

**Rekonstruktion der Paläoproduktivität
unter Verwendung von
Sr/Ca-Verhältnissen und
organisch-geochemischen Biomarkern**

VON DER
FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN
DER
CARL VON OSSIETZKY UNIVERSITÄT OLDENBURG
ZUR ERLANGUNG DES GRADES UND TITELS EINES

**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
DR. RER. NAT.**

ANGENOMMENE

DISSERTATION

VON
DIRK BROUWER

GEBOREN AM 04. DEZEMBER 1975 IN OLDENBURG (OLDB.)

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Rullkötter

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Brumsack

Tag der Disputation: 22.12.2009

Vorträge und Posterbeiträge auf internationalen Tagungen:

Brouwer, D., Schnetger, B., Rühlemann, C., Schulte, S., 2005. Sr/Ca-ratios in coccoliths and carbon isotopic composition of C₃₇ alkenones in particulate matter: testing a new pCO₂ reconstruction strategy. European Geosciences Union General Assembly 2005, Wien, Österreich, 24.-29. April 2005. (Vortrag)

Schulte, S., Brouwer, D., Benthien, A., 2005. Carbon isotopic composition of C₃₇ alkenones and Sr/Ca-ratios in sediments of the South Atlantic Ocean. European Geosciences Union General Assembly 2005, Wien, Österreich, 24.-29. April 2005. (Poster)

Brouwer, D., Schnetger, B., Rühlemann, C., Rullkötter, J., Schulte, S., 2005. Paired measurements of the Sr/Ca-ratio and carbon isotopic composition of C₃₇ alkenones in particulate matter from the Caribbean Sea surface waters. 22nd International Meeting on Organic Geochemistry, Sevilla, Spanien, 12.-16. September 2005. (Poster)

Schulte, S., Brouwer, D., Schnetger, B., Benthien, A., 2005. Evaluation of past sources and sinks of CO₂ in the South Atlantic Ocean – not as facile as assumed. 22nd International Meeting on Organic Geochemistry, Sevilla, Spanien, 12.-16. September 2005. (Poster)

Brouwer, D., Schnetger, B., Rostek, F., Schulte, S., 2006. Alkenone and Sr/Ca variations in sediments from the western Pacific warm pool. 3rd Northern German Organic Geochemistry Meeting, Hamburg, Deutschland, 24. November 2006. (Vortrag)

Publikationen:

Brouwer, D., Schnetger, B., Rühlemann, C., Schulte, S., in prep.. Sr/Ca-ratios in coccoliths and carbon isotopic composition of C₃₇ alkenones in particulate matter: testing a new pCO₂ reconstruction strategy. Organic Geochemistry.

Danksagung

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

Herrn Prof. Dr. Jürgen Rullkötter und Frau Dr. Sonja Schulte gilt mein ganz besonderer Dank für die überaus interessante und anspruchsvolle Aufgabenstellung. Für die fortlaufende finanzielle Unterstützung danke ich ganz besonders Prof. Dr. Jürgen Rullkötter, der viele Hebel in Bewegung gesetzt hat, um eine lückenlose Finanzierung meiner Arbeit zu gewährleisten. Zudem ermöglichte er mir die Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen, was meine wissenschaftliche Ausbildung sehr unterstützte.

Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Brumsack danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Organische und Anorganische Geochemie für das herzliche und persönliche Arbeitsklima während meiner Zeit am Institut.

Meiner Kollegin und Container-Mitsitzerin Dr. Sonja Schulte danke ich für die fortwährende Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Des Weiteren danke ich Dr. Jürgen Köster, Bernd Kopke und Dr. Bernhard Schnetger für die Betreuung und Einweisung in die instrumentelle Analytik. Tine Carl und Astrid Harendza danke ich für ihre Unterstützung bei der praktischen Arbeit. Außerdem danke ich Dr. Michael Seidel für die erholsamen und lustigen Stunden im Container abseits der Naturwissenschaften.

Der französischen Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Edouard Bard möchte ich für die Bereitstellung von Daten und Probenmaterial danken.

DANKSAGUNG

Ein herzlicher Dank geht an meine Eltern, deren Unterstützung ich immer sicher sein konnte und die mir damit ein unbeschwertes Studium ermöglichten. Ich bin Euch sehr, sehr dankbar!

Dir, Eva, gilt mein besonderer Dank - Du weißt am besten wofür!

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung und Abstract

1	Einleitung und Fragestellung	- 1 -
1.1	Allgemeine Einführung in die Thematik	- 1 -
2	Die Untersuchungsgebiete	- 7 -
2.1	Ozeanographische Bedingungen im Südatlantik	- 7 -
2.2	Ozeanographische Bedingungen im westlichen äquatorialen Pazifik	- 12 -
3	Biomarker in marinen Sedimenten	- 16 -
3.1	<i>n</i> -Alkohole	- 17 -
3.2	<i>n</i> -Fettsäuren	- 18 -
3.3	Langkettige Alkenone	- 19 -
3.4	Steroidalkohole	- 22 -
3.5	Langkettige Alkandiole und -keto-ole	- 25 -
4	Elementzusammensetzung von Coccolithen-Karbonat	- 27 -
4.1	Sr/Ca-Verhältnisse im Kalzit von Coccolithen	- 30 -
4.2	Mg/Ca-Verhältnisse im Kalzit von Coccolithen	- 34 -
5	Material und Methoden	- 37 -
5.1	Beschreibungen der untersuchten Oberflächensedimente aus dem Südatlantik	- 37 -
5.2	Beschreibung des untersuchten Sedimentkerns MD97-2140	- 39 -
5.3	Altersmodell der Bohrung MD97-2140	- 41 -
5.4	Aufarbeitung des organischen Probenmaterials	- 42 -
5.4.1	Allgemeine Vorgehensweise für den Bohrkern MD97-2140	- 42 -
5.4.2	Extraktion der Sedimentproben	- 43 -

INHALTSVERZEICHNIS

5.4.3	Interne Standardisierung	- 44 -
5.4.4	Derivatisierung des Probenmaterials	- 44 -
5.4.5	Gaschromatographische Analytik	- 45 -
5.4.6	GC/MS-Analytik	- 46 -
5.4.7	Qualitative und quantitative Auswertung der GC- und GC/MS-Analysen	- 47 -
5.4.8	Ermittlung von Massenakkumulationsraten	- 48 -
5.5	Aufarbeitung der anorganischen Sedimentfraktion	- 49 -
5.5.1	Allgemeine Vorgehensweise	- 49 -
5.5.2	Probenvorbereitung	- 49 -
5.5.3	Korngrößenfraktionierung	- 51 -
5.5.4	Chemische Reinigung der Sedimentfeinfraktion	- 53 -
5.5.5	ICP-OES-Analytik	- 54 -
5.6	Berechnung von Nährstoffkonzentrationen im Südatlantik	- 56 -
6	Ergebnisse und Diskussion - Südatlantik	- 61 -
6.1	Probenauswahl	- 61 -
6.2	Untersuchung rezenter Oberflächensedimente im Südatlantik	- 61 -
7	Ergebnisse und Diskussion – Tropischer Westpazifik	- 72 -
7.1	Probenauswahl	- 72 -
7.2	Untersuchungen im Zeitintervall von 360 ka bis heute	- 72 -
7.3	Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen im westlichen äquatorialen Pazifik	- 95 -
7.3.1.	Rekonstruktion der Paläooberflächenwasser- temperaturen	- 95 -
7.3.2.	Mg/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion	- 98 -
7.3.3.	Rekonstruktion der Paläoproduktivität	- 101 -
7.3.4.	Paläoumweltbedingungen	- 118 -
8	Zusammenfassung der Ergebnisse	- 124 -
9	Literaturverzeichnis	- 128 -

10 Anhang	- 153 -
10.1 ICP-OES Analytik – Methodenentwicklung	- 153 -
10.1.1 Geräteausstattung.....	- 154 -
10.1.2 Betriebsparameter.....	- 155 -
10.1.3 Spezifische Gerätekalibrierung zur exakten Bestimmung von Element/Ca-Verhältnissen in marinen Karbonaten	- 161 -
10.2 Strukturen ausgewählter Biomarker	- 165 -
10.3 Tabellenanhang (Analysedaten)	- 166 -

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1 CO₂- und CH₄-Konzentrationen in der Erdatmosphäre während der vergangenen 650.000 Jahre. Die in blauer Farbe dargestellten Daten stammen aus Messungen im EPICA-Dome-C-Eisbohrkern. Die in schwarzer Farbe dargestellten Daten wurden im Vostok-Eisbohrkern gemessen. Die mittlere rote Datenkurve repräsentiert ergänzend die δD-Messungen aus dem EPICA-Dome-C-Bohrkern. Die Datenreihe für diese Daten reicht 750.000 Jahre in die Vergangenheit zurück. - 3 -
- Abb. 2 Schematische Darstellung der Rolle der Coccolithophoriden im marinen Kohlenstoffkreislauf, modifiziert nach Baumann (2004). - 5 -
- Abb. 3 Oberflächenströmungen im Südatlantik (Peterson und Stramma, 1991). - 8 -
- Abb. 4 Hauptauftriebsgebiete (rote Flächen) entlang der südwest-afrikanischen Küste (Shannon und Nelson, 1996). - 11 -
- Abb. 5 Oberflächenströmungen im Untersuchungsgebiet des *Western Pacific Warm Pool (WPWP)*. - 13 -
- Abb. 6 Bathymetrischer Schnitt durch das Karolinen-Becken inklusive Wassertemperaturverteilung im Becken. Die Übersichtskarte des *Western Pacific Warm Pool (WPWP)* am rechten Bildrand zeigt den geographischen Verlauf des Querschnitts (roter Balken). - 14 -

Abb. 7	Intrazellulärer Weg zur Bildung von Coccolithen in (a) <i>P. carterae</i> und (b) <i>E. huxleyi</i> . Das Vesikel zur Bildung der Coccolithen ist während (2) und nach (3) der Kalzitausfällung dargestellt. Des Weiteren sind alle Kompartimente und Organellen aufgelistet, die an der Bildung der Coccolithen beteiligt sind: Partikel aus Polysacchariden und Kalzium (p), Reticular Körper (RB), Basisplatten (Bp), Chloroplasten (Chl), Golgi-Apparat (G), Endoplasmatisches Reticulum (Er), Zellkern (n), Mitochondrien (m), nicht mineralisierte Bestandteile (s). Abbildung modifiziert nach Marsh (2003).....	- 30 -
Abb. 8	Entwicklung des Sr/Ca-Verhältnisses in Foraminiferenschalen während der Oberkreide und des Känozoikums. Abbildung verändert nach Lear <i>et al.</i> (2003).....	- 34 -
Abb. 9	Bathymetrische Karte des Südatlantiks. Die eingetragenen Bohrlokationen sind entsprechend ihrer biogeochemischen Regionen eingeordnet (Longhurst, 1995).....	- 38 -
Abb. 10	Bathymetrische Karte des Untersuchungsgebiets mit der für diese Arbeit ausgewählten Bohrlokation MD97-2140.	- 40 -
Abb. 11	Zeit-Teufen-Diagramm des Sedimentkerns MD97-2140 (de Garidel-Thoron <i>et al.</i> , 2005).....	- 42 -
Abb. 12	Schematische Darstellung der Aufarbeitungs- und Analyseschritte für die Sedimentproben aus dem Kern MD97-2140.	- 43 -
Abb. 13	Schematische Darstellung der Aufarbeitungs- und Analyseschritte zur Bestimmung von Element-Ca-Verhältnissen in marinen Karbonaten.	- 50 -
Abb. 14	REM-Aufnahmen der Sedimentfeinfraktionen zweier untersuchter Proben aus dem Südatlantik. Links: Probe 1008-6; Rechts: Probe 1712-2.	- 52 -

- Abb. 15 Bathymetrische Karte des Südatlantiks. Die roten Punkte markieren die Gitterpunkte, aus denen durch mathematische Algorithmen ein Datenfeld errechnet wird. - 58 -
- Abb. 16 Bestimmung eines Variablenwerts für einen Gitterpunkt (+) mit Hilfe der gewichteten Mittelwertberechnung aus den umliegenden Messstationen (●). Abbildung nach Schlitzer (2002). - 59 -
- Abb. 17 Phosphatkonzentrationen im jährlichen Mittel aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse aus den Sedimentfeinfraktionen der Probenlokationen im Südatlantik. Die mit roter Färbung dargestellten Datenpunkte entsprechen der von Stoll und Schrag (2000) ermittelten Kalibrierung. - 64 -
- Abb. 18 Saisonale Phosphatkonzentrationen aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion aus Oberflächensedimenten des Südatlantiks. **A:** Januar bis März; **B:** April bis Juni; **C:** Juli bis September; **D:** Oktober bis Dezember. - 65 -
- Abb. 19 Jährliche PO_4^{3-} -Minimum- bzw. -Maximumkonzentrationen aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion aus Oberflächensedimenten des Südatlantiks. **A:** Minimumkonzentrationen; **B:** maximale Konzentrationen. - 66 -
- Abb. 20 **A:** Jährliche PO_4^{3-} -Konzentrationen aufgetragen gegen jährliche NO_3^- -Konzentrationen im Bereich des Südatlantiks; **B:** PO_4^{3-} -Konzentrationen aufgetragen gegen jährliche Oberflächenwassertemperaturen. Alle Daten wurden für eine Wassertiefe von 10 m abgeschätzt. - 67 -

Abb. 21 Jährliche Durchschnittskonzentrationen von PO_4^{3-} (10 m Wassertiefe) aufgetragen gegen die Menge an $\text{C}_{37:2}$ -Alkenonen aus Oberflächensedimenten des Südatlantiks (Benthien *et al.*, 2002)..... - 69 -

Abb. 22 Jährliche Phosphatdurchschnittskonzentrationen in einer Wassertiefe von 10 m aufgetragen gegen die jährliche Menge an Chlorophyll (10 m Wassertiefe)..... - 70 -

Abb. 23 **A:** Karbonatkonzentrationen im Gesamtsediment (Baumann *et al.*, 2003) aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion; **B:** Prozentualer Anteil der Coccolithen am Gesamtkarbonatgehalt aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Coccolithen-Fraktion (lineare Regression $R=0,70$)..... - 71 -

Abb. 24 Gehalt an anorganischem Kohlenstoff umgerechnet in Kalziumkarbonat (CaCO_3) und Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) in den Sedimenten der letzten 360 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140 (Thevenon *et al.*, 2004)..... - 74 -

Abb. 25 Gehalt an organischem Kohlenstoff, aufgetragen über dem Kalziumkarbonatgehalt, in den Sedimenten der Kernentnahmestelle MD97-2140 (Korrelationskoeffizient $r=-0,74$; Anzahl der Datenpunkte $n=237$) (Thevenon *et al.*, 2004). - 75 -

Abb. 26 FID-Gaschromatogramm eines für den Sedimentkern MD97-2140 charakteristischen Gesamtextrakts. Die Zahlen kennzeichnen die Kettenlängen der *n*-Alkohole, ISTD = interner Standard. - 78 -

Abb. 27 FID-Gaschromatogramm eines charakteristischen Gesamtextrakts für die Sedimententnahmestelle MD97-2140. Die Zahlen kennzeichnen die Kettenlängen der *n*-Fettsäuren, ISTD= interner Standard. - 81 -

Abb. 28 Akkumulationsraten der kurz-kettigen (**A**) und der langkettigen *n*-Fettsäuren (**B**) aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (C_{org} MAR) in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140..... - 83 -

Abb. 29 FID-Gaschromatogramm eines charakteristischen Gesamtextrakts für die Sedimententnahmestelle MD97-2140. ISTD= interner Standard. - 84 -

Abb. 30 **A**: Sauerstoffisotopenkurve ($\delta^{18}O$) der planktonischen Foraminifere *G. ruber* (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005); **B**: rekonstruierte Paläooberflächenwassertemperaturen für die letzten 250 ka; bestimmt wurden die Mg/Ca-Verhältnisse der planktonischen Foraminifere *G. ruber* (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005); **C**: rekonstruierte Oberflächenwassertemperaturen basierend auf dem U_{37}^K -Index für den Untersuchungszeitraum der vergangenen 240 ka (Rostek *et al.*, unveröffentlichte Daten). - 96 -

Abb. 31 Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen, die unter Anwendung des Mg/Ca-Temperaturproxys aus der Foraminifere *G. ruber* ermittelt wurden, und der Mg/Ca-Verhältnisse der Coccolithen-Fraktion aus dem Sedimentkern MD97-2140. - 99 -

Abb. 32 Massenakkumulationsraten des Karbonats ($CaCO_3$ MAR) und des organischen Kohlenstoffs (C_{org} MAR) in den Sedimenten der letzten 360 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140..... - 102 -

Abb. 33 Massenakkumulationsraten der C_{37} -Alkenone ($C_{37:2+3}$ MAR) im Vergleich zu den rekonstruierten Oberflächenwassertemperaturen als Funktion des Sedimentalters während der vergangenen 240 ka (Rostek *et al.* unveröffentlichte Daten). - 106 -

- Abb. 34 Teufenprofile der Akkumulationsraten des C₂₈-Diols und des C₃₀-Keto-ols in den Sedimenten der vergangenen 240 ka im Sedimentkern MD97-2140..... - 107 -
- Abb. 35 Massenkumulationsraten des C₂₈-1,14-Diols aufgetragen über den Massenakkumulationsraten des C₃₀-15-Keto-1-ols aus den Sedimenten der letzten 240 ka. ... - 109 -
- Abb. 36 Massenakkumulationsraten der marinen Biomarker Cholesterol und β-Sitosterol (24-Ethylcholest-5-en-3β-ol) in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140..... - 111 -
- Abb. 37 Massenakkumulationsraten des Gesamtkarbonats (CaCO₃ MAR) und des organischen Kohlenstoffs (C_{org}MAR) in den Sedimenten der letzten 360 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140 (Thevenon *et al.*, 2004). Zudem sind die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion für diesen Zeitraum dargestellt. - 116 -
- Abb. 38 Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (C_{org}MAR) (Thevenon *et al.*, 2004) und der C_{37:2+3}-Alkenone der vergangenen 250 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140, sowie Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion. - 118 -
- Abb. 39 **A**: Schematische Darstellung des Windsystems im Pazifischen Ozean während eines El Niño-Ereignisses sowie die resultierende horizontale und vertikale Wassermassenverteilung; **B**: Schematische Darstellung des Windsystems im Pazifischen Ozean unter „neutralen“ Klimabedingungen sowie die resultierende horizontale und vertikale Wassermassenverteilung. - 120 -
- Abb. 41 Intensitätsspektrum des MgII/MgI-Verhältnisses einer Standardlösung (Mg/Ca = 5 mmol/mol) bei unterschiedlichen Hilfgasflussraten..... - 157 -

- Abb. 42 Intensitätsspektrum des MgII/MgI-Verhältnisses einer Standardlösung (Mg/Ca = 5 mmol/mol) bei unterschiedlichen Zerstäubergasströmen..... - 158 -
- Abb. 43 **Oben:** Intensitätsspektrum des MgII/MgI-Verhältnisses einer Standardlösung (Mg/Ca = 5 mmol/mol) bei unterschiedlichen vertikalen Fackelausrichtungen. **Unten:** Signalintensitätsspektren der untersuchten Elemente bei vertikaler Verschiebung der Fackel-position..... - 159 -
- Abb. 44 Intensitätsspektren der MgII/MgI-Verhältnisse einer Standardlösung (Mg/Ca = 5 mmol/mol) auf der Basis verschiedener Probenmatrizes und variierender Zerstäubergasströme. **Rot:** 0,1 M Essigsäure/Acetatpuffer; **Schwarz:** 2% HNO₃. - 161 -
- Abb. 45 Extern durchgeführte Intensitätsverhältniskalibrierungen für die Elementverhältnisse Sr421/Ca315 und Mg285/Ca315. Die Zusammensetzung der Standardlösungen und ihre Nennwerte sind der Tabelle 11 zu entnehmen. - 163 -
- Abb. 46 Vergleich zwischen einer konventionellen Kalibrierung in der ICP-OES-Analytik und der neu eingeführten Intensitätsverhältniskalibrierung zur Bestimmung von Element/Ca-Verhältnissen in marinen Karbonaten. - 164 -

Tabellenverzeichnis

Tab.1 Durchschnittliche Strontiumkonzentrationen verschiedener rezenter mariner Karbonate (Milliman, 1974)..... - 31 -

Tab. 2 Stationsdaten der beprobten Oberflächensedimente aus dem Südatlantik. Ihre Einteilung erfolgte aufgrund ihrer Koordinaten und der biogeochemischen Charakteristika der entsprechenden Region (Longhurst, 1995)..... - 39 -

Tab. 3 Aufnahmebedingungen für die GC/FID-Analyse. - 46 -

Tab. 4 Aufnahmebedingungen für die GC-MS-Analyse. - 47 -

Tab. 5 Analysebedingungen für die ICP-OES-Analyse - 55 -

Tab. 6 Variation und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten (MAR) und auf den organischen Kohlenstoff normierte Absolutgehalte der Summe der C₁₄-, C₁₆-, C₁₈- sowie der C₂₂-, C₂₄- und C₂₆-*n*-Alkohole in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140..... - 80 -

Tab. 7 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierte Absolutgehalte einiger Fettsäuren in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140. - 82 -

Tab. 8 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Absolutgehalte der freien Sterole in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Sedimententnahmestelle MD97-2140. - 87 -

Tab. 9 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Gehalte der Summe der C₃₇-Alkenone in den Sedimenten der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140. - 88 -

Tab. 10 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der C ₂₈ -Diole und der Summe der C ₃₀ -Keto-ole in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Sedimententnahmestelle MD97-2140.	- 90 -
Tab. 11 Zusammensetzung der verwendeten Standardlösungen mit einer konstanten Kalziumkonzentration von 30 ppm als Matrixhintergrund.	- 162 -
Tab. 12 Karbonatgehalte und Konzentrationen der Coccolithophoridenkarbonate (Baumann <i>et al.</i> , 2003), Ergebnisse der Alkenonanalysen (Benthien <i>et al.</i> , 2002), PO ₄ ³⁻ -, NO ₃ ⁻ -Konzentrationen und Oberflächentemperaturen abgeschätzt aus einer Wassertiefe von 10 m (Conkright <i>et al.</i> , 2002). Neben den jährlichen Mittelwerten sind auch die Minima bzw. Maxima aus den saisonalen Mittelwerten aufgelistet. Die Chlorophyllkonzentrationen sind im jährlichen Mittel und im saisonalen Mittel dargestellt.	- 166 -
Tab. 13 Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 370 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Tiefe (m), Alter (ka), CaCO ₃ -Gehalte (%), C _{org} -Gehalte (%), CaCO ₃ -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm ² ka), C _{org} -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm ² ka), Sedimentationsrate (cm/ka) und Trockendichten (g/cm ³) (Thevenon <i>et al.</i> , 2004).	- 171 -
Tab. 14 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Tiefe (cm), Alter (ka), Summe der Gehalte der C ₁₄ -, C ₁₆ - und C ₁₈ - <i>n</i> -Alkohole (µg/gC _{org} ; MAR, µg/cm ² ka), Summe der Gehalte der C ₂₂ -, C ₂₄ - und C ₂₆ - <i>n</i> -Alkohole (µg/gC _{org} ; MAR, µg/cm ² ka).	- 173 -

- Tab. 15 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe (cm), Alter (ka), Summe der Gehalte der ungesättigten C_{16:1}- und C_{18:1}-n-Fettsäuren (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka), Summe der Gehalte der C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-n-Fettsäuren (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka), Summe der Gehalte der C₂₂-, C₂₄- und C₂₆-n-Fettsäuren (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka). - 175 -
- Tab. 16 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe (cm), Alter (ka), Cholesterolgehalte und Massenakkumulationsraten (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka), β-Sitosterolgehalte (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka). - 177 -
- Tab. 17 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe (cm), Alter (ka), C₂₈-Diolgehalte und Massenakkumulationsraten (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka), C₃₀-Keto-ol-Gehalte und Massenakkumulationsraten (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka) und Alkenon-Gehalte und Massenakkumulationsraten (µg/gC_{org}; MAR, µg/cm²ka) (Rickaby *et al.*, 2007) - 179 -
- Tab. 18 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 370 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe (cm), Alter (ka), Sauerstoffisotopenwerte (δ¹⁸O) und Mg/Ca-Verhältnisse (mmol/mol) der planktonischen Foraminifere *G. ruber* (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005); Sr/Ca- (mmol/mol) und Mg/Ca-Verhältnisse (mmol/mol) der Coccolithen-Fraktion aus dem Sedimentkern MD97-2140. - 183 -

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
CaCO ₃ MAR	Massenakkumulationsrate des Kalziumkarbonats
C _{anorg}	Anorganischer Kohlenstoff
C _{ges}	Gesamtkohlenstoff
C _{org}	Organischer Kohlenstoff
C _{org} MAR	Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs
ENSO	El Niño-Southern Oscillation
eV	Elektronenvolt
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph/Gaschromatographie
GC/FID	Gaschromatograph-Flammenionisationsdetektor-Kopplung
GC/MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung
GeoB	Geosciences Bremen (Institut für Geowissenschaften, Universität Bremen)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ID	Innendurchmesser
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ITCZ	Intertropische Konvergenzzone
InjSTD	Injektionsstandard
ISTD	Interner Standard
KAS	Kaltaufgabesystem
ka	1000 Jahre
LGM	Last Glacial Maximum (letztes glaziales Maximum)
MAR	Massenakkumulationsrate
mbsf	meters below seafloor (Teufe)
Mio	Millionen
MIS	Marines Isotopenstadium
MSTFA	n-Methyl-n-trimethylsilyltrifluoracetamid
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
ρ	Dichte
PCO ₂	Partialdruck des Kohlendioxids im Ozean
pCO ₂	Partialdruck des Kohlendioxids in der Atmosphäre
PF	Peakfläche

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

PSU	Practical Salinity Units, dimensionslose Einheit
RIC	Reconstructed Ion Current (Totalionenstrom)
s	Sekunde
S _d	Sedimentationsrate
SST	Sea Surface Temperature (ozeanische Oberflächenwassertemperatur)
U ₃₇ ^K	Unsättigungsgrad der C _{37:3} - und C _{37:2} -Alkenone
Vol%	Volumenprozent
WPWP	<i>Western Pacific Warm Pool</i>

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit fasst die anorganisch- bzw. organisch-geochemischen Ergebnisse der Charakterisierung spätquartärer Tiefseesedimente aus dem tropischen Westpazifik zusammen. Das Probenmaterial hat ein maximales Alter von 360.000 Jahren und wurde im Rahmen des internationalen IMAGES-Projekts (*The International Marine Past Global Change Study*) gewonnen. Der Sedimentationsraum des Karolinen-Beckens wird stark durch den westpazifischen Warmwasserkörper (WPWP) beeinflusst und weist die höchsten Wassertemperaturen der Weltozeane von durchschnittlich 29°C auf. Das Becken ist weiterhin durch eine geringe Primärproduktivität gekennzeichnet, die vornehmlich durch karbonatbildende Mikroalgen bestimmt wird. Die Bestimmung von Elementparametern, anorganischen Proxies sowie der Gehalte der Biomarker aus dem extrahierbaren organischen Material wurde benutzt, um neben der Rekonstruktion der paläoklimatischen Bedingungen des Westpazifiks auch eine Rekonstruktion der Paläoproduktivität durchzuführen.

Neben einer klassischen Untersuchung der Paläoproduktivität durch eine Biomarkeranalyse wurde in dieser Arbeit auch ein neuer Ansatz durch die Bestimmung von Sr/Ca-Verhältnissen in biogenem Karbonat verfolgt. So konnte die bislang geltende Annahme einer direkten Korrelation des Elementverhältnisses mit Nährstoffkonzentrationen aus der euphotischen Zone nicht bestätigt werden. Stattdessen wird eine Korrelation zwischen den Biomineralisierungsraten der Coccolithophoriden und ihren Sr/Ca-Verhältnissen aufgezeigt.

Die Zusammensetzung der freien Lipide aus dem extrahierbaren organischen Material wird durch Verbindungen mit vorwiegend mariner Herkunft geprägt. Die wichtigsten Lipide sind langkettige Alkenone, Steroidalkohole, Alkandiole und Keto-ole. Ihre Verteilung zeigt aufgrund der oligotrophen Umweltbedingungen im Untersuchungsgebiet nur eine geringe Diversität und Variabilität.

Die mit Hilfe der Mg/Ca-Verhältnisse aus Foraminifernschalen und des Un sättigungsgrades der C₃₇-Methylketone rekonstruierten Oberflächenwassertemperaturen (SST) repräsentieren die regionalen Veränderungen während der globalen Glazial-Interglazial-Zyklen. Die Temperaturvariationen von 25 bis 28,2°C sind dabei ein Hinweis auf moderate Variabilitäten im westpazifischen Atmosphären-Ozean-System.

Die Gesamtheit der Ergebnisse dieser geochemischen Studie beschreibt die ozeanographischen Veränderungen im tropischen Westpazifik während der vergangenen 360.000 Jahre. Sie zeigen, dass sowohl die Biosynthese von marinen Lipiden als auch die Produktion biogener Karbonate im Untersuchungsgebiet durch die Variabilität des pazifischen Klimasystems gesteuert wird. Vom modernen Pazifischen Ozean ist bekannt, dass die starken jährlichen Schwankungen der biogenen Produktivität im Westpazifik durch die Lage der regionalen Thermokline bestimmt werden. Hierbei gilt vor allem die im Pazifik auftretende ENSO-Klimaanomalie (El Niño - Southern Oscillation) als treibende Kraft. Während El Niño stellvertretend für die ozeanographischen Zusammenhänge steht, beschreibt die Südliche Oszillation bzw. *Southern Oscillation* die atmosphärischen Zusammenhänge im Pazifischen Ozean. Es wird daher angenommen, dass ENSO-ähnliche Mechanismen auch der Grund für die aufgezeigten Variationen der Oberflächenwassertemperatur und der Primärproduktion im WPWP sind.

Abstract

This thesis summarizes the results of anorganic and organic geochemical investigations of Late Quaternary deep sea sediments from the western equatorial Pacific. The samples with a maximum geological age of about 360 ka were taken during *The International Marine Past Global Change Study* (IMAGES). The sedimentation in the Caroline Basin is strongly influenced by the oceanographic conditions of the *Western Pacific Warm Pool*. The investigation area is the largest warm water body in the global ocean with an average sea surface temperature (SST) of 29°C. It is characterized by a low primary productivity dominated by carbonate-producing microalgae. Element parameters as well as the amount of organic biomarkers and inorganic proxies are used to reconstruct paleoclimatic and paleoproductivity conditions in the Western Pacific Warm Pool.

Besides the classical approaches to determine paleoproductivity this thesis also investigates the potential of coccolithophoric Sr/Ca ratios as a new tool to reconstruct primary productivity. In the course of the thesis it was not able to confirm former results promoting a direct link to oceanic nutrient concentrations. Instead a dependency between Sr/Ca ratios and biomineralization rates of coccolithophorids was found and used to track past productivity.

The compound classes of free lipids in the extractable organic material are dominated by biomarkers of marine origin. The most important lipids in the sediment core are long-chain alkenones, steroid alcohols, alkanediols and -keto-ols. The composition of the free steroid alcohol fraction is relatively simple and reflects the oligotrophic conditions of the western equatorial Pacific.

Foraminiferal Mg/Ca ratios and alkenone derived sea surface temperatures reflect the regional changes of the global interglacial/glacial variations with temperatures alternating between

25°C and 28.2°C. The measured SST values show moderate climatic and oceanographic variability during the last 360,000 years.

The results of the geochemical investigations specify the environmental changes in the Western Pacific Warm Pool during the late Quaternary. The systematic variations of paleotemperatures with average marine biomarker concentrations and Sr/Ca ratios indicate a connection of paleoproduction intensity with atmospheric and oceanographic variability. From the modern Pacific Ocean it is well known that oceanic primary production is strongly influenced by interannual changes of the thermocline depth, which is driven by the ENSO anomaly (El Niño - Southern Oscillation). Therefore, it is expected that ENSO-like forcing is also responsible for the primary production variability over interglacial/glacial cycles.

1 Einleitung und Fragestellung

1.1. Allgemeine Einführung in die Thematik

Erstmalig im Jahr 1896 wurde vom späteren schwedischen Nobelpreisträger Svante Arrhenius berechnet, dass eine Verdoppelung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre eine weltweite Temperaturerhöhung um 4-6°C zur Folge hätte. Bereits in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts folgte in der wissenschaftlichen Fachliteratur eine erste Diskussion über einen möglichen Zusammenhang zwischen der beobachteten Klimaerwärmung und dem Anstieg der CO₂-Konzentration durch die Industrialisierung. Aufgrund der damaligen technischen Voraussetzungen und des daraus resultierenden Mangels an Daten war seinerzeit jedoch eine eindeutige Verknüpfung nicht belegbar. Erst nach weiteren 20 Jahren wurde der Nachweis geliefert, dass die CO₂-Gehalte der Atmosphäre tatsächlich ansteigen (Keeling, 1960). In den Folgejahren wurden erste Prognosen über die Größe der zu erwartenden Temperaturerhöhungen bei einer CO₂-Verdoppelung aus Computersimulationen mit 1,5-4,5°C aufgestellt (Board, 1979). Die damals vorhergesagte Temperaturspanne gilt unverändert bis heute. Sie wurde bislang nur bestätigt, allerdings nicht wesentlich verkleinert. Seit 1990 erscheinen in regelmäßigen Abständen von circa fünf Jahren die Sachstandsberichte des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Die jüngste Veröffentlichung des IPCC erfolgte im Februar 2007 in Paris. Seit Beginn dieser Publikationen haben sich die wissenschaftlichen Erkenntnisse derart erhärtet, dass inzwischen fast alle Klimatologen eine messbare anthropogen verursachte Klimaerwärmung für erwiesen oder zumindest für sehr wahrscheinlich halten (IPCC, 2007).

Aufgrund der aussagekräftigen Datengrundlage reduzierte sich jedoch die Anzahl der Kritiker an dieser Theorie in den Folgejahren. Dennoch wird aus diesem Lager immer wieder die Frage aufgeworfen, ob der derzeitige Klimawandel wirklich ungewöhnlich ist und ob sich die heutigen Generationen nicht weiterhin im Bereich der natürlichen

1. EINLEITUNG

Schwankungsbreite des Klimas bewegen (Berner und Hollerbach, 2004). Bei einem Vergleich der derzeitigen globalen Temperaturerhöhung mit früheren natürlichen Klimaschwankungen müssen zwei wichtige Unterscheidungen gemacht werden. Hierbei müssen globale von regionalen bzw. lokalen Abweichungen unterschieden werden. Lokale Klimavariationen sind in der Regel größer und können zum Beispiel in Änderungen der atmosphärischen oder ozeanischen Zirkulation ihren Ursprung haben. Diese reine geographische Umverteilung von Wärme hat auf den globalen Wärmehaushalt kaum einen Einfluss. Das zweite Unterscheidungskriterium beim Vergleich der heutigen Klimaänderungen mit Variationen in der Vergangenheit umfasst die Betrachtung der jeweiligen Zeitskalen. So können klimatische Veränderungen über Jahrmillionen oder Jahrtausende erheblich größer ausfallen und auch andere Ursachen haben als Klimawechsel, die sich über Jahrzehnte und Jahrhunderte vollzogen haben. Für die Auswirkungen auf Ökosysteme und die Gesellschaft mit ihren sozioökonomischen Vernetzungen kommt es somit nicht nur auf die Quantität, sondern auch auf die Geschwindigkeit der klimatischen Veränderungen an. So kann eine Anpassung an eine langsamere Klimaänderung wesentlich leichter ablaufen, als dies für einen sprunghaften Wechsel denkbar wäre.

Unser Klima wird von verschiedenen äußeren Faktoren beeinflusst (z.B. Erdbahnzyklen, Sonnenaktivität, Vulkanausbrüche, Aerosole, Treibhausgase), und es unterliegt zudem auch internen Variationen. Die globale Oberflächentemperatur wird durch die Überlagerung all dieser Einflüsse bestimmt und nicht durch einen einzelnen Faktor. Die äußeren Faktoren beeinflussen jedoch das Klima je nach ihren eigenen Modulationsgeschwindigkeiten auf unterschiedlichen Zeitskalen. Die CO₂-Emissionen sind ein relativ neuer und zusätzlicher Einflussfaktor in der Klimadiskussion. Es ist unumstritten, dass die Temperaturschwankungen im Quartär nicht allein durch Veränderungen der CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre, sondern auch durch andere Faktoren verursacht worden sind. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Veränderungen der CO₂-Konzentrationen in der Vergangenheit

1. EINLEITUNG

primär aufgrund von Rückkopplungsprozessen bei Schwankungen anderer Parameter verändert und so beispielsweise Temperaturschwankungen verstärkt haben. Steigt die Temperatur, so wird aufgrund physikalischer und biologischer Prozesse mehr CO_2 in die Atmosphäre freigesetzt, wodurch wiederum die Temperatur erhöht wird.

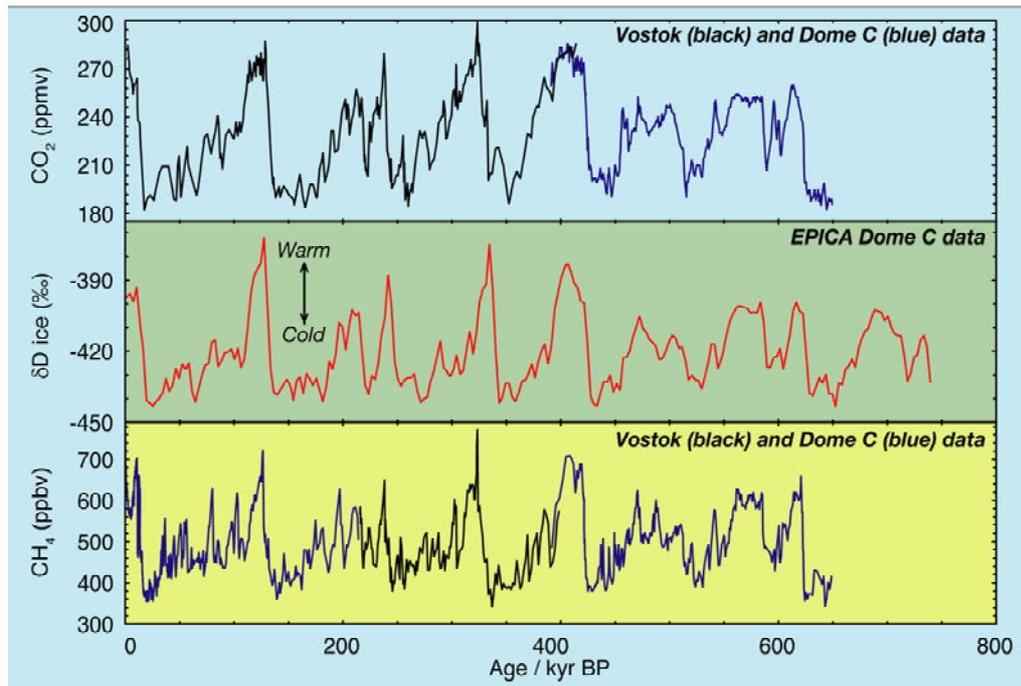


Abb. 1 CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen in der Erdatmosphäre während der vergangenen 650.000 Jahre. Die in blauer Farbe dargestellten Daten stammen aus Messungen im EPICA-Dome-C-Eisbohrkern. Die in schwarzer Farbe dargestellten Daten wurden im Vostok-Eisbohrkern gemessen. Die mittlere rote Datenkurve repräsentiert ergänzend die δD -Messungen aus dem EPICA-Dome-C-Bohrkern. Die Datenreihe für diese Daten reicht 750.000 Jahre in die Vergangenheit zurück.

Die Variationen der atmosphärischen CO_2 -Konzentrationen, wie sie in Eisbohrkernen aus der Arktis und Antarktis für das Quartär dokumentiert sind (Abb. 1), werden im Wesentlichen durch die Umverteilungen des Kohlenstoffs in den Ozeanen beeinflusst (Barnola *et al.*, 1987; Epica Community Members, 2004). Diese Beobachtungen sind dabei hauptsächlich auf produktivitätsgesteuerte Schwankungen des Kohlendioxidgehalts im Oberflächenwasser der Ozeane (PCO_2) zurückzuführen (Broecker, 1982). Durch die photosynthetische

Produktion von organischem Material in der euphotischen Zone der Ozeane, den anschließenden Transport bzw. Export zum Meeresboden und die Einlagerung in die Sedimente wird dem Oberflächenwasser nach dem Prinzip der biologischen Pumpe CO_2 entzogen (Berger *et al.*, 1989). Dies hat eine Absenkung des atmosphärischen CO_2 -Gehalts (pCO_2) zur Folge, der über die Grenzfläche zwischen Ozeanoberfläche und Atmosphäre im gegenseitigen Austausch steht. Im Gegensatz dazu führt die biogene Produktion von Karbonaten zu einer Absenkung der Alkalinität im umgebenden Meerwasser, was wiederum einen Anstieg des pCO_2 zur Folge hat (Berger *et al.*, 1989). Die Effektivität der biologischen Pumpe wird somit durch das Verhältnis von biogen gebildetem organischem zu anorganischem Kohlenstoff, das so genannte *Carbon Rain Ratio* (Abb. 2), und die Transportflüsse in der Wassersäule bestimmt (Berger und Keir, 1984). Bei der Rekonstruktion des ozeanischen Kohlenstoffhaushalts ist deshalb die Untersuchung biogener Exportproduktionsraten ein zentrales Thema. Bislang wurde die Mehrzahl an Produktivitätsrekonstruktionen an Sedimentkernen durchgeführt, die in den küstennahen Auftriebsgebieten der östlichen Ozeane und den äquatorialen Divergenzzonen gewonnen wurden. In diesen hochproduktiven Zonen fallen circa 70% der gesamten Exportproduktion der Ozeane an, obwohl sie zusammen mit den opalreichen Sedimenten der Südozeane nur 20% der Wasserfläche umfassen. Dagegen sind die ausgedehnten subtropischen Wirbel zusammen mit den westlichen Regionen der Ozeane nur für 30% der marinen Exportproduktion verantwortlich (Berger *et al.*, 1989). Um jedoch die Auswirkungen der quartären Produktionsänderungen auf den Kohlenstoffhaushalt des Ozeans und damit letztlich auf das globale Klima abschätzen zu können, müssen auch die Variationen der Paläoproduktivität in den niedrigproduktiven Regionen der Ozeane eingebunden und berücksichtigt werden. Daher wird in dieser Arbeit ein hemi-pelagischer Sedimentkern des tropischen Westpazifiks auf die Variationen hinsichtlich seiner Paläoproduktivität untersucht.

1. EINLEITUNG

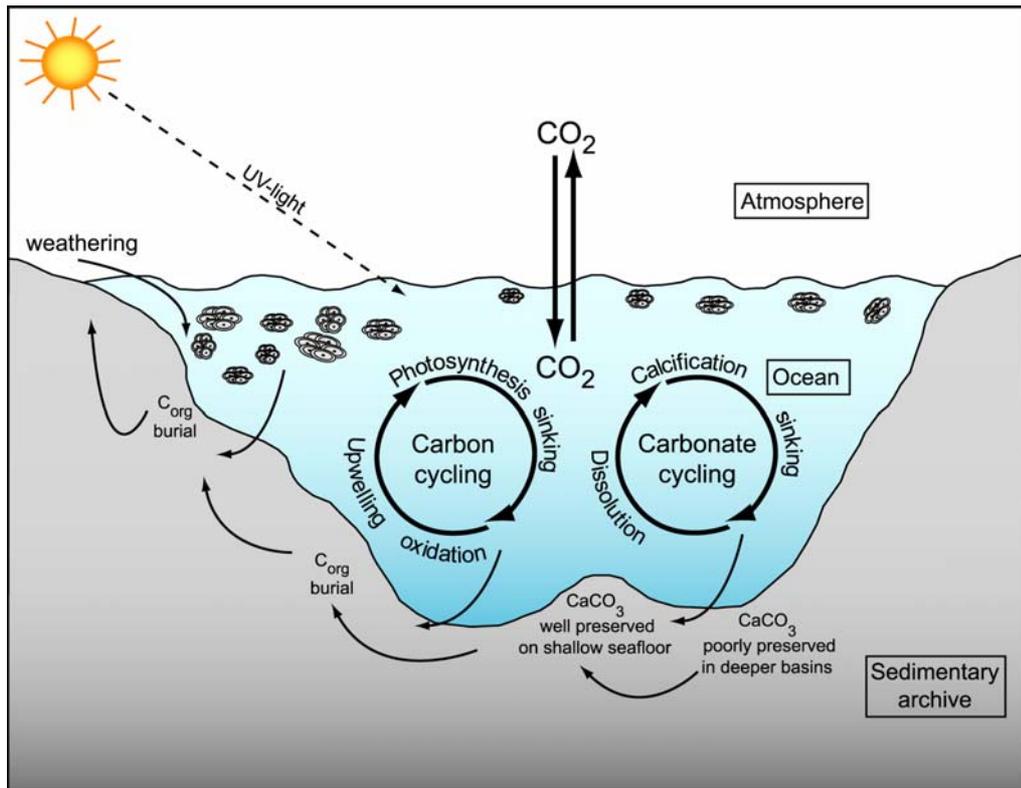


Abb. 2 Schematische Darstellung der Rolle der Cocolithophoriden im marinen Kohlenstoffkreislauf, modifiziert nach Baumann (2004).

Bislang basieren die Rekonstruktionen der Paläoproduktivität überwiegend auf der Bestimmung von Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (Müller *et al.*, 1983; Sarnthein *et al.*, 1988; Schneider *et al.*, 1996; Stein, 1991). Aufgrund der effizienten Remineralisation des organischen Materials in der Wassersäule und an der Sediment/Wasser-Grenzfläche bleibt besonders in den oligotrophen Regionen der Ozeane weniger als 0,1% des primär produzierten organischen Kohlenstoffs erhalten (Berger *et al.*, 1989). Dominiert werden diese niedrigproduktiven Ozeanregionen jedoch von biogen gebildeten Karbonaten, welche oberhalb der Lysokline zu durchschnittlich 80% erhalten bleiben (Milliman, 1993). Folglich bietet es sich an, in den oligotrophen Gebieten die Paläoproduktivität anhand der Karbonat-Akkumulation abzuschätzen. Sollte sich der untersuchte Sedimentkern allerdings unterhalb der Lysokline befinden, ist auch diese Alternative zur Rekonstruktion der Produktivität in oligotrophen Regionen starken Einschränkungen unterworfen. Aber auch Karbonate

oberhalb der Lysokline können durch Lösungsprozesse beeinflusst werden. So wird bei der Remineralisierung von organischem Material metabolisch gebildetes CO₂ freigesetzt. Erfolgt ein erhöhter Fluss an organischem Material zum Meeresboden, z.B. zu Zeiten erhöhter mariner Produktivität, wird auch mehr organisches Material remineralisiert (Jahnke und Shimmield, 1995). Aufgrund der einsetzenden metabolischen Bildung von CO₂ kommt es dann zu einer Erniedrigung des pH-Werts im Porenwasser, was wiederum die Lösung von Karbonat begünstigt (Adler *et al.*, 2001; Hales und Emerson, 1996; Hales und Emerson, 1997). Viele dieser Probleme, die bei der Verwendung der Pauschalparameter zur Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen und der Produktionsraten auftreten, können durch die Verwendung von molekularen Biomarkern („biogeochemischen Fossilien“) umgangen werden. Biomarker sind organische Verbindungen, die aufgrund ihrer chemischen Struktur Rückschlüsse auf die Vorläuferverbindungen oder sogar auf die Vorläuferorganismen zulassen. Sie zeichnen sich durch ihren hohen Informationsgehalt bezüglich ihrer Herkunft, der Ablagerungsbedingungen oder der geochemischen Reife des organischen Materials aus. Des Weiteren wurde in den letzten Jahren auch nach Lösungen und neuen Proxies im Bereich der biogenen Karbonate geforscht. Im Focus dieser Arbeiten stehen besonders die Haptophyten, die in fast allen Regionen der Ozeane zu den dominierenden Karbonatproduzenten zählen. Speziell bei den Coccolithen wurde das Sr/Ca-Verhältnis als neuer Proxy zur Rekonstruktion ihrer Kalzifizierungs- bzw. Wachstumsraten untersucht (Stoll und Schrag, 2000).

Unter der Verwendung etablierter Proxies und durch konsequente Weiterentwicklung neuer Ansätze und Ideen ist es möglich, ein zunehmend detaillierteres Bild vergangener Umweltbedingungen zu gewinnen, das für das Gesamtverständnis der geochemischen Kreisläufe und das Klima unabdingbar geworden ist.

2 Die Untersuchungsgebiete

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben aus zwei unterschiedlichen ozeanographischen Gebieten untersucht. Dabei handelt sich um Oberflächensedimente aus der Region des Südatlantiks und einen Sedimentkern aus dem tropischen Westpazifik.

2.1. Ozeanographische Bedingungen im Südatlantik

Das Probengebiet des Südatlantiks erstreckt sich über den äquatorialen und südlichen Atlantischen Ozean. Es wird im Westen durch den südamerikanischen Kontinent und im Osten durch den afrikanischen Kontinent begrenzt. Im Norden reicht das Probengebiet bis 2°N und erstreckt sich in südliche Richtung bis 36°S.

Das Strömungssystem des südatlantischen Oberflächenwassers ist charakterisiert durch einen nordwärts gerichteten Transport warmer Wassermassen (>24°C). Sie überschreiten den Äquator und bilden weiter nördlich den Ursprung des Golfstroms. Dieser Prozess hat eine besondere Bedeutung für die globale thermohaline Zirkulation und speziell für den Wärmetransport in den Nordatlantik (Macdonald und Bé, 1996). Die Hydrographie des Oberflächenwassers und des Tiefenwassers ist durch ein komplexes Strömungssystem gekennzeichnet und wurde bereits in vielen Veröffentlichungen detailliert beschrieben (Peterson und Stramma, 1991; Wefer *et al.*, 1996b). Daher soll im Folgenden nur eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Charakteristika des südatlantischen Strömungssystems wiedergegeben werden. Eine graphische Zusammenfassung der dominierenden Strömungsmuster ist in Abbildung 3 dargestellt.

2. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE

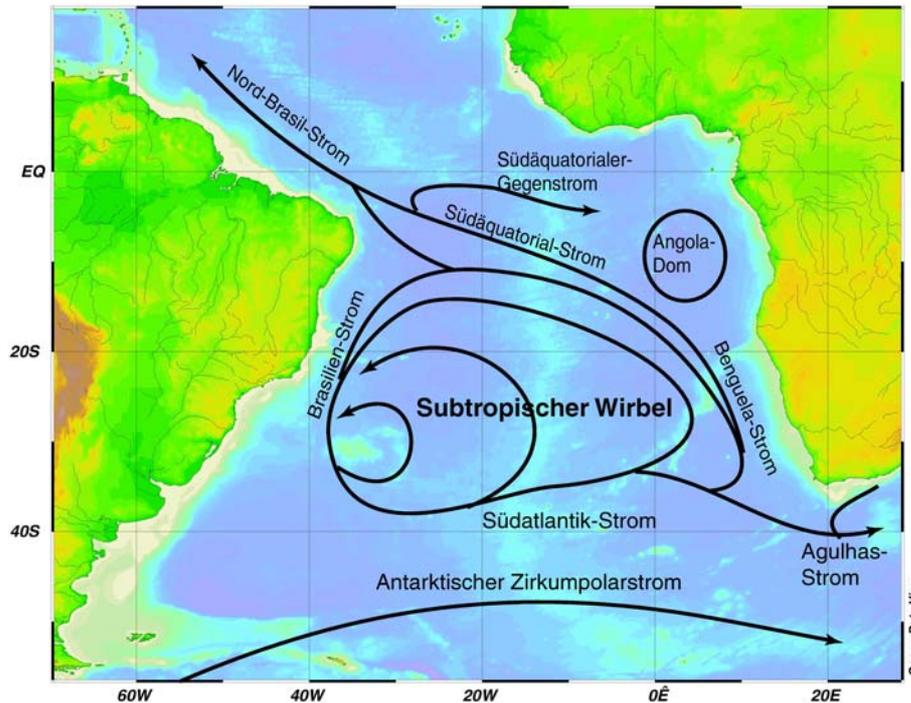


Abb.3 Oberflächenströmungen im Südatlantik (Peterson und Stramma, 1991).

Die Oberflächenzirkulation im Südatlantik wird durch den großen subtropischen Wirbel dominiert. Seine Ausbildung und antizyklonische Ausrichtung ist eng an das vorherrschende Windsystem in der unteren Atmosphäre gekoppelt. Die oberen Wassermassen (50-100 m) des in nordwestlicher Richtung fließenden Südäquatorial-Stroms (SEC) repräsentieren die nördliche Grenze des subtropischen Wirbels (Abb. 3). Der SEC besteht aus zwei Strömungsbändern, deren Hauptstrom sich südlich von 10°S bewegt. Der zweite Arm ist kleiner und schneller als der Hauptstrom des SEC. Er fließt zwischen 2° und 4°S und wird hauptsächlich durch die in dieser Region vorherrschenden Passatwinde angetrieben (Peterson und Stramma, 1991). Im Bereich des Äquators werden die beiden Strömungsbänder durch den Südäquatorialen Gegenstrom (SECC) voneinander getrennt, der Wassermassen in östliche Richtung verschiebt. Beim Auftreffen des SEC auf den südamerikanischen Kontinentalrand bei circa 10°S spaltet er sich in zwei Teilströmungen auf. Daraus entstehen der in nördliche Richtung fließende Nord-Brasilien-Strom (NBC) und der Brasilien-Strom

2. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE

(BC), welcher dem südamerikanischen Kontinent in südlicher Richtung folgt (Peterson und Stramma, 1991). Ein Teil des NBC geht hierbei ebenfalls in den in östliche Richtung fließenden Nordäquatorialen Gegenstrom (NECC) über. Durch seine Wechselwirkungen mit dem nördlichen Ast des SEC entsteht eine gut durchmischte Zone zwischen 3°N und 5°N, in der eine starke Konvergenz von Wassermassen zu verzeichnen ist. Diese resultiert weiterhin in einem Absinken von Oberflächenwasser in dem entsprechenden Gebiet und es wird zugleich der ostwärts gerichtete Fluss des Äquatorialen Unterstroms (EUC) unterstützt. Der EUC strömt entlang dem gesamten Äquator in einer Wassertiefe von 50 bis 125 m und speist bei seinem Auftreffen auf den afrikanischen Kontinent einige Oberflächenströmungen entlang der afrikanischen Küste (Peterson und Stramma, 1991). Im Kontaktbereich zwischen EUC und SEC bildet sich aufgrund ihrer gegensätzlichen Strömungsrichtungen die äquatoriale Divergenzzone aus, die einen Auftrieb von kalten Wassermassen aus dem Bereich der Thermokline zur Folge hat. Dabei ist die Quelle des aufsteigenden Wassers äußerst wichtig, da sie den Nährstoffgehalt in der photischen Zone und somit auch die Primärproduktion des Phytoplanktons in diesem Bereich der Wassersäule bestimmt. Würden zum Beispiel die nährstoffarmen Wassermassen des EUC durch die Divergenz in die photische Zone transportiert werden, käme es zu keinem signifikanten Anstieg des Phytoplanktonwachstums in dieser Region (Monger *et al.*, 1997).

Hervorgerufen durch das äquatoriale Auftriebsgeschehen sind die mittleren Oberflächenwassertemperaturen (SST) direkt am Äquator und etwas südlich davon kühler als erwartet. Die wärmsten Wassertemperaturen sind nördlich des Äquators zu beobachten. Dies gilt besonders für den westlichen Bereich des Atlantiks. Das stark ausgeprägte saisonale Windsystem über dem Südatlantik führt ebenfalls zu starken saisonalen Fluktuationen im äquatorialen Strömungssystem. So erreicht die Oberflächenwassertemperatur im borealen Sommer im östlichen äquatorialen Atlantik ihr Minimum. Das jährliche Temperaturmaximum wird dagegen in den borealen

2. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE

Wintermonaten beobachtet, in denen sich auch die Strömungsrichtung einiger äquatorialer Oberflächenströmungen umkehrt, die nun als Gegenstrom fungieren. Folglich zeigen auch der SEC und die mit ihm verknüpften charakteristischen Eigenschaften unterschiedliche saisonale Aspekte. So ist zum Beispiel die Wassertiefe der Thermokline im westlichen Atlantik generell tiefer als im Ostatlantik. Allerdings induziert die Verstärkung der saisonalen Passatwinde während des borealen Sommers einen erhöhten Wassermassentransport in westliche Richtung, der ein zusätzliches Absinken der Thermokline zur Folge hat.

Heutzutage liegt die Tiefe der Thermokline im östlichen Südatlantik etwas höher als im westlichen Teil des Atlantiks. Diese Neigung ermöglicht eine gute Durchmischung der Wassermassen aus dem Bereich der Thermokline mit dem Oberflächenwasser der photischen Zone des Ostatlantiks. Das Resultat ist eine intensive Ausbildung von küstennahen Auftriebszellen mit einer stark ausgeprägten Primärproduktion entlang der afrikanischen Küste (Abb. 4). Des Weiteren wird das Auftriebsverhalten der Zellen durch die vorherrschenden lokalen küstenparallelen Wind- und Wasserströmungen unterstützt.

Das warme Oberflächenwasser wird aktiv aus dem Bereich des Südatlantiks heraustransportiert, um die Wärmesenke im Nordatlantik und das globale Wassermassenförderband, den sogenannten *Conveyor Belt*, zu speisen. Dieser Massenverlust im Südatlantik wird durch südliche und tiefer liegende Wassermassen wieder ausgeglichen. Bei dem neu einströmenden Wasser handelt es sich vorwiegend um kalte und nährstoffreiche Wassermassen, sodass die Auftriebsbereiche im Südatlantik zumeist eine sehr hohe Primärproduktion aufweisen. Natürlich unterliegen die Produktionsraten im südlichen Atlantik auch noch einer ganzen Reihe weiterer lokaler und dynamischer Einflussfaktoren wie z.B. saisonalen Winden, geostrophischen Strömungen und den Nährstoffkonzentrationen der tieferen Wasserschichten. Allgemein können die Konzentrationen an unterschiedlichen

2. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE

Nährstoffen im Oberflächenwasser als abgereichert angesehen werden, eine Ausnahme bilden lediglich die Nährstoffkonzentrationen im Oberflächenwasser der Auftriebszellen. Hier kann die Primärproduktion Werte von $>100 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ erreichen. In den Gebieten rund um die äquatoriale Divergenzzone betragen die Produktionsraten zwischen 50 und $100 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, und in den oligotrophen Regionen des subtropischen Wirbels sind sie im Allgemeinen niedriger als $50 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Dieses Verteilungsmuster der biologischen Produktion spiegelt sich auch in der Verteilung des organischen Kohlenstoffs in den entsprechenden Oberflächensedimenten wider (Berger *et al.*, 1989).

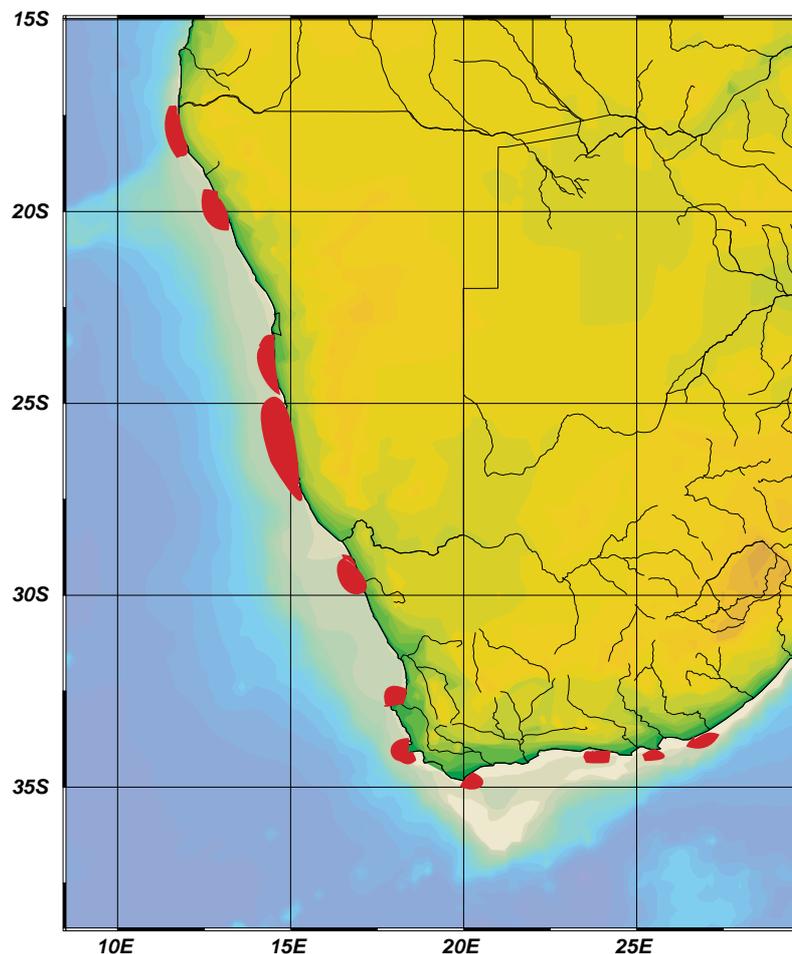


Abb. 4 Hauptauftriebsgebiete (rote Flächen) entlang der südwest-afrikanischen Küste (Shannon und Nelson, 1996).

