

GEOCHEMISCHE SIGNALE IN SPÄTPLEISTOZÄNEN TIEFSEESSEDIMENTEN

AUS DEM NÖRDLICHEN BENGUELA-STROMSYSTEM:

INDIKATOREN FÜR PALÄOKLIMATISCHE UND

PALÄOOZEANOGRAPHISCHE BEDINGUNGEN

VON DER

FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN

DER

CARL VON OSSIEZKY UNIVERSITÄT OLDENBURG

ZUR ERLANGUNG DES GRADES EINER

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

ANGENOMMENE

DISSERTATION

VON

CLAUDIA WENZEL

GEBOREN AM 02. NOVEMBER 1969 IN AURICH

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Jürgen Rullkötter

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Hans-Jürgen Brumsack

Tag der Disputation:

17.12.2003

Der Ausdruck Klima bezeichnet in seinem allgemeinsten Sinne alle Veränderungen in der Atmosphäre, die unsere Ozeane merklich affizieren: die Temperatur, die Feuchtigkeit, die Veränderungen des barometrischen Drucks, den ruhigen Luftzustand oder die Wirkung ungleichnamiger Winde, die Größe der elektrischen Spannung, die Reinheit der Atmosphäre oder ihre Vermengung mit mehr oder minder schädlichen gasförmigen Exhalationen, endlich den Grad habitueller Durchsichtigkeit und Heiterkeit des Himmels; welcher nicht bloß wichtig ist für die vermehrte Wärmestrahlung des Bodens, die organische Entwicklung der Gewächse und die Reifung der Früchte, sondern auch für die Gefühle und ganze Seelenstimmung des Menschen.

Klimadefinition von Alexander von Humboldt (1845)

Publikation

Während der Anfertigung dieser Dissertation wurde unter meiner Beteiligung folgende Arbeit veröffentlicht:

Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., Güntner, U., Wenzel, C., Rullkötter, J., im Druck. A north to south transect of Holocene Southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*.

Vorträge und Posterbeiträge auf internationalen Tagungen

Wichtige Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen vorgetragen:

Wenzel, C., Rullkötter, J., 2000. Organic geochemical analysis of organic matter in sediments from the Walvis Bay area (ODP Leg 175, Site 1082A). Workshop on „Quaternary evolution of the Benguela coastal upwelling system: Its responses to local and global climate changes“ (Poster). 19.-21. April, Carcans, Frankreich.

Wenzel, C., Rullkötter, J., 2000. Organic geochemistry of deep sea sediments from the Walvis Ridge (ODP Leg 175, Site 1082A) (Vortrag). Meereskolloquium Hanse-Wissenschaftskolleg, 19. Juli, Delmenhorst.

Wenzel, C., Rullkötter, J., 2001. Organisch-geochemische Untersuchungen an Tiefseesedimenten vom Walfisch-Rücken (ODP Leg 175, Site 1082A) (Poster). Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „Ocean Drilling Program/Deep Sea Drilling Project“, 28. Februar - 02. März, Karlsruhe.

Wenzel, C., Rullkötter, J., 2001. Organic geochemical analysis of deep-sea sediments from the Walvis Basin (ODP Leg 175, Site 1082A) (Poster). 20th International Meeting on Organic Geochemistry, 09.-14. September, Nancy, Frankreich.

Rommerskirchen, F., Wenzel, C., Rullkötter, J., 2002. Klimasignale in den Sedimenten des südwestafrikanischen Kontinentalrands (ODP Leg 175, Sites 1075A, 1079A und 1082A) (Poster). Gemeinsames ICDP-ODP Kolloquium der DFG, 06.-08. Juni, Potsdam.

Wenzel, C., Rullkötter, J., 2003. Late Pleistocene variations of marine biomarkers in the Benguela Current System (ODP Leg 175, Site 1082A) (Poster). 21th International Meeting on Organic Geochemistry, 07.-12. September, Krakau, Polen.

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 gilt mein ganz besonderer Dank für die überaus interessante und anspruchsvolle Themenstellung. Weiterhin möchte ich ihm ganz besonders dafür danken, dass er mir trotz der Schwangerschaft und der Geburt meiner Zwillinge die Möglichkeit zur Promotion gegeben hat, für seine Geduld und wertvolle Hilfe bei der Erstellung von Tagungsbeiträgen und der Anfertigung dieser Arbeit. Das Ermöglichen meiner Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen unterstützte meine wissenschaftliche Ausbildung. Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Brumsack danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Organische Geochemie für das herzliche und persönliche Arbeitsklima. Meiner Kollegin Dr. Sonja Schulte danke ich für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Des weiteren danke ich Dr. Kai Mangelsdorf, Jochen Maurer und Sven Gebhardt für die Betreuung der massenspektrometrischen Messungen. Gerald Aper, Florian Rommerskirchen, Marina Harms, Harald Becker und Stephanie Bartels danke ich für ihre Unterstützung bei der praktischen Arbeit.

Dr. Britta Jahn und Dr. Barbara Donner (Universität Bremen) danke ich für die Altersstratigraphiedaten der untersuchten Bohrung und die Bereitstellung diverser anderer geologischer Daten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Ocean Drilling Program/Deep Sea Drilling Project*.

Dir, Robert, gilt mein ganz besonderer Dank, ohne dich wäre diese Arbeit undenkbar gewesen. Ich danke dir für deine Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit, für deine Hilfen während des Korrekturlesens und die vielen Aufmunterungen. Ich bedanke mich auch bei Maike und Martin Berends für ihre Unterstützung während der ganzen Promotionszeit. Und schließlich möchte ich an dieser Stelle meinen Töchtern Sina und Jana danken, die während der arbeitsreichen Wochen immer zu kurz kamen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung und Abstract

1	Einleitung.....	1
1.1	Allgemeine Einführung in die Thematik	1
1.2	Problemstellung und Ziel der Arbeit	3
1.3	Stand der Forschung	5
1.4	Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten	8
2	Das Untersuchungsgebiet.....	11
2.1	Die Windverhältnisse im Untersuchungsgebiet	11
2.2	Die ozeanographischen Bedingungen im Untersuchungsgebiet	14
2.3	Die kontinentalen Vegetationsbedingungen im Untersuchungsgebiet.....	18
2.4	Beschreibung des untersuchten Sedimentkerns.....	20
2.4.1	Altersmodell der Bohrung 1082A	22
3	Biomarker in marinen Sedimenten.....	23
3.1	<i>n</i> -Alkane	24
3.2	Durchschnittliche Kettenlänge terrestrischer <i>n</i> -Alkane (ACL-Index).....	25
3.3	<i>n</i> -Alkohole	26
3.4	Erhaltungsgrad terrigener Wachskomponenten (HPA-Index).....	27
3.5	<i>n</i> -Fettsäuren	27
3.6	Langkettige Alkenone.....	28
3.7	Steroidalkohole	30
3.8	Langkettige Alkandiole und -keto-ole	32
4	Methodischer Teil	34
4.1	Probenbezeichnung und Probennahme.....	34
4.2	Probenaufarbeitung.....	35
4.2.1	Allgemeine Vorgehensweise	35
4.2.2	Probenvorbereitung	36
4.2.3	Bestimmung der Elementparameter	36

4.2.4	Extraktion	38
4.2.5	Alkalische Hydrolyse und Extraktion.....	38
4.2.6	Interne Standardisierung der Proben	39
4.2.7	Abtrennung der <i>n</i> -hexanunlöslichen Komponenten (<i>n</i> -Hexanfällung)	39
4.2.8	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)-Gruppentrennung.....	40
4.2.9	Entschwefeln der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion ...	41
4.2.10	Säulenchromatographische Auftrennung der freien Fettsäuren	41
4.3	Derivatisierung des Probenmaterials	42
4.4	Gaschromatographische Analytik.....	42
4.5	Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analytik	43
4.5.1	Qualitative und quantitative Auswertung der GC- und GC-MS-Analysen	44
4.5.2	Ermittlung von Massenakkumulationsraten	45
5	Ergebnisse und Diskussion.....	46
5.1	Probenauswahl.....	46
5.2	Untersuchungen im Zeitintervall von 5,6 Ma bis heute	46
5.2.1	Elementgehalte – Aussagen über die Paläoproduktivität und Erhaltung des organischen Materials	46
5.3	Untersuchung der Sedimente aus dem Spätpleistozän	54
5.3.1	Qualitative und quantitative Zusammensetzung der freien und einiger gebundener Lipide in Sedimenten der letzten 770 ka.....	54
5.3.2	Zusammenfassung der qualitativen und quantitativen Biomarkeranalysen	78
5.3.3	Hinweise auf oxischen Abbau und diagenetische Prozesse im Kern 1082A	80
5.4	Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen im nördlichen Benguela-Stromsystem	88
5.4.1	Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen.....	90
5.4.2	Rekonstruktion der Paläoproduktivität und der Auftriebsbedingungen....	95
5.4.3	Herkunft des organischen Materials: Rückschlüsse auf wechselnde marine und terrigene Einträge	100
5.4.4	Biomarker-Verhältniszerte	110

5.4.5	Akkumulation der Biomarker - Hinweise auf Erhaltung oder biogenen Eintrag?.....	118
5.4.6	Paläoumweltbedingungen.....	121
6	Zusammenfassung der Ergebnisse der organisch-geochemischen Untersuchungen im Benguela-Stromsystem während des Spätpleistozäns ...	124
7	Literaturverzeichnis	128
8	Anhang.....	I

Abbildungsverzeichnis (gekürzt)

Abb. 1	Bathymetrische Karte des Untersuchungsgebiets (ODP-Fahrtabschnitt 175) vor der Küste Südwesafrikas.....	3
Abb. 2	Atmosphärischer Luftdruck (mbar) im Südatlantik.....	12
Abb. 3	Schematische Darstellung von Wind, Druck und Konvergenz über Afrika.....	13
Abb. 4	Oberflächenströmungen im Südatlantik.....	15
Abb. 5	Strömungssystem im Angola- und Walfisch-Becken.....	16
Abb. 6	Hauptauftriebsgebiete entlang der südwestafrikanischen Küste.....	17
Abb. 7	Schematische Darstellung der Vegetationszonen auf dem südwestafrikanischen Kontinent.....	19
Abb. 8	Schematische Darstellung der Lithostratigraphie der Bohrung 1082A.....	21
Abb. 9	Zeit-Teufen-Diagramm der Bohrung 1082A mit den ermittelten Sedimentationsraten.....	22
Abb. 10	Schematische Darstellung der Aufarbeitungs- und Analyseschritte für die Sedimentproben aus dem Walfisch-Becken.....	35
Abb. 11	a) Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) und b) Gehalt an anorganischem Kohlenstoff umgerechnet in $CaCO_3$ in Abhängigkeit vom Sedimentalter.....	48
Abb. 12	Kalziumkarbonatgehalte aufgetragen gegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 5,6 Millionen Jahre.....	50
Abb. 13	a) Gesamtschwefelgehalte, S_{gesamt} und b) C_{org}/S_{gesamt} -Verhältnisse in Abhängigkeit vom Sedimentalter.....	51
Abb. 14	a) Schwefelgehalte aufgetragen gegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 5,6 Ma und b) Sulfatgehalte im Porenwasser in Abhängigkeit von der Sedimentteufe.....	52
Abb. 15	FID-Gaschromatogramme zweier charakteristischer Kohlenwasserstofffraktionen.....	55
Abb. 16	Carbon Preference Index (CPI) aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten der letzten 770 ka.....	56
Abb. 17	FID-Gaschromatogramme zweier charakteristischer polarer Neutralfraktionen.....	58

Abb. 18 FID-Gaschromatogramm einer polaren Neutralfraktion der bei der alkalischen Hydrolyse des Extraktionsrückstands freigesetzten Lipide.....	59
Abb. 19 Überlagerungsdiagramme der <i>n</i> -Alkoholverteilungen (GC) ausgewählter Proben.....	61
Abb. 20 Elutionsbereich der freien Steroidalkohole in ausgewählten rekonstruierten Totalionenchromatogrammen (RIC)	63
Abb. 21 Elutionsbereich der nach alkalischer Hydrolyse freigesetzten Steroidalkohole in ausgewählten rekonstruierten Totalionenchromatogrammen (RIC).....	66
Abb. 22 Ausschnitt aus einem Gaschromatogramm der Heterokomponentenfraktion (NSO-Fraktion).....	70
Abb. 23 FID-Gaschromatogramme ausgewählter freier Fettsäurefraktionen	73
Abb. 24 Akkumulationsraten a) der kurzkettigen und b) der langkettigen <i>n</i> -Fettsäuren aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ($C_{org}MAR$) in den Sedimenten der letzten 770 ka	74
Abb. 25 FID-Gaschromatogramm einer charakteristischen Fettsäurefraktion nach alkalischer Hydrolyse des Extraktionsrückstands	75
Abb. 26 Durchschnittliche, auf den organischen Kohlenstoff normierte Summengehalte der freien und gebundenen kurzkettigen C_{14-} , $C_{16:1-}$, C_{16-} , $C_{18:1-}$ und C_{18-n} -Fettsäuren sowie der langkettigen C_{24-} , C_{26-} und C_{28-n} -Fettsäuren für ausgewählte Proben aus den letzten 420 ka.....	76
Abb. 27 Durchschnittliche, auf den organischen Kohlenstoff normierte Summengehalte der untersuchten wichtigsten freien und gebundenen Lipidklassen in den Sedimenten der letzten 770 ka	78
Abb. 28 Summenkonzentrationen der gebundenen Steroidalkohole und der freien Steroidalkohole normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff für ausgewählte Proben aus den letzten 420 ka.....	82
Abb. 29 a) Summenkonzentrationen der gebundenen Fettsäuren (C_{10} - C_{30}) und b) Summenkonzentrationen der freien <i>n</i> -Fettsäuren (C_{12} - C_{30}) normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff für ausgewählte Proben aus den letzten 420 ka.....	83
Abb. 30 a) Summenkonzentrationen der gebundenen Alkohole (C_{12} - C_{26}), b) der freien gesättigten Alkohole (C_{12} - C_{30}) und c) der gebundenen ungesättigten	

$C_{22:1-}$, $C_{24:1-}$, $C_{26:1-n}$ -Alkohole normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff für ausgewählte Proben aus den letzten 420 ka.....	84
Abb. 31 Jahrestemperaturverlauf der Oberflächenwassertemperaturen an der Lokation 1082A.....	90
Abb. 32 a) Sauerstoffisotopenkurve ($\delta^{18}\text{O}$ -Kurve) der planktonischen Foraminifere <i>G. inflata</i> , b) rekonstruierte Paläooberflächenwassertemperaturen, c) globale Eisvolumenvariationen und d) schematische Entwicklung des $\delta^{18}\text{O}$ aus statistischen Analysen während der letzten 770 ka	91
Abb. 33 a) Prozentuale Gehalte an organischem Kohlenstoff, b) Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ($C_{\text{org}}\text{MAR}$), c) prozentuale CaCO_3 -Gehalte und d) Massenakkumulationsraten des Karbonats (CaCO_3MAR) in Abhängigkeit vom Sedimentalter	96
Abb. 34 Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs im Vergleich zu den invers aufgetragenen Oberflächenwassertemperaturen als Funktion des Sedimentalters während der letzten 770 ka	98
Abb. 35 Kohlenstoffisotopenkurve ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) gemessen am organischen Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Sedimentalter.....	99
Abb. 36 Akkumulationsraten der marinen Biomarkersterioide und der C_{37} -Alkenone in den Sedimenten der letzten 770 ka.....	102
Abb. 37 Korrelation zwischen den Massenakkumulationsraten der Gesamtsterole und der Summe von Cholesterol und 5α -Cholestan- 3β -ol.....	104
Abb. 38 Korrelation zwischen den Akkumulationsraten der C_{37} -Alkenone und den Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ($C_{\text{org}}\text{MAR}$).....	106
Abb. 39 Akkumulationsraten a) der C_{28-} , C_{30-} und C_{32} -Diole aufgetragen gegen die Akkumulationsraten der ΣC_{37} -Alkenone, b) der C_{30-} und C_{32} -Keto-ole gegen die Akkumulationsraten der ΣC_{37} -Alkenone und c) der C_{30-} und C_{32} -Keto-ole gegen die Akkumulationsraten der C_{28-} , C_{30-} und C_{32} -Diole in den Sedimenten der letzten 770 ka.....	107
Abb. 40 Akkumulationsraten der $C_{28-1,14}$ -Diole aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs	108
Abb. 41 Akkumulationsraten der terrestrischen Biomarker in den Sedimenten der letzten 770 ka.....	109

Abb. 42 Stanol/ Δ^5 -Stenol-Verhältnisse aufgetragen gegen das Sedimentalter	112
Abb. 43 Durchschnittliche Kettenlänge der <i>n</i> -Alkane (ACL_{27-33}) in Sedimentproben der Bohrung 1082A in Abhängigkeit vom Sedimentalter. Zum Vergleich sind die Paläooberflächentemperaturen dargestellt	114
Abb. 44 HPA-Indizes (Higher Plant Alcohol Index) für die untersuchte Bohrung 1082A aufgetragen gegen das Sedimentalter	117
Abb. 45 a) Korrelation der Akkumulationsraten aller Sterole mit den Akkumulationsraten aller terrestrischen langkettigen Biomarker b) Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs gegen Akkumulationsraten aller quantifizierten Biomarker	118
Abb. 46 a) Eisengehalte (cps) und geglättete Eisengehalte und b) Akkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ($C_{org}MAR$) der Sedimentproben der ODP-Bohrung 1082A in Abhängigkeit vom Sedimentalter.....	119
Abb. 47 Ausgewählte Strukturen, chemische Namen sowie Abkürzungen der langkettigen Alkenone, Diole und Keto-ole	XXIX
Abb. 48 Strukturen verschiedener Grundgerüste und Seitenketten der Steroidalkohole.....	XXIX

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der untersuchten <i>n</i> -Alkane in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	56
Tabelle 2	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der C ₂₄ -, C ₂₆ -, C ₂₈ - und C ₃₀ - <i>n</i> -Alkohole in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082	60
Tabelle 3	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der gebundenen ungesättigten C _{22:1} -, C _{24:1} - und C _{26:1} - <i>n</i> -Alkohole in einigen ausgesuchten Sedimentproben aus der Bohrung 1082A.....	62
Tabelle 4	Zuordnung der einzelnen Steroide zu den Kennzeichnungen in den Abb. 20 und Abb. 21. Strukturen siehe Anhang	64
Tabelle 5	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der freien Sterole in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	65
Tabelle 6	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der gebundenen Sterole in einigen ausgewählten Sedimentproben aus der Bohrung 1082A.....	67
Tabelle 7	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der C ₃₇ -Alkenone in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	68
Tabelle 8	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte a) der Summe der C ₂₈ -, C ₃₀ - und C ₃₂ -Diole und b) die Summe der C ₃₀ - und C ₃₂ -Keto-ole in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A....	71
Tabelle 9	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte einiger	

	Fettsäureverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	74
Tabelle 10	Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte a) des freien Phytols in den Sedimenten der letzten 770 ka und b) des gebundenen Phytols in einigen ausgesuchten Proben aus der Bohrung 1082A.....	77
Tabelle 11	Untersuchte Proben der ODP-Bohrung 1082A der letzten 5,6 Ma: Probenbezeichnung, Alter (ka), unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd) und Sedimentationsrate.....	VIII
Tabelle 12	Ergebnisse der Elementanalysen für das untersuchte Probenmaterials der letzten 5,6 Ma aus der Bohrung 1082A: Alter (ka), CaCO ₃ -Gehalte, Gesamtkohlenstoff-gehalte, C _{org} -Gehalte, Gesamtschwefelgehalte und C _{org} /S _{gesamt} -Verhältnisse.....	XVI
Tabelle 13	Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd), Trockendichte (g/cm ³) und Sedimentationsraten (cm/ka).....	XVIII
Tabelle 14	U ₃₇ ^{k'} -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen (SST; °C), C _{org} -Gehalte (%), C _{org} -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm ² ka), CaCO ₃ -Gehalte (%), CaCO ₃ -Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm ² ka), Summe der Gehalte der C _{37:3} - und C _{37:2} -Alkenone (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	XX
Tabelle 15	CPI ₂₇₋₃₃ -Werte, ACL ₂₇₋₃₃ -Indizes, Summe der Gehalte der C ₂₇ -, C ₂₉ -, C ₃₁ - und C ₃₃ - <i>n</i> -Alkane (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}) und der C ₂₄ -, C ₂₆ -, C ₂₈ - und C ₃₀ - <i>n</i> -Alkohole (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	XXII
Tabelle 16	Cholesterol-Gehalte (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}), Cholestanol-Gehalte (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}), Stanol/Δ ⁵ -Stenol-Verhältnisse (5α-Cholestanol/Cholesterol) und Diatomsterol-Gehalte (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	XXIV
Tabelle 17	Dinosterol-Gehalte (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}), Summe der Diol-Gehalte (MAR, µg/cm ² ka; µg/gC _{org}) und Summe der Keto-ol-Gehalte	

	(MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.....	XXVI
Tabelle 18	Summe der Gehalte der kurzkettigen ($\text{C}_{12}\text{-C}_{19}$) und der langkettigen ($\text{C}_{20}\text{-C}_{26}$) <i>n</i> -Alkohole (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und Summe der Gehalte der ungesättigten <i>n</i> -Alkohole (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A.....	XXVII
Tabelle 19	Summe der Gehalte der kurzkettigen ($\text{C}_{14}\text{+C}_{16}\text{+C}_{18}$) und der langkettigen ($\text{C}_{24}\text{+C}_{26}\text{+C}_{28}$) <i>n</i> -Fettsäuren (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und Summe der Gehalte an ungesättigten ($\text{C}_{16:1}$ und $\text{C}_{18:1}$) <i>n</i> -Fettsäuren (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A	XXVII
Tabelle 20	Cholesterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$), Cholestanol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$), Diatomsterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und Dinosterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A.....	XXVIII
Tabelle 21	Phytolgehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und 6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A.....	XXVIII
Tabelle 22	Vereinfachte und systematische Namen ausgewählter Steroidalkohole (Struktur siehe Abb. 48).....	XXX

Abkürzungsverzeichnis

ACL:	Average Chain Length (mittlere Kettenlänge)
°C	Grad Celsius
CaCO ₃ MAR	Massenakkumulationsraten des Kalziumkarbonats
C _{anorg} :	anorganischer Kohlenstoff
C _{ges} :	gesamter Kohlenstoff
C _{org} :	organischer Kohlenstoff
C _{org} MAR	Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs
DSDP:	Deep Sea Drilling Project (ehemaliges Internationales Tiefseebohrprogramm)
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)
HPA:	Higher Plant Alcohol Index (Alkohole höherer Landpflanzen)
ID:	Innendurchmesser
ITCZ	Intertropische Konvergenzzone
i. Tr.:	in der Trockenmasse
InjSTD:	Injektionsstandard
ISTD:	Interner Standard
KAS:	Kaltaufgabesystem
ka:	1000 Jahre
LGM:	Last Glacial Maximum (letztes glaziales Maximum)
MAR	Massenakkumulationsraten
[M] ⁺ :	Molekülion
mbsf:	meters below seafloor (Teufe)
mcd:	meters composite depth (korrigierte Teufe)
MDM:	Matuyama-Diatomeen-Maximum
Mio:	Millionen
MAR:	Massenakkumulationsrate
MIS:	Marines Isotopenstadium
MPLC:	Medium pressure liquid chromatography (Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie)

Abkürzungsverzeichnis

MPT:	Mid-Pleistocene Climate Transition (mittelpleistozäner Klimawechsel)
MS:	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
MSTFA:	N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid
m/z :	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NADW	North Atlantic Deep Water (Nordatlantisches Tiefenwasser)
NSO:	Polare Heterokomponenten (stickstoff-, schwefel-, sauerstoffhaltig)
ODP:	Ocean Drilling Program (Internationales Tiefseebohrprogramm)
OpalMAR	Massenakkumulationsraten des Opals
ρ :	Dichte
PF:	Peakfläche
PFV:	Peakflächenverhältnis
RIC:	Reconstructed Ion Current (Totalionenstrom)
s:	Sekunde
S_d :	Sedimentationsrate
SEV:	Sekundärelektronenvervielfacher
S_{gesamt} :	Gesamtschwefelgehalt
SMZ:	Sauerstoffminimumzone
SST:	Sea Surface Temperature (ozeanische Oberflächenwassertemperatur)
$U_{37}^{k'}$:	Unsättigungsgrad der $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenone
v.H.:	vor Heute
v:v:	Angabe des Volumenverhältnisses
Vol%:	Volumenprozent
XRF:	X-Ray Fluorescence (Röntgenfluoreszenz)

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von organisch-geochemischen Untersuchungen an spätpleistozänen Tiefseesedimentproben aus dem Walfisch-Becken vorgestellt. Das Probenmaterial mit einem maximalen Alter von 5,6 Millionen Jahren stammt aus Bohrungen, die während des Fahrtabschnitts 175 des internationalen Tiefseebohrprogramms *Ocean Drilling Program* abgeteuft wurden. Der Sedimentationsraum am westlichen südafrikanischen Kontinentalrand wird stark durch das Benguela-Stromsystem beeinflusst, welches eines der größten Auftriebsgebiete der Weltozeane umfasst und sich durch eine hohe biologische Primärproduktivität auszeichnet ($125-180 \text{ gCm}^{-2}\text{a}^{-1}$). In Verbindung mit den hohen Sedimentationsraten (ca. 10 cm/ka) wurden im Lauf der geologischen Geschichte Sedimente abgelagert, die reich an organischem Material sind und eine hervorragende Aufzeichnung der Produktivitätsgeschichte enthalten. Die Bestimmung von Elementparametern und die Konzentrationen einer Vielzahl mariner und terrestrischer Biomarker im extrahierbaren organischen Material wurden genutzt, um die paläoklimatischen und paläoozeanographischen Bedingungen des Benguela-Stromsystems und des küstennahen Auftriebs zu rekonstruieren.

Die Gruppenzusammensetzung der freien und gebundenen Lipide in allen Proben wird von Biomarkern mariner Herkunft dominiert. Die wichtigsten Lipidklassen sind langkettige Alkenone, Steroidalkohole, Alkandiole, Keto-ole und Fettsäuren. Die Verteilung der freien Sterole zeigt eine geringe Diversität. Die relativ einfache Zusammensetzung der Sterole wird auf einen starken diagenetischen Abbau während des Transports durch die Wassersäule in die Tiefseesedimente unter stark oxidierenden Bedingungen zurückgeführt. Die komplexe Verteilung der gebundenen Sterole zeigt einen überwiegenden Eintrag dieser Lipidklassen aus einer Vielzahl mariner Organismen an.

Die anhand des Unsättigungsgrades der C_{37} -Methylketone berechneten ozeanischen Oberflächenwassertemperaturen (SST) reflektieren die globalen Glazial-Interglazial-Zyklen. Die Temperaturschwankungen von $14,1-21,9^\circ\text{C}$ weisen auf signifikante ozeanographische und klimatische Änderungen in der geologischen Vergangenheit hin. Die systematischen Variationen der Paläooberflächenwassertemperatur mit den mittleren Kettenlängen der n -Alkane signalisieren eine Kopplung zwischen Land- und ozeanischem Klima. Die Vegetation ändert sich in Phase mit den SST-Variationen. In der langfristigen Entwicklung sind die Oberflächenwassertemperaturen der wichtigste

klimatische Faktor, welcher offensichtlich über Verdunstung und Regenfall die Aridität und somit die großflächige Vegetation im südlichen Afrika bestimmt.

Die Ergebnisse der organisch-geochemischen Untersuchungen beschreiben die Umweltveränderungen im Benguela-Stromsystem nach dem mittelpleistozänen Klimawechsel (MPT). Der MPT ist der Beginn eines spätpleistozänen Erdzeitalters mit großen Eisvolumina und überwiegend 100.000-Jahre-Variationen. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Produktion von marinen Lipiden als auch der Windtransport von Pflanzenwachsen stark zu nehmen und auf die Entwicklung der 100.000-Jahre-Schwankungen in Stärke und Zonalität des Passatwinds reagieren. Mit der vollen Etablierung der 100.000-Jahre-Zyklen nimmt sowohl die Akkumulation der terrestrischen als auch die der marinen Biomarker als Folge der abnehmenden Auftriebsaktivität in Verbindung mit der Ausbreitung der Eiskappen in der Nordhemisphäre ab.

Abstract

In this thesis, results of organic geochemical investigations of Late Pleistocene deep sea sediment samples from the Walvis Basin are presented. The samples with a maximum geological age of approximately 5.6 million years were recovered during the *Ocean Drilling Program* Leg 175. Sedimentation on the African continental margin is strongly influenced by the oceanographic system of the Benguela Current. The Benguela upwelling system is one of the largest continental margin upwelling systems in the world and is characterized by high primary production with values of $125-180 \text{ gCm}^{-2}\text{a}^{-1}$. The upwelling system is characterized by high sedimentation rates ($\sim 10 \text{ cm/ka}$) and by organic-matter-rich sediments which yield an outstanding record of productivity history. Elemental parameters as well as the amounts of marine and terrestrial biomarkers in lipid extracts were used to reconstruct the paleoclimatic and paleoceanographic conditions of the Benguela Current and the associated coastal upwelling system.

The compound classes of free and bound lipids in all samples are dominated by biomarkers from marine sources. The most important lipid classes are long-chain alkenones, steroid alcohols, alkanediols, keto-ols and fatty acids. The composition of free sterols is relatively simple. The simplicity of the composition is most likely related to strong diagenetic degradation during transport through the water column into deep-water sediments under well-oxygenated conditions. The complex mixture of the bound

steroid alcohols indicate a predominantly marine source with a great diversity of marine organisms for this lipid class.

Alkenone-derived paleosea surface temperatures (SST) reflect global glacial/interglacial cycles with temperatures oscillating between 14.1°C and 21.9°C. The observed SST values indicate significant oceanographic and climatic changes during the last 770,000 years with lowest temperature in MIS 12 and highest temperatures in MIS 5e.

The systematic variations of paleosea surface temperature with the average chain length of *n*-alkanes indicate a coupling of land and oceanic climate. The vegetation changes are in phase with the SST changes. In the long-term development, the SST apparently directly controls African precipitation, evaporation and aridity and thus determines the large-scale vegetation in southern Africa.

The results of the organic geochemical investigations describe the environmental changes in the Benguela Current System after the Mid-Pleistocene Transition (MPT). The MPT was the start of the Late Pleistocene ice age, with an enlarged mean global ice volume varying predominantly in a 100-kyr cyclicality. The results display that the production of lipids by wind-driven upwelling and eolian transport of plant wax was strongly coupled with the growth of the global ice volume and responded to the 100-kyr variability in trade-wind strength and zonality. With the full establishment of the 100-kyr glacial cycle accumulation of the marine and terrestrial biomarkers decreases related to the decrease in upwelling intensity in response to the growth of Northern Hemisphere ice caps.

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einführung in die Thematik

Die große Bedeutung, die dem ozeanischen Wärmetransport und dem Kohlendioxidgehalt des Oberflächenwassers im globalen Klimawechsel zukommt, war und ist Anlass für zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der physikalischen und chemischen Ozeanographie, insbesondere für die der Küstenauftriebsregionen der Weltozeane. Der so genannten „biologischen Pumpe“ kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Bei diesem Prozess wird durch die Fixierung von Kohlendioxid im marinen Phytoplankton zunächst der CO_2 -Partialdruck im Oberflächenwasser reduziert. Das darauf folgende Absinken des organischen Materials in tiefere Wasserschichten und dessen Sedimentation verhindern einen weiteren Austausch des so gebundenen CO_2 mit der Atmosphäre. Die Sedimentation des organischen Materials entzieht dem Gesamtsystem (Ozean/Atmosphäre) CO_2 und wirkt somit dem Treibhauseffekt entgegen. In Gebieten mit hoher Bioproduktivität, wie z.B. den Auftriebsgebieten an den westlichen Kontinentalrändern, ist die biologische Pumpe besonders effektiv. Die detaillierte Untersuchung von Auftriebsgebieten liefert wertvolle Erkenntnisse, um das Wechselspiel zwischen Atmosphäre und Ozean sowie die Mechanismen, die zu globalen Klimaveränderungen führen, besser zu verstehen.

Auf der kontinentalen Erdoberfläche kommt es häufig zu Störungen in der chronologischen Ablagerung der Sedimente durch Winderosion, direkte Oxidationsprozesse oder Niederschläge. Im Gegensatz hierzu findet in marinen Sedimentationsräumen eine besonders gute Erhaltung von organischem Material infolge einer weitgehend kontinuierlichen Sedimentation von biogenem und klastischem Material statt. Dieser Prozess führt oft zu einer chronologischen Abfolge von ungestörten Sedimentpaketen und zu einem ausgezeichneten Archiv der Paläoumwelt. Die Auftriebsgebiete der westlichen Kontinentalränder zeichnen sich durch eine besonders hohe Akkumulation von organisch-reichen Sedimenten aus. Die Erhaltung des organischen Materials wird durch die auftriebsbedingte erhöhte marine Produktivität und die Entstehung von stabilen Sauerstoffminimumzonen (SMZ) unterhalb der Hochproduktivitätsgebiete begünstigt. Neben dieser marinen Signatur enthalten die in Küstennähe abgelagerten organisch-reichen Sedimente auch terrigene Signale, die das Klima und die Vegetation auf dem angrenzenden Kontinent widerspiegeln. Durch Änderungen der Temperatur und der Niederschlagsmenge variiert z.B. die mittels Erosion freigesetzte Menge an detritischem terrigenem Material, das

über Flüsse und die Atmosphäre in marine Sedimente eingetragen wird. Daneben haben Klimaänderungen Einfluss auf die Wasserzirkulation im Ozean und damit auch auf den Nährstoffhaushalt und die Temperaturverteilung in der Wassersäule. Diese Einflussgrößen haben wiederum Auswirkungen auf die Produktion und den Transport des organischen Materials und damit letztlich auf die Zusammensetzung des organischen Materials in den Sedimenten. Die Variationen der marinen und terrestrischen Einträge in der geologischen Vergangenheit sind eng mit klimatischen und ozeanographischen Veränderungen verbunden und erlauben somit Rückschlüsse auf die paläoklimatischen und paläoozeanographischen Bedingungen während des Ablagerungszeitraums. Eine detaillierte Untersuchung von Tiefseesedimenten ermöglicht folglich die Rekonstruktion der Paläoumwelt über lange geologische Zeiträume mit einer hohen zeitlichen Auflösung.

Zur Rekonstruktion der Ablagerungsbedingungen können neben Pauschalparametern, wie z.B. dem Gehalt an organischem Kohlenstoff, auch so genannte molekulare Biomarker („biogeochemische Fossilien“) herangezogen werden. Biomarker sind organische Verbindungen, die aufgrund ihrer chemischen Struktur Rückschlüsse auf Vorläuferverbindungen oder sogar Vorläuferorganismen zulassen und sich durch ihren hohen Informationsgehalt hinsichtlich ihrer Herkunft, der Ablagerungsbedingungen oder der geochemischen Reife des organischen Materials auszeichnen.

1.2 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Während der Bohrfahrt 175 des *Ocean Drilling Program* (ODP) wurden an 13 Lokationen insgesamt 40 Bohrungen vor der Küste Südwestafrikas abgeteuft (Wefer et al., 1998). Das Untersuchungsgebiet erstreckt sich vom Kongo-Becken im Norden über die Westküsten von Angola und Namibia bis nach Südafrika (Abb. 1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kernproben von der Bohrlokation 1082A untersucht, die vor der Küste Namibias gewonnen wurden.

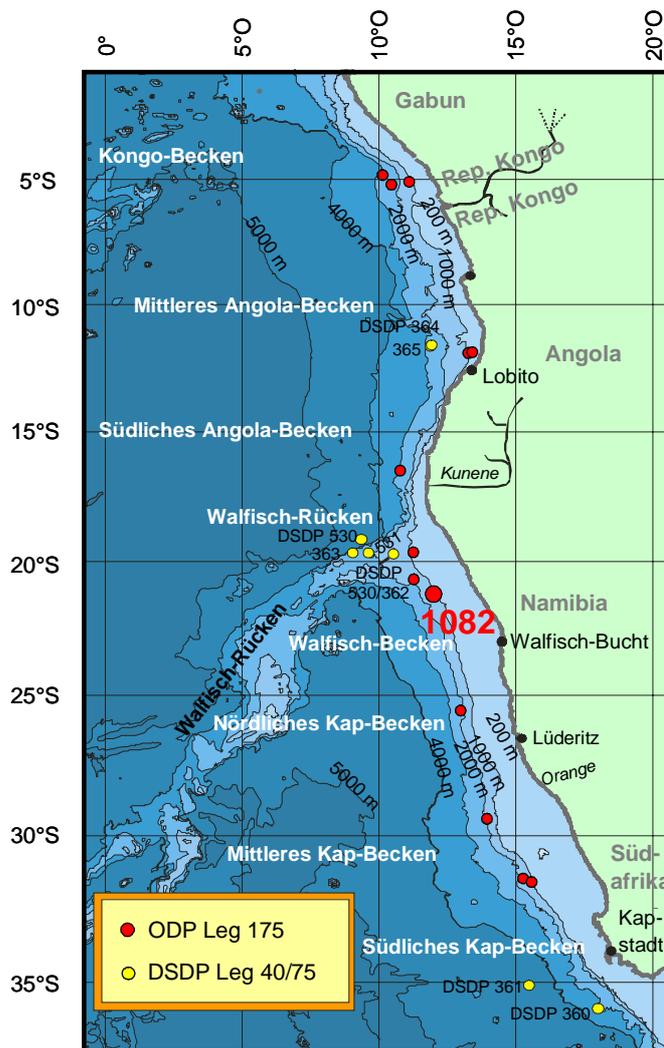


Abb. 1 Bathymetrische Karte des Untersuchungsgebiets (ODP-Fahrtabschnitt 175) mit der für diese Arbeit ausgewählten Bohrlokation 1082A (Walfisch-Becken) und einigen Vergleichslokalationen der DSDP-Fahrtabschnitte Leg 40 und Leg 75 vor der Küste Südwestafrikas.

Der Sedimentationsraum vor der namibischen Küste wird stark durch das Benguela-Stromsystem beeinflusst, welches eines der größten Auftriebsgebiete der Weltozeane umfasst und sich durch eine hohe biologische Primärproduktivität auszeichnet (Lutjeharms und Stockton, 1987; Berger, 1989; Berger und Wefer, 1996, 2002). In Verbindung mit hohen Sedimentationsraten (ca. 10 cm/ka; Gorgas und Wilkens, 2002) wurden im Lauf der geologischen Geschichte Sedimente abgelagert, die reich an organischem Material sind und eine hervorragende Aufzeichnung der Paläoumweltbedingungen enthalten.

Detaillierte organisch-geochemische Analysen wurden unter Berücksichtigung folgender Ziele und Fragestellungen durchgeführt:

- Detaillierte Biomarkeranalysen sollen die Rekonstruktion der paläoklimatischen und paläoozeanographischen Entwicklungsgeschichte des Benguela-Stroms sowie der Evolution des küstennahen Auftriebs während der letzten 770 ka ermöglichen und den Einfluss von Meeresspiegelschwankungen auf das Sedimentationsgeschehen im Bereich des Benguela-Stroms klären. Dabei soll insbesondere die Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperatur Informationen über Wechsel der klimatischen und ozeanographischen Bedingungen im Untersuchungszeitraum liefern und den Einfluss der Orbitalparameter und deren Auswirkung auf die klimatischen Verhältnisse klären.
- Die Charakterisierung und Quantifizierung der freien und gebundenen Lipide soll helfen, Fragen nach der Herkunft (marin/terrestrisch/bakteriell), der Eintragswege, und der Akkumulation des organischen Materials als Funktion der geologischen Zeit zu beantworten. Die Lipidanalyse soll außerdem Informationen über den mittelpleistozänen Klimawechsel (mid-Pleistocene Transition = MPT), die Rolle der 100.000-Jahre-Zyklen und deren Auswirkung auf die Akkumulation des organischen Materials liefern.
- Die Änderung bestimmter Biomarkerkonzentrationen sollte Rückschlüsse auf die Entwicklung des Landklimas relativ zu den Veränderungen in den Meeresstromsystemen zulassen.
- Variationen der marinen Bioproduktivität und die Zusammensetzung der phytoplanktonischen Vergesellschaftung sollen anhand von Biomarkerkonzentrationen und -verteilungen für den untersuchten Zeitraum rekonstruiert werden.
- Weiterhin soll die molekulare Analyse Aufschluss über die frühe Diagenese des organischen Materials liefern.

1.3 Stand der Forschung

Paläoozeanographische Bedingungen

Das Benguela-Stromsystem entlang des südwestafrikanischen Kontinentalrands umfasst eines der fünf oder sechs größten Auftriebsgebiete der Weltozeane. Der Sedimentationsraum zeigt über das ganze Jahr Auftriebsaktivität, wobei die Intensität zwischen dem Auftriebsgebiet vor Peru und dem vor Kalifornien einzuordnen ist. Die Produktivitätsraten übersteigen im Benguela-Stromsystem $125-180 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Berger, 1989). Diese hohe Primärproduktion und die Rolle beim Wärmetransport bedingen die wesentliche Stellung des Benguela-Stroms im globalen Klimasystem. Seit der ersten Meteor-Expedition (1925-1929; z.B. Hentschel, 1936) ist diese außergewöhnliche Position des Südatlantiks deutlich geworden. Zahlreiche Untersuchungen folgten, die viele Informationen über die Strömungsverhältnisse (z.B. Schneider et al., 1994), das Auftriebsgeschehen (z.B. Schneider und Müller, 1995) und die Primärproduktion lieferten (z.B. Peterson and Stramma, 1991; Schneider et al., 1994; Summerhayes et al., 1995; Wefer et al., 2003). Darüber hinaus wurde die Rolle des Südatlantiks als mögliche Quelle bzw. Senke für atmosphärisches CO_2 , eines der bedeutendsten Treibhausgase, intensiv untersucht (z.B. Müller et al., 1994; Andersen et al., 1999; Benthien et al., 2002). Dass dieses Untersuchungsgebiet jüngst Ziel zweier internationaler Forschungsinitiativen (IMAGES 2 und ODP Leg 175) war (Bertrand et al., 1996; Wefer et al., 1998), zeigt, welche Bedeutung das Untersuchungsgebiet nach wie vor hat.

Obwohl die bisherigen Tiefseebohrungen auf dem Walfisch-Rücken auf den Bohrfahrten DSDP Leg 40 (Site 362; Bolli et al., 1978) und DSDP Leg 75 (Site 532; Hay et al., 1984; Abb.1) relativ weit von der Küste entfernt lagen, enthalten die Sedimente Signale der küstennahen Auftriebszelle, belegt durch das Auftreten bestimmter Kaltwasser-Radiolarien- und -Diatomeenschalen (Hay et al., 1984). Am Rand der eigentlichen küstennahen Auftriebszelle reißen immer wieder Wirbel (so genannte Filamente) ab, durch die das Auftriebssignal seewärts transportiert wird. Zudem verlagert sich die Auftriebszelle bei Meeresspiegeltiefständen (z.B. während des letzten Glazials) weiter seewärts (in Relation zur heutigen Küstenlinie; Oberhänsli, 1991), so dass auch die Analyse der DSDP-Kerne wichtige Informationen über die Evolution des Benguela-Stromsystems liefern.

Die Sedimente des Benguela-Auftriebsystems sind durch eine zyklische Sedimentation von hellen und dunklen Schichten gekennzeichnet, die durch variierende Produktivität, Karbonatlösung (Meyers, 2001; Robinson et al., 2002) und Änderung des terrestrischen Eintrags (Gardner et al., 1984) bedingt sind. Die Sedimente weisen seit dem Miozän

hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff auf (z.B. Meyers et al., 1984), die vermutlich ein Resultat der hohen Primärproduktivität, der daraus resultierenden hohen Sedimentationsraten und der geringen Sauerstoffgehalte der Sauerstoffminimumzone, die sich unter der Auftriebszelle ausgebildet, sind (z.B. Meyers et al., 1983b).

Summerhayes et al. (1995) beschreiben die Auswirkung der Wechsel von Glazial-Interglazial-Zyklen auf die Primärproduktion. Es konnte gezeigt werden, dass der Auftrieb, bedingt durch stärkere Passatwinde, während der Glaziale intensiver war (z.B. Dean et al., 1984; Oberhänsli, 1991; Müller et al., 1994; Summerhayes et al., 1995; Schneider et al., 1996; Wefer und Berger, 1996; Kirst et al., 1999). Der verstärkte Auftrieb nährstoffreicher Tiefenwässer bewirkt eine erhöhte Primärproduktion, die sich unter anderem in erhöhten Gehalten an organischem Kohlenstoff widerspiegelt (z.B. Summerhayes et al., 1995; Berger et al., 1998). Mikropaläontologische, geochemische und molekulare Untersuchungen der Geschichte des Spätneogens im Benguela-Stromsystem weisen darauf hin, dass die Intensität des Auftriebs, in Übereinstimmung mit der Oszillation des globalen Klimasystems, fluktuiert (Summerhayes et al., 1995; Hinrichs et al., 1999, Kirst et al., 1999). Es zeigt sich ein grundlegender Trend in Richtung Intensivierung des Auftriebs seit dem mittleren Pliozän (Diester-Haass et al., 1992; Hay und Brock, 1992; Meyers, 1992; Berger et al., 1998; Lange et al., 1999; Marlow et al., 2000).

Organisch-geochemische Analysen (Pauschalparameter und Biomarker) an Sedimenten aus dem Südatlantik haben gezeigt, dass das organische Material überwiegend marinen Ursprungs ist (Gagosian und Farrington, 1978; Meyers et al., 1983b, 1984; 1986; Müller et al., 1994; Hinrichs et al., 1999). Detaillierte molekulare organisch-geochemische Untersuchungen an pleistozänen Sedimenten aus dem Südatlantik sind jedoch rar. Es gibt eine Reihe von Biomarkeruntersuchungen in spätquartären Sedimenten, vorwiegend aus der Auftriebsregion vor Nordwestafrika (z.B. Poynter, 1989; Poynter et al., 1989; Madureira et al., 1995, 1997; Martinez et al., 1996; Villanueva et al., 1997) sowie vor Südwestafrika (z.B. Gagosian und Farrington, 1978; Versteegh et al., 1997, 2000; Hinrichs et al., 1999; Güntner, 2000; Marlow et al., 2000, 2001; Schefuß et al., 2001, 2003a,b; Schefuß, 2003). Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen richtete sich auf die Rekonstruktion der Paläooberflächentemperaturen mit Hilfe der Alkenone (Schneider et al., 1995, 1996, 1999; Müller et al., 1997, 1998; Kirst et al., 1999) mit einem maximalen Untersuchungszeitraum von 400 ka. In zwei neueren Studien sind die langkettigen Alkenone der Sedimente aus dem Walfisch-Becken für die letzten 1,2 Ma untersucht worden (Jahn, 2002), daneben gibt es detaillierte Biomarkeranalysen über den Zeitraum von 400–1300 ka aus dem Kongo-Fächer (Schefuß, 2003). Über die Geschichte des frühen Pleistozäns im Hinblick auf Auftrieb, Produktivität und Windintensitäten vor Namibia gibt es ebenfalls nur sehr wenige Untersuchungen (Diester-Haass et al., 1986, 1992; Dean und Gardner, 1995;

Hay und Brock, 1992), die hauptsächlich an den DSDP-Bohrungen der Sites 362 und 532 durchgeführt wurden (Bolli et al., 1978; Hay et al., 1984; Oberhänsli, 1991).

Paläoklimatischen Bedingungen

Spätquartäre Klimaschwankungen in Wüstensystemen sind bisher noch nicht ausreichend erforscht. Es ist zwar einiges bekannt über vergangene Milieuwechsel, jedoch richteten sich diese Untersuchungen nur auf niedere geologische Breiten. Bisherige geomorphologische Untersuchungen in Südwestafrika konzentrieren sich auf die Herkunft der Namib-Wüste und der Kalahari-Savanne und die paläoklimatische Entwicklung, aber zusammenhängende kontinentale klimatische Aufzeichnungen aus dem südwestlichen Afrika sind relativ selten (van Zinderen Bakker, 1976; Lancaster, 1984; Meadows, 1988; Heine, 1998; Thomas et al., 2000). In einer Zusammenfassung des südwestafrikanischen Klimas für die letzten 25 ka berichteten Cockroft et al. (1987), dass das letzte glaziale Maximum (LGM, ~18 ka v.H.) im Süden Afrikas kühler und nasser war als das Klima heute. Brooke et al. (1987) zeigten anhand von Speleotherm-, Tufa- und Sanddünen-Daten, dass es einige feuchte Perioden während der letzten 300 ka gegeben hat. Diese feuchten Perioden treten gleichzeitig auf dem gesamten südlichen afrikanischen Kontinent auf und zeigen keine klaren Glazial-Interglazial-Muster im Vergleich zu früheren Untersuchungen (Cockroft et al., 1967; van Zinderen Bakker, 1967; Tyson, 1986). Als Mechanismus für stärker humide Bedingungen während der Glaziale im südlichen Afrika wurde eine Verschiebung der Polarfront während des Spätquartärs vorgeschlagen (van Zinderen Bakker, 1967), was später durch Modellstudien von Tyson (1986) bestätigt wurde. Während der Glaziale verschiebt sich die Polarfront in Richtung Äquator, und es findet eine nordwärts gerichtete Verschiebung des Winter-Regenfall-Gebiets statt, so dass die feuchte Zone Südwestafrika erreicht und dort zu ansteigenden Regenfällen führt (Shi et al., 2000). Die Polarfrontverschiebung ist mit einem Anstieg des meridionalen Druckgradienten gekoppelt und führt zu einer erhöhten atmosphärischen Zirkulation sowie ansteigenden Passatwinden. Während interglazialer Intervalle verschiebt sich die Polarfront in Richtung Süden, und es findet eine polwärtige Verschiebung der Klimazone statt.

Rekonstruktionen des letzten glazialen Maximums (LGM) in Südwestafrika zeigen keine einheitlichen Ergebnisse. Zum Beispiel zeigt van Zinderen Bakker (1984b), dass es keine signifikanten Änderungen der Niederschläge im südwestlichen Afrika während der letzten 18 ka gibt, während Shi et al. (1998) berichten, dass das LGM in dieser Region durch relativ kalte und aride Bedingungen charakterisiert ist. In einer späteren Studie berichten Shi et al. (2000), dass diese Region von nordwärts gerichteten Verschiebungen des Winter-Regen-Gebiets beeinflusst wird, die zu ansteigenden

Regenfällen während des LGM geführt haben. Humide Bedingungen während des LGM stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Stuut (2001).

Analysen von feinkörnig-sandigen terrigenen Sedimenten, Pollen, Frischwasserdiatomeen und Phytolithen zeigen, dass Änderungen der Windsysteme und des Klimas in Südwestafrika große Auswirkungen auf den Transport von wind- und flusstransportiertem Material in den Atlantischen Ozean haben (van Zinderen Bakker, 1984a; Diester-Haass, 1985; Jansen und van Iperen, 1991; Gingele, 1996; Shi und Dupont, 1997; Dupont et al., 1998; Shi et al., 1998; Shi et al., 2000). Marine Sedimente vom südwestlichen Kontinentalrand Afrikas dokumentieren offensichtlich Klimavariationen und bieten ein ideales Archiv, um das Paläoklima dieser Region zu studieren.

1.4 Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten

Der größte Teil des marinen organischen Materials (ca. 80%) wird im offenen Ozean gebildet, nur etwa 20% entfallen auf die Küstenregionen (Martin et al., 1987). Betrachtet man jedoch die Anreicherung in den Sedimenten pro Fläche und Zeit, findet 90% der Akkumulation an den Kontinentalrändern statt (Hedges und Keil, 1995). Der Grund dafür sind die sehr viel höheren Primärproduktionsraten pro Fläche in küstennahen Sedimentationsräumen im Vergleich zum offenen Ozean. Weitere Gründe sind die geringeren Wassertiefen in den Küstengebieten und der terrigene Eintrag von organischem Material vom benachbarten Kontinent, der über die Flüsse oder äolische Eintragswege, aber auch über direkten Eintrag von kontinentalem Regenwasser in die küstennahen Sedimente gelangt. Die organischen Kohlenstoffgehalte in den mittleren Breiten der offenen Ozeane betragen weniger als 0,25% und liegen in den äquatorialen und subarktischen Bereichen mit höherer Produktivität nur wenig höher (Calvert, 1987; Pedersen und Calvert, 1990). In den Sedimenten, die unter dem Einfluss von küstennahem Auftrieb liegen, werden Gehalte von 1-5% organischem Kohlenstoff gemessen. Vor der Küste Kaliforniens liegen die Gehalte bei 1-3,5% (z.B. Lyle et al., 1997; Mangelsdorf, 2000), vor Südwestafrika im Angola-Becken bei 1-5% (z.B. Müller et al., 1994; Schneider et al., 1996; Güntner, 2000), vor Oman im Arabischen Meer bei bis zu 8% (z.B. ten Haven et al., 1992) und vor Peru bei bis zu 21% (z.B. Müller und Suess, 1979; Suess und von Huene, 1990).

Die Akkumulation von organischem Material in marinen Sedimenten wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Grundsätzlich lassen sich hierbei produktivitäts- und erhaltungsgesteuerte Prozesse unterscheiden. Die Biosynthese der Organismen ist ein

komplexes System von biochemischen Prozessen. Mit Hilfe dieser Reaktionen wird das organische Material erst gebildet. Nach dem Absterben der Organismen werden die organischen Verbindungen fast vollständig abgebaut, sowohl während als auch nach der Ablagerung im Sediment. Welche Mechanismen die Akkumulation und Erhaltung des organischen Materials im wesentlichen steuern, ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und wird zum Teil kontrovers diskutiert (z.B. Demaison und Moore, 1980; Calvert, 1987; Pedersen und Calvert, 1990; Paropkari et al., 1992, 1993; Hedges und Keil, 1995; Hartnett et al., 1998; Ransom et al., 1998; Hedges und Keil, 1999; Schulte et al., 2000; Sinninghe Damsté et al., 2002). Im Rahmen dieser Diskussion wurden ursprünglich zwei Modelle unterschieden, die jeweils einen einzelnen Faktor für die Erhaltung des organischen Materials verantwortlich machen.

Das Anoxia-Modell (Demaison und Moore, 1980) geht von einer bevorzugten Erhaltung von organischem Material als Folge von anoxischen bzw. sauerstoffverarmten Bedingungen in weiten Bereichen der Wassersäule, teilweise bis in die photische Zone, aus. Das gilt sowohl für stagnierende Tiefenwasserschichten (z.B. das Schwarze Meer) als auch für Sauerstoffminimumzonen in mittleren Wasserschichten, insbesondere unterhalb von Hochproduktivitätszonen, die auf einen Kontinentalrand stoßen. Durch den Sauerstoffmangel kommt es zu einer besseren Erhaltung des organischen Materials, hervorgerufen durch Verminderung des Abbaus von organischem Material durch aerobe Bakterien.

Das Produktivitätsmodell (Pedersen und Calvert, 1990) geht im Gegensatz zum Anoxia-Modell davon aus, dass der bestimmende Faktor für die Erhaltung großer Mengen an organischem Material in den Sedimenten eine erhöhte Primärproduktivität ist, wie sie z.B. in Auftriebsgebieten beobachtet werden kann. Ein Überangebot an abgestorbener Biomasse führt zu einer verstärkten Exportmenge von organischem Material aus der photischen Zone in die tieferliegenden Wasserschichten und damit, obwohl teilweise bakterieller Abbau stattfindet, zu einer erhöhten Einlagerung von organischem Material in die Sedimente. Die geringe Wassertiefe an den Kontinentalrändern und die hohen Akkumulationsraten von organischem und auch von klastischem Material terrigener Herkunft begünstigen eine schnelle und schützende Einlagerung von organischem Material in die Sedimente. Die erhöhten Landeinträge in diesen in der Regel küstennahen Sedimentationsräumen führen zu einer hohen Akkumulationsrate, die das bereits abgelagerte Material vor einem weitergehenden aeroben mikrobiellen Abbau schützt. Die mittleren Aufenthaltszeiten in der Wassersäule sind aufgrund der geringen Wassertiefe erheblich kürzer als in landfernen Ablagerungsräumen, was zu einem verminderten voredimentären Abbau des organischen Materials führt. Die Bedeutung der Primärproduktion auf die Erhaltung wurde von Pedersen und Calvert (1990) an Ergebnissen aus den unterschiedlichsten Ablagerungsräumen (Schwarzes Meer, unterschiedlich stark durchlüftete Fjorde in British Columbia, klassische

Auftriebsgebiete) belegt und ein Zusammenhang zwischen Erhaltung und dem Sauerstoffgehalt in der Wassersäule verneint. So zeichnen sich z.B. die rezenten Sedimente des Schwarzen Meeres im Vergleich zu älteren Sedimenten nicht durch besonders erhöhte Gehalte an organischem Material aus.

Neben diesen zwei Modellen werden noch diverse andere Faktoren für die Erhaltung von organischem Material diskutiert. Verantwortlich sein können z.B. der Zusammenhang zwischen der Menge und der Sedimentbeschaffenheit (Korngröße und -oberfläche), die Menge des eingelagerten Materials, Adsorption und Geopolymerisation (Cowie und Hedges, 1992; Keil et al., 1994; Mayer, 1994; Hedges und Keil, 1995; Hedges und Keil, 1999). Hartnett et al. (1998) betonen, dass die Erhaltung von organischem Material scheinbar nicht von einem alleinigen Faktor kontrolliert wird. Es ist davon auszugehen, dass die Akkumulation und Erhaltung von organischem Material durch ein komplexes Zusammenwirken zahlreicher Faktoren gesteuert wird, deren Beiträge je nach Ablagerungssituation unterschiedlich sein können. Die Erhaltung des organischen Materials hängt somit von verschiedenen, in ihrem jeweiligen Wirkungsgrad nicht immer klar zu definierenden Faktoren ab. Die Zeit, die das organische Material molekularem Sauerstoff ausgesetzt ist (engl. „oxygen exposure time“), spielt bei der Erhaltung von organischem Material jedoch eine wesentliche Rolle, wie neuere Studien zeigen (Hartnett et al., 1998; Hedges et al., 1999; Sinninghe Damsté et al., 2002).

2 Das Untersuchungsgebiet

Die marine Produktion wird unter anderem durch den Nährstoffgehalt der Oberflächenwassermassen und die Meeresströmungen gesteuert und hängt damit von den ozeanischen Bedingungen ab. In Tiefseesedimenten lässt sich neben dem marinen Signal zusätzlich auch der terrestrische Eintrag nachweisen. Die Windsysteme im Untersuchungsgebiet beeinflussen neben den äolischen Transportwegen direkt die Oberflächenströmungen im Südatlantik und damit das Auftriebsgeschehen. Änderungen der ozeanographischen und klimatischen Bedingungen wiederum steuern über das Auftriebsgeschehen die marine Primärproduktion (Peterson und Stramma, 1991; Schell, 1968; Shannon und Nelson, 1996). In den folgenden Kapiteln sollen die heutigen Bedingungen im Untersuchungsgebiet in Bezug auf die Windverhältnisse, die ozeanographischen und klimatischen Bedingungen im Südwestatlantik und die Vegetation auf dem benachbarten südafrikanischen Kontinent dargestellt werden.

2.1 Die Windverhältnisse im Untersuchungsgebiet

Die Windverhältnisse auf dem südwestafrikanischen Kontinent hängen im wesentlichen von der Lage des Hochdruckgebiets über dem Südatlantik (antizyklonische Bewegung) und von dem saisonal auftretenden Tiefdruckgebiet über dem Kontinent ab. Im südlichen Sommer befindet sich der Kern des subtropischen Hochdruckgebiets (mit etwas mehr als 1021 mbar) bei etwa 32°S, 5°W. Im Winter befindet sich die Position des Hochs bei 27°S und 10°W und ist um ca. 800 km in nordwestliche Richtung verschoben (Abb. 2). Der Luftdruck steigt auf etwa 1025 mbar. Obwohl im Winter der höchste Luftdruck herrscht, ist die Druckdifferenz zwischen dem Zentrum des südatlantischen Hochs und der Küstenline Südafrikas im Sommer am größten, bedingt durch ein Tief, das sich im Sommer auf dem Kontinent bildet. Daraus resultieren stärkere Winde, und das damit verbundene Auftriebsgeschehen entlang der südwestafrikanischen Küste ist in den Sommermonaten am intensivsten (z.B. Peterson und Stramma, 1991).

2. Das Untersuchungsgebiet

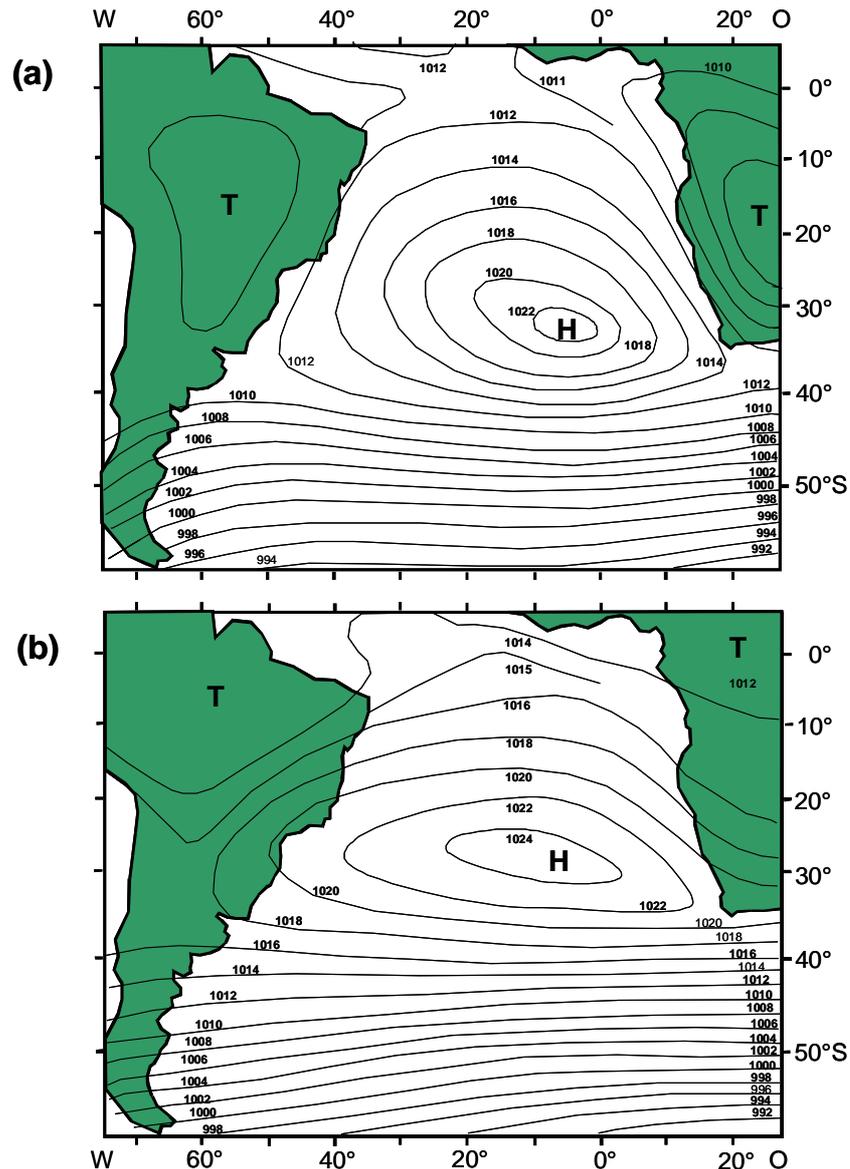


Abb. 2 Atmosphärischer Luftdruck (mbar) im Südatlantik (a) südlicher Sommer, Januar; (b) südlicher Winter, Juli (Peterson und Stramma, 1991).

Das globale Windsystem in den Tropen und Subtropen ist gekennzeichnet durch das Auftreten von Passat-Winden. Die Intensitäten der SO-Passate auf der Südhalbkugel variieren entgegengesetzt zur Stärke der NO-Passate auf der nördlichen Halbkugel. Mit den unterschiedlichen Jahreszeiten verlagert sich die dazwischen befindliche Intertropische Konvergenzzone (ITCZ), die durch reduzierte Windgeschwindigkeiten gekennzeichnet ist. Die von Tyson (1986), Goudie (1986) und Nicholson (2000) dargestellten klimatischen Bedingungen des afrikanischen Kontinents zeigen, dass für die heute vorherrschenden Bedingungen die ITCZ eine Hauptrolle bei der Trennung der Windfelder über dem afrikanischen Kontinent spielt (Abb. 3).

2. Das Untersuchungsgebiet

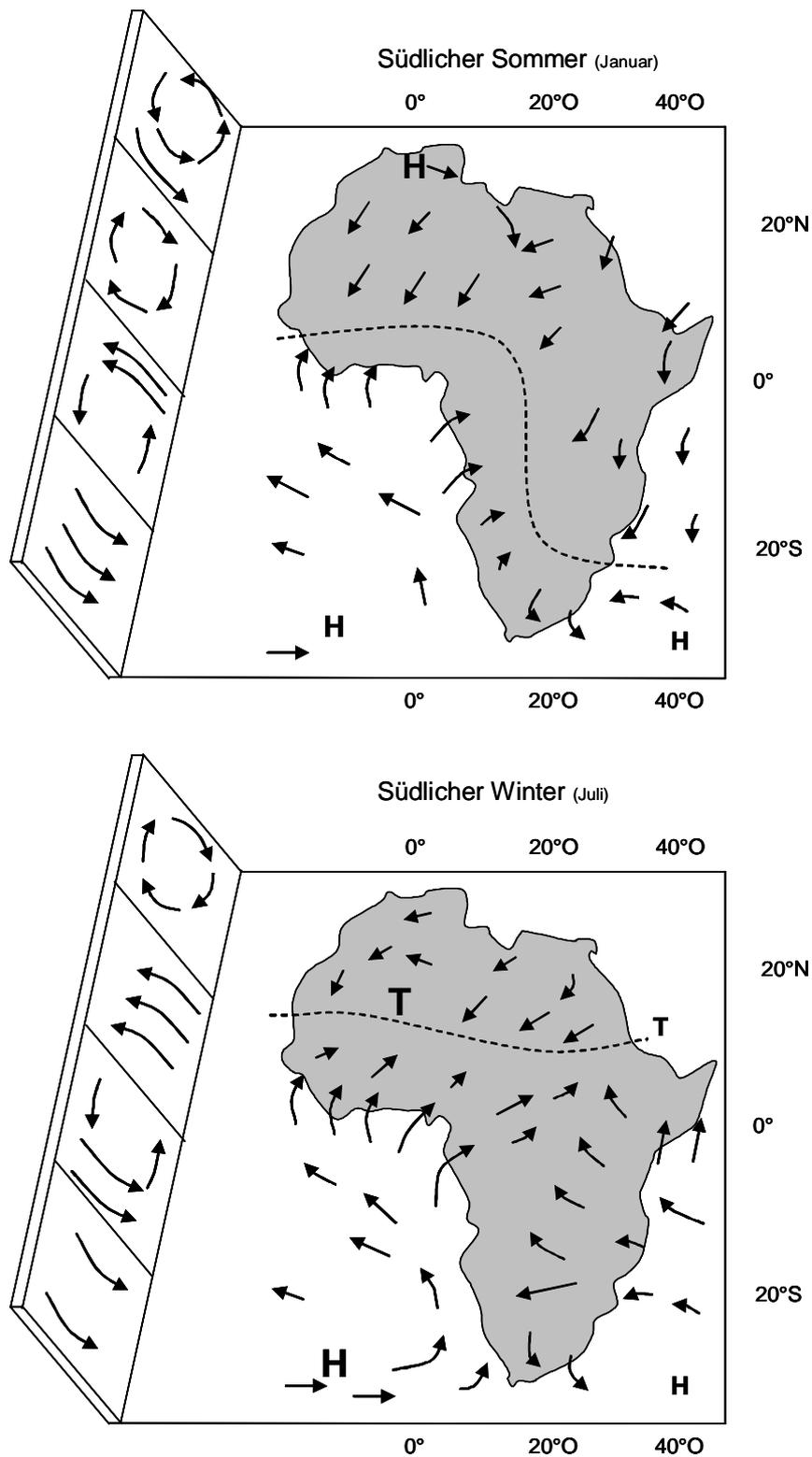


Abb. 3 Schematische Darstellung von Wind, Druck und Konvergenz über Afrika, modifiziert durch Stuu (2002) nach Goudie (1996) und Nicholson (2000). Die gestrichelte Linie stellt die Intertropische Konvergenzzone (ITCZ) dar.

Während des Sommers in der südlichen Hemisphäre (Januar) nimmt die ITCZ die nördlichste Lage ein, befindet sich in der Nähe des Äquators und verläuft im westlichen Teil parallel zu diesem. Im mittleren und östlichen Teil Afrikas verläuft die ITCZ von Nord nach Süd bis $\sim 20^{\circ}\text{S}$ und anschließend wieder parallel zum Äquator. Die Lage der ITCZ führt während des nordafrikanischen Winter-Monsuns zu nordöstlichen Winden, die in der Regel die ganze östliche Küste des afrikanischen Kontinents beeinflussen. Während des Winters in der südlichen Hemisphäre (Juli) liegt die ITCZ bei $10\text{-}15^{\circ}\text{N}$ und verläuft parallel zum Äquator. Das südatlantische Hochdruckgebiet wird äquatorwärts verschoben, ein feuchter Südwestwind weht über die südwestliche Spitze des afrikanischen Kontinents und führt zu Regenfällen. Der östliche Teil Südafrikas bleibt relativ trocken, da dieser im Bereich der östlichen Zirkulation des Hochdruckgebiets im südwestlichen Indischen Ozean liegt.

2.2 Die ozeanographischen Bedingungen im Untersuchungsgebiet

Der Südatlantik zeichnet sich durch ein komplexes Oberflächenstromsystem aus (Abb. 4) und spielt eine besondere Rolle im Hinblick auf den Wärmehaushalt der Erde. Mit dem Agulhas-Strom gelangen warme, salzreiche Wassermassen aus dem Indischen Ozean über das Kap der Guten Hoffnung in den Südatlantik. Ein Teil davon fließt durch das Zusammentreffen mit dem Südatlantik-Strom über den Angulhas-Rück-Strom in den Indischen Ozean zurück. Ein beträchtlicher Teil geht zusammen mit den gebildeten Agulhas-Wirbeln (den so genannten „Agulhas eddies“) in den Benguela-Strom über, der die Wärme in Richtung Norden transportiert (McIntyre, 1989). Dieser Meeresstrom stellt damit ein entscheidendes Glied in der globalen thermohalinen Zirkulation dar und wird hauptsächlich aus dem Südatlantik-Strom und zu geringeren Anteilen aus dem Agulhas-Strom, und dem subarktischen Oberflächenwasser (Abb. 4) gespeist. Des weiteren wird die biogene Produktion und somit die Sedimentation, im Bereich des Walfisch-Rückens durch kaltes, nährstoffreiches Wasser aus dem Küstenauftrieb im Osten und Süden beeinflusst. Der Benguela-Strom stellt die östliche Begrenzung des südatlantischen Subtropischen Wirbels dar (Peterson und Stramma, 1991). Ab ca. 30°S weitet sich dieser Strom extrem aus und teilt sich in den nach Nordwesten fließenden Benguela-Ozeanstrom und den nach Norden parallel zur Küste verlaufenden Benguela-Küstenstrom auf. Der ozeanische Benguela-Strom geht schließlich in den nach Westen fließenden Südäquatorial-Strom über, der die nördliche Begrenzung des antizyklonischen Subtropischen Wirbels im Südatlantik darstellt.

2. Das Untersuchungsgebiet

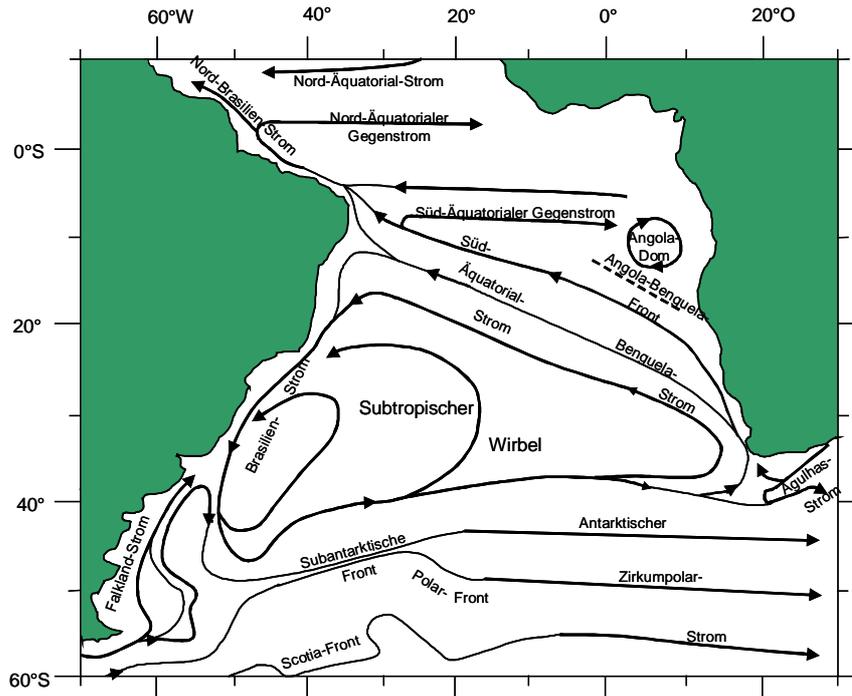


Abb. 4 Oberflächenströmungen im Südatlantik (nach Peterson und Stramma, 1991).

Der Südäquatorial-Strom spaltet sich im Westen in den nach Südwesten fließenden Brasilien-Strom und den nach Nordwesten verlaufenden Nord-Brasilien-Strom. Über diesen Transfer wird aus dem Bereich der Tropen Wärme über den Äquator transportiert. Der Südatlantik verhält sich hinsichtlich seines Wärmetransfers im Vergleich zu den Strömungsmustern anderer Ozeane ungewöhnlich. Der Abtransport von Wärme erfolgt normalerweise aus dem Bereich der Tropen mit Hilfe starker, so genannter Jet-Ströme in Richtung der Pole (z.B. Golf-Strom). Aufgrund der Topographie des Südatlantiks und der weit nach Norden verschobenen Intertropischen Konvergenzzone (ITCZ) ist dieser Jet-Strom nur sehr schwach ausgebildet. Durch die Abführung der Wassermassen und der damit verbundenen Wärmemengen spielt der Südatlantik eine besondere Rolle im Hinblick auf den Wärmehaushalt der Erde und beeinflusst somit entscheidend die Wasserbilanz im Nordatlantik. Die aus dem Südatlantik entfernten warmen Wassermassen werden durch kaltes, nährstoffreiches Wasser aus dem Nordatlantik ersetzt und führen zu einer hohen Produktivität in diesem Gebiet, die mit der im östlichen tropischen Pazifik und im nördlichen Indischen Ozean vergleichbar ist (Berger, 1989).

