

Untersuchungen zur Rekonstruktion des Partialdruckes von Kohlendioxid anhand
von Coccolithophoridenblüten im Nordatlantik:
Biomarker Alkenone und deren Kohlenstoffisotopie

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Anja Kirch

Kiel

2004

Referent:

Prof. Dr. Wolfgang Kuhnt

Korreferent:

Prof. Dr. Detlef Schulz-Bull

Tag der Mündlichen Prüfung

30.04.2004

Zum Druck genehmigt:

11.01.2005

Der Dekan

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfen erstellt habe. Ferner habe ich weder diese noch eine ähnliche Arbeit an einer anderen Abteilung oder Hochschule im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, 15. 03. 2004

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit methodischen Untersuchungen der Alkenone und deren Kohlenstoffisotopie sowie dazugehörige Feldstudien im Nordatlantik. Im Rahmen der Untersuchungen wurden vergleichende Messungen zwischen einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor und einem mit Massenspektrometer durchgeführt. Dabei wurden drei C₃₇-, fünf C₃₈- und fünf C₃₉-Alkenone auch bei geringen Konzentrationen in einem Messgang getrennt und detektiert.

Die Entnahme der Partikelproben auf der Station L1 (33°N/22°W) und deren Umgebung erfolgte im Bereich der euphotischen Zone und wurde mit Hilfe von Sinkstofffallen in der Wassersäule sowie mittels Multicorer im Sediment fortgeführt. Ziel der Feldstudien im Nordatlantik war es, die ursprünglichen Kohlenstoffisotopenwerte der Alkenone während ihrer Synthetisierung im Verlauf von Coccolithophoridenblüten zu erfassen. Die Modifikationen der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte wurden zunächst von der oberen Wassersäule bis in den Aktionsbereich der in 2.000 m und 3.050 m Tiefe befindlichen Sinkstofffallen und weiter bis ins Sediment verfolgt. Bei diesen Betrachtungen waren die biogeochemischen Basisparameter zu berücksichtigen. Die umstrittene Anwendbarkeit der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte für die Rekonstruktion des Paläopartialdruckes von Kohlendioxid im Meerwasser wurde geprüft.

Die hauptsächlich untersuchten C_{37:3}- und C_{37:2}-Alkenone erfuhren eine isotopische Verschiebung von der euphotischen Zone bis in die Sinkstofffallen welche im Mittel von -28,1‰ auf -26,2‰ für das C_{37:3}-Alkenon und von -26,3‰ auf -25,0‰ für das C_{37:2}-Alkenon betrug. Bis ins Sediment zeigte sich eine weitere Verschiebung um 1,3‰ für das C_{37:3}-Alkenon und um 1,6‰ für das C_{37:2}-Alkenon zu höheren Werten. Dabei blieben die Verhältnisse der $\delta^{13}C$ -Werte von C_{37:3}- zu C_{37:2}-Alkenonen über den gesamten Weg stabil. Die isotopische Verschiebung welche bis in den Bereich der Sinkstofffallen erfolgte, wurde einer Biodegradation zugeordnet, in der ein gleichrangiger Abbau beider Alkenone erfolgte. Die Verschiebung der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte im Sediment wurde dagegen dem ¹³C-Suess-Effekt, der Veränderung der Isotopie des atmosphärischen Kohlendioxides durch Freisetzung isotopisch leichter fossiler Kohlenwasserstoffe, zugeschrieben.

In der graphischen Darstellung der Temperatursignale und der $\delta^{13}C$ -Werte aller gemessenen Alkenone zeigten sich parallele Verläufe gegenüber dem Probenverlauf. Es wurden Temperaturabhängigkeiten der unterschiedlichen U_{3X}^K -Indizes aufgezeigt. Als Beitrag zur Rekonstruktion des Partialdruckes vom Kohlendioxid im Meerwasser wurde das dafür unzureichende Temperatursignal aus dem $U_{37}^{K'}$ -Index durch ein verbessertes Temperatursignal aus einem Index aller Alkenone ersetzt. Zudem wurde die Alternative aufgezeigt, die in den Umweltproben stark verrauschten $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte mittels eines mathematischen

Fits für die Rekonstruktion des Partialdruckes vom Kohlendioxid im Meerwasser brauchbar umzurechnen.

Abstract

The dissertation deals with methodological and field studies of alkenones and their carbon isotopes in the North Atlantic. The methodological studies focussed on comparison of measurements with gas chromatography with flame ionisation detection and gas chromatography coupled to mass spectrometry. It was possible to separate and detect three C₃₇-, five C₃₈- and five C₃₉-alkenones with a single measurement, even at low concentrations.

During the field studies, particle samples were collected from the euphotic zone, from the water column using sediment traps and from sediments with multicorers, all collected at or near Station L1 (33°N/22°W). A goal of the field studies in the North Atlantic was to determine the original carbon isotope values in alkenones at the time of synthesis during blooms of coccolithophorids. In a first step, modifications of this primary $\delta^{13}C_{alkenones}$ -values in the water column were followed up to the sediment traps at 2,000 m and 3,050 m. In a second step, the values of the underlying sediments were considered. For these considerations, biogeochemical parameters were respected. The controversial use of the $\delta^{13}C_{alkenones}$ -values for paleoreconstruction of the partial pressure of carbondioxid was critically examined.

The most-studied C_{37:3}- und C_{37:2}-alkenones were seen to undergo an average isotopic shift from -28.1‰ to -26.2‰ for the C_{37:3}-alkenones and from -26.3‰ to -25.0‰ for the C_{37:2}-alkenones, respectively, between the euphotic zone and the sediment traps. A further shift of 1.3‰ for the C_{37:3}-alkenones and 1.6‰ for the C_{37:2}-alkenones towards higher values was observed between the water column and the sediment. However across the entire transport pathway, the ratio of the $\delta^{13}C$ -values between C_{37:3}- and C_{37:2}-alkenones remained constant. The isotopic shift associated with the first step to the sediment traps can be attributed to biodegradation, with both alkenones being degraded to a similar extent. The shift during the second step in the sediment can be attributed to the ¹³C Suess effect, the isotopic alteration of the atmospheric CO₂ through release of isotopic lighter fossil hydrocarbons.

In this study, parallel behaviour in the development of temperature and $\delta^{13}C_{alkenones}$ -values were observed for all measured alkenones. Dependencies of different U_{3X}^K -indices of the temperature were established. This shows that for the reconstruction of seawater partial pressure of carbondioxid, the inadequate temperature signal of the $U_{37}^{K'}$ -index should be replaced by an improved temperature signal derived from consideration of all alkenones. Further, it was demonstrated that the noisy $\delta^{13}C_{alkenones}$ -values for partial pressure of carbondioxid reconstruction could be significantly improved on the basis of mathematical fit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Entwicklung des Themas und Stand der Wissenschaft	7
2.1 Alkenone	8
2.1.1 Coccolithophoriden	8
2.1.2 <i>Emiliana huxleyi</i>	11
2.1.3 Alkenonanwendungen	12
2.1.4 Kohlendioxid und mariner Kohlenstoffkreislauf	16
2.2 Kohlenstoffisotope	18
2.2.1 Kohlenstoffisotope an Alkenonen	21
3 Material und Methoden	25
3.1 Untersuchungsgebiete	25
3.2 Proben	27
3.2.1 Alkenonproben	29
3.2.1.1 Gewinnung von Alkenonproben	29
3.2.1.2 Aufarbeitung von Alkenonproben	31
3.2.1.3 Bestimmung und Quantifizierung von Alkenonproben	33
3.2.1.4 Bestimmung von $\delta^{13}C_{Alkenone}$	37
3.2.2 weitere Proben	38
4 Ergebnisse	39
4.1 Methodische Bestimmungen	39
4.1.1 Vergleichende Alkenonmessungen	39
4.1.2 Zusammensetzung des Alkenonmusters	43
4.1.3 Quantifizierung der Alkenonmengen	47
4.2 Felduntersuchungen	48
4.2.1 Coccolithophoridenblüten in der euphotischen Zone	48
4.2.1.1 Alkenonkonzentrationen und U_{3X}^K -Indizes aus den Oberflächenproben	48
4.2.1.2 Parameter aus den Oberflächenproben	51
4.2.1.3 $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte aus den Oberflächenproben	53
4.2.1.4 Hydrochemische Parameter und pCO_2 aus den Oberflächenproben	54
4.2.2 Alkenone aus dem sinkenden Material	56
4.2.2.1 Alkenonflüsse und U_{3X}^K -Indizes aus den SF-Proben	56
4.2.2.2 Parameter aus den SF-Proben	58
4.2.2.3 $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte aus den SF-Proben	58
4.2.2.4 Hydrochemische Parameter und pCO_2 aus den SF-Proben	59

4.2.3	Alkenone aus Sedimentproben	59
4.2.3.1	Alkenonkonzentrationen und U_{3X}^K -Indizes aus Sedimentproben	59
4.2.3.2	Parameter aus Sedimentproben	60
4.2.3.3	$\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte aus Sedimentproben	60
4.2.3.4	Hydrochemische Parameter und pCO_2 aus Sedimentproben	60
5	Diskussion	63
5.1	Methodische Bestimmungen	63
5.1.1	Vergleichende Alkenonmessungen	63
5.1.2	Zusammensetzung des Alkenonmusters	65
5.1.3	Quantifizierung der Alkenonmengen	68
5.2	Felduntersuchungen	68
5.2.1	$\epsilon_{Alkenone}$	69
5.2.1.1	$\delta^{13}C_{Alkenone}$ aus den Oberflächenproben	69
5.2.1.2	$\delta^{13}C_{Alkenone}$ aus dem absinkenden Material (SF)	73
5.2.1.3	$\delta^{13}C_{Alkenone}$ aus Sedimentproben	74
5.2.1.4	$\delta^{13}C_{Alkenone}$	74
5.2.2	Faktor b	77
5.2.2.1	Alkenonkonzentration und -flüsse	78
5.2.2.2	Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen und -flüsse	80
5.2.2.3	C_{org} -Gehalt, SPM-Gehalt und Chlorophyllgehalt	83
5.2.2.4	Temperaturrekonstruktionen mittels der U_{3X}^K -Indizes	86
5.2.2.5	Weitere Parameter für den Faktor b	97
5.2.2.6	Summe der physiologischen Faktoren	99
5.2.3	Partialdruck von Kohlendioxid	100
5.2.3.1	Temperaturabhängigkeit der $\delta^{13}C$ -Werte	100
5.2.3.2	$\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte vs. pCO_2	101
5.2.3.3	$\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte vs. $\delta^{13}C_{POC}$ -Werte	109
5.2.3.4	$\delta^{13}C$ -Werte und pCO_2	110
6	Zusammenfassung	111
7	Ausblick	115
8	Literaturverzeichnis	117

Danksagung

Anhang	I
Verwendete Chemikalien und Gase	I
Anhang zu Kap. 2	III
Anhang zu Kap. 3	V
Anhang zu Kap. 4	XV
Anhang zu Kap. 5	LVII
Abkürzungen	LXXVII

1. Einleitung

In Diskussionen über Natur und Umwelt werden häufig elementare Fragen wie „Wissen wir genügend über die biogeochemischen Abläufe in unserer Umwelt?“, „Wie stark beeinflussen die Aktivitäten der Menschen unser Ökosystem?“ und „In welchem Zeitrahmen und mit welcher Intensität wirkt sich der Treibhauseffekt auf unsere Erde aus?“ aufgeworfen. Natur und Umwelt sind heutzutage gesellschaftlich wichtige Themen, da sie unsere Existenz auf der Erde betreffen. Die Dringlichkeit einer Auseinandersetzung mit diesen Themen wird anhand der in der letzten Zeit anscheinend zunehmenden Naturkatastrophen deutlich, welche eine große Wissenslücke über Klima, Naturkatastrophen, dem CO₂-Problem im Kontext mit unserem Leben, dem Bevölkerungswachstum und der Beeinflussung durch Wirtschaft und Politik offenbart.

Um mehr über diese Zusammenhänge zu erfahren, werden Wetter- und Klimageschichte in Verbindung mit physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen, in historischen Zeiträumen und im Rezenten untersucht. In diesem dynamischen System von Raum und Zeit zeigen einzelne Kreisläufe komplizierte Wechselwirkungen auf. Die Hydrosphäre, als Bindeglied vieler Kreisläufe zwischen Atmo-, Bio- und Pedrosphäre, ist dabei von besonderem Interesse. Wasser ist als ein Bestandteil in den meisten Kreisläufen, u. a. als Lösungsmittel, Transport-, Reaktions- und Speichermittel, beteiligt. Das gesamte Wasservolumen unserer Erde wird einschließlich Porenwasser der Sedimente am Meeresgrund auf $1,72 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ geschätzt, wobei der Hauptanteil mit ca. 80% auf das Wasser der Ozeane entfällt (Garrels & Mackenzie, 1971). Die enge Verknüpfung der Ozeane mit dem globalen Kohlenstoffkreislauf über die unterschiedlichen Teilgebiete verstärkt das Interesse an den einzelnen Kreisläufen: wie z. B. Luft-Wasser-Gasaustausch, biologische Produktion und Respiration, Niederschlag und Lösung von Mineralien im Seewasser, Ozeanzirkulation und der anthropogene Eingriff in den Kohlenstoffhaushalt. Eine interessante Verflechtung dieser Teilgebiete bieten Coccolithophoridenblüten, die den Hauptanteil an Kalzit im Ozean produzieren. Als Beispiel ist in Abb. 1.01 eine Coccolithophoridenblüte (milchige Wassertrübung) im Skagerrak (Mai, 2000) zu sehen.

Die Senatskommission für Ozeanographie der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschrieb in ihrer Denkschrift „Meeresforschung im nächsten Jahrzehnt“ (2000), für den Themenschwerpunkt der „Klimavariabilität“ die „Paläoozeanographischen Proxies“ u. a. mit „Organisch-geochemischen Proxies zur Rekonstruktion früherer CO₂-Gehalte im Oberflächenwasser, der Temperatur [...]“. Diese Arbeit mit dem Thema „Untersuchungen zur Rekonstruktion des Partialdruckes von Kohlendioxid anhand von Coccolithophoridenblüten im Nordatlantik: Biomarker Alkenone und deren Kohlenstoffisotopie“ soll einen Beitrag dazu leisten. Die beiden häufigsten Untersuchungsansätze zum Thema Alkenone sind Kulturversuche in Laboren und Rekonstruktionen an Sedimenten in geologischen Zeiträumen. Es soll

versucht werden, die daraus resultierenden Ergebnisse in einen Kontext zu bringen, wobei hauptsächlich die Verfolgung der Kohlenstoffisotopiewerte in natürlicher Umgebung im Vordergrund steht.

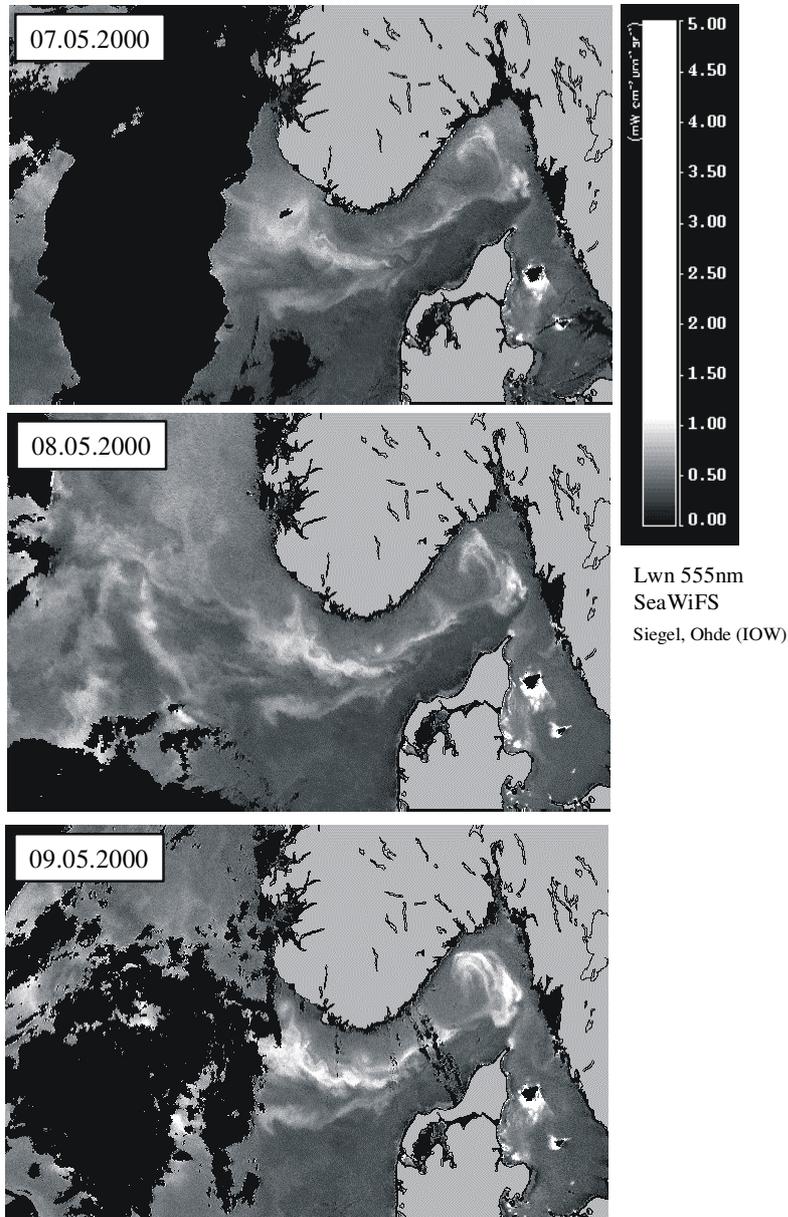


Abb. 1.01: Satellitenbilder vom 07. bis 09.05.2000: Der Skagerrak zeigt in einer Backscatteraufnahme eine Coccolithophoridenblüte erkennbar anhand der milchigen Trübung des Meerwassers. Die Bilder wurden freundlicherweise von H. Siegel & T. Ohde (Institut für Ostseeforschung, Warnemünde) zur Verfügung gestellt.

Zu Beginn werden die technischen Anforderungen zu betrachten sein, u. a. die schwierige analytische Aufgabe geringe Alkenonmengen zu detektieren. Folglich ist der erste Ansatz, anhand von gewonnenem Probenmaterial die bis dahin gängigen Labormethoden zu prüfen und bei gegebener Notwendigkeit auch zu variieren oder zu verifizieren. Darauf folgen Expeditionen in das Zielgebiet mit Beprobungen von Coccolithophoridenblüten, dem absin-

kenden Material und dem Sediment, sowie die Aufarbeitung der Proben und die Datenauswertung.

Ziel dieser Arbeit ist es, die ursprünglichen Werte der Kohlenstoffisotopie von Alkenonen und die Modifikationen dieser Werte unter Beachtung der Umwelt- und Wachstumsbedingungen während der Bildung in Coccolithophoridenblüten im Nordatlantik zu betrachten. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenonen. Weiter sollen deren Kohlenstoffisotopiewerte an den in der Wassersäule absinkenden Partikeln bis ins Sediment verfolgt werden, um eventuelle Veränderungen zu registrieren. Um den natürlichen Verlauf dieser Werte und deren Änderungen zu erfassen, werden Zeitintervalle in integrierter Folge für eine spezifische Lokation definiert. Die Zeitintervalle beinhalten erstens Stunden, zweitens Tage und Wochen und drittens Jahre. Umgesetzt wird diese Verfolgung durch Beprobungen während der Alkenonsynthesierung (Coccolithophoridenblüten in der euphotischen Zone), während des Absinkens der Partikel in der Wassersäule (mittels Sinkstofffallen) und aus dem Sediment in einer über die genannten Zeiträume konstant gehaltenen Lokation. Zu diesen Betrachtungen sollen die biogeochemischen und hydrographischen Variablen als Randparameter berücksichtigt und die $\delta^{13}C$ -Werte auf die umstrittene Anwendbarkeit der Rekonstruktion des Paläopartialdruckes von Kohlendioxid im Meerwasser geprüft werden.

Die Zielsetzungen für eine aktuelle Arbeit im Themengebiet der Alkenone ergeben sich aus den Resümees und den Empfehlungen zahlreicher Veröffentlichungen (G³: Geochemistry Geophysics Geosystems, 2000-2001) resultierend aus dem „International Alkenone Workshop“ (Woods Hole, 1999). U. a. betonen etliche Autoren (z. B. Prahl et al., 2000) die sich aufweisende Lücke zwischen Feld- und Laboruntersuchungen. Laws et al. (2001) fordern ein rigoroses Testen der aus Laboruntersuchungen ermittelten Beziehungen im Feld, also im offenen Ozean, während González et al. (2001) zu einem Vergleich der Labor-, „Coretop-“ und „Downcore-“ Studien rät. Von Harvey (2000) wird dabei explizit auf die Wassersäule und die Sedimentoberfläche hingewiesen, weil hier die Alkenonkonzentrationen den größten Änderungen unterliegen. Insbesondere zur Rekonstruktion vom pCO_2 im Meerwasser anhand von Alkenonen fehlen nach Herbert (2001) größere Datenmengen aus Sinkstofffallen und Sedimentoberflächen, um die Reproduzierbarkeit der Methode mittels des modernen Ozeans zu testen. Weiter stellt Grimalt et al. (2000) fest, dass die Unversehrtheit des isotopischen Wertes während der Diagenese noch zu bestätigen ist! Des Weiteren unterstreicht Schneider (2001) die Bedeutung der SST (Sea Surface Temperature) für jegliches Kohlenstoffisotopenbarometer.

Der Rahmen dieser Arbeit umschließt die Diskussion um die Prozesse, die gemeinsam die Bildung des Proxysignals beschreiben: ε_p (Kohlenstoffisotopendiskriminierung während der Fotosynthese), ε_f (Kohlenstoffisotopenfraktionierung der Alkenone), Faktor b

(Summe der physiologischen Faktoren) und C_e (Konzentration von $CO_2(aq)$). Es stellt sich als übergeordnete Frage:

- Ist der Einfluss des Partialdruckes vom Kohlendioxid bei der Bildung des $\delta^{13}C_{Alkenone}$ - Wertes im offenen Ozean zu erkennen?

Offene Punkte zur Kohlenstoffisotopendiskriminierung während der Fotosynthese sind:

- Verändert sich der $\delta^{13}C$ -Wert der $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenone von der Entstehung, über die Wassersäule, bis zum Verbleib im Sediment?
- Wenn ja, sind generelle Unterschiede zwischen den Beprobungsintervallen aufzuzeigen?
- Verändern sich die $\delta^{13}C$ -Werte der $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenone unterschiedlich?

Fragen um den Faktor b sind:

- Können die beprobten Coccolithophoridenblüten, mittels C_{org} -Gehalt, SPM-Gehalt (suspendiertes partikuläres Material) und Chlorophyllgehalt näher charakterisiert werden?
- Sind Einflüsse der Umwelt- und Wachstumsbedingungen, als Melange oder Einzelparameter, im $\delta^{13}C$ -Wert der $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenone zu erkennen?
- Wie verhält sich die Temperatur dazu? Ist die Güte der Temperaturrekonstruktion ausreichend für eine pCO_2 -Rekonstruktion?

Abschließend bleibt die Betrachtung vom pCO_2 , bzw. des C_e 's, die Temperaturabhängigkeit dessen und ein Vergleich der Untersuchungen zu Rekonstruktionen des Partialdruckeinflusses vom Kohlendioxid mittels dem $\delta^{13}C_{POC}$ -Wert.

Für paläoozeanographische Untersuchungen werden die Alkenone schon seit längerer Zeit als Werkzeug zur Rekonstruktion von SST vielfältig verwendet, auch in der Arbeitsgruppe D. Schulz-Bull (IfM Kiel und IOW). Für diese Art der Arbeiten werden Alkenone qualifiziert und quantifiziert. Wird zusätzlich der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Wert gemessen, besteht eine erhöhte Anforderung an die Methodik. Folglich bestand die Notwendigkeit die bisher verwendete Methode einzuschätzen und gegebenenfalls zu verbessern. Eine erste Grundlage dafür bot der Aspekt der Datenvergleichbarkeit durch die Teilnahme an einer Interkalibrierung für den $U_{37}^{K'}$ -Index der 24 weltweit führenden Labore (Rosell-Melé et al., 2001). Bei bisherigen Disserationsarbeiten zu dem Thema Alkenone sind im Arbeitskreis D. Schulz-Bull für die Qualifizierung und Quantifizierung ausschließlich GC's (Gaschromatographen) mit einem FID (Flammenionisationsdetektor) verwendet worden. Die zusätzliche Möglichkeit der Detektierung mit einem an den Gaschromatographen angeschlossenen Massenspektrometer hatte sich in Kiel noch nicht etabliert. Diese Methodik zeigte nach Chaler et al. (2003) die für eine

Qualifizierung von Alkenonen bessere Eignung gegenüber der am GC-FID. Dabei auftretende Quantifizierungsschwierigkeiten bleiben zu prüfen.

Als methodisch-technische Fragen bleiben:

- Ist eine Qualifizierung der Alkenone durch einen Gaschromatographen, gekoppelt mit einem Massenspektrometer, erforderlich?
- Wenn ja, welche Folgen ergeben sich daraus für eine Quantifizierung an einem Gaschromatographen, gekoppelt mit einem Massenspektrometer?

2. Entwicklung des Themas und Stand der Wissenschaft

Vom britischen Geologen Charles Lyell (1797-1875) wurde die Methode des Aktualismus entwickelt [The Principles of Geology (1830-1833)], welche die damals vorherrschende Meinung der Katastrophentheorie ablöste. Häufig wird seine Aussage knapp mit den Worten „Gegenwart als Schlüssel zur Vergangenheit“ oder „The present is the key to the past“ zusammengefasst. Lyell vertrat die Auffassung, dass Ereignisse der Vergangenheit aus der Tätigkeit von noch heute wirksamen Ursachen erklärt werden können. Dem sich entwickelnden Begriff des Aktualismus, geprägt durch Adolf von Hoff (1771-1837), folgten die Begriffe Aktuogeologie und -paläontologie, geprägt durch Rudolf Richter (1881-1957). Die Aktuogeologie beschreibt rezente Ablagerungen mittels Untersuchungen und dazugehöriger Laborversuche, sowie daraus resultierende Modelle. In der Aktuopaläontologie kommen Beschreibungen von Einbettungsmechanismen, Zerfallseigenschaften und Umlagerungsverhalten hinzu (Gudo, 1997). Beide Bereiche bieten die Möglichkeit, Vergangenes zu rekonstruieren und zu erklären.

Von der Erdgeschichte sind starke und mäßige, langsame und abrupte Klimaschwankungen vielfältig dokumentiert. Als Beispiele seien hier nur Rekonstruktionen solcher Klimaschwankungen aus Eiskernen, z. B. Grootes et al. (1993), und aus Meeressedimenten, z. B. Dansgaard et al. (1993), benannt. Diese Klimarekonstruktionen erfolgen durch Proxies (Kurzwort für „Proxy variable“). Proxies spiegeln über eine Funktion einen Zielparameter wider, wie z. B. die Temperatur, den pH-Wert, die Nährstoffmengen oder die biologische Produktivität. Das Verständnis von Proxies und die Transformation der daraus resultierenden Aussagen in vergangene Zeiten beruht auf Untersuchungen aus der Gegenwart. Proxies können z. B. in der Paläontologie planktonische und benthische Foraminiferen, in der Sedimentologie Staub, in der Palynologie Pollen und in der Geochemie Isotopenschwankungen, wie z. B. $\delta^{18}O$, oder Konzentrationen von Substanzen (z. B. Alkenone) sein.

Eine Gruppe der Proxies sind Biomarker, welche eine biologische Rückkopplung auf Umwelteinflüsse darstellen und als Biomarker-Konzept in Eglinton (1997) beschrieben wurde. Molekulare Biomarker sind organische Moleküle, die sich genügend Strukturmerkmale bewahren, um mit ihnen Ursprung und Weg räumlich und zeitlich aufzuzeigen. Diese Biomarker werden von unterschiedlichsten Organismen gebildet. Im marinen Milieu sind dies z. B. Phyto- und Zooplankton (Volkman et al., 1998). Einige typische molekulare Biomarker sind Alkenone aus Prymnesiophyceae (Volkman et al., 1980a), n-Alkane und n-Alkohole aus Blattwachsen (Eglinton & Hamilton, 1967), Isoprenoide aus methanogenen Bakterien (Holzer et al., 1979) und Steroide aus Dinoflagellaten (Boon et al., 1979).

Molekulare Biomarker finden Anwendung in der Abschätzung von Primärproduktionen, der Bewertung von Umweltbedingungen, wie der Temperatur, der Verfolgung von Wegen und Flüssen in Ökosystemen und Bestimmung von Paläoklimaaufzeichnungen (Poynter

& Eglinton, 1991 und Brassell, 1993). Als Anwendungsbeispiel aus dem Nordostatlantik sei hier Madureira et al. (1997) erwähnt: Mittels eines Sedimentkernes werden terrigene und marine molekulare Biomarker (Alkane, Fettsäuren, Alkohole, terrigene Lipide und Alkenone), gemeinsam mit anderen Proxies (u. a. Anteile des organischen Kohlenstoffes, des eisverfrachteten Materials, der planktonischen Foraminifere *Neogloboquadrina pachyderma* (s), sowie dem $\delta^{18}O$ -Signal) genutzt, um glazial-interglaziale Schwankungen, Staubeinträge, Heinrich-Ereignisse (Bond et al., 1992) und SST zu ermitteln und mit ihnen ein paläoozeanographisches Modell zu erstellen.

2.1 Alkenone

Seit den 90er Jahren werden die marinen Biomarker Alkenone häufig für Paläorekonstruktionen verwendet. Alkenone sind eine Gruppe von langkettigen (36 bis 41 Kohlenstoffatome), unverzweigten und ungesättigten (zwei- bis vierfach) Methyl- bzw. Ethylketonen. In Abb. 2.01, Abb. 2.02 und Abb. 2.03 sind die Abkürzungen, die IUPAC-Bezeichnungen (International Union of Pure and Applied Chemistry) und Struktogramme derjenigen C_{37} -, C_{38} - und C_{39} -Alkenone dargestellt, die in dieser Arbeit untersucht werden. Zuerst wurden diese spezifischen Ketone von Boon et al. (1978) in Sedimenten des Walfischrückens gefunden. Eine Identifizierung und Strukturaufklärung folgte durch Leeuw et al. (1980), Rechka & Maxwell (1988a) und Rechka & Maxwell (1988b).

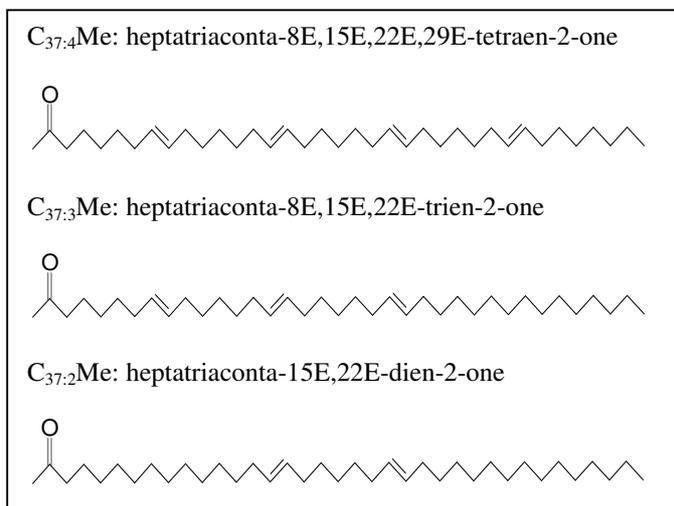


Abb. 2.01: Abkürzungen, IUPAC-Bezeichnungen und Struktogramme der C_{37} -Alkenone, die in dieser Arbeit beschrieben werden (nach Marlowe et al., 1990).

2.1.1 Coccolithophoriden

Eine erste Zuordnung der Alkenone zu einem produzierenden Organismus, der Coccolithophoride *Emiliana huxleyi* (Lohmann), gelang Volkman et al. (1980a) und Volkman et al. (1980b) mittels Sediment- und Laboruntersuchungen. Von Conte et al. (1998) wird ange-

nommen, dass Alkenone die Membranfluidität regulieren. Epstein et al. (2001) zieht jedoch auch die These in Erwägung, dass Alkenone als metabolische Speicher dienen. Weitere Vertreter der Klasse Prymnesiophyceae, z. B. *Cryptosilla lamellosa*, *Gephyrocapsa oceanica* (Kamptner) und *Isochrysis galbana* (Marlowe et al., 1984), konnten von Volkman et al. (1980a) als Produzenten von Alkenonen identifiziert werden. Eine detaillierte Aufstellung über alkenonproduzierende Organismen, deren Alkenone, Alkenongehalte und den Unterschieden innerhalb einer Art wird in Conte et al. (1994b) beschrieben. Coccolithophoriden sind weit verbreitet (Klaveness & Paasche, 1979) und durch die unterschiedliche Dominanz bestimmter Arten innerhalb der Coccolithophoridenvergesellschaftung werden spezifische Regionen in den Ozeanen charakterisiert (z. B. Okada & Honjo, 1973) für den Pazifik und Okada & McIntyre (1979) für den Nordatlantik). Diese regionalen Spezifikationen der Artenzusammensetzung setzen sich durch die Sedimentation der artspezifischen Coccolithen von der euphotischen Zone bis ins Sediment fort (Lohmann, 1908 und Honjo, 1976). Bisher gefundene Alkenonproduzenten leben überwiegend in marinem Milieu. Größere Alkenonmengen im limnischen Milieu und im Frischwasser sind bisher noch keinem Produzenten eindeutig zugeordnet (Cranwell, 1985; Li et al., 1996; Thiel et al., 1997; Volkman et al., 1988; Zink et al., 2001 und Schöner, 2001). In marinen Sedimenten fand man bisher Alkenone zurück bis in die Kreide, in Schwarzschiefern des Albs der Hatteras-Formation (Farrimond et al., 1985). Neu ist eine Untersuchung von Brassell & Dumitrescu (2004), die Alkenone aus dem unteren Apt (vor ~120,5 Millionen Jahren) beschreibt.

Die besondere Eignung der Alkenone als Biomarker ergibt sich aus der weiten Verbreitung von Coccolithophoriden in den Weltozeanen. *E. huxleyi*, als Hauptproduzent, ist bei Temperaturen $\leq 20^\circ\text{C}$ und $\geq 25^\circ\text{C}$ dominant (Westbroek et al., 1993). Weiter trägt die Abbauresistenz der Alkenone im Vergleich zu anderen ähnlichen Substanzen (Prahl et al., 1989 und Prahl et al., 1993) zu ihrer Eignung bei. Hinzu kommt, dass die beiden alkenonsynthetisierenden Arten, *E. huxleyi* (siehe Abb. 2.04) und *G. oceanica* (siehe Abb. 2.05), zu großen Blüten in den Ozeanen neigen. Derartige Blüten, jährlich werden $1,4 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ im weltweiten Ozean von ihnen bedeckt (Brown & Yoder, 1994), können Größen von 550.000 km^2 erlangen (Conte et al., 1994a). Dabei werden Zellkonzentrationen von 115 Millionen pro Liter erreicht (1955 in Küstenwasser und Fjorden in Süd-West-Norwegen (Berge, 1962)) und ca. 10^6 t Kalzit produziert (im Nordatlantik: Holligan et al., 1993).

Coccolithophoriden, dem kalkigen Nanoplankton zugehörig, sind einzellige Algen, die meist mit extrazellularen, artspezifischen Kalzitplättchen, den Coccolithen, umgeben sind. Coccolithen verweilen nach dem Absterben der Coccolithophoriden frei im Wasser. Auch eine Überproduktion von Coccolithen kann zu deren Freisetzung führen (Paasche, 2002). An den freien Coccolithen wird eingestrahktes Licht stärker reflektiert als am umgebenden Meerwasser. Aufgrund des dadurch erhöhten Albedos (Tyrell & Holligan, 1999), sind Blüten

von *E. huxleyi* gut von Satelliten auszumachen und zu verfolgen (Berge, 1962). Es sei jedoch bemerkt, dass resuspendierte Diatomeenbruchstücke ähnliche Satellitenbilder ergeben können (Tyrrell & Merico, in review). Als Beispiel für ein Satellitenbild einer Coccolithophoridenblüte sei hier noch einmal auf Abb. 1.01 hingewiesen.

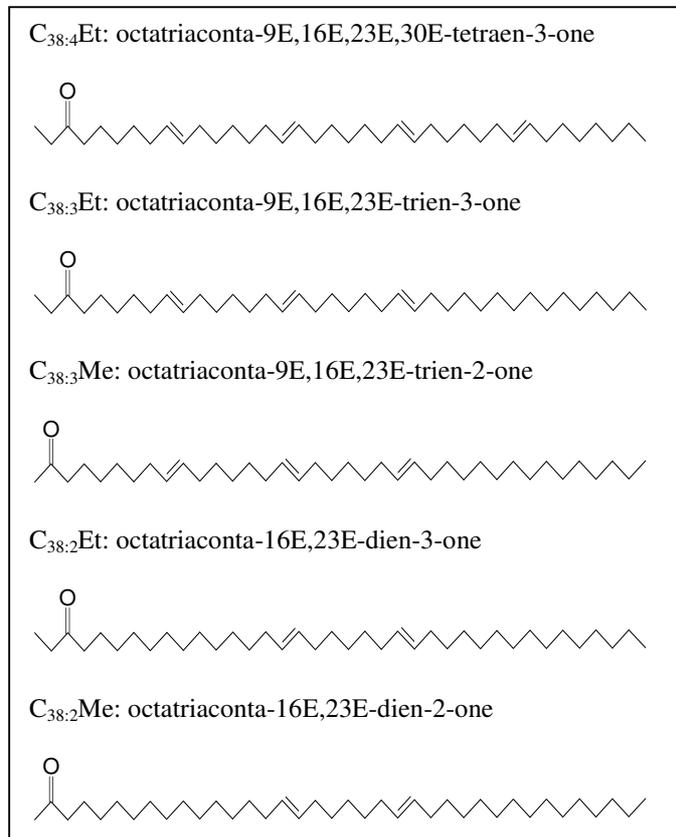


Abb. 2.02: Abkürzungen, IUPAC-Bezeichnungen und Struktogramme der C_{38} -Alkenone, die in dieser Arbeit beschrieben werden (nach Marlowe et al., 1990).

Eine weitere klimatologische Bedeutung wird den Coccolithophoriden im modernen Ozean auch durch die Beteiligung an der DMSP-Produktion (*Dimethylsulfoniopropionat*) und somit am Treibhauseffekt beigemessen. Aus DMSP entsteht beim Zelltod der Coccolithophoriden neben Acrylsäure auch DMS (*Dimethylsulfid*), welches in der Atmosphäre von OH-Radikalen zu Sulfat oxidiert und somit für die Wolkenbildung wichtige Kondensationskeime liefert.

E. huxleyi ist eine einzellige, kugelförmige Alge mit einem Durchmesser von 4 bis 6 μm . Es existieren zwei Morphotypen (Bleijswijk et al., 1991). Gegenüber Lichtverhältnissen, Temperatur, Salzgehalt und Nährstoffbedingungen ist sie sehr tolerant und kommt gewöhnlich in den obersten 200 m der Wassersäule, bei einem Salzgehalt von 11 bis 41, einer Temperatur von 1 bis 30 $^{\circ}\text{C}$, sowie in eutrophischen und oligotrophischen Gebieten vor (Tappan, 1980); Okada & McIntyre, 1979; und Westbroek et al., 1993).

E. huxleyi ist ohne REM (Rasterelektronenmikroskop) durch die TLC (Thin Layer Chromatography) und HPLC (High Performance Liquid Chromatography) nachzuweisen, in der von den Coccolithophoriden produzierte Pigmente identifiziert werden: Chlorophyll A und C sowie 19'Hexanoyloxyfucoxanthin (Arpin et al., 1976).

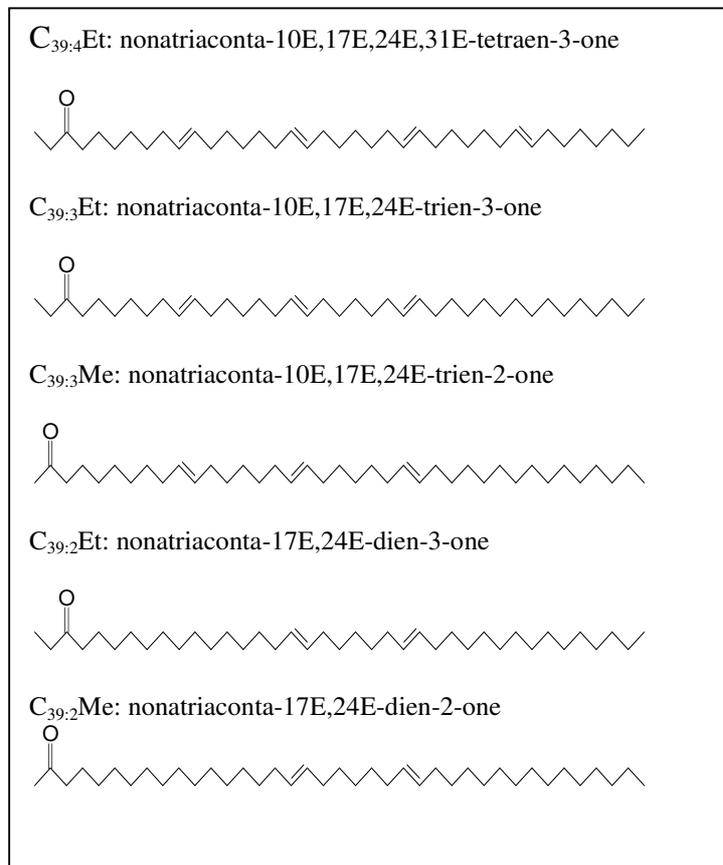


Abb. 2.03: Abkürzungen, IUPAC-Bezeichnungen und Struktogramme der C_{39} -Alkenone, die in dieser Arbeit beschrieben werden (nach Marlowe et al., 1990).

2.1.2 Emiliana huxleyi

Die Beschreibung und taxonomische Einordnung von *E. huxleyi* wurde zuerst von Lohmann (1902) durchgeführt. Die Geschichte über die Entdeckung der Coccolithophiden aus historischer Literatur und die heutige taxonomische Zuordnung ist bei Winter & Siesser (1994) wie folgt beschrieben:

- Reich: Protista (Haeckel, 1866)
- Stamm: Prymnesiophyta (Hibberd, 1976)
- Klasse: Prymnesiophyceae (Hibberd, 1976)
- Ordnung: Coccolithophorales (Schiller, 1926)
- Familie: Noelaerhabdaceae (Jerkovic, 1970)
- Gattung: Emiliana (Hay & Mohler in Hay et al., 1967)
- Art: huxleyi (Lohmann, 1902).

Das erste Auftreten von *E. huxleyi* (ein biostratigraphischer Marker) liegt vor 265.000 Jahre im Sauerstoffisotopenstadium 8 (Thierstein et al., 1977). Dominierend wurde *E. huxleyi* vor 85.000 Jahren bis vor 73.000 Jahren, im Sauerstoffisotopenstadium 5a in niederen geographischen Breiten und Sauerstoffisotopenstadium 4 in höheren geographischen Breiten (Thierstein et al., 1977). McIntyre (1970) nahm an, dass sich *E. huxleyi* aus der Gephyrocapsa - Gruppe heraus entwickelte. So schloß Marlowe et al. (1990) aus dem Vergleich von Mikrofossil- zu Alkenonauftritten, dass Gephyrocapsaceae seit 45 Millionen Jahren (Eozän) Alkenone produzieren. Diese Familie reicht jedoch zurück bis in die Kreide (Tappan, 1980).



Abb. 2.04: REM-Bild der Coccolithophoride *E. huxleyi* (POS 259, Filter 6), die Coccosphäre hat einen Durchmesser von 5,5 µm.

2.1.3 Alkenonanwendungen

Durch die globale Verbreitung von *E. huxleyi* sind auch Alkenone in Meeressedimenten und der Wassersäule weit verbreitet und werden in den unterschiedlichsten Seegebieten aufgefunden. Einige Beispiele hierfür sind der Nordatlantik (z. B. Rosell-Melé et al., 1995b), der Südatlantik (z. B. Müller et al., 1998), der Pazifik (z. B. Prahl et al., 1993), der Indische Ozean (z. B. Sonzogni et al., 1997), aber auch das Arabische Meer (z. B. Rostek et al., 1997), Seegebiete vor der Antarktis (z. B. Sikes et al., 1997), das Südchinesische Meer (z. B. Pelejero & Grimalt, 1997), das Schwarze Meer (z. B. Freeman & Wakeham, 1992) und das Mittelmeer (z. B. Ternois et al., 1997). Angewendet werden Alkenone am häufigsten zur Rekonstruktion der SST, aber auch zur Bewertung von Paläoproduktivität und zur Kartierung in Paläoozeanen. Neu hinzugekommen ist die Rekonstruktion von $p\text{CO}_2$ (Partialdruck des Kohlendioxides) im Meerwasser aus der Kohlenstoffisotopie der Alkenone, das Themengebiet der vorliegenden Arbeit.

Eine Anwendung der Alkenone, die Rekonstruktion der SST, wurde bisher mit Hilfe des U_{37}^K – bzw. des $U_{37}^{K'}$ - Indizes (Unsaturation Index for C_{37} -Methylketones) durchgeführt. Brassell et al. (1986a), bzw. Brassell et al. (1986b) definierten den U_{37}^K – Index, in dem die

Konzentrationen dreier C₃₇-Alkenone, mit unterschiedlichem Untersättigungsmuster, miteinander in Beziehung gesetzt werden (siehe Gl. 2.01).

$$U_{37}^K = \frac{[C_{37:2}] - [C_{37:4}]}{[C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4}]} \quad (\text{Gl. 2.01}),$$

wobei die eckigen Klammern für Konzentrationen stehen.

Die Autoren zeigten an einem Sedimentkern aus dem östlichen äquatorialen Atlantik über einen Verlauf von 120.000 Jahren eine gute Korrelation zwischen dem U_{37}^K -Index und $\delta^{18}O$ -Signalen aus *Globigerinoides sacculifer* und *Globigerinoides ruber* (planktonische Foraminiferen) und *Cibicidoides wuellerstorfi* (benthische Foraminifere) für die glazialen-interglazialen Aufzeichnungen. Wie in Brassell et al. (1986a) schon begonnen, vereinfachten Prahl & Wakeham (1987) und Prahl et al. (1988) die Formel des U_{37}^K -Indexes in den $U_{37}^{K'}$ -Index. Eine Notwendigkeit dazu ergibt sich aus der häufigen Abwesenheit des C_{37:4}-Alkenons in marinen Sedimenten, dem Akkumulationsgebiet für Alkenone (siehe Gl. 2.02).

$$U_{37}^{K'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2} + C_{37:3}]} \quad (\text{Gl. 2.02})$$

Sikes et al. (1997) waren sogar der Meinung, dass die Temperaturinformation nur in den Konzentrationen der C_{37:3}- und C_{37:2}-Alkenone enthalten ist und somit die Konzentration des C_{37:4}-Alkenons nicht für Rekonstruktion von Paläotemperaturen benutzt werden sollte.



Abb. 2.05: REM-Bild der Coccolithophoride *G. oceanica* (POS 259, Filter 6).