2.2. Ozeanographische Bedingungen im westlichen äquatorialen Pazifik

Der *Western Pazifik Warm Pool* (WPWP) verbindet die östlichen Meeresgebiete des Indischen Ozeans mit den westlichen Regionen des tropischen Pazifiks. Er liegt nordöstlich von Papua-Neuguinea im Bereich des Äquators. Die Oberflächenwassertemperaturen in diesem Bereich des Pazifiks liegen im jährlichen Mittel über 28°C und repräsentieren damit die wärmsten Wassertemperaturen aller Ozeane und Randmeere im Bereich des Äquators (Levitus und Boyer, 1994). Die große Wärmespeicherfähigkeit des Pazifiks hat dabei erheblichen Einfluss auf den globalen Wärmehaushalt und somit auch auf das Klima (Meyers *et al.*, 1986).

Das Untersuchungsgebiet wird hauptsächlich durch drei Meeresströmungen beeinflusst, den Nordäquatorial-Strom (NEC), den Nordäquatorialen Gegenstrom (NECC) sowie den Südäquatorial-Strom (SEC) (Abb. 5). Im Frühjahr strömt der NEC zwischen 25°N und 5°N in westliche Richtung. Im Herbst reicht seine südliche Ausdehnung allerdings nicht über 10°N hinaus. Erreicht dieses Strömungsband die westliche Grenze des Pazifiks, wo es auf die Inselgruppen der Philippinen trifft, teilt sich der NEC in eine nach Süden fließende Meeresströmung und in den nordwärts gerichteten Kuroshio. Ein Teil des südlichen Strömungsbandes des NEC geht dagegen direkt in den ostwärts fließenden Äquatorialen Gegenstrom über (Tchernia, 1980). Der SEC fließt entlang der Küstenlinie Papua-Neuguineas und vereinigt sich auf der Höhe der Halmahera-Inseln mit dem ostwärts gerichteten NECC (Tchernia, 1980). Eine weitere parallele Meeresströmung entlang der Inselkette Papua-Neuguineas ist der Guinea-Küstenstrom. Er wird durch die vorherrschenden südöstlichen Winde angetrieben und besitzt eine nordwestliche Ausrichtung. Teile des SEC und des Guinea-Küstenstroms bilden zusammen mit dem nach Süden gerichteten Strömungsarm des NEC den Indonesischen Durchstrom (*Indonesian Throughflow, ITF*). Dieser strömt in südwestliche Richtung und ist das Bindeglied im Wärme- und Wasseraustausch zwischen dem Pazifischen und Indischen Ozean. Während der borealen

2. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE

Wintermonate dreht sich seine Strömungsrichtung auf Südost, da sich die dominierende Windrichtung in der Region auf eine nordwestliche Orientierung geändert hat.

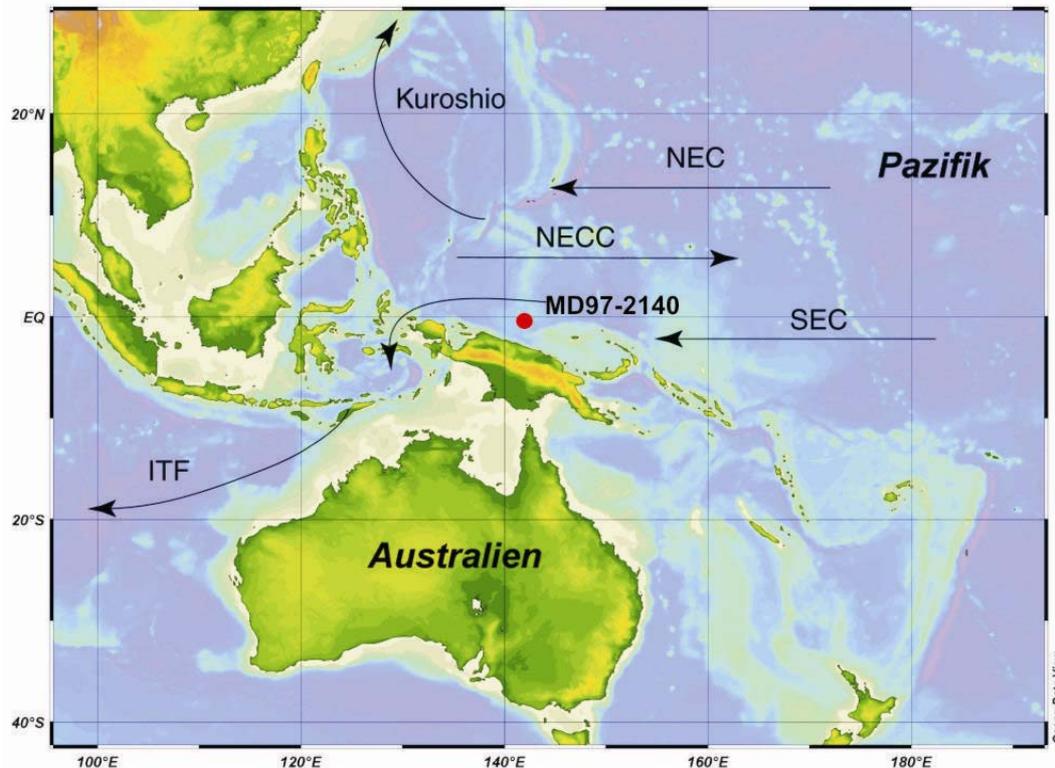


Abb. 5 Oberflächenströmungen im Untersuchungsgebiet des *Western Pacific Warm Pool (WPWP)*.

Beim Untersuchungsgebiet handelt es sich um die Region des Karolinen-Beckens. Es ist ein halb geschlossenes Becken mit einer maximalen Wassertiefe zwischen 4000 m und 5000 m (Abb. 6). Seine westliche Grenze wird durch die Inselkette der Sonsoren gebildet (Abb. 6). Im Norden wird das Becken durch die Inseln der Karolinen und im Osten durch den untermeerischen Eauripik-Höhenzug vom westlichen Pazifik abgeschirmt. Die Schwellen um das Becken erlauben mit ihrer Tiefe von 2000 m bis 3000 m einen Wasseraustausch mit pazifischem Tiefen- und Zwischenwasser (Uehara und Taira, 1990). Eine weitere Schwelle entlang des Yap-Marianen-Grabens mit einer Wassertiefe von mehr als 4000 m erlaubt einen weiteren Wasseraustausch mit dem Pazifik (Abb. 6). Dieser Zugang ermöglicht eine Belüftung des Beckens mit pazifischem Bodenwasser (Nishimura *et al.*, 1990).

2. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE

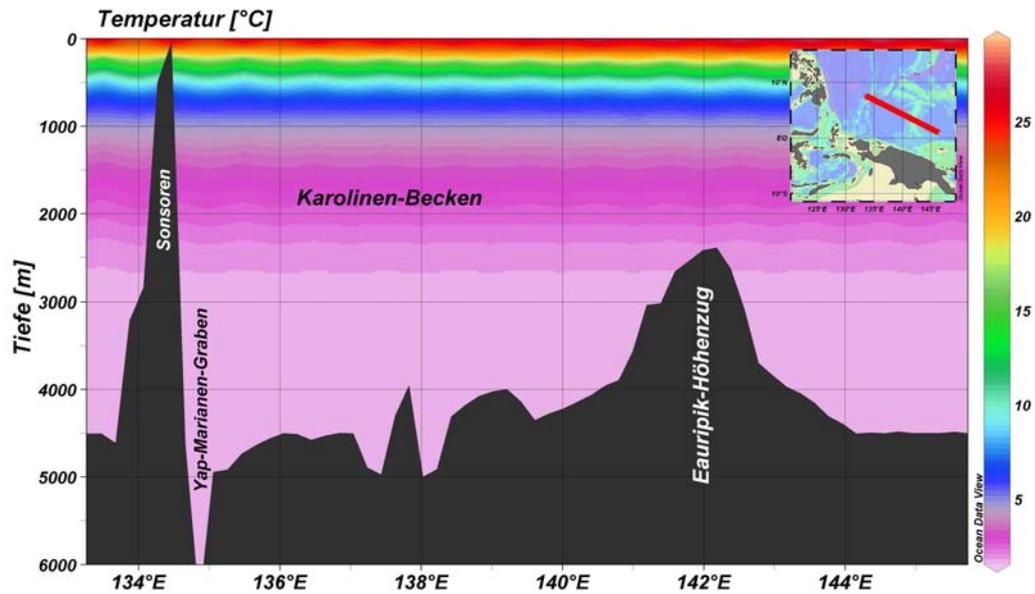


Abb. 6 Bathymetrischer Schnitt durch das Karolinen-Becken inklusive Wassertemperaturverteilung im Becken. Die Übersichtskarte des *Western Pacific Warm Pool (WPWP)* am rechten Bildrand zeigt den geographischen Verlauf des Querschnitts (roter Balken).

Der indonesische Inselarchipel wird stark durch das Monsun-Klima geprägt. In den Monaten Dezember bis Februar wird die Region vom Nordwest-Monsun bestimmt, während sie in den Monaten Juni bis August unter dem Einfluss des Südost-Monsuns steht. Die restlichen Zeiträume des Jahres sind durch die Übergangszeiten gekennzeichnet. Dies entspricht den Monaten März bis Mai für den Übergang vom Nordwest- zum Südost-Monsun bzw. den Monaten September bis Dezember für die Umstellung vom Südost- auf den Nordwest-Monsun. Während der Zeit des Nordwest-Monsuns ist die vorherrschende Richtung des Windes ostwärts gerichtet, was zu sehr hohen Niederschlägen im westlichen Indonesien führt (Miyama *et al.*, 1996). Im zentralen Hochland von Papua-Neuguinea taucht ein doppeltes Niederschlagsmaximum in den Monaten März bzw. September/Oktober auf (Haberle, 1998). Diese Niederschlagsmaxima fallen mit den beiden Strahlungsmaxima am Äquator zusammen. Aufgrund der hohen Niederschläge sinkt die Salinität in den angrenzenden Oberflächenwässern im Monat September auf Werte von 34,6 bis 33,9

2. DIE UNTERSUCHUNGSGEBIETE

PSU ab. Die durchschnittlich sehr hohen Wassertemperaturen in der photischen Zone dieser Region werden durch den Wechsel zwischen Regen- und Trockenzeit kaum beeinflusst.

3 Biomarker in marinen Sedimenten

Die Untersuchung von organischen Biomarkern in marinen Sedimenten kann zur Beantwortung und Klärung paläoklimatischer und paläoozeanographischer Fragestellungen herangezogen werden. Die Bestimmung der Konzentrationen, der relativen Verteilungen und anderer molekularer Parameter (z.B. der stabilen Kohlenstoff-isotopenverhältnisse) kann in datierten Sedimenten unter anderem Hinweise auf klimabedingte Variationen der marinen Primärproduktion, den Eintrag von terrigenem Detritus sowie Änderungen der Ablagerungsbedingungen und der Oberflächenwassertemperaturen geben.

Organisches Material in marinen Sedimenten kann sowohl aus terrigenen als auch aus marinen Einträgen stammen. Terrigene organische Substanzen werden hauptsächlich durch zwei Mechanismen in die marine Umwelt eingetragen. An erster Stelle ist die fluviatile Verfrachtung zu nennen, deren Einflussbereich sich jedoch mit zunehmender Entfernung vom Kontinent relativ schnell abschwächt. Der zweite Mechanismus ist der äolische Transport, welcher sich noch über große Entfernungen in den Sedimenten des offenen Ozeans nachweisen lässt. Aber auch dieser Einfluss nimmt mit zunehmender Entfernung vom Land ab (Blank *et al.*, 1985; Conte und Weber, 2002; Ferguson *et al.*, 1970).

Marines organisches Material wird innerhalb der euphotischen Zone in der Wassersäule gebildet. Als wichtigste autotrophe Primärproduzenten sind Diatomeen, Coccolithophoriden und Dinoflagellaten zu nennen. Der sekundäre bzw. heterotrophe Teil der marinen Nahrungskette wird durch das Zooplankton gebildet. In dieser Gruppe finden sich vorwiegend Foraminiferen, Copepoden und andere marine Kleinstlebewesen (Parsons *et al.*, 1984).

Nur ein sehr geringer Anteil des gesamten organischen Materials kann in den Sedimenten durch geochemische Aufarbeitungen und molekulare Analysen erfasst werden. Mehr als 90% des organischen Materials besteht aus dem so genannten Kerogen und bleibt für die

Extraktion mit organischen Lösungsmitteln unzugänglich (Hollerbach, 1985). Der quantitativ sehr geringe Teil an extrahierbarem organischem Material liefert jedoch bei detaillierter Untersuchung eine Fülle an Informationen, die zur Auswertung und Diskussion unter geochemischen Aspekten herangezogen werden können (Brassell *et al.*, 1986; Prahl und Muehlhausen, 1989). Von den löslichen Bestandteilen unterliegen die hydrophilen Komponenten wie z.B. Aminosäuren, Kohlenhydrate, Peptide und Proteine einem schnellen mikrobiellen Abbau. Die Degradation beginnt bereits beim Absinken in der Wassersäule und setzt sich bei der Einlagerung ins Sediment fort, so dass die zuvor genannten Stoffgruppen bei einer späteren Strukturanalyse nur schwer zu erfassen sind (Harvey und Macko, 1997). Viele lipophile Substanzen, zu denen vor allem die *n*-Alkane, *n*-Alkohole, Carbonsäuren, Fette und Wachse zählen, sind resistenter gegenüber einem schnellen mikrobiellen Angriff. Diese gute Erhaltung während ihres Transports durch die Wassersäule bis zur Einlagerung ins Sediment macht diese Komponenten für die geochemische Analytik besonders wertvoll (Harvey und Macko, 1997; Jewell und Mccarthy, 1971). Im folgenden Abschnitt sollen die in dieser Arbeit untersuchten Biomarker, ihr Vorkommen und ihr diagenetisches Verhalten über geologische Zeiträume vorgestellt werden. Die Strukturen ausgewählter Biomarker werden in Kapitel 10.2 dargestellt.

3.1 *n*-Alkohole

Die in sedimentärem organischem Material gefundenen *n*-Alkohole können aus unterschiedlichen Quellen stammen. Der größte Teil der *n*-Alkohole liegt gebunden an Fettsäuren in Form von Wachsestern vor und ist ein Hauptbestandteil der epicuticularen Wachse höherer Landpflanzen (Eglinton und Hamilton, 1967; Kollatukudy, 1970). Diese veresterten Alkohole besitzen eine Kettenlänge von 20 bis 32 Kohlenstoffatomen. Weitere Quellen für langkettige Alkohole sind Bakterien und das Phytoplankton (Mccaffrey *et al.*, 1991; Volkman *et al.*, 1998). Untersuchungen der *n*-Alkoholverteilungsmuster in Aerosolen (Gagosian *et al.*, 1987) aus dem pazifischen Raum lieferten

den Beweis für ihren äolischen Transportweg in die marinen Sedimente. Mit Hilfe dieser Informationen können Rückschlüsse auf die vorherrschenden Winde, ihre Saisonalität, Richtung und Stärke gezogen werden.

Die kurzkettigen *n*-Alkohole (<20 C-Atome) werden vorwiegend von marinen Organismen synthetisiert, z.B. als Komponenten zooplanktischer Wachsester (Cranwell und Volkman, 1981; Farrimond *et al.*, 1990). Die Alkohole im Übergangsbereich (z.B. Docosanol $C_{22}H_{45}OH$) können sowohl aus terrestrischen Einträgen stammen (Cranwell, 1981), als auch eine Hauptkomponente der Lipide von Algenmatten sein (Cardoso *et al.*, 1976). Aufgrund ihrer biogenen Herkunft und ihres Synthesewegs kommen die *n*-Alkohole überwiegend mit einer geradzahligen Bevorzugung der Kohlenstoffatome vor.

3.2 *n*-Fettsäuren

Mehr als 500 verschiedene Fettsäuren sind heutzutage bekannt, wobei die Palmitinsäure ($C_{15}H_{31}COOH$), die Stearinsäure ($C_{17}H_{33}COOH$) und ihre ungesättigten Vertreter (Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure) zu den am weitesten verbreiteten Fettsäuren zählen. Sie sind vorwiegend ein Bestandteil von Fetten und Ölen, in denen sie verestert mit Glycerin oder *n*-Alkoholen vorkommen. Als Komponente der Blattwache höherer Landpflanzen liegen die Fettsäuren vorwiegend verestert mit *n*-Alkoholen unterschiedlicher Kettenlängen vor und bilden so eine schützende Schicht auf den Pflanzenblättern. Die *n*-Fettsäuren treten mit einer geradzahligen Bevorzugung auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sie biosynthetisch aus dem Acetyl-Coenzym A ($H_3C-CO-S-CoA$) als C_2 -Einheit aufgebaut werden. Neben ihrer Funktion als Energiespeicher (z.B. Triglyceride) sind sie Bestandteil der Membranlipide (z.B. Phospholipide). Auf Blattoberflächen dienen sie als Schutz vor Austrocknung, dabei liegen sie vorwiegend als Wachsester vor (Kindl, 1987; Metzner, 1973).

Fettsäuren mit Kettenlängen zwischen 12 und 36 Kohlenstoffatomen werden ubiquitär in Sedimenten gefunden. Kettenlängen über 22 Kohlenstoffatomen gelten in der Regel als Indikatoren für den Eintrag

höherer Landpflanzen (Cranwell, 1974; Eglinton und Hamilton, 1967). Dies gilt besonders für lakustrine Sedimente. Es wurden allerdings auch Einträge dieser Verbindungen in marinen Sedimenten gefunden, die aus Mikroalgen (Dunstan *et al.*, 1992; Volkman *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1998) oder aus Bakterien stammen können (Gong und Hollander, 1997; Volkman *et al.*, 1998). Kurzkettige Fettsäuren haben vorwiegend einen planktonischen Ursprung (Volkman *et al.*, 1981; Volkman *et al.*, 1989; Volkman *et al.*, 1991; Wakeham, 1995). Eine weitere Quelle für die in marinen Sedimenten vorkommenden kurzkettigen Fettsäuren sind Bakterien, die einen signifikanten Anteil am organischen Material in Sedimenten haben können (Gong und Hollander, 1997).

3.3 Langkettige Alkenone

Langkettige Alkenone gehören zu den am Besten dokumentierten organischen Biomarkern. Ihr fast ubiquitäres Vorkommen in marinen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Temperaturrekonstruktion machen diese Lipidgruppe zu einem der Grundbausteine in der Paläoozeanographie. Es handelt sich bei den Alkenonen um Moleküle mit einer geradkettigen Grundstruktur mit 37 bis 39 Kohlenstoffatomen, die als di-, tri-, und tetra-ungesättigte Methyl- und Ethylketone in den Sedimenten vorkommen. Sie werden ausschließlich durch die Algenklasse der Prymnesiophyceae synthetisiert (Marlowe *et al.*, 1984; Volkman *et al.*, 1979), zu deren häufigsten Vertretern die Coccolithophoriden *Emiliania huxleyi* und *Gephyrocapsa oceanica* gehören. Auch in lakustrinen Sedimenten wurden Alkenone identifiziert und erfolgreich als Biomarker und Proxy (engl. Stellvertreterparameter) benutzt (Cranwell, 1985; Thiel *et al.*, 1997). Neben der weiten Verbreitung in den Ozeanen ist auch das Vorkommen in der geologischen Vergangenheit, das sich bis in die Kreidezeit zurückverfolgen lässt, eine wertvolle und nützliche Eigenschaft der Alkenone. Ihr stark refraktärer Charakter gegenüber biologischen und chemischen Diageneseprozessen beruht dabei auf einer ungewöhnlichen E-Konfiguration der Doppelbindungen der Moleküle (de Leeuw *et al.*, 1979; Reckha und Maxwell, 1988).

Neben Aussagen, die durch eine quantitative Analyse der Alkenone einen Aufschluss über die Produktivität der Coccolithophoriden in der euphotischen Zone liefern, liegt ihre eigentliche Bedeutung in der Rekonstruktion von Oberflächenwassertemperaturen. Brassell *et al.* (1986) beobachteten, dass sich der Unsättigungsgrad der C₃₇-Methylketone mit der Wassertemperatur, in der die Algen wachsen und leben, ändert. Basierend auf dieser Feststellung wurde zunächst der U₃₇^K-Index entwickelt:

$$(Gl. 1) \quad U_{37}^K = \frac{[C_{37:2} - C_{37:4}]}{[C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4}]} \quad (\text{Brassell } et al., 1986)$$

[U₃₇^K = Alkenonunsättigungsgrad; [C_{37:2}], [C_{37:3}] und [C_{37:4}] = Konzentrationen der C₃₇-Methylketone mit zwei bis vier Doppelbindungen]

In den Folgejahren nach Einführung des U₃₇^K-Index wurden jedoch zunehmend Probleme mit seiner Anwendbarkeit offen gelegt. So konnte der Index nureingeschränkt oder gar nicht in den Regionen der gemäßigten Breiten angewendet werden, da die Konzentrationen des C_{37:4}-Alkenons in den dortigen Sedimenten gering waren oder das Molekül nicht quantifiziert werden konnte. Darüber hinaus erscheint aufgrund des schnelleren Abbaus des C_{37:4}-Alkenons relativ zu den beiden anderen Doppelbindungshomologen mit zwei bzw. drei Unsättigungsgraden (Freeman und Wakeham, 1992) die Anwendung ebenfalls mit Fehlern behaftet zu sein. Aus den oben genannten Gründen führten Prahl und Wakeham (1987) eine Vereinfachung des Index durch (Gl. 2). Die Anwendung des neuen U₃₇^K-Index ist ohne Einschränkungen auch für die gemäßigten Breiten möglich und somit in vielerlei Hinsicht besser zur Beantwortung paläoozeanographischer Fragestellungen geeignet. Sowohl Kulturversuche mit *Emiliana huxleyi* als auch Feldstudien zeigen, dass die Wassertemperaturen in einem Temperaturbereich von 8-25°C linear mit dem U₃₇^K-Index korrelieren (Prah und Wakeham, 1987).

$$(Gl. 2) \quad U_{37}^{K'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2} + C_{37:3}]}$$

[$U_{37}^{K'}$ = modifizierter Alkenonunsättigungsgrad; $[C_{37:2}]$ und $[C_{37:3}]$ = Konzentrationen der C_{37} -Methylketone mit zwei und drei Doppelbindungen]

Über die Aufgaben und Funktionen der Alkenone in den Zellen wird in der aktuellen Literatur noch immer diskutiert. Es wird vermutet, dass sie die Fluidität der Zellmembranen bei sinkenden Umgebungstemperaturen durch Absenkung des Schmelzpunktes der Membranlipide aufrechterhalten. Eine Erniedrigung des Schmelzpunktes wird bei Algen über zwei Wege erreicht werden. Eine Möglichkeit besteht in der Anreicherung der Anteile an ungesättigten Verbindungen, die zweite Variante wäre eine Veränderung der Kettenlängen zur Erhaltung der Fluidität (Harwood und Russel, 1984). Eine weitere Theorie über die Funktion der Alkenone in den Zellen wird von Epstein *et al.* (2001) vertreten. Sie vermuten, dass die Alkenone den Organismen als Speicherlipide dienen. Die Temperaturabhängigkeit bei der Synthese der Alkenone bezüglich ihrer Unsattheit und Kettenlänge kann somit aus unterschiedlichen Schmelzpunkten, unterschiedlicher Dichte oder enzymatischen Optima der biochemischen Reaktionswege resultieren. Zur Umrechnung der ermittelten $U_{37}^{K'}$ -Werte in Oberflächenwassertemperaturen wurde eine Transferfunktion eingeführt (Prah *et al.*, 1988). Die nachfolgend aufgeführte Kalibrierfunktion ist bis heute gültig und Grundlage einer Vielzahl paläoozeanographischer Studien.

$$(Gl. 3) \quad U_{37}^{K'} = 0,034 \cdot SST + 0,039 \quad (\text{Prah } et al., 1988)$$

[$U_{37}^{K'}$ = modifizierter Alkenonunsättigungsgrad; SST = Sea Surface Temperature (Oberflächenwassertemperatur)]

Die Beziehung zwischen den Oberflächenwassertemperaturen und dem $U_{37}^{K'}$ -Index lässt sich durch unterschiedliche Kalibrierfunktionen beschreiben, die sowohl aus sedimentärem Material als auch an Laborkulturen und partikulärem Material aus der Wassersäule ermittelt

wurden (Herbert, 2001). Dies ermöglicht eine weitere Präzisierung der Temperaturbestimmung durch eine individuelle Anpassung der Transferfunktion an die Aufgabenstellung. In einer umfassenden Studie an Oberflächensedimenten zeigen Müller *et al.* (1998), dass die von Prahl *et al.* (1988) erstellte Kalibrierung präzise Abschätzungen der Wassertemperaturen über weite Bereiche der modernen Ozeane zwischen 60°N und 60°S liefert.

3.4 Steroidalkohole

Steroidalkohole werden sowohl von marinen als auch von terrestrischen Organismen biosynthetisiert. In allen Organismen übernehmen die Steroidalkohole wichtige Funktionen im Zellstoffwechsel und dienen in den Zellwänden der Organismen als Membranverstärker (Killops und Killops, 1993). Weiterhin gelten die Steroidalkohole als sehr spezifische Biomarker, die eine gute Zuordnung der Moleküle zu den produzierenden Organismen zulassen. Zudem sind sie in marinen Sedimenten relativ stabil gegenüber diagenetischen Prozessen und erfüllen damit eine weitere Grundvoraussetzung als Biomarker. Eine erste Unterteilung bezüglich ihrer Herkunft ist auch bei dieser Lipidklasse aufgrund der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome möglich, die vorwiegend in einem Bereich zwischen 27 und 30 liegt. Die Gruppe der C₃₀-Alkohole wird selten und ausschließlich von marinen Organismen gebildet, während die C₂₇- und C₂₈-Steroidalkohole einen vorwiegend marinen Ursprung aufweisen. C₂₈-Steroidalkohole werden vornehmlich durch Phytoplankton synthetisiert. Planktonisches Zooplankton weist dagegen einen relativ großen Anteil an C₂₇-Sterolen auf. Durch Kulturexperimente wurde nachgewiesen, dass die strukturelle Vielfalt der Sterole innerhalb einer Algenklasse größer ist, als ursprünglich angenommen wurde. Diese Beobachtung führt dazu, dass einzelne Sterole nicht mehr als uneingeschränkt spezifisch für bestimmtes Phytoplankton anzusehen sind. So wurde bislang das Auffinden von Diatomsterol (24 α -Methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol) mit einem direkten Eintrag von Diatomeen in Verbindung gebracht (Volkman, 1986). Durch

Studien an 14 unterschiedlichen marinen Diatomeen-Arten wurde jedoch gezeigt, dass lediglich drei der insgesamt 14 Arten Diatomsterol synthetisieren (Barrett *et al.*, 1995). Es wurde davor ebenfalls in Kulturen von Dinoflagellaten (Goad und Withers, 1982) und Haptophyten (Marlowe *et al.*, 1984; Volkman *et al.*, 1998) identifiziert. Erhöhte Konzentrationen der Verbindung wurden ebenso nach massiven Algenblüten der Spezies *Emiliania huxleyi* in der Wassersäule gefunden (Conte *et al.*, 1995). Hieraus wurde gefolgert, dass Haptophyten eine wahrscheinliche Quelle für 24 α -Methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol in Sedimenten sind, deren Wassersäule nicht durch Auftrieb beeinflusst wird und deren Nährstoffsituation als oligotroph eingestuft werden kann (Volkman, 1986).

Im Vergleich zum Diatomsterol kommt das Cholesterol (Cholest-5-en-3 β -ol) ubiquitär in marinen Sedimenten vor und die Gehalte sind zumeist höher als die aller anderen Sterole. Die Quellen für Cholesterol finden sich dabei in vielen planktonischen Organismen wie z.B. Dinoflagellaten, Diatomeen und Haptophyten (Volkman, 1986). Es kommt allerdings in allen genannten Organismen nur in geringen Mengen vor (Volkman, 1986). Zooplankton kann dagegen als Hauptproduzent für Cholesterol in Sedimenten der peruanischen Auftriebsgebiete angesehen werden. Das Zooplankton baut während der Verdauung Phytosterole in Cholesterol um, welches wiederum in den Sedimenten eingelagert wird (Volkman *et al.*, 1987). Aufgrund seines ubiquitären Vorkommens und seiner unterschiedlichen Quellen kann Cholesterol nicht als ein spezifischer Biomarker bei der Dateninterpretation verwendet werden.

Ein ebenfalls sehr häufiges Sterol in marinen Sedimenten ist das Fucosterol (24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol). Bei Fucosterol handelt es sich um ein quantitativ bedeutsames Sterol in vielen Diatomeen (Patterson, 1991), wobei es dominant in zentralen Spezies der Diatomeen vorkommt (Barrett *et al.*, 1995; Patterson, 1991; Volkman, 1986). Basierend auf dieser Beobachtung wird angenommen, dass es sich bei Fucosterol um einen besseren Biomarker für

Diatomeen handeln könnte, als es das 24 α -Methylcholest-5,22-dien-3 β -ol ist (Volkman *et al.*, 1998).

Ein weiterer Biomarker zur Beschreibung der planktonischen Vergesellschaftung ist das Dinosterol (4 α ,23,24-Trimethylcholest-22-en-3 β -ol). Es wird in größeren Mengen in marinen Oberflächensedimenten gefunden und vorwiegend von Dinoflagellaten synthetisiert (Boon *et al.*, 1979; Robinson *et al.*, 1984). Geringere Menge des Dinosterols werden hingegen auch in einigen Diatomeen-Arten gefunden (Volkman *et al.*, 1993). Auch bei diesem Biomarker gibt es Ausnahmen, d.h. es wird nicht von allen Spezies der Dinoflagellaten synthetisiert (Goad und Withers, 1982; Leblond und Chapman, 2002).

Zur Erkennung von terrestrischen Sedimenteinträgen werden ebenfalls Steroidalkohole herangezogen, und so ist das β -Sitosterol (24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol) eines der häufigsten Steroidalkohole in höheren Landpflanzen (Goad und Goodwin, 1972; Huang und Meinschein, 1976). Sein spezifischer Bezug zu terrestrischen Quellen wird allerdings durch die Beobachtung eingeschränkt, dass diese Verbindung auch in ozeanischen Regionen mit einer hohen marinen Primärproduktion vorkommt. Die Herkunft von β -Sitosterol wird in diesem Fall einer unspezifischen Quelle aus dem Bereich des Phytoplanktons zugeschrieben (Volkman, 1986).

Quantitative Untersuchungen mit unterschiedlichen Steroidalkoholen an marinen Sedimentbohrkernen spiegeln klimabedingte Variationen der Primärproduktion wider (Brassell *et al.*, 1986; Poynter, 1989). Es zeigt sich dabei eine Korrelation der einzelnen Sterolgehalte mit den Glazial-Interglazial-Zyklen der geologischen Vergangenheit. Hierbei fallen die maximalen Massenakkumulationsraten der Steroidalkohole mit den jeweiligen glazialen Maxima zusammen. In Sedimenten aus unterschiedlichen Ablagerungsräumen (z.B. Arabisches Meer, Südatlantik) wurden in neueren Analysen Sterole, die eine hohe Korrelation mit unabhängigen Produktionsproxies zeigen, zur Rekonstruktion der phytoplanktonischen Primärproduktion herangezogen (Hinrichs *et al.*, 1999; Schubert *et al.*, 1998; Schulte *et al.*, 1999; Schulte und Bard, 2003). Neben den Aussagen zur Produktivität

sind auch Schlussfolgerungen über strukturelle Veränderungen der planktonischen Vergesellschaftung möglich. Hier sind besonders die Wechsel zwischen karbonatbildenden Organismen (z.B. Coccolithophoriden) und Organismen mit Silikatschalen (z.B. Diatomeen) sehr bedeutsam, da sie einen großen Einfluss auf den marinen Kohlenstoffkreislauf haben können.

3.5 Langkettige Alkandiole und -keto-ole

Eine weitere Biomarkergruppe für das marine Phytoplankton sind langkettige *n*-Alkan-1,n-diole und -keto-ole. Sie werden vorwiegend in marinen Sedimenten gefunden, die sich durch eine sehr hohe Produktivität in der darüber liegenden Wassersäule auszeichnen (ten Haven und Rullkötter, 1991; Hinrichs *et al.*, 1999; Mccaffrey *et al.*, 1991; Sinninghe Damsté *et al.*, 2003; Versteegh *et al.*, 1997). Eine erste Beschreibung der Biomarker wurde von de Leeuw *et al.* (1981) durchgeführt, die die gesättigten Hydroxy-Alkanone und *n*-Alkan-1,n-diole als Hauptlipide in Extrakten aus Sedimenten des Schwarzen Meeres identifizierten. Sie weisen vornehmlich Kettenlängen von 30 und 32 Kohlenstoffatomen auf. Durch ihr Auftreten in natürlichen Phytoplanktonblüten wurde zunächst vermutet, dass Cyanobakterien als Quelle für die Alkandiole und -keto-ole in Frage kommen (Morris und Brassell, 1988). Diese Annahme wurde jedoch durch eine Studie widerlegt, in der in einer Kulturanalyse des Cyanobakteriums *Aphanizomenon flos-aquae* keine Alkyldiole nachgewiesen werden konnten (de Leeuw *et al.*, 1992). Es müssen daher noch andere Organismen, die mit der beschriebenen Cyanobakterien-Blüte verknüpft sind, für die Synthese dieser Verbindungen verantwortlich sein. Volkman *et al.* (1992) identifizierten Alkandiole in Mikroalgenkulturen von Eustigmatophyceen der Art *Nannochloropsis*. Allerdings unterscheidet sich die Verteilung der in den Kulturexperimenten gefundenen Verbindungen signifikant von den sedimentären Verteilungsmustern (Versteegh *et al.*, 1997; Volkman *et al.*, 1992). Der erste Nachweis von langkettigen Alkan-1,14-diolen wurde bei zwei

Diatomeen-Arten der Gattung *Proboscia* in Kulturexperimenten erbracht (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003). Dabei wurde sowohl in *Proboscia indica* als auch in *Proboscia alata* C₂₈-, C_{28:1}-, C₃₀- und C_{30:1}-Alkan-1,14-diole als Hauptlipide identifiziert. In den Monaten mit erhöhter Primärproduktion im Arabischen Meer werden 20-30% der gesamten Lipide von *Proboscia*-Diatomeen produziert. Daher wird diskutiert, ob sich möglicherweise die langkettigen Alkan-1,14-diole als Proxy für die Nährstoffkonzentrationen in der photischen Zone verwenden lassen (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003).

Zum Zeitpunkt ihrer Einführung als Proxy waren die Funktionen dieser Biomarkerklasse in den Organismen noch unbekannt. Einige Studien ließen vermuten, dass die Diole und Keto-ole eine Vorstufe zur Synthese hochaliphatischer Biopolymere bilden (Gelin, 1996; Gelin *et al.*, 1996). Weiterhin wurde erörtert, dass auch die langkettigen mittelständigen Hydroxyfettsäuren in ihre Synthese involviert sind (Gelin *et al.*, 1997). In den meisten Studien kommen die Diole in den Sedimenten zusammen mit den entsprechenden Keto-olen vor (de Leeuw *et al.*, 1979; Versteegh *et al.*, 1997), was auf eine biosynthetische Verwandtschaft zwischen den beiden Alkoholklassen hinweist. Die ähnlichen Kettenlängen der Keto-ole und die Position der funktionellen Gruppen sind zudem ein Hinweis, dass es sich bei den Keto-olen um Oxidationsprodukte der Diole handeln könnte (ten Haven *et al.*, 1992). Diese Annahme wurde durch eine Arbeit von Ferreira *et al.* (2001) untermauert.

Bei zahlreichen Untersuchungen der langkettigen Alkandiole in marinen Sedimenten finden sich vorwiegend gesättigte Strukturen mit Kettenlängen von C₃₀ und C₃₂ die durch ihre 1,15-Isomere dominiert werden (Versteegh *et al.*, 1997). Diole mit einer Kettenlänge von C₂₈ zeigen dagegen eine Dominanz der 1,14-Isomere, was auf eine weitere unbekannte Quelle im Phytoplankton schließen lässt. Die C₂₈-Alkandiole spielen allerdings im Vergleich zu den C₃₀- und C₃₂-Alkyldiolen quantitativ eine untergeordnete Rolle in marinen Sedimenten (ten Haven und Rullkötter, 1991).

4 Elementzusammensetzung von Coccolithen-Karbonat

Es ist seit Jahrzehnten bekannt, dass der Einbau von Spurenelementen (z.B. Mg, Ba, Cd, Sr) in biogenes Kalziumkarbonat und die isotopische Zusammensetzung (z.B. $\delta^{13}\text{C}$) von den Umweltbedingungen abhängen, in denen die Kristalle wachsen. Daher werden die isotopische Zusammensetzung und das Verhältnis von Spurenelementen zu Kalzium in den Karbonatschalen zur Rekonstruktion unterschiedlicher Umweltparameter herangezogen (Berger *et al.*, 1978; Broecker und Peng, 1982; Chave, 1954a; Chave, 1954b; Duplessy *et al.*, 1991; Ganssen und Sarnthein, 1983; Mitsugushi *et al.*, 1996; Nürnberg *et al.*, 1996a; Nürnberg *et al.*, 1996b). Im paläoozeanographischen Sprachgebrauch ist ein Proxy ein messbarer Stellvertreter für einen gewünschten, aber nicht direkt messbaren Parameter wie z.B. Temperatur, Salinität, Alkalinität oder biologische Produktivität (Wefer *et al.*, 1999), die so genannten „Zielparameter“. Zwecks der Umrechnung von gemessenen Proxy-Daten in die „Zielparameter“ muss ein Algorithmus durch eine Kalibrierung beschrieben werden. Die Kalibrierung basiert zumeist auf empirischen Verknüpfungen, die sowohl in Laborexperimenten als auch in Feldstudien ermittelt werden können.

Bislang lag der Fokus in den meisten Studien auf der Verwendung von benthischen oder planktonischen Foraminiferen aus pelagischen bzw. hemi-pelagischen Sedimenten (Mulitza *et al.*, 1997; Nürnberg *et al.*, 1996a; Rickaby und Elderfield, 1999; Rosenthal *et al.*, 1997). Neben ihrem globalen Vorkommen ist auch die Größe der Organismen ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Karbonatbildnern. Die Schalen besitzen einen mittleren Durchmesser zwischen 100 und 500 μm , was eine spezifische Trennung nach Arten und somit auch eine separate Analyse der Spurenelemente in den Kalkschalen ermöglicht.

Die chemische Zusammensetzung der marinen Karbonate wird von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Zu diesen Faktoren zählen vor allem die geochemischen Kreisläufe der einzelnen Spurenelemente und

ihre Konzentrationen im umgebenden Meerwasser, aus dem die Karbonate gebildet werden. Ein weiterer bestimmender Parameter ist der Syntheseweg der Biomineralisation bzw. die Verteilung der Spurenelemente zwischen Meerwasser und Karbonat. Hierbei spielen vor allem thermodynamische und kinetische Effekte eine entscheidende Rolle. Alle Einflussgrößen können wichtige Informationen für die Paläoozeanographie liefern. Bei der Analytik von Foraminiferenschalen wurde bislang eine Vielzahl unterschiedlicher Elementverhältnisse untersucht und unter geochemischen Aspekten interpretiert. Hierzu gehören z.B. Ba/Ca, Cd/Ca, U/Ca und V/Ca, deren Verhältnisse hauptsächlich zur Beschreibung der entsprechenden biogeochemischen Kreisläufe in den Ozeanen verwendet werden (Boyle, 1988; Lea, 1993; Russell *et al.*, 1996). Der Mechanismus der Partitionierung bei der Biomineralisation wird dabei typischerweise als konstant angenommen, so dass die Elementverhältnisse lediglich die Variationen in den geochemischen Kreisläufen widerspiegeln. Im Gegensatz zu den Elementen, die durch ihre geochemischen Kreisläufe beeinflusst werden, wird das Mg/Ca-Verhältnis in den Foraminiferenschalen hauptsächlich durch die Wassertemperatur kontrolliert, in der die Organismen wachsen und leben. Die homogene Verteilung von Magnesium im Meerwasser und sein konservativer Kreislauf bilden zudem eine stabile Basis für die Anwendung dieses Proxies. Das Mg/Ca-Verhältnis von Foraminiferen gehört mittlerweile neben dem U_{37}^K -Index der Alkenone zu den etablierten Paläothermometern in der aktuellen Forschung (Nürnberg *et al.*, 1996a).

Die Entwicklung neuer Proxies unter Verwendung von Coccolithophoridenschalen unterscheidet sich dagegen grundlegend von den bisher beschriebenen Foraminiferenproxies. Da die Coccolithophoridenschalen nicht wie Foraminiferen einzeln aus dem Sediment herausgesammelt werden können, ist auch keine spezifische Analytik an einzelnen Arten möglich, sondern lediglich eine polyspezifische Untersuchung der Coccolithen. Zur Vermeidung von Kontaminationen bei der späteren Analytik sind daher spezielle Mikrofilter- und

4. ELEMENTZUSAMMENSETZUNG VON COCCOLITHEN

Sedimentationstechniken entwickelt worden, die zumindest eine Untersuchung definierter Korngrößenfraktionen zulassen (Minoletti *et al.*, 2001; Stoll und Ziveri, 2002). Die sehr geringe Größe der Coccolithen führt speziell dann zu Problemen, wenn analysierte Elemente wie Mg, Sr, Cd und Ba noch in signifikanten Konzentrationen in nicht-karbonatischen Fraktionen des Sediments vorkommen. Aufgrund dieser Probleme sind bislang bei den Coccolithophoriden nur die Sr/Ca- und Mg/Ca-Verhältnisse ihrer Kalzitschalen in paläoozeanographischen Studien bearbeitet worden (Rickaby *et al.*, 2002; Rickaby *et al.*, 2007; Stoll *et al.*, 2001; Stoll *et al.*, 2002b; Stoll und Bains, 2003; Stoll und Ziveri, 2004).

Ein weiterer Unterschied zwischen den Karbonaten der Foraminiferen und Coccolithophoriden ist der Ort ihrer Bildung bzw. der Biomineralisation. Während bei den Foraminiferen die Karbonatausfällung mit direktem Kontakt zum umgebenden Meerwasser stattfindet, läuft dieser Prozess bei den Coccolithophoriden in speziellen Vesikeln innerhalb der Zellen ab (Abb. 7). Durch ihre vollkommene Isolierung von anderen Prozessen der Zelle kann die Zusammensetzung der Vesikel-Flüssigkeit speziell auf die Ausfällung von Kalzit ausgerichtet werden. Die chemische Zusammensetzung des Vesikel-Inhalts wird dabei vorwiegend durch die Membranproteine in Ionenkanälen kontrolliert. Bei diesem intrazellulären Vorgang des Coccolithenwachstums wird angenommen, dass die Partitionierung der Spurenelemente im Kalziumkarbonat vorwiegend durch biologische bzw. „vitale“ Effekte beeinflusst wird. Dementsprechend müssen auch festgestellte Variationen in den Spurenelement/Kalzium-Verhältnissen der Coccolithen anderen paläoozeanographischen Interpretationen unterworfen werden.

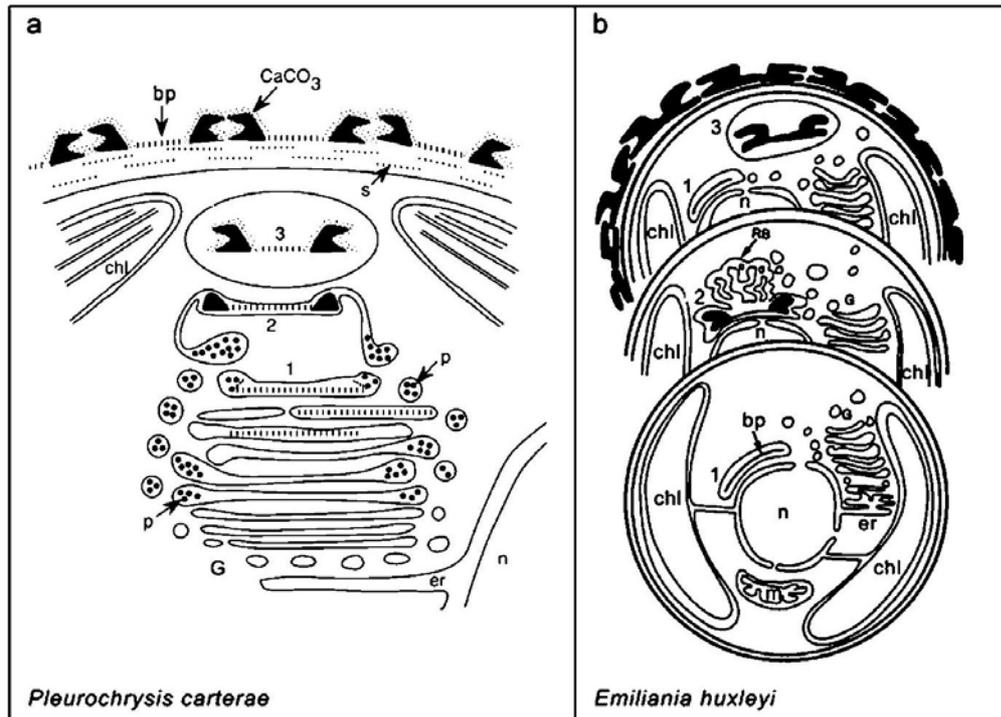


Abb. 7 Intrazellulärer Weg zur Bildung von Coccolithen in (a) *P. carterae* und (b) *E. huxleyi*. Das Vesikel zur Bildung der Coccolithen ist während (2) und nach (3) der Kalzitausfällung dargestellt. Des Weiteren sind alle Kompartimente und Organellen aufgelistet, die an der Bildung der Coccolithen beteiligt sind: Partikel aus Polysacchariden und Kalzium (p), Reticular Körper (RB), Basisplatten (Bp), Chloroplasten (Chl), Golgi-Apparat (G), Endoplasmatisches Reticulum (Er), Zellkern (n), Mitochondrien (m), nicht mineralisierte Bestandteile (s). Abbildung modifiziert nach Marsh (2003).

4.1 Sr/Ca-Verhältnisse im Kalzit von Coccolithen

Strontiumionen sind wie Kalziumionen zweifach positiv geladen, und beide besitzen einen fast identischen Durchmesser. Ihre große Ähnlichkeit bietet daher eine ausgezeichnete Voraussetzung, Strontium als Substituent in ein Karbonatkristallgitter zu platzieren. Aufgrund der offeneren Aragonitkristallstruktur im Vergleich zum Kalzit kann die Substitutionsrate für Strontium in Aragonit bis zu einem Faktor zehn größer sein (Tab. 1). Untersuchungen an abiogenem Kalzit beschreiben eine direkte Verbindung zwischen den Sr/Ca-Verhältnissen im Kalzit und dem Kristallwachstum (Lorenz, 1981; Tesoriero und Pankow, 1996). Diese Befunde bildeten auch die spätere Grundlage

4. ELEMENTZUSAMMENSETZUNG VON COCCOLITHEN

der Studien von Stoll und Schrag (2000). Sie vermuteten, dass auch in biogen gebildetem Kalzit direkte Verknüpfungen der Sr/Ca-Variationen zum Kristallwachstum existieren. Das Kristallwachstum bzw. die Coccolithenproduktion korreliert wiederum eng mit dem Zellwachstum der Algen und könnte somit wichtige Informationen zur Rekonstruktion ihrer Paläoproduktivität liefern.

Tab.1 Durchschnittliche Strontiumkonzentrationen verschiedener rezenter mariner Karbonate (Milliman, 1974).

Aragonit	Sr [$\mu\text{g/g}$]
Mollusken	2500
Grünalgen	8000
Korallen	8000
Ooide	9000

Kalzit	Sr [$\mu\text{g/g}$]
Mollusken, Brachiopoden	1000
Coccolithen	2000
Foraminiferen	1500

Das Sr/Ca-Verhältnis in Coccolithen bietet als Paläoproduktivitätsproxy im Vergleich zu den herkömmlichen Proxies einige Vorteile und baut somit den Anwendungsbereich der Produktivitätsrekonstruktion weiter aus. Viele der bisherigen Produktivitätsproxies basieren auf der Bestimmung von Massenakkumulationsraten biologischer Komponenten oder Verbindungen in marinen Sedimenten (z.B. Opal, C_{org} , CaCO_3 , Alkenone). Allerdings können die Massenakkumulationsraten bereits durch Lösungsprozesse in der Wassersäule bzw. im Sediment oder durch Anreicherungsprozesse verfälscht werden. Die unterschiedlichen Erhaltungsszenarien spielen besonders beim organischen Material eine wichtige Rolle. So ist zum Beispiel eine exakte Bestimmung der C_{org} -Gehalte in vorquartären Sedimenten sehr ungenau. Da bei der Bestimmung der Strontiumverteilung im Karbonat ein Verhältnis gebildet und auch nur eine mineralische Phase

4. ELEMENTZUSAMMENSETZUNG VON COCCOLITHEN

betrachtet wird, ist die Anwendung unabhängig von Massenakkumulationsraten.

Ferner handelt es sich bei den Coccolithophoriden zumeist nicht um die dominierenden Produzenten für organisches Material in den Ozeanen, sodass ihre Produktivität nicht repräsentativ für die gesamte Produktivität an vielen Stellen im Ozean ist. Die Transfereffektivität, organisches Material aus der photischen Zone in Tiefseesedimente einzulagern, wird durch die so genannte „rain ratio“ kontrolliert (Francois *et al.*, 2002). Da jedoch die Coccolithophoriden die größten Produzenten für CaCO_3 in den offenen Ozeanen sind, kann ihre unterschiedliche Produktivität signifikanten Einfluss auf die Exportrate für organischen Kohlenstoff und die Einlagerung von C_{org} ins Sediment haben.

Eine der ersten Studien zur Untersuchung von Sr/Ca-Verhältnissen in Coccolithen erfolgte an Oberflächensedimenten aus einem Transekt, der durch die äquatoriale Divergenzzone im zentralen pazifischen Ozean läuft und demzufolge einen großen Produktivitätsgradienten aufweist. In der Arbeit wurde eine polyspezifische Coccolithenfraktion ($<12 \mu\text{m}$) auf ihre Elementzusammensetzung untersucht. Da die Sr/Ca-Verhältnisse im Meerwasser sehr homogen sind (de Villiers, 1999), müssen die festgestellten Variationen Veränderungen bei der Biomineralisation widerspiegeln. Die Daten für diesen Transekt zeigen bei den Coccolithophoriden eine größere Variation der Sr/Ca-Verhältnisse als bei den gleichzeitig analysierten Foraminiferen (Stoll und Schrag, 2000). Die Sr/Ca-Verhältnisse lagen für die Coccolithen zwischen 2 und 2,4 mmol/mol. Dagegen sind die Sr/Ca-Werte der Foraminiferen um die Hälfte niedriger (1,2-1,35 mmol/mol).

In anoxischen Sedimenten aus dem Holozän wurde unter Auswertung der Akkumulationsraten von Barit und organischem Kohlenstoff eine nährstoffinduzierte Zunahme der Produktivität für das Mittelmeer nachgewiesen. Diese Produktivitätssteigerung lässt sich ebenfalls in den Sr/Ca-Variationen der analysierten Coccolithen wiederfinden (Stoll und Ziveri, 2004). Die Beziehung zwischen Sr/Ca-Verhältnissen in Coccolithen und deren Produktionsrate hat bislang nur einen

qualitativen Charakter. Eine quantitative Kalibrierung ist für moderne Arten der Haptophyten möglich, allerdings werden hierzu bessere Techniken für die *in-situ*-Messungen der Produktivität von Coccolithophoriden im Freiwasser benötigt.

Weitere Ergebnisse aus Feld- und Kulturuntersuchungen lassen vermuten, dass nährstoffabhängiges Wachstum insbesondere unter nitratlimitierten Bedingungen (Rickaby *et al.*, 2002) einen signifikanten Einfluss auf die Partitionierung von Strontium im Kalzit ausübt. Hierbei zeigen unterschiedliche Spezies unter gleichen Versuchsbedingungen verschiedene Sr/Ca-Variationen. Eine Beeinflussung des Wachstums durch Lichtlimitierung bewirkt dagegen bei allen untersuchten Spezies keine Änderung der Sr/Ca-Verhältnisse (Stoll *et al.*, 2002b).

Ein zusätzlicher Faktor, der einen möglichen Einfluss auf die Sr/Ca-Variationen hätte, ist die Umgebungstemperatur. Aus Kulturexperimenten ist bekannt, dass die Wachstumstemperatur keine Effekte auf die Sr/Ca-Verhältnisse der Coccolithen zeigt (Stoll *et al.*, 2002b). Zudem handelt es sich bei der Wassertemperatur um einen thermodynamischen Einflussfaktor, der für alle Organismen - egal ob aus Kulturen oder aus dem Feld - gilt. Ferner wurden in den meisten Studien unabhängige Temperaturproxies bestimmt, um mögliche Temperatureffekte auf die Sr/Ca-Variationen beschreiben zu können (Stoll und Bains, 2003).

Für die Rekonstruktion der Coccolithophoridenproduktivität in Zeiträumen, die weiter als eine Million Jahre zurück reichen, müssen auch Schwankungen der Sr/Ca-Werte im Meerwasser berücksichtigt werden (Abb. 8). Das konservative Verhalten von Strontium und Kalzium in ihren geochemischen Kreisläufen führt zu langen Verweilzeiten im Meerwasser von mindestens zwei Millionen Jahren. Dies lässt die Sr/Ca-Verhältnisse der Ozeane während der vergangenen 500.000 Jahre um lediglich 0,2% schwanken und hat folglich keinen signifikanten Einfluss auf die Biomineralisation der Coccolithen (Stoll und Schrag, 1998; Stoll *et al.*, 1999). Veränderungen des Wasserstandes oder ein Wechsel der Mineralogie bei den dominierenden Karbonatproduzenten (Kalzit vs. Aragonit) haben

4. ELEMENTZUSAMMENSETZUNG VON COCCOLITHEN

ebenfalls keinen Einfluss auf die Elementzusammensetzung der Coccolithen aus dem Untersuchungszeitraum (Stoll und Schrag, 2001). Die potentiellen Einflüsse auf die Sr/Ca-Verhältnisse der Coccolithen wurden anhand von Computermodellen berechnet, die aus unabhängigen Datenquellen gespeist worden sind (Lear *et al.*, 2003).

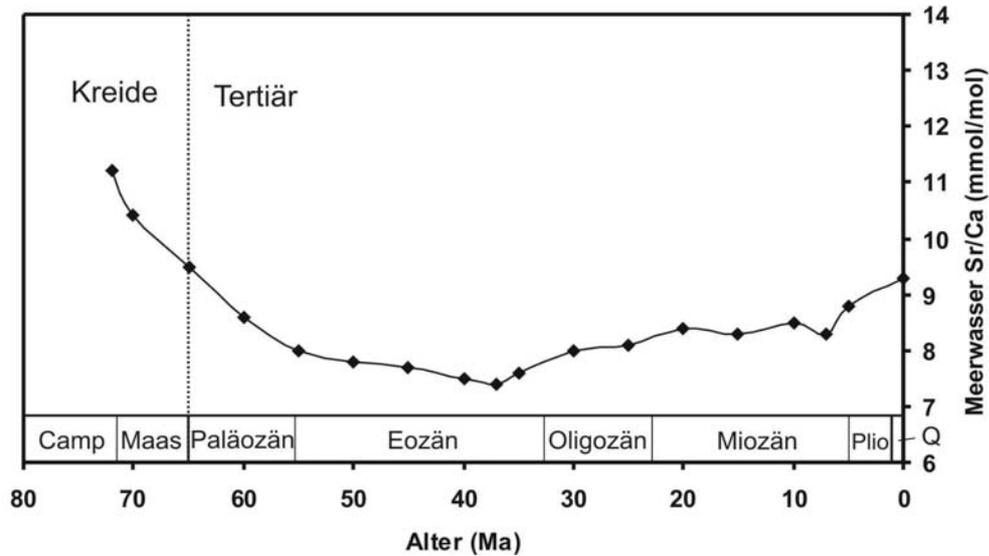


Abb. 8 Entwicklung des Sr/Ca-Verhältnisses in Foraminiferenschalen während der Oberkreide und des Känozoikums. Abbildung verändert nach Lear *et al.*(2003).

Wie es jedoch bei einer Vielzahl unterschiedlicher paläo-ozeanographischer Proxies der Fall ist, schließen auch die nicht vollständig verstandenen Mechanismen der Sr/Ca-Variationen die Anwendung des Proxies bei der Produktivitätsrekonstruktion nicht aus.

4.2 Mg/Ca-Verhältnisse im Kalzit von Coccolithen

Der Einbau von Magnesium in ein Kalzitkristallgitter ist sehr stark von der Bildungstemperatur abhängig. Diese Beobachtung gilt besonders für Foraminiferenschalen und deren Mg/Ca-Verhältnisse (Nürnberg *et al.*, 1996a). Es wird demzufolge davon ausgegangen, dass auch die Mg/Ca-Verhältnisse in Coccolithen die Kalzifizierungstemperatur reflektieren. Dieser zweite Proxy zur Temperaturrekonstruktion aus einem Organismus und somit eine

hilfreiche Ergänzung zum etablierten U_{37}^K -Index. Er könnte dazu beitragen, einige potentielle ökologische und physiologische Einflussfaktoren bei der Alkenonsynthese zu beschreiben (Conte *et al.*, 1998; Epstein *et al.*, 1998).

Erste Studien zur Beschreibung der Mg-Verteilung in Coccolithen zeigten, dass Coccolithen-Kalzit einen Mg-Anteil <4% besitzt und daher als „low-Mg-Kalzit“ charakterisiert werden kann (Siesser, 1971). Durch die verbesserten Messmethoden der letzten Jahre wurde das Mg/Ca-Verhältnis in Coccolithen weiter präzisiert. So liegen die durchschnittlichen Mg/Ca-Verhältnisse in einem Wertebereich zwischen 0,1 und 0,2 mmol/mol bzw. <0,01% $MgCO_3$. Diese Werte liegen bis zwei Größenordnungen unter den durchschnittlichen Werten für Foraminiferen (Stoll und Schrag, 2001). Die kleinen Probenmengen in Kombination mit den geringen Konzentrationen stellen besondere Anforderungen an die Probenaufarbeitung und die instrumentelle Analytik. Bei der Vorbereitung und Reinigung des Probenmaterials sollte der Fokus besonders auf der organischen Phase des Sediments liegen, da hier ein großer Anteil an Magnesium gebunden wird. So enthält die organische Phase von *E. huxleyi*, die aus einer Kultur entnommen und extrahiert wurde, 250 fg Magnesium pro Zelle (Stoll *et al.*, 2001). Dieser Wert ist 100- bis 500-mal größer als der entsprechende Wert für $CaCO_3$, der lediglich 0,5 fg Magnesium pro Zelle beträgt.

Erste Experimente mit unterschiedlichen Reinkulturen bestätigen die Vermutungen, dass die Temperatur bei der Biomineralisierung der Coccolithen ebenfalls ein wichtiger Einflussfaktor für das Mg/Ca-Verhältnis ist (Stoll und Schrag, 2001). Durch die oben bereits aufgeführten Schwierigkeiten bei der Probenvorbereitung und die Anforderungen an die Analytik bleibt jedoch abzuwägen, ob eine Weiterentwicklung der Verwendung von Mg/Ca-Verhältnissen in Coccolithen als Paläothermometer sinnvoll erscheint. Immerhin bietet die Klasse der Haptophyten bereits mit dem U_{37}^K -Index eine

4. ELEMENTZUSAMMENSETZUNG VON COCCOLITHEN

etablierte Methode für die Rekonstruktion von Oberflächenwassertemperaturen.

5 Material und Methoden

Die Beschreibung der Bearbeitung der Sedimente ist in eine anorganische und in eine organische Aufarbeitung aufgeteilt. Die Proben aus den Oberflächensedimenten des Südatlantiks wurden lediglich einer anorganischen Aufarbeitung unterzogen und zur Auswertung mit bereits veröffentlichten Daten aus der Literatur ergänzt. Die Proben des Sedimentkerns MD97-2140 wurden neben der anorganischen Aufarbeitung zur Bestimmung der Element/Ca-Verhältnisse auch organisch-geochemisch analysiert. Die im Anschluß durchgeführte Auswertung und Interpretation der Ergebnisse erfolgte dann interdisziplinär.

5.1 Beschreibungen der untersuchten Oberflächensedimente aus dem Südatlantik

Die Komplexität der Oberflächenströmungen mit ihren unterschiedlichen Primärproduktionsraten macht den Südatlantik zu einem idealen Arbeitsplatz für die Entwicklung und Kalibrierung neuer Produktivitätsproxies.

Alle bearbeiteten Sedimentproben in diesem Kapitel wurden während einer Vielzahl unterschiedlicher Ausfahrten der Forschungsschiffe R/V Meteor, R/V Sonne und R/V Victor Hensen im Südatlantik genommen (Tab. 2). Die Oberflächensedimente wurden mit Hilfe eines *Box Corer* (GKG) und eines *Multiple Corer* (Wefer *et al.*, 1996b) beprobt. Die entsprechenden Sedimentkerne wurden dagegen mit einem *Gravity Corer* (SL) gewonnen. Ein Überblick über die geographische Lage der Proben ist sowohl in Tabelle 2 als auch in der Abbildung 9 dargestellt. Die Beprobung der *Box Corer* und *Multiple Corer* wurde mit Hilfe von 10-ml-Plastikspritzen vorgenommen. Sie wurden anschließend bei einer Temperatur von 4°C gelagert. Alle Sedimente, die mit einem *Gravity Corer* genommen wurden, wurden in 1 cm breite Scheiben unterteilt und anschließend bei -18°C gelagert.