2. Das Untersuchungsgebiet

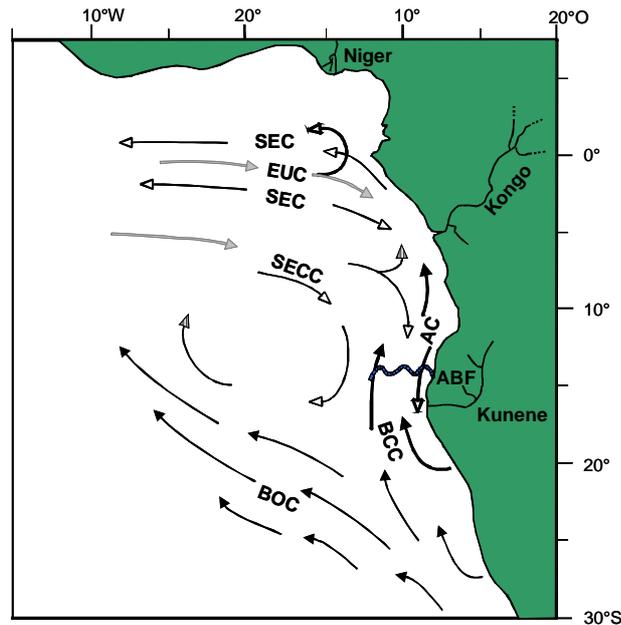


Abb. 5 Strömungssystem im Angola- und Walfisch-Becken (nach Schneider et al., 1996): Angola-Strom: AC (Angola Current); Benguela-Küstenstrom: BCC (Benguela Coastal Current); Benguela-Ozeanstrom: BOC (Benguela Oceanic Current); Äquatorialer Unterstrom: EUC (Equatorial Undercurrent); Südäquatorial-Strom: SEC (South Equatorial Current); Südäquatorialer Gegenstrom: SECC (South Equatorial Counter Current); Angola-Benguela-Front: ABF (geschlossene Pfeile: kalte Strömungen; offene Pfeile: warme Strömungen).

Unterhalb des Südäquatorial-Stroms (SEC) fließt der Kern des Äquatorial-Unterstroms (EUC) in einer Wassertiefe von etwa 50 bis 100 m in Richtung Osten. Im Gegensatz dazu erreicht der ebenfalls ostwärts fließende Südäquatorial-Gegenstrom (SECC) bei ca. 10°S die Oberfläche und teilt sich in einen nach Norden fließenden Teilstrom und in den südwärts gerichteten Angola-Strom (AC). Der Hauptstrom des Südäquatorial-Gegenstroms bildet zusammen mit dem Angola-Strom und dem Benguela-Ozeanstrom (BOC) einen zyklonischen Wirbel im Oberflächenwasser. Dessen Zentrum stimmt mit der Position des „Angola-Doms“ überein (bei ca. 9°S, 10°O), der während der Sommermonate auftritt. Der Angola-Dom ist gekennzeichnet durch den Auftrieb von kälterem Wasser (18-20°C). Dieses Auftriebsgeschehen unterscheidet sich jedoch von dem weiter südlich gelegenen windinduzierten Küstenauftrieb, da es sich hierbei um ozeanischen Auftrieb handelt.

Bei ca. 15° südlicher Länge strömt der kalte Benguela-Küstenstrom in das Angola-Becken und trifft dort auf den aus Norden kommenden warmen, salzreichen Angola-Strom. Dabei bildet sich die in Ost-West-Richtung verlaufende Angola-Benguela-Front (ABF). Diese ozeanische Front ist in den oberen 50 m am stärksten ausgebildet, lässt sich anhand ihres Salzgehalts bis in Tiefen von 200 m nachweisen und variiert in Abhängigkeit von der Stärke des Südost-Passats. Während des südlichen Winters, wenn

2. Das Untersuchungsgebiet

sich die ITCZ am weitesten im Norden befindet, nimmt die Angola-Benguela-Front ihre nördlichste Position ein. Die ABF kann sich von 250 bis 1200 km vor der Küste ausdehnen (Meeuwis und Lutjeharms, 1990).

Durch die in diesem Gebiet vorherrschenden Winde aus Süden bzw. Südosten und die damit verbundene Drift zum offenen Meer („Ekman-Drift“) kommt es entlang der Küste zum Auftrieb von kaltem, nährstoffreichem Wasser aus einer Wassertiefe von 200-500 m (Lutjeharms and Meeuwis, 1987), zum Teil bis zu 600 km vor der Küste (Lutjeharms und Stockton, 1987). Das stärkste Auftriebsgeschehen findet während des südlichen Sommers zwischen 26° und 28° S statt und verschiebt sich im Winter weiter nach Norden. Die nördlichste Lage des Küsten-Auftriebs befindet sich bei $16-14^{\circ}$ S (Summerhayes et al., 1995).

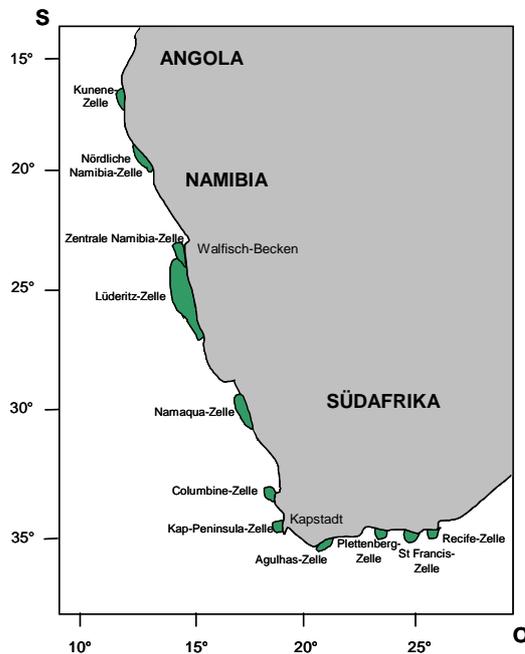


Abb. 6 Hauptauftriebsgebiete entlang der südwestafrikanischen Küste (nach Shannon und Nelson, 1996).

Es existiert eine Reihe von Auftriebszellen entlang der südwestafrikanischen Küste, wobei sich die Lüderitz-Zelle bei einer geographischen Breite von 25° S durch den stärksten Auftrieb auszeichnet. Die Walfisch-Zelle (22° S) und die Namibia-Zelle (19° S) zeigen im Vergleich zur Lüderitz-Zelle eine etwas geringere Auftriebsaktivität (Lutjeharms and Meeuwis, 1987). Die schwächste Auftriebsaktivität weist die Kunene-Zelle (17° S) auf (Lutjeharms and Meeuwis, 1987). Die höchste Primärproduktion findet über der Kontinentalschelf-Region im Bereich des Benguela-Küstenstroms statt. Die nördliche Benguela-Region zeigt über das ganze Jahr Auftriebsaktivität mit einem Intensitätsmaximum im Winter und im frühen Frühjahr (April-November).

2.3 Die kontinentalen Vegetationsbedingungen im Untersuchungsgebiet

Ein großer Teil des südlichen Afrikas steht unter dem Einfluss einer subtropischen Hochdruckzone, die die Bewegungen der Luftmassen entlang der südafrikanischen Westküste steuert und für die ariden Bedingungen verantwortlich ist. Das kalte Benguela-Wasser und der Küstenauftrieb vermindern die Verdunstung und verursachen eine starke Temperaturumkehr, die zur Reduzierung der Konvektion und zur Minimierung des Niederschlags über der Küstenzone führt. Die Nebel, die durch das Aufsteigen des kalten Tiefenwassers über der Meeresoberfläche entstehen, verhindern in den Luftmassen einen landwärts gerichteten Feuchtigkeitstransport. Aufgrund dieser klimatischen Bedingungen konnte sich die Namib-Wüste entwickeln. Sie erstreckt sich über 2000 km ($\sim 140.000 \text{ km}^2$) von Süd nach Nord entlang der Küste (Lancaster, 1984). Ein Halbwüsten-Buschland grenzt an den östlichen Teil der Namib-Wüste und reicht bis 11° südlicher Breite (White, 1983). Die nördlichste Grenze des permanenten Auftriebsgebiets und die nördlichste Grenze des Benguela-Stroms (Angola-Benguela-Front) fallen mit der nördlichen Grenze der Namib-Wüste zusammen (Abb. 7). Im Binnenland des afrikanischen Kontinents stellt das Hochland mit Höhen über 1000 m einen Grossteil des südlichen Afrikas. Das Hochland nördlich der Etosha-Pfanne, das Angola-Namibia-Hochland, wird hauptsächlich durch trockenen Laubwald und Waldland bedeckt. Diese Vegetation verteilt sich auf Klimazonen, in denen die jährliche Niederschlagsmenge zwischen 600 und 900 mm liegt. Das so genannte Afromontane Waldgebiet kommt in dem Huambo-Gebirge mit Höhen über 1700 m vor. Die jährliche Niederschlagsmenge überschreitet in diesem Gebiet 1000 mm. Südlich des Angola-Namibia-Hochlands liegt das Gebiet der Kalahari ($\sim 360.000 \text{ km}^2$). Dieses gegenwärtig inaktive Dünensystem wird von Buschland und bewaldetem Grasland (Trockensavanne) bedeckt und reicht von 17° bis 29°S (Kalahari-Plateau). In der nördlicheren Kalahari (nördlich von 21°S) wechselt die Vegetation von Buschland und bewaldetem Grasland zu Sambischen Waldland. Die jährliche Niederschlagsmenge in der Kalahari liegt bei 250 bis 500 mm. Südlich des Orange-Flusses liegt die Karoo-Halbwüste mit Höhen zwischen 1220 und 2150 m (White, 1983; O'Connor und Bredenkamp, 1997). Die Kap-Vegetation (Fynbos) befindet sich in dem südlichsten Teil des Kontinents und ist auf die Gebiete verteilt, in denen auch ein Winterregen-Klima herrscht (Rebello, 1996; Cowling et al., 1997).

2. Das Untersuchungsgebiet

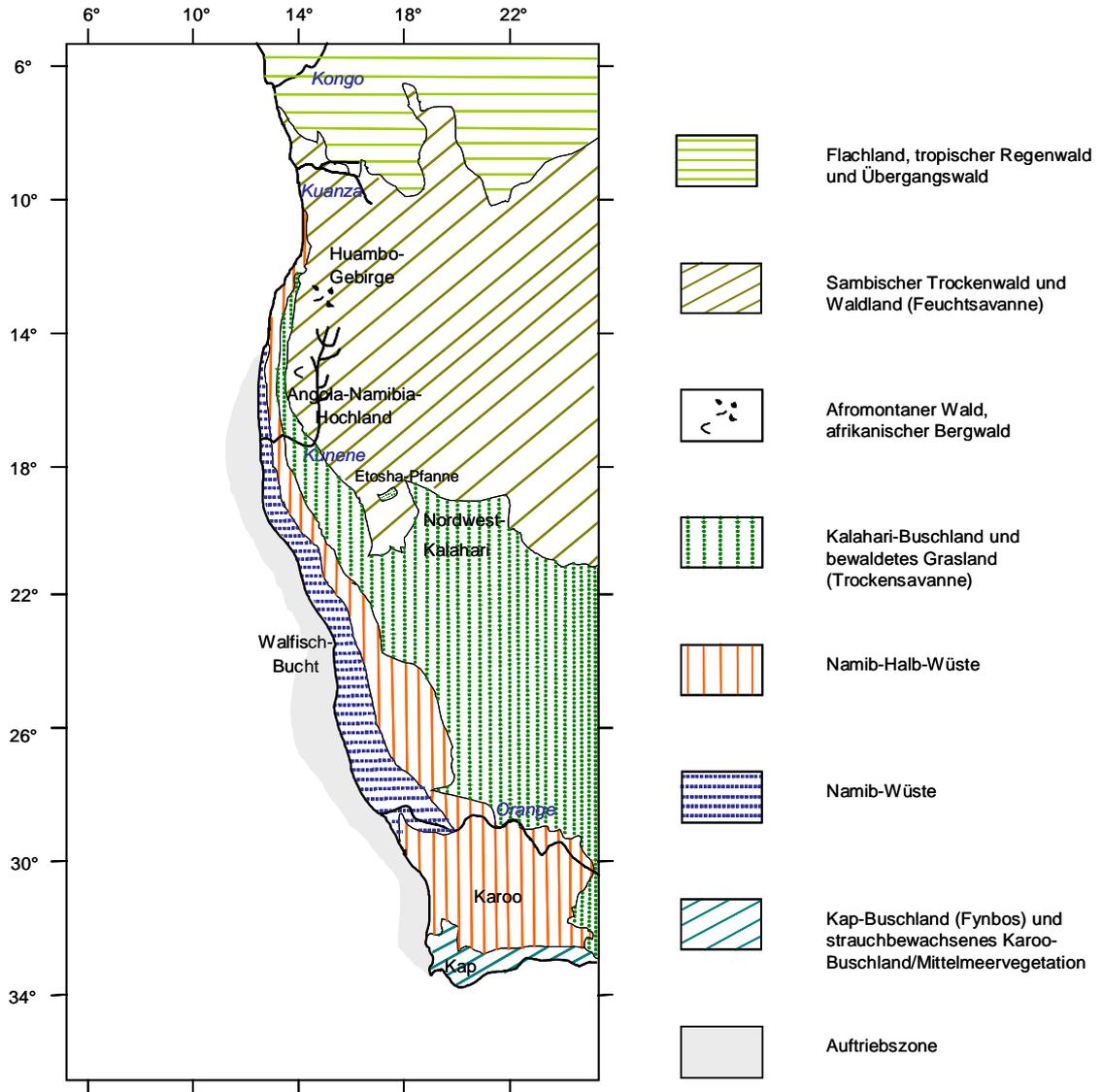


Abb. 7 Schematische Darstellung der Vegetationszonen auf dem südwestafrikanischen Kontinent (modifiziert nach White, 1983).

2.4 Beschreibung des untersuchten Sedimentkerns

Die Bohrung 1082A wurde während der ODP-Fahrt 175 im September 1997 im östlichen Südatlantik abgeteuft (Wefer et al., 1998). Die Bohrlokation befindet sich in einer geographischen Lage von 21°56'S und 11°49'O und liegt 120 km südöstlich von DSDP Site 532, 180 km vom afrikanischen Festland entfernt. Die Lokation 1082A befindet sich am äußersten Rand der Namibia-Zelle. Die Distanz zum nächsten Hauptfluss, dem Orange, beträgt 1000 km. Die Lokation liegt am oberen Kontinentalhang vor Namibia in einer Wassertiefe von 1279 m. Insgesamt wurden an der Lokation drei Parallelbohrungen abgeteuft. Der Sedimentkern 1082A deckt einen Teufenbereich von 0,37 – 600 m ab und umfasst eine Zeitspanne vom Holozän bis zum späten Miozän (0-5,6 Ma) mit einer gut entwickelten zyklischen Sedimentation (Wefer et al., 1998).

Der oberflächennahe Teil der Bohrung zeichnet sich durch mäßige Bioturbation mit eingeschalteten Intervallen von olivfarbenen bis schwarzen Tonen mit hohen variierenden Gehalten an Diatomeen, Nannofossilien, Foraminiferen und Radiolarien aus. Aufgrund unterschiedlicher Gehalte und Typen von Mikrofossilien lassen sich drei Unterabschnitte in den Sedimenten definieren: Nannofossilien- und foraminiferenreiche Tone (0-112 m), nannofossilienreiche und diatomeenhaltige Tone (112-369 m) und nannofossilienhaltige Tone (369-475 m). Die darunter liegende lithostratigraphische Einheit (475-590 m) besteht aus einem homogenen, grünlich-grauen Nannofossilien-Schlamm (Abb. 8).

Die Sedimente der Bohrung 1082A weisen hohe Sedimentationsraten auf, die biostratigraphisch ermittelt worden sind und zwischen 7 und 21 cm/ka schwanken (Wefer et al., 1998; Abb. 9). Die höchsten Sedimentationsraten wurden im oberen Teil des späten Pliozäns und im unteren Teil des frühen Pliozäns ermittelt. In einem alternierenden stratigraphischen Intervall von 70 –100 mbsf („meters below sea floor“) gibt es Störungen in der Sedimentabfolge (Wefer et al., 1998).

2. Das Untersuchungsgebiet

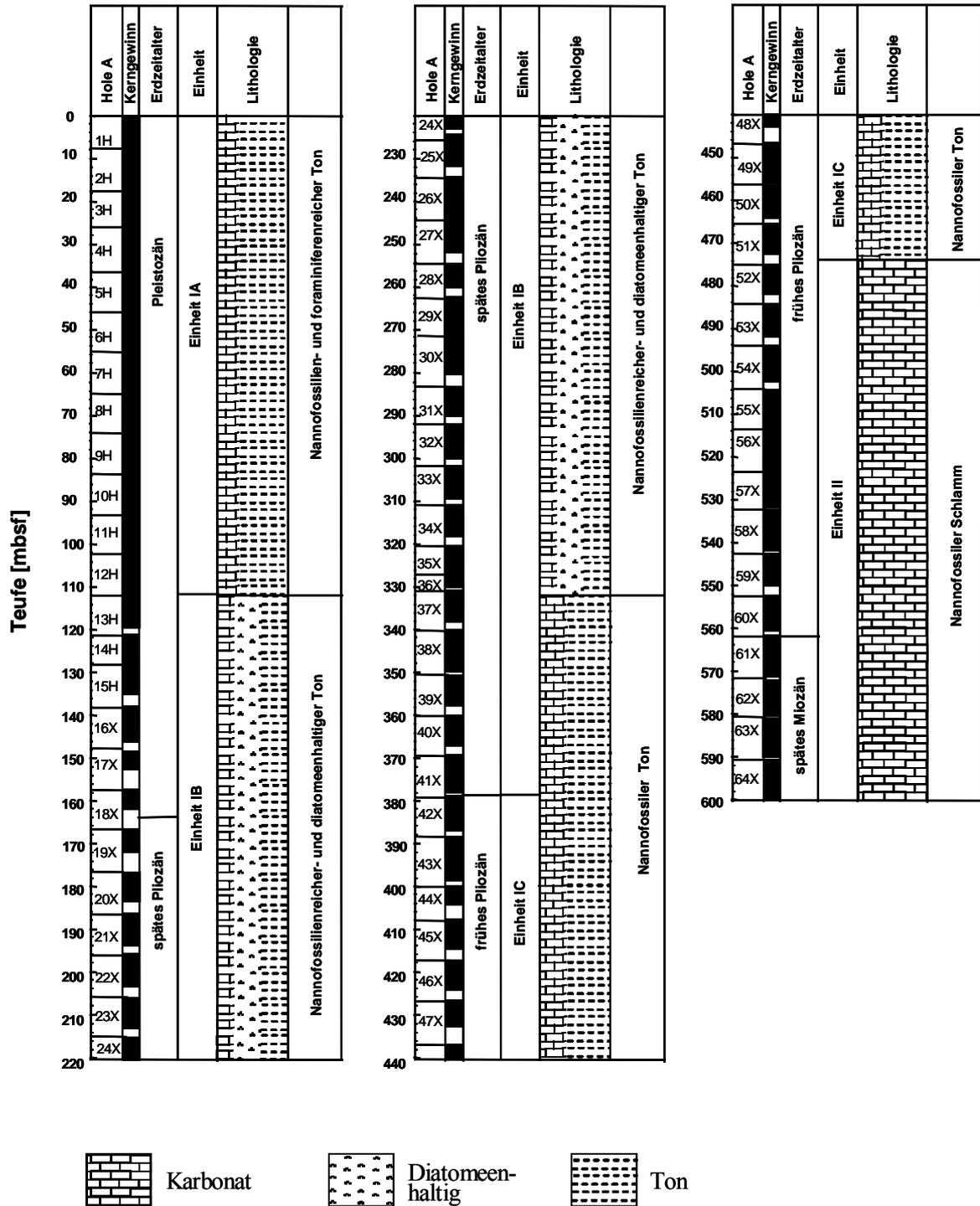


Abb. 8 Schematische Darstellung der Lithostratigraphie der Bohrung 1082A (nach Wefer et al., 1998)

2.4.1 Altersmodell der Bohrung 1082A

Das Alter der untersuchten Sedimentproben wurde mit Hilfe der Messung der stabilen Sauerstoffisotope ($\delta^{18}\text{O}$) der planktischen Foraminifere *Globorotalia inflata* für die letzten 3 Millionen Jahre ermittelt (Jahn et al., 2003). Obwohl *G. inflata* nicht durchgehend in den untersuchten Sedimentsequenzen der Bohrung 1082A vorkommt, wurde diese Foraminiferenart für die Altersstratigraphie gewählt. Es gibt Datenlücken in den MIS (Marine Isotope Stages) 47, 43, 33 und 25. Eine zuverlässige Bestimmung der Stadien 21 bis 17 anhand von Isotopen-Daten ist ebenfalls schwierig. Um die marinen Isotopenstadien 21 bis 17 zu ermitteln, wurden physikalische Parameter wie die magnetische Suszeptibilität herangezogen (Wefer et al., 1998; Jahn et al., 2003). Das Altersmodell der Bohrung 1082A beruht auf einer Korrelation zwischen der Sauerstoffisotopenkurve der planktischen Foraminifere *G. inflata* und der benthischen Foraminifere *Cibicides wuellerstorfi* vom Kap-Verde-Plateau (ODP Leg 108, Site 659) vor Nordwestafrika (Tiedemann et al., 1994). Ein Vergleich der Variationen des $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses innerhalb eines Sedimentkerns mit einer als Standard definierten Sauerstoffisotopenkurve ermöglicht die Erstellung einer Altersstratigraphie für den betreffenden Kern. Für Sedimente älter als 3 Millionen Jahre basiert die Alterseinstufung der untersuchten Sedimentproben auf den linearen Sedimentationsraten, die anhand von paläontologischen Daten erhalten wurden (Abb. 9, Wefer et al., 1998).

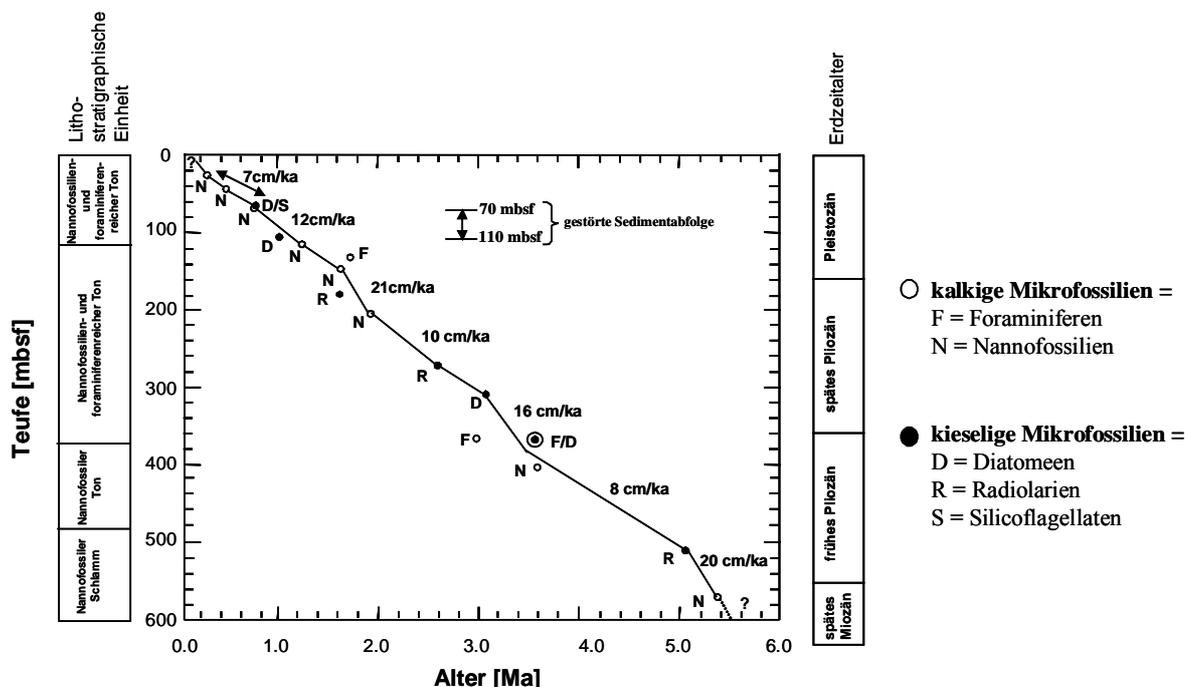


Abb. 9 Zeit-Teufen-Diagramm der Bohrung 1082A mit den ermittelten Sedimentationsraten (nach Wefer et al., 1998).

3 Biomarker in marinen Sedimenten

Die Untersuchung von Biomarkern in marinen Sedimenten kann zu wichtigen Aussagen zur Klärung paläoozeanographischer und paläoklimatischer Fragestellungen führen. Die Ermittlung der Konzentrationen, der relativen Verteilungen und anderer molekularer Parameter (z.B. der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse) kann in datierten Sedimenten unter anderem Hinweise auf klimabedingte Variationen der marinen Primärproduktion, den Eintrag von terrigenem Detritus, Änderungen der Ablagerungsbedingungen und der Meeresoberflächenwassertemperaturen liefern.

Organisches Material in marinen Sedimenten stammt sowohl aus terrigenen als auch aus marinen Einträgen. Terrigene organische Substanzen, die vom Land in das Meer gelangen, werden hauptsächlich durch zwei Mechanismen eingetragen: Durch fluviatilen Transport, der mit der Entfernung zum Kontinent relativ schnell abnimmt, und durch äolischen Transport, der sich auch noch über große Entfernungen in den Sedimenten des offenen Ozeans nachweisen lässt, jedoch auch hier mit zunehmender Entfernung zum Land abnimmt (Ferguson et al., 1970; Blank et al., 1985, Conte et al., 2002).

Marines organisches Material wird innerhalb der euphotischen Zone in der Wassersäule gebildet. Als wichtigste autotrophe Primärproduzenten sind hier Diatomeen, Coccolithophoriden und Dinoflagellaten zu nennen. Den sekundären Teil der Nahrungskette bildet das Zooplankton, das aus Foraminiferen, Copepoden und anderen marinen Kleinstlebewesen besteht (Parsons et al., 1984). Nur ein geringer Teil des in den Sedimenten enthaltenen organischen Materials wird bei einer organisch-geochemischen Untersuchung erfasst. Mehr als 90% des organischen Materials (Kerogen) sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich (Hollerbach, 1985). Trotz des mengenmäßig nur wenig bedeutsamen Anteils der löslichen Lipide am sedimentären organischen Material ist durch eine detaillierte Untersuchung ihres Auftretens und ihrer Verteilungsmuster in geologischen Proben eine Rekonstruktion der Ablagerungsbedingungen möglich (z.B. Brassell et al., 1986; Prahl und Mühlhausen, 1989). Von den löslichen Bestandteilen unterliegen die hydrophilen Komponenten wie z.B. Aminosäuren, Kohlenhydrate, Peptide und Proteine einem schnellen mikrobiellen Abbau, so dass sie bei einer strukturellen Analyse nur schwer zu erfassen sind (z.B. Harvey et al., 1995). Viele lipophile Substanzen wie z.B. *n*-Alkane, *n*-Alkohole, Carbonsäuren, Fette und Wachse sind resistenter gegenüber einem schnellen mikrobiellen Angriff und so bei einer molekularen Untersuchung zu erfassen (z.B. Jewell und McCarty, 1971; Harvey et al., 1995). Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit untersuchten Biomarker vorgestellt, und es wird eine Übersicht über das Vorkommen und die Diagenese gegeben.

3.1 *n*-Alkane

Unverzweigte Alkane gehören im Allgemeinen zu den Hauptkomponenten in den Lipidextrakten rezenter und subrezenter Sedimente. Die langkettigen Verbindungen (mit Kohlenstoffzahlen über 20) stammen in der Regel hauptsächlich aus den Blattwachsen höherer Landpflanzen (Eglinton und Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1976), die über fluviatilen und über äolischen Weg in die Ozeane gelangen. Die kurzkettigen Verbindungen mit weniger als 20 Kohlenstoffzahlen kommen in Algen und Bakterien vor (Blumer et al., 1971; Cranwell, 1974).

Die terrestrischen *n*-Alkane zeichnen sich nach der Ablagerung durch eine beachtliche Stabilität aus, die auf ihre geringe Wasserlöslichkeit, geringe Flüchtigkeit und die Einbettung in Pflanzenfragmente zurückzuführen ist. Diese physikalischen Eigenschaften schützen die Pflanzen vor Austrocknung und bakteriellen Angriffen. Aufgrund ihrer Stabilität können die langkettigen *n*-Alkane unbeschadet über weite Strecken transportiert werden (z.B. adsorbiert an Staubpartikel; Simoneit et al., 1977; Conte et al., 2002).

Gute Indikatoren für den Eintrag organischen Materials aus terrestrischen Quellen in marine Sedimente sind die Verteilungsmuster der *n*-Alkane mit Maxima von C₂₇H₅₆ bis C₃₁H₆₈ und einer starker Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen (Eglinton und Hamilton, 1967; Brassell et al., 1978; Tissot und Welte, 1984). Diese ungeradzahlige Bevorzugung der Kohlenstoffzahl ist durch eine Bildung durch Decarboxylierung der geradzahligen *n*-Fettsäuren vor allem in den Epidermiszellen (Kolattukudy, 1976) bedingt. Die Dominanz der langkettigen Homologen in vielen marinen Sedimentationsräumen lässt sich zum einen auf die gute Erhaltung dieser langkettigen Verbindungen zurückführen (z.B. Cranwell, 1981; Simoneit, 1978; Meyers und Ishiwatari, 1993; Sinninghe Damsté et al., 2002) und zum anderen darauf, dass die kurzkettigen Verbindungen eine geringere Menge darstellen, die von marinen Produzenten synthetisiert wird. Bisher gibt es nur wenige Befunde, die auf einen marinen Ursprung langkettiger *n*-Alkane schließen lassen (Übersicht verschiedener möglicher mariner Quellen in Zegouagh et al., 1998).

Marine Organismen produzieren hauptsächlich kurzkettige Alkane mit Kettenlängen von 15, 17 und 19 Kohlenstoffatomen (z.B. Blumer et al., 1971). Diese Verteilungen sind ebenfalls auf die Decarboxylierung der entsprechenden kurzkettigen Fettsäuren zurückzuführen (Volkman et al., 1998).

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

Die Kohlenstoffzahl-Verteilungen von *n*-Alkanen in den Blattwachsen höherer Pflanzen sind von klimatischen Einflüssen auf die Vegetation abhängig. Im Allgemeinen werden höhere Kettenlängen von aliphatischen Wachskomponenten in wärmeren Klimaphasen beobachtet, wobei die Verteilungen einen Trend zu höheren Kettenlängen mit zunehmender Äquatornähe zeigen (Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981, 1987). Darüber hinaus scheinen aride klimatische Bedingungen ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Kettenlängen zu bewirken (Schefuß et al., 2003). Weiterhin können vermutlich auch Vegetationswechsel von C₃- zu C₄-Pflanzen eine Verschiebung der Verteilung der Kohlenstoffzahlen bewirken, da C₄-Pflanzenmaterial anscheinend eine stärkere Tendenz zu höhere Kettenlängen hat (Cranwell, 1973). Als Indikator für die klimatischen Veränderungen in der Kohlenstoffzahlverteilung wurde der ACL₂₇₋₃₁-Index (Average Chain Length of long chain *n*-alkanes) von Poynter (1989) eingeführt. Bei dieser Gleichung werden die *n*-Alkane *n*-Heptacosan, *n*-Nonacosan und *n*-Hentricontan berücksichtigt. Dieser Index stellt ein relatives Maß für die Kettenverlängerung dar:

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

Van der Smitten (1998) konnte eine Korrelation zwischen den Kettenlängen der *n*-Alkane und den aus Alkenonen rekonstruierten Paläooberflächenwassertemperaturen in den Kernen vom Kontinentalrand vor New Jersey (ODP Leg 150, Sites 903 und 905) zeigen. Obwohl die zeitliche Auflösung dieser Studie relativ gering ist, konnten Abkühlungsereignisse in beiden Parametern bis in das Eozän rekonstruiert werden. Untersuchungen an Sedimenten des Santa Barbara-Beckens mit einem maximalen Alter von 160 ka (Hinrichs, 1997) und an Sapropelen aus dem Mittelmeer (Rinna, 2001) zeigten ebenfalls Korrelationen der höchsten ACL-Werte mit den wärmsten Temperaturen aus dem Sauerstoffisotopenstadium 5e (Eem; S5-Sapropel).

In der vorliegenden Arbeit wird der durch Hinrichs (1997) modifizierte Index verwendet, der zusätzlich zu den oben genannten *n*-Alkanen noch *n*-Tritriacontan mit berücksichtigt:

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

Neben dem ACL_{27-31} -Index kann die Untersuchung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope der *n*-Alkane wertvolle Informationen über klimabedingte Änderungen der Vegetation liefern (z.B. Bird et al., 1995; Huang et al., 1999; Ohkouchi et al., 2000; Freeman und Colarusso, 2001). Innerhalb der terrigenen Quellen lassen sich C_3 - und C_4 -Pflanzen unterscheiden, da sich die Kohlenstoffisotopenverhältnisse ihrer Lipide aufgrund der verschiedenen Wege zur Kohlendioxid-Fixierung deutlich unterscheiden. Die C_4 -Pflanzen haben einen CO_2 -Konzentrierungsmechanismus entwickelt, bei dem das CO_2 in einer Übergangsverbindung mit 4 Kohlenstoffatomen (C_4 -Typ der Photosynthese; Hatch-Slack-Zyklus) gespeichert werden kann. C_4 -Pflanzen sind vor allem in heißen und trockenen Gebieten vertreten (Cerling et al., 1993), da die CO_2 -Fixierung ohne Licht erfolgen kann und die Austrocknung damit verringert ist. Außerdem ist die Effektivität der CO_2 -Aufnahme bei den C_4 -Pflanzen deutlich höher, so dass deren Verbreitung bei geringen CO_2 -Konzentrationen begünstigt wird. Für die Identifizierung des Photosynthesetyps der Pflanzen zieht man unter anderem die Bestimmung des Anteils von ^{13}C und ^{12}C im Kohlenstoff der Pflanze heran. Diese Methode beruht auf der Tatsache, dass das $^{12}CO_2$ gegenüber dem $^{13}CO_2$ bevorzugt aufgenommen wird. Die Diskriminierung des $^{13}CO_2$ ist bei der CO_2 -Fixierung in C_3 -Pflanzen größer als in C_4 -Pflanzen, so dass die letzteren einen relativ höheren ^{13}C -Anteil aufweisen (Sitte et al., 1999).

3.3 *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 Wachsesteren als Bestandteil epicuticularer Wachse höherer Landpflanzen vor (Eglinton und Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1970). Die veresterten Alkohole kommen im Allgemeinen mit einer Kettenlänge von 20 bis 32 Kohlenstoffatomen vor. Andere Quellen für langkettige Alkohole sind Bakterien und Phytoplankton (McCaffrey et al., 1991; Volkman et al., 1998). Die Verteilungen langkettiger *n*-Alkohole in Sedimenten aus dem östlichen äquatorialen Atlantik (Poynter, 1989) und in Aerosolen über dem Pazifik (Gagosian und Peltzer, 1986) liefern Beweise für einen äolischen Transport dieser Komponenten und können mit saisonalen oder längeranhaltenden Änderungen der Winde in Verbindung gebracht werden.

Die kurzkettigen *n*-Alkohole (<20 C-Atome) werden vorwiegend von marinen Organismen biosynthetisiert, z.B. als Teil zooplanktonischer Wachsester (Cranwell und Volkman, 1981; Farrimond et al., 1990). Die Alkohole im Übergangsbereich, insbesondere *n*-Docosanol ($C_{22}H_{45}OH$), können sowohl aus terrestrischen Einträgen

stammen (Cranwell, 1981) als auch eine Hauptkomponente der Lipidzusammensetzung von Algenmatten sein (Cardoso et al., 1976). Die *n*-Alkohole kommen hauptsächlich mit einer geradzahligen Bevorzugung der Kohlenstoffatome vor.

3.4 Erhaltungsgrad terrigener Wachskomponenten (HPA-Index)

Der HPA-Index (**H**igher **P**lant **A**lcohol-Index; Poynter, 1989) ist das Verhältnis der dominierenden Wachsalkohole *n*-Tetracosan-1-ol, *n*-Hexacosan-1-ol, *n*-Octacosan-1-ol zu den dominierenden Wachsalkanen *n*-Heptacosan, *n*-Nonacosan und *n*-Hentriacontan. Dieser Index stellt aufgrund der höheren Labilität der *n*-Alkohole gegenüber diagenetischen Abbauprozessen ein relatives Maß für den Erhaltungsgrad von Wachskomponenten höherer Landpflanzen dar. Das Ausmaß des Abbaus wird von Prozessen beeinflusst, die beim Transport des terrigenen Materials in das Sediment ablaufen.

$$(Gl. 3) \quad \text{HPA} = \frac{[n-C_{24}H_{49}OH+n-C_{26}H_{53}OH+n-C_{28}H_{57}OH]}{[n-C_{27}H_{56}+n-C_{29}H_{60}+n-C_{31}H_{64}+n-C_{24}H_{49}OH+n-C_{26}H_{53}OH+n-C_{28}H_{57}OH]}$$

Die HPA-Indizes fluviatil eingetragener Bestandteile sind in der Regel höher als die äolisch transportierter Partikel (Poynter, 1989) und lassen somit klimarelevante Rückschlüsse über die Transportprozesse terrestrischen Materials in die Sedimente zu.

3.5 *n*-Fettsäuren

Mehr als 500 verschiedene Fettsäuren sind bekannt, wobei Palmitinsäure (C₁₅H₃₁COOH), Stearinsäure (C₁₇H₃₃COOH) und die ungesättigten *n*-Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen (Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure) Hauptbestandteile von Fetten und Ölen sind, in denen sie verestert mit Glycerin oder *n*-Alkoholen vorkommen. Mit letzteren verestert bilden sie, als Wachsester gebunden, schützende Schichten auf Pflanzenblättern. Die *n*-Fettsäuren treten mit einer geradzahligen Bevorzugung auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sie biosynthetisch aus dem Acetyl-Coenzym A (H₃C-CO-S-CoA) als C₂-Einheit aufgebaut werden. Neben ihrer Funktion als Energiespeicher (z.B. Triglyceride) sind sie Bestandteil der Membranlipide oder dienen

als Schutz vor Austrocknung der Blattoberfläche, wobei sie hier hauptsächlich als Wachsester gebunden vorliegen (Metzner, 1973; Kindl, 1987).

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), besonders in lakustrinen Sedimenten. Es wurden jedoch auch Einträge dieser Verbindungen in marinen Sedimenten gefunden, die aus Mikroalgen (Dunstan et al., 1992; Volkman et al., 1980d, 1998), möglicherweise auch aus Bakterien stammen können (Gong und Hollander, 1997; Volkman et al., 1998). Kurzkettige Fettsäuren stammen in der Regel aus planktonischen Quellen (Volkman et al., 1981, 1989, 1991; Wakeham, 1995). Eine weitere Quelle für die in den Sedimenten vorkommenden kurzkettigen Fettsäuren sind Bakterien, die einen signifikanten Anteil zur sedimentären Konzentration beitragen können (Gong und Hollander, 1997).

3.6 Langkettige Alkenone

Eine weitere Hauptgruppe von Lipiden in marinen Sedimenten stellen die geradkettigen C₃₇-C₃₉-di-, -tri- und -tetra-ungesättigten Methyl- und Ethylketone dar. Diese Lipide werden ausschließlich von Algen der Klasse der Haptophyceen wie den Coccolithophoriden *Emiliania huxleyi* und *Gephyrocapsa oceanica* synthetisiert (Conte et al., 1995b; Volkman et al., 1980b, c; Marlowe et al., 1984; Volkman et al., 1995).

Boon et al. (1978) beobachteten in den polaren Extraktfraktionen von Sedimenten aus der DSDP-Bohrung 362 (Leg 40) auf dem Walfischrücken unbekannte hochmolekulare Substanzen, die erst einige Jahre später (de Leeuw et al., 1980; Volkman et al., 1980c) als langkettige Alkenone identifiziert wurden. Alkenone sind in marinen Sedimenten aller Ozeane verbreitet, und sie sind ebenfalls in lakustrinen Sedimenten gefunden worden (z.B. Cranwell, 1985; Thiel et al., 1997; Zink et al., 2001). Das weltweite Vorkommen dieser Organismen und die Tatsache, dass sie bis in die Kreidezeit zurückverfolgt werden können, machen die Alkenone zu beachtlichen Biomarkern. Ein Überblick über die Bedeutung der Alkenone als Stellvertreterparameter (engl.: proxy) in marinen Sedimenten ist in Eglinton et al. (2001) zu finden. Aufgrund ihrer ungewöhnlichen *E*-Konfiguration (de Leeuw et al., 1980; Rechka und Maxwell, 1988) sind diese ungesättigten aliphatischen Verbindungen beachtlich resistent gegenüber chemischen und biologischen Angriffen, wodurch ihre Erhaltung im Sediment begünstigt wird.

Brassell et al. (1986) beobachteten, dass sich der Unsättigungsgrad der C₃₇-Methylketone mit der Temperatur des Wassers, in dem die Coccolithophoriden leben, ändert. Basierend auf dieser beobachteten Temperaturabhängigkeit entwickelten sie den U₃₇^k-Index (Gl. 4).

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

[U₃₇^k = Alkenonunsättigungsgrad, [C_{37:2}], [C_{37:3}] und [C_{37:4}] = Konzentrationen der C₃₇-Methylketone mit 2-4 Doppelbindungen]

Der U₃₇^k-Index wurde später zum so genannten U₃₇^{k'}-Index vereinfacht (Gl. 5; Prahl und Wakeham, 1987). Diese Vereinfachung zum U₃₇^{k'}-Index ist sinnvoll, da in vielen Studien der gemäßigten Breiten keine oder nur geringe Mengen des C_{37:4}-Alkenons gefunden wurden. 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 der modifizierten Gleichung geeigneter für paläoozeanographische Untersuchungen. Sowohl Kulturversuche mit einer *Emiliania huxleyi*-Art als auch eine Feldstudie zeigten, dass Wassertemperaturen in einem Temperaturbereich von 8-25°C linear mit dem U₃₇^{k'}-Index korrelierten (Prah und Wakeham, 1987).

$$(Gl. 5) \quad U_{37}^{k'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2} + C_{37:3}]}$$

[U₃₇^{k'} = modifizierter Alkenonunsättigungsgrad, [C_{37:2}] und [C_{37:3}] = Konzentration der C₃₇-Methylketone mit 2 bzw. 3 Doppelbindungen]

Obwohl die genaue Funktion der Alkenone in den Coccolithophoriden noch nicht geklärt ist, wird vermutet, dass sie die Fluidität der Zellmembranen bei sinkender Temperatur durch Absenkung des Schmelzpunktes der membranaufbauenden Lipide aufrechterhalten. Dies kann entweder durch eine Anreicherung der Anteile an ungesättigten Verbindungen oder durch die Variation der Kettenlänge erreicht werden (Harwood und Russel, 1984). Neuste Studien von Epstein et al. (2001) unterstützen die Theorie, dass *Emiliania huxleyi* Alkenone als Stoffwechselprodukte speichert. Die Temperaturabhängigkeit der Alkenon-Unsättigung kann somit aus unterschiedlichen Schmelzpunkten, unterschiedlicher Dichte oder enzymatischen Optima der biochemischen Reaktionswege resultieren.

Prahl et al. (1988) kalibrierten zum ersten Mal den $U_{37}^{k'}$ -Index:

$$(Gl. 6) \quad U_{37}^{k'} = 0,034 * SST + 0,039 \quad (\text{Prahl et al., 1988})$$

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

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich durch unterschiedliche Kalibrierfunktionen beschreiben, die sowohl aus sedimentärem Material als auch an Laborkulturen und partikulärem Material ermittelt wurden (siehe z.B. Übersicht von Herbert, 2001). In einer Studie mit Oberflächensedimenten konnten Müller et al. (1998) zeigen, dass die Kalibrierfunktion von Prahl et al. (1988) eine Abschätzung von Paläooberflächenwassertemperaturen mit bemerkenswerter Genauigkeit über weite Bereiche der Ozeane zwischen 60°N und 60°S erlaubt.

Die Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperatur (engl. Sea Surface Temperatures = SST) mit Hilfe der langkettigen Alkenone ist einer der wichtigsten Parameter zur Untersuchung der paläoozeanographischen und paläoklimatischen Bedingungen auf der Erde.

3.7 Steroidalkohole

Steroidalkohole werden sowohl von marinen als auch von terrestrischen Organismen synthetisiert. Sie fungieren als Zellmembranverstärker und spielen eine wichtige Rolle im Zellstoffwechsel (Killops und Killops, 1993). Außerdem üben sie eine Schutzfunktion für die Pflanzen aus, da sie toxisch auf einige Insekten und generell auf Pilze und Bakterien wirken (Heftmann, 1974). Sterole haben als Biomarker eine große Bedeutung, da viele Steroidalkohole auf ihre eintragenden Organismen schließen lassen und sie zudem in den Sedimenten relativ stabil gegenüber Abbauprozessen sind. Die Verteilung der Kohlenstoffzahlen der regulären Steroidalkohole in jüngeren Sedimenten scheint eine Unterscheidung zwischen den Beiträgen einiger unterschiedlicher Organismengruppen zu gestatten. In der Regel kommen die Steroidalkohole terrestrischer und mariner Herkunft mit einer Kohlenstoffzahl von C_{26} bis C_{30} vor, wobei die C_{30} -Steroidalkohole ausschließlich von marinen Pflanzen synthetisiert werden. Plankton enthält im Allgemeinen überwiegend C_{27} - und C_{28} -Sterole und Phytoplankton normalerweise einen hohen Anteil an C_{28} -Sterolen. Zooplankton dagegen hat häufig einen hohen Prozentsatz an C_{27} -Sterolen. Die strukturelle Diversität innerhalb einer Algenkasse ist größer als ursprünglich angenommen, und somit sind

einzelne Sterole nicht mehr als uneingeschränkt spezifisch für bestimmte Algenklassen anzusehen. Das Diatomsterol (24 α -Methylcholest-5,22-dien-3 β -ol) wurde nur in drei von insgesamt 14 marinen Diatomeen nachgewiesen (Barrett et al., 1995). Es kann sowohl planktonischen Ursprungs sein als auch von höheren Landpflanzen stammen (Idler und Wiseman, 1971). Jedoch stammt Diatomsterol in marinen Sedimenten vermutlich überwiegend aus Diatomeen (Volkman et al., 1998). Im Gegensatz dazu kommt Cholesterol (Cholest-5-en-3 β -ol) ubiquitär vor. Die 4 α -Methylsterole sind spezifisch für Dinophyceen (Dinoflagellaten) und ein Indikator für den Eintrag von Dinoflagellaten (Boon et al., 1979; Robinson et al., 1984; Schubert et al., 1998). Sie liegen in vielen Sedimenten in hoher Konzentration vor, was auf ihre erhöhte Stabilität im Vergleich zu den 4-Desmethyl-Sterolen zurückzuführen ist (Wakeham, 1987).

Höhere Landpflanzen synthetisieren keine C₂₇-Sterole (Rieley et al., 1991). Die C₂₉-Verbindungen wie β -Sitosterol (24 α -Ethylcholest-5-en-3 β -ol) und Stigmasterol (24 α -Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) sind die wichtigsten Sterole höherer Pflanzen (Huang und Meinschein, 1976), obwohl Campesterol (24 α -Methylcholest-5-en-3 β -ol), ein C₂₈-Sterol, auch häufig vorkommt (Huang und Meinschein, 1976, 1979).

Marine Sterole können klimabedingte Änderungen der marinen Produktivität widerspiegeln. Untersuchungen von Brassell et al. (1986) und Poynter et al. (1989) an Sedimenten aus dem östlichen Atlantik zeigen eine Übereinstimmung der Variation der Gehalte von marinen Sterolen mit Glazial-Interglazial-Zyklen. Sie stellten dabei eine Korrelation zwischen den Maximalgehalten und dem glazialen Maximum fest. In Sedimenten aus unterschiedlichen Ablagerungsräumen (Südatlantik, Arabisches Meer) wurden in jüngeren Studien die Konzentrationen und Massenakkumulationsraten verschiedener mariner Sterole, die hohe Korrelationen mit unabhängigen Produktivitätsanzeiger zeigten, zur Rekonstruktion der Primärproduktion herangezogen (Schubert et al., 1998; Hinrichs et al., 1999; Schulte et al., 1999; Schulte und Bard, 2003).

Außer zur Rekonstruktion der Paläoproduktivität können Sterole auch zur Untersuchung anderer Paläoumweltbedingungen herangezogen werden. Die mikrobielle Reduktion der Doppelbindungen von Steroidalkoholen an der Position C-5 (Δ^5 -Sterol) ist eine typische frühdiagenetische Reaktion. Die Δ^5 -Doppelbindung wird hydriert, und dadurch erhöht sich das Stanol/Stenol-Verhältnis. Diese (mikrobielle) Reduktion findet sowohl in der Wassersäule als auch im Sediment unter anoxischen Bedingungen statt. Schwankungen der Stanol/Sterol-Verhältnisse können somit Veränderungen der Ablagerungsbedingungen widerspiegeln (z.B. Wakeham, 1989).

3.8 Langkettige Alkandiole und -keto-ole

Langkettige *n*-Alkan-1,*n*-diole werden in vielen marinen Sedimenten hauptsächlich unter Hochproduktivitätsgebieten gefunden (McCaffrey et al., 1991; ten Haven und Rullkötter, 1991; Versteegh et al., 1997; Rullkötter et al., 1998; Hinrichs et al., 1999; Sinninghe Damsté et al., 2003). Erstmals wurden die Hydroxy-Alkanone und *n*-Alkan-1,*n*-diole mit Kettenlängen von C₃₀-C₃₂ als Hauptlipide in Extrakten von Sedimenten aus dem Schwarzen Meer von de Leeuw et al. (1981) beschrieben. Morris und Brassell (1988) konnten diese Verbindungen später aus einer Cyanobakterien-Blüte (*Aphanizomenon flos-aquae*) in der Ostsee isolieren. In Kulturexperimenten mit diesem Cyanobakterium konnten jedoch keine dieser Verbindungen nachgewiesen werden (de Leeuw et al., 1992). Es müssen andere mit dieser Planktonblüte verbundene Organismen für das Vorkommen der langkettigen *n*-Alkan-1,*n*-diole verantwortlich sein. Volkman et al. (1992) isolierten Alkandiole aus Mikroalgenkulturen von Eustigmatophyceen der Art *Nannochloropsis*, wobei sich die sedimentären Verteilungen signifikant von den unter Kulturbedingungen gefundenen unterscheiden. Erstmals ist eine biologische Quelle für die langkettigen Alkan-1,14-diole identifiziert worden (Sinninghe Damsté et al., 2003). In Kulturexperimenten mit den Spezies *Proboscia indica* (Vorkommen: tropischer/subtropischer Atlantik) und *Proboscia alata* (Vorkommen: sowohl mittlere als auch höhere Breiten) beides weit verbreitete Diatomeenarten der Gattung *Proboscia*, konnten C₂₈-, C_{28:1}-, C₃₀- und C_{30:1}-Alkan-1,14-diole als Hauptlipide identifiziert werden. Mehr als 20-30% der gesamten Lipide in der Jahreszeit mit erhöhtem Auftrieb im Arabischen Meer werden von *Proboscia*-Diatomeen produziert. Möglicherweise lassen sich die langkettigen Alkan-1,14-diole als Indikator für hohe Nährstoffkonzentrationen in der photischen Zone anwenden (Sinninghe Damsté et al., 2003). Die genaue Funktion dieser Verbindungen ist noch ungeklärt, vermutlich stellen die Diole und Keto-ole eine Vorstufe für den Aufbau hochaliphatischer Biopolymere (Gelin, 1996; Gelin et al., 1996, 1997) dar.

In den meisten Fällen kommen die Diole in den Sedimenten mit den entsprechenden Keto-olen vor (de Leeuw et al., 1980; Versteegh et al., 1997). Die langkettigen Keto-ole wurden bisher nicht in Algen und ebenfalls nicht in den Diatomeen *P. indica* und *P. alata* beobachtet (Sinninghe Damsté et al., 2003). In einer kürzlich veröffentlichten Studie wurden zum ersten Mal C₂₈-C₃₂-Keto-ole in marinen Organismen nachgewiesen (Méjanelle et al., 2003). In Kulturexperimenten mit *Nannochloropsis gaditana*, die zu den marinen Eustigmatophyceen gehört, konnten sowohl C₃₀- und C₃₂-Keto-ole als auch C₂₈-C₃₆-Diole nachgewiesen werden. *N. gaditana* wurde an die Herbivore *Brachionus plicatilis* verfüttert; auch hier lassen sich in der Herbivore und den Kotpillen die gleichen Homologen wie in der Alge nachweisen (Méjanelle et al., 2003).

Die Keto-ole zeigen die gleiche Verteilung wie die Diole, was auf eine biosynthetische Verwandtschaft zwischen den beiden Alkoholklassen hinweist. Sie weisen ähnliche Kettenlängen und Positionen der funktionellen Gruppen wie die Diole auf, was darauf hindeuten könnte, dass es sich bei diesen Verbindungen um Oxidationsprodukte der Diole handelt (ten Haven et al., 1992). Ferreira et al. (2001) konnten bei einer hochauflösenden Studie an oxidierten Sapropelen zeigen, dass die Keto-ole sehr wahrscheinlich die Oxidationsprodukte der Diole darstellen. Versteegh et al. (1997) vermuteten ähnliches, verzeichneten aber Abweichungen zwischen der Kohlenstoffzahl und den relativen Anteilen der Stellungsisomere der Diole und Keto-ole. Die Isomerenzusammensetzung der einzelnen Verbindungen weist auf unterschiedliche marine Quellen dieser Verbindungen hin.

Die häufigsten Verbindungen stellen die C₃₀- und C₃₂-Alkan-1,15-diole sowie die Alkan-15-on-1-ole dar. Versteegh et al. (2000) fanden bei ihren Untersuchungen an vier Sedimentkernen entlang des südwestafrikanischen Kontinentalrands, dass das Auftreten von C₂₈-1,14-Diolen auf das Gebiet südlich des Walfisch-Rückens beschränkt war. Diese Variation der unterschiedlichen prozentualen Anteile des C₂₈-Diols wurde als Indikator für die wechselnde Lage der Angola-Benguela-Front gedeutet.

4 Methodischer Teil

4.1 Probenbezeichnung und Probennahme

Probenbezeichnung:

Die Proben wurden gemäß der ODP-Nomenklatur bezeichnet (Wefer et al., 1998), näher erklärt anhand des folgenden Beispiels:

ODP 175-1082A-1H-2, 37-39 cm.

Die ODP-Bezeichnungen enthalten eine Reihe von Informationen zur Bohrfahrt (175), zur Bohrlokation (1082), über das Bohrloch (A), den Kern (z.B. 1), das Verfahren (H steht für hydraulic piston coring, HPC; oder auch advanced hydraulic piston coring, APC; X steht für extended core barrel (XCB)), die Sektion (z.B. 2; jeweils 1,5 m lang) und das Intervall innerhalb der Sektion, an der die Probe aus dem Sediment herausgestochen wurde (z.B. zwischen 37 und 39 cm, gemessen vom oberen Ende).

Probennahme:

Das in dieser Arbeit untersuchte Probenmaterial wurde während der Bohrfahrt 175 des Ocean Drilling Program (ODP) erbohrt. Im September 1997 wurde im Bereich des Walfischrückens vor der Küste Namibias die Bohrung 1082A abgeteuft. Für die Bohrung kamen das APC-Verfahren bis zu einer Teufe von 128,60 m und das XCB-Verfahren bis auf die Endteufe von 600,6 m zum Einsatz. Für die Untersuchungen dieser Arbeit standen Proben im Abstand von 50 cm zur Verfügung. Es wurden mehr als 850 Proben aus dem Kern der Bohrung 1082A genommen und in gefrorenem Zustand unmittelbar nach Beendigung des Fahrabschnitts nach Oldenburg transportiert.

4.2 Probenaufarbeitung

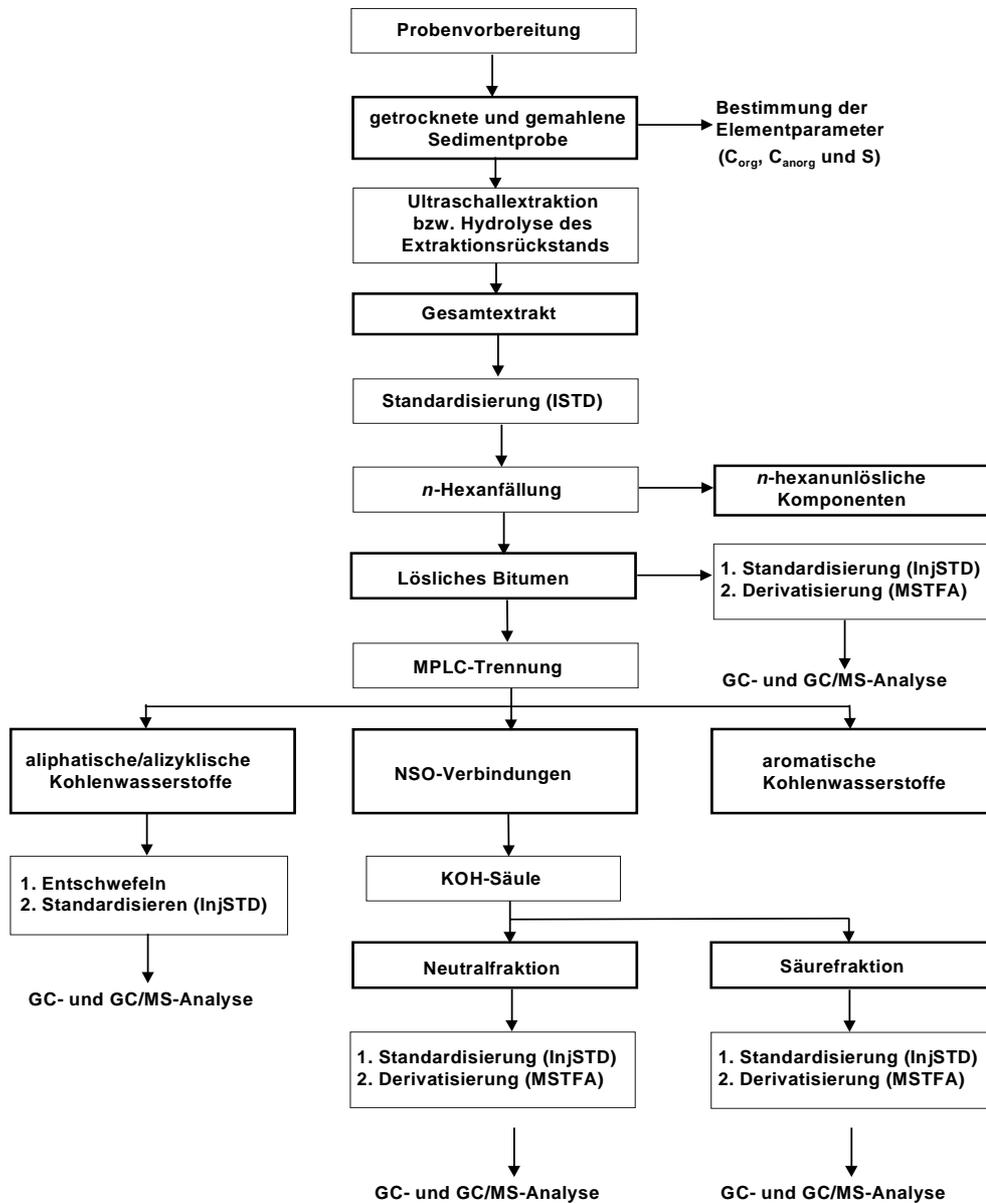


Abb. 10 Schematische Darstellung der Aufarbeitungs- und Analyseschritte für die Sedimentproben aus dem Walfisch-Becken.

4.2.1 Allgemeine Vorgehensweise

In Abb. 10 sind die wesentlichen in dieser Arbeit angewandten Arbeitsschritte in einem Fließschema zusammengefasst. Die Proben wurden zunächst gefriergetrocknet und

anschließend gemahlen. Das so erhaltene Sedimentpulver wurde für die Bestimmung der Elementgehalte und zur Extraktion eingesetzt. Der Extrakt wurde in einer anschließenden Gruppentrennung in Fraktionen unterschiedlicher Polarität getrennt. Die so erhaltenen Fraktionen wurden nach entsprechender Vorbehandlung mit der Gaschromatographie (GC/FID) bzw. der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert. Die Ermittlung der Absolutkonzentrationen einzelner Verbindungen erfolgte relativ zu den Standardverbindungen, die dem Extrakt vor der Trennung in definierten Mengen zugeben wurden. Die so erhaltenen Konzentrationen wurden unter Berücksichtigung der zum Probenmaterial zur Verfügung stehenden Informationen in einem geowissenschaftlichen Zusammenhang interpretiert.

4.2.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung wurde unter weitgehendem Verzicht auf Kunststoffmaterialien durchgeführt, um Kontaminationen durch organische Substanzen zu vermeiden. Das Probenmaterial wurde bis zur Aufarbeitung zunächst tiefgefroren gelagert. Zur Probenvorbereitung wurde das Sediment in mit Lösungsmittel gespülte Schraubdeckelgläschen überführt. Die Proben wurden in einer Vakuum-Gefriertrocknungsanlage getrocknet. Die trockenen Sedimentproben wurden vor der Extraktion in einer Achatkugelmörsermühle staubfein gemahlen, und es wurde das Trockengewicht bestimmt.

4.2.3 Bestimmung der Elementparameter

Zur Ermittlung der Gehalte an Gesamtkohlenstoff (C_{ges}), anorganischem Kohlenstoff (C_{anorg}) und Gesamtschwefel (S_{ges}) wurde für jede Probe jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt und aus den Einzelmessungen der Mittelwert gebildet.

Gesamtkohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalt

Die Analyse des Gesamtkohlenstoffs (C_{ges}) und Gesamtschwefels (S_{ges}) erfolgte am Elementaranalysator LECO SC 444. In einem Hochtemperaturofen (1400°C) wird der in den Proben vorhandene organische und anorganische Kohlenstoff in Kohlendioxid sowie der vorhandene Schwefel in Schwefeldioxid überführt. Die Verbrennungsgase

werden spektroskopisch in einer Infrarot-Messzelle detektiert. Ein in das System integrierter Rechner berechnet aus dem Intensitäts-Zeit-Signal, der Einwaage und den Kalibrierungsdaten den Kohlenstoff- und Schwefelgehalt. Zur Kalibrierung des Geräts dienen zwei zertifizierte Schwefelstandards mit Schwefelgehalten von $1,01 \pm 0,03\%$ sowie $0,71 \pm 0,03\%$ und ein zertifizierter Kohlenstoffstandard mit einem Kohlenstoffgehalt von 12%.

Für die Bestimmung der Gehalte wurden jeweils 70 mg Probenmaterial eingewogen. Die Kalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen mit den oben angegebenen oder mit hausinternen Standards [TW-TUC (Tonschiefer Wissenbach-Technische Universität Clausthal Zellerfeld): $C_{\text{ges}} = 1,49\%$ und $S_{\text{ges}} = 0,39\%$] überprüft. Bei einer relativen Abweichung von mehr als 2% für den Gesamtkohlenstoff- und 3% für den Gesamtschwefelgehalt wurde eine weitere Messung durchgeführt.

Anorganischer Kohlenstoffgehalt (C_{anorg})

Der anorganische Kohlenstoff (C_{anorg}) wurde mit Hilfe eines CO_2 -Coulometers 5012 der Firma UIC Inc. bestimmt. Dabei wurde die Probe zunächst mit 4 ml 2N Perchlorsäure versetzt, um so aus den Karbonaten der Probe Kohlendioxid freizusetzen. Dieses CO_2 wird mittels Inertgasstrom in eine Absorptionszelle geleitet, wo eine Reaktion mit vorhandenem Monoethanolamin zu der titrierbaren Hydroxymethylcarbamidsäure stattfindet. Die Rücktitration dieser Säure erfolgt durch elektrochemisch erzeugtes Hydroxid. Der Verlauf der Reaktionskette wird kontinuierlich mit Hilfe eines Farbindikators und einer Transmissionsmessung verfolgt. Die Menge des freigesetzten CO_2 ist direkt proportional zur Menge des verbrauchten Stroms.

Für die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts wurden jeweils 45 mg Sediment eingewogen. Die Messung wurde in regelmäßigen Abständen mit Kalziumkarbonat ($C_{\text{anorg}} = 12\%$) oder einem hausinternen Löß-Standard ($C_{\text{anorg}} = 1,33\%$) überprüft. Bei einer relativen Abweichung von mehr als 2% wurde eine weitere Messung durchgeführt. Der Karbonatgehalt wurde durch Multiplikation mit dem Faktor 8,333 bestimmt unter der Annahme, dass das gesamte Karbonat als Kalziumkarbonat vorliegt.

$$\text{Karbonatgehalt [\%]} = 8,333 * C_{\text{anorg}}[\%]$$

Organischer Kohlenstoffgehalt (C_{org})

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

4.2.4 Extraktion

Zur Extraktion wurden zwischen 3 g und maximal 7 g, abhängig von der Menge des vorliegenden Probenmaterials, eingesetzt. Die Proben wurden zweimal mit 60 ml (je 15 min) und dreimal mit 30 ml (je 10 min) eines Dichlormethan/Methanol-Gemischs (99:1, v:v) im Ultraschallbad extrahiert. Nach jedem Extraktionsschritt wurde der Lösungsmittelüberstand über eine Vakuummembranfilteranlage abfiltriert. Nach Beendigung der Extraktion wurde das gesamte Sediment auf den Membranfilter gegeben und der Filterkuchen mit dem Lösungsmittelgemisch gut gespült. Die Lösungsmittlextrakte wurden am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 1 Milliliter eingengt, in 1-ml-Probengläschen mit Schraubdeckel und Tefloneinlage überführt und vorsichtig im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingeblasen. Anschließend wurden die erhaltenen Gesamtextrakte ausgewogen.

4.2.5 Alkalische Hydrolyse und Extraktion

Für die alkalische Hydrolyse wurden 5 g Extraktionsrückstand in einem Rundkolben unter Rühren über Nacht mit 20 ml einer Lösung von 5% Kaliumhydroxid in Methanol p.A./Wasser (80:20, v:v) unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches erfolgte eine Filtration der überstehenden Lösung über den Membranfilter einer Vakuumfiltrationsapparatur. Der Rückstand wurde noch dreimal mit wenig Methanol/Wasser (80:20, v:v) nachgespült. Das Filtrat wurde in einem Scheidetrichter aufgefangen. Der pH-Wert des Filtrats wurde durch langsame Zugabe von 2N Salzsäure bis auf einem pH-Wert von 5-6 gesenkt. Die Kontrolle erfolgte mit Indikatorpapier. Hierbei werden die Karbonsäuresalze in freie Säuren überführt, wodurch sie in organischem, apolarem Lösungsmittel löslich sind. Die Lösung wurde in einem Scheidetrichter fünfmal mit 10 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Der Hydrolyserückstand wurde anschließend mit jeweils 50 ml Dichlormethan p.A. im Ultraschallbad für jeweils 15 Minuten extrahiert. Die überstehenden Lösungen wurden über den Membranfilter der Vakuumfiltrationsapparatur abdekantiert und unter Anlegen eines schwachen Unterdrucks filtriert. Das Filtrat wurde im selben Scheidetrichter wie das Hydrolysefiltrat gesammelt, ausgeschüttelt und in einem Rundkolben aufgefangen. Die wässrige Phase wurde anschließend drei- bis fünfmal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt und das Dichlormethan mit der organischen Phase vereint. Die wässrige Phase wurde verworfen. Die Extrakte wurden unter Vakuum volumenreduziert. Die Lösungen wurden über Nacht mit Na₂SO₄ p.A. getrocknet und über einen mit Natriumsulfat gefüllten Glastrichter abfiltriert. Die Filtrate wurden unter Vakuum

volumenreduziert, in ein Präparategläschen überführt, und das verbliebene Lösungsmittel wurde vorsichtig im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingeblasen. Die erhaltenen Extrakte wurden nach Erreichen der Gewichtskonstanz ausgewogen.

4.2.6 Interne Standardisierung der Proben

Um etwaige Verluste an organischem Material während der weiteren Probenaufarbeitung nachvollziehen zu können, wurden den Extrakten 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. Unter dieser Annahme konnte eine Quantifizierung der in den Proben detektierten Substanzen relativ zur Standardsubstanz durchgeführt werden. Weiterhin wurden die Standardsubstanzen so gewählt, dass sich in den nach der MPLC-Trennung des löslichen Bitumens erhaltenen Aliphaten-, Aromaten- und Heterokomponenten-Fractionen jeweils eine Standardverbindung befand, anhand der eine Verlustabschätzung und Quantifizierung durchgeführt werden konnte.

Als Standardverbindungen wurden 100 µg/ml-Lösungen von Erucasäure (C_{22:1}-Fettsäure; für die Fettsäurefraktion), 5α-Androstan-17-on (für die Neutralfraktion), 5α-Androstan-3β-ol (für eine evtl. Auftrennung bis zur Alkoholfraktion) und Squalan (für die aliphatisch/alizyklische Kohlenwasserstofffraktion) verwendet. Zu den erhaltenen Gesamtextrakten wurden jeweils 80 µl dieser Lösungen mit einer Mikroliterspritze hinzugegeben, so dass sich in allen Proben 8 µg von jeder Standardsubstanz befanden. Die Standards dienten auch in Kombination mit definierten Mengen eines Injektionsstandards (InjSTD) zur Ermittlung der Wiederfindungsraten der Standardsubstanzen.

4.2.7 Abtrennung der *n*-hexanunlöslichen Komponenten (*n*-Hexanfällung)

Die Extrakte wurden zur weiteren Analyse in Fraktionen unterschiedlicher Polarität getrennt. Die Abtrennung des *n*-hexanunlöslichen Bestandteils beruht auf dem unterschiedlichen Lösungsverhalten der Extraktkomponenten in *n*-Hexan. Für die *n*-Hexanfällung werden die durch die Ultraschallextraktion erhaltenen Gesamtextrakte zunächst mit 250 µl Dichlormethan/Methanol (99:1, v:v) in Lösung gebracht und anschließend mit einem 40fachen Überschuss von *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Die

Extrakt-Lösungsmittelgemische wurden im Ultraschallbad dispergiert und über eine Schicht Na_2SO_4 filtriert. Während die *n*-hexanunlöslichen Substanzen in der Natriumsulfatschicht zurückblieben, wurden die *n*-hexanlöslichen Komponenten in das Filtrat gespült. Nach dem Nachspülen mit etwa 10 ml *n*-Hexan wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt, in ein Probengläschen überführt, im Stickstoffstrom bei 30°C bis zur Gewichtskonstanz eingeblasen und nach Erreichen der Gewichtskonstanz ausgewogen. Der in *n*-Hexan lösliche Extrakt wird als „lösliches“ Bitumen bezeichnet. Die *n*-hexanunlöslichen Verbindungen wurden mit Dichlormethan wieder in Lösung gebracht und entsprechend der in *n*-Hexan löslichen Fraktion in Probengläschen überführt, das Lösungsmittel entfernt, bis zur Trockene eingeblasen und ausgewogen.

4.2.8 Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)-Gruppentrennung

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der organisch-geochemischen Proben hat sich zur weiteren Untersuchung der Extrakte eine Trennung des löslichen Bitumens in die Fraktion der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstoffe, der aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Heterokomponenten (NSO-Komponenten) als sinnvoll erwiesen. Die Trennung wird mittels eines MPLC-Geräts durchgeführt (Medium Pressure Liquid Chromatography). Hierbei handelt es sich um eine flussgesteuerte, halbautomatische Anlage, die eigens für die semipräparative Gruppentrennung von Extrakten geologischer Proben entwickelt wurde (Radke et al., 1980). Das MPLC-System besteht aus einem Injektionssystem mit 16 Probenschleifen, 16 Vorsäulen (100 mm x 10 mm ID gepackt mit Merck Kieselgel 100, 1 h deaktiviert bei 200°C und 2 h bei 600°C), einer Hauptsäule (gepackt mit Merck Lichroprep Si 60/40-63 μm ; 250 mm x 10 mm ID) und einem Fraktionssammler. Die Trennung kann durch ein Differenzialrefraktometer (RI-Detektor) und einen UV-Detektor (Absorptionswellenlänge 259 nm), die beide mit einem Schreiber gekoppelt sind, verfolgt werden. Über den RI-Detektor können sowohl die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe als auch die Aromaten erfasst werden, während vom UV-Detektor nur die Verbindungen mit π -Elektronensystemen sowie elementarer Schwefel detektiert werden. Zur Steuerung des Geräts dient ein Steuergerät mittels eines Steuerprogramms. Als Lösungsmittel wird ausschließlich hochreines *n*-Hexan verwendet, welches mit einem Druck von 1-2 bar durch das System gepumpt wird. Zur Trennung wird die Probe in einem Volumen von ca. 300 μl auf die Probenschleife injiziert, zweimal mit jeweils 300 μl *n*-Hexan nachgespült und automatisch nach dem Start der Trennung auf eine der Vorsäulen überführt. Die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe und die Aromaten passieren die Vorsäule und werden quantitativ auf die Hauptsäule eluiert. Auf der

Hauptsäule werden zunächst die Aliphaten mit einer Flussrate von 8 ml/min in einen Fraktionssammler eluiert. Nach 4 min 15 s wird die Flussrichtung des *n*-Hexans mittels eines Backflushventils umgekehrt, und die stärker mit der stationären Phase wechselwirkenden Aromaten werden während der nächsten 6 min 15 s mit einer Flussrate von 12 ml/min in ein separates Gefäß im weiteren Fraktionssammler eluiert. Die erhaltenen Fraktionen werden vakuumreduziert, in 1-ml-Präparategläschen überführt, bis zur Trockene eingeblasen und ausgewogen.

4.2.9 Entschwefeln der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion

Vorhandener elementarer Schwefel gelangt während der MPLC-Trennung in die Fraktion der aliphatisch/alizyklischen Kohlenwasserstoffe und kann je nach Menge die später folgende massenspektrometrische Auswertung dieser Fraktion stören. Aus diesem Grund wurde der elementare Schwefel mit aktivierten Kupferspänen unter Bildung von Kupfersulfid entfernt. Hierzu wurden wenige Kupferspäne mit verdünnter Salzsäure aktiviert. Nach Entfernen der verdünnten Salzsäure wurden die Kupferspäne jeweils dreimal mit Wasser, Aceton und *n*-Hexan gespült. Die in *n*-Hexan gelöste aliphatisch/alizyklische Fraktion wurde auf ca. 1 ml volumenreduziert und mit etwas aktiviertem Kupfer versetzt, welches sich nach einiger Zeit schwarz verfärbte. Es wurden so lange Kupferspäne zugesetzt, bis keine Reaktion mehr zu beobachten war. Anschließend wurden die Späne über einen Filter mit Watte abgetrennt. Die entschwefelten Fraktionen wurden in ein Präparategläschen überführt, eingeengt und ausgewogen.