Der U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Index ist nach Berger & Vincent (1986) ein gutes paläoozeanographisches Werkzeug. Im spezifischen Vergleich zu anderen Proxies, wie z. B. den Sauerstoffisotopen, existieren nur geringe Unterschiede, bei denen dann Diskussionsbedarf besteht. Diese Alkenon-Methode ist eine quantitative Methode für die Rekonstruktion der SST im Rezenten und in geologischen Zeiten, die, wie Sikes et al. (1997) schrieb, nicht wie andere Methoden auf Mikrofossilien in Kombination mit einem passiven Equilibrium (z. B. $\delta^{18}O$) beruhen. Benutzt wird diese Rekonstruktion in Sedimentationsgebieten, die weit unterhalb der CCD (Carbonate Compensations Depth / Karbonat Kompensationstiefe) liegen, bei nicht

eindeutigen anderen SST-Proxies oder in Verbindung mit Produktivitätsbetrachtungen. Einige Beispiele für SST-Anwendungen sind bei Haven et al. (1987), Sikes et al. (1991), Eglinton et al. (1992), Conte & Eglinton (1993), Pelejero & Grimalt (1997), Rostek et al. (1997), Cacho et al. (1999) und Ishiwatari et al. (2001) aufgezeigt.

Der U_{37}^K - bzw. der $U_{37}^{K'}$ -Index ist vielfach gegen die Wachstumstemperatur der Alkenon synthetisierenden Coccolithophoriden kalibriert worden. Dies erfolgte an Laborkulturen, SPM, sowie an Sinkstofffallenproben und an Sedimenten. In den meisten Fällen wurde, aus den schon genannten Gründen, mit dem $U_{37}^{K'}$ -Index und nicht mit dem U_{37}^K - Index gearbeitet. Coccolithophoriden aus Laborkulturen beschrieben z. B. von Prahl & Wakeham (1987) und Prahl et al. (1988) über *E. huxleyi* und von Volkman et al. (1995) über *G. oceanica*. Prahl & Wakeham (1987) brachten in ihrer Arbeit ebenso SPM und Sinkstofffallenmaterial ein, wie auch Conte et al. (1992) und Conte & Eglinton (1993). Prahl et al. (1988) zeigte in einer Überarbeitung seiner bisherigen Daten (Prah & Wakeham, 1987) mit weiteren Messungen für den subtropischen Pazifik eine Bestätigung für ihre U_{37}^K -Kalibrierung. Hinzu kamen Arbeiten an Sedimenten, wie z. B. Sikes et al. (1991), Rosell-Melé et al. (1995b) und Müller et al. (1998). Die Temperaturkalibrierungen fanden für unterschiedliche Gebiete statt, wie z. B. für den Atlantik (Conte et al., 1992 ; Rosell-Melé et al., 1995b; und Müller et al., 1998), den Indischen Ozean (Sonzogni et al., 1997), den Pazifik (Prah & Wakeham, 1987; und Ohkouchi et al., 1999), den südlichen Ozean (Sikes & Volkman, 1993), das Südchinesischen Meer (Pelejero & Grimalt, 1997) und das Mittelmeer (Ternois et al., 1997). Die U_{37}^K -Kalibrierungen ergaben zumeist ein lineares Verhältnis für begrenzte Temperaturbereiche. Siehe als Beispiel für eine derartige Temperaturkalibrierungsgleichung Gl. 2.03 (Prah & Wakeham, 1987), wobei T für die Temperatur in °C steht und die Steigung die Dimension 1/°C besitzt.

$$U_{37}^K = 0,037 * T + 0,070 \quad (\text{Gl. 2.03})$$

Je nach Autor und Seegebiet variieren für die Gleichungen die Steigungen und Achsenabschnitte leicht. Conte et al. (1998) zeigen dagegen einen nichtlinearen Zusammenhang für die Kalibrierung. Hinzuzufügen bleibt noch, dass es sich bei den Temperaturen meistens um die (auf die entsprechenden Wassermassen bezogene) Jahresmitteltemperatur handelt. Nur wenige Autoren, so auch Rosell-Melé et al. (1995b) und Pelejero & Grimalt (1997), betrachten auch saisonale Temperaturunterschiede, welche jedoch strengen Grenzen unterliegen.

Bei den U_{37}^K – bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes handelt es sich um die beiden gebräuchlichsten Indizes. Wie bereits bei Conte & Eglinton (1993) diskutiert, existieren jedoch mehrere. Die Betrachtung aller Alkenone erfordert eine Erweiterung des Indexschemas, dass durch die U_{37}^K – und $U_{37}^{K'}$ -Indizes vorgegeben ist. Je nach Kettenlänge und Endglied ergeben sich die folgen-

den Indizes: $U_{38}^K Et^-$, $U_{38}^{K'} Et^-$, $U_{38}^{K'} Me^-$, U_{38}^K , $U_{38}^{K'}$, $U_{39}^K Et^-$, $U_{39}^{K'} Et^-$, $U_{39}^{K'} Me^-$, U_{39}^K , und $U_{39}^{K'}$ -Indizes. Die genaue Definition ist in Gleichungsform im Anhang zu Kap. 2 aufgeführt (Gl. 2.04 bis 2.13).

Die Verfolgbarkeit der Indizes, von der Blüte in der euphotischen Zone, dem Absinken in der Wassersäule und dem Verbleib im Sediment, bildet eine Analogie zu der der Coccolithophoriden bzw. der von ihnen gebildeten Aggregate. Die Blüten decken einen Zeitintervall von Tagen bis Wochen ab. In der Wassersäule beträgt die Sinkgeschwindigkeit nach Conte et al. (1995a) 75 bis 100 m/d. Dies deckt sich mit der Angabe, dass bei einer Wassertiefe von ca. 6.000 m (33°N/22°W) die alkenonbehafteten Partikel innerhalb von 2 bis 3 Monaten den Ozeanboden erreichen (Sanders, 1997).

Alkenone haben einen großen Anteil am organischen Material der Coccolithophoriden. Je nach Autor wird dieser Anteil mit $8\% \pm 2,9\%$ angegeben (Prahl et al., 1988). Conte et al. (1995b) beziffert den prozentualen Anteil der Alkenone und Alkenoate am zellulären organischen Kohlenstoff mit 2,5% bis 15%. Epstein et al. (1998) beschreiben einen Alkenongehalt von 15 pg Alkenone pro Zelle.

Der Abbau und die frühe Diagenese von Alkenonen werden in Prahl & Muehlhausen (1989), Prahl et al. (1993), Sun & Wakeham (1994), Conte et al. (1995a), Rontani et al. (1997), Teece et al. (1998) und Harvey (2000) diskutiert. Die Autoren zeigen, dass kein oder ein vernachlässigbar geringer Einfluss auf das Untersättigungsmuster durch den Abbau der Alkenone zu beobachten ist. Der Grund dafür ist ein gleichmäßiger Abbau der unterschiedlichen Alkenone sowie eine relative Resistenz gegen Abbau, im Vergleich zu POC (*particular organic carbon*), welche mit einer geringen Löslichkeit und der ungewöhnlichen Z-Bindung der Doppelbindungen in den Molekülen begründet wird (Grimalt et al., 2000). Nur Freeman & Wakeham (1992) diskutierten, dass das $C_{37:4}$ -Alkenon forciert abgebaut wird. Gong & Hollander (1999) zeigen größere Abbaueffekte auf. Von Epstein et al. (1998), Conte et al. (1998) und Popp et al. (1998a) wird zusätzlich erörtert, inwieweit physiologische Faktoren die U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Signale beeinflussen. Auch hier sind die Einflüsse eher gering.

Große Alkenonmengen, durch starke Blüten und hohen Anteil der Alkenone in den Zellen bedingt, in Kombination mit einer relativ schlechten Abbaubarkeit, und somit einem Erhalt des Untersättigungsmusters, bewirken eine gute Verfolgbarkeit des U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Signals von der Entstehung bis zur Einlagerung ins Sediment. Beeinträchtigt wird die Qualität der SST-Bestimmung mittels des U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indexes nur durch drei Faktoren: genetische Unterschiede der unterschiedlichen Coccolithophoriden (Conte et al., 1998), Beeinflussung von Nährstoffkonzentrationen in den Wachstumsstadien (Epstein et al., 1998) und der Aufarbeitung der Proben (Villanueva & Grimalt, 1996) und siehe dazu auch Kap. 3).

Mit Alkenonen ist es auch möglich die Produktivität in den Ozeanen abzuschätzen (z. B. Prahl & Muehlhausen, 1989; Kennedy & Brassell, 1992; Ohkouchi et al., 1999 ; Weaver et al., 1999 und Sicre et al., 2000). Für den Nordatlantik z. B. konnte die enge Beziehung zwischen der Konzentration von Alkenonen und der Zellanzahl von *E. huxleyi* gezeigt werden (Conte et al., 1995a). Dadurch ist es möglich, Alkenone als Indikator für Prynesiophyten zu benutzen, und dies wiederum auf die Produktivität zu beziehen (Brassell, 1993). Z. B. diskutieren Villanueva et al. (1998b) präzessionale Zyklen der Produktivität im Nordatlantik. Rostek et al. (1997) zeigen in einer Arbeit über die Arabische See eine qualitative Rekonstruktion der Paläoproduktivität an zwei Sedimentkernen u. a. unter Verwendung der Konzentration und des Flusses von Alkenonen.

Alkenone werden auch häufig als beschreibendes Hilfsmittel in der Paläoozeanographie eingesetzt. Rosell-Melé et al. (1998) z. B. kartierten Alkenone im Nordatlantik und schlossen daraus auf Wassermassen, Eisbedeckungen und die Lage der arktischen Front. Ebenfalls mittels Alkenonen diskutierte Rosell-Melé (1998) ein Salzgehaltsproxy für höhere geographische Breiten im Nordatlantik und Süßwasserzufuhr in den Nordatlantik in der letzten Eiszeit (Rosell-Melé et al., 2002). Die Alkenone bieten die Möglichkeit kurzzeitige klimatische Ereignisse, wie z. B. dem El Niño (McCafrey et al., 1990 und Kennedy & Brassell, 1992), näher zu charakterisieren.

Die neuste Anwendung der Alkenone, die derzeit viel diskutiert wird und der in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk gelten soll, ist die Rekonstruktion des Partialdruckes von Kohlendioxid ($p\text{CO}_2$) im Meerwasser, anhand der stabilen Kohlenstoffisotope der Alkenone (siehe auch Kap. 2.2). Eine Abschätzung für den $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser der Ozeane ist auf der Basis der isotopischen Komposition der Kohlenstoffatome des $\text{C}_{37:2}$ -Alkenons möglich (Jasper & Hayes, 1990 und Jasper et al., 1994). Unter bestimmten Randbedingungen wird dies auch für Rekonstruktionen z. B. für das späte Quartär und Miozän verwendet (Jasper & Hayes, 1990; Andersen et al., 1999; Pagani et al., 1999a und Pagani et al., 1999b).

2.1.4 Kohlendioxid und mariner Kohlenstoffkreislauf

Wie im IPCC-Bericht („The Intergovernmental Panel on Climate Change“) u.a. dokumentiert, stieg der Anteil des Kohlendioxides in der Atmosphäre von einem vorindustriellen Wert von 280 ppm auf mehr als 360 ppm an. In Abb. 2.06 sind Daten von Neftel et al. (1985), Friedli et al. (1986), Keeling et al. (1995) und Whorf & Keeling (1998) dargestellt, die den CO_2 -Anstieg in der Atmosphäre zeigen. Hauptsächlich wird dies auf den anthropogenen Eingriff in das CO_2 -System, der vermehrten Verbrennung von fossilen Brennstoffen und der Rodung von Wäldern im Zuge der Industrialisierung zurückgeführt. In Anbetracht des heutigen Lebens bildet die Störung des „steady state“ (innerhalb des Holozäns) des globalen Kohlenstoffkreislaufes durch den derzeitigen CO_2 -Konzentrationsanstieg sowie die dadurch

bedingte verstärkte Absorption der Infrarotrückstrahlung einen massiven Eingriff in die Strahlenbilanz unserer Erde, was eine globale Erwärmung zur Folge hat.

Die Atmosphäre und die Ozeane stehen u.a. über Gasaustausch, zu welchem auch der CO₂-Transport gehört, in Verbindung. Zwei Prozesse transportieren den von der Atmosphäre aufgenommenen Kohlenstoff aus den oberen Wassermassen in die Tiefe der Ozeane, die physikalische Pumpe (Bildung von Zwischen- und Tiefenwasser) und die biologische Pumpe. Die physikalische Pumpe, auch Löslichkeitspumpe genannt, ist aufgrund geringerer Temperaturen meist in höheren geographischen Breiten aktiv. Bei geringen Wassertemperaturen wird das CO₂ aus der Atmosphäre im Ozeanwasser gelöst und mit der Bildung von Tiefenwasser abtransportiert. Erst beim Auftauchen dieser Wassermassen an die Ozeanoberfläche in wärmeren Gebieten wird das CO₂, wieder an die Atmosphäre abgegeben, da mit steigender Temperatur die Löslichkeit sinkt. Mit der biologischen Pumpe wird Kohlenstoff über Fotosynthese fixiert und dabei von der anorganischen Form in die organische überführt. Der pCO₂ erniedrigt sich im Wasser durch den Verbrauch von CO₂. Der größte Teil des so produzierten partikulären Materials wird in der Deckschicht wieder abgebaut. Nur max. 10% des Materials sinken ab und erreichen in Form von „fecal pellets“ oder „marine snow“ das Sediment.

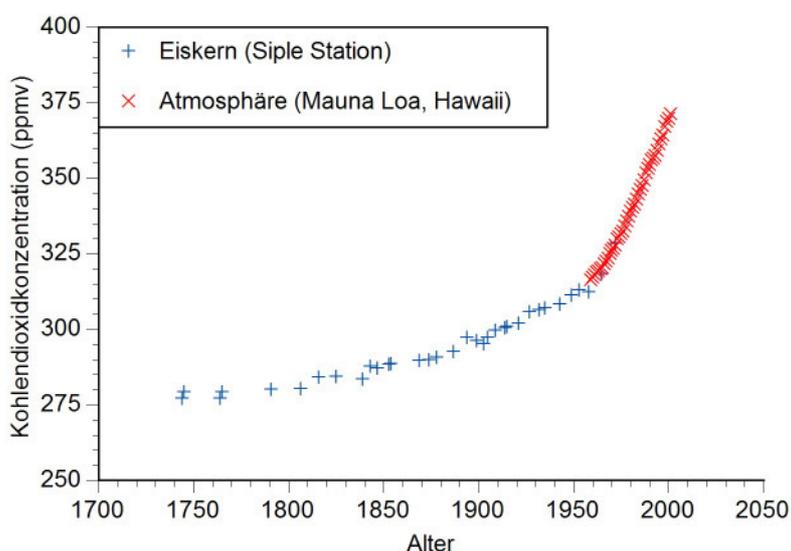


Abb. 2.06: Historische CO₂-Aufzeichnungen der „Siple Station“, Eiskerndaten aus Neftel et al. (1985) und Friedli et al. (1986) / CO₂-Aufzeichnungen vom Mauna Loa (Hawaii), Atmosphärendaten von Keeling et al. (1995) und Whorf & Keeling (1998). Die Daten sind verfügbar unter <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/contents.htm>.

Während einer Coccolithophoridenblüte wird bei der Bildung der Coccolithen aufgrund der Kalzifizierung aus Kalzium und Bikarbonat, Kalziumkarbonat, Wasser und CO₂ (siehe Gl. 2.14):



Das freiwerdende Kohlendioxid steht zum einen vermutlich der Alge wieder für die Fotosynthese zur Verfügung und wird auch an das umgebende Wasser abgegeben, wodurch der CO_2 -Gehalt im Wasser und damit auch der $p\text{CO}_2$ steigt (Purdie & Finch, 1994; und Totterdell, 1993). Holligan et al. (1993) schreibt über eine Coccolithophoridenblüte im Nordatlantik, dass diese ($1 \cdot 10^6$ t Kalzit-C) eine signifikante Wirkung auf den Zustand des CO_2 -Systems hat. Dies ist hervorgerufen durch den relativen Anstieg von bis zu $50 \mu\text{atm}$ im Oberflächen- $p\text{CO}_2$ (in Verbindung mit Alkalinitäts- und Wassertemperaturschwankungen). Aus diesem Verständnis wurde postuliert, dass der atmosphärische Paläo- $p\text{CO}_2$ nicht nur auf der Ozeanzirkulation beruht, sondern auch aus Schwankungen in der biologischen Produktivität bzw. Chemie basiert (u. a. Andersen et al., 1999 und Sarnthein et al., 1988).

2.2 Kohlenstoffisotope

Das natürliche Vorkommen der stabilen Kohlenstoffisotope besteht aus dem ^{12}C -Isotop mit 98,89% und dem ^{13}C -Isotop mit 1,11 %. Das Vorkommen dieser Isotope bietet eine Möglichkeit, den Kohlenstoffkreislauf zu untersuchen. Bei der Quantifizierung wird ein Verhältnis von ^{13}C zu ^{12}C angegeben. Um Proben vergleichen zu können, wird das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis einer Probe mit dem PDB - Standard (*Peedee belemnite*) nach Craig (1953), bzw. mit dessen umgerechneten Nachfolger [$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} = 0,0112372$], ins Verhältnis gesetzt und als Delta-Notation (δ) angegeben (vergleiche Gl. 2.15). Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert gibt dann die relative Differenz im Isotopenverhältnis an, z. B. hat atmosphärisches CO_2 einen Wert von -7‰ (Broecker, 2002).

$$(\delta^{13}\text{C})_{\text{Probe}} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}} * 1000 \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Die größeren Werte von $> +20\text{‰}$ zeigen Karbonate auf und die kleineren Werte von $< -80\text{‰}$ Methanproben (Matschullat et al., 1997). Wie an den beiden Extrembeispielen zu erkennen ist, differieren die Kohlenstoffreservoirs isotopisch deutlich voneinander. Diese Differenzen entstammen den unterschiedlichen Fraktionierungsprozessen. Ionenaustauschprozesse unter chemischen Gleichgewichtsbedingungen im System Luft- CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} führen zur Anreicherung vom ^{13}C in Karbonaten. Kleinere Werte dagegen ergeben sich durch die kinetische Isotopenfraktionierung bei der Fotosynthese, der Bildung von organischem Kohlenstoff, mit einem Shift von ca. 20‰ zu kleineren Isotopenwerten hin. Dabei wird ^{12}C bevorzugt und ^{13}C diskriminiert. Dies erfolgt in zwei Schritten, der Diffusion von CO_2 in die Zelle und bei der enzymatischen synthetischen Fixierung, wobei die Fixierung die stärkere Fraktionierung hervorruft. Bei der Bildung von organischem Kohlenstoff ergeben sich typi-

sche Werte mit -34‰ bis -24‰ für C_3 -Pflanzen (z. B. marines Phytoplankton) und -19‰ bis -6‰ für C_4 -Pflanzen (z. B. terrestrische Pflanzen) (Wong & Skackett, 1978). Weitere Werte für $\delta^{13}C$ siehe Abb. 2.07 aus Clark & Fritz (1997).

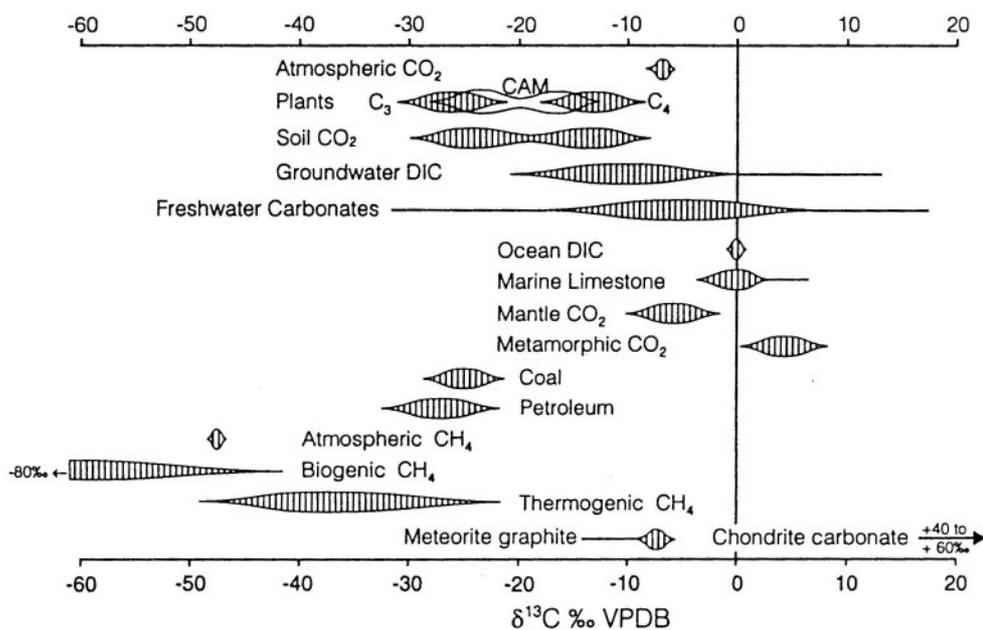


Fig. 5-1 Ranges for $\delta^{13}C$ values in selected natural compounds. Especially noteworthy is the spread in ^{13}C seen in different plant groups and the resulting soil CO_2 .

Abb. 2.07: Bereiche für $\delta^{13}C$ in ausgesuchten natürlichen Komponenten. Besonders bemerkenswert ist die Spannweite von $\delta^{13}C$ in unterschiedlichen Pflanzengruppen und dem resultierenden Boden- CO_2 (aus Clark & Fritz, 1997), in dieser Graphik ist $\delta^{13}C$ als Vienna PDB angegeben.

Für den modernen Ozean sind Beziehungen zwischen der Komposition von stabilen Kohlenstoffisotopen partikulären organischen Materials ($\delta^{13}C_{org}$) und der Konzentration von gelöstem molekularem CO_2 etabliert (in Anlehnung an Degens et al., 1968). Diese Beziehungen können genutzt werden, um Aussagen über die Zusammensetzung des Ozeanwassers aus der Vergangenheit, bezüglich des Kohlenstoffes, zu treffen. Nachdem Rau et al. (1982) belegen konnten, dass das $^{13}C/^{12}C$ -Verhältnis von Plankton mit den geographischen Breiten variiert, zeigen Rau et al. (1989) und Rau (1994) eine negative lineare Korrelation von gelöstem molekularem $[CO_2(aq)]$ zu $\delta^{13}C_{org}$ mit einer Unsicherheit von $2 \mu\text{Mol}$, die temperaturabhängig scheint. Andere Autoren, wie z. B. Popp et al. (1989) und Freeman & Hayes (1992), zeigen eine logarithmische Form der $\delta^{13}C_{org} - [CO_2(aq)]$ - Beziehung auf (siehe Gl. 2.16).

$$\varepsilon_p = (-17,0 \pm 2,2) \log[CO_2(aq)] + 3,4 \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Die Beziehung zwischen $\delta^{13}C_{POC}$ und $[CO_2(aq)]$ ist nicht eindeutig zu beschreiben, da etliche andere Faktoren die Kohlenstoffisotopenfraktionierung des Phytoplanktons ebenso beeinträchtigen können: Kohlenstoffquelle, Metabolismus, Wachstumsraten und Lichtabhängigkeit (Raven et al., 1993 ; Laws et al., 1995; Thompson & Calvert, 1995 und Popp et al., 1998b). Um die Beziehung zwischen $\delta^{13}C_{POC}$ und $[CO_2(aq)]$ zu beschreiben, sind unterschiedliche Modelle vorgeschlagen worden (z. B. Popp et al., 1989; Jasper & Hayes, 1990, Hollander & McKenzie, 1991; Freeman & Hayes, 1992; Rau et al., 1992; Hayes, 1993; Jasper & Hayes, 1994 und Rau, 1994). Weil aber die Kohlenstofffixierung durch Fotosynthese im Plankton quasi in einem offenen System stattfindet, ist die isotopische Differenz von gelösten CO_2 zum Fotosynthat anzunehmen mit:

$$\varepsilon_p \equiv 10^3 \left[\frac{(\delta_d + 1000)}{(\delta_p + 1000)} - 1 \right] \quad (\text{Gl. 2.17}),$$

nach Freeman & Hayes (1992) und Popp et al. (1989) (siehe Gl. 2.16 und 2.17). Dabei gilt für Gleichungen 2.16 und 2.17 sowie alle folgenden, dass ε_p der isotopische Effekt, assoziiert mit der Kohlenstofffixierung ist, δ_d die Kohlenstoffisotopenkomposition des gelösten Kohlendioxides und δ_p die Kohlenstoffisotopenkomposition des Fotosynthats. Einige artspezifische ε_p 's sind bei Hinga et al. (1994) aufgezeigt. Popp et al. (1989) haben nachgewiesen, dass sich ε_p auch wirklich auf das gelöste CO_2 bezieht, in diesem Falle die Hauptquelle für Kohlenstoff. δ_d kann indirekt abgeschätzt werden durch das $\delta^{13}C$ aus Kalkschalen von planktonischen Foraminiferen, siehe z. B. Müller et al. (1994) und Gl. 2.18.

$$\delta_d = (\delta^{13}C_{G.ruber} + 0,5\text{‰}) - \varepsilon_{b(a)}, \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Dabei sind die 0,5‰ die Differenz zwischen $\delta_{\Sigma CO_2}$ und dem δ_F der verwendeten Foraminifere *Globigerinoides ruber* (Müller et al. (1994) und Referenzen darin) und $\varepsilon_{b(a)}$ die temperaturabhängige Kohlenstoffisotopenfraktionierung zwischen $CO_2(aq)$ und Bikarbonat, bestimmt nach Mook et al. (1974).

Als Aussage bleibt zusammenzufassen, dass sich die isotopische Fraktionierung mit abschwächender CO_2 -Konzentration verringert bzw. bei höherer CO_2 -Konzentration eine höhere isotopische Fraktionierung stattfindet (z. B. Arthur et al., 1985 ; Dean et al., 1986 und Popp et al., 1989).

Rau et al. (1991) folgert, nach Beobachtungen im modernen Ozean, dass die CO_2 -Konzentration verglichen mit $\delta_{C_{org}}$ und Abschätzungen für C_{org} folgende Gleichungen (2.19 und 2.20) ergeben:

$$\delta_p = \delta_{C_{org}} - 1 \quad (\text{Gl. 2.19})$$

$$\delta^{13}C_{org\text{ Plankton}} = (-0,8 * [CO_2(aq)]) - 12,6 \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Für Gl. 2.20 gilt, dass $[CO_2(aq)]$ in μMol pro Liter angegeben ist. Daraus lässt sich mittels Gl. 2.21 der pCO_2 des Oberflächenwassers abschätzen, wobei α die von Temperatur und Salzgehalt abhängige Löslichkeitskonstante von CO_2 ist (Weiss, 1974).

$$[CO_2(aq)]_{\text{Oberflächenwasser}} = pCO_{2\text{Oberflächenwasser}} * \alpha \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Daraus resultiert der Proxy molekulares CO_2 im Ozeanoberflächenwasser, ermittelt durch $\delta^{13}C$ von sedimentierendem organischen Material. Diese Art der Abschätzung wurde bis in geologische Zeitbereiche ausgeweitet, einige Beispiele zeigen Jasper & Hayes (1990), Jasper & Hayes (1994) und Rau (1994).

Etlche Arbeiten sind zu diesem Thema verfasst worden, so z. B. Degens et al. (1968), Rau et al. (1991), Jasper & Gagosian (1993), Müller et al. (1994), Bentaleb et al. (1998) und Kienast et al. (2001). Allen zuvor genannten Arbeiten ist neben der Rekonstruktion von pCO_2 auch die kritische Auseinandersetzung mit den bisherigen Aussagen gemein. Eine Grundlage für den Erfolg dieser Anwendung ist, dass nur mariner organischer Kohlenstoff gemessen werden soll. Hinzu kommt, dass sich das organische Material, während des Transports durch die Wassersäule, sowie während der Verweilzeit im Sediment metabolisch und diagenetisch verändern kann. Bei der Arbeit von Müller et al. (1994) über das Angolabecken wird dies als Grundannahme ausgeschlossen und folglich wird $\delta^{13}C_{org}$ direkt zu δ_d . Ein weiterer wichtiger Punkt ist die floristische Planktonvergesellschaftung. So zeigt Bentaleb et al. (1998) in einer Studie über den Indischen Ozean, dass die Florenzusammensetzung dabei eine maßgebende Rolle spielt. In diesem Fall ergaben sich gravierende Unterschiede von einer durch Diatomeen dominierten Flora zu einer durch Coccolithophoriden dominierten Flora. Ebenso warnt Pancost et al. (1999) für den Auftriebsbereich davor, nichtspezifische Komponenten für $\delta^{13}C$ -Interpretationen hinsichtlich pCO_2 zu verwenden. Weitere Effekte, wie Kohlenstofffixierung (Descolas & Fontugne, 1985), Wachstumsrate (z. B. Hollander & McKenzie, 1991; Laws et al., 1995 und Bidigare et al., 1997), Zellgeometrie (Popp et al., 1998b), Zelldurchlässigkeit (Badger et al., 1985), Temperatur (Degens et al., 1968) und die Beleuchtungsdichte (z. B. Thompson & Calvert, 1995) können die Kohlenstoffisotopie beeinflussen.

2.2.1 Kohlenstoffisotope an Alkenonen

Die oben beschriebenen Kritikpunkte werden auch bei Jasper & Gagosian (1993) aufgegriffen. Die Autoren verweisen, der Kritik folgend, auf gezielte Substanzen innerhalb des organischen Kohlenstoffes. Einzelne, nur marin produzierte Substanzen statt einer

Sammelkomponente (C_{org}) zu untersuchen, schließt einen terrigenen Beitrag innerhalb des C_{org} aus. Es ist auch zu erwarten, dass ein zusammengesetztes Signal aus unterschiedlichen Substanzen weniger Aussagekraft besitzt als das einer diskrete Substanz. Alkenone bieten hierfür eine sehr gute Möglichkeit, da sie im marinen Milieu gut erforscht sind. Es ist möglich, Alkenone gezielt zu beproben und auf ihre isotopische Zusammensetzung der Kohlenstoffatome hin zu untersuchen. Auch Popp et al. (1998a) beschrieb sie als idealen Marker für Kohlenstoffisotopie.

Jasper & Hayes (1990) verfolgten als erste die oben beschriebene pCO_2 -Rekonstruktion mittels Alkenonen. Dafür setzten die Autoren Gl. 2.16 in Gl. 2.22 und 2.23 um, wobei die „+3,8“ in Gl. 2.22 die Abreicherung von ^{13}C der Alkenone gegenüber des gesamten Algenzellmaterials ist (Wert aus Laboruntersuchungen mit *E. huxleyi*). Diese Abreicherung wird bei Degens et al. (1968) mit „4“ und bei Popp et al. (1998a) mit „4,2“ angegeben.

$$\delta_p = \delta_{37:2-Alkenon} + 3,8 \quad (\text{Gl. 2.22})$$

$$\delta_d = \delta_{G.ruber} - 8,3 \quad (\text{Gl. 2.23})$$

In einer weiteren Bearbeitung (Jasper et al., 1994) zeigen die Autoren eine pCO_2 -Betrachtung aus drei Seegebieten mit ihren unterschiedlichen Randbedingungen und fassen die Zusammenhänge in einer Graphik zusammen (siehe Abb. 2.08). Die Graphik zeigt anschaulich das Zusammenspiel der unterschiedlichen $\delta^{13}C$ -Werte, aus denen ε_p hervorgeht. ε_p führt wiederum über die Menge an $CO_2(aq)$ zu einem pCO_2 . Weitere Veröffentlichungen zu diesem Thema benutzen diese Rekonstruktion vom pCO_2 nur für das jeweilige Seegebiet und somit für bestimmte Bedingungen (Jasper & Hayes, 1994; Andersen et al., 1999; Pagani et al., 1999a und Pagani et al., 1999b).

Es finden sich aber auch Einschränkungen (u. a. aufgezeigt in den Veröffentlichungen des „International Alkenone Workshop“ 1999 in Woods Hole). So zeigten schon Freeman & Wakeham (1992) an einem Beispiel des Schwarzen Meeres, dass der Isotopenwert der Alkenone sich mit zunehmender Tiefe verändert. Weiter fanden Riebesell et al. (2000a) und Eek (2000) bei isotopischen Untersuchungen verschiedener Stoffe an *E. huxleyi*, u. a. Alkenone, dass die Wachstumsbedingungen vom Licht abhängen. Es ist noch nicht genügend über die Alteration der Alkenone während der frühen Diagenese bekannt, z. B. auch über selektiven Abbau des $C_{37:4}$ -Alkenons. So zeigen spezielle Gebiete mit höheren Temperaturen, wie hydrothermale Öffnungen, schnelleren Alkenonabbau. Alkenone erfahren den größten Wandel in der Wassersäule und im Oberflächensediment. Ebenso herrscht Unwissenheit über die Partikel, welche die Alkenone transportieren. Im Zusammenhang mit den Sedimentationsprozessen und der Bioturbation kann aufgrund der Größenunterschiede der

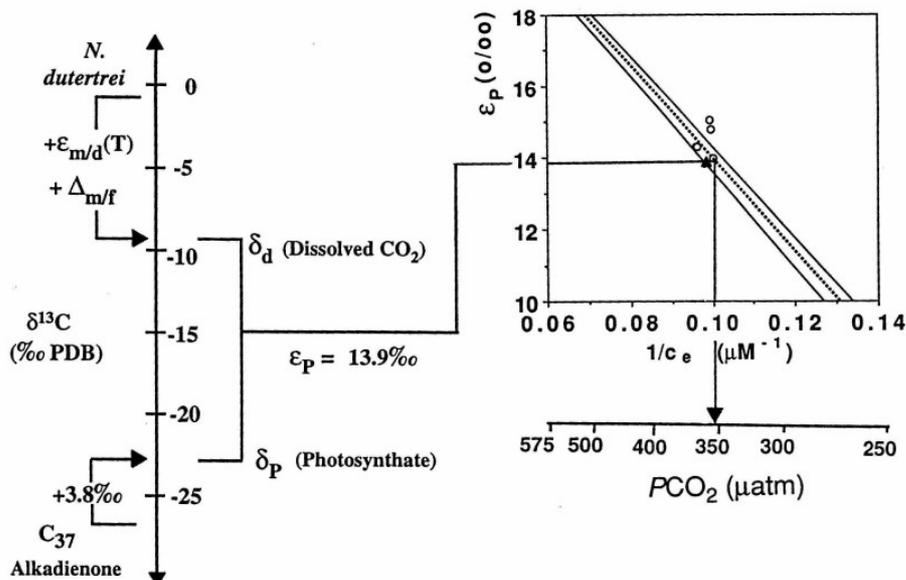


Abb. 2.08: Skizzierung der Kalkulation von Equilibrium, oder paläoozeanische $p\text{CO}_2$ -Werte von der photosynthetischen Fraktionierung des CO_2 (ϵ_p) aus Jasper & Hayes (1994): $\epsilon_{m/d}^{(T)}$ entspricht dem temperaturabhängigen Equilibrium – Fraktionierungsfaktor, $\Delta_{m/f}$ dem isotopischen Unterschied zwischen equilibriertem Kalzit und Foraminiferenkalzit und C_e der Konzentration vom gelösten CO_2 .

Proxyträger (z. B. Foraminiferen gegen Coccolithophoriden) eine unterschiedliche Sedimentation erfolgen, sodass nicht zeitgleich entstandene Proxyträger in ein Beprobungsabschnitt gelangen. Noch ist wenig bekannt über die Saisonalität der Alkenone. Die Linearität der U_{37}^K – bzw. $U_{37}^{K'}$ - Kalibrierung gilt nicht für extreme Temperaturen! Nach Bidigare et al. (1997) spiegelt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Alkenone auch Wachstumsraten, Nährstoffpegel und Konzentration von gelösten CO_2 wider. Somit wird bei $p\text{CO}_2$ -Betrachtungen aus Alkenonen auch ein Proxy für Nährstoffkonzentration, Wachstumsraten und/oder Produktivität nötig. Licht ist nach Riebesell et al. (2000c) ein weiterer wichtiger kontrollierender Faktor. Der Fraktionierungsfaktor ϵ_p zeigt eine Phosphatabhängigkeit.

Alles zusammen betrachtet bleibt festzuhalten, dass eine Berechnung von ϵ_p zur weiteren Kalkulation von $p\text{CO}_2$ in Form einer global gültigen Form mit allen kontrollierenden Faktoren noch nicht veröffentlicht wurde.

3. Material und Methoden

3.1 Untersuchungsgebiete

Diese Arbeit beinhaltet Probandaten, die aus zwei Probennahmegebieten stammen. Die Proben aus dem ersten Probennahmegebiet, dem Skagerrak, dienen der Materialgewinnung von Alkenonen aus einer Coccolithophoridenblüte für methodische Untersuchungen. Das Hauptarbeitsgebiet ist der nordöstliche Nordatlantik im Bereich der Azorenfront. Die durchgeführten Expeditionen, um Daten und Proben für diese Arbeit zu sammeln, sind in Tab. 3.01 aufgeführt. Die Grunddaten der Expeditionen befinden sich im Anhang zu Kap. 3 in Tab.3.02 bis Tab. 3.06.

Tab. 3.01: Aufstellung der Expeditionen zur Proben- und Datengewinnung für diese Arbeit.

Expedition	Zeitraum	von - nach
Meteor 36-2	21.06. - 18.07.1996	Las Palmas (Gran Canaria / Spanien) - Bergen (Norwegen)
Poseidon 259	10.04. - 21.04.2000	Las Palmas (Gran Canaria / Spanien) - Leixoes (Portugal)
Alkor 159	04.05. - 12.05.2000	Kiel - Skagerrak - Kiel
Poseidon 267	13.01. - 29.01.2001	Kiel - Funchal (Madeira / Portugal)
Poseidon 268	31.01. - 12.02.2001	Funchal (Madeira / Portugal) - Las Palmas (Gran Canaria / Spanien)
Poseidon 283-2	11.02. - 25.02.2002	Ponta Delgada (San Miguel / Portugal) - Las Palmas (Gran Canaria / Spanien)

Der Skagerrak (siehe auch Abb. 3.01) verbindet die Nordsee, ein Nebenmeer des Nordatlantiks, mit der brackischen Ostsee. Er wird im Norden durch Norwegen, im Süden durch die dänische Halbinsel Jütland begrenzt. Im Westen befindet sich die Nordsee (westlich von 7°E), die auch den Skagerrak dominiert und im Osten das Kattegatt. Das glazial erosiv entstandene Beckenrelief des Skagerraks zeichnet sich durch eine steil abfallende Nordflanke und eine sanfte Südflanke aus. Als jüngste Ablagerungen des Holozäns findet man Sedimente, die unter vollmarinen Bedingungen eingetragen wurden. Die Möglichkeit hierfür bildete vor etwa 8.000 Jahren die Ausbildung des Zirkulationsmusters der Nordsee (Hass, 1994). Die Wassertiefen reichen bis über 700 m im Skagerraktief. Die Oberflächenströmung richtet sich von Nordost bis Ost. Phytoplankton wird vermehrt von März bis Oktober produziert, bedingt durch die Verfügbarkeit von Nährstoffen, die Lichteinstrahlung, die Wassertemperatur und die Durchmischung der Wassersäule. In diesen Zeitraum fallen eine starke Frühlingsblüte und eine etwas schwächere Herbstblüte (Poulsen, 1991). Dieses Seegebiet ist mit den norwegischen Fjorden und dem subarktischen Nordatlantik bekannt für ausgeprägte Coccolithophoridenblüten vom Frühjahr bis hin zum Sommer (Berge, 1962 und Brown & Yoder, 1994).

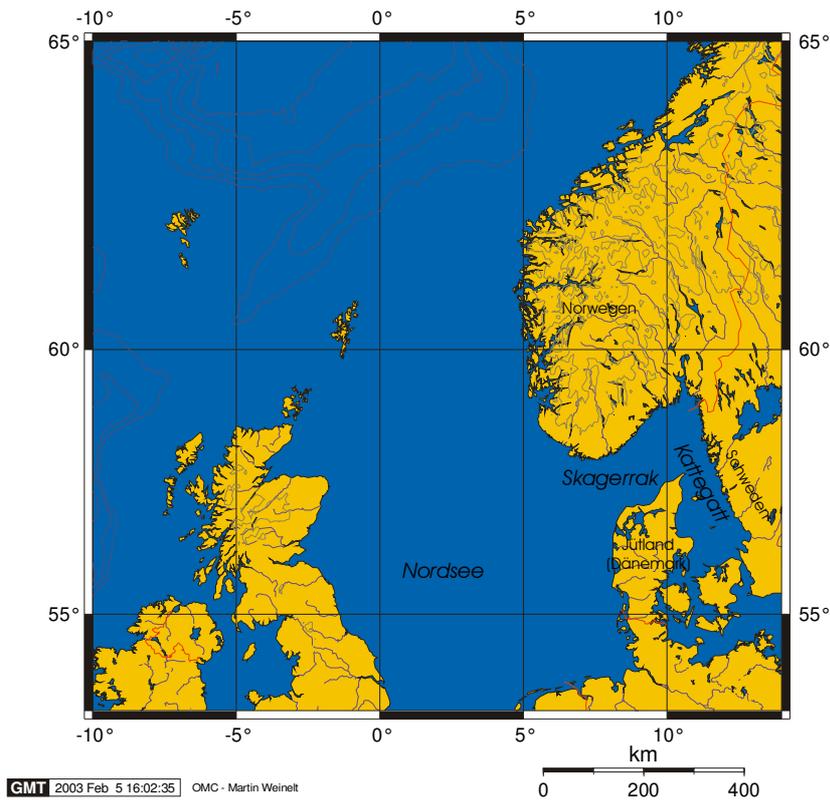


Abb. 3.01: Skagerrak: Kartenausschnitt von 65°N/10°W bis 53°N/14°E.

Das Madeirabecken (siehe auch Abb. 3.02) liegt im offenen Ozean des subtropischen Nordostatlantiks bei den Azoren und den Kanarischen Inseln. Begrenzt wird es durch die Azorenschwelle im Norden, den nordwestlichen Rand des afrikanischen Kontinentes im Osten, die Kap Verde Schwelle im Süden und die Flanke des mittelozeanischen Rückens im Westen. Die Entfernung zu Schelfgebieten ist groß (>350 sm), wodurch der lateral-advective Eintrag aus den Schelfgebieten in das Becken, mit Wassertiefen um 5.000 m, sehr gering ist. Die Sedimentation für das „Madeira Abyssal Plateau“ wird bei Weaver (2003) mit einem Sedimentationswechsel zwischen dünnen (im Zentimeterbereich), pelagischen Einheiten und mächtigen Turbiditlagen (bis zu mehreren Metern) beschrieben. Dabei wird der Beginn der Beckenfüllung mit dem frühen Miozän angegeben. Die Turbidite haben nach Weaver et al. (1992) drei Quellen: Organisch-reiches Material wird vom Nordwestrand Afrikas geliefert, vulkanisches Material stammt von den Kanarischen Inseln und karbonatisches Material von den Hyeres/Cruiser Seamounts. Die Sedimentationsraten in den pelagischen Sedimentationsgebieten variieren nach Searle et al. (1987) von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mm/a bis $6 \cdot 10^{-6}$ mm/a. Das Madeirabecken befindet sich nach Sathyendranath et al. (1995) im östlichen Teil des Subtropenwirbels, der wiederum in der West-Wind Domain liegt. Im Norden fließt der Azorenstrom, im Osten grenzt es an die Küstenregion, im Süden an die subtropische Konvergenz und im Westen an die Eddyfelder. Die winterlich durchmischte Schicht wird je nach Autor von 100 m (Ducklow & Harris, 1993) bis 160 m (Woods, 1987) angegeben und der Jahresgang wird als relativ schwach ausgeprägt beschrieben (Ducklow & Harris, 1993). Das Oberflächenwasser

fließt nach Südosten. In dem oligotrophen Gebiet beträgt die Primärproduktion ca. $137 \text{ gC/m}^2\text{a}$ (Sathyendranath et al., 1995).

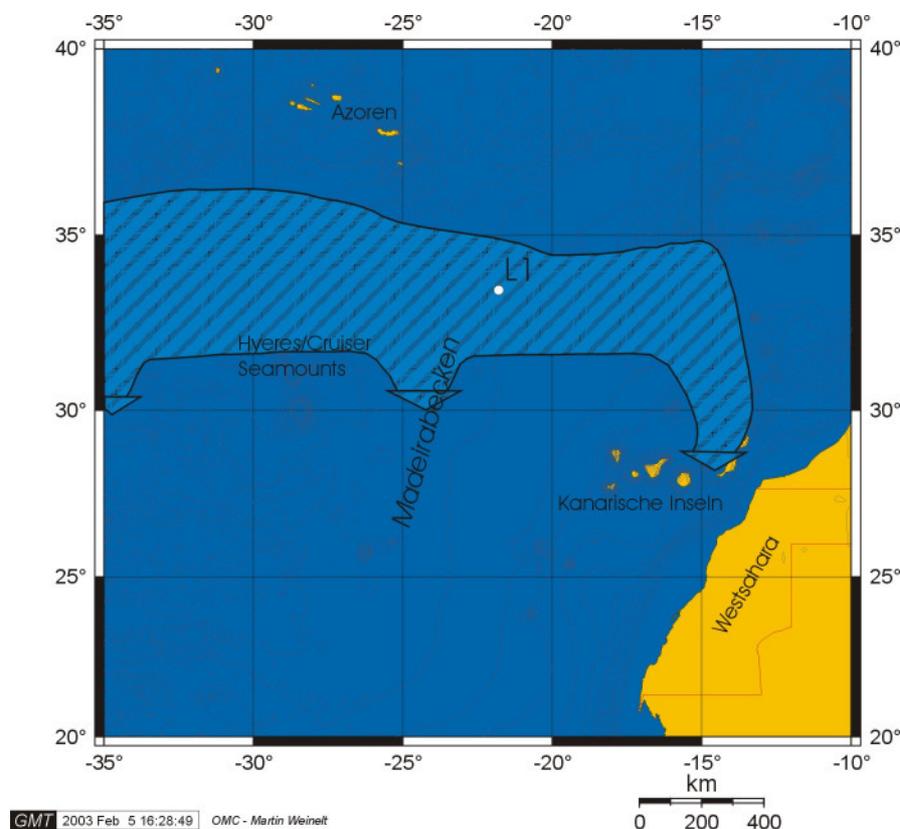


Abb. 3.02: Madeirabecken: Kartenausschnitt von $40^\circ\text{N}/35^\circ\text{W}$ bis $20^\circ\text{N}/10^\circ\text{W}$. Die Pfeile markieren das Azoren-Strom-System, nachgezeichnet nach Klein & Siedler (1989) und Schiebel et al. (2002a).

Seit einigen Jahren schon wird das Madeirabecken wissenschaftlich untersucht, u. a. durch das IfM (Institut für Meereskunde) an der Universität Kiel. Eine zentrale Anlaufstelle für alle Expeditionen war die Position $33^\circ\text{N}/22^\circ\text{W}$ (Station L1). Station L1, mit einer Wassertiefe von ca. 5.300 m, ist eine JGOFS-Station (Joint Global Ocean Flux Study), auf der jährlich seit 1980 eine Langzeitverankerungen mit physikalischen Messgeräten vom IfM ausgebracht werden. Seit 1993 sind ebenfalls in der Verankerung SF (Sinkstofffallen) für Partikelflussmessungen integriert. Dieses Gebiet um die Station L1 bezieht das Oberflächenwasser aus dem Azorenstrom (Müller & Siedler, 1992).

3.2 Proben

Auf den oben erwähnten Expeditionen wurden Proben für spätere Aufarbeitungen und Messungen im Labor gewonnen bzw. es konnte direkt (*in-situ*) gemessen werden. Es ergaben sich je nach Expedition unterschiedliche Zusammenstellungen an Proben für Alkenone und Begleitparameter sowie für *in-situ*-Messungen (vergleiche Tab. 3.07 und Tab. 3.08). Neben den Alkenonproben aus Oberflächenwasser, Sinkstofffallenmaterial und Sediment sind Pro-

ben für SPM (*Suspended Particular Material*), POC (*Particular Organic Carbon*), DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*), Chlorophyll, Nährstoffe, $\delta^{13}C_{POC}$ aus SPM, das Karbonatsystem und Coccolithophoridenproben für die Mikroskopie genommen worden. *In-situ* gemessen wurden die Temperatur, der Salzgehalt, die Fluoreszenz, der Sauerstoffgehalt (in Verbindung mit der CTD [*Conductivity Temperature Depth*]) und der pCO_2 (*Partialdruck vom CO_2*).