Für den größten Teil der Oberflächensedimente konnte eine Datierung für das Holozän erstellt werden. Die Datierung erfolgte durch das

5. MATERIAL UND METHODEN

Vorkommen der planktonischen Foraminifere *Globorotalia menardii* und eine Analyse der Sauerstoffisotopenzusammensetzung ($\delta^{18}\text{O}$) ihrer Karbonatschalen (Bickert und Wefer, 1996; Mulitza, 1994; Mulitza *et al.*, 1997; Wefer *et al.*, 1996a). In Abhängigkeit von der Sedimentationsrate und der Bioturbation in den Sedimenten wurde ihnen ein absolutes Alter von einigen hundert bis zu einigen tausend Jahren zugeschrieben (www.pangaea.de/Projects/SFB261).

Die in Abbildung 9 aufgezeigte Gliederung der 16 untersuchten Sedimentkerne in sechs Gruppen erfolgte aufgrund der biogeochemischen Charakteristika ihrer geographischen Regionen (Longhurst, 1995). Diese Aufteilung wurde bereits in der Arbeit von Benthien *et al.* (2002) angewendet und für diese Arbeit übernommen.

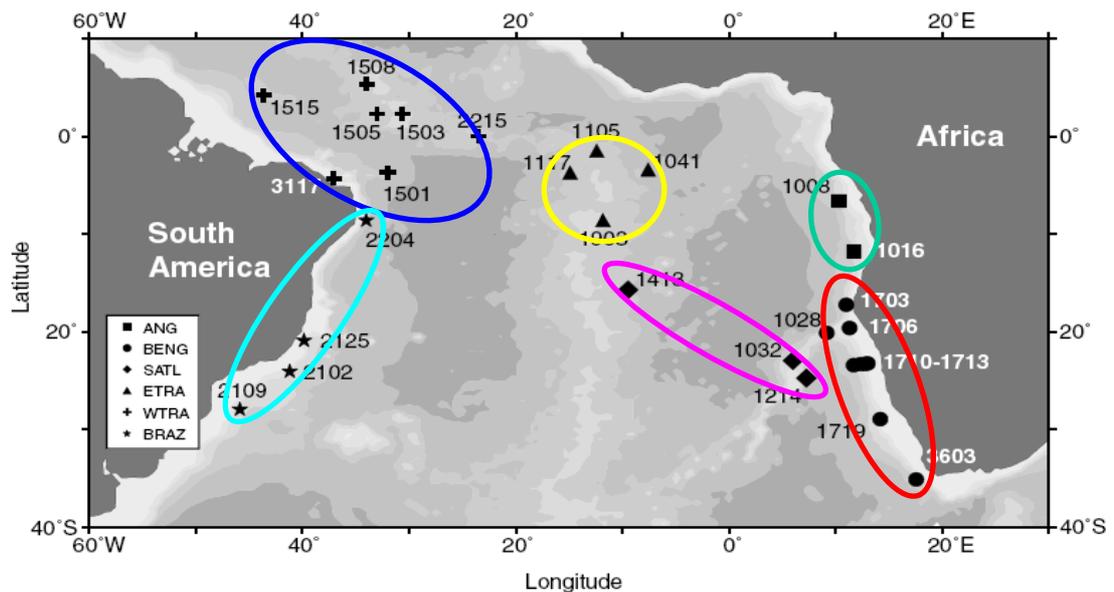


Abb. 9 Bathymetrische Karte des Südatlantiks. Die eingetragenen Bohrlokalisationen sind entsprechend ihrer biogeochemischen Regionen eingeordnet (Longhurst, 1995).

5. MATERIAL UND METHODEN

Tab. 2 Stationsdaten der beprobten Oberflächensedimente aus dem Südatlantik. Ihre Einteilung erfolgte aufgrund ihrer Koordinaten und der biogeochemischen Charakteristika der entsprechenden Region (Longhurst, 1995).

Kern (GeoB)	Ausfahrt	Breitengrad	Längengrad	Wassertiefe [m]
Angola-Strom (ANG)				
1008-6	M6/6	6°34.9S	10°19.1E	3124
1016-3	M6/6	11°46.2S	11°40.9E	3411
Benguela-Küstenstrom (BENG)				
1023-5	M6/6	17°09.4S	11°00.7E	1978
1028-4	M6/6	20°06.2S	9°11.1E	2209
1703-5	M20/2	17°27.1S	11°01.0E	1769
1706-1	M20/2	19°33.7S	11°10.5E	980
1710-2	M20/2	23°25.9S	11°41.9E	2987
1711-5	M20/2	23°18.9S	12°22.6E	1967
1712-2	M20/2	23°15.4S	12°48.5E	998
3603-1	M34/1	35°07.5S	17°32.6E	2840
Südatlantischer Wirbel (SATL)				
1032-2	M6/6	22°54.9S	6°02.2E	2505
1214-2	M12/1	24°41.4S	7°14.4E	3210
1413-1	M16/1	15°40.8S	9°27.3E	3789
Östlicher tropischer Atlantik (ETRA)				
1041-1	M6/6	3°28.5S	7°36.0W	4033
1105-3	M9/4	1°39.9S	12°25.7W	3225
1117-3	M9/4	3°48.9S	14°53.8W	3984
1903-1	SO84	8°40.6S	11°50.6W	3161
Westlicher tropischer Atlantik (WTRA)				
3117-3	JOPS II	4°17.7S	37°05.5W	800
Brasilien-Strom (BRAZ)				
2109-3	M23/2	27°54.7S	45°52.9W	2504

5.2 Beschreibung des untersuchten Sedimentkerns MD97-2140

Der Bohrkern MD97-2140 wurde während einer Ausfahrt im Rahmen der IPHIS-IMAGE-III-Kampagne 1997 im westlichen äquatorialen Pazifik durch das französische Forschungsschiff R/V Marion Dufresne gewonnen. Seine geographische Lage ist mit 02°04'N und 141°76'O beschrieben (Abb. 10). Die Bohrstelle liegt am südwestlichen Hang des Eauripik-Rückens, der sich 400 km nördlich vor der Küste Papua-Neuguineas im Karolinen-Becken befindet. Die Wassertiefe an dieser Station beträgt 2547 m.

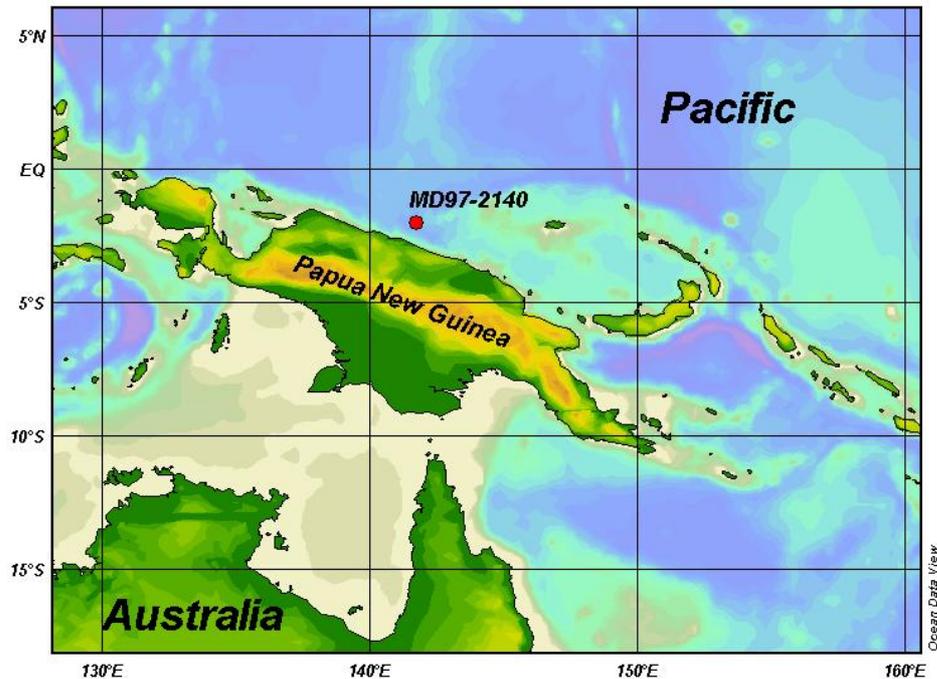


Abb. 10 Bathymetrische Karte des Untersuchungsgebiets mit der für diese Arbeit ausgewählten Probenlokation MD97-2140.

Die Sedimente des Bohrkerns MD97-2140 bestehen aus olivfarbigen bis grauen Nannofossilienschlammern, die durch eine geringe Bioturbation gekennzeichnet sind. Wie bei vielen Sedimenten aus den Tropen zeigen diese Sedimente nur schwache Amplitudenänderungen in der magnetischen Suszeptibilität χ (Yamazaki und Loka, 1997). Die Ergebnisse weisen eine zyklische Verdünnung der Karbonate mit paramagnetischen Tonmineralen nach (Yamazaki und Loka, 1997). Die Lysokline im westlichen äquatorialen Pazifik liegt aktuell bei einer Wassertiefe von ca. 3400 m (Groetsch *et al.*, 1991), was eine gute Karbonaterhaltung für den Bohrkern zur Folge hat. Unterhalb einer Wassertiefe von 3000 m ist eine schlechte Karbonaterhaltung für das Karolinen-Becken dokumentiert (Kawahata *et al.*, 1997). Diese Beobachtung ist auf das einströmende Tiefenwasser aus dem Pazifik zurückzuführen, welches außer mit einer erhöhten Alkalinität auch mit CO_2 angereichert ist. Zugleich unterstützt die isolierte Lage des Karolinen-Beckens (max. 5000 m) den Effekt einer eingeschränkten Karbonaterhaltung durch eine herabgesetzte Belüftung des Beckens (Kawahata *et al.*, 1997).

Das Becken wird durch den vorgelagerten Neuguinea-Graben vom Kontinentalhang abgetrennt, der dadurch das Untersuchungsgebiet von terrigenen Einträgen fernhält. Diese lagern sich stattdessen auf einem schmalen hemipelagischen Schelf direkt vor der Küste ab (Woolfe und Larcombe, 1998).

5.3 Altersmodell der Bohrung MD97-2140

Das Altersmodell zum Bohrkern wurde durch Messung der stabilen Sauerstoffisotope ($\delta^{18}\text{O}$) der planktonischen Foraminifere *Globigerinoides ruber* erstellt (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005). Ein Vergleich der Variationen des $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses innerhalb des Sedimentkerns mit einer als Standard definierten Sauerstoffisotopenkurve ermöglicht die Erstellung der gewünschten Altersstratigraphie. Für den oberen Teil des Kerns bis zum Übergang von MIS 2 zu MIS 3 wurde zur Datierung ein Vergleich mit seinem Nachbarkern MD97-2138 herangezogen. In diesem Kern wurde mit Hilfe der Radiokarbondatierung eine Altersstratigraphie erstellt, die Messungen erfolgten ebenfalls an den Karbonatschalen der Foraminifere *G. ruber*. Für den unteren Teil des Kerns wurde mit der SPECMAP-Kurve (Imbrie *et al.*, 1984) zur weiteren Datierung der Sedimente benutzt (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005).

Der Sedimentkern MD97-2140 deckt einen Teufenbereich von 0,05 m bis 37,4 m ab und umfasst somit eine Zeitspanne von 0 bis 1,75 Ma (Abb. 11). Der Kern zeigt in diesem Zeitraum eine gut entwickelte zyklische Sedimentation. Die durchschnittliche Sedimentationsrate beträgt $\sim 2 \text{ cm ka}^{-1}$ für die letzten 1,75 Ma. Der Kern wurde für die Analyse der stabilen Sauerstoffisotopen alle 10 cm beprobt, was einer zeitlichen Auflösung von $\sim 5 \text{ ka}$ entspricht.

Für die Umrechnung der Sedimenttiefen in die korrespondierenden Alter wurden jeweils Abschnitte mit konstanten Sedimentationsraten ausgewählt und durch lineare Gleichungen beschrieben. Anhand der berechneten Gleichungssysteme ist später eine Umrechnung vom Teufenprofil in die entsprechenden Alter möglich.

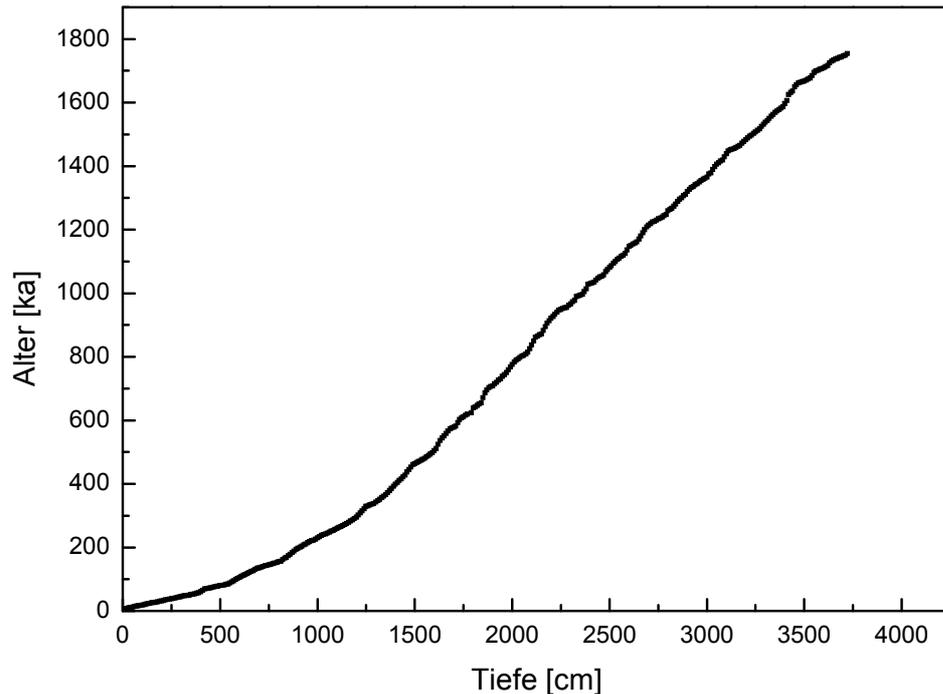


Abb. 11 Zeit-Teufen-Diagramm des Sedimentkerns MD97-2140
(de Garidel-Thoron *et al.*, 2005).

5.4 Aufarbeitung des organischen Probenmaterials

5.4.1 Allgemeine Vorgehensweise für den Bohrkern MD97-2140

Die Arbeiten von der Probenvorbereitung bis zur Standardisierung sind von Dr. Frauke Rostek am CEREGE (Le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, Aix en Provence, Frankreich) durchgeführt worden. Die Gesamtextrakte wurden mir freundlicherweise für die weitere Analytik von Prof. Eduard Bard zur Verfügung gestellt. Zum Verständnis der weiteren Arbeiten und der gesammelten Ergebnisse sollen auch die extern durchgeführten Arbeiten im Weiteren kurz beschrieben werden. In Abbildung 12 sind die wesentlichen Arbeitsschritte für die Aufarbeitung der Sedimente in einem Flussdiagramm zusammengefasst.

Die Extrakte wurden nach entsprechender Vorbehandlung mit der Gaschromatographie (GC/FID) bzw. der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert. Anschließend wurden die Absolutkonzentrationen der einzelnen Zielverbindungen relativ zum zugegebenen internen Standard ermittelt (Sonzogni, 1997). Die erhaltenen Konzentrationen wurden unter Berücksichtigung

aller weiteren Informationen in einem geowissenschaftlichen Zusammenhang interpretiert.

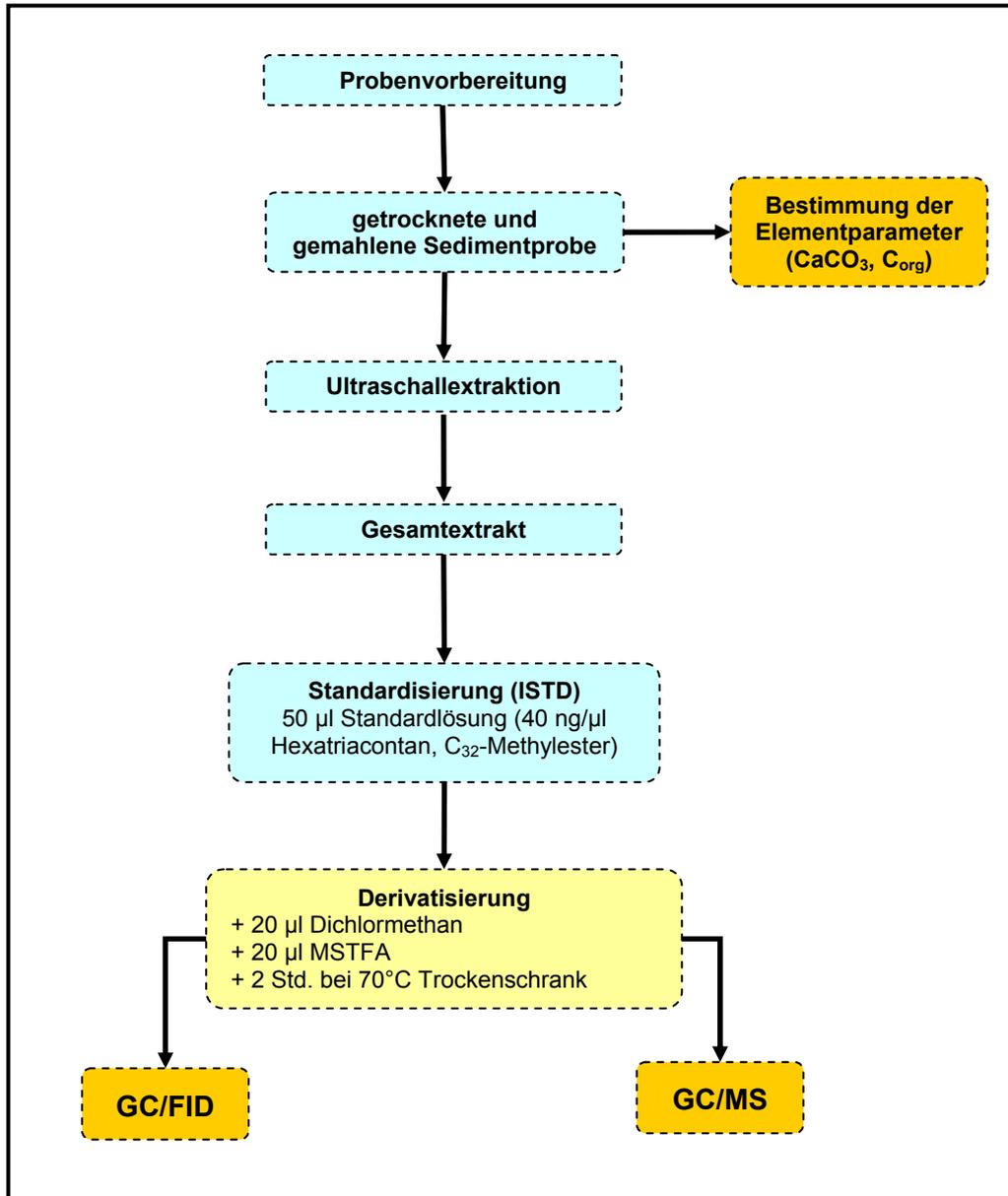


Abb. 12 Schematische Darstellung der Aufarbeitungs- und Analyseschritte für die Sedimentproben aus dem Kern MD97-2140.

5.4.2 Extraktion der Sedimentproben

Zur Extraktion wurden zwischen 1 und 2 g trockenes, gemahlenes Sediment eingesetzt und zweimal mit 20 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Dichlormethan und Methanol (2:1) im Ultraschallbad fünf Minuten lang extrahiert. Zwischen den beiden Extraktionsschritten wurde das Lösungsmittel durch Zentrifugieren über eine Dauer von fünf

Minuten bei 3000 U/min abgetrennt. Ein dritter Extraktionsschritt für die Sedimentproben wurde mit reinem Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Abschließend wurden die drei Gesamtextrakte in einem Scheidetrichter für die weitere Aufarbeitung vereinigt. Die Lösungsmittellextrakte wurden im nächsten Schritt mit destilliertem Wasser gewaschen bzw. ausgeschüttelt, um enthaltene Salze und Methanol von den Extrakten zu trennen. Die wässrige Phase wurde verworfen. Die Lösungen wurden mit Natriumsulfat (Na_2SO_4) getrocknet und über einen mit Na_2SO_4 gefüllten Glasrichter abfiltriert. Die Filtrate wurden unter Vakuum bis zur Trockne eingedampft.

5.4.3 Interne Standardisierung

Um Verluste an organischem Material während der weiteren Probenbearbeitung verfolgen zu können, wurden den Gesamtextrakten definierte Mengen an Standardsubstanzen (interne Standards – ISTD) zugefügt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich die Aufarbeitungsverluste der organischen Verbindungen einer Probe proportional zu den Verlusten der Standardverbindungen verhalten. Diese Annahme ermöglicht bei der späteren gaschromatographischen Auswertung der Proben eine Quantifizierung der Zielverbindungen relativ zur eingesetzten Standardsubstanz.

Als Standard wurde ein Gemisch aus Hexatriacontan (C_{36} -*n*-Alkan) und dem Methylester der C_{32} -*n*-Karbonsäure mit einer Konzentration von 40 ng/ μl verwendet. Zu den vorbereiteten Gesamtextrakten wurden jeweils 50 μl dieser Lösungen mit einer Mikroliterspritze hinzu gegeben, sodass sich in allen Proben 2000 ng von jeder Standardsubstanz befanden.

5.4.4 Derivatisierung des Probenmaterials

Bei der Erstellung dieser Arbeit wurde auf eine weiterführende säulenchromatographische Auftrennung verzichtet, sodass Aliquote der Gesamtextrakte direkt zur Derivatisierung eingesetzt wurden. Durch eine Derivatisierung lassen sich Verbindungen höherer Polarität wie Alkohole und Karbonsäuren in apolare Derivate überführen. Eine solche

Polaritätsänderung macht diese Verbindungen für eine gaschromatographische Analytik unter üblichen Bedingungen zugänglich.

Eine der am häufigsten verwendeten Reaktionen zur Derivatisierung ist die Trimethylsilylierung. Bei ihr werden die funktionellen OH-Gruppen von Alkoholen und Säuren in ihre korrespondierenden Ester und Ether überführt. Als Reagenz wird häufig N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) eingesetzt. Es besitzt neben N-Methyltrifluoracetamid keine Reaktionsprodukte, die eine GC-Analyse negativ beeinflussen könnten. Bei den Fluor-Verbindungen, die während der Derivatisierungsreaktion außerdem entstehen, handelt es sich ausnahmslos um leichtflüchtige Verbindungen. Sie verlassen mit kurzen Retentionszeiten die GC-Säule und stören die Auswertung der Biomarker nicht.

Die Extraktaliquote wurden in einem Präparategläschen vorgelegt und mit 20 µl MSTFA ($F_3C-CO-N(CH_3)-Si(CH_3)_3$) und 20 µl Dichlormethan als Lösungsvermittler versetzt. Die Probe wurde fest verschlossen, fünf Minuten lang im Ultraschallbad dispergiert und anschließend im Trockenschrank zur Reaktion zwei Stunden auf 70°C erhitzt. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und gaschromatographisch analysiert.

5.4.5 Gaschromatographische Analytik

Die im ICBM derivatisierten Gesamtextrakte wurden über ein Autosamplersystem injiziert, in einem temperaturprogrammierbaren Kaltaufgabesystem in die Gasphase überführt und direkt auf die GC-Kapillarsäule gebracht. Als Trägergas diente Helium (mobile Phase). Die Trennung erfolgte an einer apolaren Methylphenylsilikonschicht (stationäre Phase, 5% Phenylgruppen) in einem temperaturprogrammierbaren GC-Ofen. Am Ende der Säule wurden die getrennten Verbindungen mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) detektiert, wobei das Integral des Signals proportional zur Substanzmenge ist (Schomburg, 1987a). Die Signalqualität der Analysen wurde in regelmäßigen Abständen mit Standardgemischen

definierter Substanzkonzentrationen überprüft. Die gerätespezifischen Einstellungen für die durchgeführten Analysen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Datenaufnahme erfolgte online mit einem Rechner der Firma Hewlett-Packard. Die Gerätesteuerung und Datenauswertungen wurden mit der zugehörigen Software von Hewlett-Packard (*HPChemStation A.09.01*) durchgeführt.

Tab. 3 Aufnahmebedingungen für die GC/FID-Analyse.

Gaschromatograph	HP 6890N-Serie
Injektor	Gerstel® KAS 4 (PTV)
KAS-Modus	60°C (1 min) $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{s}}$ 320°C (2 min)
Inj.-Volumen	1-2 µl (Autosampler)
Trägergas	Helium, lineare Flussgeschwindigkeit DB-5 HT
Trennsäule	30 m x 0.25 mm ID Quarzkapillare (J&W Scientific) 0,1 µm Filmdicke
Säulenfluss (konst.)	1,3 ml/min
Temperaturprogramm	60°C (2 min) $\xrightarrow{3^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 350°C (50 min)
Detektor	FID (Flammenionisationsdetektor)

5.4.6 Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analytik

Bei der kombinierten gaschromatographisch-massenspektrometrischen (GC/MS) Analyse wurden die komplex zusammengesetzten Gesamtextrakte der Proben zunächst in einem Gaschromatographen getrennt. Anschließend wurden die getrennten Verbindungen in einem Massenspektrometer ionisiert, fragmentiert und schließlich massenspektrometrisch detektiert. Das gekoppelte System aus Gaschromatograph und Massenspektrometer und die analytischen Bedingungen sind in der Tabelle 4 beschrieben.

Die Datenaufnahme erfolgte online mit einem UNIX-Rechnersystem der Firma Digital und der Steuerungssoftware *Finnigan ICIS 7.1* (Thermo Electron, Egelsbach). Die Datenauswertung erfolgte sowohl mit der Software *ICIS 7.1* als auch mit den Programmen *AMDIS GC/MS Analysis* (*Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification*

5. MATERIAL UND METHODEN

System, Version 2.1, DTRA/NIST, 2000) sowie dem angeschlossenen Programm zur Datenbanksuche und -verwaltung (*NIST MS Search*).

Tab. 4 Aufnahmebedingungen für die GC-MS-Analyse.

GC	HP 5890-Serie II
Injektor	Gerstel KAS 3
KAS-Modus	60°C (1 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 350°C (2 min)
Inj.-Volumen	1 µl (Autosampler)
Trärgas	Helium bei konstantem Druck (12 psi)
Trennsäule	DB-5HT 30 m x 0,25 mm ID Quarzkapillare (J&W Scientific) 0,1 µm Filmdicke
Temperaturprogramm	60°C (2 min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 350°C (50 min)
MS	Finnigan SSQ 710 B
Ionisierungsenergie (EI)	70 eV
Scangeschwindigkeit	1 scan/s (Fullscanmodus)
Scanbereich	50-650 u

5.4.7 Qualitative und quantitative Auswertung der GC- und GC/MS-Analysen

Quantitative Analyse

Die derivatisierten Gesamtextrakte wurden hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung untersucht. Dabei wurden die *n*-Alkohole, *n*-Fettsäuren, Steroidalkohole, Alkenone sowie die Diole und Keto-ole qualitativ und quantitativ ausgewertet. Eine Zuordnung der homologen Verbindungsreihen der *n*-Alkohole und *n*-Fettsäuren erfolgte über den Vergleich relativer Retentionszeiten mit Standardgemischen bekannter Zusammensetzung. Zusätzlich wurden charakteristische Fragmente im Massenspektrum und Gesetzmäßigkeiten der homologen Reihe herangezogen. Die Charakterisierung der Verbindungen in der gaschromatographischen-massenspektrometrischen Analyse erfolgte durch einen Vergleich mit Literaturspektren, der NIST-Spektrenbibliothek bzw. einer hausinternen Datensammlung, z.B. für C₃₇-Alkenone (Marlowe, 1984), Steroidalkohole (Brassell, 1980; Itoh *et al.*,

1982; Mcevoy, 1983; Volkman, 1986; Wardroper, 1979), Diole und Keto-ole (de Leeuw *et al.*, 1981).

Quantitative Analyse

Die Flächen des FID-Signals im Gaschromatogramm sind im Gegensatz zu den Signalen im Totalionenstrom-Chromatogramm direkt von der Konzentration abhängig (Schomburg, 1987b).

Die Quantifizierung erfolgte über die Peakfläche einer Verbindung im GC in Bezug auf die Peakfläche des internen Standards bekannter Konzentration (Kap. 5.4.4). Die Konzentrationen der identifizierten Verbindungen wurden nach folgenden Formeln bestimmt:

$$(Gl. 4) \quad c(\mu\text{g/g}C_{\text{org}}) = \frac{\text{PF(Substanz)} \cdot \text{Menge(ISTD)}}{gC_{\text{org}} \cdot \text{PF(ISTD)}}$$

[C: Gehalt der Substanz in $\mu\text{g/g} C_{\text{org}}$; PF (Substanz): Peakfläche der Substanz (aus dem Gaschromatogramm); gC_{org} : Probeneinwaage (vor der Extraktion) bezogen auf % C_{org} ; Menge (ISTD): die vor der Extraktion eingesetzte Menge an ISTD; PF (ISTD): Peakfläche des internen Standards]

5.4.8 Ermittlung von Massenakkumulationsraten

Der prozentuale Gehalt des organischen Kohlenstoffs im trockenen Sediment (C_{org} -Gehalt) wird durch variable Mengen biogener oder klastischer mineralischer Matrix in Abhängigkeit von der Sedimentationsrate mehr oder weniger verdünnt. Um diesen Verdünnungsprozess weitgehend zu eliminieren, werden Massenakkumulationsraten des organischen Materials (MAR; $\text{mg cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$) oder für Biomarker bzw. Biomarkergruppen ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$) mit Hilfe der unten aufgeführten Gleichung (van Andel *et al.*, 1975; Lyle, 1988) berechnet. Die Schwankungen der Sedimentationsraten werden hierbei mit berücksichtigt.

$$(Gl. 5) \quad \mathbf{MAR} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{\rho} \cdot \mathbf{S}_D$$

[X: organischer Kohlenstoffgehalt (mg/g sed^{-1}) oder Gehalte der spezifischen Biomarker oder einer Gruppe von verwandten Biomarkern ($\mu\text{g/g sed}^{-1}$); ρ : Trockendichte (g cm^{-3}); S_D : durchschnittliche Sedimentationsrate (cm ka^{-1})]

5.5 Aufarbeitung der anorganischen Sedimentfraktion

5.5.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurden sowohl für die Oberflächensedimente des Südatlantiks als auch für den Sedimentkern MD97-2140 durchgeführt. Nach einer physikalischen Aufreinigung zur Korngrößenfraktionierung folgten einige chemische Aufarbeitungsschritte. Diese sollten mineralische Phasen, die an den Schalen adsorbiert sein könnten, durch Auslaugung („Leaching“) entfernen. Die so gereinigte Sedimentfeinfraktion wurde nach einem entsprechenden Säureaufschluss in einem Puffergemisch aus Ammoniumacetat und Essigsäure mit Hilfe eines simultan messenden optischen ICP (ICP-OES) analysiert. Die gemessenen Element/Ca-Verhältnisse wurden anschließend unter Berücksichtigung aller weiteren zur Verfügung stehenden Daten in einem geowissenschaftlichen Kontext diskutiert. In der nachstehenden Abbildung 13 sind alle relevanten Arbeitsschritte in einem Fließdiagramm zusammengefasst.

5.5.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung wurde unter weitgehendem Verzicht auf Glasmaterialien durchgeführt, um mögliche Kontaminationen von adsorbierten Ionen aus der Silikatmatrix des Glases zu umgehen. Alle verwendeten Kunststoffgefäße wurden vor ihrer Nutzung zunächst dreimal mit $18,2 \text{ M}\Omega$ Milli-Q[®]-Wasser gespült. Alle Kunststoffgefäße wurden zur Konditionierung der Gefäßwände mit 2% HNO_3 (p.a.) befüllt. Die Dauer der Konditionierung betrug mindestens vier Tage. Vor der Nutzung wurden alle Kunststoffgefäße noch mindestens fünfmal mit $18,2 \text{ M}\Omega$ Milli-Q[®]-Wasser ausgespült und getrocknet.

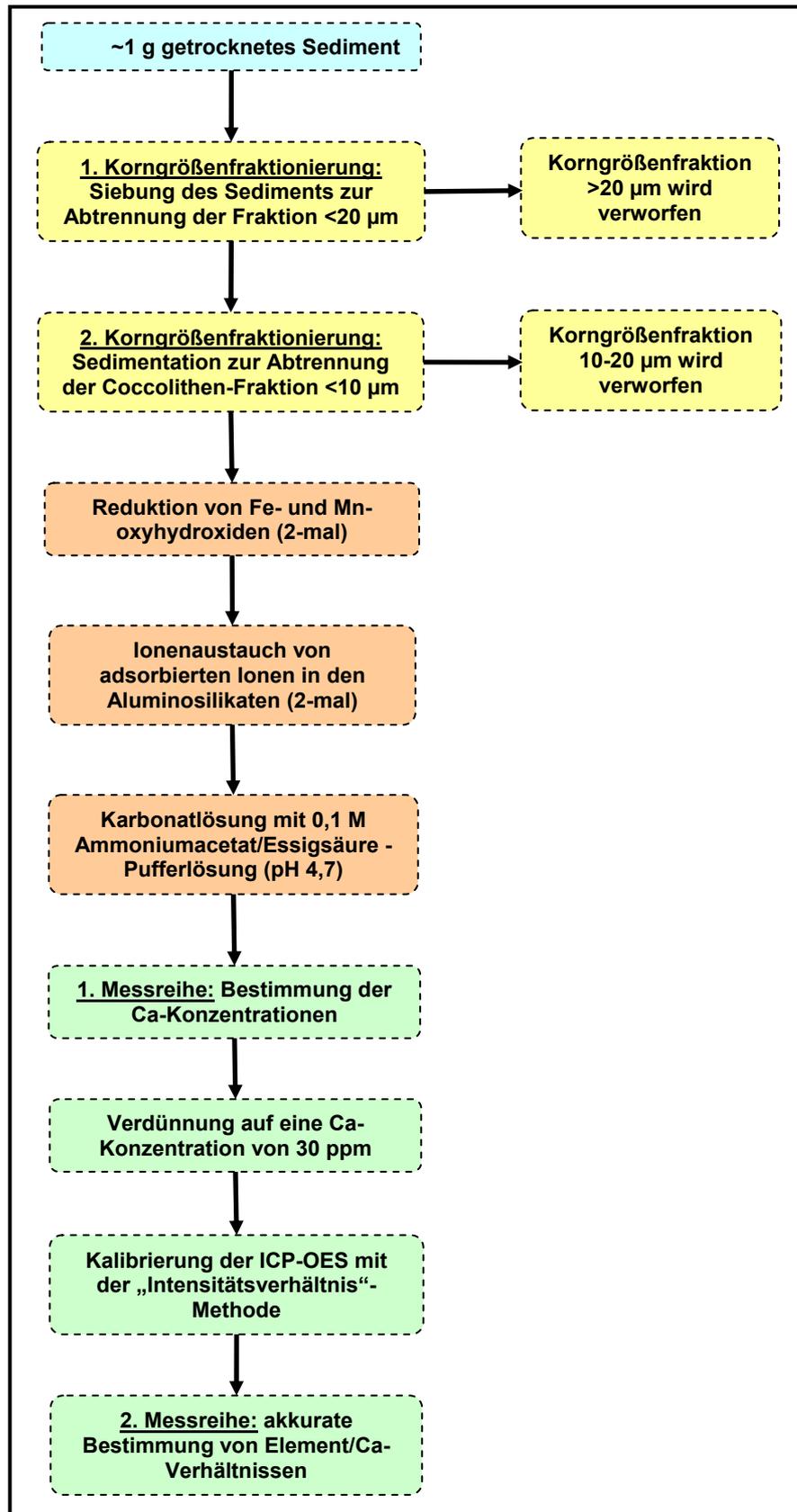


Abb. 13 Schematische Darstellung der Aufarbeitungs- und Analyseschritte zur Bestimmung von Element-Ca-Verhältnissen in marinen Karbonaten.

5.5.3 Korngrößenfraktionierung

Ein wesentliches Problem bei der Bearbeitung von Coccolithophoriden ist der sehr geringe Durchmesser der Organismen, die in einem Größenspektrum zwischen 2 und 10 μm liegen. Daher lassen sich die Coccolithen im Vergleich zu Foraminiferenschalen nicht mit Hilfe von Nadeln und Lichtmikroskop aussortieren. Zur Vermeidung von Kontaminationen bei der Analyse durch die weiteren sedimentären Bestandteile ist auch hier eine möglichst effiziente Isolierung der Coccolithen vom Gesamtsediment notwendig. Für eine entsprechende Abtrennung der Coccolithen kommt eine Korngrößenfraktionierung für den Bereich zwischen 2 und 10 μm in Betracht.

Zur Durchführung der Korngrößenfraktionierung wurde jeweils 1 g des unvorbehandelten Sediments eingesetzt. Das Sediment wurde nach seiner Einwaage mit einem Teflonspatel in ein PP-Becherglas überführt und mit 5 ml Methanol (*trace metal quality*) in Suspension gebracht. Zur Vermeidung von Karbonatauflösungen sollten alle eingesetzten Flüssigkeiten und Reagenzien einen pH-Wert >7 aufweisen. Die Suspension wurde anschließend auf ein Polyamid-Präzisions-Siebgewebe (Nylon) mit einer Maschenweite von 20 μm gebracht und gesiebt.

Es folgten drei weitere Durchgänge, in denen jeweils 3 ml Methanol auf das Sediment gebracht wurden, um das Sieben erschöpfend durchzuführen. Die erhaltene Suspension mit einer Korngröße $<20 \mu\text{m}$ wurde nach Beendigung des Siebvorgangs in ein 15 ml PE-Autosamplerröhrchen überführt und verschlossen. Das restliche Sediment im Sieb mit einer Korngröße $>20 \mu\text{m}$ wurde verworfen. Für die weitere Probenbearbeitung wurde die Suspension für die Dauer von 5 Minuten bei 2000 U/Min zentrifugiert, alternativ konnte die Suspension auch über Nacht stehen gelassen werden. Mit einer Wasserstrahlpumpe wurde das überstehende Methanol abgesaugt und anschließend verworfen.

Der zweite Arbeitsschritt diente einer Abtrennung der Korngrößenfraktion zwischen 10 und 20 μm , in der sich Bruchstücke von Foraminiferenschalen befinden. Diese könnten bei ihrer möglichen

5. MATERIAL UND METHODEN

Auflösung zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Die Autosamplerröhrchen mit der Sedimentfeinfraction wurden so weit mit Methanol befüllt, dass der Überstand 2 cm betrug. Durch Schwenken der Röhrchen wurde das Sediment erneut in Suspension gebracht. Nach einer Sedimentationszeit von zwei Minuten wurde die überstehende Suspension abgenommen, sie enthielt die Korngrößenfraktion $<10\ \mu\text{m}$. Dieser Vorgang wurde je nach Probenmenge bis zu viermal wiederholt. Zur Vorbereitung auf die nachfolgende chemische Aufreinigung wurde das Sediment unter Atmosphärendruck bis zur Trockne eingedampft.

Eine Überprüfung der Korngrößenfraktionierung zur Isolierung der Coccolithen-Fraktion erfolgte abschließend an einigen ausgewählten Proben mit Hilfe der REM-Mikroskopie (Abb. 14). Die mikroskopischen Aufnahmen bestätigten eine effiziente Abtrennung der Korngrößenfraktion $<10\ \mu\text{m}$ vom Gesamtsediment.

Des Weiteren wurde aus den Aufnahmen ersichtlich, dass es sich bei der Feinfraction um eine polyspezifische Coccolithen-Fraktion handelt. Eine biometrische Bestimmung der Organismen wurde von Dr. Karl-Heinz Baumann an der Universität Bremen durchgeführt (Abb. 14).

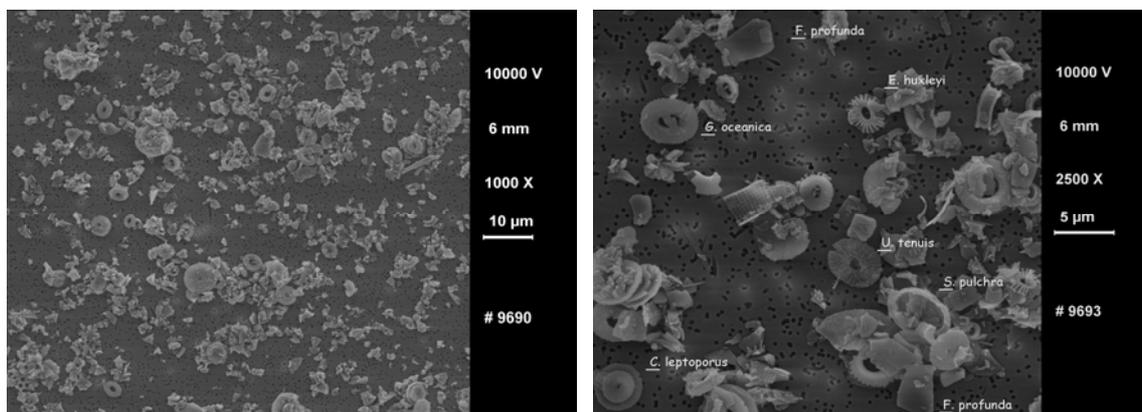


Abb. 14 REM-Aufnahmen der Sedimentfeinfractionen zweier untersuchter Proben aus dem Südatlantik. **Links:** Probe 1008-6; **Rechts:** Probe 1712-2.

5.5.4 Chemische Reinigung der Sedimentfeinfraktion

Neben den Coccolithen enthält die Sedimentfeinfraktion noch andere unspezifische Mineralienanteile (Abb. 14), die ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Analyseergebnisse haben können (Apitz, 1991). Als weitere Strontium-Quellen in der Sedimentfeinfraktion kommen neben den Coccolithen noch an Tonmineralien/Aluminosilikaten adsorbierte Ionen und Eisen- bzw. Manganoxyhydroxide in Frage, die ebenfalls signifikante Mengen an Strontium enthalten können. Diese Fraktionen lassen sich nicht mehr durch physikalische Trennungsschritte von der Sedimentfeinfraktion abtrennen, sondern müssen durch chemische Auslaugung („*Leaching*“) gereinigt werden.

Im ersten Schritt der chemischen Reinigung sollten die Eisen- und Manganoxyhydroxide reduziert werden. Dazu wurde die Sedimentfeinfraktion mit 5 bis 10 ml „MNX“-Lösung versetzt (50 g Hydroxylammoniumchlorid, 400 ml NH₄OH, 600 ml 18,2 MΩ Milli-Q[®]-Wasser). Die Suspension wurde anschließend 30 Minuten im Ultraschallbad dispergiert und weitere vier Stunden lang auf einen Schütteltisch gestellt. Der Schütteltisch wurde so programmiert, dass es im Reaktionsgefäß zu keiner Sedimentation kommt. Die hinzugefügten Reagenzlösungen wurden abschließend abzentrifugiert (5 Minuten bei 2000 U/min.). Zur Vorbereitung für den nächsten Reinigungsschritt erfolgte noch ein zweimaliges Spülen mit Milli-Q[®]-Wasser.

Durch den zweiten Arbeitsschritt sollten die Proben von den Ionen gereinigt werden, die zumeist an Tonminerale bzw. Aluminosilikate adsorbiert sind. Zum Herauslösen der adsorbierten Ionen wurden die Sedimentproben mit 5-10 ml IONX-Lösung (65 ml NH₄OH, 1 l 18,2 MΩ Milli-Q[®]-Wasser) versetzt. Die Proben wurden 30 Minuten im Ultraschallbad dispergiert und anschließend vier weitere Stunden lang zur Reaktion auf einen Schütteltisch gestellt. Die eingesetzte IONX-Lösung wurde abschließend abzentrifugiert (5 Minuten bei 2000 U/min.) und abgesaugt.

Die beschriebenen Reinigungsschritte zur Reduktion von Oxyhydroxiden und zum Ionenaustausch der Coccolithen-Fraktion musste den Karbonatgehalten der Proben angepasst werden. Bei einem

CaCO₃-Gehalt von über 90% mussten die Arbeitsschritte nicht wiederholt werden. Bei einem Karbonatgehalt der Probe zwischen 50-90% mussten die Reinigungsschritte mindestens zweimal wiederholt werden. Bei CaCO₃-Gehalten unter 50% bedarf es für eine komplette Reinigung der Sedimentfeinfraction drei bis vier Wiederholungen der zuvor erwähnten Arbeitsschritte (Apitz, 1991). Da sich die Karbonatgehalte der Sedimente von Bohrkern MD97-2140 in einem Wertebereich zwischen 48-90% bewegten, wurden alle Proben einer doppelten Reinigung unterzogen. Die gleiche Strategie wurde auch bei den Oberflächensedimenten des Südatlantiks verfolgt.

Zur Vorbereitung auf die anschließende Analyse mit Hilfe der simultan messenden ICP-OES wurden die Proben zweimal mit je 5 ml 18,2 MΩ Milli-Q[®]-Wasser gespült, sodass keine Reste der IONX-Lösung die Analyse störten. Die Auflösung der vorliegenden Karbonate erfolgte über die Zugabe von 4 ml einer 0,1 M Ammoniumacetat/Essigsäure-Pufferlösung. Bei dieser Form der Karbonatlösung handelte es sich im Vergleich zu den in der Literatur verwendeten Methoden (Delaney und Linn, 1993; Stoll und Ziveri, 2002) um eine sehr spezifische und milde Karbonatlösung bei einem pH-Wert von 4,7. Die erhaltenen Probenlösungen wurden für die instrumentelle Analytik nochmals in ein sauberes und vorher konditioniertes Autosamplerröhrchen überführt.

5.5.5 ICP-OES-Analytik

Die aus der Karbonatlösung stammenden Proben wurden nach Zugabe des internen Standards mit Hilfe der ICP-OES-Analytik auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht. Es wurde ein Gerät der Firma Perkin Elmer (3000 XL) genutzt. Zur Bestimmung der gewünschten Element/Ca-Verhältnisse wurde zuvor eine neue Methode am Gerät eingerichtet und etabliert. Die Methodenentwicklung war ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise zur Bestimmung der gerätespezifischen Parameter (Tab. 5) findet sich im Anhang dieser Arbeit (Kap. 10.1).

5. MATERIAL UND METHODEN

Tab. 5 Analysebedingungen für die ICP-OES-Analyse

ICP-OES	Perkin Elmer 3000 XL	
Plasmaparameter		
Plasmagasfluss	15 l/min	
Hilfsgasfluss	0,35 l/min	
Zerstäubergasfluss	0,5 l/min	
Hochfrequenz-Generatorleistung	1350 W	
Fackelausrichtung	X= 0 Y= -0,4	
Spektroskopeinstellungen		
Wellenlängen	Aluminium	396,158 nm
	Barium	455,420 nm
	Kalzium	315,902 nm
	Kalzium	317,955 nm
	Kalzium	422,664 nm
	Magnesium	279,563 nm
	Magnesium	280,281 nm
	Magnesium	285,231 nm
	Strontium	421,558 nm
	Strontium	407,776 nm
	Scandium (ISTD)	424,682 nm
Ausblendzeit	100 s	
Auflösung	hoch	
Wiederholungen	5	
Integrationszeit	10 s	
Sprühkammer	„Tracey“ (zyklonische Geometrie); Glass Expansion	
Zerstäuber	Micromist PFA (nominale Aufnahme rate 100 µl/min)	
Autosampler		
	AS-90; Konfiguration B	
Pumpenschläuche	Spetec, PVC-Standard 2 Brücken (orange – rot) Länge: 152 mm; ID: 0,191 mm	
Probenflussrate	0,13 ml/min	
Spülzeit	40 s	
Spülflussrate	0,15 ml/min	

Im Vergleich zu den bisherigen ICP-OES-Methoden besteht die neue Anwendung aus zwei aufeinanderfolgenden Messreihen. Während der ersten Messreihe wurden in allen Proben die Ca-Konzentrationen ermittelt. Zur Vermeidung von Matrixeffekten wurden anschließend alle Proben auf eine konstante Ca-Konzentration von 30 ppm verdünnt. Für die exakte Bestimmung der Elementverhältnisse wurde für die zweite Messreihe noch eine weitere Neuerung bei der Kalibrierung des Gerätes eingeführt, die auf dem Verhältnis von Signalintensitäten beruht. In einer zweiten Messreihe erfolgte dann die exakte Bestimmung der Element/Ca-Verhältnisse.

5.6 Berechnung von Nährstoffkonzentrationen im Südatlantik

Da es schwierig ist, die Produktivität der Coccolithophoriden in der euphotischen Zone *in situ* zu messen, wurden bislang Nährstoffkonzentrationen als Stellvertreter für die Produktivität verwendet. Mit dieser Strategie sollte auch in dieser Arbeit bei der Kalibrierung von Sr/Ca-Verhältnissen aus Oberflächensedimenten des Südatlantiks vorgegangen werden.

Da auf den unterschiedlichen Ausfahrten (siehe Kap. 5.1, Tab. 2) keine Messungen von Nährstoffkonzentration durchgeführt wurden, mussten die fehlenden Werte aus externen Datenquellen abgeschätzt werden. Solche Berechnungen haben gegenüber *in-situ*-Messungen den Vorteil, dass sie keine Momentaufnahmen widerspiegeln. Bei den Datenbanken handelt es sich vorwiegend um gemittelte Konzentrationen, sodass kleinskalige Variationen keine Berücksichtigung bei der Kalibrierung finden.

Für die Interpolation der Nährstoffkonzentrationen von Phosphat [PO_4^{3-}] und Nitrat [NO_3^-] wurde die frei verfügbare Datenbank *World Ocean Database 2001* herangezogen (Internetseite des NODC (engl. National Oceanographic Data Center, http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOA01/pr_woa01.html)). Die gesammelten Rohdatensätze wurden durch das NODC aufgearbeitet und liegen auf einem $1^\circ \times 1^\circ$ großen äquidistanten Gitternetz für die Weiterverarbeitung vor (Abb. 15).

Die Daten wurden zur graphischen Darstellung und Abschätzung der Nährstoffkonzentrationen an den Probenstandorten in *Ocean Data View* (ODV) eingelesen (Schlitzer, 2002). Bei ODV handelt sich um ein frei verfügbares Softwarepaket zur graphischen Darstellung und Analyse ozeanographischer Daten wie z.B. Temperaturen, Salinität und Nährstoffe. Neben der einfachen Darstellung von numerischen Daten oder farblich skalierten Datenpunkten an den Probenstandorten bietet ODV auch die Möglichkeit zur Berechnung von Datenfeldern durch farbliche Skalierung und Konturlinien. Für die Präsentation von Datenfeldern bietet ODV zwei Algorithmen an, den *Quick Gridding*-Algorithmus und den *VG Gridding*-Algorithmus. Der *Quick Gridding*-Algorithmus ist eine Methode, die zur schnellen Berechnung von großen Datenfeldern mit tausenden von Datenpunkten implementiert wurde. Die räumliche Verteilung von Datenpunkten in der entsprechenden Region sollte für die Nutzung des Algorithmus sehr homogen sein. Der Methode liegt ein Berechnungsschema mit gewichteten Mittelwerten zu Grunde. Der Nutzer kann eine Skalierung in Richtung der X-Y-Koordinaten durch die Variablen L_x und L_y durchführen und somit Einfluss auf die räumliche Ausdehnung zur Berechnung der gewichteten Mittelwerte nehmen. Zum Erreichen der besten Algorithmus-Performance werden die Daten zunächst flächig sortiert, bevor die Berechnung der Mittelwerte stattfindet. Für die Werteabschätzung an einer vorher festgelegten X/Y-Koordinate werden lediglich Daten aus einer kleinen Nachbarschaft für die Berechnung der Mittelwerte herangezogen.

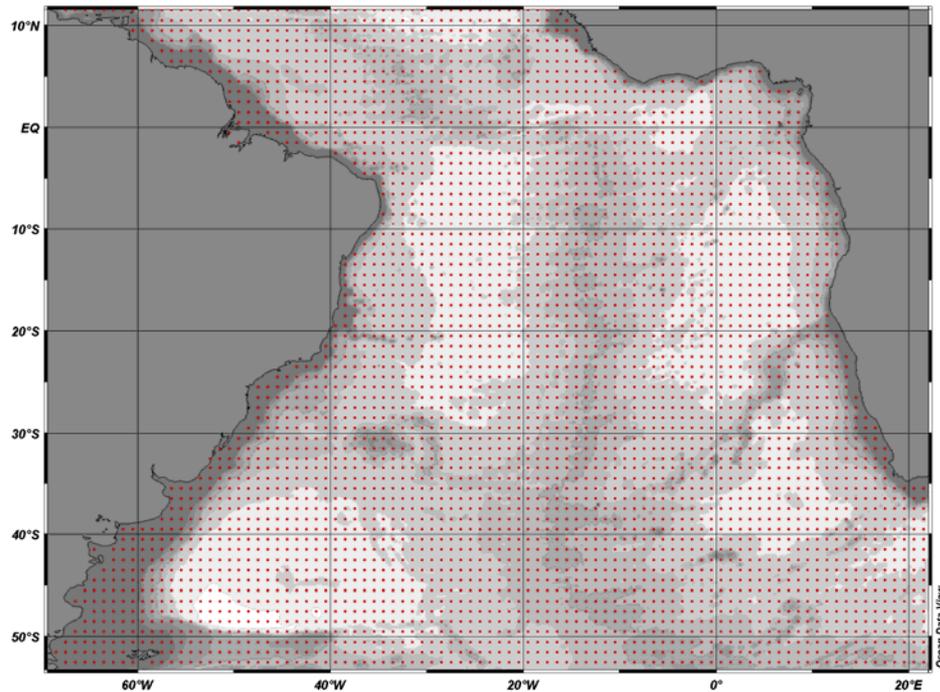


Abb. 15 Bathymetrische Karte des Südatlantiks. Die roten Punkte markieren die Gitterpunkte, aus denen durch mathematische Algorithmen ein Datenfeld errechnet wird.

Zur Interpolation von Daten aus einem inhomogenen Datenfeld sollte der *VG Gridding*-Algorithmus dem *Quick Gridding*-Algorithmus vorgezogen werden. Im Gegensatz zum *Quick Gridding*, das ein äquidistantes, rechtwinkliges Gitternetz zur Abschätzung von Daten verwendet, nutzt der *VG Gridding*-Algorithmus ein dynamisch angepasstes Gitternetz zur Datenberechnung. *VG Gridding* analysiert dabei zunächst die räumliche Verteilung aller Datenpunkte und konstruiert dann ein variables Gitternetz, bei dem die Gitterweite in X- und Y- Richtung der Datendichte angepasst ist. So kann eine hohe Auflösung in Regionen mit einer großen Datendichte erreicht werden, während in Gebieten mit einer schlechten Datendichte das Gitternetz gröber wird und somit die räumliche Auflösung limitiert. Nach der Gitterkonstruktion wird jeder Gitterpunkt mit einem Datenwert belegt; hierzu wird ein einfacher gewichteter Mittelwert aus den Nachbardatenpunkten errechnet. Die Berechnung erfolgt dabei über die Formel:

$$(Gl. 6) \quad C_e = \frac{\sum_i \alpha_i \cdot d_i}{\sum_i \alpha_i}$$

Nur Datenwerte für d_i aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Gitterpunktes werden dabei für die Summation herangezogen (Abb. 16). Die Gewichtungen α_i nehmen dabei exponentiell mit der Distanz zwischen den Datenpunkten und den Gitterpunkten ab, sodass gilt:

$$(Gl. 7) \quad \alpha_i = e^{-r}$$

mit $r = \left(\frac{\Delta x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{L_y}\right)^2$ und L_x und L_y als Längenskalierungen in X- bzw.

Y-Richtung.

L_x und L_y werden in Promille des entsprechenden Achsenabstandes gemessen und repräsentieren das Gebiet mit der geringsten Datenabdeckung. Daher variieren die absoluten Längen von L_x und L_y über das berechnete Datenfeld und sind immer proportional zu den lokalen Gitterweiten. So können kleine Längenskalierungen in Gebieten mit kleinen Gitterweiten gewählt werden wie z.B. in der oberen Wassersäule oder in Gebieten mit dichten Strömungsfeldern. Der Ansatz einer variablen Längenskalierung ermöglicht neben einer kleinskaligen Auflösung in Gebieten mit dichter Datengrundlage ebenfalls eine Darstellung von Datenfeldern mit geringer Datenabdeckung.

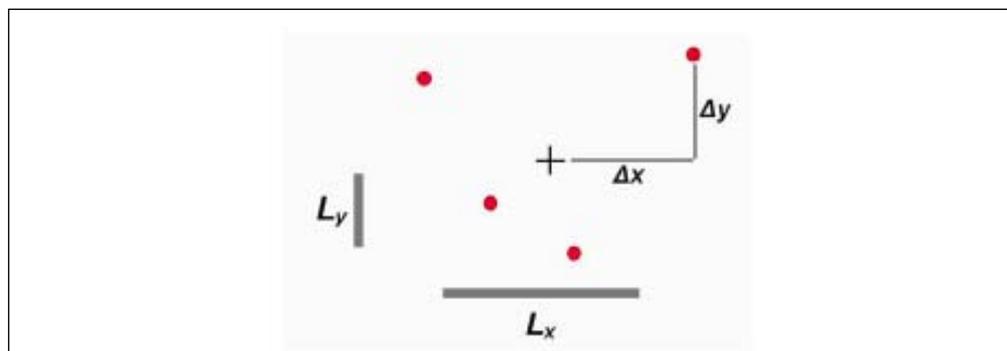


Abb. 16 Bestimmung eines Variablenwerts für einen Gitterpunkt (+) mit Hilfe der gewichteten Mittelwertberechnung aus den umliegenden Messstationen (•). Abbildung nach Schlitzer (2002).

Nach der Berechnung des Datenfeldes können über benutzerdefinierte Zielkoordinaten (Breitengrad, Längengrad und Wassertiefe) Daten für die entsprechenden Koordinaten abgeschätzt werden. Hierzu bietet ODV die Programmoption der *3D Estimation*. Der Benutzer passt vor der Datenberechnung die Längenskalierung für das Datenfeld an, sodass eine gute räumliche Datenabdeckung gewährleistet ist. Große Werte für die Skalierung führen dabei zu stark geglätteten Ergebnissen bei der Interpolation. Die Gewichtung, mit der ein Datenpunkt die Zielkoordinate beeinflusst, ist dabei umgekehrt proportional zum Abstand zwischen Datenpunkt und Zielkoordinate. Die Datenausgabe besteht aus einer Textdatei mit jeweils einer Ergebniszeile pro Zielkoordinate. Jede Zeile enthält sechs Zahlenwerte: x, y, z, v, d und n mit den folgenden Bedeutungen:

- x, y, z:** Längengrad, Breitengrad, Wassertiefe (Daten aus der Eingabedatei);
- v:** geschätzter Wert an der Zielkoordinate;
- d:** normierter Abstand der gemittelten Datenpositionen x, y, z zur Zielkoordinate;
- n:** Anzahl der benutzten Datenpunkte.

6 Ergebnisse und Diskussion - Südatlantik

6.1 Probenauswahl

Im Rahmen dieser Arbeit wurden rezente Oberflächensedimente aus dem Südatlantik untersucht. An den ausgewählten Sedimenten wurden vorher bereits organisch-geochemische Untersuchungen zur Beschreibung der Coccolithophoridenproduktion durchgeführt (Benthien *et al.*, 2002). Die Ergebnisse der Alkenonanalysen sollen die Auswertung der Sr/Ca-Verhältnisse und ihre Verbindung zur Wachstumsrate der Coccolithophoriden unterstützen. Des Weiteren wurde der Datensatz durch Ergebnisse ergänzt, die in der geochemischen Datenbank *Pangaea* (<http://www.pangaea.de/>) veröffentlicht wurden. Hierbei handelt es sich um die Daten des anorganischen Kohlenstoffgehalts (CaCO_3) sowie den prozentualen Anteil bzw. den Gewichtsanteil des Coccolithophoridenkarbonats am Gesamtsediment (Baumann *et al.*, 2003). Außerdem wurden aktuelle ozeanographische Daten aus dem *World Ocean Atlas* (Levitus und Boyer, 1994) für die Probenstandorte ermittelt; hierzu zählen neben den Nährstoffkonzentrationen von Phosphat und Nitrat auch die Wassertemperaturen und Chlorophyllgehalte.

Mit Hilfe der ICP-OES-Analysetechnik wurde eine detaillierte Untersuchung der Sr/Ca-Verhältnisse in der Sedimentfeinfraktion durchgeführt. Unter Berücksichtigung aller zur Verfügung stehenden Daten wurden die Ergebnisse der Sr/Ca-Analysen zur Beschreibung der Organismenproduktivität im Südatlantik verwendet.

