5,2	35	
Σ <i>n</i> -Alkane	1,6	19	3.8	56	n.b.	n.b.	2,4	46	9,1	61	
<i>n</i> -C ₂₃ H ₄₇ OH <i>n</i> -C ₂₄ H ₄₉ OH <i>n</i> -C ₂₅ H ₅₁ OH <i>n</i> -C ₂₆ H ₅₃ OH <i>n</i> -C ₂₇ H ₅₅ OH <i>n</i> -C ₂₇ H ₅₅ OH <i>n</i> -C ₂₈ H ₅₇ OH <i>n</i> -C ₂₉ H ₅₉ OH	n.b. 0,19 n.b. 0,37 n.b. 0,81 n.b.	n.b. 2 n.b. 4 n.b. 10 n.b.	n.b. 0,71 n.b. 1,22 n.b. 2,05 n.b.	n.b. 10 n.b. 18 n.b. 30 n.b.	n.b. 0,35 n.b. 0,77 n.b. 1,07 n.b.	n.b. 9 n.b. 20 n.b. 27 n.b.	n.b. 0,27 n.b. 0,99 n.b. 2,19 n.b.	n.b. 5 n.b. 19 n.b. 43 n.b.	n.b. 1,44 n.b. 2,50 n.b. 7,01 n.b.	n.b. 10 n.b. 17 n.b. 47 n.b.	
<i>n</i> -C _{30:1} H ₅₉ OH	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
<i>n</i> -C ₃₀ H ₆₁ OH	0,42	5	0,95	14	0,60	15	1,72	34	2,44	16	
Σ I C OH	1 8	22	4 9	72	2 8	71	5.2	101	13 4	90	
Σ n-Alkohole	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
$\begin{array}{l} C_{37:3}\text{-}Alkenon\\ C_{37:2}\text{-}Alkenon\\ \Sigma \ Alkenone \end{array}$	2,0	24	4,2	60	2,2	55	6,6	130	7,0	47	
	6,9	84	20,1	291	14,6	368	36,4	711	54,7	367	
	19,8	241	49,3	714	32,8	830	89,0	1741	127,3	853	
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β -Sitosterol β -Sitostanol Dinosterol Σ Sterole	0,38 0,48 0,56 0,59 0,89 1,71 2,61 15,9	5 6 7 11 21 32 193	0,63 0,45 1,25 0,73 1,84 1,05 1,56 15,8	9 7 18 11 27 15 23 229	0,20 0,08 0,30 0,15 0,60 0,23 0,52 4,9	5 2 8 4 15 6 13 124	0,39 0,15 0,55 0,38 1,00 0,35 0,79 7,0	8 3 11 8 20 7 15 136	3,72 6,58 6,05 8,02 11,43 19,68 17,86 133,2	25 44 54 77 132 120 892	
C_{30} -Keto-ole	5,3	65	7,1	103	3,2	81	5,4	105	16,2	109	
C_{32} -Keto-ole	2,0	24	3,7	53	2,9	74	6,6	129	14,9	100	
Σ Keto-ole	8,1	98	11,9	172	6,7	171	13,2	258	34,2	229	
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	1,1	13	0,2	3	0,5	14	1,4	27	7,5	50	
	5,8	70	6,7	97	2,6	66	3,2	63	12,7	85	
	0,9	11	0,6	9	0,3	8	0,4	8	0,9	6	
	8,6	105	8,3	120	3,8	97	5,5	107	23,2	156	
C ₁₄ -FA	0,8	9	1,1	16	0,5	12	0,7	13	0,7	5	
C ₁₆ -FA	1,1	13	2,2	32	1,2	30	1,8	35	1,8	12	
C ₁₈ -FA	0,5	6	1,1	16	0,7	17	1,1	21	0,9	6	
Σ SCFA	2,4	29	4,4	64	2,3	58	3,5	68	3,4	23	
C ₂₂ -FA	0,6	7	0,7	10	0,4	9	0,5	10	0,7	4	
C ₂₄ -FA	3,4	41	2,6	37	1,1	29	0,6	12	2,1	14	
C ₂₆ -FA	3,0	37	5,3	77	2,2	56	1,6	31	2,9	19	
C ₂₈ -FA	2,9	35	4,6	66	2,3	57	2,6	52	2,7	18	
C ₃₀ -FA	1,3	16	1,5	22	0,7	18	1,5	29	1,5	10	
Σ LCFA	11,1	134	14,7	214	6,7	169	6,8	133	9,8	66	

Tabelle A.2. Fortsetzung

160-967A-	10H-1, 1	18-20 cm	9H-CC,	17-19 cm	10H-1, 6	67-69 cm	10H-2, 2	26-28 cm	10H-2, 14	13-145 cm
Teufe [mbsf] Sapropel TOC [%] CaCO ₃ [%] TS [%] TOC/TS Uk37' SST [°C]	85 S 13 29 4, 2, 0, 2	,48 76 ,45 9,6 62 91 84 3,7	85 5, 59 1, 3, 0, 24	,59 75 16 9,5 45 56 86 4,2	85 S 19 14 4, 4, 0, 23	97 77 77 4,9 42 46 84 3,6	87 S 8, 30 2, 3, 0, 2,	,06 79 67 0,3 79 11 85 3,8	88 S 13 26 2, 5, 0, 2	,23 80 ,27 5,1 49 33 85 3,8
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,49	4	0,18	3	0,81	4	0,25	3	0,67	5
n-C ₂₉ H ₆₀	0,94	7	0,35	7	1,24	6	0,53	6	1,27	10
n-C ₃₁ H ₆₄	1,52	11	0,54	10	2,10	11	0,78	9	2,02	15
n-C ₃₃ H ₆₈	0,71	5	0,29	6	0,87	4	0,45	5	0,97	7
Summe	3,7	27	1,4	26	5,0	25	2,0	23	4,9	37
Σ <i>n</i> -Alkane	6,3	47	2,3	45	9,2	47	3,3	38	8,7	65
$\begin{array}{l} n\text{-}C_{23}\text{H}_{47}\text{OH} \\ n\text{-}C_{24}\text{H}_{49}\text{OH} \\ n\text{-}C_{25}\text{H}_{51}\text{OH} \\ n\text{-}C_{26}\text{H}_{53}\text{OH} \\ n\text{-}C_{27}\text{H}_{55}\text{OH} \\ n\text{-}C_{29}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30:1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30:1}\text{H}_{59}\text{OH} \\ n\text{-}C_{30}\text{H}_{61}\text{OH} \\ \Sigma \text{ LCOH} \\ \Sigma \text{ n-Alkohole} \end{array}$	n.b. 0,78 n.b. 1,39 n.b. 2,83 n.b. 1,19 6,2 n.b.	n.b. 6 n.b. 10 n.b. 21 n.b. 9 46 n.b.	n.b. 0,51 n.b. 0,86 n.b. 1,54 n.b. 0,87 3,8 n.b.	n.b. 10 n.b. 17 n.b. 30 n.b. 17 73 n.b.	n.b. 1,66 n.b. 1,75 n.b. 4,26 n.b. 1,85 9,5 n.b.	n.b. 8 n.b. 9 n.b. 22 n.b. n.b. 9 48 n.b.	n.b. 0,61 n.b. 0,96 n.b. 2,24 n.b. 1,20 5,0 n.b.	n.b. 7 n.b. 11 n.b. 26 n.b. 14 58 n.b.	n.b. 0,99 n.b. 1,81 n.b. 4,57 n.b. 2,47 9,8 n.b.	n.b. 7 n.b. 14 n.b. 34 n.b. 19 74 n.b.
$C_{37:3}$ -Alkenon	4,2	31	1,7	33	8,2	41	2,9	33	8,1	61
$C_{37:2}$ -Alkenon	22,8	170	10,6	205	43,3	220	16,1	186	45,3	341
Σ Alkenone	52,0	387	23,9	464	103,9	527	39,6	457	116,8	880
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β-Sitosterol β-Sitostanol Dinosterol Σ Sterole	1,84 2,93 2,20 3,04 6,05 6,82 7,20 61,5	14 22 16 23 45 51 54 457	0,36 0,26 0,48 0,43 0,74 0,49 0,99 7,5	7 5 9 8 14 9 19 146	2,39 4,03 3,60 4,48 10,61 10,46 10,49 91,2	12 20 18 23 54 53 53 463	0,68 1,13 1,01 1,34 2,16 2,11 2,39 20,4	8 13 12 25 24 28 235	2,15 4,20 3,58 5,00 7,48 10,23 10,26 83,9	16 32 27 38 56 77 77 632
C_{30} -Keto-ole	5,5	41	3,0	58	10,7	54	4,6	53	13,5	102
C_{32} -Keto-ole	6,5	49	2,7	52	7,5	38	5,9	68	10,4	78
Σ Keto-ole	13,3	99	6,2	121	20,1	102	11,6	133	26,3	198
$\begin{array}{l} C_{28}\text{-Diole} \\ C_{30}\text{-Diole} \\ C_{32}\text{-Diole} \\ \Sigma \text{ Diole} \end{array}$	3,6	27	0,6	12	8,1	41	1,4	16	6,0	45
	4,9	36	3,2	61	6,2	31	2,4	27	5,5	41
	0,4	3	0,3	5	0,8	4	0,4	5	0,5	4
	9,7	72	4,5	86	16,6	84	4,6	53	13,2	99
C ₁₄ -FA	2,9	22	0,5	10	2,3	12	0,6	6	1,2	9
C ₁₆ -FA	6,0	45	2,7	52	4,2	21	1,6	19	3,3	24
C ₁₈ -FA	2,3	17	1,8	35	2,5	13	0,9	10	1,6	12
Σ SCFA	11,3	84	5,0	97	9,1	46	3,1	35	6,1	46
C ₂₂ -FA	0,9	7	0,5	10	2,6	13	0,4	5	1,6	12
C ₂₄ -FA	4,9	37	1,0	20	15,7	80	1,3	16	7,7	58
C ₂₆ -FA	7,8	58	2,3	45	23,4	119	2,4	27	9,6	73
C ₂₈ -FA	5,4	40	2,2	43	16,5	84	1,7	20	6,1	46
C ₃₀ -FA	1,4	10	0,5	10	2,0	10	0,3	3	1,2	9
Σ LCFA	20,5	152	6,7	129	60,2	305	6,2	71	26,2	197