Tab. 3.07: Auflistung der gewonnenen Probenarten für diese Arbeit.

Probennahme für		Expedition					
		Meteor 36-2	Poseidon 259	Alkor 159	Poseidon 267	Poseidon 268	Poseidon 283-2
Alkenone	Sediment	x		(x)			
	Sinkstofffallenmaterial		x			x	x
	Oberflächenwasser		x	x	x	x	x
	Wasser aus der Wassersäule			x	x	x	x
SPM				x	x	x	x
POC				x	x	x	x
DIC					x	x	x
Chlorophyll				x	x	x	x
Nährstoffe				x	x	x	x
$\delta^{13}C_{POC}$			x	x	x	x	x
Karbonatsystem					x	x	x
Mikroskopie an Coccolithophoriden				x		x	x

Tab. 3.08: Auflistung der gewonnenen *in-situ*-Messungen für diese Arbeit.

Messungen für	Expedition					
	Meteor 36-2	Poseidon 259	Alkor 159	Poseidon 267	Poseidon 268	Poseidon 283-2
Temperatur		x	x	x	x	x
Salzgehalt		x	x			x
CTD			x	x	x	x
Fluoreszenz			x	x	x	x
O ₂			x	x	x	x
pCO ₂				x	x	

3.2.1 Alkenonproben

3.2.1.1 Gewinnung von Alkenonproben

Alkenonproben wurden in drei verschiedenen Arten genommen: Filter-, SF- und Sedimentproben.

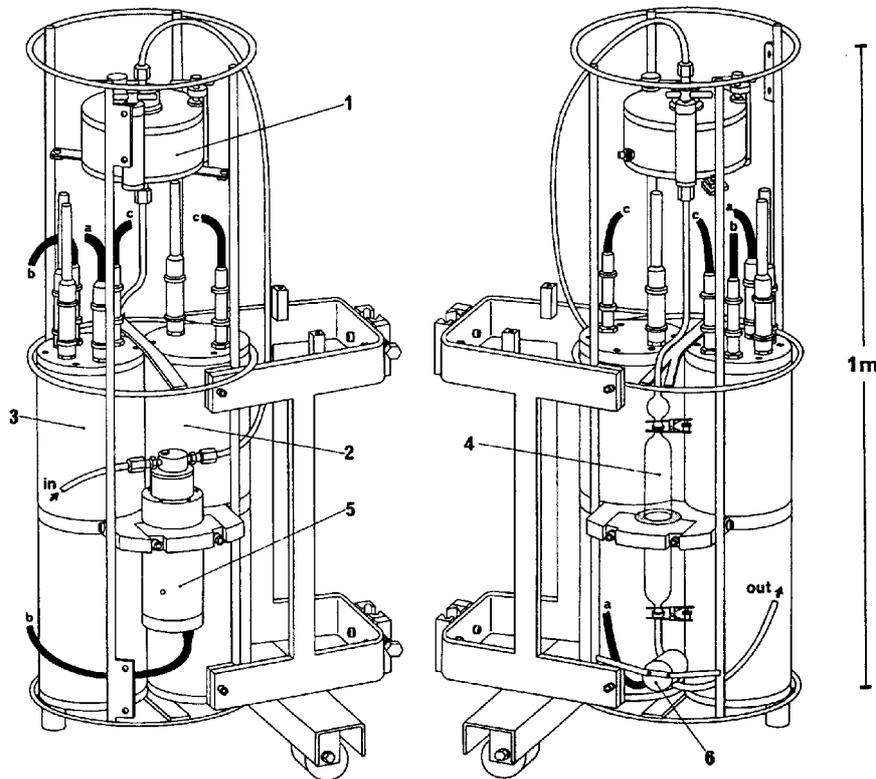


Abb. 3.03: Zeichnung einer *in-situ*-Pumpe nach Petrick et al. (1996): 1=Filterhalter, 2=Standard Batteriepackgehäuse, 3=Elektronikgehäuse, 4=Resinhalter, 5=Pumpe, 6=Flussratenzähler, a,b und c=Kabelverbindungen.

Für eine Filterprobe wird das Probenwasser samt Schwebstoffen über einen Filter gegeben. Zur Vorbereitung der Probennahme werden 142 mm im Durchmesser betragende GF/F- (Glasfaserfilter, MN GF-5: 0,4 µm Porengröße) 24 h bei 350 °C ausgeglüht und in ebenfalls ausgeglühtem Aluminium aufbewahrt, um eine Kontamination zu vermeiden. Über derartige Filter, eingespannt in eine Halterung, wird das zu filternde Seewasser mit leichtem Druck durchgegeben. Das Oberflächenwasser wird permanent über eine Bordpumpe bzw. eine Schachtpumpe (im Lotschacht) angesaugt. Diskrete Wasserproben aus der Wassersäule werden mit den Wasserschöpfern der CTD gewonnen und extra gefiltert. Eine Alternative zu der aufwändigen Gewinnung des Wassers aus der Wassersäule mittels der CTD ist die *in-situ*-Filtration, beschrieben von Petrick et al. (1996) (siehe auch Abb. 3.03), bei der die Filtrationseinheit inklusive Filter in die entsprechende Wassertiefe abgelassen wird. Zur Konservierung werden alle Filterproben bis zur Aufarbeitung im Labor bei mindestens –21 °C eingefroren.

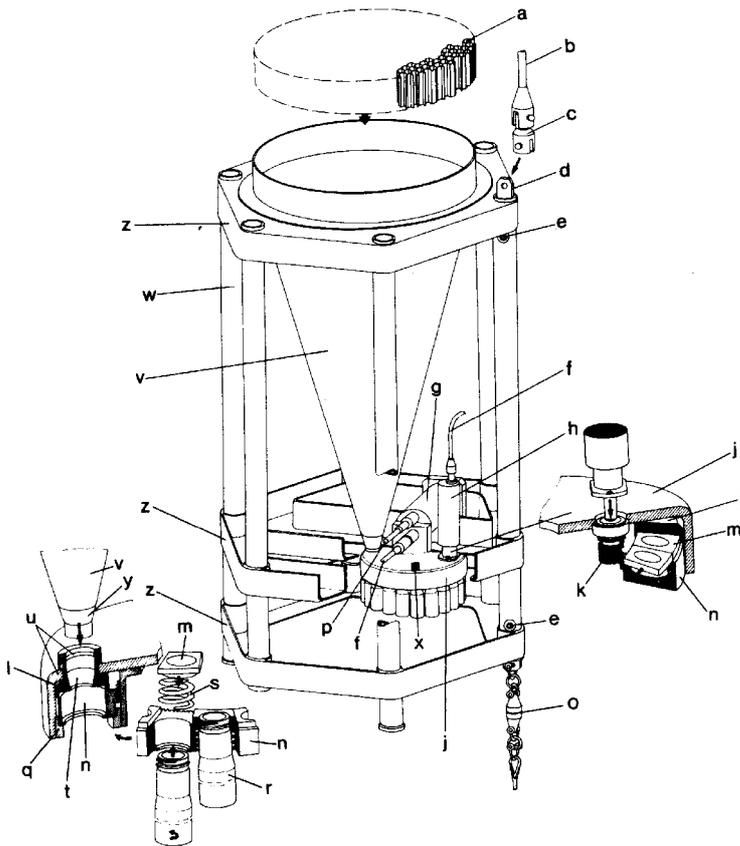


Abb. 3.04: Illustration einer Sinkstoffalle (Modell S/MT 234 mit einer Höhe von 1,9 m und einer Breite von 1,08 m: 21-Probeflaschenmodell (aus Kremling et al., 1996).

Die SF-Proben stammen aus SF Typ Kiel (siehe auch Abb. 3.04), die in den Verankerungen V276-19 und V276-21 (siehe Abb. 3.05 und Abb. 3.06 im Anhang zu Kap. 3) für jeweils ca. ein Jahr auf der Station L1 ausgebracht waren. Die Auslege- und Sammelzeiträume der SF gehen aus Tab. 3.09 hervor. Die Probeflaschen der SF werden vor dem Auslegen der Verankerung mit frisch gewonnenen *in-situ*-Wasser befüllt, das mit 1%-igem Natriumazid versetzt ist (Lundgreen et al., 1997). Das Befüllen der Probeflaschen mit *in-situ*-Wasser verringert die Diffusion des Wassers darin zu dem umgebenden Meerwasser. Das Natriumazid vergiftet das gesammelte Material, wodurch biologische Aktivitäten nahezu verhindert werden. Nach dem Verbleib der SF-Probeflaschen für ca. 1 Jahr in der Wassersäule sind sie unterschiedlich stark befüllt (siehe in Abb. 3.07 die dunkle Schattierung der Probeflaschen im unteren Bereich). Vor einer Bearbeitung des SF-Materials werden jeweils die „Schwimmer“, bei dem es sich um aktiv eingetragenes Material handelt, nach dem JGOFS-Protokoll entfernt. Das SF-Material aus V276-19 wurde danach gefriergetrocknet und mit dem Mörser homogenisiert, bevor es bei -21°C eingefroren wurde. Direkt vor der Aufbereitung wurde ein definierter Anteil für die Alkenonproben entnommen. Das Material aus der Verankerung V276-21 wurde nach dem Entfernen der „Schwimmer“ durch Feuchtsplitten

unterteilt und der Anteil für die Alkenonproben, welcher ein Viertel der Gesamtmenge betrug, jeweils auf ein GF/F-Glasfaserfilter aufgebracht (weiteres siehe oben zu Filterproben).

Tab. 3.09: Übersicht über Sinkstofffallenzeiten in den Verankerungen auf Station L1.

L1		Verankerung	
		V276-19	V276-21
Auslegung		16.01.1999	04.02.2001
Sammelzeitraum	von	01.02.1999	04.02.2001
	bis	01.01.2000	15.02.2002
Aufnahme		02.02.2000	15.02.2002

Sedimentmaterial wurde auf der M36-2 (METEOR-Ausfahrt 36, Abschnitt 2: Mienert et al. (1998) 1996 mit einem Multicorer gewonnen. Nach der schichtweisen Beprobung der Sedimentkerne (Intervalle von 1 cm bis 4 cm) wurden diese Proben in Aluminiumbeutel bei -21°C eingefroren und später gefriergetrocknet und homogenisiert.



Abb. 3.07: SF-Flaschen der Verankerung V276-21 nach der Bergung.

3.2.1.2 Aufarbeitung von Alkenonproben

Bei der Aufarbeitung der Alkenonproben wird der Verlauf von der eingefrorenen Probe (Filter, Sinkstofffallenmaterial oder Sediment) bis zum messbaren Extrakt beschrieben. Siehe hierzu die Methodik von Villanueva & Grimalt (1996), Villanueva & Grimalt (1997) und Villanueva et al. (1997a), welche für die Erfordernisse der nachfolgend beschriebenen Aufarbeitung geringfügig modifiziert wurde. Die quantitative Zuordnung der verwendeten Proben wird über die gefilterte Wassermenge für die Filterproben bzw. über das Gewicht für Sinkstofffallen- und Sedimentproben berechnet.

Die zerkleinerten Filterproben bzw. das Sinkstofffallenmaterial oder das Sediment werden gleichermaßen aufbereitet. Eine schematische Darstellung des Aufbereitungsablaufes zeigt Abb. 3.08 (siehe Anhang zu Kap. 3). Zu den aufzubereitenden Proben werden je 20 µl eines internen Standards (siehe unten) zugegeben. Es wird drei Mal extrahiert, das erste Mal mit von der Probengröße abhängige 10 ml bis 16 ml Aceton, um u. a. überschüssiges Wasser aus der Probe zu entfernen, zwei weitere Male mit 10 ml bis 16 ml DCM (*Dichlormethan*), jeweils für 20 min im Ultraschallbad. Der so entstehende Extrakt kann immer noch Restwasser beinhalten, welches sich über den eigentlichen Extrakt als zweite Phase absetzt. Sollte dies der Fall sein, wird dieses Wasser, inklusive eventueller Extraktreste, abpipettiert und drei Mal mit 2 ml bis 4 ml Hexan ausgeschüttelt. Das Hexan löst die Extraktreste und wird dem eigentlichen Extrakt wieder zugeführt. Dieser wieder reduzierte Extrakt wird in 100 µl Toluol und 3 ml 6%iger KOH-Lösung (Kaliumhydroxid-Lösung, siehe unten) aufgefangen und für 15 min ins Ultraschallbad gegeben. Die Proben ruhen ca. 10 Stunden. Darauf folgend wird knapp 1 ml Milliporwasser zugeführt und erneut mit 3 ml Hexan, je drei Mal, ausgeschüttelt, der Extrakt eingeeengt, noch einmal mit 1 ml Milliporwasser versetzt und mit 3 ml Hexan, je drei Mal inklusive Ultraschall, ausgeschüttelt und bis zur Trockenheit schonend eingedampft (Thermoblock mit Evaporator). Zur Derivatisierung von Alkoholen, aber auch Karbonsäuren und Karbonestern, wird 1:1 Toluol:BSFTA (*Bis[trimethylsilyl]trifluoracetamid*) zugegeben. Durch diese Reaktion verbleibt ein unpolarer Rest am entsprechenden Molekül. Dieser Rest verhindert eine starke Säulenbelastung am GC (Gaschromatographen). Die für diese Reaktion notwendige Reaktionszeit richtet sich nach der Umgebungstemperatur (1 h bei 90 °C, 1 d bei Raumtemperatur oder einige Tage im Gefrierschrank).

Der oben erwähnte interne Standard beinhaltet $C_{36}H_{74}$ (Hexatriacontan) und $C_{40}H_{82}$ (Tetracontan) gelöst in Hexan. Beim Ansetzen wird eine ungefähre Konzentration von 50 ppm angestrebt und später die Konzentration exakt berechnet. $C_{36}H_{74}$ und $C_{40}H_{82}$ zeigen sich später bei einer chromatographischen Analyse direkt vor und nach den gesuchten C_{37} -Alkenonen. Aus diesem Grund und aus Mangel an C_{37} -Alkenon-Standards eignet sich dieser interne Standard ideal zur Konzentrationsbestimmung. Darüber hinaus ist es durch die frühe Zugabe des Standards in der Aufarbeitung möglich, eventuelle Aufarbeitungsfehler zu identifizieren.

Für die Herstellung der ca. 6%igen KOH-Lösung werden 24 g Kaliumhydroxid eingewogen, mehrmals mit Hexan gereinigt und dann bis 500 ml mit Methanol aufgefüllt und gelöst. Die KOH-Lösung entfernt durch Verseifung (Ester mit Lauge in Wasser ergibt bei einer geeigneten Kettenlänge Alkohol und Säure), diejenigen Ester, deren Retentionszeit bei der gaschromatographischen Analyse nahe derer der C_{37} -Alkenonen liegt. Eine anteilige Überlagerung der Alkenonpiks wird so verhindert. Untersuchte Proben mit und ohne KOH-

Verseifung zeigen deutliche Unterschiede im Chromatogramm am GC-FID (Flammenionisationsdetektor-Gaschromatographen); (siehe Abb. 3.09). Die Notwendigkeit einer Verseifung mit KOH ergibt sich bei einer späteren Quantifizierung der Alkenone. Diese, durch Integration der angezeigten Piks, beinhaltet einen wesentlich kleineren Fehler, wenn keine koelueierenden Substanzen wie die oben erwähnten Ester direkt an den Alkenonpiks auftreten (Villanueva & Grimalt, 1996). Eine weitere Reinigung durch eine Säulenchromatographie nach Villanueva et al. (1997a) ist in diesem Fall nicht erforderlich.

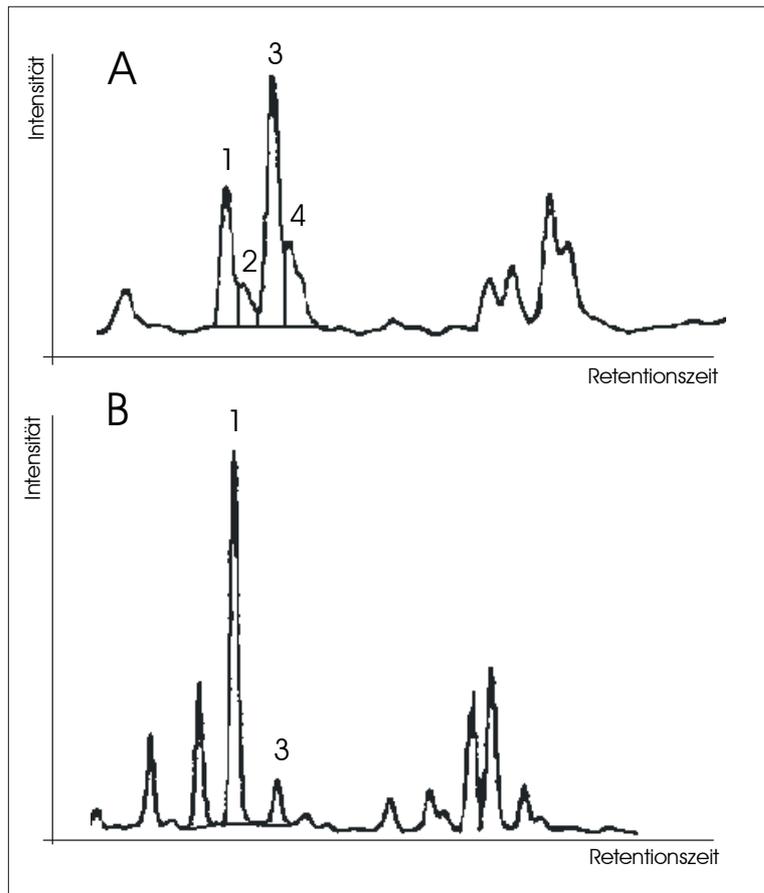


Abb. 3.09: Vergleich der Chromatogrammausschnitte der C_{37} -Alkenone, A: Aufbereitung ohne KOH, B: Aufbereitung mit KOH: 1) $C_{37:3}$ Me-Alkenon 2) $C_{36:3}$ Me-Alkylalkenoates 3) $C_{37:2}$ Me-Alkenon 4) $C_{36:2}$ Me Alkylalkenoates, jedoch von zwei unterschiedlichen Proben.

Die Lagerung der Proben für Alkenonuntersuchungen erweist sich im gefrorenen Zustand am günstigsten. Ähnliches beschreibt Sikes et al. (1991). Sind die Proben jedoch bereits in organischen Lösungsmitteln aufbereitet, kann mit der Zeit ein Zerfall der Alkenone, trotz sehr geringer Temperaturen, festgestellt werden. Eine zügige Messung ist folglich erforderlich.

3.2.1.3 Bestimmung und Quantifizierung von Alkenonproben

Um die gesuchten Alkenone zu trennen, zu identifizieren und zu quantifizieren, wird der Extrakt gaschromatographisch in Verbindung mit einem FID analysiert. Ist die Identifizierung der einzelnen Alkenone am GC-FID durch koeluiierende Substanzen qualitativ nicht ausreichend, kann ein GC in Verbindung mit einem MS (Massenspektrometer) unter Nutzung der chemischen Ionisation mehr Aufschluss erbringen.

Bei der gaschromatographischen Analyse (GC-FID) wird das Substanzgemisch, aufbereitet zum Extrakt, in die Gasphase überführt und zur Trennung über eine Kapillarsäule geleitet. Nach dieser Trennung werden die Moleküle der einzelnen Substanzen dem FID zugeführt, in welchem sie ionisiert und dadurch detektiert werden. Für die Arbeiten am GC und dessen Temperaturprogramme gibt es folgende Modifikationen (siehe auch Tab. 3.10 und Tab. 3.11): Die erste Probenserie ist im Labor von Joan O. Grimalt im "Department of Environmental Chemistry" am "Institute of Chemical and Environmental Research" (CSIC), in Barcelona (Spanien) gemessen worden. Der GC ist ein „Varian Modell 3400“ mit einem SPI-Autosampler (septum programmable injector). Als Säule dient eine „CPSIL-5 CB“, belegt mit 100% Dimethylsiloxane, einer Filmdicke von 0,12 µm, einer Säulenlänge von 50 m und einem Innendurchmesser von 0,32 mm. Der Säule ist eine Vorsäule mit einem Innendurchmesser von 0,32 mm vorgeschaltet. Wasserstoff dient als Trägergas. Der Injektor startet bei jedem Messlauf mit einer Temperatur von 90 °C (gehalten für 1 min) und heizt mit 200 °C/min bis 300 °C (gehalten für 10 min). Der Säulenofen startet bei 90 °C (gehalten für 1 min), heizt mit 20 °C/min bis 170 °C und weiter mit 6 °C/min bis 280 °C (25 min gehalten) und schließlich mit 10 °C/min bis 315 °C (7 min gehalten). Die Detektortemperatur beträgt 320 °C.

Tab. 3.10: GC-Konstellationen zur Messung von Alkenonen in den Laboren Barcelona und Warne-münde.

Labor		Barcelona	IOW
Gerät		FID-GC	FID-GC
GC-Modell		Varian Modell 3400	Fisons 8000 series
Autosampler		SPI	AS 2000
Säule	Name	CPSIL-5 CB	DB 5 HT
	Belag	100% Dimethylsiloxane	(5%-Phenyl)-methylpolysiloxane
	Filmdicke	0,12 µm	0,1 µm
	Länge	50 m	30 m
	Innendurchmesser	0,32 mm	0,32 mm
Vorsäule	Innendurchmesser	0,32 mm	0,32 mm
Trägergas		Wasserstoff	Wasserstoff
Injektortemperatur		90 °C bis 300 °C	90 °C bis 300 °C
Detektortemperatur am FID		320 °C	330 °C

Weitere Probenserien wurden im Labor von K. Emeis im IOW (Institut für Ostseeforschung in Warnemünde) gemessen. Der GC ist hier ein „Fisons 8000 series“ mit einem AS2000-Autosampler. Als Säule dient eine „DB 5 HT“, belegt mit (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane, einer Filmdicke von 0,1 μm , einer Säulenlänge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0,32 mm. Der Säule vorgeschaltet ist eine Vorsäule mit einem Innendurchmesser von 0,32 mm. Wasserstoff dient als Trägergas. Der Injektor hat eine Temperatur von 90°C bis 300°C. Der Säulenofen startet bei 40°C, heizt mit 15°C/min bis 300°C (gehalten für 15 min) und weiter mit 15°C/min bis 330°C (10 min gehalten). Die Detektortemperatur beträgt 330°C.

Tab.: 3.11: Temperaturprogramme zur Messung von Alkenonen an GC-FID's.

Labor	Temperaturprogramm am FID-GC				
Barcelona	Anstieg		20°C/min	6°C/min	10°C/min
	Temperatur	90°C	170°C	280°C	315°C
	gehalten	1 min		25 min	7 min
IOW	Anstieg		15°C/min	15°C/min	
	Temperatur	40°C	300°C	330°C	
	gehalten		15 min	10 min	

Wie oben erwähnt, können einzelne Alkenone am GC-MS mit chemischer Ionisation besser gegenüber koeluierenden Substanzen und bei geringen Konzentrationen angezeigt werden. Diese Arbeiten sind ebenfalls im Labor von Joan O. Grimalt im „Department of Environmental Chemistry“ am „Institute of Chemical and Environmental Research“ (CSIC), in Barcelona (Spanien) gemessen worden. Es existiert keine Linearität in der Verschiebung der Messungen (im Ergebnis sind es U_{37}^K – bzw. des $U_{37}^{K'}$ -Indizes) zu denen vom FID-GC. Aufgrund dessen wird diese Art der Messung häufig zur reinen Identifizierung genutzt und nicht zur Quantifizierung (Chaler et al., 2000 und Chaler et al., 2003). Abb. 3.10 (siehe Anhang zu Kap. 3) zeigt ein GC-FID-Chromatogramm (A) im Vergleich zu einem GC-MS-Chromatogramm mit chemischer Ionisation (B), anhand derselben Probe. Im GC-FID-Chromatogramm sind die beiden Substanzen des internen Standards zu erkennen (Pik 1 und 10), die Alkenone (Pik 2-9, 12-14), sowie einige koeluierende Substanzen. Pik 11 und 15 sind aufgrund der geringen Konzentration hier nicht erkennbar. Im GC-MS-Chromatogramm sind durch die chemische Ionisation mit Ammonium, die auf die Alkenone abgestimmt ist, auch nur diese zu sehen. Koeluierende Substanzen und die internen Standards sind nicht sichtbar. Teil C der Abb. 3.10 zeigt eine Vergrößerung (Streckung auf der Intensitätsachse) aus Teil B des Chromatogrammes der C_{39} -Alkenone. Erst hier wird ersichtlich, dass es sich um fünf verschiedene C_{39} -Alkenone handelt, ähnlich dem Muster der C_{38} -Alkenone. Ohne

weitere Berechnung ist an den unterschiedlichen Flächengrößen der C₃₇-Alkenon-Piks zu erkennen, dass sich die U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes (errechnet aus diesen Flächen) vom GC-FID zum GC-MS mit chemischer Ionisation voneinander unterscheiden. Diese Messungen wurden mit einem "Hewlett-Packard HP5890 II", gekoppelt mit einem "HP5988A, Palo Alto, CA", durchgeführt (Rosell-Melé et al., 1995a). Als Säule dient eine „HP-5-MS“, mit einer Filmdicke von 0,25 µm, einem Belag von (5%Phenyl)-methylpolysiloxane, einer Säulenlänge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0,25 mm. Der Säule ist eine Vorsäule mit einem Innendurchmesser von 0,32 mm vorgeschaltet. Helium dient als Trägergas. Der Injektor hat eine Temperatur von 280 °C und ist im „splitless“-mode (hot needle technique) geschaltet. Der Säulenofen startet bei 90 °C (gehalten für 1 min), heizt mit 15 °C/min bis 120 °C und weiter mit 10 °C/min bis 310 °C (gehalten für 20 min). Die Transferlinientemperatur beträgt 300 °C und die Ionenquellentemperatur 150 °C. Aufgezeichnet werden die Massenfragmente im positiven chemischen Ionisationsmode, mit Ammonium (siehe Tab. 3.12) im SIM (Single Ion Mode) bzw. im SM (Scan Mode).

Tab. 3.12: Alkenonnotation mit der Masse von EI-Molekülionen (Electron Impact Ionisation) und Ammonium-CI-MS Pseudomolekülionen (Chemical Ionization Mass Spectrometry) nach Rosell-Melé et al. (1995a).

Alkenonnotation	EI Molekülionen m/z [M+]	Ammonium-CI-MS Pseudomolekülionen m/z [M+NH ₄] ⁺
C _{37:4} Me	526	544
C _{37:3} Me	528	546
C _{37:2} Me	530	548
C _{38:4}	540	558
C _{38:3} Et	542	560
C _{38:3} Me	542	560
C _{38:2} Et	544	562
C _{38:2} Me	544	562
C _{39:4}	554	572
C _{39:3} Et	556	574
C _{39:3} Me	556	574
C _{39:2} Et	558	576
C _{39:2} Me	558	576

Mit der oben beschriebenen Aufarbeitung der Alkenonproben und deren Messung zur Quantifizierung und Qualifizierung, sind die nach Villanueva & Grimalt (1996) und Villanueva & Grimalt (1997) aufgestellten Forderungen für Alkenonbearbeitung zur Ermittlung von Paläotemperaturen erfüllt.

3.2.1.4 Bestimmung von $\delta^{13}C_{\text{Alkenone}}$

Die detektierten Alkenone, insbesondere die C_{37} -Alkenone, sind auf $\delta^{13}C$ am MS zu untersuchen. Diese Art der Messung wurde im Labor von Hans H. Richnow am UFZ (Umweltforschungszentrum in Leipzig) durchgeführt. Am MS wird die Atom- bzw. Molekülmasse bestimmt, d. h. gleiche Atome werden nach unterschiedlichen Isotopen differenziert. Um die beiden wichtigsten Kohlenstoffisotope bestimmen zu können, bedient man sich des Moleküls Kohlendioxid, das leicht mittels Oxidierung aus organischen Substanzen erzeugt werden kann. So wird das $^{13}C/^{12}C$ -Verhältnis über das $^{13}CO_2-^{12}CO_2$ -Verhältnis wiedergegeben (Bowen, 1991 und Merritt, 1993). Aus den Massen der Kohlenstoff- und der Sauerstoffisotope und deren Häufigkeit ergeben sich die zu untersuchenden Massen von 44 u bis 46 u für die unterschiedlichen Kohlendioxidmoleküle.

Bei dem Messgerät handelt es sich um ein „Finnigan MAT 252“-Massenspektrometer. Dem Massenspektrometer ist ein „HP-Agilant 6890“-GC mit einem „Combi-Pal“-Autosampler der Firma CTC vorgeschaltet. Die zu messende Probe wird, je nach Konzentration der zu messenden Alkenone, mit einem Injektionsvolumen von 1 μ l bis 4 μ l über einen Injektor „splitless“ auf die Säule gegeben. Als Säule dient eine „RTX-5MS“, belegt mit 5%Diphenyl-95%Dimethylpolysiloxane, einer Filmdicke von 0,1 μ m, einer Säulenlänge von 60 m und einem Innendurchmesser von 0,32 mm. Der Säule ist eine Vorsäule mit einem Innendurchmesser von 0,32 mm vorgeschaltet. Helium dient als Trägergas. Der Injektor hat eine Temperatur von 280 °C („splitless“-Injektion). Der Säulenofen startet bei 80 °C (gehalten für 1 min), heizt mit 20 °C/min bis 200 °C und weiter mit 6 °C/min bis 290 °C (gehalten 25 min) und schließlich mit 3 °C/min bis 320 °C (gehalten für 10 min). Zum Schluss wird die Säule kurz bei maximaler Temperatur ausgeheizt (330 °C). Der Ausgang des GCs führt über einen Verbrennungsofen, organische Substanzen werden zu CO_2 oxidiert. Weiter durchlaufen die Substanzen eine Kältefalle, die durch Trockeneis gekühlt wird, um eventuell enthaltenes Wasser zurückzuhalten. Es folgt der Eingang zum MS, an dem das $^{13}CO_2/^{12}CO_2$ -Verhältnis gemessen wird. Das MS ist mit Kalibrationsgas nach PDB (*Peedee-Formation der Belemnitella americana* (Craig, 1953)) geeicht. Der systematische Fehler ist nach Richnow et al. (2002) gering im Vergleich zu den Unterschieden in der Isotopenzusammensetzung derartiger Untersuchungen. Eine Ausnahme bilden Proben mit geringer Konzentration. Mit geringer werdender Konzentration steigt die Standardabweichung (1σ) und kann dann durch die Linearität des Gerätes größer als der systematische Fehler werden. So wurden für die eigenen Messungen 5 Messläufe bei ausreichender Konzentration durchgeführt. Dabei lag die Standardabweichung um $\pm 0,3\text{‰}$, was auch mit Richnow et al. (2002) übereinstimmt.

3.2.2 weitere Proben

Die weiteren Proben waren für Chlorophyll-, SPM-, POC- (*Particular Organic Carbon*), Nährstoff-, DIC- (*Dissolved Inorganic Carbon*), Alkalinitäts- und $p\text{CO}_2$ -Messungen reserviert. Diese sind hier nicht explizit beschrieben und wurden standardgemäß nach Grasshoff et al. (1999) durchgeführt.

4. Ergebnisse

In Kapitel 3.1 wurde bereits erläutert, dass sich diese Arbeit in zwei Gebiete unterteilt. Es wurden methodische Arbeiten durchgeführt, welche auch als Grundlage für den zweiten Teil, den Felduntersuchungen dienen. In Anlehnung an diese Unterteilung sollen hier die Ergebnisse aufgezeigt werden:

4.1 Methodische Bestimmungen

Die methodischen Untersuchungen dieser Arbeit, insbesondere die Quantifizierung und Qualifizierung der Alkenone, bilden die Grundlage für die Bewertung der eigenen Messdaten sowie deren Vergleich mit Daten aus der Literatur. Dabei wurden stets unterschiedliche Verfahren parallel angewandt, um deren Zuverlässigkeit zu prüfen. Der Vergleich bezieht sich auf zwei GC-FID-Messungen und auf GC-FID- zu GC-MS-Messungen (beides mittel U_{37}^K - und $U_{37}^{K'}$ -Indizes). Die Zusammensetzung des Alkenonmusters wurde an Proben aus dem Skagerrak und dem Madeirabecken untersucht. Die Quantifizierung der Alkenone wurde anhand zweier Messsysteme (GC-FID und GC-MS) gezeigt.

4.1.1 Vergleichende Alkenonmessungen

Für vergleichende methodische Bestimmungen wurden in dieser Arbeit exemplarisch die C₃₇-Alkenone und die sich daraus ergebenden U_{37}^K - und $U_{37}^{K'}$ -Indizes ausgewählt. Diese Auswahl begründet sich auf die einwandfreie Identifizierbarkeit und Quantifizierbarkeit dieser Alkenone (siehe auch Kap. 3.2.1.2 und 3.2.1.3) und die gegebene Parallelität zu anderen Datensätzen, z. B. Rosell-Melé et al. (2001). Rosell-Melé und Koautoren führten eine anonyme Interkalibrierung der 24 führenden Labore durch, indem sie den $U_{37}^{K'}$ -Index und die Konzentration der C₃₇-Alkenone von bestimmten marinen Sedimenten verglichen.

Wünschenswert wären für vergleichbare Messungen zweier Labore und deren Methodik der GC-FID-Messung identische U_{37}^K - und $U_{37}^{K'}$ -Indizes, um eine spätere Differenzierung der Daten nach Labor, bzw. Methode, überflüssig zu machen. Nach Rosell-Melé et al. (2001) ergaben sich Abweichungen zwischen einigen Laboren. Für den Vergleich in dieser Arbeit wurden zwei Datensätze (ALKOR159 und POS259), jeweils im CSIC-Barcelona und IOW mit der jeweiligen Messmethode gemessen und gegenübergestellt. Die Resultate aus den ermittelten Alkenonkonzentrationen, die U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes, sind in Tab. 4.01 aufgeführt. Im Mittel liegen die Differenzen der Indizes bei 0,01 Einheiten, was im Vergleich mit Rosell-Melé et al. (2001) sehr gering ist. Um diese Daten in Form einer Korrelation auszudrücken, muss beachtet werden, dass es sich bei den

Tab. 4.01: U_{37}^K - und $U_{37}^{K'}$ -Indizes aus Proben der Fahrten ALKOR159 und POS259, gemessen in den Laboren CSIC-Barcelona und IOW.

Probe	Barcelona		Warnemünde	
	U_{37}^k	$U_{37}^{k'}$	U_{37}^k	$U_{37}^{k'}$
Alkor159-AF8	0,08	0,25	0,08	0,21
Alkor159-AF9	0,07	0,29	0,11	0,29
Alkor159-AF12	-0,11	0,15	-0,12	0,15
Alkor159-AF13	-0,21	0,12	-0,20	0,12
Alkor159-AF18	-0,14	0,12	-0,15	0,12
Alkor159-AF20	-0,07	0,18	-0,06	0,18
Alkor159-AF21	-0,09	0,16	-0,08	0,17
Alkor159-AF22	0,13	0,31	0,06	0,25
Alkor159-AF25	0,09	0,27	0,05	0,26
Alkor159-AF26	0,09	0,29	0,10	0,28
Alkor159-AF27	0,07	0,23	0,07	0,25
Alkor159-AF28	0,07	0,24	0,10	0,26
Alkor159-AF29	0,07	0,24	0,07	0,22
Alkor159-AF33	0,05	0,23	0,05	0,23
Alkor159-AF34	0,07	0,24	0,07	0,23
Alkor159-AF35	0,07	0,22	0,08	0,22
Alkor159-AF36	0,02	0,20	0,03	0,20
Alkor159-AF37	0,11	0,25	0,11	0,25
Alkor159-AF38	0,07	0,23	0,11	0,25
Alkor159-AF39	0,19	0,24	0,14	0,27
Alkor159-AF40	0,13	0,26	0,16	0,29
Alkor159-AF41	0,09	0,25	0,11	0,23
POS259-PF1	0,70	0,70	0,71	0,71
POS259-PF2	0,65	0,67	0,69	0,69
POS259-PF3	0,69	0,69	0,68	0,68
POS259-PF4	0,68	0,68	0,74	0,74
POS259-PF5	0,68	0,69	0,72	0,72
POS259-PF6	0,66	0,67	0,72	0,72
POS259-PF7	0,66	0,66	0,72	0,72
POS259-PF8	0,65	0,65	0,77	0,77
POS259-PF9	0,60	0,60	0,63	0,63
POS259-PF10	0,54	0,54	0,55	0,55
POS259-PF11	0,55	0,55	0,57	0,57
POS259-PF13	0,49	0,49	0,48	0,48
POS259-PF15	0,49	0,49	0,47	0,47
POS259-PF16	0,48	0,48	0,45	0,45
POS259-PF17	0,45	0,45	0,41	0,41
POS259-PF18	0,43	0,43	0,39	0,39
POS259-PF20	0,43	0,43	0,41	0,43
POS259-PF21	0,43	0,43	0,42	0,42
POS259-PF22	0,39	0,39	0,40	0,40

U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes um zwei unabhängige Variablen handelt. Eine lineare Regression ist daher nicht ohne Weiteres zulässig. Sie muss in zwei Schritten erfolgen. Nur nach einem x-

y-Achsentauch ist eine Näherung für diese anzugeben: Die Datenpunkte für den U_{37}^K -Index liegen um die Gerade

$$U_{37 \text{ Warnemünde}}^K = 0,9945 * U_{37 \text{ Barcelona}}^K + 0,0017 \quad (\text{Gl. 4.01})$$

und die Datenpunkte für den $U_{37}^{K'}$ -Index liegen um die Gerade

$$U_{37 \text{ Warnemünde}}^{K'} = 0,9926 * U_{37 \text{ Barcelona}}^{K'} + 0,00305 \quad (\text{Gl. 4.02})$$

(siehe dazu auch Abb. 5.01 in Kap. 5.1.1).

Ein weiterer Vergleichsaspekt ist der Unterschied zwischen Alkenonmessungen am GC-FID und GC-MS (siehe auch Kap. 3.2.1.3). Die hier verwendeten $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenone sind Standardsubstanzen, die von Herrn Prof. J.R. Maxwell (University of Bristol) synthetisch hergestellt und freundlicherweise für die Arbeit von Frau R. Chaler und Herrn J.O. Grimalt (CSIC-Barcelona) zur Verfügung gestellt wurden. Untersucht wurden unterschiedliche Alkenonkonzentrationen mit eingestellten $U_{37}^{K'}$ -Indizes sowie unterschiedliche $U_{37}^{K'}$ -Indizes bei gleichen Konzentrationen. In Abb. 4.01 sind $U_{37}^{K'}$ -Indizes über die Alkenonkonzentration aufgetragen, um die Konzentrationsabhängigkeit am GC-MS zu zeigen. Zusammenfassend bleibt für die Konzentrationsabhängigkeit des $U_{37}^{K'}$ -Indizes am GC-MS zu sagen, dass der $U_{37}^{K'}(soll)$ von 0,2 meist unterschätzt, der $U_{37}^{K'}(soll)$ von 0,5 meist überschätzt und der $U_{37}^{K'}(soll)$ von 0,8 wieder meist überschätzt wird.

Die sich ergebenden Verläufe der $U_{37}^{K'}$ -Indizes über die Konzentrationen lassen sich nur schlecht mit einer einzigen Funktion beschreiben, jedoch gut mit zwei Gleichungen quadratischen Types. Die erforderliche Trennung für die Funktionsberechnung liegt dafür bei 40ppm (siehe auch Tab. 4.02). Bei der Berechnung der Funktionen werden zwei bei geringen Konzentrationen auftretende Ausreißer nicht mit einbezogen. Weiteres wird in Kap. 5.1.1 diskutiert. Um diesen Sachverhalt aus einer anderen Sicht zu beleuchten, wurden in der Arbeit von Chaler et al. (2003) auch unterschiedliche $U_{37}^{K'}$ -Indizes bei gleichbleibenden Konzentrationen am GC-MS untersucht, für 10 ppm und 61,5 ppm. In Abb. 4.02 sind die einzelnen Messpunkte und die beiden sich daraus ergebenden Korrelationsgeraden zu sehen, wobei die Messwerte des FID-GC's als unabhängige und die des GC-MS's als abhängige Größe betrachtet werden. Als Fazit würde sich bei einer erweiterten Messreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen eine Geradenschar ergeben; vergleiche auch Chaler et al. (2003). Dies wird erweitert durch die zusätzlich in Abb. 4.02 eingetragenen Messpunkte aus Umweltproben (die Probensätze ALKOR159 und POS259). Wie zu erwarten ist, zeigen die Umweltproben, die in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen, in dieser Darstellung eine größere Streuung.

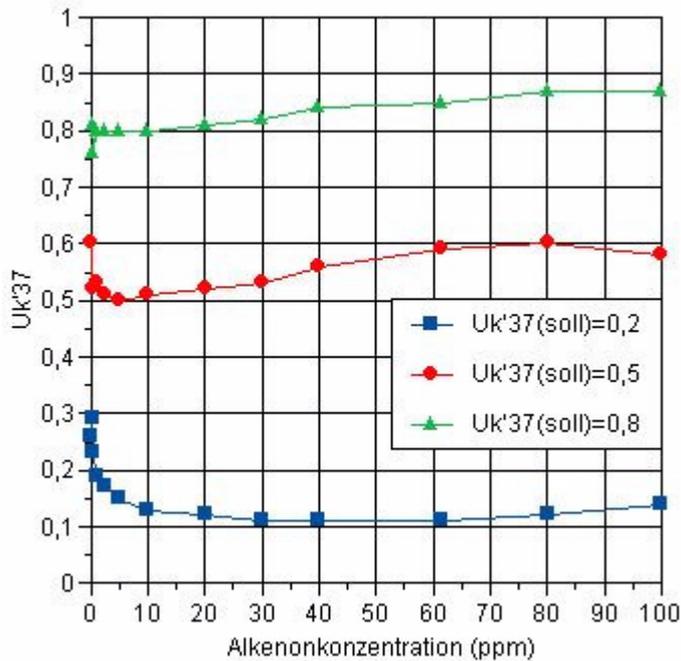


Abb. 4.01: Konzentrationsabhängigkeit des U'_{37} -Indexes am GC-MS aufgezeigt mittels Messungen von Alkenonstandards.

Zusammenfassend lässt sich zu den vergleichenden Messungen sagen, dass unterschiedliche Messsysteme einer Messart (hier FID) durchaus gut vergleichbare Daten liefern. Unterschiedliche Messarten (hier FID und MS) jedoch können voneinander stark abweichende Ergebnisse produzieren, so dass eine Vergleichbarkeit nicht direkt gegeben ist.

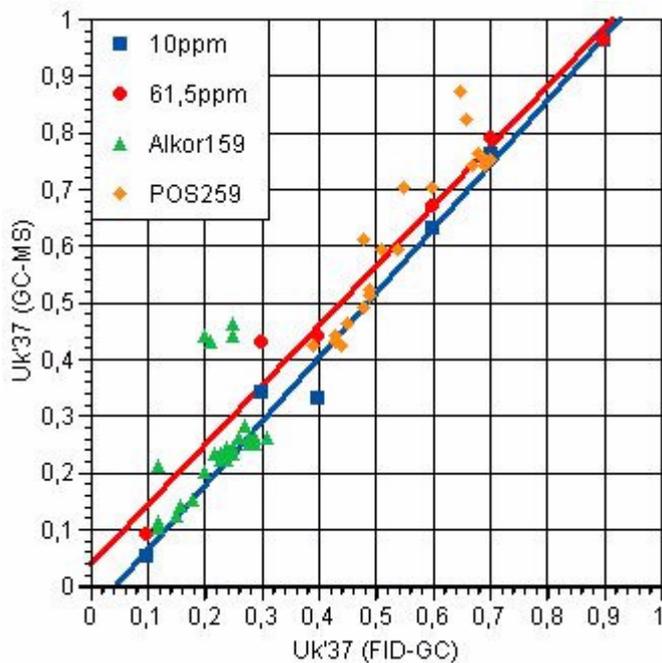


Abb. 4.02: GC-FID – GC-MS-Vergleich mittels Umweltproben (ALKOR159- und Pos259-Datensatz) und Standardsubstanzen (in einer Konzentration von 10ppm und 61,5ppm).

Tab. 4.02: Korrelationsgleichungen für die Konzentrationsabhängigkeit der Alkenonmessungen am GC-MS.

	$\leq 40\text{ppm}$	$\geq 40\text{ppm}$
$U_{37}^k(\text{soll})=0,2$	$y=0,0002x^2-0,0009x+0,216$ $r^2=0,7789$	$y=1*10^{-5}x^2-0,0013x+0,1374$ $r^2=0,9708$
$U_{37}^k(\text{soll})=0,5$	$y=7*10^{-5}x^2-0,0017x+0,5188$ $r^2=0,9187$	$y=-4*10^{-5}x^2-0,0055x+0,3951$ $r^2=0,9842$
$U_{37}^k(\text{soll})=0,8$	$y=3*10^{-5}x^2-0,0005x+0,8039$ $r^2=0,8865$	$y=-6*10^{-6}x^2-0,0014x+0,7886$ $r^2=0,9733$

4.1.2 Zusammensetzung des Alkenonmusters

Die Zusammensetzung der Alkenonmuster wird an Proben aus dem Skagerrak und dem Madeirabecken untersucht. Sie sind deshalb so interessant und von Bedeutung, weil diese u. a. Hinweise auf die Alkenon synthetisierenden Coccolithophoriden und die jeweiligen Seegebiete geben können. Die Unterschiede im Alkenonmuster sind durch zwei Faktoren gegeben: (1) Welche Alkenone sind bei welcher Konzentration enthalten? (2) Wie beeinflussen die Aufbereitungsart und Messmethodik die Identifizierbarkeit und Quantifizierbarkeit der Alkenone? In Rahmen dieser Arbeit sind C_{37} -, C_{38} - und C_{39} -Alkenone aufgetreten.

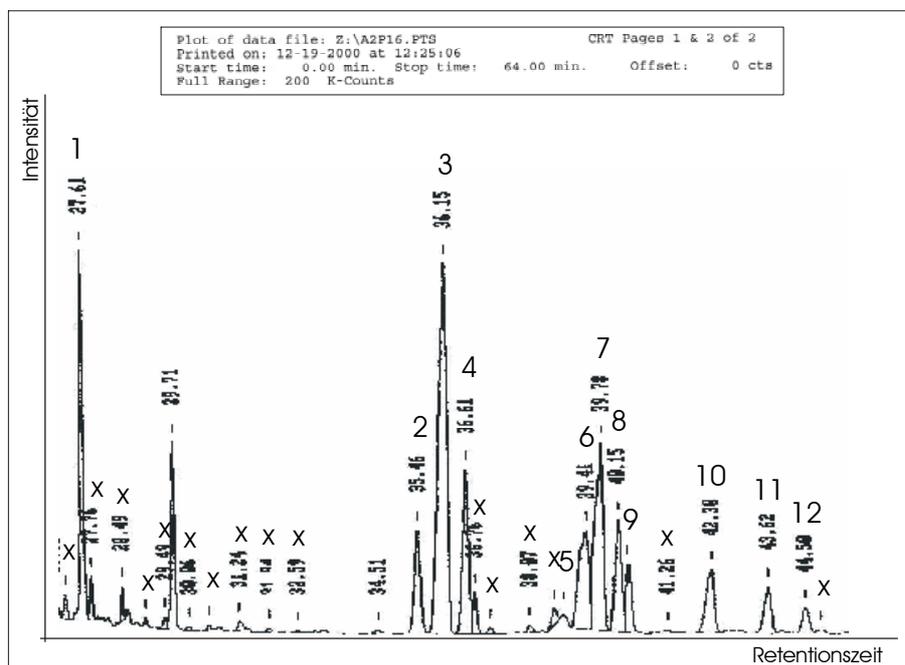


Abb. 4.03: GC-FID-Chromatogramm der Probe ALKOR159 AF28 im Zeitintervall von 27,5 min bis 45 min.