6.2 Untersuchung rezenter Oberflächensedimente im Südatlantik

Die Sr/Ca-Verhältnisse der 16 untersuchten Sedimentfeinfraktionen aus dem Südatlantik variieren zwischen 1,18 und 4,8 mmol/mol. Die Meßgenauigkeit für die Elemente Kalzium und Strontium beträgt <0,1% (RSD). Der Wertebereich der Sr/Ca-Verhältnisse fügt sich in die bisher erzielten Ergebnisse aus Kulturexperimenten und Sedimentanalysen ein (Rickaby *et al.*, 2002; Rickaby *et al.*, 2007; Stoll und Schrag, 2000;

Stoll und Schrag, 2001; Stoll *et al.*, 2002a; Stoll *et al.*, 2002b). Das an der Station 3117-3 gemessene Sr/Ca-Verhältnis von 4,8 mmol/mol weist im Vergleich zu den restlichen Stationen ein zwei- bis viermal erhöhtes Elementverhältnis auf. Ähnlich abweichende Werte für Sr/Ca-Verhältnisse wurden bislang nur bei der Analyse von partikulärem Material aus dem Oberflächenwasser dokumentiert (Stoll *et al.*, 2002c). Die erhöhten Werte wurden auf das Vorkommen von Celestit (SrSO_4) im partikulären Material zurückgeführt (Stoll *et al.*, 2002c). Das Mineral wird durch Biomineralisation von Acantharien in der photischen Zone gebildet und dient den Organismen als Schutzhülle vor Umwelteinflüssen. Ihre Schalen können in Sedimenten bis zu 67% der Korngrößenfraktion $<63 \mu\text{m}$ ausmachen (Bernstein *et al.*, 1992). Celestit besitzt ein sehr hohes Löslichkeitsprodukt, daher sind zwischen 50 und 75% des Strontiums aus Acantharien bereits bis zu einer Wassertiefe von 400 m gelöst. Der größte Anteil der Lösungsprozesse wird bereits in den oberen 200 m der Wassersäule beobachtet (Bishop *et al.*, 1977). Mit einer aktuellen Wassertiefe von 800 m für die Probe 3117-3 liegt die Station weit unterhalb der Lysocline von Celestit, sodass keine Schalen bzw. Fragmente von Acantharienschalen in den Sedimenten zu finden sind.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den erhöhten Sr/Ca-Wert im westlichen Atlantik liefert eine Betrachtung der karbonatbildenden Organismen und ihre geographische Verteilung. Neben den vorherrschenden Organismen der Foraminiferen und Coccolithophoriden, deren Schalen aus Kalzit aufgebaut sind, kann es regional auch zu signifikanten Beiträgen von Aragonitschalen kommen. Im Vergleich zu Kalzit besitzt Aragonit ein modifiziertes Kristallgitter, welches durch seine größeren Zwischenräume eine Substitution durch Strontium erleichtert (Kap. 4.1; Tab. 1). Es spielt folglich für die Datenauswertung und die Interpretation der Messergebnisse nicht nur der Gesamtkarbonatgehalt des Sediments eine Rolle, sondern auch die Verteilung von Aragonit und Kalzit in der Karbonatfraktion. An der Station 3117-3 besitzt das Karbonat einen Anteil von 72% am Gesamtsediment. Der Aragonitanteil an der Karbonatphase beträgt an

dieser Station bis zu 50%. Das Vorkommen des Aragonits in diesem Bereich des Südatlantiks kann auf die Biomineralisation von Pteropoden zurückgeführt werden (Baumann *et al.*, 2003). Neben den Pteropodenschalen setzt sich die Karbonatfraktion aus Beiträgen von Coccolithen und Fragmenten unbekannter Herkunft zusammen. Es wird daher nicht ausgeschlossen, dass es sich bei dem gemessenen Wert von 4,8 mmol/mol um ein Mischsignal aus Kalzit und Aragonit handelt. Daher findet die Station 3117-3 für die weitere Auswertung und Kalibrierung keine Berücksichtigung.

Die Abschätzung der Nährstoffkonzentrationen von Phosphat und Nitrat in einer Wassertiefe von 10 m wurde mit unterschiedlichen zeitlichen Auflösungen durchgeführt, sodass eine Berücksichtigung der verschiedenen Wachstumszeiträume ermöglicht wird. Die Nährstoffkonzentrationen liegen für Phosphat in einem Bereich zwischen 0,005 μM und 1,33 μM . Die Nitratkonzentrationen weisen im Vergleich zu den Phosphatkonzentrationen einen größeren Variationsbereich auf (0,002 - 17,9 μM). Die Wertebereiche liegen für beide Nährstoffe im natürlichen Schwankungsbereich für das untersuchte Probengebiet (Conkright *et al.*, 2002).

In den letzten Jahren wurde sowohl mit Kulturversuchen als auch mit ersten Analysen an Oberflächensedimenten gezeigt, dass die Variationen der Sr/Ca-Verhältnisse in Coccolithen von der Wachstumsrate der Organismen abhängen (Rickaby *et al.*, 2002; Stoll und Schrag, 2000). Da keine direkte Messung der Wachstumsraten an den Stationen durchgeführt worden ist, wird für eine Kalibrierung auf die Eigenschaft von Phosphat und Nitrat als essentielle Nährstoffe für das Organismenwachstum zurückgegriffen (Stoll und Schrag, 2000). In Abbildung 17 sind die abgeschätzten Phosphatkonzentrationen in ihrem jährlichen Mittel über den Sr/Ca-Verhältnissen aufgetragen. Die Abbildung zeigt keinen signifikanten Zusammenhang zwischen den Werten und widerlegt damit die bisher veröffentlichten Ergebnisse für eine Oberflächenkalibrierung (Stoll und Schrag, 2000). Die von Heather Stoll vorgestellten Daten wurden in einem Transekt im östlichen

äquatorialen Pazifik gemessen und sind zur Verdeutlichung der Zusammenhänge in roter Farbe in Abbildung 17 dargestellt.

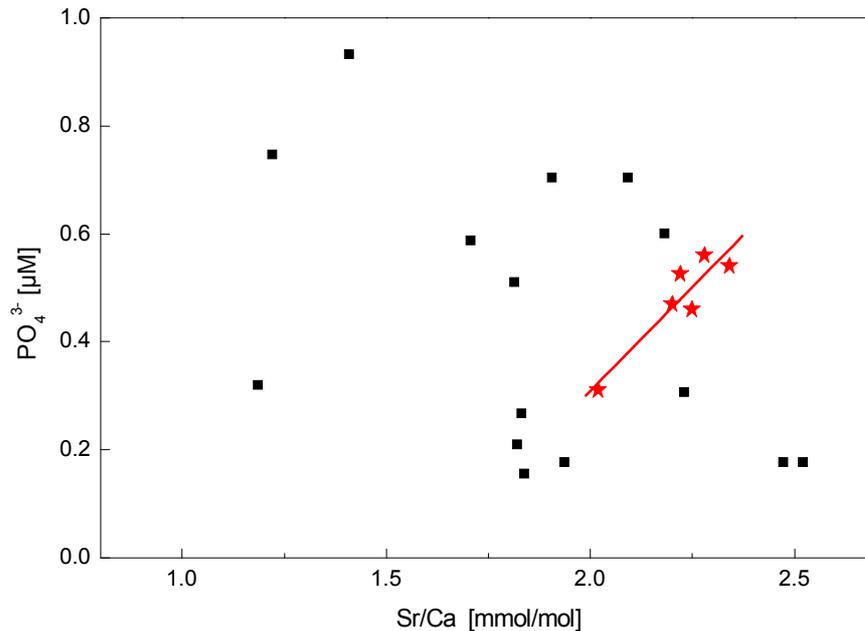


Abb. 17 Phosphatkonzentrationen im jährlichen Mittel aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse aus den Sedimentfeinfraktionen der Probenlokationen im Südatlantik. Die mit roter Färbung dargestellten Datenpunkte entsprechen der von Stoll und Schrag (2000) ermittelten Kalibrierung.

Ihre Daten fügen sich dabei in das Gesamtbild des hier ermittelten Datensatzes ein. Zur Berücksichtigung von zeitlichen Einflüssen auf die Primärproduktion wurden ebenfalls saisonale PO₄³⁻-Konzentrationen für das Probengebiet abgeschätzt. Diese Erhöhung der zeitlichen Auflösung zeigt ebenfalls nicht den erwarteten Zusammenhang zwischen Nährstoffkonzentrationen und dem Elementverhältnis (Abb. 18).

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – SÜDATLANTIK

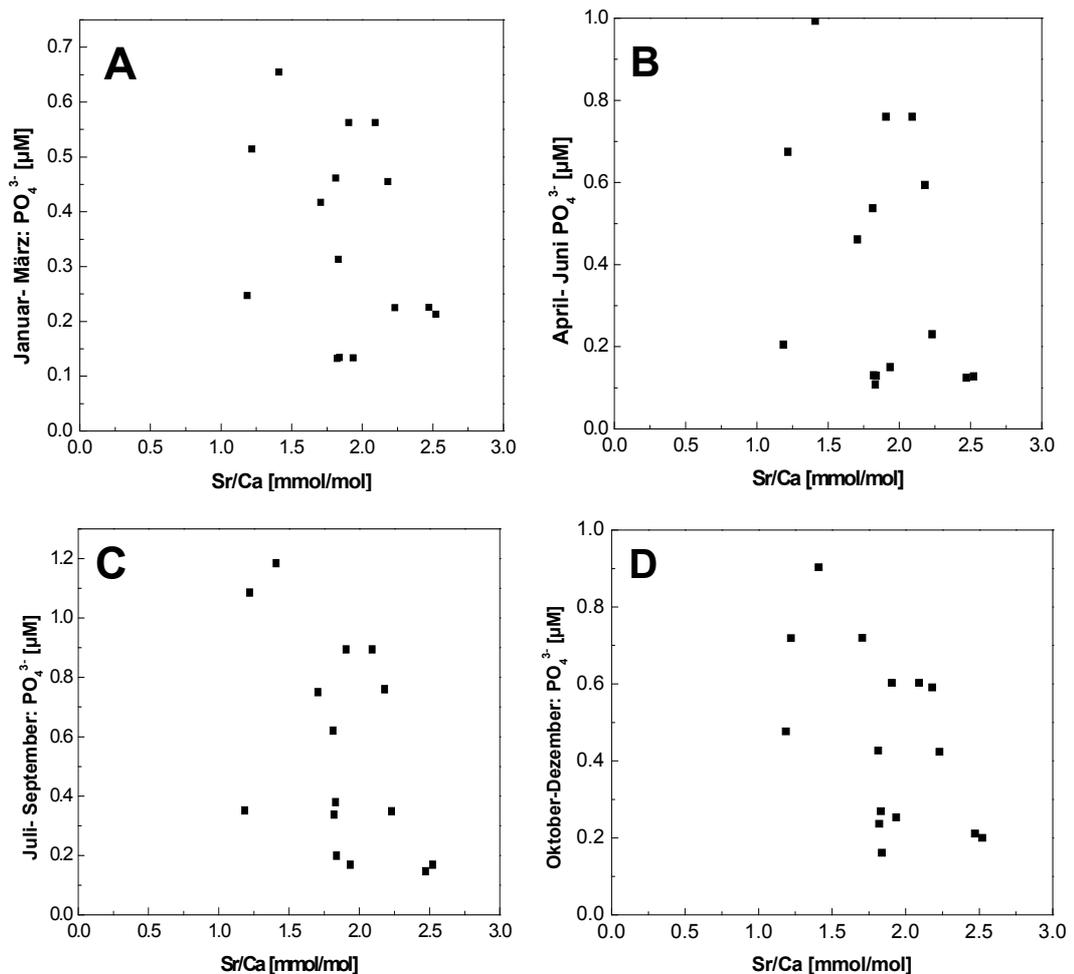


Abb. 18 Saisonale Phosphatkonzentrationen aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion aus Oberflächensedimenten des Südatlantiks. **A:** Januar bis März; **B:** April bis Juni; **C:** Juli bis September; **D:** Oktober bis Dezember.

Eine weitere Möglichkeit, einen Zusammenhang zwischen Nährstoffkonzentrationen und den Sr/Ca-Verhältnissen herauszuarbeiten, ist eine zeitunabhängige Auswertung der Phosphatkonzentrationen. Hierzu wurden aus den monatlichen Phosphatkonzentrationen jeweils die Minima und Maxima isoliert und über den Sr/Ca-Verhältnissen aufgetragen (Abb. 19). Auch diese Betrachtung bestätigt nicht die Arbeitshypothese aus den bisherigen Studien von Stoll und Schrag (2000). Weiterhin zeigen beide Nährstoffe eine starke Temperaturabhängigkeit; dabei korrelieren hohe Phosphatgehalte mit niedrigen Wassertemperaturen (Abb. 20 B). Dieses Verteilungsmuster hat seinen Ursprung in den Auftriebsgebieten im östlichen Südatlantik, in denen

kaltes nährstoffreiches Tiefenwasser an die Meeresoberfläche transportiert wird. Eine vergleichbare Abhängigkeit wird auch zwischen den Nitratkonzentrationen und den Wassertemperaturen beobachtet. Aufgrund dieser beiden Abhängigkeiten ergibt sich eine indirekte Korrelation zwischen Phosphat und Nitrat im Südatlantik (Abb. 20 A), die folglicherweise auch eine potentielle Verknüpfung zwischen den Nitratgehalten und den Sr/Ca-Verhältnissen ausschließt.

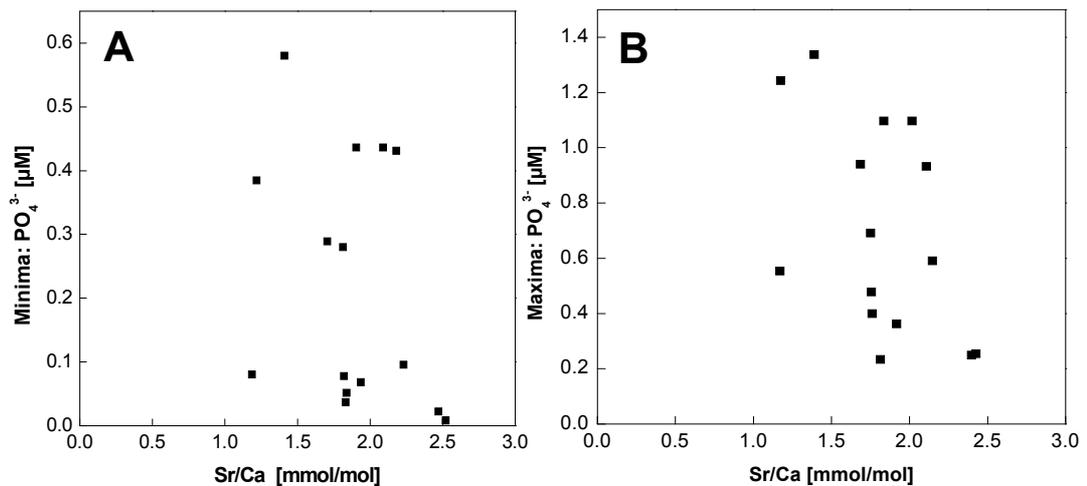


Abb. 19 Jährliche PO₄³⁻-Minim- bzw. -Maximumkonzentrationen aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion aus Oberflächensedimenten des Südatlantiks. **A**: Minimumkonzentrationen; **B**: maximale Konzentrationen.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – SÜDATLANTIK

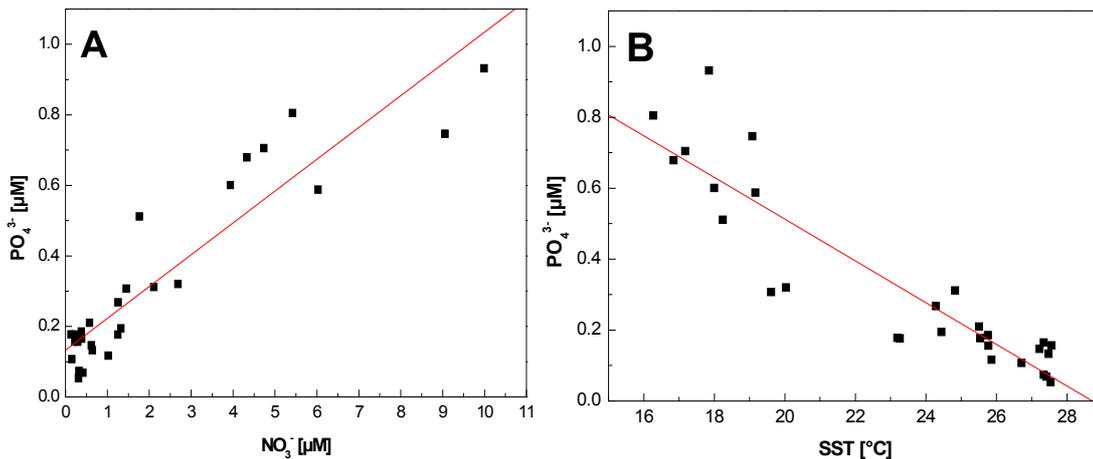


Abb. 20 **A:** Jährliche PO_4^{3-} -Konzentrationen aufgetragen gegen jährliche NO_3^- -Konzentrationen im Bereich des Südatlantiks; **B:** PO_4^{3-} -Konzentrationen aufgetragen gegen jährliche Oberflächenwassertemperaturen. Alle Daten wurden für eine Wassertiefe von 10 m abgeschätzt.

In Kulturexperimenten wurde neben einer Abhängigkeit zwischen der Wachstumsrate und den Sr/Ca-Verhältnissen auch eine lineare Korrelation zwischen Wachstumstemperatur und den Elementverhältnissen gefunden (Stoll *et al.*, 2002b; Stoll *et al.*, 2002c). So wurde bei einer konstanten Lichteinstrahlung und ansteigenden Umgebungstemperaturen eine Zunahme der Sr/Ca-Verhältnisse um 1% bei einem Temperaturanstieg von 1°C beobachtet. Die Befunde stimmen mit den Zunahmen der Sr/Ca-Werte aus Kristallwachstumsexperimenten überein, die mit abiogenem Kalzit durchgeführt worden sind (Malone und Baker, 1999). Ein Einfluss der Oberflächenwassertemperaturen auf die Biomineralisation, wie er für Korallen (Sr/Ca), Foraminiferen (Mg/Ca, Cd/Ca) zu verzeichnen ist, kann für die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion im Südatlantik nicht festgestellt werden. Der Prozess der Biomineralisation bei Coccolithophoriden scheint unter natürlichen Umweltbedingungen temperaturunabhängig abzulaufen. Im Gegensatz zu anderen Organismen, bei denen die Biomineralisation im direkten Kontakt mit den umgebenden Wassermassen stattfindet, läuft der Prozess der Kalzitbildung bei den Coccolithophoriden in einer speziellen Vakuole innerhalb der Zelle ab. Dielenkonzentrationen in diesen Zellkompartimenten unterscheiden

sich dabei signifikant von der Seewasserzusammensetzung. So wird die Verteilung von Strontium im Kalzitkristallgitter der Coccolithophoriden vorwiegend durch die Transportprozesse und die erreichte Ionenkonzentration in der Vakuole kontrolliert und nicht durch thermodynamische Prozesse.

Eine weitere Option, die Wachstumsraten der Coccolithophoriden zu beschreiben bzw. zu rekonstruieren, besteht in der Analyse der Alkenonkonzentrationen (Benthien *et al.*, 2002). Alkenone sind spezifische Biomarker der Coccolithophoriden, die aufgrund ihrer Kettenlänge von 37 Kohlenstoffatomen sehr resistent gegenüber diagenetischen Prozessen sind. Es wird davon ausgegangen, dass die Coccolithophoriden unter guten Wachstumsbedingungen eine gesteigerte Synthese von organischem Material durchführen und dementsprechend eine erhöhte Alkenonkonzentration nachweisbar ist. In Abbildung 21 sind die jährlich gemittelten Phosphatkonzentrationen über den Konzentrationen der C_{37:2}-Alkenone aufgetragen. Auch bei dieser Darstellung ist keine Korrelation zwischen den Nährstoffkonzentrationen und einem Proxy für das Coccolithophoridenwachstum zu erkennen. Aufgrund dieser Beobachtungen muss davon ausgegangen werden, dass weder Phosphat- noch Nitratkonzentrationen einen direkten limitierenden Einfluss auf das Organismenwachstum der Coccolithophoriden besitzen. Diese Feststellung wird ebenso durch Abbildung 22 untermauert, in der Phosphatkonzentrationen zusammen mit den entsprechenden Chlorophyllkonzentrationen im Oberflächenwasser aufgetragen sind. Die Menge an Chlorophyll in der photischen Zone kann hierbei als direkter Indikator für die vorliegende Primärproduktion verstanden werden. Auch hier zeigt sich kein direkter Zusammenhang zwischen der marinen Primärproduktion und den zuvor genannten Nährstoffkonzentrationen. Es müssen folglich noch andere Faktoren vorliegen, die einen limitierenden Einfluss auf die marine Produktion besitzen und das Algenwachstum steuern. So wurde neben dem Spurenelement Eisen (de Baar *et al.*, 1999) auch das Vitamin B-12 (Croft *et al.*, 2005) als ein limitierender Faktor für marine Algen identifiziert. Es liegen

jedoch für die untersuchten Probenstandorte keine Eisen- bzw. Vitamin B-12-Messungen vor, sodass auf eine weiterführende Auswertung und Interpretation der Sr/Ca-Verhältnisse verzichtet werden muss.

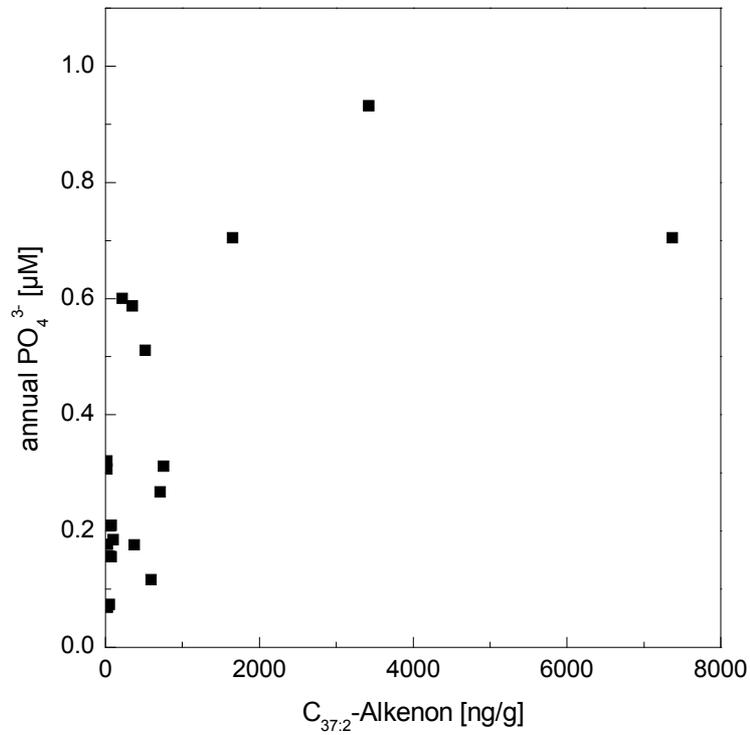


Abb. 21 Jährliche Durchschnittskonzentrationen von PO₄³⁻ (10 m Wassertiefe) aufgetragen gegen die Menge an C_{37:2}-Alkenonen aus Oberflächensedimenten des Südatlantiks (Benthien *et al.*, 2002).

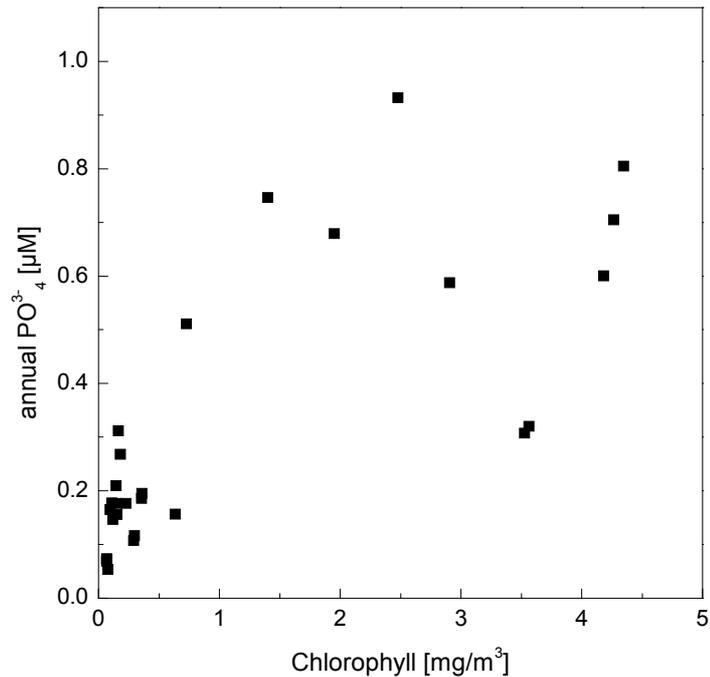


Abb. 22 Jährliche Phosphatdurchschnittskonzentrationen in einer Wassertiefe von 10 m aufgetragen gegen die jährliche Menge an Chlorophyll (10 m Wassertiefe).

Neben den molekularen Fossilien der Alkenone hinterlassen Coccolithophoriden noch weitere Spuren in den marinen Sedimenten. So zählen die Haptophyten zu den größten Karbonatproduzenten der Ozeane, deren Coccolithen in Form von Nannofossilien in die Sedimente eingetragen werden. Weitere Aussagen über die Produktivität von Coccolithophoriden zu treffen, bietet daher auch eine Betrachtung ihrer Biomineralisationsraten bzw. der Karbonatkonzentrationen in den Sedimenten. Die Karbonatgehalte variieren für das Untersuchungsgebiet zwischen 10% und 98%. In Abbildung 23A ist der Gesamtkarbonatgehalt des Sediments über den Sr/Ca-Verhältnissen aufgetragen, und es zeichnet sich ein schwacher Trend zwischen den beiden Parametern ab. Dieser Zusammenhang wird deutlicher, wenn man den prozentualen Anteil der Coccolithen am Gesamtkarbonat über den Sr/Ca-Verhältnissen betrachtet (Abb. 23B). Sollte diese Beobachtung noch durch weitere Untersuchungen untermauert werden können, wäre eine Beschreibung der

Kalzifizierungsrate durch die Bestimmung von Sr/Ca-Verhältnissen auch für die geologische Vergangenheit denkbar. Eine solche Rekonstruktion wäre im Vergleich zur Auswertung der prozentualen Karbonatgehalte der Sedimente unabhängig von Lösungsprozessen, die für Kalzit bereits in der Wassersäule oder bei der Einlagerung ins Sediment auftreten können. Dieser Ansatz wird im folgenden Kapitel dieser Arbeit bei der Untersuchung eines Sedimentkerns aus dem tropischen Westpazifik verfolgt und evaluiert.

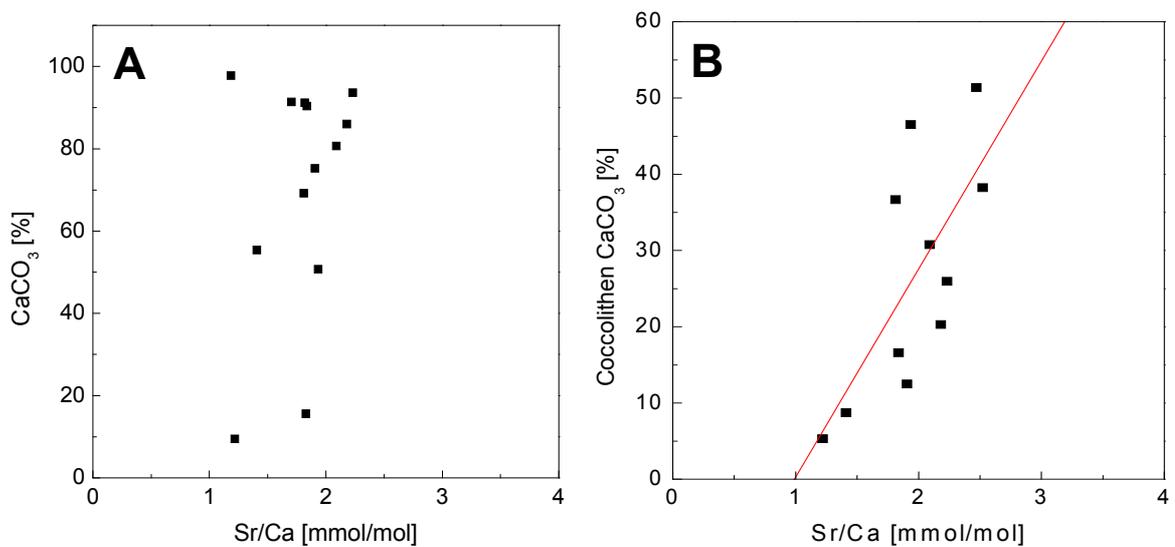


Abb. 23 **A:** Karbonatkonzentrationen im Gesamtsediment (Baumann *et al.*, 2003) aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion; **B:** Prozentualer Anteil der Coccolithen am Gesamtkarbonatgehalt aufgetragen gegen die Sr/Ca-Verhältnisse der Coccolithen-Fraktion (lineare Regression R=0,70).

7 Ergebnisse und Diskussion – Tropischer Westpazifik

7.1 Probenauswahl

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich Sedimentproben und Gesamtextrakte des Sedimentkerns MD97-2140 (WPWP) untersucht. Die Elementparameter des anorganischen und organischen Kohlenstoffgehalts (CaCO_3 , C_{org}) wurden über den Teufenbereich von 0-10 m bestimmt (Thevenon *et al.*, 2004) und umfassen damit eine Zeitspanne von ca. 360 ka. Zusätzlich wurden detaillierte molekulare Untersuchungen durchgeführt, welche Informationen über mögliche Eintragsquellen sowie die paläoklimatischen und paläoozeanographischen Bedingungen in dieser Zeitspanne liefern.

Über den gesamten Teufenbereich des Bohrkerns von 0-10 m wurden die Elementverhältnisse Sr/Ca und Mg/Ca in der Sedimentfeinfraktion bestimmt. Als Ergänzung der eigenen Daten und zur weiterführenden Diskussion wurden zudem $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und Mg/Ca-Verhältnisse aus Foraminiferenschalen mit einbezogen (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005; Medina-Elizalde und Lea, 2005).

7.2 Untersuchungen im Zeitintervall von 360 ka bis heute

Gehalte an organischem Kohlenstoff (C_{org}) und Kalziumkarbonat (CaCO_3)

An den Sedimentproben des Kerns MD97-2140 wurden die Elementgehalte von organischem Kohlenstoff (C_{org}) und von Kalziumkarbonat (CaCO_3) bestimmt (Thevenon *et al.*, 2004), die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt. Die Daten werden im Rahmen dieser Arbeit erstmals in einem paläoozeanographischen Zusammenhang diskutiert und ausgewertet. Die C_{org} -Gehalte schwanken im Untersuchungszeitraum zwischen 0,15% und 0,7%, der mittlere C_{org} -Gehalt liegt bei 0,3% (Anzahl der Datenpunkte $n=237$). Dieser Wert unterscheidet sich nur unwesentlich von C_{org} -Gehalten globaler Tiefseesedimente, die einen mittleren C_{org} -Gehalt von 0,2% aufweisen (Degens und Mopper, 1976; Mciver, 1975). Weiter zeigt

Abbildung 24, dass der zeitliche Verlauf der C_{org} -Gehalte mit dem der $CaCO_3$ -Gehalte negativ korreliert. Die C_{org} -Gehalte sind in karbonatabgereicherten Sedimenten höher als in karbonatreichen Abschnitten. Die C_{org} -Maxima entsprechen den Kaltphasen bzw. den Glazialen (MIS 8, 6, 4 und 2).

Die beobachteten Variationen im C_{org} -Gehalt eines Sedimentkerns können unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen können Schwankungen in der Paläoproduktivität durch wechselnde Nährstoffeinträge diese Unterschiede verursachen. Zum anderen können aber auch wechselnde Ablagerungsbedingungen dafür verantwortlich sein. So kann es in Sedimenten, die unter anoxischen Bedingungen an der Sediment-Wassergrenze abgelagert worden sind, zu Perioden mit einem erhöhten C_{org} -Gehalt kommen.

Eine weitere Ursache für unterschiedliche Anreicherungen von organischem Material im Sediment sind Rutschungen bzw. Turbidite, die Sedimente mit hohen Anteilen an organischem Material mit sich führen. Diese werden im Verlauf der Glazial-Interglazial-Zyklen häufig durch einhergehende Meeresspiegelschwankungen ausgelöst (Meyers, 2001). Aufgrund seiner geographischen Lage an der westlichen Flanke des Eauripik-Höhenzugs kann diese Ursache für die C_{org} -Konzentrationsschwankungen nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Allerdings besteht im weiteren Umfeld der Bohrlokation kein Gradient bei der Primärproduktion, so dass eine Umverteilung von Sedimenten mit erhöhten organischen Kohlenstoffanteilen durch Turbidite zu vernachlässigen ist.

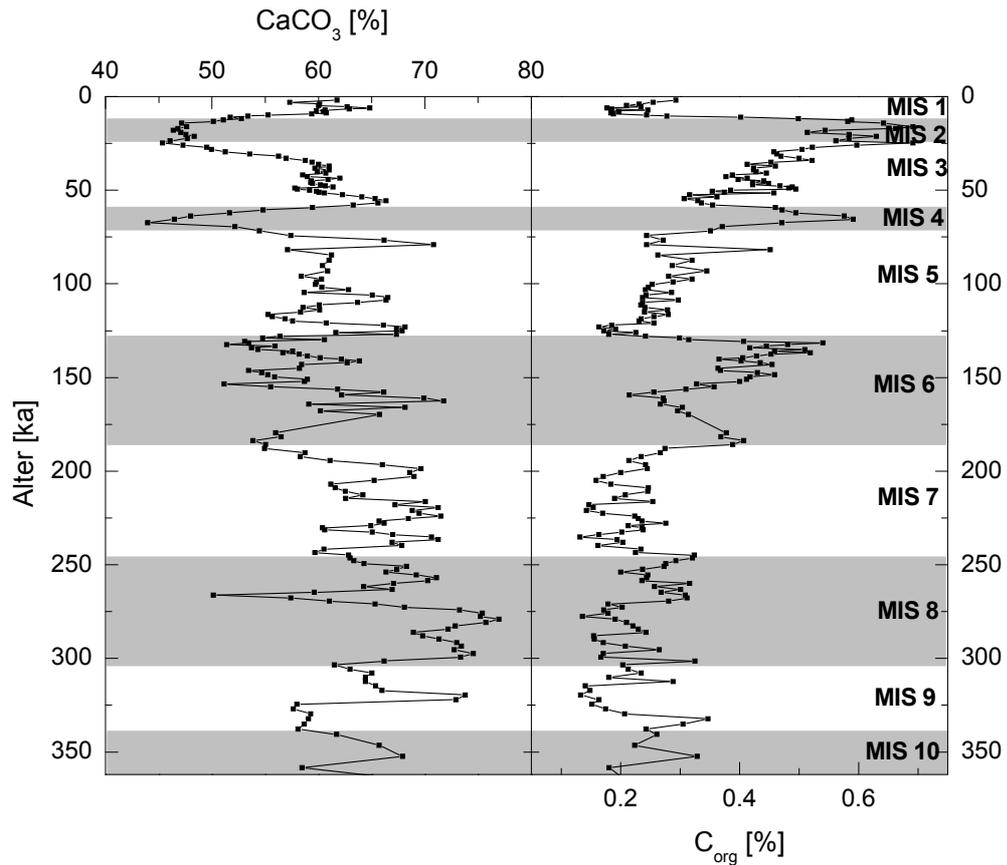


Abb. 24 Gehalt an anorganischem Kohlenstoff umgerechnet in Kalziumkarbonat (CaCO₃) und Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) in den Sedimenten der letzten 360 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140.

Die Karbonatgehalte liegen in einem Wertebereich zwischen 44% und 77% (Abb. 24), der Durchschnitt beträgt 61,2% (Anzahl der Datenpunkte n=237). Die Karbonatgehalte sind in den interglazialen Zeitabschnitten hoch und weisen Minima während der Glaziale auf; diese entsprechen den marinen Isotopenstadien 10, 8, 6, 4 und 2 (Thevenon *et al.*, 2004).

Der Kalziumkarbonatgehalt der Sedimentabfolgen wird im Wesentlichen durch drei konkurrierende Faktoren beeinflusst:

- Produktion bzw. Biomineralisation durch karbonatbildendes Phytoplankton und Zooplankton (z.B. Coccolithophoriden, Foraminiferen, Pteropoden),

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

- Lösung der Karbonatschalen während des Absinkens und insbesondere nach der Ablagerung im Sediment,
- Verdünnung mit nichtkarbonatischem Material wie z.B. terrigenen Mineralen.

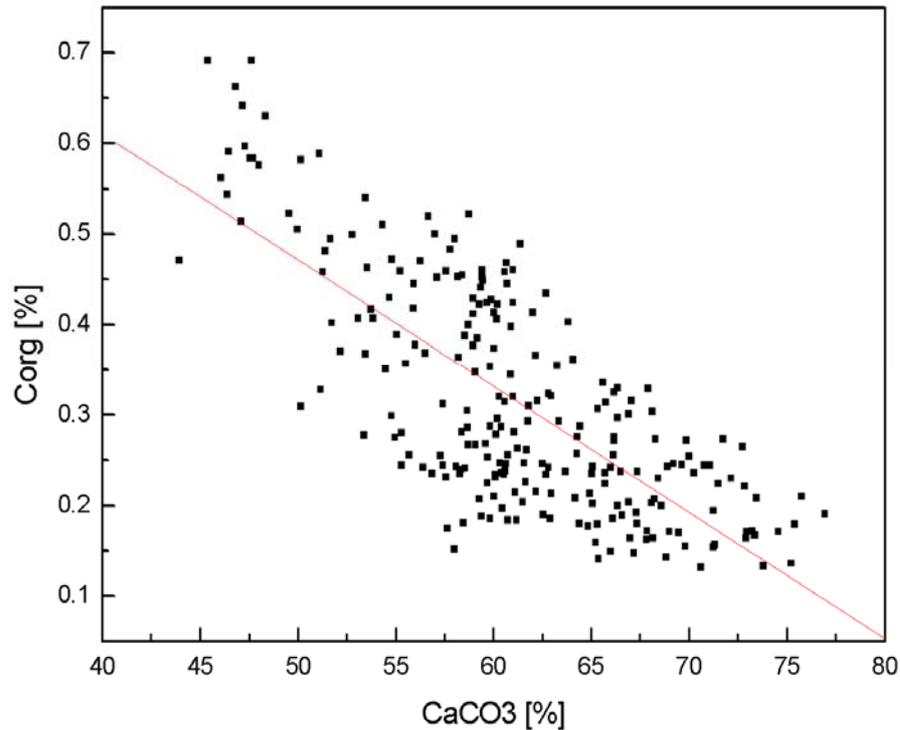


Abb. 25 Gehalt an organischem Kohlenstoff, aufgetragen über dem Kalziumkarbonatgehalt, in den Sedimenten der Kernentnahmestelle MD97-2140 (Korrelationskoeffizient $r=-0,74$; Anzahl der Datenpunkte $n=237$).

In Abbildung 25 ist der C_{org} -Gehalt über dem $CaCO_3$ -Gehalt aufgetragen. Es zeigt sich eine negative Korrelation zwischen den beiden Parametern mit einem Korrelationskoeffizienten von $r=-0,74$. Dieser Zusammenhang zwischen organischem Kohlenstoff und Karbonatgehalt lässt sich unter anderem durch die supralysoklinale Lösung von Karbonaten erklären. Hierbei wird durch Remineralisierung von organischem Material metabolisch CO_2 freigesetzt. Erfolgt ein erhöhter Transport von organischem Material zum Meeresgrund, z.B. in Epochen mit erhöhter mariner Primärproduktivität, so wird bei der Remineralisierung auch mehr organischer Kohlenstoff umgesetzt (Jahnke und Shimmield, 1995). Die erhöhte Freisetzung von

metabolischem CO₂ ins Meerwasser führt zu einer Erniedrigung des pH-Werts im Porenwasser, was wiederum die Karbonatlösung begünstigt (Adler *et al.*, 2001; Hales und Emerson, 1996; Hales und Emerson, 1997).

Da es sich bei dem Untersuchungsgebiet um eine Region mit geringer Primär- bzw. Exportproduktion von organischem Material handelt, ist der Einfluss der supralysoklinalen Karbonatlösung zu vernachlässigen. Es gilt vielmehr als wahrscheinlich, dass das Karbonatprofil den Wechsel des Karbonatflusses zum Meeresboden reflektiert. Diese Annahme wird auch von Kawahata *et al.* (1997) bestätigt. Zudem liegt der untersuchte Sedimentkern in einer Wassertiefe von 2547 m und damit oberhalb der heutigen Lysokline (Groetsch *et al.*, 1991). Dies schließt ebenfalls eine Karbonatlösung innerhalb der Wassersäule aus. In der Arbeit von Kawahata *et al.* (1997) wurden die Karbonatgehalte zweier weiterer Sedimentkerne aus dem Karolinen-Becken untersucht. Der Sedimentkern NGC34 wurde in einer Wassertiefe von 2188 m gewonnen. Er umfasst den Zeitraum der vergangenen 262 ka, die Kernentnahmestelle liegt somit oberhalb der aktuellen Lysokline. Allerdings zeigt NGC34 im Vergleich zum hier beschriebenen Sedimentkern kaum Variationen im Karbonatgehalt im Verlauf der Glazial-Interglazialzyklen. Die von Kawahata *et al.* (1997) ermittelten CaCO₃-Gehalte liegen in einem konstanten Wertebereich zwischen 80% und 90%. Diese Ergebnisse werden gestützt durch mikroskopische Analysen von karbonatbildenden Nannofossilien, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden. Hierbei wurden keine Spuren von Lösungsprozessen an den Schalen gefunden.

Im Gegensatz hierzu zeigt der zweite Kern (C4402) aus dem Karolinen-Becken bei der Analyse der Nannofossilien eine sehr viel schlechtere Erhaltung der Coccolithophoriden (Kawahata *et al.*, 1997). Mit einer aktuellen Wassertiefe von 4402 m stammt dieser Sedimentkern aus einem Bereich unterhalb der modernen Lysokline. Dies spiegelt sich auch in den Karbonatgehalten wider. Die Werte für den Kern C4402 schwanken in einem Bereich zwischen 0.08% und 38.6%.

Auch wenn der hier untersuchte Sedimentkern MD97-2140 aus einem Gebiet oberhalb der modernen Lysokline stammt, so zeigt er dennoch eine um den Faktor drei größere Schwankungsbreite (44%-75%) der Karbonatgehalte im Verlauf der Glazial-Interglazialzyklen als der benachbarte Sedimentkern NGC34 (80%-90%). Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch die Sedimente von MD97-2140 unter dem Einfluss einer sich ändernden Tiefenwasserzirkulation standen und Lösungsprozesse das Teufenprofil mit geprägt haben. In welchen Anteilen jedoch Lösungsprozesse und Produktionsvariationen des karbonatbildenden Phytoplanktons für den Verlauf der Teufenprofile verantwortlich sind, kann aufgrund der bisher vorliegenden Daten noch nicht abgeschätzt werden.

Qualitative und quantitative Zusammensetzung der freien Lipide

Der aus pelagischen Sedimenten extrahierbare Lipidanteil macht nur einen sehr geringen Anteil (<1%) am gesamten organischen Material aus. Mit Hilfe molekularer Untersuchungen (GC und GC-MS) lassen sich dennoch genaue Aussagen über die Quellen des organischen Materials sowie über die Ablagerungsbedingungen im Untersuchungsgebiet machen. Zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der freien Lipide wurden die Gesamtextrakte der Sedimentproben auf molekularer Ebene untersucht.

Da alle untersuchten Proben des Sedimentkerns MD97-2140 eine ähnliche molekulare Zusammensetzung aufweisen, werden in den nachfolgenden Kapiteln die wichtigsten Stoffklassen nur anhand einiger ausgewählter Proben beschrieben. Sie sollen einen Überblick hinsichtlich der späteren Dateninterpretation vermitteln.

Stoffklasse der freien *n*-Alkohole

Abbildung 26 zeigt das FID-Gaschromatogramm eines für den Sedimentkern MD97-2140 charakteristischen Gesamtextrakts. Zusätzlich eingefügt sind die jeweiligen Kettenlängen (rote Zahlen) der detektierten *n*-Alkohole, die zwischen 14 und 26 Kohlenstoffatomen liegen.

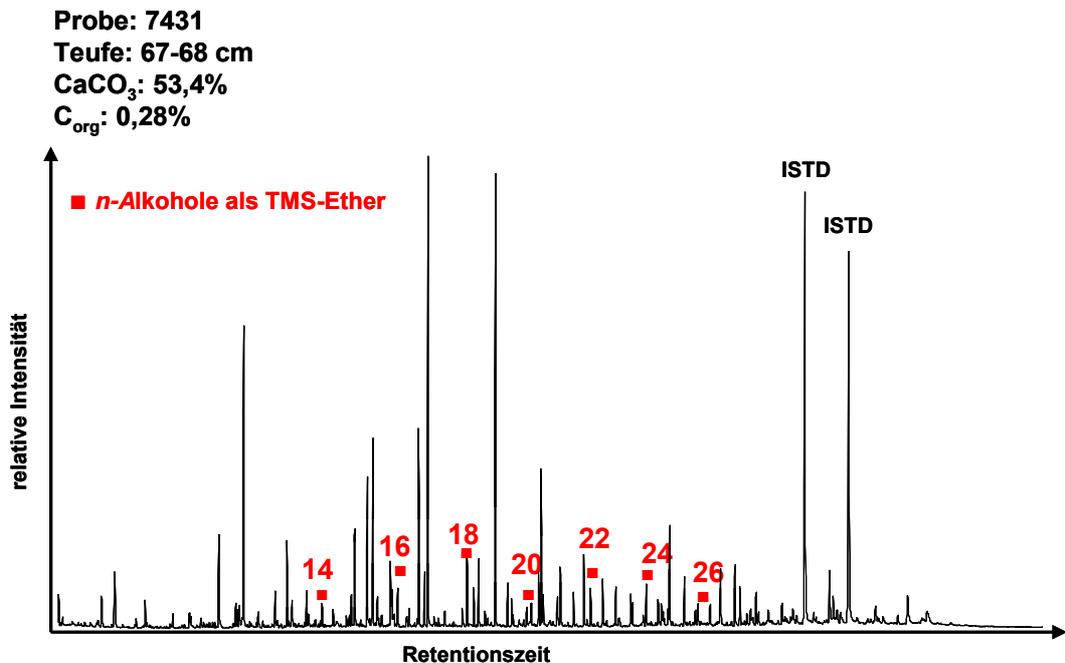


Abb. 26 FID-Gaschromatogramm eines für den Sedimentkern MD97-2140 charakteristischen Gesamtextrakts. Die Zahlen kennzeichnen die Kettenlängen der *n*-Alkohole, ISTD = interner Standard.

Auch in allen weiteren untersuchten Gesamtextrakten wurden freie *n*-Alkohole mit einer Kettenlänge zwischen 14 und 26 Kohlenstoffatomen nachgewiesen. Hierbei treten bevorzugt *n*-Alkohole mit geradzahligem Kettenlänge auf.

Die *n*-Alkoholverteilung in Abbildung 26 weist ein gleichmäßiges Verteilungsmuster im Bereich der C₁₄- bis C₂₆-*n*-Alkohole auf. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse für die Berechnung der mittleren Massenakkumulationsraten im Bereich von C₁₄-C₁₆ und C₂₂-C₂₆ sowie die auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der entsprechenden Alkohole. Die mittlere Massenakkumulationsrate für den kurzkettigen Bereich der C₁₄- bis C₁₈-*n*-Alkohole beträgt 1,3 µg cm⁻² ka⁻¹ (Tab. 6). Die Gehalte dieser Verbindungen sind auf den direkten

Eintrag mariner Algen zurückzuführen (Volkman *et al.*, 1998). Ungesättigte Alkohole sind in den Sedimenten von MD97-2140 nicht nachgewiesen worden. Generell sind ungesättigte Verbindungen charakteristisch für marine Eintragsquellen (Rullkötter *et al.*, 1998; Volkman *et al.*, 1987; Volkman *et al.*, 1998), allerdings sind diese Komponenten bislang nur in Ablagerungsräumen mit einem hohen Gehalt an organischem Material gefunden worden.

Die mittlere Massenakkumulationsrate für den Bereich der C₂₂- bis C₂₆-Alkohole beträgt 0,8 µg cm⁻² ka⁻¹ und ist damit 38% niedriger als die mittlere Akkumulationsrate der kurzkettigen Homologen (Tab. 6). Während die kurzkettigen *n*-Alkohole (n≤20) vorwiegend mariner Herkunft sind, sind die langkettigen C₂₂- bis C₂₆-*n*-Alkohole vorwiegend auf Bestandteile epicuticularer Blattwachse höherer Landpflanzen zurückzuführen (Kollatukudy, 1970). Es gibt jedoch auch Hinweise, dass nicht allein terrigene Quellen für den Eintrag von langkettigen *n*-Alkoholen in marine Sedimente verantwortlich sind. Auch marine Quellen wie Phytoplankton und Zooplankton biosynthetisieren entsprechende Moleküle und tragen diese in die Sedimente ein (Volkman *et al.*, 1998; Volkman *et al.*, 1999). Für die hier evaluierten Daten wird davon ausgegangen, dass es sich auch bei den langkettigen *n*-Alkoholen um Moleküle marinen Ursprungs handelt.

Die langkettigen *n*-Alkohole mit Kettenlängen zwischen 28 und 32 Kohlenstoffatomen konnten in den untersuchten Gesamtextrakten nicht quantifiziert werden.

Die Absolutgehalte der freien *n*-Alkohole von durchschnittlich 49 µg (gC_{org})⁻¹ für die kurzkettigen *n*-Alkohole bzw. 29 µg (gC_{org})⁻¹ für die langkettigen *n*-Alkohole sind sehr gering (Tab. 6). Dies kann für die vorwiegend aus marinen Quellen stammenden *n*-Alkohole auf eine geringe marine Primärproduktion bzw. eine effiziente Remineralisierung von organischen Verbindungen in der Wassersäule zurückgeführt werden. Durch die isolierte Lage der Probennahmelokation sind terrestrische Einträge nur bedingt möglich und könnten lediglich über das lokale Windsystem eingetragen worden sein (Thevenon *et al.*,

2004). Inwiefern es sich bei den *n*-Alkoholen mit Kettenlängen zwischen 22 und 26 Kohlenstoffatomen um Verbindungen marinen oder terrigenen Ursprungs handelt, ließe sich durch Messung der kohlenstoffisotopischen Zusammensetzung der Moleküle abschließend bestimmen.

Tab. 6 Variation und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten (MAR) und auf den organischen Kohlenstoff normierte Absolutgehalte der Summe der C₁₄-, C₁₆-, C₁₈- sowie der C₂₂-, C₂₄- und C₂₆-*n*-Alkohole in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140.

<i>n</i> -Alkohole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g (gC}_{\text{org}})^{-1}$	
	Variation	Ø (n=86)	Variation	Ø (n=86)
$\Sigma\text{C}_{14,16,18}$	0-8,1	1,3	0-186	49
$\Sigma\text{C}_{22,24,26}$	0-2,7	0,8	0-74	29

Stoffklasse der freien *n*-Fettsäuren

Das FID-Gaschromatogramm eines charakteristischen Gesamtextrakts ist in Abbildung 27 dargestellt. Zusätzlich eingefügt sind die jeweiligen Kettenlängen (rote Zahlen) der detektierten *n*-Fettsäuren. Sie weisen im Vergleich zu den vorher beschriebenen *n*-Alkoholen eine ähnliche Anzahl von Kohlenstoffatomen auf.

Wie in Abbildung 27 deutlich zu sehen, wird das Verteilungsmuster der unverzweigten freien *n*-Fettsäuren mit Kettenlängen von C₁₂ bis C₂₆ von den geradzahligen Homologen dominiert. Das Maximum liegt mit einer durchschnittlichen Massenakkumulationsrate von 4,8 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$ im kurzkettigen Bereich der *n*-Fettsäuren, was auch die Zusammenstellung in Tabelle 7 verdeutlicht. Die beiden ubiquitär vorkommenden *n*-C₁₆- und *n*-C₁₈-Fettsäuren dominieren dabei das Verteilungsmuster der kurzkettigen *n*-Fettsäuren. Die erhöhten Gehalte der beiden Verbindungen werden dabei auf einen direkten Eintrag mariner Algen zurückgeführt (Volkman *et al.*, 1998). Die durchschnittliche Massen-akkumulationsrate der *n*-Fettsäuren mit Kettenlängen zwischen 22 und 26 liegt dagegen lediglich bei 0,7 $\mu\text{g cm}^{-2}$

$^2 \text{ ka}^{-1}$ (Tab. 7). Mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome ist im langkettigen Bereich der freien *n*-Fettsäuren ein Konzentrationsrückgang zu verzeichnen (Abb. 27). Freie *n*-Fettsäuren mit Kettenlängen von C_{28} bis C_{32} wurden in keiner der untersuchten Proben in quantifizierbaren Mengen nachgewiesen.

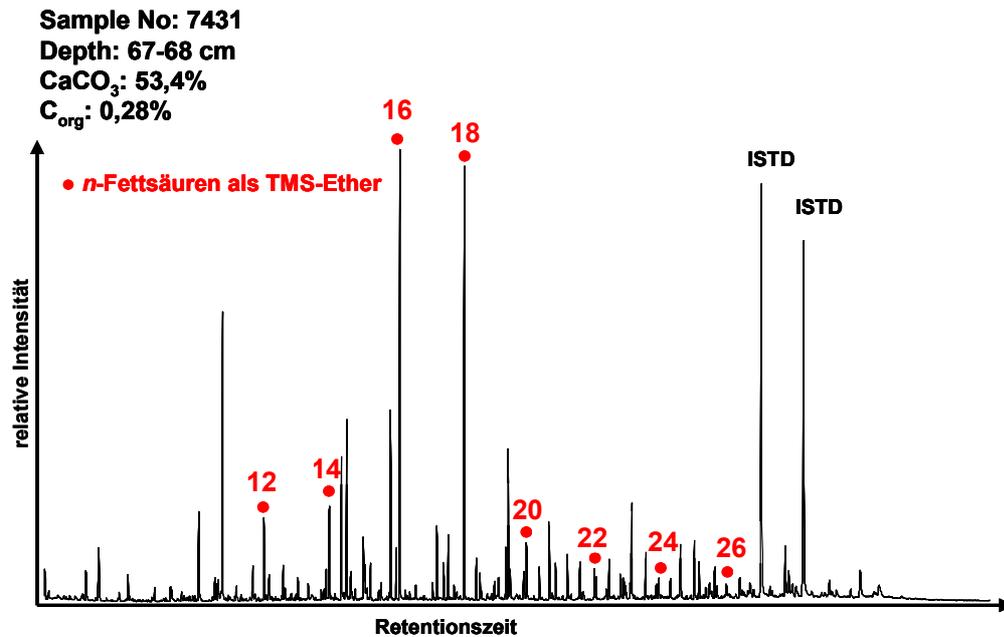


Abb. 27 FID-Gaschromatogramm eines charakteristischen Gesamtextrakts für die Sedimententnahmestelle MD97-2140. Die Zahlen kennzeichnen die Kettenlängen der *n*-Fettsäuren, ISTD= interner Standard.

Ein solches Verteilungsmuster der freien *n*-Fettsäuren, wie es im Sedimentkern MD97-2140 zu finden ist, deutet auf eine vorwiegend marine Prägung der Sedimente hin (Tab. 7). Die Verteilung der *n*-Fettsäuren wird dabei überwiegend durch die unterschiedlichen Quellen bestimmt. Während die kurzkettigen *n*-Fettsäuren hauptsächlich aus marinen Quellen stammen, sind die langkettigen Fettsäuren ein wichtiger Bestandteil in den Blattwachsen der höheren Landpflanzen (Kollatukudy, 1976). Ihr Vorkommen in marinen Ablagerungsräumen wird daher in der Regel einem Eintrag aus terrestrischen Bereichen zugeschrieben. Jedoch häufen sich auch bei den langkettigen *n*-Fettsäuren die Hinweise, dass es sich bei dieser Verbindungsklasse nicht ausschließlich um Moleküle der höheren Landpflanzen handelt

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

(Volkman *et al.*, 1998). Es wird davon ausgegangen, dass auch Mikroalgen und Bakterien diese Verbindungen biosynthetisieren und in die Sedimente eintragen (Volkman *et al.*, 1998). Im Vergleich zu den kurzkettigen *n*-Fettsäuren liegen die langkettigen marinen *n*-Fettsäuren in weitaus geringeren Mengen in den Sedimenten vor (Volkman *et al.*, 1998).

Tab. 7 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierte Absolutgehalte einiger Fettsäuren in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140.

Freie <i>n</i> -Fettsäuren	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g (gC}_{\text{org}})^{-1}$	
	Variation	Ø (n=91)	Variation	Ø (n=91)
$\Sigma\text{C}_{16:1,18:1}$	0-2,4	0,6	0-95	21
$\Sigma\text{C}_{14,16,18}$	0-22,0	4,8	0-948	191
$\Sigma\text{C}_{22,24,26}$	0-3,7	0,7	0-225	28

Die Akkumulationsraten der kurzkettigen (Abb. 28A) und der langkettigen (Abb. 28B) *n*-Fettsäuren wurden zudem über den Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs aufgetragen. Jedoch ist weder in Abb. 28A noch in Abb. 28B eine Korrelation zwischen den Parametern zu erkennen.

Diese Ergebnisse deuten auf eine unspezifische Erhaltung der *n*-Fettsäuren während ihrer Einlagerung in die Sedimente hin. Die kurzkettigen *n*-Fettsäuren liegen zumeist unverestert in organischem Material vor und sind somit den mikrobiologischen bzw. chemischen Abbauprozessen leicht zugänglich. Im Vergleich hierzu liegen langkettige *n*-Fettsäuren eingebettet in ihrem ursprünglichen Pflanzenmaterial vor. Langkettige *n*-Fettsäuren spiegeln daher häufig den refraktären Charakter des terrigenen Materials wider aus dem sie stammen. In diesem Fall wäre eine positive Korrelation zwischen den Akkumulationsraten der langkettigen *n*-Fettsäuren und der Anreicherungsrate des organischen Materials zu erwarten. Da jedoch diese Korrelation in Abbildung 28B nicht zu beobachten ist, muss davon

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

ausgegangen werden, dass auch die langkettigen *n*-Fettsäuren einen marinen Ursprung besitzen. Sie zeigen daher ebenso wie ihre kurzkettigen Homologen den unspezifischen Einfluss durch mikrobiologische bzw. chemische Abbauprozesse.

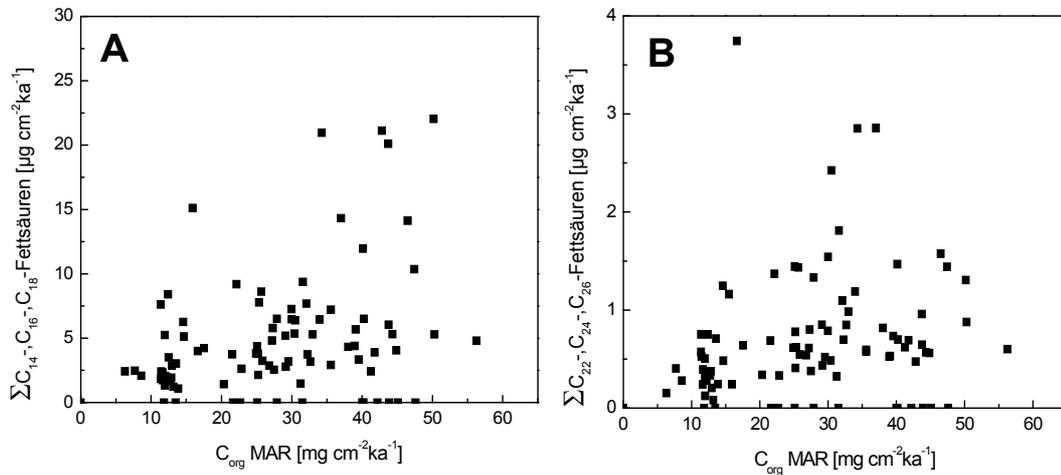


Abb. 28 Akkumulationsraten der kurzkettigen (A) und der langkettigen *n*-Fettsäuren (B) aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (C_{org} MAR) in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140.

Neben den gesättigten Homologen der *n*-Fettsäuren wurden auch einige kurzkettige ungesättigte Verbindungen in den Proben identifiziert. Die beiden quantitativ wichtigsten Vertreter der ungesättigten Fettsäuren sind die *n*- $C_{16:1}$ und *n*- $C_{18:1}$ -Fettsäure. Im Vergleich zu den gesättigten Fettsäuren liegen beide ungesättigten Verbindungen nur in geringer Konzentration in den Sedimenten vor.

Die ungesättigten Verbindungen stammen ebenso wie ihre gesättigten Analoga vorwiegend aus planktonischen Quellen (Gong und Hollander, 1997; Wakeham, 1995). So wird die *n*- $C_{18:1}$ -Fettsäure sehr häufig durch Haptophyceen synthetisiert (Volkman *et al.*, 1981), die im Bereich des westlichen Karolinen-Beckens die am häufigsten vorkommende Algenart ist.

Im Gegensatz zur gesättigten Verbindung ist die $C_{16:1}$ -Fettsäure in den Sedimenten nur gering konzentriert. Diese ungesättigte Verbindung ist eine Hauptkomponente der Diatomeen-Biomasse (Volkman *et al.*, 1980). Diatomeen kommen in oligotrophen Gewässern wie dem

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Karolinen-Becken lediglich in geringer Anzahl vor. Ihr Vorkommen wird durch die niedrige Silikatkonzentration im Meerwasser limitiert (Kawahata und Eguchi, 1996).

Verzweigte Fettsäuren, insbesondere *iso*- und *anteiso*-Verbindungen mit Kohlenstoffzahlen von 14 bis 16, wurden in den untersuchten Lipidextrakten nicht identifiziert.