Tabelle A.2. Fortsetzung

Tabelle A.3. Pauschalparameter und Konzentrationen ausgewählter Biomarker in den Sedimenten der Probenserie über den C_{org}-reichen Sapropel der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken).

r										
160-969B-7H2-	73,5-7	'4,0 cm	75,5-7	'6,0 cm	76,5-7	7,0 cm	77,5-7	'8,0 cm	78,5-7	'9,0 cm
Teufe [mbsf] TOC [%] CaCO ₃ [%] TS [%] TOC/TS Uk37' SST [°C]	52, 0, 42 0, 0,	635 07 2,9 93 08 - -	52, 0, 39 0, 0, 0, 22	655 21 9,8 88 24 81 2,8	52, 1, 3' 1, 1 0, 22	675 99 1,3 24 ,6 79 2,1	52, 4, 23 1, 3 0, 21	695 98 3,4 44 ,5 78 1,8	52, 8, 20 2, 4 0, 22	705 27 0,0 09 ,0 79 2,0
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	0,08	115	0,11	53	0,24	12	0,45	9	0,71	9
n-C ₂₉ H ₆₀	0,19	273	0,22	105	0,52	26	0,85	17	1,27	15
n-C ₃₁ H ₆₄	0,30	422	0,32	154	0,76	38	1,37	28	1,94	23
n-C ₃₃ H ₆₈	0,15	208	0,16	75	0,32	16	0,53	11	0,81	10
Summe	0,7	1018	0,8	386	1,8	92	3,2	64	4,7	57
n-C ₂₄ H ₄₉ OH n-C ₂₆ H ₅₃ OH n-C ₂₈ H ₅₇ OH n-C ₃₀ H ₆₁ OH Σ LCOH	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	0,05 0,15 0,21 0,12 0,5	23 71 102 59 256	0,20 0,40 0,81 0,48 1,9	10 20 41 24 95	0,44 0,65 1,42 0,69 3,2	9 13 28 14 64	0,75 1,27 2,60 1,68 6,3	9 15 31 20 76
$C_{37:3}$ -Alkenon	n.q.	n.q.	0,09	42	1,24	63	3,28	66	5,04	61
$C_{37:2}$ -Alkenon	n.q.	n.q.	0,38	183	4,72	237	11,65	234	18,67	226
Σ Alkenone	n.q.	n.q.	1,0	466	11,3	567	28,6	575	41,7	505
Cholesterin	n.q.	n.q.	0,12	56	0,47	24	1,12	22	1,56	19
Cholestanol	n.q.	n.q.	0,04	19	0,27	14	1,23	25	2,07	25
Diatomsterol	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,36	18	0,94	19	1,24	15
Diatomstanol	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,14	7	1,02	20	1,80	22
β -Sitosterol	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	1,04	52	2,72	55	4,81	58
β -Sitostanol	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,43	22	1,52	31	2,77	33
Dinosterol	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,59	29	1,48	30	2,55	31
Σ Sterole	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	7,8	394	19,3	388	35,3	427
C ₃₀ -Keto-ole	n.q.	n.q.	0,11	54	1,52	76	1,99	40	6,06	73
C ₃₂ -Keto-ole	n.q.	n.q.	0,10	49	0,64	32	0,88	18	1,79	22
Summe	n.q.	n.q.	0,2	103	2,2	108	2,9	58	7,9	95
C ₂₈ -Diole	n.q.	n.q.	0,05	26	6,17	310	7,84	157	23,77	287
C ₃₀ -Diole	n.q.	n.q.	0,11	52	11,46	576	10,42	209	39,91	483
C ₃₂ -Diole	n.q.	n.q.	0,03	13	2,51	126	2,22	45	7,05	85
Summe	n.q.	n.q.	0,2	91	20,1	1012	20,5	411	70,7	855
C ₁₄ -FA	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,63	32	1,35	27	0,72	9
C ₁₆ -FA	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	2,30	115	5,52	111	3,41	41
C ₁₈ -FA	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,67	34	2,05	41	1,00	12
Σ SCFA	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	3,6	181	8,9	179	5,1	62
C ₂₂ -FA C ₂₄ -FA C ₂₆ -FA C ₂₈ -FA C ₃₀ -FA Σ LCFA	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	0,16 0,13 0,15 0,16 0,11 0,7	76 64 70 78 52 340	0,39 1,24 1,49 1,35 3,44 7,9	20 63 75 68 173 398	0,96 3,64 4,09 3,81 4,56 17,1	19 73 82 77 92 342	1,40 6,65 9,92 8,98 12,32 39,3	17 80 120 109 149 475

160-969B-7H2-	81,5-8	32,0 cm	82,0-8	32,5 cm	83,0-8	3,5 cm	84,0-8	5,0 cm	84,0-8	5,0 cm
Teufe [mbsf]	52,	715	52,	720	52,	730	52,	740	52,	755
TOC [%]	15	,94	23	,93	32	;,63	30	,74	29	,39
CaCO ₃ [%]	12	2,5	2	,0	0	,3	0	,2	0	,2
TS [%]	2,	82	5,	04	3,	50	3,	68	3,	37
TOC/TS	5	,7	4	,8	9	,3	8	,4	8	,7
Uk37'	0,	80	0,	79	0,	78	0,	77	0,	78
SST [°C]	22	2,3	22	2,2	2'	1,9	2'	1,4	2	1,7
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g ТОС
n-C ₂₇ H ₅₆	1,23	8	1,70	7	2,19	7	2,00	6	2,34	8
n-C ₂₉ H ₆₀	2,12	13	2,98	12	4,14	13	3,52	11	4,58	16
n-C ₃₁ H ₆₄	3,05	19	4,46	19	5,63	17	5,61	18	6,04	21
n-C ₃₃ H ₆₈	1,34	8	1,72	7	2,23	7	2,35	8	2,84	10
Summe	7,7	49	10,9	45	14,2	44	13,5	44	15,8	54
n-C ₂₄ H ₄₉ OH	1,36	9	1,69	7	2,07	6	2,00	6	2,81	10
n-C ₂₆ H ₅₃ OH	2,06	13	2,72	11	3,26	10	3,18	10	4,51	15
n-C ₂₈ H ₅₇ OH	5,96	37	3,46	14	8,21	25	7,58	25	10,35	35
n-C ₃₀ H ₆₁ OH	2,66	17	5,06	21	6,87	21	5,67	18	8,43	29
Σ LCOH	12,1	76	12,9	54	20,4	63	18,4	60	26,1	89
$C_{37:3}$ -Alkenon	11,3	71	15,1	63	19,5	60	13,6	44	21,5	73
$C_{37:2}$ -Alkenon	44,5	279	58,7	245	70,9	217	44,5	145	74,1	252
Σ Alkenone	107,3	673	129,9	543	166,5	510	93,2	303	179,6	611
Cholesterin Cholestanol Diatomsterol Diatomstanol β-Sitosterol β-Sitostanol Dinosterol Σ Sterole	3,2 3,5 3,8 3,2 8,9 3,7 4,5 62,4	20 22 24 20 56 23 28 391	4,7 6,3 6,3 5,9 16,0 10,2 7,9 115,1	20 26 25 67 43 33 481	8,3 12,5 10,8 9,3 24,2 13,0 13,7 185,7	25 38 33 29 74 40 42 569	6,9 11,2 9,5 9,1 21,3 13,6 11,5 168,3	22 37 31 30 69 44 37 547	11,2 17,8 14,0 14,6 29,7 20,3 17,9 255,4	38 61 48 50 101 69 61 869
C ₃₀ -Keto-ole	7,4	46	14,5	61	12,3	38	12,7	41	27,8	95
C ₃₂ -Keto-ole	2,1	13	4,0	17	3,6	11	2,0	6	12,1	41
Summe	9,5	60	18,5	77	15,9	49	14,7	48	39,9	136
C ₂₈ -Diole	12,2	77	13,7	57	26,8	82	20,0	65	58,5	199
C ₃₀ -Diole	18,3	115	26,7	111	40,8	125	30,3	99	134,6	458
C ₃₂ -Diole	3,2	20	3,5	15	5,7	17	2,5	8	22,0	75
Summe	33,7	212	43,9	183	73,3	225	52,9	172	215,1	732
C ₁₄ -FA	3,8	24	3,3	14	4,4	13	3,4	11	5,9	20
C ₁₆ -FA	14,6	91	11,8	49	14,7	45	12,0	39	24,7	84
C ₁₈ -FA	5,0	31	3,1	13	5,4	16	4,8	16	10,1	34
Σ SCFA	23,4	147	18,3	76	24,5	75	20,3	66	40,8	139
C ₂₂ -FA	3,2	20	6,6	28	15,6	48	17,0	55	14,2	48
C ₂₄ -FA	9,6	61	29,6	124	66,2	203	59,3	193	52,1	177
C ₂₆ -FA	15,0	94	37,4	156	79,9	245	70,9	231	64,0	218
C ₂₈ -FA	14,0	88	33,6	140	71,0	218	62,4	203	63,4	216
C ₃₀ -FA	11,8	74	21,8	91	25,4	78	15,9	52	32,5	111
Σ LCFA	53,6	336	129,0	539	258,0	791	225,5	734	226,2	770