4.2.10 Säulenchromatographische Auftrennung der freien Fettsäuren

Die Trennung der freien Säuren aus der NSO-Fraktion wurde auf einer mit KOH belegten Säule durchgeführt. Die Säuren werden hierbei vorübergehend in ihre Salze überführt, gebunden und nach der Abtrennung der Neutralstoffe mit einer sauren Lösung eluiert. Dazu wurde eine Mischung, bestehend aus 4 g unbehandeltem Kieselgel 100 (63-200 µm), 10 ml isopropanolischer Kaliumhydroxidlösung (0,5 g KOH in 10 ml Isopropanol) und 25 ml Dichlormethan in eine Säule (120 mm x 10 mm ID und zusätzliche Erweiterung als Vorratsbehälter) gegeben. Nach Überschichtung mit ca. 2 g Natriumsulfat wurde die Säule mit 100 ml Dichlormethan gewaschen. Für die Säulentrennung wurden 4/5 der NSO-Fractionen, gelöst in 500 µl Dichlormethan, auf

die alkalisch imprägnierte Kieselgelsäule aufgegeben. Die nicht sauren Komponenten wurden mit 120 ml Dichlormethan von der Säule eluiert, die Salze mit 50 ml Dichlormethan/2% Ameisensäure (v:v) und weiteren 100 ml Dichlormethan wieder in die freien Salze überführt und von der Säule eluiert. Die beiden Fraktionen wurden eingengt, wieder in Präparategläschen überführt und ausgewogen.

4.3 Derivatisierung des Probenmaterials

Aufgrund ihrer hohen Polarität und ihrer hohen Siedepunkte lassen sich Alkohole und Säuren unter den üblichen gaschromatographischen Bedingungen nur eingeschränkt analysieren. Daher ist es sinnvoll, die polaren Substanzen in apolare Derivate zu überführen.

Bei der Trimethylsilylierung werden die OH-Gruppen von Säuren und Alkoholen in ihre korrespondierenden Trimethylsilylester oder -ether überführt. Als Reagenz wird häufig N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) eingesetzt, da es neben N-Methyl-trifluoracetamid kaum Reaktionsprodukte liefert, die eine GC-Analyse beeinträchtigen könnten. Die bei der Reaktion entstandenen Fluor-Verbindungen sind leicht flüchtig, verlassen mit kurzer Retentionszeit die GC-Säule und stören so die Auswertung der anderen Verbindungen nicht.

Die Proben wurden in einem 1-ml-Präparategläschen vorgelegt und mit 20 µl MSTFA ($F_3C-CO-N(CH_3)-Si(CH_3)_3$) und 20 µl Dichlormethan oder Aceton als Lösungsvermittler versetzt und suspendiert. Die Lösungen wurden 1 Stunde bei 70°C im Trockenschrank erhitzt und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.4 Gaschromatographische Analytik

Die aus der Gruppentrennung stammenden Fraktionen wurden nach entsprechender Vorbereitung gaschromatographisch untersucht. Über ein Autosamplersystem wurden die Proben injiziert, in einem temperaturprogrammierbaren Kaltaufgabesystem (KAS) in die Gasphase überführt und direkt auf die GC-Kapillarsäule gebracht. Als Trägergas diente Helium (mobile Phase). Die Trennung erfolgte an einer apolaren Methylphenylsilikonschicht (stationäre Phase, 5% Phenylgruppen) in einem temperaturprogrammierbaren GC-Ofen. Am Ende der Säule wurden die getrennten Verbindungen mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) detektiert, wobei die Fläche des Signals proportional zur Substanzmenge ist (Schomburg, 1987). Die Qualität

der GC-Analysen wurde in regelmäßigen Abständen mit Standardgemischen definierter Konzentration überprüft.

- Gaschromatograph: Hewlett Packard (HP), 5890 Serie II
- Injektor: temperaturprogrammiertes Kaltaufgabesystem KAS 3[®] der Firma Gerstel
60°C (5s) ⇒ 8°C/s ⇒ 300°C/s (60 s)
- Injektionsvolumen des Autosamplers: 1 µl
- Trägergas: Helium mit einer Flussgeschwindigkeit von 18,2 cm/s
- Trennsäule: Quarzkapillare DB-5 (J&W), 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke
- GC-Temperaturprogramm: 60°C (1 min) → 3°C/min → 305°C/s (50 min), Laufzeit: 132 min
- Flammenionisierungsdetektor: Flussraten der Gase: synthetische Luft 300 ml/min, Wasserstoff 40 ml/min, Stickstoff 30 ml/min, Temperatur: 300°C
- Datenaufnahme: On-line mit einem Rechnersystem der Firma HP
- Datenauswertung und Systemsteuerung: Software HP Chem-Station

4.5 Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analytik

Bei der kombinierten gaschromatographisch-massenspektrometrischen (GC/MS) Analyse wurden die komplex zusammengesetzten Proben zunächst mit einem Gaschromatographen getrennt. Anschließend wurden die getrennten Verbindungen in einem Massenspektrometer ionisiert, fragmentiert und schließlich massenspektrometrisch detektiert. Der Gaschromatograph und dessen analytische Bedingungen entsprechen weitgehend den Angaben des Abschnitts 4.4. Allerdings wurde zeitweise eine andere Kapillarsäule (Hochtemperatur-(HT)-Säule) verwendet, und das Temperaturprogramm war leicht modifiziert.

- GC: HP 5890 Serie II
- Massenspektrometer: SSQ Quadrupol-Massenfilter (zur Ionentrennung)
710 B der Firma Finnigan MAT
- Elektronenstoß-Ionisierung EI (electron impact), Ionisierungsenergie: 70 eV
- Massenbereich: 50-650 u
- Scangeschwindigkeit: 1 scan/s
- Temperaturprogramm: 60°C (1 min) → 3°C/min → 305°C/s (50 min)
- Datenauswertung: on-line, Rechnersystem der Firma Digital, Software ICIS 7.1 der Firma Finnigan MAT

4.5.1 Qualitative und quantitative Auswertung der der GC- und GC-MS-Analysen

Qualitative Analyse

Die nach der Gruppentrennung erhaltenen Fraktionen wurden hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung untersucht. Die *n*-Alkane, *n*-Alkohole, *n*-Fettsäuren, Steroidalkohole, C₃₇-Alkenone, Diole und Keto-ole wurden qualitativ und quantitativ ausgewertet. Die Zuordnung der einfachen homologen Verbindungsreihen (*n*-Alkane, *n*-Alkohole, *n*-Fettsäuren) erfolgt bei der gaschromatographischen Analyse über den Retentionszeitenvergleich mit Standardgemischen bekannter Zusammensetzung. Die Charakterisierung der Verbindungen in der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse erfolgt durch Vergleich mit Literaturspektren oder einer hausinternen MS-Datensammlung, z.B. C₃₇-Alkenone (Marlowe et al., 1984), Steroidalkohole (Wardroper, 1979; Brassell, 1980; Itoh et al., 1982; McEvoy, 1983; Volkman, 1986), Diole und Ketole (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, 1987). Die bei der GC-MS-Analyse identifizierten Verbindungen wurden den Signalen im Gaschromatogramm zugeordnet.

Die Quantifizierung erfolgte über die Peakfläche einer Verbindung im GC in Bezug auf die Peakfläche des internen Standards bekannter Konzentration (Kap. 4.2.6), da angenommen wird, dass sich die Aufarbeitungsverluste einer Substanz proportional zu den Verlusten des internen Standards verhalten. Quantifiziert wurde nach folgender Formel:

$$\text{Gl. 7} \quad c(\mu\text{g/g } C_{\text{org}}) = \frac{PF(\text{Substanz})}{g C_{\text{org}}} \cdot \frac{\text{Menge(ISTD)}}{PF(\text{ISTD})}$$

c: Gehalt der Substanz in $\mu\text{g/g } C_{\text{org}}$

PF (Substanz): Peakfläche der Substanz (aus dem Gaschromatogramm)

g C_{org}: Probeneinwaage (vor der Extraktion) bezogen auf %*C_{org}*

Menge (ISTD): die nach der Extraktion eingesetzte Menge an ISTD

PF (ISTD): Peakfläche des internen Standards

Aufgrund von Elutionsverschiebungen und Koelutionen ist in einigen Fällen eine Übertragung der RIC-Signale auf die FID-Signale nicht möglich. In diesen Fällen muss eine Quantifizierung über die Daten des Massenspektrometers erfolgen. Bedingung hierbei ist, dass die Intensität eines gemeinsamen Schlüsselfragments eng verwandter

Verbindungsklassen proportional zu der Substanzkonzentration ist. Über einen Vergleich der Signalhöhen oder -flächen im GC-MS-Totalionenstrom-Chromatogramm kann eine semiquantitative Auswertung erfolgen, die nach folgender Formel berechnet wurde:

$$\text{Gl. 8} \quad c(\mu\text{g/g } C_{\text{org}}) = \frac{PF \text{ bzw. } PH(\text{Substanz})}{PF \text{ bzw. } PH(\text{Bezugssubst.})} \cdot c_{\text{Bezugssubstanz}}(\mu\text{g/g } C_{\text{org}})$$

c: Gehalt der Substanz in $\mu\text{g/g } C_{\text{org}}$

$c_{\text{(Bezugssubstanz)}}$: Konzentration der Bezugssubstanz in $\mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ (errechnet aus dem Gaschromatogramm)

PF bzw. PH_(Substanz): Peakfläche bzw. -höhe der Substanz (aus dem Massenchromatogramm)

PF bzw. PH_(Bezugssubstanz): Peakfläche bzw. -höhe der Bezugssubstanz (aus dem Massenchromatogramm)

4.5.2 Ermittlung von Massenakkumulationsraten

Der prozentuale Gehalt des organischen Kohlenstoffs am 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 ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$) mit Hilfe der unten aufgeführten Gleichung (van Andel et al., 1975; Lyle, 1988) berechnet. Die Schwankungen der Sedimentationsraten werden hierbei mit berücksichtigt.

$$\text{(Gl. 9)} \quad \text{MAR} = X * \rho * S_D,$$

[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}): Daten wurden auf der Bohrfahrt ODP Leg 175 bestimmt; Wefer et al., 1998), S_D = durchschnittliche Sedimentationsrate (cm ka^{-1})].

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Probenauswahl

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sedimentproben von der Bohrlokation 1082A (Walfisch-Becken) untersucht. Die Elementparameter wie Gesamtkohlenstoff-, anorganischer Kohlenstoff-, organischer Kohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalt (C_{gesamt} , C_{org} , CaCO_3 und S_{gesamt}) der Sedimente wurden über den gesamten Teufenbereich des Bohrkerns von 0–600 m bestimmt und umfassen damit eine Zeitspanne vom Holozän bis zum späten Miozän (0-5,6 Ma; ca. alle 150 cm eine Probe). Für das Zeitintervall von ca. 0,3 bis 780 ka (0,37-71,38 m) wurden außerdem detaillierte molekulare Untersuchungen an dem extrahierbaren organischen Material durchgeführt. Ausgewählte Proben bzw. deren Extraktionsrückstände wurden hydrolysiert, um estergebundene Verbindungen mit freien Verbindungen zu vergleichen. Es wurden sowohl die Absolutgehalte dieser Verbindungen als auch Verhältnisparameter ermittelt.

Eine detaillierte molekulare Untersuchung des extrahierbaren organischen Materials liefert Informationen über mögliche Eintragsquellen, Eintragswege, paläoklimatische- und paläoozeanographische Bedingungen während der Ablagerung.

5.2 Untersuchungen im Zeitintervall von 5,6 Ma bis heute

5.2.1 Elementgehalte – Aussagen über die Paläoproduktivität und Erhaltung des organischen Materials

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

Die gemessenen C_{org} -Gehalte des Sedimentkerns 1082A variieren zwischen 0,02 und 17,7% über einen Zeitraum von 5,6 Ma mit einem durchschnittlichen Gehalt von 4,0% ($n=395$; Abb. 11a). Im Vergleich zu globalen Tiefseesedimenten mit durchschnittlichen C_{org} -Werten von 0,2% (Degens und Mopper, 1976; McIver, 1975) sind die Sedimente des Kerns 1082A stark an organischem Kohlenstoff angereichert. Die C_{org} -Gehalte steigen von der Endteufe (~0.5%) der Bohrung 1082A bis zur Sedimentoberfläche (4-6%, Abb. 11a) an. Ein ähnlicher Anstieg des C_{org} -Gehalts seit dem Miozän wurde in den Sedimenten des Walfisch-Rückens (Leg 75, Sites 362 und 532) beobachtet (Siesser, 1980; Meyers et al., 1983a). Paläoontologische und sedimentologische Studien haben

gezeigt, dass die Auftriebsaktivität schon seit einigen Millionen Jahren existiert. Nach Siesser (1978) und Coetzee (1978) hat sich dieses Strömungsverhalten entlang der südwestafrikanischen Küste während des mittleren oder späten Oligozäns entwickelt, war aber nur vereinzelt aktiv. Erst im späten Miozän intensivierte sich der Auftrieb als Folge der schnellen Akkumulation des östlichen Antarktischen Eisschildes (Shackleton und Kennett, 1975).

Sedimente, die unter anoxischen Bedingungen an der Sediment-Wassergrenze abgelagert wurden, können zu Episoden mit einer hohen Erhaltung des organischen Materials führen und zu den starken Schwankungen des organischen Kohlenstoffgehalts (bis zu 17,7%) beitragen. Die Kernsequenz weist allerdings auf permanent oxische Ablagerungsbedingungen hin (Meyers und Shipboard Scientific Party, 1998; Pufahl et al., 1998). Dieses schließt jedoch nicht aus, dass die Sedimente unter suboxischen Bedingungen abgelagert wurden, wie sie z.B. heute an der Schelfkante vor dem nördlichen Namibia als Folge des in Richtung der Pole fließenden sauerstoffarmen Suboberflächenwassers aus Angola vorkommen können und somit eine bessere Erhaltung begünstigen. Im Zusammenhang mit den hohen Sedimentationsraten ist es unwahrscheinlich, dass die nur geringfügigen Schwankungen der Sauerstoffgehalte des Bodenwassers die Akkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs signifikant beeinflussen (Jahnke und Shimmiel, 1995). Die Variationen des C_{org} -Gehalts im Kern 1082A können unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen können die Veränderungen die Paläoproduktivität reflektieren, die durch die zyklische Verstärkung und Schwächung des Benguela-Stroms und des assoziierten Auftriebs hervorgerufen werden, zum anderen kann die Position der Auftriebszelle über die Zeit fluktuieren und gegebenenfalls direkt über der Bohrung liegen oder in einiger Entfernung lokalisiert sein (Diester-Haass et al., 1986). Ein dritter Grund für die unterschiedliche Anreicherung von organischem Material können Rutschungen von an organischem Material reichen Sedimenten aus Gebieten mit höherer Produktivität sein, z.B. vom Kontinentalschelf oder vom oberen Kontinentalhang (Diester-Haass et al., 1986; Summerhayes et al., 1995). Diese Rutschungen können durch Glazial-Interglazial-Schwankungen des Meeresspiegels ausgelöst werden (Meyers, 2001). Welche der möglichen Mechanismen letztlich für die beobachteten Schwankungen im C_{org} -Gehalt des Kerns 1082A verantwortlich sind, kann auf der Grundlage der Elementaranalyse nicht abschließend geklärt werden.

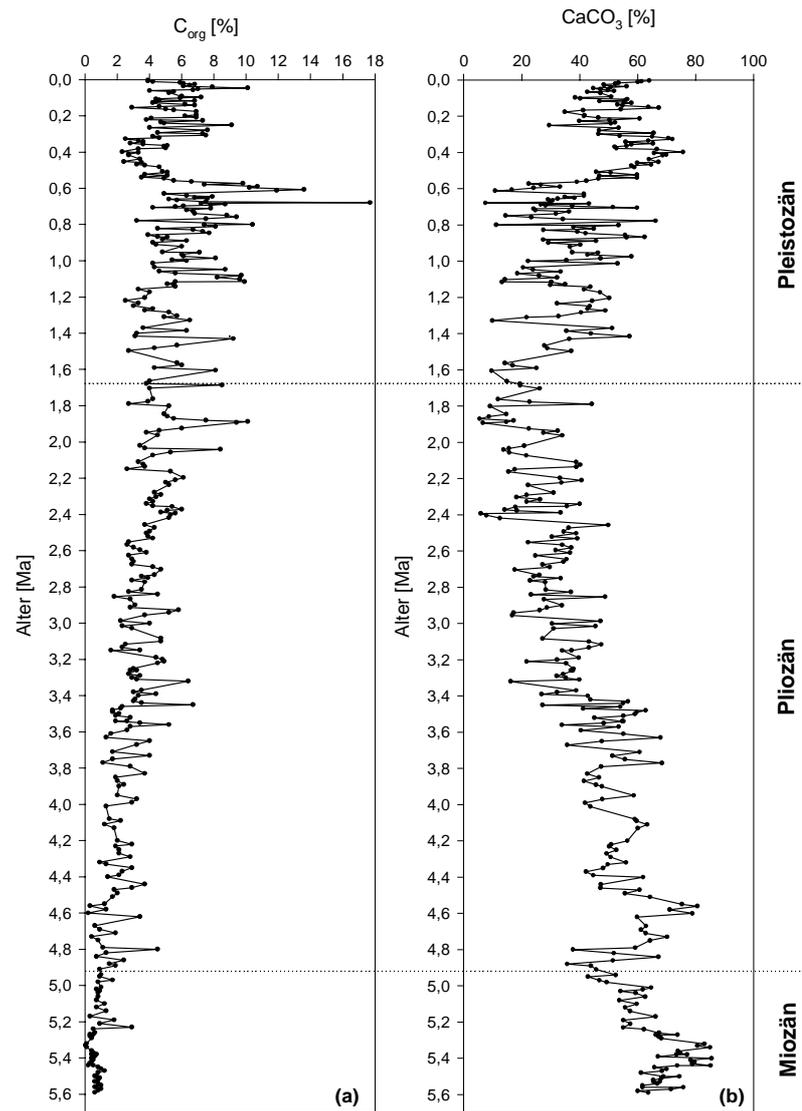


Abb. 11 a) Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) und b) Gehalt an anorganischem Kohlenstoff umgerechnet in $CaCO_3$ in den Sedimenten der letzten 5,6 Millionen Jahre aus der Bohrung 1082A.

Die Karbonatgehalte in den Sedimenten der Bohrlokation 1082A liegen im Bereich von 5,5% bis 85,8%. Der durchschnittliche Karbonatgehalt der Proben beträgt 44,6% (n=395). Die Kalziumkarbonatgehalte sinken von hohen Gehalten (60-85,5%) im Miozän auf ein Minimum im Pliozän (ca. 2 Ma, ca. 5,5%) ab und steigen dann erneut bis in das Spätquartär auf 40-75% an (Abb. 11b). Das Minimum bei 2 Ma Jahren korreliert mit dem frühen Matuyama-Diatomeen-Maximum (MDM; ca. 2,6-2,0 Ma), das von Lange et al. (1999) beschrieben wurde, und wird auf einen Wechsel von einer durch Coccolithen dominierten Produktion zu einer durch Diatomeen dominierten Produktion zurückgeführt. Dieses Maximum wird in allen Bohrungen vor Südwestafrika zwischen 20°S und 30°S beobachtet (Berger et al., 2002). Als Ursache

sehen Lange et al. (1999) eine nordwärts gerichtete Verschiebung des subantarktischen thermohalinen Wassers (Berger et al., 1998) und eine Silikatanreicherung nördlichen Ursprungs während der Ausbreitung der Nordhemisphärenvereisung an.

Die Sedimentsequenzen der Bohrung 1082A weisen starke Hell-Dunkel-Zyklen auf. Die C_{org} -Gehalte und die anorganischen Kohlenstoffgehalte (umgerechnet in CaCO_3) variieren mit der Sedimentfarbe. Dunkle Sedimentschichten haben höhere C_{org} -Gehalte, zum Teil höher als 10%, und niedrige Karbonatgehalte. Im Gegensatz dazu weisen die hellen Schichten durchschnittlich 5% organischen Kohlenstoff auf. Als mögliche Ursache für die Hell-Dunkel-Zyklen wurden von Gardner et al. (1984) Schwankungen in der Zufuhr terrigenen Sediments vorgeschlagen. Diese Interpretation steht jedoch im Widerspruch zu zahlreichen Studien, die belegen, dass das organische Material des Untersuchungsgebiets über die Hell-Dunkel-Zyklen hinweg überwiegend aus marinen Quellen stammt (Gagosian und Farrington, 1978; Meyers et al., 1983b, 1984, 1986; Müller et al., 1994; Hinrichs et al., 1999). Robinson et al. (2002) führen die Entstehung der Hell-Dunkel-Zyklen auf Wechsel der Produktivität zurück. Die dunklen Intervalle repräsentieren die Zeiten mit erhöhter Produktivität und Anreicherung von oxidierbarem organischem Material auf dem Meeresboden, die zu einer Auflösung von Karbonat führt. Die hellen, relativ karbonatreichen Schichten werden bei geringerer Anreicherung von organischem Kohlenstoff gebildet.

Die Einlagerung und die Erhaltung von Karbonaten im Sediment kann grundsätzlich als das Ergebnis konkurrierender Prozesse angesehen werden, die zum einen das Karbonat liefern und zum anderen absinkendes Karbonat wieder auflösen. Als Karbonatquelle im marinen Ablagerungsraum ist vor allem die Bioproduktion von kalkschaligem Phyto- (Coccolithophoriden wie z.B. *Emiliana huxleyi* oder *Gephyrocapsa oceanica*) und Zooplankton (benthische und planktonische Foraminiferen) zu nennen. Die zu beobachtende schwache negative Korrelation zwischen dem Gehalt an organischem Kohlenstoff und dem Karbonatgehalt (Abb. 12) lässt unter anderen einen Mechanismus für die Entstehung der Hell-Dunkel-Zyklen vermuten – die supralysoklinale Lösung von Karbonat. Bei der Remineralisierung von organischem Material wird metabolisch CO_2 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 metabolischen Bildung von CO_2 kommt es dann zu einer Erhöhung des pH-Werts im Porenwasser, was wiederum die Lösung von Karbonat begünstigt (z.B. Hales und Emerson; 1996, 1997; Adler et al., 2001). Aufgrund der Lösung des Karbonats sind die Sedimente deutlich dunkler als karbonatreiche Sedimentschichten.

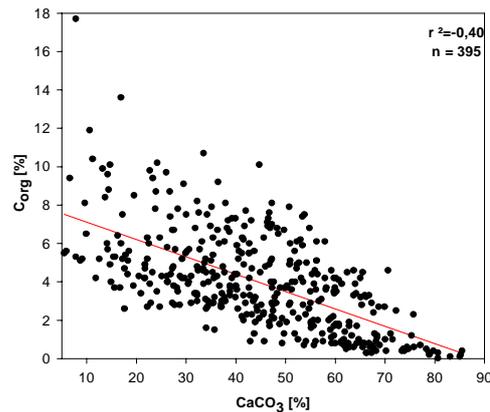


Abb. 12 Kalziumkarbonatgehalte aufgetragen gegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 5,6 Millionen Jahre aus der Bohrung 1082A.

Nach Giraudeau et al. (2002) ist dieser Effekt nicht der Hauptgrund für die Anreicherungsmuster der CaCO₃- und C_{org}-Gehalte, sondern das Karbonatprofil reflektiert primär den Wechsel des Karbonatflusses zum Meeresboden. Eine Karbonatauflösung in der Wassersäule kann nicht der Grund für die starken Schwankungen des CaCO₃-Gehalts sein, da der untersuchte Kern in einer Wassertiefe von 1280 m erbohrt wurde und somit nicht so tief liegt wie die (heutige) Lysokline am südwestafrikanischen Kontinentalrand bei 3750 m (Dittert et al., 1999).

Schwefelgehalte (S_{gesamt})

Die Schwefelgehalte variieren im Kern 1082A ebenfalls sehr stark. Die Gehalte liegen im Bereich von 0,2 bis 4,1% mit durchschnittlichen Werten von 1,1% (n=395). Tendenziell nehmen die Gehalte von der Endteufe bis zur Sedimentoberfläche zu (Abb. 13a). Die Schwefelgehalte sind in den C_{org}-reicheren Lagen im Allgemeinen höher als in den Lagen mit moderaten organischen Kohlenstoffgehalten.

In Abb. 14 ist der C_{org}-Gehalt gegen den Gesamtschwefelgehalt der Proben des Kerns 1082A aufgetragen. Die beiden Parameter korrelieren positiv miteinander (r²=0,74; n=395). Nach Berner und Raiswell (1983) sind in den meisten normal-marinen Sedimenten, die unter oxischen und normal-salinen Bedingungen abgelagert worden sind, die Gehalte an organischem Kohlenstoff und die Schwefelgehalte mit einem C_{org}/S_{gesamt}-Verhältnis von etwa 2,8 positiv miteinander korreliert. Eine positive lineare Korrelation zwischen C_{org} und S_{gesamt}, wie sie für normal-marine Sedimente typisch ist, zeigt an, dass die Verfügbarkeit von metabolisierbarem organischem Material die Schwefelfixierung in den Sedimenten steuert bzw. limitiert (Berner, 1970, 1984). Außerdem ist nach Stein (1991) eine positive Korrelation zwischen diesen beiden

5. Ergebnisse und Diskussion

Parametern ein typisches Charakteristikum für ein oxisches Ablagerungsmilieu. Ein Verhältnis größer als 3,6 ist nach Berner und Raiswell (1983) typisch für eine Ablagerung im Süßwassermilieu. Die Pyritbildung in Süßwassersedimenten ist durch die geringen Sulfatkonzentrationen im Porenwasser begrenzt (C/S -Verhältnisse > 10). In Sedimenten, die unter anoxischen Bedingungen abgelagert wurden, steht durch intensive Sulfatreduktion bereits in der Wassersäule mehr H_2S für die schwefelfixierende Pyritbildung zur Verfügung, was schließlich zu niedrigeren C_{org}/S_{gesamt} -Verhältnissen in den Sedimenten führt (Berner und Raiswell, 1983).

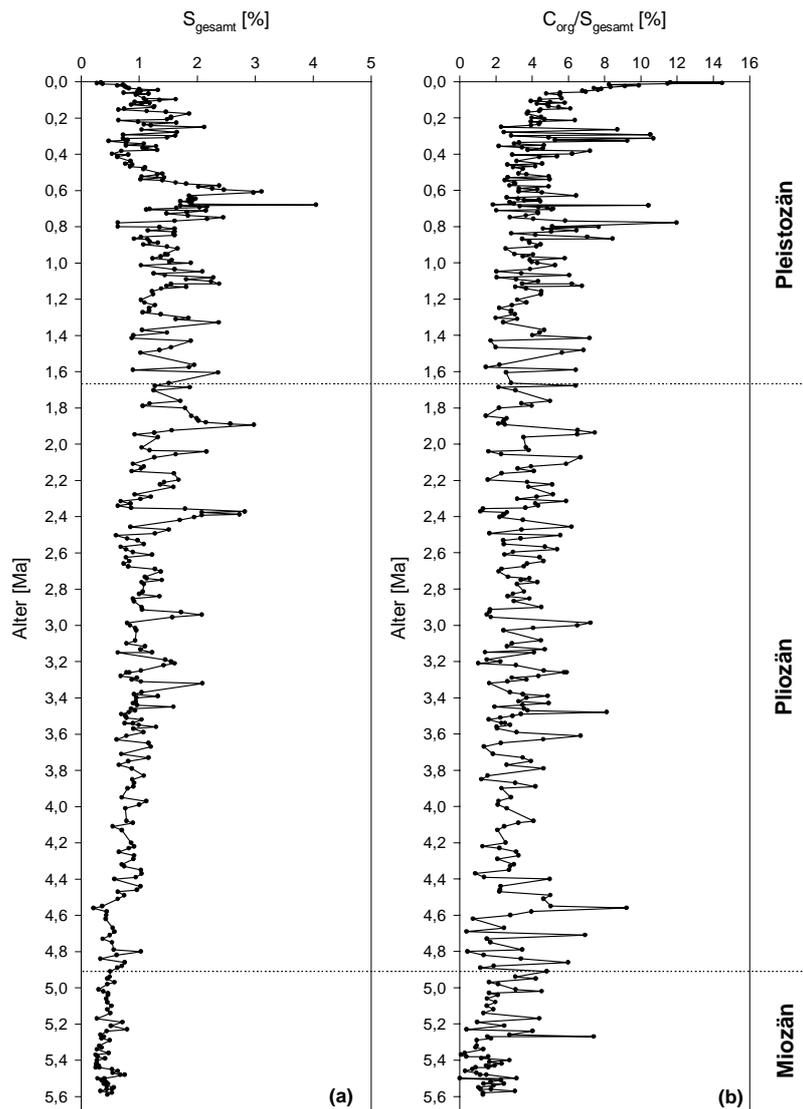


Abb. 13 a) Gesamtschwefelgehalte, S_{gesamt} und b) C_{org}/S_{gesamt} -Verhältnisse in den Sedimenten der letzten 5,6 Millionen Jahre aus der Bohrung 1082A.

Die C_{org}/S_{gesamt} -Verhältnisse in dem untersuchten Sedimentkern schwanken zwischen 0,1 und 13,0 und betragen im Mittel 3,4 ($n=395$). Die höchsten Verhältniswerte von 13 werden in den ersten beiden oberflächennahen Proben erhalten. Damit liegen die Werte

deutlich über dem Mittel quartärer mariner Sedimente von 2,8 (Berner und Raiswell, 1983; berücksichtigt sind nur Bindungsformen des Schwefels in gegenüber dem Sulfat reduzierten Oxidationsstufen), d.h. sie sind im Vergleich zu typischen nicht-euxinischen marinen Sedimenten abgereichert an Schwefel.

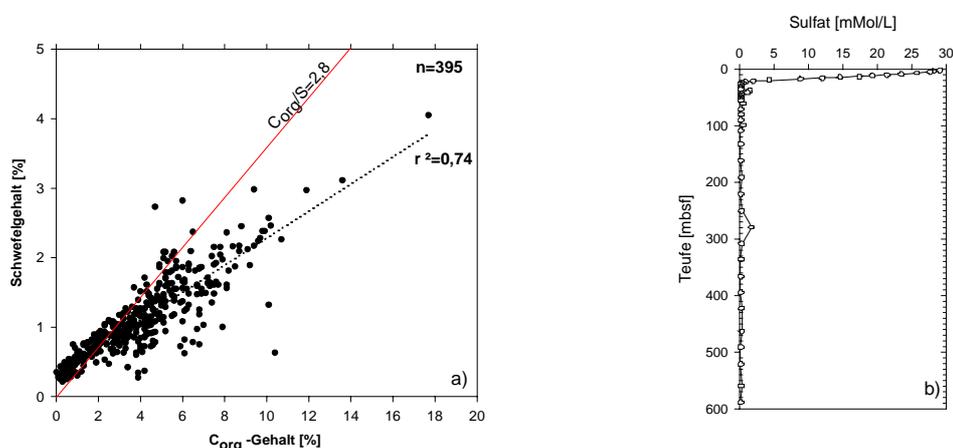


Abb. 14 a) Schwefelgehalte aufgetragen gegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der letzten 5,6 Millionen Jahre aus der Bohrung 1082A. Die eingezeichnete durchgezogene Line entspricht einem C_{org}/S_{gesamt} -Verhältnis von 2,8 (Berner und Raiswell, 1983), die gestrichelte Line entspricht einem Korrelationskoeffizienten von $r^2=0,74$ und einem durchschnittlichen C_{org}/S_{gesamt} -Verhältnis von 3,4. b) Sulfatgehalte im Porenwasser in Abhängigkeit von der Sedimenttiefe (mbsf) aus der Bohrung 1082A (Wefer et al., 1998).

Die beobachtete positive Korrelation zwischen den beiden Parametern im Kern 1082A deutet auf ein oxisches Ablagerungsmilieu hin. Das C_{org}/S_{gesamt} -Verhältnis sinkt von der Sedimentoberfläche bis zur Endtiefe der Bohrung 1082A ab. Die hohen Verhältniswerte in den oberen Metern (Abb. 13b) weisen darauf hin, dass die Sulfatreduktion im wesentlichen in den oberen Metern des Sedimentkerns stattfindet (Lückge, 1997; Schulte, 1997). In der Bohrung 1082A weist die Sulfatkurve die erwartete Abnahme auf (Abb. 14b). Der Sulfatgehalt ist in einer Tiefe von 20 mbsf erschöpft. Es findet eine vollständige Aufzehrung des Sulfats statt. Die starken Schwankungen mit zum Teil erhöhten Verhältnissen über den gesamten Sedimentkern deuten an, dass teilweise die Sulfatreduktion eingeschränkt war und es zu einer verringerten Schwefelfixierung kam.

Ein Vorkommen von reduziertem Schwefel in Sedimenten – in Form von Pyrit und Eisenmonosulfiden – ist das Ergebnis mikrobieller Sulfatreduktion zum Abbau organischer Substanz, Produktion von Sulfidionen im Porenwasser und ihrer Reaktion mit gelösten Eisen(II)Ionen aus der Reduktion reaktiver Eisenminerale. Die Menge des diagenetisch gebildeten Pyrits ist so durch die Verfügbarkeit einer oder mehrerer dieser Komponenten begrenzt. In normalen marinen Sedimenten ist das C/S-Verhältnis (das

Verhältnis organischen Kohlenstoffs zu reduziertem Schwefel) durch die Menge mikrobiell abbaubaren organischen Kohlenstoffs gesteuert (Berner, 1970, 1984). Als limitierender Faktor für die Bildung sedimentären Pyrits kommt neben dem Angebot an Sulfat im Porenwasser die Verfügbarkeit von reaktivem Eisen in Frage. Untersuchungen von Sedimenten aus drei Auftriebsgebieten (Benguela DSDP-Bohrung 532; Oman ODP-Bohrungen 722 und 723; Peru ODP-Bohrungen 680 und 688) haben gezeigt, dass die Korrelation zwischen den prozentualen organischen Kohlenstoffgehalten und den reduzierten anorganischen Schwefelgehalten in Auftriebsgebieten im Allgemeinen höher sind als in normal-marinen Sedimenten. In diesen Auftriebsgebieten zeigen die Sedimente mit niedrigen Gehalten an organischen Kohlenstoff (< 2%), wie sie in normal-marinen Sedimenten anzufinden sind, mit den empirisch bestimmten Werten von $2,8 \pm 0,8$ übereinstimmende C/S-Verhältnisse, während in den Sedimenten mit höheren Kohlenstoffgehalten die C/S-Verhältnisse ansteigen. In organisch-reichen Sedimenten scheint daher die Akkumulation von Pyrit nicht mit der Akkumulation organischen Kohlenstoffs Schritt zu halten. Um die Gründe dieser Diskrepanz zu beleuchten, wurden drei Komponenten des diagenetischen Systems untersucht, die eine Pyritbildung limitieren können: Die Sulfatkonzentration im Porenwasser, das als Elektronendonator für die mikrobielle Mineralisierung unter sulfatreduzierenden Bedingungen Sulfidionen freisetzt, die Verfügbarkeit von Eisen in reduzierter Form, das mit den Sulfidionen zu Monosulfid und Pyrit reagiert und die Qualität der organischen Substanz, die die Rate der Sulfatreduktion beeinflusst. Alle drei Limitierungen treten in den untersuchten Fällen auf (Emeis und Morse, 1993). Die fortgeschrittene Pyritisierung von Eisen in Sedimenten des Schelfs von Peru (Bohrung 680) bewirkt einen Sulfidionen-Überschuß im Porenwasser. Hier ist Eisen die limitierende Komponente für die Pyritbildung. In den Bohrungen 722 (Oman) und 532 (Walfisch-Rücken) ist die Qualität der organischen Substanz der begrenzende Faktor für die Pyritbildung. Die Bohrungen weisen niedrige Sedimentationsraten auf und der Vorrat an sedimentärem organischem Material ist durch aeroben Abbau unter sauerstoffhaltigem Tiefenwasser lipidarm. Die Erschöpfung des Sulfatvorrats ist eindeutig der begrenzende Faktor der Pyritbildung in den Sedimenten der Bohrung 688 am Kontinentalhang vor Peru. Das System ist weder eisenlimitiert noch limitiert durch die Verfügbarkeit lipidreichen organischen Substrats. Am oberen Kontinentalhang vor Oman (Bohrung 723) ist genügend Eisen vorhanden und das organische Material zeigt keine Abreicherung der Lipidkomponenten. Daraus ist zu schließen, dass die Verfügbarkeit von Sulfat wie in der Bohrung 688 auf dem Kontinentalhang Perus die Pyritbildung begrenzt (Emeis und Morse, 1993). Welcher Prozess in der nördlichen Benguela-Stromregion letztlich für die hohen $C_{\text{org}}/S_{\text{gesamt}}$ -Verhältnisse der Bohrung 1082A verantwortlich ist, kann allein auf der Grundlage der Gesamtschwefelgehalte (fehlende Eisendaten) nicht abschließend geklärt werden.

5.3 Untersuchung der Sedimente aus dem Spätpleistozän

Um die spätpleistozäne Entwicklung zu untersuchen, wurden 101 Sedimentproben der letzten 770 ka detailliert auf molekularer Ebene analysiert. Die zeitliche Auflösung der Proben in diesem Intervall beträgt ca. 5000 Jahre.

5.3.1 Qualitative und quantitative Zusammensetzung der freien und einiger gebundener Lipide in Sedimenten der letzten 770 ka

Obwohl die extrahierbaren Lipide nur einen mengenmäßig kleinen Anteil (<1%) des gesamten abgelagerten organischen Materials stellen, lassen sich mit Hilfe der molekularen Untersuchungen z.B. Eintragsquellen des organischen Materials und die Ablagerungsbedingungen im Untersuchungsgebiet rekonstruieren. Zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der freien Lipide wurden die aliphatischen/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktionen und Heterokomponentenfraktionen auf molekularer Ebene untersucht. Um einen Überblick über die Zusammensetzung der gebundenen Lipide zu erhalten, wurden ausgewählte Proben hydrolysiert. Für die Untersuchung dieser Komponenten wurden die Extraktionsrückstände analysiert. Es wurden Proben aus dem MIS 1 und den MIS 3-11 (bis 420 ka) untersucht.

Alle analysierten Proben weisen ähnliche Lipidzusammensetzungen auf. Im folgenden Abschnitt werden anhand einiger ausgewählter Proben die wichtigsten Stoffklassen unterteilt nach Fraktionen vorgestellt, die einen ersten Überblick vermitteln sollen, die für die Interpretation von Paläoumweltbedingungen bedeutsam sind.

Freie Lipide der aliphatischen/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion

Die Hauptkomponenten der Fraktion der aliphatischen/alizyklischen Kohlenwasserstoffe stellen die *n*-Alkane. Daneben lassen sich noch einige Verbindungen und Verbindungsklassen in niedrigen Konzentrationen bzw. in Spuren nachweisen (Alkadiene, Pristan, Phytan, Hopane, Hopene und Sterene).

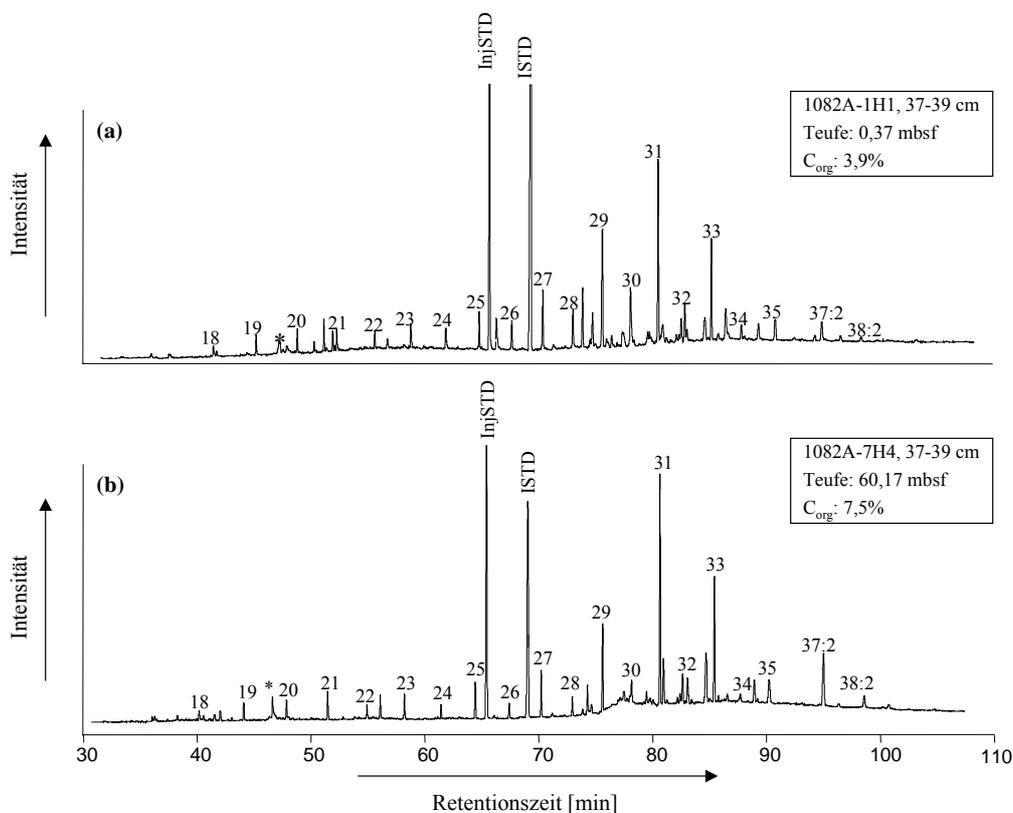
n-Alkane

Abb. 15 FID-Gaschromatogramme zweier ausgewählter charakteristischer Kohlenwasserstofffraktionen für die Bohrung 1082A,

(a) oberflächennahe Probe (1082A-1H1, 37-39 cm) aus dem Holozän,

(b) Probe aus dem MIS 16 (1082A-7H4, 37-39 cm).

Die Zahlen kennzeichnen die Kettenlängen der *n*-Alkane, C_{37:2}- und C_{38:2}-Alkadiene, * = Kontamination, ISTD = interner Standard, InjSTD = Injektionsstandard

Es wurden *n*-Alkane mit Kohlenstoffzahlen von C₁₇ bis C₃₅ detektiert. Das Verteilungsmuster der *n*-Alkane weist eine deutliche Bevorzugung der ungeradzahigen Homologen auf (Abb. 15) und zeigt in allen untersuchten Proben ein ausgeprägtes Maximum bei *n*-Hentriacontan, gefolgt von *n*-Nonacosan bzw. *n*-Tritriacontan. Dieses Verteilungsmuster steht im Einklang mit anderen Studien aus dem Untersuchungsgebiet (Huang et al., 2000; Güntner, 2000; Schefuß et al., 2003a, b). In keiner der untersuchten Proben wurde ein weiteres Maximum im kurzkettenigen Bereich zwischen C₁₅ und C₂₁ beobachtet. Die Homologen von C₁₇ bis C₂₆ sind nur in geringen Mengen nachweisbar. Das Vorkommen der langkettigen *n*-Alkane in diesen Sedimenten deutet auf einen Eintrag von terrestrischem organischem Material hin, da diese Komponenten typischerweise in terrestrischen Blattwachsen gefunden werden (Eglinton und Hamilton, 1967). Die Pflanzenwaxe lassen sich durch Regen oder Wind und besonders durch Sandstrahlung während eines Sturms leicht von der Blattoberfläche

entfernen (Simoneit, 1977). Der Eintrag dieser langkettigen *n*-Alkane in die Sedimente des Walfisch-Beckens erfolgt über äolischen Transport (Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981, 1987) in die marinen Sedimente, hauptsächlich durch südöstliche Winde aus den trockenen Gebieten des südlichen Afrikas, der Kalahari-Savanne und der Namib-Wüste (Schefuß, 2003b).

<i>n</i> -Alkane	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=94)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=94)
$\Sigma\text{C}_{27,29,31,33}$	3,8-23,2	9,1	7,9-63,8	25,8
Σ aller <i>n</i> -Alkane	5,7-40,3	15,5	12,0-88,7	42,8

Tabelle 1 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der untersuchten *n*-Alkane in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A. MAR = Massenakkumulationsrate

Die durchschnittliche Akkumulation der langkettigen *n*-Alkane ist im Vergleich zum Kongo-Fächer und Angola-Becken (Güntner, 2000; Schefuß et al., 2002) sehr niedrig (Tabelle 1), was auf die geringe Vegetationsbedeckung der Trockensavanne und Wüste auf dem benachbarten Kontinent zurückzuführen ist. Zusätzlich werden die terrigenen Lipide durch die hohe Produktivität in dem Küstenauftriebsgebiet durch marine Lipide verdünnt. Die in der Fraktion der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe dominierenden *n*-Alkane spielen quantitativ eine sehr stark untergeordnete Rolle, besitzen aber dennoch einen hohen Informationsgehalt unter organisch-geochemischen Aspekten.

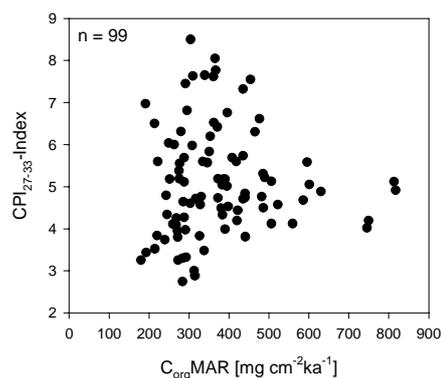


Abb. 16 Carbon Preference Index (CPI) aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Zur Beurteilung des Verhältnisses von ungeradzahligen zu geradzahligen *n*-Alkanen kann der CPI-Wert (Carbon Preference Index) herangezogen werden. Die CPI-Werte der *n*-Alkane in den Extrakten sind auffallend hoch (2,7 bis 8,5; Abb. 16) mit einem durchschnittlichen Wert von 5,1 und sind Ausdruck einer ausgeprägten Bevorzugung

der C₂₉-, C₃₁-, und C₃₃-Homologen. Die CPI-Werte aus Blattwachsen von höheren Landpflanzen liegen in einem Bereich von 3 bis 40,3 (McCaffrey et al., 1991 und die darin enthaltenen Quellen; Collister et al., 1994). Die hohen Werte in den untersuchten Sedimenten sind eindeutig eine Folge aus dem Eintrag von *n*-Alkanen aus höheren Landpflanzen. Die CPI-Werte zeigen keine Abhängigkeit von den Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (Abb. 16).

Pentazyklische Triterpenoide

Pentazyklische Triterpenoide, die ebenfalls als spezifische Marker für den Eintrag höherer Landpflanzen gelten (Comet und Eglinton, 1987), konnten in der aliphatischen/alizyklischen Kohlenwasserstofffraktion nicht nachgewiesen werden. Während die *n*-Alkane ubiquitär z.B. auch in atmosphärischen Stäuben und Aerosolen vorkommen (z.B. Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981, 1987), werden die pentazyklischen Triterpenoide wahrscheinlich hauptsächlich über fluviatile Transportwege mit den Resten höherer Landpflanzen in die Sedimente eingetragen. Ein Eintrag terrestrischen Materials aus fluviatilem Transport kann somit bei dieser Bohrlokation vernachlässigt werden.

Weitere aliphatische und alizyklische Kohlenwasserstoffe

Eine Besonderheit der Kohlenwasserstofffraktionen stellen die zweifach und dreifach ungesättigten *n*-Olefine mit einer Kettenlänge von 37 bzw. 38 Kohlenstoffatomen dar. Diese Verbindungen stammen vermutlich wie die langkettigen ungesättigten Alkenone von den Haptophyceen ab. Die *n*-Alkadiene wurden in allen 101 Proben identifiziert. Die dreifach ungesättigten C₃₇- und C₃₈-Kohlenwasserstoffe wurden in Kulturen der Coccolithophore *Emiliana huxleyi* nachgewiesen (Volkman et al., 1980a), jedoch wird selten über diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe in natürlichen Sedimentproben berichtet (Sikes et al., 1997; Rinna, 2001). Die langkettigen ungesättigten Alkenone stellen die Hauptkomponenten in den polaren Fraktionen (vgl. Kap. 5.3.1), und die Haptophyceen liefern somit einen bedeutsamen Beitrag zum sedimentären organischen Material.

Die Isoprenoide Pristan und Phytan sind nur in Spurengehalten nachweisbar ($<1\mu\text{g g}^{-1} C_{\text{org}}$) oder liegen unterhalb der Nachweisgrenze und liefern deshalb keine Informationen bezüglich der Paläoumweltbedingungen oder der Reife des organischen Materials. Auch in den älteren Proben befindet sich das organische Material noch in einem frühen Zustand der Diagenese, da ausschließlich das Ster-2-en und nicht die thermodynamisch stabileren Ster-4-ene und Ster-5-ene nachgewiesen wurden (Gagosian und Farrington, 1978; ten Haven et al., 1989).

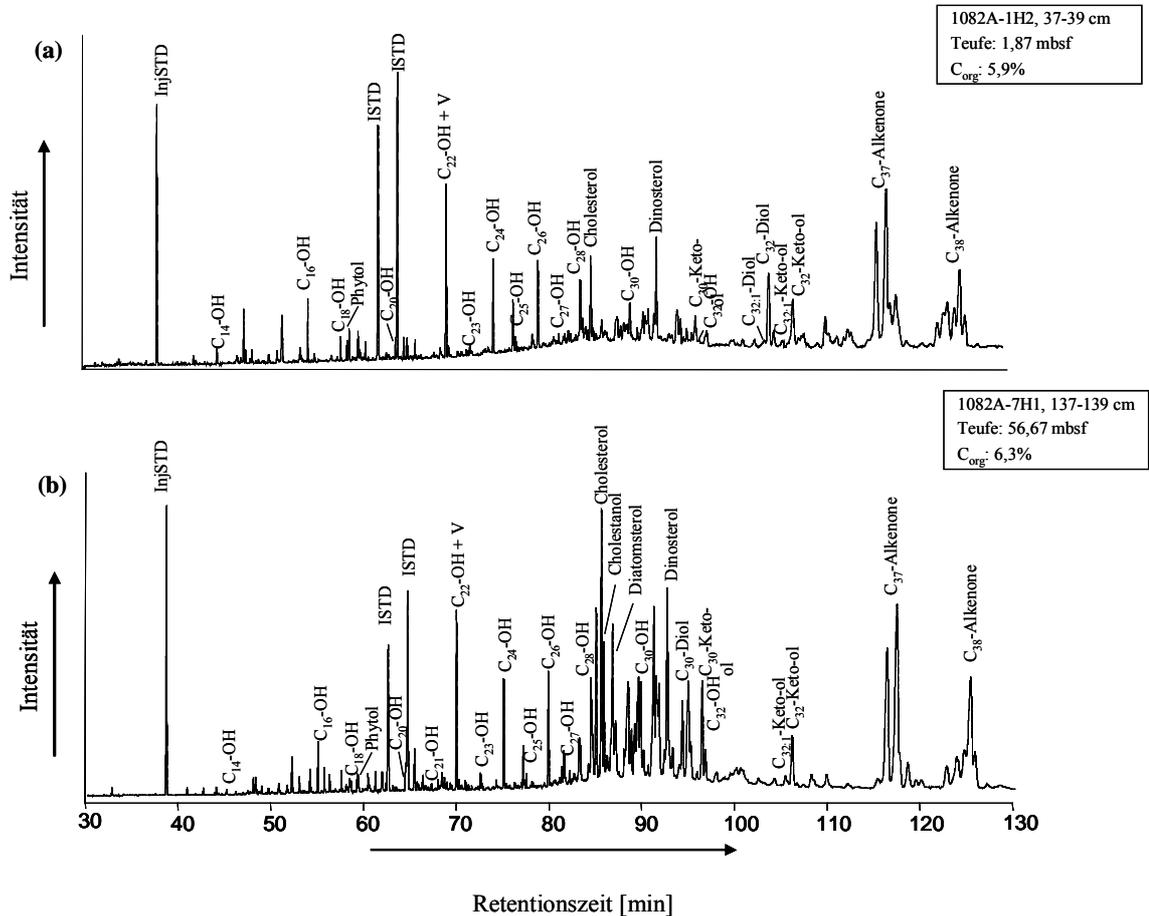
Freie und gebundene Lipide der NeutralfraktionAllgemeine Zusammensetzung

Abb. 17 FID-Gaschromatogramme zweier für die Bohrung 1082A charakteristischer polarer Neutralfraktionen

a) Probe 1082A-1H2, 37-39 cm aus dem MIS 2,

b) Probe 1082A-7H1, 137-139 cm aus dem MIS 16.

V = Verunreinigung (Phthalat koeluiert im Gaschromatogramm mit dem n - C_{22} -Alkohol; Auswertung über das GC/MS-Chromatogramm. ISTD = interner Standard, InjSTD = Injektionsstandard.

Die Neutralfraktionen der freien Lipide werden durch die Stoffklassen der n -Alkohole, Steroidalkohole, langkettigen Dirole, Keto-ole und Alkenone dominiert. Einige weitere Verbindungen und Verbindungsklassen sind in nur geringen Mengen oder in Spuren vorhanden, z.B. Phytol, Loliolid, Isololiolid und Hopanole (Abb. 17).

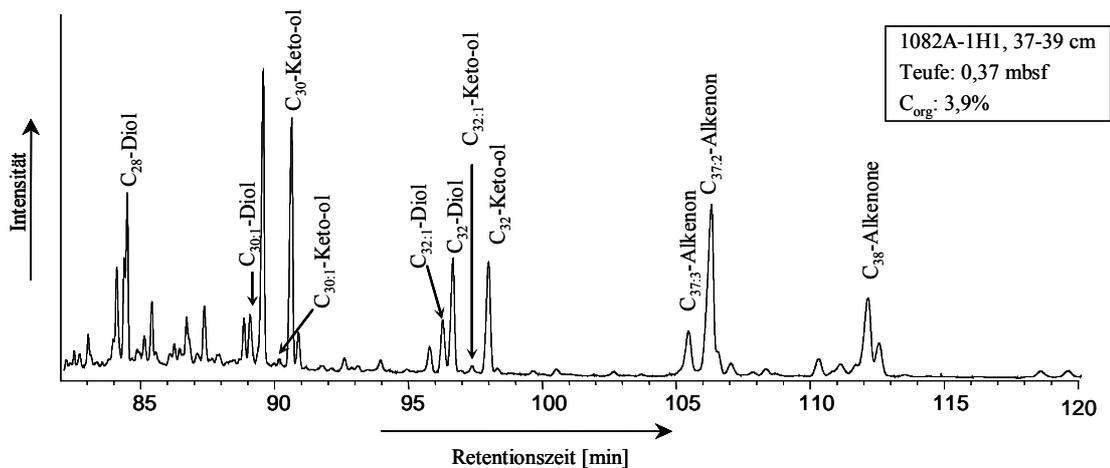


Abb. 18 FID-Gaschromatogramm einer polaren Neutralfraktion der bei der alkalischen Hydrolyse des Extraktionsrückstands freigesetzten Lipide; oberflächennahe Probe 1082A-1H1, 37-39 cm aus dem Holozän.

In der Neutralfraktion der gebundenen Lipide bilden *n*-Alkohole und Steroidalkohole die dominierenden Verbindungsklassen. Daneben wurden aber auch einfach ungesättigte *n*-Alkohole in signifikanten Mengen gefunden. Außerdem konnten Phytol und dessen Abbauprodukt 6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on in hohen Gehalten nachgewiesen werden. Alkenone, Dirole und Keto-ole sind keine Bestandteile der gebundenen Lipide.

***n*-Alkohole**

Freie *n*-Alkohole

In allen untersuchten Proben wurden *n*-Alkohole mit einer Kettenlänge zwischen 14 und 32 Kohlenstoffatomen nachgewiesen. Es liegt eine Verteilung mit geradzahlgiger Bevorzugung der langkettigen *n*-Alkohole vor. Die langkettigen *n*-Alkohole kommen wie die *n*-Alkane als Bestandteile epicuticularer Wachse höherer Landpflanzen vor (Eglinton und Hamilton, 1967; Kolattukudy, 1970) und repräsentieren damit ebenso einen Eintrag von terrigenem organischem Material. Die *n*-Alkoholverteilungen zeigen ein Maximum im langkettigen Bereich von C₂₄-C₂₈. Docosan-1-ol koeluiert im Gaschromatogramm mit einem Weichmacher. Abschätzungen aus Massenfragmentogrammen ausgewählter Proben zeigen, dass dieser Alkohol in deutlich niedrigeren Gehalten als Tetracosan-1-ol vorliegt. Kurzkettige Alkohole von C₁₂ bis C₂₁ treten nur in geringen Mengen auf. Die vier wichtigsten geradzahlgigen Verbindungen sind Tetracosan-1-ol, Hexacosan-1-ol, Octacosan-1-ol und Tricontan-1-ol mit etwas höheren Gehalten als die langkettigen terrestrischen *n*-Alkane (Tabelle 2).

<i>n</i>-Alkohole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)
$\Sigma\text{C}_{24,26,28,30}$	9,2-87,2	27,2	30,7-138	70,7

Tabelle 2 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der C_{24} -, C_{26} -, C_{28} - und C_{30} -*n*-Alkohole in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A. MAR = Massenakkumulationsrate

Ähnlich wie die *n*-Alkane sind die Gehalte der langkettigen *n*-Alkohole in den Sedimenten sehr gering. Dies wird, wie bei den *n*-Alkanen angesprochen, auf den geringen äolischen Eintrag von Bestandteilen terrestrischer savannen- und wüstenartiger Vegetation zurückgeführt, die zusätzlich durch marines organisches Material verdünnt werden.

Gebundene *n*-Alkohole

Nach der Hydrolyse der Extraktionsrückstände wurden in der Neutralfraktion *n*-Alkohole mit Kohlenstoffzahlen zwischen 12 und 30 detektiert. Die langkettigen Alkohole Octacosan-1-ol und Triacontan-1-ol, die in der Neutralfraktion der freien Lipide deutlich angereichert sind, lassen sich hier nur in Spuren nachweisen (Abb. 18). Damit zeigt die *n*-Alkoholverteilung der gebundenen im Vergleich zu den freien *n*-Alkoholen eine Verschiebung zu niedrigeren Homologen. Das Maximum liegt hier im Bereich von C_{20} - C_{22} (Abb. 19). Hohe Gehalte an Docosan-1-ol wurden von Cranwell (1981) auf einen direkten Eintrag von Algen zersetzenden Mikroorganismen zurückgeführt. Die Dominanz der kurzkettigen Verbindungen weist somit auf einen erhöhten marinen Eintrag hin, die gebundenen Alkoholverteilungen spiegeln also eher als die freien sedimentären *n*-Alkohole die autochthonen Einträge wider (Albaigés et al., 1984). Die auf den organischen Kohlenstoff normierten Gehalte der gebundenen *n*-Alkohole sind deutlich höher als die der freien *n*-Alkohole (Abb. 19).

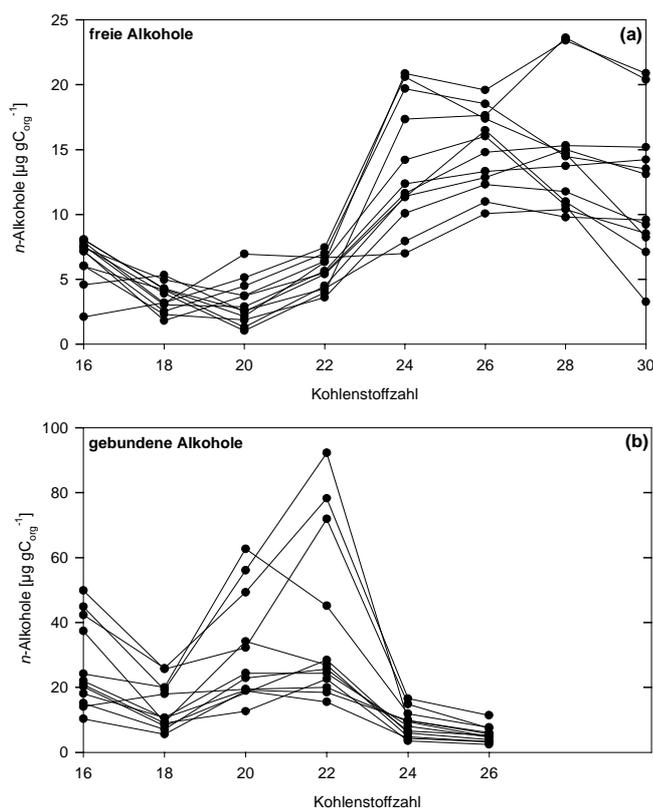


Abb. 19 Überlagerungsdiagramme der *n*-Alkoholverteilungen (GC) ausgewählter Proben (Probenbezeichnung, Teufe, Sedimentalter und Biomarkergehalte siehe Anhang, Tabellen 18 bis 21) aus der Bohrung 1082A.

(a) *n*-Alkoholverteilungen der freien Alkohole

(b) *n*-Alkoholverteilungen der gebundenen, nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands freigesetzten Alkohole.

Auf die Darstellung der ungeradzahligigen *n*-Alkohole wurde verzichtet, da sie nur in Spuren vorliegen.

Gebundene ungesättigte Alkohole

Neben den gesättigten *n*-Alkoholen wurden jeweils noch drei einfach ungesättigte *n*-C_{22:1}-, *n*-C_{24:1}- und *n*-C_{26:1}-Olefine mit unbekannter Position und Konfiguration der Doppelbindung in zum Teil erheblichen Mengen nach der alkalischen Hydrolyse des Extraktionsrückstands detektiert. Octacosen-1-ol tritt in allen Proben in größeren Mengen auf. Diese Komponenten wurden auch in anderen Ablagerungsräumen mit hohem Gehalt an organischem Kohlenstoff nachgewiesen, so z.B. in Sedimenten vom kalifornischen Kontinentalrand (Mangelsdorf, 2000) und in Mittelmeersapropelen (Rullkötter et al., 1998; Rinna, 2001). In diesen Sedimenten wurden sie im Laufe der Diagenese freigesetzt und somit im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit in der polaren Fraktion der freien Lipide gefunden.

ungesättigte <i>n</i> -Alkohole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=12)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=12)
$\Sigma\text{C}_{22:1,24:1,26:1}$	0,6-57,8	18,4	12,1-227	75,0

Tabelle 3 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der gebundenen ungesättigten $\text{C}_{22:1}$ -, $\text{C}_{24:1}$ und $\text{C}_{26:1}$ -*n*-Alkohole in einigen ausgesuchten Sedimentproben aus der Bohrung 1082A.

Das Auftreten langkettiger ungesättigter *n*-Alkohole in marinen Kontinentalrandsedimenten ist im Allgemeinen selten. Die Herkunft dieser Verbindungen ist bislang nicht eindeutig geklärt. Es wurden einfach und zweifach ungesättigte *n*- C_{30} - bis *n*- C_{32} -Alkohole in signifikanten Mengen in marinen Eustigmatophyceen der Art *Nannochloropsis* gefunden (Volkman et al., 1992), was einen marinen Ursprung dieser Komponenten nahe legt. Generell sind ungesättigte Verbindungen eher charakteristisch für marine Quellen (Volkman et al., 1987; Rullkötter et al., 1998; Volkman et al., 1998).

Steroidalkohole

Die wichtigsten A-Ring-des-Methyl-Sterole sind die gesättigten Stanole und die ungesättigten Δ^5 -, Δ^{22} - und $\Delta^{5,22}$ -Sterole mit unterschiedlicher Substitution der Seitenkette. Die 4-Methylsterole werden im Allgemeinen von $4\alpha,23,24$ -Trimethylcholest-22-en-3 β -ol (Dinosterol) und zwei gesättigten Analoga dieser Verbindung dominiert. Komplexe sedimentäre Steroidverteilungen gelten als typische Anzeiger für den Eintrag durch eine Vielzahl (planktonischer) Organismen (Brassell, 1980). Die C_{29} -Steroide 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (β -Sitosterol) und 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol sind Hauptsterole höherer Landpflanzen (Huang und Meinschein, 1976, 1979) und bilden in küstennahen Sedimentationsräumen einen Hinweis auf eingetragenes organisches Material terrigenen Ursprungs. Viele Untersuchungen haben gezeigt, dass die meisten Steroidalkohole nicht ausschließlich einer Gruppe von Organismen zuzuordnen sind (Volkman, 1986 und die darin enthaltenen Zitate; vgl. Kap. 3.7), und es mehren sich die Zweifel an einer derartig vereinfachten Interpretation der Sterolverteilungen, insbesondere in Sedimenten aus Hochproduktivitätszonen mit einem hohen Eintrag mariner Biomasse. So werden C_{29} -Steroidalkohole auch in Sedimenten gefunden, in denen das organische Material überwiegend mariner Herkunft ist (Mittelmeer: Rullkötter et al., 1998; Rinna, 2001; Arabisches Meer: Schulte, 1997; Peru: Volkman et al., 1987; Wakeham, 1987). Das Vorkommen in

Hochproduktivitätsgebieten wird auf eine planktonische Quelle zurückgeführt, wenn auch über die Quelle der eintragenden Organismen zurzeit noch spekuliert wird (Volkman, 1986; Volkman et al., 1998). β -Sitosterol wurde in Diatomeen, Grünalgen (Volkman, 1986; Barrett et al., 1995) und Eustigmatophyceen wie *Nannochloropsis gaditana* gefunden (Méjanelle et al., 2003), in der β -Sitosterol und Cholesterol die Hauptkomponenten stellen.

Freie Steroidalkohole

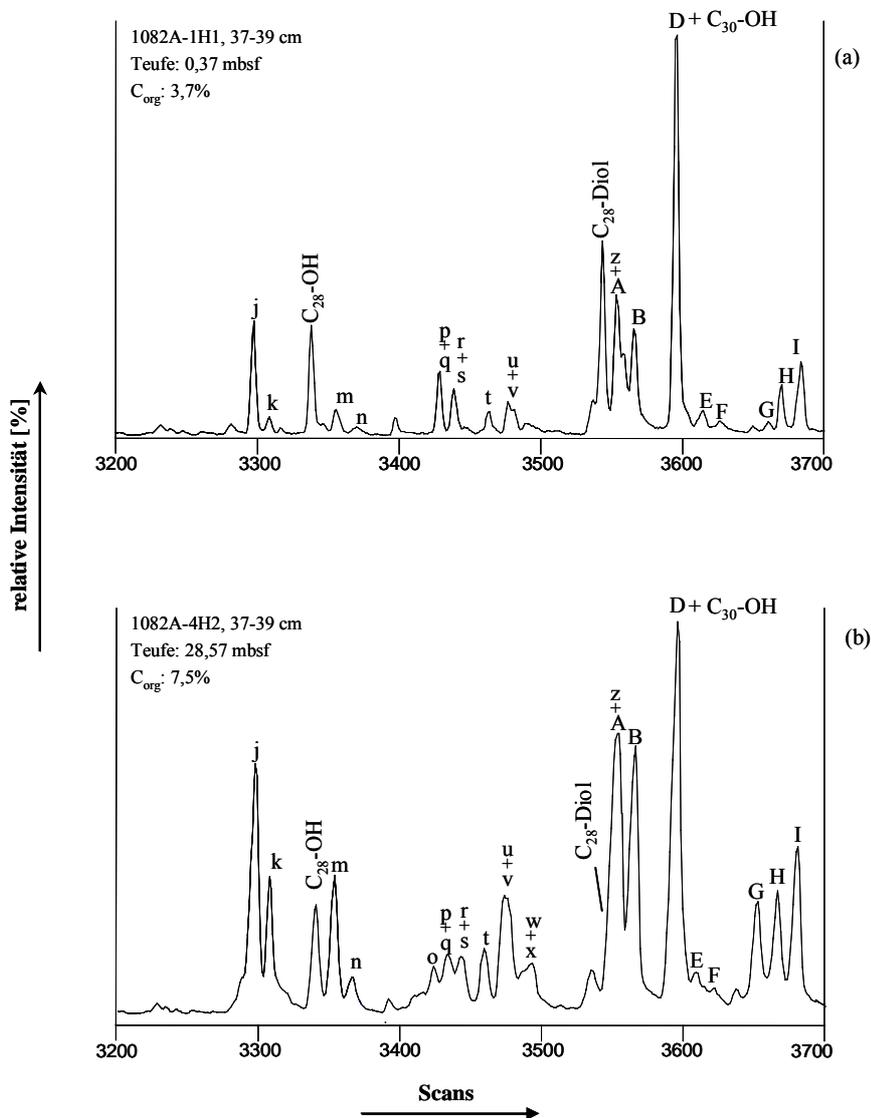


Abb. 20 Elutionsbereich der freien Steroidalkohole in ausgewählten rekonstruierten Totalionen-chromatogrammen (RIC) für die Bohrung 1082A,
 a) Probe 1082A-1H1, 37-39 cm aus dem Holozän,
 b) Probe 1082A-4H2, 37-39 cm aus dem MIS 9.
 Zuordnung der einzelnen Steroide zu den Kennzeichnungen in Tabelle 4.

5. Ergebnisse und Diskussion

Kennzeichnung	Verbindung
a	24-nor-Cholesta-5,22(E)-dien-3 β -ol,
b	24-nor-Cholest-22(E)-en-3 β -ol
c	24-nor-5 α -Cholestan-3 β -ol
d	5 β -Cholestan-3 β -ol
e	5 β -Cholestan-3 α -ol
f	27-nor-24-Methylcholesta-5,22(E)-dien-3 β -ol
g	27-nor-24-Methylcholest-22(E)-en-3 β -ol
h	Cholesta-5,22-dien-3 β -ol
i	5 α -Cholest-22(E)-en-3 β -ol
j	Cholest-5-en-3 β -ol (Cholesterol)
k	5 α -Cholestan-3 β -ol
l	27-nor-24-Methyl-5 α -cholestan-3 β -ol
m	24-Methylcholesta-5,22(E)-dien-3 β -ol (Diatomsterol)
n	24-Methyl-5 α -cholest-22(E)-en-3 β -ol
o	4 α -Methylcholestan-3 β -ol ?
p	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol
q	24-Methyl-5 α -cholest-5-en-3 β -ol
r	24-Methyl-5 α -cholesta-24(28)-en-3 β -ol
s	24-Methyl-5 α -cholestan-3 β -ol
t	23,24-Dimethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol
u	23,24-Dimethyl-5 α -cholesta-22(E)-en-3 β -ol
v	24-Ethylcholesta-5,22(E)-dien-3 β -ol
w	4 α ,24-Dimethyl-5 α -cholest-22(E)-en-3 β -ol
x	C ₂₉ -Stenol
y	23,24-Dimethylcholest-5-en-3 β -ol
z	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (Sitosterol)
A	23,24-Dimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol
B	24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol (Sitostanol)
C	24-Ethylcholesta-5,22(28)-dien-3 β -ol
D	4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol (Dinosterol koeluiert mit dem n-C ₃₀ -Alkohol)
E	C ₃₀ -Cholest-22-en-3 β -ol
F	24-Ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol
G	4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol
H	4 α ,23(S),24(R)-Trimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol
I	4 α ,23(R),24(R)-Trimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol

Tabelle 4 Zuordnung der einzelnen Steroide zu den Kennzeichnungen in den Abb. 20 und 21. Strukturen siehe Anhang.

In der Neutralfraktion der freien Lipide wurden Steroidalkohole mit Kohlenstoffzahlen von 27 bis 30 in allen untersuchten Proben identifiziert (Abb. 20). Die Sterolverteilungen der freien Lipide zeigen eine relativ einfache Zusammensetzung der Komponenten. Es wurden nur ca. 10 Verbindungen in quantifizierbaren Mengen nachgewiesen (Abb. 20). Eine Anzahl von Steroidalkoholen ist nur in Spuren vorhanden. Zu den Hauptkomponenten der Sterole gehören in allen untersuchten Proben die Verbindungen Cholest-5-en-3 β -ol (Cholesterol; j), 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol

(β -Sitosterol; z) und dessen gesättigtes Analogon 24-Ethylcholestan-3 β -ol (B) sowie 4 α ,23,24-Trimethylcholest-22-en-3 β -ol (Dinosterol; D), das die höchsten Gehalte in allen untersuchten Proben aufweist. 5 α -Cholestan-3 β -ol (Cholestanol; k) und 24-Methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol (Diatomsterol; m) liegen erst in den tiefer versenkten Proben in höheren Gehalten vor (Abb. 20b). In Verbindung mit der Gruppenzusammensetzung der freien Lipide mit einer deutlichen Dominanz mariner Biomarker sind die hohen Gehalte der freien C₂₉-Sterole (Abb. 20) ein Zeichen dafür, dass marine Algen bedeutsame Produzenten dieser Sterole darstellen können.

Die relativen Anteile der freien Steroidalkohole am organischen Material liegen zwischen 23,9 und 358 $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ und befinden sich somit in der gleichen Größenordnung wie die Sterolgehalte in den Sedimenten aus dem Angola- und dem Kap-Becken (Hinrichs et al., 1999)

Σ freie Sterole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)
	7,2-246	63,8	23,9-358	158

Tabelle 5 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der freien Sterole in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Eine relativ einfache Sterolverteilung wurde ebenfalls in der Studie von Hinrichs et al. (1999) in den Sedimenten beobachtet, die unter einem Hochproduktivitätsgebiet im östlichen Atlantik abgelagert wurden. Sowohl die Sedimente aus dem Angola-Becken als auch die aus dem Kap-Becken zeigen diese einfache Zusammensetzung. Im Gesamtextrakt wurden von Hinrichs et al. (1999) nur fünf Steroidalkohole in quantifizierbaren Mengen detektiert. Die Hauptkomponenten der Sterole stellten die Verbindungen Cholest-5-en-3 β -ol (Cholesterol), 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (β -Sitosterol), 24-Ethylcholestan-3 β -ol und 4 α ,23,24-Trimethylcholest-22-en-3 β -ol (Dinosterol). In den Sedimenten aus dem Angola- und dem Kap-Becken konnte kein oder nur in Spuren Diatomsterol detektiert werden.