Abbildung 29 zeigt das FID-Gaschromatogramm eines charakteristischen Gesamtextrakts. Das Chromatogramm beinhaltet neben der *n*-C₁₆ und *n*-C₁₈-Fettsäuren auch weitere charakteristische Biomarker aus dem Sedimentkern MD97-2140. Hierzu gehören neben den langkettigen Alkenonen sowie den Diolen und Keto-olen auch die Stoffklasse der freien Steroidalkohole. Auf die genannten Biomarker wird im folgenden Abschnitt dieser Arbeit näher eingegangen.

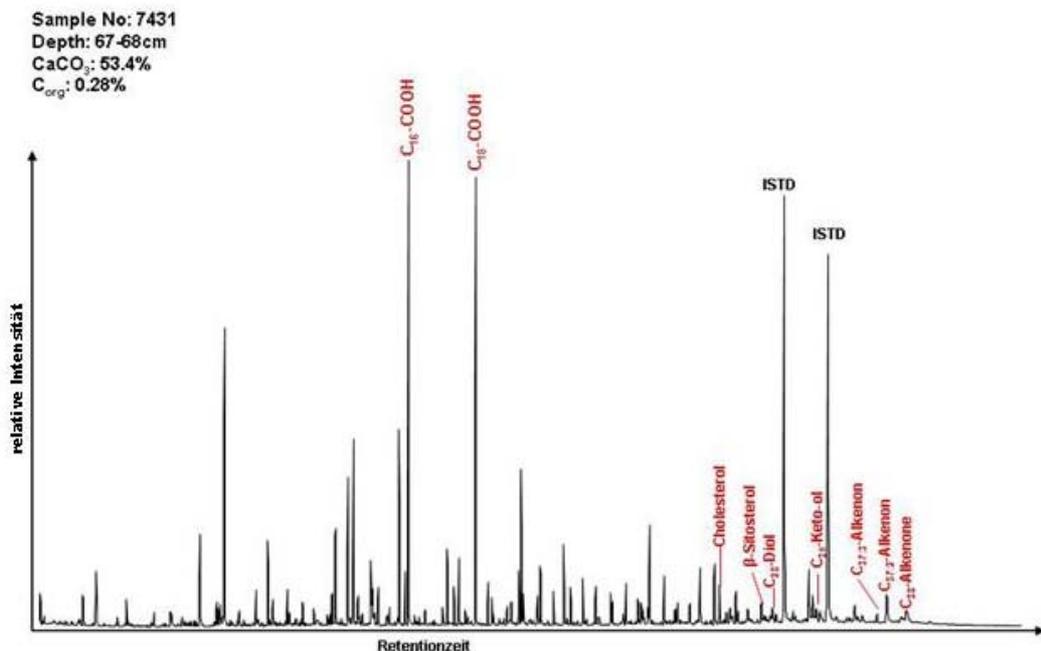


Abb. 29 FID-Gaschromatogramm eines charakteristischen Gesamtextrakts für die Sedimententnahmestelle MD97-2140. ISTD= interner Standard.

Stoffklasse der freien Steroidalkohole

In den Lipidextrakten des Sedimentkerns MD97-2140 wurden lediglich zwei Steroide in quantifizierbarer Menge gefunden. Bei den Komponenten handelt es sich um Cholest-5-en-3 β -ol (Cholesterol) und 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (β -Sitosterol). Die relativen Anteile der beiden freien Steroidalkohole am organischen Material liegen zwischen 4 $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ und 259 $\mu\text{g (gC}_{\text{org}})^{-1}$ und weisen einen mittleren Gehalt von 40 $\mu\text{g (gC}_{\text{org}})^{-1}$ auf (Tab. 8).

Die einfache Zusammensetzung der Sterolverteilung ist sehr wahrscheinlich auf die geringe Primärproduktion in der Region zurückzuführen. Neben der Produktivität spielt ebenfalls ein starker diagenetischer Abbau der Sterole während des Transports durch die Wassersäule unter sauerstoffreichen Bedingungen eine entscheidende Rolle. Der Einfluss diagenetischer Abbauprozesse auf die Gehalte der Sterole wird auch in marinen Sedimenten aus dem südöstlichen Atlantik beschrieben (Hinrichs *et al.*, 1999).

Zur Beurteilung der diagenetischen Überprägung dient Diatomsterol (24-Methylcholesta-5,22(E)-dien-3 β -ol) als Indikator. Es ist das Hauptsterol in vielen Diatomeen und Haptophyceen (Gagosian und Nigrelli, 1979; Volkman, 1986) und wurde als dominierendes Sterol nach intensiven Blüten von *E. huxleyi* in der Wassersäule identifiziert (Conte *et al.*, 1994).

In den hier untersuchten Lipidextrakten wurde Diatomsterol lediglich in einigen wenigen Proben gefunden. Die Konzentrationen lagen dabei im Bereich der Nachweisgrenze. Haptophyceen sind die Hauptquelle der langkettigen Alkenone, die in relativ hohen Gehalten in den Lipidextrakten identifiziert wurden. Die im Vergleich hierzu vernachlässigbaren Gehalte an Diatomsterol weisen darauf hin, dass die Verbindung vermutlich durch frühe diagenetische Prozesse selektiv entfernt wurde. Ergebnisse aus einer Inkubationsstudie stützen diese Annahme (Harvey und Macko, 1997). Die Ergebnisse zeigen, dass Diatomsterol unter oxischen Bedingungen um den Faktor zwölf schneller abgebaut wird als unter anoxischen Bedingungen. Neben Umweltbedingungen ist der Fraßdruck des Zooplanktons ebenfalls ein

wichtiger Einflussfaktor auf den selektiven Abbau von Diatomsterol in der Wassersäule.

In allen untersuchten Gesamtextrakten wurde 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (β -Sitosterol) in quantifizierbaren Mengen detektiert. Obwohl β -Sitosterol hauptsächlich durch höhere Landpflanzen synthetisiert wird (Huang und Meinschein, 1976), gilt es in überwiegend marin geprägten Meeresregionen auch als Biomarker planktonischer Organismen (Volkman, 1986). So wurden relativ hohe Gehalte der Verbindung in marinen Sedimenten des Mittelmeers (Rullkötter *et al.*, 1998), des Arabischen Meers (Schulte *et al.*, 1999) und im Auftriebsgebiet vor der Küste Perus gefunden (Volkman *et al.*, 1987). Als Quellen für das β -Sitosterol wurden neben Diatomeen und Grünalgen (Volkman, 1986; Barrett *et al.*, 1995) auch Eustigmatophyceen wie z.B. *Nannochloropsis gaditana* identifiziert (Mejanelle *et al.*, 2003).

Aufgrund der geographischen Lage des Sedimentkerns MD97-2140 und der bisherigen Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass β -Sitosterol ebenfalls einen marinen Ursprung hat. Von den zuvor genannten Algenarten kommen als Quelle für das β -Sitosterol in der Region des WPWP sehr wahrscheinlich Diatomeen in Betracht. So wurden neben dem dominierenden Anteil von Coccolithen auch geringe Gehalte von Silikatschalen in den Sedimenten des Karolinen-Beckens identifiziert (Kawahata und Eguchi, 1996).

Das Vorkommen von Cholesterol im Untersuchungsgebiet ist auf eine Vielzahl unterschiedlicher planktonischer Organismen zurückzuführen (Gagosian und Nigrelli, 1979; Gagosian *et al.*, 1983). Es wird in allen trophischen Stufen der marinen Nahrungskette synthetisiert, wobei das Zooplankton die Hauptquelle des Cholesterols ist (Volkman *et al.*, 1987).

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Tab. 8 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Absolutgehalte der freien Sterole in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Sedimententnahmestelle MD97-2140.

Σfreie Sterole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g (gC}_{\text{org}})^{-1}$	
	Variation	Ø (n=97)	Variation	Ø (n=97)
	0,1-7,3	1,1	4-259	40

Stoffklasse der langkettigen Alkenone

Wie bereits in Kapitel 5.4 beschrieben, wurde die organisch-geochemische Probenvorbereitung am CEREGE durchgeführt. In allen untersuchten Gesamtextrakten wurden von Dr. Frauke Rostek zwei- und dreifach ungesättigte langkettige C₃₇-Methylketone nachgewiesen, allerdings wurde eine weiterführende Auswertung und Interpretation der Daten nicht durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Datensatz um fehlende Analysen ergänzt, und es erfolgt erstmals eine geochemische Einordnung und Interpretation der Daten.

Die Verteilung der langkettigen C₃₇-Methylketone wird durch die zweifach ungesättigten C₃₇-Alkenone dominiert. Ihre dreifach ungesättigten Analoga wurden nur in sehr geringen Mengen gefunden. Vierfach ungesättigte langkettige Alkenone wurden in keinem der untersuchten Gesamtextrakte nachgewiesen. Des Weiteren wurden in einer Vielzahl der untersuchten Proben Spuren des zweifach ungesättigten C₃₈-Alkenons detektiert.

Die Dominanz der zweifach ungesättigten C₃₇-Alkenone in den Proben spiegelt dabei die hohen Oberflächenwassertemperaturen im Untersuchungsgebiet wider (Prahl und Wakeham, 1987; Prahl *et al.*, 1988). Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in Tabelle 9 dargestellt. Die durchschnittliche Akkumulationsrate der langkettigen C₃₇-Methylketone beträgt 5,6 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$. Damit gehören die C₃₇-Methylketone zu den dominierenden organischen Biomarkern im Sedimentkern MD97-2140. Weiterhin zeigen die vergleichsweise hohen

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Gehalte von $826 \mu\text{g (gC}_{\text{org}})^{-1}$ am Lipidgesamtextrakt, dass die Algen der Klasse *Haptophyceae* wichtige Eintragsorganismen für das organische Material darstellen. Der Lebensraum dieser Planktonorganismen beschränkt sich überwiegend auf die durchmischte Zone des Oberflächenwassers.

Tab. 9 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Gehalte der Summe der C_{37} -Alkenone in den Sedimenten der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140.

ΣC_{37} -Alkenone	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g (gC}_{\text{org}})^{-1}$	
	Variation	Ø (n=97)	Variation	Ø (n=97)
	0,0-18,2	5,6	16-2944	826

Die Grundlage des U_{37}^{K} -Indexes zur Abschätzung von Paläooberflächenwassertemperaturen bildet der Unsättigungsgrad der langkettigen C_{37} -Alkenone (Brassell *et al.*, 1986; Prahl und Wakeham, 1987; Prahl *et al.*, 1988). Allerdings sind aufgrund der speziellen ozeanographischen Bedingungen im WPWP die Einzelgehalte des dreifach ungesättigten C_{37} -Methylketons sehr gering und häufig am Rande der Quantifizierbarkeit. Die Bestimmung des U_{37}^{K} -Indexes kann daher leicht von nicht vermeidbaren Messungenauigkeiten beeinflusst werden. Daher liefert die Verwendung des U_{37}^{K} -Indexes nicht immer zuverlässige Resultate.

Neben Wassertemperaturen beeinflussen auch Salinitätsänderungen im Oberflächenwasser den U_{37}^{K} -Index (Sonzogni *et al.*, 1997). Hierbei spielen vor allem Frischwassereinträge durch Flüsse eine tragende Rolle. Bedingt durch die isolierte geographische Lage der Probenentnahmestelle ist dieser Einflussfaktor jedoch als sehr gering einzuschätzen.

Auch Niederschläge beeinflussen die Salinität im Oberflächenwasser. Im Untersuchungsgebiet ist vor allem das vom Monsun induzierte Niederschlagsmaximum im Monat September zu nennen. Dies führt zu

einer Reduzierung der Oberflächenwassersalinität von 34,6 PSU auf 33,9 PSU (Haberle, 1998). Da es sich hierbei jedoch um ein zeitlich sehr eingeschränktes Ereignis handelt, wird die Einflussnahme auf den U_{37}^K -Index ebenfalls als sehr gering eingestuft.

Zudem wird bei der Anwendbarkeit des U_{37}^K -Indexes auch die evolutionäre Entwicklung der Coccolithophoriden und ihrer Vergesellschaftung über geologische Zeiträume diskutiert. Im modernen Ozean ist die Coccolithophoride *Emiliana huxleyi* die dominierende Spezies dieser Algenklasse und für den quantitativ größten Anteil der Alkenone in den Sedimenten verantwortlich (Müller *et al.*, 1997). Für den Bereich der niedrigen Breiten, zu denen auch das hier bearbeitete Untersuchungsgebiet zählt, trifft diese Dominanz seit dem MIS 5 zu (Hay, 1977; Müller *et al.*, 1997). Die zuvor vorherrschende Coccolithophoride war *Gephyrocapsa oceanica*, die ebenfalls Alkenone biosynthetisiert (Volkman *et al.*, 1995). Da die untersuchten Proben des Sedimentkerns MD97-2140 bis einschließlich MIS 7 zurückreichen, wird ein Einfluss durch eine wechselnde Planktonvergesellschaftung auf den U_{37}^K -Index nicht vollständig ausgeschlossen. Die Anwendbarkeit der auf *Emiliana huxleyi* basierenden Kalibrierfunktion zur Abschätzung von Paläooberflächenwassertemperaturen ist für den Zeitraum der letzten 400 ka laut Müller *et al.* (1997) jedoch gegeben.

Stoffklasse der langkettigen Diole und Keto-ole

Die langkettigen *n*-Alkan-1,*n*-diöle und langkettigen *n*-Alkan-*n*-on-1-ole (Keto-ole) gehören neben den Alkenonen zu den quantitativ wichtigsten Biomarkern in den Lipidextrakten des Sedimentkerns MD97-2140 (Abb. 29).

Die Verteilung der Diöle und Keto-ole wird dabei von den geradzahigen Homologen dominiert. Ungeradzahige und ungesättigte Vertreter dieser Biomarkerklasse wurden nicht detektiert.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Sowohl bei den Diolen als auch bei den Keto-olen wurde lediglich eine Komponente in quantifizierbaren Mengen nachgewiesen. Bei den Komponenten handelt es sich um das C₂₈-1,14-Diol und das C₃₀-1,15-Keto-ol (Abb. 29).

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung des C₂₈-Diols und C₃₀-Keto-ols sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die durchschnittliche Massenakkumulationsrate des Diols beträgt 0,7 µg cm⁻² ka⁻¹. Es zählt damit zu den quantitativ wichtigsten Biomarkern in den Gesamtextrakten des Sedimentkerns MD97-2140. Eine ähnliche Dominanz des C₂₈-1,14-Diols wurde ebenfalls von Sinninghe Damsté *et al.* (2003) und Versteegh *et al.* (1997) beobachtet. In beiden Fällen handelt es sich um Regionen, die durch eine erhöhte Primärproduktionsrate gekennzeichnet sind. Das Vorkommen des C₂₈-Diols ist dabei stark an das regionale Auftriebsgeschehen gebunden. So wird das Diol in relativ großen Mengen zu Beginn der saisonalen Auftriebsaktivitäten biosynthetisiert und nachgewiesen.

Tab. 10 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der C₂₈-Diole und der Summe der C₃₀-Keto-ole in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Sedimententnahmestelle MD97-2140.

ΣC₂₈-Diol	MAR [µg cm⁻² ka⁻¹]		µg (gC_{org})⁻¹	
	Variation	Ø (n=97)	Variation	Ø (n=97)
	0,0 – 2,8	0,7	0,0 – 183,5	25,9

ΣC₃₀-Keto-ol	MAR [µg cm⁻² ka⁻¹]		µg (gC_{org})⁻¹	
	Variation	Ø (n=97)	Variation	Ø (n=97)
	0,0 – 2,2	0,3	0,0 – 141,7	12,4

In der Verbindungsklasse der Keto-ole werden die analysierten Lipidextrakte vom C₃₀-1,15-Keto-ol dominiert. Die durchschnittliche Massenakkumulationsrate der Verbindung beträgt 0,3 µg cm⁻² ka⁻¹. Die Akkumulationsrate des Keto-ols ist damit 57% niedriger als die des C₂₈-1,14-Diols (Tab. 10).

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Obwohl das C₂₈-1,14-Diol die dominierende Komponente in den Lipidextrakten darstellt, wurden keine Spuren eines C₂₈-Keto-ols gefunden. Diese Beobachtung widerlegt damit die Vermutung, dass es sich bei den Keto-olen um Oxidationsprodukte der Diole handelt. Diese Annahme basierte auf der strukturellen Ähnlichkeit zwischen der beiden Verbindungsklassen (Ferreira *et al.*, 2001; ten Haven *et al.*, 1992; Versteegh *et al.*, 1997).

Die hier beschriebenen Ergebnisse unabhängiger biologischer Quellen für Diole und Keto-ole werden ebenfalls durch Studien von Sinninghe Damsté *et al.* (2003) gestützt. In den Studien wurden hohe Gehalte des C₂₈-1,14-Diols identifiziert, während der Nachweis des vermutlich korrespondierenden C₂₈-14-Keto-1-ols ausblieb. Aus den Ergebnissen ließ sich ableiten, dass es unabhängige Quellen für Diole und Keto-ole geben muss. Diese Aussage wurde zudem durch die Bestimmung der kohlenstoffisotopischen Zusammensetzung von Diolen und Keto-olen bestätigt. So unterscheidet sich die Isotopenzusammensetzung der Keto-ole signifikant von der der 1,14-Diole (Versteegh *et al.*, 1997; Sinninghe Damsté *et al.*, 2003).

Aus Sedimentstudien von Kawahata und Eguchi (1996) im WPWP ist bekannt, dass neben karbonatbildenden Organismen auch Silikatschalen von Diatomeen in die Sedimente eingetragen werden. Diatomeen gelten dabei auch als biologische Quelle der hier nachgewiesenen C₂₈-1,14-Diole. Dies wurde in Kulturexperimenten und Sedimentfallenstudien bestätigt. Hierbei wurden *Proboscia*-Diatomeen als biologische Quelle der C₂₈-, C_{28:1}-, C₃₀- und C_{30:1}-Diole identifiziert (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003).

Diese Organismen sinken nach ihrem Absterben aufgrund der Größe ihrer Silikatschalen von bis zu 1 mm schnell durch die Wassersäule und werden in die Sedimente eingelagert. Eine Exposition des organischen Materials gegenüber Sauerstoff während des Absinkens durch die Wassersäule zur Bildung der entsprechenden Keto-ole ist damit verkürzt. Zudem schützt die Silikatschale das organische Material über einen langen Zeitraum vor diagenetischer Überprägung, da sie nur langsam im Sediment abgebaut wird. Als Folge konnten in dieser Arbeit

auch keine C_{28} -14-Keto-1-ole in den Lipidextraten aus den Sedimenten vom Standort MD97-2140 nachgewiesen werden. Es gilt daher als sehr wahrscheinlich, dass die hier beschriebenen Ergebnisse für die C_{28} -Diole das Vorkommen von *Proboscia*-Diatomeen im WPWP widerspiegeln.

Anders verhält es sich dagegen mit den Ergebnissen für die C_{30} -15-Keto-1-ole. Ihre biologische Quelle wird auf Mikroalgen der Klasse *Eustigmatophyceae* zurückgeführt (Volkman *et al.*, 1992; Volkman *et al.*, 1999). Dabei wird das C_{30} -Keto-ol nicht direkt von den Algen biosynthetisiert, sondern ist das Produkt einer diagenetischen Überprägung von C_{30} -1,15-Diolen. Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Diatomeen besitzen die Mikroalgen keine Silikatschalen. Sinken diese Organismen nach ihrem Absterben durch die Wassersäule, so geschieht dies aufgrund ihrer geringen Dichte vergleichsweise langsam. Zudem wird das organische Material der Mikroalgen nicht durch eine umliegende Schale geschützt. Entsprechend lang ist die Exposition des organischen Materials gegenüber der sauerstoffreichen Umgebung. Eine diagenetische Überarbeitung des organischen Materials, an deren Ende das C_{30} -15-Keto-1-ol steht, gilt daher als sehr wahrscheinlich. Das Auffinden des C_{30} -Keto-ols ist somit auf die Existenz von Mikroalgen der Klasse *Eustigmatophyceae* im Untersuchungsgebiet zurückzuführen. Zudem spielt diese Algenklasse eine signifikante Rolle im Kohlenstoffkreislauf oligotropher Meeresregionen wie des WPWP (Fogg, 1995).

Zusammenfassung der qualitativen und quantitativen Biomarkeranalysen

Die Analysen der freien Lipide in den Gesamtextrakten werden durch Biomarker mariner Herkunft dominiert. Ergebnisse vorheriger Studien (Kawahata und Eguchi, 1996; Kawahata, 1999; Kawahata *et al.*, 2000; Tanaka, 2004) bestätigen die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Aussagen.

Wie in vielen Sedimenten aus tropischen Regionen gehören auch im Karolinen-Becken die C_{37:2}-Alkenone zu den quantitativ wichtigsten Verbindungen im organischen Material. Die langkettigen Alkenone werden dabei hauptsächlich durch Haptophyceen biosynthetisiert, deren Vorkommen im Untersuchungsgebiet durch Sedimentstudien bestätigt wurde (Kawahata und Eguchi, 1996; Kawahata *et al.*, 1997).

Weitere wichtige Verbindungsklassen in den untersuchten Lipidextrakten sind Diole und Keto-ole. Hierbei handelt es sich um das C_{28-1,14}-Diol, das überwiegend durch Diatomeen der Klasse *Proboscia* biosynthetisiert wird. Bei den Keto-olen wird die Herkunft des detektierten C₃₀₋₁₅-Keto-1-ols auf eine diagenetische Überprägung von C₃₀-Diolen zurückgeführt, deren biologische Quelle Mikroalgen der Klasse *Eustigmatophyceae* sind.

Aufgrund der oligotrophen Umweltbedingungen wurde die sonst übliche strukturelle Vielfalt der Steroidalkohole in den untersuchten Proben nicht gefunden. In den Lipidextrakten wurden lediglich zwei Steroidalkohole in quantifizierbaren Konzentrationen nachgewiesen. Bei den Verbindungen handelt es sich um das ubiquitär vorkommende Cholesterol und um β -Sitosterol. Das zuletzt genannte β -Sitosterol ist vor allem als Biomarker der höheren Landpflanzen bekannt. Bedingt durch die vorwiegend marine Prägung der Sedimente wird sein Vorkommen auf marine Algen zurückgeführt. Das Cholesterol wird dagegen in allen trophischen Stufen der marinen Nahrungskette

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

synthetisiert, wobei das Zooplankton die Hauptquelle des Cholesterols ist.

Die Auswertungen der freien *n*-Alkohole und *n*-Fettsäuren bestätigen ebenfalls den Gesamteindruck, dass das organische Material im Sedimentkern MD97-2140 überwiegend mariner Herkunft ist. Sowohl die Bevorzugung von kürzeren Kettenlängen bei den freien *n*-Alkoholen und *n*-Fettsäuren, als auch das Vorkommen der ungesättigten *n*-Fettsäuren weist auf deren marinen Ursprung hin.

Die wenig komplexe Zusammensetzung der Biomarker im untersuchten Sedimentkern MD97-2140 reflektiert somit eine vorwiegend autochthone marine Produktion, die typisch für eine tropische und oligotrophe Region ist.

7.3. Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen im westlichen äquatorialen Pazifik

7.3.1. Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen

Zur Abschätzung der Oberflächenwassertemperaturen im Untersuchungsgebiet wurden die langkettigen Alkenone herangezogen. Die Verhältnisse des U_{37}^K -Indexes wurden mit Hilfe der Kalibrierfunktion von Prah *et al.* (1988) in die entsprechenden Oberflächenwassertemperaturen umgerechnet. Die Ergebnisse der Auswertung sind für den Zeitraum der vergangenen 240 ka in Abbildung 30C dargestellt. Zudem werden in der Abbildung die Sauerstoffisotopenkurve ($\delta^{18}O$) (Abb. 30A) und rekonstruierte Oberflächenwassertemperaturen aus Mg/Ca-Verhältnissen gezeigt (Abb. 30B). Sowohl die Sauerstoffisotope als auch die Mg/Ca-Verhältnisse wurden dabei an der planktisch lebenden Foraminifere *Globigernoides ruber* bestimmt (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005).

Im Zeitraum der letzten 240 ka variiert die Temperatur von 25°C bis 28,2°C. Die Temperaturkurve dokumentiert dabei nicht nur die regionalen Klimaschwankungen, sondern spiegelt auch die globalen Glazial-Interglazial-Klimaschwankungen wider. Die minimale Wassertemperatur wird im letzten Glazialstadium (MIS 2) verzeichnet, während die maximalen Wassertemperaturen in den Perioden der Interglaziale (MIS 5 und MIS 1) nachgewiesen wurden. Die durchschnittliche Oberflächenwassertemperatur beträgt im Untersuchungszeitraum 27,1°C. Diese Temperatur ist in guter Übereinstimmung mit der durchschnittlichen Oberflächenwassertemperatur von 27,3°C, die aus den Mg/Ca-Verhältnissen errechnet wurde. Des Weiteren sind die Wassertemperaturen im Holozän in guter Übereinstimmung mit der aktuellen durchschnittlichen Jahresoberflächenwassertemperatur von 28,6°C (Conkright *et al.*, 2002).

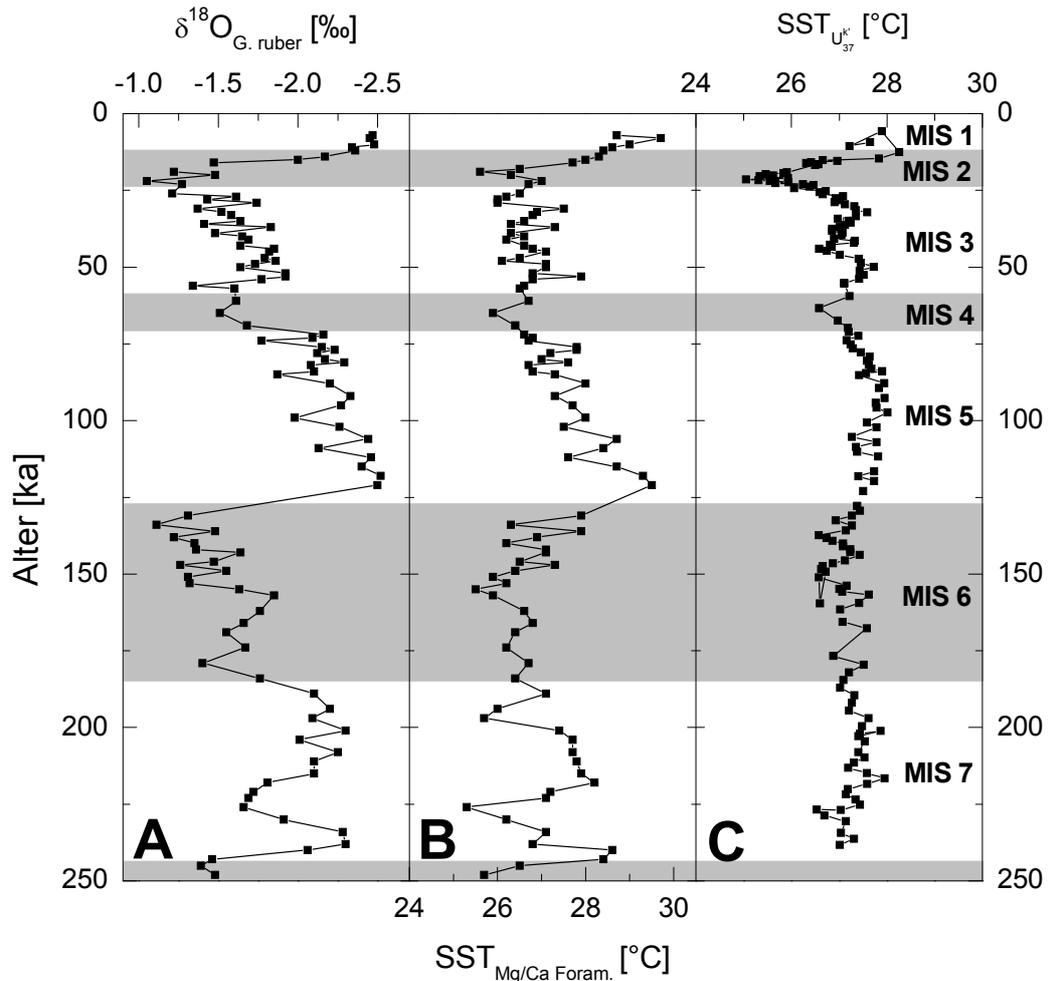


Abb. 30 **A:** Sauerstoffisotopenkurve ($\delta^{18}\text{O}$) der planktonischen Foraminifere *G. ruber* (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005); **B:** rekonstruierte Paläooberflächenwassertemperaturen für die letzten 250 ka; bestimmt wurden die Mg/Ca-Verhältnisse der planktonischen Foraminifere *G. ruber* (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005); **C:** rekonstruierte Oberflächenwassertemperaturen basierend auf dem U_{37}^{K} -Index für den Untersuchungszeitraum der vergangenen 240 ka (Rostek *et al.*, unveröffentlichte Daten).

Ein Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturkurve der Alkenone mit der Sauerstoffisotopenkurve bzw. der Temperaturkurve der Mg/Ca-Verhältnisse zeigt für den untersuchten Zeitabschnitt eine deutliche Übereinstimmung. Die kältesten Oberflächenwassertemperaturen kommen zumeist am Ende der glazialen Perioden vor (MIS 6 und MIS 4).

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Abweichend von den in Abbildung 30 dargestellten Kurvenverläufen zeigt die Temperaturkurve der Alkenone (Abb. 30C) einen intensiven Temperatursprung vom MIS 3 in das letzte Glazialstadium (MIS 2). Dieser Interglazial-Glazial-Übergang ist in den beiden zusätzlich dargestellten Tiefenplots nicht ausgeprägt (Abb. 30A und Abb. 30B). Ähnliche Temperaturverläufe im Bereich des letzten Glazials wurden ebenfalls in Studien aus dem Indischen Ozean berichtet (Bard *et al.*, 1997).

Zudem fällt auf, dass die Temperaturkurven der Proxies (Abb. 30B und Abb. 30C) unterschiedlich stark variieren. So schwanken die auf der Basis der Alkenone rekonstruierten Oberflächenwassertemperaturen um $\pm 0,32^{\circ}\text{C}$, während die Wassertemperaturen, die aus den Mg/Ca-Verhältnissen bestimmt wurden, um mehr als $\pm 0,84^{\circ}\text{C}$ variieren. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Mechanismen bei der Synthese von Alkenonen bzw. der Einlagerung von Magnesium in das Kalzitkristallgitter der Foraminiferen zurückzuführen. Der Einfluss von Lösungsprozessen auf das Mg/Ca-Verhältnis und die daraus rekonstruierten Wassertemperaturen ist dagegen zu vernachlässigen, da sich der Sedimentkern oberhalb der modernen Lysokline befindet (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005).

Darüber hinaus stimmt die gemessene Temperaturdifferenz des letzten Glazial-Interglazial-Übergangs von $2,7^{\circ}\text{C}$ mit Daten aus vorherigen Studien aus der Region überein (Lea *et al.*, 2000; Visser *et al.*, 2003). Zudem werden die Ergebnisse auch durch Pollenstudien von Hope und Tulip (1994) gestützt, die eine Abkühlung von $3-4^{\circ}\text{C}$ für die Region der Nordküste Papua-Neuguineas im letzten Glazial registrierten.

7.3.2. Mg/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion

Neben der Verwendung etablierter Temperaturproxies zur Rekonstruktion von Oberflächenwassertemperaturen wurde im Rahmen dieser Arbeit auch ein neuer Ansatz zur Temperaturrekonstruktion verfolgt und überprüft. Dieser neue Ansatz beruht auf dem Mg/Ca-Verhältnis von Coccolithen, dass die Wassertemperatur während des Kalzifizierungsprozesses widerspiegeln soll. Dieser Temperaturproxy wurde erstmals von Stoll *et al.* (2001) im Rahmen von Reinkultur-experimenten beschrieben, jedoch noch nicht in Feldstudien getestet. Im folgenden Abschnitt werden nun zum ersten Mal Ergebnisse aus Sedimentkernuntersuchungen vorgestellt.

Abbildung 31 zeigt die Mg/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion aufgetragen über der Oberflächenwassertemperatur. Die Oberflächenwassertemperaturen wurden anhand der Mg/Ca-Verhältnisse der Foraminifere *G. ruber* rekonstruiert. Zur besseren Identifizierung von gleichartigen Mechanismen wurde nicht auf den U_{37}^K -Index als Temperaturproxy zurückgegriffen, sondern auf die Mg/Ca-Verhältnisse aus der Foraminifere *G. ruber*. Die Mg/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion variieren über den Teufenbereich des Sedimentkerns MD97-2140 zwischen 0,5 und 5,3 mmol/mol. Damit liegen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Mg/Ca-Verhältnisse weit über den von Stoll *et al.* (2001) bestimmten Elementverhältnissen aus Reinkulturen.

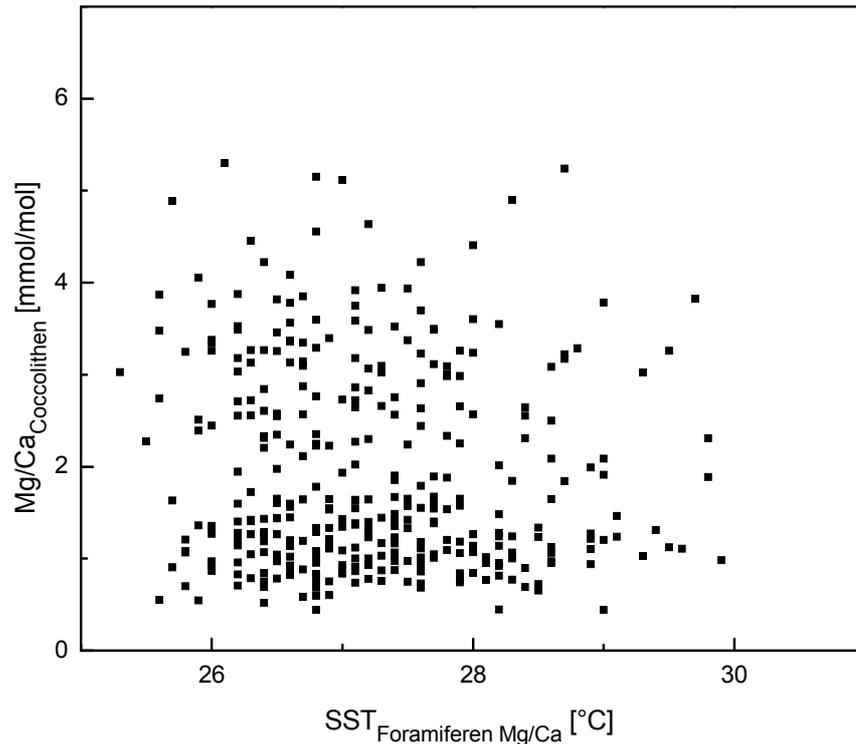


Abb. 31 Vergleich der Paläooberflächenwassertemperaturen, die unter Anwendung des Mg/Ca-Temperaturproxys aus der Foraminifere *G. ruber* ermittelt wurden, und der Mg/Ca-Verhältnisse der Coccolithen-Fraktion aus dem Sedimentkern MD97-2140.

Die Ergebnisse von Stoll *et al.* (2001) zeigen eine Abhängigkeit zwischen den Mg/Ca-Verhältnissen der Coccolithen und den umgebenden Wassertemperaturen. Allerdings zeigt Abbildung 31 keine Temperaturabhängigkeit der Mg/Ca-Verhältnisse aus der Sedimentfeinfraction. Es wird daher vermutet, dass Verunreinigungen aus der Sedimentmatrix das temperaturabhängige Signal überlagern.

Ein möglicher Grund für die erhöhten Mg/Ca-Verhältnisse im untersuchten Probenmaterial könnte eine Beimischung von Foraminiferenschalen sein. So weisen die Karbonatschalen von *G. ruber* Mg/Ca-Verhältnisse zwischen 3,4 und 4,6 mmol/mol auf (de Garidel-Thoron *et al.*, 2005). Aufgrund der durchgeführten physikalischen Korngrößenfraktionierung wird jedoch eine Verunreinigung der Sedimentfeinfraction durch Foraminiferenschalen bzw.

deren Bruchstücke ausgeschlossen. Diese Aussage wird durch mikroskopische Kontrollen der Sedimentfeinfraktion belegt.

Zudem wird der chemischen Sedimentaufarbeitung ein großer Einfluss auf das Mg/Ca-Verhältnis zugeschrieben. So fanden Stoll *et al.* (2001) unter Verwendung von synthetischem Probenmaterial heraus, dass die Oxidation des organischen Materials zur Entfernung von nicht-karbonatischem Magnesium ein besonders kritischer Arbeitsschritt ist. Im Vergleich zum Probenmaterial von Stoll *et al.* (2001) enthält das hier aufgearbeitete Sediment sehr geringe Gehalte an organischem Material (0,15-0,7%). Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auf diesen zusätzlichen Aufarbeitungsschritt zur Oxidation des organischen Materials verzichtet. Die Messergebnisse und deren Variation lassen jedoch vermuten, dass bereits Gehalte von organischem Material <1% ausreichen, um Daten signifikant zu verfälschen. Des Weiteren wird nicht ausgeschlossen, dass neben dem organischen Material noch weitere nichtkarbonatische Mg-Quellen in der Sedimentfeinfraktion vorliegen.

Anhand der hier gezeigten Daten ist es nicht möglich, eine abschließende Aussage zu machen, ob es sich beim Mg/Ca-Verhältnis der Coccolithen um einen Temperaturproxy handelt. Zur vollständigen Beantwortung dieser Fragestellung bedarf es weiterer intensiver Studien an Oberflächensedimenten mit einem starken Fokus auf der Probenvorbereitung. Außerdem bleibt fraglich, inwieweit die komplexen Anforderungen an die Aufarbeitung und Analytik eine Weiterentwicklung der Methode rechtfertigen, da mit dem U_{37}^K -Index bereits ein etablierter Temperaturproxy auf der Basis der Coccolithophoriden existiert.

7.3.3. Rekonstruktion der Paläoproduktivität

Die Regionen der äquatorialen Ozeane sind bekannt für ihre erhöhte Primärproduktivität und ihre bedeutende Rolle im globalen Kohlenstoffkreislauf. So wurden in den vergangenen Jahren verstärkt internationale Projekte zur Untersuchung der biologischen Pumpe im Bereich des Äquators durchgeführt (Buesseler *et al.*, 1995; Honjo *et al.*, 1995; Wanninkhof *et al.*, 1995; Wefer und Fischer, 1993). Der überwiegende Anteil der Studien konzentrierte sich dabei jedoch auf die östlichen und zentralen Ozeanregionen. Entsprechend wenig organisch-geochemische Studien wurden in den westlichen äquatorialen Regionen mit geringer Primärproduktion durchgeführt. Im folgenden Kapitel dieser Arbeit wird nun zum ersten Mal versucht, eine Rekonstruktion der Paläoproduktivität im WPWP durchzuführen, die neben organisch-geochemischen Biomarkern auch die Sr/Ca-Verhältnisse der Coccolithen berücksichtigt.

Abbildung 32 zeigt die Tiefenprofile der Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ($C_{org}MAR$) und des Karbonats ($CaCO_3MAR$). Die Schwankungsbreite der Massenakkumulationsrate des organischen Kohlenstoffs reicht von $4,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$ bis $59,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$. Die $C_{org}MAR$ -Daten weisen im Zeitraum zwischen 360 ka und 175 ka eine geringe Variabilität im Wechsel der Glazial-Interglazial-Phasen auf. Dies gilt ebenso für die Massenakkumulationsraten des Karbonats. Ab 175 ka ist dann eine Zunahme der Variabilität während der Glazial-Interglazial-Übergänge zu beobachten. Für den zuletzt genannten Zeitraum zeigen die $C_{org}MAR$ -Daten eine erhöhte Anreicherung von organischem Material während der späten glazialen Isotopenstadien 6, 4 und 2. Im Fall des Glazialstadiums MIS 4 reicht die erhöhte Massenakkumulationrate bis in das frühe Interglazialstadium MIS 3 hinein. Die Schwankungen der $C_{org}MAR$ -Daten sind hierbei als Indikator für eine wechselnde marine Produktivität anzusehen. Diese Annahme wird durch vorherige Studien

aus dem Untersuchungsgebiet belegt (Kawahata und Eguchi, 1996; Kawahata, 1999; Kawahata *et al.*, 2000; Tanaka, 2004).

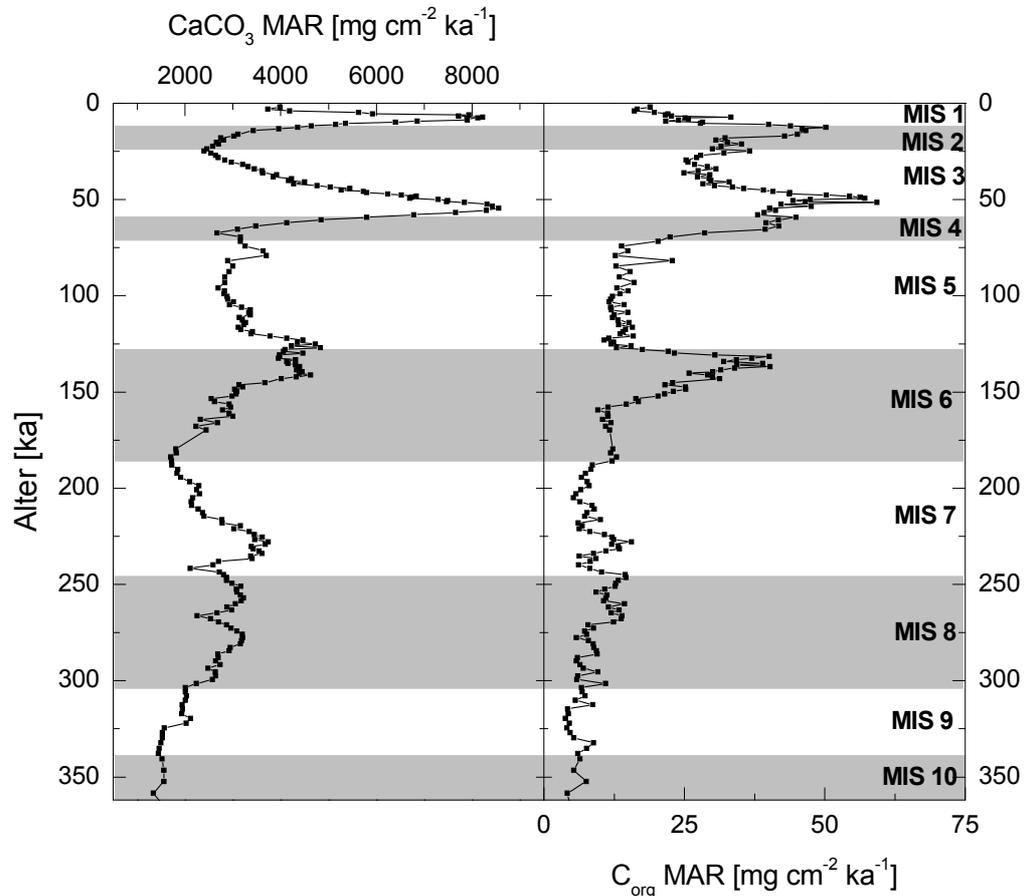


Abb. 32 Massenakkumulationsraten des Karbonats (CaCO_3 MAR) und des organischen Kohlenstoffs (C_{org} MAR) in den Sedimenten der letzten 360 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140.

Abbildung 32 zeigt weiterhin eine gute Übereinstimmung bei der Anreicherung von Karbonat und organischem Kohlenstoff während der vergangenen 360 ka (siehe auch Kap. 7.2; Abb. 25). Dabei korrelieren hohe Akkumulationsraten des Karbonats mit hohen Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs. Die Maxima beider Zeitreihen fallen dabei überwiegend mit den späten Glazialstadien zusammen (MIS 6, MIS 4 und MIS 2). Dieses Anreicherungsmuster ist charakteristisch für eine Planktonvergesellschaftung einer oligotrophen Ozeanregion, die vorwiegend durch karbonatbildende Organismen dominiert wird. Hierzu zählen im Bereich des Eauripik-Höhenzugs vor

allem die Coccolithophoriden und Foraminiferen (Kawahata und Eguchi, 1996; Tanaka, 2004). Ein wesentlicher Faktor zur Erklärung der beschriebenen positiven Korrelation zwischen Karbonat und organischem Material sind die Kalkschalen der Organismen. Aufgrund ihrer schweren Karbonatschalen sinken die abgestorbenen Organismen relativ schnell durch die Wassersäule in Richtung Meeresboden herab. Aus der kurzen Verweilzeit des abgestorbenen Planktons in der Wassersäule folgt daher eine kurze Expositionszeit des organischen Materials gegenüber der sauerstoffreichen Umgebung. Dies schützt die organischen Bestandteile der Organismen vor den Remineralisierungsprozessen. Zusätzlich schützt auch die Karbonatschale selbst das innenliegende organische Material vor der Remineralisierung. Die Gesamtheit der zuvor beschriebenen Prozesse führt somit zu den in Abbildung 32 dargestellten Zeitreihen von $C_{org}MAR$ und $CaCO_3MAR$.

Eine Beimischung von terrigenem organischem Material wird für die Probenlokation MD97-2140 ausgeschlossen. Dies liegt zum einen an der isolierten geographischen Lage, zum anderen untermauern Messungen von C_{org}/N -Verhältnissen diese Aussagen. Für drei Sedimentkerne aus dem Untersuchungsgebiet lagen die C_{org}/N -Verhältnisse zwischen 5,5 und 8,3 (Kawahata, 1999). Diese Werte sind ein deutlicher Hinweis, dass das organische Material im Untersuchungsgebiet einen marinen Ursprung besitzt (Emerson und Hedges, 1988).

Die in Abbildung 32 dargestellten Zeitreihen der Massenakkumulationsraten dokumentieren demnach eine wechselnde marine Produktivität im Untersuchungsgebiet. Auch weitere paläoozeanographische Studien an Sedimenten des WPWP bestätigen diese Annahme und unterstreichen, dass die Variationen der organischen Kohlenstoffgehalte primär ein Spiegel wechselnder mariner Produktionsraten sind (Kawahata und Eguchi, 1996; Kawahata, 1999). Eine erhöhte Auftriebsaktivität von kaltem und nährstoffreichem Tiefenwasser in die euphotische Zone gilt hierbei als Ursprung der gesteigerten Primärproduktionsraten. In der räumlichen Verteilung der

Exportproduktion wird zudem ein Ost-West-Gradient im WPWP beobachtet. Hierbei sind erhöhte Produktionsraten im westlichen Teil der Region aufzufinden, wo im Bereich des Mindanao-Doms eine sehr flache Nutrikline existiert (Masumoto und Yamagata, 1991).

Variationen der marinen Biomarker – Aussagen über die marine Produktivität

Zur näheren Analyse der Variationsmuster im Akkumulationsprofil des organischen Materials werden im folgenden Abschnitt die marinen Biomarker detailliert untersucht. Die Verwendung von Biomarkern hat sich in einer Vielzahl von paläoozeanographischen Studien zur Beschreibung von Paläoproduktivitätswechseln des marinen Planktons bewährt (Hinrichs *et al.*, 1999; Schubert *et al.*, 1998). Die Wechsel der Biomarkergehalte bzw. deren Akkumulationsprofile wurden dabei in einen direkten Zusammenhang mit den Produktivitätsänderungen der entsprechenden Organismengruppe gebracht. Als Produktivitätsindikator mariner Herkunft neben den Alkenonen, Diolen, Keto-olen und Steroidalkoholen steht in dieser Arbeit erstmalig das Sr/Ca-Verhältnis der Coccolithenfraktion eines Sediments zur Verfügung. Es wird hierbei geprüft, inwiefern Produktivitätsänderungen der Coccolithophoriden im Sr/Ca-Verhältnis reflektiert werden.

Abbildung 33 zeigt neben der rekonstruierten Oberflächenwassertemperatur auch das Tiefenprofil der Massenakkumulationsrate der C_{37:2+3}-Alkenone der letzten 240 ka. Das Anreicherungsprofil der C_{37:2+3}-Alkenone zeigt im gesamten Untersuchungszeitraum eine große Variabilität. Die durchschnittliche Akkumulationsrate der C₃₇-Alkenone beträgt 5,6 µg cm⁻² ka⁻¹ und repräsentiert damit die Vorherrschaft der Coccolithophoriden als Primärproduzenten im Untersuchungsgebiet. Beim Vergleich des Tiefenprofils der Massenakkumulationsrate der C_{37:2+3}-Alkenone mit dem Profil der Akkumulationsrate des organischen Kohlenstoffs (siehe Abb. 32) zeigt sich eine gute Übereinstimmung. So weist das Anreicherungsprofil der C_{37:2+3}-Alkenone ebenfalls Maxima während der glazialen Isotopenstadien MIS 6 und 2 auf.

Die Vergesellschaftung der Coccolithophoriden im Untersuchungsgebiet wird durch die Spezies *Oolithotus fragilis*, *Gephyrocapsa oceanica*, *Calcidiscus leptoporus* und *Florisphaera profunda* dominiert (Tanaka, 2004). Diese vier Arten bilden zusammen 85% der gesamten Flora im Untersuchungsgebiet. Besonders hervorzuheben ist die Spezies *Florisphaera profunda*, die im Gegensatz zu den anderen Spezies der tiefphotischen Flora angehört. Ihr Lebensraum erstreckt sich in einer Wassertiefe zwischen 60 und 200 m (Baumann *et al.*, 2003; Tanaka, 2004). Das zur Photosynthese benötigte Licht wird in diesen Wassertiefen zu einem limitierenden Wachstumsfaktor. *Florisphaera profunda* besitzt einen Anteil von über 50% an der gesamten Coccolithophoridenvergesellschaftung und repräsentiert damit die dominierende Coccolithophoridenart im WPWP (Tanaka, 2004). Allerdings produziert *Florisphaera profunda* keine Alkenone. Diese werden im Untersuchungsgebiet lediglich von *Gephyrocapsa oceanica* synthetisiert (Marlowe *et al.*, 1984; Marlowe *et al.*, 1990). *Gephyrocapsa oceanica* produziert ebenfalls Coccolithen, allerdings beträgt der Anteil von *Gephyrocapsa oceanica* an der aktuellen Vergesellschaftung lediglich 10-15% (Tanaka, 2004). Die in Abbildung 33 gezeigten Ergebnisse repräsentieren daher nicht die Gesamtheit der Coccolithophoriden und ihrer Produktivität in der photischen Zone des Untersuchungsgebiets, sondern spiegeln vielmehr die Anpassung von *Gephyrocapsa oceanica* an die Umweltbedingungen des WPWP wider. Abschließend bleibt jedoch festzuhalten, dass auch *G. oceanica* positiv auf das Einströmen von kaltem und nährstoffreichem Tiefenwasser während der Glazialphasen reagiert und seine Biomasseproduktion steigert. Dies wird besonders in den marinen Isotopenstadien MIS 6 und 2 deutlich (Abbildung 33).

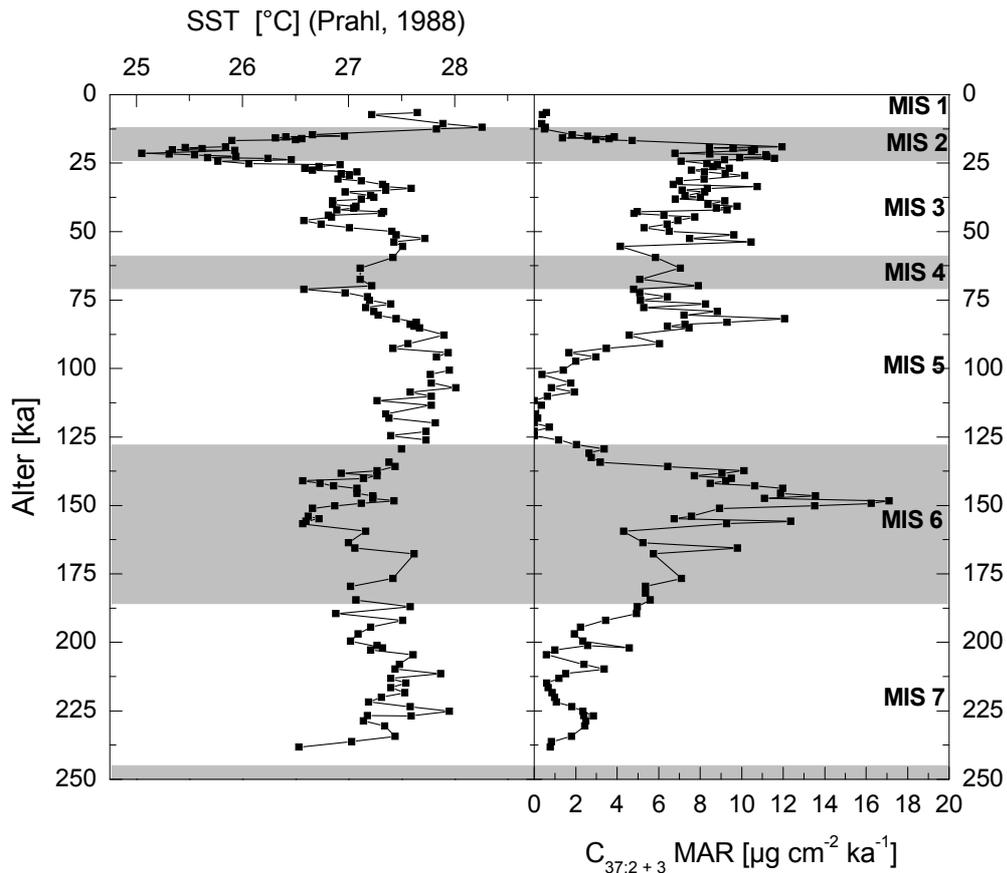


Abb. 33 Massenakkumulationsraten der C_{37} -Alkenone ($C_{37:2+3}$ MAR) im Vergleich zu den rekonstruierten Oberflächenwassertemperaturen als Funktion des Sedimentalters während der vergangenen 240 ka (Rostek *et al.* unveröffentlichte Daten).

Abbildung 34 zeigt die Massenakkumulationsraten des C_{28} -1,14-Diols sowie des C_{30} -15-Keto-1-ols für den Untersuchungszeitraum der vergangenen 240 ka. Die durchschnittliche Massenakkumulationsrate des langkettigen C_{30} -Keto-ols liegt bei $0,31 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$, während die mittlere Anreicherung des langkettigen C_{28} -Diols von $0,70 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$ einen mehr als doppelt so hohen Wert aufweist.

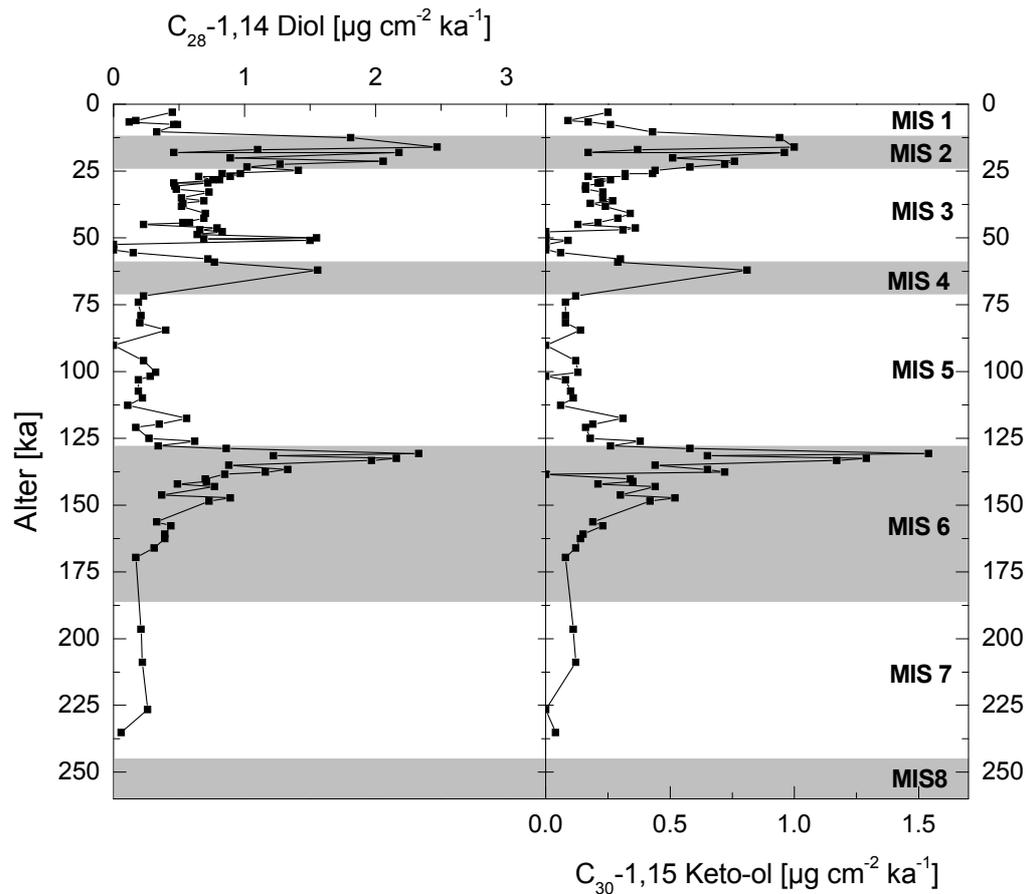


Abb. 34 Teufenprofile der Akkumulationsraten des C_{28} -Diols und des C_{30} -Keto-ols in den Sedimenten der vergangenen 240 ka im Sedimentkern MD97-2140.

Sowohl das C_{30} -Ket-ol als auch die C_{28} -Diol zeigen in ihren Teufenprofilen eine gute Übereinstimmung mit den bisher untersuchten geochemischen Pauschalparametern ($C_{org}MAR$ und $CaCO_3MAR$). Beide Zeitreihen weisen maximale Anreicherungen in den Sedimenten während der Glazialstadien MIS 6, MIS 4 und MIS 2 auf. Der Nachweis des C_{28} -1,14-Diols wird dabei hauptsächlich auf das Vorkommen von *Proboscia*-Diatomeen im Untersuchungsgebiet zurückgeführt. Die in Abbildung 34 gezeigten Ergebnisse sind zudem in guter Übereinstimmung mit den von Kawahata (1999) beschriebenen Akkumulationsraten von biogenem Opal. So wurden im Sedimentkern C4402 aus dem Karolinen-Becken ebenfalls erhöhte Massenakkumulationsraten im

späten Glazialstadium MIS 6 sowie in den beiden Glazialphasen MIS 4 und MIS 2 nachgewiesen.

Zudem ist auffällig, dass diese Produktivitätsmaxima zeitlich sehr nah an den Anreicherungsmaxima der Alkenone liegen (vergleiche Abb. 33). Ähnliche Beobachtungen wurden im südöstlichen Atlantik von Hinrichs *et al.* (1999) gemacht. In dieser Studie korreliert das Vorkommen des C₂₈-Diols und des C₃₀-Keto-ols mit dem Vorkommen der Alkenone und der abgeschätzten Paläoproduktivität. Weitere vergleichbare Ergebnisse wurden in einer Studie aus dem Arabischen Meer gefunden. Hier wurde erstmals eine biologische Quelle für die langkettigen Alkan-1,14-Diole ermittelt (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003). Dabei handelt es sich um eine weit verbreitete Diatomeenart der Gattung *Proboscia*.

Im Arabischen Meer werden in Perioden erhöhter Auftriebsaktivität 20-30% der gesamten Lipide von *Proboscia*-Diatomeen produziert. Auf diese Weise lässt sich möglicherweise das langkettige C₂₈-1,14 Diol als Indikator für hohe Nährstoffkonzentrationen in die photischen Zone verwenden (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003). Demzufolge liegen während der glazialen Isotopenstadien MIS 6, MIS 4 und MIS 2 erhöhte Nährstoffkonzentrationen in der photischen Zone des Untersuchungsgebiets vor. Erhöhte Nährstoffeinträge lassen sich dabei vermutlich auf eine gesteigerte Auftriebsaktivität zurückführen, die vor allem kaltes und nährstoffreiches Tiefenwasser mit sich führt.

In Abbildung 35 ist die Massenakkumulationsrate des C₂₈-1,14-Diols aufgetragen über der Akkumulationsrate des C₃₀-15-Keto-1-ols. Die Graphik zeigt eine sehr gute Korrelation der beiden Parameter (Korrelationskoeffizient $r=0,86$; $n=97$). Für diese Abhängigkeit gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen kann es sich um eine gemeinsame marine Quelle für beide Biomarker handeln. Die zweite Erklärung beruht auf der Annahme, dass die Biomarker aus zwei unabhängigen Quellen stammen. Sollte es sich um zwei unterschiedliche Organismen handeln, so reagieren deren Stoffwechselmechanismen jedoch ähnlich auf Umweltveränderungen wie

z.B. erhöhtes Nährstoffangebot oder veränderte Nährstoffzusammensetzung. Zur vollständigen Klärung dieses Zusammenhangs wäre eine kohlenstoffisotopische Bestimmung an beiden Biomarkern durchzuführen. Aus den Messdaten würde sich abschließend beantworten lassen, ob sich die Biosynthese des Diols und Keto-ols auf einen gemeinsamen Organismus zurückverfolgen lässt oder ob zwei unabhängige Quellen vorliegen (Sinninghe Damsté *et al.*, 2003).