Tabelle A.3. Fortsetzung

160-969B-7H2-	86,5-8	37,0 cm	88,0-8	8,5 cm	89,0-8	9,5 cm	90,0-9	0,5 cm	91,0-9	2,0 cm
Teufe [mbsf] TOC [%] CaCO ₃ [%] TS [%] TOC/TS Uk37' SST [°C]	52, 30 0 3, 10 0, 2	765 ,57 ,3 06 0,0 78 1,9	52, 31 0 4, 7 0, 22	780 ,17 ,1 29 ,3 79 2,1	52, 23 0 4, 4 0, 22	790 ,98 ,6 97 ,8 81 2,7	52, 22 13 3, 6 0, 22	800 ,29 3,3 43 ,5 81 2,6	52, 12 37 2, 4 0, 23	810 ,74 91 ,4 84 3,5
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC
n-C ₂₇ H ₅₆	2,29	7	2,10	7	1,75	7	1,65	7	1,11	9
n-C ₂₉ H ₆₀	4,61	15	4,54	15	3,54	15	3,08	14	1,84	14
n-C ₃₁ H ₆₄	6,12	20	5,84	19	4,95	21	4,52	20	2,75	22
n-C ₃₃ H ₆₈	2,78	9	2,47	8	2,13	9	1,97	9	1,38	11
Summe	15,8	52	14,9	48	12,4	52	11,2	50	7,1	56
n-C ₂₄ H ₄₉ OH	2,78	9	2,51	8	2,11	9	1,84	8	1,27	10
n-C ₂₆ H ₅₃ OH	4,72	15	3,84	12	3,54	15	2,94	13	2,17	17
n-C ₂₈ H ₅₇ OH	7,76	25	8,41	27	8,78	37	4,44	20	3,85	30
n-C ₃₀ H ₆₁ OH	9,93	32	8,73	28	7,32	31	3,22	14	3,87	30
Σ LCOH	25,2	82	23,5	75	21,7	91	12,4	56	11,2	88
$C_{37:3}$ -Alkenon	21,8	71	18,3	59	18,9	79	11,7	52	8,7	68
$C_{37:2}$ -Alkenon	78,9	258	69,1	222	80,9	337	48,6	218	45,0	353
Σ Alkenone	191,8	627	165,8	532	196,3	818	111,9	502	97,5	766
Cholesterin	10,7	35	8,3	27	7,5	31	3,5	16	1,73	14
Cholestanol	16,3	52	18,6	60	17,1	71	7,8	35	2,05	16
Diatomsterol	12,8	42	10,3	33	10,0	42	6,2	28	1,54	12
Diatomstanol	12,2	40	13,9	44	11,9	50	7,2	32	0,92	7
β -Sitosterol	29,1	95	28,2	91	24,4	102	12,1	54	3,93	31
β -Sitostanol	20,1	66	26,9	86	18,5	77	9,2	41	1,79	14
Dinosterol	18,0	59	14,4	46	13,6	57	7,7	34	3,44	27
Σ Sterole	231,9	759	249,0	799	201,4	840	117,2	526	33,6	264
C ₃₀ -Keto-ole	38,7	127	24,5	79	23,2	97	14,5	65	10,9	85
C ₃₂ -Keto-ole	17,0	56	14,8	48	11,2	47	4,8	21	5,0	40
Summe	55,7	182	39,3	126	34,4	143	19,2	86	15,9	125
C ₂₈ -Diole	66,2	217	27,1	87	36,1	150	19,1	86	7,7	60
C ₃₀ -Diole	218,7	716	61,8	198	105,3	439	38,4	172	27,0	212
C ₃₂ -Diole	35,9	117	11,1	36	18,2	76	6,9	31	5,7	44
Summe	320,9	1050	100,0	321	159,6	666	64,4	289	40,4	317
C14-FA	4,8	16	5,7	18	5,5	23	2,2	10	0,9	7
C16-FA	13,2	43	20,3	65	23,7	99	15,4	69	4,2	33
C18-FA	7,0	23	9,7	31	10,6	44	3,1	14	2,2	17
Σ SCFA	25,1	82	35,6	114	39,7	166	20,6	93	7,3	57
C ₂₂ -FA	13,6	44	11,8	38	5,7	24	3,0	13	1,1	9
C ₂₄ -FA	58,5	191	43,9	141	18,4	77	12,4	56	1,8	14
C ₂₆ -FA	70,6	231	50,0	161	24,0	100	17,3	78	3,1	24
C ₂₈ -FA	68,7	225	30,6	98	19,1	80	15,2	68	2,1	16
C ₃₀ -FA	39,0	128	21,2	68	10,5	44	11,4	51	1,2	9
Σ LCFA	250,4	819	157,6	506	77,8	324	59,2	266	9,3	73

Tabelle A.3. Fortsetzung

160-969B-7H2-	92,5-9	3,0 cm	93,5-9	94,0 cm	95,5-9	6,0 cm	
Teufe [mbsf] TOC [%] CaCO ₃ [%] TS [%] TOC/TS Uk37' SST [°C]	52,825 4,66 59,9 1,45 3,2 0,82		52, 0, 6 [,] 1, 0, 0, 24	835 38 1,4 74 9,2 88 4,8	52,855 0,14 63,4 0,90 0,2 0,84 23,6		
	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	µg/g Sed	µg/g TOC	
n-C ₂₇ H ₅₆	0,28	6	0,06	16	0,06	43	
n-C ₂₉ H ₆₀	0,51	11	0,13	36	0,14	102	
n-C ₃₁ H ₆₄	0,75	16	0,19	51	0,20	141	
n-C ₃₃ H ₆₈	0,36	8	0,10	25	0,10	69	
Summe	1,9	41	0,5	128	0,5	355	
n-C ₂₄ H ₄₉ OH	0,61	13	0,06	15	0,01	8	
n-C ₂₆ H ₅₃ OH	1,02	22	0,13	34	0,08	60	
n-C ₂₈ H ₅₇ OH	1,03	22	0,13	36	0,10	71	
n-C ₃₀ H ₆₁ OH	0,81	17	0,06	16	0,06	42	
Σ LCOH	3,5	74	0,4	100	0,3	181	
$\begin{array}{l} C_{37:3}\text{-}Alkenon\\ C_{37:2}\text{-}Alkenon\\ \Sigma \ Alkenone \end{array}$	1,83	39	0,02	5	0,01	4	
	8,29	178	0,14	36	0,03	19	
	21,6	463	0,4	94	0,1	48	
Cholesterin	0,40	9	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Cholestanol	0,29	6	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Diatomsterol	0,31	7	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Diatomstanol	0,24	5	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
β -Sitosterol	0,27	6	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
β -Sitostanol	0,17	4	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Dinosterol	0,70	15	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Σ Sterole	9,0	193	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₃₀ -Keto-ole	1,48	32	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₃₂ -Keto-ole	0,48	10	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Summe	2,0	42	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₂₈ -Diole	1,47	32	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₃₀ -Diole	4,88	105	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₃₂ -Diole	0,89	19	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Summe	7,2	155	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₁₄ -FA	0,56	12	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₁₆ -FA	2,41	52	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₁₈ -FA	1,62	35	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
Σ SCFA	4,6	99	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	
C ₂₂ -FA C ₂₄ -FA C ₂₆ -FA C ₂₈ -FA C ₃₀ -FA Σ LCFA	0,38 0,89 2,01 1,69 1,59 6,6	8 19 43 36 34 141	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q. n.q.	