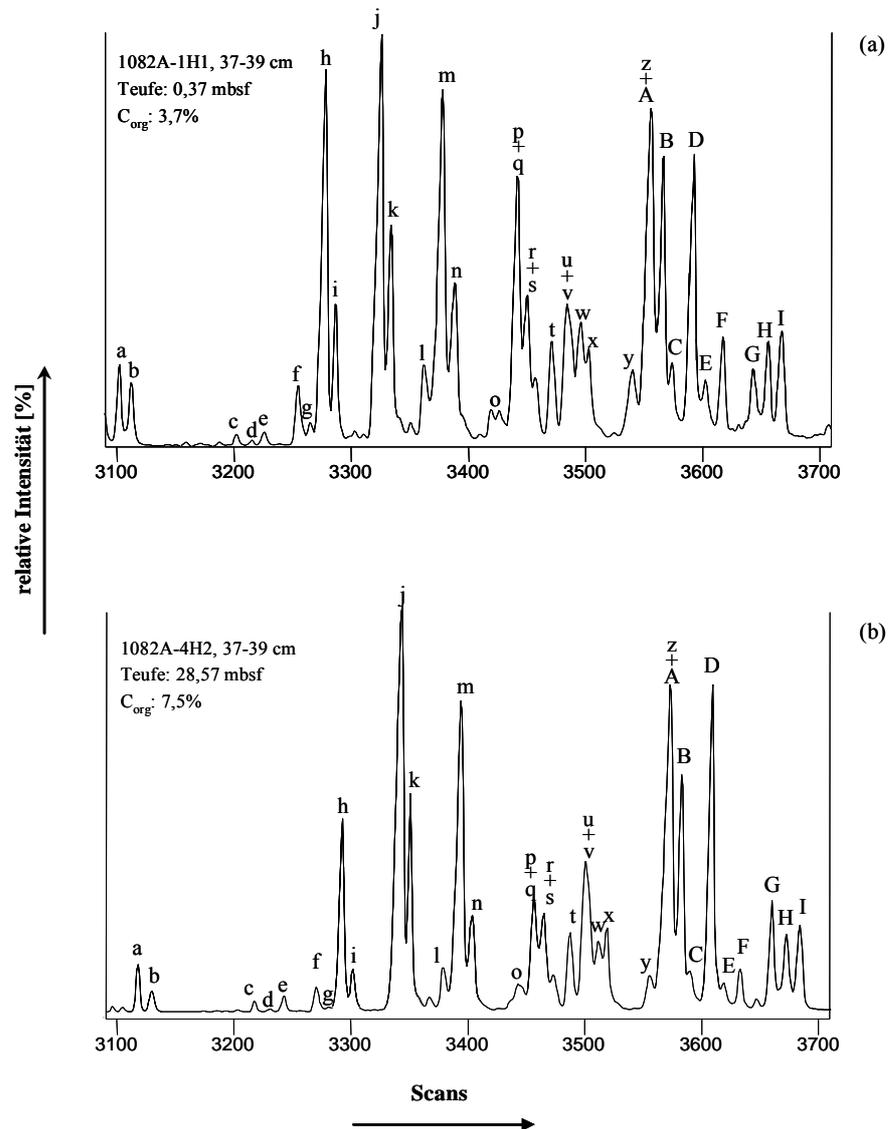
Gebundene Steroidalkohole

Abb. 21 Elutionsbereich der nach alkalischer Hydrolyse freigesetzten Steroidalkohole in ausgewählten rekonstruierten Totalionenchromatogrammen (RIC).

a) Probe 1082A-1H1, 37-39 cm aus dem Holozän,

b) Probe 1082A-4H2, 37-39 cm aus dem MIS 9.

Zuordnung der einzelnen Steroide zu den Kennzeichnungen in Tabelle 4.

Die durch Hydrolyse aus den Extraktionsrückständen freigesetzten Steroidalkohole weisen Kohlenstoffzahlen von 26 bis 30 auf. Die Steroidalkohole sind aus quantitativer Sicht eine der bedeutendsten Stoffgruppen des analysierten Anteils der Neutralfraktion der gebundenen Lipide (Tabelle 6). Die Sterolverteilungen in den gebundenen Lipiden sind mit deutlich mehr als 40 unterschiedlichen Komponenten komplex zusammengesetzt. Die freigesetzten estergebundenen Steroidalkohole mit 26 Kohlenstoffatomen wurden nur in geringen Mengen gefunden. Bei den beiden

abgebildeten Sterolverteilungen (Abb. 21) handelt es sich um eine oberflächennahe Probe und eine deutlich tiefer versenkte Probe. Ein deutlicher Hinweis darauf, dass Sterole in frisch abgelagertem organischem Material als Ester vorliegen und mit fortschreitender Diagenese hydrolytisch freigesetzt werden, ist die signifikant höhere Gesamtsterolmenge von $820 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}^{-1}$ in der Probe 1082A-1H1, 37-39 cm verglichen mit $310 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}^{-1}$ in der Probe 1082A-4H2, 37-39 cm, d.h. eine deutliche Abnahme mit zunehmender Versenkung der Sedimente. Das gleiche Ergebnis erzielte Rinna (1995) bei der alkalischen Hydrolyse der Bitumenfraktion von Sedimenten aus dem Santa-Barbara-Becken (ODP Leg 146, Site 893A). Auch hier zeigte sich, dass die alkalische Hydrolyse aus den oberflächennahen Proben einen erheblichen Anteil an veresterten, aus marinen Quellen stammenden Komponenten wie Cholesta-5,22-dien-3 β -ol, Cholesterol, 5 α -Cholestan-3 β -ol und das C₂₈-Sterol 24-Methyl-5,22-dien-3 β -ol freisetzt. In den tiefer versenkten Proben spielte der veresterte Anteil nur noch eine untergeordnete bzw. keine Rolle mehr.

Σ gebundene Sterole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=12)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=12)
	72,7-250	151	310-844	520

Tabelle 6 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der gebundenen Sterole in einigen ausgewählten Sedimentproben (Probenauswahl siehe Anhang, Tabellen 18 bis 21) aus der Bohrung 1082A.

Die durchschnittlichen Gehalte der gebundenen Sterole liegen ca. um den Faktor 3,5 höher als die der freien Sterole ($520 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}^{-1}$ vs. $158 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}^{-1}$). Die veresterten Steroidalkohole werden durch die C₂₇-C₂₉-des-Methyl-Sterole dominiert. Die Verteilung der gebundenen Sterole zeigt im Gegensatz zu der der freien Sterole, hohe Gehalte an C₂₇- und C₂₈-des-Methyl-Sterolen. Dieser Unterschied wird auf die Labilität der des-Methyl-Sterole im Gegensatz zu den 4-Methyl-Sterolen zurückgeführt (Wakeham, 1987). So wird durch das Fehlen der Doppelbindung an C-5 Dinosterol gegenüber dem Abbau in planktonischen Nahrungsketten stabiler (Harvey et al., 1989). Die veresterten Sterole sind gegenüber einer selektiven Biodegradation weniger anfällig als die freien Sterole, was sich in der höheren des-Methyl-Sterolmenge bemerkbar macht (Peace et al., 1998). Ein zusätzlicher Effekt der Veresterung ist die Erhaltung der originalen Strukturelemente der biologischen Quelle (Cranwell und Volkman, 1981; Cranwell, 1986). Die gebundenen Sterole repräsentieren die Verteilung, die von der Phytoplanktonvergesellschaftung biosynthetisiert wird (Peace et al., 1998).

Langkettige Alkenone

Am Ende des Gaschromatogramms der Neutralfraktion eluieren die langkettigen zwei- und dreifach ungesättigten langkettigen C₃₇-C₃₉ Methyl- und Ethylketone. Diese Alkenone konnten in allen untersuchten Proben in hohen bis sehr hohen Gehalten nachgewiesen werden und stellen somit eine der Hauptkomponenten der Neutralfraktion dar. Vierfach ungesättigte langkettige C₃₇-Alkenone wurden nicht detektiert. Die in jüngster Zeit in Sedimenten von der Lüderitz-Auftriebszelle vor Namibia (ODP Leg 175, Site 1084) nachgewiesenen Verbindungen mit 36 bzw. 40 Kohlenstoffatomen (Marlow et al., 2001) wurden ebenfalls nicht gefunden. Alkenone werden von den Haptophyceen biosynthetisiert. Die hohen Gehalte in den Lipidextrakten zeigen, dass die Algen der Klasse der *Haptophyceae* wichtige Eintragsorganismen für das organische Material darstellen (Tabelle 7).

Σ C ₃₇ -Alkenone	MAR [μg cm ⁻² ka ⁻¹]		μg/gC _{org}	
	Variation	Ø (n=101)	Variation	Ø (n=101)
	9,2-485	147	64,1-888	381

Tabelle 7 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte der Summe der C₃₇-Alkenone in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Der Grad der Unsättigung ändert sich mit der Umgebungstemperatur und bildet somit die Grundlage für den U₃₇^{k'}-Parameter zur Abschätzung der Paläooberflächenwassertemperatur (Brassell et al., 1986; Prahl und Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988). Die Bestimmung des Unsättigungsgrads U₃₇^{k'} und der daraus abgeleiteten Paläooberflächenwassertemperaturen ist aufgrund der hohen Einzelgehalte der Alkenone und der niedrigen Gehalte der im gleichen Retentionszeitbereich eluierenden ungesättigten langkettigen Methyl- und Ethylester mit hoher Zuverlässigkeit möglich.

Die Frage bezüglich der Anwendbarkeit dieser Gleichung über längere geologische Zeiträume stellt sich insbesondere im Hinblick auf die lange Kernsequenz, die 770 ka umfasst. Die Coccolithophoride *Emiliana huxleyi* ist im modernen Ozean die dominierende Quelle für Alkenone in den Sedimenten (Brassell, 1993). Zum ersten Mal tritt *Emiliana huxleyi* vor etwa 265 ka (Marines Isotopen-Stadium 8) auf und ist in den niedrigeren Breiten seit dem MIS 5 und in den höheren Breiten seit dem MIS 4 (Hay, 1977; Müller et al., 1997; Thierstein et al., 1977) die dominierende Coccolithophoridenart. Die Coccolithophore *Gephyrocapsa oceanica* war die davor dominierende Art, die ebenfalls in der Lage ist, Alkenone zu biosynthetisieren

(Volkman et al., 1995). *Gephyrocapsa oceanica* entwickelte sich während des frühen bis mittleren Quartärs (Beginn des Quartärs etwa vor 1,8 Mio. Jahren). Es gibt jedoch auch Arten der Gattung *Gephyrocapsa*, die seit dem Pliozän bekannt sind (Gartner, 1977; Samtleben, 1980). Bei Untersuchungen an Sedimenten bis zurück in das frühe Tertiär und die Kreidezeit (Marlowe et al., 1984; Farrimond et al., 1986; Haug, 1996; van der Smissen, 1998) wurden ebenfalls Alkenone mit unterschiedlichen Un sättigungsgraden beobachtet. Es muss folglich andere Arten gegeben haben, welche Alkenone biosynthetisiert haben, die eine Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur zeigten. Dazu gehörten wahrscheinlich andere lebende bzw. ausgestorbene Arten der Gattung *Gephyrocapsa*.

Die Anwendbarkeit der auf der Algenart *Emiliania huxleyi* beruhenden Kalibrierfunktion zur Bestimmung der Oberflächenwassertemperatur für den Zeitraum der letzten 400 ka ist trotz des Wechsels der beiden Coccolithophoridenarten gegeben (Müller et al., 1997). Für die älteren untersuchten Sedimente scheinen die bestimmten Paläooberflächenwassertemperaturen eine vernünftige Abschätzung darzustellen.

Neben der Umgebungstemperatur können andere Einflussfaktoren möglicherweise eine Änderung des Verhältnisses der Alkenonunsättigungsgrade hervorrufen. Erniedrigte Oberflächenwassersalinitäten, die z.B. eine Folge von erhöhtem Frischwassereintrag sein können („Heinrich-Ereignisse“ im Nordatlantik, hervorgerufen durch kurzfristige Schmelzprozesse in der arktischen Polarregion; Heinrich, 1988), können unabhängig von der Wassertemperatur den relativen Anteil des vierfach ungesättigten C₃₇-Alkenons ansteigen lassen (Rosell-Melé, 1998; Rosell-Melé und Comes, 1999; Bard et al., 2000). Auch ein direkter Einfluss wechselnder Oberflächenwassersalinitäten auf das Verhältnis der zwei- und dreifach ungesättigten Alkenone wird diskutiert (Sonzogni et al., 1997; Rosell-Melé, 1998; Schulz et al., 2000). Ebenfalls ist der Einfluss der unterschiedlichen Abbauraten der zwei- und dreifach ungesättigten Methylketone durch oxidative diagenetische Umwandlung auf den U₃₇^{k'}-Index kontrovers diskutiert worden (Prah et al., 1989a; Hoefs et al., 1998; Teece et al., 1998; Gong und Hollander, 1999). Oft handelt es sich jedoch hierbei um ein analytisches Problem als Folge von sehr geringen Gehalten an Alkenonen im untersuchten Sediment, die zu einer fehlerhaften Alkenontemperaturbestimmung führen (Harvey, 2000; Herbert, 2001). Aufgrund der sehr hohen Alkenongehalte in den Sedimenten von der nördlichen Benguela-Stromregion ist eine derartige fehlerhafte Temperaturbestimmung jedoch eher unwahrscheinlich.

Langkettige Diole, Keto-ole

Die langkettigen Diole und Keto-ole mit einer funktionellen Gruppe in Position 1 und einer Gruppe in der Mitte des Alkylrests verteilen sich bei der in dieser Arbeit vorgenommenen Gruppentrennung (KOH-Säule) sowohl auf die Säure- als auch auf die Neutralfraktion. Aus diesem Grund erfolgte die Quantifizierung dieser Verbindungen aus der Heterokomponentenfraktion (NSO-Fraktion), die vor der Trennung in eine Säure- und eine Neutralkomponentenfraktion erhalten wird.

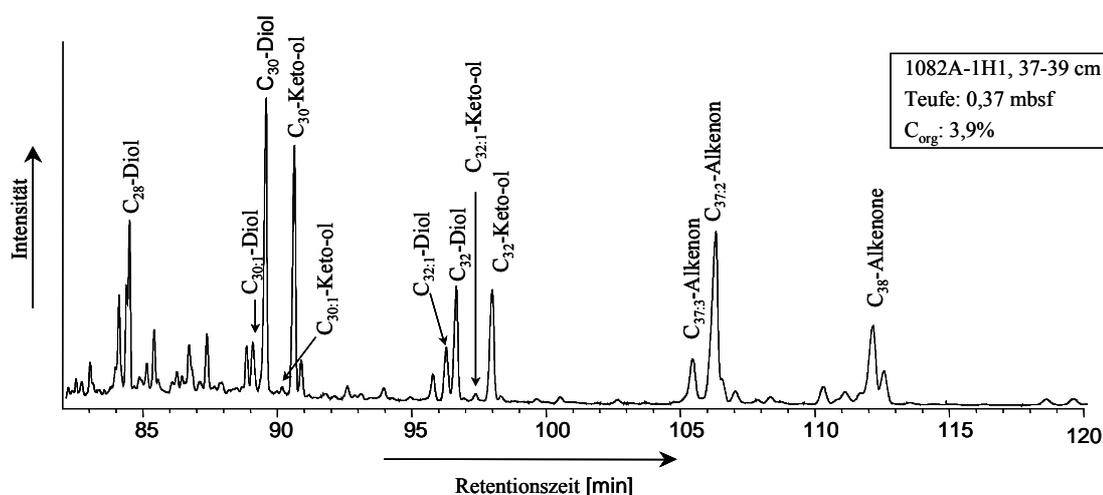


Abb. 22 Ausschnitt aus einem ausgewählten Gaschromatogramm der Heterokomponentenfraktion (NSO-Fraktion) für die Bohrung 1082A.

Die langkettigen *n*-Alkan-1,*n*-dirole (Dirole) und die *n*-Alkan-*n*-on-1-ole (Keto-ole) mit Kettenlängen von C₂₈ bis C₃₂ Kohlenstoffatomen gehören zu einer weiteren Gruppe von Lipiden, die quantitativ zu den wichtigsten Komponenten der Extrakte zählen. Stellungsisomere der Dirole und Keto-ole gleicher Kohlenstoffzahl koeluiieren unter den in dieser Studie gewählten GC-Bedingungen. Eine getrennte Bestimmung der einzelnen Isomere ist mit Hilfe der Massenspektrometrie möglich, da sich die koeluiierenden Isomere aufgrund charakteristischer Fragmentionen eindeutig unterscheiden lassen.

Die Verteilungen der Dirole und Keto-ole werden eindeutig von den geradzahigen Homologen dominiert. Die ungeradzahigen Verbindungen wurden nur in Spuren nachgewiesen. In fast allen untersuchten Proben stellt das C₂₈-Diol die Hauptkomponente, gefolgt von dem C₃₀-Diol. Neben den gesättigten Verbindungen weisen die Sedimente noch ein ungesättigtes C_{30,1}- und ein C_{32,1}-Diol auf.

Quantitativ zu den wichtigsten Diolisomeren gehören die C₂₈- und C₃₀-1,14-Dirole, wobei das C₂₈-1,14-Dirole die Hauptkomponente stellt. Es wurden aber auch C_{30,1}-1,14-

Dirole gefunden. Die hohen Gehalte des C₂₈-1,14-Diols wurden ebenfalls von Versteegh et al. (2000) und Sinninghe Damsté et al. (2003) in Sedimenten südlich der Angola-Benguela-Front beobachtet. Das 1,14-Isomer kann mehr als 80% der C₂₈-Dirole ausmachen, wogegen das 1,14-Isomer bei den C₃₀-Diolen in relativ geringen Anteilen vorhanden ist. In den Sedimenten, in denen das C₂₈-Diol dominiert, werden in der Regel auch das einfach ungesättigte C₃₀-1,14-Diol gefunden (Sinninghe Damsté et al., 2003).

Σ C₂₈-, C₃₀-, C₃₂-Dirole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	Ø (n=101)	Variation	Ø (n=101)
(a)	13,8-221	76,0	41,0-451	197

Σ C₃₀-, C₃₂- Keto-ole	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	Ø (n=101)	Variation	Ø (n=101)
(b)	6,7-87,5	25,5	14,6-301	70,4

Tabelle 8 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte a) der Summe der C₂₈-, C₃₀- und C₃₂-Dirole und b) der Summe der C₃₀- und C₃₂-Keto-ole in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Die *n*-Alkan-1,*n*-dirole weisen um etwa 35% höhere durchschnittliche Gehalte auf als die Keto-ole (Tabelle 8). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Dirole und Keto-ole wurde vermutet, dass es sich bei den Keto-olen um Oxidationsprodukte der Dirole handelt (vgl. Kap. 3.8; ten Haven et al., 1992; Versteegh et al., 1997; Ferreira et al., 2001).

Die Verbindungsklasse der Keto-ole wird in den Sedimenten vor der Küste Namibias von der C₃₀-Verbindung dominiert, gefolgt von dem C₃₂-Keto-ol. Die C₂₈-Verbindung ist nur in Spuren enthalten, obwohl das C₂₈-1,14-Diol die dominierende Komponente in den Sedimenten darstellt. Es konnten jedoch in keiner untersuchten Probe 14-Keto-1-ole nachwiesen werden. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Keto-ole keine Diagenese-Produkte der entsprechenden Dirole darstellen. Die Keto-ole weisen ebenfalls eine ungesättigte C_{32:1}-Verbindung und in Spuren eine C_{30:1}-Verbindung auf.

Die hohen Gehalte des C₂₈-1,14-Diols und der fehlende Nachweis der C₂₈-14-Keto-1-ole in allen untersuchten Proben deuten auf eine Oxidation der 1,13- und 1,15-Dirole hin, obwohl es chemisch gesehen zunächst keine ersichtliche Begründung für so einen selektiven Prozess gibt (Sinninghe Damsté et al., 2003). Diese Beobachtungen weisen auf unterschiedliche Quellen der Dirole hin: *Proboscia*-Diatomeen produzieren speziell die C₂₈-, C_{28:1}-, C₃₀- und C_{30:1}-1,14-Dirole (Sinninghe Damsté et al., 2003). Die

unterschiedliche Isotopenzusammensetzung der einzelnen Isomere der Diole und Keto-ole in Oberflächensedimenten des Arabischen Meers unterstützen die Theorie, dass es unterschiedliche biologische Quellen für die 1,14- und die anderen Diole gibt. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des C_{32} -Diols (60% 1,15-Isomer, 40% 1,17-Isomer) sind an ^{13}C angereichert, während das C_{28} -1,14-Diol und das $\text{C}_{30:1}$ -1,14-Diol an ^{13}C abgereichert sind. Die Kohlenstoffisotopenverteilung des C_{30} -Diols (60% 1,14-Isomer, 40% 1,15-Isomer) liegt zwischen diesen Werten. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C_{30} - und C_{32} -Keto-ole (hauptsächlich 1,15-Isomere) ähneln denen der C_{32} -1,15-Diole, unterscheiden sich jedoch signifikant von denen der 1,14-Diole (Versteegh et al., 1997; Sinninghe Damsté et al., 2003). Wie Sedimentfallenuntersuchungen gezeigt haben (Koenig et al., 2001), werden diese Diatomeen möglicherweise aufgrund ihrer Größe (bis zu 1 mm Länge) und durch das rasche Absinken der Kotpillen schnell durch die Wassersäule in das Sediment transportiert. Im Sediment sind die Diatomeen durch eine Silikatschale geschützt, die sich nur langsam auflöst. Infolgedessen sind die 1,14-Diole möglicherweise nicht so lange dem Sauerstoff ausgesetzt und können nur wenig 14-Keto-1-ole bilden (Sinninghe Damsté et al., 2003). Die 1,13- und die 1,15-Diole werden sehr wahrscheinlich von Mikroalgen produziert, die keine Silikatschale haben (wie die Eustigmatophyceen) und sind dadurch während des Transports durch die Wassersäule in das Sediment stärker dem Sauerstoff ausgesetzt, und so könnten sich die entsprechenden Keto-ole bilden (Sinninghe Damsté et al., 2003).

Lipide der Fettsäurefraktion

Freie *n*-Fettsäuren

Die durch Abtrennung über mit KOH belegte Kieselgel-Säulen gewonnenen Fettsäurefraktionen sind in allen Fällen durch eine bimodale Verteilung von aliphatischen Fettsäuren mit einem Maximum im kurzkettigen Bereich (C_{12} - C_{20}) und einem weiteren Maximum im langkettigen Bereich (C_{21} - C_{30}) geprägt (Abb. 23a). Während die kurzkettigen *n*-Fettsäuren aus marinen Quellen stammen, sind die langkettigen Fettsäuren in hohen Gehalten in den Pflanzenwachsen der höheren Landpflanzen enthalten (z.B. Kolattukudy, 1976), in marinen Ablagerungsräumen werden sie deshalb in der Regel ebenfalls terrestrischen Quellen zugeordnet. Diese Verbindungen wurden in äolischen Stäuben nachgewiesen, in denen die Fettsäuren zusammen mit Wachsalkoholen und Wachsalkanen vorkommen (z.B. Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981, 1987; Conte und Weber, 2002).

Die Verteilungsmuster der unverzweigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von C₁₂ bis C₃₀ werden in allen Proben von den geradzahligen Homologen dominiert. Das Maximum im kurzkettingen Bereich der freien *n*-Fettsäuren wird ausschließlich von der *n*-C₁₆-Fettsäure gebildet. Das zweite Maximum im langkettigen Bereich der freien *n*-Fettsäuren wird in allen untersuchten Proben von der *n*-C₂₆-Fettsäure geprägt. In 63 der untersuchten Proben stellt die *n*-C₂₆-Fettsäure, in 38 Proben die *n*-C₁₆-Fettsäure das dominierende Maximum. Dieses scheint ein Hinweis auf unterschiedliche Erhaltungsbedingungen des organischen Materials zu sein.

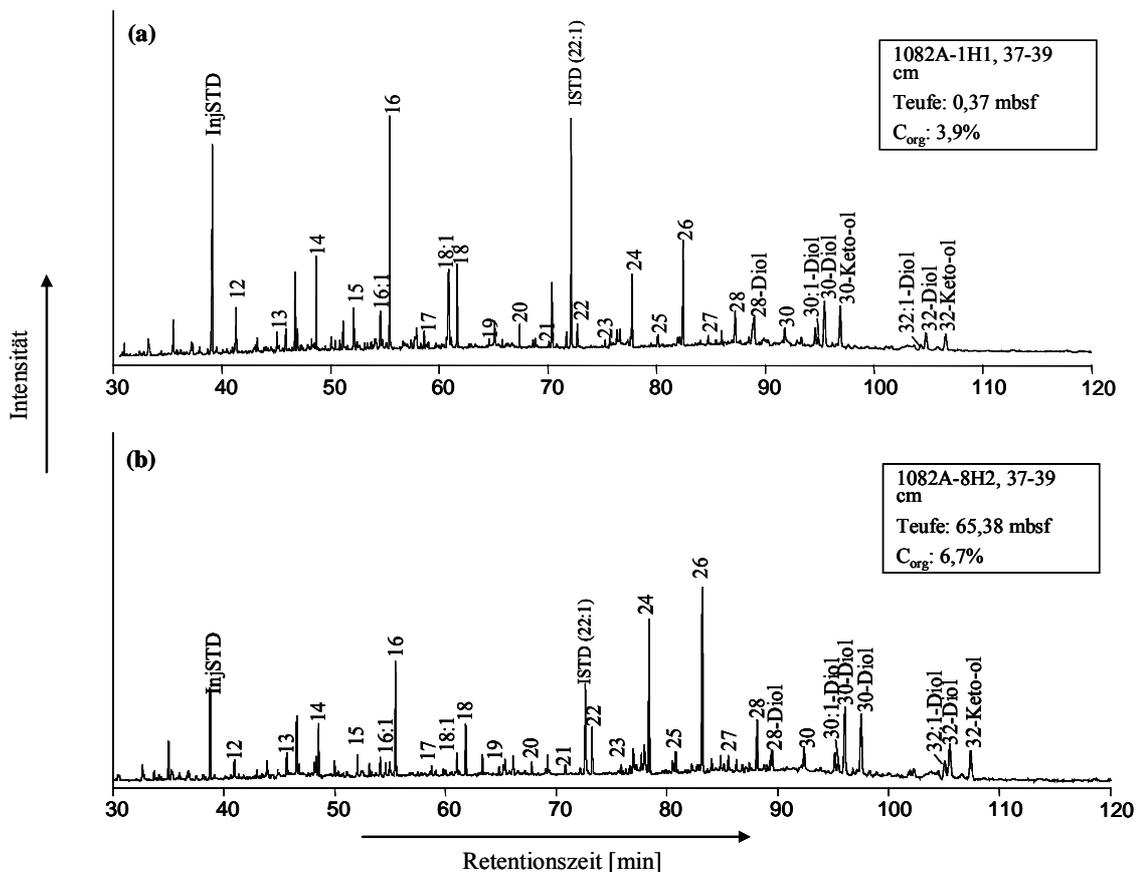


Abb. 23 FID-Gaschromatogramme ausgewählter freier Fettsäurefraktionen:

- Probe 1082A-1H1, 37-39 cm aus dem Holozän, kurzkettinge Fettsäuren stellen das dominierende Maximum,
- Probe 1082A-8H2, 37-39 cm aus dem MIS 18, langkettige Fettsäuren stellen das dominierende Maximum.

Die Akkumulationsraten der kurzkettingen *n*-Fettsäuren zeigen nur eine schwache Korrelation mit den Akkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (Abb. 24). Diese Beobachtung kann unter Umständen auf den unterschiedlichen Grad der Veresterung dieser Komponenten zurückzuführen sein. Demgegenüber steht die gute Korrelation der langkettigen *n*-Fettsäuren mit den C_{org}MAR-Werten. Diese Ergebnisse deuten auf eine

bessere selektive Erhaltung der langkettigen *n*-Fettsäuren in den C_{org} -reichen Sedimenten hin und scheint den refraktären Charakter des terrigenen Materials widerzuspiegeln, in das die terrigenen, langkettigen *n*-Fettsäuren während der Ablagerung schützend eingebettet zu sein scheinen. Ein weiterer Grund kann ein höherer Landeintrag während der Ablagerung der an organischem Kohlenstoff reichen Sedimente darstellen.

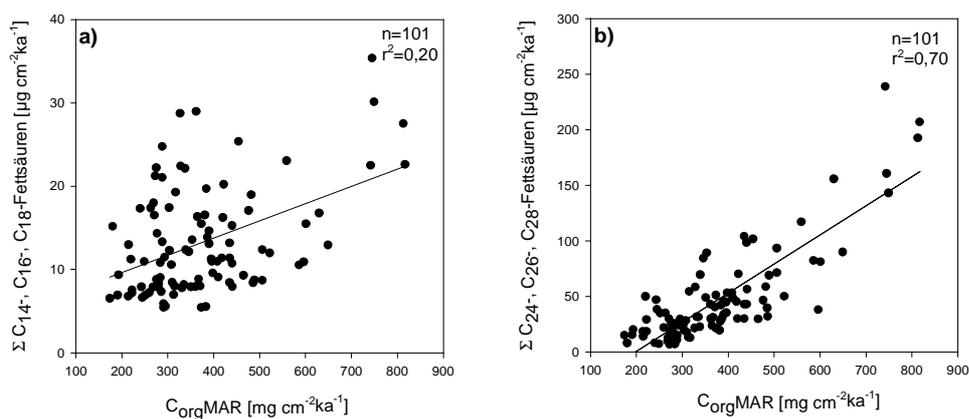


Abb. 24 Akkumulationsraten a) der kurzkettigen und b) der langkettigen *n*-Fettsäuren aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (C_{org} MAR) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Neben den gesättigten Fettsäuren findet sich noch eine Reihe ungesättigter kurzkettiger *n*-Fettsäuren. Die wichtigsten ungesättigten Komponenten sind die *n*- $C_{16:1}$ - und die *n*- $C_{18:1}$ -Verbindungen (Abb. 23). Die *n*- $C_{16:0}$ - und die *n*- $C_{18:0}$ -Fettsäuren sowie ihre einfach ungesättigten Analoga stammen in aquatischen Systemen im Allgemeinen aus planktonischen Quellen (Wakeham, 1995; Gong und Hollander, 1997). Die *n*- $C_{18:1}$ -Komponente ist häufig in der Alge der Klasse der Haptophyceen angereichert (Volkman et al., 1981).

<i>n</i> -Fettsäuren	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/g}C_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)
$\Sigma C_{16:1,18:1}$	2,2-24,0	6,4	6,3-91,1	19,0
$C_{\text{max}}: n-C_{16}$	5,4-35,4	13,4	14,4-87,9	14,4
$\Sigma C_{14,16,18}$	7,1-66,7	25,0	21,3-158	69,3
$C_{\text{max}}: n-C_{26}$	2,6-74,1	17,5	9,7-99,6	41,7
$\Sigma C_{24,26,28}$	6,8-239	46,4	24,8-322	111

Tabelle 9 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte einiger Fettsäureverteilungsparameter in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Die n -C_{18:1}-Fettsäure kommt im Vergleich zur n -C_{16:1}-Fettsäure in erheblich höheren Gehalten vor. Im Gegensatz zur gesättigten Verbindung ist die C_{16:1}-Fettsäure nur gering konzentriert. Diese ungesättigte Verbindung stellt die Hauptkomponente in der Biomasse der Diatomeen (z.B. Volkman et al., 1980c). Ein möglicher Grund für die geringen Gehalte der n -C_{16:1}-Fettsäure kann eine selektive Entfernung durch die Nahrungskette sein (z.B. Harvey et al., 1987).

Verzweigte Fettsäuren, insbesondere *iso*- und *anteiso*-Verbindungen mit Kohlenstoffzahlen von 14 bis 16, wurden nur in sehr niedrigen Gehalten gefunden und spielen deshalb quantitativ keine Rolle in der Zusammensetzung der Lipidextrakte.

Gebundene n -Fettsäuren

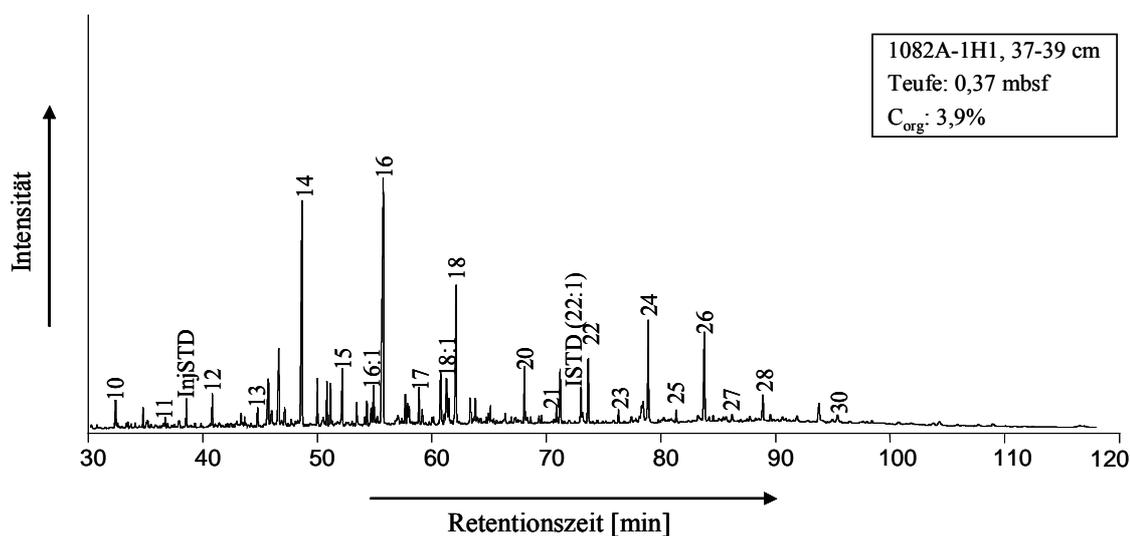


Abb. 25 FID-Gaschromatogramm einer ausgewählten charakteristischen Fettsäurefraktion nach alkalischer Hydrolyse des Extraktionsrückstands der Probe 1082A-1H1, 37-39 cm aus dem Holozän.

Die gebundenen n -Fettsäuren (Abb. 25) zeigen die gleiche bimodale Verteilung der Maxima wie die freien Fettsäuren. Das Maximum der gebundenen Fettsäuren wird in allen untersuchten Proben durch die n -C₁₆-, gefolgt von der n -C₁₄-Fettsäure und, in etwas geringeren Gehalten, der n -C₁₈-Fettsäure bestimmt. Im langkettigen Bereich wird das Maximum im Gegensatz zu den freien n -Fettsäuren, deren Maximum von der C₂₆-Verbindung dominiert wird, von der n -C₂₄-Fettsäure gebildet. Auch hier wurde eine Reihe von kurzkettigen ungesättigten Verbindungen gefunden, mit hohen Gehalten der n -C_{16:1}- und n -C_{18:1}-Fettsäuren.

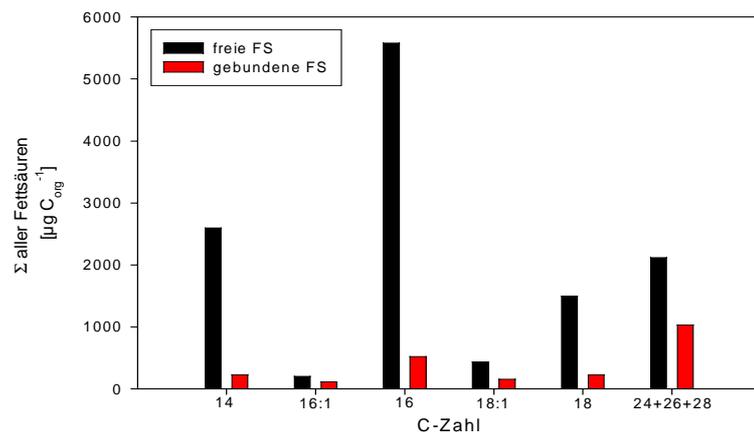


Abb. 26 Durchschnittliche, auf den organischen Kohlenstoff normierten Summengehalte der freien und gebundenen kurzkettigen C₁₄-, C₁₆-, C_{16:1}-, C₁₈-, C_{18:1}- und C₁₈-*n*-Fettsäuren sowie der langkettigen C₂₄-, C₂₆- und C₂₈-*n*-Fettsäuren in einigen ausgesuchten Proben (n=12; Probenauswahl siehe Anhang, Tabellen 18 bis 21) aus der Bohrung 1082A.

In Abb. 26 wird deutlich, dass durch die alkalische Hydrolyse im besonderen Maße Carbonsäuren kurzer Kettenlängen freigesetzt werden. Im Zusammenhang mit den hohen Gehalten an estergebundenen Steroidalkoholen liegt der Schluss nahe, dass die im Sediment als Ester vorliegenden Verbindungen überwiegend aus einer kurzkettigen Carbonsäure und einem Steroidalkohol mariner Herkunft bestehen. So sind z.B. im Oberflächenwasser vor Peru, in dem Dinoflagellaten die phytoplanktonische Vergesellschaftung dominieren und Diatomeen und Coccolithophoren in geringerem Maße angetroffen werden, *n*-C_{16:0}-; *n*-C_{16:1}- und *n*-C_{20:5}-Fettsäuren (Orcutt und Patterson, 1975; Volkman et al., 1980a) in Verbindung mit Cholest-5,22(E)-dien-3β-ol, Cholest-5-en-3β-ol, 24-Methyl-5,22(E)-dien-3β-ol, 24-Methyl-5α-cholestan-3β-ol und 23,24-Dimethyl-5α-cholest-22(E)-en-3β-ol (Rubinstein und Goad, 1974; Volkman et al., 1981) als Hauptkomponenten der Fettsäuren bzw. der Steroidalkohole detektiert worden.

Weitere Verbindungen in den Sedimenten aus dem Walfisch-Becken

Phytol

Phytol ist das wichtigste acyclische Diterpenoid. Es bildet in veresterter Form die Seitenkette des Chlorophyll-*a*-Moleküls. Es ist auch in vielen anderen Chlorophyllen (*b*, *d* und Bakteriochlorophyll-*a* und -*b*) enthalten und somit ein direkter Indikator für phototrophe Organismen. Phytol wird aus dem Phytoplanktonchlorophyll anscheinend in einem frühen Stadium der Diagenese in der Wassersäule freigesetzt. Es kann also

sowohl durch pflanzlichen Detritus als auch durch photosynthetisch aktive Bakterien in das Sediment eingetragen werden.

Der Isoprenoidalkohol wurde in allen 101 Proben in geringen Gehalten identifiziert (Tabelle 10). In der polaren Fraktion der durch Hydrolyse freigesetzten Lipide stellt Phytol in allen untersuchten Proben die Hauptkomponente zusammen mit dem 6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on (Abb. 18), einem Abbauprodukt des Phytols, welches durch Photooxidation und anschließende alkalische Hydrolyse gebildet wird (Rontani et al., 1996). Diese Verbindung wurde in der freien polaren Fraktion nicht nachgewiesen. Unter den gewählten Hydrolysebedingungen spaltet sich die Phytol-Seitenkette vom Chlorophyll ab, was zu hohen Phytolgehalten führt (Rontani et al., 1996).

freies Phytol (a)	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=101)
	0,2-3,0	0,8	0,5-6,2	2,0

gebundenes Phytol (b)	MAR [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$]		$\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$	
	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=12)	Variation	$\bar{\varnothing}$ (n=12)
	7,7-125	53,5	28,1-416	182

Tabelle 10 Variationen und Durchschnittswerte der Massenakkumulationsraten und auf den organischen Kohlenstoff normierten Absolutgehalte a) des freien Phytols in den Sedimenten der letzten 770 ka und b) des gebundenen Phytols in einigen ausgesuchten Proben (Probenauswahl siehe Anhang, Tabellen 18 bis 21) aus der Bohrung 1082A.

Loliolid und Isololiolid

In allen untersuchten Sedimenten des Walfisch-Beckens aus dem Untersuchungszeitraum der letzten 770 ka wurden die kurz vor der *n*-C₁₅-Fettsäure eluierenden Verbindungen Loliolid und Isololiolid gefunden. In marinen Sedimenten werden diese Verbindungen auf einen Ursprung aus marinen Algen zurückgeführt. Sie werden als direkte photooxidative Abbauprodukte des Fucoxanthins angesehen, das die Carotinoide in vielen Diatomeen und Dinoflagellaten dominiert (Klok et al., 1984a).

Im Gegensatz zu der labilen Vorläuferverbindung scheinen diese Komponenten sehr stabil gegenüber weiterem geochemischem Abbau zu sein. In den Sedimenten, die unter Hochproduktivitätsgebieten abgelagert wurden wie auf dem namibischen Schelf (Klok et al., 1984b; Hinrichs et al., 1999), dem peruanischen Schelf (Repeta, 1989) und kalifornischen Schelf (Mangelsdorf, 2000), sowie in den Sapropelen aus dem Mittelmeer (Rinna, 2001) wurden beide Loliolid-Isomere identifiziert.

5.3.2 Zusammenfassung der qualitativen und quantitativen Biomarkeranalysen

Die Gruppenzusammensetzung der freien und gebundenen Lipide in allen untersuchten Proben aus dem nördlichen Benguela-Stromsystem wird von Biomarkern mariner Herkunft dominiert. Eine überwiegend marine Herkunft des organischen Materials steht im Einklang mit früheren Studien (Gagosian und Farrington, 1978; Meyers et al., 1983b, 1984, 1986; Müller et al., 1994; Hinrichs et al., 1999). Zu den quantitativ wichtigsten Verbindungen mariner Herkunft gehören die langkettigen C_{37:2}- und C_{37:3}-Alkenone, die langkettigen Diole und Keto-ole mit Kohlenstoffzahlen zwischen 28 und 32 und die Steroidalkohole. Die langkettigen Alkenone werden von den Haptophyceen, die langkettigen Diole und Keto-ole von den Eustigmatophyceen und Diatomeen (*Proboscia*) biosynthetisiert, obwohl nur wenig über die Funktion und die Gehalte der Diole und Keto-ole in den marinen Organismen bekannt ist. Die taxonomische Beziehung einzelner Steroide zu den eintragenden (marinen) Organismen ist wegen der strukturellen Vielfalt innerhalb einer einzelnen Algenklasse und frühdiagenetischer Prozesse nicht immer eindeutig; des weiteren werden Sterole auch von höheren Landpflanzen biosynthetisiert.

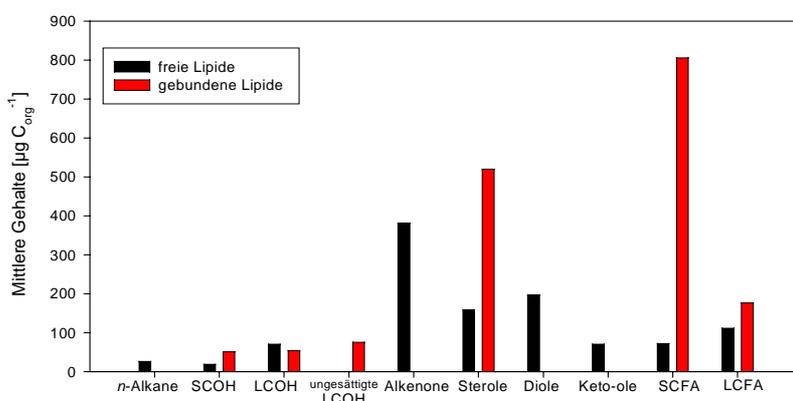


Abb. 27 Durchschnittliche, auf den organischen Kohlenstoff normierten Summengehalte der untersuchten wichtigsten freien und gebundenen Lipidklassen in den Sedimenten der letzten 770 ka (n=101, freie Lipide) bzw. 420 ka (n=12, gebundene Lipide; Probenauswahl siehe Anhang, Tabellen 18 bis 21) aus der Bohrung 1082A.

n-Alkane: Σ der C₂₇-, C₂₉-, C₃₁- und C₃₃-*n*-Alkane; SCOH: Σ der kurzkettigen *n*-Alkohole (C₁₂-C₁₉); LCOH: Σ der langkettigen C₂₄-, C₂₆-, C₂₈- und C₃₀-*n*-Alkohole; ungesättigte LCOH: Σ der langkettigen C_{22:1}-, C_{24:1}- und C_{26:1}-*n*-Alkohole; Alkenone: Σ der C₃₇-Alkenone; Sterole: Σ der C₂₆-C₃₀-Sterole; Diole: Σ der C₂₈-, C₃₀- und C₃₂-Diole; Keto-ole: Σ der C₃₀- und C₃₂-Keto-ole; SCFA: Σ der kurzkettigen C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-*n*-Fettsäuren; LCFA: Σ der langkettigen C₂₄-, C₂₆- und C₂₈-*n*-Fettsäuren.

Die terrigenen Beiträge zum organischen Material in den Lipidextrakten sind eher gering und stammen vorwiegend aus *n*-Alkanen, *n*-Alkoholen und *n*-Fettsäuren. Die

Lipidverteilungen ähneln denen, die in den Blattwachsen höherer Landpflanzen gefunden werden. Die Wachsbestandteile werden durch äolischen Transport in die Sedimente eingetragen. Der geringe Gehalt an terrigenem Material in den Sedimenten ist vermutlich auf die spärliche Vegetation auf dem benachbarten Kontinent zurückzuführen. Zusätzlich wird das eingetragene terrestrische Material durch den auftriebsbedingten hohen Eintrag an marinen Lipiden verdünnt.

Sowohl die Verschiebung der gebundenen *n*-Alkohole und *n*-Fettsäuren zu kürzeren Kettenlängen in den gebundenen Lipiden als auch das Vorkommen der ungesättigten *n*-Alkohole weist auf einen marinen Ursprung dieser Verbindungen hin. Während die Verteilungen der freien Steroidalkohole eine einfache Zusammensetzung aufweisen, zeigen die gebundenen Sterole eine komplexe Mischung unterschiedlicher Verbindungen mariner Herkunft. Bei den hydrolysierten Verbindungen handelt es sich in erster Linie um Ester aus Sterolen planktonischer Herkunft und kurzkettige Fettsäuren. Die gebundenen Lipidverteilungen scheinen daher eher das autochthone organische Material zu repräsentieren.

Auch wenn einzelne Biomarker nicht spezifisch für eine Organismengruppe sind, weisen die komplexen Verteilungen auf einen Eintrag durch eine Vielzahl unterschiedlicher planktonischer Quellen und somit auf eine intensive autochthone Produktion des marinen organischen Materials hin, die typisch für ein Küstenauftriebsgebiet ist.

5.3.3 Hinweise auf oxischen Abbau und diagenetische Prozesse im Kern 1082A

Die Gehalte extrahierbarer Lipide im Sediment und deren Variation mit der Tiefe können Hinweise auf diagenetische Prozesse liefern. Ebenso kann ein Vergleich der Gehalte der freien Lipide mit denen der durch Hydrolyse freigesetzten Verbindungen Auskunft über mögliche diagenetische Prozesse im Sediment liefern. Neben der Produktion von organischem Material in der Wassersäule spielen unterschiedliche Erhaltungsbedingungen eine wichtige Rolle. Entscheidende Faktoren für die Erhaltung des organischen Materials sind die Sauerstoffexpositionszeit (Hartnett et al., 1998; Hedges et al., 1999; Sinninghe Damsté et al., 2002) und die intensive Remineralisierung durch Heterotrophe, z.B. Zooplankton, Bakterien und Benthos (Wakeham und Lee, 1993). Beide Faktoren bestimmen den frühdiagenetischen Abbau des organischen Materials auf dem Weg in das Sediment. Durch die lange Aufenthaltszeit im Sediment können sich die sedimentären Biomarkergehalte im Vergleich zum Eintrag aus der Wassersäule signifikant ändern (Wakeham und Lee, 1989). Das Erhaltungspotential der Lipid-Biomarker unter oxischen Bedingungen, wie sie vor der Küste Namibias vorkommen, ist zwar sehr variabel, aber immer gering (Wakeham et al., 1998; Wakeham et al., 2002). Unter solchen Redoxbedingungen zeigen die verschiedenen Biomarker auch unterschiedliche Abbauraten (Hoefs et al., 2002; Sinninghe Damsté et al., 2002). Die folgenden Stoffklassen werden nach ihrem abnehmenden Erhaltungspotential aufgeführt: Langkettige *n*-Alkane > *n*-Fettsäuren > *n*-Alkohole sind die stabilsten Biomarker, gefolgt von den langkettigen Alkenonen welche ungefähr gleich stabil wie die langkettigen Diole sind. Zuletzt folgen die Sterole, die unter oxischen Bedingungen sehr labil sind (Hoefs et al., 2002; Sinninghe Damsté et al., 2002). Die Sterole lassen sich noch weiter nach abnehmendem Erhaltungspotential einteilen: Δ^5 -Sterole \approx Stanole > Δ^{22} -Sterole > $\Delta^{5,22}$ -Sterole, was darauf hinweist, dass die Anzahl und die Position der Doppelbindungen einen Einfluss auf die Stabilität der Sterole haben (Hoefs et al., 2002). Eine Veresterung von Komponenten wie Fettsäuren, Alkoholen und Sterolen und das hohe Molekulargewicht der Ester erhöht die Widerstandskraft dieser Lipide gegenüber einem mikrobiellen Abbau. Im folgenden Abschnitt werden die diagenetischen Prozesse der freien Sterole, *n*-Fettsäuren und *n*-Alkohole sowie die der aus dem Extraktionsrückstand freigesetzten gebundenen Analoga dargestellt.

Steroidalkohole

Ein Grund für den geringeren Erhaltungsgrad der freien Sterole in den untersuchten Proben sind unterschiedliche mikrobielle Abbauraten für freie und gebundene Sterole

(Kap. 5.3.1). Es kommt zu einer biochemischen Diskriminierung der freien Steroidalkohole. Darüber hinaus ist der diagenetische Zustand der Proben, der eine Abhängigkeit vom Alter der Probe aufweist, ein wichtiger Faktor. Wie in Kap. 5.3.1 erwähnt, sind die 4-Methylsterole stabiler als die des-Methyl-Sterole (Wakeham, 1987) und werden in planktonischen Nahrungsketten nicht so schnell abgebaut (Harvey et al., 1989). Die geringe Komplexität der freien Sterolverteilung in den Sedimenten aus dem Walfisch-Becken wird auf eine starke diagenetische Überarbeitung während des Transports durch die Wassersäule in die Sedimente unter stark oxidierenden Bedingungen zurückgeführt (Hinrichs et al., 1999). Bei Sedimentfallen- und Oberflächensedimentuntersuchungen konnten hohe freie Sterolabbauraten im südostatlantischen Ozean beobachtet werden, die zu einfachen Sterolverteilungen in den Sedimenten führen (Andersen, 1996). Es wurden nur geringe Gehalte von Diatomsterol (24-Methyl-5,22(E)-dien-3 β -ol) in den oberflächennahen Proben nachgewiesen. Dieser Steroidalkohol ist das Hauptsterol in vielen Diatomeen und Haptophyceen (Gagosian et al., 1983) wie der Coccolithophoride *Emiliana huxleyi* (Volkman, 1986) und wird als das Hauptsterol in Proben aus der Wassersäule gemessen, die nach einer starken Blüte von *Emiliana huxleyi* genommen wurden (Conte et al., 1995a). Die im Vergleich dazu hohen Gehalte der langkettigen Alkenone, die ebenfalls von Haptophyceen biosynthetisiert werden, weisen darauf hin, dass dieses Sterol vermutlich selektiv durch die Nahrungskette und während früher diagenetischer Prozesse aus dem Sediment entfernt wird, was im Einklang mit den Untersuchungen von Hinrichs et al. (1999) steht. Harvey und Macko (1997) konnten zeigen, dass Diatomeen-Sterole unter oxischen Bedingungen um das zwölffache schneller abgebaut werden als unter anoxischen Verhältnissen. Die veresterten Sterole sind gegenüber einer selektiven Biodegradation weniger anfällig, was sich in der höheren des-Methyl-Sterolmenge (Peace et al., 1998) und somit im Gesamtsterolgehalt bemerkbar macht.

Bei einem Vergleich der freien und der gebundenen Sterole der 12 untersuchten Proben wird der diagenetische Effekt besonders sichtbar. Während die Gesamtsterolgehalte der freien Komponenten mit zunehmender Versenkung der Proben ansteigen, sinkt der Gehalt der veresterten Verbindungen (Abb. 28).

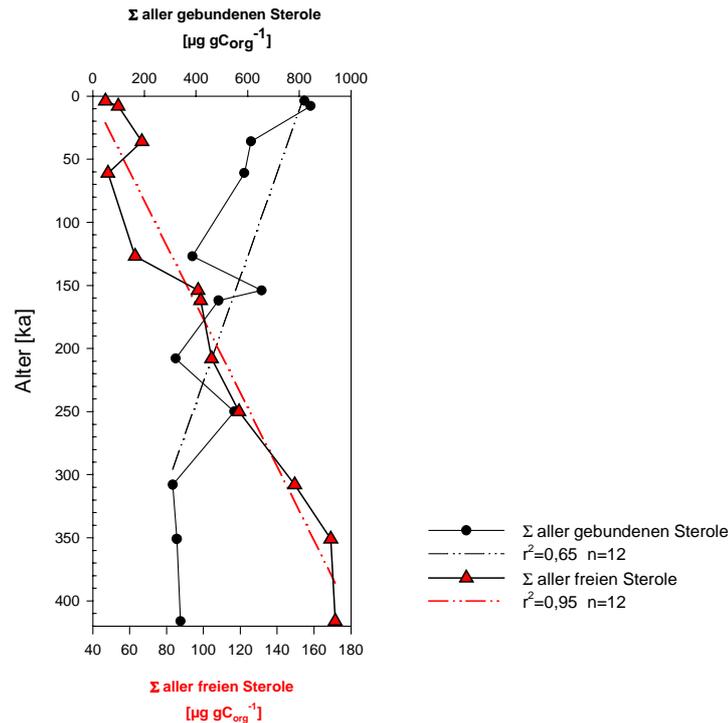


Abb. 28 Summenkonzentrationen der gebundenen Steroidalkohole (\blacktriangle) und der freien Steroidalkohole (\bullet) normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff ausgewählter Proben der letzten 420 ka aus der Bohrung 1082A (Probenauswahl siehe Anhang, Tabellen 18 bis 21).

n-Fettsäuren

Die oberflächennahen Proben zeigen im Vergleich zu den tiefer versenkten Proben einen höheren Anteil von veresterten Komponenten. Die abnehmenden Gehalte der veresterten Verbindungen mit zunehmender Teufe bzw. die Zunahme der freien Fettsäuren sind im Vergleich zu den Sterolen nicht so stark ausgeprägt und weisen auf eine höhere Stabilität der Fettsäuren hin. Die aus terrestrischen Quellen stammende *n*-C₂₆-Fettsäure ist im Allgemeinen der am besten erhaltene Biomarker (Sinninghe Damsté et al., 2002). Die terrestrischen Biomarker scheinen refraktärer zu sein, da sie auch bei ansteigender Sauerstoffexposition relativ angereichert sind (Hoefs et al., 2002). Diese bemerkenswerte Stabilität kann weniger durch die chemische Struktur erklärt werden, sondern eher durch die bevorzugte adsorptive Anlagerung dieser Lipide an große mineralische Partikel (Wakeham und Lee, 1993). Sie sind deshalb gegenüber einer bakteriellen Oxidation weniger anfällig. Die geringen Gehalte der freien kurzkettigen *n*-Fettsäuren ($\bar{\varnothing} = 81,0 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) im Gegensatz zu den gebundenen ($806 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) (Abb. 29) können wahrscheinlich auf einen selektiven Abbau durch das marine Nahrungsnetz zurückgeführt werden (Harvey et al., 1987). Die hohen Gehalte der kurzkettigen gebundenen *n*-Fettsäuren sind möglicherweise eine Folge der hohen Produktion von Diatomeen in diesem Gebiet (Wakeham, 1995), die durch

Esterbindungen gegenüber einem mikrobiologischen und chemischen Angriff in der Wassersäule und an der Wasser/Sedimentgrenze geschützt sind.

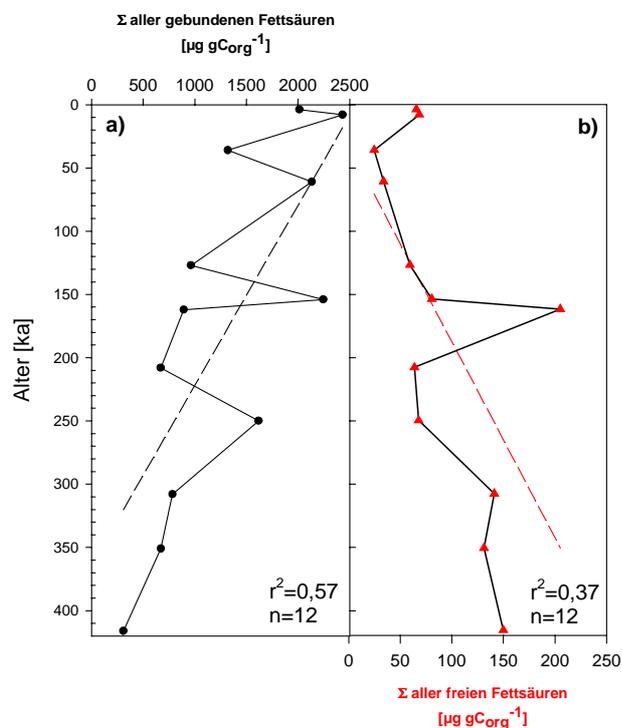


Abb. 29 a) Summenkonzentrationen der gebundenen Fettsäuren (C₁₀-C₃₀) und b) Summenkonzentrationen der freien *n*-Fettsäuren (C₁₂-C₃₀) normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff ausgewählter Proben der letzten 420 ka aus der Bohrung 1082A.

n-Alkohole

Die Gehalte der gebundenen *n*-Alkohole nehmen mit höherem Alter der Proben schnell ab und spielen mit zunehmender Versenkung der Proben nur noch eine untergeordnete Rolle (Abb. 30a). Ein ausgeprägter Anstieg der Gehalte an freien *n*-Alkoholen mit zunehmender Teufe ist jedoch nicht zu beobachten (Abb. 30b). Bei einem Vergleich der kurzkettingen Verbindungen mit den langkettigen Komponenten kann nur eine schwache Abhängigkeit der Gehalte von der Teufe beobachtet werden. Diese Verbindungen scheinen nicht so stark diagenetischen Prozessen ausgesetzt zu sein. Die alkalische Hydrolyse der Extraktionsrückstände setzt im Gegensatz zu den Sterolen und *n*-Fettsäuren deutlich geringere Gehalte an *n*-Alkoholen frei. Diese geringen Gehalte an gebundenen Alkoholen wurden auch von Albaigés *et al.* (1984) beschrieben. Während die freien *n*-Alkohole eine Dominanz der langkettigen Verbindungen zeigen, werden durch die Hydrolyse fast ausschließlich kurzkettinge *n*-Alkohole mariner Herkunft freigesetzt.

5. Ergebnisse und Diskussion

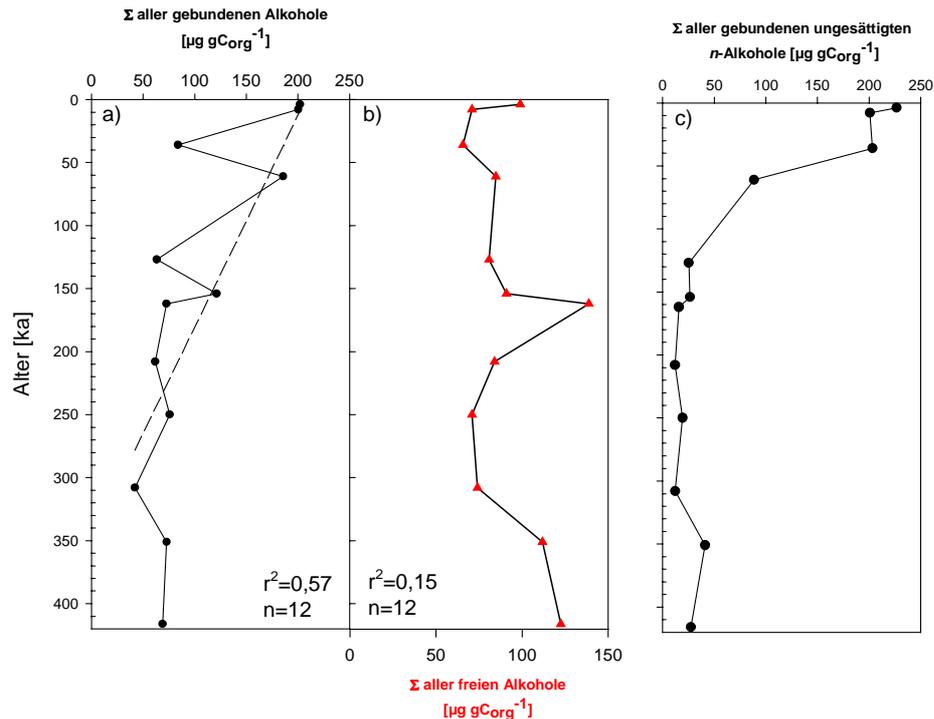


Abb. 30 a) Summenkonzentrationen der gebundenen Alkohole ($\text{C}_{12}\text{-C}_{26}$), b) der freien gesättigten Alkohole ($\text{C}_{12}\text{-C}_{30}$) und c) der gebundenen ungesättigten $\text{C}_{22:1-}$, $\text{C}_{24:1-}$, $\text{C}_{26:1-}$ - n -Alkohole normalisiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff ausgewählter Proben aus den letzten 420 ka (Bohrung 1082A).

Freie ungesättigte n -Alkohole konnten nicht nachgewiesen werden, was darauf hinweist, dass diese labilen Verbindungen durch die Nahrungskette abgebaut und während frühdiagenetischer Prozesse unter oxidierenden Bedingungen in der Wassersäule entfernt wurden. Die Gehalte der gebundenen ungesättigten n -Alkohole nehmen mit zunehmender Tiefe stark ab (Abb. 30c). Eine Hydrolyse der veresterten ungesättigten n -Alkohole findet sehr wahrscheinlich im Sediment nicht statt, da ein signifikanter Anstieg der Gehalte an ungesättigten n -Alkoholen mit zunehmender Versenkung der Proben in der freien Lipidfraktion nicht beobachtet wird. Auch andere Umwandlungen in n -Aldehyde oder n -Fettsäuren sind unwahrscheinlich: Es konnten in allen untersuchten Proben keine n -Aldehyde identifiziert werden, und auch die Gehalte der freien n -Fettsäuren steigen nicht in übermäßigem Maß mit zunehmender Versenkung an, wie es einer Umwandlung entsprechen würde. Entweder werden die ungesättigten n -Alkohole durch postsedimentäre Prozesse aus dem Sediment entfernt oder in die makromolekulare, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Matrix eingebaut. Ein weiterer Grund für die hohen Gehalte in den oberen Lagen des Sediments kann eine Änderung der Artenvergesellschaftung sein, deren Organismen in

der Lage sind, diese ungesättigten *n*-Alkohole zu produzieren. In diesem Kontext ist eine solche Evolution jedoch als nicht wahrscheinlich anzusehen.

Bei den aufgeführten Stoffklassen wird sichtbar, dass sowohl selektive Abbaureaktionen von labilen Komponenten als auch selektive Verluste einzelner Verbindungen durch die Nahrungskette und somit diagenetische Prozesse in der Wassersäule und im Sediment entscheidend die Zusammensetzung des sedimentären organischen Materials beeinflussen. Obwohl die hohen Sedimentationsraten eine Erhaltung begünstigen sollten, findet in der Wassersäule offensichtlich ein starker Abbau des organischen Materials statt. Nach der alkalischen Hydrolyse des Extraktionsrückstands wird eine Reihe von Verbindungen freigesetzt, die während des Transports durch die Wassersäule mittels Esterbindungen gegen mikrobiologische und chemische Angriffe geschützt sind, was dadurch zum Ausdruck kommt, dass im Vergleich zu den gebundenen Komponenten nur geringe Mengen an freien Verbindungen im Sediment nachweisbar sind. Dies kann als deutlicher Hinweis auf oxische Bedingungen in der Wassersäule während des gesamten Untersuchungszeitraums gedeutet werden. Diese Interpretation wird von anderen Untersuchungen am Bohrkern 1082A gestützt, die auf sauerstoffreiche Bedingungen während der Sedimentablagerung hindeuten. So weisen Headspacemessungen der Gase CO₂ und Methan und die Messungen der Alkalinität des Porenwassers auf eine aktive Degradation des organischen Materials im Sediment hin (Meyers und Shipboard Scientific Party, 1998). Bei visuellen Untersuchungen des erbohrten Sedimentkerns wurden keine laminierten Kernsequenzen beobachtet (Pufahl et al., 1998). Dieses Fehlen einer feinen Schichtung stellt zusammen mit der beobachteten positiven linearen Korrelation des C_{org}/S_{gesamt}-Verhältnisses (Abb. 14) nach Stein (1991) ein typisches Charakteristikum für ein oxisches Ablagerungsmilieu dar.

Diese Reihe an Beweisen für oxische Bedingungen während des gesamten Untersuchungszeitraums widersprechen dem Anoxia-Modell (Demaison und Moore, 1980), demzufolge anoxische bzw. sauerstoffverarmte Bedingungen in weiten Bereichen der Wassersäule, teilweise bis in die photische Zone, der bestimmende Faktor für die Erhaltung großer Mengen an organischem Material in den Sedimenten ist. Zurückgeführt wird dies in erster Linie auf eine verringerte aerobe mikrobielle Aktivität. Dies gilt insbesondere für Sauerstoffminimumzonen in mittleren Wassertiefen, wie sie unterhalb Hochproduktivitätszonen an Kontinentalrändern auftreten. Mehrere Faktoren sind für die Ausbildung einer stabilen Sauerstoffminimumzone (SMZ) verantwortlich. So sind sehr langsame Bewegungen von Wassermassen innerhalb der Sauerstoffminimumzone die zu einer Sauerstoffverarmung durch den Zerfall des organischen Materials führen, große lokale Sauerstoffverbrauchsraten, die durch die hohe Primärproduktion entstehen und vor allem niedrige Sauerstoffkonzentrationen des in die Sauerstoffminimumzone

hineinfließenden Zwischenwassers (Olsen et al., 1993) wichtige Gründe, die eine Entstehung der SMZ begünstigen. Nach Olsen et al. (1993) sind die einfließenden sauerstoffarmen Zwischenwasserströme der primäre Faktor, da die Verweilzeit des Wassers in der Sauerstoffminimumzone nicht außergewöhnlich lang ist (ungefähr 11 Jahre) und die Sauerstoffzehrung nicht auffallend hoch ist. Trifft solch eine Sauerstoffminimumzone auf einen Kontinentalhang, so ist die Möglichkeit für die Bildung anoxischer Sedimentschichten gegeben, die zu einer Anreicherung von nicht oder nur wenig abgebautem organischem Material führt. Dieses steht im Einklang mit anderen Ergebnissen z.B. aus dem Arabischen Meer (z.B. Olsen et al., Schulte et al., 1999) und dem Auftriebsgebiet vor Peru (Suess und von Huene, 1990). Das Benguela-Stromsystem wird durch kaltes sauerstoffreiches antarktisches Zwischenwasser gespeist und hat dadurch vergleichsweise hohe Gehalte an Sauerstoff. Lediglich suboxische Bedingungen, wie sie z.B. an der Schelfkante vor dem nördlichen Namibia vorkommen, als Folge des in Richtung der Pole fließenden sauerstoffarmen Suboberflächenwassers aus Angola sind möglich. Im Zusammenhang mit den hohen Sedimentationsraten ist es unwahrscheinlich, dass die nur geringfügigen Schwankungen der Sauerstoffgehalte des Bodenwassers die Akkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs signifikant beeinflussen (Jahnke und Shimmiel, 1995) und somit zur Bildung anoxischer Sedimentschichten führen. Dennoch zeichnen sich die Sedimente vor der Küste Namibias durch sehr hohe organische Kohlenstoffgehalte im Sediment aus. Verschiedene Faktoren können die Sedimentation von organischem Material in der nördlichen Benguela-Stromregion beeinflussen: (I) Eine hohe Produktivität im Oberflächenwasser (II) Ein Eintrag resuspendierten organischen Materials vom Schelf durch bodennahe Ströme während der Regressionsphasen des Meeresspiegels und durch lateralen Oberflächentransport über den Kontinentalhang (Lutjeharms und Stockton, 1987; Diester-Haass et al., 1992; Jahnke und Shimmiel, 1995; Summerhayes et al., 1995). (III) Ein Transport von organischem Material im Oberflächenwasser vom Schelf auf den Kontinentalhang durch Auftriebswirbel und Filamente (z.B. Lutjeharms und Stockton, 1987; Summerhayes et al., 1995).

Etwa 80% des organischen Materials in den Sedimenten am ostamerikanischen Kontinentalrand resultieren aus einer hohen Oberflächenproduktion, nur 20% sind resuspendiertes Material das vom Schelf durch bodennahe Strömungen eingetragen wird (Summerhayes et al., 1995 und die darin enthaltenen Quellen). Im Gegensatz dazu wird nach Jahnke und Shimmiel (1995) mehr als die Hälfte des organischen Materials am ostamerikanischen Kontinentalrand durch lateralen Oberflächentransport über den Kontinentalhang befördert. Diester-Haass et al. (1992) vertreten die These, dass „altes“ Material während der Meeresspiegelhochstände resuspendiert wird und mit dem Beginn oder während der Interglaziale auf den Kontinentalhang abrutscht. Berger und Wefer (2002), Berger et al. (2002) und Jahn et al. (2003) unterstützen diese These nicht, da die

Produktivitätsindikatoren nicht mit einer erhöhten Produktivität während der glazialen Stadien korrelieren (vgl. auch Kap. 5.4.2 und 5.4.3). Die Primärproduktion erreicht ein Maximum, wenn der physikalische Auftrieb und die Nährstoffkonzentrationen des aufgetriebenen Suboberflächenwassers zur selben Zeit erhöht sind. Neben diesen Faktoren ist der Zusammenhang zwischen der Sedimentbeschaffenheit (Korngröße und -oberfläche) und der Menge des eingelagerten organischen Materials Teil der Diskussion (Keil et al., 1994; Mayer, 1994; Hedges und Keil, 1995; Ransom et al., 1998; Hedges und Keil, 1999). Möglicherweise trägt eine Adsorption des organischen Materials an mineralische Partikel in Zeiten mit erhöhtem Auftrieb in der nördlichen Benguela-Stromregion zur Erhaltung bei, obwohl der Eintrag von terrigem Material seit Entstehung der Namib-Wüste im späten Miozän gering ist (Jahn et al., 2003).

Die Frage, welche dieser Faktoren die Sedimentation von organischem Material in der nördlichen Benguela-Stromregion wesentlich beeinflussen, war und ist Gegenstand zahlreicher geochemischer Untersuchungen, aber auch kontroverser Diskussionen und verdeutlicht, wie komplex sich das Ablagerungsgebiet vor Namibia darstellt.

5.4 Rekonstruktion der Paläoumweltbedingungen im nördlichen Benguela-Stromsystem

Der Benguela-Strom und das Auftriebsgeschehen sind eng mit den in diesem Gebiet vorherrschenden Winden aus Süden bzw. Südosten und der damit verbundenen Drift zum offenen Meer verbunden. Die enge Verknüpfung mit dem regionalen Strömungs- und Atmosphärensystem und der starken Anreicherung des organischen Kohlenstoffs sollte deshalb Informationen über die Dynamik des Benguela-Stroms während des Untersuchungszeitraums liefern.

Mittelpleistozäner Klimawechsel (MPT)

Der mittelpleistozäne Klimawechsel (mid-Pleistocene Transition = MPT; von 940 bis 640 ka; z.B. Mudelsee und Schulz, 1997) führt zu entscheidenden Umweltveränderungen im südlichen Afrika als Folge des Anstiegs des globalen Eisvolumens (spätpleistozänes Eiszeitalter) und eines Wechsels von den dominanten 41.000-Jahre-Zyklen der Klimakurven zu den dann beherrschenden 100.000-Jahre-Zyklen. Die 100.000-Jahre-Zyklen zeigen ein charakteristisches Sägezahnmuster, das typisch ist für das Spätquartär (Mudelsee und Stattegger, 1997; Prell, 1982). Hochauflösende $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen an Tiefseekarbonaten (Shackleton, 1987) zeigen, dass es vor dem Wechsel der Erdzyklizität zu den 100.000-Jahre-Zyklen zu einem Anstieg der globalen kontinentalen Eismassen gekommen ist (Mudelsee und Schulz, 1997). Der Anstieg der globalen Eismassen fand im wesentlichen während des MIS 24 statt (Prell, 1982; Berger und Jansen, 1994; Mudelsee und Schulz, 1997) und wird hauptsächlich auf das Wachsen der auf dem Schelf liegenden Eiskecke in den hohen Breiten zurückgeführt (Berger und Jansen, 1994).

Der Wechsel von den 41.000-Jahre-Zyklen zu den 100.000-Jahre-Zyklen kann entweder abrupt oder schrittweise verlaufen. Ein stufenweiser Wechsel der Erdzyklizität zu den 100.000-Jahre-Zyklen wird von Ruddiman et al. (1989) und Berger und Jansen (1994) für den Zeitraum zwischen 900 und 400 ka favorisiert, mit einem starken Wechsel zwischen 700 und 600 ka. Park und Maasch (1993) fassen zusammen, dass der Übergang schrittweise zwischen 1000 und 500 ka erfolgte. Bolton et al. (1995) beschreiben einen schrittweisen Anstieg mit einem starken Wechsel bei 750 ka. Andererseits gibt es Studien, die einen plötzlichen Wechsel bei 900 ka (Pisias und Moore, 1981), bei 700 ka (Lau und Weng, 1995) und bei 641 ka (Mudelsee und Schulz, 1997) beschreiben. Trotz der Vielzahl der Studien kann es als gesichert angesehen werden, dass es vor der vollen Einrichtung der 100.000-Jahre-Zyklen zu einem Anstieg der globalen Eismassen gekommen ist. In der hier vorgelegten Arbeit wird der in den meisten rezenten statistischen Untersuchungen favorisierte Weg der Evolution des

globalen Eisvolumens bevorzugt (z.B. Mudelsee und Schulz, 1997), der eine abrupte Entstehung der 100.000-Jahre-Zyklen mit Eisvolumenvariationen bei 641 ka nahe legt.

Dieser mittelpleistozäne Klimawechsel übt einen entscheidenden Einfluss auf die marine Produktion und das damit gekoppelte Auftriebsgeschehen sowie auf die süd- bzw. südöstlichen Winde in dieser Region und den damit verbundenen Eintrag von terrestrischem organischem Material in die Sedimente des nördlichen Benguela-Stromsystems auf. Zur Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen können Lipid-Biomarker herangezogen werden. Im folgenden Abschnitt sollen anhand zeitlich aufgelöster Profile einzelner Biomarkerparameter die paläoozeanographischen und paläoklimatischen Verhältnisse näher untersucht werden. Im wesentlichen sollen Produktions-, Transport-, und Erhaltungsprozesse wie windabhängige Auftriebsaktivität, die marine Biomassenproduktion und der Windtransport der Pflanzenwachse aus trockenen Kontinentalrandgebieten rekonstruiert werden. Die Rekonstruktion der Paläooberflächentemperaturen ist von besonderem Interesse, da sie eventuell Rückschlüsse auf zeitlich variable Intensitäten des Benguela-Stroms und des Auftriebssystems vor der Küste erlauben.