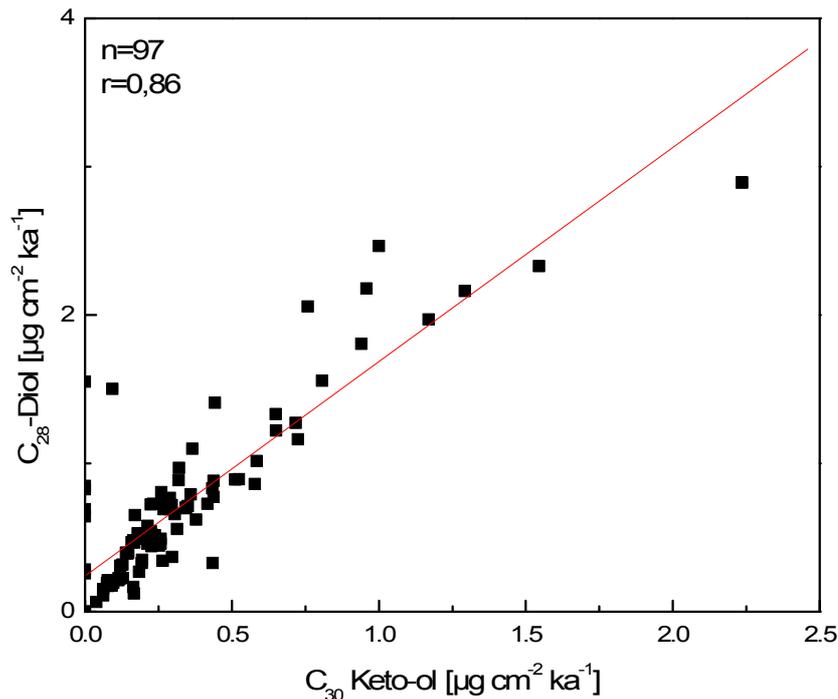


Abb. 35 Massenkumulationsraten des C₂₈-1,14-Diols aufgetragen über den Massenkumulationsraten des C₃₀-15-Keto-1-ols aus den Sedimenten der letzten 240 ka.

Wie bereits erwähnt, stellen Diatomeen neben den Coccolithophoriden auch einen Teil der Planktonvergesellschaftung im äquatorialen Westpazifik. So beschreibt Kawahata (1999) in seiner Studie für den Sedimentkern C4402 vom Eauripik-Höhenzug eine schwache Korrelation zwischen den Akkumulationsprofilen des organischen Kohlenstoffs und des biogenen Opals für den Zeitraum der vergangenen 260 ka. Auch für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimentkern MD97-2140 aus der unmittelbaren Umgebung von C4402 lassen sich entsprechende Hinweise auf Diatomeen finden. Neben dem bereits beschriebenen C₂₈-Diol gehören

auch das Diatomsterol und das β -Sitosterol zu den Biomarkern der Diatomeen. Aufgrund der geringen Konzentrationen von Diatomsterol in den Lipidextrakten war eine Quantifizierung dieses Biomarkers jedoch nicht möglich.

Alternativ wurde β -Sitosterol als Indikator für das Vorkommen von Diatomeen herangezogen. Das Anreicherungsprofil des β -Sitosterol in den Sedimenten von MD97-2140 ist in Abbildung 36 dargestellt. Die Massenakkumulationsrate dieses Biomarkers weist Maxima sowohl im späten Glazialstadium MIS 6 als auch im Interglazialstadium MIS 3 auf. Besonders auffallend im Verteilungsmuster des β -Sitosterols ist das ausgeprägte Maximum im späten Isotopenstadium 6. Ein ähnliches Verteilungsmuster wurden bereits in unterschiedlichen Auftriebsregionen des Atlantiks beobachtet (Abrantes, 2000). Hier finden sich ebenfalls Hinweise auf eine erhöhte Produktion von Diatomeen während des späten MIS 6. Es scheint sich daher nicht um ein regionales Auftreten, sondern vielmehr um ein globales Signal zu handeln. Das Signal beschreibt eine Verschiebung der phytoplanktonischen Vergesellschaftung im Untersuchungsgebiet. Eine solche Veränderung in der Organismenvergesellschaftung wäre nicht allein durch eine erhöhte Auftriebsaktivität von nährstoffreichen Wassermassen zu erklären. Hierzu müsste vielmehr ein Wechsel des Nährstoffangebots (z.B. Silizium und Stickstoff) vorliegen, der ein Wachstum von Diatomeen während dieses Zeitabschnitts begünstigt.

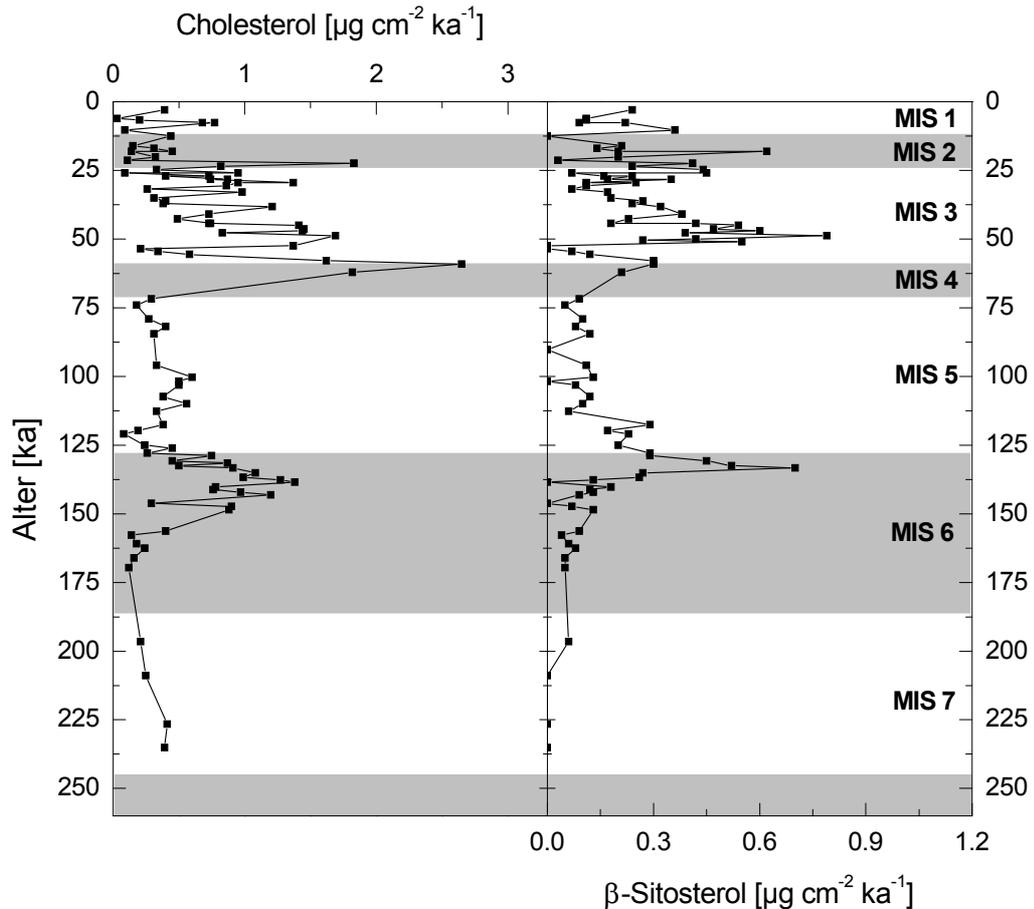


Abb. 36 Massenakkumulationsraten der marinen Biomarker Cholesterol und β -Sitosterol (24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol) in den Sedimenten der letzten 240 ka von der Probenentnahmestelle MD97-2140.

Im Vergleich zum Alkenon oder dem Diatomsterol handelt es sich beim Cholesterol um einen weniger spezifischen Biomarker. Es ist das Hauptsterol in Sedimenten vieler Meeresgebiete, zu denen neben dem Arabischen Meer (Jenisch *et al.*, 1993) und dem Atlantik auch der Pazifische Ozean zählt (Wakeham, 1989). Es ist ein Biomarker des Zooplanktons und wird häufig direkt von den Organismen biosynthetisiert. Neben einer direkten Produktion des Moleküls besteht auch die Möglichkeit einer indirekten Synthese durch den Umbau von Algensterolen (Prahl *et al.*, 1984; Teshima, 1972). Demnach sind die Cholesterolgehalte in marinen Sedimenten ein Indikator für die Produktivität des Zooplanktons bzw. der marinen Fauna.

Neben dem Zooplankton synthetisieren jedoch auch Mikroalgen wie Diatomeen oder Eustigmatophyceen Cholesterol (Volkman, 1986;

Volkman *et al.*, 1992) und leisten somit signifikante Beiträge in den Ablagerungsgebieten. Das in Abbildung 36 dargestellte Teufenprofil der Akkumulationsraten des Cholesterols zeigt im Vergleich zu denen der anderen Biomarkern keine signifikanten Variabilitäten. Der Verlauf des Teufenprofils ist Ausdruck einer Vielzahl planktonischer Quellen und ist daher als ein integriertes Signal der planktonischen Nahrungskette zu verstehen.

Die unterschiedlichen Teufenprofile der untersuchten organisch-geochemischen Biomarker zeigen allesamt starke Schwankungen in ihren Gehalten und Akkumulationsraten. Die Variationen sind dabei in erster Linie auf Änderungen der marinen Artenvergesellschaftung und schwankende Bioproduktivitäten der Organismen zurückzuführen. Die Teufenprofile der Biomarker korrelieren zumeist mit den zeitlichen Veränderungen der Oberflächenwassertemperaturen, und es fallen erhöhte Akkumulationsraten mit kühleren Wassertemperaturen zusammen (MIS 6, MIS 4, MIS 2). Hieraus lässt sich schliessen, dass die kalten Wassermassen eine erhöhte Nährstofffracht mit sich führten und es so zu einer allgemeinen Erhöhung der biogenen Produktivität im Untersuchungsgebiet kam. Inwiefern eine selektive Erhaltung einzelner Lipidklassen unter oxischen Bedingungen das Produktivitätssignal überlagert, kann durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht beantwortet werden.

Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion – Ein neuer Produktivitäts-proxy?

Bisherige Ergebnisse aus Feld- und Laborstudien zeigen, dass die Sr/Ca-Verhältnisse der Coccolithen die Wachstums- bzw. Kalzifizierungsraten der Organismen widerspiegeln (Rickaby *et al.*, 2002; Stoll und Schrag, 2000; Stoll *et al.*, 2002a; Stoll *et al.*, 2002c). Zudem wurde beobachtet, dass nur nährstoffinduzierte Wachstumsänderungen einen Einfluss auf das Elementverhältnis besitzen, eine Variation der Lichtverhältnisse führte hingegen zu keiner Veränderung des Sr/Ca-Verhältnisses in den Coccolithen. Jedoch ist zu erwähnen, dass die bisherigen Ergebnisse und Beobachtungen lediglich einen qualitativen Charakter besitzen und keine quantitativen Zusammenhänge beschreiben.

In Abbildung 37 sind neben den Massenakkumulationsraten des Gesamtkarbonats und des organischen Kohlenstoffs auch die Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion der letzten 360 ka dargestellt. Das durchschnittliche Sr/Ca-Verhältnis der Sedimentfeinfraktion an der Probenentnahmestelle MD97-2140 beträgt 2,1 mmol/mol. Dieses Elementverhältnis ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus vorherigen Sedimentkern- und Kulturstudien (Rickaby *et al.*, 2007; Stoll und Schrag, 2001; Stoll und Bains, 2003). Zudem bestätigen die Sr/Ca-Verhältnisse die Existenz von Coccolithen in der Sedimentfeinfraktion.

Die Variation der Sr/Ca-Verhältnisse beträgt für den Untersuchungszeitraum 8%, während die Schwankungsbreite der Sr/Ca-Verhältnisse im Meerwasser lediglich zwischen 1% und 3% liegt (Stoll und Schrag, 1998). Folglich ist die Variabilität der Sr/Ca-Verhältnisse in der Sedimentfeinfraktion nicht auf Veränderungen der elementaren Meerwasserzusammensetzung zurückzuführen. Die Veränderungen des Sr/Ca-Verhältnisses in der Coccolithenfraktion des Sediments ist vielmehr ein direkter Hinweis auf den Einfluss von Wachstum und Kalzifizierungsraten auf das Elementverhältnis.

In Kapitel 6.2. wurde bereits gezeigt, dass eine positive Korrelation zwischen dem Sr/Ca-Verhältnis und dem Beitrag der Coccolithen am Gesamtkarbonat besteht. Coccolithophoriden sind im WPWP mit einem Beitrag bis zu 70% (Tanaka, 2004) am Gesamtkarbonat die dominierenden Karbonatproduzenten, so dass im Untersuchungsgebiet ebenfalls eine Korrelation zwischen den Sr/Ca-Verhältnissen und dem Gesamtkarbonatgehalten zu erwarten ist.

Die Teufenprofile des Gesamtkarbonats und des organischen Kohlenstoffs zeigen deutliche Variationen (siehe Abb. 37). Diese Schwankungen rühren von Veränderungen in der marinen Produktivität her, die vorwiegend durch karbonatbildende Organismen geprägt wird. Das ebenfalls in Abbildung 37 dargestellte Sr/Ca-Verhältnis spiegelt hingegen Variationen in der Produktivität der Coccolithophoriden bzw. ihrer Kalzifizierungsrate wider. Das Teufenprofil der Sr/Ca-Verhältnisse ist hierbei in guter Übereinstimmung mit den zuvor genannten Pauschalparametern ($C_{org}MAR$ und $CaCO_3MAR$) und weist ebenfalls Maxima während der späten Glazialstadien MIS 4 und 2 auf. Während dieser Glazialstadien dringt nährstoffreiches Tiefenwasser an die Meeresoberfläche und induziert dort eine Erhöhung der marinen Primärproduktion. Diese Steigerung betrifft vorwiegend das Phytoplankton der oberen Wasserschichten, das im Untersuchungsgebiet durch die Coccolithophoriden *Oolithotus fragilis*, *Gephyrocapsa oceanica* und *Calcidiscus leptoporus* dominiert wird (Tanaka, 2004). Die Coccolithophoriden steigern dabei nicht nur die Synthese von organischem Material, sondern auch ihre Kalzifizierungsrate. Eine schnellere Mineralisierung der Coccolithen begünstigt den Einbau von Strontiumionen in das Kalzitkristallgitter und führt somit zu einer Erhöhung der Sr/Ca-Verhältnisse.

Während in den Glazialstadien MIS 4 und MIS 2 eine gute Übereinstimmung des Sr/Ca-Verhältnisses mit den Pauschalparametern beobachtet wird, zeigt sich im späten Glazialstadium MIS 6 ein asynchroner Verlauf von Elementverhältnissen und Pauschalparametern (Abb. 37). Während sowohl die Akkumulationsraten des

Gesamtkarbonats und des organischen Kohlenstoffs Maxima aufweisen, beschreibt das Sr/Ca-Verhältnis während dieser Phase ein Minimum im Teufenprofil. Eine Erklärung für diesen asynchronen Verlauf wäre eine Veränderung in der Planktonvergesellschaftung im Untersuchungsgebiet. Weitere Hinweise für eine solche Veränderung im Untersuchungsgebiet finden sich in den Teufenprofilen des β -Sitosterols (Abb. 36) und der Diole bzw. Keto-ole (Abb. 34). Diese zeigen ebenfalls deutliche Maxima im späten Glazialstadium MIS 6. Die ebenfalls erhöhte Anreicherung von Karbonaten in den Sedimenten des späten MIS 6 wäre somit nicht ausschließlich auf Coccolithophoriden zurückzuführen, sondern möglicherweise auf Foraminiferen oder Pteropoden. Diese Vermutung könnte anhand einer morphologischen Analyse der Karbonatfraktion untersucht werden.

Zur weiteren Überprüfung der Zusammenhänge zwischen dem Sr/Ca-Verhältnis und der Biomassenproduktion der Coccolithophoriden im WPWP, wurden in Abbildung 38 die Massenakkumulationsraten der Alkenone zusammen mit den Sr/Ca-Verhältnissen aufgetragen. Alkenone gelten als spezifische Biomarker der Haptophyceen und ihr Anreicherungsprofil spiegelt die Produktivität dieser Primärproduzenten wider.

Ebenso wie bei den Pauschalparametern existiert zwischen dem Sr/Ca-Verhältnis und dem Anreicherungsprofil der Alkenone eine gute Übereinstimmung, was die Annahme bestätigt, dass es sich bei den Sr/Ca-Verhältnissen um ein Produktivitätssignal der Coccolithophoriden handelt. Allerdings ist auch in diesem Vergleich ein asynchroner Verlauf der Teufenprofile im späten Glazialstadium MIS 6 zu beobachten. Während sowohl $C_{org}MAR$ als auch die Alkenone in dieser Phase ein Maximum aufweisen, liegt im Teufenprofil der Sr/Ca-Verhältnisse ein lokales Minimum vor. Dieser unterschiedliche Verlauf ließe sich nur dadurch erklären, dass Haptophyceen ohne Exoskelett für die Alkenon-Produktion im späten Glazialstadium MIS 6 verantwortlich sind.

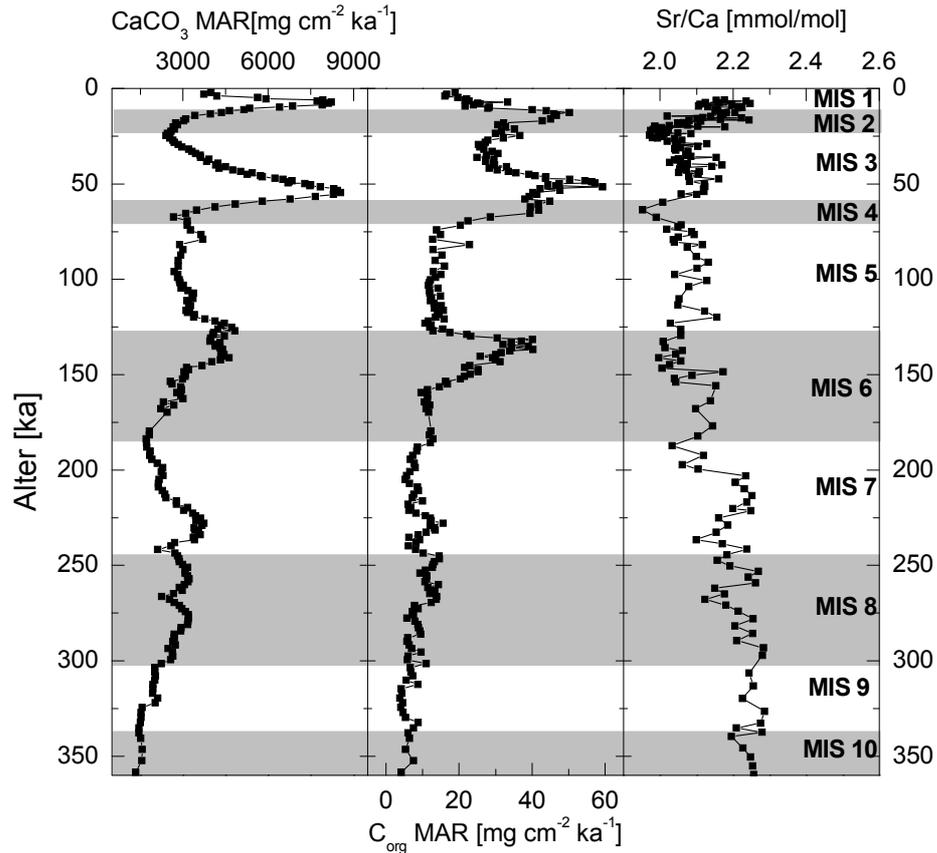


Abb. 37 Massenakkumulationsraten des Gesamtkarbonats (CaCO_3 MAR) und des organischen Kohlenstoffs (C_{org} MAR) in den Sedimenten der letzten 360 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140 (Thevenon *et al.*, 2004). Zudem sind die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion für diesen Zeitraum dargestellt.

Des Weiteren fällt in Abbildung 38 auf, dass die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs und der Alkenone besonders stark in den Glazial-Interglazial-Übergängen variieren. Im Vergleich hierzu ändert sich das Sr/Ca-Verhältnis während der Klimaübergänge weniger stark. Dieser Unterschied lässt sich durch die besonderen Bedingungen im Untersuchungsgebiet erklären.

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, existiert im WPWP neben der oberflächennahen Phytoplanktonvergesellschaftung auch eine Tiefenflora. Die Tiefenflora wird durch die Spezies *Florisphaera profunda* dominiert. Die Vorherrschaft dieser Spezies ist charakteristisch für tropische Ozeanregionen mit einer tiefen

Thermokline und einer relativ niedrigen marinen Primärproduktion (Molfino und McIntyre, 1990).

Florisphaera profunda besitzt im Untersuchungsgebiet einen Anteil von bis zu 50% am Gesamtkarbonat (Tanaka, 2004). Sie produziert jedoch keine Alkenone. Die Massenakkumulationsrate der Alkenone spiegelt also lediglich die Produktivität der photischen Zone wider, in der *Gephyrocapsa oceanica* die vorherrschende Spezies ist (Marlowe *et al.*, 1984; Marlowe *et al.*, 1990). Beiden Spezies ist jedoch gemeinsam, dass sie ein Exoskelett aus Coccolithen bilden. Während jedoch *Florisphaera profunda* in Phasen mit geringen Nährstoffeinträgen und tiefliegender Thermokline dominiert (Molfino und McIntyre, 1990), bestimmt *Gephyrocapsa oceanica* in Phasen mit erhöhten Nährstoffeinträgen die oberflächennahe Primärproduktion. Demzufolge werden die Interglazial-Stadien durch das Vorkommen von *Florisphaera profunda* geprägt, während die Glazialstadien durch *Gephyrocapsa oceanica* dominiert werden. Die geringe Variation der Sr/Ca-Verhältnisse in den Glazial-Interglazial-Übergängen lässt sich folglich auf die wechselnde Vergesellschaftung der Coccolithophoriden zurückführen.

Das Sr/Ca-Verhältnis repräsentiert im Untersuchungsgebiet also nicht nur die Produktivitätsvariationen der Coccolithophoriden, sondern auch die vertikale Struktur ihrer Vergesellschaftung. Besonders für die Interglazialstadien zeigt das Sr/Ca-Verhältnis sein Potential als Produktivitätsindikator, da es trotz einer effektiven Remineralisierung des organischen Materials und geringen Exportproduktion möglich ist, die Produktivitätsveränderungen der Coccolithophoriden zu beschreiben.

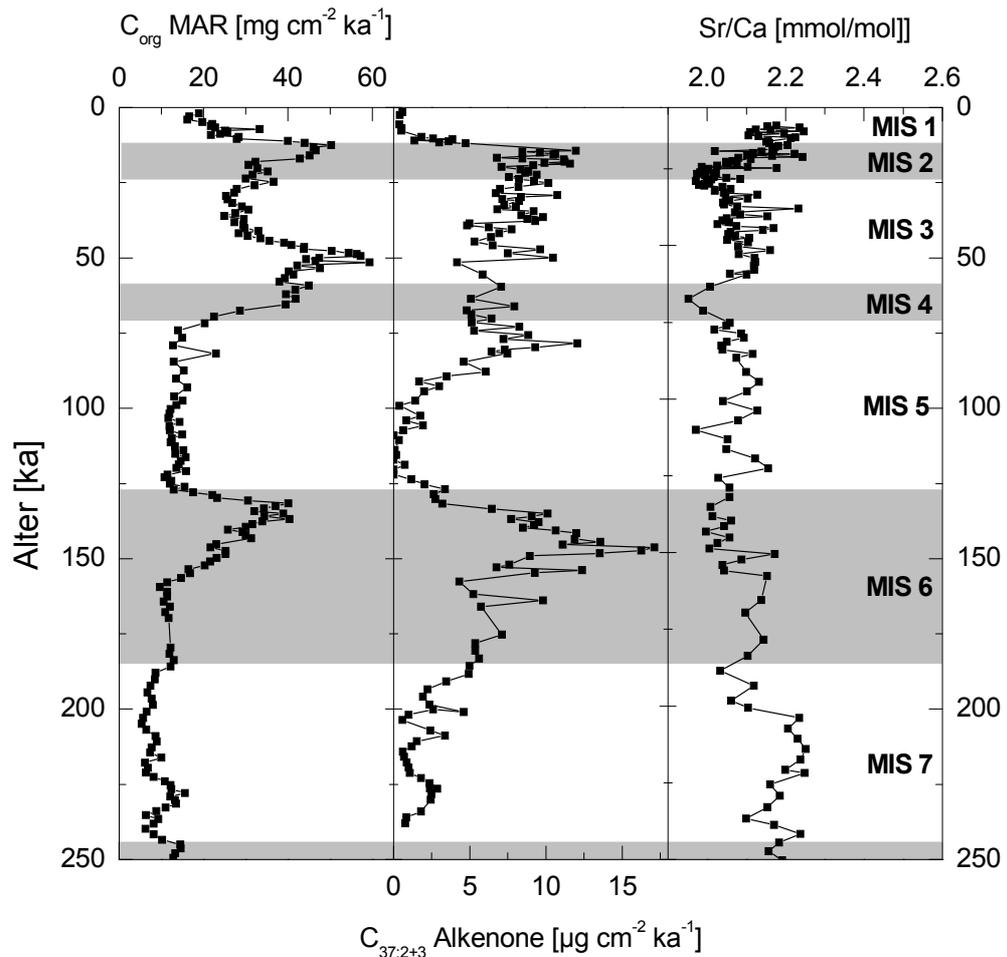


Abb. 38 Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ($C_{org}MAR$) (Thevenon *et al.*, 2004) und der $C_{37:2+3}$ -Alkenone der vergangenen 250 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140, sowie Sr/Ca-Verhältnisse der Sedimentfeinfraktion.

7.3.4. Paläoumweltbedingungen

Einfluss der atmosphärischen und ozeanographischen Bedingungen im WPWP auf die marine Produktivität

Alle in dieser Arbeit ermittelten geochemischen Daten unterliegen in ihrem zeitlichen Verlauf signifikanten Schwankungen und zeugen damit von wechselnden Umweltbedingungen im WPWP während der vergangenen 240 ka. Diese starken Schwankungen charakterisieren das Untersuchungsgebiet als eine Region, die sehr empfindlich auf klimatische und ozeanographische Veränderungen reagiert. Bei den bisher erzielten Resultaten ist besonders auffällig, dass die Variationen

der rekonstruierten Oberflächenwassertemperaturen im Verlauf der Glazial-Interglazial-Stadien zumeist eine inverse Korrelation mit den Massenakkumulationsraten der marinen Biomarker aufzeigen. Zeiträume mit niedrigen Oberflächenwassertemperaturen und erhöhter Produktivität könnten somit auf eine Intensivierung der Auftriebsaktivität hindeuten, durch die erhöhte Nährstoffkonzentrationen in die photische Zone der Wassersäule transportiert werden (Lyle *et al.*, 1992).

Aus jüngeren Studien ist bekannt, dass im Bereich des modernen äquatorialen Pazifiks die Intensität und Verteilung der Auftriebsaktivität vornehmlich durch die ENSO-Anomalie (*El Niño Southern Oscillation*) gesteuert wird (Turk *et al.*, 2001). Diese Anomalie ist bislang mit einer mittleren Frequenz von 7 Jahren in den Ozeanen beobachtet worden. Allerdings sind die Ursachen für die Entstehung eines El Niño-Ereignisses im modernen Ozean noch weitestgehend unbekannt. Es gibt jedoch erste Hinweise in der Literatur, dass ENSO-ähnliche Bedingungen sowohl die Ozeanographie als auch die marine Primärproduktion in der geologischen Vergangenheit kontrolliert haben könnten (Beaufort *et al.*, 2001; Kawahata *et al.*, 2000). In den zeitlichen Verläufen der Daten wurde eine Frequenz von 23 ka gefunden, die auf eine Veränderung der Präzession zurückgeführt wird (Kawahata *et al.*, 2000). Als Folge des veränderten Energieeintrags kommt es über dem Pazifik zu einer Verschiebung der Luftdruckverteilung, was zu einer vollständigen Umstellung des pazifischen Ozean-Atmosphären-Systems führt (Abb. 39A und 39B).

Ausschlaggebend für die Umstellung des Klimasystems ist eine Luftdruckveränderung über Südostasien und dem westlichen tropischen Pazifik. Gleichzeitig kommt es über der Region des östlichen Pazifiks zu einer inversen Luftdruckveränderung. So nimmt der Luftdruck während eines El Niño-Ereignisses über dem Westpazifik zu und über dem östlichen Pazifik ab.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

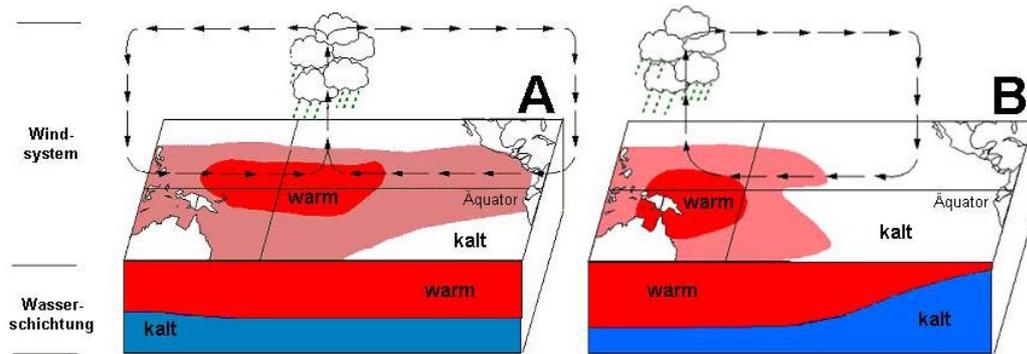


Abb. 39 **A:** Schematische Darstellung des Windsystems im Pazifischen Ozean während eines El Niño-Ereignisses sowie die resultierende horizontale und vertikale Wassermassenverteilung; **B:** Schematische Darstellung des Windsystems im Pazifischen Ozean unter „neutralen“ Klimabedingungen sowie die resultierende horizontale und vertikale Wassermassenverteilung.

Als Folge des verringerten Luftdruckgradienten über dem äquatorialen Pazifik kommt es zu einem Abflauen der Passatwinde und einer Abschwächung des westwärts gerichteten Wassermassentransports. Diese Schwankungen des Luftdrucks im pazifischen Raum sind sehr eng mit El Niño-Ereignissen verbunden und werden auch als *Southern Oscillation* bezeichnet. Das gekoppelte Ozean-Atmosphären-System des Pazifiks gerät als Folge der Luftdruckveränderungen in eine Schleife mit positiver Rückkopplung. Die abgeschwächten Passatwinde führen dabei zu erhöhten Oberflächenwassertemperaturen und zu einem Meeresspiegelanstieg vor der Küste Südamerikas. Zur gleichen Zeit sinken im Westpazifik die Wassertemperaturen durch einen Anstieg der regionalen Thermokline, wobei kühleres Tiefenwasser bis in die photische Zone vordringt (Abb. 39A).

Diese Abkühlung des Oberflächenwassers im Westpazifik findet sich ebenfalls in dem hier untersuchten Sedimentkern MD97-2140 aus dem Karolinen-Becken. So zeigen neben dem Mg/Ca-Verhältnis aus *G. ruber* auch der U_{37}^K -Index eine Abkühlung während der marinen Isotopenstadien MIS 6, 4 und 2 (Abb. 30). Aufsteigendes Tiefenwasser ist mit Nährstoffen angereichert und induziert somit eine Steigerung der Primärproduktion in der photischen Zone des Untersuchungsgebiets.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Die erhöhten Produktionsraten zeigen sich neben den Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs und des Karbonats auch in den Tiefenplots der untersuchten Biomarker. Hierzu zählen vor allem die Alkenone, die ein spezifischer Biomarker der Coccolithophoriden sind. Neben ihnen sind auch erhöhte Produktivitäten der Diatomeen im Untersuchungsgebiet zu verzeichnen.

Neben den erhöhten Massenakkumulationsraten des Opals (Kawahata und Eguchi, 1996) zeigt auch das Anreicherungsprofil des β -Sitosterols ein erhöhtes Wachstum dieser Mikroalgen während der Glazialstadien an. Auch auf der nächst höheren trophischen Stufe des Zooplanktons wird diese Steigerung der Primärproduktion registriert und durch eine erhöhte Cholesterol-Anreicherung im Sediment dargestellt.

Neben der bekannten El Niño-Phase ist der „neutrale“ Systemzustand die zweite Klimavariation des Pazifiks (Abb. 39B). Diese Phase ist ebenfalls unter dem Namen La Niña bekannt. Der neutrale Klimazustand entspricht dabei den Klimabedingungen, wie sie auch während der Dauer eines Interglazialstadiums anzutreffen sein könnten. In dieser Konstellation herrscht über dem Pazifik südlich des Äquators eine heterogene Luftdruckverteilung, mit einem relativ hohen Luftdruck über dem östlichen Pazifik, der sich entlang dem südamerikanischen Kontinent erstreckt. Das dort liegende dynamische Hochdruckgebiet wird durch die kühlen Oberflächenwassertemperaturen vor der Küste Perus stabilisiert. Zur gleichen Zeit ist der Luftdruck im westlichen Pazifik (110° - 150°E) infolge der sehr hohen Wassertemperaturen relativ gering und sorgt für eine großräumige Konvergenz von feuchter Luft. Als Konsequenz versuchen die aus östlicher Richtung wehenden Passatwinde, diesen aufgebauten Druckgradienten auszugleichen, wobei ihre Intensität über dem Ostpazifik stärker ist. In den höheren Schichten der Atmosphäre strömen die Luftmassen in östliche Richtung, wo sie vor dem südamerikanischen Kontinent erneut absinken und den bodennahen Luftdruck weiter erhöhen.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Insgesamt entsteht eine große Zonalzirkulation über dem äquatorialen Pazifik, die sogenannte Walker-Zirkulation (Abb. 39B). Sie ist der Meridional-Zirkulation der Hadley-Zellen zwischen den dynamischen Hochdruckgebieten der Subtropen und der intertropischen Konvergenzzone überlagert (ITCZ). Das zuvor beschriebene System der Passatwinde treibt dabei die oberflächennahen Ozeanschichten vor der Westküste Südamerikas meerwärts. Hervorgerufen durch den Wassermassentransport der Ekman-Spirale in westliche Richtung kommt es zu einer Absenkung des Meeresspiegels vor der Küste Südamerikas. Der entstehende Druckgradient zwischen den Wassersäulen im West- und Ostpazifik wird durch den Auftrieb kalter und nährstoffreicher Tiefwassermassen vor der südamerikanischen Küste ausgeglichen, und es entsteht eine umfangreiche Primärproduktion über dem südamerikanischen Kontinentalschelf. Die in Richtung Westen abfließenden kühlen Wassermassen erwärmen sich auf ihrem Weg und erreichen im südostasiatischen Raum eine Oberflächenwassertemperatur von über 29°C. Es entsteht der westpazifische Warmwasserkörper (WPWP), welcher sich durch die 29°C-Isotherme von den umgebenden Meeresregionen abgegrenzt.

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Sedimentkern MD97-2140 liegt innerhalb dieses ausgeprägten Warmwasserkörpers. Die beiden zur Verfügung stehenden Temperaturproxies zeigen die Entstehung eines vergleichbaren Warmwasserkörpers während der Interglazialstadien (MIS 9, 7, 5, 3 und 1). Eine Auftriebsaktivität von kaltem und nährstoffreichem Tiefenwasser wird hierbei durch die tiefreichenden Warmwassermassen im Westpazifik vollständig unterdrückt (Abb. 39B). Bedingt durch die Abnahme der Nährstoffkonzentrationen in der photischen Zone sinkt auch die Primärproduktion in der Region um MD97-2140 ab. Dies spiegelt sich vor allem in den Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs und des Gesamtkarbonats wider, die während der Isotopenstadien 7, 5, 3 und 1 ebenfalls geringer sind.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION – TROPISCHER WESTPAZIFIK

Vergleichbare Beobachtungen werden auch bei Biomarkern wie den Alkenonen und den Steroidalkoholen gemacht. Zusätzlich bildet sich unter den zuvor beschriebenen Klimabedingungen eine neue vertikale Struktur der Phytoplanktonvergesellschaftung aus. Aufgrund der tiefliegenden Nutrikline entsteht eine vorwiegend tiefphotische Flora, die durch die Coccolithophoride *Florisphaera profunda* dominiert wird. Ihre erhöhte Produktivität während der Interglazialstadien (MIS 7 und 5) zeigt sich dabei vor allem in den relativ erhöhten Sr/Ca-Verhältnissen verglichen mit den organischen Produktivitätsproxies der oberflächennahen Flora.

Inwiefern diese Theorie für den gesamten pazifischen Raum gültig ist, müsste in einem zweiten Schritt überprüft werden. Hierzu müssten weitere paläoozeanographische Daten aus dem Einflussbereich der ENSO-Anomalie herangezogen werden und gemeinsam im Hinblick auf die Klima-Anomalie ausgewertet werden. So sollte zum Beispiel unter El Niño-ähnlichen Klimabedingungen ein gegenläufiger Trend bei den Primärproduktionsraten zwischen West- und Ostpazifik zu erwarten sein.

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben Oberflächensedimenten auch ältere Tiefseesedimente unter Verwendung geochemischer Analysemethoden untersucht und ausgewertet. Mit Hilfe der südatlantischen Oberflächensedimente sollte zunächst ein neuer Ansatz zur Rekonstruktion der Produktivität von Coccolithophoriden verfolgt werden, der auf den Sr/Ca-Verhältnissen ihrer Kalkschalen basiert. Im Weiteren galt es, die Erkenntnisse aus der Oberflächenkalibrierung erstmals auf ein Tiefenprofil zu übertragen und unter Berücksichtigung organisch-geochemischer Daten gemeinsam zu interpretieren.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde zunächst eine Methode entwickelt, die eine präzise Bestimmung von Sr/Ca-Verhältnissen in der Sedimentfeinfraction erlaubt. Neben der physikalischen Korngrößenfraktionierung und chemischen Aufarbeitung der Sedimente stand die Entwicklung einer instrumentellen Analysemethoden im Vordergrund. Dies ermöglichte erstmals eine Verknüpfung von organisch-geochemischen Daten mit Sr/Ca-Verhältnissen zur Rekonstruktion der Paläoproduktivität.

Das Probenmaterial der atlantischen Oberflächensedimente wurde während unterschiedlicher Ausfahrten gewonnen. Die ausgewählten Sedimentproben lassen sich aufgrund ihrer biogeochemischen Charakteristika in sechs Gruppen unterteilen, die ein Spiegel der unterschiedlichen ozeanographischen Bedingungen und biogenen Produktivitäten im Südatlantik sind. Das Verteilungsmuster der analysierten Sr/Ca-Verhältnisse im Südatlantik entspricht dabei nicht der von Stoll und Schrag (2000) aufgezeigten Korrelation zwischen dem Sr/Ca-Elementverhältnis und der Phosphatkonzentration des Oberflächenwassers. Eine weiterführende Auswertung der ozeanographischen und geochemischen Daten zeigt ebenfalls keine signifikante Korrelation zwischen den Sr/Ca-Verhältnissen und den

Zielparametern. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Produktivität der Coccolithophoriden nicht primär von den Nährstoffkonzentrationen des Phosphats bzw. Nitrats gesteuert wird.

Die Sr/Ca-Verhältnisse im Südatlantik weisen jedoch eine Korrelation mit dem Gesamtkarbonatgehalt der Oberflächensedimente auf. Die Korrelation wird noch deutlicher, wenn man nur den Beitrag der Coccolithophoriden zum Karbonat berücksichtigt. Diese Ergebnisse liefern einen deutlichen Hinweis auf einen direkten Zusammenhang zwischen der Einlagerung von Strontiumionen in das Kristallgitter und der Kalzifizierungsrate der Organismen. Durch die homogene Verteilung des Strontiums im Kalzitkristallgitter ist eine Anwendung der Sr/Ca-Verhältnisses unabhängig von den Einflüssen karbonatlösender Prozesse, so dass auch Proben zur Rekonstruktion der Produktivität herangezogen werden können, in denen das Kalzit teilweise gelöst wurde.

Die Bestimmung der Pauschalparameter (C_{org} , $CaCO_3$) in den Sedimenten von der Probenentnahmestelle MD97-2140 wurde über den gesamten Teufenbereich durchgeführt, was einem Untersuchungszeitraum von 360 ka entspricht. Die detaillierten organisch-geochemischen Biomarkeranalysen umfassen dagegen eine Zeitspanne von 240 ka. In den untersuchten Gesamtextrakten stellen die polaren Lipide die Hauptbestandteile. Sie werden von Verbindungen mit vorwiegend marinem Ursprung dominiert. Die geringe Diversität der marinen Lipide weist auf eine niedrige autochthone Produktion hin, wie es für eine oligotrophe Region im tropischen Westpazifik zu erwarten ist. Bei den wichtigsten Lipidklassen im extrahierbaren organischen Material handelt es sich um langkettige Alkenone, Steroidalkohole, Alkandiole und -keto-ole. Der Eintrag von Alkenonen in die Sedimente ist hierbei charakteristisch für das Vorkommen von Haptophyceen. Die Steroidalkohole stammen hingegen aus unterschiedlichen Organismen, unter anderem auch aus dem Zooplankton. Das Vorkommen von Diolen und Keto-olen wird in den untersuchten Sedimentproben vornehmlich mit Mikroalgen und Diatomeen in Verbindung gebracht.

Das Tiefenprofil der Sr/Ca-Verhältnisse folgt überwiegend den Verteilungsmustern der marinen Biomarker. Es repräsentiert demnach im Untersuchungsgebiet die Wachstumsänderungen der Coccolithophoriden und bestätigt somit die zuvor gewonnenen Ergebnisse der Oberflächenkalibrierung. Bedingt durch die Entfernung zur Küste Papua Neuguineas und die große Entfernung zu Flusssystemen, ist sowohl ein fluvialer als auch äolischer Eintrag von organischem Material ins Untersuchungsgebiet zu vernachlässigen.

Die anhand des U_{37}^K -Indexes berechneten Oberflächenwassertemperaturen beschreiben in ihrem zeitlichen Verlauf eine Abhängigkeit mit der Abfolge der Glazial-Interglazial-Stadien während der vergangenen 240 ka. Die Variationen der Wassertemperaturen in den Glazial-Interglazial-Übergängen sind gering und repräsentieren die stabilen ozeanographischen Bedingungen der Region. Ein Grund für die aufgezeichneten Abkühlungen des Untersuchungsgebiets ist vermutlich eine Verschiebung des pazifischen Windsystems. Diese induziert einen Wechsel der vorherrschenden Meeresströmungen und resultiert in einem Anstieg der regionalen Thermokline, der kälteres Tiefenwasser an die Meeresoberfläche aufsteigen lässt.

Die systematischen Variationen der Paläooberflächenwassertemperaturen und der Tiefenprofile der marinen Biomarker signalisieren zudem eine Kopplung zwischen der marinen Produktivität und dem einströmenden Tiefenwasser, das eine erhöhte Nährstofffracht mit sich führt. Vergleichbare Abhängigkeiten sind auch für den modernen äquatorialen Pazifik bekannt. Die Variationen treten jedoch in kleinerskaligen Abständen von vier bis sieben Jahren als Folge der ENSO-Klimaanomalie auf. Hieraus lässt sich folgern, dass auch ENSO-ähnliche Mechanismen die Variationen der Oberflächenwassertemperaturen und der Primärproduktion im westlichen äquatorialen Pazifik während der Interglazial-Glazial-Zyklen steuern könnten. Entsprechend würden in den wärmeren Interglazialstadien neutrale

Klimabedingungen im pazifischen Raum vorherrschen, während die Glaziale einen El Niño-ähnlichen Klimazustand widerspiegeln.

Falls die Zunahme der Paläoproduktivität vom Interglazial zum Glazial global in niedrigproduktiven Regionen auftritt, lassen sich daraus auch aufschlussreiche Konsequenzen für den CO₂-Gehalt der Atmosphäre ableiten. Eine Zunahme der Produktivität in den oligotrophen karbonatdominierten Regionen, die mit einer Abnahme in den opaldominierten östlichen Auftriebsgebieten einhergeht, würde einen globalen Anstieg des Verhältnisses von organischem zu karbonatischem Kohlenstoff (*carbon rain ratio*) bewirken. Eine Abnahme der Alkalinität des Oberflächenwassers wäre die Folge und würde letztlich zu einer Erhöhung des pCO₂ während der Warmzeiten beitragen.

Zur weiteren Überprüfung, ob ENSO-ähnliche Mechanismen auch großskalige Klimavariationen im Pazifischen Ozean steuern, bedarf es eines repräsentativen Datensatzes aus dem Einflussgebiet der ENSO-Klimaanomalie. Während aus den Auftriebsgebieten vor der Westküste Südamerikas bereits eine Vielzahl paläoozeanographischer Studien hervorgegangen sind, fehlen ergänzende und aussagekräftige Datensätze aus dem zentralen und westlichen Pazifik. Mit den fehlenden Daten wäre es dann zukünftig möglich, ein detaillierteres Abbild der klimatischen und ozeanographischen Bedingungen und ihrer Steuerungsmechanismen zu gewinnen.

9 Literaturverzeichnis

- Abrantes, F., 2000. 200.000 yr diatom records from Atlantic upwelling sites reveal maximum productivity during LGM and a shift in phytoplankton community structure at 185.000 yr. *Earth and Planetary Science Letters* 176, 7-16.
- Adler, M., Hensen, C., Wenzhöfer, F., Pfeifer, K., Schulz, H.D., 2001. Modeling of calcite dissolution by oxic respiration in supralysoclinal deep-sea sediments. *Marine Geology* 177, 167-189.
- van Andel, T.H., Heath, G.R., Moore, T.C., 1975. Cenozoic history and paleoceanography of the central equatorial Pacific Ocean: a regional synthesis of Deep Sea Drilling Project data (Memoir 143). Geological Society of America, Boulder, Colorado.
- Apitz, S.E., 1991. The lithification of ridge flank basal carbonates: characterization and implications for Sr/Ca and Mg/Ca in marine chalks and limestones. Dissertation, University of California, San Diego.
- de Baar, H.J.W., de Jong, J.T.M., Nolting, R.F., van Leeuwe, M.A., Timmermans, K.R., Bathmann, U., van der Loeff, M.R., Sildam, J., 1999. Low dissolved Fe and the absence of diatom blooms in remote Pacific waters of the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 66, 1-34.
- Bard, E., Rostek, F., Sonzogni, C., 1997. Interhemispheric synchrony of the last deglaciation inferred from alkenone palaeothermometry. *Nature* 385, 707-710.
- Barnola, J.M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., Lorius, C., 1987. Vostok ice core provides 160.000 year record of atmospheric CO₂. *Nature* 329, 408-414.
- 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.

- Baumann, K.-H., Böckel, B., Donner, B., Gerhardt, S., Henrich, R., Vink, A., Volbers, A., Willems, H., Zonneveld, K.A.F., 2003. Contribution of calcareous plankton groups to the carbonate budget of South Atlantic surface sediments. In: Wefer, G., Mulitza, S., Ratmeyer, V. (Hrsg.), *The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material Budgets and Current Systems*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 81-99.
- Baumann, K.-H., Böckel, B., Frenz, M., 2004. Coccolith contribution to South Atlantic carbonate sedimentation. In: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Hrsg.), *Coccolithophores. From Molecular Processes to Global Impact.*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 367-402.
- Beaufort, L., Lancelot, Y., Camberlin, P., Cayre, O., Vincent, E., Bassinot, F., Labeyrie, L., 1997. Insolation cycles as a major control of equatorial Indian Ocean primary production. *Science* 278, 1451-1454.
- Beaufort, L., de Garidel-Thoron, T., Mix, A.C., Pisias, N.G., 2001. ENSO-like forcing on oceanic primary production during the late Pleistocene. *Science* 293, 2440-2444.
- Benthien, A., Andersen, N., Schulte, S., Müller, P.J., Schneider, R.R., Wefer, G., 2002. Carbon isotopic composition of the C_{37:2} alkenone in core top sediments of the South Atlantic Ocean: effects of CO₂ and nutrient concentrations. *Global Biogeochemical Cycles* 16, doi:10.1029/2001GB001433.
- Berger, W.H., Diester-Haass, L., Killingley, J.S., 1978. Upwelling off Northwest Africa: the Holocene decrease as seen in carbon isotopes and sedimentological indicators. *Oceanologica Acta* 1, 3-7.
- Berger, W.H., Keir, R.S., 1984. Glacial-Holocene changes in atmospheric CO₂ and the deep-sea record. In: Hansen, J.E., Takahashi, T. (Hrsg.), *Climate Processes and Climate Sensitivity*, 29. American Geophysical Union, Washington D.C., 337-351.

- Berger, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G., 1989. Ocean productivity and paleoproductivity – an overview. In: Berger, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (Hrsg.), *Productivity in the Oceans: Present and Past*, J. Wiley & Sons, New York, 1-34.
- Berner, U., Hollerbach, A., 2004. Klimawandel und CO₂ aus geowissenschaftlicher Sicht.
- Bernstein, R.E., Byrne, R.H., Betzer, P.R., Greco, A.M., 1992. Morphologies and transformations of celestite in seawater - the role of Acantharians in strontium and barium geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3273-3279.
- Bickert, T., Wefer, G., 1996. Late Quarternary deep water circulation in the South Atlantic: reconstruction from carbonate dissolution and benthic stable isotopes. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D.J. (Hrsg.), *The South Atlantic: Present and Past Circulation.*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 599-620.
- Bishop, J.K.B., Edmond, J.M., Ketten, D.R., Bacon, M.P., Silker, W.B., 1977. The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I* 24, 511-548.
- Blank, M., Leinen, M., Prodepero, J.M., 1985. Major Asian eolian input indicated by mineralogy and sediments in the western North Pacific. *Nature* 314, 84-96.
- Board, N.A.o.S.C.R., 1979. *Carbon Dioxide and Climate: A Scientific Assessment*.
- Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., Delange, F., de Leeuw, J.W., Yoshioka, M., Shimizu, Y., 1979. Black Sea sterol - a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Nature* 277, 125-127.
- Boyle, E.A., 1988. Cadmium: chemical tracer of deep-water paleoceanography. *Paleoceanography* 3, 471-489.
- Brassell, S.C., 1980. The lipids of deep sea sediments: their origin and fate in the Japan Trench. Dissertation, Universität Bristol,
- 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.

- Brenner, I.B., le Marchand, A., Daraed, C., Chauvet, L., 1999. Compensation of Ca and Na interference effects in axially and radially viewed inductively coupled plasmas. *Microchemical Journal* 63, 344-355.
- Brenner, I.B., Zander, A.T., 2000. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55, 1195-1240.
- Broecker, W.S., 1982. Glacial to interglacial changes in ocean chemistry. *Progress in Oceanography* 11, 151-197.
- Broecker, W.S., Peng, T.-H., 1982. *Tracers of the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, New York.
- Buesseler, K.O., Andrews, J.A., Hartman, M.C., Belostock, R., Chai, F., 1995. Regional estimates of the export flux of particulate organic carbon derived from thorium-234 during JGOFS EqPac program. *Deep-Sea Research II* 42, 777-804.
- Cardoso, J.N., Brooks, P.W., Eglinton, G., Goodfellow, R., Maxwell, J.R., Philp, R.P., 1976. Lipids of recently deposited algal mats at Laguna Mormona, Baja California. In: Nriagu, J.O. (Hrsg.), *Environmental Biogeochemistry*, Ann Arbor, 149-174.
- Chave, K.E., 1954a. Aspects of the biochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms. *Journal of Geology* 62, 266-283.
- Chave, K.E., 1954b. Aspects of the biochemistry of magnesium. 2. Calcareous sediments and rocks. *Journal of Geology* 62, 587-599.
- Conkright, M.E., Antonov, J.I., Baranova, O., Boyer, T.P., Garcia, H.E., Gelfeld, R., Johnsons, D.D., Locarnini, R.A., Murphy, P., O'Brien, T.D., Smolyar, I.C.S., 2002. World Ocean Database 2001, Volume 1: Introduction. In: Levitus, S. (Hrsg.), *NOAA Atlas*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 167.
- Conte, M.H., Thompson, A., Eglinton, G., 1994. Primary production of lipid biomarker compounds by *Emiliana huxleyi*. Results from an experimental mesocosm study in fjords of south-western Norway. *Sarsia* 79, 319-331.

- Conte, M.H., Eglinton, G., Madureira, L.A.S., 1995. Origin and fate of organic biomarker compounds in the water column and sediments of the eastern North Atlantic. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B* 348, 169-177.
- Conte, M.H., Thompson, A., Lesley, D., Harris, R.P., 1998. Genetic and physiological influences on the alkenone/alkenoate versus growth temperature relationship in *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 51-68.
- Conte, M.H., Weber, J.C., 2002. Long-range atmospheric transport of terrestrial biomarkers to the western North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles* 16, doi:10.1029/2002GB001922.
- 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., 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.
- Cranwell, P.A., 1985. Long chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1545-1551.
- Croft, M.T., Lawrence, A.D., Raux-Deery, E., Warren, M.J., Smith, A.G., 2005. Algae require vitamin B-12 through a symbiotic relationship with bacteria. *Nature* 438, 90-93.
- Degens, E.T., Mopper, F.K., 1976. Factors controlling the distributions and early diagenesis of organic material in marine sediments. In: Riley, J.P., Chester, R. (Hrsg.), *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, 60-113.

- Delaney, M.L., Linn, L.J., 1993. Interstitial water and bulk calcite chemistry, Leg 130, and calcite recrystallization. In: Berger, W.H., Kroenke, L.W., Mayer, L.A. (Hrsg.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 130. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 561-572.
- Dubuisson, C., Poussel, E., Mermet, J.-M., Todoli, J.L., 1998. Comparison of the effect of acetic acid with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 63-67.
- Dunstan, G.A., Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Barrett, S.M., 1992. Biochemical composition of microalgae from the green algae classes *Chlorophyceae* and *Prasinophyceae* 2. Lipid classes and fatty acids. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 161, 115-134.
- Duplessy, J.-C., Labeyrie, L.D., Juillet-Leclerc, A., Maitre, F., Duprat, J., Sarnthein, M., 1991. Surface salinity reconstruction of the North Atlantic Ocean during the last glacial maximum. *Oceanologica Acta* 14, 311-324.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Elderfield, H., Bertram, C.J., Erez, J., 1996. Biomineralization model for the incorporation of trace elements into foraminiferal calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 409-423.
- Emerson, S., Hedges, J., 1988. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* 3, 621-634.
- EPICA community members, 2004. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* 429, 623-628.
- Epstein, B.L., D'Hondt, S., Quinn, J.G., Zhang, J.P., Hargraves, P.E., 1998. An effect of dissolved nutrient concentrations on alkenone-based temperature estimates. *Paleoceanography* 13, 122-126.

- Epstein, B.L., D'Hondt, S., Hargraves, P.E., 2001. The possible metabolic role of C₃₇-alkenones in *Emiliana huxleyi*. *Organic Geochemistry* 32, 867-875.
- Farrimond, P., Poynter, J.G., Eglinton, G., 1990. Molecular composition of sedimentary lipids off the Peru margin, Leg 112. In: Suess, E., Huene, R. (Hrsg.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 112*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 539-546.
- Ferguson, W.S., Griffin, J.J., Goldberg, E.D., 1970. Atmospheric dust from the North Pacific: a short note on long range eolian transport. *Journal of Geophysical Research* 75, 1137-1139.
- Ferreira, A.M., Miranda, A., Caetano, M., Baas, M., Vale, C., Sinninghe Damsté, J.S., 2001. Formation of mid-chain alkane keto-ols by post-depositional oxidation of mid-chain diols in Mediterranean sapropels. *Organic Geochemistry* 32, 271-276.
- Fogg, G.E., 1995. Some comments on picoplankton and its importance in the pelagic ecosystem. *Aquatic Microbial Ecology* 9, 33-39.
- Francois, R., Honjo, S., Krishfield, R., Manganini, S., 2002. Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 16, doi:10.1029/2001GB001722.
- 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.
- Gagosian, R.B., Nigrelli, G.E., 1979. The transport and budget of sterols in the western North Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography* 24, 838-849.
- Gagosian, R.B., Volkman, J.K., Nigrelli, G.E., 1983. The use of sediment trap to determine sterol sources in coastal sediments off Peru. In: Bjoroy, M., et al. (Hrsg.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, Chichester, 369-379.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T., Merrill, J.T., 1987. Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the South Pacific. *Nature* 325, 800-803.

- Ganssen, G., Sarnthein, M., 1983. Stable-isotope compositions of foraminifers: the surface and bottom record of coastal upwelling. In: Suess, E., Thiede, J. (Hrsg.), Coastal Upwelling: Its Sediment Record (Part A). Plenum Press, New York, 99-121.
- de Garidel-Thoron, T., Rosenthal, Y., Bassinot, F., Beaufort, L., 2005. Stable sea surface temperatures in the western Pacific warm pool over the past 1.75 million years. *Nature* 433, 294-298.
- Gelin, F., 1996. Isolation and chemical characterisation of resistant macromolecular constituents in microalgae and marine sediments. Dissertation, Universität Utrecht, Utrecht.
- 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.
- Gelin, F., Volkman, J.K., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1997. Mid-chain hydroxy long-chain fatty acids in microalgae from the genus *Nannochloropsis*. *Phytochemistry* 45, 641-646.
- Goad, L.J., Goodwin, T.W., 1972. The biosynthesis of plant sterols. *Progress in Phytochemistry* 3, 113-198.
- Goad, L.J., Withers, N., 1982. Identification of 27-nor-(24R)-24-methylcholesta-5,22-dien-3- β -ol and brassicasterol as the major sterols of the marine dinoflagellate *Gymnodinium simplex*. *Lipids* 17, 853-858.
- Gong, C.R., 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.
- Graham, D.W., Bender, M.L., Williams, D.F., Keigwin, L.D., 1982. Strontium-calcium ratios in Cenozoic planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1281-1292.
- Groetsch, J., Wu, G., Berger, W.H., 1991. Carbonate saturation cycles in the western equatorial Pacific. In: Einsele, G., Ricken, W., Seilacher, A. (Hrsg.), Cycles and Events in Stratigraphy, Springer-Verlag, Heidelberg, 110-125.

- Haberle, S.G., 1998. Late Quaternary vegetation change in the Tari Basin, Papua New Guinea. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Paleoecology* 137, 1-24.
- Hales, B., Emerson, S., 1996. Calcite dissolution in sediments of the Ontong-Java Plateau: in situ measurements of pore water O₂ and pH. *Global Biogeochemical Cycles* 10, 527-541.
- Hales, B., Emerson, S., 1997. Calcite dissolution in sediments of the Ceara Rise: in situ measurements of porewater O₂, pH and CO_{2(aq)}. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 501-514.
- Harvey, H.R., Macko, S.A., 1997. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in lipids under oxic and anoxic conditions. *Organic Geochemistry* 27, 129-140.
- Harwood, J.R., Russel, N.J., 1984. *Lipids in Plants and Microbes*. Allen & Unwin, London.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., 1991. Preliminary lipid analyses of sediments recovered during Leg 117. In: Prell, W.L., Niitsuma, N., Al, E. (Hrsg.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 117*. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 561-569.
- ten Haven, H.L., Eglinton, G., Farrimond, P., Kohnen, M.E.L., Poynter, J.G., Rullkötter, J., Welte, H.D., 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. (Hrsg.), *Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene*, 64. The Geological Society Publishing House, London, 229-246.
- Hay, W.W., 1977. Calcareous nanofossils. In: Ramsay, A.T.S. (Hrsg.), *Oceanic micropaleontology*, Academic Press, London, 1055-1200.
- Herbert, T.D., 2001. Review of alkenone calibrations (culture, water column, and sediments). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2, doi:10.1029/2000GC000055.

- 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.
- Hollerbach, A., 1985. *Grundlagen der organischen Geochemie*. Springer-Verlag, Berlin.
- Honjo, S., Dymond, J., Collier, R., Manganini, S.J., 1995. Export production of particles to the interior of the equatorial Pacific Ocean during the 1992 EqPac experiment. *Deep-Sea Research II* 42, 831-870.
- Hope, G., Tulip, J., 1994. A long vegetation history from lowland Irian Jaya, Indonesia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 109, 385-398.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323-330.
- Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.I., Shackleton, N.J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record. *NATO ASI Series Series C: Mathematical and Physical Sciences* 126, 269-305.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge.
- Itoh, T., Tani, H., Fukushima, K., Tamura, T., Matsumoto, T., 1982. Structure-retention relationship of sterols and triterpene alcohols in gas chromatography on a glass capillary column. *Journal of Chromatography* 234, 64-76.
- Jahnke, R.A., Shimmield, G.B., 1995. Particle flux and its conversion to the sediment records: coastal ocean upwelling system. In: Summerhayes, C.P. (Hrsg.), *Upwelling in the Ocean: Modern Processes and Ancient Records*, Wiley, New York, 83-100.

- Jenisch, A., Haake, B., Michaelis, W., 1993. Sterol fluxes to the deep Arabian Sea as indicators for organic matter composition. SCOPE/UNEP Sonderband 76, 11-156.
- Jewell, W.J., McCarthy, P.L., 1971. Aerobic decomposition of algae. Environmental Science and Technology 5, 1023-1031.
- Kawahata, H., Eguchi, N., 1996. Biogenic sediments on the Eauripik Rise of the western equatorial Pacific during the late Pleistocene. Geochemical Journal 30, 201-215.
- Kawahata, H., Ahagon, N., Eguchi, N., 1997. Carbonate preservation variation in the Caroline Basin during the last 330 kyr. Geochemical Journal 31, 85-103.
- Kawahata, H., 1999. Fluctuations in the ocean environment within the Western Pacific Warm Pool during the late Pleistocene. Paleoceanography 14, 639-652.
- Kawahata, H., Suzuki, A., Ohta, H., 2000. Export fluxes in the Western Pacific Warm Pool. Deep-Sea Research I 47, 2061-2091.
- Keeling, C.D., 1960. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. Tellus 12, 200-203.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 1993. An Introduction to Organic Geochemistry. Longman Scientific & Technical, Wiley & Sons, New York.
- Kindl, H., 1987. Biochemie der Pflanzen: Ein Lehrbuch. Springer-Verlag, Berlin.
- Kollatukudy, P.E., 1970. Plant waxes. Lipids 5, 259-275.
- Kollatukudy, P.E., 1976. Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. Elsevier, New York.
- Kuhnert, H., Pätzold, J., Schnetger, B., Wefer, G., 2002. Sea-surface temperature variability in the 16th century at Bermuda inferred from coral records. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 179, 159-171.
- Lea, D.W., 1993. Constraints on the alkalinity and circulation of glacial circumpolar deep water from benthic foraminiferal barium. Global Biogeochemical Cycles 7, 695-710.