Tabelle A.3. Fortsetzung

Tabelle A.4.Pauschalparameter und aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den
Sapropelen der Bohrung 964D (Ionisches Becken).

160-964D-	1H-1, 72-74 cm	1H-1, 74-76 cm	2H-3, 67-69 cm	2H-3, 69-71 cm	2H-3, 81-83 cm
Teufe [mbsf]	0,72	0,74	7,77	7,79	7,91
Sapropel	S1	S1	S4	S4	S4
TOC [%]	2,80	2,85	2,79	2,99	5,22
CaCO₃ [%]	39,0	38,5	40,0	37,5	31,2
TS [%]	1,75	1,79	2,20	4,68	2,61
TOC/TS	1,60	1,59	1,27	0,64	2,00
δ ¹³ C	-22,0	-22,3	-24,7	n.b.	-24,0
Uk37'	0,56	(0,63)	0,47	0,50	0,48
SST [°C]	15,2	(17,3)	12,7	13,4	13,0
CPI ₃₁	5,3	2,3	6,1	6,2	3,9
CPI ₂₅₋₃₃	3,6	1,9	4,1	4,1	2,6
ACL ₂₇₋₃₁	29,56	29,58	29,56	29,55	29,52
ACL ₂₇₋₃₃	30,11	30,17	30,07	30,01	30,01
HPA	0,59	n.b.	0,57	0,56	0,79
C ₂₇ -Sterole [%]	23	18	18	16	17
C ₂₈ -Sterole [%]	25	18	17	15	26
C ₂₉ -Sterole [%]	52	64	64	69	57
Δ^0/Δ^5	0,20	0,27	0,24	0,17	0,33
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	0,31	0,35	0,34	0,26	0,30
Δ ^ν /Δ ⁵ -24-Et	0,90	0,86	0,38	0,48	0,37
SCFA/LCFA	5,3	1,1	1,9	1,0	0,9

Tabelle A.4. Fortsetzung

160-964D-	2H-3, 83-85 cm	2H-4, 23-25 cm	2H-4, 25-27 cm	2H-4, 84-86 cm	2H-4, 86-88 cm
Teufe [mbsf]	7,93	8,83	8,85	9,44	9,46
Sapropel	S4	S5	S5	S6	S6
TOC [%]	4,44	5,07	3,87	2,66	3,68
CaCO ₃ [%]	27,9	34,4	34,3	34,6	31,8
TS [%]	2,56	4,54	3,16	2,01	2,78
TOC/TS	1,73	1,12	1,23	1,32	1,32
δ ¹³ C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Uk37'	0,49	0,67	0,71	0,57	0,56
SST [°C]	13,2	18,6	19,9	15,6	15,3
CPI ₃₁	7,4	8,2	8,1	7,7	8,2
CPI ₂₅₋₃₃	4,4	4,8	4,9	5,1	5,1
ACL ₂₇₋₃₁	29,63	29,70	29,65	29,59	29,57
ACL ₂₇₋₃₃	30,08	30,18	30,16	30,02	30,02
HPA	0,8	0,6	0,6	0,8	0,7
C ₂₇ -Sterole [%]	18	19	24	15	21
C ₂₈ -Sterole [%]	27	24	26	36	29
C ₂₉ -Sterole [%]	55	57	50	49	50
Δ^0/Δ^5	0,27	0,24	0,21	0,22	0,31
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	0,23	0,29	0,27	0,21	0,21
Δ ^ν /Δ [°] -24-Et	0,37	0,48	0,62	0,36	0,65
SCFA/LCFA	1,0	0,9	1,0	1,9	1,6

160-964D-	2H-4, 92-94 cm	2H-4, 94-96 cm	3H-2, 83-85 cm	3H-4, 47-49 cm	3H-5, 31-33 cm
Teufe [mbsf]	9,52	9,54	15,93	18,57	19,91
Sapropel	S6	S6	S8	S9	S10
TOC [%]	2,44	2,97	2,35	2,90	2,40
CaCO ₃ [%]	35,9	35,1	28,0	47,0	47,0
TS [%]	2,37	2,50	3,14	1,14	2,62
TOC/TS	1,03	1,19	0,75	2,55	0,91
δ¹³C	-24,4	n.b.	-23,8	n.b.	n.b.
Uk37'	0,57	0,66	0,61	0,73	0,56
SST [°C]	15,5	18,2	16,9	20,3	15,3
CPI ₃₁	3,2	5,9	3,5	3,6	4,0
CPI ₂₅₋₃₃	2,3	3,3	2,5	2,5	2,6
ACL ₂₇₋₃₁	29,43	29,52	29,51	29,44	29,47
ACL ₂₇₋₃₃	30,00	29,99	30,00	30,00	29,95
HPA	0,6	0,7	0,5	0,6	n.b.
C ₂₇ -Sterole [%]	32	26	20	26	n.b.
C ₂₈ -Sterole [%]	26	29	20	32	n.b.
C ₂₉ -Sterole [%]	42	45	60	42	n.b.
$\Delta_{0}^{0}/\Delta_{2}^{0}$	0,13	0,17	0,17	0,19	n.b.
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	0,29	0,19	0,70	0,41	n.b.
Δ [∨] /Δ [°] -24-Et	0,75	0,76	1,00	1,08	n.b.
SCFA/LCFA	1,8	1,4	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A.4. Fortsetzung

Tabelle A.4 Fortsetzung

160-964D-	4H-5, 66-68 cm	4H-5, 141-143 cm	4H-6, 92-94 cm	4H-7, 35-37 cm	5H-4, 54-56 cm
Teufe [mbsf]	29,76	30,51	31,52	32,45	37,64
Sapropel	S15	S16	S17	S18	S23
TOC [%]	4,99	5,33	17,49	5,04	4,33
CaCO₃ [%]	33,4	49,2	2,0	58,0	17,4
TS [%]	2,20	2,45	4,01	2,00	3,03
TOC/TS	2,27	2,18	4,37	2,52	1,43
δ¹³C	-22,9	n.b.	-21,85	n.b.	n.b.
Uk37'	0,69	0,70	0,77	0,74	0,63
SST [°C]	19,1	19,5	21,5	20,5	17,4
CPI ₃₁	4,9	10,1	8,5	4,7	9,4
CPI ₂₅₋₃₃	3,2	4,9	5,4	2,8	4,6
ACL ₂₇₋₃₁	29,60	29,71	29,84	29,57	29,68
ACL ₂₇₋₃₃	30,18	30,33	30,41	30,16	30,25
HPA	0,5	0,6	0,7	0,4	0,6
C ₂₇ -Sterole [%]	20	20	24	34	22
C ₂₈ -Sterole [%]	25	37	31	28	31
C ₂₉ -Sterole [%]	55	43	45	39	47
Δ^{0}/Δ^{2}	0,46	0,42	0,71	0,12	0,26
$\Delta_{0}^{22}/\Delta_{2}^{0,22}$ -24-Me	0,38	0,56	0,56	0,41	0,43
Δ ^ν /Δ [°] -24-Et	1,51	0,31	0,62	1,12	0,53
SCFA/LCFA	n.b.	0,5	0,4	n.b.	0,3

160-964D-	5H-4, 56-58 cm	5H-4, 58-60 cm	5H-4, 137-139 cm	5H-4, 139-141 c m	6H-2, 70-72 cm
Teufe [mbsf]	37,66	37,68	38,47	38,49	44,30
Sapropel	S23	S23	S24	S24	S27
TOC [%]	4,17	3,09	20,05	14,15	7,75
CaCO₃ [%]	28,0	36,4	2,1	9,6	38,7
TS [%]	3,44	2,92	4,31	5,47	3,10
TOC/TS	1,21	1,06	4,66	2,59	2,50
δ'°C	-25,1	-24,6	n.b.	n.b.	n.b.
Uk37'	0,62	0,62	0,73	0,70	0,81
SST [°C]	17,2	17,0	20,3	19,5	22,7
CPI ₃₁	7,5	4,0	4,9	9,1	5,8
CPI ₂₅₋₃₃	4,8	2,7	3,5	4,6	4,1
ACL ₂₇₋₃₁	29,63	29,47	29,56	29,63	29,50
ACL ₂₇₋₃₃	30,15	30,00	30,17	30,27	30,15
HPA	0,8	0,5	0,7	0,7	0,5
C ₂₇ -Sterole [%]	38	32	21	23	19
C ₂₈ -Sterole [%]	23	28	26	32	19
C ₂₉ -Sterole [%]	39	40	53	45	62
$\Delta_{2}^{0}/\Delta_{2}^{2}$	0,09	0,40	1,31	1,53	0,29
Δ ²² /Δ ^{3,22} -24-Me	0,35	0,52	0,90	1,24	0,27
Δ ⁰ /Δ ⁰ -24-Et	0,24	0,47	1,09	1,08	1,05
SCFA/LCFA	n.b.	1,6	0,3	0,1	0,1