5.4.1 Rekonstruktion der Paläooberflächenwassertemperaturen

Die langkettigen Alkenone gehören, wie in Kap. 5.3.1 beschrieben, zu den quantitativ wichtigsten Lipiden in allen untersuchten Proben. Die $U_{37}^{k'}$ -Werte schwanken in der Bohrung 1082A zwischen 0,515 und 0,784. Die Verhältnisse werden mit Hilfe der Kalibrierfunktion von Prahl et al. (1988) in Oberflächenwassertemperaturen umgerechnet (SST= Sea Surface Temperature), die Temperaturschwankungen von 14,1-21,9°C ergeben. Die Schwankungsbreite von bis zu 8°C ist bereits ein deutlicher Hinweis auf einen ausgeprägten Wechsel der Paläoumweltbedingungen während der letzten 770 ka in diesem Gebiet. Die holozänen Temperaturen korrespondieren mit den heute gemessenen durchschnittlichen Jahresoberflächenwassertemperaturen (Abb. 31) in dem Untersuchungsgebiet, die im Jahresverlauf kältere Temperaturen und erhöhten Auftrieb von kaltem Wasser (Shannon, 1985) während des südlichen Winters und Frühlings von Juni bis November anzeigen.

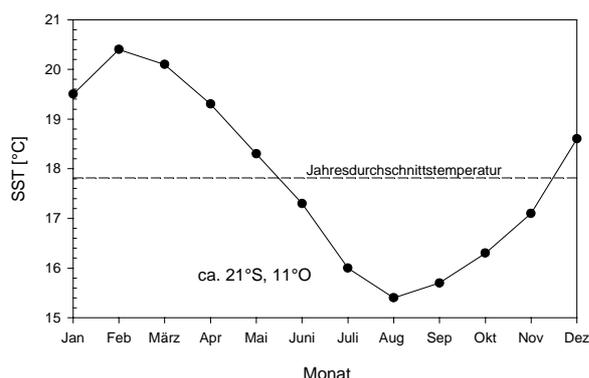


Abb. 31 Jahrestemperaturverlauf der Oberflächenwassertemperaturen (SST) an der Lokation 1082A (<http://ferret.wrc.noaa.gov/fbin/climate-server>).

Der Vergleich der Sauerstoffisotopenkurve ($\delta^{18}\text{O}$) der planktonischen Foraminifere *G. inflata* (Jahn et al., 2003) mit der Paläooberflächenwassertemperaturkurve (Abb. 32a, b) zeigt für den untersuchten Zeitabschnitt deutliche Übereinstimmungen. Die kältesten Temperaturen kommen am Ende der glazialen Perioden vor, die mit den Eisvolumenmaxima korrelieren (Abb. 32c). Die Temperaturdaten dokumentieren den Verlauf der globalen Glazial-Interglazial-Klimaschwankungen. Die Übergänge von den glazialen zu den interglazialen Perioden zeichnen sich mit Ausnahme des Wechsels vom MIS 4 zum MIS 3 durch starke Temperaturanstiege aus.

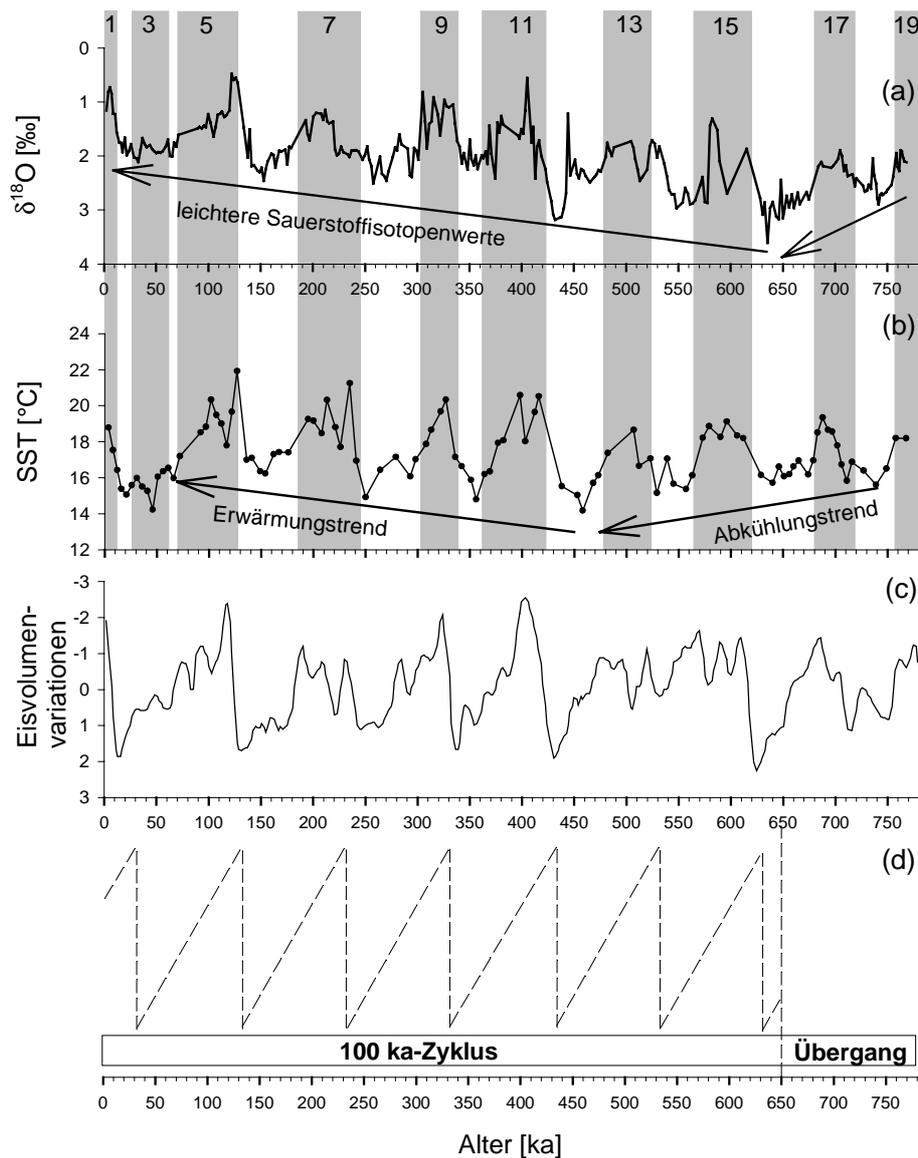


Abb. 32 a) Sauerstoffisotopenkurve ($\delta^{18}\text{O}$ -Kurve) der planktonischen Foraminifere *G. inflata* (nach Jahn et al., 2003), b) rekonstruierte Paläo-oberflächenwassertemperaturen (SST = Sea Surface Temperature) für die letzten 770 ka an der Lokation 1082A, c) globale Eisvolumenvariationen (nach Bassinot et al., 1994) und d) schematische Entwicklung des $\delta^{18}\text{O}$ aus statistischen Analysen (Mudelsee und Schulz, 1997). Die Zahlen an den grauen Balken geben die marinen Sauerstoffisotopenstadien an. Die grau unterlegten Bereiche markieren Interglaziale.

In dem Zeitintervall von 770-600 ka steigt die $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve sowohl während der Glaziale als auch der Interglaziale zu schwereren Werten an. Die schwersten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte werden für das MIS 16 (635 ka) gemessen. Die Oberflächenwassertemperaturen zeigen einen Abkühlungstrend für den Zeitraum von 770 bis 450 ka mit einem Temperaturabfall von 1°C für die glazialen Stadien. Die kältesten Temperaturen werden für das MIS 12 (458 ka) gemessen. Die schwersten Sauerstoffisotopenwerte werden ca. 200 ka früher (MIS

16) als die kältesten Oberflächenwassertemperaturen (MIS 12) erreicht. Dieser Anstieg zu schwereren Isotopenwerten (von 770-650 ka) ist eine Reaktion auf den mittelpleistozänen Klimawechsel mit dem Übergang zu den dominanten 100.000-Jahres-Zyklen. Ab 650 ka lässt sich anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve ein Trend zu leichteren Werten von ungefähr 1‰ beobachten, der auf die volle Etablierung der 100.000-Jahres-Schwankungen hinweist. Diese Verschiebung zwischen dem Abkühlungstrend mit kältesten Temperaturen bei 450 ka und dem Ansteigen der Isotopenwerte mit den schwersten Werten bei 650 ka wird von Mudelsee und Stattegger (1997) als eine Grenze im Klimasystem bezeichnet. Das System geht von einem eher linearen zu einem komplexen, nicht-linearen Zustand mit einer anfänglichen Störung in Form von ansteigenden Eisvolumina über. Aufgrund dieser Bimodalität des spätpleistozänen globalen Klimas ist das System in der Lage, schnell zwischen Glazial-Interglazial-Zyklen zu wechseln.

Nach dem MIS 12 zeigt sich ein Erwärmungstrend für die letzten 450 ka mit ansteigenden Oberflächenwassertemperaturen vor allem während der Glaziale, die in diesem Zeitraum einen Temperaturanstieg von 2°C zeigen. Im marinen Isotopenstadium 2 wird dieser Erwärmungstrend des Spätquartärs unterbrochen. Auch im benachbarten Kap-Becken (Kern GeoB 1722-1) werden diese Trends beobachtet (Jahn, 2002). Relativ warme Temperaturen, die auch in anderen Kernen aus dem Südostatlantik beobachtet wurden (Schneider et al., 1999; Kirst et al., 1999), zeigt das vorletzte glaziale MIS 6. Die wärmsten interglazialen Temperaturen werden für das MIS 5 gemessen. Der Übergang vom MIS 6 zum MIS 5e (Eem) ist durch einen extrem starken Temperaturanstieg mit Werten von 17,0-21,9°C geprägt. Die maximale Eemtemperatur liegt ungefähr 4°C höher als die holozäne Durchschnittstemperatur. Diese Temperaturdifferenz zeigt sich ebenfalls in der Sauerstoffisotopenkurve (Jahn et al., 2003). Untersuchungen von Schneider et al. (1999) und Jahn (2002) an GeoB-Kernen aus dem Südatlantik (GeoB 1028-5, Walfisch-Rücken; GeoB 1710-3, Walfisch-Becken; GeoB 1722-1, Kap-Becken) zeigen ebenfalls wärmere Eemtemperaturen als Holozäntemperaturen mit einer Temperaturdifferenz von 1-3°C. Die jüngeren Sedimente des MIS 5 weisen dagegen wieder niedrigere Temperaturen auf, die mit den heutigen durchschnittlichen Oberflächenwassertemperaturen zu vergleichen sind.

Im Rahmen des ODP-Fahrtschnitts 175 wurde noch eine weitere Paläooberflächenwassertemperaturkurve für den Zeitraum der letzten 1,3 Ma erstellt (Jahn, 2002). Auch wenn der generelle Trend beider SST-Kurven übereinstimmt, wurde von Jahn (2002) im Zeitabschnitt von 770 ka bis 450 ka ein Temperaturabfall von 2°C beobachtet. Es ist möglich, dass zumindest einige Temperaturdifferenzen auf eine unterschiedliche Probenauflösung zurückzuführen sind. Für den Zeitraum von 450 ka

bis in das Holozän zeigen die Daten von Jahn (2002) eine gute Übereinstimmung mit der hier vorliegenden Arbeit.

Erwärmung der Benguela-Stromregion

Eine Ursache für die Erwärmung des Benguela-Stromsystems während der letzten 450 ka im östlichen Südatlantik, besonders innerhalb der Glaziale könnte eine Schwächung des Wärmetransports über den Äquator darstellen. Über diesen Transfer von warmem Oberflächenwasser werden aus dem Bereich der Tropen erhebliche Wärmemengen aus dem Südatlantik in den Nordatlantik transportiert. Eine reduzierte nordatlantische Tiefenwasser-Bildung (North Atlantic Deep Water = NADW) führt zu einer Abnahme des nach Norden gerichteten Wärmetransports aus dem Südatlantik und zu einer Stauung von Wärme im tropischen atlantischen Oberflächenwasser (Crowley, 1992). Eine Ausdehnung des nördlichen Eisschildes in südliche Richtung bedingt einen abgeschwächten Wärmetransport über den Äquator. Ein ansteigender Frischwassereintrag bzw. ein großer Schmelzwasseraustritt vom kontinentalen Eisschild aus dem Nordatlantik während der Interglaziale kann zu einer extremen Schwächung der thermohalinen Zirkulation (thermohaline deepwater circulation = THC) im Atlantischen Ozean während glazialer Perioden führen. Dieses würde eine Schwächung der übergreifenden Zirkulation und einen Anstieg der Oberflächentemperaturen im Atlantischen und Pazifischen Ozean in den niedrigen und mittleren Breiten bedeuten. Dieser Prozess wurde mit Hilfe des Ozean-Atmosphären-Modells berechnet (Manabe und Stouffer, 1988). Die THC ist nicht nur schwach, sondern wird auch flacher und verursacht eine Absenkung der Thermokline im Südatlantik. Diese Theorie wird durch paläoozeanographische Daten aus dem letzten glazialen Maximum (LGM) gestützt. Die Daten weisen auf eine um 30% schwächere THC als heute hin (Sarnthein et al., 1994). Die Störung der atlantischen Tiefenwasserzirkulation wurde durch hohe Schmelzwassereinträge im Nordatlantik während der Interglaziale verursacht (Seidov und Haupt, 1997). Die Störungen der atlantischen Zirkulation führt zur Akkumulation von Wärme im Südatlantik während der Glaziale, die sich durch ansteigende Oberflächenwassertemperaturen bemerkbar macht.

Die südliche Region des Benguela-Stroms wird während interglazialer Perioden stark durch den Agulhas-Strom beeinflusst. Während der Glaziale ist der Einfluss des warmen Agulhas-Stroms durch das in nördliche Richtung verschobene subantarktische Frontensystem vermindert. Unter diesen Bedingungen wird der Benguela-Strom stärker durch kaltes subantarktisches Wasser beeinflusst. Möglicherweise hat das polare und subpolare Frontensystem während des MIS 12 mit nur einem geringen Eintrag von warmen Wassermassen durch den Agulhas-Strom in den Südatlantik die nördlichste Position erreicht (Berger und Wefer, 1996). Die Position der subtropisch-subpolaren

Konvergenz kann sich durch Glazial-Interglazial-Zyklen verschieben (Wefer et al., 1996), und es wird allgemein angenommen, dass die Konvergenz während glazialer Perioden in Richtung Äquator verschoben ist. Ein anderer vorstellbarer Prozess, der eine Erwärmung der Benguela-Stromregion während der Kaltzeiten hervorruft, ist ein stärkerer Eintrag warmen Wassers aus dem Agulhas-Strom. Mit einer Öffnung des Kap Valve während glazialer Perioden, verbunden mit der Verschiebung des polaren und subpolaren Frontensystems in südliche Richtung, gelangen die warmen Wassermassen in das Benguela-Stromsystem; eventuell ist auch die ITCZ infolge der Nordhemisphärenvereisung nach Süden verschoben, und das warme Wasser aus dem Angola-Strom erreicht die Gegend um die Bohrung 1082A besonders während glazialer Perioden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die relativ warmen Wassermassen aus dem Agulhas-Strom bis in das Benguela-Stromsystem transportiert werden. Nach Giraudeau et al. (2001) erreicht das warme Wasser aus dem Indischen Ozean durchgehend während der letzten 450 ka den südlichen Benguela-Strom, was sich anhand der Warmwasser-Foraminifere *G. menardii* in der OPD-Bohrung 1087 (südliche Benguela-Region) nachweisen lässt. Der Trend zu wärmeren Oberflächentemperaturen während der letzten 450 ka wird besonders innerhalb der Glaziale sichtbar, was auf eine Verschiebung der subpolaren Front in südliche Richtung und stärkeren Zufluss von warmem Wasser aus dem Agulhas-Strom in die Benguela-Stromregion während der Glaziale 10, 8, 6 und 4 hindeutet. Als Folge des wärmeren Atlantiks zeigt die $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve leichtere Sauerstoffisotopenwerte.

Es gibt aber auch andere Mechanismen, die das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal im Suboberflächenwasser beeinflussen können, z.B. den Eiseffekt, die Salinität, die Tiefe, in der *G. inflata* vorkommt, und die saisonalen Schwankungen von *G. inflata*. Ein Anstieg der Salinität um 1‰ entspricht in etwa einem Anstieg des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Verhältnisses ($\delta^{18}\text{O}$) um 0,5‰ (Broecker, 1989). Der Eisvolumen-Effekt macht ungefähr 1,2-1,3‰ (Broecker, 1989) der Glazial-Interglazial-Schwankungen des $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses aus. Dieser Effekt resultiert aus der Tatsache, dass Wasser mit dem schweren ^{18}O -Isotop aufgrund der höheren Masse langsamer verdunstet und schneller wieder abregnet als das leichtere Wasser mit dem ^{16}O -Isotop. Durch diesen Effekt wird schließlich das in den Eiskappen fixierte Wasser immer leichter und das Meerwasser immer schwerer. Vermutlich spielt jedoch nicht der Eiseffekt die Hauptrolle in der Variation der $\delta^{18}\text{O}$ -Aufzeichnungen im nördlichen Benguela-Stromsystem, sondern das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von *G. inflata* wird hauptsächlich durch den Wechsel der Oberflächentemperaturen gesteuert (Jahn, 2002) und hat damit einen direkten Einfluss auf das $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis im Sediment. Eine Änderung des $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisses um 1‰ entspricht dabei ungefähr einer Änderung der Umgebungstemperatur um 4,5°C (Epstein et al., 1953). Das ^{18}O -Verhältnis variiert somit im Verlauf von Glazial-Interglazial-Schwankungen.

5.4.2 Rekonstruktion der Paläoproduktivität und der Auftriebsbedingungen

Eine Vielzahl von Untersuchungen an spätquartären Sedimentkernen aus unterschiedlichen Wassertiefen und aus unterschiedlichen Entfernungen zum Land beschäftigen sich mit der Rekonstruktion der Oberflächenzirkulation und des Auftriebs in der nördlichen Benguela-Region. Die Ergebnisse dieser Studien werden auf unterschiedliche Weise interpretiert. Oberhänsli (1991), Summerhayes et al. (1995) und Little et al. (1997a,b) beschreiben, dass während glazialer Perioden ein erhöhter Auftrieb zu beobachten ist. Diester-Haass (1985) hingegen berichtet über einen reduzierten Auftrieb während der Glaziale mit einem weiter nordwärts verschobenen, bis in das Angola-Becken fließenden Benguela-Küstenstrom. Im Gegensatz dazu vertreten Schneider et al. (1995) die These einer nordwestwärtigen Verschiebung des Benguela-Ozeanstroms während der glazialen Maxima mit einem erhöhten Eintrag von warmem äquatorialem Oberflächenwasser in südliche Richtung.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in marinen Sedimenten wird besonders in Kontinentalrandgebieten als Paläoproduktivitätsindikator verwendet (z.B. Müller und Suess, 1979; Sarnthein et al., 1987; Rostek et al., 1997; Kirst et al., 1999). Eine Reihe von Studien an Sedimenten vom südwestafrikanischen Kontinentalrand zeigt, dass die Schwankungen der marinen Produktivität und des äolisch eingetragenen terrigenen Materials nicht mit den Glazial-Interglazial-Zyklen korrelieren, welche ansteigende Gehalte organischen Materials während der glazialen Perioden zeigen (Gartner et al., 1984; Diester-Haass, 1985; Hay und Brock, 1992; Kirst et al., 1999; Jahn et al., 2003). Die Meeresspiegeltiefstände während der glazialen Perioden führen nur zu einer leichten Verengung in der Breite und Tiefe des namibischen Schelfs. Dieses hat wahrscheinlich keinen merklichen Einfluss auf den Auftrieb, so dass während des gesamten Spätquartärs sowohl Küstenauftrieb als auch Schelfrandauftrieb stattgefunden hat (Summerhayes et al., 1995). Am Rand der eigentlichen küstennahen Auftriebszelle reißen immer wieder Auftriebswirbel und Filamente ab, durch die das Auftriebssignal seewärts transportiert wird. In Auftriebsgebieten wird das organische Material durch lateralen Oberflächentransport über den Kontinentalhang befördert (Jahnke und Shimmield, 1995).

Das Tiefenprofil der Massenakkumulationsraten des organischen Materials ($C_{org}MAR$) verläuft parallel zum prozentualen Gehalt an organischem Kohlenstoff (Abb. 33a, b). Die Variationsbreite der Akkumulationsraten reicht von $174 \text{ mg cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$ bis $817 \text{ mg cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$. Die $C_{org}MAR$ -Daten zeigen Perioden mit erhöhter Produktivität sowohl während der glazialen Perioden als auch während der interglazialen Stadien von 770 bis 580 ka, die vermutlich auf verstärkte Passatwinde und erhöhten Auftrieb

zurückgeführt werden können. Ab 550 ka nehmen die starken Schwankungen ab. Für die letzten 300 ka zeigen die C_{org} MAR-Daten einen Trend zu niedrigeren Werten mit einer erhöhten Anreicherung während der Isotopenstadien 9, 8 und 7 und niedriger Anreicherung bis in das Holozän (Abb. 33b). Diese C_{org} MAR-Werte sind ein Indikator für eine Abnahme der Paläoproduktivität in Verbindung mit einer abnehmenden Auftriebsaktivität.

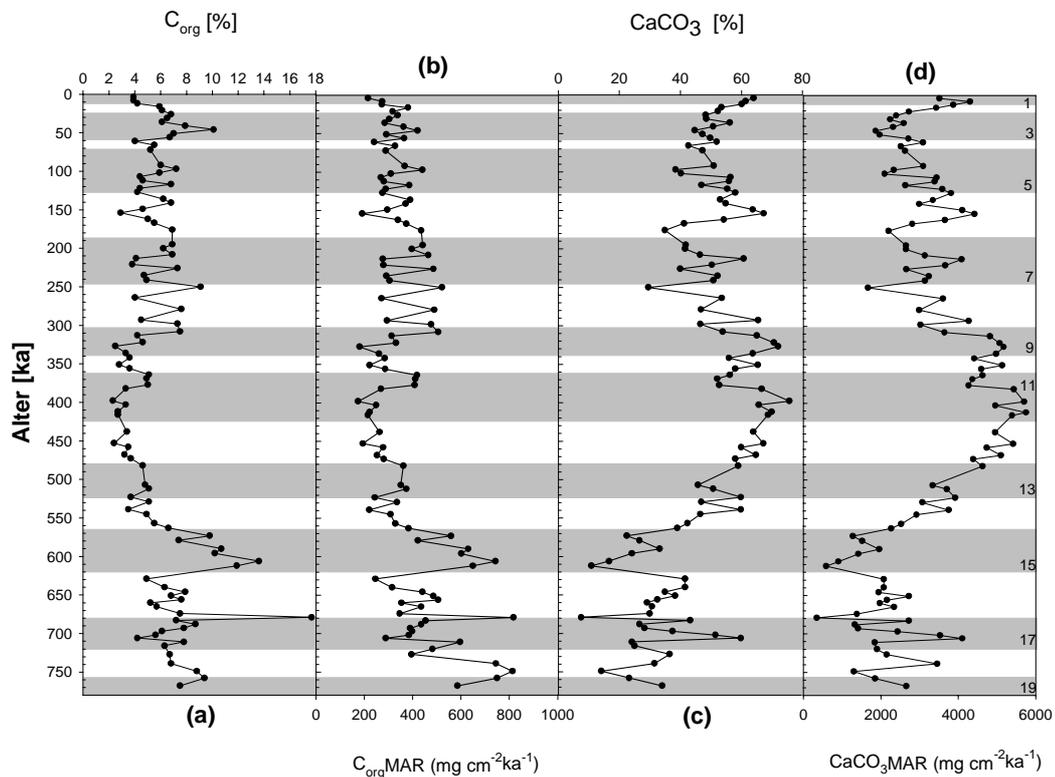


Abb. 33 a) Prozentuale Gehalte an organischem Kohlenstoff, b) Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (C_{org} MAR), c) prozentuale $CaCO_3$ -Gehalte und d) Massenakkumulationsraten des Karbonats ($CaCO_3$ MAR) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Während die negative Korrelation der C_{org} - und $CaCO_3$ -Gehalte über den gesamten Kern nur schwach ausgeprägt ist (Kap. 5.2.1; $r^2=-0,40$), zeigt der detailliert untersuchte Zeitabschnitt von 770 ka bis ins Holozän eine auffallende negative Korrelation ($r^2=-0,71$; Abb. 33a,c), in der niedrige Karbonatgehalte mit hohen organischen Kohlenstoffgehalten verbunden sind. Obwohl die Karbonatauflösung durch Remineralisierung von organischem Material in Verbindung mit hohen $C_{org}/CaCO_3$ -Verhältnissen im absinkenden partikulären Material diese negative Beziehung möglicherweise verstärkt, wird nach Giraudeau et al. (2002) dieses Anreicherungsmuster vor der Küste Namibias hauptsächlich durch variierende Einflüsse der Opalproduzenten (Diatomeen) gegenüber den Karbonatproduzenten

(Coccolithophoren und planktonische Foraminiferen) verursacht. Sedimentfallenuntersuchungen über den Walfisch-Rücken (Wefer und Fischer, 1993) weisen darauf hin, dass der biogene Opal- und der organische Kohlenstofffluss sehr gut korrelieren. An geochemischen Studien von Oberflächensedimenten vor Namibia konnte Bremner (1981) zeigen, dass die Verteilung der Akkumulationsraten des Opals an der Sedimentoberfläche die Menge des organischen Materials widerspiegelt. Die einzigen verfügbaren Daten für OpalMAR, die während des Legs 175 erhaltenen wurden (Lange et al., 1999), weisen auf eine erhöhte Anreicherung von ca. 1,25 bis 0,5 Ma in der Bohrung 1084 hin. Diese erhöhte Anreicherung kommt gleichzeitig mit erhöhten C_{org} MAR-Werten vor. Die Antikorrelation zwischen den Akkumulationsraten von organischem Kohlenstoff und Kalziumkarbonat während des Pleistozäns reflektiert die Beiträge dieser beiden Gruppen von Primärproduzenten, die sich im Oberflächenwasser über der Auftriebsregion in Abhängigkeit von der Stärke des Auftriebs unterschiedlich entwickeln. Unter dieser Voraussetzung dokumentieren die C_{org} MAR-reichen Sedimente des Spätpleistozäns eine erhöhte Produktivität von Diatomeen verbunden mit einer Verschiebung der Auftriebsfront in Richtung der Bohrlokation, während die $CaCO_3$ MAR-reichen Sedimente eine Abschwächung des küstennahen Auftriebs und eine damit assoziierte Reduktion der Produktivität von Diatomeen und anderer nicht kalkschaliger Algen repräsentieren (Giraudeau et al., 2002).

Ein weiterer Aspekt war die zeitweilige Störung des globalen thermohalinen Zirkulationssystems während des mittelpleistozänen Klimawechsels (Broecker, 1991). Die atlantisch/pazifischen $\delta^{13}C$ -Gradienten von Tiefseekarbonaten zeigen eine während der MPT stark reduzierte Bildung atlantischen Tiefenwassers an (NADW; Raymo et al., 1990, 1997). Infolge dessen verringerte sich die Bodenwasser-Ventilation erheblich mit der Folge eines erhöhten Zuflusses von stärker korrosivem Antarktischem Tiefenwasser und einer Abnahme der Akkumulationsraten von Kalziumkarbonat in der Tiefe des Südatlantiks (Schmieder et al., 2000). Diese Autoren vermuten, dass die zeitliche Verzögerung zwischen dem Anstieg des Eisvolumens und dem Beginn der 100.000-Jahre-Zyklen einen Übergangszustand in der thermohalinen Zirkulation zu Beginn des spätpleistozänen Eiszeit-Zyklus reflektiert. Mit der vollen Etablierung der 100.000-Jahre-Zyklen steigen die Karbonatakkumulationsraten (ab 550 ka) wieder stark an.

Vorhergehende Studien an Sedimenten aus der Benguela-Auftriebsregion zeigen, dass die organischen Kohlenstoffgehalte primär den Eintrag der marinen Exportproduktion widerspiegeln (Müller et al., 1997; Hinrichs et al., 1999; Kirst et al., 1999). Ein erhöhter Auftrieb von kaltem, nährstoffreichem Wasser führt zu einer hohen Exportproduktion von organischem Kohlenstoff. Nach Summerhayes et al. (1995) sind primär die Wechsel zwischen Erhaltungs- und Remineralisierungsprozess für die C_{org} -Schwankungen während des Spätquartärs verantwortlich. Daraus folgend sollten

Perioden mit hoher Ablagerung an organischem Material und niedrigen Oberflächentemperaturen einen verstärkten Auftrieb anzeigen.

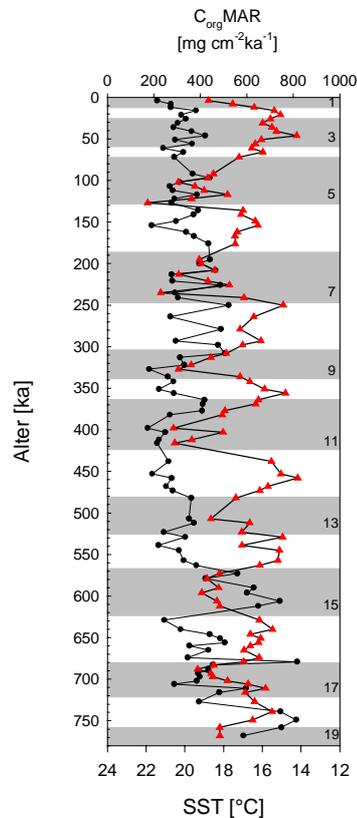


Abb. 34 Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (•) im Vergleich zu den invers aufgetragenen Oberflächenwassertemperaturen (SST; ▲) als Funktion des Sedimentalters während der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Die Sedimente der Bohrung 1082A zeigen keine negative Korrelation der $C_{org} MAR$ -Werte mit den Oberflächentemperaturen (Abb. 34) und scheinen daher empfindlich auf Wechsel in der lateralen Ausdehnung der Auftriebsfilamente oder auf lateralen Zufluss von kaltem Benguela-Ozean-Oberflächenwasser außerhalb des Küstenauftriebs zu reagieren. Diese Ergebnisse wurden ebenfalls im Kern GeoB 1017-3 beobachtet, während die küstennahen Sedimente ausgeprägte negative Korrelationen zeigen (Kirst et al., 1999). Die rekonstruierten Oberflächentemperaturen spiegeln daher wohl nicht primär das Auftriebssignal, sondern eher Änderungen der Ozeanzirkulation wider.

Die Bestimmung des Verhältnisses der stabilen Kohlenstoffisotope im organischen Material ist eine Möglichkeit, um zwischen marinem und terrigem Material zu unterscheiden (z.B. Hayes, 1993). Die $\delta^{13}C$ -Werte von marinem Plankton liegen bei warmen Oberflächentemperaturen ($>15^{\circ}C$) zwischen -24% und -18% . Die meisten Landpflanzen benutzen zur Biosynthese den Calvin-Zyklus (C_3 -Weg), der zur

Abreicherung des schwereren Isotops ^{13}C führt (um etwa 27‰). Im Gegensatz dazu weisen die weniger verbreiteten C_4 -Pflanzen (Hatch-Slack-Zyklus; hauptsächlich Gräser) aufgrund eines unterschiedlichen Biosynthesewegs ein sehr viel schwereres Isotopensignal (um 14‰) auf (Fortugne und Duplessy, 1981; Mariotti et al., 1991; Schneider et al., 1996). Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des sedimentierten organischen Materials reflektiert im wesentlichen die Kohlenstoffisotopenverhältnisse der biologischen Quellen (Meyers, 1997).

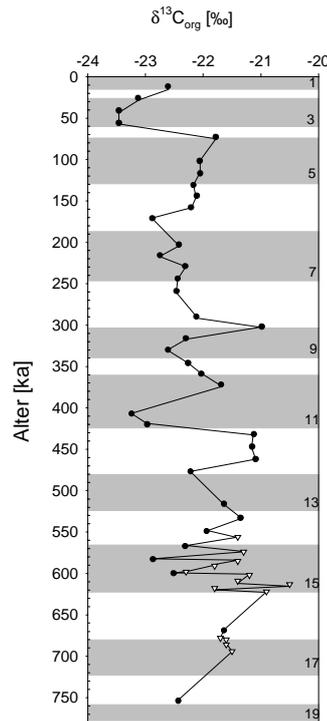


Abb. 35 Kohlenstoffisotopenkurve ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) gemessen am organischen Kohlenstoff (● = Daten von Lin et al., 2001; ▽ = Daten von Robinson et al., 2002) in den Sedimenten der letzten 750 ka aus der Bohrung 1082A.

Die Kohlenstoffisotopenwerte in den Sedimenten der Bohrung 1082A variieren zwischen -20,5 und -23,5‰ (kombinierter Datensatz von Lin et al., 2001, und Robinson et al., 2002; Abb. 35). Sie entsprechen einem vornehmlich marinen Ursprung des organischen Materials (Meyers, 1994) und unterstützen die detaillierten organisch-geochemischen Analysen der Biomarker an dieser Lokation, die auf vorwiegend marine Quellen hinweisen. Ähnliche Werte wurden auch in anderen Studien am südwestafrikanischen Kontinentalrand ermittelt (Meyers et al., 1986; Müller et al., 1994). Die Schwankungen zeigen keine Abhängigkeit von den Hell-Dunkel-Zyklen. Die geringe Schwankungsbreite weist darauf hin, dass die Verfügbarkeit des gelösten anorganischen Kohlenstoffs für die Primärproduzenten während der Ablagerung der

hellen und der dunklen Zyklen relativ stabil blieb. Wachstumsrate, Zellgröße und andere Faktoren, die den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert beeinflussen, haben dementsprechend nur eine geringe Rolle gespielt (Robinson et al., 2002). Die typisch marinen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte (Abb. 35; Lin et al., 2002; Robinson et al., 2002) deuten an, dass die erheblichen Schwankungen der organischen Kohlenstoffgehalte möglicherweise ein starkes Phytoplanktonsignal repräsentieren.

5.4.3 Herkunft des organischen Materials: Rückschlüsse auf wechselnde marine und terrigene Einträge

Um die Variationen der Akkumulationsmuster des organischen Materials in den marinen Sedimenten des Walfisch-Beckens während der letzten 770 ka näher zu untersuchen, wurden die Akkumulationsprofile einzelner mariner und terrestrischer molekularer Biomarker detailliert untersucht. Die Lipidzusammensetzungen sind ein guter Indikator für die unterschiedlichen Beiträge mariner und terrestrischer Biomasse zum organischen Material. Als Biomarker marinen Ursprungs werden die Summe der C_{37} -Alkenone mit zwei und drei Doppelbindungen, die Summe der langkettigen C_{28} -, C_{30} - und C_{32} -Diole, die Summe der C_{30} - und C_{32} -Keto-ole und die marinen Biomarkersteroidalkohole Cholesterol+ 5α -Cholestan- 3β -ol, Diatomsterol und Dinosterol sowie die in terrestrischen Quellen gefundenen C_{29} -Sterole β -Sitosterol und 5α -Sitostanol, die in Hochproduktivitätsgebieten eher einer marinen Quelle zuzuordnen sind, verwendet. Die ausgewählten Stanol-Stenolpaare werden als Summenparameter angewendet, da die Paare als Resultat einer reduktiven Umwandlung eng miteinander gekoppelt sind. Als Biomarker terrigenen Ursprungs dienen die Summe der langkettigen C_{27} -, C_{29} -, C_{31} - und C_{33} - n -Alkane, die Summe der langkettigen C_{24} -, C_{26} -, C_{28} - und C_{30} - n -Alkohole sowie die Summe der langkettigen C_{24} -, C_{26} - und C_{28} - n -Fettsäuren. Diese terrestrischen Biomarker sind, wie bereits im Abschnitt 5.3.1 erörtert, Bestandteile höherer Landpflanzen (Eglinton und Hamilton, 1967) und werden über Windtransport in die marinen Sedimente vor der Küste Namibias eingetragen (z.B. Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981, 1987).

Variationen der marinen Biomarker - Aussagen über die marine Produktivität

Biomarker haben sich in paläoozeanographischen Studien zur Bestimmung von Wechseln der Paläoproduktivität des marinen Planktons etabliert (Schubert et al., 1998; Hinrichs et al., 1999; Schulte et al., 1999). Die Änderungen der Biomarkergehalte (in $\mu\text{g/g}$ Sediment) oder die Massenakkumulationsraten können mit Wechseln der Paläoproduktivität der spezifischen Gruppen des marinen Phytoplanktons (Haptophyceen, Diatomeen, Dinoflagellaten) abhängig vom verwendeten Biomarker

benutzt werden. Die Gehalte der Alkenone lassen sich als Produktivitätsindikator für Haptophyceen nutzen (Rostek et al., 1997; Schubert et al., 1998; Hinrichs et al., 1999), Dinosterol gilt als Biomarker für Dinoflagellaten (Robinson et al., 1984; Volkman et al., 1998) und kann mit Wechseln der marinen Produktionsraten in Verbindung gebracht werden (Prahl et al., 1989b), Diatomsterol ist ein auf Produktivitätswechsel in Verbindung mit Diatomeen hinweisender Biomarker (Volkman, 1986). Die Summengehalte von Cholesterol und dessen gesättigtem Diageneseprodukt 5α -Cholestan- 3β -ol reflektieren den Eintrag von Zooplankton (Gagosian und Nigrelli, 1979).

Die C_{29} -Steroide 24-Ethylcholest-5-en- 3β -ol (β -Sitosterol) und 24-Ethylcholestan- 3β -ol (5α -Sitostanol) sind Hauptsterole der höheren Landpflanzen (Huang und Meinschein, 1976). Aufgrund der sehr ähnlichen Anreicherungsprofile von β -Sitosterol und Diatomsterol in den Sedimenten des Walfisch-Beckens ist das Vorkommen in diesem Gebiet höchstwahrscheinlich mit der hohen Produktivität von Diatomeen verbunden (Schefuß et al., 2001). Hohe Gehalte an stark verzweigten Isoprenoidkohlenwasserstoffen als Indikatoren für den Eintrag von Diatomeen wurden nicht gefunden. Im Arabischen Meer enthielten Sedimentfallen signifikante Gehalte dieser verzweigten Isoprenoide, während sie in Oberflächensedimenten nicht mehr gefunden wurden (Prahl et al., 2000). Diese Verbindungen scheinen demzufolge unter oxischen Bedingungen schnell abgebaut zu werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

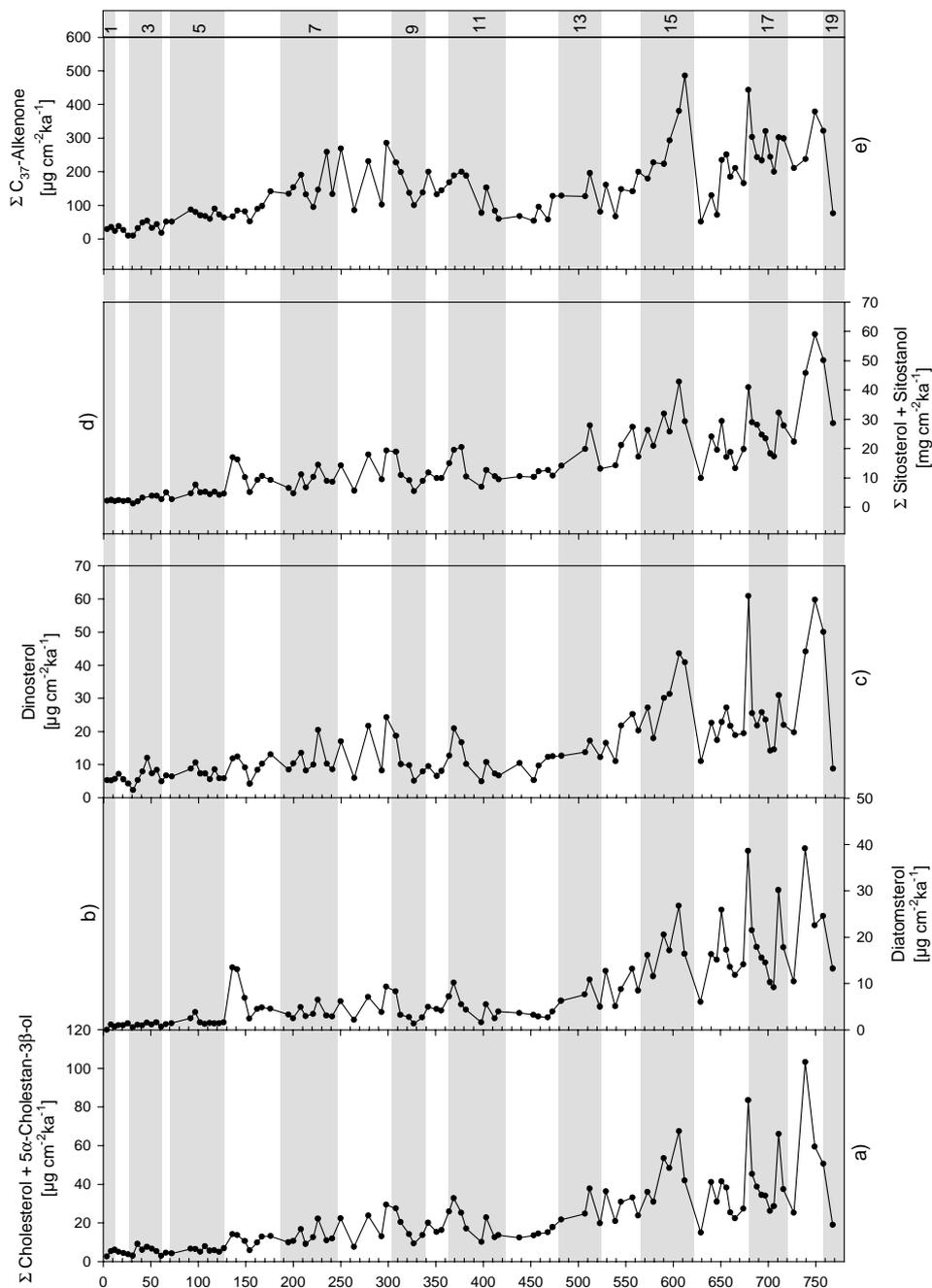


Abb. 36 Akkumulationsraten der marinen Biomarkersteroiden a) Cholesterol+5 α -Cholestan-3 β -ol, b) Diatomsterol (24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol), c) Dinosterol (4 α ,22,23-Trimethylcholest-22E-en-3 β -ol) und d) β -Sitosterol (24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol)+5 α -Sitosterol (24-Ethylcholestan-3 β -ol), sowie e) die Akkumulationsraten aller C₃₇-Alkenone in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Alle untersuchten marinen Biomarker wie Alkenone und Steroidalkohole (Abb. 36) zeigen eine hohe Akkumulation von marinem organischem Material während des Zeitintervalls von 770 ka bis 550 ka (MIS 19–MIS 15). Die Tiefenprofile der marinen

Biomarker ähneln stark dem Akkumulationsprofil des organischen Kohlenstoffs (Abb. 33). Diese Ergebnisse werden durch frühere Studien aus der nördlichen Benguela-Stromregion gestützt, die ebenfalls eine Korrelation zwischen den Schwankungen der C_{org} -Gehalte und den Verteilungen der marinen organisch-geochemischen Parameter zeigen (Müller et al., 1997; Hinrichs et al., 1999). Mit der Expansion der Eisschilde und dem Anwachsen des globalen Eisvolumens nimmt auch die Stärke und Zonalität des Passatwinds zu. Die starke Durchmischung des Oberflächenwassers durch den Wind bewirkt eine erhöhte marine Produktivität durch die Zufuhr von nährstoffreichem Tiefenwasser in die photische Zone, die zu einer erhöhten Akkumulation von organischem Material führt. Ab 550 ka zeigen die Biomarkerprofile geringere Fluktuationen bei insgesamt niedrigeren Durchschnittswerten. Nach der vollen Etablierung der 100.000-Jahre-Zyklen nimmt die Akkumulation der marinen Biomarker ab, was auf eine zunehmende Nordhemisphärenvereisung zurückgeführt wird. Das Anwachsen der Eisschilde führt zu einer Schwächung der Auftriebsaktivität und einer verminderten marinen Produktion. Eine erhöhte Akkumulation der marinen Biomarker korreliert nicht mit den glazialen Perioden, sondern wird häufig an der Interglazial-Glazial-Grenze oder in den Interglazialen beobachtet. Diese Ergebnisse stützen die These von Berger et al. (2002), Berger und Wefer (2002) und Jahn et al. (2003) demzufolge durch Transgression des Meeresspiegels kein altes Material resuspendiert wird und mit Beginn oder während interglazialer Perioden auf den Kontinentalhang abrutscht (Diester-Haass et al., 1992). Die fehlende Übereinstimmung der Paläoproduktivitätsindikatoren spricht für die These, dass eine erhöhte Produktivität nur dann festzustellen ist, wenn sowohl physikalischer Auftrieb als auch Nährstoffkonzentration erhöht sind. Nach den Studien von Berger et al. (2002), Berger und Wefer (2002) kommen diese Perioden an der Interglazial-Glazial-Grenze im nördlichen Benguela-Stromsystem vor und sind ein Hinweis darauf, dass die Akkumulation des organischen Materials primär durch die hohe Oberflächenproduktion gesteuert wird.

Für die von Lange et al. (1999) beschriebenen erhöhten OpalMAR-Werte im Zeitraum von ca. 1,25 bis 0,5 Ma in der Bohrung 1084 lassen sich Entsprechungen ebenfalls in der Bohrung 1082A beobachten; die Indikatoren sind hier erhöhte Akkumulationsraten von Diatomsterol und β -Sitosterol+ 5α -Sitostanol während der MIS 19-13 (Abb. 36b, d). Während der letzten 500 ka nimmt die Akkumulation dieser Biomarker stark ab. Auffallend sind erhöhte Akkumulationsraten dieser Sterole für das marine Isotopenstadium 6. Abrantes (2000) fand Hinweise auf einen erhöhten Eintrag von Diatomeen während des späten MIS 6, der auf einen Wechsel in der phytoplanktonischen Vergesellschaftung zurückgeführt wird. Ein solcher Wechsel kann durch Änderungen des Nährstoffeintrags (z.B. Phosphor, Stickstoff und Silizium) oder -

bei unverändertem Nährstoffeintrag - durch fehlenden oder abgeschwächten Auftrieb hervorgerufen werden (Abrantes, 2000). Bemerkenswerterweise zeigen die freien marinen Steroidalkohole sehr niedrige Akkumulationsraten vom MIS 5 bis in das Holozän. Dieses kann weniger auf eine Veränderung der Artenvergesellschaftung als auf den schon erwähnten diagenetischen Effekt zurückgeführt werden, wonach noch signifikante Anteile mariner Steroide in veresterter Form gebunden vorliegen (siehe Kap. 5.3.3).

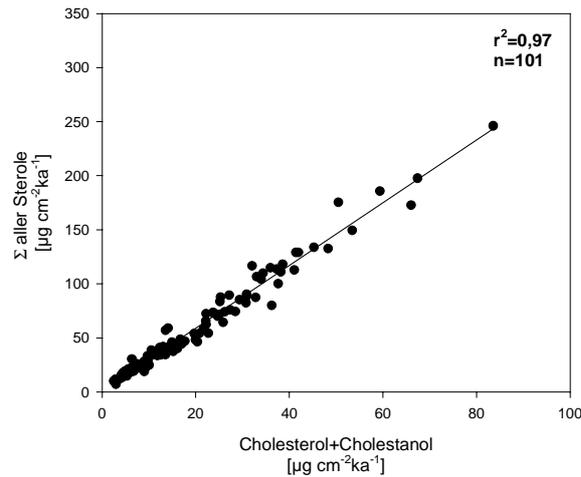


Abb. 37 Korrelation zwischen den Massenakkumulationsraten der Gesamtsterole und der Summe von Cholesterol und 5 α -Cholestan-3 β -ol in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Als weniger artenspezifisch gilt das planktonische Signal der Massenakkumulationsraten von Cholesterol und 5 α -Cholestan-3 β -ol. Cholesterol ist das Hauptsterol in marinem Zooplankton und kann direkt von diesem produziert werden oder baut viele durch Algen produzierte Sterole in Cholesterol um (Teshima, 1972; Prahl et al., 1984). Deshalb sind hohe Cholesterol-Gehalte in marinen Ablagerungsgebieten generell mit Zooplankton oder anderer mariner Fauna verbunden. Weiterhin ist Cholesterol weit in marinem Phytoplankton wie Mikroalgen mit relativen Gehalten von 75% (Eustigmatophyceen, Chromophyta; Volkman et al., 1992) und Diatomeen (Volkman, 1986) verbreitet. Cholesterol ist die dominierende Sterolkomponente in Sedimenten des Arabischen Meers (Jenisch et al., 1993) und wird ebenfalls als Hauptsterol in Sedimenten aus dem Atlantik (Wakeham et al., 1980; Gagosian et al., 1992; Wakeham, 1989) und Pazifik (Wakeham und Canuel, 1986; Wakeham, 1989) nachgewiesen.

In Kulturexperimenten mit den marinen Algen *Isochrysis galbana* (Haptophyceae) und *Rhodomonas* sp. (Cryptophyceae, einzellige Flagellate), wurde 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol als Hauptsterol nachgewiesen. *I. galbana* und *Rhodomonas* wurde an

die Copopode (Wasserkrebstiere) *Temora longicornis* verfüttert; hier lässt sich in der Herbivore und den Kotpillen Cholesterol nachweisen, obwohl die Copopoden nicht in der Lage sind, „neues“ Cholesterol zu biosynthetisieren. Sie beziehen es direkt aus der Nahrung oder indirekt durch Dealkylierung von mit der Nahrung aufgenommenen C₂₈- und C₂₉-Sterolen (Goad, 1981). Die Kohlenstoffisotopenverteilungen zeigen, dass das Cholesterol in den Kotpillen und in *Temora* nach der Fütterung mit den Algen die gleichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweist wie die durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol aus der Alge (Grice et al., 1998). Diese Ergebnisse legen nahe, dass das Cholesterol im Körper der Copopoden und in den Kotpillen aus dem Diatomsterol der Algen stammt (Grice et al., 1998).

Das Profil der Summehalte von Cholesterol und 5 α -Cholestan-3 β -ol hat somit vermutlich eine ähnliche Bedeutung wie die Akkumulationsprofile der Summe der quantifizierten freien Sterole (Gesamtsterole) und kann in diesen Ablagerungsräumen aufgrund der Herkunft dieser beiden Sterole von einer Vielzahl planktonischer Organismen bzw. deren Rückstände als integriertes Signal der (zoo)planktonischen Nahrungskette betrachtet werden. Aufgrund der hervorragenden Korrelation der Summehalte dieses Substanzpaares mit der Gesamtmenge aller quantifizierten Sterole in den Sedimenten des kalifornischen Kontinentalrands ($r^2=0,96$, $n=18$; Hinrichs, 1997) und in diesem Untersuchungsgebiet ($r^2=0,97$, $n=101$; Abb. 37) spiegeln Änderungen dieses Parameters näherungsweise die Variation der Gesamtsterolgehalte wider und unterstreichen die hohe Vielfalt der planktonischen Produzenten dieses Substanzpaares. Trotz der unterschiedlichen klimatischen und ozeanographischen Bedingungen vor der Küste Namibias und im Gebiet des Santa-Barbara-Beckens (Hinrichs, 1997) und der geringen Diversität der Verteilung der freien Sterole in der nördlichen Benguela-Stromregion im Vergleich zum kalifornischen Kontinentalrand (Hinrichs, 1997) erlaubt die ausgezeichnete Korrelation bei gleicher Aussagekraft eine Substitution des in erster Näherung marinen Signals durch die analytisch leicht zu ermittelnden Summehalte zweier Einzelkomponenten, die sich somit vermutlich auch auf andere Untersuchungsgebiete anwenden lässt.

Das Akkumulationsprofil der C₃₇-Alkenone zeigt eine hohe Fluktuation in dem Zeitabschnitt vom MIS 19 bis zum MIS 7. Ab dem MIS 6 sinken die Alkenongehalte bis in das Holozän und zeigen keine signifikanten Schwankungen mehr. In den Sedimenten der Isotopenstadien 1-4 werden relativ zum C_{org}-Gehalt niedrigere Alkenongehalte gemessen als in den Sedimenten aus den Isotopenstadien 5-19. In den Sedimenten, die älter sind als 67 ka, sind die Alkenongehalte relativ zum C_{org}-Gehalt im Vergleich mit den jüngeren Sedimenten vierfach erhöht (Abb. 38).

Conte et al. (1995b) zeigten, dass der Gehalt an Alkenoaten und Alkenonen in der Coccolithophoridenart *Gephyrocapsa oceanica* 1-1,5-mal höher ist als der Gehalt in der

Coccolithophore *Emiliana huxleyi*. Volkman et al. (1995) berichteten hingegen, dass die Gehalte in *G. oceanica* um einiges niedriger sind als in *E. huxleyi*. In der Studie von Sawada et al. (1996) ist die Zellkonzentration an langkettigen Alkenonen und Alkylalkenoaten in *E. huxleyi* und *G. oceanica* ungefähr gleich hoch.

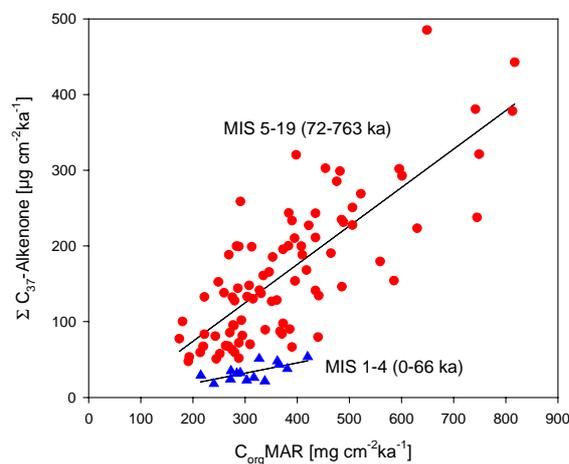


Abb. 38 Korrelation zwischen den Akkumulationsraten der C_{37} -Alkenone und den Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs ($C_{org}MAR$) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A. Die Sedimente der MIS 1-4 (Dreiecke) zeigen eine signifikant niedrigere Akkumulation an Alkenonen relativ zu den Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs als die Sedimente der MIS 5-19 (Kreise).

Die durchschnittliche Akkumulation von C_{37} -Alkenonen in der untersuchten Sedimentsequenz vom MIS 6 bis zum MIS 1 beträgt $56,6 \mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$ (bis ~ 186 ka), im Vergleich dazu beträgt die durchschnittliche Akkumulation dieser langkettigen Verbindungen vom MIS 7 bis zum MIS 19 $186 \mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$ (bis ~ 770 ka) und weist damit auf eine Änderung in der Vergesellschaftung der Coccolithophoridenart hin. Diese Daten deuten eine erhöhte Produktion der C_{37} -Alkenone in der früher vorherrschenden Coccolithophoridenart an. Diese deutliche Abnahme der Alkenongehalte in Sedimenten <130 ka wurde schon von Müller et al. (1997) und Güntner (2000) in den Sedimenten des Walfisch-Rückens und aus dem Kongo-Becken beobachtet und als eine Änderung der alkenonproduzierenden Spezies interpretiert.

Die durchschnittliche Akkumulation der langkettigen Diole liegt bei $76,0 \mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$, während die langkettigen Keto-ole mit durchschnittlichen Werten von $25,5 \mu\text{g cm}^{-2}\text{ka}^{-1}$ in deutlich geringeren Mengen vorliegen. Es lässt sich keine Beziehung zwischen den Diol- und Keto-olgehalten feststellen (Abb. 39a), was zur Vermutung führt, dass die beiden Verbindungsgruppen nicht aus ein und derselben biologischen Quelle stammen. Während die Diole noch Übereinstimmungen mit dem Akkumulationsprofil der

marinen Biomarker (z.B. Alkenone; Abb. 39b) in Abhängigkeit vom Sedimentalter zeigen, lassen sich für die Keto-ole keine Abhängigkeiten von den ermittelten organisch-geochemischen Parametern feststellen (Abb. 39c); stattdessen ist die Schwankungsbreite über das gesamte Teufenprofil hoch. Deshalb ist noch unklar, welche paläoozeanographischen und –klimatischen Faktoren die Gehalte der Keto-ole im Sediment beeinflussen.

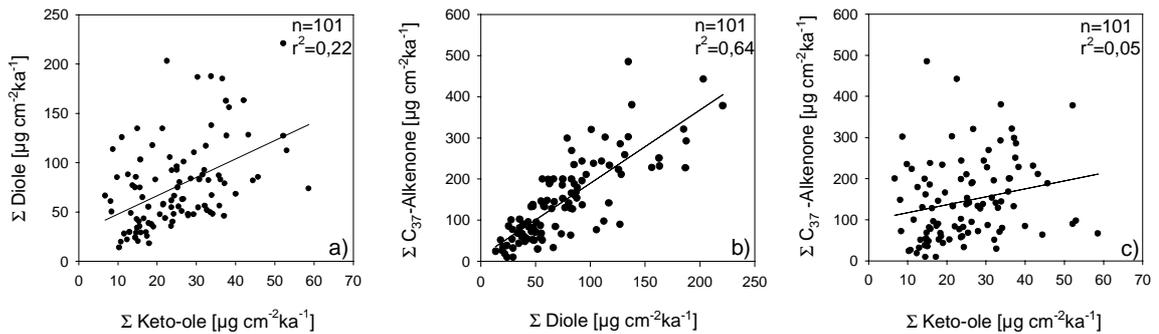


Abb. 39 Akkumulationsraten a) der C₂₈-, C₃₀- und C₃₂-Dirole aufgetragen gegen die Akkumulationsraten der ΣC_{37} -Alkenone, b) der C₃₀- und C₃₂-Keto-ole gegen die Akkumulationsraten der ΣC_{37} -Alkenone und c) der C₃₀- und C₃₂-Keto-ole gegen die Akkumulationsraten der C₂₈-, C₃₀- und C₃₂-Dirole in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

In einer aktuellen Studie von Sinninghe Damsté et al. (2003) wurde erstmals eine biologische Quelle für langkettige Alkan-1,14-diole gefunden. In einer weit verbreiteten Diatomeenart der Gattung *Proboscia* wurden C₂₈-, C_{28:1}-, C₃₀- und C_{30:1}-Alkan-1,14-diole als Hauptlipide identifiziert. Mehr als 20-30% der totalen Lipide werden in der Jahreszeit mit erhöhtem Auftrieb im Arabischen Meer von *Proboscia*-Diatomeen produziert (Sinninghe Damsté et al., 2003). Möglicherweise lassen sich die langkettigen Alkan-1,14-diole als Indikatoren für hohe Nährstoffkonzentrationen in der photischen Zone anwenden (Sinninghe Damsté et al., 2003). Quantitativ zu den wichtigsten Homologen der Dirole gehören die C₂₈- und C₃₀-1,14-Diole. Die hohen Gehalte der C₂₈-1,14-Diole in den Sedimenten vor der Küste Namibias werden durch die Studien von Versteegh et al. (2000) und Sinninghe Damsté et al. (2003) im südöstlichen Atlantik bestätigt. Südlich der Angola-Benguela-Front (ABF; 14 bis 16°S) stellen die C₂₈- und C₃₀-1,14-Diole mehr als 50% der Gesamtdiole, während nördlich der Front weniger als 25% 1,14-Diole vorliegen. Diese Änderung wird vorwiegend auf das stärkere Vorkommen der C₂₈-1,14-Diole im Süden zurückgeführt, die auf einen erhöhten Beitrag der *Proboscia*-Diatomeen südlich der ABF hinweisen (Sinninghe Damsté et al., 2003). Die unterschiedliche Isotopenzusammensetzung der einzelnen Homologe und Isomere unterstützt die Theorie, dass die 1,14- und die anderen Dirole aus unterschiedlichen biologischen Quellen stammen. Auch in älteren Sedimenten (bis zu einigen Millionen

Jahren) lässt sich ein *Proboscia*-Lipidsignal nachweisen (ten Haven und Rullkötter, 1991). Aufgrund dieser Ergebnisse ziehen Sinninghe Damsté et al. (2003) den Schluss, dass diese Komponenten hohe Nährstoffkonzentrationen anzeigen, z.B. in Zeiten mit erhöhtem Auftrieb. Die verhältnismäßig gute Korrelation zwischen den Akkumulationsraten der C₂₈-1,14-Diole und des organischen Kohlenstoffs (Abb. 40) kann als Hinweis auf eine gute Nährstoffversorgung und eine erhöhte Biomassenproduktion zur Zeit der Ablagerung der an organischem Kohlenstoff reichen Sedimente gewertet werden.

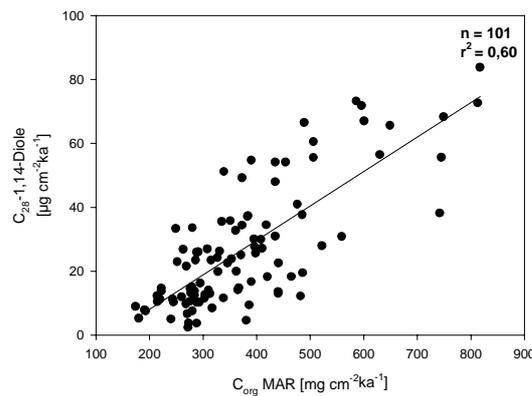


Abb. 40 Akkumulationsraten der C₂₈-1,14-Diole aufgetragen gegen die Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A. Hohe Gehalte an C₂₈-1,14-Diolen zeigen möglicherweise hohe Nährstoffkonzentrationen in der photischen Zone an.

Abgeleitet aus den Akkumulationsprofilen einer Anzahl von marinen Biomarkern zeigen die Beiträge der marinen Organismen zur Zusammensetzung der Lipidinhaltsstoffe der Sedimente des Walfisch-Beckens starke Variationen. Diese sind in erster Linie auf Änderungen der marinen Artenvergesellschaftung und eine schwankenden Bioproduktivität in Verbindung mit dem Fortschreiten der Nordhemisphärenvereisung zurückzuführen. In welchem Maß eine selektive Erhaltung einzelner Lipidklassen unter oxischen Bedingungen das Produktivitätssignal überprägt, kann nicht beantwortet werden (vgl. 5.3.3). Der stete Eintrag von spezifischen Biomarkern, wie z.B. von Dinosterol und C₃₇-Alkenonen in die marinen Sedimente zeigt an, dass Dinoflagellaten und Haptophyceen einen beständigen Teil der phytoplanktonischen Vergesellschaftung in dieser Region darstellen.

Variationen der terrigenen Biomarker

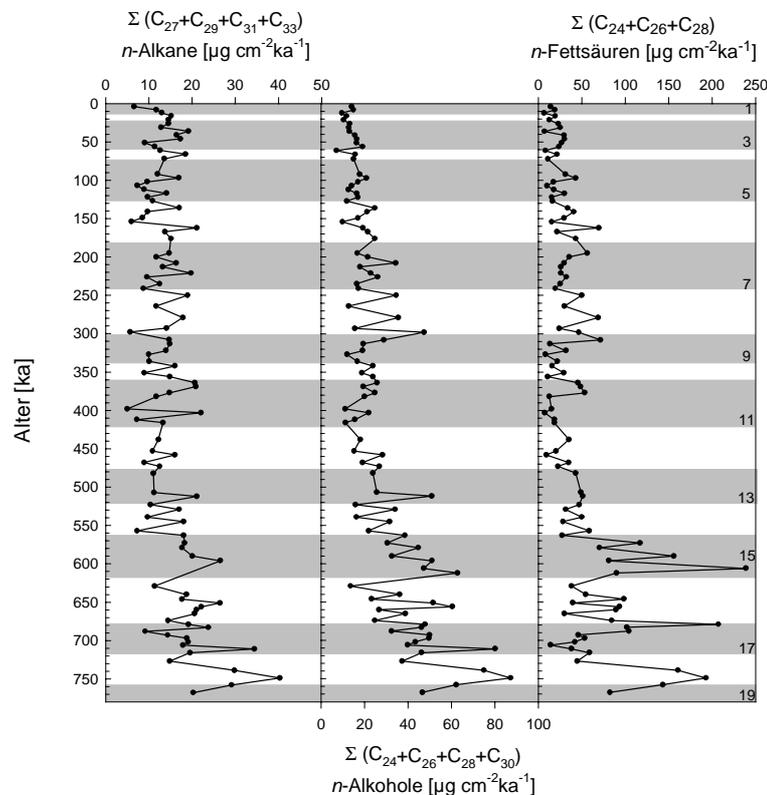


Abb. 41 Akkumulationsraten der terrestrischen Biomarker (Summe der C₂₇-, C₂₉-, C₃₁-, C₃₃-*n*-Alkane, Summe der C₂₄-, C₂₆-, C₂₈-, C₃₀-*n*-Alkohole, Summe der C₂₄-, C₂₆-, C₂₈-*n*-Fettsäuren) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A. Im frühen MIS 15 fehlen *n*-Alkan-Daten; die Aliphatenfraktionen sind bei der Aufarbeitung verloren gegangen.

Der Eintrag terrigener Biomasse wird ausschließlich durch die relativ geringen Gehalte der terrestrischen *n*-Alkane, *n*-Alkohole und *n*-Fettsäuren angezeigt. Im Gegensatz zu den ebenfalls an organischem Kohlenstoff angereicherten Sedimenten aus dem Kongo-Fächer und dem Angola-Becken (Güntner, 2000) konnten keine funktionalisierten pentazyklischen Triterpenoide terrestrischer Herkunft nachgewiesen werden. Die Triterpenoide stammen aus Mangroven (Killops und Frewin, 1994; Koch et al., 2003) und werden hauptsächlich über fluviatile Transportwege eingetragen. Mangroven bevorzugen humide und tropische Bedingungen, wie sie nördlich der Angola-Benguela-Front (ABF) vorkommen. Die Abwesenheit dieser Mangrovenlipide wird auf das Fehlen von Mangrovenvegetation in diesem Gebiet zurückgeführt. Die ABF im Norden verhindert zusätzlich einen Transport in südliche Richtung (Schefuß et al., 2002).

Die terrigenen Biomarker zeigen sehr ähnliche Akkumulationsmuster in Abhängigkeit von der Tiefe (Abb. 41). Diese Wachsbestandteile werden hauptsächlich durch

südöstliche Winde aus den trockenen Gebieten des südlichen Afrikas, der Kalahari-Savanne und der Namib-Wüste eingetragen. Vergleichbar mit den Akkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs und der marinen Biomarker zeigen auch die terrestrischen Lipide eine erhöhte Akkumulation vom MIS 19-15, die auf einen erhöhten kontinentalen Eintrag durch einen stärkeren und mehr zonal gerichteten Passatwind zurückzuführen ist. Ab 550 ka zeigen die terrestrischen Biomarkerprofile geringere Fluktuationen bei insgesamt niedrigeren Durchschnittswerten, die vermutlich an klimabedingte Änderungen des Windsystems gekoppelt sind.

5.4.4 Biomarker-Verhältniswerte

Weitere Informationen über den Ablagerungsraum und die paläoklimatischen Bedingungen lassen sich aus den molekularen Verhältnissen einiger zuvor diskutierter Biomarker ableiten. Die Variationen des Stanol/Stenol-Verhältnisses eines ausgewählten marinen Steroidpaares liefern Informationen über Diagenese und Ablagerungsbedingungen. Die Variationen der durchschnittlichen Kettenlängen der langkettigen *n*-Alkane (ACL-Index; average chain length) geben Hinweise auf klimainduzierte Änderungen der Vegetation bzw. deren Wachszusammensetzung auf dem benachbarten Kontinent und/oder unterschiedliche Herkunftsgebiete der eingetragenen *n*-Alkane als Folge variierender Eintragswege wieder. Der HPA-Index (**H**igher **P**lant **A**lcohol Index nach Poynter, 1989) kann als Indikator für den Abbau bzw. die Erhaltung von Lipiden während des Transports bzw. nach der Ablagerung in den Sedimentationsraum verwendet werden.

Rekonstruktion der Redoxbedingungen - Stanol/Stenol-Verhältnisse

Die Lipidanreicherung in marinen Sedimenten wird im wesentlichen durch die Produktion von organischem Material in der photischen Zone und durch die Erhaltung desselben in der Wassersäule und im Sediment gesteuert. Die mikrobielle Reduktion der Doppelbindung von Steroidalkoholen an Position 5 ist eine typische frühdiagenetische Reaktion dieser Verbindungsklasse und wurde bisher in unterschiedlichen Sedimentationsräumen sowohl in der Wassersäule als auch im Sediment eingehend untersucht (Gaskell und Eglinton, 1975; Gagosian et al., 1979; Wakeham, 1989). Ein guter Anzeiger für die Redoxbedingungen in der Wassersäule (Wakeham, 1989) und an der Sediment/Wassergrenze (Gaskell und Eglinton, 1975) sind die Stanol/ Δ^5 -Stenol-Verhältnisse im sedimentären organischen Material, wobei höhere Werte auf stärker reduzierende Bedingungen schließen lassen.

Unterschiedliche Faktoren können die Stanol/Stenol-Verhältnisse im sedimentären organischen Material erhöhen:

- Die mikrobielle Reduktion der Doppelbindung an C-5, die besonders unter anoxischen Bedingungen eine wichtige Rolle spielt und sowohl in der Wassersäule (an oxisch-anoxischen Grenzflächen; Wakeham, 1989) als auch im Oberflächensediment (Gaskell und Eglinton, 1975) stattfindet. Hohe Verhältnisse dieses Substanzpaares zwischen 1 und 2,4 wurden für rezente anoxische Sedimente des Schwarzen Meers publiziert (Gagosian und Heinzer, 1979; de Leeuw et al., 1983).
- Der direkte Eintrag von biologisch produzierten 5α -Stanolen (angereichert in Kadavern von Zooplankton, Fischen, Kotpillen sowie in einigen zoobenthischen Organismen) ins Sediment (Wakeham, 1989).
- Die höhere Stabilität von 5α -Stanolen gegenüber den Δ^5 -Stanolen unter oxischen Sedimentationsbedingungen (Nishimura, 1978).

Stanol/Stenol-Verhältnisse können somit zusätzliche Informationen über Variationen der Ablagerungsbedingungen und über die Diagenese des organischen Materials liefern. Mit Werten von 0,1 bis 0,9 liegen die redoxsensitiven 5α -Cholestan- 3β -ol/Cholesterol-Verhältnisse im Kern 1082A auf ähnlichem Niveau wie die Verhältniswerte in oberflächennahen Sedimenten vor Peru (Farrimond et al., 1990). Besonders auffallend ist der Anstieg zu höheren Werten mit zunehmender Teufe innerhalb der Probensequenz. Vermutlich wurden wesentliche Einflüsse auf die Stanol/Stenol-Verhältnisse neben dem durch die Ablagerungszeit bedingten Fortschritt der Diagenese vor allem durch unterschiedliche Bedingungen während der Ablagerung ausgeübt. Der Trend zu höheren Werten korreliert mit einer erhöhten Akkumulation der marinen und terrestrischen Biomarker vom MIS 19-12 (Kap. 5.4.3), eine Periode mit einer erhöhten marinen Produktion und kontinentalem Eintrag. Erhöhte Stanol/Stenol-Verhältniswerte können als Hinweis auf eine zunehmende Reduktion der an C-5 ungesättigten Stenole gewertet werden.

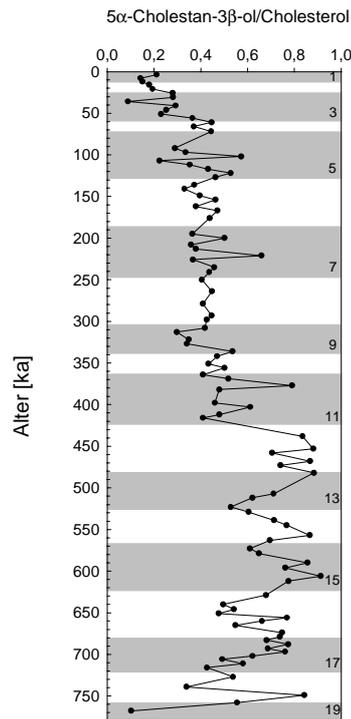


Abb. 42 Stanol/ Δ^5 -Stenol -Verhältnisse (5α -Cholestan- 3β -ol/Cholesterol) für die untersuchte Bohrung 1082A aufgetragen gegen das Sedimentalter.

Dieses Ergebnis lässt sich auf unterschiedliche Arten interpretieren:

(I) Die höheren Stanol/Stenol-Verhältnisse können durch hohe Sauerstoffgehalte bei der Ablagerung entstehen. Es kommt zu einer Anreicherung der 5α -Stanole aufgrund des bevorzugten oxidativen Abbaus der Δ^5 -Stenole. Eine erhöhte auftriebsbedingte marine Produktivität führt in der Regel zu einem besser durchlüfteten Tiefenwasser, das für die Variationen der Sauerstoffgehalte verantwortlich sein könnte. (II) Eine erhöhte marine Produktivität hat Auswirkungen auf die planktonische und benthische Lebensgemeinschaft. Ein verstärkter biogener Eintrag der 5α -Stanole während der Ablagerung der Sedimente vom MIS 19 bis MIS 12 ist auf erhöhte Anteile zooplanktonischer und makrobenthischer Organismen (Idler und Wiseman, 1971) zurückzuführen sind. Ebenso kann eine Anreicherung der 5α -Stanole in den Kotpillen von Zooplankton verantwortlich sein. (III) Die Untersuchung der Stanol/Stenol-Verhältnisse in den Sedimenten des Santa-Barbara-Beckens und des Amazonas-Fächers zeigen hohe Werte bei einer erhöhten Sedimentation von terrigenem Detritus (Hinrichs, 1997). Eine erhöhte Sedimentakkumulationsrate von feinkörnigem terrestrischem Detritus während der Ablagerungszeit kann möglicherweise entscheidend für die Bedingungen sein, die eine Reduktion von Steroidalkoholen begünstigen und zu höheren Verhältniswerten führen (Hinrichs, 1997).