Als erstes Beispiel für die Identifizierung von Alkenonen wurde ein typisches Chromatogramm der Fahrt ALKOR159 ausgewählt. Die Probe AF28 ist eine Oberflächenprobe aus dem Skagerrak, bei einer Temperatur von 11 °C und einem Salzgehalt von 33. In Abb. 4.03

ist das GC-FID-Chromatogramm der Proben ALKOR159 AF28, in Abb. 4.04 (im Anhang zu Kap. 4) das GC-MS-Chromatogramm dieser Probe und in Abb. 4.05 ein Ausschnitt aus Abb. 4.04 zu sehen. Die Zuordnung der einzelnen Piks zu den gesuchten Substanzen und Unbekannten (siehe Tab. 4.03) erfolgte durch Vergleiche der GC-MS-Chromatogramme mit Rosell-Melé et al. (1995a) und Conte et al. (1994a) sowie nach Retentionszeitenvergleich. Die mit einem „x“ gekennzeichneten Piks sind Unbekannte.

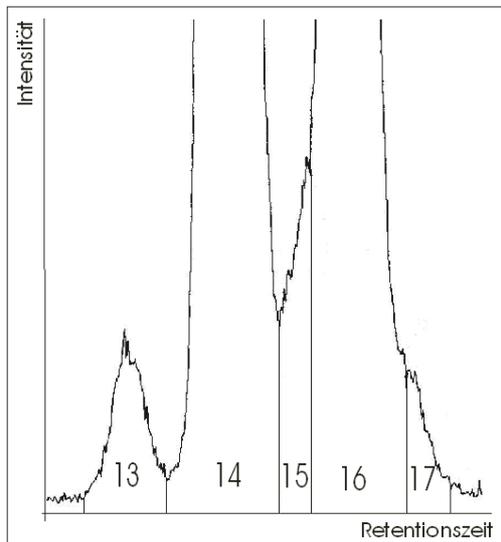


Abb. 4.05: Auszug aus GC-MS-Chromatogramm der Probe ALKOR159 AF28 (Abb. 4.19) im Zeitintervall von 56 min bis 57,5 min, mit gestreckter Intensitätsachse.

Die Zuordnung der Standards erfolgte durch Injektion der reinen Standardsubstanzen ohne Probe und zeigt C_{36} als Pik 1 und C_{40} als Pik 10. Diese Standards sind nur im GC-FID-Chromatogramm (Abb. 4.03) zu sehen. Die Alkenone $C_{37:4}Me$ (Pik 2), $C_{37:3}Me$ (Pik 3) und $C_{37:2}Me$ (Pik 4) sind einwandfrei zu erkennen, da $C_{36:3}$ - und $C_{36:2}$ -Ester, die ohne Verseifung in der Aufbereitung vor und nach dem $C_{37:2}$ -Alkenon liegen würden, durch diese Verseifung schon entfernt sind (siehe auch Kap. 3.2.1.2). Die Alkenone $C_{38:3}Et$ (Pik 6), $C_{38:3}Me$ (Pik 7), $C_{38:2}Et$ (Pik 8) und $C_{38:2}Me$ (Pik 9) sind ebenfalls gut zu erkennen. Pik 5 konnte, aufgrund vergleichender Retentionszeitintervalle zu anderen Piks, als $C_{38:4}Et$ identifiziert werden. Pik „x“ vor Pik 5 ist kein $C_{38:4}$ -Alkenon, sonst wäre dieser ebenfalls in Abb. 4.04 im Chromatogramm des GC-MS's wieder aufgetreten. In Abb. 4.03, dem Chromatogramm des GC-FID's, sind $C_{39:3}$ (Pik 11) und $C_{39:2}$ (Pik 12) zu erkennen. Über den wesentlich empfindlicheren GC-MC (in Abb. 4.04) ist auch schon $C_{39:4}Et$ (Pik 13) im Ansatz zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung (in Abb. 4.05) wird für die C_{39} -Gruppe, durch Strecken der Intensitätskala (y-Achse), deutlich, dass es sich um ein entsprechendes Muster wie bei der C_{38} -Gruppe handelt mit $C_{39:4}Et$ (Pik 13), $C_{39:3}Et$ (Pik 14), $C_{39:3}Me$ (Pik 15), $C_{39:2}Et$ (Pik 16) und $C_{39:2}Me$ (Pik 17). Zur besseren Übersicht siehe auch Tab. 4.03.

Tab. 4.03: Pikzuordnung und Bestimmung der einzelnen Alkenone.

Pik-Nr.	Zuordnung
x	unbekannt
1	C ₃₆
2	C _{37:4} Me
3	C _{37:3} Me
4	C _{37:2} Me
5	C _{38:4} Et
6	C _{38:3} Et
7	C _{38:3} Me
8	C _{38:2} Et
9	C _{38:2} Me
10	C ₄₀
11	C _{39:3} =C _{39:3} Et+C _{39:3} Me
12	C _{39:2} =C _{39:2} Et+C _{39:2} Me
13	C _{39:4} Et
14	C _{39:3} Et
15	C _{39:3} Me
16	C _{39:2} Et
17	C _{39:2} Me

Die oben beschriebenen Zuordnungen der einzelnen Piks zu den Substanzen konnten durch die gemessenen Massen der Substanzen (siehe Tab. 3.12 in Kap. 3) am GC-MS bestätigt werden. Die Auszüge aus den Messprotokollen befinden sich im Anhang (Abb. 4.06 bis Abb. 4.16). Die Scans sind in den jeweiligen Zeitzonen der einzelnen Piks durchgeführt und zeigen die erwarteten Massen.

Ein exemplarisches Beispiel, dass nicht alle Alkenonmuster gleich sind, sowie eine Bestätigung der meisten Pikzuordnungen, bilden die Chromatogramme von Pos259 PF3 (Oberflächenprobe aus dem Madeirabecken bei einer Temperatur von 19°C und einem Salzgehalt von 36,7) in Abb. 4.17, Abb. 4.18 (im Anhang zu Kap. 4) und Abb. 4.19, einem typischen Alkenonmuster aus dem Madeirabecken. Das GC-FID-Chromatogramm ist in Abb. 4.17, das GC-MS-Chromatogramm in Abb. 4.18 und der Ausschnitt vom GC-MS-Chromatogramm in Abb. 4.19 zu sehen. Die Pikzuordnung erfolgte mit der gleichen Nummerierung wie in Abb. 4.03, bis Abb. 4.05.

Gleichheit zu den Chromatogrammen der Probe ALKOR159 AF28 besteht darin, dass C₃₇- C₃₈- und C₃₉-Alkenone gefunden wurden. Es zeigen sich jedoch folgende Unterschiede: Es sind keine C_{37:4}-, C_{38:4}-, und C_{39:4}-Alkenone enthalten, das C_{37:3}-Alkenon ist nicht in wesentlich größeren Mengen vorhanden als das C_{37:2}-Alkenon und die Mengen der C₃₈-Alkenone sind ausgeglichener.

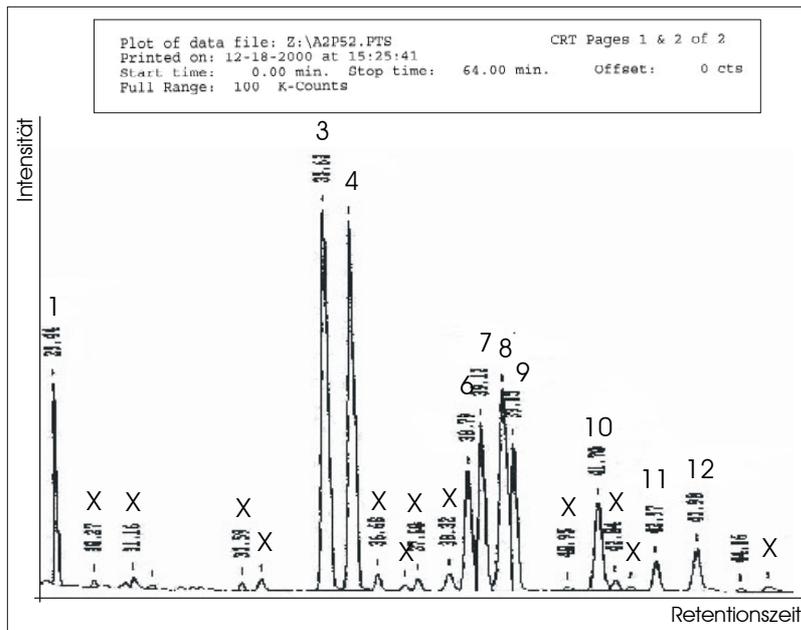


Abb. 4.17: GC-FID-Chromatogramm der Probe Pos259 PF3 im Zeitintervall von 29 min bis 45 min.

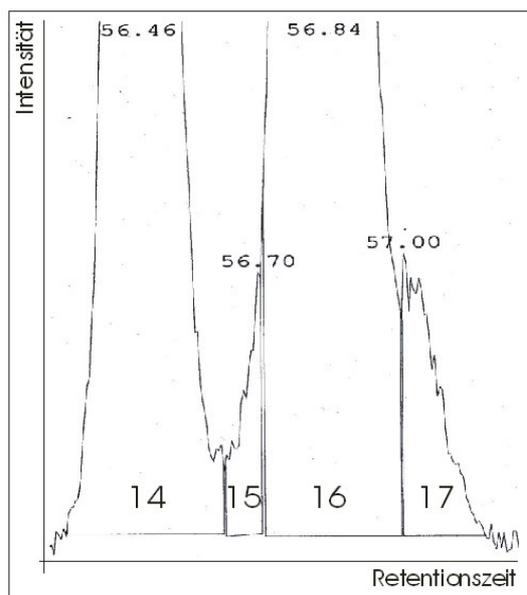


Abb. 4.19: Auszug aus GC-MS-Chromatogramm der Probe Pos259 PF3 (Abb. 4.23) im Zeitintervall von ca. 56 min bis ca. 57 min, mit gestreckter Intensitätsachse.

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Alkenonmusters konnte gezeigt werden, dass alle gefundenen 13 Alkenone einwandfrei identifiziert werden konnten. Trotz analytischer Schwierigkeiten waren die C_{37} -Alkenone sehr einfach schon am GC-FID zu identifizieren, ebenfalls die C_{38} -Alkenone. Nur für das $C_{38:4}$ -Alkenon und die C_{39} -Alkenone mussten die Untersuchungen am GC-MS hinzugezogen werden, was vor allem an den geringen Konzentrationen lag.

4.1.3 Quantifizierung der Alkenonmengen

Die Quantifizierung der Alkenonmengen ist eine wichtige Grundlage für die Bestimmung der U_{3X}^K -Indizes und zur Berechnung der Alkenonflüsse. Die gängige Quantifizierung wird durch Messungen am GC-FID durchgeführt, indem die Konzentrationsberechnung durch die Integration der ermittelten Alkenonpikflächen im Vergleich zu Standardsubstanzen durchgeführt wird. Die vergleichenden Standardsubstanzen C_{36} und C_{40} werden verwendet, da ihre Peaks bei der Alkenonmessung am GC-FID nah an den Retentionszeiten der zu bestimmenden Alkenone liegen und die Moleküle eine ähnliche Struktur haben. C_{36} liegt vor den C_{37} -Alkenonen und C_{40} zwischen den C_{38} - und den C_{39} -Alkenonen. Für die Konzentrationsproportionen aller durchgeführten Messungen gilt:

$$[c_{37}] > [c_{38}] \gg [c_{39}].$$

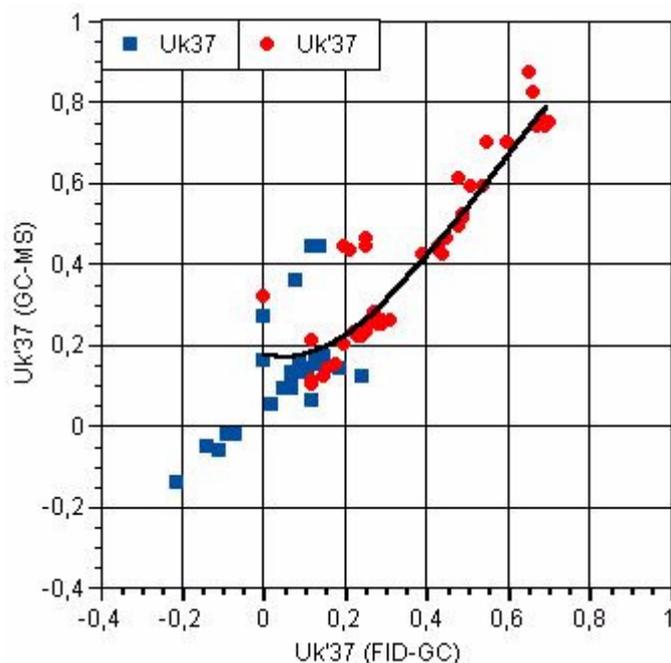


Abb. 4.20: GC-FID – GC-MS–Vergleich mittels Umweltproben (ALKOR159- und POS259-Datensatz).

Alle gemessenen Proben ließen sich sehr gut integrieren. Wieder sind für die vergleichenden Messungen der U_{37}^K -, und der $U_{37}^{K'}$ -Index, aus den oben schon beschriebenen Gründen, ausgewählt worden. In Abb. 4.20 sind die U_{37}^K -, bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes der GC-FID- und GC-MS-Messungen gegenüber gestellt. Es zeigt sich eine Streuung der Datenpunkte, resultierend aus unterschiedlichen Konzentrationen. Es ist aber deutlich zu erkennen, dass die Datenpunkte nicht wahllos streuen, sondern sich eine Funktion, die das Verhältnis GC-FID- zu GC-MS-Messung wiedergibt, abzeichnet. Diese Funktion ist ähnlich der, die mit Standard-

substanzen ermittelt wurde (bei Chaler et al., 2003). Die in Abb. 4.20 eingetragene Funktion wird mit einem dem GC-MS zugeordneten Fehler errechnet (für den $U_{37}^{K'}$ -Index ergibt sich

$$U_{37\text{ GC-MS}}^{K'} = -1,7002 * (U_{37\text{ FID-GC}}^{K'})^3 + 2,7562 * (U_{37\text{ FID-GC}}^{K'})^2 - 0,2035 * (U_{37\text{ FID-GC}}^{K'}) + 0,1726 \quad (\text{Gl. 4.03})$$

mit einem $r^2=0,9$).

Der Vergleich der GC-FID- und GC-MS-Messungen zeigt eindeutig, dass die Messergebnisse nicht identisch sind, auch nicht mit einem zugestandenen Fehler. Eher ist erkennbar, dass die Abweichungen einer Systematik unterliegen, die aus der Art der Messungen stammen muss.

4.2 Felduntersuchungen

Nach den methodischen Bestimmungen (Kap. 4.1) werden nun die Felduntersuchungen, unter Verwendung der in Kap. 4.1 hinsichtlich der Alkenonbestimmung und –quantifizierung gewonnenen Erkenntnisse dargestellt. In Anlehnung an die im Ozean stattfindende Prozesse sah das Messprogramm vor, die Coccolithophoridenblüten in der obersten Wassersäule nahe der Oberfläche, die Synthetisierung der Alkenone, das Absinken der alkenonhaltigen Partikel in der Wassersäule, die Veränderung der Werte in der Wassersäule und den Verbleib der sedimentierten Partikel im Sediment und die daraus gewonnenen Werte zu untersuchen.

4.2.1 Coccolithophoridenblüten in der euphotischen Zone

Die Coccolithophoridenblüten nahe der Wasseroberfläche wurden auf unterschiedliche Parameter hin beprobt und untersucht und deren Ergebnisse nachfolgend aufgezeigt. Aus den Alkenonkonzentrationen der einzelnen Alkenone ergeben sich unterschiedliche U_{3X}^K -Indizes. Des Weiteren folgen die untersuchten begleitenden Parameter, die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C_{37} -Alkenone sowie physiologisch-hydrochemische Parameter und $p\text{CO}_2$. Die entsprechenden Proben wurden auf den Fahrten ALKOR159, POS259, POS267, POS268, POS283-2 (siehe auch in Kap. 3.1 und Tab. 3.01) genommen worden.

4.2.1.1 Alkenonkonzentrationen und U_{3X}^K -Indizes aus den Oberflächenproben

Für vergleichende Betrachtungen und zur Veranschaulichung, in welchem Stadium der Coccolithophoridenblüte die Oberflächenbeprobungen durchgeführt wurden und als Basis für U_{3X}^K -Indizes-Berechnungen, werden zu Beginn des Kap. 4.2.1 die Alkenonkonzentrationen aus den Oberflächenproben dargestellt.

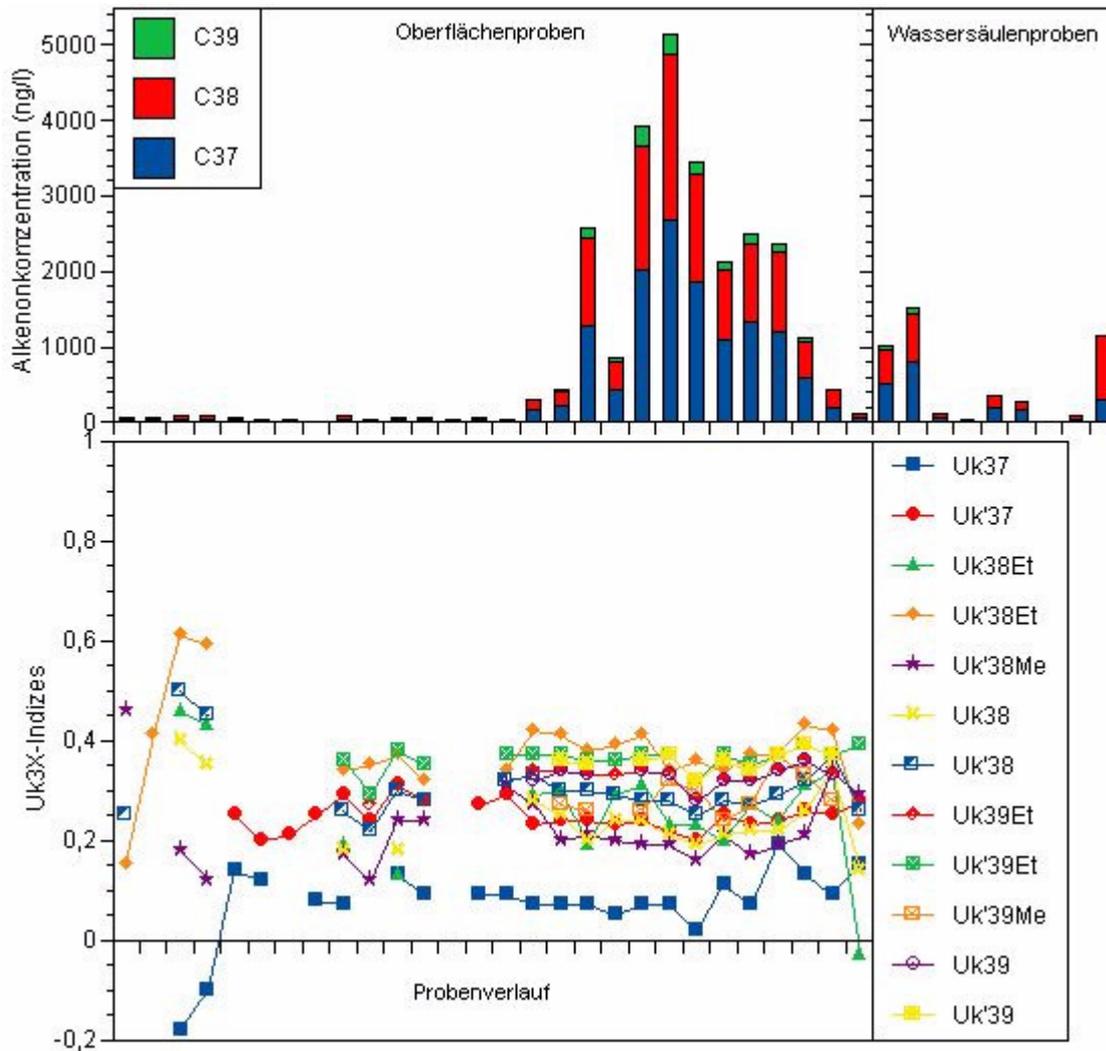


Abb. 4.21: Alkenonkonzentration und U_{3X}^K -Indizes der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

In Abb. 4.21 sind u. a. die Konzentrationen der C_{37} - C_{38} - und C_{39} -Alkenone der Fahrt ALKOR159 in einem Säulendiagramm dargestellt, für die Oberflächen-, sowie für die Wassersäulenproben. Die Alkenonkonzentrationen liegen im ersten Fahrtteil weit unter 100 ng/l. Im zweiten Fahrtteil steigen die Konzentrationen dann drastisch an bis über 5.000 ng/l. Die an einigen diskreten Stellen (innerhalb der Coccolithophoridenblüte) genommenen Wassersäulenproben (unterhalb der euphotischen Zone) zeigen geringere Alkenonkonzentrationen als die der Wasseroberfläche. Die höchsten Konzentrationen weisen die C_{37} -Alkenone mit bis über 2.500 ng/l im Maximum auf, auch bedingt durch einen ungewöhnlich hohen Anteil des $C_{37:4}$ -Alkenon (vergleiche auch Kap. 5.2.2.1). Die C_{38} -Alkenone erreichen Konzentrationen bis über 2.000 ng/l, dagegen die C_{39} -Alkenone nur bis 250 ng/l.

In Abb. 4.22 sind u. a. die Alkenonkonzentrationen der Oberflächenproben aller Fahrten im Madeirabecken dargestellt, ebenso die dazugehörigen Konzentrationen von einigen Wassersäulenproben. Auffällig ist, dass die Alkenonkonzentrationen der Proben aus dem Madeirabecken wesentlich niedriger sind als die der Proben aus dem Skagerrak (Abb. 4.21).

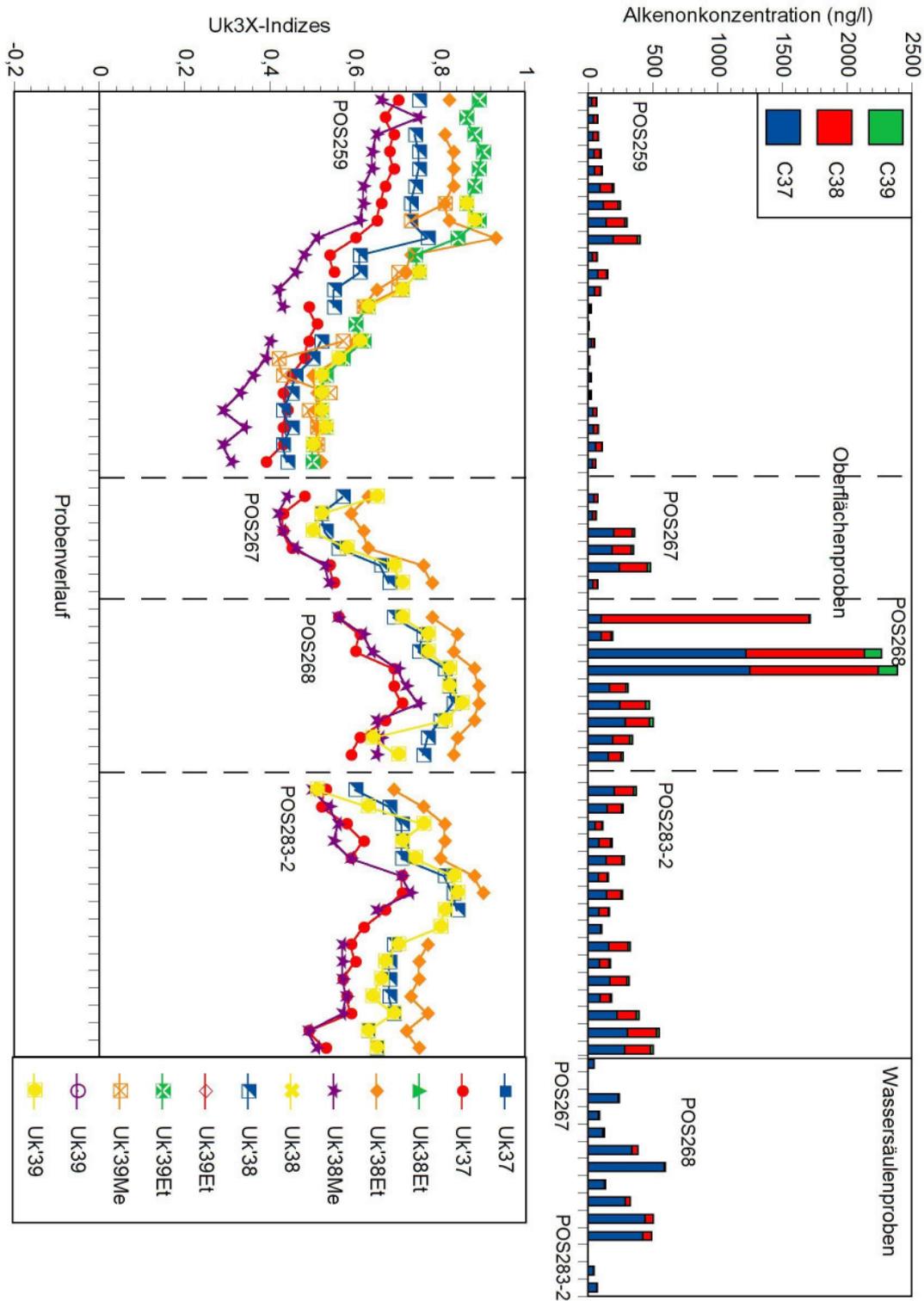


Abb. 4.22: Alkenonkonzentration und U_{3X}^K -Indizes der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 (Februar 2002) im Madeirabecken.

Proben von der Fahrt Pos259 zeigen Konzentrationen der C_{37} - und C_{38} -Alkenone im Maximum bis zu 200 ng/l. Gegen Ende der Fahrt ist die Konzentration der C_{38} -Alkenone etwas geringer. Die C_{39} -Alkenone sind mit bis 20 ng/l enthalten. Die Proben der Fahrt Pos267 zeigen dagegen Konzentrationen der C_{37} -Alkenone bis 250 ng/l, C_{38} -Alkenone bis gut 200 ng/l

und C₃₉-Alkenone bis 20 ng/l. Im Fahrtverlauf von POS268 existieren zweimal hohe Konzentrationen von C₃₇-Alkenone mit über 1.200 ng/l, C₃₈-Alkenone mit 1.000 ng/l und C₃₉-Alkenone über 100 ng/l. Die Proben der Fahrt Pos283-2 ergeben meist Konzentrationen der C₃₇-Alkenone zwischen 50 ng/l und 200 ng/l, zum Ende hin bis über 300 ng/l, C₃₈-Alkenone hauptsächlich zwischen 50 ng/l und 150 ng/l, zum Ende bis über 200 ng/l und C₃₉-Alkenone bis 25 ng/l. In den dazugehörigen Wassersäulen liegen die Alkenonkonzentrationen jeweils darunter.

Entsprechend zu den oben dargestellten Alkenonkonzentrationen der Oberflächenproben sind die unterschiedlichen U_{3X}^K -Indizes aufgezeigt (siehe auch Anhang zu Kap. 2). In Abb. 4.21 sind ebenfalls die U_{3X}^K -Indizes der Oberflächenproben der Fahrt ALKOR159 und in Abb. 4.22 auch die der Fahrten Pos259, Pos267, Pos268 und Pos283-2 dargestellt, jeweils unter den Alkenonkonzentrationen. Die U_{3X}^K -Indizes decken den definierten Bereich von 0 bis 1 ab, Ausnahmen ergaben sich rein rechnerisch für den U_{37}^K -Index, wenn ungewöhnlich viel C_{37:4} in den Proben enthalten war. Dabei zeigen die Methyl-Indizes (wie z. B. der U_{37}^K - und $U_{38}^{K'}Me$ -Index) eher geringere Werte, die Ethyl-Indizes (wie z. B. der $U_{38}^{K'}Et$ - und $U_{39}^{K'}Et$ -Index) eher höheren Werte. Ersichtlich ist, dass die Indizes mehr oder weniger parallel zueinander verlaufen, wobei Abweichungen davon zumeist den aus sehr kleinen Piks integrierten Indizes und Proben zuzuordnen sind. Die diskreten Werte der jeweiligen Proben sind der Abbildung bzw. dem Datenanhang zu entnehmen. Für weiteres siehe Kap. 5.2.2.4.

4.2.1.2 Parameter aus den Oberflächenproben

Unter dem Aspekt der begleitenden Parameter sollen die Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen, die Werte des organischen Kohlenstoffes (C_{org}), die Gewichte des SPM's und der Chlorophyllgehalt dargestellt werden, um, wie unter Kap. 4.2.1.1 schon erwähnt, die Coccolithophoridenblüten weiter charakterisieren zu können. Hier werden alle Oberflächenproben einschließlich der Wassersäulenproben gezeigt.

Tab. 4.04-1: Gemittelte C_{org}-Gehalte der Oberflächenproben (weitere Daten siehe Anhang zu Kap. 4 in Tab. 4.04-2).

Fahrt	C _{org} -Gehalte der Oberflächenproben (µgC/l)		
	minimal	maximal	durchschnittlich
Alkor159	89	798	374
POS259	65	466	201
POS267	30	71	54
POS268	55	120	91
POS283-2	35	88	50

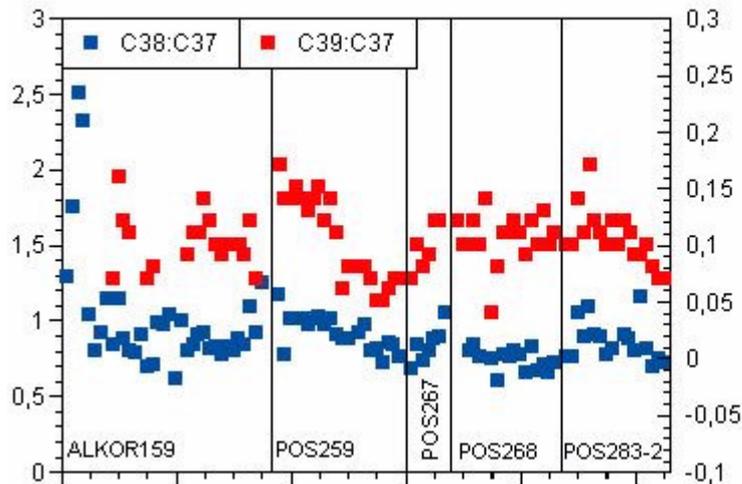


Abb. 4.23: Alkenonkonzentrationsverhältnisse der Oberflächenproben.

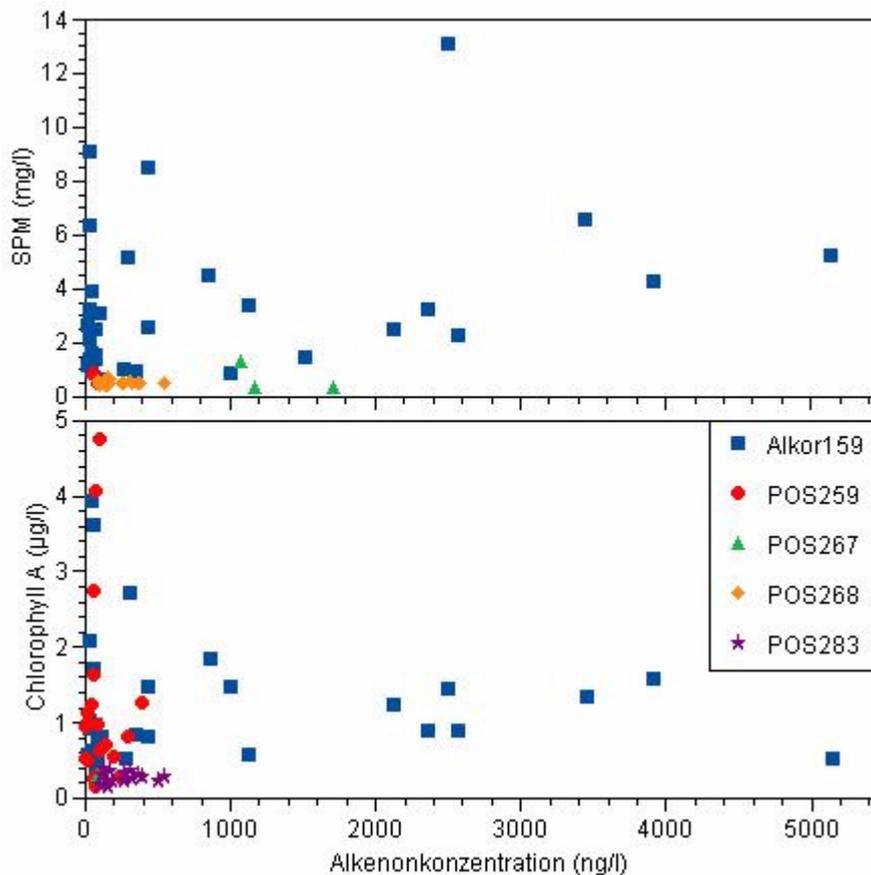


Abb. 4.24: SPM-Gehalte und Chlorophyllgehalte aller Oberflächenproben.

Eine Darstellung der Alkenonkonzentrationsverhältnisse aller Oberflächenproben zeigt Abb. 4.23. Es sind die Konzentrationen der C_{38} -Alkenone zu den Konzentrationen der C_{37} -Alkenone ins Verhältnis gesetzt und entsprechend dazu die der C_{39} - zu denen der C_{37} -Alkenone. Zu erkennen ist, dass sich die Konzentrationsverhältnisse der C_{38} - zu C_{37} -Alkenone fast konstant etwas unter dem Wert von ca. 0,9 bewegen und sich die Konzentrationen

onsverhältnisse der C_{39} - zu C_{37} - Alkenone fast ebenso konstant etwa um den Wert von ca. 0,1 bewegen. Weiteres in Kap. 5.2.2.2. Die Werte des gemessenen C_{org} -Gehaltes sind in Tab. 4.04 aufgeführt. Ein Muster oder ein Verhältnis zu den Alkenonkonzentrationen zeigt sich dabei nicht. Die SPM-Daten aller Oberflächenproben inklusive der Wassersäulenproben sind in Abb. 4.24 dargestellt. Die Werte reichen bis zu knapp 14 mg/l, jedoch Werte über 2 mg/l werden nur bei Proben der Fahrt ALKOR159 angezeigt. Der Chlorophyllgehalt ist ein begleitender Parameter, der frisches Material anzeigt. In Abb. 4.24 sind die Alkenonkonzentrationen gegen Chlorophyllgehalte (aller Oberflächen inkl. Wassersäule) dargestellt. Die Chlorophyllwerte erstrecken sich von nahezu 0 bis, in Ausnahmefällen, etwa 5 $\mu\text{g/l}$. Die meisten Datenpunkte liegen unterhalb von 3 $\mu\text{g/l}$. Ebenso wie für das SPM und die C_{org} -Gehalte gilt, dass ein Muster oder ein Verhältnis zu den Alkenonkonzentrationen nicht zu erkennen ist. Weiteres siehe in Kap. 5.2.2.3.

4.2.1.3 $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte aus den Oberflächenproben

Um in ihrem Gesamtverlauf die $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte verfolgen zu können, sollen hier als erstes die Oberflächendaten (inklusive Wassersäule) dargestellt werden (siehe Abb. 4.25).

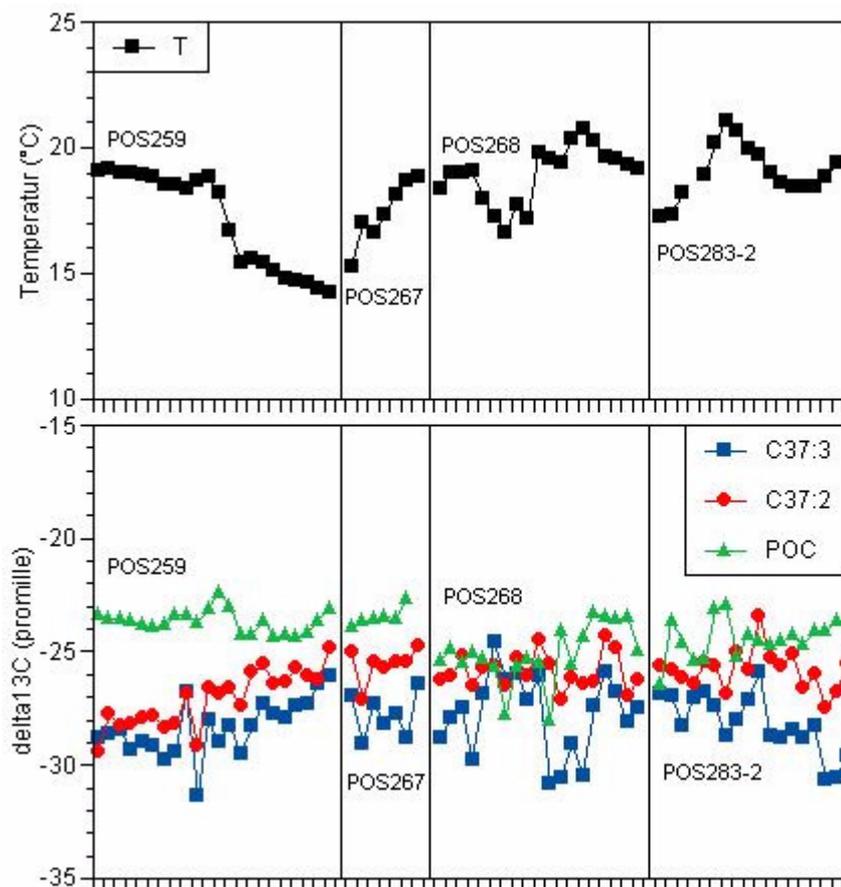


Abb. 4.25: Temperatur, $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone sowie vom POC von den Oberflächenproben.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der $\text{C}_{37:2}$ -Alkenone variieren zwischen $-29,7\%$ und $-23,5\%$, die der $\text{C}_{37:3}$ -Alkenone zwischen $-31,3\%$ und $-24,7\%$. Aus der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der $\text{C}_{37:2}$ -Alkenone fast immer höher liegt als der der $\text{C}_{37:3}$ -Alkenone, es zeigen sich nur vier Ausnahmen. Ebenso auffällig ist, dass die Werte einen parallelen Verlauf aufzeigen. Die Differenz des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts der $\text{C}_{37:2}$ -Alkenone zu dem der $\text{C}_{37:3}$ -Alkenone liegt im Mittel für alle gemessenen Proben bei $1,66\%$.

4.2.1.4 Hydrochemische Parameter und $p\text{CO}_2$ aus den Oberflächenproben

Temperatur, $p\text{CO}_2$ (auch im Vergleich zu dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des POC's) und Nährstoffe können chemisch und physikalisch Einfluss auf das Leben der jeweiligen Coccolithophoriden und somit auf die Synthetisierung der Alkenone, nehmen. In Abb. 4.25 ist die Temperatur, der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der $\text{C}_{37:X}$ -Alkenone und der Wert vom POC dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Signatur gegenläufig zur Temperatur ist. Die Temperaturen verlaufen zwischen 15°C und 21°C . Auf der Fahrt Pos259 wurde ein großer Temperaturgradient von ca. 5°C durchfahren. Mit dem Absinken der Temperatur steigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der $\text{C}_{37:X}$ -Alkenone tendenzmäßig an, für das $\text{C}_{37:3}$ -Alkenon von $-31,4\%$ auf $-26,1\%$ und für das $\text{C}_{37:2}$ -Alkenon von $-29,4\%$ auf $-24,8\%$. Dies ist im kleineren Maße noch einmal für die Fahrt Pos283-2 zu erkennen. Auch bei der Fahrt Pos268 ist mit dem Ansteigen der Temperatur ein Absinken der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu verzeichnen. Zur besseren Darstellung des Temperaturtrends sind die Daten in der Abb. 4.26 noch einmal gegeneinander abgebildet. Dabei zeigt sich in der Graphik für alle Daten kein eindeutiges Verhältnis. Auch die Daten der einzelnen Fahrten zeigen ein dürftiges Verhältnis zueinander. Nur für die Daten von Pos259 wird der Trend der Temperaturabhängigkeit gut sichtbar, mit steigenden Temperaturen werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der $\text{C}_{37:X}$ -Alkenone kleiner.

Zum zentralen Augenmerk dieser Arbeit gehört die Abhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ vom $p\text{CO}_2$. Der $p\text{CO}_2$ ist für einige Oberflächenproben parallel gemessen worden. Für weitere Proben wurde mittels der Kalkulation von (Lewis & Wallace, 1998) aus Gesamtkarbonat und Alkalinität, unter der Verwendung der Konstanten von Mehrbach et al. (1973) bzw. Dickson & Millero (1987), der $p\text{CO}_2$ errechnet. Der $p\text{CO}_2$ wurde für Proben aus den Fahrten Pos267, Pos268 und Pos283-2 gemessen, bzw. ermittelt und in Abb. 4.27 dargestellt. Die $p\text{CO}_2$ -Werte liegen zwischen knapp $320 \mu\text{atm}$ und knapp $360 \mu\text{atm}$.

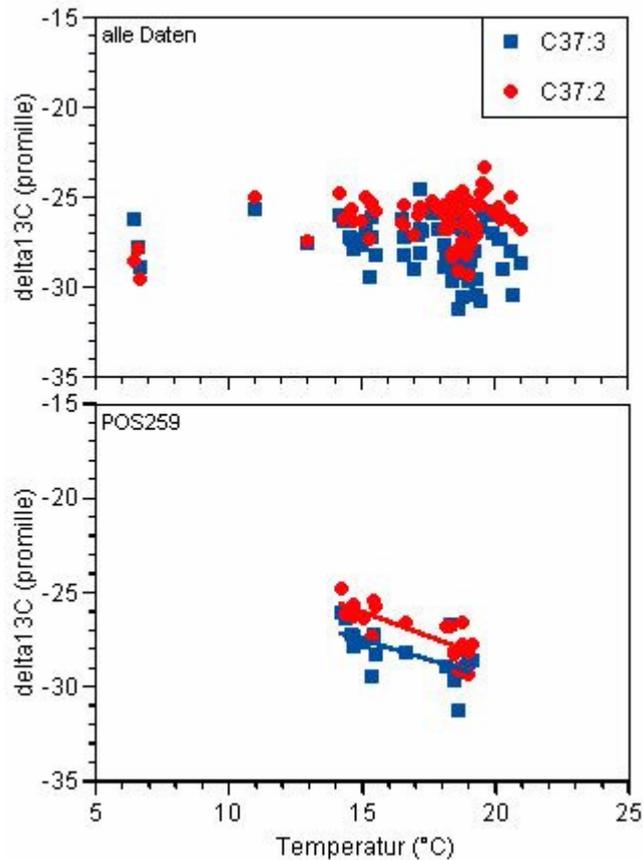


Abb. 4.26: Temperaturabhängigkeit der $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone. Für Pos259 gilt:
 $\delta^{13}C_{C_{37:3}} = -0,3934 * T - 21,681$ und $\delta^{13}C_{C_{37:2}} = -0,5098 * T - 18,447$.

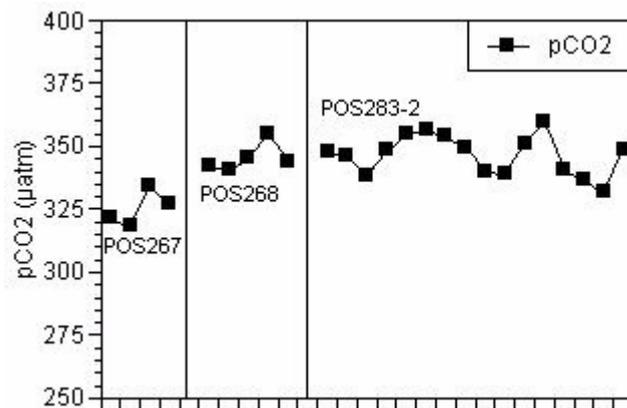


Abb. 4.27: pCO_2 -Werte der gemessenen Oberflächenproben.

Alkenone sind Bestandteil des POC's und daher werden auch beim POC die bei den Alkenonen angewendeten isotopischen Betrachtungen durchgeführt. Auch diese Daten sind in Abb. 4.25 dargestellt. Die $\delta^{13}C_{POC}$ -Werte liegen zwischen $-29,5\%$ und -22% . Es ist zu erkennen, dass die $\delta^{13}C_{POC}$ -Werte in einigen Abschnitten einen ähnlichen Verlauf besitzen,

wie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der $\text{C}_{37:3}$ - und der $\text{C}_{37:2}$ - Alkenone, z. B. im letzten Abschnitt von Pos259 und Pos268.

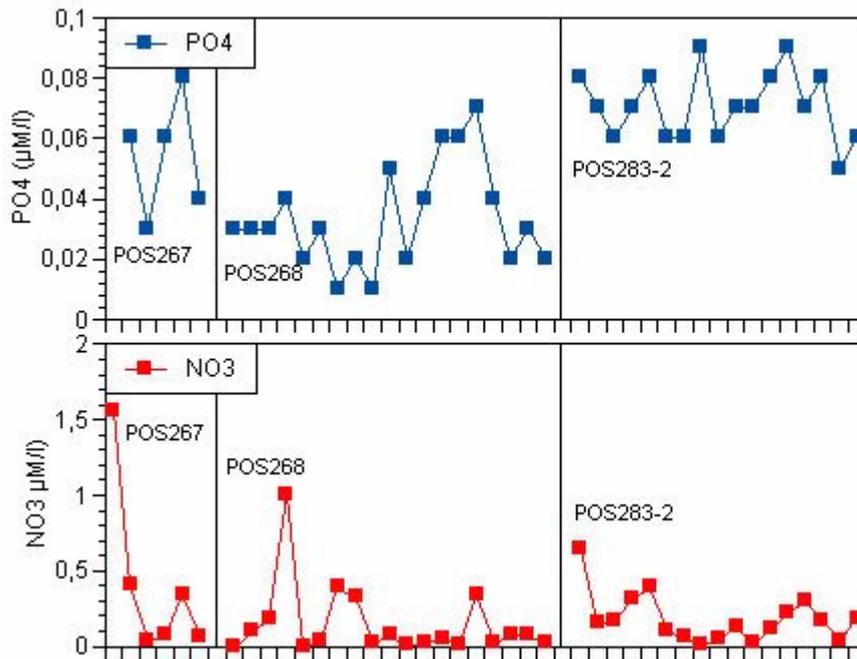


Abb. 4.28: PO_4 - und NO_3 -Gehalte der gemessenen Oberflächenproben.

Da schon in anderen Arbeiten gezeigt werden konnte, dass die Kohlenstofffraktionierung der Alkenone systematisch mit dem gelösten Phosphat variiert (Bidigare et al., 1997 und Bidigare et al., 1999a), sollen ebenso die Nährstoffe, hier Phosphat und Nitrat betrachtet werden (siehe Abb. 4.28). Das Phosphat und das Nitrat zeigen Werte bis ca. $1,5 \mu\text{M/l}$. Dies sind typische Werte für die ozeanische Oberfläche im betrachteten Seegebiet. Für Pos259 existieren keine Nährstoffwerte.

4.2.2 Alkenone aus dem sinkenden Material

4.2.2.1 Alkenonflüsse und U_{3X}^K -Indizes aus den SF-Proben

Die SF haben Proben über einen Zeitraum von fast zwei Jahren gesammelt. Nachfolgend werden die Alkenonflüsse dargestellt. Die Verankerung V276-19 (1999-2000) und V276-21 (2001-2002) haben in den Tiefen 2.000 m (Falle 46 und 53) und 3.050 m (Falle 62 und 55) Proben gesammelt.