Tabelle A.4. Fortsetzung

Tabelle A.4. Fortsetzung

160-964D-	6H-3, 113-115 cm	6H-5, 58-60 cm	6H-7, 49-51 cm	7H-1, 25-27 cm	7H-6, 98-100 cm
Teufe [mbsf]	46,23	48,68	51,59	51,85	60,08
Sapropel	S29	S32	S37	S38	S41
TOC [%]	18,31	14,37	10,64	6,80	8,75
CaCO ₃ [%]	2,4	10,2	21,3	40,8	42,1
TS [%]	4,10	5,05	5,05	1,54	4,58
TOC/TS	4,47	2,85	2,11	4,42	1,91
δ ¹³ C	-24,1	n.b.	-23,6	n.b.	-23,8
Uk37'	0,77	0,79	0,82	0,79	0,78
SST [°C]	21,5	22,1	22,9	22,0	21,7
CPI ₃₁	4,9	4,9	4,4	3,9	4,5
CPI ₂₅₋₃₃	3,5	3,6	3,0	2,4	2,9
ACL ₂₇₋₃₁	29,61	29,64	29,62	29,47	29,53
ACL ₂₇₋₃₃	30,22	30,25	30,23	30,11	30,14
HPA	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
C ₂₇ -Sterole [%]	27	27	22	26	n.b.
C ₂₈ -Sterole [%]	31	28	29	27	n.b.
C ₂₉ -Sterole [%]	42	45	49	47	n.b.
Δ^0/Δ°	2,77	2,07	1,40	0,67	n.b.
$\Delta_{2}^{22}/\Delta_{2}^{5,22}$ -24-Me	1,85	1,34	1,31	0,75	n.b.
Δ [∪] /Δ [°] -24-Et	1,43	1,21	1,78	1,56	n.b.
SCFA/LCFA	0,1	0,7	1,4	0,2	n.b.

160-964D-	7H-CC, 01-03 cm	7H-CC, 03-05 cm	9H-2, 149-150 cm	9H-3, 03-04 cm	10H-2, 01-03 cm
Teufe [mbsf]	61,13	61,15	73,59	73,63	81,61
Sapropel	S43	S43	S48	S48	S54
TOC [%]	19,49	13,36	4,01	3,38	15,03
CaCO₃ [%]	5,1	21,2	38,1	62,7	3,9
TS [%]	8,87	5,84	1,95	3,86	5,57
TOC/TS	2,20	2,29	2,06	0,88	2,70
δ'°C	n.b.	n.b.	n.b.	-21,3	-23,0
Uk37'	0,79	0,85	0,80	0,80	0,84
SST [°C]	22,0	23,9	22,3	22,4	23,7
CPI ₃₁	10,5	3,7	8,5	6,0	3,5
CPI ₂₅₋₃₃	4,9	2,9	4,1	3,9	2,5
ACL ₂₇₋₃₁	29,57	29,51	29,59	29,55	29,71
ACL ₂₇₋₃₃	30,17	30,17	30,26	30,25	30,36
HPA	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4
C ₂₇ -Sterole [%]	22	28	16	39	30
C ₂₈ -Sterole [%]	34	31	28	19	35
C ₂₉ -Sterole [%]	44	41	56	42	35
$\Delta_{22}^{0}/\Delta_{522}^{0}$	1,69	7,05	0,86	0,19	1,00
$\Delta_{0}^{22}/\Delta_{5}^{3,22}$ -24-Me	2,55	5,64	1,00	0,41	1,00
Δ̆/Δ̆-24-Et	1,73	3,35	0,40	0,74	1,55
SCFA/LCFA	0,1	0,1	0,5	4,0	n.b.

Tabelle A.4. Fortsetzung

Tabelle A.4. Fortsetzung

160-964D-	10H-2, 62-64 cm	10H-3, 68-70 cm
Teufe [mbsf]	82,22	83,78
Sapropel	S55	S58
TOC [%]	19,97	11,60
CaCO ₃ [%]	2,7	30,0
TS [%]	10,20	7,03
TOC/TS	1,96	1,65
δ ¹³ C	-22,3	-22,8
Uk37'	0,83	0,86
SST [°C]	23,3	24,0
CPI ₃₁	10,3	4,2
CPI ₂₅₋₃₃	5,7	3,2
ACL ₂₇₋₃₁	29,68	29,51
ACL ₂₇₋₃₃	30,37	30,15
HPA	0,6	0,6
C ₂₇ -Sterole [%]	34	28
C ₂₈ -Sterole [%]	35	39
C ₂₉ -Sterole [%]	31	33
$\Delta_{2}^{0}/\Delta_{2}^{2}$	0,60	0,57
$\Delta_{\Delta}^{22}/\Delta_{\Sigma}^{5,22}$ -24-Me	0,45	0,56
Δ ^ν /Δ [°] -24-Et	0,27	0,67
SCFA/LCFA	0,1	0,1
Tabelle A.5.Pauschalparameter und aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den
Sapropelen der Bohrungen 967A+C (Eratosthenes Seamount).

160-967C-	1H-1, 66-68 cm	1H-3, 68-70 cm	1H-5, 86-88 cm	1H-6, 144-146 cm	1H-7, 15-17 cm
Teufe [mbsf]	0,66	3,68	6,86	8,94	9,15
Sapropel	S1	\$2	\$5	S6	S6
TOC [%]	3,02	2,96	7,71	2,51	3,63
CaCO ₃ [%]	36,2	34,9	30,0	33,1	31,3
TS [%]	2,20	2,38	2,75	2,49	2,19
TOC/TS	1,37	1,24	2,80	1,01	1,66
Uk37'	0,69	0,63	0,77	0,51	0,64
SST [°C]	19,2	17,4	21,6	14,0	17,6
CPI ₃₁	6,6	5,9	7,3	5,4	6,6
CPI ₂₅₋₃₃	4,5	4,6	4,8	4,2	4,4
ACL ₂₇₋₃₁	29,59	29,58	29,68	29,49	29,68
ACL ₂₇₋₃₃	30,07	30,11	30,35	30,11	30,09
HPA	0,66	0,66	0,77	0,64	0,61
C ₂₇ -Sterole [%]	20	22	18	15	17
C ₂₈ -Sterole [%]	26	27	35	38	27
C ₂₉ -Sterole [%]	54	51	47	47	55
Δ^0/Δ^5	0,24	0,39	0,38	0,41	0,31
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	0,44	0,48	0,27	0,23	0,22
Δ ⁰ /Δ ⁵ -24-Et	0,53	0,50	0,31	0,24	0,27
SCFA/LCFA	6,6	4,9	2,2	4,5	4,1

Zur Erklärung der verwendeten Parameter siehe zweite Seite des Anhangs.