Rekonstruktion des kontinentalen Klimas - ACL-Index

Studien an Sedimenten aus dem östlichen äquatorialen Atlantik haben gezeigt, dass die Kohlenstoffzahl-Verteilungen von n -Alkanen in den Blattwachsen höherer Pflanzen von klimatischen Einflüssen auf die Vegetation abhängig sind. Im Allgemeinen wurde ein Trend zu höheren Kettenlängen aliphatischer Wachskomponenten mit zunehmender Äquatornähe beobachtet (z.B. Gagosian et al., 1981). Die Änderungen in den Verteilungen können anhand der durchschnittlichen Kettenlänge der n -Alkane dargestellt werden (Poynter, 1989). In einem küstennahen Ablagerungsraum geben die Änderungen der Verteilungsmuster der n -Alkane Informationen über klimainduzierte Änderungen der Vegetation bzw. deren Wachszusammensetzung auf dem benachbarten Kontinent und/oder unterschiedliche Herkunftsgebiete der eingetragenen n -Alkane als Folge variierender Eintragswege wieder. Auf molekularer organisch-geochemischer Ebene steht mit dem ACL-Index (Average Chain Length) langkettiger n -Alkane ein Parameter zur Verfügung, der klimatische Einflüsse auf die kontinentale Vegetation zu dokumentieren scheint. Die Bestimmung der mittleren Kettenlänge der n -Alkane führte in unterschiedlichen Ablagerungsräumen unter Berücksichtigung weiterer unabhängiger Befunde zu guten Rekonstruktionen des Landklimas und des damit verbundenen Einflusses auf die Ablagerungsbedingungen in der Tiefsee (Poynter, 1989; Hinrichs, 1997; van der Smissen, 1998; Güntner, 2000; Rinna, 2001). Weiterhin können vermutlich auch Vegetationswechsel von C_3 - zu C_4 -Pflanzen eine Verschiebung der Verteilung der Kohlenstoffzahlen bewirken, da C_4 -Pflanzenmaterial scheinbar eine stärkere Tendenz zu höhere Kettenlängen hat (Cranwell, 1973). Diese Hypothese des verstärkten Eintrags von längerkettigen n -Alkanen wird durch die Bestimmung der Isotopenwerte von Güntner (2000) unterstützt. In Proben mit deutlich höheren ACL-Werten, gemessen in Sedimenten des südwestafrikanischen Kontinentalrands, konnte ein signifikanter Beitrag von C_4 -Pflanzen beobachtet werden (Güntner, 2000). Andere denkbare Prozesse, die einen Einfluss auf die Kettenlängenverteilungen haben, sind die Aridität und die jahreszeitlichen Wachstumstemperaturen (Cranwell, 1973; Gagosian und Peltzer, 1986; Poynter et al., 1989, Schefuß et al., 2003).

Die ACL_{27-33} -Werte der untersuchten Proben variieren zwischen 30,3 und 30,9 mit einem durchschnittlichen Wert von 30,7 ($n=94$; Abb. 43) und sind im Mittel höher als die Werte für die spätquartären Sedimente des Santa Barbara-Beckens (Hinrichs, 1997), des kalifornischen Kontinentalrands (Mangelsdorf, 2000) und auch deutlich höher als in den Sedimenten des Kongo-Fächers und des Angola-Beckens (Güntner, 2000).

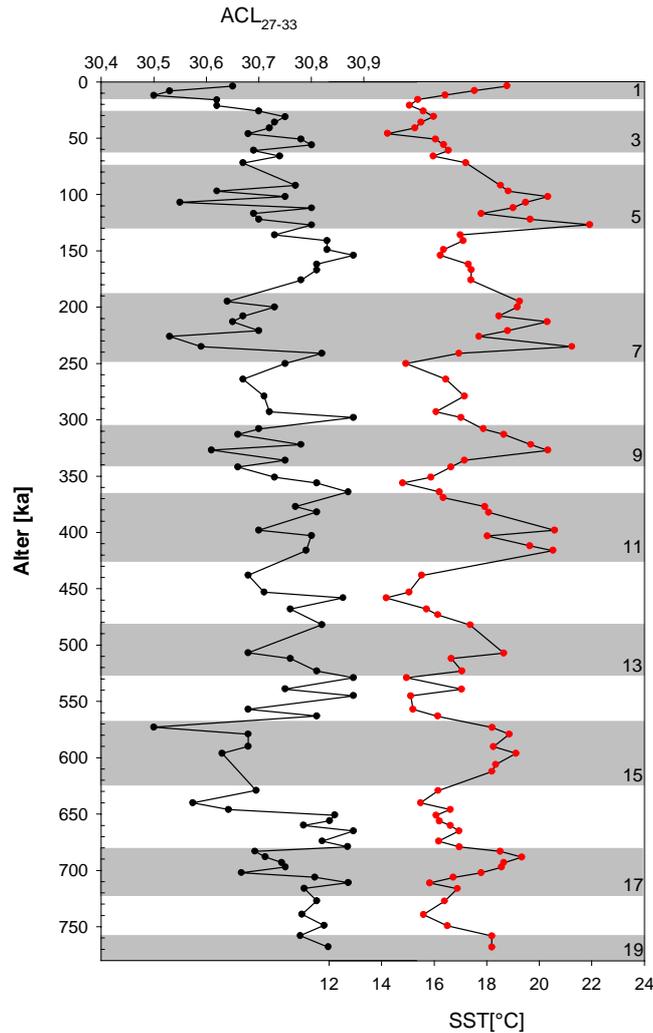


Abb. 43 Durchschnittliche Kettenlänge der *n*-Alkane (ACL₂₇₋₃₃) in Sedimentproben der Bohrung 1082A in Abhängigkeit vom Sedimentalter (n=94). Zum Vergleich sind die Paläooberflächentemperaturen in Abhängigkeit von der Teufe dargestellt.

In einer Vielzahl von Studien in unterschiedlichen Ablagerungsräumen wurden im Mittel höhere ACL-Werte bei höheren Temperaturen bestimmt (Gagosian et al., 1987; Poynter et al., 1989; Hinrichs, 1997; van der Smissen, 1998; Mangelsdorf, 2000; Rinna, 2001). In Sedimenten des Santa-Barbara-Beckens wurden die Schwankungen der ACL-Werte als Variationen in der Humidität des kalifornischen Hinterlandes gedeutet, höhere Werte weisen auf stärkere humide und/oder wärmere Bedingungen hin (Hinrichs, 1997).

Die ACL-Werte der in dieser Arbeit untersuchten Sedimente zeigen dagegen einen Trend zu höheren Werten in kälteren Klimaphasen. Die von Güntner (2000) untersuchten Sedimente des südwestafrikanischen Kontinentalrands weisen ebenfalls eine umgekehrte Abhängigkeit von den zugeordneten Glazial- oder Interglazialstadien auf. Die ermittelten ACL-Werte zeigen einen Trend im Glazial-Interglazial-Zyklus mit

deutlichen Schwankungen der ACL-Werte über das gesamte Teufenprofil. Zumindest einige Schwankungen werden möglicherweise durch die geringen Gehalte an *n*-Alkanen hervorgerufen, die unter Umständen eine exakte Bestimmung der ACL-Werte verhindern. Hohe ACL-Werte werden mit hohen Temperaturen und einer Ausbreitung von C₄-Pflanzen in Verbindung gebracht, niedrige Wachstumstemperaturen bevorzugen die Ausbreitung der C₃-Pflanzen und führen nicht zu mehr C₄-Pflanzen, wie in den Zyklen beobachtet (Abb. 43). Neben der Temperatur scheint auch die Niederschlagsmenge die durchschnittliche Kettenlänge der *n*-Alkane maßgeblich zu beeinflussen. Falls die Lufttemperatur über dem Meer und die SST-Variationen direkt miteinander gekoppelt sind, sollte sich auch die Lufttemperatur auf dem Kontinent in der gleichen Weise ändern. Infolgedessen ist die Aridität die treibende Kraft für die Ausbreitungswechsel der C₄-Pflanzen in dem Untersuchungsgebiet. Nach Schefuß et al. (2003) ist die Oberflächenwassertemperatur ein wichtiger Faktor, der die Aridität auf dem Festland beeinflusst und somit die Ausbreitung der C₃- und C₄-Pflanzen auf dem benachbarten Kontinent bestimmt. Aride Klimabedingungen mit niedrigem CO₂-Partialdruck der Atmosphäre, wie sie für Glazialstadien angenommen werden, begünstigen die Ausbreitung der C₄-Pflanzen (Jasper und Hayes, 1990; deMenocal, 1993; Müller et al., 1994). Die Daten von Schefuß et al. (2003) weisen auf großflächige Vegetationswechsel im südlichen Afrika, gemessen als Veränderungen im Verhältnis von C₃ zu C₄ Pflanzen, hin. Die C₄-Pflanzenverteilung zeigt eine Schwankungsbreite von 20% bis 70%, der heutige Wert liegt bei ungefähr 35%. Die Vegetation verändert sich in Phase mit den tropischen Oberflächentemperaturen, ein maximales Vorkommen von C₄-Pflanzen korreliert mit niedrigen Oberflächenwassertemperaturen. In der langfristigen Entwicklung sind die Oberflächenwassertemperaturen somit der wichtigste klimatische Faktor, welcher offensichtlich direkt über Verdunstung und Regenfall die Aridität und daraus folgend die großflächige Vegetation im südlichen Afrika bestimmt (Schefuß et al., 2003).

Aufgrund der vorherrschenden Windsysteme ist vor der Küste Namibias ein terrestrischer Eintrag von savannen- bis wüstenartiger Vegetation zu erwarten. Die hohen mittleren Kettenlängen ergeben sich somit aus der Art der Vegetation des südlichen Afrikas, das hauptsächlich von Grasland (Trockensavanne) dominiert wird. Bei den Savannengräsern findet vorwiegend der C₄-Biosyntheseweg statt (Collatz et al., 1998). Die Lipide der Gräser haben durchschnittlich höhere Kettenlängen als Lipide, die aus den Blättern des Regenwalds stammen (Cranwell et al., 1973). Bei einem Vergleich der untersuchten *n*-Alkane aus dem Kongo-Fächer und dem Angola-Becken (Güntner, 2000) zeigt sich eine Verschiebung vom *n*-Nonacosan zum *n*-Hentriacontan und ein Anstieg des ACL-Werts von durchschnittlich 30,1 (Kongo-Fächer), 30,4 (Angola-Becken) und 30,7 (Walfisch-Becken). Die Verschiebung zu höheren Werten in Abhängigkeit vom geologischen Breitengrad (von 5°S bis 21°S) scheint die

unterschiedlichen Vegetationszonen auf dem benachbarten Kontinent zu reflektieren und deutet an, dass der Hauptanteil der eingetragenen *n*-Alkane in die Sedimente vor der Küste Namibias aus einer C₄-Pflanzenvegetation stammt. Die Änderungen der mittleren Kettenlängen der *n*-Alkane mit 0,6 Einheiten über die gesamte Probenreihe sind ebenfalls sehr hoch und können somit möglicherweise auf Vegetationswechsel bzw. auf Änderungen in der Ausbreitung der C₃ und C₄ Pflanzenverteilung auf dem Festland zurückgeführt werden.

HPA-Index

Ein möglicherweise klimasensitiver Parameter ist der aus den Gehalten der *n*-Alkane und *n*-Alkohole ermittelte HPA-Index. Dieser Index ist ein Anzeiger für eine bessere Erhaltung der labileren *n*-Alkohole bei gleichzeitig annähernd konstantem Verhältnis der beiden Substanzgruppen in den Pflanzenwachsen der Ursprungsgebiete. Änderungen des HPA-Indexes können die unterschiedlichen Ausmaße des Abbaus bzw. der Erhaltung der Pflanzenwachse widerspiegeln. Äolisch transportierte Partikel zeigen aufgrund des Abbaus während des Transports dieser Komponenten in das Sediment deutlich niedrigere HPA-Indizes im Vergleich zu in Turbiditströmen (fluviatil) transportierten Partikeln mit hohen HPA-Werten (Abb. 44; Poynter, 1989; Westerhausen et al., 1993) und ermöglichen damit klimarelevante Rückschlüsse über Transportmechanismen terrestrischen Materials in den Sedimentationsraum.

Die HPA-Indizes liegen im Bereich zwischen 0,5 und 0,9, mit einem durchschnittlichen Wert von 0,7, und zeigen somit höhere Gehalte der terrestrischen Wachsalkohole relativ zu denen der terrigenen *n*-Alkane an. Die Werte sind deutlich höher als die des westafrikanischen Kontinentalrands (Poynter, 1989), im Mittel ebenfalls höher als in den Sedimenten des Santa-Barbara-Beckens (Hinrichs, 1997) und in den Mittelmeersapropelen (Rinna, 2001). Relativ hohe sedimentäre Gehalte an *n*-Alkoholen mit HPA-Werten von 0,6 und höher gelten als typisch für den Transport der Wachsbestandteile in Suspensionsströmen von terrigenem Detritus.

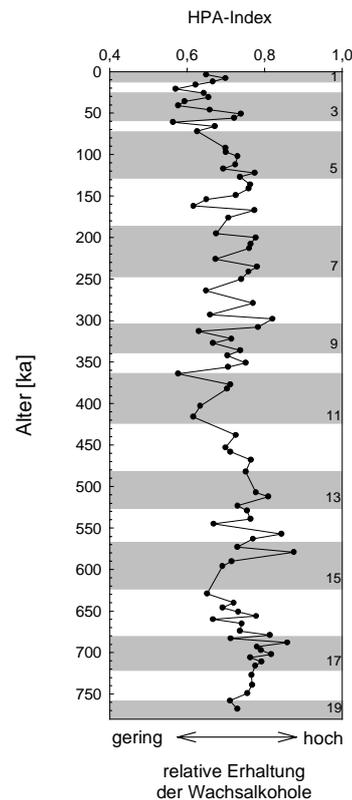


Abb. 44 HPA-Indizes (Higher Plant Alcohol Index) in den Sedimenten der letzten 770 ka in der Bohrung 1082A.

Das HPA-Verhältnis ist vermutlich kein geeigneter Indikator für Änderungen in der Erhaltung der labileren *n*-Alkohole in diesem Untersuchungsgebiet, da der Eintrag dieser Komponenten in erster Linie von dem Eintragsmechanismus für diese Lipidklassen gesteuert wird. Aufgrund der geographischen Lage der Bohrlokation werden die terrestrischen Lipide fast ausschließlich über äolischen Transport eingetragen, während ein fluviatiler Transportweg zu vernachlässigen ist. Dennoch deuten diese hohen Werte an, dass ein präsedimentärer selektiver Abbau von *n*-Alkoholen auch in Anbetracht des extrem langen Transportwegs vermutlich kaum eine Rolle spielte. Ursächlich hierfür ist vermutlich eine adsorptive Anlagerung der Lipide an die mineralische Matrix durch einen hohen Staubeintrag aus der Wüste während des Transports in das Sediment, welche eine bessere Erhaltung begünstigt (Keil et al., 1994; Ransom et al., 1998). Eine andere Erklärung für die hohen Werte ist, dass in den Pflanzenwachsen der Savanne und Wüste kein annähernd konstantes Verhältnis der *n*-Alkane und *n*-Alkohole vorliegt. Die Wachszusammensetzung kann sich in Bezug auf deren relative Gehalte aufgrund beträchtlicher Unterschiede in der Vegetation unterscheiden, daher ist ein Vergleich zu anderen Untersuchungsgebieten nicht möglich.

5.4.5 Akkumulation der Biomarker - Hinweise auf Erhaltung oder biogenen Eintrag?

Das Zusammenfallen der erhöhten Akkumulation aller terrestrischen und marinen Biomarker und die gute Korrelation mit den Stanol/Stenol-Verhältnissen und den $C_{org}MAR$ -Werten deutet auf besonders gute Erhaltungsbedingungen für die untersuchten Lipide während der Ablagerung der Sedimente vom MIS 19 bis MIS 15 hin (Abb. 45). Ein hoher mariner und terrigener Eintrag bedingt eine erhöhte Sedimentakkumulation und damit eine rasche Bedeckung des Oberflächensediments, was sich günstig auf die Erhaltung des organischen Materials auswirkt. Die Beziehung zwischen dem terrigenen und dem marinen Signal deutet auf einen Einfluss des terrestrisch eingetragenen organischen Materials auf marine Prozesse an.

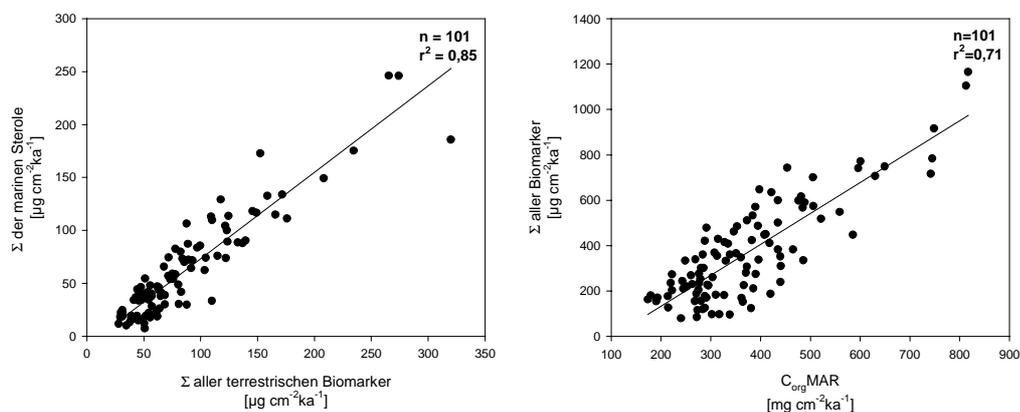


Abb. 45 a) Korrelation zwischen den Akkumulationsraten aller Sterole und den Akkumulationsraten aller terrestrischen langkettigen Biomarker (C_{27-} , C_{29-} , C_{31-} , C_{33-n} -Alkane + C_{24-} , C_{26-} , C_{28-} , C_{30-n} -Alkohole + C_{24-} , C_{26-} , C_{28-n} -Fettsäuren) b) Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs aufgetragen gegen die Akkumulationsraten aller quantifizierten Biomarker (mit Ausnahme der Keto-ole) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Die Düngung oberflächennaher Wasserschichten mit äolischen Nährstoffen kann die Biomassenproduktion von marinem Phytoplankton begünstigen und dadurch die Menge des akkumulierten marinen organischen Materials erhöhen. Derartige Düngeeffekte können zu einer stabilisierenden sorptiven Wechselwirkung mit der Mineralmatrix führen (Keil et al., 1994; Mayer, 1994; Hedges und Keil, 1995; Hedges und Keil, 1999) und so die Erhaltung des organischen Materials fördern. Möglicherweise leisten solche Mechanismen in Zeiten mit erhöhten Passatwinden und damit verbundener erhöhter mariner Produktivität einen signifikanten Beitrag zur Produktion und Erhaltung des organischen Materials. Hinweise auf derartige Wechselwirkungen zwischen der Produktion bzw. der Erhaltung des marinen organischen Materials liefert die

Übereinstimmung zwischen dem Tiefenprofil der Eisengehalte gemessen mit dem Röntgen-fluoreszenz-Scanner (XRF-Scanner; Jahn et al., 2003) und dem Akkumulationsprofil des organischen Kohlenstoffs in der Bohrung 1082A. Nach Jahn et al. (2003) spiegeln die Eisengehalte hauptsächlich den äolischen Eintrag aus der Namib-Wüste als einer Hauptquelle von terrigenem Eisen wider. Der terrigene Eiseneintrag wird durch Variationen der Windintensität des Südostpassats und der Verwitterungsbedingungen auf dem Land beeinflusst. Die MIS 19-15 zeigen auch erhöhte Eisengehalte (Abb. 46), während der letzten 580 ka nehmen die starken Schwankungen zwischen hohen und niedrigen Gehalten ab.

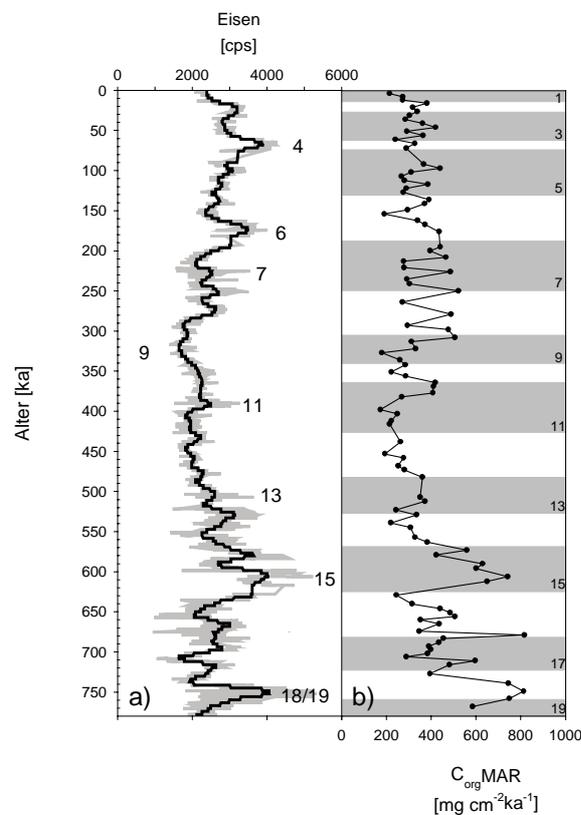


Abb. 46 a) Eisengehalte (dünne graue Linie) und geglättete Eisengehalte (dicke schwarze Linie) in Counts pro Sekunde = cps (Jahn et al., 2003) und b) Akkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs (C_{orgMAR}) der Sedimentproben der ODP-Bohrung 1082A in Abhängigkeit vom Sedimentalter.

Prahl (1992) berichtete von hohen Gehalten äolisch eingetragener langkettiger *n*-Fettsäuren in die Sedimente des zentralen äquatorialen Pazifik, die mit der Akkumulation des organischen Kohlenstoffs, vorwiegend mariner Herkunft, korrelieren. Diese hohen Fettsäuregehalte legen eine Beziehung zwischen der Produktion des marinen organischen Materials und der Windintensität nahe, möglicherweise angetrieben durch den Eintrag von Eisen. Die offensichtliche Tendenz einer zunehmenden Intensität des marinen Signals bzw. der Produktivität mit

zunehmendem äolischem Eintrag vom Kontinent in die Sedimente des nördlichen Benguela-Stroms zeugt von einem Einfluss des terrestrischen Materials auf die Produktion bzw. Erhaltung von planktonischem organischem Material. Die Passatwinde steuern die Intensität des Auftriebs nährstoffreichen Wassers, die Düngung durch einen erhöhten äolischen Eiseneintrag regt wiederum die Biomasseproduktion an.

Ein mariner Ursprung der langkettigen *n*-Fettsäuren, *n*-Alkane und *n*-Alkohole, der eine Übereinstimmung aller Akkumulationsprofile der untersuchten Biomarker erklären würde, wird in diesem Untersuchungsgebiet für nicht wahrscheinlich gehalten. Es gibt einige Hinweise, dass einzelne marine Algenarten langkettige Fettsäuren biosynthetisieren (Volkman et al., 1998). Berichte über Funde langkettiger Alkohole in marinen Organismen sind bislang nicht bekannt, bisher sind nur kurzkettige Alkohole ($\leq C_{20}$) frei oder als Ester gebunden in marinen Organismen beobachtet worden. Huang et al. (2000) vermuten allerdings eine Herkunft langkettiger *n*-Alkohole aus marinen Quellen, da sich die Maxima der langkettigen *n*-Alkohol-Verteilungen zwischen den Oberflächensedimenten und Staubproben an der Nordwestküste Afrikas unterscheiden. In den Sedimenten konnte ein Maximum beim Tetracosan-1-ol und in den Staubproben beim Tricontan-1-ol nachgewiesen werden. Diese Diskrepanz wurde auf einen Eintrag aus marinen Quellen zurückgeführt, obwohl bislang eine Kettenlänge $\leq C_{20}$ für *n*-Alkohole mariner Quellen vorausgesetzt wurde. Diese Überlegungen beruhen allerdings auf spekulativen Annahmen, da ein Beweis für die Biosynthese langkettiger *n*-Alkohole in marinen Organismen fehlt. Wird von einem gemeinsamen Syntheseweg von *n*-Alkoholen und *n*-Alkanen ausgegangen, so sind eventuell langkettige *n*-Alkohole mariner Herkunft möglich. Die *n*-Alkohole werden durch Reduktion der *n*-Fettsäuren und die *n*-Alkane durch Decarboxylierung der *n*-Fettsäuren gebildet (Kolattukudy, 1970 und 1976). Bisher gibt es nur wenige Befunde, in denen die marine Herkunft langkettiger *n*-Alkane nachgewiesen wurde: Es wurden langkettige *n*-Alkane in sehr kalten Ablagerungsräumen gefunden (Übersicht verschiedener mariner Quellen in Zegouagh et al., 1998). Derartige Organismen sind im Untersuchungsgebiet allerdings nicht zu vermuten, eine marine Herkunft der ansonsten terrestrischen Verbindungen ist wahrscheinlich vernachlässigbar.

Nicht nur die hohen CPI-Werte, die eine ausgeprägte Bevorzugung der langkettigen ungeradzahligen *n*-Alkane anzeigen, sondern auch die deutliche Übereinstimmung zwischen den Akkumulationsmustern der terrestrischen Biomarker und dem Profil der Eisengehalte lassen auf sorptive Wechselwirkungen dieser Substanzklassen in Verbindung mit der mineralischen Staubzusammensetzung schließen.

Die gute Korrelation der Massenakkumulationsraten des organischen Kohlenstoffs mit den marinen und terrestrischen Biomarkern weist darauf hin, dass die Schwankungen der organischen Kohlenstoffgehalte primär die Exportproduktion widerspiegelt, wie

durch andere Untersuchungsergebnisse aus dem südwestatlantischen Ozean bestätigt wird (Müller et al., 1997; Hinrichs et al., 1999; Kirst et al., 1999). Während der MIS 19-15 lassen sich teilweise recht hohe Sedimentationsraten beobachten. Die hohen Akkumulationsraten des organischen Materials enthalten somit nicht nur ein Produktivitätssignal, sondern zusätzlich ein Erhaltungssignal.

Die vorangegangene Diskussion hat gezeigt, dass die Akkumulation von organischem Material in der nördlichen Benguela-Stromregion das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels unterschiedlicher Faktoren wie der marinen Produktivität, des Eintrags von terrigenem klastischem und/oder organischem Material und der Erhaltung des organischen Materials ist.

5.4.6 Paläoumweltbedingungen

Einfluss der atmosphärischen und ozeanographischen Bedingungen im Benguela-Stromsystem auf die Akkumulation von organischem Material

Alle in dieser Studie ermittelten organisch-geochemischen Daten unterliegen bedeutenden Schwankungen und zeugen damit von sehr wechselhaften Ablagerungsbedingungen vor der Küste Namibias während der letzten 770.000 Jahre. Diese starken Schwankungen sind durch die beachtliche Sensibilität dieses Sedimentationsraums gegenüber Änderungen der klimatischen und ozeanographischen Bedingungen bedingt. Es ist besonders hervorzuheben, dass die während glazialer Perioden auftretenden Meeresspiegeltiefstände und die Schwankungen der Oberflächentemperaturen im Glazial-Interglazial-Zyklus von geringer Bedeutung für die Anreicherungsprofile der untersuchten marinen und terrestrischen Biomarker sind. Dies wird durch die nicht nachweisbare systematische Beziehung zwischen der Paläooberflächentemperatur und den molekularen Paläoproduktivitätsindikatoren (z.B. Diatomsterol, Dinosterol), sowie für die Zufuhr terrigener Wachskomponenten angezeigt. Falls schwankende marine Signale im wesentlichen auf Variationen der Produktivität und Verlagerung der Auftriebszelle bei Meeresspiegeltiefständen (Oberhänsli et al., 1991) in Richtung der Bohrung 1082A zurückzuführen wären, sollte beispielsweise eine inverse Beziehung zu den Oberflächenwassertemperaturen resultieren (Abb. 34), wie für zwei küstennahe GeoB Bohrungen gezeigt wurde (Kirst et al., 1999). Perioden mit erhöhter Produktivität und niedrigen Oberflächentemperaturen sollten somit auf eine Intensivierung des Auftriebs hindeuten (z.B. Lyle et al., 1992).

Der mittelpleistozäne Klimawechsel (900-640 ka; Raymo et al., 1997) führt zu einschneidenden Änderungen des Erdklimas mit wachsenden kontinentalen Eisschilden

in der Nordhemisphäre. Die beobachteten Wechsel der auftriebsgesteuerten marinen Produktivität (gemessen als $C_{org}MAR$) über den gesamten Untersuchungszeitraum im Zusammenhang mit den sehr ähnlichen Anreicherungsprofilen aller untersuchten Biomarker weisen darauf hin, dass die Stärke des Benguela-Auftriebssystems vermutlich maßgeblich mit dem Fortschreiten der Nordhemisphärenvereisung gekoppelt ist. Das Wachstum der antarktischen Eiskappen und das Einsetzen der Nordhemisphärenvereisung führen zu einer Veränderung der atmosphärischen Zirkulation, die wiederum die Ozeanströmungen und das Auftriebssystem beeinflusst (Flohn, 1984).

Mit dem Einsetzen der Vereisung in der Nordhemisphäre kommt es zu einer Verschiebung des subtropischen Hochs und der Intertropischen Konvergenzzone (ITCZ) in südliche Richtung. Die Verschiebung der ITCZ führt wiederum zu einer Verschiebung der Angola-Benguela-Front (ABF) in südliche Richtung verbunden mit einem erhöhten Auftrieb südlich der ABF (Hay und Brock, 1992). Eine derartige Verlagerung der ITCZ und die Verschiebung des atmosphärischen Hochdrucksystems in diesem Gebiet führen zu großen Änderungen in der Intensität und der Richtung des lokalen Windsystems. Von 770 ka bis 580 ka zeigt das Benguela-Stromsystem eine erhöhte Produktivität und einen stärkeren terrigenen Eintrag als heute, ein Hinweis auf eine Periode mit verstärkten Passatwinden und damit assoziiertem Auftrieb. Die verstärkte Akkumulation von terrigenem Material wird vermutlich durch das Anwachsen des globalen Eisvolumens verursacht und ist mit einer Komprimierung und Verstärkung der atmosphärischen Zirkulationszelle (deMenocal, 1995) verbunden. Die Kompression der atmosphärischen Zirkulationszelle erhöht den Staubtransport durch den stärkeren und mehr zonal gerichteten Passatwind. Die relativ hohe Schwankungsbreite in den Gehalten der untersuchten terrigenen Biomarker wird deshalb durch Änderungen der Windrichtung und -stärke hervorgerufen, die wiederum die Stärke des Auftriebs beeinflusst. Diese Tatsache erklärt, dass sowohl die marinen Biomarker als auch die terrestrischen Biomarker gleichzeitig erhöhte Anreicherungen aufweisen. Neben den genannten Faktoren findet vermutlich zusätzlich eine bessere Erhaltung der terrestrischen Lipide infolge einer Stabilisierung durch sorptive Wechselwirkungen mit mineralischen Partikeln und eine Düngung oberflächennaher Wasserschichten durch äolisch eingetragene Nährstoffe statt. In Zeiten mit erhöhten Passatwinden und damit verbundenem Auftrieb können solche Mechanismen möglicherweise einen signifikanten Beitrag zur Produktion und Erhaltung des organischen Materials im Benguela-Stromsystem beitragen. Dieser Übergangsbereich im Klimasystem zwischen dem Anstieg des Eisvolumens und dem Beginn der 100.000-Jahre-Zyklen hat einen entscheidenden Einfluss auf die sedimentäre Zusammensetzung, der sich durch eine erhöhte Produktivität und Anreicherung von Pflanzenwachsen in die Sedimente der Bohrung 1082A bemerkbar macht.

Mit der vollen Etablierung der 100.000-Jahre-Zyklen bei 640 ka zeigen die Sedimente eine abnehmende Akkumulation aller untersuchten Biomarker und weisen auf eine nachlassende Auftriebsaktivität und schwächeren Passatwind in Verbindung mit der Ausbreitung des Eisschildes in der Nordhemisphäre hin. Es ist ebenso denkbar, dass zeitliche und räumliche Variationen des Nährstoffeintrags durch Auftriebswässer oder Kontinentaleintrag die marine Produktivität unterschiedlich stark beeinflusst haben. Der variable Eintrag von Nährstoffen durch Auftriebswässer könnte die Folge von Variationen in der Stärke des lokalen Strömungssystems sein. Durch Änderungen der Tiefenwasserzirkulation können die Auftriebswässer an Nährstoffen verarmen (Hay und Brock, 1992). Die marine Produktion geht, trotz gleich bleibender Auftriebsbedingungen zurück. Die Stärke des Strömungssystems ist dabei ebenfalls an das lokale atmosphärische System im Südatlantik gekoppelt. Variationen des kontinentalen Nährstoffeintrags sind wahrscheinlich hauptsächlich auf wechselnde aride Bedingungen auf dem Kontinent zurückzuführen (Stuut et al., 2002).

6 Zusammenfassung der Ergebnisse der organisch-geochemischen Untersuchungen im Benguela-Stromsystem während des Spätpleistozäns

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Tiefseesedimente unter Anwendung organisch-geochemischer Parameter untersucht. Das Probenmaterial wurde zuvor während des Fahrtabschnitts 175 des internationalen Tiefseebohrprogramms ODP vor der Küste Namibias gewonnen. Es wurden die Elementparameter bestimmt und die Gehalte und Verteilungen ausgewählter mariner und terrestrischer Lipide analysiert, die eine zeitliche Untersuchung der paläoozeanographischen und paläoklimatischen Veränderungen des Benguela-Stromsystems ermöglichen. Der Sedimentationsraum vor der namibischen Küste wird stark durch das Benguela-Stromsystem beeinflusst, eines der größten Auftriebsgebiete der Weltozeane. Durch eine hohe biologische Primärproduktivität in Verbindung mit hohen Sedimentationsraten wurden im Lauf der geologischen Geschichte Sedimente abgelagert, die reich an organischem Material sind und eine hervorragende Aufzeichnung der Produktivitätsgeschichte enthalten.

Die Bestimmung der Elementparameter erfolgte über den gesamten Teufenbereich des Sedimentkerns 1082A (5,6 Millionen Jahre), die detaillierten organisch-geochemischen Untersuchungen umfassen einen Zeitraum von 770 ka bis in das Holozän, zusätzlich wurden ausgewählte Extraktionsrückstände hydrolysiert. In den Sedimentextrakten stellen die polaren Lipide die Hauptkomponenten, die von einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen überwiegend mariner Herkunft dominiert werden. Die Diversität der marinen Lipide weist auf eine intensive autochthone Produktion von marinem Material hin, wie es für ein Auftriebsgebiet zu erwarten ist. Diese Ergebnisse werden von den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ Messungen gestützt, die typische Werte für marines organisches Material zeigen. Die wichtigsten nachgewiesenen Lipidklassen in den untersuchten Sedimenten sind Alkandiole, Keto-ole, Alkenone, Steroidalkohole und Fettsäuren. Alkandiole und Keto-ole stammen vermutlich aus marinen Mikroalgen und Diatomeen, es sind bisher jedoch nur wenige Eintragsorganismen bekannt, Alkenone sind typisch für den Eintrag von Haptophyceen. Die Verteilungen der freien Steroidalkohole stammen aus unterschiedlichen Organismen. Ein starker diagenetischer Abbau während des Transports durch die oxische Wassersäule in die Tiefseesedimente führt zu einer geringen Diversität der Verteilung der freien Sterole. Die durch Esterbindungen geschützten Sterole zeigen nach alkalischer Hydrolyse eine komplexe Verteilung der Steroidalkohole, die typisch für den Eintrag durch eine Vielzahl unterschiedlicher mariner Organismen sind. Kurzkettige Fettsäuren sind Bestandteile annähernd aller

Organismen, langkettige Fettsäuren sind ein Anzeiger für einen Eintrag aus den Blattwachsen höherer Landpflanzen.

Durch die alkalische Hydrolyse der Extraktionsrückstände wurden bevorzugt *n*-Alkohole und *n*-Fettsäuren kurzer Kettenlängen freigesetzt, die das autochthone organische Material vermutlich stärker widerspiegeln. Diese Resultate legen den Schluss nahe, dass die kurzkettigen Fettsäuren mit einem marinen Steroidalkohol verestert vorliegen. Neben dem Vorkommen der gesättigten *n*-Alkohole wurden jeweils noch drei einfach ungesättigte *n*-C_{22:1}, *n*-C_{24:1} und *n*-C_{26:1}-Alkohole in zum Teil erheblichen Mengen nach der alkalischen Hydrolyse des Extraktionsrückstands detektiert. Diese freigesetzten ungesättigten *n*-Alkohole weisen ebenfalls auf einen marinen Ursprung dieser Verbindungen hin. Die Gehalte der wichtigsten freien und gebundenen Lipide unterstreichen die hohe Dominanz des Eintrags mariner Biomasse in die Sedimente des nördlichen Benguela-Stroms.

Die geringen Gehalte der langkettigen *n*-Alkane und *n*-Alkohole dokumentieren den Eintrag aus terrestrischen Quellen. Funktionalisierte pentazyklische Triterpenoide als weitere Indikatoren für terrestrischen Eintrag konnten nicht identifiziert werden. Bedingt durch die Nähe zum Kontinent und die weit entfernten Flüsse ist ein fluviatiler Eintrag gegenüber dem äolischen Eintrag zu vernachlässigen. Diese Bedingungen scheinen sich nicht in den Biomarkerverhältnissen (HPA-Indizes) widerzuspiegeln. Die hohen Werte deuten auf einen fluviatilen Eintragsmechanismus hin und sind somit vermutlich kein geeigneter Indikator für Änderungen in der Erhaltung des terrestrischen organischen Materials in diesem Untersuchungsgebiet bzw. lassen einen Vergleich zu anderen Untersuchungsgebieten nicht zu.

Oxische Ablagerungsbedingungen in der Wassersäule wirken sich ungünstig auf die Erhaltung des organischen Materials aus. Neben der bereits erwähnten geringen Diversität der freien Sterole zeigen auch die niedrigen Stanol/ Δ^5 -Stenol-Verhältnisse, der Vergleich der gebundenen zu den freien Lipidkomponenten, die positive Korrelation der C_{org}/S-Verhältnisse und die visuellen Untersuchungen des erbohrten Sedimentkerns einen Abbau des organischen Materials unter sauerstoffreichen Bedingungen an. Eine bessere Erhaltung des organischen Materials, indiziert durch eine Vielzahl von organisch-geochemischen Parametern, lässt sich in den MIS 19 bis 15 beobachten, die einen Einfluss des terrestrisch eingetragenen organischen Materials auf marine Prozesse vermuten lassen. Die erhöhte Sedimentakkumulation und eine adsorptive Anlagerung des organischen Materials an die mineralische Matrix während der Ablagerung der an organischem Kohlenstoff reichen Sedimente führen zu einer besseren Erhaltung.

Die anhand des Unsättigungsgrades der C₃₇-Methylketone berechneten Paläooberflächenwassertemperaturen (SST) zeigen eine Abhängigkeit von Glazial-

Interglazialstadien und reflektieren das globale Klima während der letzten 770 ka. Die rekonstruierten SST-Werte und die Sauerstoffisotopendaten im nördlichen Benguela-System zeigen eindeutig, dass der Wechsel der Erdzyklizität bei 900 ka mit einem Anstieg des Eisvolumens verbunden ist. Basierend auf den SST-Daten und der $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve wird das typische Sägezahn-Muster der 100.000-Jahre Zyklen in der Bohrung 1082A beobachtet. Die Oberflächenwassertemperaturen zeigen einen Abkühlungstrend von 770 bis 450 ka. Die schwersten Sauerstoffisotopenwerte werden für das MIS 16 gemessen, die kältesten Temperaturen zeigt das MIS 12, das sind 200 ka später als die schwersten Isotopenwerte. Diese Verschiebung zwischen dem Abkühlungstrend von 770 ka bis 450 ka und dem Ansteigen der Isotopenwerte von 770 ka bis 650 ka stellt einen Übergangszustand, mit einer anfänglichen Störung in Form von ansteigenden Eisvolumina dar. Seit den letzten 450 ka zeigen die Oberflächentemperaturen einen Erwärmungstrend um etwa 2°C in den Glazialen. Ein Grund für diese Erwärmung des Benguela-Systems könnte der Wärmetransport über den Äquator darstellen, über diesen Transfer von warmem Oberflächenwasser werden aus dem Bereich der Tropen erhebliche Wärmemengen aus dem Südatlantik in den Nordatlantik transportiert. Eine Reduzierung oder ein Abbruch dieses nordwärts gerichteten Transfers würde zu einer Erwärmung des Südatlantiks führen. Ein anderer Prozess, der eine Erwärmung der Benguela-Stromregion hervorrufen könnte, ist ein stärkerer Zufluss von warmem Wasser aus dem Agulhas-Strom, der mit einer Öffnung des Kap Valve während glazialer Perioden verbunden ist, gekoppelt mit einer Verschiebung des polaren und subpolaren Frontensystems in südliche Richtung.

Die in den marinen Sedimenten dokumentierten Variationen der Paläoumweltbedingungen lassen sich auf dem angrenzenden afrikanischen Kontinent mit Hilfe der mittleren durchschnittlichen Kettenlängen der *n*-Alkane (ACL_{27-33} -Index) verfolgen. Die hohen durchschnittlichen ACL-Werte weisen auf ein warmes Klima in dem Einzugsbereich, d.h. der Namib-Wüste hin. Aufgrund der vorherrschenden Windsysteme kommt es vor der Küste Namibias zu einem terrestrischem Eintrag aus savannen- bis wüstenartiger Vegetation. Darüber hinaus reflektieren diese hohen Werte einen nennenswerten Beitrag von C_4 -Pflanzen (überwiegend Gräser), die in der Regel höhere mittlere Kettenlängen der *n*-Alkane aufweisen.

Die systematischen Variationen der Paläooberflächentemperaturen und der mittleren Kettenlängen der *n*-Alkane signalisieren eine Kopplung zwischen Land- und ozeanischem Klima. Die Oberflächenwassertemperaturen steuern vermutlich direkt die Verdunstung, den Regenfall, die Aridität und somit die großflächige Vegetation im südlichen Afrika. Die Änderungen der mittleren Kettenlängen der *n*-Alkane sind über die gesamte Probenserie sehr hoch und können möglicherweise auf Vegetationswechsel

bzw. auf Änderungen in der Ausbreitung der C₃- und C₄-Pflanzenverteilung auf dem Festland zurückgeführt werden.

Diese Studie hat gezeigt, dass die Akkumulation des organischen Materials in der nördlichen Benguela-Stromregion durch ein komplexes Zusammenwirken unterschiedlicher Faktoren wie der marinen Primärproduktion, des Eintrags terrigenen klastischen und/oder biogenen Materials und unterschiedlicher Erhaltungsbedingungen in der Wassersäule und an der Sediment-Wassergrenze geprägt ist. Besonders auffällig sind die deutlichen Übereinstimmungen der Akkumulationsmuster der untersuchten marinen und terrigenen Biomarker und des organischen Kohlenstoffs. Alle untersuchten Biomarker zeichnen sich durch eine erhöhte Akkumulation während der marinen Isotopenstadien 19-15 aus. Ab 550 ka bis in das Holozän zeigen die Biomarkerprofile geringere Fluktuationen bei insgesamt niedrigeren Durchschnittswerten. Der mittelpleistozäne Klimawechsel (900-640 ka) hat einen entscheidenden Einfluss auf die Umweltveränderungen im Bereich des südwestlichen Atlantiks. Die Akkumulation von organischem Material im Bereich des Benguela-Stromsystems hängt stark von der marinen Produktion im windabhängigen Auftriebsgeschehen, der Entwicklung des globalen Eisvolumens und der vollen Einrichtung der 100.000-Jahre-Schwankungen ab. Mit dem Einsetzen der globalen Vereisung nehmen sowohl während der glazialen als auch während der interglazialen Perioden die Produktion von marinen Lipiden und der Windtransport von Pflanzenwachsen des benachbarten Kontinents stark zu. Die marine Lipidanreicherung und der äolische Eintrag reagieren somit auf die Entwicklung der 100.000-Jahre-Schwankungen mit einem verstärkten und mehr zonal gerichteten Passatwind. Nach dem vollen Einsetzen der 100.000-Jahre Zyklen und infolge der Nordhemisphärenvereisung nimmt die auftriebsgesteuerte marine Produktivität ab, eventuell kann auch durch Änderungen der Tiefenwasserzirkulation das aufgetriebene Wasser an Nährstoffen verarmen. Die veränderten Strömungsverhältnisse beeinflussen das lokale atmosphärische Windsystem, die Intensität des Passatwinds und daraus folgend auch der Eintrag von terrigenem Material in die Sedimente nehmen ab. Die Nordhemisphärenvereisung ist die treibende Kraft für die Klimawechsel im nördlichen Benguela-Stromsystem.

7 Literaturverzeichnis

- Abrantes, F., 2000. 200000 yr diatom records from Atlantic upwelling sites reveal maximum productivity during LGM and a shift in phytoplankton community structure at 185000 yr. *Earth and Planetary Science Letters* 176, 7-16.
- Adler, M., Hensen, C., Wenzhöfer, F., Pfeifer, K., Schulz, H.D., 2001. Modelling of calcite dissolution by oxic respiration in supralysoclineal deep-sea sediments. *Marine Geology* 177, 167-189.
- Albaigés, J., Algaba, J., Grimalt, J., 1984. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 223-236.
- van Andel, T.H., Heath, G.R., Moore Jr., T.C., 1975. Cenozoic history and paleoceanography of the central equatorial Pacific Ocean. *Geological Society of America Memoir* 143, Boulder, Colo, 134 Seiten.
- Andersen, N., 1996. Biochemische Charakterisierung von Sinkstoffen und Sedimenten aus ozeanischen Produktionssystemen mit Hilfe von Biomarkern. Dissertation, Universität Bremen, 215 Seiten.
- Andersen, N., Müller, P.J., Kirst, G., Schneider, R.R., 1999. Alkenone $\delta^{13}\text{C}$ as a proxy for past $p\text{CO}_2$ in surface waters: results from the late Quaternary Angola Current. In: Fischer, G., Wefer, G. (Eds.), *Use of proxies in paleoceanography*. Springer-Verlag, Berlin, 469-488.
- Bard, E., Rostek, F., Turon, J.-L., Gendreau, S., 2000. Hydrological impact of Heinrich events in the subtropical northeast Atlantic. *Science* 289, 1321-1324.
- 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, 155-168.
- Bassinot, F.C., Labeyrie, L.D., Vincent, E., Quidelleur, X., Shackleton, N.J., Lancelot, Y., 1994. The astronomic theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal. *Earth and Planetary Science Letters* 126, 91-108.
- Benthien, A., Andersen, N., Schulte, S., Müller, P.J., Schneider, R.R., Wefer, G., 2002. Carbon isotopic composition of the $\text{C}_{37:2}$ alkenone in core-top sediments of the South Atlantic Ocean: effects of CO_2 and nutrient concentrations. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 2001GB001433.
- Berger, W.H., 1989. Global maps of ocean productivity. In: Berger, W.H., et al. (Eds.) *Productivity of the Oceans: Present and Past*. Wiley, New York, 429-455.
- Berger, W.H., Jansen, E., 1994. Mid-Pleistocene shift - The Nansen connection. In: Johannessen, O.M., et al. (Ed.), *The polar oceans and their role in shaping the global environment*. American Geophysical Union, Geophysical Monograph 85, Washington, DC, 295-311.

- Berger, W.H, Wefer, G., 1996. Expeditions into the past: paleoceanographic studies in the South Atlantic. In: Wefer, G., Berger, W.H, Siedler, G., Webb, D.J. (Eds.), *The South Atlantic: Present and Past circulation*. Springer-Verlag, Berlin, 363-410.
- Berger, W.H, Wefer, G., 2002. On the reconstruction of upwelling history: Namibia upwelling in context. *Marine Geology* 180, 3-28.
- Berger, W.H., Wefer, G., Richter, C., Lange, C.B., Giraudeau, J., Hermelin, O., Shipboard Scientific Party, 1998. The Angola-Benguela Upwelling System: paleoceanographic synthesis of shipboard results from Leg 175. In: Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C., et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 175*. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 505-531.
- Berger, W.H., Lange, C.B., Pérez, M.E., 2002. The early Matuyama diatom maximum off SW Africa: a conceptual model. *Marine Geology* 180, 105-116.
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, 1-23.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 605-615.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 855-862.
- Bertrand, P., Balut, Y., Schneider, R., Chen, M.T., Rogers, J., Shipboard Scientific Party, 1996. Scientific report of the NAUSICAA-IMAGES II coring cruise. Les rapports de campagne à bord du Marion-Dufresne, URA CNRS 197. Université Bordeaux-1, Département de Géologie et Océanographie, Talence, 382 Seiten.
- Bird, M.I., Summons, R.E., Gagan, M.K., Rodsandic, Z., Dowling, L., Head, J., Fifield, L.K., Cresswell, R.G., Johnson, D.P., 1995. Terrestrial vegetation change inferred from *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ analysis in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2853-2857.
- Blank, M., Leinen, M., Prospero, J.M., 1985. Major Asian eolian inputs indicated by mineralogy of aerosols and sediments in the western North Pacific. *Nature* 314, 84-96.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L., Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology* 8, 183-189.
- Bolli, H.M., Ryan, W.B.F., et al., 1978. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 40. U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC.
- Bolton, E.W., Maasch, K.A., Lilly, J.M., 1995. A wavelet analysis of Plio-Pleistocene climate indicators: a new view of periodicity evolution. *Geophysical Research Letters* 22, 2733-2756.

- Boon, J.J., van der Meer, F.W., Schuyl, P.J.W., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Burlingame, A.L., 1978. 1. Organic Geochemical analysis of core samples from site 362 Walvis Ridge, DSDP Leg 40. In: Bolli, H.M., Ryan, W.B.F. (Eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 38, 39, 40, and 41, Supplement, Walvis Ridge DSDP Leg 40. U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, 627-637.
- Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., de Lange, F., de Leeuw, J.W., Yoshuoka, M., Shimizu, Y., 1979. Black Sea sterol – a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Nature* 277, 125-127.
- Brassell, S. C., 1980. The lipids of deep sea sediments: their origin and fate in the Japan Trench. Dissertation. Universität Bristol, 265 Seiten.
- Brassell, S.C., 1993. Applications of biomarker for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum Press, New York, 699-738.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., Philp, R.P., 1978. Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: Hutzinger, O., van Lelyveld, I.H., Zoeteman, B.C.J. (Eds.), *Aquatic pollutants: Transformations and biological effects*. Pergamon Press, Oxford, U.K., 69-86.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* 320, 120-133.
- Bremner, J.M., 1981. Shelf morphology and surficial sediments of central and northern South West Africa (Namibia). *Geo-Marine Letters* 1, 91-96.
- Broecker, W.S., 1989. The salinity contrast between the Atlantic and Pacific oceans during glacial time. *Paleoceanography* 4, 207-212.
- Broecker, W.S., 1991. The great Global Conveyor. *Oceanography* 4, 79-89.
- Broecker, W.S., Denton, G.H., 1989. The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2465-2501.
- Brook, G.A., Cowart, J.B., Marais, E., 1996. Wet and dry periods in the southern African summer rainfall zone during the last 300 kyr from speleotherm, tufa and sand dune age data. *Palaeoecology of Africa* 24, 147-158.
- Calvert, S.E., 1987. Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. In: Brooks, J., Fleet, A.J. (Eds.), *Marine Petroleum Source Rocks*. Blackwell Scientific, Oxford, 137-151.
- 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. (Ed.), *Environmental Biogeochemistry*. Ann Arbor, 149-174.

- Cerling, T.E., Wang, Y., Quade, J., 1993. Expansion of C₄ ecosystems as an indicator of global ecological changes in the late Miocene. *Nature* 361, 344-345.
- Cockroft, M.J., Wilkinson, M.J., Tyson, P.D., 1987. The application of a present-day climate model to the late Quaternary in Southern Africa. *Climate Change* 10, 161-181.
- Coetzee, J.A. 1978. Late Cainozoic paleoenvironment of southern Africa. In: van Zinderen Bakker (Ed.), *Antarctic glacial history and world paleoenvironments*. A.A. Balkema, Rotterdam, 105-114.
- Collatz, G.J., Berry, J.A., Clark, J.S., 1998. Effects of climate and atmospheric CO₂ partial pressure on the global distribution of C₄ grasses: Present, past and future. *Oecologia* 114, 441-454.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. *Organic Geochemistry* 21, 619-627.
- Comet, P.A., Eglinton, G., 1987. The use of lipids as facies indicators. In: Brooks, J., Fleet, A.J. (Eds.), *Marine petroleum source rocks*. Blackwell Scientific, Oxford, 99-117.
- Conte, M.H., Weber, J.C., 2002. Long-range atmospheric transport of terrestrial biomarkers to the western North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 2002GB001922.
- Conte, M.H., Eglinton, G., Madureira, L.A.S., 1995a. 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 B* 348, 169-178.
- Conte, M.H., Thomson, A., Eglinton, G., Green, J., 1995b. Lipid biomarker diversity in the coccolithophorid *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae) and related species *Gephyrocapsa oceanica*. *Journal of Phycology* 31, 272-282.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I., 1992. The role of anoxia in organic matter preservation in coastal sediments: relative stabilities of the mayor biochemicals under oxic and anoxic depositional conditions. *Organic Geochemistry* 19, 229-234.
- Cowling, R.M., Richardson, D.M., Mustart, P.J., 1997. Fynbos. In: Cowling, R.M., Richardson, D.M., Pierce, S.M. (Eds.), *Vegetation of South Africa*. Cambridge University Press, Cambridge, 99-130.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments relations to post-glacial environment change. *Freshwater Biology* 3, 259-265.
- 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., 1985. Long chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1545-1551.
- Cranwell, P.A., 1986. Esters of acyclic and polycyclic isoprenoid alcohols: biochemical markers in lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 10, 891-896.
- Cranwell, P.A., Volkman, J.K., 1981. Alkyl and sterol esters in a recent lacustrine sediment. *Chemical Geology* 32, 29-43.
- Crowley, T.J., 1992. North Atlantic deep water cools the Southern Hemisphere. *Paleoceanography* 7, 489-497.
- Dean, W., Gardner, J., 1985. Cyclic variations in calcium carbonate and organic carbon in Miocene to Holocene sediments, Walvis Ridge, South Atlantic Ocean. In Hsü, K.J., Weissert, H.J. (Eds.), *South Atlantic paleoceanography*. Cambridge University Press, Cambridge, 47-55.
- Dean, W.E., Hay, W.W., Sibuet, J.-C., 1984. Geologic evolution, sedimentation, and paleoenvironment of the Angola Basin and adjacent Walvis Ridge: synthesis of results of Deep Sea Drilling Project Leg 75. In: Hay, W.W., Sibuet, J.-C., et al. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 75*. U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, 509-544.
- 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. (Eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, London, 60-113.
- Demaison, G.J., Moore, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *Organic Geochemistry* 2, 9-31.
- Diester-Haass, L., 1985. Late Quaternary sedimentation on the Eastern Walvis Ridge, SE Atlantic. *Marine Geology* 65, 145-189.
- Diester-Haass, L., Meyers, P.A., Rothe, P., 1986. Light-dark cycles in opal-rich sediments near the Plio-Pleistocene boundary DSDP Leg 75, Site 532, Walvis Ridge continental terrace. *Marine Geology* 73, 1-23.
- Diester-Haass, L., Meyers, P.A., Rothe, P., 1992. The Benguela Current and associated upwelling on the southwest African margin: a synthesis of the Neogene-Quaternary sedimentary record at DSDP Sites 362 und 352. In: Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling systems: Evolution since the early Miocene*. Geological Society Special Publications 64, The Geological Society Publishing House, London, 47-55.
- Dittert, N., Baumann, K.-H., Bickert, T., Henrich, R., Huber, R., Kinkel, H., Meggers, H., 1999. Carbonate dissolution in the deep-sea: methods, quantification and paleoceanographic application. In: Fisher, G., Wefer, G. (Eds.), *Use of Proxies*

- in Paleooceanography: Examples from the South Atlantic. Springer-Verlag, Berlin, 255-284.
- Dunstan, G.A., Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Barrett, S.M., 1992. Biochemical composition of microalgae from the green algal classes Chlorophyceae and Prasinophyceae 2. Lipid classes and fatty acids. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 161, 115-134.
- Dupont, L.M., Marret, F., Winn, K., 1998. Land-sea correlation by means of terrestrial and marine palynomorphs from the equatorial East Atlantic: phasing of SE trade winds and oceanic productivity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 142, 51-84.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Eglinton, T.I., Conte, M.H., Eglinton G., Hayes, J., 2001. Proceedings of a workshop on alkenone-based paleoceanographic indicators. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2, 2000GC000122.
- Emeis, K.-C., Morse, J.W., 1993. Zur Systematik der Kohlenstoff-Schwefel-Eisen-Verhältnisse in Auftriebssedimenten. *Geologische Rundschau* 82, 604-618.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of American Bulletin* 64, 1315-1325.
- Epstein, S., D'Hondt, S., Hargraves, P.E., 2001. The possible metabolic role of C₃₇-alkenones in *Emiliania 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. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 112*. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 539-546.
- Farrimond, P., Eglinton, G., Brassell, S.C., 1986. Alkenones in Cretaceous black shales, Blake-Bahama Basin, western North Atlantic. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1985*. Pergamon Press, Oxford, 897-903.
- 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.
- Flohn, H., 1984. Climatic belts in the case of a unipolar glaciation. In: Mörner, N.A., Karlen, J. (Eds.), *Climatic changes on a yearly to millennial basis, Proceedings of the second NATO Symposium on climatic changes and related problems*. D. Reichel, Dordrecht, 609-620.

- Fortugne, M.R., Duplessy, J.-C., 1981. Organic carbon isotope fractionations by marine plankton in the temperature range -1 to -31°C. *Oceanologica Acta* 4, 85-90.
- Freeman, K.H., Colarusso, L.A., 2001. Molecular and isotopic records of C₄ grassland expansion in the late Miocene. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1439-1454.
- 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., Farrington, J.W., 1978. Sterenes in surface sediments from the southwest African shelf and slope. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1091-1101.
- Gagosian, R.B., Heinzer, F., 1979. Stenols and stanols in the oxic and anoxic waters of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 471-486.
- Gagosian, R.B., 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., Peltzer E.T., 1986. The importance of atmospheric input of terrestrial organic matter to deep sea sediments. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1985*. Pergamon Press, Oxford, 661-669.
- Gagosian, R.B., Lee, C., Heinzer, F., 1979. Processes controlling the stanol/stenol ratio in Black Sea sediments. *Nature* 280, 574-576.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T., Zarifou, O.C., 1981. Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical North Pacific. *Nature* 254, 312-314.
- 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: Bjorøy, M., et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, Chichester, 369-379.
- Gagosian, R.B., Peltzer E.T., Merrill, J.H., 1987. Long-range transport of terrestrially derived lipids from the South Pacific. *Nature* 325, 800-803.
- Gartner, S., 1977. Calcareous nannofossils biostratigraphy and revised zonation of the Pleistocene. *Marine Micropaleontology* 2, 1-25.
- Gartner, J.V., Dean, W.E., Wilson, C.R., 1984. Carbonate and organic-carbon cycles and the history of upwelling at Deep Sea Drilling Project Site 532, Walvis Ridge, South Atlantic Ocean. In: Hay, W.W., Sibuet J.C., et al. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 75. U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, 905-921.
- Gaskell, S.J., Eglinton, G., 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature*, 254, 209-211.
- Gelin, F., 1996. Isolation and geochemical characterization of resistant macromolecular constituents in microalgae and marine sediments. Dissertation, Universität Utrecht, 147 Seiten.

- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Hatcher, P.G., de Leeuw, J.W., 1996. Novel, resistant microalgal polyethers: an important sink of organic carbon in the marine environment? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1275-1280.
- 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.
- Gingele, F.X., 1996. Holocene climatic optimum in Southeast Africa-evidence from the marine clay mineral record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 122, 77-87.
- Giraudeau, J., Pierre, C., Herve, L.A., 2001. Late Quaternary, high resolution record of planktonic foraminiferal species distribution in the Southern Benguela Region: site 1087. In: Wefer G., Berger, W.H., Richter, C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1-12 [CD-Rom].
- Giraudeau, J., Meyers, P.A., Christensen, B.A., 2002. Accumulation of organic and inorganic carbon in Pliocene-Pleistocene sediments along the SW African margin. *Marine Geology* 180, 49-69.
- Goad, L.J., 1981. The sterol biosynthesis and metabolism in marine invertebrates. *Pure and Applied Chemistry* 51, 837-852.
- Gong, C., Hollander, D.J., 1997. Differential contribution of bacterial to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Organic Geochemistry* 26, 545-563.
- Gong, C., Hollander, D.J., 1999. Evidence for differential degradation of alkenones under contrasting bottom water oxygen conditions: implications for paleotemperature reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 405-411.
- Gorgas, T.J., Wilkens, R.H., 2002. Sedimentation rates off SW Africa since the late Miocene deciphered from spectral analyses of borehole and GRA bulk density profiles: ODP Sites 1081-1084. *Marine Geology* 180, 29-47.
- Goudie, A.S., 1996. Climate: Past and present. In: Adams, W.M., Goudie, A.S., Orme, A.R. (Eds.), *The physical geography of Africa*. Oxford University Press, New York, 34-59.
- Grice, K., Klein Breteler, W.C.M., Schouten, S., Grossi, V., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Effects of zooplankton herbivory on biomarker proxy records. *Paleoceanography* 13, 686-693.
- Güntner, U., 2000. Geochemische Signale in Tiefseesedimenten des südwestafrikanischen Kontinentalrands: Indikatoren für paläoklimatische und

- paläoozeanographische Bedingungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 137 Seiten.
- 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 CO₂(aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 501-514.
- Hartnett, H.E., Keil, R.G., Hedges, J.I., Devol, A.H., 1998. Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments. *Nature* 391, 572-574.
- Harvey, H.R., 2000. Alternation processes of alkenones and related lipids in water columns and sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1, 2000GC000054.
- 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.
- Harvey, H.R., Eglinton, G., O'Hara, S.C.M., Corner, E.D.S., 1987. Biotransformation and assimilation of dietary lipids by *Calanus* feeding on a dinoflagellate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3031-3040.
- Harvey, H.R., O'Hara, S.C.M., Eglinton, G., Corner, E.D.S., 1989. The comparative fate of dinosterol and cholesterol in copepod feeding: implications for a conservative molecular biomarker in the marine water column. *Organic Geochemistry* 14, 635-641.
- Harvey, H.R., Tuttle, J.H., Bell, J.T., 1995. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16, 3367-3377.
- Harwood, J.R., Russel, N.J., 1984. *Lipids in plants and microbes*. Allen & Unwin, London.
- Haug, G.H., 1996. Zur Paläoozeanographie und Sedimentationsgeschichte des Nord-Pazifiks während der letzten 6 Millionen Jahre (ODP Site 882, Leg 145). *Berichte-Reports Geologisches Institut der Universität Kiel* 78, 1-98.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., 1991. Preliminary lipids analyses of sediments recovered during Leg 117. In: Prell, W.L., Niitsuma, N., et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 117*. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 561-569.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., Welte, D.H., 1989. Steroid biological marker hydrocarbons as indicator of organic matter diagenesis in Deep Sea sediments:

- geochemical reactions and influence of different heat flow regimes. *Geologische Rundschau* 78, 841-850.
- ten Haven, H.L., Eglinton, G., Farrimond, P., Kohnen, M.E.L., Poynter, J.G., Rullkötter, J., Welte, D.H., 1992. Variations in the contents and compositions of organic matter in sediments underlying active upwelling regimes. A study from ODP Legs 108, 112 and 117. In: Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling systems: evolution since the early Miocene*, Geological Society Special Publications 64, The Geological Society Publishing House, London, 229-246.
- Hay, W.W., 1977. Calcareous nannofossils. In: Ramsay, A.T.S. (Ed.) *Oceanic Micropaleontology*. Academic Press, London, 1055-1200.
- Hay, W.W., Brock, J.C., 1992. Temporal variation in intensity of upwelling off Southwest Africa. In: Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling systems: evolution since the early Miocene*. Geological Society Special Publications 64, The Geological Society Publishing House, London, 463-497.
- Hay, W.W., Sibuet, J.C., et al., 1984. Site 532: Walvis Ridge. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 75. U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, 295-445.
- Hayes, J.M., 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology* 113, 11-125.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Geology* 49, 81-115.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1999. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reaction and consequences. *Marine Chemistry* 65, 55-65.
- Hedges, J.I., Hu, F.S., Devol, A.H., Hartnett, H.E., Tsamakis, E., Keil, R.G., 1999. Sedimentary organic matter preservation: a test for selective degradation under oxic conditions. *American Journal of Science* 299, 529-555.
- Heftmann, E., 1974. Function of steroids in plants. *Phytochemistry* 14, 891-901.
- Heine, K., 1998. Climate change over the past 135,000 years in the Namib Desert (Namibia) derived from proxy data. *Palaeoecology of Africa* 25, 171-198.
- Heinrich, H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice-rafting in the northeast Atlantic Ocean, during the past 130,000 years. *Quaternary Research* 29, 143-152.
- Hentschel, E., 1936. Allgemeine Biologie des Südatlantischen Ozeans. In: A. Defant (Hrsg.) *Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Forschungs- und Vermessungsschiff „METEOR“ 1925-1927*. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 344 Seiten.

- Herbert, T.D., 2001. Review of alkenones calibrations (culture, water column, and sediments). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2, 2000GC000055.
- Hinrichs, K.U., 1997. Ausgewählte Lipide in Sedimenten des Santa Barbara-Beckens und des Amazonas-Fächers: Zeugnis spätquartärer Paläoumweltbedingungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 165 Seiten.
- Hinrichs, K.U., Rinna, J., Rullkötter, J., Stein, R., 1997. A 160-kyr record of alkenone-derived sea-surface temperatures from Santa Barbara basin sediments. *Naturwissenschaften* 84, 126-128.
- Hinrichs, K.U., Schneider, R.R., Müller, P.J., Rullkötter, J., 1999. A biomarker perspective on paleoproductivity variations in late Quaternary sediment sections from the Southeast Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry* 30, 341-366.
- Hoefs, M.J.L., Versteegh, G.J.M., Rijpstra, E.I., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Postdepositional oxic degradations of alkenones: implications for the measurements of palaeo sea surface temperatures. *Paleoceanography* 13, 42-49.
- Hoefs, M.J.L., Rijpstra, E.I., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker records I: evidence from Madeira Abyssal Plain turbidites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2719-2735.
- Hollerbach, A., 1985. Grundlagen der organischen Geochemie. Springer-Verlag Berlin, 190 Seiten.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323-330.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Huang, Y., Freeman, K.H., Eglinton, T.I., Street-Perrott, F.A., 1999. $\delta^{13}\text{C}$ analyses of individual lignin phenols in Quaternary lake sediments: a novel proxy for deciphering past terrestrial vegetation changes. *Geology* 27, 471-474.
- Huang, Y., Dupont, L., Sarnthein, M., Hayes, J.M., Eglinton, G., 2000. Mapping of C_4 input from North Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3505-3513.
- Idler, D.R., Wiseman, P., 1971. Sterols of molluscs. *International Journal of Biochemistry* 2, 91-98.
- 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.
- Jahn, B., 2002. Mid to Pleistocene variations of marine productivity in and terrigenous input to the southeast Atlantic. Dissertation, Universität Bremen, 97 Seiten.
- Jahn, B., Donner, B., Müller, P.J., Röhl, U., Schneider, R.R., Wefer, G., 2003. Pleistocene variations in dust input and marine productivity in the northern

- Benguela Current: evidence of evolution of global glacial-interglacial cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 193, 515-533.
- Jahnke, R.A., Shimmiel, G.B., 1995. Particle flux and its conversion to the sediment records: coastal ocean upwelling system. In: Summerhayes, C.P., et al. (Eds.), *Upwelling in the Ocean: Modern processes and ancient records*. Wiley, New York, 83-100.
- Jansen, J.H.F., van Iperen, J.M., 1991. A 220,000-year climatic record for the east equatorial Atlantic Ocean and equatorial Africa: evidence from diatoms and opal phytoliths in the Zaire (Congo) deep-sea fan. *Paleoceanography* 6, 573-591.
- Jasper, J.P., Hayes, L.M., 1990. A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary. *Nature* 347, 462-464.
- Jenisch, A., Haake, B., Michaelis, W., 1993. Sterol fluxes to the deep Arabian Sea as indicators of organic matter composition. Ittekkot, V. (Ed.), *Mitteilung aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut, Universität Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband 76*, 141-156.
- Jewell, W.J., McCarthy, P.L., 1971. Aerobic decomposition of algae. *Environmental Science and Technology* 5, 1023-1031.
- Keil, R.G., Montluçon, D.B., Prahl, F.G., Hedges, J.I., 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370, 549-552.
- Killops, S.D., Frewin, N.L., 1994. Triterpenoid diagenesis and cuticular preservation. *Organic Geochemistry* 21, 1193-1209.
- 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.
- Kirst, G.J., Schneider, R.R., von Storch, I., Wefer, G., 1999. Late Quaternary temperature variability in the Benguela Current System derived from alkenones. *Quaternary Research* 52, 92-103.
- Klok, J., Baas, M., Cox, H.C., de Leeuw, J.W., Schenk, P.A., 1984a. Loliolides and dihydroactinidiolide in a recent marine sediment probably indicate a major transformation pathway of carotenoids. *Tetrahedron Letters* 25, 5577-5580.
- Klok, J., Cox, H.C., de Leeuw, J.W., Rijpstra, W.I.C., Schenk, P.A., 1984b. Qualitative and quantitative characterization of the total organic matter in a recent marine sediment (Part II). *Organic Geochemistry* 6, 265-278.
- Koch, B.P., Rullkötter J., Lará, R.J., 2003. Evaluation of triterpenols and sterols as organic matter biomarkers in a mangrove ecosystem in northern Brazil. *Wetlands Ecol. Management*.
- Koenig, E., van Iperen, J.M., van Raaphorst, W., Helder, W., Brummer, G.-J. A., van Weering, T.C.E., 2001. Selective preservation of upwelling-indicating diatoms

- in sediments off Somalia, NW Indian Ocean. *Deep-Sea Research I* 48, 2473-2495.
- Kolattukudy, P.E., 1970. Plant waxes. *Lipids* 5, 259-275.
- Kolattukudy, P.E., 1976. Introduction to natural waxes. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, 1-15.
- Lancaster, N., 1984. Palaeoenvironments in the Tsondab valley, central Namib Desert. *Palaeoecology of Africa* 16, 411-419.
- Lange, C.B., Berger, W.H., Lin, H.-L., Wefer, G., Shipboard Scientific Party, 1999. The early Matuyama diatom maximum off SW Africa, Benguela Current System (ODP Leg 175). *Marine Geology* 161, 93-114.
- Lau, K.-M., Weng, H., 1995. Climate signal detection using wavelet transform: how to make a time series sing. *Bulletin of the American Meteorological Society* 76, 2391-2402.
- de Leeuw, J.W., van der Meer, F.W., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1980. On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. 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., Schenck, P.A., Volkman, J.K., 1983. Free, esterified and residual bound sterols in Black Sea Unit I sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 455-465.
- 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.
- Lin, H.-L., Lin, C.-Y., Meyers, P.A., 2001. Carbonate, organic carbon, and opal concentrations and organic $\delta^{13}\text{C}$ values of sediments from Site 1075-1082 and 1084, Southwest Africa margin. In: Wefer G., Berger, W.H., Richter, C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 175*. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1-12 [CD-Rom].
- Little, M.G., Schneider, R.R., Kroon, D., Price, B., Bickert, T., Wefer, G., 1997a. Rapid paleoceanographic changes in the Benguela Upwelling System for the last 160,000 years as indicated by abundance of planktonic foraminifera. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 160, 135-161.
- Little, M.G., Schneider, R.R., Kroon, D., Price, B., Summerhayes, C.P., Segl, M., 1997b. Trade winds forcing of upwelling, seasonality, and Heinrich events as a

- response to sub-Milankovitch climate variability. *Paleoceanography* 12, 568-576.
- Lutjeharms, J.R.L., Meeuwis, J.M., 1987. The extent and variability of south-east Atlantic upwelling. *South African Journal of Marine Science* 5, 51-62
- Lutjeharms, J.R.L., Stockton, P.L., 1987. Kinematics of the upwelling front of southern Africa. The Benguela and comparable ecosystems. *South African Journal of Marine Science* 5, 35-49.
- Lückge, A., 1997. Ablagerung und Frühdiagenese organischen Materials in marinen Hochproduktivitätsgebieten, Dissertation, RWTH Aachen, 161 Seiten.
- Lyle, M., 1988. Climatically forced organic carbon burial in equatorial Atlantic and Pacific Oceans. *Nature* 335, 529-532.
- Lyle, M., Prahl, F.G., Sparrow, M.A., 1992. Upwelling and productivity changes inferred from temperature record in the central equatorial Pacific. *Nature* 355, 812-815.
- Lyle, M., Koizumi, I., Richter, C., 1997. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 167. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Madureira, L.A.S., Conte, M.H., Eglinton, G., 1995. Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments. *Paleoceanography* 10, 627-642.
- Madureira, L.A.S., van Krefeld, S.A., Eglinton, G., Conte, M.H., Ganssen, G., van Hinte, J.E., Ottens, J.J., 1997. Late Quaternary high-resolution biomarker and other sedimentary climate proxies in a northeast Atlantic core. *Paleoceanography* 12, 255-269.
- Manabe, S., Stouffer, R.J., 1988. Two stable equilibria of a coupled ocean-atmosphere model. *Journal of Climate* 1, 841-866.
- Mangelsdorf, K., 2000. Rekonstruktion der klimatischen und ozeanographischen Bedingungen am kalifornischen Kontinentalrand während des Spätquartärs anhand organisch-geochemischer Indikatoren. Dissertation, Universität Oldenburg, 177 Seiten.
- Mariotti, A., Gadel, F., Giresse, P., Kinga-Mouzeo, 1991. Carbon isotope composition and geochemistry of particulate organic matter in the Congo River (Central Africa): application to the study of Quaternary sediments off the mouth of the river. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 86, 345-357.
- Marlow, J.R., Wefer, G., Rosell-Melé, A., 2000. Upwelling intensification as part of the Pliocene-Pleistocene climate transition. *Science* 290, 2288-2291.
- Marlow, J.R., Farrimond, P., Rosell-Melé, A., 2001. Analysis of lipid biomarkers in sediments from the Benguela Current Coastal Upwelling system. In: Wefer G., Berger, W.H., Richter, C. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1-26 [CD-Rom].

- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 135-141.
- Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D., Broenkow, W.W., 1987. Vertex: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* 34, 267-285.
- Martinez, P., Bertrand, P., Bouloubassi, I., Bareille, G., Vautravers, B., Grousset, F., Guichard, S., Ternois, Y., Sicre, M.-A., 1996. An integrated view of inorganic and organic biochemical indicators of paleoproductivity changes in a coastal upwelling area. *Organic Geochemistry* 24, 411-420.
- Mayer, L.M., 1994. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1271-1284.
- McCaffrey, M.A., Farrington, J.W., Repeta, D.J., 1991. The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: II. Paleoenvironmental implications of hydrocarbon and alcohols 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.
- McIntyre A., Ruddiman W. F. K., Karlin K., Mix A. C., 1989. Surface water response of the equatorial Atlantic Ocean to orbital forcing. *Paleoceanography* 4, 19-55.
- McIver, R.D., 1975. Hydrocarbons occurrences from Joides Deep Sea Drilling Project. *Proceedings. World Petroleum Congress* 9, 2 (Geology), 269-280.
- Meadows, M.E., 1988. Vlei sediments and sedimentology: a new tool in the reconstruction of palaeoenvironments of southern Africa. *Palaeoecology of Africa* 19, 249-260.
- Meeuwis, J.M., Lutjeharms, J.R.E., 1990. Surface thermal characteristics of the Angola-Benguela front. *Southern African Journal of Marine Science* 9, 261-279.
- Méjanelle, L., Sanchez-Gargallo, A., Bentaleb, I., Grimalt, J.O., 2003. Long chain *n*-alkyl diols, hydroxy ketones and sterols in a marine eustigmatophyte, *Nannochloropsis gaditana*, and in *Brachionus plicatilis* feeding on the algae. *Organic Geochemistry* 34, 527-538.
- deMenocal, P.B., 1993. Influences of high- and low-latitude processes on African terrestrial climate: Pleistocene eolian records from equatorial Atlantic Ocean Drilling Program Site 663. *Paleoceanography* 8, 209-242.
- deMenocal, P.B., 1995. Plio-Pleistocene African climate. *Science* 270, 53-59.
- Metzner, H., 1973. *Biochemie der Pflanzen*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Meyers, P.A., 1992. Organic matter variations in sediments from DSDP sites 362 and 532: evidence of upwelling changes in the Benguela Current upwelling system. In: Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C. (Eds.), *Upwelling systems:*

- evolution since the early Miocene, Geological Society Special Publications 64, The Geological Society Publishing House, London, 323-329.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289-302.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213-250.
- Meyers, P.A., 2001. Miocene-Pleistocene sedimentary record of burial of carbon under the Benguela Current Upwelling System, southwestern margin of Africa. In: Wefer, G., Berger, W. H., Richter, C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1-19 [CD-Rom].
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Meyers, P.A., Leg 75 Scientific Party, 1983a. Organic geochemistry of Benguela Upwelling sediments recovered by DSDP/IPOD Leg 75. In: Thiede, J., Suess, E. (Eds.), *Coastal Upwelling: Its Sediment Record (Part B)*: New York (Plenum), 453-466.
- Meyers, P.A., Shipboard Scientific Party, 1998. Microbial gases in sediments from the southwest African margin. In: Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C., et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 505-531.
- Meyers, P.A., Huc, A.Y., Brassell, S.C., 1983b. Organic matter patterns in South Atlantic sediments deposited since the Late Miocene beneath the Benguela upwelling system. In: Bjorøy, M., et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, Chichester, 465-470.
- Meyers, P.A., Brassell, S.C., Huc, A.Y., 1984. Geochemistry of organic carbon in South Atlantic sediments from Deep Sea Drilling Project Leg 75. In: Hay, W.W., Sibuet J.C., et al. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 75, U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, 967-981.
- Meyers, P.A., Dunham, K.W., Rau, G.H., 1986. Organic geochemical character of opal-rich sediments in light-dark cycles near the Pliocene-Pleistocene boundary in Deep Sea Drilling Project Site 532, Walvis Ridge. *Paleoceanography* 1, 567-575.
- Morris, R.J., Brassell, S.C., 1988. Long-chain alkandiol: biological markers for cyanobacterial contributions to sediments. *Lipids* 23, 256-258.
- Mudelsee, M., Schulz, M., 1997. The Mid-Pleistocene climate transition: onset of 100 ka cycles lags ice volume build-up by 280 ka. *Earth and Planetary Science Letters* 151, 117-123.

- Mudelsee, M., Stattegger, K., 1997. Exploring the structure of the mid-Pleistocene revolution with advanced methods of time-series analysis. *Geologische Rundschau* 86, 499-511.
- Müller, P.J., Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans-I. Organic carbon preservation. *Deep Sea Research* 26A, 1347-1362.
- Müller, P.J., Schneider, R.R., Ruhland, G., 1994. Late Quaternary $p\text{CO}_2$ variations in the Angola Current. Evidence from the organic carbon $\delta^{13}\text{C}$ and alkenone temperatures. In: Zahn, R., et al. (Eds.), *Carbon cycling in the glacial ocean: Constraints on the ocean's role in global change*, NATO ASI Series, Vol. 117. Springer-Verlag, Berlin, 343-366.
- Müller, P.J., Cepek, M., Ruhland, G., Schneider, R.R., 1997. Alkenone and coccolithophorid species changes in late Quaternary sediments from the Walvis Ridge: implications for the alkenone paleotemperature method. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 135, 71-96.
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., Rosell-Melé, A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index $U_{37}^{k'}$ based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1757-1772.
- Nicholson, S.E., Some, B., Kone, I., 2000. An analysis of recent rainfall conditions in West Africa, including the rainy seasons of the 1997 El Niño and the 1998 La Niña Years. *Journal of Climate* 13, 2628-2640.
- Nishimura, M. 1978. Geochemical characteristics of the high reduction zone of stenols in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of stenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 349-357.
- Oberhänsli, H., 1991. Upwelling signals at the northeastern Walvis Ridge during the past 500,000 years. *Paleoceanography* 6, 53-71.
- O'Connor, T.G., Bredenkamp, G.J., 1997. Grassland. In: Cowling, R.M., Richardson, D.M., Pierce, S.M. (Eds.), *Vegetation of South Africa*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., 215-257.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Takemoto, N., Ikehara, M., Nakatsuka, T., 2000. Implications of carbon isotope ratios of C_{27} - C_{33} alkanes and C_{37} alkenes for the sources of organic matter in the Southern Ocean surface sediments. *Geophysical Research Letters* 27, 233-236.
- Olsen, D.B., Hitchcock, G.L., Fine, R.A., Warren, B.A., 1993. Maintenance of the low-oxygen layer in the central Arabian Sea. *Deep-Sea Research* 40, 673-685.
- Orcutt, D.M., Patterson, G.W., 1975. Sterol, fatty acid and elemental composition of diatoms grown in chemically defined media. *Comparative Biochemistry and Physiology* 50B, 579-583.

- Park, J., Maasch K.A., 1993. Plio-Pleistocene time evolution to the 100-kyr cycle in marine paleoclimate records. *Journal of Geophysical Research* 98, 447-461.
- Parsons, T.R., Takahashi, M., Hargrave, B., 1984. *Biological oceanographic processes*. Pergamon, New York, 300 Seiten.
- Paropkari, A.L., Babu, C.P., Mascarenhas, A., 1992. A critical evaluation of depositional parameters controlling the variability of organic carbon in Arabian Sea sediments. *Marine Geology* 107, 213-226.
- Paropkari, A.L., Babu, C.P., Mascarenhas, A., 1993. New evidence for enhanced preservation of organic carbon in contact with oxygen minimum zone on the western continental slope of India. *Marine Geology* 111, 7-13.
- Pearce, G.E.S, Harradine, P.J., Talbot, H.M., Maxwell, J.R., 1998. Sedimentary sterols and steryl esters: distribution differences and significance. *Organic Geochemistry* 28, 3-10.
- Pederson, T.F., Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs. productivity: what controls formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 454-466.
- Peterson, R.G., Stramma, L., 1991. Upper level circulation in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* 26, 1-73.
- Pisias, N.G., Moore, T.C.J., 1981. The evolution of Pleistocene climate: a time series approach. *Earth and Planetary Science Letters* 52, 450-458.
- Poynter, J.G., 1989. *Molecular stratigraphy: the reconstruction of paleoclimatic signals in organic geochemical data*. Dissertation, Universität Bristol, 240 Seiten.
- Poynter, J.G., Farrimond, P., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1989. A molecular stratigraphic study of sediments from Holes 658A and 660A. In: Ruddiman, W., Sarnthein, M., et al. (Eds.), *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 108. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 387-394.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., 1989. Lipid biomarkers as geochemical tools for paleoceanographic study. In: Berger, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (Eds.), *Productivity of the Ocean: Present and Past*. John Wiley & Sons, Limited, 271-289.
- 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., 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., Muehlhausen, L.A. Zahnle, D.L., 1988. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2303-2310.

- Prahl, F.G., de Lange, G.J., Lyle, M., Sparrow, M.A., 1989a. Post-depositional stability of long chain alkenones under contrasting redox conditions. *Nature* 341, 434-437.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., Lyle, M., 1989b. An organic geochemical assessment of oceanographic conditions at MANOP site C over the last 26,000. *Paleoceanography* 4, 495-510.
- Prahl, F.G., Dymond, J., Sparrow, M.A., 2000. Annual biomarker record for export production in the central Arabian Sea. *Deep-Sea Research* 47, 1581-1604.
- Prell, W.L., 1982. Oxygen and carbon isotope stratigraphy for the Quaternary of hole 502B: evidence for two modes of isotopic variability. In: Prell, W.L., Gardner, J.V., et al. (Eds.), *Initial Reports DSDP*, 68, U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, 455-464.
- Pufahl, P.K., Maslin, M.A., Anderson, L., Brüchert, V., Jansen, F., Lin, H.L., Perez, M., Vidal, L., Shipboard Scientific Party, 1998. Lithostratigraphic summary for Leg 175: Angola-Benguela upwelling system. In: Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C., et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 533-542.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytische Chemie* 52, 406-411.
- Ransom, B., Kim, D., Kastner, M., Wainwright, S., 1998. Organic matter preservation on continental slopes: importance of mineralogy and surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1329-1345.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Shackleton, N.J., Oppo, D.W., 1990. Evolution of Atlantic-Pacific $\delta^{13}\text{C}$ gradients over the last 2.5 m.y. *Earth and Planetary Science Letters* 97, 353-368.
- Raymo, M.E., Oppo, D.W., Curry, W., 1997. The mid-Pleistocene climate transition: a deep sea carbon isotopic perspective. *Paleoceanography* 12, 546-559.
- Rebelo, A.G. 1996. Fynbos Biome. In: Low, A.B., Rebelo, A.G. (Eds.), *Vegetation of South Africa, Lesotho and Swasiland*. Department Environmental Affairs and Tourism, Pretoria, 37-41.
- Rechka, J.A., Maxwell, J.R., 1988. Characterization of alkenone temperature indicators in sediments and organisms. *Organic Geochemistry* 13, 727-734.
- Repeta, D.L., 1989. Carotenoids diagenesis in recent marine sediments, II. Degradation of fucoxanthin to loliolide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 699-707.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biochemistry of Ellesmere Lake, U.K. – I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.

- Rinna, J., 1995. Polare Lipide in Sedimenten des Santa Barbara-Beckens als Indikatoren für Ablagerungsbedingungen. Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 67 Seiten.
- Rinna, J., 2001. Geochemische Signale in Sapropelen des östlichen Mittelmeers: Indikatoren für paläoklimatische und paläoozeanographische Bedingungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 138 Seiten.
- 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.
- Robinson, R.S., Meyers, P.A., Murray, R.W., 2002. Geochemical evidence for variations in delivery and deposition of sediments in Pleistocene light-dark color cycles under the Benguela Upwelling System. *Marine Geology* 180, 249-270.
- Rontani, J.-F., Raphel, D., Cuny, P., 1996. Early diagenesis of the intact and photooxidized chlorophyll phytol chain in a recent temperate sediment. *Organic Geochemistry* 24, 825-832.
- Rosell-Melé, A., 1998. Interhemispheric appraisal of the value of alkenone indices as temperature and salinity proxies in high latitude locations. *Paleoceanography* 13, 694-703.
- Rosell-Melé, A., Comes, P., 1999. Evidence for a warm last glacial maximum in the Nordic seas or an example of shortcomings in $U_{37}^{k'}$ and U_{37}^k estimate low sea surface temperature. *Paleoceanography* 14, 770-776.
- Rostek, F., Bard, E., Sonzogni, C., Ganssen, G., 1997. Sea surface temperature and productivity records for the past 240 kyr in the Arabian Sea. *Deep-Sea Research II* 44, 1461-1480.
- Rubinstein, I., Goad, L.J., 1974. Occurrence of (24S)-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol in the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Phytochemistry* 13, 485-487.
- Ruddiman, W.F., Raymo, M.E., Martinson, D.G., Clement, B., Backman, J., 1989. Pleistocene evolution: northern hemisphere ice sheets and North Atlantic Ocean. *Paleoceanography* 4, 353-412.
- 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 Pisano Plateau, Site 964. In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 160. College Station, TX, 271-283.
- Samtleben, C., 1980. Die Evolution der Coccolithophoriden-Gattung *Geophyrocapsa* nach Befunden im Atlantik. *Paläontologische Zeitschrift* 54, 91-127.
- Sarnthein, M., Winn, K., Zahn, R., 1987. Paleoproductivity of oceanic upwelling and the effect on atmospheric CO₂ and climatic change during deglaciation times. In: Berger, W.H., Labeyrie, L.D. (Eds.), *Abrupt Climatic Change: Evidence and Implications*. NATO ASI Series, C: Mathematical and Physical Sciences. D. Reidel Publishing Company, Amsterdam, 311-337.

- Sarnthein, M., Winn, K., Jund, S.J.A., Duplessy, J.-C., Labeyrie, L., Erlenkeuser, H., Ganssen, G., 1994. Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: eight time slice reconstructions. *Paleoceanography* 9, 209-268.
- Sawada, K., Handa, N., Shiraiwa, Y., Danbara, A., Montani, S., 1996. Long-chain alkenones and alkyl alkenoates in the coastal and pelagic sediments of the northwest North Pacific, with special reference to the reconstruction of *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* ratios. *Organic Geochemistry* 24, 751-764.
- Schefuß, E., 2003. Paleo-environmental effects of the Mid-Pleistocene Transition in the tropical Atlantic and equatorial Africa. Dissertation, Universität Utrecht, 187 Seiten.
- Schefuß, E., Versteegh, G.J.M., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2001. Marine and terrigenous lipids in South-East Atlantic sediments (Leg 175) as paleoenvironmental indicators: initial results. In: Wefer G., Berger, W.H., Richter, C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 175*. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1-26 [CD-Rom].
- Schefuß, E., Ratmeyer, V., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2003a. Carbon isotope analysis of *n*-alkanes in dust from lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1757-1767.
- Schefuß, E., Schouten, S., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2003b. African vegetation controlled by tropical sea surface temperatures in the mid-Pleistocene period. *Nature* 422, 418-421.
- Schell, I.I., 1968. On the relation between the winds off southwest Africa and the Benguela Current and Agulhas current penetration in the South Atlantic. *Deutsche Hydrographische Zeitschrift* 21, 109-117.
- Schmieder, F., von Dobeneck, T., Bleil, U., 2000. The Mid-Pleistocene climate transition as documented in the deep South Atlantic: initiation, interim state and terminal event. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 539-549.
- Schneider, R.R., Müller, P.J., 1995. What role has upwelling played in global cycles during the last million years. In Summerhayes, C.P., Angel, M.V., Smith, R.L., Emeis, K.-C., Zeitschel, B. (Eds.), *Upwelling in the Ocean: modern processes and ancient records*. Dahlem Workshop Reports, Wiley, Chichester, 361-380.
- Schneider, R.R., Müller, P.J., Wefer, G., 1994. Late Quaternary paleoproductivity changes off the Congo deduced from stable carbon isotopes of planktonic foraminifera. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 110, 255-274.
- Schneider, R.R., Müller, P.J., Ruhland, G., 1995. Late Quaternary surface circulation in the east equatorial South Atlantic: evidence from alkenone sea surface temperatures. *Paleoceanography* 10, 197-219.

- Schneider, R.R., Müller, P.J., Ruhland, G., Meinecke, G., Schmidt, H., Wefer, G., 1996. Late Quaternary surface temperatures and productivity in the east-equatorial South Atlantic: response to changes in trade/monsoon wind forcing and surface water advection. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., et al. (Eds.), *The South Atlantic: Present and Past circulation*. Springer-Verlag, Berlin, 527-551.
- Schneider, R.R., Müller, P.J., Acheson, R., 1999. Atlantic alkenone sea-surface temperature records. In: Abrantes, F., Mix, A. (Eds.), *Reconstructing ocean history: a window into the future*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 33-55.
- Schomburg, G., 1987. *Gaschromatographie, Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*. 2. Auflage, VCH Weinheim.
- 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., 1997. *Erhaltung und frühe Diagenese von organischem Material in Sedimenten vom pakistanischen Kontinentalrand*. Dissertation, Universität Oldenburg, 142 Seiten.
- 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* 22, 1757-1770.
- 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., Mangelsdorf, K., Rullkötter, J., 2000. Pakistan continental margin as revealed by biomarker geochemistry. *Organic Geochemistry* 31, 1005-1022.
- Schulz, H.-M., Schöner, A., Emeis, K.-C., 2000. Long-chain alkenone patterns in the Baltic Sea – an ocean-freshwater transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 469-477.
- Seidov, D., Haupt, B.J., 1997. Global ocean thermohaline conveyor at present and in the late Quaternary. *Geophysical Research Letters* 24, 2817-2820.
- Shackleton, N.J., 1987. Oxygen isotopes, ice volume and sea level. *Quaternary Science Reviews* 6, 183-190.
- Shackleton, N.J., Kennett, J.P., 1975. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in the DSDP site 277, 279 and 281. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 29. U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, 743-755.
- Shannon, L.V., 1985. The Benguela ecosystem. Part I. Evolution of the Benguela, physical features and processes. *Oceanography Marine Biology Annual Reviews* 23, 105-182.

- Shannon, L.V., Nelson, G., 1996. The Benguela: large scale features and processes and system variability. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., et al. (Eds.), *The South Atlantic: Present and Past circulation*. Springer-Verlag, Berlin, 162-210.
- Shi, N., Dupont, L.M., 1997. Vegetation and climatic history of southwest Africa: a marine palynological record of the last 300,000 years. *Vegetation history and Archaeobotany* 6, 117-131.
- Shi, N., Dupont, L.M., Beug, H.-J., Schneider, R., 1998. Vegetation and climate changes during the last 21 kyrs in SW Africa based on a marine pollen record. *Vegetation history and Archaeobotany* 7, 127-140.
- Shi, N., Dupont, L.M., Beug, H.-J., Schneider, R., 2000. Correlation between vegetation in southwestern Africa and oceanic upwelling in the past 21,000 years. *Quaternary Research* 54, 72-80.
- Siesser, W.G., 1978. Aridification of the Namibia desert: evidence from the oceanic cores. In: van Zinderen Bakker (Ed.), *Antarctic Glacial History and World Paleoenvironments*. A.A. Balkema, Rotterdam, 105-114.
- Siesser, W.G., 1980. Late Miocene origin of the Benguela Upwelling System off northern Namibia. *Science* 208, 283-285.
- Sikes, E.L., Volkman, J.K., Robertson, L.G., Pichon, J.-J., 1997. Alkenones and alkenes in surface water and sediments of the Southern Ocean: implications for paleotemperature estimation in polar regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1495-1505.
- Simoneit, B.R.T., 1977. Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Marine Geochemistry* 5, 443-464.
- Simoneit, B.R.T., 1978. The organic chemistry of marine sediments. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, 233-311.
- Simoneit, B.R.T., Chester, R., Eglinton, G., 1977. Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature* 267, 682-685.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Reichert, G.J., 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record II. Evidence from Arabian Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2737-2754.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rampen, S., Irene, W., Rijpstra, 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: indicator for high-nutrient conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1339-1348.
- Sitte, P., Ziegler, H., Ehrendorfer, F., Bresinsky, A., 1998. *Lehrbuch der Botanik für Hochschulen*. 34. Auflage, Spektrum, Akademischer Verlag.
- van der Smitten, J.H., 1998. *Organisch-geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Kontinentalhangs vor New Jersey im Hinblick auf Klima-Entwicklungen*

- und Meeresspiegelschwankungen. Dissertation, Universität Oldenburg, 169 Seiten.
- Sonzogni, C., Bard, E., Rostek, F., Dollfus, D., Rosell-Melé, A., Eglinton, G., 1997. Temperature and salinity effects on alkenone ratios measured in surface sediments from the Indian Ocean. *Quaternary Research* 47, 344-355.
- Stein, R., 1991. Accumulation of organic carbon in marine sediments. *Lecture Notes in Earth Sciences* 34, Springer-Verlag, Heidelberg, 217 Seiten.
- Stuut, J.-B., 2001. Late Quaternary Southwestern African terrestrial-climate signals in the marine record of Walvis Ridge, SE Atlantic Ocean. Dissertation, Universität Utrecht, 128 Seiten.
- Stuut, J.-B., Prins, M.A., Schneider, R.R., Weltje, G.J., Jansen, J.H.F, Postma, G., 2002. A 300-kyr record of aridity and wind strength in southwestern Africa: inferences from grain-size distributions of sediments on Walvis Ridge, SE Atlantic. *Marine Geology* 180, 221-233.
- Suess, E., von Huene, R., 1990. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 112. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Summerhayes, C.P., Kroon D., Rosell-Melé A., Jordan R.W., Schrader H-J., Hearn R., Villanueva J., Grimalt J.O., Eglinton G., 1995. Variability in the Benguela Current upwelling system over the past 70,000 years. *Progress in Oceanography* 35, 207-251.
- Teece, M.A., Getliff, J.M., Leftley, J.W., Parkes, R.J., Maxwell, J.R., 1998. Microbial degradation of the marine prymnesiophyte *Emiliana huxleyi* under oxic and anoxic conditions as a model for early diagenesis: long chain alkadienes, alkenones and alkyl alkenoates. *Organic Geochemistry* 29, 863-880.
- Teshima, S., 1972. Studies on the sterol metabolism in marine crustaceans. *Memoirs of the Faculty of Fisheries, Kagoshima University* 21, 69-147.
- Thiel, V., Jenisch, A., Landmann, G., Reimer, A., Michaelis, W., 1997. Unusual distributions of long-chain alkenones and tetrahymanol from the highly saline Lake Van, Turkey. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2053-2064.
- Thierstein, H.R., Geitzenauer, K.R., Molfino, B., 1977. Global synchronicity of late Quaternary coccolith datum levels: validation by oxygen isotopes. *Geology* 5, 400-404.
- Thomas, D.S.G., O'Connor, P.W., Bateman, M.D., Shaw, P.A., Stokes, S., Nash, D.J., 2000. Dune activity as a record of late Quaternary aridity in the Northern Kalahari: new evidence from northern Namibia interpreted in the context of regional arid and humid chronologies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 156, 243-259.

- Tiedemann, R., Sarnthein, M., Shackleton, N.J., 1994. Astronomic timescale for the Pliocene Atlantic $\delta^{18}\text{O}$ and dust flux records of the Ocean Drilling Program site 659. *Paleoceanography* 9, 619-638.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- Tyson, P.D., 1986. *Climate change and variability in Southern Africa*. Oxford University Press, Cape Town, 220 Seiten.
- Versteegh, G.J.M., Bosch, H.-J., de Leeuw, J.W., 1997. Potential palaeoenvironmental information of C_{24} to C_{36} mid-chain diols, ketols and midchain hydroxy fatty acids; a critical review. *Organic Geochemistry* 27, 1-13.
- Versteegh, G.J.M., Jansen, J.H.F., de Leeuw, J.W., Schneider, R.R., 2000. Mid-chain diols and keto-ols in SE Atlantic sediments: a new tool for tracing past sea surface water masses? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1879-1892.
- Villanueva, J., Grimalt, J.O., Cortijo, E., Vidal, L., Labeyrie, L., 1997. A biomarker approach to the organic matter deposited in the North Atlantic during the last climatic cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4633-4646.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., 1980a. Sterols and fatty acids of the marine diatom *Biddulphia sinensis*. *Phytochemistry* 19, 1809-1813.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Forsberg, T.E.V., 1980b. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry* 19, 2619-2622.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Sargent, J., 1980c. Novel unsaturated straight chain C_{37} - C_{39} methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, 219-228.
- Volkman, J.K., Johns, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J., Bavor, H.J.J., 1980d. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133-1143.
- Volkman, J.K., Smith, D.J., Eglinton, G., Forsberg, T.E.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., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., 1987. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S : sterol 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., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., 1995. Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: implications for studies of paleoclimatic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 513-520.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Wakeham, S.G., 1987. Steroid geochemistry in the oxygen minimum zone of the eastern tropical North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3051-3069.
- Wakeham, S.G., 1989. Reduction of sterols to stanols in particulate matter at the oxic-anoxic boundaries in seawater. *Nature* 342, 787-790.
- Wakeham, S.G., 1995. Lipid biomarker for heterotrophic alternation of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research Part I* 42, 1749-1771.
- Wakeham, S.G., Canuel, E., 1986. Lipid composition of the pelagic carb *Pleuronocodes planipes* its feces and sinking particulate organic matter in the equatorial North Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* 9, 331-343.
- Wakeham, S.G., Lee, C., 1989. Organic geochemistry of particulate organic matter in the ocean: The role of particles in organic sedimentary cycles. *Organic Geochemistry* 14, 83-89.
- Wakeham, S.G., Lee, C., 1993. Production, transport and alternation of suspended particulate organic matter in the marine water column. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, Plenum, New York, 145-169.
- Wakeham, S.G., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., Lee, C., de Baar, H., Nigrelli, G.E., Tripp, B.W., Smith, S.O., Frew, N.M., 1980. Organic matter fluxes from sediment traps in the equatorial Atlantic Ocean. *Nature* 286, 798-800.
- Wakeham, S.G., Hedges, J.I., Lee, C., Peterson, M.L., Hernes, P.J., 1998. Composition and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research II* 49, 2265-2301.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., de Leeuw, J.W., 2002. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1141-1144

- Wardroper, A.M.K., 1979. Aspects of the geochemistry of polycyclic isoprenoids. Dissertation, Universität Bristol, 214 Seiten.
- Wefer, G., Fischer, G., 1993. Seasonal patterns of vertical particle flux in equatorial and coastal upwelling areas of the eastern Atlantic. *Deep-Sea Research* 40, 1613-1645.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bickert, T., Donner, B., Fischer, G., Kemle-von Mücke, S., Meinecke, G., Müller, P.J., Mulitzer, S., Niebler, H.-S., Pätzold, J., Schmidt, H., Schneider, R.R., Segl, M., 1996. Late Quaternary surface circulation of the South Atlantic: stable isotope records and implications of heat transport and productivity. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D.J. (Eds.), *The South Atlantic: Present and Past circulation*, Springer-Verlag, Berlin, 363-410.
- Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C., et al. 1998. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 175. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Wefer, G., Mulitza, S., Rathmeyer, V., 2003 (im Druck). The South Atlantic in the Late Quaternary: reconstruction of material budget and current systems. Springer-Verlag, Berlin.
- Westerhausen, L., Poynter, J., Eglinton, G., Erlenkeuser, H., Sarnthein, M., 1993. Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the equatorial East Atlantic: the $\delta^{13}\text{C}$ and molecular record. *Deep-Sea Research* 40, 1087-1121.
- White, F., 1983. The vegetation of Africa. UNESCO, Paris.
- Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Bardoux, G., Mariotti, A., 1998. Organic matter sources and early diagenetic alternations in Arctic surface sediments (Lena River and Laptev Sea, Eastern Siberia), II. Molecular and isotopic studies of hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 28, 571-583.
- Van Zinderen Bakker, E.M., 1967. Upper Pleistocene and Holocene stratigraphy and ecology on the basis of vegetation changes in sub-Saharan Africa. In: Bishop, W.W., Clark, L.D. (Eds.), *Background of Evolution in Africa*. University of Chicago, Chicago, 125-147.
- Van Zinderen Bakker, E.M.S., 1976. The evolution of Late Quaternary paleoclimates of Southern Africa. *Palaeoecology of Africa* 9, 160-202.
- Van Zinderen Bakker, E.M., 1984a. Aridity along the Namibian coast. *Palaeoecology of Africa* 16, 149-160.
- Van Zinderen Bakker, E.M., 1984b. A late- and post-glacial pollen record from the Namib Desert. *Palaeoecology of Africa* 16, 421-428.
- Zink, K.-G., Leythaeuser, D., Melkonian, M., Schwark, L., 2001. Temperature dependency of long-chain distributions in Recent to fossil limnic sediments and in lake waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 253-265.

8 Anhang

Tabellenanhang (Datensammlung)

Tabelle 11

Probe	Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
1H-1	37-39	3,8	0,37	0,37	9,65	1H-1(37)
1H-1	87-89	8	0,87	0,87	12,30	1H-1(87)
1H-1	137-139	12	1,37	1,37	12,30	1H-1(137)
1H-2	37-39	16	1,87	1,87	12,30	1H-2,(37)
1H-2	87-89	21	2,37	2,37	9,91	1H-2(87)
1H-2	137-139	26	2,87	2,87	9,91	1H-2(137)
1H-3	37-39	31	3,37	3,37	9,91	1H-3(37)
1H-3	87-89	36	3,87	3,87	9,91	1H-3(87)
1H-3	137-139	41	4,37	4,37	9,91	1H-3(137)
1H-4	37-39	46	4,87	4,87	9,91	1H-4(37)
1H-4	87-89	51	5,37	5,37	9,91	1H-4(87)
1H-4	137-139	56	5,87	5,87	9,91	1H-4(137)
1H-5	37-39	61	6,37	6,37	9,91	1H-5(37)
1H-5	87-89	66	6,87	6,87	9,81	1H-5(87)
1H-5	137-139	72	7,37	7,37	9,81	1H-5(137)
2H-1	37-39	92	8,17	9,36	9,81	2H-1(37)
2H-1	87-89	97	8,67	9,86	9,81	2H-1(87)
2H-1	133-135	102	9,17	10,36	9,81	2H-1(133)
2H-2	37-39	107	9,67	10,86	9,81	2H-2(37)
2H-2	87-89	112	10,17	11,36	9,81	2H-2(87)
2H-2	137-139	117	10,67	11,86	9,81	2H-2(137)
2H-3	37-39	122	11,17	12,36	10,42	2H-3(37)
2H-3	87-89	127	11,67	12,86	10,42	2H-3(87)
2H-4	37-39	136	12,57	13,76	10,42	2H-4(37)
2H-4	87-89	141	13,07	14,26	10,42	2H-4(87)
2H-5	37-39	149	13,97	15,16	10,42	2H-5(37)
2H-5	87-89	154	14,47	15,66	10,67	2H-5(87)
2H-6	37-39	162	15,37	16,56	10,67	2H-6(37)
2H-6	87-89	167	15,87	17,06	10,67	2H-6(87)
2H-7	37-39	176	16,77	17,96	10,67	2H-7(37)
3H-1	37-39	195	17,67	20,04	10,67	3H-1(37)
3H-1	87-89	200	18,17	20,54	10,67	3H-1(87)
3H-2	37-39	208	19,07	21,44	10,67	3H-2(37)
3H-2	87-89	213	19,57	21,94	10,67	3H-2(87)
3H-3	37-39	221	20,47	22,84	10,67	3H-3(37)
3H-3	87-89	226	20,97	23,34	9,67	3H-3(87)
3H-4	37-39	235	21,87	24,24	9,67	3H-4(37)
3H-4	87-89	241	22,37	24,74	9,67	3H-4(87)
3H-5	37-39	250	23,27	25,64	9,67	3H-5
3H-6	37-39	264	24,67	27,04	9,67	3H-6
3H-7	37-39	279	26,07	28,44	9,67	3H-7
4H-1	37-39	293	27,17	29,81	9,67	4H-1(37)
4H-1	87-89	298	27,67	30,31	9,67	4H-1(87)
4H-2	37-39	308	28,57	31,21	9,67	4H-2(37)
4H-2	87-89	313	29,07	31,71	9,67	4H-2(87)
4H-3	37-39	322	29,97	32,61	9,67	4H-3(37)
4H-3	87-89	327	30,47	33,11	9,67	4H-3(87)
4H-4	37-39	336	31,37	34,01	9,67	4H-4(37)
4H-4	87-89	342	31,87	34,51	9,67	4H-4(87)

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 11

Probe	Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
4H-5	37-39	351	32,77	35,41	10,51	4H-5(37)
4H-5	87-89	356	33,27	35,91	10,51	4H-5(87)
4H-6	37-39	364	34,17	36,81	10,51	4H-6(37)
4H-6	87-89	369	34,67	37,31	10,51	4H-6(87)
4H-7	37-39	377	35,57	38,21	10,51	4H-7(37)
4H-7	87-89	382	36,07	38,71	10,51	4H-7(87)
5H-1	37-39	398	36,67	40,41	10,51	5H-1(37)
5H-1	87-89	403	37,17	40,91	10,51	5H-1(87)
5H-2	37-39	412	38,07	41,81	10,51	5H-2(37)
5H-2	87-89	416	38,57	42,31	10,51	5H-2(87)
5H-4	37-39	438	40,87	44,61	9,58	5H-4
5H-5	37-39	453	42,27	46,01	9,58	5H-5(37)
5H-5	87-89	458	42,77	46,51	9,58	5H-5(87)
5H-6	37-39	468	43,67	47,41	9,58	5H-6(37)
5H-6	87-89	473	44,17	47,91	9,58	5H-6(87)
5H-7	37-39	482	45,07	48,81	9,58	5H-7(37)
6H-1	37-39	507	46,17	51,18	9,58	6H-1(37)
6H-1	87-89	512	46,67	51,68	9,58	6H-1(87)
6H-2	37-39	523	47,57	52,58	8,50	6H-2(37)
6H-2	87-89	529	48,07	53,08	8,50	6H-2(87)
6H-3	37-39	539	48,97	53,98	8,50	6H-3(37)
6H-3	87-89	545	49,47	54,48	8,50	6H-3(87)
6H-4	37-39	557	50,47	55,48	8,50	6H-4(37)
6H-4	87-89	563	50,97	55,98	8,50	6H-4(87)
6H-5	37-39	573	51,87	56,88	8,50	6H-5(37)
6H-5	87-89	579	52,37	57,38	8,50	6H-5(87)
6H-6	37-39	590	53,27	58,28	8,50	6H-6(37)
6H-6	87-89	596	53,77	58,78	8,50	6H-6(87)
6H-7	37-39	606	54,67	59,68	8,50	6H-7(37)
6H-7	87-89	612	55,17	60,18	8,50	6H-7(87)
7H-1	37-39	629	55,67	61,58	8,50	7H-1(37)
7H-1	137-139	640	56,67	62,58	8,50	7H-1(137)
7H-2	37-39	646	57,17	63,08	8,50	7H-2(37)
7H-2	87-89	651	57,67	63,58	10,89	7H-2(87)
7H-2	137-139	656	58,17	64,08	10,89	7H-2(137)
7H-3	37-39	660	58,67	64,58	10,89	7H-3(37)
7H-3	87-89	665	59,17	65,08	10,89	7H-3(87)
7H-4	37-39	674	60,17	66,08	10,89	7H-4(37)
7H-4	87-89	679	60,67	66,58	10,89	7H-4(87)
7H-4	137-139	683	61,17	67,08	10,89	7H-4(137)
7H-5	37-39	688	61,67	67,58	10,89	7H-5(37)
7H-5	87-89	693	62,17	68,08	10,89	7H-5(87)
7H-5	137-139	697	62,67	68,58	10,89	7H-5(137)
7H-6	37-39	702	63,17	69,08	10,89	7H-6(37)
7H-6	87-89	706	63,67	69,58	10,89	7H-6(87)
7H-6	137-139	711	64,17	70,08	10,89	7H-6(137)
7H-7	37-39	716	64,67	70,58	10,89	7H-7
8H-2	37-39	727	65,38	71,82	10,89	8H-2
8H-3	37-39	739	66,88	73,32	15,90	8H-3
8H-4	37-39	749	68,38	74,82	15,90	8H-4
8H-5	37-39	758	69,88	76,32	15,90	8H-5
8H-6	37-39	768	71,38	77,82	15,90	8H-6
8H-7,	45-47	778	72,96	79,40	15,90	8H-7
8H-8,	37-39	800	74,38	83,01	15,90	8H-8

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 11

Probe	Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
9H-1,	37-39	802	74,67	83,30	15,90	9H-1
9H-2,	37-39	811	76,17	84,80	15,90	9H-2
9H-3,	37-39	821	77,67	86,30	15,90	9H-3
9H-4,	37-39	828	78,87	87,50	15,90	9H-4
9H-5,	37-39	838	80,37	89,00	15,90	9H-5
9H-6,	37-39	847	81,87	90,50	15,90	9H-6
9H-7,	37-39	857	83,37	92,00	15,90	9H-7
10H-1,	37-39	867	84,17	93,58	15,90	10H-1
10H-2,	37-39	869	84,61	94,02	15,90	10H-2
10H-3,	87-89	882	86,61	96,02	15,90	10H-3
10H-4,	37-39	889	87,61	97,02	13,51	10H-4
10H-5,	37-39	899	88,91	98,32	13,51	10H-5
10H-6,	37-39	910	90,41	99,82	13,51	10H-6
10H-7,	37-39	921	91,91	101,32	13,51	10H-7
10H-8,	37-39	952	93,41	105,56	13,51	10H-8
11H-1,	37-39	954	93,67	105,82	13,51	11H-1
11H-2,	37-39	965	95,17	107,32	14,56	11H-2
11H-3,	37-39	975	96,67	108,82	14,56	11H-3
11H-4,	37-39	985	98,02	110,17	14,56	11H-4
11H-5,	37-39	995	99,52	111,67	14,56	11H-5
11H-6,	37-39	1005	101,02	113,17	14,56	11H-6
11H-7,	37-39	1013	102,52	114,67	14,56	11H-7
12H-2,	37-39	1035	103,51	117,98	14,56	12H-2
12H-3,	37-39	1048	104,88	119,35	13,13	12H-3
12H-4,	37-39	1058	106,21	120,68	13,13	12H-4
12H-5,	37-39	1068	107,56	122,03	13,13	12H-5
12H-6,	37-39	1080	109,06	123,53	13,13	12H-6
12H-7,	37-39	1091	110,56	125,03	13,13	12H-7
12H-8,	37-39	1102	112,06	126,53	13,13	12H-8
12H-8,	87-89	1115	112,56	128,22	13,13	12H-8
13H-1,	37-39	1116	112,67	128,33	13,13	13H-1
13H-2,	37-39	1128	114,17	129,83	13,13	13H-2
13H-3,	37-39	1132	114,79	130,45	13,13	13H-3
13H-4,	37-39	1142	116	131,66	9,97	13H-4
13H-5,	37-39	1157	117,5	133,16	9,97	13H-5
13H-6,	37-39	1173	119,03	134,69	9,97	13H-6
14H-1,	37-39	1204	122,17	137,83	9,97	14H-1
14H-2,	37-39	1219	123,67	139,33	9,97	14H-2
14H-3,	37-39	1234	125,17	140,83	9,97	14H-3
14H-4,	37-39	1249	126,67	142,33	9,97	14H-4
14H-5,	37-39	1264	128,17	143,83	9,97	14H-5
15X-1,	37-39	1273	128,97	144,63	9,97	15X-1
15X-2,	37-39	1284	130,09	145,75	9,97	15X-2
15X-3,	87-89	1304	132,09	147,75	9,97	15X-3
15X-4,	37-39	1310	132,69	148,35	9,97	15X-4
15X-6,	37-39	1328	134,52	150,18	9,97	15X-6
16X-1,	37-39	1370	138,67	154,33	9,97	16X-1
16X-2,	37-39	1385	140,17	155,83	9,97	16X-2
16X-3,	37-39	1400	141,67	157,33	9,97	16X-3
16X-4,	37-39	1415	143,17	158,83	9,97	16X-4
16X-5,	37-39	1430	144,67	160,33	9,97	16X-5
17X-1,	37-39	1466	148,27	163,93	9,97	17X-1
17X-2,	37-39	1481	149,77	165,43	9,97	17X-2
17X-3,	37-39	1496	151,27	166,93	9,97	17X-3

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 11

Probe	Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
18X-1,	37-39	1563	157,97	173,63	9,97	18X-1
18X-2,	37-39	1575	159,12	174,78	9,97	18X-2
18X-3,	37-39	1590	160,62	176,28	9,97	18X-3
18X-4,	37-39	1605	162,12	177,78	9,97	18X-4
19X-2,	37-39	1663	167,88	183,54	9,97	19X-2
19X-3,	37-39	1678	169,38	185,04	9,97	19X-3
19X-4,	37-39	1686	170,22	185,88	9,97	19X-4
19X-5,	37-39	1703	171,72	187,38	10,42	19X-5
20X-2,	37-39	1762	177,86	193,52	10,42	20X-2
20X-3,	37-39	1776	179,29	194,95	10,42	20X-3
20X-4,	37-39	1789	180,61	196,27	11,79	20X-4
20X-5,	37-39	1801	182,11	197,77	11,79	20X-5
21X-2,	37-39	1845	187,29	202,95	11,79	21X-2
21X-3,	37-39	1858	188,79	204,45	11,79	21X-3
21X-4,	37-39	1871	190,29	205,95	11,79	21X-4
21X-5,	37-39	1880	191,34	207,00	11,79	21X-5
21X-6,	37-39	1888	192,37	208,03	11,79	21X-6(37)
21X-6,	87-89	1893	192,87	208,53	11,79	21X-6(87)
22X-1,	37-39	1924	196,57	212,23	11,79	22X-1
22X-2,	37-39	1937	198,07	213,73	11,79	22X-2
22X-3,	37-39	1947	199,19	214,85	9,83	22X-3
22X-4,	37-39	1962	200,69	216,35	9,83	22X-4
23X-1,	37-39	2019	206,27	221,93	9,83	23X-1
23X-2,	37-39	2034	207,77	223,43	9,83	23X-2
23X-3,	37-39	2041	208,43	224,09	9,83	23X-3
23X-4,	37-39	2056	209,93	225,59	9,83	23X-4
23X-6,	37-39	2073	211,58	227,24	9,83	23X-6
24X-1,	35-37	2109	215,58	231,24	11,38	24X-1
24X-2,	35-37	2124	217,36	233,02	11,38	24X-2
24X-3,	37-39	2135	218,61	234,27	11,38	24X-3
24X-4,	35-37	2149	220,11	235,77	11,38	24X-4
24X-5,	37-39	2162	221,64	237,30	11,38	24X-5
25X-1,	37-39	2197	225,57	241,23	11,38	25X-1
25X-2,	37-39	2210	227,05	242,71	11,38	25X-2
25X-3,	37-39	2223	228,55	244,21	11,38	25X-3
25X-4,	37-39	2236	230,05	245,71	11,38	25X-4
26X-1,	37-39	2278	235,17	250,83	12,15	26X-1
26X-2,	37-39	2291	236,67	252,33	12,15	26X-2
26X-3,	37-39	2303	238,17	253,83	12,15	26X-3
26X-4,	37-39	2315	239,67	255,33	12,15	26X-4
26X-5,	37-39	2328	241,17	256,83	12,15	26X-59
26X-6,	37-39	2340	242,67	258,33	12,15	26X-6
26X-7,	37-39	2352	244,17	259,83	12,15	26X-7
27X-1,	37-39	2357	244,77	260,43	12,15	27X-1
27X-2,	37-39	2372	246,27	261,93	9,54	27X-2(37)
27X-2,	87-89	2377	246,77	262,43	9,54	27X-2(87)
27X-3,	37-39	2388	247,77	263,43	9,54	27X-3(37)
27X-3,	87-89	2393	248,27	263,93	9,54	27X-3(87)
27X-4,	37-39	2403	249,27	264,93	9,54	27X-4
27X-5,	37-39	2419	250,74	266,40	9,54	27X-5
28X-1,	37-39	2457	254,37	270,03	9,54	28X-1
28X-2,	37-39	2472	255,87	271,53	9,54	28X-2
28X-3,	87-89	2493	257,87	273,53	10,34	28X-3
28X-4,	37-39	2503	258,87	274,53	10,34	28X-4

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 11

Probe	Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
28X-5,	87-89	2521	260,77	276,43	10,34	28X-5
28X-6,	37-39	2531	261,77	277,43	10,34	28X-6
29X-1,	37-39	2552	263,97	279,63	10,34	29X-1
29X-2,	37-39	2567	265,47	281,13	10,34	29X-2
29X-3,	37-39	2581	266,97	282,63	10,34	29X-3
29X-4,	37-39	2596	268,47	284,13	10,34	29X-4
29X-5,	37-39	2610	269,97	285,63	10,34	29X-5
29X-6,	37-39	2625	271,47	287,13	10,34	29X-6
30X-1,	37-39	2646	273,67	289,33	10,34	30X-1
30X-2,	37-39	2660	275,17	290,83	10,34	30X-2
30X-3,	37-39	2675	276,67	292,33	10,34	30X-3
30X-4,	37-39	2689	278,17	293,83	10,34	30X-4
30X-5,	37-39	2703	279,67	295,33	11,82	30X-5
31X-1,	37-39	2733	283,27	298,93	11,82	31X-1
31X-2,	37-39	2741	284,17	299,83	11,82	31X-2
31X-3,	37-39	2750	285,29	300,95	11,82	31X-3
31X-4,	37-39	2763	286,76	302,42	11,82	31X-4
31X-5,	37-39	2773	287,93	303,59	11,82	31X-5
32X-1,	37-39	2814	292,87	308,53	11,82	32X-1
32X-2,	37-39	2827	294,37	310,03	11,82	32X-2
32X-3,	37-39	2840	295,87	311,53	11,82	32X-3
32X-4,	37-39	2853	297,37	313,03	10,95	32X-4
32X-5,	37-39	2867	298,87	314,53	10,95	32X-5
33X-1,	37-39	2900	302,47	318,13	10,95	33X-1
33X-2,	37-39	2913	303,97	319,63	10,95	33X-2
33X-3,	37-39	2927	305,47	321,13	10,95	33X-3
33X-4,	37-39	2941	307,01	322,67	10,95	33X-4
33X-5,	37-39	2955	308,51	324,17	10,95	33X-5
34X-1,	37-39	2987	312,07	327,73	10,95	34X-1
34X-2,	37-39	3001	313,57	329,23	10,95	34X-2
34X-3,	37-39	3015	315,09	330,75	10,95	34X-3
34X-4,	37-39	3028	316,55	332,21	9,31	34X-4
35X-1,	37-39	3084	321,77	337,43	9,31	35X-1
35X-2,	37-39	3100	323,27	338,93	9,31	35X-2
35X-3,	37-39	3116	324,77	340,43	9,31	35X-3
35X-4,	37-39	3133	326,27	341,93	9,31	35X-4
35X-5,	37-39	3149	327,77	343,43	9,31	35X-5
36X-1,	37-39	3150	327,87	343,53	9,31	36X-1
37X-2,	37-39	3185	331,56	347,22	10,5	37X-2
37X-3,	37-39	3199	333,06	348,72	10,5	37X-3
37X-4,	37-39	3214	334,56	350,22	10,5	37X-4
37X-5,	37-39	3223	336,06	351,72	17	37X-5
38X-1,	37-39	3252	340,97	356,63	17	38X-1
38X-2,	37-39	3261	342,47	358,13	17	38X-2
38X-3,	37-39	3269	343,97	359,63	17	38X-3
38X-4,	37-39	3278	345,47	361,13	17	38X-4
38X-5,	37-39	3287	346,97	362,63	17	38X-5
38X-6,	37-39	3296	348,47	364,13	17	38X-6
39X-1,	37-39	3309	350,67	366,33	17	39X-1
39X-2,	37-39	3318	352,17	367,83	17	39X-2
40X-2,	37-39	3368	360,69	376,35	17	40X-2
40X-4,	37-39	3379	362,56	378,22	17	40X-4
40X-5,	37-39	3388	364,06	379,72	17	40X-5
40X-6,	37-39	3396	365,56	381,22	17	40X-6

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 11

Probe	Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
41X-1,	37-39	3422	369,87	385,53	17	41X-1
41X-2,	37-39	3431	371,37	387,03	17	41X-2
41X-3,	37-39	3439	372,87	388,53	17	41X-3
41X-4,	37-39	3448	374,37	390,03	17	41X-4
41X-5,	37-39	3457	375,87	391,53	17	41X-5
41X-6,	37-39	3466	377,37	393,03	17	41X-6
42X-1,	37-39	3479	379,57	395,23	17	42X-1
42X-2,	37-39	3488	381,07	396,73	17	42X-2
42X-3,	37-39	3496	382,57	398,23	17	42X-3
42X-4,	37-39	3505	384,07	399,73	17	42X-4
42X-5,	37-39	3514	385,57	401,23	17	42X-5
43X-1,	37-39	3535	389,17	404,83	17	43X-1
43X-2,	37-39	3544	390,67	406,33	17	43X-2
43X-3,	37-39	3548	391,36	407,02	17	43X-3
43X-4,	37-39	3557	392,86	408,52	17	43X-4
43X-5,	37-39	3566	394,36	410,02	17	43X-5
44X-1,	37-39	3592	398,77	414,43	17	44X-1
44X-2,	37-39	3611	400,27	415,93	8	44X-2
44X-3,	37-39	3630	401,77	417,43	8	44X-3
44X-4,	37-39	3648	403,27	418,93	8	44X-4
44X-5,	37-39	3667	404,77	420,43	8	44X-5
45X-1,	45-47	3713	408,47	424,13	8	45X-1
45X-2,	37-39	3732	409,97	425,63	8	45X-2
45X-3,	37-39	3751	411,47	427,13	8	45X-3
45X-4,	31-33	3770	412,97	428,63	8	45X-4
45X-5,	37-39	3786	414,31	429,97	8	45X-5
46X-1,	39-41	3834	418,09	433,75	8	46X-1
46X-2,	37-39	3852	419,57	435,23	8	46X-2
46X-3,	37-39	3871	421,07	436,73	8	46X-3
46X-4,	37-39	3890	422,57	438,23	8	46X-4
46X-5,	37-39	3895	423,01	438,67	8	46X-5
47X-1,	37-39	3953	427,67	443,33	8	47X-1
47X-2,	37-39	3972	429,17	444,83	8	47X-2
47X-3,	37-39	3991	430,67	446,33	8	47X-3
47X-4,	37-39	4010	432,17	447,83	8	47X-4
48X-1,	37-39	4075	437,37	453,03	8	48X-1
48X-2,	37-39	4093	438,87	454,53	8	48X-2
48X-3,	37-39	4112	440,37	456,03	8	48X-3
48X-4,	37-39	4131	441,87	457,53	8	48X-4
49X-1,	37-39	4196	447,07	462,73	8	49X-1
49X-2,	37-39	4215	448,61	464,27	8	49X-2
49X-3,	37-39	4234	450,13	465,79	8	49X-3
49X-4,	37-39	4253	451,67	467,33	8	49X-4
49X-5,	37-39	4273	453,21	468,87	8	49X-5
49X-6,	37-39	4290	454,63	470,29	8	49X-6
50X-2,	37-39	4328	457,63	473,29	8	50X-2(37)
50X-2,	87-89	4334	458,13	473,79	8	50X-2(87)
50X-3,	37-39	4347	459,13	474,79	8	50X-3
50X-4,	37-39	4365	460,63	476,29	8	50X-4
50X-5,	37-39	4390	462,63	478,29	8	50X-5
50X-6,	37-39	4403	463,63	479,29	8	50X-6
51X-1,	37-39	4436	466,27	481,93	8	51X-1
51X-2,	37-39	4455	467,77	483,43	8	51X-2
51X-3,	37-39	4473	469,27	484,93	8	51X-3

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 11

Probe	Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
51X-4,	37-39	4492	470,77	486,43	8	51X-4
51X-5,	37-39	4511	472,27	487,93	8	51X-5
52X-1,	37-39	4551	475,47	491,13	8	52X-1
52X-2,	37-39	4564	476,56	492,22	8	52X-2
52X-3,	36-38	4583	478,05	493,71	8	52X-3
52X-4,	35-37	4602	479,54	495,20	8	52X-4
52X-5,	34-36	4620	481,03	496,69	8	52X-5
53X-1,	9-11	4667	484,79	500,45	8	53X-1
53X-2,	37-39	4690	486,57	502,23	8	53X-2
53X-3,	37-39	4708	488,07	503,73	8	53X-3
53X-4,	37-39	4727	489,57	505,23	8	53X-4
53X-5,	37-39	4746	491,07	506,73	8	53X-5
54X-1,	37-39	4792	494,77	510,43	8	54X-1
54X-2,	37-39	4801	495,45	511,11	8	54X-2
54X-3,	37-39	4819	496,95	512,61	8	54X-3
54X-4,	37-39	4838	498,45	514,11	8	54X-4
54X-5,	37-39	4857	499,95	515,61	8	54X-5
54X-6,	37-39	4876	501,45	517,11	8	54X-6
54X-7,	37-39	4894	502,95	518,61	8	54X-7
55X-1,	37-39	4913	504,47	520,13	8	55X-1
55X-2,	137-139	4940	506,62	522,28	8	55X-2
55X-3,	87-89	4953	507,62	523,28	8	55X-3
55X-4,	37-39	4965	508,62	524,28	8	55X-4
55X-5,	37-39	4984	510,12	525,78	8	55X-5
55X-6,	87-89	5009	512,12	527,78	8	55X-6
55X-7,	37-39	5021	513,12	528,78	8	55X-7
56X-1,	37-39	5035	514,17	529,83	8	56X-1
56X-2,	37-39	5042	514,80	530,46	8	56X-2
56X-3,	37-39	5061	516,30	531,96	8	56X-3
56X-4,	37-39	5080	517,80	533,46	8	56X-4
56X-5,	37-39	5099	519,30	534,96	8	56X-5
56X-6,	37-39	5117	520,80	536,46	8	56X-6
56X-7,	37-39	5136	522,30	537,96	8	56X-7
57X-2,	31-33	5168	524,84	540,50	8	57X-2
57X-3,	32-34	5187	526,35	542,01	8	57X-3
57X-4,	37-39	5206	527,90	543,56	8	57X-4
57X-5,	37-39	5225	529,40	545,06	8	57X-5
57X-6,	27-29	5242	530,80	546,46	8	57X-6
58X-1,	37-39	5259	533,47	549,13	20	58X-1
58X-2,	40-42	5267	535,00	550,66	20	58X-2
58X-3,	34-36	5274	536,44	552,10	20	58X-3
58X-4,	37-39	5282	537,97	553,63	20	58X-4
58X-5,	28-30	5289	539,38	555,04	20	58X-5
59X-3,	40-41	5323	546,20	561,86	20	59X-3
59X-4,	40-41	5330	547,66	563,32	20	59X-4
59X-5,	88-90	5340	549,64	565,30	20	59X-5
60X-2,	36-38	5360	553,60	569,26	20	60X-2
60X-3,	84-86	5370	555,58	571,24	20	60X-3
60X-4,	38-40	5375	556,62	572,28	20	60X-4
60X-5,	38-40	5383	558,12	573,78	20	60X-5
60X-6,	37-39	5390	559,61	575,27	20	60X-6
61X-1,	37-39	5404	562,37	578,03	20	61X-1
61X-2,	37-39	5411	563,87	579,53	20	61X-2
61X-3,	37-39	5418	565,27	580,93	20	61X-3

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 11

Probe Intervall	Alter [ka]	Teufe [mbsf]	Teufe korrigiert [mcd]	Sedimentationsrate [cm/ka]	Interne Bezeichnung
61X-4, 37-39	5426	566,77	582,43	20	61X-4
61X-5, 37-39	5433	568,24	583,90	20	61X-5
61X-6, 37-39	5441	569,74	585,40	20	61X-6
61X-CC, 37-39	5443	570,15	585,81	20	61X-CC
62X-1, 37-39	5452	572,07	587,73	20	62X-1
62X-2, 37-39	5460	573,57	589,23	20	62X-2
62X-3, 37-39	5467	575,07	590,73	20	62X-3
62X-4, 84-86	5477	577,04	592,70	20	62X-4
62X-5, 37-39	5482	578,07	593,73	20	62X-5
63X-1, 37-39	5500	581,67	597,33	20	63X-1
63X-2, 37-39	5503	582,17	597,83	20	63X-2
63X-3, 37-39	5510	583,67	599,33	20	63X-3
63X-4, 37-39	5518	585,17	600,83	20	63X-4
63X-5, 37-39	5525	586,67	602,33	20	63X-5
63X-6, 37-39	5533	588,17	603,83	20	63X-6
63X-7, 32-34	5540	589,62	605,28	20	63X-7
64X-1, 37-39	5548	591,27	606,93	20	64X-1
64X-2, 40-42	5556	592,8	608,46	20	64X-2
64X-3, 40-42	5564	594,30	609,96	20	64X-3
64X-4, 35-37	5571	595,75	611,41	20	64X-4
64X-5, 36-38	5578	597,26	612,92	20	64X-5
64X-7, 37-39	5586	598,85	614,51	20	64X-7

Tabelle 11 Untersuchte Proben der ODP-Bohrung 1082A der letzten 5,6 Millionen Jahre: Probenbezeichnung, Alter (ka), unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd) und Sedimentationsrate.

8. Anhang

Tabelle 12

Probe	Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
1H-1,	37-39	3,8	64,0	11,60	3,92	0,34	11,63
1H-1,	87-89	8	61,3	11,25	3,89	0,27	14,49
1H-1,	137-139	12	60,1	11,40	4,19	0,37	11,48
1H-2,	37-39	16	53,4	12,30	5,89	0,72	8,24
1H-2,	87-89	21	52,3	12,40	6,12	0,62	9,90
1H-2,	137-139	26	48,3	12,60	6,80	0,75	9,12
1H-3,	37-39	31	48,5	12,35	6,53	0,78	8,33
1H-3,	87-89	36	56,2	12,80	6,06	0,82	7,41
1H-3,	137-139	41	50,7	13,95	7,86	1,00	7,82
1H-4,	37-39	46	44,7	15,45	10,08	1,32	7,64
1H-4,	87-89	51	47,2	12,65	6,99	1,03	6,78
1H-4,	137-139	56	49,7	12,70	6,74	0,97	6,96
1H-5,	37-39	61	51,9	10,25	4,02	0,73	5,54
1H-5,	87-89	66	42,6	10,65	5,54	1,16	4,78
1H-5,	137-139	72	47,2	10,85	5,19	0,94	5,53
2H-1,	37-39	92	50,9	12,15	6,04	1,08	5,62
2H-1,	87-89	97	38,4	11,80	7,19	1,63	4,42
2H-1,	133-135	102	40,2	10,75	5,93	1,35	4,41
2H-2,	37-39	107	56,4	11,15	4,38	1,12	3,93
2H-2,	87-89	112	55,9	11,30	4,59	0,92	4,99
2H-2,	137-139	117	46,9	12,45	6,82	1,18	5,80
2H-3,	37-39	122	55,3	11,05	4,41	1,04	4,26
2H-3,	87-89	127	57,9	11,10	4,15	0,86	4,84
2H-4,	37-39	136	53,0	12,55	6,19	1,26	4,91
2H-4,	87-89	141	54,8	13,40	6,82	1,25	5,46
2H-5,	37-39	149	63,7	12,20	4,55	0,74	6,11
2H-5,	87-89	154	67,3	10,95	2,87	0,64	4,47
2H-6,	37-39	162	54,2	11,45	4,95	1,13	4,40
2H-6,	87-89	167	41,2	10,45	5,50	1,46	3,77
2H-7,	37-39	176	34,9	11,10	6,91	1,86	3,72
3H-1,	37-39	195	41,7	11,95	6,94	1,55	4,49
3H-1,	87-89	200	41,5	11,15	6,17	1,55	3,98
3H-2,	37-39	208	46,4	12,50	6,93	1,48	4,68
3H-2,	87-89	213	60,7	11,35	4,06	0,64	6,36
3H-3,	37-39	221	50,3	9,88	3,84	0,98	3,93
3H-3,	87-89	226	39,9	12,05	7,26	1,64	4,44
3H-4,	37-39	235	52,2	11,00	4,73	1,08	4,38
3H-4,	87-89	241	50,8	10,95	4,90	1,20	3,94
3H-5,	37-39	250	29,5	12,60	9,11	2,12	2,29
3H-6,	37-39	264	53,5	10,45	4,03	1,04	8,71
3H-7,	37-39	279	46,7	13,20	7,60	1,65	2,44
4H-1,	37-39	293	65,5	12,40	4,54	0,72	10,53
4H-1,	87-89	298	46,5	12,85	7,27	1,60	2,84
4H-2,	37-39	308	53,8	13,95	7,49	1,48	4,91
4H-2,	87-89	313	65,0	12,00	4,20	0,70	10,70
4H-3,	37-39	322	70,6	13,10	4,63	0,80	5,27
4H-3,	87-89	327	72,2	11,20	2,53	0,50	9,26
4H-4,	37-39	336	63,7	10,95	3,31	0,77	3,28
4H-4,	87-89	342	56,1	10,30	3,57	1,10	3,01
4H-5,	37-39	351	65,3	10,65	2,81	0,77	4,65
4H-5,	87-89	356	58,1	10,60	3,63	1,30	2,16
4H-6,	37-39	364	56,2	11,80	5,05	1,06	3,44
4H-6,	87-89	369	52,3	11,20	4,92	1,10	4,59
4H-7,	37-39	377	52,7	11,35	5,03	1,31	3,76

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 12

Probe Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
4H-7, 87-89	382	66,8	11,30	3,28	0,70	7,19
5H-1, 87-89	403	65,9	11,25	3,34	0,80	2,90
5H-2, 37-39	412	69,9	11,10	2,71	0,62	5,37
5H-2, 87-89	416	68,7	10,90	2,66	0,62	4,40
5H-4, 37-39	438	64,2	11,15	3,44	0,85	3,14
5H-5, 37-39	453	67,7	10,50	2,38	0,76	4,56
5H-5, 87-89	458	60,2	10,70	3,48	0,90	2,64
5H-6, 37-39	468	65,1	11,05	3,24	0,84	4,17
5H-6, 87-89	473	58,2	10,70	3,72	1,10	2,95
5H-7, 37-39	482	59,2	11,65	4,55	1,07	3,49
6H-1, 37-39	507	45,9	10,30	4,79	1,40	3,25
6H-1, 87-89	512	50,9	11,20	5,09	1,30	3,68
6H-2, 37-39	523	59,9	10,90	3,71	1,04	4,92
6H-2, 87-89	529	47,0	10,70	5,06	1,40	2,65
6H-3, 37-39	539	59,7	10,65	3,49	1,02	4,96
6H-3, 87-89	545	46,7	10,50	4,90	1,40	2,49
6H-4, 37-39	557	42,7	10,65	5,53	1,63	3,01
6H-4, 87-89	563	38,7	11,20	6,55	1,80	3,07
6H-5, 37-39	573	22,7	12,55	9,82	2,38	2,75
6H-5, 87-89	579	26,8	10,60	7,38	2,00	4,91
6H-6, 37-39	590	33,5	14,75	10,73	2,26	3,27
6H-6, 87-89	596	24,2	13,05	10,15	2,50	4,29
6H-7, 37-39	606	16,9	15,65	13,62	3,11	3,26
6H-7, 87-89	612	10,6	13,20	11,93	3,00	4,54
7H-1, 37-39	629	41,6	9,94	4,95	1,86	6,43
7H-1, 137-139	640	41,3	11,30	6,34	1,90	2,60
7H-2, 37-39	646	35,1	12,10	7,89	1,97	3,22
7H-2, 87-89	651	38,2	11,35	6,77	1,80	4,38
7H-3, 37-39	656	32,5	11,50	7,60	1,90	3,56
7H-2, 87-89	660	29,2	8,75	5,24	1,71	4,46
7H-2, 137-139	665	30,6	9,37	5,70	1,90	2,76
7H-4, 37-39	674	30,0	11,05	7,45	1,90	3,00
7H-4, 87-89	679	7,8	18,65	17,71	4,05	1,84
7H-4, 137-139	683	43,1	12,35	7,18	1,70	10,42
7H-5, 37-39	688	26,7	11,90	8,70	2,17	3,32
7H-5, 87-89	693	28,3	11,15	7,75	2,00	4,35
7H-5, 137-139	697	37,7	10,60	6,08	1,60	4,84
7H-6, 37-39	702	51,8	11,80	5,58	1,18	5,17
7H-6, 87-89	706	59,7	11,40	4,24	1,10	5,07
7H-6, 137-139	711	23,8	10,70	7,84	2,10	2,02
7H-7, 37-39	720	24,7	9,32	6,35	1,82	4,31
8H-2, 37-39	727	36,3	11,10	6,74	1,47	4,32
8H-3, 37-39	739	31,8	10,60	6,78	1,84	3,66
8H-4, 37-39	749	14,4	10,55	8,82	2,45	2,77
8H-5, 37-39	758	23,3	12,15	9,35	2,17	4,07
8H-6, 37-39	768	34,2	11,65	7,54	1,61	5,83
8H-7, 45-47	778	66,2	11,15	3,21	0,63	11,97
8H-8, 37-39	800	11,2	11,70	10,36	0,63	5,11
9H-1, 37-39	802	53,4	13,80	7,39	1,35	7,67
9H-2, 37-39	811	37,9	12,65	8,10	1,61	4,60
9H-3, 37-39	821	44,9	9,91	4,52	1,15	6,45
9H-4, 37-39	828	27,5	10,02	6,72	1,61	5,05
9H-5, 37-39	838	39,2	11,95	7,25	1,59	2,85
9H-6, 37-39	847	42,0	12,75	7,71	1,61	4,18

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 12

Probe Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
9H-7, 37-39	857	55,7	10,60	3,92	1,03	7,04
10H-2, 37-39	869	56,2	11,80	5,06	1,14	3,45
10H-3, 87-89	882	27,4	8,08	4,79	1,18	3,84
10H-4, 37-39	889	45,6	11,75	6,28	1,32	3,85
10H-5, 37-39	899	29,2	7,71	4,21	1,07	4,47
10H-6, 37-39	910	40,2	9,21	4,39	1,48	4,24
10H-7, 37-39	921	36,6	10,40	6,01	1,66	2,54
10H-8, 37-39	952	37,4	9,26	4,77	1,45	3,03
11H-1, 37-39	954	46,3	12,70	7,14	1,49	4,05
11H-2, 37-39	965	42,7	11,15	6,02	1,37	3,49
11H-3, 37-39	975	57,9	13,00	6,05	1,23	5,80
11H-4, 37-39	985	47,2	13,75	8,08	1,56	3,87
11H-5, 37-39	995	35,4	9,68	5,43	1,52	3,98
11H-6, 37-39	1005	22,2	8,93	6,27	1,89	4,29
11H-7, 37-39	1013	53,1	10,60	4,23	1,03	5,27
12H-2, 37-39	1035	20,5	6,72	4,26	1,61	3,89
12H-3, 37-39	1048	23,9	11,55	8,68	2,09	2,03
12H-4, 37-39	1058	33,4	8,66	4,65	1,25	3,40
12H-5, 37-39	1068	18,5	7,86	5,64	1,44	6,05
12H-6, 37-39	1080	26,0	12,80	9,68	2,28	2,04
12H-7, 37-39	1091	32,2	12,05	8,19	1,81	3,12
12H-8, 37-39	1102	14,2	11,30	9,60	2,24	4,32
12H-8, 87-89	1115	13,2	11,50	9,92	2,38	3,45
13H-1, 37-39	1116	30,2	9,17	5,55	1,55	6,19
13H-2, 37-39	1128	35,0	9,27	5,07	1,47	6,75
13H-3, 37-39	1132	29,9	9,07	5,48	1,81	3,07
13H-4, 37-39	1142	43,7	10,80	5,56	1,38	3,67
13H-5, 37-39	1157	41,5	8,26	3,28	1,22	4,51
13H-6, 37-39	1173	47,0	9,64	4,00	1,24	4,48
14H-1, 37-39	1204	50,2	9,70	3,67	1,03	3,18
14H-2, 37-39	1219	44,3	7,87	2,55	1,09	3,68
14H-3, 37-39	1234	32,2	7,19	3,33	1,27	2,89
14H-4, 37-39	1249	43,5	8,21	2,99	1,17	2,18
14H-5, 37-39	1264	42,7	9,31	4,18	1,17	2,85
15X-1, 37-39	1273	48,9	9,55	3,68	1,06	2,82
15X-2, 37-39	1284	40,5	10,05	5,19	1,37	3,05
15X-3, 87-89	1304	32,7	9,62	5,69	1,85	1,99
15X-4, 37-39	1310	21,7	7,49	4,88	1,63	3,18
15X-6, 37-39	1328	9,9	7,72	6,53	2,37	2,40
16X-1, 37-39	1370	51,2	9,74	3,59	1,05	4,67
16X-2, 37-39	1385	35,4	10,50	6,25	1,48	4,41
16X-3, 37-39	1400	43,9	8,49	3,22	0,90	4,01
16X-4, 37-39	1415	57,2	9,94	3,08	0,87	7,17
16X-5, 37-39	1430	36,4	13,60	9,23	1,89	1,71
17X-1, 37-39	1466	27,8	9,09	5,75	1,55	1,99
17X-2, 37-39	1481	28,8	7,75	4,29	1,35	6,84
17X-3, 37-39	1496	37,1	7,14	2,69	1,02	5,65
18X-1, 37-39	1563	14,2	7,38	5,68	1,95	2,20
18X-2, 37-39	1575	16,9	8,06	6,03	1,86	1,45
18X-3, 37-39	1590	25,1	7,29	4,28	0,89	6,41
18X-4, 37-39	1605	9,6	9,28	8,13	2,36	2,56
19X-2, 37-39	1663	14,9	5,81	4,02	1,51	2,84
19X-3, 37-39	1678	19,4	6,18	3,85	1,27	6,40
19X-4, 37-39	1686	19,5	10,85	8,51	1,87	2,15

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 12

Probe Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
19X-5, 37-39	1703	26,2	7,18	4,03	1,25	3,08
20X-2, 37-39	1762	11,8	5,64	4,22	1,71	4,99
20X-3, 37-39	1776	22,7	6,60	3,87	1,18	3,41
20X-4, 37-39	1789	44,2	8,04	2,74	1,06	3,98
20X-5, 37-39	1801	9,1	6,25	5,16	1,79	2,17
21X-2, 37-39	1845	14,7	6,67	4,91	1,90	1,44
21X-3, 37-39	1858	8,7	6,16	5,12	1,99	2,59
21X-4, 37-39	1871	5,5	6,14	5,48	2,02	2,44
21X-5, 37-39	1880	17,2	9,52	7,45	2,15	2,38
21X-6, 37-39	1888	14,7	11,90	10,13	2,57	2,14
21X-6, 87-89	1893	6,6	10,15	9,36	2,98	2,50
22X-1, 37-39	1924	22,5	8,68	5,98	1,56	6,51
22X-2, 37-39	1937	32,4	8,52	4,63	1,26	7,46
22X-3, 37-39	1947	27,5	7,09	3,79	0,92	6,49
22X-4, 37-39	1962	34,0	8,58	4,50	1,32	3,52
23X-1, 37-39	2019	20,9	5,94	3,43	1,04	3,66
23X-2, 37-39	2034	15,6	5,59	3,72	1,18	3,81
23X-3, 37-39	2041	13,7	10,05	8,41	2,16	1,59
23X-4, 37-39	2056	15,7	7,13	5,25	1,63	2,29
23X-6, 37-39	2073	21,6	6,83	4,24	1,26	6,67
24X-1, 35-37	2109	38,8	7,96	3,30	0,89	5,88
24X-2, 35-37	2124	40,2	8,38	3,56	1,08	3,94
24X-3, 37-39	2135	38,9	8,38	3,71	1,03	3,20
24X-4, 35-37	2149	17,6	4,75	2,64	0,87	4,09
24X-5, 37-39	2162	15,4	7,19	5,34	1,60	2,32
25X-1, 37-39	2197	33,2	10,90	6,06	1,70	1,55
25X-2, 37-39	2210	40,6	10,90	5,62	1,43	3,73
25X-3, 37-39	2223	33,7	8,77	5,01	1,36	5,11
25X-4, 37-39	2236	22,2	7,75	5,15	1,59	3,80
26X-1, 37-39	2278	31,0	6,97	4,28	0,92	5,15
26X-2, 37-39	2291	21,7	6,62	4,67	1,20	4,25
26X-3, 37-39	2303	18,2	5,73	4,42	1,02	3,18
26X-4, 37-39	2315	26,3	5,88	3,99	0,68	5,88
26X-5, 37-39	2328	21,7	5,73	4,19	0,85	4,17
26X-6, 37-39	2340	40,0	7,10	3,84	0,63	4,33
26X-7, 37-39	2352	35,6	7,50	4,25	0,86	3,63
27X-1, 37-39	2357	17,8	7,57	5,39	1,79	1,29
27X-2, 37-39	2372	14,1	8,41	6,00	2,82	1,14
27X-2, 87-89	2377	18,3	7,14	5,13	2,08	2,61
27X-3, 37-39	2388	33,4	8,29	4,74	2,73	2,46
27X-3, 87-89	2393	5,9	6,65	5,60	2,08	2,38
27X-4, 37-39	2403	7,8	6,21	5,32	1,95	2,20
27X-5, 37-39	2419	12,5	6,65	5,17	1,70	3,49
28X-1, 37-39	2457	49,9	8,07	3,69	0,85	6,17
28X-2, 37-39	2472	36,2	7,66	4,33	1,51	3,42
28X-3, 87-89	2493	34,5	6,78	3,95	1,27	1,64
28X-4, 37-39	2503	38,8	6,99	3,80	0,60	5,56
28X-5, 87-89	2521	30,4	6,27	3,94	0,79	3,36
28X-6, 37-39	2531	39,2	7,90	4,24	0,97	2,40
29X-1, 37-39	2552	22,2	6,82	2,70	1,08	2,44
29X-2, 37-39	2567	34,0	6,69	2,60	0,68	4,71
29X-3, 37-39	2581	37,1	7,47	3,00	0,77	5,38
29X-4, 37-39	2596	31,7	7,17	3,40	0,89	2,95
29X-5, 37-39	2610	36,7	8,22	3,80	1,22	2,48