In Abb. 4.29 sind die Alkenonflüsse der Verankerungen in einem Säulendiagramm dargestellt. Die C_{37} -Alkenone weisen in der Verankerung V276-19, Falle 46, einen Fluss von über $40.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$ als Spitzenwert der Probe 11 auf, die C_{38} -Alkenone von knapp $30.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$ und die C_{39} -Alkenone bis knapp $5.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$. Ansonsten sind die Flüsse von Probe 1 (mit $7.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$, $6.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$ und $900 \text{ ng/m}^2\text{d}$) bis Probe 10 rückläufig. Für die

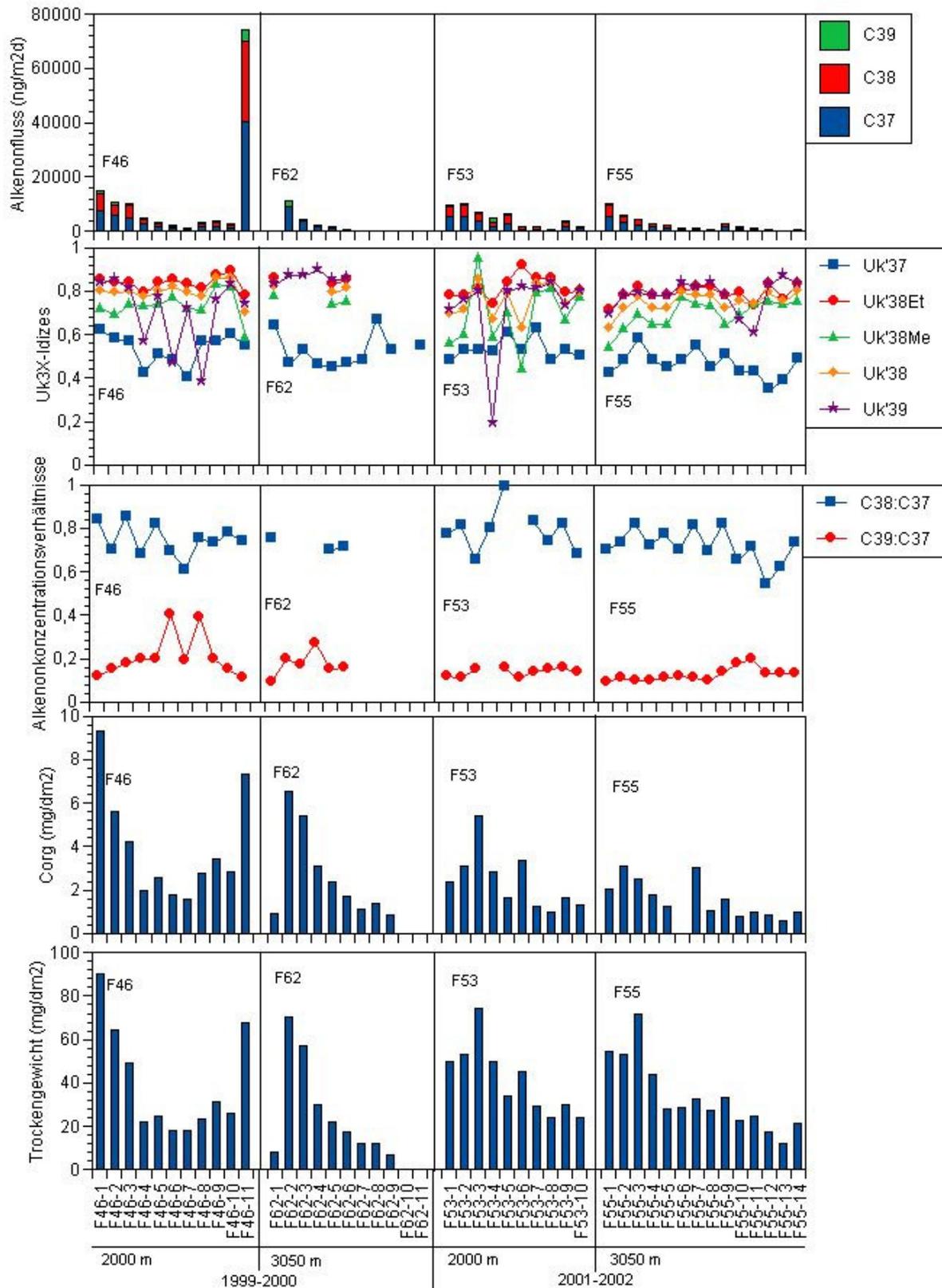


Abb. 4.29: Alkenonflüsse, U_{3X}^K -Indizes, Alkenonkonzentrationsverhältnisse, C_{org} -Gehalte und Trockengewichte der SF-Proben.

Falle 62 in der selben Verankerung kommen die Flüsse der C_{37} -Alkenone auf einen Spitzenwert von $9.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$, danach abnehmend bis $100 \text{ ng/m}^2\text{d}$, die C_{38} -Alkenone, etwas schwie-

riger zu verfolgen, mit einem Maximalwert von knapp 700 ng/m²d und die C₃₉-Alkenone mit über 1.800 ng/m²d im Maximum, danach abfallend. Für die Verankerung V276-21, Falle 53, zeigen die C₃₇-Alkenone einen Fluss von über 5.000 ng/m²d, die C₃₈-Alkenone mit über 4.000 ng/m²d und die C₃₉-Alkenone über 1.000 ng/m²d. Für alle Alkenonflüsse liegt dabei das Maximum in den ersten Proben, danach fallen die Werte ab. Die Falle 55 aus der selben Verankerung zeigt Flüsse für die C₃₇-Alkenone mit 5.500 ng/m²d im Maximum, für die C₃₈-Alkenone mit knapp 4.000 ng/m²d und die C₃₉-Alkenone mit über 500 ng/m²d. Auch für diese Falle gilt, dass sich mit dem Verlauf der Proben die Alkenonflüsse verringern. Aus den Alkenonflüssen ergeben sich die unterschiedlichen U_{3X}^K -Indizes. Entsprechend der Darstellung der Oberflächenproben sind die U_{3X}^K -Indizes aus den SF-Proben zusätzlich zu den Alkenonkonzentrationen und -flüssen dargestellt (Abb. 4.29). Von einem Ausreißer abgesehen liegen die Indizes zwischen gut 0,3 und gut 0,9. Wie schon bei den Oberflächenproben laufen die Indizes parallel zueinander und die Methyl-Indizes zeigen geringere Werte als die Ethyl-Indizes. Der $U_{39}^{K'}$ -Index variiert am stärksten, was aus der Integration geringer Pikflächen stammt.

4.2.2.2 Parameter aus den SF-Proben

Wie schon für die Oberflächenproben sollen die Alkenonflussverhältnisse, der C_{org}-Gehalt und das sedimentierte Material hier auch für die SF aufgezeigt werden.

Die Verhältnisse der Alkenonflüsse sind für alle SF in Abb. 4.29 dargestellt. Die ermittelten Werte variieren zwischen ca. 0,6 und gut 1 für das Verhältnis C₃₈:C₃₇ und zwischen ca. 0,1 und 0,4 für das Verhältnis C₃₉:C₃₇. Die C_{org}-Gehalte aus den SF-Proben sind ebenfalls in Abb. 4.29 dargestellt. Die Werte liegen zwischen <1 mgC/m²d und 10 mgC/m²d. Das Verteilungsmuster ähnelt dem der Alkenonflüsse. Um die Größenordnungen besser einschätzen zu können, sind auch in Abb. 4.29 die Massen (Trockengewichte) der SF-Proben dargestellt. Die Werte variieren von ca. 10 mg/m²d bis 90 mg/m²d. Dabei ist deutlich die Blüte am Anfang der Probenserie zu erkennen.

4.2.2.3 $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte aus den SF-Proben

In Abb. 4.30 sind die $\delta^{13}C$ -Werte der C₃₇-Alkenone dargestellt. Die Werte für das C_{37:3}-Alkenon verlaufen zwischen ca. -29‰ und -20‰ (im Mittel -26‰) und für das C_{37:2}-Alkenon zwischen -29‰ und -21‰ (im Mittel -25‰), wobei die Werte für das C_{37:3}-Alkenon fast immer unterhalb des C_{37:2}-Alkenon liegen. Auffällig ist dabei, dass im Jahresverlauf die Werte isotopisch kleiner werden (siehe hierzu auch Kap. 5.2.1.2). Die Differenz beträgt gemittelt 1,11.

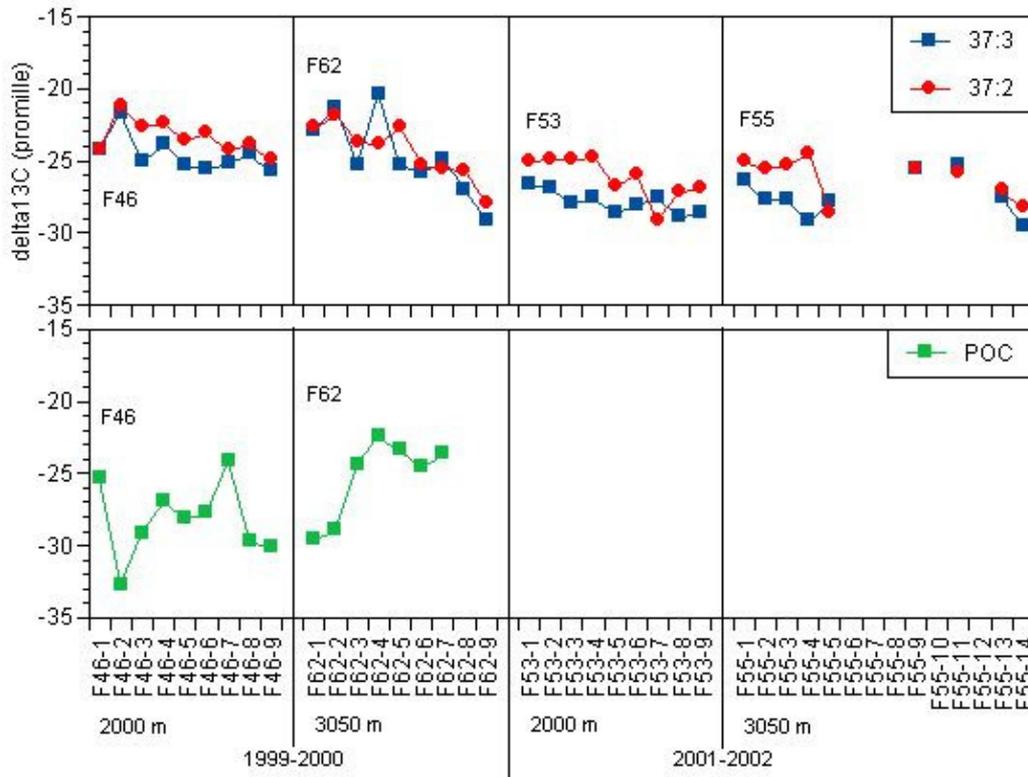


Abb. 4.30: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C_{37} -Alkenone und vom POC aus den SF-Proben.

4.2.2.4 Hydrochemische Parameter und $p\text{CO}_2$ aus den SF-Proben

Hydrochemische Parameter, sowie der $p\text{CO}_2$ können nicht direkt für die Proben der SF gemessen werden, allerdings sind sie rekonstruierbar. Zudem war möglich, parallel zu den Alkenonen die $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte für einige SF-Proben (V276-19 Falle 46) zu messen. Dies ist auch in Abb. 4.30 unter den Werten der C_{37} -Alkenone dargestellt. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte variieren zwischen -33‰ und -22‰ und verlaufen nicht, wie bei den Oberflächen, gemeinsam mit den Werten der C_{37} -Alkenone.

4.2.3 Alkenone aus Sedimentproben

Adäquat zu den Wasseroberflächen- und SF-Proben werden nachfolgend die Ergebnisse der Sedimente dargestellt, welche an der selben Position (L1) gewonnen wurden, an der auch die SF verankert waren.

4.2.3.1 Alkenonkonzentrationen und U_{3X}^K -Indizes aus Sedimentproben

In Abb. 4.31 sind die Alkenonkonzentrationen (mit Bezug auf das Trockengewicht) wieder als Säulen dargestellt. Im generellen Trend nehmen die Konzentrationen vom Jüngeren zum Älteren ab, jedoch mit deutlichen Variationen. Im Jüngeren weisen die C_{37} -Alkenone Konzentrationen um 3.000 ng/gTG auf, C_{38} -Alkenone um 2.500 ng/gTG und die C_{39} -Alkenone um

gut 500 ng/gTG. In zwei Teufen, bei 3-4 cm und bei 15-17 cm liegen auffällig höhere Konzentrationen vor. Im Älteren betragen die Konzentrationen nur noch 50 ng/gTG bis 400 ng/gTG für die C₃₇-Alkenone, 30 ng/gTG bis 350 ng/gTG für die C₃₈-Alkenone und bis zu 70 ng/gTG für die C₃₉-Alkenone. Abweichend davon verhält sich die Probe 15 cm bis 17 cm. Die C₃₈-Alkenone waren in dieser Probe nur schlecht integrierbar. Die über die einzelnen Alkenonkonzentrationen ermittelten U_{3X}^K -Indizes sind auch in Abb. 4.31 aufgezeigt. Die Indizes zeigen Werte zwischen gut 0,4 und 0,9 auf, dabei sind die Verläufe fast parallel zueinander. Wie auch schon bei den Oberflächen- und SF-Proben zeigt der Methylindex die geringsten Werte.

4.2.3.2 Parameter aus Sedimentproben

An begleitenden Parametern stehen die Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen und die C_{org}-Gehalte zur Verfügung. In Abb. 4.31 sind ebenfalls die Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen dargestellt. Sie liegen zwischen 0,8 und 1,1 für das Verhältnis C₃₈:C₃₇ und zwischen 0,1 und 0,3 für das Verhältnis C₃₉:C₃₇ und streuen somit weniger als die der SF-Proben. Die C_{org}-Gehalte im Sediment von L1 erreichen Werte bis zu ca. 25 ng/mgTG (siehe Abb. 4.31). Auch hier ist wie bei den Alkenonkonzentrationen eine Abnahme vom Jüngerem zum Älteren zu erkennen. Die Werte der C_{org}-Gehalte unterteilen den Kern in zwei Abschnitte (Trennung bei 17 cm). Im Jüngerem zeigen sich höhere (14 ng/mgTG im Mittel) und im Älteren niedrigere (3 ng/mgTG im Mittel) Konzentrationen für C_{org}.

4.2.3.3 $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte aus Sedimentproben

Die $\delta^{13}C$ -Werte der C₃₇-Alkenone aus den Sedimentproben sind ebenfalls in Abb. 4.31 dargestellt. Die entsprechenden Werte der C_{37:3}-Alkenone liegen zwischen -28‰ und -23‰ und die der C_{37:2}-Alkenone zwischen -25‰ und -22‰. Wie schon bei anderen Proben verlaufen die Werte fast parallel zueinander mit einem Unterschied von 1,52‰ im Mittel. Vom Jüngerem zum Älteren ist ein leichter Trend zu größeren Isotopenwerten zu erkennen, wobei die größte Verlagerung im jüngsten Sediment zu finden ist.

4.2.3.4 Hydrochemische Parameter und pCO₂ aus Sedimentproben

Die hydrochemischen Parameter sowie der pCO₂ können aus den Sedimentproben nicht direkt gemessen werden. Jedoch war es wieder möglich, parallel zu den Alkenonen die $\delta^{13}C_{POC}$ -Werte zu messen. Für die Sedimente gibt es zwei $\delta^{13}C_{POC}$ -Werte.

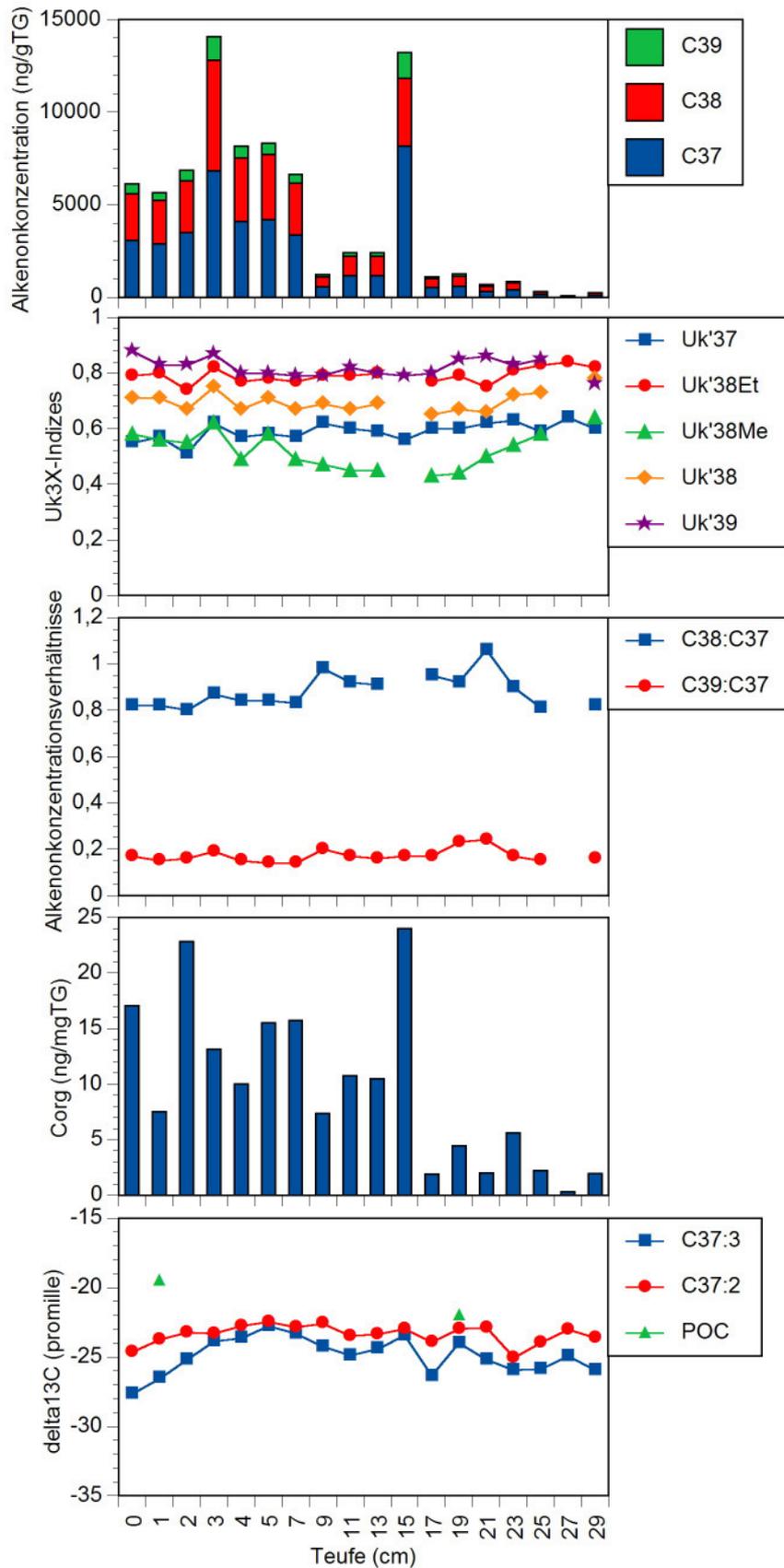


Abb. 4.31: Alkenonkonzentrationen, U_{3X}^K -Indizes, Alkenonkonzentrationsverhältnisse, C_{org} -Gehalte und $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone aus den Sedimentproben.

Im oberen Teil des Kernes wurde für die Teufe 1-2 cm ein Wert von $-19,5\text{‰}$ und im unteren Teil $-22,0\text{‰}$ für die Teufe 19-21 cm gemessen.

5. Diskussion

Die Resultate der in Kap. 4 dargestellten Messergebnisse werden in diesem Kapitel differenziert nach methodischen Untersuchungen und Felduntersuchungen diskutiert.

5.1 Methodische Bestimmungen

Ist eine quantitativ gute Datenbasis vorhanden, um Aussagen über die Felduntersuchungen treffen zu können? Welche Güte haben die angewandten Methoden? Dies soll an einzelnen Punkten erörtert werden. Die, bis zu dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe D. Schulz-Bull (IfM Kiel und IOW) angewandte Aufbereitungs- und Messmethode für Alkenone, zeigte für eine Temperaturrekonstruktion mit Hilfe von Alkenonen zufriedenstellende Ergebnisse (Rosell-Melé et al., 2001). Sie erfolgte ohne einen Verseifungsschritt während der Aufarbeitung der Proben (siehe auch Kap. 3.2.1.2). Ebenso erfolgte in der Chromatographie keine Basislinientrennung der einzelnen Alkenonpeaks, was zu dem Ergebnis einer Interferenz von Alkenon- und unerwünschten Estersignalen führte.

5.1.1 Vergleichende Alkenonmessungen

Eine Basislinientrennung der einzelnen Alkenonpeaks in der Chromatographie ist zwingend notwendig für eine Bestimmung der $\delta^{13}C_{Alkenone}$. Die mit einem Verseifungsschritt erweiterte Aufbereitungsmethodik erbrachte eine gewünschte Verbesserung. Die Aufbereitung der Alkenonproben inklusive Verseifungsschritt und anschließender Messung an einem GC-FID wurde in zwei Laboren mit jeweils eigener Messmethodik durchgeführt. Wie gut diese Daten übereinstimmen, soll ein Vergleich identischer Proben zeigen, die unabhängig voneinander in beiden Laboren aufbereitet und gemessen wurden.

In Abb. 5.01 sind die U_{37}^K - und $U_{37}^{K'}$ -Indizes aus Tab. 4.01 eingetragen. Die einem Labor zugehörigen Werte sind jeweils auf einer Achse dargestellt. Im Idealfall sollten alle Datenpunkte auf der x=y-Geraden erscheinen. Tatsächlich liegen die beiden ermittelten Regressionsgeraden für U_{37}^K und $U_{37}^{K'}$ (vergleiche Kap. 4.1.1) sehr nahe an der x=y-Geraden. Zur Bewertung, wie gut sich die Datenpunkte dem theoretischen Wert annähern, wurde hier der Konkordanz-Korrelations-Koeffizient nach Lin (1989) gewählt, um eine aufwändigere „Präzisionsbeschreibung der geschätzten Begrenzungen“, z. B. nach Bland & Altman (1986) zu vermeiden. Für die U_{37}^K -Indizes beträgt der Konkordanz-Korrelations-Koeffizient 0,97, ein quantitativ hervorragender Wert, dessen Güte von denen der $U_{37}^{K'}$ -Indizes noch übertroffen wird. Ein maximaler theoretischer Fehler würde bei einem Datenvergleich 0,017 Einheiten des U_{37}^K - bzw. des $U_{37}^{K'}$ - Indizes betragen. Dieser Fehler ist aber nur gegeben bei einem U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ - Index, der gegen Null geht. Ansteigende U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ - Indizes liefern ei-

nen kleiner werdenden Fehler, so z. B. bei einem U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ - Index von 0,5, von 0,00105 und 0,00065 Einheiten. Damit liegt diese Art der Fehler unter der Messgenauigkeit nach Villanueva & Grimalt (1996) und Villanueva & Grimalt (1997).

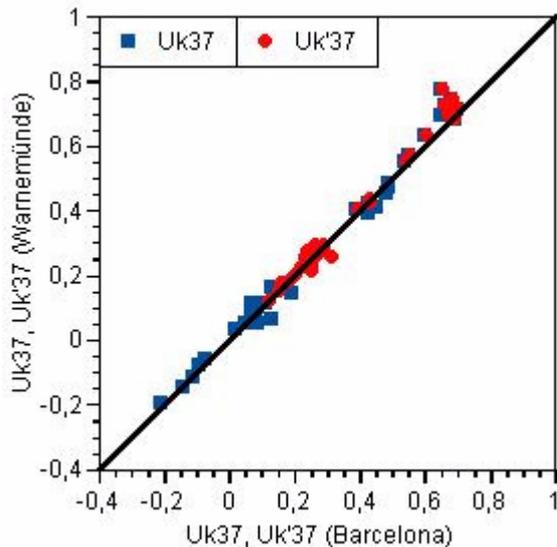


Abb. 5.01: Vergleich der errechneten U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes anhand ALKOR159 – und Pos259 – Daten aus zwei Laboren. Die Regressionsgraden der U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes sind optisch nicht von der $x=y$ -Geraden zu unterscheiden.

Mit dem Bezug zur Arbeit von Rosell-Melé et al. (2001) ist die Vergleichbarkeit der oben dargestellten Datensätze von hoher Qualität, folglich wird daher nicht mehr nach der Art der GC-FID-Messmethode unterschieden.

Die Betrachtung der Vergleichbarkeit von Alkenonmessungen eines GC-FID zu dem eines GC-MS ist adäquat zu der zweier GC-FID. Wie in Abb. 4.01 dargestellt, zeigen die $U_{37}^{K'}$ -Indizes am GC-MS eine Konzentrationsabhängigkeit. Die in Tab. 4.02 (Kap. 4) gezeigten Funktionen beschreiben die ermittelten Beziehungen zwischen Alkenonkonzentration und $U_{37}^{K'}$ -Indizes sehr gut. Der auffällige Bruch der Funktionen bei 40ppm lässt darauf schließen, dass sich bei der Konzentrationswiedergabe größer und kleiner 40ppm, eine Veränderung innerhalb des Messvorganges einstellt. Denkbar wäre hier eine Veränderung der Säulenreaktion durch die Säulenbelastung. Wahrscheinlicher ist jedoch ein konzentrationsabhängiges Verhalten bei der chemischen Ionisation. Um die Unterschiede der sich ergebenden $U_{37}^{K'}$ -Indizes deutlich zu machen und um zu zeigen, dass die Abweichungen nicht wahllos streuen, ist in Abb. 5.02 die Funktion

$$\Delta U_{37}^{K'} = U_{37}^{K'}(\text{soll}) - U_{37}^{K'}(\text{ermittelt}) \quad (\text{Gl. 5.01})$$

dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass der jeweils maximale Fehler von $U_{37}^{K'}$ aller drei Messreihen bei jeweils unterschiedlichen Konzentrationen auftritt.

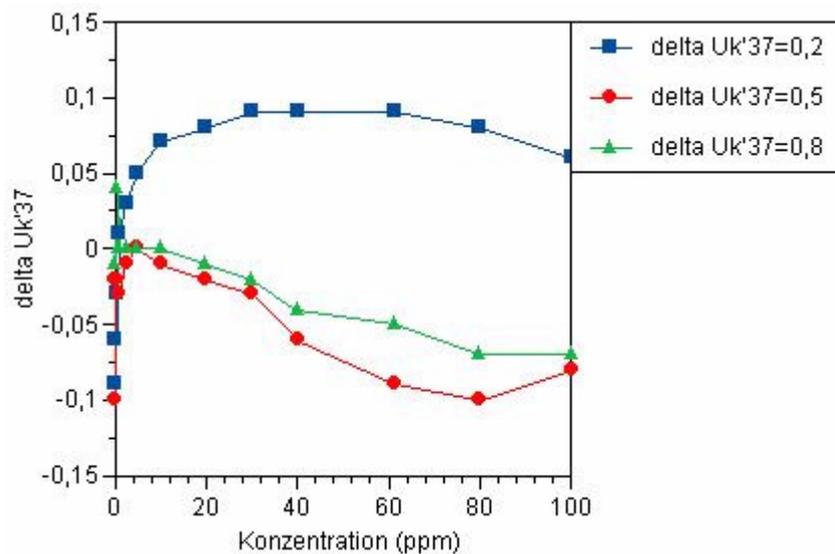


Abb. 5.02: Konzentrationsabhängigkeit des $U_{37}^{K'}$ -Indizes am GC-MS als $\Delta U_{37}^{K'}$ -Darstellung.

Bedingt durch die Konzentrationsabhängigkeit des GC-MS's, sind dessen Messungen nur eingeschränkt mit denen des GC-FID's zu vergleichen. Ein optimaler Konzentrationsbereich für alle Alkenonmessungen ist noch nicht festzulegen, sondern nur für diskrete $U_{37}^{K'}$ -Indizes. Wahrscheinlich ist es aber möglich, mit einer erweiterten Messreihe den anscheinend systematischen Fehler bei der Konzentrationsbestimmung der Alkenone am GC-MS zu untersuchen. Damit würde eine Korrektur der Konzentrationsbestimmung am GC-MS ermöglicht werden.

5.1.2 Zusammensetzung des Alkenonmusters

Ob eine Qualifizierung durch einen Gaschromatographen, gekoppelt mit einem Massenspektrometer erforderlich ist, ist eindeutig durch einen GC-FID- zu GC-MS-Vergleich für die Alkenonmuster zu beantworten. Gezeigt werden soll dies mittels der Identifizierung einzelner Alkenone an einem typischen Alkenonmuster einer Skagerrak-Probe und einer Probe aus dem Madeirabecken.

Die in Abb. 4.03 bis 4.05 (Kap. 4) gezeigten Chromatogramme der Probe ALKOR159 AF28 sowie die durch die Untersuchungen am GC-MS ermöglichte Zuordnung der Substanzen zu den entsprechenden Piks zeigen Besonderheiten. Die Chromatogramme aus dem Skagerrak zeigen dreizehn unterschiedliche Alkenone (siehe auch Kap. 4.1.2), wobei ein ungewöhnlich hoher Gehalt an $C_{3x:4}$ (insbesondere $C_{37:4}$) auffällt. Die daraus resultierenden Auswirkungen finden sich in den U_{37}^K -Indizes wieder (siehe auch weiter unten). Alle Piks

waren zuzuordnen, lediglich für die $C_{38:4}$ - und $C_{39:4}$ -Alkenone mussten die Endglieder, entweder Ethyl oder Methyl, ermittelt werden.

Die gefundenen Muster aus Proben des Skagerraks stehen im Widerspruch zu den gefundenen von Schulz et al. (2000), welche Alkenonmuster der Ostsee zeigen. Deren Muster, denen von ALKOR159 z. T. schon sehr ähnlich, zeigen jedoch Muster Extrema der C_{37} - C_{38} und C_{39} -Alkenone über einen Schnitt durch die Ostsee. An Kattegatt-Proben zeigen sich geringe Konzentrationen des $C_{37:4}$ -Alkenons und gut aufzulösende C_{38} -Alkenone, im Golf von Finnland dagegen hohe Konzentrationen des $C_{37:4}$ -Alkenons und schlecht aufzulösende C_{38} -Alkenone. Diese Muster verschieben sich, über den Ostseeschnitt betrachtet, langsam von einem Extrem ins andere. Das Alkenonmuster von ALKOR159 zeigt aber das charakteristische C_{37} -Muster des Golfs von Finnland und das C_{38} -Muster aus der Beltsee, folglich das baltische Muster der C_{37} -Alkenone und das marine Muster der C_{38} -Alkenone. Dem ist hinzuzufügen, dass die entsprechende, auf dem Satellitenbild (siehe Abb. 1.01 in Kap. 1) gut zu erkennende, Coccolithophoridenblüte von der norwegischen Nordsee her in den Skagerrak eingeleitet wurde, wie es häufig vorkommt (Siegel & Gerth, 2000). Des Weiteren zeigt Schulz et al. (2000) nur neun verschiedene Alkenone auf. Es fehlen jedoch das $C_{38:4}$ Et-Alkenon sowie die $C_{39:X}$ Et –Alkenone.

Weiter stehen die ermittelten Ergebnisse nicht im Einklang mit Dongen et al. (2000). Bei Sedimentuntersuchungen dieser Autoren wurden an Proben aus dem westlichen Skagerrak keine Alkenone detektiert. Diese fanden sie im östlichen Skagerrak, jedoch mit einem anderen Alkenonmuster als in der vorliegenden Arbeit. Bei den hohen Alkenonkonzentrationen aus Proben der Wassersäule, die in dieser Arbeit auch für den westlichen Skagerrak gezeigt werden, sollten auch Alkenone im Sediment zu finden sein.

Ein häufig diskutierter Grund für hohe $C_{37:4}$ -Gehalte ist der Salzgehalt (siehe dazu weiter unten). Ebenso könnte die Alkenon synthetisierende Coccolithophoridenart eine Begründung dafür sein. Conte et al. (1994b) zeigt, dass unterschiedliche Alkenonproduzenten variierende Mengen der unterschiedlichen Alkenone bilden. Aber auch das ist für diesen Fall nicht eindeutig. Untersuchungen am REM (*Rasterelektronenmikroskop*) haben unzweifelhaft gezeigt, dass es sich bei der Blüte im Skagerrak (Mai, 2000) eindeutig um eine reine *E. huxleyi* (Typ A) – Blüte handelt (siehe auch Abb. 5.03). Ein weiterer Erklärungsversuch wird dahingehend formuliert, dass die Art *E. huxleyi* (Typ A) in sich noch genetische Differenzen aufweist. Eine DNA-Untersuchung aus diesen Proben steht allerdings noch aus. Auch, dass aus der Ostsee und den einmündenden Flüssen unbekannte limnische Produzenten in den Skagerrak eingetragen worden sein könnten (Schöner, 2001) ist in Erwägung zu ziehen. Ungewöhnlich ist auch, dass die C_{39} -Alkenone in fünf Piks aufzulösen sind. Dies ist auf die hohe Empfindlichkeit am GC-MS zurückzuführen.

Schon Conte et al. (1994a) konnten die einzelnen C_{38} -Alkenone nachweisen. Die bearbeiteten Proben aus jener Arbeit zeigen $C_{38:4}Me$, wenn auch in sehr geringen Konzentrationen. In den Proben der vorliegenden Arbeit könnte zu wenig Substanz von $C_{38:4}Me$ enthalten gewesen sein, als das es noch detektiert werden könnte. Bei Conte et al. (1994a) wurde jedoch kein $C_{39:4}$ angezeigt, auch dort könnte ein Konzentrationsproblem vorgelegen haben.

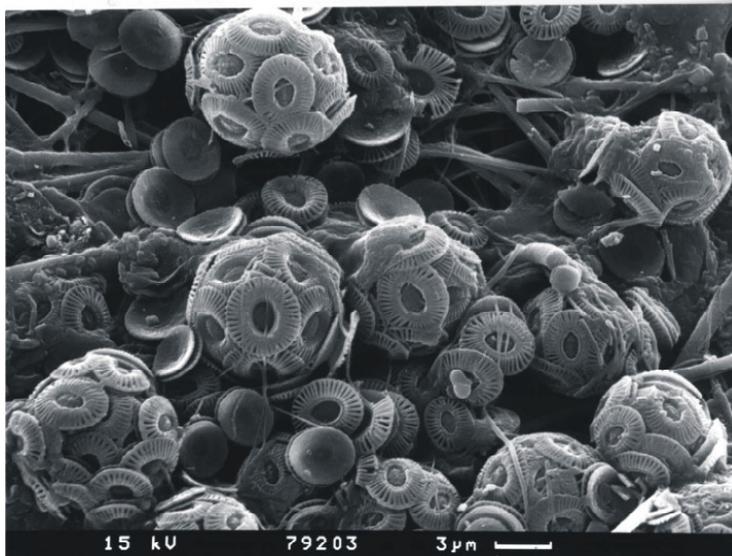


Abb. 5.03: REM-Aufnahme: *E. huxleyi* aus der Probe AF13 ALKOR159 (Skagerrak: Mai, 2000).

Eine bessere Zuordnung der Alkenonpiks geringerer Konzentrationen wurde nur durch Messungen am GC-MS ermöglicht, da dieses Gerät im Gegensatz zum GC-FID eine höhere Empfindlichkeit besitzt, sowie die Fähigkeit der ausschließlichen Anzeige von Alkenonen in einem speziell verwendeten Modus. Auch bietet das GC-MS eine bessere Kontrolle über die Zuordnung der Piks zu den einzelnen Substanzen mittels Massenüberprüfung.

Anders als das Alkenonmuster der Skagerrakprobe präsentiert sich das Muster der Probe POS259 PF3 aus dem Madeirabecken, in Abb. 4.06 bis Abb. 4.08 (in Kap. 4). Sie ist ein Beispiel für eine Probe aus dem offenen Atlantik bei subtropischen Temperaturen. Die Besonderheit der Chromatogramme besteht im Auftreten von jeweils vier C_{38} - und C_{39} -Alkenone. In diesen Proben wurde kein $C_{38:4}$ detektiert.

Als Fazit aller Proben ist zu nennen, dass insgesamt 13 Alkenone (drei C_{37} - fünf C_{38} - und fünf C_{39} -Alkenone) einwandfrei identifiziert werden konnten, insbesondere sehr gut die C_{37} -Alkenone. Basierend auf eine hochwertige Analytik war es möglich, zusätzlich die C_{38} -Alkenone und die C_{39} -Alkenone mit zu detektieren. Für ein weitergehendes Verständnis der Alkenonmuster, insbesondere für die Klärung des ungewöhnlich hohen Gehalts an $C_{37:4}$ in den Skagerrakproben, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Zu den Kriterien dieser Untersuchungen würde die Unterstützung einer Messmethodik gehören, welche auf alle Alkenone ausgelegt ist, sowie eine Berücksichtigung unterschiedlicher Cocco-

lithophoridenarten zulässt und sogar nach unterschiedlichen Typen von *E. huxleyi* (Typ A) differenziert.

5.1.3 Quantifizierung der Alkenonmengen

Generell entspricht die Quantifizierung den Anforderungen nach Villanueva & Grimalt (1996), Villanueva & Grimalt (1997) und Villanueva et al. (1997a). Ausnahmen davon waren sehr hoch konzentrierte Proben, erkennbar an einem Doppelpik in der Spitze, was für eine Überladung der Säule spricht. Dies war durch eine einer Verdünnung nachfolgenden Messung zu beheben. Um auch die C₃₇-Alkenone gut integrieren zu können, war die Entfernung der Ester in der Aufbereitung nötig (vergleiche auch Kap. 3.2.1.2). Mit Estern wäre ein beträchtlicher Fehler hinzugekommen, siehe insbesondere Comes & Rosell-Melé (1999). Die Vergleichbarkeit der GC-FID- zu GC-MS-Messungen fiel ähnlich wie die bei Chaler et al. (2003) mit Standardsubstanzen gemessen aus und ist nur bedingt anzuwenden. Anhand der Alkenonmuster wurde bereits gezeigt, dass Alkenone in geringen Konzentrationen nur mittels GC-MS detektiert werden können. Dies spricht für eine Quantifizierung mit dem GC-MS. Jedoch ist noch methodische Entwicklungsarbeit zu leisten, damit die Quantifizierungen vom GC-MS mit denen vom GC-FID zu vergleichen sind.

Zusammenfassend lässt sich für Kap. 5.1 aussagen, dass die gewählten Messmethoden für den GC-FID miteinander gut zu vergleichen sind. Die Messungen am GC-MS sind sinnvoll für die Identifizierung der einzelnen Alkenone, für die Quantifizierung jedoch nur bedingt anzuwenden. Die mit diesen Methoden geschaffene Datenbasis ist für das gestellte Thema jedoch mehr als ausreichend.

5.2 Felduntersuchungen

Die Ergebnisse der Felduntersuchungen (Kap. 4.2) sollen in Anlehnung an die Formel von Jasper et al. (1994):

$$\varepsilon_p = \varepsilon_f - \frac{b}{C_e} \quad (\text{Gl. 5.02})$$

diskutiert werden. Wie schon in Kap. 2 ausführlich erläutert, ist ε_p der isotopische Effekt assoziiert mit der Kohlenstofffixierung, also die Kohlenstoffisotopendiskriminierung während der Photosynthese, ε_f die Kohlenstoffisotopenfraktionierung der Alkenone, die als konstant angenommen wird, der Faktor b die Summe der physiologischen Faktoren, welche die Isotopenfraktionierung beeinflussen und C_e die Konzentration von $CO_2(aq)$, also das gelöste CO_2 im außerhalb der photosynthesetreibenden Zelle befindlichen Wasser. Diese Gliederung bietet die Möglichkeit, die Diskussion eines Paläobarometers mittels Alkenonen zu verfolgen

und lässt darin eine den natürlichen Prozessen folgende Betrachtungsweise zu. Die Diskussion wird begonnen mit dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Wert, das für ε_p -Berechnungen benötigt wird, und der Frage, ob daraus Rückschlüsse für den $p\text{CO}_2$ gezogen werden können. Für diese Rückschlüsse ist es wiederum notwendig, den Faktor b auch unter Einbeziehung von ε_f zu betrachten und schließlich folgt die Diskussion um den $p\text{CO}_2$ selbst, der aus C_e hervorgeht. So stellt sich die übergeordnete Frage, ob der Einfluss des $p\text{CO}_2$'s bei der Bildung des entsprechenden Werts im offenen Ozean zu erkennen ist und wenn ja, ob dieser Wert für Rekonstruktionen Verwendung finden kann.

Auf dem „NSF Workshop on Alkenone-Based Paleoceanographic Indicators“ 1999 in den USA, wurden zahlreiche Fragen erörtert, die zum Thema Alkenone noch offen sind (siehe z. B. Laws et al., 2001). Häufig sind die Autoren dabei von Laborexperimenten mit einer biologischen Sichtweise ausgegangen. In dieser Arbeit wird einigen dieser Fragen im realen Ozean, im Madeirabecken mit der Station L1, nachgegangen. Die Wahl ist auf die L1-Station gefallen, da für diese schon umfangreiche Zeitserien vorliegen, so dass nach dem Datengewinn aus der euphotischen Zone, und der Hinzuziehung der Probandaten im absinkenden Material, die Werte von oben nach unten im Ozean verfolgt werden können.

Begrenzungen waren den Untersuchungen durch die Forschungsschiffverfügbarkeit auferlegt worden. Eine optimale Aufnahme der Oberflächendaten konnte für das gestellte Thema nicht erfolgen, da dies einen mehrwöchigen Schiffsaufenthalt über eine Blütesaison hinweg bedeutet hätte. Stattdessen wurden vier kleinere Expeditionen von Januar bis April durchgeführt. Aufgrund der vorher gewonnenen Kenntnis einer starken Coccolithophoriidenblüte im Skagerrak (ALKOR159) waren Rückschlüsse auf die Blütestadien der angetroffenen Blütesituation im Madeirabecken möglich.

5.2.1 $\varepsilon_{\text{Alkenone}}$

Die Fotosyntate (p) in ε_p sind im vorliegenden Fall die Alkenone. $\varepsilon_{\text{Alkenone}}$ ermittelt sich aus $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ (siehe auch Kap. 2). So soll hier der $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Wert durch Messungen der jeweiligen Werte in der euphotischen Zone, in den SF und im Sediment verfolgt und auf zeitliche Veränderung hin untersucht werden.

5.2.1.1 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ aus den Oberflächenproben

Abb. 4.25 (in Kap. 4) zeigt die $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37}}$ -Werte aus Proben der euphotischen Zone. Die beiden Werte laufen fast parallel zueinander, so ist zu folgern, dass ein konstantes Verhältnis zwischen beiden besteht. Die Differenz der beiden Werte zueinander liegt bei 1,5‰. Eine Erklärung ist, dass das eine Alkenon bei der Biosynthese aus dem anderen hervorgehen könnte.

Auch Freeman & Wakeham (1992) zeigten ähnlich parallele Verläufe von $\delta^{13}C$ -Werten aus Alkenonen, zwar nicht innerhalb einer horizontalen Beprobung, aber für die Wassersäule im Schwarzen Meer. Zur Deutung schlugen die Autoren einen Wechsel der Synthesebedingungen für Alkenone vor, oder auch die Möglichkeit eines sehr langen invertierten isotopischen Effekts während der Alkenonverbrauchsreaktion. Dieses gefundene Verhältnis zwischen den beiden $\delta^{13}C_{C_{37}}$ -Werten bietet die Möglichkeit, einen eventuellen ungleichmäßigen Abbau der beiden C_{37} -Alkenone im weiteren natürlichen Prozess auszuschließen oder aufzuzeigen.

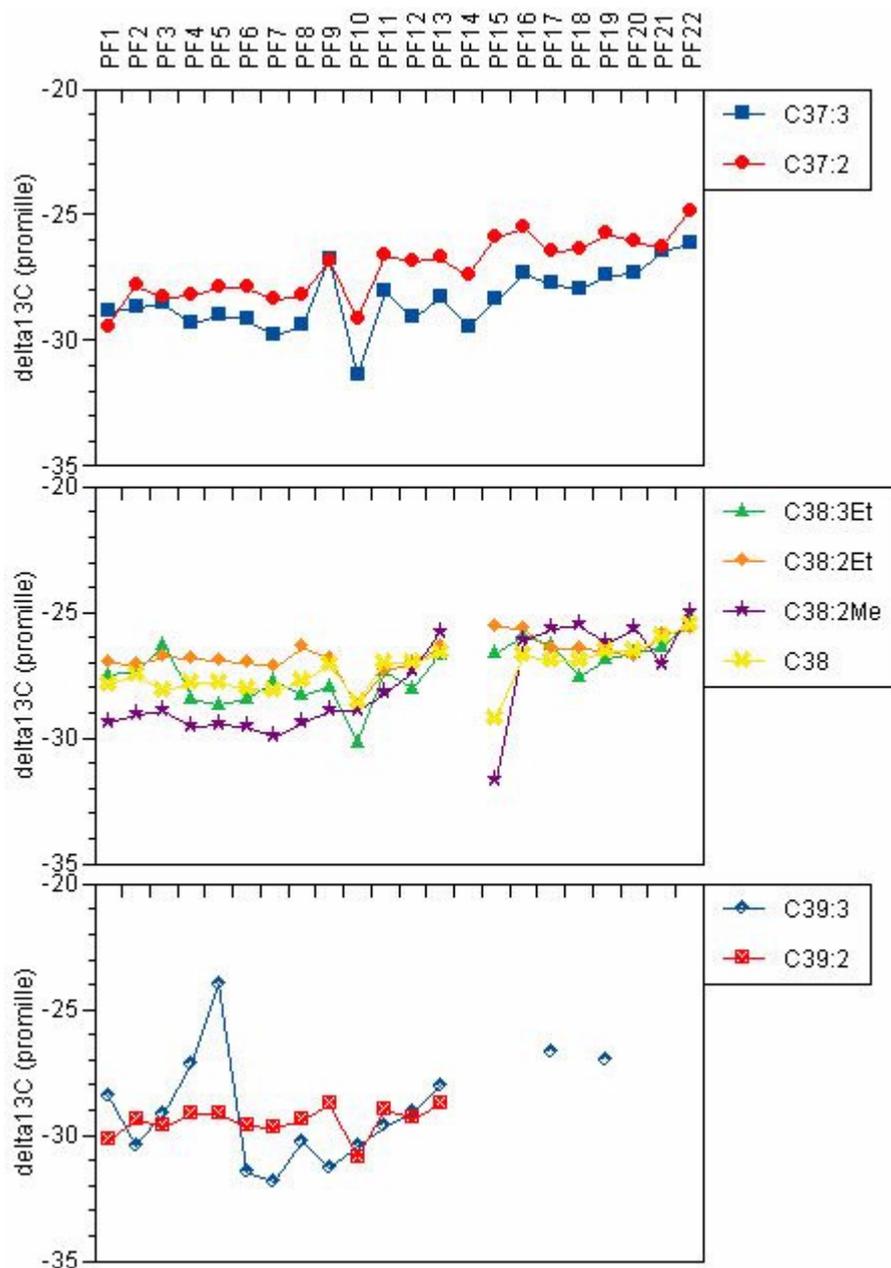


Abb. 5.04: $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Wert der Fahrt Pos259 (Oberflächenproben).