Tabelle A.5. Fortsetzung

160-967C-	2H-1, 54-56 cm	2H-1, 121-123 cm	3H-1, 146-148 cm	3H-2, 35-37 cm	4H-2, 50-52 cm
Teufe [mbsf]	10,04	10,71	20,46	20,85	30,50
Sapropel	S8	S9	S14	S15	S18
TOC [%]	2,98	3,13	4,39	1,77	6,17
CaCO₃ [%]	42,7	33,0	22,9	25,3	20,3
TS [%]	3,43	3,57	2,85	0,28	1,55
TOC/TS	0,87	0,88	1,54	6,28	3,97
Uk37'	0,64	0,66	0,68	0,71	0,73
SST [°C]	17,6	18,2	18,9	19,9	20,5
CPI ₃₁	4,5	3,2	2,4	2,7	3,0
CPI ₂₅₋₃₃	3,3	2,4	2,0	2,1	2,3
ACL ₂₇₋₃₁	29,47	29,48	29,37	29,42	29,59
ACL ₂₇₋₃₃	30,01	30,07	30,03	30,01	30,17
HPA	0,60	0,48	0,58	0,58	0,54
C ₂₇ -Sterole [%]	24	22	23	27	26
C ₂₈ -Sterole [%]	47	33	31	31	27
C ₂₉ -Sterole [%]	29	44	46	42	47
Δ^0/Δ^5	0,42	0,43	1,44	1,97	4,08
$\Delta^{22} / \Delta^{5,22}$ -24-Me	0,34	0,48	2,50	4,74	2,85
Δ ⁰ /Δ ⁵ -24-Et	0,42	0,52	2,85	2,72	1,51
SCFA/LCFA	4,5	4,8	5,8	15,9	1,6

160-967C-	4H-4, 132-134 cm	4H-5, 125-127 cm	5H-2, 15-17 cm	5H-3, 44-46 cm	5H-3, 102-104 cm
Teufe [mbsf]	34,32	35,75	39,65	41,44	42,02
Sapropel	S25	S26	S31	S34	S35
TOC [%]	4,94	4,50	7,03	7,04	3,39
CaCO ₃ [%]	26,0	29,0	16,3	21,0	32,6
TS [%]	4,16	1,16	4,19	5,22	2,97
TOC/TS	1,19	3,89	1,68	1,35	1,14
Uk37'	0,74	0,80	0,74	0,73	0,70
SST [°C]	20,5	22,4	20,6	20,4	19,4
CPI ₃₁	3,7	3,8	4,8	6,1	5,5
CPI ₂₅₋₃₃	2,9	2,7	3,6	4,4	4,0
ACL ₂₇₋₃₁	29,41	29,51	29,65	29,52	29,62
ACL ₂₇₋₃₃	30,12	30,20	30,33	30,28	30,22
HPA	0,67	0,67	0,69	0,82	0,57
C ₂₇ -Sterole [%]	22	19	21	21	18
C ₂₈ -Sterole [%]	28	37	28	27	23
C ₂₉ -Sterole [%]	50	44	51	52	59
Δ^0/Δ^5	0,42	0,52	1,13	1,52	0,25
$\Delta^{22} / \Delta^{5,22}$ -24-Me	0,33	0,53	0,78	1,01	0,37
Δ ⁰ /Δ ⁵ -24-Et	0,91	0,78	1,16	2,26	0,45
SCFA/LCFA	1,0	1,9	1,2	0,4	2,2

Tabelle A.5. Fortsetzung

Tabelle A.5. Fortsetzung

160-967C-	5H-3, 141-143 cm	5H-5, 62-64 cm	5H-6, 9-10 cm	6H-1, 30-32 cm	6H-2, 146-148 cm
Teufe [mbsf]	42,41	44,62	45,59	47,80	50,46
Sapropel	S36	S37	S39	S44	S48
TOC [%]	9,34	5,21	5,59	7,18	6,89
CaCO ₃ [%]	11,8	21,8	28,9	27,3	22,3
TS [%]	5,88	3,69	6,13	3,38	2,90
TOC/TS	1,59	1,41	0,91	2,12	2,38
Uk37'	0,76	0,74	0,80	0,72	0,86
SST [°C]	21,1	20,7	22,3	20,1	24,2
CPI ₃₁	3,5	4,6	6,0	4,7	2,7
CPI ₂₅₋₃₃	3,0	3,9	4,1	3,2	2,6
ACL ₂₇₋₃₁	29,49	29,53	29,66	29,65	29,49
ACL ₂₇₋₃₃	30,26	30,36	30,42	30,29	30,26
HPA	0,77	0,69	0,73	0,60	0,57
C ₂₇ -Sterole [%]	24	18	19	17	22
C ₂₈ -Sterole [%]	31	24	22	27	17
C ₂₉ -Sterole [%]	44	59	59	56	61
Δ^0/Δ^2	1,01	1,40	1,16	1,23	2,97
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	0,70	1,01	0,82	1,00	2,05
Δ [∨] /Δ [°] -24-Et	0,75	1,10	0,91	2,43	3,87
SCFA/LCFA	0,2	0,9	1,1	1,9	1,3

160-967C-	6H-6, 117-119 cm	7H-1, 80-82 cm	7H-6, 100-102 cm	7H-7, 4-6 cm
Teufe [mbsf]	56,17	57,80	65,50	66,04
Sapropel	S52	S58	S60	S62
TOC [%]	3,69	7,15	7,37	5,32
CaCO₃ [%]	34,3	29,2	48,2	39,8
TS [%]	4,98	7,06	4,58	6,50
TOC/TS	0,74	1,01	1,61	0,82
Uk37'	0,79	0,85	0,86	0,78
SST [°C]	22,1	23,9	24,2	21,9
CPI ₃₁	4,2	4,6	3,9	4,4
CPI ₂₅₋₃₃	2,9	3,4	2,9	3,2
ACL ₂₇₋₃₁	29,63	29,62	29,63	29,54
ACL ₂₇₋₃₃	30,33	30,36	30,37	30,36
HPA	0,78	0,64	0,63	0,57
C ₂₇ -Sterole [%]	17	22	23	18
C ₂₈ -Sterole [%]	26	23	32	31
C ₂₉ -Sterole [%]	57	56	45	51
Δ^0/Δ^5	0,56	0,80	0,24	0,48
$\Delta^{22}/\Delta^{5,22}$ -24-Me	0,64	0,67	0,31	0,35
Δ ⁰ /Δ ⁵ -24-Et	0,56	2,07	0,51	0,75
SCFA/LCFA	1,0	0,4	1,6	0,7

Tabelle A.5. Fortsetzung

Tabelle A.5. Fortsetzung

160-967A-	8H-2, 125-127 cm	9H-1, 12-14 cm	9H-2, 117-119 cm	9H-5, 44-46 cm	9H-6, 65-67 cm
Teufe [mbsf]	69,05	75,92	78,47	82,24	83,95
Sapropel	S60	S63	S67	S69	S72
TOC [%]	8,23	6,90	3,95	5,11	14,92
CaCO ₃ [%]	26,4	30,0	47,1	52,4	7,3
TS [%]	3,66	5,81	2,28	3,31	7,20
TOC/TS	2,25	1,19	1,73	1,54	2,07
Uk37'	0,78	0,83	0,87	0,85	0,89
SST [°C]	21,7	23,2	24,4	23,7	24,9
CPI ₃₁	4,4	6,0	n.b.	8,2	7,8
CPI ₂₅₋₃₃	3,2	3,8	n.b.	4,3	4,7
ACL ₂₇₋₃₁	29,75	29,49	n.b.	29,73	29,67
ACL ₂₇₋₃₃	30,40	30,34	n.b.	30,48	30,37
HPA	0,64	0,69	n.b.	0,75	0,73
C ₂₇ -Sterole [%]	13	15	15	16	16
C ₂₈ -Sterole [%]	28	29	30	32	27
C ₂₉ -Sterole [%]	59	56	54	52	58
Δ^0/Δ^5	1,28	0,72	0,76	0,38	1,77
$\Delta^{22} / \Delta^{5,22}$ -24-Me	1,06	0,59	0,58	0,70	1,33
Δ ⁰ /Δ ⁵ -24-Et	1,92	0,57	1,34	0,35	1,72
SCFA/LCFA	0,2	0,3	0,3	0,5	0,3

160-967A-	9H-CC, 17-19 cm	10H-1, 18-20 cm	10H-1, 67-69 cm	10H-2, 26-28 cm	10H-2, 143-145 cm
Teufe [mbsf]	85.59	85.48	85.97	87.06	88.23
Sapropel	S75	S76	S77	S79	S 80
TOC [%]	5,16	13,45	19,71	8,67	13,27
CaCO ₃ [%]	59,5	29,6	14,9	30,3	26,1
TS [%]	1,45	4,62	4,42	2,79	2,49
TOC/TS	3,56	2,91	4,46	3,11	5,33
Uk37'	0,86	0,84	0,84	0,85	0,85
SST [°C]	24,2	23,7	23,6	23,8	23,8
CPI ₃₁	6,9	6,6	6,6	8,4	6,7
CPI ₂₅₋₃₃	3,3	3,3	3,5	3,8	4,0
ACL ₂₇₋₃₁	29,68	29,70	29,62	29,69	29,69
ACL ₂₇₋₃₃	30,39	30,34	30,21	30,44	30,34
HPA	0,73	0,63	0,65	0,71	0,65
C ₂₇ -Sterole [%]	18	13	12	16	12
C ₂₈ -Sterole [%]	31	24	23	23	26
C ₂₉ -Sterole [%]	52	63	65	61	61
Δ^0/Δ°	0,71	1,59	1,69	1,67	1,95
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	0,89	1,38	1,24	1,32	1,40
Δ ^υ /Δ ⁵ -24-Et	0,66	1,13	0,99	0,98	1,37
SCFA/LCFA	0,8	0,6	0,2	0,5	0,2

Tabelle A.5. Fortsetzung

Tabelle A.6. Pauschalparameter und aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den Sedimenten der Probenserie über den C_{org}-reichen Sapropel der Bohrung 969B (Mittelmeerrücken).