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 12

Probe Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
29X-6, 37-39	2625	24,7	5,67	2,70	0,77	4,41
30X-1, 37-39	2646	35,5	7,14	2,90	0,83	4,63
30X-2, 37-39	2660	34,4	7,08	3,00	0,73	3,72
30X-3, 37-39	2675	27,2	6,21	2,90	0,81	3,54
30X-4, 37-39	2689	29,7	7,80	4,20	1,27	2,32
30X-5, 37-39	2703	17,6	6,84	4,70	1,37	2,15
31X-1, 37-39	2733	26,1	7,42	4,29	1,10	2,67
31X-2, 37-39	2741	24,1	6,38	3,49	1,10	3,85
31X-3, 37-39	2750	33,5	7,93	3,91	1,40	3,38
31X-4, 37-39	2763	22,9	5,70	2,95	1,00	4,29
31X-5, 37-39	2773	28,1	7,08	3,71	1,10	3,17
32X-1, 37-39	2814	28,3	6,87	3,47	1,10	3,55
32X-2, 37-39	2827	37,0	7,14	2,70	1,00	2,95
32X-3, 37-39	2840	23,2	7,29	4,51	1,40	2,65
32X-4, 37-39	2853	48,8	7,71	1,85	0,90	3,85
32X-5, 37-39	2867	27,7	6,12	2,79	0,90	2,99
33X-1, 37-39	2900	33,9	7,20	3,13	1,00	4,51
33X-2, 37-39	2913	28,7	6,20	2,75	1,10	1,68
33X-3, 37-39	2927	26,2	8,93	5,78	1,70	1,64
33X-4, 37-39	2941	17,2	7,27	5,20	2,10	1,49
33X-5, 37-39	2955	16,7	5,67	3,66	1,60	1,72
34X-1, 37-39	2987	47,2	7,84	2,18	0,80	7,22
34X-2, 37-39	3001	30,5	7,70	4,04	0,80	6,49
34X-3, 37-39	3015	45,5	7,78	2,28	0,90	4,06
34X-4, 37-39	3028	31,0	6,60	2,88	0,90	2,42
35X-1, 37-39	3084	27,2	7,97	4,70	0,90	4,48
35X-2, 37-39	3100	43,2	6,87	4,68	0,80	2,89
35X-3, 37-39	3116	47,5	8,16	2,46	1,10	2,61
35X-4, 37-39	3133	43,2	7,43	2,25	1,00	4,70
35X-5, 37-39	3149	37,2	7,82	3,36	1,20	1,40
36X-1, 37-39	3150	34,0	5,73	1,60	0,60	4,10
37X-2, 37-39	3185	39,7	9,12	4,36	1,50	1,50
37X-3, 37-39	3199	32,2	8,64	4,78	1,50	2,24
37X-4, 37-39	3214	21,7	7,49	4,88	1,60	1,03
37X-5, 37-39	3223	35,3	8,76	4,52	1,40	3,11
38X-1, 37-39	3252	37,9	7,51	3,00	1,03	4,64
38X-2, 37-39	3261	37,0	7,22	2,78	0,83	5,91
38X-3, 37-39	3269	37,7	7,74	3,21	0,78	5,76
38X-4, 37-39	3278	34,3	6,84	2,72	0,68	4,35
38X-5, 37-39	3287	32,1	7,26	3,41	0,96	2,89
38X-6, 37-39	3296	35,2	7,12	2,90	0,87	3,68
39X-1, 37-39	3309	39,9	7,97	3,18	1,03	2,64
39X-2, 37-39	3318	16,2	8,35	6,41	2,09	1,63
40X-2, 37-39	3368	38,8	8,17	3,51	1,04	2,78
40X-4, 37-39	3379	32,2	6,90	3,04	0,91	3,49
40X-5, 37-39	3388	26,9	7,60	4,37	1,32	4,86
40X-6, 37-39	3396	42,8	8,47	3,33	0,95	3,68
41X-1, 37-39	3422	43,7	8,30	3,06	0,94	3,25
41X-2, 37-39	3431	56,7	9,85	3,04	0,89	4,91
41X-3, 37-39	3439	55,0	10,09	3,49	0,96	3,47
41X-4, 37-39	3448	27,2	9,91	6,65	1,59	1,93
41X-5, 37-39	3457	54,0	8,81	2,33	0,86	3,55
41X-6, 37-39	3466	41,2	7,18	2,23	0,93	3,75
42X-1, 37-39	3479	62,8	9,29	1,75	0,82	8,12

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 12

Probe Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
42X-2, 37-39	3488	59,7	8,85	1,68	0,69	3,38
42X-3, 37-39	3496	59,1	9,16	2,07	0,76	2,92
42X-4, 37-39	3505	55,1	8,49	1,88	0,78	2,25
42X-5, 37-39	3514	45,1	8,18	2,77	1,04	1,61
43X-1, 37-39	3535	54,7	9,18	2,62	0,89	2,31
43X-2, 37-39	3544	55,1	8,48	1,87	0,75	2,50
43X-3, 37-39	3548	48,3	9,16	3,36	0,99	2,79
43X-4, 37-39	3557	33,9	9,26	5,19	1,29	2,04
43X-5, 37-39	3566	53,5	9,24	2,82	0,90	2,07
44X-1, 37-39	3592	40,4	7,49	2,64	1,07	3,14
44X-2, 37-39	3611	55,1	8,22	1,61	0,78	6,68
44X-3, 37-39	3630	67,9	9,42	1,27	0,61	4,62
44X-4, 37-39	3648	47,6	9,73	4,02	1,16	2,27
44X-5, 37-39	3667	35,7	7,47	3,18	1,20	1,34
45X-1, 45-47	3713	60,7	8,95	1,67	0,69	1,84
45X-2, 37-39	3732	51,3	10,20	4,04	1,16	3,48
45X-3, 37-39	3751	55,6	8,33	1,66	0,81	3,93
45X-4, 31-33	3770	68,4	9,27	1,06	0,65	2,59
45X-5, 37-39	3786	47,4	8,49	2,80	0,87	4,63
46X-1, 39-41	3834	42,6	8,86	3,75	1,08	1,54
46X-2, 37-39	3852	46,7	7,46	1,85	0,88	1,20
46X-3, 37-39	3871	41,5	6,96	1,98	0,91	3,07
46X-4, 37-39	3890	45,6	7,87	2,40	0,90	4,18
46X-5, 37-39	3895	47,7	7,82	2,10	0,80	2,31
47X-1, 37-39	3953	58,7	9,02	1,98	0,70	2,83
47X-2, 37-39	3972	47,8	8,93	3,19	1,12	2,15
47X-3, 37-39	3991	41,9	7,92	2,89	1,00	2,10
47X-4, 37-39	4010	43,7	6,57	1,33	0,76	2,60
48X-1, 37-39	4075	59,0	8,54	1,46	0,78	4,08
48X-2, 37-39	4093	59,6	9,34	2,19	0,89	3,24
48X-3, 37-39	4112	63,3	8,75	1,15	0,54	2,46
48X-4, 37-39	4131	60,1	9,01	1,80	0,70	2,09
49X-1, 37-39	4196	56,5	8,80	2,02	0,86	2,54
49X-2, 37-39	4215	50,9	9,06	2,95	0,91	1,26
49X-3, 37-39	4234	50,2	7,91	1,89	0,82	2,19
49X-4, 37-39	4253	52,6	8,41	2,10	0,65	3,12
49X-5, 37-39	4273	49,3	7,97	2,05	0,91	3,25
49X-6, 37-39	4290	50,7	8,90	2,81	0,90	2,09
50X-2, 37-39	4328	56,0	7,62	0,90	0,70	3,00
50X-2, 87-89	4334	49,7	7,24	1,28	0,74	2,79
50X-3, 37-39	4347	48,1	8,62	2,85	1,03	2,72
50X-4, 37-39	4365	42,2	7,38	2,31	1,04	0,86
50X-5, 37-39	4390	44,7	7,51	2,14	0,94	1,35
50X-6, 37-39	4403	61,9	8,81	1,38	0,57	4,97
51X-1, 37-39	4436	47,3	9,38	3,70	1,02	2,26
51X-2, 37-39	4455	47,2	8,58	2,92	0,96	2,23
51X-3, 37-39	4473	60,7	9,12	1,84	0,63	2,19
51X-4, 37-39	4492	55,6	8,65	1,98	0,74	5,01
51X-5, 37-39	4511	64,3	9,47	1,75	0,63	4,63
52X-1, 37-39	4551	75,3	10,25	1,21	0,36	5,03
52X-2, 37-39	4564	80,6	9,98	0,31	0,21	9,21
52X-3, 36-38	4583	71,1	9,85	1,32	0,44	3,96
52X-4, 35-37	4602	78,9	9,69	0,21	0,43	2,80
52X-5, 34-36	4620	59,8	10,55	3,37	0,42	0,73

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 12

Probe Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
53X-1, 9-11	4667	62,9	8,10	0,55	0,54	2,45
53X-2, 37-39	4690	61,2	8,23	0,89	0,57	0,38
53X-3, 37-39	4708	62,8	9,49	1,95	0,49	6,92
53X-4, 37-39	4727	70,2	8,86	0,44	0,37	1,50
53X-5, 37-39	4746	64,3	8,52	0,80	0,53	1,69
54X-1, 37-39	4792	59,2	8,24	1,13	0,56	3,45
54X-2, 37-39	4801	37,7	9,00	4,48	1,03	0,43
54X-3, 37-39	4819	51,8	7,54	1,32	0,61	1,32
54X-4, 37-39	4838	67,2	8,76	0,70	0,33	3,38
54X-5, 37-39	4857	51,5	8,60	2,42	0,75	5,99
54X-6, 37-39	4876	35,7	5,77	1,49	0,70	1,88
54X-7, 37-39	4894	43,9	7,18	1,91	0,62	1,14
55X-1, 37-39	4913	45,7	6,42	0,93	0,50	4,80
55X-2, 137-139	4940	52,5	7,25	0,95	0,49	3,07
55X-3, 87-89	4953	42,9	6,09	0,94	0,45	4,20
55X-4, 37-39	4965	46,8	7,34	1,72	0,57	1,62
55X-5, 37-39	4984	49,3	6,67	0,75	0,45	2,12
55X-6, 87-89	5009	64,7	8,73	0,97	0,30	3,09
55X-7, 37-39	5021	61,8	8,08	0,66	0,38	4,53
56X-1, 37-39	5035	54,1	7,38	0,89	0,46	1,62
56X-2, 37-39	5042	59,3	7,90	0,78	0,46	2,10
56X-3, 37-39	5061	62,6	8,36	0,85	0,43	1,51
56X-4, 37-39	5080	53,7	7,10	0,65	0,45	1,97
56X-5, 37-39	5099	59,7	8,36	1,19	0,52	1,50
56X-6, 37-39	5117	55,7	7,38	0,69	0,45	1,86
56X-7, 37-39	5136	57,4	8,15	1,26	0,50	1,31
57X-2, 31-33	5168	66,2	8,25	0,30	0,27	4,40
57X-3, 32-34	5187	55,1	8,38	1,77	0,71	0,96
57X-4, 37-39	5206	57,5	7,80	0,90	0,51	2,46
57X-5, 37-39	5225	55,0	9,51	2,91	0,79	0,38
57X-6, 27-29	5242	62,2	8,02	0,55	0,44	4,02
58X-1, 37-39	5259	67,4	8,69	0,60	0,33	2,75
58X-2, 40-42	5267	73,8	9,32	0,46	0,39	7,40
58X-3, 34-36	5274	66,3	8,25	0,29	0,36	1,53
58X-4, 37-39	5282	67,3	8,39	0,31	0,35	1,73
58X-5, 28-30	5289	68,2	8,53	0,35	0,49	0,94
59X-3, 40-41	5323	83,1	10,10	0,13	0,31	0,94
59X-4, 40-41	5330	80,6	9,64	0,02	0,35	0,88
59X-5, 88-90	5340	85,0	10,01	0,10	0,27	1,30
60X-2, 36-38	5360	73,9	9,32	0,45	0,47	0,28
60X-3, 84-86	5370	74,7	9,45	0,48	0,25	0,08
60X-4, 38-40	5375	77,1	10,00	0,75	0,28	0,36
60X-5, 38-40	5383	73,4	9,25	0,44	0,28	1,58
60X-6, 37-39	5390	67,0	8,64	0,60	0,41	1,20
61X-1, 37-39	5404	85,5	10,70	0,44	0,27	2,75
61X-2, 37-39	5411	78,3	9,91	0,51	0,27	1,64
61X-3, 37-39	5418	79,7	9,96	0,40	0,26	2,32
61X-4, 37-39	5426	78,8	9,73	0,27	0,30	1,46
61X-5, 37-39	5433	79,0	9,83	0,35	0,26	1,93
61X-6, 37-39	5441	85,2	10,40	0,18	0,25	1,58
61X-CC, 37-39	5443	73,7	9,30	0,46	0,31	0,88
62X-1, 37-39	5452	65,8	8,69	0,79	0,50	0,70
62X-2, 37-39	5460	70,0	9,44	1,00	0,60	0,30
62X-3, 37-39	5467	68,4	9,46	1,25	0,50	0,92

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 12

Probe Intervall	Alter [ka]	CaCO ₃ [%]	C _{gesamt} [%]	C _{org} [%]	S _{gesamt} [%]	C _{org} /S _{gesamt}
62X-4, 84-86	5477	-	8,09	-	0,70	1,13
62X-5, 37-39	5482	61,2	8,14	0,80	0,70	1,47
63X-1, 37-39	5500	68,9	9,00	0,73	0,40	3,14
63X-2, 37-39	5503	74,4	9,54	0,61	0,28	0,00
63X-3, 37-39	5510	68,2	9,13	0,94	0,35	2,28
63X-4, 37-39	5518	65,4	8,67	0,82	0,43	1,71
63X-5, 37-39	5525	65,5	8,44	0,58	0,46	1,32
63X-6, 37-39	5533	67,7	8,74	0,61	0,39	2,44
63X-7, 32-34	5540	66,8	8,79	0,77	0,44	1,87
64X-1, 37-39	5548	61,7	8,41	1,01	0,56	1,04
64X-2, 40-42	5556	61,7	8,09	0,68	0,53	1,14
64X-3, 40-42	5564	75,8	9,68	0,58	0,44	1,73
64X-4, 35-37	5571	71,5	9,56	0,98	0,33	3,05
64X-5, 36-38	5578	60,0	7,99	0,79	0,53	1,28
64X-7, 37-39	5586	63,7	8,20	0,56	0,45	1,28

Tabelle 12 Ergebnisse der Elementanalysen für das untersuchte Probenmaterials der letzten 5,6 Millionen Jahre aus der Bohrung 1082A: Alter (ka), CaCO₃-Gehalte, Gesamtkohlenstoffgehalte (C_{gesamt}), C_{org}-Gehalte (C_{org}), Gesamtschwefelgehalte (S_{gesamt}) und C_{org}/S_{gesamt}-Verhältnisse.

8. Anhang

Tabelle 13

Probe Intervall	Teufe [mbsf]	korr. Teufe (mcd)	Alter [ka]	Dichte [g/cm ³]	Sedimentationsraten [cm/ka]
1H-1 37-39	0,37	0,37	3,8	0,57	9,65
1H-1 87-89	0,87	0,87	8	0,57	12,30
1H-1 137-139	1,37	1,37	12	0,527	12,30
1H-2 37-39	1,87	1,87	16	0,525	12,30
1H-2 87-89	2,37	2,37	21	0,525	9,91
1H-2 137-139	2,87	2,87	26	0,502	9,91
1H-3 37-39	3,37	3,37	31	0,47	9,91
1H-3 87-89	3,87	3,87	36	0,47	9,91
1H-3 137-139	4,37	4,37	41	0,462	9,91
1H-4 37-39	4,87	4,87	46	0,42	9,91
1H-4 87-89	5,37	5,37	51	0,42	9,91
1H-4 137-139	5,87	5,87	56	0,549	9,91
1H-5 37-39	6,37	6,37	61	0,606	9,91
1H-5 87-89	6,87	6,87	66	0,606	9,81
1H-5 137-139	7,37	7,37	72	0,565	9,81
2H-1 37-39	8,17	9,36	92	0,623	9,81
2H-1 87-89	8,67	9,86	97	0,623	9,81
2H-1 133-135	9,17	10,36	102	0,536	9,81
2H-2 37-39	9,67	10,86	107	0,621	9,81
2H-2 87-89	10,17	11,36	112	0,621	9,81
2H-2 137-139	10,67	11,86	117	0,578	9,81
2H-3 37-39	11,17	12,36	122	0,629	10,42
2H-3 87-89	11,67	12,86	127	0,629	10,42
2H-4 37-39	12,57	13,76	136	0,604	10,42
2H-4 87-89	13,07	14,26	141	0,523	10,42
2H-5 37-39	13,97	15,16	149	0,616	10,42
2H-5 87-89	14,47	15,66	154	0,616	10,67
2H-6 37-39	15,37	16,56	162	0,635	10,67
2H-6 87-89	15,87	17,06	167	0,635	10,67
2H-7 37-39	16,77	17,96	176	0,591	10,67
3H-1 37-39	17,67	20,04	195	0,599	10,67
3H-1 87-89	18,17	20,54	200	0,599	10,67
3H-2 37-39	19,07	21,6	208	0,632	10,67
3H-2 87-89	19,57	21,94	213	0,632	10,67
3H-3 37-39	20,47	22,84	221	0,689	10,67
3H-3 87-89	20,97	23,34	226	0,689	9,67
3H-4 37-39	21,87	24,24	235	0,641	9,67
3H-4 87-89	22,37	24,74	241	0,641	9,67
3H-5 37-39	23,27	25,64	250	0,593	9,67
3H-6 37-39	24,67	27,04	264	0,701	9,67
3H-7 37-39	26,07	28,44	279	0,665	9,67
4H-1 37-39	27,17	29,81	293	0,675	9,67
4H-1 87-89	27,67	30,31	298	0,675	9,67
4H-2 37-39	28,57	31,21	308	0,698	9,67
4H-2 87-89	28,57	31,71	313	0,77	9,67
4H-3 37-39	29,07	32,61	322	0,743	9,67
4H-3 87-89	29,97	33,11	327	0,743	9,67
4H-4 37-39	31,37	34,01	336	0,816	9,67
4H-4 87-89	31,87	34,51	342	0,816	9,67
4H-5 37-39	32,77	35,41	351	0,755	10,51
4H-5 87-89	33,27	35,91	356	0,755	10,51
4H-6 37-39	34,17	36,81	364	0,78	10,51
4H-6 87-89	34,67	37,31	369	0,797	10,51
4H-7 37-39	35,57	38,21	377	0,776	10,51

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 13

Probe Intervall	Teufe [mbsf]	korr. Teufe (mcd)	Alter [ka]	Dichte [g/cm ³]	Sedimentationsraten [cm/ka]
4H-7 87-89	36,07	38,71	382	0,776	10,51
5H-1 37-39	36,67	40,41	398	0,718	10,51
5H-1 87-89	37,17	40,91	403	0,718	10,51
5H-2 37-39	38,07	41,81	412	0,784	10,51
5H-2 87-89	38,57	42,31	416	0,753	10,51
5H-4 37-39	40,87	44,61	438	0,808	9,58
5H-5 37-39	42,27	46,01	453	0,841	9,58
5H-5 87-89	42,77	46,51	458	0,825	9,58
5H-6 37-39	43,67	47,41	468	0,823	9,58
5H-6 87-89	44,17	47,91	473	0,791	9,58
5H-7 37-39	45,07	48,81	482	0,819	9,58
6H-1 37-39	46,17	51,18	507	0,763	9,58
6H-1 87-89	46,67	51,68	512	0,763	9,58
6H-2 37-39	47,57	52,58	523	0,772	8,50
6H-2 87-89	48,07	53,08	529	0,772	8,50
6H-3 37-39	48,97	53,98	539	0,739	8,50
6H-3 87-89	49,47	54,48	545	0,739	8,50
6H-4 37-39	50,47	55,48	557	0,701	8,50
6H-4 87-89	50,97	55,98	563	0,682	8,50
6H-5 37-39	51,87	56,88	573	0,671	8,50
6H-5 87-89	52,37	57,38	579	0,671	8,50
6H-6 37-39	53,27	58,28	590	0,693	8,50
6H-6 87-89	53,77	58,78	596	0,693	8,50
6H-7 37-39	54,67	59,68	606	0,642	8,50
6H-7 87-89	55,17	60,18	612	0,642	8,50
7H-1 37-39	55,67	61,58	629	0,588	8,50
7H-1 137-139	56,67	62,58	640	0,588	8,50
7H-2 37-39	57,17	63,08	646	0,655	8,50
7H-2 87-89	57,67	63,58	651	0,655	10,89
7H-2 137-139	58,17	64,08	656	0,611	10,89
7H-3 37-39	58,67	64,58	660	0,623	10,89
7H-3 87-89	59,17	65,08	665	0,701	10,89
7H-4 37-39	60,17	66,08	674	0,424	10,89
7H-4 87-89	60,67	66,58	679	0,424	10,89
7H-4 137-139	61,17	67,08	683	0,579	10,89
7H-5 37-39	61,67	67,58	688	0,459	10,89
7H-5 87-89	62,17	68,08	693	0,459	10,89
7H-5 137-139	62,67	68,58	697	0,599	10,89
7H-6 37-39	63,17	69,08	702	0,63	10,89
7H-6 87-89	63,67	69,58	706	0,63	10,89
7H-6 137-139	64,17	70,08	711	0,702	10,89
7H-7 37-39	64,67	70,58	716	0,702	10,89
8H-2 37-39	65,38	71,82	727	0,541	10,89
8H-3 37-39	66,88	73,32	739	0,689	15,90
8H-4 37-39	68,38	74,82	749	0,581	15,90
8H-5 37-39	69,88	76,32	758	0,501	15,90
8H-6 37-39	71,38	77,82	768	0,491	15,90

Tabelle 13 Allgemeine Daten des untersuchten Probenmaterials der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A: Probenbezeichnung, unkorrigierte Teufe (mbsf), korrigierte Teufe (mcd), Trockendichte (g/cm³) und Sedimentationsraten (cm/ka).

8. Anhang

Tabelle 14

Probe Intervall	Alter [ka]	$U_{37}^{k'}$	SST [°C]	C_{org} [%]	$C_{org}MAR$ [mg/cm ² /ka]	CaCO ₃ [%]	CaCO ₃ MAR [mg/cm ² /ka]	ΣAlkenone [μg/cm ² /ka]	ΣAlkenone [μg/gC _{org}]
1H-1 37-39	3,8	0,677	18,77	3,90	215	64,0	3515	29,2	136
1H-1 87-89	8	0,635	17,53	3,89	273	61,3	4306	34,9	128
1H-1 137-139	12	0,597	16,42	4,19	272	60,1	3874	23,7	87,0
1H-2 37-39	16	0,562	15,38	5,89	381	53,4	3430	37,7	101
1H-2 87-89	21	0,551	15,06	6,12	317	52,3	2721	26,3	82,8
1H-2 137-139	26	0,569	15,58	6,80	338	48,3	2395	9,2	64,1
1H-3 37-39	31	0,582	15,98	6,53	303	48,5	2242	9,2	74,7
1H-3 87-89	36	0,566	15,50	6,06	284	56,2	2590	31,2	112
1H-3 137-139	41	0,558	15,27	7,86	362	50,7	2318	47,8	132
1H-4 37-39	46	0,515	14,23	10,08	420	44,7	1865	53,6	128
1H-4 87-89	51	0,585	16,05	6,99	291	47,2	1969	32,6	112
1H-4 137-139	56	0,595	16,36	6,74	365	49,7	2709	43,3	119
1H-5 37-39	61	0,601	16,54	4,02	240	51,9	3090	17,8	95,8
1H-5 87-89	66	0,582	15,97	5,54	327	42,6	2516	51,2	157
1H-5 137-139	72	0,624	17,2	5,19	288	47,2	2622	51,5	179
2H-1 37-39	92	0,669	18,52	6,04	367	50,9	3094	86,9	237
2H-1 87-89	97	0,679	18,82	7,19	440	38,4	2333	79,6	181
2H-1 133-135	102	0,730	20,33	5,93	310	40,2	2095	70,0	175
2H-2 37-39	107	0,701	19,48	4,38	268	56,4	3438	67,5	252
2H-2 87-89	112	0,685	19	4,59	280	55,9	3388	59,3	212
2H-2 137-139	117	0,644	17,79	6,82	386	46,9	2635	90,0	233
2H-3 37-39	122	0,707	19,65	4,41	288	55,3	3590	71,9	249
2H-3 87-89	127	0,784	21,92	4,15	275	57,9	3808	63,2	229
2H-4 37-39	136	0,617	16,99	6,19	390	53,0	3343	66,2	255
2H-4 87-89	141	0,620	17,1	6,82	371	54,8	2985	83,8	226
2H-5 37-39	149	0,595	16,36	4,55	295	63,7	4102	81,5	276
2H-5 87-89	154	0,591	16,23	2,87	191	67,3	4419	51,9	272
2H-6 37-39	162	0,627	17,3	4,95	339	54,2	3655	89,3	264
2H-6 87-89	167	0,631	17,41	5,50	373	41,2	2812	97,5	262
2H-7 37-39	176	0,631	17,4	6,91	435	34,9	2198	141	324
3H-1 37-39	195	0,694	19,25	6,94	441	41,7	2652	134	304
3H-1 87-89	200	0,691	19,16	6,17	396	41,5	2652	154	388
3H-2 37-39	208	0,667	18,46	6,93	465	46,4	3134	190	409
3H-2 87-89	213	0,729	20,31	4,06	276	60,7	4086	132	478
3H-3 37-39	221	0,678	18,8	3,84	279	50,3	3661	94,4	338
3H-3 87-89	226	0,641	17,7	7,26	486	39,9	2654	145	300
3H-4 37-39	235	0,761	21,24	4,73	291	52,2	3241	259	888
3H-4 87-89	241	0,615	16,94	4,90	304	50,8	3138	133	438
3H-5 37-39	250	0,546	14,92	9,11	522	29,5	1666	269	515
3H-6 37-39	264	0,598	16,44	4,03	271	53,5	3601	85,2	314
3H-7 37-39	279	0,622	17,15	7,60	489	46,7	2989	231	473
4H-1 37-39	293	0,586	16,07	4,54	293	65,5	4271	102	347
4H-1 87-89	298	0,618	17,02	7,27	476	46,5	3023	285	599
4H-2 37-39	308	0,647	17,87	7,49	506	53,8	3641	228	450
4H-2 87-89	313	0,673	18,65	4,20	313	65,0	4820	199	635
4H-3 37-39	322	0,708	19,68	4,63	331	70,6	5069	137	415
4H-3 87-89	327	0,730	20,33	2,53	180	72,0	5170	100	557
4H-4 37-39	336	0,622	17,15	3,31	260	63,7	4977	138	529
4H-4 87-89	342	0,605	16,64	3,57	284	55,9	4408	200	703
4H-5 37-39	351	0,579	15,88	2,81	222	65,3	5137	132	596
4H-5 87-89	356	0,542	14,8	3,63	286	57,9	4591	144	504
4H-6 37-39	364	0,590	16,2	5,05	418	56,2	4627	168	401
4H-6 87-89	369	0,595	16,34	4,92	410	52,1	4366	188	459

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 14

Probe	Intervall	Alter [ka]	U_{37}^k	SST [°C]	C _{org} [%]	C _{org} MAR [mg/cm ² /ka]	CaCO ₃ [%]	CaCO ₃ MAR [mg/cm ² /ka]	ΣAlkenone [μg/cm ² /ka]	ΣAlkenone [μg/gC _{org}]
4H-7	37-39	377	0,649	17,93	5,03	408	52,7	4265	200	490
4H-7	87-89	382	0,653	18,07	3,28	269	66,6	5429	188	699
5H-1	37-39	398	0,739	20,58	2,32	174	75,7	5700	77,1	445
5H-1	87-89	403	0,652	18,02	3,34	249	65,7	4954	152	612
5H-2	37-39	412	0,707	19,64	2,71	222	69,9	5745	83,2	374
5H-2	87-89	416	0,737	20,52	2,66	214	68,7	5386	59,3	278
5H-4	37-39	438	0,567	15,53	3,44	263	63,9	4947	67,8	258
5H-5	37-39	453	0,550	15,04	2,38	193	67,2	5417	53,3	276
5H-5	87-89	458	0,521	14,17	3,48	277	59,9	4736	95,4	345
5H-6	37-39	468	0,573	15,71	3,24	252	64,7	5104	57,3	227
5H-6	87-89	473	0,587	16,13	3,72	280	57,9	4390	128	455
5H-7	37-39	482	0,629	17,37	4,55	361	58,9	4624	129	356
6H-1	37-39	507	0,670	18,65	4,79	351	45,7	3337	127	361
6H-1	87-89	512	0,610	16,65	5,09	373	50,7	3707	195	524
6H-2	37-39	523	0,620	17,06	3,71	243	59,8	3921	80,8	333
6H-2	87-89	529	0,547	14,95	5,06	335	46,8	3072	161	480
6H-3	37-39	539	0,619	17,05	3,49	220	59,8	3754	67,1	305
6H-3	87-89	545	0,553	15,11	4,90	308	46,5	2920	148	480
6H-4	37-39	557	0,556	15,19	5,53	328	42,3	2522	141	431
6H-4	87-89	563	0,587	16,13	6,55	383	39,0	2261	200	523
6H-5	37-39	573	0,658	18,21	9,82	559	22,4	1278	179	320
6H-5	87-89	579	0,680	18,86	7,38	422	26,6	1515	227	537
6H-6	37-39	590	0,660	18,26	10,73	630	33,2	1956	223	354
6H-6	87-89	596	0,689	19,12	10,15	601	24,1	1418	292	487
6H-7	37-39	606	0,675	18,34	13,62	742	16,6	906	380	512
6H-7	87-89	612	0,658	18,2	11,93	649	10,8	589	485	747
7H-1	37-39	629	0,588	16,15	4,95	245	41,5	2074	50,8	207
7H-1	137-139	640	0,565	15,48	6,34	315	41,5	2074	130	412
7H-2	37-39	646	0,604	16,61	7,89	440	34,9	1941	71,7	163
7H-2	87-89	651	0,585	16,08	6,77	485	38,2	2723	235	484
7H-2	137-139	656	0,590	16,2	7,60	506	32,4	2154	251	496
7H-3	37-39	660	0,604	16,62	5,24	353	29,1	1971	185	525
7H-3	87-89	665	0,615	16,95	5,70	435	30,7	2344	211	485
7H-4	37-39	674	0,589	16,17	7,45	346	29,9	1380	165	478
7H-4	87-89	679	0,616	16,96	17,71	817	7,5	345	442	541
7H-4	137-139	683	0,668	18,51	7,18	454	43,2	2721	303	666
7H-5	37-39	688	0,697	19,34	8,70	435	26,6	1328	243	559
7H-5	87-89	693	0,673	18,65	7,75	390	28,2	1411	233	598
7H-5	137-139	697	0,670	18,56	6,08	398	37,4	2436	320	805
7H-6	37-39	702	0,644	17,79	5,58	384	51,5	3531	244	634
7H-6	87-89	706	0,608	16,73	4,24	288	59,8	4100	199	692
7H-6	137-139	711	0,577	15,83	7,84	596	24,1	1840	302	506
7H-7	37-39	716	0,613	16,88	6,35	482	24,9	1904	299	620
8H-2	37-39	727	0,597	16,4	6,74	395	36,5	2152	210	533
8H-3	37-39	739	0,569	15,59	6,78	745	31,5	3455	238	319
8H-4	37-39	749	0,600	16,5	8,82	813	14,1	1303	378	465
8H-5	37-39	758	0,658	18,2	9,35	749	23,2	1851	321	429
8H-6	37-39	768	0,658	18,19	7,54	586	34,0	2657	76,1	263

Tabelle 14 U_{37}^k -Werte, Paläooberflächenwassertemperaturen (SST; °C), C_{org}-Gehalte (%), C_{org}-Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm²ka), CaCO₃-Gehalte (%), CaCO₃-Massenakkumulationsraten (MAR; mg/cm²ka), Summe der Gehalte der C_{37:3}- und C_{37:2}-Alkenone (MAR, μg/cm²ka; μg/gC_{org} in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

8. Anhang

Tabelle 15

Probe	Intervall	Alter [ka]	CPI C ₂₇₋₃₃	ACL ₂₇₋₃₃ -Index	HPA	Σ n-Alkane (C ₂₇ +C ₂₉ +C ₃₁ +C ₃₃) [μg/cm ² ka]	Σ n-Alkane (C ₂₇ +C ₂₉ +C ₃₁ +C ₃₃) [μg/gC _{org}]	Σ n-Alkohole (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈ +C ₃₀) [μg/cm ² ka]	Σ n-Alkohole (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈ +C ₃₀) [μg/gC _{org}]	Σ n-Fettsäuren (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈) [μg/cm ² ka]	Σ n-Fettsäuren (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈) [μg/gC _{org}]
1H-1	37-39	3,8	3,5	30,65	0,65	4,2	19,4	14,1	65,7	14,1	65,7
1H-1	87-89	8	3,3	30,53	0,70	6,6	24,3	14,9	54,4	18,7	68,5
1H-1	137-139	12	3,8	30,5	0,67	6,1	22,5	12,2	44,9	6,8	24,8
1H-2	37-39	16	4,5	30,62	0,62	8,4	21,9	11,7	30,7	19,5	51,3
1H-2	87-89	21	4,7	30,62	0,57	7,4	23,4	10,4	32,9	12,8	40,3
1H-2	137-139	26	3,5	30,7	0,64	7,6	22,4	13,2	38,9	22,8	67,3
1H-3	37-39	31	4,6	30,75	0,65	7,0	23,0	12,7	42,1	25,2	83,2
1H-3	87-89	36	3,3	30,73	0,59	8,0	28,1	13,0	45,9	7,1	24,9
1H-3	137-139	41	6,5	30,72	0,58	9,9	27,4	15,6	43,2	29,8	82,5
1H-4	37-39	46	4,2	30,68	0,66	8,9	21,1	16,5	39,2	30,1	71,6
1H-4	87-89	51	7,5	30,78	0,74	5,6	19,1	16,3	55,8	26,5	91,0
1H-4	137-139	56	8,0	30,8	0,72	7,3	19,9	19,1	52,4	23,8	66,7
1H-5	37-39	61	3,7	30,69	0,56	5,9	14,6	9,2	38,3	8,2	34,0
1H-5	87-89	66	3,8	30,74	0,67	9,5	28,9	15,6	47,8	21,5	65,9
1H-5	137-139	72	4,3	30,67	0,63	7,1	24,5	15,0	52,0	11,0	39,0
2H-1	37-39	92	7,8	30,77	0,70	7,0	19,2	17,8	48,5	31,2	85,1
2H-1	87-89	97	4,7	30,62	0,70	9,5	21,6	20,9	47,5	43,0	97,8
2H-1	133-135	102	7,6	30,75	0,73	5,8	18,7	17,0	51,9	17,6	56,6
2H-2	37-39	107	-	-	-	-	-	14,1	54,7	9,9	37,1
2H-2	87-89	112	6,3	30,8	0,72	4,8	17,3	12,6	45,0	17,6	62,8
2H-2	137-139	117	5,2	30,69	0,69	8,1	21,0	16,4	42,4	30,1	78,0
2H-3	37-39	122	5,7	30,7	0,77	5,0	17,5	17,0	58,9	15,4	53,5
2H-3	87-89	127	5,4	30,8	0,74	7,5	27,3	11,9	43,4	16,3	59,3
2H-4	37-39	136	4,0	30,73	0,76	11,6	29,6	24,7	63,2	33,6	86,2
2H-4	87-89	141	6,4	30,83	0,76	6,5	17,6	21,2	57,2	40,6	110
2H-5	37-39	149	6,8	30,83	0,73	5,5	18,8	17,0	57,4	29,8	101
2H-5	87-89	154	7,0	30,88	0,65	4,1	21,6	10,8	56,6	15,4	80,7
2H-6	37-39	162	7,7	30,81	0,62	14,2	42,0	19,3	57,0	69,5	205
2H-6	87-89	167	5,2	30,81	0,77	8,6	23,2	21,4	57,4	21,4	57,5
2H-7	37-39	176	7,3	30,78	0,71	9,0	20,7	24,8	57,0	43,0	98,7
3H-1	37-39	195	3,8	30,64	0,67	7,9	17,9	16,7	37,8	56,5	128
3H-1	87-89	200	6,8	30,73	0,78	6,3	16,0	23,6	59,5	35,4	89,3
3H-2	37-39	208	6,3	30,67	0,76	10,6	22,9	27,5	59,2	29,7	63,9
3H-2	87-89	213	5,2	30,65	0,76	5,1	18,3	17,3	62,4	26,1	94,4
3H-3	37-39	221	5,8	30,7	0,52	14,7	52,6	17,1	61,1	26,1	93,3
3H-3	87-89	226	4,5	30,53	0,67	5,2	26,9	26,0	53,5	32,1	66,0
3H-4	37-39	235	4,0	30,59	0,78	7,2	24,7	16,4	56,3	25,3	87,0
3H-4	87-89	241	8,5	30,82	0,76	6,2	20,4	17,2	56,7	19,5	64,1
3H-5	37-39	250	4,6	30,75	0,74	9,9	19,0	34,5	66,2	50,1	96,0
3H-6	37-39	264	4,0	30,67	0,65	6,7	24,7	12,7	46,9	30,0	111
3H-7	37-39	279	5,2	30,71	0,77	9,2	18,9	35,6	72,8	68,9	141
4H-1	37-39	293	3,3	30,72	0,66	7,7	26,3	15,6	53,3	24,0	81,9
4H-1	87-89	298	6,6	30,88	0,82	21,6	45,3	47,4	99,4	46,5	97,7
4H-2	37-39	308	4,1	30,7	0,78	7,4	14,6	28,8	56,9	71,5	141
4H-2	87-89	313	3,0	30,66	0,63	8,3	26,4	19,3	61,9	13,4	42,8
4H-3	37-39	322	4,8	30,78	0,71	7,5	22,7	19,1	57,7	31,7	95,9
4H-3	87-89	327	3,3	30,61	0,67	4,9	27,2	12,0	66,6	8,1	45,0
4H-4	37-39	336	4,1	30,75	0,74	5,8	22,1	16,7	64,1	21,9	84,2
4H-4	87-89	342	2,7	30,66	0,70	8,8	31,1	23,8	83,9	15,8	55,7
4H-5	37-39	351	5,6	30,73	0,75	5,2	23,5	18,8	84,7	29,1	131
4H-5	87-89	356	4,6	30,81	0,71	9,8	34,3	23,8	83,3	10,7	37,5
4H-6	37-39	364	9,7	30,87	0,58	14,9	35,7	25,8	61,6	45,4	109
4H-6	87-89	369	-	-	-	-	-	19,5	44,6	48,6	118

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 15

Probe	Intervall	Alter [ka]	CPI C ₂₇₋₃₃	ACL ₂₇₋₃₃ -Index	HPA	Σ <i>n</i> -Alkane (C ₂₇ +C ₂₉ +C ₃₁ +C ₃₃) [μg/cm ² ka]	Σ <i>n</i> -Alkane (C ₂₇ +C ₂₉ +C ₃₁ +C ₃₃) [μg/gC _{org}]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈ +C ₃₀) [μg/cm ² ka]	Σ <i>n</i> -Alkohole (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈ +C ₃₀) [μg/gC _{org}]	Σ <i>n</i> -Fettsäuren (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈) [μg/cm ² ka]	Σ <i>n</i> -Fettsäuren (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈) [μg/gC _{org}]
4H-7	37-39	377	5,7	30,77	0,71	8,7	21,4	24,7	60,5	53,3	131
4H-7	87-89	382	4,3	30,81	0,70	7,5	28,0	19,9	74,1	12,8	47,4
5H-1	37-39	398	-	30,7		-	-	11,1	64,2	15,1	87,0
5H-1	87-89	403	6,0	30,8	0,63	15,9	63,8	21,9	87,8	7,3	29,3
5H-2	37-39	412	-	-		-	-	15,6	70,1	18,4	86,3
5H-2	87-89	416	9,0	30,79	0,62	9,1	42,6	11,2	52,4	18,4	86,3
5H-4	37-39	438	6,0	30,68	0,73	6,7	25,6	18,1	68,9	35,1	134
5H-5	37-39	453	3,4	30,71	0,70	6,3	32,5	15,2	78,5	20,3	105
5H-5	87-89	458	5,6	30,86	0,71	11,2	40,4	28,3	102	9,1	33,0
5H-6	37-39	468	5,2	30,76	0,76	5,8	22,8	19,1	75,7	34,9	138
5H-6	87-89	473	-	-		-		26,8	95,5	22,6	80,5
5H-7	37-39	482	7,6	30,82	0,75	7,8	21,7	23,9	66,2	42,9	119
6H-1	37-39	507	5,8	30,68	0,78	7,7	22,0	25,6	73,0	49,0	140
6H-1	87-89	512	4,7	30,76	0,81	13,1	35,2	50,9	137	51,2	137
6H-2	37-39	523	4,8	30,81	0,73	6,0	24,7	15,9	65,5	46,9	193
6H-2	87-89	529	5,6	30,88	0,75	11,7	34,9	34,1	102	31,4	93,9
6H-3	37-39	539	3,8	30,75	0,76	5,4	24,6	16,2	73,7	49,9	227
6H-3	87-89	545	6,0	30,88	0,67	12,2	39,7	31,6	103	28,3	91,9
6H-4	37-39	557	4,6	30,68	0,84	4,2	13,0	21,8	79,4	58,6	179
6H-4	87-89	563	5,0	30,81	0,77	11,0	28,7	38,6	101	27,4	71,5
6H-5	37-39	573	4,1	30,5	0,73	10,5	18,7	30,6	54,7	117	210
6H-5	87-89	579	4,4	30,68	0,88	10,9	25,8	44,7	106	70,3	167
6H-6	37-39	590	4,9	30,68	0,71	12,4	19,7	32,6	51,7	156	247
6H-6	87-89	596	5,1	30,63	0,69	17,1	28,5	51,0	84,9	81,1	135
6H-7	37-39	606	-	-		-	-	47,2	63,6	239	322
6H-7	87-89	612	-	-		-	-	62,8	96,7	89,9	139
7H-1	37-39	629	4,3	30,69	0,65	6,8	27,9	13,6	55,4	38,4	157
7H-1	137-139	640	2,9	30,57	0,72	10,1	32,1	36,1	115	54,4	173
7H-2	37-39	646	4,8	30,64	0,69	10,2	23,2	23,2	52,8	98,6	224
7H-2	87-89	651	5,3	30,84	0,73	16,7	34,4	51,5	106	39,6	81,7
7H-2	137-139	656	5,1	30,83	0,78	15,0	29,6	60,5	120	93,3	185
7H-3	37-39	660	6,2	30,78	0,67	12,5	35,5	26,7	75,7	89,3	253
7H-3	87-89	665	4,7	30,88	0,74	13,5	31,0	38,7	89,1	30,1	69,2
7H-4	37-39	674	5,6	30,82	0,74	8,9	25,7	24,8	71,5	84,4	243,6
7H-4	87-89	679	4,9	30,87	0,81	13,2	16,1	47,9	58,6	207	253
7H-4	137-139	683	2,4	30,69	0,71	12,0	26,3	46,2	102	102	224
7H-5	37-39	688	5,7	30,71	0,86	5,7	13,0	32,4	74,6	104	240
7H-5	87-89	693	5,2	30,74	0,78	11,4	29,1	49,8	128	45,8	118
7H-5	137-139	697	4,5	30,75	0,79	12,7	32,0	49,6	125	53,3	134
7H-6	37-39	702	4,3	30,67	0,82	9,1	23,7	43,3	113	42,1	110
7H-6	87-89	706	5,1	30,81	0,76	11,4	39,4	39,9	138	14,1	49,1
7H-6	137-139	711	5,6	30,87	0,79	23,2	38,9	80,0	134	38,1	63,9
7H-7	37-39	716	4,8	30,79	0,78	11,2	23,3	46,2	95,9	58,8	122
8H-2	37-39	727	5,0	30,81	0,77	9,2	23,2	37,3	94,5	44,8	114
8H-3	37-39	739	4,0	30,78	0,77	8,9	26,1	75,0	101	161	216
8H-4	37-39	749	5,1	30,82	0,76	14,4	32,7	87,2	107	193	238
8H-5	37-39	758	4,2	30,78	0,71	17,2	23,0	62,2	83,0	143	191
8H-6	37-39	768	4,7	30,83	0,73	13,1	22,4	46,6	79,5	82,3	141

Tabelle 15 CPI₂₇₋₃₃-Werte, ACL₂₇₋₃₃-Indizes, Summe der Gehalte der C₂₇-, C₂₉-, C₃₁- und C₃₃-*n*-Alkane (MAR, μg/cm²ka; μg/gC_{org}) und der C₂₄-, C₂₆-, C₂₈- und C₃₀-*n*-Alkohole (MAR, μg/cm²ka; μg/gC_{org}) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

8. Anhang

Tabelle 16

Probe Intervall	Alter [ka]	Cholesterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Cholesterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Cholestanol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Cholestanol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	5 α -Cholestanol/Cholesterol	Diatomsterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Diatomsterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]
1H-1 37-39	3,8	2,1	9,7	0,4	2,0	0,21	0,0	0,0
1H-1 87-89	8	4,6	17,0	0,7	2,4	0,14	1,2	4,3
1H-1 137-139	12	4,8	4,8	1,3	4,6	0,15	0,7	2,5
1H-2 37-39	16	4,3	11,3	0,8	2,0	0,18	1,0	2,6
1H-2 87-89	21	3,6	11,4	0,7	2,2	0,19	1,0	3,1
1H-2 137-139	26	2,9	8,5	0,8	2,4	0,28	1,4	4,1
1H-3 37-39	31	2,3	7,7	0,7	2,2	0,28	0,5	1,7
1H-3 87-89	36	8,3	29,3	0,7	2,6	0,09	1,1	3,7
1H-3 137-139	41	4,6	12,8	1,4	3,7	0,29	0,9	2,6
1H-4 37-39	46	6,0	14,3	1,5	3,6	0,25	1,5	3,7
1H-4 87-89	51	5,3	18,3	1,2	4,2	0,23	1,2	4,0
1H-4 137-139	56	3,9	10,6	1,4	3,9	0,36	1,6	4,4
1H-5 37-39	61	2,0	8,3	0,9	3,7	0,45	0,7	2,9
1H-5 87-89	66	3,3	10,1	1,2	3,7	0,37	1,2	3,7
1H-5 137-139	72	2,9	10,0	1,3	4,4	0,44	1,4	5,0
2H-1 37-39	92	5,0	13,7	1,5	4,0	0,29	2,5	6,8
2H-1 87-89	97	4,8	10,9	1,6	3,6	0,34	3,8	8,7
2H-1 133-135	102	3,1	10,1	1,8	5,8	0,57	1,6	5,1
2H-2 37-39	107	6,5	24,1	1,4	5,4	0,22	1,3	4,8
2H-2 87-89	112	4,1	14,6	1,4	5,1	0,35	1,5	5,2
2H-2 137-139	117	4,0	10,3	1,7	4,4	0,43	1,4	3,6
2H-3 37-39	122	3,3	11,4	1,7	6,0	0,53	1,4	4,9
2H-3 87-89	127	3,4	12,3	3,4	5,7	0,46	1,6	5,7
2H-4 37-39	136	10,3	26,4	3,8	9,8	0,37	13,5	34,6
2H-4 87-89	141	10,2	27,5	3,4	9,1	0,33	13,1	35,3
2H-5 37-39	149	7,6	25,7	3,0	10,1	0,40	6,9	23,5
2H-5 87-89	154	3,9	20,6	1,8	9,5	0,46	2,4	12,8
2H-6 37-39	162	7,1	20,8	2,7	7,9	0,38	4,5	13,3
2H-6 87-89	167	8,8	23,5	4,1	11,1	0,47	4,9	13,0
2H-7 37-39	176	9,1	20,9	4,0	9,1	0,44	4,6	10,5
3H-1 37-39	195	7,2	16,4	2,6	6,0	0,36	3,3	7,5
3H-1 87-89	200	7,0	17,7	3,5	8,9	0,50	2,5	6,3
3H-2 37-39	208	12,3	26,5	4,4	9,5	0,36	4,9	10,4
3H-2 87-89	213	6,6	23,7	2,5	9,0	0,38	2,9	10,7
3H-3 37-39	221	7,5	26,9	5,0	17,8	0,66	3,4	12,3
3H-3 87-89	226	16,2	33,3	5,9	12,2	0,37	6,5	13,4
3H-4 37-39	235	7,5	25,8	3,4	11,8	0,46	3,1	10,6
3H-4 87-89	241	8,3	27,2	3,6	11,9	0,44	2,9	9,6
3H-5 37-39	250	15,9	30,4	6,4	12,3	0,40	6,2	11,8
3H-6 37-39	264	5,2	19,2	2,3	8,6	0,45	2,1	7,8
3H-7 37-39	279	16,9	34,5	6,9	14,1	0,41	7,1	14,6
4H-1 37-39	293	9,0	30,6	4,0	13,6	0,45	3,8	13,0
4H-1 87-89	298	20,6	43,2	8,8	18,4	0,43	9,3	19,5
4H-2 37-39	308	19,3	38,2	8,1	15,9	0,42	8,3	16,5
4H-2 87-89	313	15,7	50,3	4,7	15,0	0,30	3,2	10,3
4H-3 37-39	322	10,4	31,5	3,6	11,0	0,35	2,8	8,4
4H-3 87-89	327	6,9	38,6	2,4	13,1	0,34	1,3	7,5
4H-4 37-39	336	8,9	34,0	4,7	18,2	0,54	2,7	10,3
4H-4 87-89	342	13,6	47,9	6,4	22,5	0,47	5,0	17,5
4H-5 37-39	351	10,6	47,8	4,6	20,7	0,43	4,5	20,2
4H-5 87-89	356	10,7	37,6	5,4	18,9	0,50	4,2	14,6
4H-6 37-39	364	18,6	44,6	7,2	18,2	0,41	7,2	17,2
4H-6 87-89	369	21,6	52,7	11,2	27,3	0,52	10,2	24,8

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 16

Probe	Intervall	Alter [ka]	Cholesterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Cholesterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Cholestanol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Cholestanol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	5 α -Cholestanol/ Cholesterol	Diatomsterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Diatomsterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]
4H-7	37-39	377	14,0	34,4	11,1	27,2	0,79	5,5	13,5
4H-7	87-89	382	11,5	42,8	5,5	20,5	0,48	4,4	16,2
5H-1	37-39	398	6,9	39,7	3,2	18,3	0,46	1,6	9,2
5H-1	87-89	403	14,1	56,7	8,6	34,6	0,61	5,5	22,2
5H-2	37-39	412	8,5	38,1	4,1	18,2	0,48	2,5	11,2
5H-2	87-89	416	9,6	45,1	3,9	18,5	0,41	4,0	18,5
5H-4	37-39	438	8,7	33,1	3,6	27,6	0,84	3,6	13,9
5H-5	37-39	453	7,2	37,0	6,3	32,6	0,88	3,2	16,7
5H-5	87-89	458	8,4	30,5	6,0	21,6	0,71	2,9	10,5
5H-6	37-39	468	8,0	31,9	7,0	27,7	0,87	2,7	10,6
5H-6	87-89	473	10,2	36,3	7,5	26,9	0,74	4,0	14,2
5H-7	37-39	482	11,5	31,9	10,2	28,2	0,88	6,3	17,3
6H-1	37-39	507	14,4	41,2	10,3	29,3	0,71	7,6	21,8
6H-1	87-89	512	23,2	62,3	14,4	38,7	0,62	10,9	29,2
6H-2	37-39	523	12,9	53,1	6,8	28,1	0,53	5,0	20,6
6H-2	87-89	529	22,6	67,5	13,7	40,8	0,61	12,8	38,1
6H-3	37-39	539	12,1	55,2	8,7	39,4	0,71	5,1	23,2
6H-3	87-89	545	17,4	56,5	13,3	43,4	0,77	8,7	28,4
6H-4	37-39	557	17,7	54,0	15,3	46,8	0,87	13,2	40,2
6H-4	87-89	563	14,0	36,6	9,7	25,4	0,70	8,5	22,2
6H-5	37-39	573	22,3	39,9	13,6	24,4	0,61	16,1	28,9
6H-5	87-89	579	18,7	44,4	12,2	28,8	0,65	11,6	27,4
6H-6	37-39	590	28,8	45,7	24,6	39,1	0,86	20,6	32,6
6H-6	87-89	596	27,4	45,6	20,9	34,8	0,76	17,1	28,5
6H-7	37-39	606	35,2	47,5	32,2	43,3	0,91	26,8	36,1
6H-7	87-89	612	23,6	36,4	18,3	28,2	0,77	16,4	25,3
7H-1	37-39	629	8,9	36,3	6,0	24,6	0,68	6,0	24,7
7H-1	137-139	640	27,4	87,1	13,6	43,3	0,50	16,3	51,9
7H-2	37-39	646	20,0	45,5	10,9	24,7	0,54	15,1	34,4
7H-2	87-89	651	28,1	57,8	13,4	27,6	0,48	25,9	53,4
7H-2	137-139	656	21,6	42,7	16,6	32,8	0,77	17,3	34,2
7H-3	37-39	660	15,3	43,2	10,1	28,6	0,66	13,6	38,6
7H-3	87-89	665	14,3	33,0	7,9	18,1	0,55	11,8	27,2
7H-4	37-39	674	15,6	44,9	11,6	33,6	0,75	14,1	40,9
7H-4	87-89	679	48,1	58,8	35,5	43,4	0,74	38,6	47,3
7H-4	137-139	683	26,9	59,3	18,4	40,4	0,68	21,5	47,3
7H-5	37-39	688	21,8	50,1	16,8	38,7	0,77	17,9	41,1
7H-5	87-89	693	20,4	52,3	14,0	35,9	0,69	15,6	39,9
7H-5	137-139	697	19,3	48,6	14,7	37,0	0,76	14,5	36,5
7H-6	37-39	702	16,2	42,1	10,0	26,1	0,62	10,3	26,8
7H-6	87-89	706	19,1	66,3	9,4	32,6	0,49	9,2	31,8
7H-6	137-139	711	44,4	74,5	21,6	43,3	0,58	30,2	50,6
7H-7	37-39	716	25,8	53,5	11,5	22,8	0,43	17,8	37,0
8H-2	37-39	727	15,9	40,4	9,2	21,7	0,54	10,5	26,5
8H-3	37-39	739	70,4	94,5	32,8	32,0	0,34	39,1	52,5
8H-4	37-39	749	35,5	43,7	23,8	36,8	0,84	22,6	27,8
8H-5	37-39	758	30,7	41,0	19,8	22,7	0,55	24,6	32,8
8H-6	37-39	768	5,0	31,0	13,9	3,2	0,10	13,2	22,6

Tabelle 16 Cholesterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$), Cholestanol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$), Stanol/ Δ^5 -Stenol-Verhältnisse (5 α -Cholestanol/Cholesterol) und Diatomsterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

8. Anhang

Tabelle 17

Probe Intervall	Alter [ka]	Dinosterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Dinosterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	$\Sigma\text{C}_{28}+\text{C}_{30}+\text{C}_{32}$ - Diöle [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	$\Sigma\text{C}_{28}+\text{C}_{30}+\text{C}_{32}$ - Diöle [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	$\Sigma\text{C}_{30}+\text{C}_{32}$ - Keto-ole [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	$\Sigma\text{C}_{30}+\text{C}_{32}$ - Keto-ole [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]
1H-1 37-39	3,8	5,3	24,8	52,0	242	32,7	157
1H-1 87-89	8	5,2	19,0	20,5	75,1	15,1	43,6
1H-1 137-139	12	5,6	20,7	13,8	50,7	10,3	37,1
1H-2 37-39	16	7,2	18,9	24,0	41,0	14,4	27,2
1H-2 87-89	21	5,5	17,4	19,7	49,9	10,7	33,1
1H-2 137-139	26	4,3	12,6	24,2	62,5	14,5	41,2
1H-3 37-39	31	2,3	7,6	29,6	102	17,2	55,3
1H-3 87-89	36	5,3	18,6	29,6	104	12,9	43,0
1H-3 137-139	41	7,9	21,8	40,4	112	15,3	39,3
1H-4 37-39	46	12,0	28,6	42,8	102	14,8	33,1
1H-4 87-89	51	7,4	25,4	66,2	46,8	24,3	81,1
1H-4 137-139	56	8,4	23,1	35,0	95,8	19,0	50,7
1H-5 37-39	61	4,9	20,4	22,0	73,0	12,3	58,4
1H-5 87-89	66	6,7	20,4	56,4	173	32,1	80,8
1H-5 137-139	72	6,5	22,4	18,2	63,0	17,9	45,6
2H-1 37-39	92	8,7	23,8	54,6	149	30,4	78,4
2H-1 87-89	97	10,6	24,2	48,1	109	34,1	73,6
2H-1 133-135	102	7,3	23,6	49,7	160	33,5	104
2H-2 37-39	107	7,3	27,3	33,9	126	14,8	48,6
2H-2 87-89	112	5,6	20,0	40,1	143	23,9	83,1
2H-2 137-139	117	8,6	22,2	38,7	100	17,8	43,7
2H-3 37-39	122	5,9	20,3	46,4	161	27,9	95,5
2H-3 87-89	127	5,9	21,3	82,0	298	44,4	98,7
2H-4 37-39	136	30,4	30,4	73,7	189	58,6	146
2H-4 87-89	141	12,4	33,5	68,3	184	40,0	106
2H-5 37-39	149	9,1	31,0	47,9	162	24,2	77,4
2H-5 87-89	154	4,2	22,1	47,6	250	20,7	120
2H-6 37-39	162	8,4	24,8	127	375	52,1	148
2H-6 87-89	167	10,2	27,5	112	302	53,0	140
2H-7 37-39	176	13,1	30,1	117	269	32,4	70,4
3H-1 37-39	195	8,4	19,1	57,5	131	21,5	44,6
3H-1 87-89	200	10,4	26,1	87,7	221	31,5	76,7
3H-2 37-39	208	13,6	29,1	63,0	135	26,6	53,2
3H-2 87-89	213	8,1	29,4	58,4	211	21,6	76,1
3H-3 37-39	221	10,0	35,7	50,8	182	26,3	90,5
3H-3 87-89	226	20,4	42,0	55,2	114	17,8	33,5
3H-4 37-39	235	10,2	35,1	131	451	87,5	301
3H-4 87-89	241	8,5	28,1	47,9	158	27,9	88,8
3H-5 37-39	250	17,0	32,5	83,0	151	30,7	54,7
3H-6 37-39	264	5,9	21,9	25,5	94,0	17,4	61,9
3H-7 37-39	279	21,7	44,4	163	334	42,0	84,1
4H-1 37-39	293	8,2	28,1	35,7	122	23,6	46,0
4H-1 87-89	298	24,3	51,1	127	267	37,6	78,5
4H-2 37-39	308	18,7	36,9	156	290	38,3	73,0
4H-2 87-89	313	10,1	32,3	61,7	180	23,6	70,1
4H-3 37-39	322	9,8	29,6	92,8	281	25,0	71,9
4H-3 87-89	327	5,1	28,5	28,0	140	11,6	61,7
4H-4 37-39	336	8,0	30,5	47,7	183	29,3	109
4H-4 87-89	342	9,5	33,4	56,4	198	35,9	121
4H-5 37-39	351	6,6	29,5	45,9	198	37,0	159
4H-5 87-89	356	8,0	28,1	67,1	235	33,9	114
4H-6 37-39	364	12,7	30,3	87,1	208	35,7	81,9
4H-6 87-89	369	20,9	50,8	85,4	208	45,7	106

8. Anhang

Fortsetzung Tabelle 17

Probe Intervall	Alter [ka]	Dinosterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Dinosterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	$\Sigma\text{C}_{28}\text{-C}_{30}\text{+C}_{32}\text{-Diole}$ [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	$\Sigma\text{C}_{28}\text{-C}_{30}\text{+C}_{32}\text{-Diole}$ [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	$\Sigma\text{C}_{30}\text{+C}_{32}\text{-Keto-ole}$ [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	$\Sigma\text{C}_{30}\text{+C}_{32}\text{-Keto-ole}$ [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]
4H-7 37-39	377	16,7	40,9	82,9	203	36,1	85,6
4H-7 87-89	382	10,1	37,7	62,7	233	26,3	97,2
5H-1 37-39	398	5,0	28,6	29,1	168	15,8	86,8
5H-1 87-89	403	10,7	43,1	75,0	301	25,2	97,2
5H-2 37-39	412	7,2	32,4	43,8	197	22,0	99,4
5H-2 87-89	416	6,7	31,2	37,6	176	18,6	83,0
5H-4 37-39	438	10,4	39,7	55,5	211	25,4	93,9
5H-5 37-39	453	5,3	27,2	28,8	150	14,6	70,8
5H-5 87-89	458	9,7	35,0	43,3	157	16,6	59,9
5H-6 37-39	468	12,3	48,6	54,7	229	23,6	92,3
5H-6 87-89	473	12,5	44,6	65,0	239	16,3	55,2
5H-7 37-39	482	12,6	35,0	82,2	219	33,1	87,4
6H-1 37-39	507	13,7	39,1	83,8	239	28,6	77,6
6H-1 87-89	512	17,2	46,0	92,4	248	32,0	80,8
6H-2 37-39	523	12,2	50,1	35,4	146	15,5	60,3
6H-2 87-89	529	16,5	49,3	85,3	255	14,6	39,4
6H-3 37-39	539	11,0	50,0	37,7	172	18,4	80,8
6H-3 87-89	545	21,7	70,6	60,7	197	8,1	23,5
6H-4 37-39	557	25,3	77,1	80,2	245	25,6	73,1
6H-4 87-89	563	20,3	53,0	66,5	174	6,7	16,7
6H-5 37-39	573	27,2	48,6	88,0	158	12,6	20,6
6H-5 87-89	579	17,9	42,4	187	443	30,3	67,6
6H-6 37-39	590	30,1	47,8	126	199	11,0	14,6
6H-6 87-89	596	31,3	52,1	188	312	33,7	54,9
6H-7 37-39	606	43,6	58,7	138	186	33,9	43,6
6H-7 87-89	612	40,9	63,0	135	207	14,9	23,0
7H-1 37-39	629	11,0	44,8	49,0	200,	13,3	52,1
7H-1 137-139	640	22,6	71,9	77,0	245	13,7	41,9
7H-2 37-39	646	17,3	39,4	50,3	115	8,4	17,2
7H-2 87-89	651	22,8	47,1	85,2	176	9,8	18,0
7H-2 137-139	656	27,2	53,7	163	322	37,5	70,4
7H-3 37-39	660	21,6	61,3	74,6	212	15,6	41,3
7H-3 87-89	665	18,8	43,2	128	295	43,2	94,9
7H-4 37-39	674	19,5	56,2	82,8	239	19,5	53,5
7H-4 87-89	679	60,8	74,4	203	249	22,5	26,3
7H-4 137-139	683	25,5	56,1	135	297	21,3	46,9
7H-5 37-39	688	21,8	50,0	92,3	212	23,7	54,6
7H-5 87-89	693	25,8	66,2	118	302	18,8	48,3
7H-5 137-139	697	23,5	59,2	101	254	26,7	67,1
7H-6 37-39	702	14,2	36,9	110	287	29,4	76,5
7H-6 87-89	706	14,5	50,5	74,9	260	14,3	49,8
7H-6 137-139	711	30,9	51,8	114	191	8,7	14,6
7H-7 37-39	716	22,0	45,6	79,0	187	37,2	78,1
8H-2 37-39	727	19,7	49,9	96,2	244	25,0	57,2
8H-3 37-39	739	44,1	59,2	103	138	15,7	21,1
8H-4 37-39	749	59,8	73,5	221	272	52,1	64,1
8H-5 37-39	758	50,0	66,8	185	247	36,6	48,9
8H-6 37-39	768	8,7	23,8	106	215	23,2	82,9

Tabelle 17 Dinosterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$), Summe der Diol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und Summe der Keto-ol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in den Sedimenten der letzten 770 ka aus der Bohrung 1082A.

Datensammlung nach alkalische Hydrolyse der Extraktionsrückstände an ausgewählten Proben

Probe Intervall	Alter [ka]	Σ kurzkettige <i>n</i> -Alkohole (C ₁₂ -C ₁₉) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Σ kurzkettige <i>n</i> -Alkohole (C ₁₂ -C ₁₉) [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Σ langkettige <i>n</i> -Alkohole (C ₂₀ -C ₂₆) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Σ langkettige <i>n</i> -Alkohole (C ₂₀ -C ₂₆) [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Σ ungesättigte <i>n</i> -Alkohole (C _{22:1} +C _{24:1} +C _{26:1}) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Σ ungesättigte <i>n</i> -Alkohole (C _{22:1} +C _{24:1} +C _{26:1}) [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]
1H-1, 37-39	3,8	23,1	108	20,2	94,1	48,6	227
1H-1, 87-89	8	25,7	94,1	29,0	106	47,4	201
1H-3, 87-89	36	13,9	48,8	9,9	35,0	57,8	203
1H-5, 37-39	61	19,0	79,1	25,6	107	21,3	88,7
2H-3, 87-89	127	7,1	25,8	10,3	37,5	7,0	25,4
2H-5, 87-89	154	10,8	56,6	12,3	64,6	5,1	26,5
2H-6, 37-39	162	11,6	34,3	13,0	38,3	5,4	15,8
3H-2, 37-39	208	15,5	33,2	13,3	28,5	0,6	12,1
3H-5, 37-39	250	16,4	41,5	13,6	34,3	7,7	19,4
4H-2, 37-39	308	8,8	19,2	10,5	22,9	5,6	12,2
4H-5, 37-39	351	8,1	36,6	8,0	36,2	9,1	41,2
5H-2, 87-89	416	6,7	31,5	8,0	37,4	5,9	27,5

Tabelle 18 Summe der Gehalte der kurzkettigen (C₁₂-C₁₉) und der langkettigen (C₂₀-C₂₆) *n*-Alkohole (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und Summe der Gehalte der ungesättigten (C_{22:1}+C_{24:1}+C_{26:1}) *n*-Alkohole (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A.

Probe Intervall	Alter [ka]	Σ kurzkettige <i>n</i> -Fettsäuren (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Σ kurzkettige <i>n</i> -Fettsäuren (C ₁₄ +C ₁₆ +C ₁₈) [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Σ langkettige <i>n</i> -Fettsäuren (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Σ langkettige <i>n</i> -Fettsäuren (C ₂₄ +C ₂₆ +C ₂₈) [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Σ ungesättigte <i>n</i> -Fettsäuren [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]		Σ ungesättigte <i>n</i> -Fettsäuren [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	
						C _{16:1}	C _{18:1}	C _{16:1}	C _{18:1}
1H-1, 37-39	3,8	256,6	1196	66,3	309	4,8	26,8	22,6	125
1H-1, 87-89	8	360,4	1318	91,3	334	19,7	71,7	72,1	262
1H-3, 87-89	36	192,3	846	35,5	156	4,1	19,9	18,1	87,5
1H-5, 37-39	61	340,3	1417	54,3	226	6,6	35,7	27,3	149
2H-3, 87-89	127	170,8	620	38,7	141	2,6	12,8	9,6	46,6
2H-5, 87-89	154	187,8	985	82,9	435	0,0	15,2	0,0	79,7
2H-6, 37-39	162	205,2	606	26,7	78,9	3,3	14,1	9,8	41,5
3H-2, 37-39	208	228,6	491	18,5	39,8	3,8	12,0	8,1	25,8
3H-5, 37-39	250	464,0	1173	50,6	128	4,9	50,5	12,5	128
4H-2, 37-39	308	247,6	489	56,3	111	2,9	27,4	5,8	54,2
4H-5, 37-39	351	82,6	372	21,7	97,8	2,2	10,8	9,8	48,7
5H-2, 87-89	416	32,9	154	12,6	58,9	1,6	7,3	7,3	33,9

Tabelle 19 Summe der Gehalte der kurzkettigen (C₁₄+C₁₆+C₁₈) und der langkettigen (C₂₄+C₂₆+C₂₈) *n*-Fettsäuren (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und Summe der Gehalte an ungesättigten (C_{16:1} und C_{18:1}) *n*-Fettsäuren (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A.

8. Anhang

Probe	Intervall	Alter [ka]	Cholesterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Cholesterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Cholestanol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Cholestanol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Diatomsterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Diatomsterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	Dinosterol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Dinosterol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]
1H-1,	37-39	3,8	25,7	119,4	9,6	44,6	22,2	103,3	11,4	53,2
1H-1,	87-89	8	32,7	119,4	28,6	34,3	27,1	99,3	13,1	48,0
1H-3,	87-89	36	23,5	82,6	8,8	30,9	20,3	71,4	10,5	36,8
1H-5,	37-39	61	24,1	100,4	6,8	28,5	21,0	87,6	11,9	49,7
2H-3,	87-89	127	15,1	54,8	5,3	19,4	12,9	46,7	11,2	40,8
2H-5,	87-89	154	21,1	110,9	5,8	30,5	23,3	122,4	9,4	49,2
2H-6,	37-39	162	27,4	80,8	8,5	25,2	28,2	83,2	14,0	41,4
3H-2,	37-39	208	28,4	61,1	9,5	20,5	19,8	42,6	14,8	31,9
3H-5,	37-39	250	49,2	125,0	11,5	29,1	32,7	83,0	13,6	34,4
4H-2,	37-39	308	31,4	65,9	8,2	17,3	22,3	46,9	13,3	27,9
4H-5,	37-39	351	18,2	66,6	5,0	18,4	51,6	51,6	6,4	23,3
5H-2,	87-89	416	14,6	68,2	4,5	20,9	9,5	44,3	6,5	30,3

Tabelle 20 Cholesterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$), Cholestanol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$), Diatomsterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und Dinosterol-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A.

Probe	Intervall	Alter [ka]	Phytol [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	Phytol [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]	6,10,14-Trimethyl- pentadecan-2-on [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$]	6,10,14-Trimethyl- pentadecan-2-on [$\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$]
1H-1,	37-39	3,8	89,5	416,0	36,6	170,5
1H-1,	87-89	8	77,8	284,7	32,0	117,1
1H-3,	87-89	36	48,5	170,6	21,5	75,7
1H-5,	37-39	61	62,0	258,0	43,8	182,3
2H-3,	87-89	127	11,0	40,1	14,8	53,7
2H-5,	87-89	154	32,3	169,6	27,3	141,1
2H-6,	37-39	162	87,5	258,3	19,0	56,1
3H-2,	37-39	208	48,0	103,2	15,3	32,9
3H-5,	37-39	250	125,1	317,6	37,8	95,4
4H-2,	37-39	308	40,6	85,4	21,8	46,0
4H-5,	37-39	351	7,7	28,1	9,7	43,7
5H-2,	87-89	416	11,5	53,7	5,3	24,8

Tabelle 21 Phytolgehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) und 6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on-Gehalte (MAR, $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ka}$; $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$) in ausgewählten Proben (nach Hydrolyse des Extraktionsrückstands) aus der Bohrung 1082A.

Strukturen ausgewählter Biomarker

C₃₇-Alkenone, Diole und Keto-ole:

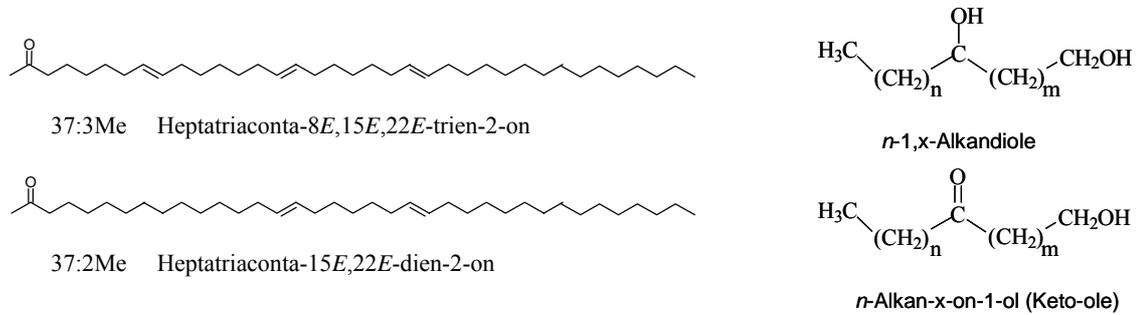


Abb. 47 Ausgewählte Strukturen, chemische Namen sowie Abkürzungen der langkettigen Alkenone, Diole und Keto-ole

Steroide:

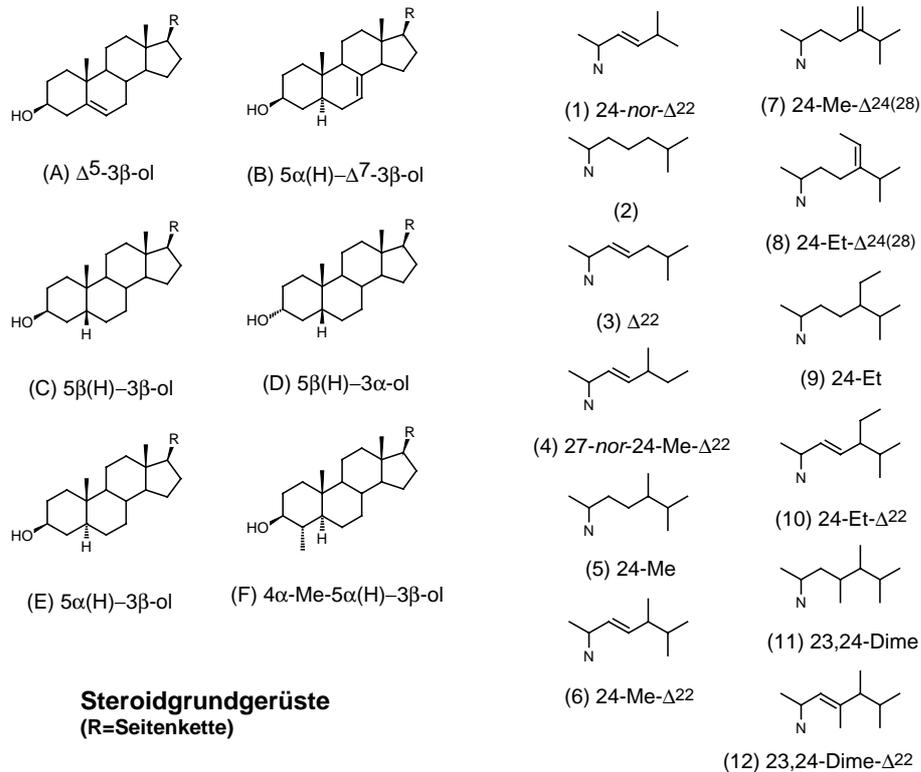


Abb. 48 Strukturen verschiedener Grundgerüste und Seitenketten der Steroidalkohole

8. Anhang

Verkürzter Name	Systematischer Name	Struktur
Cholesterol	Cholest-5-en-3 β -ol	E2
Cholestanol	5 α -Cholestan-3 β -ol	A2
Diatomsterol	24-Methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol	E6
Dinosterol	4 α ,23,24-Trimethyl-5 α -cholest-22en-3 β -ol	F14

Tabelle 22 Vereinfachte und systematische Namen ausgewählter Steroidalkohole (Struktur siehe Abb. 48)

Lebenslauf

Name: Claudia Sabine Wenzel
Geburtsdatum: 02.11.1969
Geburtsort: Aurich
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulausbildung:

1976-1980 Grundschule Reilschule-Nord in Aurich
1980-1982 Orientierungsstufe Aurich-Sandhorst
1982-1986 Realschule Aurich
1986-1987 Berufsbildende Schulen I Aurich-West,
Berufsgrundbildungsjahr (BGJ)
1987-1990 Berufsbildende Schulen II Aurich-West
Abitur 1990

Hochschulausbildung:

10/1990-06/1997 Chemiestudium an der Universität Oldenburg
07/1997-07.05.1998 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe organische Geochemie
Thema der Diplomarbeit: Chemische Analyse von Etherlipiden
in Torfen und torfbildenden Pflanzen
07/1998-12/1998 Beginn des Promotionsstudiums
01/1999-10/1999 Mutterschutz/Erziehungsurlaub
seit 11/1999 Fortsetzung des Promotionsstudiums, Mitarbeiterin in der
Arbeitsgruppe organische Geochemie, Institut für Chemie und
Biologie des Meeres (ICBM), Universität Oldenburg

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

Oldenburg, den 20.10. 2003