- Lea, D.W., Pak, D.K., Spero, H.J., 2000. Climate impact of late Quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations. *Science* 289, 1719-1724.
- Lear, C.H., Elderfield, H., Wilson, P.A., 2003. A Cenozoic seawater Sr/Ca record from benthic foraminiferal calcite and its application in determining global weathering fluxes. *Earth and Planetary Science Letters* 208, 69-84.
- Leblond, J.D., Chapman, P.J., 2002. A survey of the sterol composition of the marine dinoflagellates *Karenia brevis*, *Karenia mikimotoi*, and *Karlodinium micrum*: distribution of sterols within other members of the class *Dinophyceae*. *Journal of Phycology* 38, 670-682.
- de Leeuw, J.W., van der Meer, F.W., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1979. On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. In: Douglas, A., Maxwell, J.R. (Hrsg.), *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 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.
- Levitus, S., Boyer, T., 1994. *World Ocean Atlas 1994 Volume 4: Temperature*. NOAA Atlas NESDIS 4. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
- Longhurst, A., 1995. Seasonal cycles of pelagic production and consumption. *Progress in Oceanography* 36, 77-167.
- Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 553-561.

- Lyle, M., 1988. Climatically forced organic carbon burial in equatorial Atlantic and Pacific Oceans. *Nature* 335, 529-532.
- Lyle, M.W., Prahl, F.G., Sparrow, M.A., 1992. Upwelling and productivity changes inferred from a temperature record in the central equatorial Pacific. *Nature* 355, 812-815.
- Macdonald, A.M., Bé, A.W.H., 1996. An estimate of global ocean circulation and heat fluxes. *Nature* 382, 436-439.
- Malone, M.J., Baker, P.A., 1999. Temperature dependence of the strontium distribution coefficient in calcite: an experimental study from 40° to 200°C and application to natural diagenetic calcites. *Journal of Sediment Research* 69, 216-223.
- Marlowe, I.T., 1984. Lipids as paleoclimatic indicators. Dissertation, Universität Bristol,
- 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.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1990. Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments. *Chemical Geology* 88, 349-375.
- Marsh, M.E., 2003. Regulation of CaCO₃ formation in coccolithophores. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology* 136, 743-754.
- Masumoto, Y., Yamagata, T., 1991. Response of the western tropical Pacific to the Asian winter monsoon: the generation of the Mindanao Dome. *Journal of Physical Oceanography* 21, 1386-1398.
- McCaffrey, M.A., Farrington, J.W., Repeta, D.J., 1991. The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: II. Paleoenvironmental implication of hydrocarbon and alcohol profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 483-498.
- McEvoy, J., 1983. The origin and diagenesis of organic lipids in sediments from San Miguel Gap. Dissertation, Universität Bristol,

- Mclver, R.D., 1975. Hydrocarbons occurrences from Joides Deep Sea Drilling Project. Proceedings, World Petroleum Congress 9, 2, 269-280.
- Medina-Elizalde, M., Lea, D.W., 2005. The Mid-Pleistocene transition in the tropical Pacific. *Science* 310, 1009-1012.
- Mermet, J.M., 1989. Ionic to atomic line intensity and residence time in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 44, 1109-1116.
- Mermet, J.M., 1991. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. *Analytica Chimica Acta* 250, 85-94.
- Metzner, H., 1973. *Biochemie der Pflanzen*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Meyers, G., Douguy, J.R., Reed, R.K., 1986. Evaporative cooling of the western equatorial Pacific by anomalous winds. *Nature* 323, 523-526.
- Meyers, P.A., 2001. Miocene-pleistocene sedimentary record of carbon burial under the Benguela current upwelling system, southwestern margin of Africa. In: Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C. (Hrsg.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 175. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 1-19.
- Milliman, J.D., 1974. Part 1: Marine Carbonates. Springer-Verlag, Berlin.
- Milliman, J.D., 1993. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: budget of a nonsteady state. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 927-957.
- Minoletti, F., Gardin, S., Nicot, E., Renard, M., Spezzaferri, S., 2001. A new experimental protocol for granulometric separation of calcareous nannofossils assemblages: paleoecological and geochemical applications. *Bulletin de la Société Géologique de France* 172, 437-446.
- Mitsugushi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T., Isdale, P.J., 1996. Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science* 274, 961-963.

- Miyama, T., Awaji, T., Akitomo, K., Imasato, N., 1996. A lagrangian approach to the seasonal variation of salinity in the mixed layer of the Indonesian Sea. *Journal of Geophysical Research* 101, 12265-12285.
- Molfinio, B., McIntyre, A., 1990. Precessional forcing of nutricline dynamics in the equatorial Atlantic. *Science* 249, 766-769.
- Monger, M., McClain, C.R., Murtugudde, R.G., 1997. Seasonal phytoplankton dynamics in the eastern equatorial Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 102, 389-411.
- Morris, R.J., Brassell, S.C., 1988. Long-chain alkanediols: biological markers for cyanobacterial contributions to sediments. *Lipids* 23, 256-258.
- Mulitza, S., 1994. Spätquartäre Variationen der oberflächennahen Hydrographie im westlichen äquatorialen Atlantik. Dissertation, Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, Bremen.
- Mulitza, S., Dürkoop, A., Hale, W., Wefer, G., Niebler, H.S., 1997. Planktonic foraminifera as recorders of past surface-water stratification. *Geology* 25, 335-338.
- Müller, P.J., Erlenkeuser, H.V., Grafenstein, R., 1983. Glacial-interglacial cycles in oceanic productivity inferred from organic contents in eastern North Atlantic sediment cores. In: Thiede, J., Suess, E. (Hrsg.), *Coastal Upwelling: Its Sediment Record (Part B)*. Plenum Press, New York, 365-398.
- Müller, P.J., Cepek, M., Ruhland, G., Schneider, R.R., 1997. Alkenone and coccolithophorid species changes in the late Quaternary sediments from the Walvis Ridge: implications for the alkenone paleotemperature method. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 135, 71-96.
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., Rosell-Melé, A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index $U^{K'37}$ based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1757-1772.

- Nishimura, A., Ikehara, K., Ioka, N., Yamazaki, T., 1990. Sedimentation history in the West Caroline Basin and ocean circulation. *Kaiyokagaku* 25, 350-355 (in Japanese).
- Nürnberg, D., Bijma, J., Hemleben, C., 1996a. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 803-814.
- Nürnberg, D., Bijma, J., Hemleben, C., 1996b. Erratum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2483-2484.
- Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Terashima, S., Imai, N., 2001. Preparation of a new geological survey of Japan Geochemical Reference Material: Coral JCp-1. *The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 26, 95-99.
- Parsons, T.R., Takahashi, M., Hargrave, B., 1984. *Biological Oceanographic Processes*. Pergamon Press, New York.
- Patterson, G.W., 1991. Sterols of algae. In: Patterson, G.W., Nes, W.D. (Hrsg.), *Physiology and Biochemistry of Sterols*, American Oil Chemist Society, Champaign, Illinois, 118-157.
- Peterson, R.G., Stramma, L., 1991. Upper level circulation in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* 26, 1-70.
- Poynter, J.G., 1989. *Molecular stratigraphy: the reconstruction of paleoclimatic signals in organic geochemical data*. Dissertation, Universität Bristol, Bristol.
- Prahl, F.G., Eglinton, G., Corner, E.D.S., O'Hara, S.C.M., 1984. Faecal lipids released by fish feeding on zooplankton. *Journal of Marine Biological Association, UK*, 65, 547-560.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment. *Nature* 330, 367-369.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., Zahnle, D.L., 1988. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2303-2310.

- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., 1989. Lipid biomarkers as geochemical tools for paleoceanographic study. In: Berger, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (Hrsg.), Productivity of the Ocean: Present and Past, Wiley and Sons Limited, New York, 271-289.
- Ramsey, M.H., Thompson, M., Walton, S.J., 1987. Self-matrix effects as a cause of calibration curvature in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Spectrometry* 2, 33-38.
- Rechka, J.A., Maxwell, J.R., 1988. Characterization of alkenone temperature indicators in sediments and organisms. *Organic Geochemistry* 13, 727-734.
- Rickaby, R.E.M., Elderfield, H., 1999. Planktonic foraminiferal Cd/Ca: paleonutrients or paleotemperature? *Paleoceanography* 14, 293-303.
- Rickaby, R.E.M., Schrag, D.P., Zondervan, I., Riebesell, U., 2002. Growth rate dependence of Sr incorporation during calcification of *Emiliana huxleyi*. *Global Biogeochemical Cycles* 16, doi:10.1029/2001GB001408.
- Rickaby, R.E.M., Bard, E., Sonzogni, C., Rostek, F., Beaufort, L., Barker, S., Rees, G., Schrag, D.P., 2007. Coccolith chemistry reveals secular variations in the global ocean carbon cycle? *Earth and Planetary Science Letters* 253, 83-95.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4- α -methylsteroids and 5- α (H)-stanols. *Nature* 308, 439-442.
- Rosenthal, Y., E.A., B., Slowey, N., 1997. Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: prospects for thermocline paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3633-3643.

- 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. (Hrsg.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 160. Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 271-283.
- Russell, A.D., Emerson, S., Mix, A.C., Peterson, L.C., 1996. The use of foraminiferal uranium/calcium ratios as an indicator of changes in seawater uranium content. *Paleoceanography* 11, 649-663.
- Sarnthein, M., Winn, K., Duplessy, J.-C., Fortugne, M.R., 1988. Global variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: influence on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. *Paleoceanography* 3, 361-399.
- Savin, S.M., Douglas, R.G., 1973. Stable isotope and magnesium geochemistry of recent planktonic foraminifera from the South Pacific. *Geological Society of American Bulletin* 84, 2327-2342.
- Schlitzer, R., 2002. Ocean data view. <http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV>
- Schneider, R.R., Müller, P.J., Ruhland, G., Meinecke, G., Schmidt, H., Wefer, G., 1996. Late Quaternary surface temperatures and productivity in the East-Equatorial South Atlantic: Response to changes in trade/monsoon wind forcing and surface water advection. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D.J. (Hrsg.), *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 527-551.
- Schomburg, G., 1987a. *Gaschromatographie, Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*. 2. Auflage. VCH Weinheim.
- Schomburg, G., 1987b. *Gaschromatographie, Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*. VCH, Weinheim.
- Schrag, D.P., 1999. Rapid analysis of high-precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates. *Paleoceanography* 14, 97-102.

- Schubert, C.J., Villanueva, J., Calvert, S.E., Cowie, G.L., von Rad, U., Schulz, H., Berner, U., Erlenkeuser, H., 1998. Stable phytoplankton community structure in the Arabian Sea over the past 200,000 years. *Nature* 394, 563-566.
- Schulte, S., Rostek, F., Bard, E., Rullkötter, J., Marchal, O., 1999. Variations of oxygen-minimum and primary productivity recorded in sediments of the Arabian Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 173, 205-221.
- Schulte, S., Bard, E., 2003. Past changes of biologically mediated dissolution of calcite above the chemical lysocline recorded in Indian Ocean sediments. *Quaternary Science Reviews* 173, 1757-1770.
- Shannon, L.V., Nelson, G., 1996. The Benguela: large scale features and processes and system variability. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G. (Hrsg.), *The South Atlantic: Present and Past Circulation.*, Springer, Berlin, 162-210.
- Siesser, W.G., 1971. Mineralogy and diagenesis of some South African coastal and marine carbonates. *Marine Geology* 10, 15-38.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rampen, S., Rijpstra, W.I.C., Abbas, B., Muyzer, G., Schouten, S., 2003. A diatomaceous origin for long-chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkanoates widely occurring in Quaternary marine sediments: indicators for high-nutrient conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1339-1348.
- Sonzogni, C., 1997. Calibration et application de la méthode paléothermométrique des alkenones aux sédiments quaternaires de l'océan Indien. Dissertation, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Aix-Marseille.
- Sonzogni, C., Bard, E., Rostek, F., Dollfus, D., Rosell-Melé, A., Eglinton, G., 1997. Temperature and salinity effects of alkenone ratios measured in surface sediments from the Indian Ocean. *Quaternary Research* 47,
- Stein, R., 1991. *Accumulation of Organic Carbon in Marine Sediments.* Springer-Verlag, Heidelberg.

- Stoll, H.M., Schrag, D.P., 1998. Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1107-1118.
- Stoll, H.M., Schrag, D.P., Clemens, S.C., 1999. Are seawater Sr/Ca variations preserved in Quaternary foraminifera? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3535-3547.
- Stoll, H.M., Schrag, D.P., 2000. Coccolith Sr/Ca as a new indicator of coccolithophorid calcification and growth rate. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 1, DOI: 1999GC000015.
- Stoll, H.M., Encinar, J.R., Alonso, J.I.G., Rosenthal, Y., Probert, I., Klaas, C., 2001. A first look at paleotemperature prospects from Mg in coccolith carbonate: cleaning techniques and culture measurements. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2, doi:10.1029/2000GC000144.
- Stoll, H.M., Schrag, D.P., 2001. Sr/Ca variations in Cretaceous carbonates: relation to productivity and sea level changes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 168, 311-336.
- Stoll, H.M., Klass, C.M., Probert, I., Encinar, J.R., Alonso, J.I.G., 2002a. Calcification rate and temperature effects on Sr partitioning in coccoliths and multiple species of coccolithophorids in culture. *Global and Planetary Change* 719, 153-171.
- Stoll, H.M., Rosenthal, Y., Falkowski, P., 2002b. Climate proxies from Sr/Ca of coccolith calcite: calibrations from continuous culture of *Emiliana huxleyi*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 927-936.
- Stoll, H.M., Ziveri, P., 2002. Separation of monospecific and restricted coccolith assemblages from sediments using differential settling velocity. *Marine Micropaleontology* 46, 209-221.
- Stoll, H.M., Ziveri, P., Geisen, M., Young, J.R., 2002c. Potential and limitations of Sr/Ca ratios in coccolith carbonate: new perspectives from cultures and monospecific samples from sediments. *Philosophical Transactions - Royal Society. Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 360, 719-747.

- Stoll, H.M., Bains, S., 2003. Coccolith Sr/Ca records of productivity during the Paleocene-Eocene thermal maximum from the Weddell Sea. *Paleoceanography* 18, doi:10.1029/2002PA000875.
- Stoll, H.M., Ziveri, P., 2004. Coccolithophorid-based geochemical paleoproxies. In: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Hrsg.), *Coccolithophores: From Molecular Processes to Global Impact*, Springer-Verlag, Berlin, 529-563.
- Tanaka, Y., 2004. Coccolith carbonate fluxes in the Northwest Pacific Ocean. In: Shiyomi, M., Kawahata, H., Koizumi, H., Tsuda, A., Awaya, Y. (Hrsg.), *Global Environmental Change in the Ocean and on Land*, Terrapub, Tokyo, 133-146.
- Tchernia, P., 1980. *Descriptive Regions Oceanography*. Pergamon Press, Oxford.
- Teshima, S., 1972. Studies on the sterol metabolism in marine crustaceans. *Memoirs of the Faculty of Fisheries* 21, 69-147.
- Tesoriero, A.J., Pankow, J.F., 1996. Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1053-1063.
- Thevenon, F., Bard, E., Williamson, D., Beaufort, L., 2004. A biomass burning record from the West Equatorial Pacific over the last 360 ky: methodological, climatic and anthropic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 213, 83-99.
- Thiel, V., Jenisch, A., Landmann, G., Reimer, A., Michaelis, W., 1997. Unusual distributions of long-chain alkenones and tetrahymanol from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2053-2064.
- Todoli, J.L., Mermet, J.M., Canals, A., Hernandis, V., 1998. Acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with different nebulizers operated at very low sample consumption rates. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 55-62.

- Todoli, J.L., Gras, L., Hernandis, V., Mora, J., 2002. Elemental matrix effects in ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 142-169.
- Turk, D., McPhaden, M.J., Busalacchi, A.J., Lewis, M.R., 2001. Remotely sensed biological production in the Equatorial Pacific. *Science* 293, 471-474.
- Uehara, K., Taira, K., 1990. Deep hydrographic structure along 12°N and 13°N in the Philippine Sea. *Journal of the Oceanographic Society of Japan* 46, 167-176.
- Versteegh, G.J.M., Bosch, H.J., de Leeuw, J.W., 1997. Potential palaeoenvironmental information of C₂₄ to C₃₆ mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids: a critical review. *Organic Geochemistry* 27, 1-13.
- Villanueva, M., Catusus, M., Salin, E.D., Pomares, M., 2000. Study of mixed-matrix effects induced by Ca and Mg in ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15, DOI:10.1039/a907603d.
- de Villiers, S., 1999. Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 171, 623-634.
- de Villiers, S., Greaves, M., Elderfield, H., 2002. An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, doi:10.1029/2001GC000169.
- Visser, K., Thunell, R.C., Stott, L., 2003. Magnitude and timing of temperature change in the Indo-Pacific Warm Pool during deglaciation. *Nature* 421, 152-155.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Sargent, J.R., 1979. Novel unsaturated straight chain C₃₇-C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. In: Douglas, A., Maxwell, J.R. (Hrsg.), *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 219-227.

- Volkman, J.K., Johns, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J., Bavor, H.J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment. - 1. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133-1143.
- Volkman, J.K., Smith, D.J., Eglinton, G., Forsberg, T.E.V., 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., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- 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., 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., 1992. C₃₀-C₃₂ alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class *Eustigmatophyceae*. *Organic Geochemistry* 18, 131-138.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry* 20, 7-15.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Sikes, E.I., 1995. Alkenones in *Geophrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 513-520.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.I., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.

- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈-C₃₂ *n*-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry* 30, 307-318.
- Wakeham, S.G., 1989. Reduction of sterols to stanols in particulate matter at the oxic-anoxic 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.
- Wanninkhof, R., Feely, R.A., Atwood, D.K., Berberian, G., Wilson, D., Murphy, P.P., Lamb, M.F., 1995. Seasonal and lateral variations in carbon chemistry of surface water in the eastern equatorial Pacific during 1992. *Deep-Sea Research Part II* 40, 1613-1645.
- Wara, M.W., Anderson, L.D., Schellenberg, S.A., Franks, R., Ravelo, A.C., Delaney, M.L., 2003. Application of a radially viewed inductively coupled plasmaoptical emission spectrophotometer to simultaneous measurement of Mg/Ca, Sr/Ca, and Mn/Ca ratios in marine biogenic carbonates. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4, doi:10.1029/2003GC000525.
- Wardroper, A.M.K., 1979. Aspects of the geochemistry of polycyclic isoprenoids. Dissertation, Universität Bristol,
- Wefer, G., Fischer, G., 1993. Seasonal patterns of vertical particle flux in equatorial and coastal upwelling areas of the eastern Atlantic. *Deep-Sea Research Part I* 40, 1613-1645.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bickert, T., Donner, B., Fischer, G., Kemle-von Mücke, S., Meinecke, G., Müller, P.J., Mulitza, S., Niebler, H.S., Pätzold, J., Schmidt, H., Schneider, R.R., Segl, M., 1996a. Late Quaternary surface circulation of the South Atlantic: The stable isotope record and implications for heat transport and productivity. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D.J. (Hrsg.), *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, Springer, Berlin, Heidelberg, 461-502.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D.J., 1996b. The South Atlantic: Present and Past Circulation. Springer, Berlin.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J., Fischer, G., 1999. Clues to ocean history: a brief overview of proxies. In: Fischer, G., Wefer, G. (Hrsg.), Use of Proxies in Paleoceanography: Examples of the South Atlantic, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1-68.
- Woolfe, K., Larcombe, P., 1998. Tropical river-ocean processes in coastal settings. In: Sciences, A.O. (Hrsg.), Contrasting Styles of Sedimentation on Tropical Shelves of NE Australia and Papua New Guinea, San Diego, California, 1330.
- Yamazaki, T., Loka, N., 1997. Environmental rock-magnetism of pelagic clay: implications for Asian eolian input to the North Pacific since the Pliocene. *Paleoceanography* 12, 111-124.

10 Anhang

10.1 ICP-OES Analytik – Methodenentwicklung

Um das große Potential von Element/Ca-Verhältnissen als paläo-ozeanographische Proxies in marinen Karbonaten ausschöpfen zu können, verlangt es nach schnellen und präzisen analytischen Methoden. Erste Arbeiten zur Untersuchung von Sr- und Mg-Konzentrationen in Foraminiferenschalen nutzten die Atomabsorptionstechnik (AA) zur Probenanalyse (Elderfield *et al.*, 1996; Graham *et al.*, 1982; Savin und Douglas, 1973). Ein großer Nachteil dieser Methode war die sequentielle Analyse der einzelnen Elemente; zudem wurden die entsprechenden Konzentrationen in unterschiedlichen Lösungen mit ungleichen Verdünnungen gemessen. Die genannten Umstände machten die Analysetechnik daher sehr zeitaufwendig. Ein weiterer Nachteil stellte die geringe Präzision dar, die bei den Messungen erreicht wurde. Diese lag lediglich bei ~2% für Sr/Ca- und Mg/Ca-Verhältnisse. Neben der AAS-Technik wurden auch in anderen Analysetechniken neue Methoden zur Bestimmung von Elementverhältnissen in biogenen Karbonaten entwickelt wie z.B. in der Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) und der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

Die optische Emissionsspektrophotometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bot als Analysetechnik den Vorteil einer simultanen Messung und einen sehr weiten linearen Messbereich. Letzteres ist besonders wichtig für die Bestimmung großer Konzentrationsunterschiede, welche bei den einzelnen Zielelementen im biogenen Karbonat vorliegen. Des Weiteren ist mit Hilfe der ICP-OES Analysetechnik ein hoher Probendurchsatz bei vergleichsweise niedrigen Betriebskosten möglich.

Die Bestimmung von Sr/Ca und Mg/Ca-Verhältnissen in Korallenaragonit wurde bereits von Schrag (1999) unter Anwendung der ICP-OES Technik erfolgreich angewendet. Es wurde bei den Messungen eine Präzision von <0,2% erreicht. De Villiers *et al.* (2002)

entwickelten an einem Analysegerät mit axialer Optik ebenfalls eine Methode zur Bestimmung von Sr/Ca- und Mg/Ca-Verhältnissen in Foraminiferenschalen. Für eine weitere Verbesserung der Genauigkeit und Präzision entwickelten sie eine neue Strategie zur Kalibrierung der Instrumente. Die Weiterentwicklungen von de Villiers *et al.* (2002) bilden die Grundlage der nachfolgenden Methodenentwicklung zur Analyse von Element/Ca-Verhältnissen in Coccolithen.

10.1.1 Geräteausstattung

Die Analysen wurden an einem ICP-OES-Gerät der Modellreihe 3000 XL mit axialer Geometrie der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Der Echellepolychromator des Geräts ist temperaturstabilisiert und wird zur Verbesserung der Gerätestabilität mit Argon gespült. Die CCD-Technik des Detektors erlaubt eine Wellenlängenabdeckung von 167 bis 784 nm. Weiterhin gestattet der Detektoraufbau eine simultane Messung von Elementen mit einer erhöhten Konzentration neben Elementen mit einer sehr geringen Konzentration. Diese Fähigkeit macht die ICP-OES-Technik zu einer idealen Analysetechnik zur Bestimmung von Element/Ca-Verhältnissen in einer Karbonatmatrix. Das Probenaufgabesystem besteht aus einem Autosampler der Konfiguration B sowie einer peristaltischen Pumpe. Zur Optimierung des Probenvolumens wurde von einem Cross-Flow-Zerstäuber mit Scott-Sprühkammer zu einem MicroMist PFA-Zerstäuber mit einem Nominalaufnahmevermögen von 100 µl/min gewechselt. Der Zerstäuber erzeugt einen sehr schmalen und feinen Nebelstrom, der eine große Sensitivität bereitstellt und gleichzeitig das eingesetzte Probenvolumen minimieren kann. Ebenso wurde ein Austausch der sonst bei Routineanalysen eingesetzten Scott-Sprühkammer vorgenommen. Stattdessen wurde zur Optimierung der Analysen auf eine Glassprühkammer mit konischer Geometrie und einem kleineren Sprühkammervolumen zurückgegriffen. Dieser Umbau hatte den Vorteil, dass neben einer herabgesetzten Waschzeit zwischen den einzelnen Analysen auch Stabilitätsverbesserungen während der Messungen erzielt wurden. Dies betrifft insbesondere die Probendurchflussgeschwindigkeit, die Minimierung

der Probenanpassungszeit bzw. -volumens sowie die Signalstabilität. Zur weiteren Optimierung des Totvolumens im Probenaufgabesystem wurden alle Schläuche auf eine minimale Länge reduziert. Ebenfalls wurden alle Innendurchmesser der verwendeten Schläuche und Kapillaren an den nominalen Probendurchfluss des Zerstäubers von 100 µl/min angepasst.

Im Verlauf der Methodenentwicklung kam es wiederholt zu Verlusten der Signalintensitäten bei zunehmender Gerätebetriebsdauer, die mit den üblichen Fehlerprotokollen nicht zu erklären waren. Wara *et al.* (2003) berichteten in einer Studie von ähnlichen Intensitätsverlusten, die sie auf den Autosampler und die Verwendung einer peristaltischen Pumpe zurückführten. Die für den Probentransport verwendeten PVC-Schläuche zeigten im Verlauf der Analysen einen zunehmenden Materialverschleiß, der sich bei längerer Betriebsdauer negativ auf die Signalstabilität auswirkte. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden die Pumpenschläuche nach einer Einsatzdauer von maximal sechs Stunden gegen neue PVC-Schläuche ausgetauscht.

10.1.2 Betriebsparameter

Zum Herausarbeiten der optimalen Geräteeinstellungen wurde eine Standardlösung mit einer Ca-Konzentration von 5 ppm und einem Mg/Ca-Verhältnis von 5 mmol/mol verwendet. Für den Optimierungsprozess wurden zwei Wellenlängen des Magnesiums benutzt. Dabei handelt es sich um die Ionenlinie des Magnesiums bei einer Wellenlänge von 280,270 nm und um die Atomlinie des Elements bei einer Wellenlänge von 285,213 nm (Brenner und Zander, 2000). Mit Hilfe des MgII/MgI-Verhältnisses ist es möglich, die optimalen Bedingungen für die Plasmarobustheit zu beschreiben. Die Plasmarobustheit ist eine Funktion unterschiedlicher Faktoren, zu denen der Energietransfer auf das Argonplasma, die Aufenthaltsdauer der Analyten im Plasma sowie Variationen der Anregungs- und Zerstäubungsbedingungen der Probenlösungen gehören. Aber auch die chemische Zusammensetzung der Probenlösungen hat einen direkten

Einfluss auf das Plasmaverhalten (Mermet, 1989; Mermet, 1991). Hohe Werte für das MgII/MgI-Verhältnis sind ein Indikator für ein stabiles Plasma und sollten unter Standardbedingungen >7 sein (Brenner und Zander, 2000). Zur Berechnung des endgültigen MgII/MgI-Verhältnisses mussten die Werte zusätzlich mit einem Korrekturfaktor von 1,86 multipliziert werden. Diese Korrektur berücksichtigt die unterschiedlichen optischen Gerätegeometrien der Hersteller und ermöglicht somit zusätzlich einen gerätespezifischen Vergleich (Brenner und Zander, 2000).

Im Folgenden wird der Optimierungsprozess zur Bestimmung aller relevanten Geräteparameter vorgestellt.

Hochfrequenz-Generatorleistung

Eine wesentliche Einflussgröße auf das Argonplasma der Fackel stellt die elektrische Energie dar. Sie wird durch einen Hochfrequenz-Generator erzeugt und über eine Spule auf das Plasma übertragen. Schwankungen in der Hochfrequenzgeneratorleistung können einen direkten Einfluss auf die Beobachtungshöhe des Detektors haben, was ebenso einen indirekten Einfluss auf die Signalintensität hat. Des Weiteren können Variationen der Generatorleistung auch einen direkten Einfluss auf die Signalintensität haben. So können bereits kleine Veränderungen der zugeführten Energie signifikante Störungen der Signalintensität während der Analysen verursachen. Es wird ferner beobachtet, dass die verschiedenen Spektrallinien der Elemente unterschiedlich stark durch Schwankungen in ihrer Intensität beeinflusst werden. Generell kann jedoch festgehalten werden, dass ein Anstieg der elektrischen Leistung zu einer Erhöhung der Signalintensitäten führt (Dubuisson *et al.*, 1998). Für die weiteren Experimente in der Methodenentwicklung wurde eine Generatorleistung von 1350 W gewählt. Diese Einstellung beruht auf einem Kompromiss aus Materialbeanspruchung des Generators und optimalen Signalintensitäten bzw. -stabilitäten.

Gasflussraten

Die Einstellungen der verschiedenen Argonströme sind neben der elektrischen Energie die wichtigsten Einflussfaktoren für die Signalintensität bei der ICP-OES Analytik. Hierbei kommt dem Zerstäubergasfluss (NebF) eine größere Bedeutung zu als dem Hilfsgasstrom (AuxF).

Der Hilfsgasstrom hat im Vergleich zum Zerstäubergasfluss einen direkten Kontakt zum Plasma über der Fackel. Variationen der Gasflussraten haben daher direkten Einfluss auf die optimale Beobachtungshöhe des Detektors und damit einen indirekten Einfluss auf die Signalintensität. Eine Erhöhung der Flussrate resultiert in einer Verringerung der Signalintensitäten, deren Ursache in einem stärker gekühlten Plasma liegt (Abb. 41). Für den Optimierungsprozess wurden die Argonflussraten zwischen 0,35 l/min und 0,65 l/min variiert. Der in Abbildung 41 dargestellte Intensitätsverlauf zeigt eine optimale Flussrate für das Hilfsgas von 0,35 l/min.

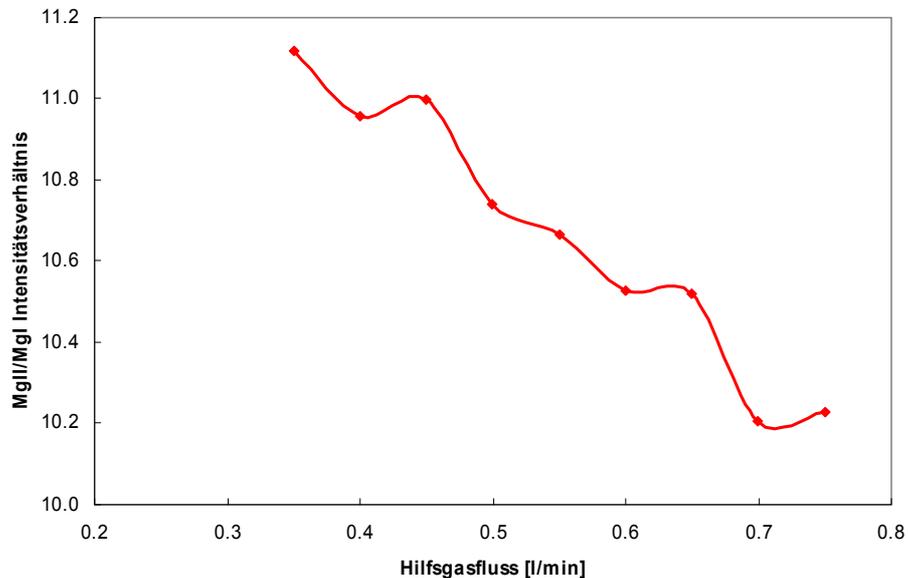


Abb. 41 Intensitätsspektrum des MgII/MgI-Verhältnisses einer Standardlösung (Mg/Ca = 5 mmol/mol) bei unterschiedlichen Hilfsgasflussraten.

Auch die Gasflussrate des Zerstäubers besitzt einen direkten Einfluss auf die Signalintensität. Zudem beeinflusst sie indirekt das Signal-Untergrund-Verhältnis bei den Messungen und variiert dabei mit den

einzelnen Wellenlängenbereichen der gesetzten Elemente (de Villiers *et al.*, 2002). Zur Bestimmung der optimalen Zerstäuberflussrate für den verwendeten PFA-Zerstäuber wurde die Leistung des Hochfrequenz-Generators auf 1350 W und der Hilfgasstrom auf 0,35 l/min gesetzt. Die Zerstäubergasflussrate wurde für den Optimierungsprozess zwischen 0,35 l/min und 1,0 l/min variiert (Abb. 42). Die Plasmastabilität steigt zunächst bis zu einer Gasflussrate von 0,5 l/min an und sinkt bei weiterer Erhöhung des Gasstroms wieder ab. Für die weitere Methodenentwicklung und die späteren Messreihen bei den Probenanalysen wurde eine optimale Zerstäubergasflussrate von 0,5 l/min gewählt.

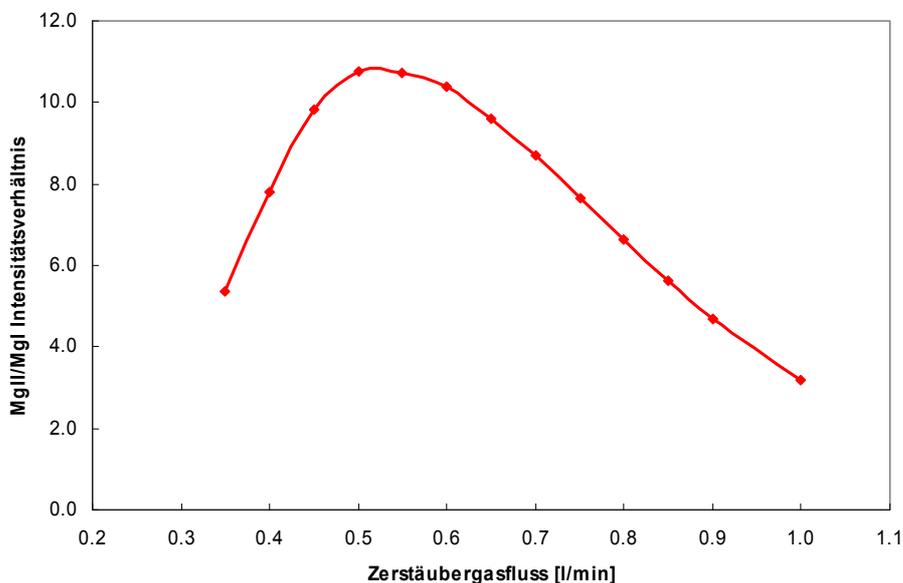


Abb. 42 Intensitätsspektrum des MgII/MgI-Verhältnisses einer Standardlösung (Mg/Ca = 5 mmol/mol) bei unterschiedlichen Zerstäubergasströmen.

Fackelausrichtung

Auch die Positionierung der Plasmafackel vor der Detektoroptik hat einen Einfluss auf die Plasmastabilität bzw. die Signalintensitäten der einzelnen Elemente. Eine Optimierung der Fackelposition wurde in vertikaler Ausrichtung der Fackel vorgenommen. Eine horizontale Ausrichtung der Fackel konnte durch die Steuerungssoftware nicht durchgeführt werden. Im Rahmen der bislang festgelegten Betriebsparameter zeigt eine Modulation der vertikalen Fackelposition

eine optimale Plasmarobustheit bei $Y = -2,4$ (Abb. 43 oben). Diese Einstellung stimmt jedoch nicht mit der Fackelposition überein, bei der für alle Elemente eine maximale Signalintensität erreicht wird (Abb. 43 unten). Die optimale Fackelstellung zum Erreichen einer maximalen Signalintensität liegt bei einer vertikalen Ausrichtung von $Y = -0,4$. Für die neue Methode wurde eine Fackelpositionierung von $Y = -0,4$ gewählt, da in dieser Position neben einer maximalen Empfindlichkeit auch eine ausreichende Stabilität des Plasmas mit $MgII/MgI > 7$ gewährleistet ist.

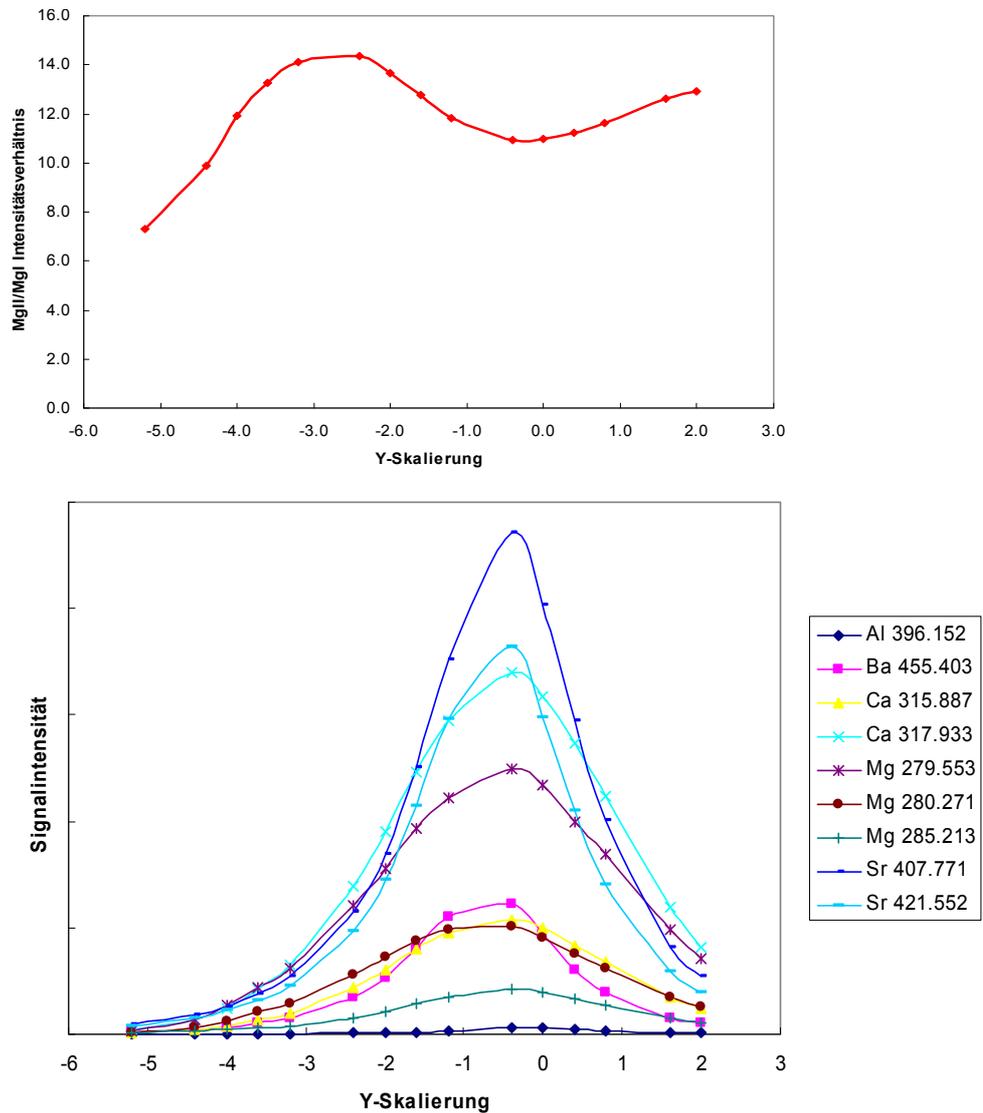


Abb. 43 **Oben:** Intensitätsspektrum des MgII/MgI-Verhältnisses einer Standardlösung ($Mg/Ca = 5$ mmol/mol) bei unterschiedlichen vertikalen Fackelausrichtungen. **Unten:** Signalintensitätsspektren der untersuchten Elemente bei vertikaler Verschiebung der Fackelposition.

Probenmatrix

Neben den Einstellungen der Betriebsparameter hat auch die Wahl der Probenmatrix einen direkten Einfluss auf die Analyse. Die etablierten Methoden am Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) verwendeten vorwiegend eine 2%ige Salpetersäurelösung als Probenmatrix (Kuhnert *et al.*, 2002). Für die Entwicklung der Probenaufarbeitung wurde zum spezifischen Auslaugen der biogenen Karbonate aus dem Sediment jedoch ein Essigsäurepuffersystem verwendet.

Das unterschiedliche Verhalten von Säuren in verschiedenen Probenaufgabesystemen wurde bereits von Todoli *et al.* (1998) beschrieben. Ein spezieller Vergleich von Salpetersäure und Essigsäure als Probenmatrix wurde für axiale und radiale Geräteoptiken von Dubuisson *et al.* (1998) vorgenommen. Zur Anpassung der neuen Probenmatrix an das Probenaufgabesystem und die neuen Geräteeinstellungen wurde eine weitere Testreihe zum Vergleich der beiden Säuren durchgeführt. Aus Abbildung 44 ist ersichtlich, dass die Verwendung von Essigsäure als Probenmatrix unter stabilen Plasmabedingungen keine negativen Einflüsse auf die Messung hat. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate von Dubuisson *et al.* (1998).

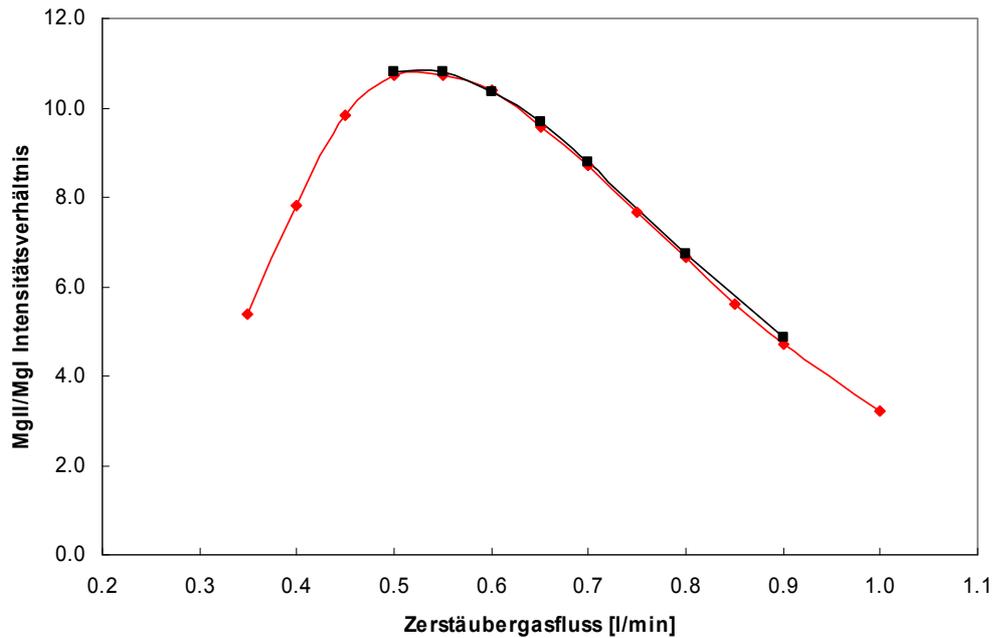


Abb. 44 Intensitätsspektren der MgII/MgI-Verhältnisse einer Standardlösung ($\text{Mg}/\text{Ca} = 5 \text{ mmol/mol}$) auf der Basis verschiedener Probenmatrizes und variierender Zerstäubergasströme. **Rot:** 0,1 M Essigsäure/Acetatpuffer; **Schwarz:** 2% HNO_3 .

10.1.3 Spezifische Gerätekalibrierung zur exakten Bestimmung von Element/Ca-Verhältnissen in marinen Karbonaten

Eine optimierte Geräteabstimmung bildet die Grundlage für die Minimierung einer kurzzeitigen Gerätedrift und für das Erreichen höchster Messgenauigkeit. So ist das Ziel bei jeder analytischen Methodenentwicklung nicht nur das Erreichen einer optimalen Präzision der Messungen, sondern auch das Erlangen einer hohen Genauigkeit durch eine optimal angepasste Kalibrierung. Besonders in der Analytik von Alkali- und Erdalkalielelementen mit Hilfe der ICP-OES-Technik werden intensive Matrixeffekte durch Elemente wie Kalzium und Natrium beobachtet (Brenner *et al.*, 1999; Schrag, 1999; Todoli *et al.*, 2002; Villanueva *et al.*, 2000; de Villiers *et al.*, 2002). Kalzium repräsentiert dabei eines der sensitivsten Elemente in der ICP-OES-Analytik und verursacht neben Effekten der Selbstabsorption auch erhöhte Signalhintergrundintensitäten bei anderen Elementen (Ramsey *et al.*, 1987). Diese beobachteten Effekte konnten bislang durch die herkömmlichen Gerätekalibrierungen nicht vermieden werden. de

Villiers *et al.* (2002) entwickelten daher zur Verbesserung der Genauigkeit einen neuen Algorithmus zur Kalibrierung und Messung von Element/Ca-Verhältnissen in biogenen Karbonaten. Die Grundlagen dieser neuen Methode sollen an die Problemstellung dieser Arbeit angepasst und für zukünftige Arbeiten am Institut etabliert werden.

Die Kalibrierung wird ähnlich den konventionellen Methoden mit einer Reihe von unterschiedlichen Standardlösungen durchgeführt. Allerdings enthalten die neuen Standardlösungen eine festgelegte Kalziumkonzentration als konstanten Matrixhintergrund. Die Kalziumkonzentration beträgt in diesem Fall für alle Lösungen 30 ppm. Die nötigen Variationen für eine Kalibrierung finden lediglich über die entsprechenden Element/Ca-Verhältnisse statt (Tab. 11). Die Intensitätsverhältnisse der Element/Ca-Verhältnisse werden direkt berechnet und über den Nennwerten der jeweiligen Standardlösung aufgetragen (Abb. 45). Die Auswahl der Spektrallinien zur Bestimmung der Element/Ca-Verhältnisse erfolgt aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber den beschriebenen Matrixeffekten. Für die weiteren Analysen wurden die folgenden Spektrallinienkombinationen gewählt: Mg285/Ca315, Sr421/Ca315, Ba455/Ca315 und Al396/Ca315.

Tab. 11 Zusammensetzung der verwendeten Standardlösungen mit einer konstanten Kalziumkonzentration von 30 ppm als Matrixhintergrund.

Element	Cal 0	Cal 1	Cal 2	Cal 3	Cal 4	Cal 5
Sr/Ca [mmol/mol]	0	0,22	0,91	1,82	3,65	7,31
Ba/Ca [mmol/mol]	0	0,14	0,58	1,16	2,33	4,66
Mg/Ca [mmol/mol]	0	0,41	1,64	3,29	6,59	13,19
Al/Ca [mmol/mol]	0	0,37	1,48	2,97	5,94	11,88

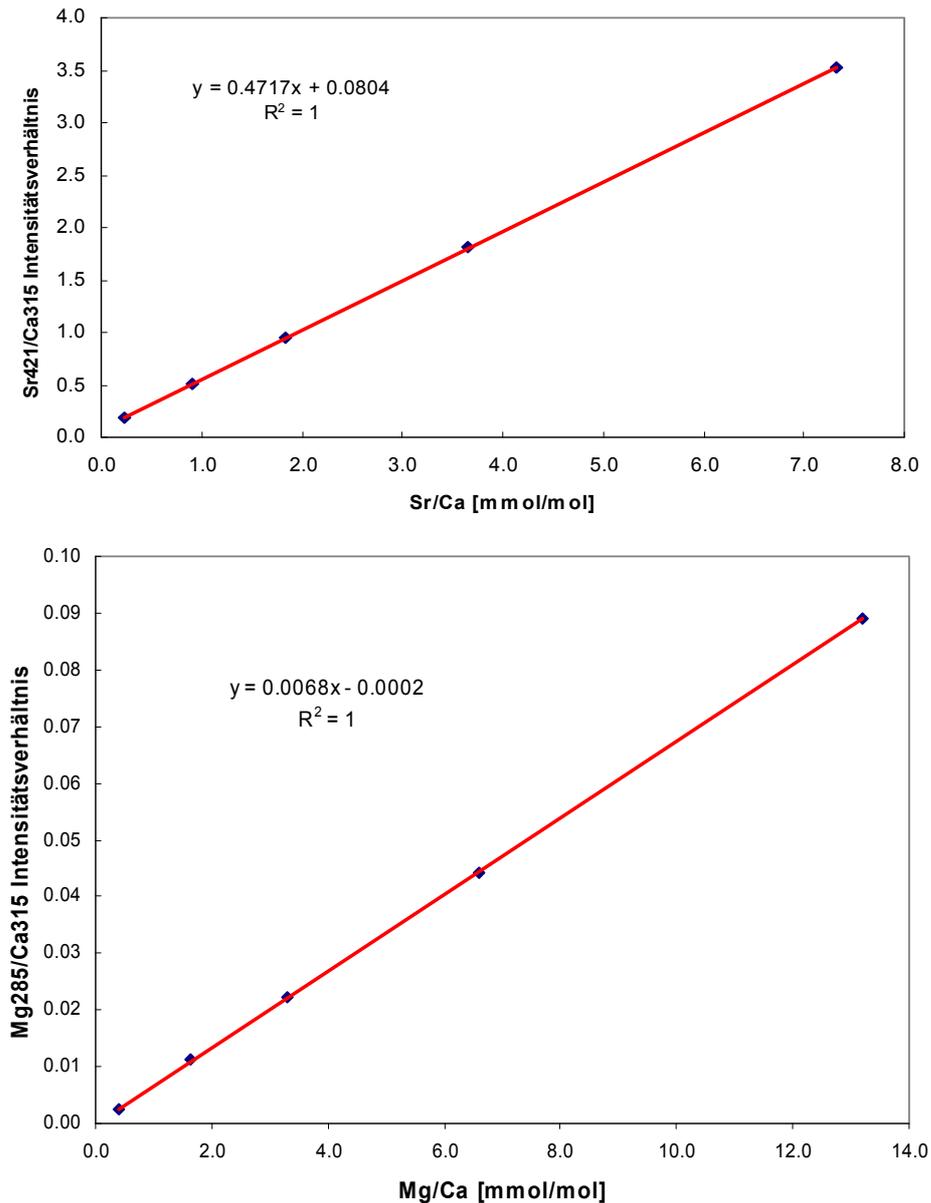


Abb. 45 Extern durchgeführte Intensitätsverhältniskalibrierungen für die Elementverhältnisse Sr421/Ca315 und Mg285/Ca315. Die Zusammensetzung der Standardlösungen und ihre Nennwerte sind der Tabelle 11 zu entnehmen.

Diese Strategieänderung bei der Kalibrierung zur exakten Bestimmung von Element/Ca-Verhältnissen in Coccolithen-Karbonaten ermöglicht eine Verminderung der Kalzium-Matrixeffekte. Die Ergebnisse eines entsprechenden Vergleichs zwischen einer konventionellen und der neu eingeführten Kalibrierung sind in der Abbildung 46 dargestellt. Die Daten zeigen deutlich, dass die ermittelten Sr/Ca-Verhältnisse unter Anwendung einer klassischen Kalibrierung den Sollwert eines

zertifizierten Standards (Okai *et al.*, 2001) unterschreiten. Des Weiteren zeigen die Messungen signifikante Unterschiede im Bezug auf die verwendeten Kalziumspektrallinien (Ca315, Ca317, Ca422). Die Kombination aus den Spektrallinien Sr421 und Ca422 zeigt dabei die größte Abweichung vom Sollwert der benutzten Standardlösung. Dagegen zeigen die Sr/Ca-Werte, die mit Hilfe der Intensitätsverhältniskalibrierung (*calculated*) bestimmt wurden, die geringste Abweichung vom Sollwert (*true*),

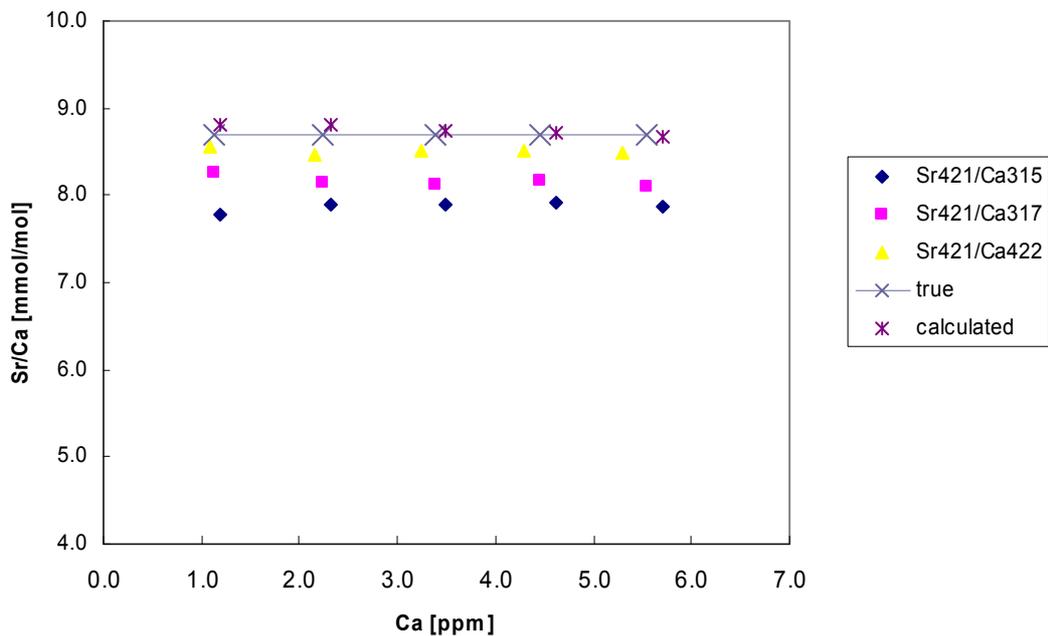
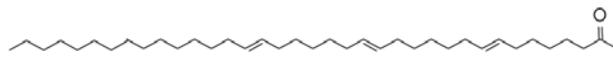


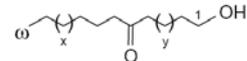
Abb. 46 Vergleich zwischen einer konventionellen Kalibrierung in der ICP-OES-Analytik und der neu eingeführten Intensitätsverhältniskalibrierung zur Bestimmung von Element/Ca-Verhältnissen in marinen Karbonaten.

10.2 Strukturen ausgewählter Biomarker

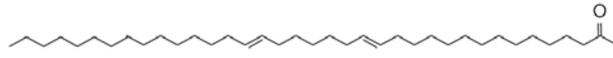
C₃₇-Alkenone, Keto-ole und Diole



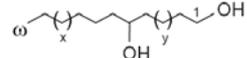
C_{37,3}-Alkenon Heptatriaconta-8E,15E,22E-trien-2-on



n-Alkan-n-on-1-ole (Keto-ole)



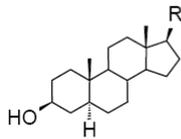
C_{37,2}-Alkenon Heptatriaconta-15E,22E-dien-2-on



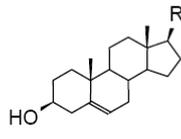
n-Alkan-1,n-diole (Dirole)

Steroide

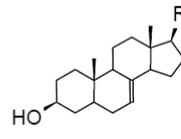
Steroidgrundgerüste (Auswahl)
(R=Seitenkette)



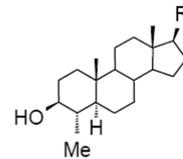
(A) 5α-3β-ol



(B) Δ⁵-3β-ol



(C) Δ⁷-3β-ol



(D) 4Methyl-5α-3β-ol

Steroidseitenketten (Auswahl)
(N=Grundgerüst)



(1) 24-nor-Δ²²



(2) 24-nor-Δ²²



(3)



(4) Δ²²



(5) 27-nor-24-Me



(6) 27-nor-24-Me-Δ



(7) 24-Me



(8) 24-Me-Δ²²



(9) 24-Me-Δ²⁴⁽²⁸⁾



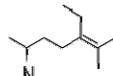
(10) 24-Et



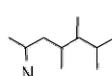
(11) 24-Et-Δ²²



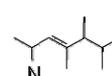
(12) 24-Et-Δ²⁴⁽²⁸⁾



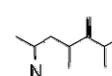
(13) 24-Et-Δ²⁴



(14) 23,24-DiMe



(15) 23,24-DiMe-Δ²²



(16) 23,24-DiMe-Δ²⁴⁽²⁸⁾

Verkürzter Name	Systematischer Name	Struktur
Cholesterol	Cholest-5-en-3β-ol	B3
Diatomsterol	24-Methylcholesta-5,22-dien-3β-ol	B4
β-Sitosterol	24-Ethylcholestan-5-en-3β-ol	B10

10.3 Tabellenanhang (Analysedaten)

Sedimentkern (Geob)	Coccolithen-Karbonat [wt%]	Gesamtkarbonat [wt%]	Coccolithen-Karbonat [%]	CaCO ₃ [%]	C _{37:2} -Alkane [ng/g]	TOC [%]	annual PO ₄ ³⁻ [µM]	min, PO ₄ ³⁻ [µM]	max, PO ₄ ³⁻ [µM]	annual NO ₃ ⁻ [µM]	min, NO ₃ ⁻ [µM]	max, NO ₃ ⁻ [µM]	annual SST [°C]	min, SST [°C]	max, SST [°C]	Chlorophyll annual [mg/m ³]	Januar-März Chlorophyll [mg/m ³]	April-Juni Chlorophyll [mg/m ³]	Juli-September Chlorophyll [mg/m ³]	Oktober-Dezember Chlorophyll [mg/m ³]	Sr/Ca [mmol/mol]	
Angola Coastal Current (ANG)																						
1016-3			15,60	712,00	1,56	0,27	0,40	1,26	0,04	2,81	20,75	28,08	0,18	0,34	0,22	1,71	3,16	1,76				
Benguela Coastal Current (BENG)																						
1028-4			91,40	352,00	0,46	0,59	0,29	0,94	0,65	12,73	16,63	21,99	2,91	3,92	2,03	2,48	3,88	1,69				
1703-5	3,03	57,20	5,30	9,50	3,23	0,75	0,38	1,24	1,60	17,69	15,91	22,84	1,40	2,06	1,32	2,34	3,80	1,18				
1706-1	6,16	70,70	8,72	55,40	4,27	0,93	0,58	1,34	3,48	16,97	15,41	20,97	2,48	3,39	1,87	2,54	3,91	1,39				
1710-2	17,45	86,00	20,29	86,00	0,49	0,60	0,43	0,93	1,28	7,27	15,80	20,35	4,18	5,39	2,48	2,54	3,93	2,11				
1711-5	24,83	80,70	30,77	80,70	1,74	0,71	0,44	1,10	4,73	8,23	15,12	19,45	4,27	5,45	2,52	2,57	3,94	2,02				
1712-2	9,40	75,20	12,50	75,20	3,71	0,71	0,44	1,10	4,73	8,23	15,12	19,45	4,27	5,45	2,52	2,57	3,94	1,84				
3603-1	25,45	69,40	36,67	69,20	0,58	0,51	0,28	0,69	1,77	2,88	15,99	20,27	0,73	0,64	1,08	0,82	1,38	1,75				
South Atlantic Tropical Gyre (SATL)																						
1032-2			97,80	19,00	0,15	0,32	0,08	0,55	2,68	7,00	17,69	22,54	3,56	4,76	2,23	2,37	3,78	1,17				
1214-2	24,84	95,80	25,93	93,60	0,16	0,31	0,10	0,59	1,45	4,87	17,34	22,08	3,53	4,95	2,28	2,30	3,77	2,15				
1413-1	36,32	95,00	38,23	26,00		0,18	0,01	0,25	0,13	0,44	23,19	25,38	0,11	1,72	0,13	2,07	3,48	2,43				
Eastern Tropical Atlantic (ETRA)																						
1041-1			91,20	74,00	0,35	0,21	0,08	0,48	0,58	2,25	23,02	28,23	0,15	0,12	0,19	0,39	0,36	1,75				
1117-3	15,00	90,40	16,59	90,40	0,24	0,16	0,05	0,23	0,29	1,20	23,51	28,17	0,15	0,11	0,18	0,07	0,44	1,81				
1903-1	48,82	95,00	51,39			0,18	0,02	0,25	0,23	1,15	23,79	27,50	0,15	0,16	0,16	0,78	0,42	2,40				
Western Tropical Atlantic (WTRA)																						
3117-3			72,30		0,45	0,16	0,05	0,41	0,39	2,07	26,23	28,41	0,10	0,10	0,12	0,07	0,13	4,80				
Brazil Current (BRAZ)																						
2109-3	24,45	52,60	46,49	50,70	0,45	0,18	0,07	0,36	1,25	3,13	20,79	25,93	0,23	0,22	0,42	0,96	0,45	1,92				

Tab. 12 Karbonatgehalte und Konzentrationen der Coccolithophoridenkarbonate (Baumann *et al.*, 2003), Ergebnisse der Alkenonanalysen (Benthien *et al.*, 2002), PO₄³⁻, NO₃⁻-Konzentrationen und Oberflächenwassertemperaturen abgeschätzt aus einer Wassertiefe von 10 m (Conkright *et al.*, 2002), Neben den jährlichen Mittelwerten sind auch die Minima bzw. Maxima aus den saisonalen Mittelwerten aufgelistet, Die Chlorophyllkonzentrationen sind im jährlichen Mittel und im saisonalen Mittel dargestellt.