Zur Erklärung der verwendeten Parameter siehe zweite Seite des Anhangs.

160-969B-7H2-	73,5-74,0 cm	75,5-76,0 cm	77,5-78,0 cm	79,5-80,0 cm	80,5-81,0 cm	81,5-82,0 cm
Teufe [mbsf]	52,635	52,655	52,675	52,695	52,705	52,715
TOC [%]	0,07	0,21	1,99	5,0	8,3	15,9
CaCO₃ [%]	42,9	39,8	31,3	23,4	20,0	12,5
TS [%]	0,93	0,88	1,24	1,44	2,09	2,82
TOC/TS	0,1	0,2	1,6	3,5	4,0	5,7
Uk37'	-	0,81	0,79	0,78	0,79	0,80
SST [°C]	-	22,8	22,1	21,8	22,0	22,3
ACL ₂₇₋₃₁	29,76	29,65	29,68	29,69	29,63	29,57
ACL ₂₇₋₃₃	30,42	30,30	30,27	30,24	30,20	30,16
HPA	-	0,39	0,48	0,48	0,54	0,59
C ₂₇ -Sterole [%]	-	-	14	19	15	16
C ₂₈ -Sterole [%]	-	-	19	26	28	29
C ₂₉ -Sterole [%]	-	-	42	40	41	40
C ₃₀ -Sterole [%]	-	-	24	15	15	16
Δ^0/Δ^5	0,20	0,33	0,57	1,10	1,33	1,10
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	-	-	0,39	1,08	1,46	0,84
Δ [∪] /Δ ^ͽ -24-Et	-	-	0,42	0,56	0,58	0,41
SCFA/LCFA	-	-	0,45	0,52	0,13	0,44

160-969B-7H2-	82,0-82,5 cm	83,0-83,5 cm	84,0-85,0 cm	85,5-86,0 cm	86,5-87,0 cm	88,0-88,5 cm
Teufe [mbsf]	52,72	52,73	52,74	52,76	52,77	52,78
TOC [%]	23,9	32,6	30,7	29,4	30,6	31,3
CaCO₃ [%]	2,0	0,25	0,17	0,17	0,33	0,08
TS [%]	5,04	3,50	3,68	3,37	3,06	4,29
TOC/TS	4,7	9,3	8,4	8,7	10,0	7,3
Uk37'	0,79	0,78	0,77	0,78	0,78	0,79
SST [°C]	22,2	21,9	21,4	21,7	21,9	22,1
ACL ₂₇₋₃₁	29,60	29,58	29,65	29,57	29,59	29,60
ACL ₂₇₋₃₃	30,14	30,11	30,23	30,19	30,19	30,16
HPA	0,46	0,53	0,53	0,58	0,54	0,54
C ₂₇ -Sterole [%]	14	17	15	16	16	19
C ₂₈ -Sterole [%]	26	28	27	31	29	27
C ₂₉ -Sterole [%]	44	40	41	39	40	41
C ₃₀ -Sterole [%]	15	15	17	14	15	13
Δ^0/Δ^5	1,35	1,52	1,64	1,60	1,50	2,22
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	0,93	0,87	0,95	1,04	0,95	1,35
Δ ⁰ /Δ ⁵ -24-Et	0,64	0,54	0,64	0,68	0,69	0,95
SCFA/LCFA	0,14	0,09	0,09	0,18	0,10	0,23

Tabelle A.6. Fortsetzung

Tabelle A.6. Fortsetzung

160-969B-7H2-	89,0-89,5 cm	90,0-90,5 cm	91,0-92,0 cm	92,5-93,0 cm	93,5-94,0 cm	95,5-96,0 cm
Teufe [mbsf]	52,79	52,80	52,81	52,83	52,84	52,86
TOC [%]	24,0	22,3	12,7	4,7	0,38	0,14
CaCO₃ [%]	0,6	13,3	37,4	59,9	61,4	63,4
TS [%]	4,97	3,43	2,91	1,45	1,74	0,90
TOC/TS	4,8	6,5	4,4	3,2	0,2	0,2
Uk37'	0,81	0,81	0,84	0,82	0,88	0,84
SST [°C]	22,7	22,6	23,5	22,9	24,8	23,6
ACL ₂₇₋₃₁	29,63	29,62	29,57	29,61	29,67	29,68
ACL ₂₇₋₃₃	30,21	30,21	30,24	30,25	30,33	30,32
HPA	0,58	0,50	0,56	0,63	-	-
C ₂₇ -Sterole [%]	17	14	17	12	-	-
C ₂₈ -Sterole [%]	30	27	26	17	-	-
C ₂₉ -Sterole [%]	37	42	42	20	-	-
C ₃₀ -Sterole [%]	16	17	16	51	-	-
Δ^0/Δ^2	2,28	2,24	1,19	0,73	0,42	0,20
Δ ²² /Δ ^{5,22} -24-Me	1,20	1,17	0,60	0,75	-	-
Δ ⁰ /Δ [°] -24-Et	0,76	0,76	0,46	0,65	-	-
SCFA/LCFA	0,51	0,35	0,79	0,70	-	-

Tabelle A.7. Mittlere sedimentäre Konzentrationen der wichtigsten Lipidklassen einschließlich einfacher Standardabweichung und Anzahl der untersuchten Proben in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).

	Site 964 (Ionisches Bec	ken)	Site 967 (Eratosthenes Seamount)		
Verbindungs-	Mittl. Konz. ± 1σ	n	Mittl. Konz. ± 1σ	n	
klasse	[µg g⁻¹ Sed]		[µg g⁻¹ Sed]		
<i>n</i> -Alkane	7,1 ± 5,5	37	$4,1 \pm 1,9$	33	
LCOH	8,2±6,8	35	$5,4 \pm 2,8$	34	
Alkenone	$54,8 \pm 56,7$	35	42,1 ± 30,1	34	
Sterole	$39,9 \pm 58,2$	35	28,1 ± 29,7	34	
Diole	$34,2 \pm 39,9$	29	18,8 ± 12,8	34	
Keto-ole	$23,5 \pm 34,4$	29	12,1 ± 6,9	34	
SCFA	13,2 ± 12,1	29	$5,9 \pm 2,5$	34	
LCFA	$47,4 \pm 65,3$	29	10,5 ± 14,1	34	

Zur Erklärung der verwendeten Parameter siehe zweite Seite des Anhangs.

Tabelle A.8. Mittlere, auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierte Konzentrationen der wichtigsten Lipidklassen einschließlich einfacher Standardabweichung und Anzahl der untersuchten Proben in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).

Zur Erklärung der ver	rwendeten Parameter	r siehe zweite	Seite des Anhangs.
-----------------------	---------------------	----------------	--------------------

	Site 964 (Ionisches Becken)		Site 967 (Eratosthenes Seamount)		
Verbindungs-	Mittl. Konz. ± 1σ	n	Mittl. Konz. ± 1σ	n	
klasse	[µg g ⁻¹ TOC]		[µg g ⁻¹ TOC]		
<i>n</i> -Alkane	100 ± 42	37	69±25	33	
LCOH	108 ± 53	35	91 ± 30	34	
Alkenone	631 ± 347	35	638 ± 287	34	
Sterole	338 ± 298	35	375 ± 231	34	
Diole	361 ± 191	29	339 ± 209	34	
Keto-ole	256 ± 188	29	197 ± 75	34	
SCFA	186±97	29	150 ± 114	34	
LCFA	390 ± 356	29	127 ± 99	34	

Tabelle A.9. Bestimmte Korrelationskoeffizienten, Anzahl der untersuchten Proben und statistische Prüfgrößen, berechnet für die Summenkonzentrationen der wichtigsten Lipidklassen in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken) und 967 (Eratosthenes Seamount).

Zur Erklärung der verwendeten Parameter siehe zweite Seite des Anhangs.

 $|\mathbf{r}_{max}|$ entspricht dem Zufallshöchstwert der Nullhypothese H₀: $\rho = \rho_0 = 0$.

 $r_{Intervall}$ entspricht dem Intervall um den der Korrelationskoeffizient bei gegebenem Koeffizienten und Probenzahl variieren kann (H_o: $\rho = \rho_0 \neq 0$). Die Werte wurden aus Tabellen entnommen bzw. nach Fischerscher z-Transformation berechnet (Clauß und Ebner, 1985) und haben eine Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$.