Um zu betrachten, ob sich den C_{37} -Alkenonen ähnliche Beziehungen auch zwischen anderen Alkenonen abzeichnen, wurden für den Datensatz POS259 alle detektierten Alkenonpiks auf ihre $\delta^{13}C$ -Werte hin untersucht. Die Alkenone $C_{37:3}$, $C_{37:2}$, $C_{38:3}Et$, $C_{38:2}Et$, $C_{38:2}Me$, $C_{39:3}$ und $C_{39:2}$ ließen sich gut ausmessen, mit Ausnahme des $C_{38:3}Me$ -Alkenons, mangels fehlender Basislinientrennung. Um dieses Alkenon wenigstens abschätzen zu können, wurde als Ersatz der Summenparameter aus den C_{38} -Alkenonen (C_{38}), in dem das $C_{38:3}Me$ -Alkenon enthalten ist, verwendet. Dargestellt sind diese Werte in Abb. 5.04, jeweils in Gruppen der Kettenlängen; sie liegen zwischen -32‰ und -24‰. Auch hier zeigt sich wieder eine Ähnlichkeit der Werteverläufe, besonders innerhalb der Gruppen. Ausnahmen davon zeigen Piks von geringer Konzentration. So ist, wie für die C_{37} -Alkenone, die Annahme berechtigt, dass auch bei den C_{38} - und C_{39} -Alkenonen zumindest innerhalb ihrer Kettenlängengruppe das eine Alkenon aus dem anderen hervorgeht.

Tab: 5.01: Mögliche Verhältnisse zwischen den $\delta^{13}C$ -Werten unterschiedlicher Alkenone. Fett gedruckt sind die gefundenen Korrelationen.

	$C_{37:3}$	$C_{37:2}$	$C_{38:3}Et$	$C_{38:2}Et$	$C_{38:2}Me$	C_{38}	$C_{39:3}$	$C_{39:2}$
$C_{37:3}$	X	1	2	3	4	5	6	7
$C_{37:2}$		X	8	9	10	11	12	13
$C_{38:3}Et$			X	14	15	16	17	18
$C_{38:2}Et$				X	19	20	21	22
$C_{38:2}Me$					X	23	24	25
C_{38}						X	26	27
$C_{39:3}$							X	28
$C_{39:2}$								X

In Tab. 5.01 sind die Verhältnisse zweier Werte zueinander durchnummeriert, die dann im Anhang zu Kap. 5 dargestellt sind. Als Beispiel ist in Abb. 5.05-1 das beste Verhältnis (als Trendaussage mit $r^2 = 0,70$) von $\delta^{13}C_{C_{37:2}}$ zu $\delta^{13}C_{C_{39:2}}$ dargestellt:

$$\delta^{13}C_{C_{39:2}} = 0,5361 * \delta^{13}C_{C_{37:2}} - 14,502 \quad (\text{Gl. 5.03}).$$

Bei diesen Verhältnissen wurde eine aufwändigere Fehlerbetrachtung mittels Konkordanz-Korrelations-Koeffizient nicht durchgeführt, da es sich lediglich um Trendaussagen handelt. Zu erwarten ist, dass sich bei einer größeren Anzahl von - aus einer optimalen Analytik gewonnenen - Datenpunkten bessere Korrelationen ergeben. Eine ähnliche Tendenz für das Verhältnis $\delta^{13}C_{C_{37:3}}$ zu $\delta^{13}C_{C_{37:2}}$ (siehe auch im Anhang zu Abb. 5.05) wurde auch von Freeman & Wakeham (1992) gefundenen:

$$\delta^{13}C_{C_{37:3}} = 0,65 * \delta^{13}C_{C_{37:2}} - 10,5 \quad (\text{Gl. 5.04}).$$

Die Korrelation von Freeman & Wakeham (1992) zeichnet sich mit einer größeren Steigung ab, aber die Gerade bleibt im gleichen Datenbereich und deckt sich fast mit der aus dieser Arbeit.

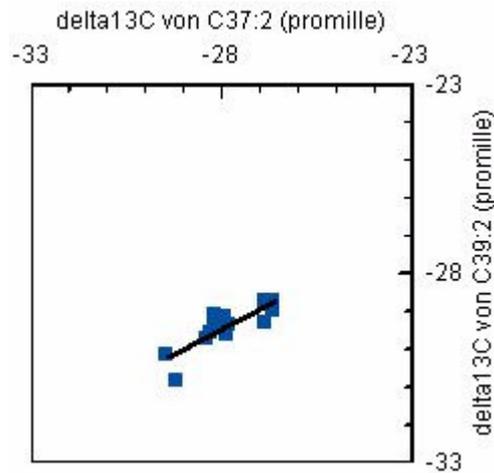


Abb. 5.05-1: Beispiel für die Verhältnisse der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte untereinander aus den Proben von POS259: $C_{37:2}$ zu $C_{39:2}$ mit $\delta^{13}C_{C_{39:2}} = 0,5361 * \delta^{13}C_{C_{37:2}} - 14,502$, $r^2 = 0,70$.

Es konnten Verhältnisse zwischen den C_{37} -, C_{38} - und C_{39} -Alkenonen gezeigt werden. Das Auffinden dieser Zusammenhänge und die Güte der Korrelationen scheint nur von der Datenmenge und –qualität abzuhängen. Folglich ist zu vermuten, dass sich mit einem umfangreicheren Datensatz zwischen allen gezeigten Alkenonen Verhältnisse belegen lassen. Freeman & Wakeham (1992) sahen diesen Sachverhalt etwas anders. Sie zeigten nur ein Verhältnis zwischen $\delta^{13}C_{C_{37:3}}$ und $\delta^{13}C_{C_{37:2}}$. Für die C_{38} -Alkenone beschrieben sie Schwierigkeiten und für die C_{39} -Alkenone sagten sie aus, dass es keine Korrelationen gäbe. So interpretierten sie ihre Daten dahingehend, dass $\delta^{13}C_{Alkenone}$, welche eng beieinander liegen, aus ähnlichen Quellen stammen und $\delta^{13}C_{C_{39}}$ aus einer anderen Quelle erzeugt wird. Durch die eigenen Daten aber, siehe insbesondere Abb. 5.04, wird vielmehr der durch die nicht sehr großen isotopischen Unterschiede begründete Eindruck erweckt, dass sämtliche Alkenone nur aus einer Quelle stammen. Denkbar wäre eine zeitliche Versetzung der Produktion der einzelnen Alkenone, was bedeuten würde, dass die Quelle jeweils vom vorher produzierten Alkenon ausgesucht wurde. Zudem besteht die Möglichkeit, dass z. B. durch den Einbau einer weiteren Doppelbindung ein Alkenon aus dem anderen gebildet wird. Dies wird angedeutet durch die kleineren $\delta^{13}C$ -Werte der $C_{3X:3}$ -Alkenone im Verhältnis zu den entsprechenden $C_{3X:2}$ -Alkenonen (siehe auch Freeman & Wakeham, 1992).

Nicht weiter verfolgt wurde in dieser Arbeit das dem ersten Anzeichen nach die beschriebenen Beziehungen temperaturabhängig zu sein scheinen. Um diesen Hinweis exakt nachgehen zu können, bedarf es eines größeren Datensatzes.

5.2.1.2 $\delta^{13}C_{\text{Alkenone}}$ aus dem absinkenden Material (SF)

Die $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone aus den SF sollen im Vergleich zu den Oberflächenproben betrachtet werden. Die in Abb. 4.30 (siehe Kap. 4) gezeigten $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone aus den SF zeigen in ihren absoluten Werten eine Verschiebung zu denen der Oberflächenproben. Von der euphotischen Zone aus betrachtet verschieben sich die $\delta^{13}C_{C_{37:3}}$ -Werte von $-28,1\%$ zu im Mittel $-26,2\%$ und die $\delta^{13}C_{C_{37:2}}$ -Werte von $-26,2\%$ zu $-25,0\%$. Diese Verschiebung zu größeren Isotopenwerten spricht für einen selektiven Abbau der isotopisch kleineren Alkenone. Dass dies nur auf einen Temperatureffekt bei einer Alkenonsynthesierung beruht, kann ausgeschlossen werden, da in der SF-Tiefe keine Coccolithophoriden mehr leben.

Dass der Abbau auch ohne isotopische Auswahl geschieht, kann das Verhältnis der beiden $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone belegen. Diese Aussage ist für die C_{37} -Alkenone in Abb. 5.06 zu sehen. Zu erkennen ist, dass sich das Verhältnis der $\delta^{13}C$ -Werte der beiden C_{37} -Alkenone aus den Wassersäulenproben der SF und jenes der $\delta^{13}C$ -Werte der Oberflächenproben ähneln. Dies spricht wiederum dafür, dass die beiden C_{37} -Alkenone gleichmäßig und ohne isotopische Auswahl abgebaut werden.

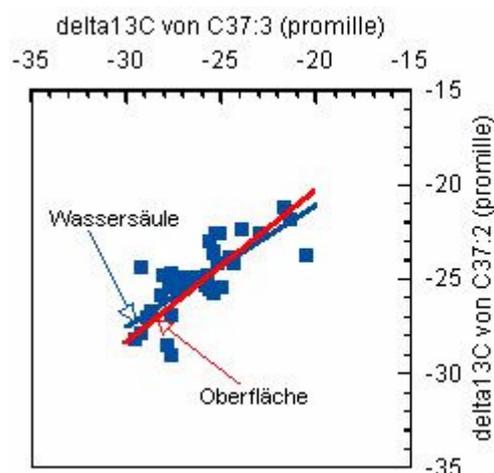


Abb. 5.06: $\delta^{13}C_{C_{37:3}}$ zu $\delta^{13}C_{C_{37:2}}$ (Oberflächenproben und SF-Proben), für die Oberflächenproben gilt

$$\delta^{13}C_{C_{37:2}} = 0,8045 * \delta^{13}C_{C_{37:3}} - 10,5 \quad (\text{siehe oben}) \quad \text{und für die SF}$$

$$\delta^{13}C_{C_{37:2}} = 0,6433 * \delta^{13}C_{C_{37:3}} - 8,2161 \quad \text{mit einem } r^2=0,58.$$

Interessant ist auch, dass innerhalb einer SF-Serie die $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone zu kleineren Werten tendieren (siehe dazu auch Abb. 4.30 in Kap. 4). Das wiederum könnte ein Temperatureffekt sein. Im Jahresverlauf durchläuft die Wasseroberfläche eine Temperaturdifferenz von 5°C auf der Station L1. Dies würde, entsprechend der Oberflächendaten (siehe dazu Kap. 4.2.1.4) einer Isotopenverschiebung von bis zu 3‰ entsprechen. Etwa gut 4‰ ist auch die Isotopenverschiebung innerhalb eines SF-Jahresganges. Des Weiteren ist auch ein Lagerungseffekt in den SF theoretisch in Betracht zu ziehen. Dies erscheint aber eher unwahrscheinlich, da zu erwarten wäre, dass wie in der Wassersäule eine Verschiebung zu größeren Werten erfolgen müsste, was nicht der Fall ist.

5.2.1.3 $\delta^{13}C_{Alkenone}$ aus Sedimentproben

Die $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone aus Sedimentproben sollen zeigen, ob auf dem Weg von der Wassersäule ins Sediment noch einmal eine Veränderung erfolgt.

Die $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone im Sediment sind auch in Abb. 4.31 (Kap. 4) dargestellt. Im Mittel liegen die Werte bei -24,9‰ für das $C_{37:3}$ -Alkenon und bei -23,4‰ für das $C_{37:2}$ -Alkenon. Im Vergleich dazu repräsentieren die SF-Proben für die beiden entsprechenden Alkenone Werte von -26,2‰ und -25,0‰. Das ist wieder eine Verschiebung hin zu größeren Werten (um 1,3‰ und 1,6‰). Auch wenn man die $\delta^{13}C$ -Werte mit der Tiefe des Kernes verfolgt, ist zu erkennen, dass dies ebenso vom Jüngeren (0-3 cm) zum Älteren (ab 4 cm) der Fall ist. Eine entsprechende Verschiebung hat auch schon zwischen den Oberflächenproben und den SF-Proben stattgefunden.

Der Sedimentkern umfasst ein Intervall von 33cm und spiegelt somit einen langen Zeitraum wider. Da es sich beim Madeirabecken um ein abyssales Becken handelt und sich anhand der C_{org} -Gehalte (siehe Abb. 4.31 in Kap. 4) große turbiditische Ablagerungen ausschließen lassen, ist zu vermuten, dass eine geringe Sedimentationsrate vorhanden ist, was wiederum bedeutet, dass im Sedimentkern ein langer Zeitraum enthalten ist, insbesondere wesentlich länger als die Zeit von der industriellen Revolution bis heute. Böhm et al. (2002) zeigen für den letztgenannten Zeitraum eine Verschiebung der $\delta^{13}C$ -Werte um ca. 1,5‰ zu größeren Werten im marinen Karbonatsystem des Oberflächenwassers, in dem wiederum die Coccolithophoriden leben. Die Isotopenverschiebung der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte im Sediment hat genau diese Größenordnung. So ist anzunehmen, dass es sich bei dieser isotopischen Verschiebung um den Effekt nach Böhm et al. (2002) handelt und nicht um einen weiteren Abbau.

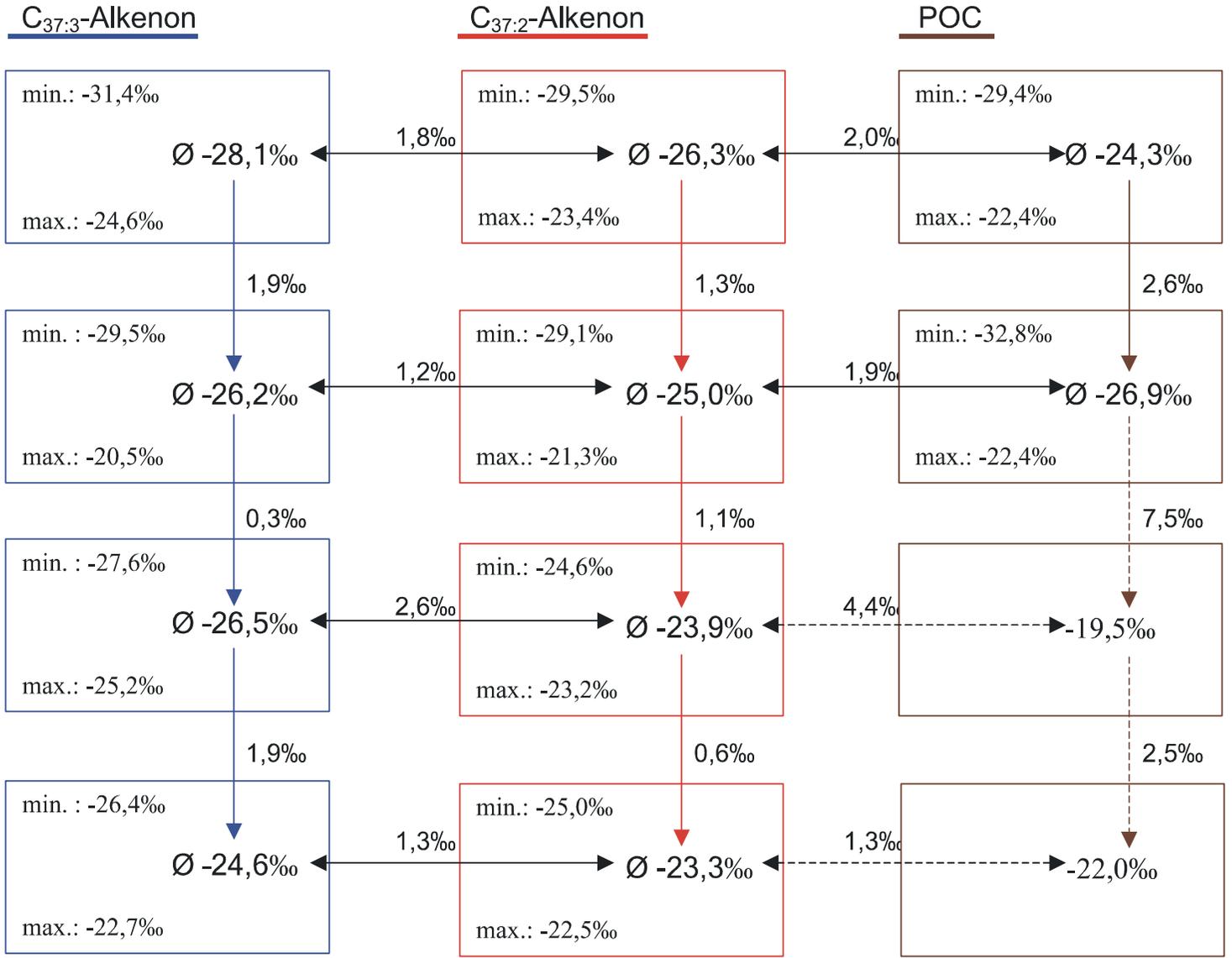


Abb. 5.07: Schematische Darstellung der Verfolgung des $\delta^{13}C_{C_{37:3}}$, $\delta^{13}C_{C_{37:2}}$ - und $\delta^{13}C_{POC}$ -Werts im Madeirabecken.

5.2.1.4 $\delta^{13}C_{\text{Alkenone}}$

Die $\delta^{13}C$ -Werte der C_{37} -Alkenone aus der euphotischen Zone, dem absinkenden Material und den Sedimentproben sind in Abb. 5.07 veranschaulicht. Dabei ist zu beachten, dass in Abb. 5.07 das Sediment noch einmal unterteilt ist.

Eine Erklärung der $\delta^{13}C$ -Verschiebung der Alkenone von den Oberflächenproben bis ins Sediment ist der Abbau jener Alkenone durch Biodegradation. In diesem Fall kann die Verschiebung nicht mehr aufgrund einer Temperaturabhängigkeit während der Alkenonsynthese erfolgen, wie bei den Oberflächenproben, da die alkenonbildenden Coccolithophoriden in der Region nur bis zu einer Wassertiefe von gut 100 m leben (Rickli, 2003). Folglich ist in einer größeren Wassertiefe keine Alkenonsynthese mehr möglich.

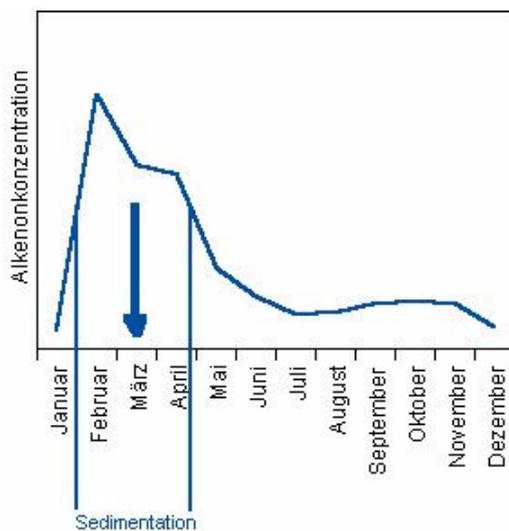


Abb. 5.08: Schematische Darstellung des Jahresganges der Alkenonkonzentrationen auf der Station L1 (Madeirabecken).

Für die Betrachtung der Biodegradation soll an dieser Stelle die Sedimentierung der Alkenone vereinfacht in einer Massenbilanz dargestellt werden. Anhand der betrachteten Alkenonflüsse aus den SF (siehe Abb. 4.29 in Kap. 4) und auch aus anderen Arbeiten über Alkenone an der Station L1 (z. B. Sanders, 1997) ist bekannt, dass mit der Frühjahrsblüte ein großes Sedimentationsereignis erfolgt. Hinzu kommen wesentlich schwächeren Herbst- und Folgeblüten. In Anlehnung an die ermittelten Daten (hier aus V276-19 F46, 2000 m) ist in Abb. 5.08 ein idealer Jahreslauf für die Alkenonflüsse als Annahme dargestellt. Wenn in einer derartigen Frühjahrsblüte, etwa zwischen Februar und April, die Alkenonkonzentration 500 ng/l in der euphotischen Zone betragen würde, sedimentierten nach der Blüte bei einer Verteilung der lebenden Coccolithophoriden auf 100 m Wassertiefe max. 50.000 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$ aus der obersten Wassersäule. Hierbei ist angenommen, dass 100% des Materials sedimentiert. Im Gegenzug wurde das restliche Material des Jahres als Verlust in der Deckschicht ange-

nommen. Entsprechend dazu lässt sich der Alkenongehalt im Sediment von etwa 6.000 ng/gTG mit einem Wassergehalt von ca. 74%, einer Sedimentdichte von ca. 2,6 g/cm³ und der SR (Sedimentationsrate) auch auf die Alkenonmenge pro m²a umrechnen. Bei einer theoretischen SR von 1 mm auf 1.000 a ergibt sich ohne Abbau ein Alkenoneintrag von 8,4 µg/m²a. Bei einer Annahme, dass die 33 cm Kerngewinn aus dem Holozän stammen, folglich 33 mm 1.000 a entsprechen, ergibt sich ein Alkenonfluss von 277,2 µg/m²a. Das bedeutet, dass nur ca. 1/6.000 bis ca. 1/180 der Ausgangsmenge auch das Sediment erreicht. Das wären weniger als 1%!

Somit zeigt sich, dass die Alkenone nicht stabiler sind als das POC allgemein. Dieser Ansatz zeigt, dass der Hauptanteil der Alkenone in sehr kurzer Zeit in der Wassersäule wesentlich abgebaut wird. Der Eintrag der Alkenone von der Wasseroberfläche bis in das Sediment erfolgt auf der Station L1 in zwei bis drei Monaten (Sanders, 1997). Die Biodegradation in der Wassersäule besitzt ein größeres Gewicht als der viel langsamere Abbau im Sediment. Zum einen findet während dieses Vorganges eine beträchtliche isotopische Verschiebung statt und zum anderen bedeutet es, dass weniger als 1% des Ausgangsmaterials zur Verfügung steht, um Bedingungen an der Wasseroberfläche zu rekonstruieren!

Daraus resultiert bei der Betrachtung des $\epsilon_{Alkenone}$, insbesondere für pCO₂-Rekonstruktionen, dass dessen aus der euphotischen Zone gewonnene Eingangswerte nicht gleichzusetzen sind mit den entsprechenden Ausgangswerten, welche dem Sediment entstammen, sondern in zwei Schritten eine isotopische Verschiebung stattfindet. Es findet eine Biodegradation in der Wassersäule statt (die Größenordnung richtet sich nach dem Alkenon) und ein weitere isotopische Verschiebung um ca. 1,5‰ in den jüngsten Sedimenten, beides zu größeren Werten hin!

5.2.2 Faktor b

Der Faktor *b* beinhaltet die Summe der physiologischen Faktoren, welche die Isotopenfraktionierung beeinflussen. Wenn man die Gl. 5.02 von Jasper et al. (1994) nach Hayes (1993) betrachtet, ergibt sich für die physiologischen Faktoren:

$$b = -\gamma * (\epsilon_t - \epsilon_f) \quad (\text{Gl. 5.05}).$$

Dabei ist γ der hypothetische konstante CO₂-Bedarf und ϵ_t der isotopische Effekt durch Massentransport. Über die Betrachtung dieses Faktors lässt sich auch die Frage beantworten, ob Einflüsse der Umwelt- und Wachstumsbedingungen im $\delta^{13}C$ -Wert der C_{37:3}- und C_{37:2}-Alkenone zu erkennen sind. Auch stellt sich die Frage, ob sich einzelne Umweltparameter oder eine Melange der Parameter widerspiegeln. Die Coccolithophoriden werden in ihrem Blühen u. a. durch die Temperatur, der Nährstoffverfügbarkeit, das Licht, die physikalische Durchmischung und den Fraßdruck des Zooplanktons beeinflusst. Zu Beginn der Diskussion

um den Faktor b sollen die Alkenonkonzentrationen stehen. Daraus ergeben sich die schon in Kap. 4 erläuterten Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen zur Charakterisierung der angetroffenen Blütestadien, gefolgt vom C_{org} -Gehalt, der Menge an SPM und vom Chlorophyllgehalt als Anzeiger für frisches Material. Des Weiteren folgt die Temperaturrekonstruktion mittels der U_{3X}^K -Indizes. In Kap. 2 zeigte sich, dass für ein CO_2 -Paläobarometer die Temperatur zweimal in die Berechnung eingeht. Da die Temperatur ebenfalls aus den Alkenonen ermittelt wird, soll die Temperaturrekonstruktion besonders kritisch betrachtet werden.

5.2.2.1 Alkenonkonzentration und -flüsse

Ist anhand der Alkenonkonzentrationen ausgehend von einzelnen Probenpunkten zu erkennen, in welchem Stadium die Coccolithophoridenblüte zur Zeit der Probenentnahme war?

Die höchsten Alkenonkonzentrationen in dieser Arbeit zeigen die Proben der Fahrt ALKOR159 im Skagerrak mit einer Spitzenkonzentration von über 5.000 ng/l (vergleiche Kap. 4.2.1.1 und Abb. 4.21). Diese hohen Alkenonkonzentrationen spiegeln sich auch im Satellitenbild durch eine charakteristische, milchige Wassertrübung wider (Abb. 1.01 in Kap. 1 und Kap. 2.2.1). Im Ablauf der Proben ist in der Alkenonkonzentrationsdarstellung (Abb. 4.10) der Fahrtverlauf wiederzufinden; zu Beginn eine ganz schwache Vorblüte der Coccolithophoriden (Fahrt durch das Kattegatt und in den Skagerrak hinein), darauf folgend eine starke Blüte (im westlichen Teil des Skagerraks) und wieder die schwache Blüte (mit der Ausfahrt aus dem Skagerrak). Derartige Coccolithophoridenblüten mit hohen Alkenonkonzentrationen bzw. hoher Zelldichte der Coccolithophoriden sind im Skagerrak nicht ungewöhnlich. Siegel & Gerth (2000) beschrieben in ihrer Arbeit eine Blüte im Frühjahr 1997, die eine Fläche von $6 \cdot 10^4 \text{ km}^2$ bedeckte und Zellkonzentrationen von bis zu $3,1 \cdot 10^6$ Zellen/Liter aufweisen konnte.

Im Gegensatz beschreiben Conte & Eglinton (1993) für den östlichen Nordatlantik im oligotrophen Wasser unterhalb 40°N eine Konzentration der Alkenone und Alkenoates von $<50 \text{ ng/l}$ und für untersuchte *E. huxleyi*-Blüten in den in höheren Breiten Werte bis zu 2.000-4.500 ng/l. Aus diesen und aus eigenen Daten ist anzunehmen, dass Alkenonkonzentrationen über 2.000 ng/l extremen Blüteereignissen von Coccolithophoriden zuzuordnen sind. Alkenonkonzentrationen ab 1.500-2.000 ng/l aufwärts entsprechen durchschnittlichen Blüten im Nordatlantik, einige Hundert ng/l einer schwachen Blüte (oder einer Blüte im Auf- oder Abblühen). Wesentlich weniger als 50 ng/l fällt nicht mehr unter dem Begriff einer Blüte. Aus dieser Einteilung und unter Einbeziehung der Jahreszeiten während der durchgeführten Beprobungen lassen sich die oben dargestellten Oberflächenproben (Abb. 4.21 und Abb. 4.22 in Kap. 4) gliedern. Die Proben von ALKOR159 (Mai, 2000) stammen aus einer starken Coccolithophoridenblüte. Die Proben von POS259 (April, 2000) stammen aus einer ausklingenden Blüte, die Proben von POS267 (Januar, 2001) aus einer aufkommenden Blüte, die Pro-

ben von POS268 (Februar, 2001) aus einer durchschnittlichen Blüte und die Proben von POS283-2 (Februar, 2002) aus einer schwachen Blüte (siehe auch Tab. 5.02). Für die Proben aus dem Madeirabecken ist diese Einschätzung auch in den SF-Proben erkennbar (siehe weiter unten). Bei dieser Blütestadieneinteilung ist aber die geographische Breite zu beachten. So fand ALKOR159 in einem nördlicheren Seegebiet statt. Größere Intensitäten von Blüteereignissen scheinen sich bevorzugt in höheren geographischen Breiten und auf kürzeren Zeitskalen zu ereignen. Mit abnehmender geographischer Breite verringert sich die Intensität der Blüten, erfolgt aber auf längeren Zeitskalen.

Ist aus den Alkenonflüssen der SF-Proben ein Blüteverlauf und ein Blütemaximum zu erkennen und passen diese Aussagen zu den Oberflächenproben? Die Alkenonflüsse der SF, in Abb. 4.29 (Kap. 4.2.2.1) dargestellt, spiegeln sich im Jahresgang wider und nehmen mit der Wassertiefe ab. Die Abnahme mit der Tiefe ist in beiden Verankerungen zu erkennen (Vergleich der SF mit unterschiedlichen Tiefen).

Tab. 5.02: Blütencharakterisierung aus den Oberflächenproben.

Fahrt	Zeitraum	Seegebiet	Blütecharakterisierung
Alkor 159	05.2000	Skagerrak	starke Blüte
POS259	04.2000	Madeirabecken	abklingende Blüte
POS267	01.2001	Madeirabecken	aufkommende Blüte
POS268	02.2001	Madeirabecken	durchschnittliche Blüte
POS283-2	02.2002	Madeirabecken	schwache Blüte

Der Jahresgang in Falle 46 (V276-19) beginnt direkt nach der Hauptblüte, die Alkenonflüsse sinken über das Jahr hinweg ab, bis in der letzten Probe die Anzeichen einer neuen Blüte enthalten ist. Hier schließt sich zeitlich die Fahrt Pos259 an, eine abklingende Blüte. Die Proben in Falle 62 sind zeitgleich. Aufgrund der fehlenden Blüte in der Probe 1 der Falle 62 und ihres Auftreten in Probe 2, ist zu schließen, dass die Blüte beim Ausbringen der Verankerung bereits auf 2.000 m bis 3.050 m abgesunken sein muss. Die Blüte des nächsten Jahres, in Falle 46 Probe 11 zu sehen, ist in dem entsprechenden Zeitraum nicht auf 3.050 m Tiefe abgesunken.

Die Verankerung V276-21 zeigt einen anderen Jahresgang auf. Für die Falle 53 ist eine Hauptblüte in den Proben 1 und 2 zu erkennen. Zu dieser Zeit fand die Fahrt Pos268 statt, während einer durchschnittlichen Blüte. Eine Nachblüte ist in Probe 5 enthalten. Eine Frühblüte wiederum zeigt sich in Probe 9 und 10. An diese Proben schließt sich zeitlich die Fahrt Pos283-2 an, die eine schwache oder aufkommende Blüte belegt. Der Jahresgang, zu sehen in Falle 53 (2.000 m), ist abgeschwächt bis Falle 55 (3.050 m) wieder zu erkennen. Die Blüte ist in den ersten Proben ersichtlich, die Nachblüte in Probe 7 jedoch nur noch angedeutet, wie auch wieder die Frühblüte in Probe 14.

Als Vergleich für die Alkenonflüsse sei hier Thomsen et al. (1998) angeführt mit Alkenonflüssen von $100 \text{ ng/m}^2\text{d}$ bis $7.100 \text{ ng/m}^2\text{d}$ in der Norwegischen See, und Rosell-Melé et al. (2000) mit $600 \text{ ng/m}^2\text{d}$ bis $3.900 \text{ ng/m}^2\text{d}$ (im Jahresmittel) und $3.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$ bis $19.300 \text{ ng/m}^2\text{d}$ (im Blütefluss) für den nordöstlichen Atlantik. Die eigenen Daten zeigen die gleichen Größenordnungen. Mittels Daten aus Sanders (1997) und unveröffentlichter Daten von D. Schulz-Bull lässt sich ein Vergleich der Alkenonflüsse der C_{37} -Alkenone für V276-19 und V276-21 (jeweils 2.000 m) mit früheren Jahren ziehen (siehe Abb. 5.09). Trotz der Einschränkung, dass Alkenonflüsse aus unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden verwendet werden, lässt sich aber gut erkennen, dass die gefundenen der Verankerung V276-19 und V276-21 zugehörigen Alkenonflüsse, mit ihren Spitzenwerten von $8.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$ bis zu $10.000 \text{ ng/m}^2\text{d}$, durchaus mit denen anderer Jahre vergleichbar sind. Ebenso erkennbar ist jedoch auch, dass die Jahresgänge der Alkenonflüsse insgesamt sehr unterschiedlich ausfallen können.

Mit den Alkenonkonzentrationen aus den Oberflächenproben und den Alkenonflüssen aus den SF-Proben wurde gezeigt, dass die Alkenonproben aus unterschiedlichen Blütestadien stammen. Es zeigt sich insgesamt eine aufkommende und eine schwache Blüte, eine durchschnittliche Blüte sowie eine abklingende Blüte.

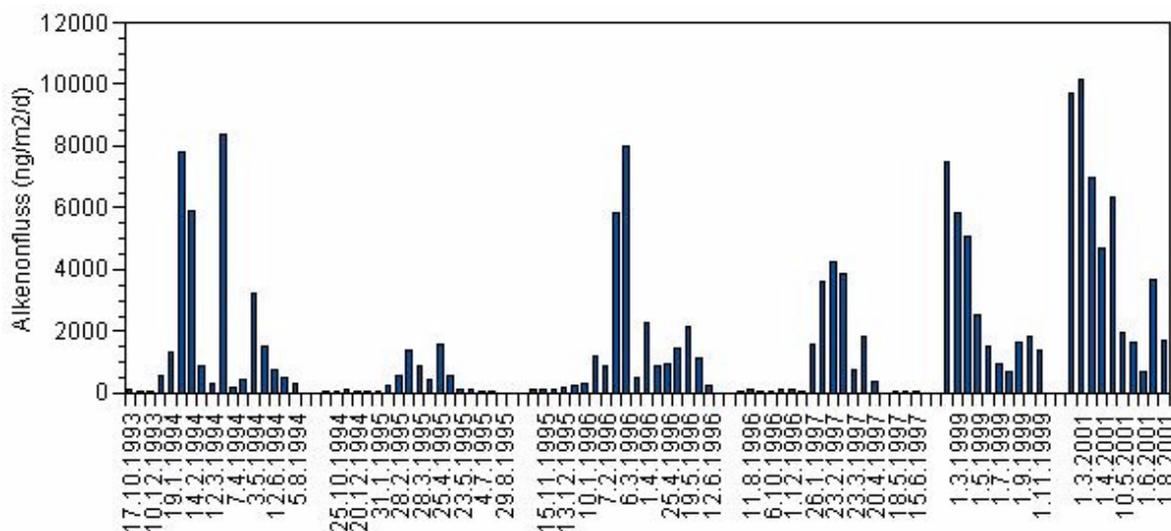


Abb. 5.09: Alkenonflüsse von C_{37} (in $\text{ng/m}^2\text{d}$) aus 5 unterschiedlichen SF auf L1 aus 2000 m. Die Probensammelzeit betrug zwischen 2 Wochen und einem Monat. Es ist nur jedes zweite Startdatum eingetragen (Sanders (1997) und unveröffentlichte Daten von D. Schulz-Bull).

Was zeigen dagegen die Alkenongehalte im Sediment von L1 an? In Abb. 4.31 (siehe Kap. 4) wurden bereits die Alkenongehalte des Sedimentkernes der Station L1 gezeigt. Der im Sediment vorhandene Trend der Abnahme der Alkenongehalte mit der Tiefe kann mit einem Abbau oder Eintragsunterschieden erklärt werden. Zu diesen Gehalten liegen keine weiteren Daten wie Sedimentsbeschreibung und Altersdatierung vor. Geht man von der Annahme aus, dass die Ablagerungen sich über das Holozän erstrecken, befinden sich die bei-

den Alkenongehaltsmaxima bei etwa 1.000 a und 4.500 a vor heute. Diese Werte sind jedoch mit größter Vorsicht zu behandeln.

5.2.2.2 Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen und -flüsse

Zur weiteren Einschätzung, aus welchem Blütestadium die entnommenen Proben stammen, sollen hier die Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen, wie in Kap. 4 schon beschrieben, betrachtet werden.

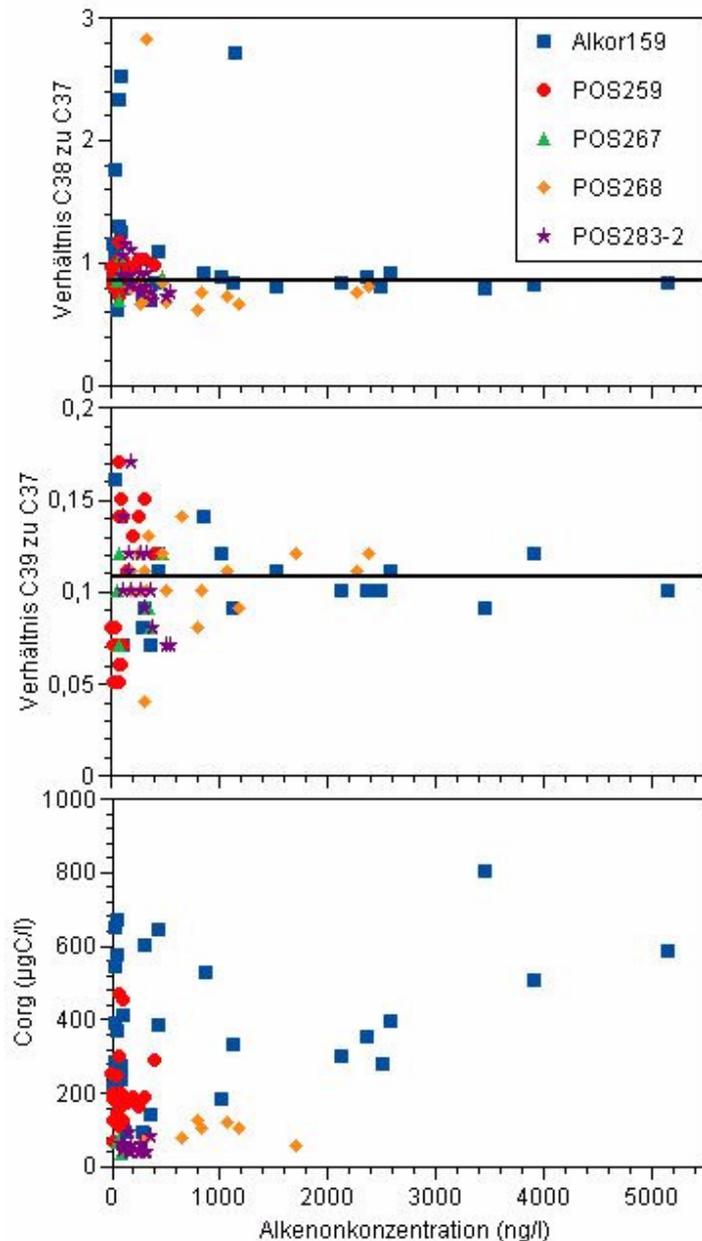


Abb. 5.10: Alkenonkonzentrationsverhältnisse und C_{org} -Gehalte (aus Oberflächenproben) dargestellt gegen die Alkenonkonzentrationen.

Für Proben der euphotischen Zone wurden in Kap. 4.2.1.2 die Verhältnisse der Alkenonkonzentrationen zueinander dargestellt. Um zu prüfen, ob diese Verhältnisse im Zusammenhang mit der gesamten Alkenonkonzentration stehen, sind in Abb. 5.10 diese Verhält-

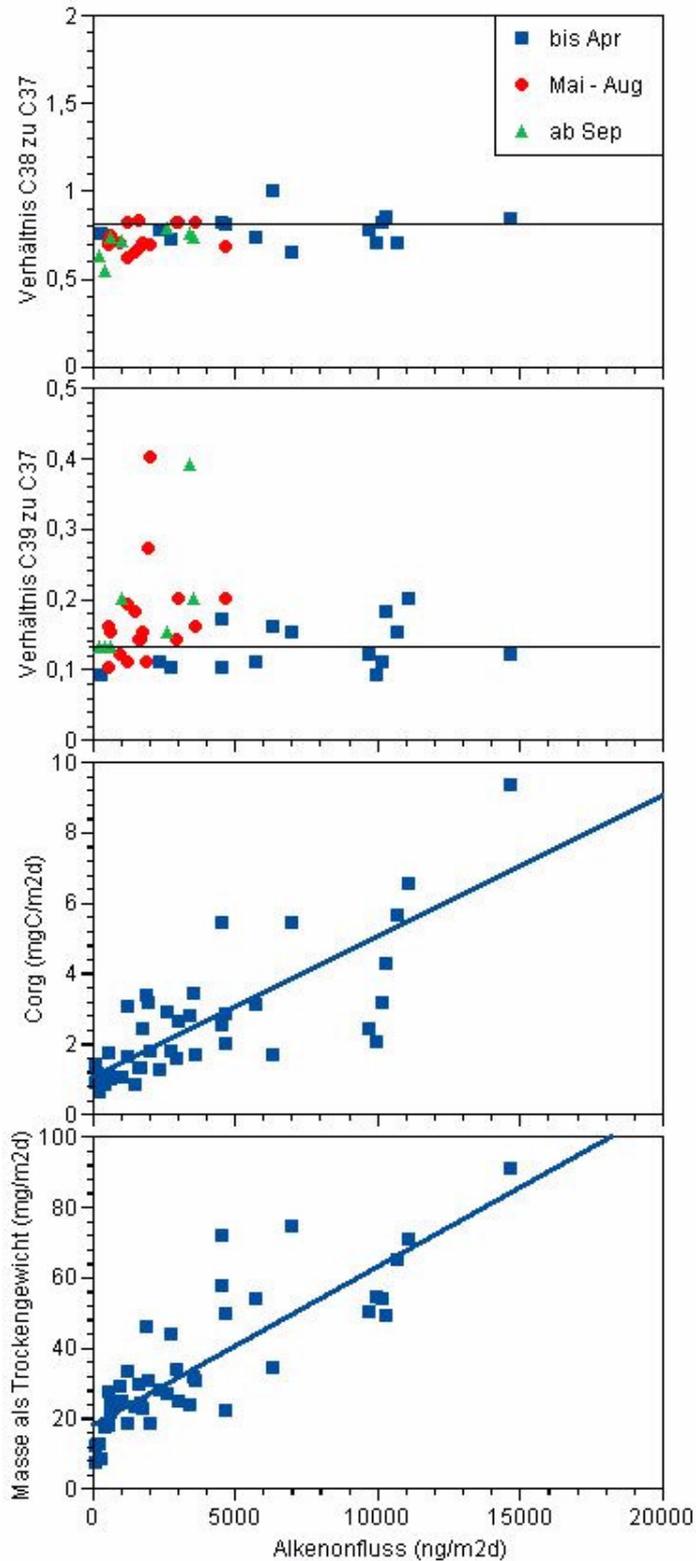


Abb. 5.11: Verhältnisse der Alkenonflüsse, C_{org} -Gehalte und Trockengewicht gegen Alkenonkonzentrationen der SF-Proben.

nisse gegenüber der Alkenonkonzentration dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich zu höheren Alkenonkonzentrationen hin bestimmte Verhältnisse abzeichnen. Für C_{38} zu C_{37} beträgt dieses Verhältnis gut 0,8 und für das C_{39} zu C_{37} Verhältnis ist ein Wert von gut 0,1 ersichtlich. Aus den Daten ist folglich zu entnehmen, dass sich bei einer Blüte mit steigenden Alkenonkonzentrationen generell diese Verhältnisse einstellen. Es sind somit Blütenindikatoren.

Um diese Beobachtung weiter in den SF-Proben zu verfolgen, sind die Verhältnisse aus Abb. 4.29 in Abb. 5.11 gegen die Alkenonflüsse aufgetragen. Wieder wird die schon beschriebene Abhängigkeit deutlich. Bei den Oberflächenproben beträgt das C_{38} - C_{37} -Verhältnis gut 0,8 und bei den SF-Proben ebenso. Das C_{39} - C_{37} -Verhältnis ist in Oberflächenproben und in SF-Proben identisch. Bei der Darstellung in Abb. 5.11 wurde auch berücksichtigt, aus welchem Sammelzeitraum die Proben stammen. Zu erkennen ist, dass bei hohen Alkenonflüssen die Proben mit einem Sammelzeitraum von Anfang des Jahres bis April, der typischen Blütezeit, zum besagten Verhältnis hin tendieren. Auch bei den SF-Proben sind die Verhältnisse ein Blütenindikatoren.

Kann anhand der Verhältnisse von Alkenongehalten im Sediment eine Aussage über die Blüten getroffen werden? Die Verhältnisse der Alkenongehalte im Sediment variieren nicht stark (siehe auch Abb. 4.31) und dennoch sind sie auffällig. Für die beprobten Sedimente zeigt sich demnach eher die Tendenz zu höheren Verhältnissen. Dies lässt nur zwei Erklärungen zu. Die Masse des Materials ist nicht mit einem starken Blüteereignis, in dem die spezifischen Verhältnisse vorliegen, absedimentiert. Dagegen sprechen aber eindeutig die gezeigten Daten aus den SF! Wenn dem nicht so ist, würde es für einen ungleichmäßigen Abbau der unterschiedlichen Alkenone im Sediment sprechen. Der „Blüteanzeiger“ lässt sich also nicht ohne weiteres für das Sediment interpretieren.

5.2.2.3 C_{org} -Gehalt, SPM-Gehalt und Chlorophyllgehalt

Zur weiteren Charakterisierung von Coccolithophoridenblüten soll zusätzlich zu Kap. 5.2.2.1 und Kap. 5.2.2.2 auch der C_{org} -Gehalt, der SPM-Gehalt und der Chlorophyllgehalt diskutiert werden.

In Abb. 5.10 sind die C_{org} -Gehalte aus den Oberflächenproben den Alkenonkonzentrationen gegenübergestellt. Nur bedingt ist in der Graphik zu erkennen, dass bei steigenden Alkenongehalten auch der C_{org} -Gehalt steigt, was bei einer Coccolithophoridenblüte zu erwarten ist. Dieses Muster wird nicht exakt wiedergegeben, da es sich quasi nie um eine reine Coccolithophoridenblüte handelt; vor und nach den Coccolithophoriden blühen hauptsächlich Diatomeen. Die Übergänge von einer Phytoplanktondomäne zur anderen sind fließend. Hinzu kommen Durchmischungen, bedingt durch Meeresströmungen und Wind. Zu Beginn der Blüten dominieren die Diatomeen, hier wird schon C_{org} produziert. Nach und nach

schwächt sich die Diatomeenblüte ab, der C_{org} -Gehalt sinkt, und die Coccolithophoridenblüte kommt auf, wieder steigt der C_{org} -Gehalt und parallel dazu auch die Alkenonkonzentrationen durch die Coccolithophoriden. Mit dem Abblühen der Coccolithophoridenblüte sinken der C_{org} -Gehalt und die Alkenonkonzentrationen. Erneut dominieren Diatomeen und der C_{org} -Gehalt steigt wieder an. Hinzu kommen noch weitere Organismen, die C_{org} produzieren. Bei genauerer Betrachtung von Abb. 5.10 ist aber folgendes zu erkennen: Ein Teil der Proben von ALKOR159 zeigt hohe Alkenonkonzentrationen mit hohen C_{org} -gehalten, was für eine fast reine Coccolithophoridenblüte auch erwartet wird. Die Proben von POS259 sowie ein Teil der Proben von ALKOR159 zeigen gemäßigte Alkenonkonzentrationen und hohe C_{org} -Gehalte, was mit dem Abblühen einer Coccolithophoridenblüte gut zusammenpasst. Die Proben von POS267 passen ebenso gut ins Bild einer aufkommenden Coccolithophoridenblüte, wie POS268 in eine normale und POS283-2 in eine schwache Blüte.

Die C_{org} -Gehalte aus den SF-Proben wurden bereits in Kap. 4.2.2.2 in Abb. 4.29 erläutert. Wenn man das Verhältnis aus Alkenongehalt zu C_{org} -Gehalt (nano zu milli) bildet und hier die Oberflächendaten mit den Sinkstofffallendaten vergleicht, sollten in den SF aufgrund der relativen Abbauresistenz der Alkenone höhere Werte erfolgen. Dies sind jedoch nur theoretische Angaben. Für POS259 sind Verhältniswerte von 0,48 zu finden, während die SF-Proben Verhältnisse von 1,62 ergeben. Hier würde die Theorie passen. Für die Fahrt POS283-2 liegen die Verhältnisse aber bei 4,95, was der Grundaussage völlig widerspricht.