10. ANHANG

Teufe [m]	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{ora} [%]	MARCaCO ₃ [mg/cm ² ka]	MAR C _{ora} [mg/cm ² ka]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Dichte [g/cm ³]
0,0	2,0	61,8	0,3	3985,1	18,9	4,9	1,3
0,1	3,0	57,3	0,3	3734,1	16,6	4,9	1,3
0,1	4,0	60,1	0,2	4189,4	16,1	5,2	1,3
0,2	4,8	60,0	0,2	5631,3	19,7	7,0	1,3
0,2	5,5	62,7	0,2	5916,0	22,1	7,0	1,4
0,3	6,1	64,8	0,2	7931,9	21,7	9,0	1,4
0,3	6,6	62,9	0,2	7720,0	22,7	9,0	1,4
0,4	7,2	60,6	0,2	8218,4	33,3	10,1	1,3
0,4	7,7	59,8	0,2	8118,7	25,1	10,1	1,3
0,5	8,2	60,4	0,2	7895,7	25,7	9,7	1,3
0,5	8,7	60,7	0,2	7900,4	23,9	9,7	1,3
0,6	9,2	59,4	0,2	6854,7	21,7	8,7	1,3
0,6	9,8	55,3	0,2	6401,2	28,3	8,7	1,3
0,7	10,4	53,4	0,3	5354,2	27,9	7,5	1,3
0,7	11,1	51,7	0,4	5148,6	40,0	7,5	1,3
0,8	11,7	52,8	0,5	4639,2	43,9	6,6	1,3
0,8	12,5	51,1	0,6	4352,6	50,2	6,5	1,3
0,9	13,3	50,1	0,6	3961,2	46,0	6,0	1,3
0,9	14,2	47,1	0,6	3424,6	46,6	5,7	1,3
1,0	16,0	47,6	0,7	3103,5	45,1	5,1	1,3
1,1	17,0	46,8	0,7	3022,6	42,8	5,1	1,3
1,1	18,0	46,4	0,5	2750,1	32,3	4,7	1,3
1,2	19,1	47,1	0,5	2806,9	30,6	4,8	1,3
1,2	20,2	47,5	0,6	2659,4	32,7	4,5	1,3
1,3	21,3	48,3	0,6	2699,1	35,2	4,5	1,2
1,3	22,4	47,7	0,6	2579,4	31,6	4,3	1,2
1,4	23,6	46,1	0,6	2455,9	30,0	4,3	1,2
1,4	24,7	45,4	0,7	2400,0	36,6	4,3	1,2
1,5	25,9	47,3	0,6	2540,5	32,1	4,3	1,3
1,5	27,1	49,5	0,5	2642,4	27,9	4,3	1,3
1,6	28,3	50,0	0,5	2691,9	27,2	4,3	1,3
1,6	29,4	51,3	0,5	2835,6	25,3	4,3	1,3
1,7	30,6	53,5	0,5	2968,6	25,7	4,3	1,3
1,7	31,7	56,3	0,5	3207,0	26,8	4,4	1,3
1,8	32,9	57,0	0,5	3316,4	29,1	4,5	1,3
1,8	34,0	58,8	0,5	3447,3	30,6	4,5	1,3
1,9	35,1	59,4	0,5	3605,9	27,5	4,7	1,3
1,9	36,1	60,0	0,4	3621,7	24,9	4,7	1,3
2,0	37,1	61,0	0,5	3916,1	29,5	5,0	1,3
2,0	38,2	59,7	0,4	3844,5	27,3	5,0	1,3
2,1	39,1	61,0	0,4	4227,7	29,4	5,3	1,3
2,1	40,1	59,9	0,4	4162,0	29,7	5,3	1,3
2,2	41,0	60,7	0,4	4498,1	33,0	5,7	1,3
2,2	41,8	58,5	0,4	4270,9	28,3	5,7	1,3
2,3	42,7	59,0	0,4	4756,9	30,4	6,3	1,3
2,3	43,5	62,0	0,4	5036,4	33,5	6,2	1,3
2,4	44,3	60,9	0,4	5442,4	35,6	6,8	1,3
2,4	45,0	59,3	0,4	5262,4	39,1	6,8	1,3

10. ANHANG

Teufe [m]	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{org} [%]	MARCaCO ₃ [mg/cm ² ka]	MAR C _{org} [mg/cm ² ka]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Dichte [g/cm ³]
2,5	45,7	59,3	0,4	5725,3	40,8	7,4	1,3
2,5	46,4	59,4	0,4	5794,8	43,8	7,5	1,3
2,6	47,0	60,2	0,4	6235,9	43,7	7,9	1,3
2,6	47,7	60,7	0,5	6518,0	50,3	8,2	1,3
2,7	48,3	61,4	0,5	6832,1	54,4	8,4	1,3
2,7	48,8	57,8	0,5	6733,1	56,3	8,8	1,3
2,8	49,4	58,0	0,5	6698,5	57,2	8,8	1,3
2,8	50,0	59,2	0,4	7290,7	47,4	9,4	1,3
2,9	50,5	59,8	0,4	7491,5	44,3	9,4	1,3
2,9	51,0	60,0	0,4	7465,0	46,5	9,4	1,3
3,0	51,5	60,6	0,5	7836,8	59,3	9,9	1,3
3,1	52,5	62,3	0,3	8310,6	42,2	10,1	1,3
3,2	53,5	64,1	0,4	8429,2	47,6	10,1	1,3
3,3	54,5	65,3	0,3	8553,4	40,2	9,8	1,3
3,4	55,6	66,3	0,3	8295,7	41,3	9,3	1,3
3,5	56,7	65,6	0,3	7659,2	39,2	8,7	1,3
3,6	57,9	63,3	0,4	6776,9	38,0	8,0	1,3
3,7	59,2	59,4	0,5	5796,5	44,9	7,4	1,3
3,8	60,6	54,8	0,5	4844,4	41,7	6,7	1,3
3,9	62,1	51,6	0,5	4125,6	39,5	6,2	1,3
4,0	63,7	48,0	0,6	3481,6	41,8	5,7	1,3
4,1	65,5	46,5	0,6	3098,4	39,4	5,2	1,3
4,2	67,5	44,0	0,5	2669,6	28,6	4,9	1,3
4,3	69,5	52,2	0,4	3158,4	22,5	4,6	1,3
4,4	71,7	54,5	0,4	3158,0	20,3	4,4	1,3
4,5	74,1	57,4	0,2	3261,2	13,9	4,2	1,3
4,6	76,6	66,2	0,3	3635,1	14,9	4,0	1,4
4,7	79,1	70,8	0,2	3698,4	12,7	3,9	1,4
4,8	81,8	57,1	0,5	2890,5	22,9	3,7	1,4
4,9	84,6	61,2	0,3	2996,4	12,9	3,6	1,4
5,0	87,4	61,0	0,3	2925,0	15,3	3,5	1,4
5,1	90,2	60,4	0,3	2835,3	13,5	3,5	1,4
5,2	93,1	60,9	0,3	2832,6	16,1	3,4	1,3
5,3	96,0	58,4	0,3	2692,6	13,0	3,4	1,3
5,3	97,5	60,3	0,3	2826,4	15,0	3,5	1,4
5,4	98,9	59,8	0,3	2815,1	13,6	3,5	1,4
5,4	100,3	59,7	0,3	2878,0	12,2	3,5	1,4
5,5	101,8	60,3	0,2	2894,6	11,9	3,5	1,4
5,5	103,2	62,8	0,2	3014,7	11,6	3,5	1,4
5,6	104,6	58,7	0,3	2931,9	14,3	3,6	1,4
5,6	106,0	65,1	0,2	3183,8	11,9	3,6	1,4
5,7	107,3	66,5	0,2	3366,2	12,0	3,7	1,4
5,7	108,7	66,3	0,3	3335,4	14,9	3,7	1,4
5,8	110,0	63,7	0,2	3361,8	12,5	3,8	1,4
5,8	111,3	60,1	0,2	3136,4	12,2	3,8	1,4
5,9	112,6	58,5	0,2	3199,3	13,2	4,0	1,4
5,9	113,9	60,1	0,3	3267,2	15,2	4,0	1,4
6,0	115,1	58,3	0,2	3227,9	13,3	4,1	1,4
6,0	116,3	55,3	0,3	3113,5	15,8	4,2	1,4
6,1	117,5	55,7	0,3	3170,8	14,6	4,3	1,3

10. ANHANG

Teufe [m]	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{org} [%]	MARCaCO ₃ [mg/cm ² ka]	MAR C _{org} [mg/cm ² ka]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Dichte [g/cm ³]
6,1	118,7	56,9	0,2	3409,6	14,1	4,4	1,3
6,2	119,8	57,6	0,2	3383,8	13,6	4,3	1,4
6,2	120,9	60,7	0,3	3776,9	15,9	4,7	1,3
6,3	122,0	66,1	0,2	4125,4	11,5	4,7	1,3
6,3	123,0	68,2	0,2	4465,3	10,7	4,9	1,3
6,4	124,1	67,3	0,2	4346,2	12,4	4,8	1,4
6,4	125,1	67,9	0,2	4719,9	12,0	5,1	1,4
6,5	126,1	61,6	0,2	4227,5	15,5	5,0	1,4
6,5	127,0	67,3	0,2	4829,5	12,9	5,4	1,3
6,6	128,0	56,4	0,2	4085,7	17,5	5,4	1,3
6,6	128,9	54,8	0,3	4056,6	22,1	5,6	1,3
6,7	129,8	60,6	0,3	4465,6	23,2	5,6	1,3
6,7	130,7	53,1	0,4	3975,1	30,5	5,7	1,3
6,8	131,6	53,4	0,5	3973,0	40,1	5,7	1,3
6,8	132,5	51,4	0,5	3955,3	37,0	5,9	1,3
6,9	133,3	55,9	0,4	4307,8	34,3	5,9	1,3
6,9	134,2	53,7	0,4	4129,2	32,0	5,9	1,3
7,0	135,0	54,3	0,5	4147,8	38,9	5,9	1,3
7,0	135,9	57,6	0,5	4312,4	34,4	5,7	1,3
7,1	136,8	56,7	0,5	4395,5	40,3	5,9	1,3
7,1	137,6	58,2	0,5	4359,9	33,9	5,7	1,3
7,2	138,5	59,0	0,4	4330,2	31,5	5,6	1,3
7,2	139,4	60,2	0,4	4450,1	30,0	5,6	1,3
7,3	140,3	62,2	0,4	4389,7	25,8	5,3	1,3
7,3	141,2	63,8	0,4	4619,8	29,2	5,4	1,3
7,4	142,2	62,7	0,4	4322,3	30,0	5,1	1,3
7,4	143,2	58,4	0,5	4015,6	31,3	5,1	1,3
7,5	145,2	58,2	0,4	3671,4	23,0	4,8	1,3
7,6	146,3	53,4	0,4	3130,7	21,6	4,4	1,3
7,6	147,4	54,7	0,4	3204,9	25,2	4,4	1,3
7,7	148,5	55,2	0,5	3036,5	25,2	4,2	1,3
7,7	149,7	55,9	0,4	3084,2	23,1	4,2	1,3
7,8	150,9	59,0	0,4	3071,0	21,5	3,9	1,3
7,8	152,2	58,7	0,4	2984,9	20,3	3,8	1,3
7,9	153,5	51,1	0,3	2551,9	16,4	3,8	1,3
7,9	154,9	55,5	0,4	2615,6	16,8	3,6	1,3
8,0	156,4	61,8	0,3	2922,2	14,7	3,5	1,3
8,0	157,9	66,2	0,3	2955,6	11,4	3,3	1,4
8,1	159,4	62,2	0,2	2787,7	9,6	3,3	1,4
8,1	161,0	69,9	0,3	2925,6	11,4	3,1	1,4
8,2	162,6	71,8	0,3	2997,1	11,4	3,0	1,4
8,2	164,3	59,1	0,3	2320,5	10,5	2,9	1,4
8,3	166,0	68,1	0,3	2678,9	12,0	2,9	1,4
8,3	167,8	60,2	0,3	2226,1	10,9	2,7	1,4
8,4	169,7	65,7	0,3	2444,2	11,7	2,7	1,4
8,6	179,5	56,0	0,4	1814,1	12,2	2,4	1,3
8,7	181,6	56,5	0,4	1817,9	11,9	2,4	1,3
8,7	183,7	53,8	0,4	1707,1	12,9	2,4	1,3
8,8	185,8	55,0	0,4	1721,5	12,2	2,4	1,3

10. ANHANG

Teufe [m]	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{org} [%]	MARCaCO ₃ [mg/cm ² ka]	MAR C _{org} [mg/cm ² ka]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Dichte [g/cm ³]
8,8	187,9	54,9	0,3	1728,2	8,6	2,4	1,3
8,9	190,1	58,7	0,3	1846,1	8,4	2,3	1,4
8,9	192,2	58,3	0,2	1830,3	7,4	2,3	1,4
9,0	194,4	61,1	0,2	1911,6	6,7	2,3	1,3
9,0	196,5	66,0	0,2	2102,1	7,7	2,3	1,4
9,1	198,7	69,6	0,2	2287,9	8,0	2,4	1,4
9,1	200,8	68,6	0,2	2245,2	6,5	2,4	1,4
9,2	202,9	69,0	0,2	2304,8	5,7	2,4	1,4
9,2	204,9	65,2	0,2	2162,3	5,3	2,4	1,4
9,3	206,9	61,2	0,2	2132,2	6,4	2,6	1,4
9,3	208,9	61,6	0,2	2142,2	8,6	2,6	1,4
9,4	210,8	62,5	0,2	2271,9	8,9	2,7	1,4
9,4	212,7	64,2	0,2	2365,4	7,7	2,7	1,4
9,5	214,5	62,5	0,2	2398,2	7,3	2,8	1,4
9,5	216,2	70,0	0,3	2769,9	10,0	2,9	1,4
9,6	217,9	67,2	0,1	2778,2	6,1	3,0	1,4
9,6	219,5	71,3	0,2	3160,6	6,8	3,2	1,4
9,7	221,1	68,8	0,1	3024,6	6,3	3,2	1,4
9,7	222,6	69,5	0,2	3345,4	8,2	3,5	1,4
9,8	224,0	71,5	0,2	3446,2	10,8	3,5	1,4
9,8	225,3	68,4	0,2	3619,8	12,2	3,8	1,4
9,9	226,6	65,7	0,2	3455,9	12,4	3,8	1,4
9,9	227,9	66,2	0,3	3739,9	15,6	4,2	1,4
10,0	229,1	64,9	0,2	3677,8	12,1	4,2	1,4
10,0	230,3	60,4	0,2	3390,0	13,2	4,2	1,3
10,1	231,5	60,6	0,2	3426,8	13,5	4,2	1,4
10,1	232,7	65,1	0,2	3546,8	11,0	4,0	1,4
10,2	233,9	67,0	0,2	3608,0	8,8	4,0	1,3
10,2	235,2	70,6	0,1	3370,6	6,3	3,5	1,4
10,3	236,6	71,3	0,2	3401,8	9,3	3,5	1,4
10,3	238,1	66,9	0,2	2702,6	8,2	3,0	1,4
10,4	239,8	67,8	0,2	2584,5	6,2	2,8	1,4
10,4	241,6	60,5	0,2	2109,7	8,2	2,6	1,4
10,5	243,5	59,7	0,2	2716,2	10,2	3,4	1,3
10,5	245,0	62,8	0,3	2812,7	14,5	3,3	1,3
10,6	246,4	62,9	0,3	2866,9	14,6	3,3	1,4
10,6	247,9	63,3	0,3	2868,2	13,3	3,3	1,4
10,7	249,5	64,3	0,3	2987,1	12,8	3,3	1,4
10,7	251,0	68,3	0,3	3163,6	12,6	3,3	1,4
10,8	252,5	67,4	0,2	3073,2	10,8	3,3	1,4
10,8	254,0	66,4	0,2	3081,9	9,3	3,3	1,4
10,9	255,5	69,2	0,2	3160,1	11,2	3,3	1,4
10,9	257,0	71,1	0,2	3220,8	11,1	3,3	1,4
11,0	258,6	70,3	0,2	3172,9	10,7	3,2	1,4
11,0	260,1	67,1	0,3	3050,6	14,4	3,3	1,4
11,1	261,6	64,3	0,3	2876,8	11,5	3,2	1,4
11,1	263,2	66,9	0,3	2979,2	13,4	3,2	1,4
11,2	264,7	59,6	0,3	2668,2	12,0	3,2	1,4

10. ANHANG

Teufe [m]	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{org} [%]	MAR CaCO ₃ [mg/cm ² ka]	MAR C _{org} [mg/cm ² ka]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Dichte [g/cm ³]
11,2	266,3	50,1	0,3	2252,4	13,9	3,2	1,4
11,3	267,9	57,4	0,3	2531,2	13,8	3,2	1,4
11,3	269,4	61,0	0,3	2698,6	12,4	3,2	1,4
11,4	271,0	65,3	0,2	2872,0	7,9	3,1	1,4
11,4	272,6	68,1	0,2	2961,4	8,8	3,1	1,4
11,5	274,2	73,3	0,2	3086,9	7,2	3,0	1,4
11,5	275,9	75,4	0,2	3194,2	7,6	3,0	1,4
11,6	277,5	75,2	0,1	3203,7	5,8	3,0	1,4
11,6	279,2	76,9	0,2	3182,5	7,9	2,9	1,4
11,7	280,9	75,7	0,2	3163,1	8,8	2,9	1,4
11,7	282,6	72,9	0,2	2943,4	8,9	2,9	1,4
11,8	284,4	72,2	0,2	2924,0	9,3	2,9	1,4
11,8	286,1	68,9	0,2	2690,3	9,5	2,8	1,4
11,9	287,9	69,8	0,2	2693,8	6,0	2,7	1,4
11,9	289,8	71,3	0,2	2639,3	5,8	2,7	1,4
12,0	291,6	73,0	0,2	2730,9	6,4	2,6	1,4
12,0	293,5	73,4	0,2	2480,4	7,0	2,6	1,3
12,1	295,5	72,8	0,3	2631,8	9,6	2,6	1,4
12,1	297,4	74,5	0,2	2640,5	6,1	2,5	1,4
12,2	299,4	73,4	0,2	2572,8	5,9	2,5	1,4
12,2	301,5	66,2	0,3	2241,1	11,0	2,4	1,4
12,3	303,6	61,5	0,2	2008,2	6,7	2,4	1,4
12,3	305,7	63,0	0,2	2012,4	6,8	2,3	1,4
12,4	307,9	65,0	0,2	2034,4	7,4	2,2	1,4
12,4	310,1	64,4	0,2	2006,9	5,6	2,2	1,4
12,5	312,4	64,4	0,3	1943,2	8,7	2,2	1,4
12,5	314,7	65,4	0,1	1947,6	4,2	2,1	1,4
12,6	317,1	66,0	0,1	1932,8	4,4	2,1	1,4
12,6	319,5	73,8	0,1	2113,2	3,8	2,0	1,4
12,7	322,0	72,9	0,2	2025,2	4,6	2,0	1,4
12,7	324,5	58,0	0,2	1564,0	4,1	2,0	1,4
12,8	327,1	57,7	0,2	1529,8	4,6	1,9	1,4
12,8	329,7	59,3	0,2	1525,7	5,3	1,9	1,4
12,9	332,4	59,1	0,3	1501,5	8,8	1,9	1,4
12,9	335,1	58,7	0,3	1457,8	7,6	1,8	1,4
13,0	337,8	58,1	0,2	1448,2	6,1	1,8	1,4
13,0	340,7	61,7	0,3	1520,9	6,4	1,8	1,4
13,1	346,4	65,7	0,2	1562,3	5,3	1,7	1,4
13,2	352,3	67,9	0,3	1556,8	7,5	1,7	1,4
13,3	358,4	58,5	0,2	1336,5	4,1	1,6	1,4
13,4	364,7	68,2	0,2	1544,9	4,7	1,6	1,4
13,5	367,8	66,6	0,2	1498,3	4,3	1,6	1,4

Tab. 13 Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 370 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Teufe (m), Alter (ka), CaCO₃-Gehalte (%), C_{org}-Gehalte (%), CaCO₃-Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm²ka), C_{org}-Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm²ka), Sedimentationsrate (cm/ka) und Trockendichten (g/cm³) (Thevenon et al., 2004).

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	Σ n-Alkohole (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	Σ n-Alkohole (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	Σ n-Alkohole (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	Σ n-Alkohole (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]
7411	6	3,0	30,07	0,50	26,21	0,44
7422	41	7,7	19,59	0,49	17,18	0,43
7432	71	11,1	17,39	0,70	14,47	0,58
7434	76	11,7	23,96	1,05	11,69	0,51
7436	81	12,5	96,47	4,84	36,89	1,85
7444	106	17,0	29,12	1,25	20,26	0,87
7446	111	18,0	37,14	1,20	19,57	0,63
7449	121	20,2	76,73	2,51	11,88	0,39
7453	131	22,4	112,08	3,54	52,21	1,65
7455	136	23,6	80,40	2,41	25,88	0,78
7458	146	25,9	38,38	1,23	21,94	0,70
7460	151	27,1	26,38	0,74	14,76	0,41
7462	156	28,3	25,54	0,69	14,17	0,39
7463	161	29,4	44,49	1,13	17,83	0,45
7464	166	30,6	37,38	0,96	13,03	0,33
7465	171	31,7	11,16	0,30	10,48	0,28
7466	176	32,9	25,62	0,75	19,58	0,57
7468	186	35,1	12,93	0,36	12,53	0,34
7469	191	36,1	19,68	0,49	16,29	0,41
7470	196	37,1	16,83	0,50	15,85	0,47
7471	201	38,2	41,52	1,13	20,55	0,56
7474	216	41,0	22,33	0,74	19,66	0,65
7476	226	42,7	26,08	0,79	29,58	0,90
7478	236	44,3	14,65	0,52	20,29	0,72
7478b	236	44,3	0,00	0,00	0,00	0,00
7479	241	45,0	50,24	1,96	41,45	1,62
7481	251	46,4	32,40	1,42	35,85	1,57
7482	256	47,0	50,35	2,20	62,19	2,72
7483	261	47,7	16,92	0,85	19,12	0,96
7485	271	48,8	28,12	1,58	17,70	1,00
7487	281	50,0	56,07	2,66	48,66	2,31
7488	286	50,5	37,44	1,66	36,06	1,60
7489	291	51,0	174,02	8,09	39,02	1,81
7491	306	52,5	41,21	1,74	30,43	1,28
7492	316	53,5	0,00	0,00	0,00	0,00
7493	326	54,5	0,00	0,00	0,00	0,00
7494	336	55,6	7,50	0,31	7,85	0,32
7496	356	57,9	32,02	1,22	26,85	1,02
7497	366	59,2	39,32	1,76	25,93	1,16
7499	386	62,1	35,27	1,39	28,85	1,14
7504	436	71,7	15,23	0,31	21,57	0,44
7505	446	74,1	19,78	0,27	12,66	0,18
7507	466	79,1	21,88	0,28	27,37	0,35
7508	476	81,8	10,54	0,24	22,85	0,52
7509	486	84,6	23,99	0,31	30,66	0,39
7513	526	96,0	49,68	0,64	39,75	0,52
8607	541	100,3	55,91	0,68	63,11	0,77

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]
7515	546	101,8	0,00	0,00	0,00	0,00
8608	551	103,2	39,08	0,45	42,00	0,49
7517	566	107,3	93,27	1,12	61,97	0,74
7518	576	110,0	35,68	0,45	55,90	0,70
7519	586	112,6	22,95	0,30	49,72	0,65
7521	606	117,5	171,07	2,49	45,30	0,66
7522	616	119,8	72,15	0,98	24,72	0,34
8614	621	120,9	186,25	2,97	22,99	0,37
8616	641	125,1	139,54	1,67	26,88	0,32
7526	656	128,0	174,92	3,07	50,72	0,89
8618	661	128,9	138,12	3,06	42,53	0,94
8619	671	130,7	93,88	2,86	31,50	0,96
7528	676	131,6	146,00	5,86	25,20	1,01
8620	681	132,5	97,89	3,62	35,80	1,33
7529	686	133,3	141,03	4,83	55,83	1,91
7530	696	135,0	19,25	0,75	45,58	1,78
7531	706	136,8	45,49	1,83	45,35	1,83
8623	711	137,6	39,73	1,35	35,46	1,20
7532	716	138,5	0,00	0,00	0,00	0,00
7533	726	140,3	35,33	0,91	63,17	1,63
8625	741	141,2	27,09	0,79	36,34	1,06
7534	736	142,2	28,71	0,86	73,68	2,21
8626	741	143,2	27,75	0,87	26,65	0,83
7536	756	146,3	19,52	0,42	53,09	1,14
8628	761	147,4	24,73	0,62	35,24	0,89
7537	766	148,5	19,45	0,49	26,51	0,67
7540	796	156,4	113,31	1,66	27,88	0,41
8631	801	157,9	23,97	0,27	30,14	0,34
8632	811	161,0	67,30	0,77	39,49	0,45
7542	816	162,6	32,25	0,37	33,65	0,38
7543	826	166,0	27,94	0,33	44,83	0,54
7544	836	169,7	25,51	0,30	52,32	0,61
8638	901	196,5	40,84	0,31	36,03	0,28
8641	931	208,9	84,67	0,73	37,02	0,32
7558	986	226,6	133,75	1,66	23,88	0,30
8650	1021	235,2	83,61	0,53	30,86	0,19

Tab. 14 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe (cm), Alter (ka), Summe der Gehalte der C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-*n*-Alkohole ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$), Summe der Gehalte der C₂₂-, C₂₄- und C₂₆-*n*-Alkohole ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$).

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	Σ n-Fettsäuren (C _{16:1} +C _{18:1}) [µg/g C _{org}]	Σ n-Fettsäuren (C _{16:1} +C _{18:1}) [µg/cm ² ka]	Σ n-Fettsäuren (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [µg/g C _{org}]	Σ n-Fettsäuren (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [µg/cm ² ka]	Σ n-Fettsäuren (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [µg/g C _{org}]	Σ n-Fettsäuren (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [µg/cm ² ka]
7411	6	3,0	15,57	0,26	241,04	4,01	225,28	3,74
7422	41	7,7	81,80	2,05	174,41	4,38	57,49	1,44
7432	71	11,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7433	73	11,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7434	76	11,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7436	81	12,5	10,89	0,55	439,10	22,04	26,01	1,31
7444	106	17,0	18,04	0,77	493,16	21,12	11,08	0,47
7446	111	18,0	15,66	0,51	115,92	3,74	21,57	0,70
7449	121	20,2	6,74	0,22	97,23	3,18	25,92	0,85
7453	131	22,4	46,44	1,47	296,60	9,37	57,31	1,81
7455	136	23,6	36,35	1,09	242,24	7,26	26,29	0,79
7458	146	25,9	26,16	0,84	239,58	7,68	34,16	1,10
7460	151	27,1	40,27	1,12	233,29	6,51	47,70	1,33
7462	156	28,3	40,46	1,10	177,10	4,82	22,48	0,61
7463	161	29,4	94,97	2,41	307,31	7,79	24,51	0,62
7464	166	30,6	34,30	0,88	335,42	8,61	55,90	1,44
7465	171	31,7	9,58	0,26	106,88	2,86	20,10	0,54
7466	176	32,9	50,28	1,46	178,33	5,19	29,16	0,85
7468	186	35,1	12,76	0,35	93,21	2,56	13,77	0,38
7469	191	36,1	11,79	0,29	153,41	3,82	24,72	0,62
7470	196	37,1	15,12	0,45	107,97	3,19	17,63	0,52
7471	201	38,2	45,11	1,23	211,71	5,78	29,37	0,80
7474	216	41,0	17,27	0,57	160,50	5,29	29,79	0,98
7476	226	42,7	12,21	0,37	176,35	5,36	15,92	0,48
7478	236	44,3	12,49	0,44	82,00	2,92	16,13	0,57
7478b	236	44,3	16,78	0,60	202,84	7,21	16,72	0,59
7479	241	45,0	15,76	0,62	145,21	5,68	13,54	0,53
7481	251	46,4	25,10	1,10	138,01	6,04	14,77	0,65
7482	256	47,0	35,99	1,57	459,97	20,11	21,93	0,96
7483	261	47,7	16,03	0,81	105,08	5,28	17,46	0,88
7485	271	48,8	17,96	1,01	85,24	4,80	10,69	0,60
7487	281	50,0	35,59	1,69	218,34	10,36	30,36	1,44
7488	286	50,5	16,23	0,72	119,67	5,31	12,81	0,57
7489	291	51,0	29,15	1,36	303,63	14,12	33,86	1,57
7491	306	52,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7492	316	53,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7493	326	54,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7494	336	55,6	13,62	0,56	58,75	2,42	15,01	0,62
7496	356	57,9	34,67	1,32	113,61	4,32	21,44	0,82
7497	366	59,2	33,92	1,52	90,46	4,06	12,51	0,56
7499	386	62,1	28,70	1,13	84,37	3,34	18,57	0,73
7504	436	71,7	18,43	0,37	70,09	1,43	16,62	0,34
7505	446	74,1	18,19	0,25	78,51	1,09	17,70	0,25
7507	466	79,1	15,26	0,19	131,58	1,68	26,25	0,33
7508	476	81,8	14,77	0,34	114,35	2,62	14,48	0,33
7509	486	84,6	20,92	0,27	149,98	1,93	29,13	0,37
7511	506	90,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	Σ n-Fettsäuren (C _{16:1} +C _{18:1}) [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	Σ n-Fettsäuren (C _{16:1} +C _{18:1}) [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	Σ n-Fettsäuren (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	Σ n-Fettsäuren (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	Σ n-Fettsäuren (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	Σ n-Fettsäuren (C ₂₂ +C ₂₄ +C ₂₆) [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]
7513	526	96,0	16,11	0,21	221,43	2,87	15,79	0,20
8607	541	100,3	24,02	0,29	162,76	1,99	22,86	0,28
7515	546	101,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8608	551	103,2	24,64	0,29	201,91	2,34	20,67	0,24
7517	566	107,3	25,10	0,30	172,39	2,07	10,33	0,12
7518	576	110,0	16,85	0,21	280,41	3,51	29,86	0,37
7519	586	112,6	9,67	0,13	93,36	1,23	6,07	0,08
7521	606	117,5	27,18	0,40	429,48	6,26	85,45	1,25
7522	616	119,8	35,38	0,48	223,36	3,03	52,15	0,71
8614	621	120,9	12,59	0,20	948,60	15,10	15,17	0,24
8616	641	125,1	46,25	0,55	438,87	5,25	42,09	0,50
7526	656	128,0	31,63	0,55	240,68	4,22	36,47	0,64
8618	661	128,9	35,66	0,79	415,34	9,20	61,84	1,37
8619	671	130,7	22,89	0,70	209,80	6,40	79,47	2,42
7528	676	131,6	15,24	0,61	297,99	11,96	36,56	1,47
8620	681	132,5	28,54	1,06	386,72	14,32	77,16	2,86
7529	686	133,3	48,17	1,65	611,37	20,96	83,19	2,85
7530	696	135,0	19,80	0,77	112,61	4,39	13,47	0,52
7531	706	136,8	16,57	0,67	161,70	6,51	17,37	0,70
8623	711	137,6	31,03	1,05	190,27	6,46	34,97	1,19
7532	716	138,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7533	726	140,3	22,86	0,59	125,23	3,24	21,16	0,55
8625	731	141,2	13,74	0,40	95,48	2,78	14,86	0,43
7534	736	142,2	32,64	0,98	215,57	6,47	51,41	1,54
8626	741	143,2	13,76	0,43	47,19	1,48	10,32	0,32
7536	756	146,3	20,71	0,45	173,93	3,75	31,95	0,69
8628	761	147,4	23,80	0,60	150,21	3,79	30,83	0,78
7537	766	148,5	16,57	0,42	85,36	2,15	16,14	0,41
7540	796	156,4	20,33	0,30	349,54	5,12	32,96	0,48
8631	801	157,9	10,00	0,11	210,26	2,40	46,02	0,53
8632	811	161,0	27,81	0,32	668,56	7,61	66,00	0,75
7542	816	162,6	12,79	0,15	160,67	1,83	50,25	0,57
7543	826	166,0	8,09	0,10	111,67	1,33	25,42	0,30
7544	836	169,7	6,47	0,08	148,25	1,73	33,62	0,39
8638	901	196,5	23,95	0,18	321,38	2,48	52,48	0,40
8641	931	208,9	17,72	0,15	242,99	2,09	32,49	0,28
7558	986	226,6	17,52	0,22	676,72	8,40	60,51	0,75
8650	1021	235,2	48,26	0,30	383,60	2,42	24,40	0,15

Tab. 15 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe (cm), Alter (ka), Summe der Gehalte der ungesättigten C_{16:1}- und C_{18:1}-n-Fettsäuren ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$), Summe der Gehalte der C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-n-Fettsäuren ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$), Summe der Gehalte der C₂₂-, C₂₄- und C₂₆-n-Fettsäuren ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$).

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	Cholesterol [$\mu\text{g/gCorg}$]	Cholesterol [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	β -Sitosterol [$\mu\text{g/gCorg}$]	β -Sitosterol [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]
7411	6	3,00	23,50	0,39	14,25	0,24
7417	26	6,08	1,51	0,03	5,29	0,11
7419	31	6,64	8,98	0,20	4,72	0,11
7422	41	7,65	26,97	0,68	3,42	0,09
7431	67	10,39	3,30	0,09	13,01	0,36
7436	81	12,52	8,77	0,44	0,00	0,00
7442	101	16,01	3,28	0,15	4,58	0,21
7444	106	16,99	7,28	0,31	3,23	0,14
7446	111	18,02	14,07	0,45	6,08	0,20
7449	121	20,17	9,66	0,32	6,25	0,20
7451	126	21,29	3,07	0,11	0,85	0,03
7453	131	22,42	57,98	1,83	12,96	0,41
7455	136	23,58	27,52	0,82	8,11	0,24
7457	141	24,74	8,95	0,33	11,92	0,44
7458	146	25,92	29,61	0,95	14,11	0,45
7460	151	27,09	26,17	0,73	5,60	0,16
7462	156	28,27	31,94	0,87	6,12	0,17
7463	161	29,44	53,90	1,37	4,32	0,11
7464	166	30,59	33,61	0,86	4,12	0,11
7465	171	31,74	9,77	0,26	2,75	0,07
7466	176	32,86	33,79	0,98	5,69	0,17
7468	186	35,05	11,15	0,31	6,58	0,18
7469	191	36,12	16,13	0,40	10,76	0,27
7470	196	37,14	12,82	0,38	7,96	0,24
7471	201	38,15	44,32	1,21	11,80	0,32
7474	216	40,96	22,28	0,73	11,39	0,38
7476	226	42,67	15,98	0,49	7,72	0,23
7478	236	44,26	20,87	0,74	5,11	0,18
7479	241	44,99	35,95	1,41	13,87	0,54
7481	251	46,38	33,08	1,45	10,66	0,47
7482	256	47,05	32,99	1,44	13,78	0,60
7483	261	47,66	16,41	0,83	7,75	0,39
7485	271	48,85	29,96	1,69	14,10	0,79
7487	281	49,95	145,27	6,89	8,79	0,42
7488	286	50,48	74,58	3,31	6,04	0,27
7489	291	51,00	77,93	3,62	11,89	0,55
7491	306	52,51	32,54	1,37	0,00	0,00
7492	316	53,50	4,41	0,21	0,00	0,00
7493	326	54,51	8,41	0,34	1,62	0,07
7494	336	55,57	14,08	0,58	3,00	0,12
7496	356	57,88	42,62	1,62	7,76	0,30
7497	366	59,17	59,01	2,65	6,75	0,30
7499	386	62,09	46,14	1,82	5,33	0,21
7504	436	71,74	14,04	0,29	4,54	0,09
7505	446	74,09	12,66	0,18	3,86	0,05
7507	466	79,13	21,57	0,27	8,14	0,10
7508	476	81,80	17,59	0,40	3,69	0,08
7509	486	84,55	23,99	0,31	9,38	0,12
7511	506	90,23	259,02	3,49	0,00	0,00
7513	526	96,01	25,10	0,33	8,51	0,11
8607	541	100,34	49,37	0,60	10,44	0,13
7515	546	101,76	42,07	0,50	0,00	0,00
8608	551	103,17	43,46	0,50	6,76	0,08
7517	566	107,33	32,10	0,38	10,17	0,12

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	Cholesterol [$\mu\text{g/gCorg}$]	Cholesterol [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	β -Sitosterol [$\mu\text{g/gCorg}$]	β -Sitosterol [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]
7518	576	110,01	44,87	0,56	7,66	0,10
7519	586	112,61	25,42	0,33	4,72	0,06
8612	601	116,31	138,43	2,18	48,37	0,76
7521	606	117,51	25,74	0,38	20,05	0,29
7522	616	119,80	13,80	0,19	12,88	0,17
8614	621	120,90	4,85	0,08	14,29	0,23
8616	641	125,07	20,25	0,24	16,89	0,20
7525	646	126,06	28,84	0,45	135,54	2,10
7526	656	127,96	14,94	0,26	16,54	0,29
8618	661	128,89	33,82	0,75	13,30	0,29
8619	671	130,70	14,79	0,45	14,77	0,45
7528	676	131,57	21,73	0,87	60,01	2,41
8620	681	132,45	13,59	0,50	14,13	0,52
7529	686	133,31	26,64	0,91	20,43	0,70
7530	696	135,03	27,64	1,08	6,98	0,27
7531	706	136,75	24,56	0,99	6,40	0,26
8623	711	137,62	37,54	1,27	3,94	0,13
7532	716	138,50	43,73	1,38	0,00	0,00
7533	726	140,30	30,21	0,78	6,98	0,18
8625	731	141,23	26,02	0,76	4,07	0,12
7534	736	142,18	32,36	0,97	4,20	0,13
8626	741	143,15	38,34	1,20	2,94	0,09
7536	756	146,26	13,62	0,29	0,00	0,00
8628	761	147,38	35,70	0,90	2,70	0,07
7537	766	148,51	35,04	0,88	5,09	0,13
7540	796	156,35	27,06	0,40	6,46	0,09
8631	801	157,85	12,65	0,14	3,82	0,04
8632	811	160,97	15,94	0,18	5,56	0,06
7542	816	162,60	20,99	0,24	7,44	0,08
7543	826	166,04	13,66	0,16	4,04	0,05
7544	836	169,67	9,88	0,12	4,00	0,05
8638	901	196,53	27,25	0,21	7,72	0,06
8641	931	208,89	28,75	0,25	0,00	0,00
7558	986	226,62	33,44	0,41	0,00	0,00
8650	1021	235,17	61,72	0,39	0,00	0,00

Tab. 16 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe (cm), Alter (ka), Cholesterol-Gehalte und Massenakkumulationsraten ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$), β -Sitosterol-Gehalte ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$).

10. ANHANG

Probe	Tiefe [cm]	Alter [ka]	C ₂₈ -Diol [µg/gCorg]	C ₂₈ -Diol [µg/cm ² ka]	C ₃₀ -Keto-ol [µg/gCorg]	C ₃₀ -Keto-ol [µg/cm ² ka]	C _{37:2} +C _{37:3} Alkenon [µg/gCorg]	C _{37:2} +C _{37:3} Alkenon [µg/cm ² ka]
7411	6	3,00	26,81	0,45	15,18	0,25	31,09	0,52
7417	26	6,08	8,06	0,17	4,23	0,09	5,64	0,12
7419	31	6,64	5,42	0,12	7,35	0,17	8,19	0,19
7422	41	7,65	18,30	0,46	10,27	0,26	21,01	0,53
7431	67	10,39	11,78	0,33	15,59	0,43	56,30	1,57
7436	81	12,52	35,99	1,81	18,75	0,94	30,85	1,55
7442	101	16,01	54,67	2,47	22,17	1,00	28,56	1,29
7444	106	16,99	25,64	1,10	8,55	0,37	23,11	0,99
7446	111	18,02	14,41	0,46	5,20	0,17	63,64	2,05
7449	121	20,17	27,24	0,89	15,64	0,51	42,46	1,39
7451	126	21,29	58,45	2,06	21,56	0,76	37,20	1,31
7453	131	22,42	40,29	1,27	22,70	0,72	129,01	4,07
7455	136	23,58	33,89	1,02	19,51	0,58	69,21	2,07
7457	141	24,74	38,47	1,41	12,08	0,44	58,07	2,13
7458	146	25,92	25,90	0,83	13,51	0,43	89,84	2,88
7460	151	27,09	31,75	0,89	11,44	0,32	69,25	1,93
7460b	151	27,09	23,34	0,65	6,10	0,17	37,33	1,04
7462	156	28,27	27,78	0,76	9,62	0,26	62,22	1,69
7463	161	29,44	18,07	0,46	8,39	0,21	69,25	1,75
7464	166	30,59	18,18	0,47	6,17	0,16	79,57	2,04
7465	171	31,74	17,91	0,48	6,15	0,16	49,52	1,33
7466	176	32,86	24,98	0,73	8,00	0,23	61,40	1,79
7468	186	35,05	18,94	0,52	8,26	0,23	64,62	1,78
7469	191	36,12	27,65	0,69	10,76	0,27	104,21	2,60
7470	196	37,14	17,88	0,53	6,11	0,18	74,98	2,21
7471	201	38,15	18,86	0,52	8,71	0,24	97,36	2,66
7474	216	40,96	21,24	0,70	10,40	0,34	94,01	3,10
7476	226	42,67	22,68	0,69	9,51	0,29	94,37	2,87
7478	236	44,26	14,86	0,53	5,85	0,21	74,78	2,66
7479	241	44,99	5,78	0,23	3,28	0,13	48,27	1,89
7481	251	46,38	18,05	0,79	8,23	0,36	108,38	4,74
7482	256	47,05	15,04	0,66	6,99	0,31	110,22	4,82
7483	261	47,66	16,41	0,83	0,00	0,00	11,37	0,57
7485	271	48,85	11,39	0,64	0,00	0,00	6,13	0,35
7487	281	49,95	32,69	1,55	0,00	0,00	5,08	0,24
7488	286	50,48	15,58	0,69	0,00	0,00	6,93	0,31
7489	291	51,00	32,29	1,50	2,02	0,09	9,98	0,46
7491	306	52,51	0,00	0,00	0,00	0,00	86,15	3,63
7492	316	53,50	0,00	0,00	0,00	0,00	46,85	2,23
7493	326	54,51	0,00	0,00	0,00	0,00	53,70	2,16
7494	336	55,57	3,69	0,15	1,50	0,06	43,17	1,78
7496	356	57,88	18,92	0,72	7,76	0,30	98,37	3,74
7497	366	59,17	17,10	0,77	6,43	0,29	78,03	3,50
7499	386	62,09	39,37	1,56	20,40	0,81	150,46	5,95
7504	436	71,74	11,10	0,23	5,90	0,12	52,54	1,07
7505	446	74,09	13,75	0,19	5,83	0,08	41,26	0,57
7507	466	79,13	16,69	0,21	6,11	0,08	76,01	0,97
7508	476	81,80	8,77	0,20	3,60	0,08	63,43	1,45
7509	486	84,55	30,93	0,40	10,91	0,14	93,16	1,20
7511	506	90,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7513	526	96,01	17,47	0,23	8,89	0,12	123,43	1,60
8607	541	100,34	26,01	0,32	10,44	0,13	102,29	1,25
7515	546	101,76	24,00	0,28	0,00	0,00	61,90	0,73
8608	551	103,17	16,56	0,19	6,49	0,08	85,59	0,99

10. ANHANG

Probe	Tiefe [cm]	Alter [ka]	C ₂₈ -Diol [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	C ₂₈ -Diol [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	C ₃₀ -Keto-ol [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	C ₃₀ -Keto-ol [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]	C _{37:2} +C _{37:3} Alkenon [$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$]	C _{37:2} +C _{37:3} Alkenon [$\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$]
7517	566	107,33	16,21	0,19	8,10	0,10	48,30	0,58
7518	576	110,01	17,31	0,22	9,04	0,11	76,57	0,96
7519	586	112,61	8,32	0,11	4,72	0,06	18,22	0,24
8612	601	116,31	183,47	2,89	141,77	2,24	890,65	14,04
7521	606	117,51	38,23	0,56	21,49	0,31	97,61	1,42
7522	616	119,80	25,81	0,35	14,34	0,19	46,92	0,64
8614	621	120,90	10,38	0,17	10,35	0,16	30,85	0,49
8616	641	125,07	22,37	0,27	15,39	0,18	24,41	0,29
7525	646	126,06	40,05	0,62	24,35	0,38	41,01	0,64
7526	656	127,96	19,54	0,34	15,09	0,26	27,51	0,48
8618	661	128,89	38,85	0,86	26,11	0,58	27,38	0,61
8619	671	130,70	76,44	2,33	50,68	1,54	143,93	4,39
7528	676	131,57	30,43	1,22	16,20	0,65	114,93	4,61
8620	681	132,45	58,39	2,16	34,92	1,29	143,95	5,33
7529	686	133,31	57,47	1,97	34,12	1,17	241,37	8,27
7530	696	135,03	22,66	0,88	11,26	0,44	100,45	3,91
7531	706	136,75	33,07	1,33	16,13	0,65	124,71	5,02
8623	711	137,62	34,20	1,16	21,34	0,72	131,99	4,48
7532	716	138,50	26,91	0,85	0,00	0,00	69,96	2,20
7533	726	140,30	26,95	0,70	13,29	0,34	135,77	3,51
8625	731	141,23	24,41	0,71	11,99	0,35	112,69	3,29
7534	736	142,18	16,39	0,49	6,86	0,21	92,17	2,76
8626	741	143,15	24,72	0,77	13,99	0,44	132,04	4,13
7536	756	146,26	17,15	0,37	13,77	0,30	177,73	3,83
8628	761	147,38	35,47	0,89	20,79	0,52	141,87	3,58
7537	766	148,51	28,78	0,73	16,51	0,42	157,96	3,99
7540	796	156,35	22,39	0,33	13,18	0,19	99,71	1,46
8631	801	157,85	38,52	0,44	19,85	0,23	152,33	1,74
8632	811	160,97	34,67	0,39	12,98	0,15	187,63	2,14
7542	816	162,60	34,35	0,39	12,66	0,14	331,84	3,78
7543	826	166,04	25,96	0,31	10,06	0,12	244,80	2,93
7544	836	169,67	14,70	0,17	6,85	0,08	196,81	2,30
8638	901	196,53	27,53	0,21	14,88	0,11	207,46	1,60
8641	931	208,89	25,87	0,22	13,39	0,12	111,45	0,96
7558	986	226,62	20,70	0,26	0,00	0,00	124,20	1,54
8650	1021	235,17	10,23	0,06	6,10	0,04	78,23	0,49

Tab. 17 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 240 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Tiefe (cm), Alter (ka), C₂₈-Diol-Gehalte und Massenakkumulationsraten ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$), C₃₀-Keto-ol-Gehalte und Massenakkumulationsraten ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$) und Alkenon-Gehalte und Massenakkumulationsraten ($\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$; MAR, $\mu\text{g/cm}^2\text{ka}$) (Rickaby *et al.*, 2007)

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Mg/Ca _{Foraminiferen} [mmol/mol]	Sr/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]	Mg/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]
7409	1,5	6,00	-2,41		2,18	2,92
7410	3,5	6,26	-2,47	4,6	2,15	3,17
7411	6,5	6,65	-2,45	5	2,24	3,82
7412	11,5	7,31	-2,48	4,7	2,12	3,78
7413	12,5	7,44	-2,34	4,5	2,16	3,08
7414	16,5	7,97	-2,36	4,5	2,25	2,55
7415	18,5	8,23	-2,17	4,4	2,11	4,90
7416	21,5	8,63	-2	4,3	2,20	3,24
7417	26,5	9,28	-1,47	4,2	2,11	3,11
7418	28,5	9,55		3,7	2,13	2,58
7419a	31,5	9,94	-1,22	3,4	2,22	3,48
7421	33,5	10,20	-1,48	3,7	2,21	3,27
7422	41,5	11,25	-1,05	3,9	2,16	5,12
7423	42,5	11,38	-1,27	3,8	2,15	3,85
7424	46,5	11,91	-1,33		2,16	3,17
7425	51,5	12,57	-1,21	3,7	2,21	3,26
7426	53,5	12,83	-1,61	3,6	2,18	3,53
7427	56,5	13,22	-1,43	3,5	2,17	2,45
7428	61,5	13,88	-1,74	3,6	2,17	3,26
7429	62,5	14,01	-1,37	4,1	2,17	3,94
7430	66,5	14,54	-1,52	3,9	2,02	2,23
7431	67,5	14,67	-1,58	3,8	2,14	4,55
7432	71,5	15,20	-1,64	3,8	2,12	3,78
7433	73,5	15,46	-1,41	3,7	2,22	2,56
7434	76,5	15,85	-1,83	4	2,10	2,66
7435	78,5	16,11	-1,48	3,6	2,17	4,45
7436	81,5	16,51	-1,65	3,8	2,24	3,13
7437	83,5	16,77	-1,69	3,6	2,08	2,71
7438	86,5	17,17	-1,64	3,7	2,11	3,57
7439	91,5	17,82	-1,85	3,8	2,06	3,59
7440	93,5	18,09	-1,82	3,9	2,05	3,75
7441	96,5	18,48	-1,79	3,7	2,05	2,55
7442	101,5	19,14	-1,86	3,6	2,08	5,30
7443	103,5	19,40	-1,73	3,9	2,03	3,18
7443a	106,5	19,79	-1,64	3,9	2,10	2,86
7444	106,5	19,79	-1,92	3,8	1,99	2,35
7445	109,5	20,19	-1,92	4,3	2,18	2,65
7446	111,5	20,45	-1,77	3,8	2,00	2,76
7447	116,5	21,11	-1,34	3,8	1,99	3,36
7448	119,5	21,50	-1,6	3,7	1,98	3,46
7449	121,5	21,76	-1,61	3,8	2,02	2,87
7450	123,5	22,03	-1,51	3,5	1,97	4,05
7451	126,5	22,42	-1,68	3,7	2,00	4,22
7452	128,5	22,68	-1,75	0,0	2,02	3,32
7453	131,5	23,08	-2,16	3,8	2,02	4,08
7454	133,5	23,34	-2,09	3,8	2,05	5,15
7455	136,5	23,74	-1,77	3,8	2,09	3,35

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Mg/Ca _{Foraminiferen} [mmol/mol]	Sr/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]	Mg/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]
7456	137,5	23,87	-2,15	4,2	2,01	3,09
7457	141,5	24,39	-2,23	4,2	1,97	2,99
7458	146,5	25,05	-2,12	4	2,00	3,48
7459	148,5	25,31	-2,17	3,9	2,01	2,73
7460	151,5	25,71	-2,29	4,1	1,98	3,23
7461	153,5	25,97	-2,08	3,8	1,99	3,14
7462	156,5	26,36	-2,1	3,8	2,04	3,29
7463	161,5	27,02	-1,87	4	2,06	3,02
7464	166,5	27,68	-2,2	4,3	2,02	3,60
7465	171,5	28,33	-2,33	4	2,04	3,94
7466	176,5	28,99	-2,27	4,2	2,13	3,49
7467	181,5	29,65	-1,98	4,3	2,05	4,41
7468	186,5	30,30	-2,26	4,1	2,10	3,37
7469	191,5	30,96	-2,44	4,6	2,06	3,22
7470	196,5	31,62	-2,13	4,5	2,04	2,65
7471	201,5	32,28	-2,46	4,1	2,04	3,70
7472	206,5	32,93	-2,4	4,6	2,08	5,24
7473	211,5	33,59	-2,52	4,9	2,23	3,02
7475	221,5	34,90	-2,5	4,9	2,07	3,26
7476	226,5	35,56	-1,98	0	2,08	3,78
7477	231,5	36,22	-1,88	0	2,15	2,86
7478	236,5	36,87	-1,31	4,3	2,05	2,99
7479	241,5	37,53	-1,11	3,6	2,04	3,13
7480	246,5	38,19	-1,48	4,2	2,06	3,26
7481	251,5	38,85	-1,22	3,9	2,03	3,40
7482	256,5	39,50	-1,35	3,6	2,07	3,88
7483	261,5	40,16	-1,36	3,9	2,17	2,72
7484	266,5	40,82	-1,64	3,9	2,14	3,59
7485	271,5	41,47	-1,47	3,7	2,06	3,82
7486	276,5	42,13	-1,26	4	2,05	3,10
7487	281,5	42,79	-1,55	3,7	2,07	2,61
7488	286,5	43,44	-1,31	3,5	2,11	2,39
7489	291,5	44,10	-1,32	3,6	2,05	3,03
7490	296,5	44,76	-1,63	3,4	2,10	2,27
7491	306,5	46,07	-1,85	3,5	2,08	2,51
7492	316,5	47,39	-1,76	3,7	2,16	2,24
7493	326,5	48,70	-1,66	3,8	2,08	2,23
7494	336,5	50,01	-1,55	3,7	2,12	2,21
7495	346,5	51,33	-1,67	3,6	2,12	3,18
7496	356,5	52,64	-1,4	3,8	2,12	3,09
7497	366,5	53,96	-1,76	3,7	2,12	2,84
7498	376,5	55,27	-2,1	3,9	2,06	3,92
7499	386,5	55,60	-2,2	3,5	2,10	3,77
7500	396,5	59,60	-2,09	3,5	2,01	4,89
7501	406,5	63,60	-2,3	4,1	1,95	3,52
7502	416,5	67,60	-2,01	4,2	1,99	3,49
7503	426,5	71,60	-2,25	4,2	2,06	1,89

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Mg/Ca _{Foraminiferen} [mmol/mol]	Sr/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]	Mg/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]
7505	446,5	72,50	-2,1	4,2	2,05	3,00
7506	456,5	73,84	-2,1	4,2	2,02	2,25
7507	466,5	75,18	-1,81	4,4	2,09	3,55
7508	476,5	76,53	-1,72	4	2,09	3,07
7509	486,5	77,87	-1,69	3,9	2,05	1,64
7510	496,5	79,21	-1,66	3,3	2,04	3,03
7511	506,5	80,56	-1,91	3,6	2,04	1,60
7512	516,5	81,90	-2,28	3,9	2,12	2,02
7513	526,5	83,24	-2,3	3,8	2,08	2,25
7515	546,5	87,98	-2,06	4,5	2,10	2,09
7516	556,5	91,17	-1,46	4,5	2,13	2,31
7517	566,5	94,37	-1,39	3,7	2,10	2,35
7518	576,5	97,56	-1,48	3,5	2,04	1,63
7519	586,5	100,76	-1,37	3,5	2,13	3,25
7520	596,5	103,96	-1,23	3,4	2,08	3,87
7521	606,5	107,15	-1,42	3,6	1,97	2,55
7522	616,5	110,35	-1,29	4,1	2,05	1,79
7523	626,5	113,54	-1,25	3,9	2,05	1,93
7524	636,5	116,74	-1,39	3,7	2,12	2,72
7525	646,5	119,93	-1,28	3,5	2,16	3,35
7526	656,5	123,13	-1,84	3,7	2,03	3,37
7527	666,5	126,32	-1,56	4	2,06	4,64
7528	676,5	129,52	-1,89	4,1	2,06	4,22
7529	686,5	132,72	-1,92	3,8	2,01	2,57
7530	696,5	135,91	-1,92	3,6	2,01	3,49
7531	706,5	137,38		3,2	2,06	2,57
7532	716,5	139,23	-1,74	3,8	2,04	2,11
7533	726,5	141,07	-2,22	4	2,00	2,83
7534	736,5	142,91	-2,09	4,1	2,06	2,44
7535	746,5	144,76	-2,51	3,7	2,03	3,27
7536	756,5	146,60	-2,23	3,9	2,01	2,27
7537	766,5	148,44	-2,56	4,6	2,17	3,28
7538	776,5	150,29	-2,36	4,5	2,09	2,50
7539	786,5	152,13	-1,79	4,7	2,04	1,99
7540	796,5	153,98	-2,25	4,7	2,04	2,09
7541	806,5	155,82	-1,23	3,7	2,15	1,98
7543	826,5	163,77	-1,31	4	2,14	2,30
7544	836,5	167,88	-1,43	3,7	2,10	2,31
7545	858,5	176,92	-1,43	4,1	2,14	2,63
7546	866,5	182,25	-1,61	3,7	2,10	2,33
7547	876,5	187,25	-1,62	4,1	2,03	1,90
7548	886,5	192,25	-1,87	3,7	2,12	1,72
7549	896,5	197,25	-1,87	3,9	2,06	1,11
7550	906,5	199,57	-1,89	4,1	2,10	1,14
7551	916,5	203,01	-1,93	4,2	2,24	1,20
7552	926,5	206,45	-2,39	3,9	2,21	0,93
7553	936,5	209,89	-2,54	4	2,23	1,03

10. ANHANG

Probe	Teufe [cm]	Alter [ka]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Mg/Ca _{Foraminiferen} [mmol/mol]	Sr/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]	Mg/Ca _{Coccolithen} [mmol/mol]
7554	946,5	213,33	-2,62	4,9	2,25	1,31
7555	956,5	216,77	-2,17	4,9	2,24	1,12
7556	966,5	220,21	-1,42	4,4	2,20	0,95
7557	976,5	221,27	-0,93	4,7	2,25	0,94
7558	986,5	225,07	-0,85	3,6	2,16	1,20
7559	996,5	228,87	-1,2	3,5	2,18	1,21
7560	1006,5	232,67	-1,22	4,4	2,15	1,14
7561	1016,5	236,47	-1,34	3,8	2,10	1,14
7562	1026,5	238,53	-1,67	3,7	2,17	1,04
7563	1036,5	241,46	-1,52	5,2	2,24	0,98
7564	1046,5	244,39	-1,53	4,4	2,18	0,95
7565	1056,5	247,32	-1,65	3,8	2,16	0,88
7566	1066,5	250,25	-1,73	3,5	2,19	1,08
7567	1076,5	253,18	-2,1	3,5	2,27	0,95
7568	1086,5	256,11	-2,22	4,3	2,24	1,08
7569	1096,5	259,04	-1,95	4,5	2,26	0,97
7570	1106,5	261,97	-2,04	3,9	2,15	1,12
7571	1116,5	264,90	-1,95	4,1	2,18	0,97
7572	1126,5	267,83	-1,96	4,3	2,12	0,85
7573	1136,5	270,76	-1,79	4	2,18	1,00
7574	1146,5	274,09	-1,48	5	2,21	1,11
7575	1156,5	277,92	-1,9	3,9	2,25	0,74
7576	1166,5	281,75	-1,59	4,1	2,21	0,93
7577	1176,5	285,58	-1,69	4,1	2,25	0,73
7578	1186,5	289,41	-2,03	3,9	2,21	0,86
7579	1196,5	293,23	-2,32	4	2,28	1,00
7580	1206,5	297,06	-2,35	4,4	2,28	0,82
7581	1216,5	306,36	-2,44	4,4	2,24	0,77
7582	1226,5	313,06	-2,28	4,3	2,26	0,81
7583	1236,5	319,76	-1,98	4,4	2,23	0,69
7584	1246,5	326,46	-1,87	4,1	2,29	1,15
7586	1266,5	332,80	-2,06	3,9	2,27	1,11
7587	1276,5	335,10	-2,07	4	2,21	0,93
7588	1286,5	337,40	-2,15	3,5	2,28	0,87
7589	1296,5	339,70	-2,39	4	2,20	0,88
7590	1306,5	345,77	-1,99	4,1	2,23	1,42
7591	1316,5	350,40	-1,86	4,5	2,25	0,95
7592	1326,5	355,03	-1,23	3,9	2,25	0,84
7593	1336,5	359,66	-1,23	3,7	2,26	1,05
7594	1346,5	364,29	-1,54	3,5	2,22	0,97
7595	1356,5	368,92	-1,44	3,9	2,25	0,87

Tab.18 Analysedaten des untersuchten Probenmaterials der letzten 370 ka aus dem Sedimentkern MD97-2140: Probenbezeichnung, Teufe(cm), Alter (ka), Sauerstoffisotopenwerte ($\delta^{18}\text{O}$) und Mg/Ca-Verhältnisse (mmol/mol) der planktonischen Foraminifere *G. ruber* (deGaridel-Thoron et al., 2005); Sr/Ca- (mmol/mol) und Mg/Ca-Verhältnisse (mmol/mol) der Coccolithen-Fraktion aus dem Sedimentkern MD97-2140.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Dirk Brouwer
Geburtsdatum: 04.12.1975
Geburtsort: Oldenburg (Oldb.)
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Berufliche Tätigkeiten:

seit 10/2008 European Instructor GC-MS, Thermo Fisher Scientific

09/2007 - 09/2008 Sales Development Manager beim
Biotechnologieunternehmen AB Enzymes GmbH

Promotion:

seit 10/2003 Doktorarbeit und Anstellung als wissenschaftlicher
Mitarbeiter am *Institut für Chemie und Biologie des
Meeres (ICBM)* der *Universität Oldenburg* im
Fachbereich Organische Geochemie

Studium:

10/1998 - 7/2003 Studium der Marinen Umweltwissenschaften an der
Universität Oldenburg

Thema der Diplomarbeit: „Bestimmung von Sr/Ca-
Verhältnissen und der kohlenstoffisotopischen
Zusammensetzung von Alkenonen in partikulärem Material
aus Oberflächenwasser: Versuch einer Feldkalibrierung“

Berufsausbildung:

08/1996 - 07/1998 Ausbildung zum Tischler
Abschluss: Gesellenprüfung

Zivildienst:

06/1995 - 07/1996 Mitarbeit im Schullandheim Ratsgymnasium Bielefeld
auf der Insel Langeoog

Schulbildung:

08/1988 - 06/1995 Graf Anton-Günther Gymnasium, Oldenburg
Abschluss: Abitur

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Zusätzlich erkläre ich, dass diese Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat.

Aschaffenburg, den 11.11.2009

Dirk Brouwer