Bohrlokation	r	r ²	n	r _{max}	r _{Intervall}	Signifikanz
Parameterpaar						_
964 (Ionisches Becken)						
<i>n</i> -Alkane[Sed]/TOC	0,91	0,83	37	0,32	0,830,95	✓
LCOH [Sed]/TOC	0,88	0,78	35	0,33	0,770,94	✓
Alkenone [Sed]/TOC	0,93	0,87	35	0,33	0,860,97	✓
Sterole [Sed]/TOC	0,90	0,82	35	0,33	0,810,95	✓
Diole [Sed]/TOC	0,82	0,67	29	0,37	0,640,92	✓
Keto-ole [Sed]/TOC	0,58	0,34	29	0,37	0,250,79	✓
SCFA [Sed]/TOC	0,67	0,45	29	0,37	0,390,84	✓
LCFA [Sed]/TOC	0,86	0,74	29	0,37	0,710,93	✓
n-Alkane[TOC]/TOC	-0,22	0,05	37	0,32		nein
LCOH [TOC]/TOC	0,14	0,02	35	0,33		nein
Alkenone [TOC]/TOC	0,28	0,08	35	0,33		nein
Sterole [TOC]/TOC	0,79	0,62	35	0,33	0,580,90	✓
Diole [TOC]/TOC	0,42	0,18	29	0,37	0,050,69	✓
Keto-ole [TOC]/TOC	0,24	0,06	29	0,37		nein
SCFA [TOC]/TOC	-0,33	0,11	29	0,37		nein
LCFA [TOC]/TOC	0,71	0,51	29	0,37	0,450,86	✓
967 (Eratosthenes Seamount)						
n-Alkane[Sed]/TOC	0,83	0,70	33	0,34	0,600,93	~
LCOH [Sed]/TOC	0,71	0,50	34	0,34	0,370,88	 ✓
Alkenone [Sed]/TOC	0,79	0,62	34	0,34	0,520,92	 ✓
Sterole [Sed]/TOC	0,83	0,69	34	0,34	0,600,93	✓
Diole [Sed]/TOC	0,10	0,01	34	0,34	· · ·	nein
Keto-ole [Sed]/TOC	0,66	0,44	34	0,34	0,290,86	✓
SCFA [Sed]/TOC	0,47	0,22	34	0,34	0,140,70	✓
LCFA [Sed]/TOC	0,83	0,69	34	0,34	0,640,94	✓
n-Alkane[TOC]/TOC	-0,61	0,37	33	0,34	-0,790,33	✓
LCOH [TOC]/TOC	-0,42	0,18	34	0,34	-0,670,08	✓
Alkenone [TOC]/TOC	0,00	0,00	34	0,34		nein
Sterole [TOC]/TOC	0,40	0,16	34	0,34	0,060,66	✓
Diole [TOC]/TOC	-0,42	0,18	34	0,34	-0,080,67	✓
Keto-ole [TOC]/TOC	-0,28	0,08	34	0,34		nein
SCFA [TOC]/TOC	-0,53	0,28	34	0,34	-0,220,74	✓
LCFA [TOC]/TOC	0,59	0,35	34	0,34	0,300,78	✓

Tabelle A.10. Bestimmte Korrelationskoeffizienten, Anzahl der untersuchten Proben und statistische Prüfgrößen, berechnet für die aus Biomarkerkonzentrationen abgeleitete Parameter in den Sapropelen der Bohrlokationen 964 (Ionisches Becken), 967 (Eratosthenes Seamount) und in der Probenserie über den C_{org}-reichen Sapropel vom Mittelmeerrücken (969). Zur Bedeutung der statistischen Prüfgrößen siehe Tabelle A.9.

Zur Erklärung der verwendeten Parameter siehe zweite Seite des Anhangs.	
* = ohne Berücksichtigung der Proben mit org. Kohlenstoffgehalten >10%.	

.

Bohrlokation	r	r ²	n	r _{max}	r _{Intervall}	Signifikanz
Parameterpaar						
964 (Ionisches Becken)						
<i>n</i> -Alkane [TOC]/Teufe	-0,22	0,05	37	0,32		nein
n-Alkane [TOC]/ACL ₂₇₋₃₃	-0,28	0,08	37	0,32		nein
HPA/TOC	0,00	0,00	35	0,33		nein
%Sterole/TOC	0,69	0,47	35	0,33	0,450,84	~
Keto-ole [TOC]/Diole [TOC]	0,81	0,66	29	0,37	0,620,91	✓
$TOC/(\Delta^0/\Delta^5)$	0,77	0,59	35	0,33	0,590,88	✓
Sterole [TOC]/(Δ ⁰ /Δ ⁵)	0,80	0,65	35	0,33	0,640,90	✓
SST/ACL ₂₇₋₃₃	0,65	0,42	35	0,33	0,400,81	✓
TOC/ACL ₂₇₋₃₃	0,65	0,42	35	0,33	0,400,81	✓
967 (Eratosthenes Seamount)						
<i>n</i> -Alkane [TOC]/Teufe	-0,80	0,64	33	0,34	-0,900,62	✓
n-Alkane [TOC]/ACL ₂₇₋₃₃	-0,80	0,64	33	0,34	-0,900,62	~
HPA/TOC	0,00	0,06	33	0,34		nein
%Sterole/TOC	0,28	0,08	34	0,34		nein
Keto-ole [TOC]/Diole [TOC]	0,48	0,23	34	0,34	0,160,71	✓
$TOC/(\Delta^0/\Delta^5)$	0,51	0,27	34	0,34	0,190,73	✓
Sterole [TOC]/(Δ^0/Δ^5)	0,62	0,39	34	0,34	0,340,80	✓
SST/ACL ₂₇₋₃₃	0,75	0,56	33	0,34	0,540,87	✓
TOC/ACL ₂₇₋₃₃	0,42	0,18	33	0,34	0,080,67	\checkmark
TOC/ACL ₂₇₋₃₃ *	0,68	0,46	29	0,37	0,400,84	✓
969 (Mittelmeerrücken)						
$TOC/(\Delta^0/\Delta^5)$	0,85	0,72	18	0,48	0,610,95	✓
Sterole [TOC]/(Δ^0/Δ^5)	0,73	0,54	14	0,52	0,260,92	✓
Keto-ole [TOC]/Diole [TOC]	0,92	0,85	15	0,51	0,750,98	✓
SST/ACL ₂₇₋₃₃	0,64	0,41	18	0,48	0,210,86	✓
TOC/ACL ₂₇₋₃₃	-0,78	0,61	18	0,48	-0,920,46	~

Abb. A.1. GC-MS-Ausschnitt des Elutionsbereichs der unbekannten bizyklischen C₂₅-Kohlenwasserstoffe (RIC und Massenfragmentogramm m/z 348,5) und Massenspektren der Verbindungen.





Abb. A.1. Fortsetzung

Abb. A.2. Strukturen ausgewählter Biomarker.

C₃₇-Alkenone, Keto-ole und Diole



- (N=Grundgerüst)
- Tabelle A.11. Vereinfachte und systematische Namen ausgewählter Sterole (Struktur siehe Abb. A.2)

Verkürzter Name	Systematischer Name	Struktur
Cholesterin	Cholest-5-en-3β-ol	B3
Cholestanol	5α -Cholestan-3 β -ol	A3
Diatomsterol	24-Methylcholesta-5,22-dien-3β-ol	B4
Diatomstanol	24-Methyl-5α-cholest-22-en-3β-ol	A4
β-Sitosterol	24-Ethylcholest-5-en-3β-ol	B10
β-Sitostanol	24-Ethyl-5α-cholestan-3β-ol	A10
Dinosterol	4α,23,24-Trimethyl-5α-cholest-22-en-3β-ol	D14

Lebenslauf

Name:	Joachim Rinna
Geburtsdatum	05. Juli 1965
Geburtsort	Brunsbüttelkoog
Familienstand	ledig
Schulausbildung:	
1971-1975	Grundschule in St. Michaelisdonn und Heide/Holstein
1975-1985	Besuch des Werner-Heisenberg-Gymnasiums in Heide/Holstein Abitur 1985
Zivildienst:	
07/1985-10/1986	Betreuung behinderter Erwachsener in einer Wohngruppe
	der Kurt-Juster-Heim Gesellschaft, Hamburg
Hochschulausbildung:	
04/1987-03/1988	Psychologie (Diplom), Universität Hamburg
04/1988-09/1988	Chemie (Diplom), Universität Karlsruhe
10/1988-02/1995	Chemie (Diplom), Universität Oldenburg
	Thema der Diplomarbeit: "Polare Lipide in Sedimenten des Santa
	Barbara-Beckens als Indikatoren für Ablagerungsbedingungen"
seit 03/1995	Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Organische Geochemie, Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM), Universität Oldenburg
08/1998-10/1998	Organischer Geochemiker während ODP-Fahrtabschnitt 181 (Southwest Pacific Gateway, offshore Neuseeland)

<u>Erklärung</u>

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 14. November 2000

Joachim Rinna