Die C_{org} -Gehalte im Sediment von L1 sind in Abb. 4.31 dargestellt. Auffällig ist, dass bei erhöhten Alkenongehalten parallel auch erhöhte C_{org} -Gehalte vorliegen. Setzt man diese beiden Gehalte ins Verhältnis (wieder nano zu milli), ergeben sich sechsstellige Werte. Das ist vier bis fünf Zehnerpotenzen mehr als bei den Oberflächen- und SF-Proben. Das spricht für die Resistenz der Alkenone gegen Abbau, verglichen mit anderem organischen Material.

Die SPM-Daten aus den Oberflächenproben (gezeigt in Abb. 4.24 in Kap. 4) passen nur bedingt in das Bild einer Coccolithophoridenblüte. Zu erwarten ist, dass mit der Blüte, also einer höheren Anzahl der Coccolithophoriden in der Wassersäule, auch der SPM-Gehalt steigt. Für die Proben der Fahrt ALKOR159 zeigen sich ungewöhnlich hohe SPM-Werte im Vergleich zu den anderen Proben. Diese Werte resultieren zum einem aus der Coccolithophoridenblüte und zum anderen aus der Landnähe und dem Schelfgebiet. Partikel werden über Flüsse in das Seegebiet eingetragen und setzen sich erst nach einem gewissen Zeitraum ab. Auch findet auf dem Schelfgebiet Resuspension statt, so dass vermehrt Partikel in die Wassersäule gelangen. Für die Proben aus den Fahrten POS267, POS268 und POS283-2 zeigt sich ein anderes Bild, da diese Proben aus dem offenen Ozean stammen. Es ist jedoch erkennbar, dass mit steigender Alkenonkonzentration auch die SPM-Gehalte steigen.

Wenn sich bei einer frischen Blüte mehr Coccolithophoriden (höherer Alkenongehalt) im Wasser befinden, sollte auch der Chlorophyllgehalt steigen. Das ist an den in Abb. 4.24 (in Kap. 4) dargestellten Chlorophyllgehalten nur schwach zu erkennen. Auch hier ist die Blüte nur bedingt wie oben aufgeführt einzustufen. Die Proben der Fahrt ALKOR159 (volle Blüte) zeigen erwartungsgemäß die höchsten Werte an Chlorophyllgehalten.

Ein weiterer Sachverhalt über das Chlorophyll wird anhand eines Tiefenprofils auf der Station L1 deutlich (siehe Abb. 5.12): Das Chlorophyllmaximum, angezeigt durch die Fluoreszenz, befindet sich nicht nahe der Wasseroberfläche, sondern in einer Wassertiefe von ca. 60 m. Dies hat zur Folge, dass die in dieser Tiefe synthetisierten Alkenone auch die Temperatur dieser Tiefe anzeigen. Zur Zeit der Probenahme war der Unterschied aufgrund einer guten Durchmischung nicht sehr groß, etwas später im Jahr wächst dieser Unterschied aber erheblich an. Mit diesem tiefen Chlorophyllmaximum ist ebenso zu erklären, warum sich die Coccolithophoridenblüten im Madeirabecken mittels Satellitenbilder nicht so gut verfolgen lassen als weiter nördlich im Atlantik. In Berechnungen nach Satellitenmessungen werden nur maximale Wassertiefen von 15 m bis 20 m einbezogen (Tyrell & Holligan, 1999).

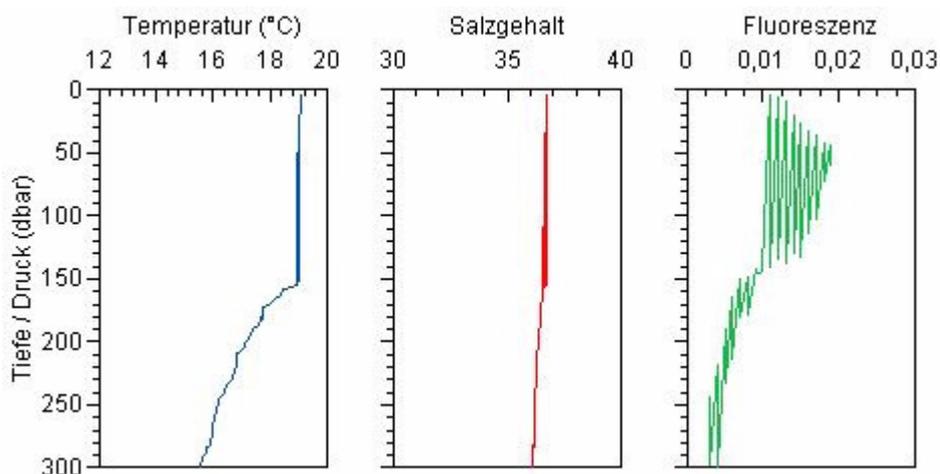


Abb. 5.12: Ein typisches Tiefenprofil auf der Station L1 über 300 m Wassersäule im Februar (Pos268): Temperatur, Salzgehalt und Fluoreszenz.

Die Blüteneinstufung (Tab. 5.02) wird von den oben beschriebenen Parametern unterstützt. Die Güte dieser Einstufung verhält sich proportional zur Intensität der Blüte. In Abb. 5.13 sind jeweils C_{org} , SPM und Chlorophyll gegeneinander aufgezeigt. Wie zu erwarten zeichnet sich ab, dass in einer Coccolithophoridenblüte mit steigendem C_{org} -Gehalt auch SPM und Chlorophyll steigt, wie auch SPM zu Chlorophyll.

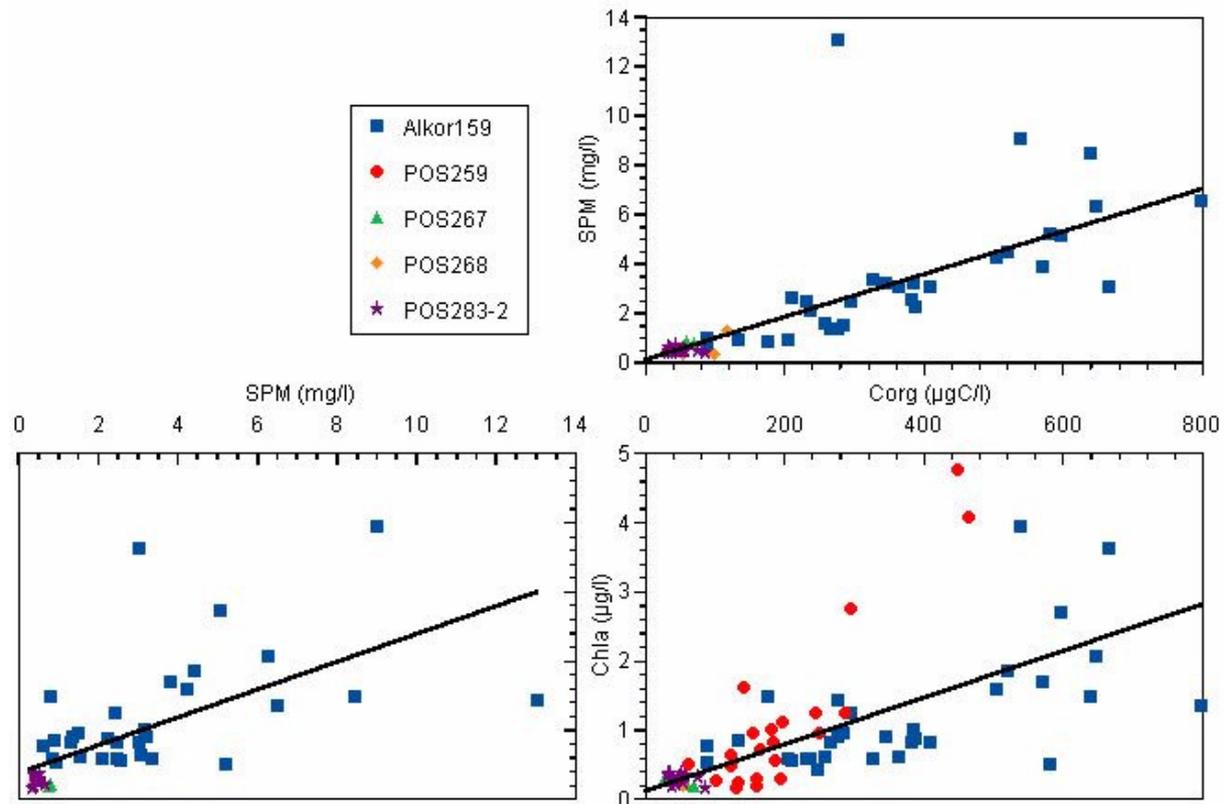


Abb. 5.13: C_{org} -SPM-Chl aus den Oberflächenproben gegeneinander geplottet.

5.2.2.4 Temperaturrekonstruktionen mittels der U_{3X}^K -Indizes

Die Temperatur, und somit die Betrachtung der Temperaturrekonstruktion mittels der U_{3X}^K -Indizes, ist ein sehr wichtiger Aspekt, unter anderem als Parameter für den diffusiven Druck, der an der Zelle anliegt (Aufnahme des Kohlenstoffes). Das große Gewicht der Temperatur wird zum einen ausgedrückt durch den starken Einfluss auf die $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte (siehe auch Kap. 4.2.1.4 und Abb. 4.26). So zeigt sich, dass schon eine saisonale Temperaturschwankung auf L1 von 5°C auch ca. 5‰ Isotopenverschiebung des $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werts verursachen kann. Zum anderen fließt die Temperatur ein weiteres Mal in die Umrechnung von $[CO_2(aq)]$ in pCO_2 ein, (Weiss, 1974). Bedingt auch durch weitere Parameter kann sich ein ΔT von 5°C in Schwankungen der pCO_2 -Werte von X0 μatm bis X00 μatm auswirken. Die Veränderung des pCO_2 's basierend auf ausschließlichen Temperaturschwankungen zeigt Takahashi et al. (1993):

$$PCO_2(T_2) = PCO_2(T_1) * e^{0,0423*(T_2-T_1)} \quad (\text{Gl. 5.06}).$$

Als Beispiel: Bei einer Temperaturerhöhung von 15°C auf 20°C steigt der pCO_2 von 330 μatm auf knapp 410 μatm , oder bei einer Temperaturerhöhung von 20°C auf 25°C steigt der pCO_2 von 350 μatm auf gut 430 μatm . Die sich ergebenden 80 μatm haben schon die Größenordnung, welche für Glazial-Interglazial-Schwankungen angegeben werden. Als Ver-

gleich zu diesen Größenordnungen lassen sich Purdie & Finch (1994) anführen. Sie zeigten mittels eines Mesokosmosexperiments in Norwegen, dass der $p\text{CO}_2$ in einer Coccolithophoridenblüte von 250 μatm bis 350 μatm variiert. So ergibt sich aus dem großen Einfluss der Temperatur auf den $p\text{CO}_2$ die Anforderung, dass die Temperatur mit einer Genauigkeit von unter 1 °C verfolgt werden muss, damit sich Rekonstruktionen des $p\text{CO}_2$'s in sinnvollen Größenordnungen bewegen. Folglich muss die Temperaturrekonstruktion anhand der Alkenone kritisch betrachtet werden.

Um eine bestmögliche Temperaturermittlung anhand der Alkenone zu erhalten, soll dies an dieser Stelle mit den in Kap. 4 gezeigten U_{3X}^K -Indizes aus den Oberflächenproben erfolgen. Da schon gezeigt werden konnte, dass die Indizes zueinander parallel verlaufen, ist die Annahme naheliegend, dass in allen Indizes ein Temperatursignal enthalten sein kann. Diese Annahme soll dazu dienen, die kritisch zu betrachtende Temperatur mittels Signalüberlagerung exakter herauszuarbeiten und das auftretende Signalrauschen zu unterdrücken. Dies soll auch für die SF- und Sediment-Proben Anwendung finden. Für die Annahme, die Temperatur über alle Indizes ermitteln zu können, ist es erforderlich, dass die Indizes zueinander stabil bleiben. Auch das soll geprüft werden.

Für die U_{37}^K - bzw. $U_{37}^{K'}$ -Indizes wurde die Temperaturabhängigkeit bereits erläutert (siehe in Kap. 2.1). Aufgrund des in Bezug auf die äquidistanten Verläufe gleichen Verhaltens der U_{38}^K - und U_{39}^K -Indizes zu den U_{37}^K -Indizes, ist es naheliegend, dass eine generelle Temperaturabhängigkeit der Fall ist. Folglich werden diese Indizes hier mit diskutiert. Des Weiteren soll als Arbeitshypothese geprüft werden, ob sich durch eine Betrachtung mehrerer Temperatursignale ein verbessertes Durchschnittstemperatursignal ergibt. Um die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Indizes zu prüfen, ist in Abb. 5.14 eine Darstellung der aus den Oberflächenproben stammenden U_{3X}^K -Indizes als Datenpunkte und als lineare Korrelation gegen die Temperatur aufgezeigt (siehe auch Tab. 5.03). Eine Temperaturabhängigkeit wird daraus für U_{3X}^K -Indizes deutlich, wobei sich unterschiedliche Gütegrade abzeichnen.

Anhand der ähnlichen Verläufe der meisten Korrelationsgeraden ist ersichtlich, dass die Einzelalkenonkonzentrationen, bzw. die unterschiedlichen Indizes, in Beziehung zueinander stehen, so dass auch eine Umrechnung von einem zum anderem Index möglich sein müsste. Die sich theoretisch ergebenden Beziehungen sind in Tab. 5.04 aufgelistet, wobei die eingetragenen Nummern den Abbildungsnummern im Anhang zu Kap. 5 (Abb. 5.15) entsprechen. In Abb. 5.15 in diesem Kapitel ist als Beispiel die Beziehung vom $U_{37}^{K'}$ -Index zum $U_{38}^{K'}Me$ -Index (Beziehung 14) dargestellt und die gefundene Beziehung nach Conte et al. (1998) hinzugefügt. Die beiden Beziehungen (die eigenen Daten in Gl. 5.06 und die Daten nach Conte et al. (1998) in Gl. 5.07) liegen relativ nah beieinander:

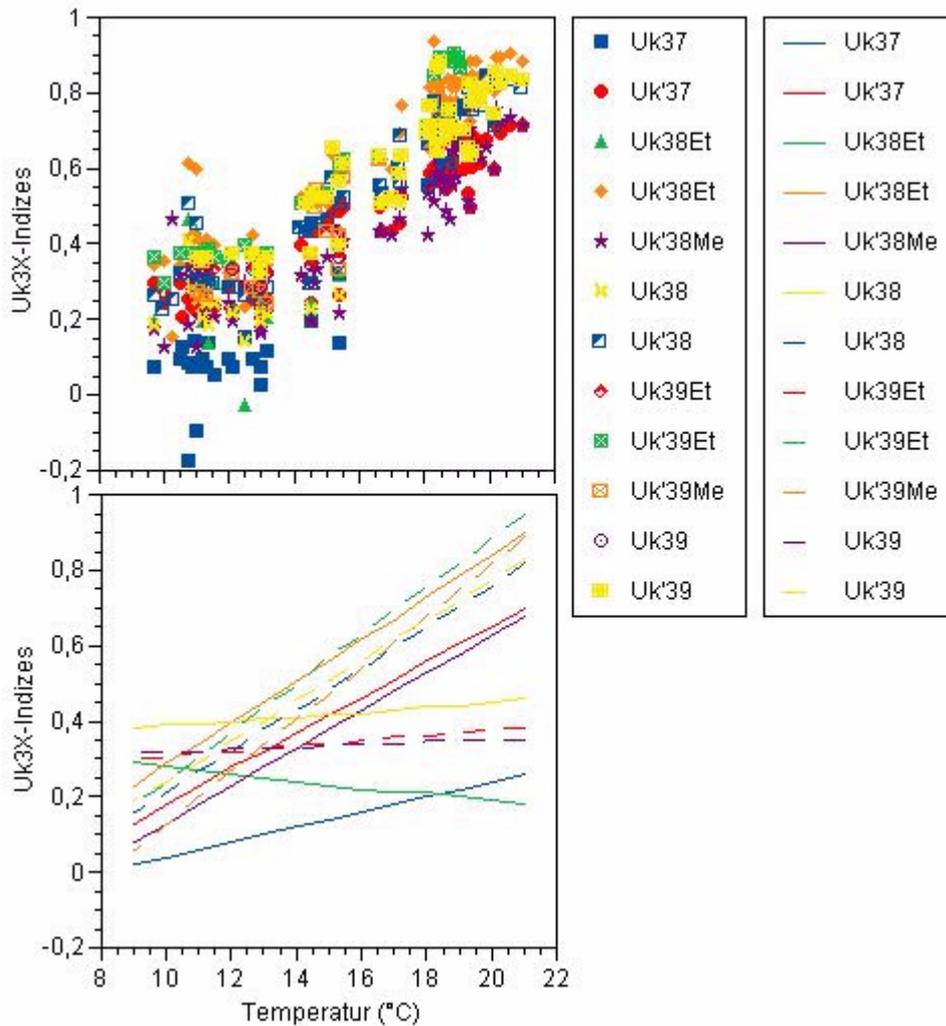


Abb. 5.14: U_{3X}^K -Indizes und die Korrelationen der Indizes gegen die Temperatur dargestellt (für Oberflächenproben).

$$U_{38}^{K'} Me = 1,0658 * U_{37}^{K'} - 0,0606 \quad (\text{Gl. 5.06})$$

und

$$U_{38}^{K'} Me = 0,903 * U_{37}^{K'} - 0,011 \quad (\text{Gl. 5.07}).$$

Bei den untersuchten Beziehungen zeichnen sich 31 von 66 mit relativ guter Qualität ab (siehe auch Tab. 5.04).

Nach Conte et al. (1998) bleibt jedoch zu diskutieren, ob es sich bei der Temperaturkalibrierung überhaupt um ein lineares Verhältnis handelt. In der vorliegenden Arbeit werden für die U_{3X}^K -Indizes auch quadratische und kubische Gleichungen für die Korrelation in Tab. 5.03 angegeben. Generell ist zu den Unterschieden der Korrelationen zu sagen, dass sich mit dem steigenden Polynom in der Korrelationsgleichung das r^2 etwas verbessert. Jedoch ist für den $U_{39}^K Et$ - und den U_{39}^K -Index die Verbesserung so erheblich, dass eher von einer kubischen Gleichung für die Korrelation auszugehen ist. Bei allen anderen Korrelatio-

nen ist dies diskutabel. Die Qualität der einzelnen Indizes richtete sich nach der Qualität der chromatographischen Auftrennung, welche im Fall der einzelnen, auf C₃₇-Alkenone ausgerichteten Substanzpiks eine hohe Güte erlangen. Weitere Optimierung wird durch eine hochwertige Analytik erreicht. Sicherlich ist bei entsprechend ausgerichteter chromatographischer Trennung die Güte der oben gezeigten Aussagen und Korrelationen noch zu verbessern. Außerdem ist zu erwarten, dass weitere Korrelationen zwischen den Indizes zu finden sind.

Tab. 5.03: Gleichungen und Fehlerquadrate der Temperatur-Korrelationen der U_{3X}^K -Indizes.

Index	lineare Korrelation		quadratische Korrelation		kubische Korrelation	
	Gleichung	r^2	Gleichung	r^2	Gleichung	r^2
U_{37}^K	$y=0,0207x-0,1712$	0,13	$y=0,0022x^2-0,0346x+0,1712$	0,13	$y=-0,0025x^3+0,0958x^2-1,1997x+4,9556$	0,15
U_{37}^K	$y=0,0471x-0,2892$	0,87	$y=0,0018x^2-0,0079x+0,1123$	0,88	$y=-0,0006x^3+0,031x^2-0,4463x+2,2432$	0,89
U_{38}^K Et	$y=-0,0089x+0,3661$	0,01	$y=0,0086x^2-0,2245x+1,7051$	0,05	$y=0,0088x^3-0,3241x^2+3,9132x-15,268$	0,16
U_{38}^K Et	$y=0,0553x-0,2653$	0,84	$y=0,0035x^2-0,0527x+0,5219$	0,86	$y=-0,0009x^3+0,0428x^2-0,6416x+3,3779$	0,88
U_{38}^K Me	$y=0,0501x-0,3673$	0,82	$y=0,0044x^2-0,0856x+0,6256$	0,86	$y=-0,0005x^3+0,0284x^2-0,4456x+2,3725$	0,87
U_{38}^K	$y=-0,0065x+0,3209$	0,02	$y=0,0027x^2-0,0736x+0,7374$	0,03	$y=0,0058x^3-0,2156x^2+2,6414x-10,4$	0,16
U_{38}^K	$y=0,0547x-0,3326$	0,87	$y=0,0037x^2-0,0579x+0,4906$	0,89	$y=-0,0007x^3+0,034x^2-0,5127x+2,6979$	0,90
U_{39}^K Et	$y=0,0064x+0,247$	0,15	$y=5 \cdot 10^{-5}x^2+0,0051x+0,2553$	0,15	$y=0,0051x^3-0,1958x^2+2,4716x-9,9925$	0,69
U_{39}^K Et	$y=0,0645x-0,4013$	0,88	$y=0,0066x^2-0,1315x+0,9994$	0,94	$y=-0,0004x^3+0,0243x^2-0,3838x+2,1671$	0,94
U_{39}^K Me	$y=0,0684x-0,5513$	0,83	$y=0,0036x^2-0,0403x+0,2428$	0,85	$y=-0,0018x^3+0,082x^2-1,1846x+5,7178$	0,86
U_{39}^K	$y=0,003x+0,291$	0,05	$y=0,0065x^2-0,1653x+1,3704$	0,50	$y=0,002x^3-0,0729x^2+0,8669x-3,0679$	0,53
U_{39}^K	$y=0,0539x-0,2996$	0,82	$y=0,0015x^2+0,0056x+0,0783$	0,82	$y=-0,0004x^3+0,0225x^2-0,3243x+1,7667$	0,82

Die U_{3X}^K -Indizes der Fahrt ALKOR159 streuen stärker als die der anderen Fahrten.

Insbesondere der U_{37}^K -Index ist hier kein zuverlässiges Werkzeug zu Rekonstruktion der Temperatur. Bei diesem Index, er beinhaltet einen auffällig hohen Anteil an C_{37:4}-Alkenonen, lassen sich sogar negative Werte errechnen. Bereits in der Arbeit von Schulz et al. (2000) wurde gezeigt, dass in derartigen Fällen nur eine sehr spärliche Temperatur-Korrelation vorliegt, so dass die eigenen Ergebnisse dieser Arbeit nicht verwundern.

Als Erklärungsversuch für einen erhöhten C_{37:4}-Alkenon-Anteil (>5%) diskutiert Rosell-Melé (1998) über einen Zusammenhang mit Salzgehalt. Der Anteil des C_{37:4}-Alkenon liegt für die Oberflächenproben der Fahrt ALKOR159 bei 4% bis 17%. So sollte die in Rosell-Melé (1998) gezeigte Korrelation für den Salzgehalt anwendbar sein. Dies ist aber nicht der Fall. Das in Rosell-Melé (1998) gezeigte Verhältnis ist nicht annähernd wiederzufinden. Um die Beziehung Salzgehalt zu U_{37}^K oder zu C_{37:4}-Alkenon noch auf einem alternativen Weg zu prüfen, wird über die oben gezeigte Beziehung U_{37}^K zu $U_{37}^{K'}$ der U_{37}^K -Index in einen $U_{37}^{K'}$ -Index umgerechnet, um den „Salzeffekt“ zu separieren. Die daraus resultierende Differenz dieser

beiden Indizes, hauptursächlich ist das C_{37:4}-Alkenon verantwortlich, zeigt ebenfalls ein nicht zu deutendes Muster in Bezug zum Salzgehalt. Vielleicht ist in diesem Falle die Ergebnislosigkeit des Tests darin begründet, dass die Korrelation vom U_{37}^K - zum $U_{37}^{K'}$ -Index schon sehr mäßig ist. Jedoch bietet die rechnerische Elimination des C_{37:4}-Alkenons generell die Möglichkeit, die erhöhten C_{37:4}-Gehalte weiter zu untersuchen. Der Verdacht ist naheliegend, dass somit andere Einflüsse als der Salzgehalt eine Rolle spielen. Z. B. wurde bisher nicht berücksichtigt, in welcher Tiefe sich das Chlorophyllmaximum, also der Syntheseort der Alkenone, befindet und wie weit entfernt davon in der Wassersäule die Proben entnommen wurden. Hier könnte eine gravierende Temperaturdifferenz und damit verbunden eine hohe Unsicherheit in der U_{37}^K - zu $U_{37}^{K'}$ -Index-Bestimmung auftreten.

Tab. 5.04: Mögliche Beziehungen zwischen den U_{3X}^K -Indizes. Die fett gedruckten Beziehungen kennzeichnen diejenigen hoher Güte.

	U_{37}^K	$U_{37}^{K'}$	U_{38Et}^K	$U_{38Et}^{K'}$	U_{38Me}^K	U_{38}^K	$U_{38}^{K'}$	U_{39Et}^K	$U_{39Et}^{K'}$	U_{39Me}^K	U_{39}^K	$U_{39}^{K'}$
U_{37}^K	X	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$U_{37}^{K'}$		X	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
U_{38Et}^K			X	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$U_{38Et}^{K'}$				X	31	32	33	34	35	36	37	38
U_{38Me}^K					X	39	40	41	42	43	44	45
U_{38}^K						X	46	47	48	49	50	51
$U_{38}^{K'}$							X	52	53	54	55	56
U_{39Et}^K								X	57	58	59	60
$U_{39Et}^{K'}$									X	61	62	63
U_{39Me}^K										X	64	65
U_{39}^K											X	66
$U_{39}^{K'}$												X

Der $U_{37}^{K'}$ -Index, der meist verwendete Index zur Rekonstruktion von Temperaturen, soll für die einzelnen Fahrten noch einmal explizit dargestellt werden. In Abb. 5.16 sind alle Oberflächendaten des $U_{37}^{K'}$ -Indizes in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Alle Daten gemeinsam betrachtet ergeben eine Temperaturkalibrierung mit der Gleichung 5.08:

$$U_{37}^{K'} = 0,0425 \cdot T - 0,2119 \quad (\text{Gl. 5.08}).$$

r^2 beträgt dabei knapp 0,9. Die Temperaturkorrelationen für die einzelnen Fahrten sind aus Tab. 5.05 zu entnehmen. Alle einzelnen Korrelationen verfügen über eine mehr oder minder gute Qualität. Die gezeigten Temperaturkalibrierungen weisen einen Unterschied zu der von Prah & Wakeham (1987) (Gl. 2.13) auf, die sich auf *E. huxleyi* bezieht, sowie zu der von Volkman et al. (1995) (Gl. 5.09), die sich auf *G. oceanica* bezieht.

$$U_{37}^{K'} = 0,049 \cdot T - 0,52 \quad (\text{Gl. 5.09}).$$

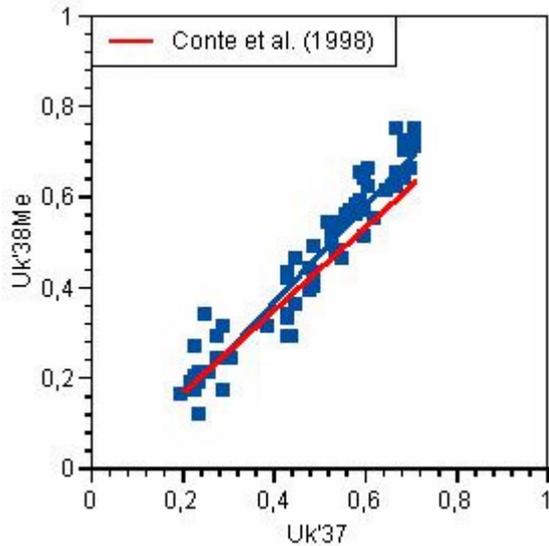


Abb. 5.15: Darstellung der $U_{37}^{K'}$ zu $U_{38}^{K'} Me$ -Beziehung anhand von Oberflächenproben aus der vorliegenden Arbeit mit $U_{38}^{K'} Me = 1,0658U_{37}^{K'} - 0,0606$ (Beziehung 14 aus Tab. 5.04) im Vergleich zu Conte et al. (1998) mit $U_{38}^{K'} Me = 0,903U_{37}^{K'} - 0,011$.

An dieser Stelle ist zu diskutieren, ob die Kalibrierung nach den unterschiedlichen Seegebieten zu trennen ist. Für den Skagerrak ergibt sich dann eine, wie schon oben erwähnt, schwache Kalibrierung mit

$$U_{37}^{K'} = 0,0126 \cdot T + 0,0891 \quad (\text{Gl. 5.10})$$

bei einem $r^2 = 0,41$,

und für das Madeirabecken mit

$$U_{37}^{K'} = 0,043 \cdot T - 0,2064 \quad (\text{Gl. 5.11})$$

mit einem r^2 von 0,70.

Mit dieser Auftrennung ist zu erkennen, dass die Proben aus dem Skagerrak (eine reine *E. huxleyi*-Blüte) gut von denen aus dem Madeirabecken zu unterscheiden sind. Sie zeigt keine Ähnlichkeit zu der Kalibrierung von Prahl & Wakeham (1987); ähnliche Schwierigkeiten beschrieb schon Schulz et al. (2000). Die Kalibrierung mit den Proben aus dem Madeirabecken liegt nach wie vor zwischen der Kalibrierung von Prahl & Wakeham (1987) und Volkman et al. (1995) und kommt der von Sawada et al. (1996) (Gl. 5.12) an nächsten (etwas unterhalb der globalen Kalibrierung von Müller et al. (1998)). Diese Kalibrierung bezieht sich aber auf *G. oceanica*:

$$U_{37}^{K'} = 0,044 \cdot T - 0,204. \quad (\text{Gl. 5.12}).$$

Lassen diese Daten den Schluss zu, dass *G. oceanica* bei der Alkenonsynthese dominierte? In der Atlantikeinteilung von McIntyre & Bé (1967) wird für die subtropische Zone gezeigt,

dass die Coccolithophoride *G. oceanica* anzahlmäßig ein stärkeres Gewicht besitzt als *E. huxleyi*. Dies wurde aber nicht in aktuellen Untersuchungen, die parallel zur Alkenonprobennahme liefen (identische Proben), bestätigt. Rickli (2003) zeigt vielmehr ein sehr differenziertes Bild, mit Unterschieden nach Jahreszeit, Nord- oder Südlage vom Azorenstrom und Wassertiefe, sowie auf Zelldichte und Artenvorkommen. Immer rangiert *E. huxleyi* weit vor *G. oceanica*. Auch mit der von Yamamoto et al. (2000) gezeigten $U_{37}^{K'} - U_{38}^{K'} Et$ -Beziehung für *E. huxleyi* und *G. oceanica* würde sich keine der Proben aus dieser Arbeit eindeutig einem der beiden Coccolithophoridenarten zuordnen lassen.

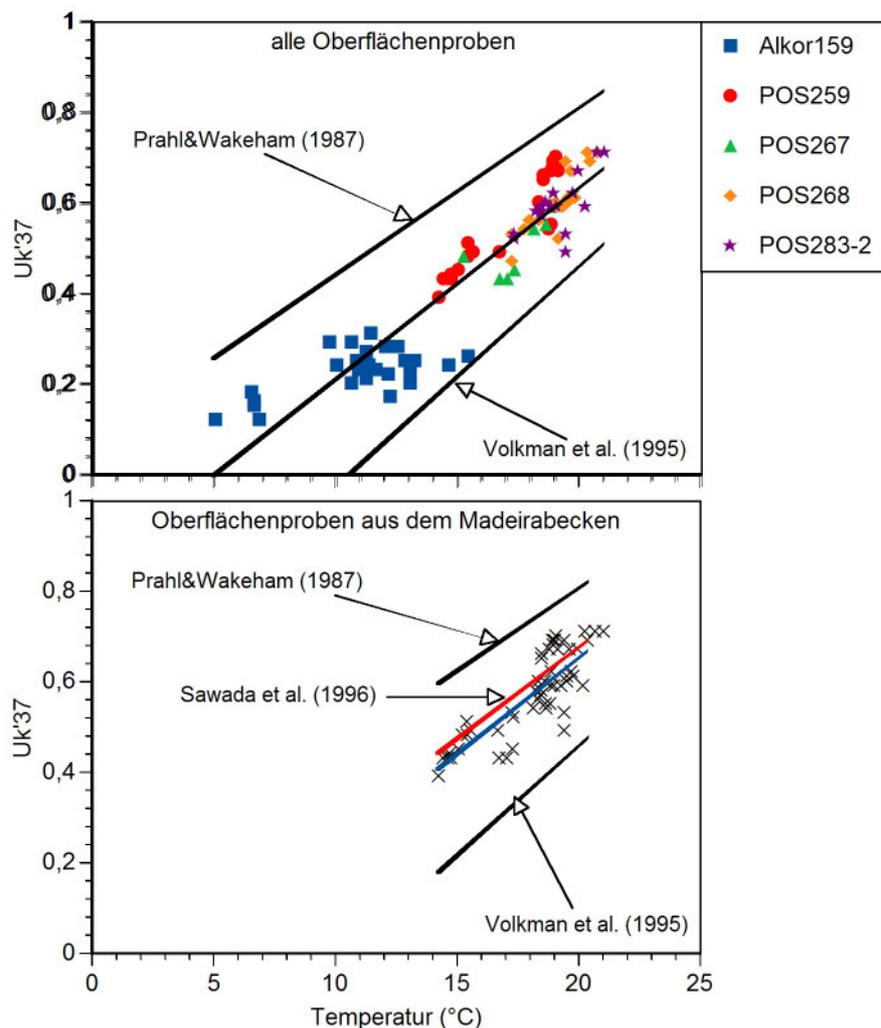


Abb. 5.16: $U_{37}^{K'}$ in Abhängigkeit der Temperatur (aller Oberflächenproben inkl. Wassersäulenproben).

Alle einzelnen Fakten und Vergleiche sprechen für eine Temperaturkalibrierung die sich in erster Linie auf das jeweilige Seegebiet bezieht. So soll für diese Arbeit auch die eigene Temperaturkalibrierung aus dem Madeirabecken weiter Verwendung finden (für Proben aus den SF und den Sedimenten). Es ist anzunehmen, dass die eigenen Kalibrierungen die Temperaturrekonstruktion für das Madeirabecken viel besser wiedergeben und somit leichter

die geforderten Temperaturbedingungen (siehe oben) erfüllen. Dies entspricht auch den Forderungen von Volkman (2000), das die Temperaturkalibrierungen in bezug auf Saisonalität und Chlorophyllmaximum noch zu testen sei sowie der Notwendigkeit, die Kalibrierungen nach Ozeanregionen aufzuteilen.

Tab. 5.05: Korrelationsgeraden der $U_{37}^{K'}$ -Indizes aus den einzelnen Expeditionen.

Proben	Korrelation	r^2
alle	$y=0,0425x-0,2119$	0,88
Madeirabecken	$y=0,0431x-0,2113$	0,69
Alkor159	$y=0,0126x+0,0891$	0,41
POS259	$y=0,0522x-0,333$	0,86
POS267	$y=0,0375x-0,159$	0,50
POS268	$y=0,0583x-0,5066$	0,75
POS283-2	$y=0,0416x-0,1982$	0,50

Lässt sich eine, mit der oben beschriebenen Kalibrierung errechnete, Jahresmitteltemperatur, mit Levitus vergleichen? Wenn man die oben ermittelten Temperaturkorrelationen aus den Oberflächendaten für die unterschiedlichen aus den SF gewonnenen U_{3X}^K -Indizes anwendet, zeigen sich die Temperaturverläufe für die SF-Proben nach Abb. 5.17. Von einem Ausreißer abgesehen, betragen die aus U_{3X}^K -Indizes ermittelten Temperaturwerte zwischen 15°C und 24°C, wobei hierfür angenommen werden muss, dass sich das U_{3X}^K -Signal mit dem Absinken in der Wassersäule nicht verändert hat. Diese Werte entsprechen jedoch nicht den Oberflächentemperaturen, die ermittelt und gemessen wurden.

Die Erklärung dafür ist folgende: In den SF sammelt sich nicht nur das Material der obersten Wassersäule (bis 10 m), die direkt über der SF liegt, sondern der gesamten Wassersäule mit unterschiedlichen Einzugsgebieten. Das heißt, die gesammelten Alkenone stammen von Coccolithophoriden aus der euphotischen Zone eines großflächigen Bereiches. In Waniek et al. (sub.) ist dies für die Station L1 beschrieben. Jickells et al. (1996) gibt in seiner Arbeit über den Partikelfluss im Nordostatlantik sogar ein Einzugsgebiet von bis zu mehreren Hundert Quadratkilometern für SF an. Waniek et al. (2000) zeigt, dass der vertikale Partikelfluss die Partikelbewegung auf dem Weg von der Oberfläche in den tiefen Ozean nicht korrekt beschreibt. In der die benachbarte Station L2 (47°N/20°W) beschreibenden Arbeit konnte vielmehr gezeigt werden, dass die Interaktion der horizontalen, advektiven Bewegung in die Interpretation der Temperaturen mit einfließen muss. Daraus ergeben sich als Einzugsgebiet mehrdimensionale Räume, die jedes Jahr unterschiedlich sind. So erscheint es zunächst nicht verwunderlich, dass die einfach ermittelten Temperaturen aus den SF-Proben nicht mit den gemessenen Oberflächentemperaturen übereinstimmen.

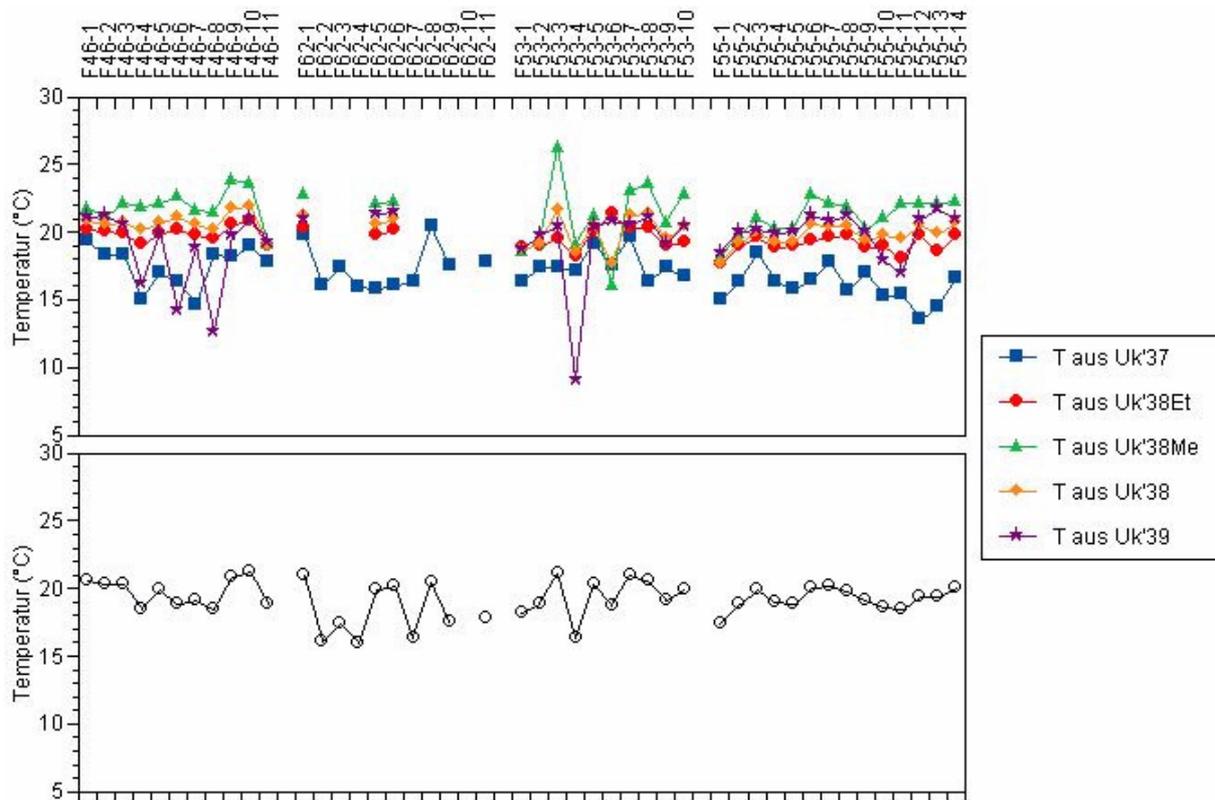


Abb. 5.17: Temperatur (°C) ermittelt aus den $U_{3X}^{K'}$ -Indizes für die SF-Proben.

Rickli (2003) zeigt in seiner Arbeit für die Monate Februar und August, dass die dominierende Coccolithophoridenart, die auch für die Alkenonbildung verantwortlich ist (*E. huxleyi*), nicht nur nahe der Wasseroberfläche ihr Häufigkeitsmaximum hat. Gerade im Februar, dem Zeitraum, in dem mit der aufkommenden Frühjahrsblüte vermehrt Alkenone produziert werden, erstreckt sich das breite Häufigkeitsmaximum von *E. huxleyi* fast gleichmäßig von der Oberfläche bis in eine Wassertiefe von 125 m. Im August ist dies etwas differenzierter, mit einem Häufigkeitsmaximum für *E. huxleyi* bei 100 m nördlich der Azorenfront und bei 50 m südlich der Azorenfront. Die ermittelten Temperaturen aus den SF-Proben sollten vielmehr diesen Tiefen entsprechen. Ein Vergleich mit den Temperaturen nach Levitus (Conkright et al., 1994) in Abb. 5.18 zeigt auch derartige Temperaturen, insbesondere für einen Durchschnitt der oberen gut 100 m Wassersäule. Dass die besonders nach dem $U_{37}^{K'}$ -Index ermittelten Temperaturen, nicht exakt den Jahresgang der Temperaturen nach Levitus wiedergeben, ist nicht ungewöhnlich. Hier spielen viele weitere Faktoren eine Rolle. Ähnliches beschrieb auch schon Rosell-Melé et al. (2000) von einer SF etwas nördlicher im Atlantik, mit einer „dürftigen Korrelation mit der Oberflächentemperatur“.

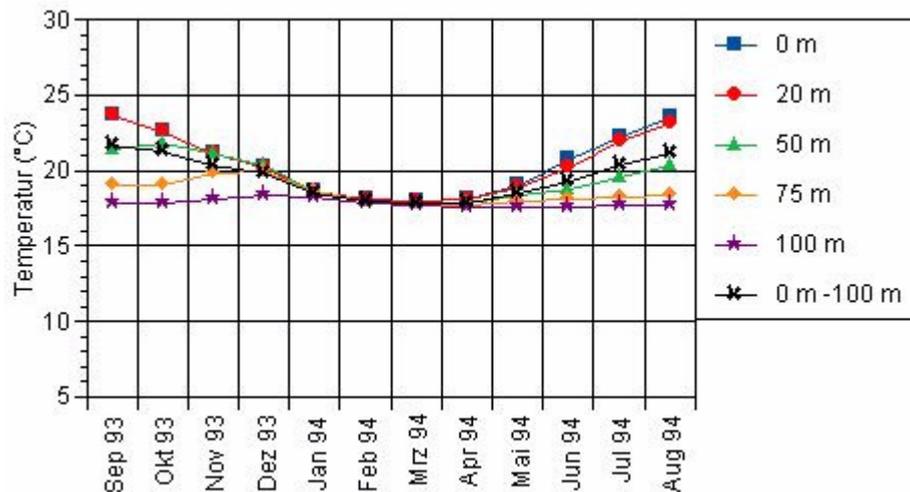


Abb. 5.18: Levitus-Temperaturverlauf für L1 über ein Jahr hinweg betrachtet.

Interessant ist aber der Jahresmittelvergleich der Temperaturen. Die Levitusdaten der Position 33°N/21°W für die ersten gut 100 m der Wassersäule ergeben eine Jahresdurchschnittstemperatur von 19,35°C. Die Wassertiefe wurde ausgewählt, weil sie dem hauptsächlichsten Lebensraum von *E. huxleyi* auf dieser Position entspricht (Rickli, 2003). Mit den SF 46 und 55 der gleichen Position war es möglich, über ein Jahr hinweg Daten zu sammeln. Unter Einbeziehung aller erwähnten U_{3X}^K -Indizes und der Kalibrierung aus den eigenen Daten ergibt sich rechnerisch eine rekonstruierte Jahresmitteltemperatur von 19,36°C aus der Falle 46 und 19,16°C aus der Falle 55 (siehe dazu auch Tab. 5.06 im Anhang zu Kap. 5). Das sind für den großen Einzugsbereich des Probenmaterials sehr gute Werte. Interessant ist, dass die lediglich aus dem $U_{37}^{K'}$ -Index ermittelte Temperatur nur 17,31°C, bzw. 15,75°C ergibt.

Hier bestätigt sich die oben aufgestellte Hypothese, dass sich die wahre Temperatur durch die Überlagerung mehrerer Temperatursignale besser herausstellt. In diesem Fall sind die Temperaturen um 2°C und um 3,4°C verschoben! Dies ist eine mögliche Antwort auf Volkman's (2000) Aufforderung, dass mehr Forschungsbedarf besteht, um die auftretenden Diskrepanzen zwischen $U_{37}^{K'}$ -Werten aus Sedimenten und Oberflächentemperaturwerten zu erklären. Zudem berücksichtigt dieser Lösungsvorschlag die Erweiterung der molekularen Stratigraphie (Bijma et al., 2001) um die, jenseits der zwei C_{37} -Alkenone liegenden, C_{38} - und C_{39} -Alkenone.

Was zeigen die U_{3X}^K -Indizes im Sediment an Temperaturen an? Die unterschiedlichen Indizes aus den Sedimentproben zeigen keine großen Auffälligkeiten. Setzt man die an der Wasseroberfläche ermittelte Temperaturkalibrierung ein, ergeben sich die in Abb. 5.19 dargestellten Temperaturen, zwischen 16°C und 22°C. Es ergibt sich ein über die Indizes errechnetes Mittel von minimal 18,4°C bis maximal 20,0°C. Das sind auch die entsprechen-

den Temperaturen der Oberflächen- sowie der SF-Proben. In Anbetracht dessen, dass ein größeres Zeitintervall im Sedimentkern beinhaltet ist, verwundern die Schwankungen um das heutige Mittel (19,35°C) nicht.

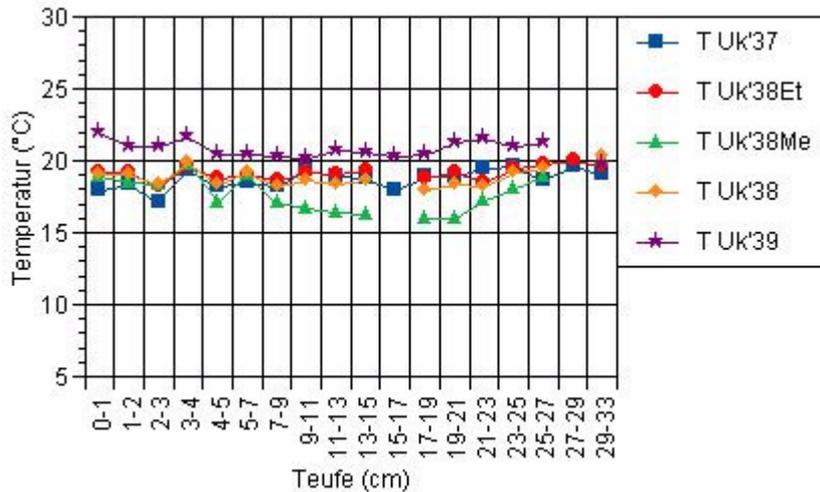


Abb. 5.19: Temperatur (°C) ermittelt aus $U_{3X}^{K'}$ -Indizes für die Sedimentproben.

Bei der Rekonstruktion des pCO_2 's bietet die Temperaturermittlung mittels Alkenone auch große Vorteile. Wie die obige Diskussion zeigt, ist es von großer Wichtigkeit, die entsprechende Temperatur den $\delta^{13}C$ -Werten, aus denen der pCO_2 ermittelt werden soll, exakt zuzuordnen. Bei der Rekonstruktion des pCO_2 's mittels POC muss die Temperaturinformation aus einem anderen Proxyträger entstammen.

Beispielsweise wird auf der Station L1 eine Temperaturdifferenz von 5°C bis 6°C im Jahr durchlaufen. Das für die Proben verwendete absinkende Material wird aus einem großen Gebiet eingetragen. Im Sediment bleibt nur ein kleiner Teil des produzierten Materials erhalten. Als Fazit wird mit einem zeitlich gesehen immer größer werdenden Beprobungsintervall der noch ermittelbare Temperaturbereich immer kleiner ($\Delta U_{37}^{K'}=0,28$ für die Oberflächenproben und $\Delta U_{37}^{K'}=0,13$ für die Sedimentproben). Findet nun auch noch POC als Signalträger für $\delta^{13}C$ Verwendung, kommt erschwerend hinzu, dass die Temperatur eines anderen Signalträgers hinzugezogen werden muss. Hier ist zu beachten, dass dieser weitere Signalträger, meist planktonische Foraminiferen, nicht immer in der gleichen Wassertiefe lebt, was auch von Herbert (2001) hinterfragt wird. Des Weiteren ist bei der Ermittlung aus Sedimenten aufgrund von unterschiedlicher Sinkgeschwindigkeit (mit Verdriftung) und Bioturbation im Sediment zu beachten, dass in einem meist Zentimeterweise beprobten Sediment nicht zeitgleich entstandene Signale einander zugeordnet werden können (siehe auch Kap. 2.5). Schon Rau (1994) zeigte eindrucksvoll den Zusammenhang von $\delta^{13}C_{C_{org}}$ und

$p\text{CO}_2$ in Abhängigkeit der Temperatur mittels einer Graphik (siehe Abb. 5.20), aus der leicht ersichtlich ist, wie groß der Temperatureinfluss sei kann.

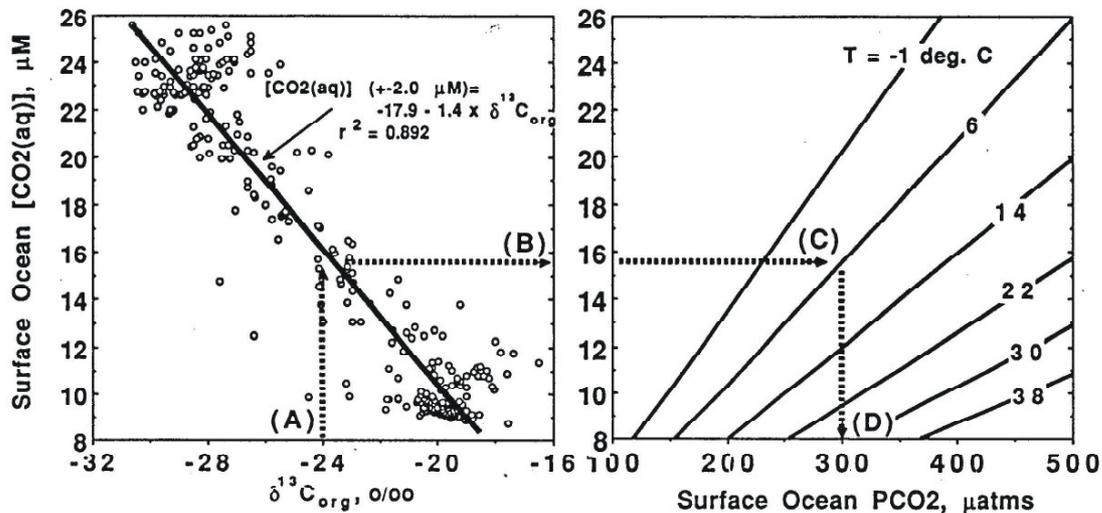


Figure 3. Procedure for estimating surface ocean $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ and PCO_2 when $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and surface ocean temperature are provided and assuming an ocean salinity of 35 ‰. For example, A) $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ is specified and the linear model (Fig. 2, line A) is used to estimate $[\text{CO}_2(\text{aq})]$; B; C) by specifying ocean temperature and thus CO_2 solubility, the estimated $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ can be related to surface ocean PCO_2 (D).

Abb. 5.20: Aus Rau (1994): Fig. 3, der Zusammenhang zwischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ und $p\text{CO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.2.2.5 Weitere Parameter für den Faktor b

Wie schon zu Beginn des Kapitels 5.2.2 beschrieben, beeinflussen noch weitere Parameter den Faktor b. Da es sich aber bei den Untersuchungen für diese Arbeit um Feldbeprobungen handelt, sind weitere Parameter nicht erfassbar. Einer dieser Parameter ist die Wachstumsrate μ . Die Wachstumsrate lässt sich, im Gegensatz zu einem Laborexperiment, bei einer Feldbeprobung nicht feststellen. So ist sie für diesen Datensatz nur anhand des Zusammenhangs mit $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ und ε_p (aus C_{37:2}), zu rekonstruieren. Mit der Gleichung

$$\varepsilon_p = 24,6 - 137,9 * \frac{\mu}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad (\text{Gl. 5.13})$$

(Laws et al., 1995, Andersen et al., 1999 und Bidigare et al., 1997), ist die Wachstumsrate näherungsweise zu berechnen. Es zeigen sich geringe Wachstumsraten von 0,4 1/d bis 0,8 1/d für die Proben aus dem Madeirabecken. Diese Wachstumsraten sind nicht mit denen aus Laborversuchen zu vergleichen. Die Größenordnungen zeigen aber auch die umgerechneten Werte aus anderen Arbeiten, z. B. bei Andersen et al. (1999). Im Vergleich zu González et al. (2001), μ wird dort mit $<0,5$ 1/d angegeben, scheint die gefundene Wachstumsrate etwas höher.

Weiter fällt auch der Einfluss der Nährstoffverfügbarkeit unter den Faktor b. Ist eine Nährstoffabhängigkeit von Phosphat und Nitrat aus dem Datensatz zu entnehmen? In

Abb. 4.28 (siehe Kap. 4) sind Phosphat- und Nitratgehalte für die Oberflächenproben der Fahrten Pos267, Pos268 und Pos283-2 dargestellt. Anhand dieser typischen Nährstoffwerte für das Madeirabecken ist keine Trenaussage für eine Abhängigkeit gegenüber der isotopischen Fraktionierung der $C_{37:X}$ -Alkenone zu finden. Betrachtet man jedoch die Fraktionierung nach der Gl. 5.01 mit ε_f als maximale Fraktionierung (nach Bidigare et al. (1997) mit 25‰ angenommen) und b als Steuerungsgröße, die proportional zur Wachstumsrate sein soll (Rau et al., 1996 ; Rau et al., 1997; Rau et al., 1997 und Popp et al., 1998b), ergibt sich, nach Laws et al. (2001) und Referenzen darin, dass der Faktor b bei Phosphatgehalten größer $0,1 \mu\text{M/l}$ folgender Beziehung entspricht:

$$b_{C_{37:2}} = 79 + 120 * [PO_4] \quad (\text{Gl. 5.14}).$$

Diese Beziehung beinhaltet wiederum, dass auch bei der Abwesenheit von Phosphat ein Wachstum stattfindet. Der Phosphatgebrauch ist aufgezeigt in Bleijswijk et al. (1994). Phosphatgehalte größer $0,1 \mu\text{M/l}$ sind in diesem Datensatz kaum enthalten. Dennoch soll dieser Zusammenhang hier diskutiert werden. Für die eigenen Daten ist b berechnet (siehe rote Datenpunkte in Abb. 5.21) und gegen die Phosphatkonzentration im Wasser dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist dies für die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten erfolgt und im unteren Teil für die interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten, siehe weiter unten. Das errechnete b für das $C_{37:2}$ -Alkenon variiert für die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten zwischen ca. 60 und 100 und für die interpolierten Daten zwischen ca. 60 und 110. Zusätzlich eingetragen ist die Beziehung von Laws et al. (2001). Es wird ersichtlich, dass die eigenen Werte auch für Phosphatgehalte unterhalb $0,1 \mu\text{M/l}$ um diese Gerade liegen, mit einer ähnlichen Streuung wie in Laws et al. (2001) und Referenzen darin. All dies bezieht sich jedoch nur auf das $C_{37:2}$ -Alkenon.

Diese Beziehung zur Steuerungsgröße b lässt sich auch für das $C_{37:3}$ -Alkenon zeigen, siehe auch Abb. 5.21 und Gl. 5.15.

$$b_{C_{37:3}} = 54,9 + 90,1 * [PO_4] \quad (\text{Gl. 5.15})$$

Mittels gemessener $p\text{CO}_2$ -Daten zeigte sich noch keine entsprechende Korrelation, dafür mit den interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten. Die b -Werte des $C_{37:3}$ -Alkenons liegen systematisch unter denen des $C_{37:2}$ -Alkenons zwischen ca. 20 und 100. Die gefundene Korrelation für das $C_{37:3}$ -Alkenon ist auf der b -Achse um gut 20 Einheiten nach unten verschoben, was auch im Mittel für die Differenz zwischen $b_{C_{37:3}}$ und $b_{C_{37:2}}$ gilt; die Steigung ist fast gleich. Dies lässt diese Korrelation wahrscheinlich erscheinen. Diese auf die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten angewendete Beziehung ergibt ein annehmbares Bild.

Als wichtiger Aspekt ist zu beachten, dass die Nährstoffverfügbarkeit wiederum auch die Temperaturermittlung beeinflussen kann. Epstein et al. (1998) und Koautoren konnten zeigen, dass der $U_{37}^{K'}$ -Index mit dem Nährstoffgehalt von Nitrit und Nitrat variieren kann.

Auch wenn die beschriebenen Auswirkungen im $U_{37}^{K'}$ -Index relativ gering erscheinen, ist hier doch die Gefahr einer Mitkopplung gegeben, die den wichtigen Parameter Temperatur beeinflussen kann.

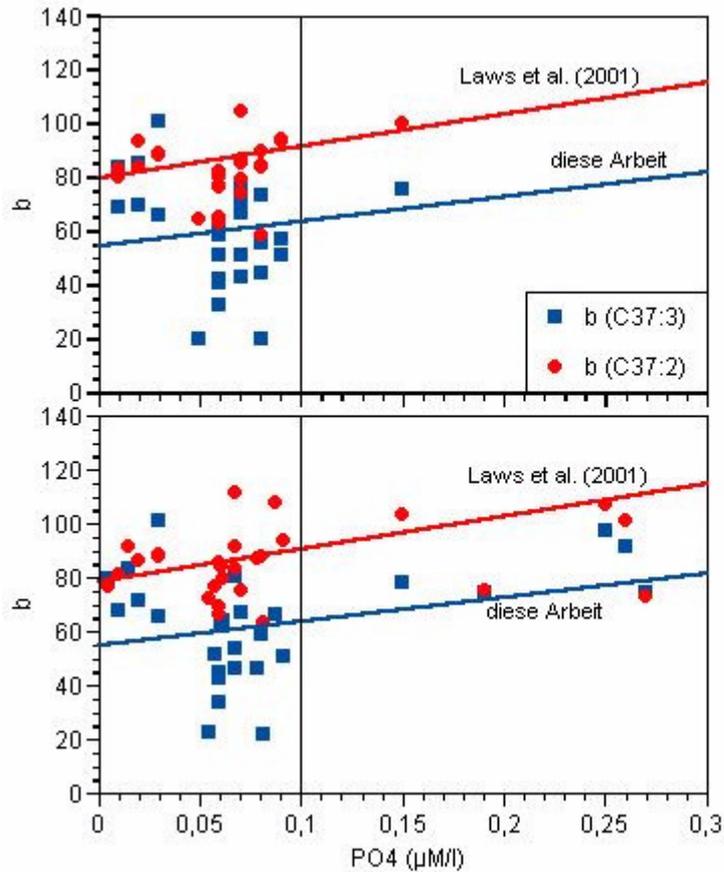


Abb. 5.21: Phosphatkorrelation zu dem Faktor b ermittelt für die Oberflächenproben, im oberen Teil der Abbildung für die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten und im unteren Teil der Abbildung für die interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten, jeweils für das $\text{C}_{37:3}$ - und das $\text{C}_{37:2}$ -Alkenon.

5.2.2.6 Summe der physiologischen Faktoren

Über den Zeitraum der beprobten Blüten im Madeirabecken hinweg verändern sich die Parameter sehr stark. Die Temperatur steigt und die Nährstoffverfügbarkeit wird reduziert. Um zu erfassen, ob aus der Summe der physiologischen Faktoren sich einzelne Parameter herausbilden, war es notwendig, die unterschiedlichen Stadien einer Blüte zu beproben. Der einzige Parameter, der sich aus dem Faktor b abzeichnet, ist die Temperatur. Da es sich um kurzzeitige Felduntersuchungen handelte, sind solche Faktoren wie das Licht, die physikalische Durchmischung und der Fraßdruck des Zooplanktons nicht mit in die Untersuchung eingegangen.

Die Betrachtung des Faktors b ist für Felduntersuchungen wesentlich schwieriger als für Laboruntersuchungen. Berechtigt fragt Laws et al. (2001) nach der Übertragbarkeit aus Laborversuchen zu Feldbetrachtungen für das lichtlimitierte Wachstum, insbesondere für die

Anwendung eines Paläo-CO₂-Indikators. Auch wird von den Autoren die maximale Fraktionierung in *E. huxleyi* und *G. oceanica* und deren Variabilität in der Natur kritisch hinterfragt.

Zusammenfassend bleibt zum Faktor b aus Felduntersuchungen zu sagen, dass die Untersuchungen bzw. Beschreibungen der Umweltvariablen nicht die notwendige Genauigkeit erreichen, wie es in Laborexperimenten möglich ist. Um ihn spezifischer zu beschreiben, muss in Felduntersuchungen eine akribische Beprobung vieler Parameter mit anschließender statistischer Auswertung durchgeführt werden.

5.2.3 Partialdruck von Kohlendioxid

Um den Kreis der Diskussion um ε_p bzw. um $\delta^{13}C_{Alkenone}$ wieder zu schließen, soll hier der Frage nachgegangen werden, ob der Partialdruckeinfluss des Kohlendioxids im Meerwasser bei der Wertebildung von $\delta^{13}C_{Alkenone}$ zu erkennen ist. Für diese Frage sollen die $\delta^{13}C$ -Werte bzw. die ε_p -Werte der sie liefernden Substanzen im Bezug auf die pCO₂-Rekonstruktion betrachtet werden, sowie deren Beeinflussung durch die Temperatur.

5.2.3.1 Temperaturabhängigkeit der $\delta^{13}C$ -Werte

In Fortsetzung von Kap. 5.2.2.4 wird hier noch einmal die Temperaturabhängigkeit der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte aufgegriffen.

In Abb. 5.22 sind die Verläufe der $\delta^{13}C$ -Werte der C₃₇-, C₃₈- und C₃₉-Alkenone der Fahrt POS259 als Beispiel für die Oberflächenproben mit den entsprechenden Temperaturen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass mit dem Abfall der Temperatur die $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte ansteigen. Dieser Trend ergibt sich für alle Alkenone. Eine Temperaturabhängigkeit scheint demnach gegeben zu sein. Jedoch kompliziert sich diese Abhängigkeit, denn so ist z. B. zu erkennen, dass die $\delta^{13}C$ -Werte des C_{38:3}Et-Alkenons bei höheren Temperaturen über denen vom C_{38:2}Me-Alkenon liegen. Bei niedrigeren Temperaturen gilt $\delta^{13}C_{C_{38:2}Me} > \delta^{13}C_{C_{38:3}Et}$.

Die Temperaturen zu den einzelnen SF-Proben wurden mit den U_{3X}^K -Indizes (siehe Kap. 5.2.2.4) schon diskutiert, auch ihre Güte. Unabhängig davon, welche ermittelte Temperatur man verwendet (Temperatur aus einem U_{3X}^K -Index oder ein Mittel aus allen Indizes) zeigt sich im Gegensatz zu den Oberflächenproben keine Tendaussage für die Temperaturabhängigkeit. Vielmehr erscheinen diese Datenpunkte wahllos zu streuen. Eine derartige Information, wie die der Temperaturabhängigkeit innerhalb eines Jahresganges, geht folglich durch die unterschiedlichen Einträge in die SF und dem tiefenvariablen Chlorophyllmaximum verloren, jedoch nicht im großräumigen Jahresmittel.

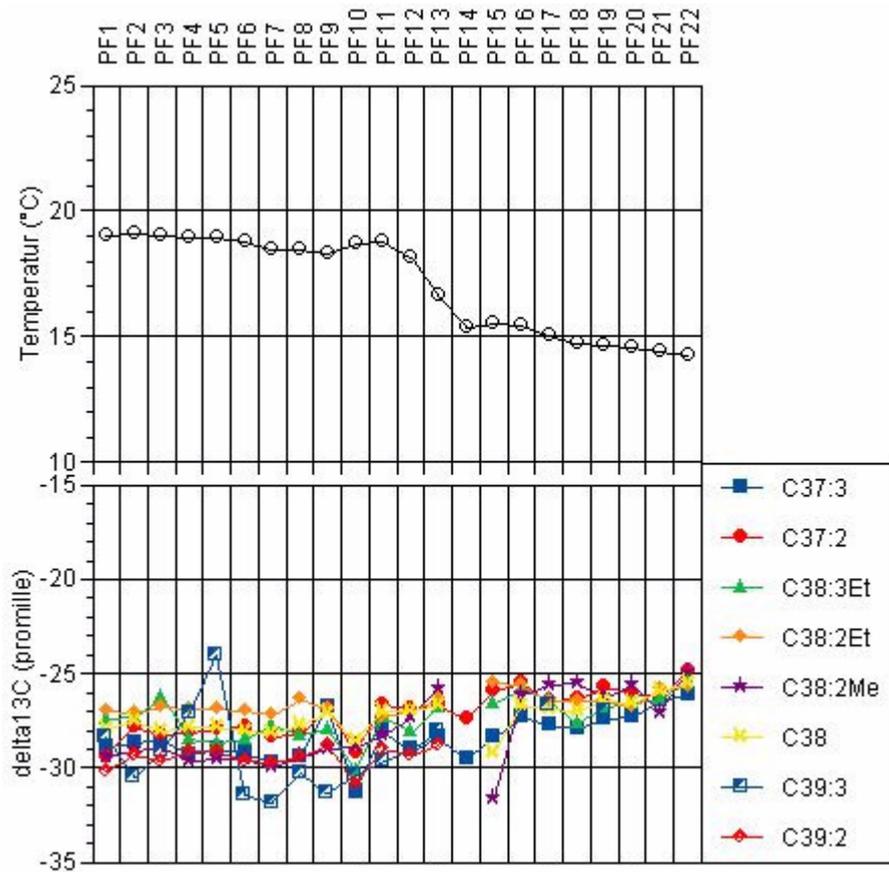


Abb. 5.22: $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte gewonnen aus Proben der Fahrt Pos259 mit Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte muss für eine Betrachtung vom pCO_2 immer bedacht werden und stärkt noch einmal die Forderung nach einer sehr guten Temperaturrekonstruktion (siehe oben).

5.2.3.2 $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte vs. pCO_2

„Ist eine Abhängigkeit der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte vom pCO_2 zu erkennen?“, ist die zentrale Frage der vorliegenden Arbeit, der hier mittels der schon geführten Diskussion nachgegangen werden soll. Dabei stellt sich ebenso die Frage, inwieweit unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit und den Umständen die entsprechende Temperatur zu rekonstruieren eine Auflösung erfolgen kann. pCO_2 -Schwankungen innerhalb einer Coccolithophoridenblüte können um 60 μatm (Pos268) aber auch um 100 μatm liegen. Purdie & Finch (1994) beschreiben sogar noch höhere Werte. Ein pCO_2 -Jahresgang bewegt sich heute um 10 ppm (Keeling & Whorf, 2003). pCO_2 -Rekonstruktionen für den Zeitraum vom späten Oligozän bis zum mittleren Miozän (Pagani et al., 1999a) bewegen sich im Bereich von 350 ppmv bis 190 ppmv. Glazial-Interglazial-Schwankungen, so z. B. über die Termination I, bewegen sich von 180 ppm bis zu 290 ppm (Barnola et al., 2003), siehe auch Abb. 5.23. Herbert (2001) fordert eine Auflösung des pCO_2 -Werts von unter 80ppm.

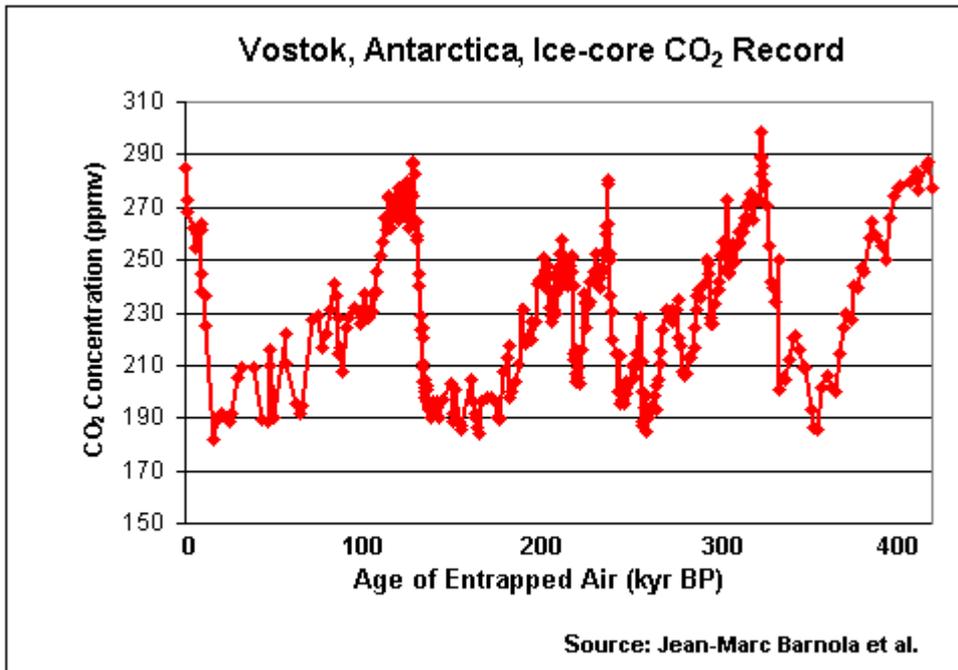


Abb. 5.23: CO₂-Record aus dem Eiskern von Vostok (Antarktis) von Barnola et al. (2003).

Um in dieser Arbeit die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte mit dem $p\text{CO}_2$ zu vergleichen, bedarf es folgender Hilfestellung. Es liegt nicht zu jeder Alkenonprobe ein analoger direkt gemessener bzw. aus anderen gemessenen Parametern berechneter $p\text{CO}_2$ -Wert vor (siehe auch Abb. 4.27). Aus diesem Grund ist zusätzlich ein $p\text{CO}_2$ -Datensatz nach Takahashi et al. (2002) für die Proben aus dieser Arbeit interpoliert worden. Diese klimatischen, interpolierten Daten liegen nur bedingt nah an den gemessenen $p\text{CO}_2$ -Proben (siehe auch Abb. 5.24), die mittlere Differenz zweier $p\text{CO}_2$ -Werte (gemessen zu interpoliert) beträgt $13,7 \mu\text{atm}$. Hinzuzufügen ist, dass diskrete $f\text{CO}_2$ -Messungen aus einem „Underway“ System einen Fehler von $\pm 3 \mu\text{atm}$, z. T. jedoch auch bis zu $10 \mu\text{atm}$, aufweisen (Körtzinger et al., 2000). Des Weiteren ist anzugeben, dass sich größere Abweichungen auch bei einem Vergleich von berechneten zu gemessenen $p\text{CO}_2$ -Werten ergeben, je nach Gebrauch der entsprechenden Konstanten (Johnson et al., 1999). So erscheint die durchschnittliche Abweichung der gemessenen und berechneten Daten zu den interpolierten nicht übermäßig groß und die interpolierten Daten können somit in dieser Arbeit zur Anwendung finden.

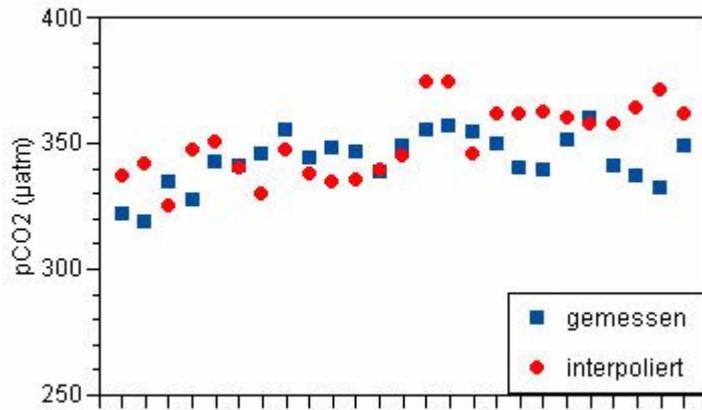


Abb. 5.24: Vergleich von gemessenen zu klimatischen, interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten nach Takahashi et al. (2002).

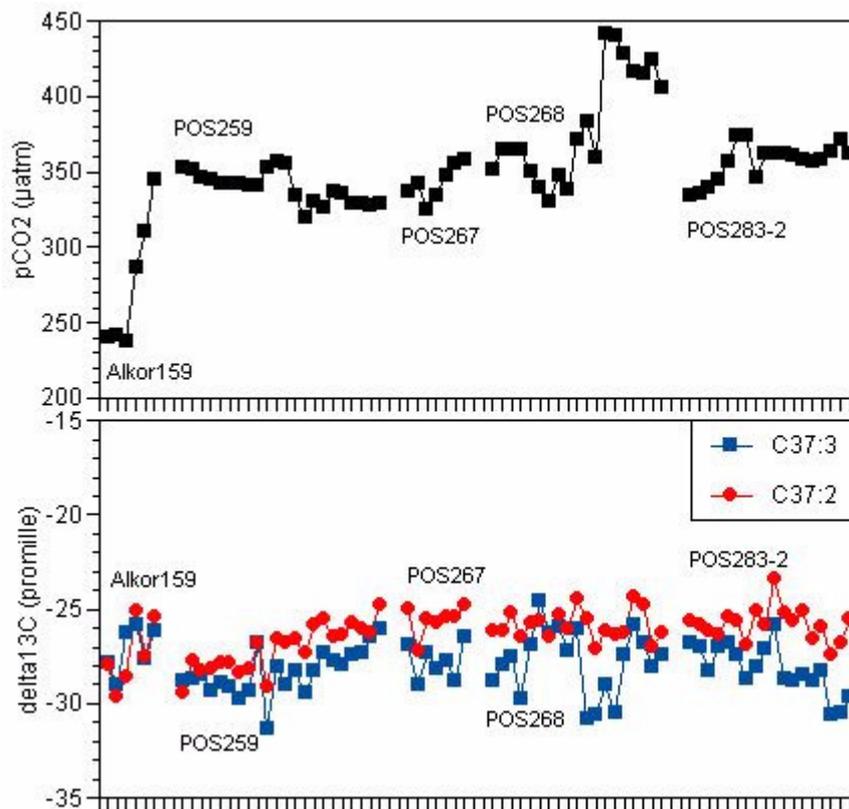


Abb. 5.25: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte (aus Oberflächenproben) zu $p\text{CO}_2$ -Daten (interpoliert).

Die interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten sind in Abb. 5.25 über denen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte aufgetragen (vergleiche auch die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten in Abb. 4.27). Diese interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten bewegen sich, außer für ALKOR159, zwischen knapp 320 μatm und 440 μatm . Die höheren Werte treten bei sieben Proben der Fahrt POS268 auf. Sie kommen dadurch zustande, dass dem klimatologischen Datensatz von Takahashi et al. (2002) wesentlich niedrigere Temperaturen zugrunde liegen, die dann auf die gemessenen Temperaturen korrigiert werden müssen ($\Delta T=5^\circ\text{C}$, nach Gl. 5.06 (Takahashi et al., 1993)). Außerdem

liegen die Daten von Takahashi et al. (2002) am Gitterrand der Berechnungen. Da diese hohen $p\text{CO}_2$ -Daten sehr unwahrscheinlich sind, zeigen sich hier deutlich die Grenzen der interpolierten Daten. Wie in Abb. 4.27 schon für die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Werte zu sehen war, stellen sich die interpolierten Daten als geringfügig gegenläufig zu den $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werten dar. Dass aber kein eindeutiger Trend zu erkennen ist, zeigen die Darstellungen in Abb. 5.26 im oberen Teil für die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten und im unteren Teil für die interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten.

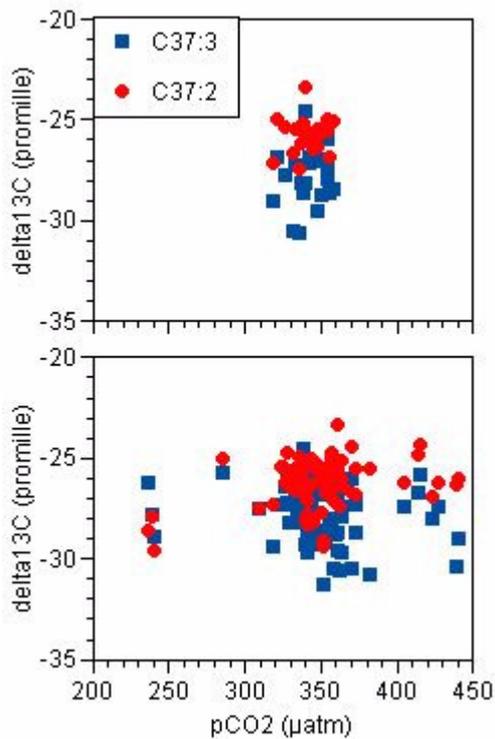


Abb. 5.26: Gegenüberstellung der $p\text{CO}_2$ -Werte zu den ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37:3}}$ - und $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37:2}}$ -Werten aus Oberflächenproben (im oberen Teil der Abbildung gemessene $p\text{CO}_2$ -Daten und im unteren Teil der Abbildung interpolierte).

Um die Zusammenhänge besser zu zeigen, aber insbesondere um eine Vergleichbarkeit zu anderen Arbeiten zu ermöglichen (siehe Abb. 5.27 aus Riebesell et al. (2000a)), soll hier nach der Darstellung der reinen $p\text{CO}_2$ -Werte gegen die $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte eine Darstellung von $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ und $\epsilon_{\text{Alkenone}}$ folgen. $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ ergibt sich aus

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{\text{Löslichkeit}} \quad (\text{Gl. 5.16})$$

und $\epsilon_{\text{Alkenone}}$ aus

$$\epsilon_{\text{Alkenone}} = \left(\left[\frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + 1000}{\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}} + 1000} \right] - 1 \right) * 1000, \quad (\text{Gl. 5.17})$$

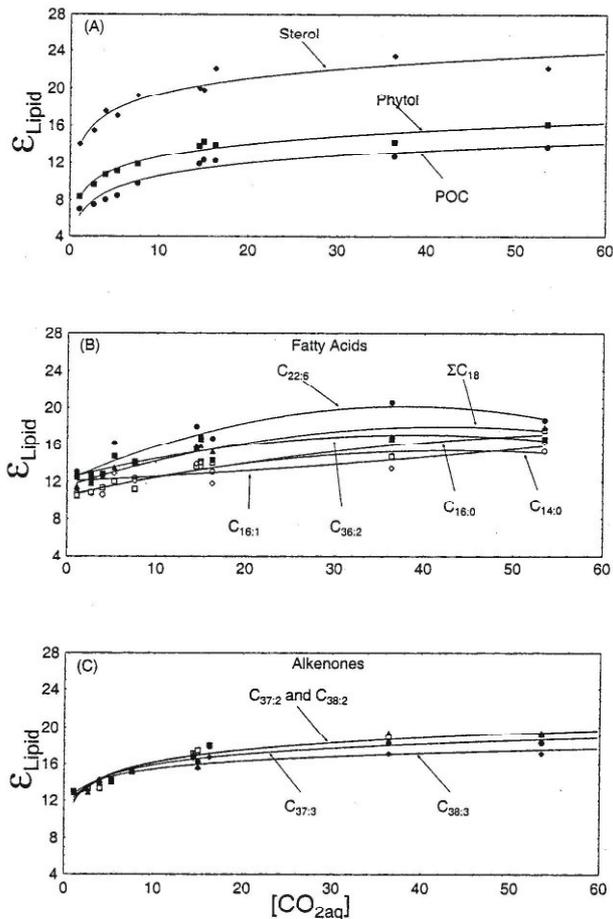


Fig. 1. Isotopic fractionations of POC (ϵ_{POC}) and individual lipids (ϵ_{lipid}) versus CO_2 concentration. A: (●) POC, (■) phytol, (◆) sterol; B: (○) $\text{C}_{14:0}$, (□) $\text{C}_{16:0}$, (◇) $\text{C}_{16:1}$, (△) ΣC_{18} , (●) $\text{C}_{22:6}$, (■) $\text{C}_{36:2}$; C: (□) $\text{C}_{37:2}$, (▲) $\text{C}_{38:2}$, (●) $\text{C}_{37:3}$, (◆) $\text{C}_{38:3}$. Note that the curves for $\text{C}_{37:2}$ and $\text{C}_{38:2}$ alkenones are superimposed. The isotope fractionation was calculated according to $\epsilon_{\text{lipid}} = \left(\frac{(\delta^{13}\text{C}_{\text{lipid}} + 1000)}{(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + 1000)} - 1 \right) \times 1000$.

Abb. 5.27: ϵ -Darstellung über $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ aus Riebesell et al. (2000a).

und nach Mook et al. (1974), Mook (1986) und Rau et al. (1996)

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} + 23,644 - \frac{9701,5}{T} \quad (\text{Gl. 5.18}),$$

wobei T die Temperatur in Kelvin ist. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, meist nach Kroopnick (1985) mit 1,5‰ angenommen, wird in Körtzinger et al. (2003) mit 1,4‰ bis 1,5‰ ohne Saisonalität für die entsprechenden geographischen Breite von L1 angegeben. Dadurch ergibt sich für die gemessenen und die interpolierten $p\text{CO}_2$ -Werte eine Darstellung des $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ und des $\epsilon_{\text{Alkenone}}$ wie in Abb. 5.28, in Anlehnung an Abb. 5.27. Im oberen Teil von Abb. 5.28 ist dies für die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Werte und im unteren Teil für die interpolierten gezeigt. Für alle $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ -Werte, sie liegen um gut 10 $\mu\text{mol/l}$, zeigen sich $\epsilon_{\text{C}_{37:3}}$ - und $\epsilon_{\text{C}_{37:2}}$ -Werte zwischen 15 und 25, wobei sich die $\epsilon_{\text{C}_{37:3}}$ -Werte über denen von $\epsilon_{\text{C}_{37:2}}$ befinden. Diese Werte liegen im Vergleich

zu Riebesell et al. (2000a) im gleichen Bereich. Der gravierende Unterschied ist jedoch die Streuung der Daten. Dazu ist zu sagen, dass die Daten von Riebesell et al. (2000a) aus einem Laborversuch stammen und es sich nicht um Umweltproben handelt. Beispiel: Ein konstantes $\delta^{13}C_{Alkenone}$ von z. B. -25‰ bei einer Temperaturverschiebung von 20°C auf 25°C ergibt ein $\Delta\epsilon_{Alkenone}$ -Wert von nur ca. 0,6 dagegen verursacht ein $\delta^{13}C_{Alkenone}$ von -24‰ bis -30‰ bei einer Temperatur von 20°C ein $\Delta\epsilon_{Alkenone}$ -Wert von über 6. Die starke Streuung der $\epsilon_{Alkenone}$ folgt hier aus den $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werten.

Um zu prüfen, ob entsprechende ϵ -Werte für andere Alkenone zu finden sind und wie sie sich verhalten, ist für den für POS259 interpolierten und als $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ dargestellten $p\text{CO}_2$ -Datensatz die $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte in der ϵ -Darstellung aufgezeigt (Abb. 5.29). Der ϵ -Wert aller Alkenone bewegt sich zwischen 16 und 24,5. Wieder liegt der Wert von $\epsilon_{C_{37:3}}$ höher als der von $\epsilon_{C_{37:2}}$, dieser Trend zeigt sich auch bei $\epsilon_{C_{38:3Et}}$ zu $\epsilon_{C_{38:2Et}}$. Jedoch ist es so bei Werten von $\epsilon_{C_{39:3}}$ und $\epsilon_{C_{39:2}}$ nicht wiederzufinden, wobei das $\epsilon_{C_{39:3}}$ das breiteste Spektrum aufweist und darin die Begründung liegen könnte.

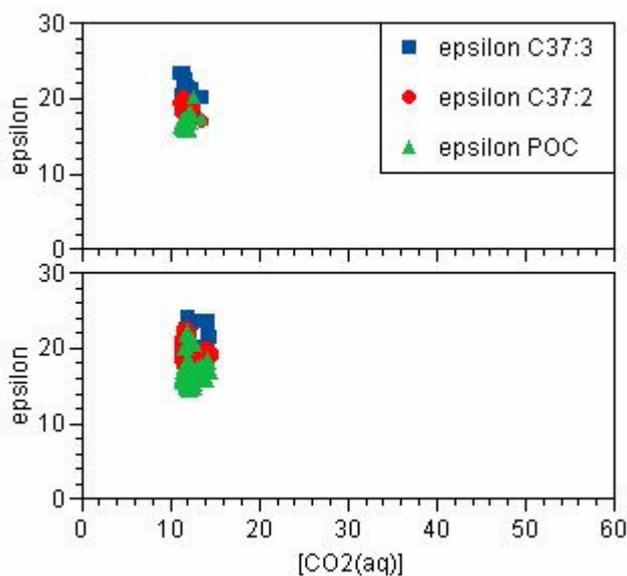


Abb. 5.28: $\epsilon_{C_{37:3}}$, $\epsilon_{C_{37:2}}$ und ϵ_{POC} aufgetragen über $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ aus Oberflächenproben.

Alle $\epsilon_{Alkenone}$ -Werte verhalten sich wie die von $\epsilon_{C_{37:3}}$ und $\epsilon_{C_{37:2}}$. So ist zu erwarten, dass aus allen $\epsilon_{Alkenone}$ -Werten der $p\text{CO}_2$ bedingt zu ermitteln ist. Wie schon bei den U_{3X}^K -Indizes (siehe Kap. 5.2.2.4) ist eine bessere Auswertung des eigentlichen Werts durch Überlagerung von unterschiedlichen $\epsilon_{Alkenone}$ -Werten anzunehmen. Auch dies würde der Erweite-

rung der molekularen Stratigraphie jenseits der beiden C_{37} -Alkenone nach Bijma et al. (2001) entsprechen.

„Bleiben die isotopischen Werte der $C_{37:X}$ -Alkenone von der Oberfläche bis in die SF erhalten?“ bildet die zwingende Folgefrage nach der Betrachtung der $\delta^{13}C$ -Werte aus den Oberflächenproben, immer aus dem Hintergrund betrachtet, das es sich im weiteren Verlauf um eine Paläorekonstruktion handeln soll. Um dies zu prüfen, wurden die $\epsilon_{C_{37:3}}$ - und $\epsilon_{C_{37:2}}$ -Werte aus den SF-Proben berechnet (siehe Tab. 5.07). Es zeigt sich, dass sich unter Einbeziehung der isotopischen Verschiebung der entsprechenden $\delta^{13}C$ -Werte von 1,9‰ für das $C_{37:3}$ - bzw. 1,3‰ für $C_{37:2}$ -Alkenon hin zu größeren Werten (siehe auch Abb. 5.07), vergleichbare $\epsilon_{Alkenone}$ -Werte berechnen lassen. $\epsilon_{C_{37:3}}$ aus Oberflächenproben zeigt im Mittel Werte um 20,5 und $\epsilon_{C_{37:2}}$ um 18,7. Aus den SF-Proben ergeben sich Werte um 19,7 für $\epsilon_{C_{37:3}}$ und 18,5 für $\epsilon_{C_{37:2}}$. Die $\epsilon_{Alkenone}$ -Werte aus den Oberflächenproben sind mit größter Wahrscheinlichkeit bis in die SF-Proben zu verfolgen, wenn auch nur unter oben beschriebener Berücksichtigung. Dieser Tatsache entspricht auch der Aussage von Herbert (2001), in derer das Fehlen von SF- und „coretop“-Daten in Bezug auf pCO_2 im modernen Ozean und Reproduzierbarkeit der Methoden für Paläo- pCO_2 bemerkt wird.

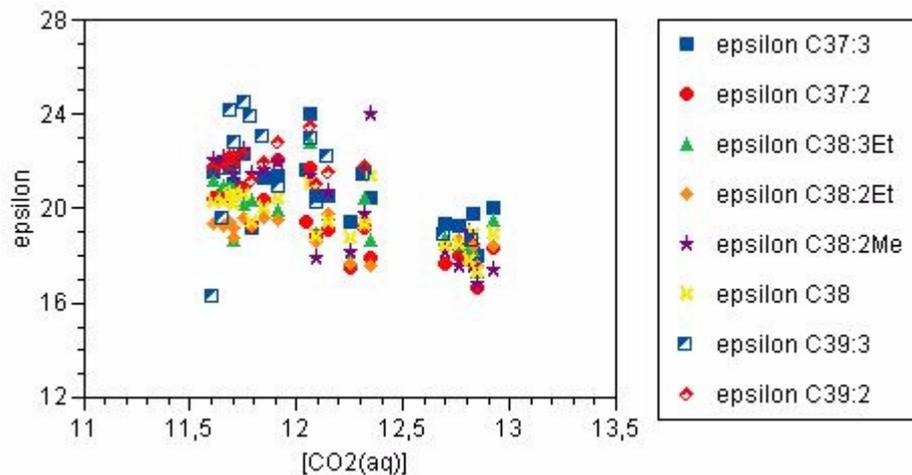


Abb. 5.29: $\epsilon_{Alkenone}$ über $[CO_2(aq)]$ von Pos259 (Oberflächenproben).

Weiterhin ist die Frage zu stellen, ob sich diese $\epsilon_{Alkenone}$ -Werte auch bis ins Sediment erhalten. In Tab. 5.08 (siehe im Anhang zu Kap. 5) sind die entsprechenden $\epsilon_{Alkenone}$ berechnet. So ergibt sich für die $\epsilon_{C_{37:3}}$ - und $\epsilon_{C_{37:2}}$ -Werte eine Verschiebung von den SF-Proben zu den Sedimentproben von 20,5 zu 20,8 und 18,7 zu 18,5, wieder unter der Berücksichtigung der Verschiebung in den $\delta^{13}C$ -Werten (siehe auch Abb. 5.07).

Wie u. a. anhand von Abb. 5.28 zu erkennen ist, ist die Streuung der ε_p -Werte der Alkenone aus dieser Arbeit sehr groß. Die $\varepsilon_{Alkenone}$ -Werte können mit größter Wahrscheinlichkeit von Oberflächenproben bis ins Sediment verfolgt werden, bzw. ist der Rückschluß statthaft, dass Rekonstruktionen für die Oberfläche aus dem Sediment möglich sind. Dies beinhaltet aber die Voraussetzung über das Wissen um die $\delta^{13}C_{Alkenone}$.

Um die $\varepsilon_{Alkenone}$ -Werte in pCO_2 -Werte umzurechnen, ist eine Eingrenzung von $\varepsilon_{Alkenone}$ notwendig. Aus Abb. 2.08 (siehe Kap. 2) ergibt sich, dass $\Delta\varepsilon_{Alkenone} < 1$ betragen muss, um pCO_2 -Werte $\pm X0 \mu atm$ bestimmen zu können. pCO_2 -Jahresschwankungen sind somit gar nicht aufzulösen. Auch die aus Coccolithophoridenblüten resultierenden Schwankungen sind somit nur schwer zu erfassen. Als einzige Alternative bleibt die Abschätzung größerer pCO_2 -Schwankungen (wie Glazial-Interglazial-Schwankungen) unter Voraussetzung einer optimalen Auswertung. Dafür muss, für die Umrechnung aus Gl. 5.16, zusätzlich der Salzgehalt bekannt sein. So werden Aussagen aus Laborexperimenten (z. B. Riebesell et al., 2000a und Riebesell et al., 2000c) nicht direkt für Felduntersuchungen übertragbar sein und somit muss ein anderer Ansatz für die entsprechenden Untersuchungen gewählt werden müssen.

Einige Autoren, z. B. Pagani et al. (1999a) und Andersen et al. (1999) haben pCO_2 -Rekonstruktionen mittels Sedimentproben durchgeführt. Andersen et al. (1999) haben dafür das Schema von Jasper et al. (1994), siehe auch Abb. 2.10, weiterentwickelt. Die Ungenauigkeit, die der Faktor b einbringt, wurde durch eine Abschätzung des Faktors über $\delta^{15}N$ (vergleiche auch Abb. 5.30) auszugleichen versucht. Pagani et al. (1999a) versuchen dem näher zu kommen, indem sie die Korrelation des Faktors b mit Phosphatgehalten nach Bidigare et al. (1997) anwenden. Aber auch das kann nur eine Abschätzung sein.

In diesen Arbeiten wird nicht beachtet, dass nur ein bestimmter Wert aus der Wassersäule im Sediment erhalten bleibt. Wie oben gezeigt, kommt es pro Jahr zu einem großen Sedimentationsereignis. Im Madeirabecken ist dies die Frühjahrsblüte. Bei diesem Ereignis herrschen bestimmte Bedingungen für die Temperatur, Nährstoffverfügbarkeit, etc vor. Es ist nicht anzunehmen, dass Werte, die aus solch einem Ereignis stammen, Jahresmittelwerte der Umweltbedingungen beinhalten. Diese werden aber für Rekonstruktionen benötigt. Auch wurde nicht berücksichtigt, dass die Eingangswerte bei der Alkenonsynthese nicht gleichzusetzen mit den Ausgangswerten im Sediment sind. Bei derartigen Rekonstruktionen muss die isotopische Verschiebung (siehe auch Abb. 5.07) auf jeden Fall berücksichtigt werden.

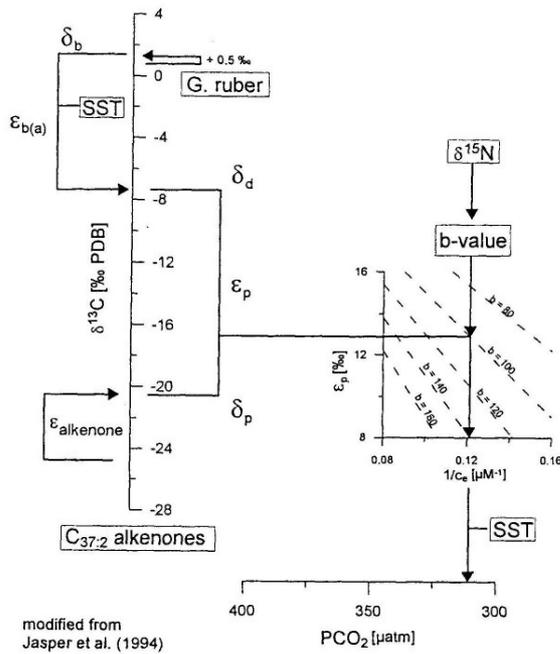


Fig. 2. Schematic diagram illustrating the different steps for $p\text{CO}_2$ calculation (see text) (modified from Jasper et al. 1994).

Abb. 5.30: Schematische Darstellung der $p\text{CO}_2$ -Kalkulation aus Andersen et al. (1999), Fig. 2.

5.2.3.3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte

Wie in Kap. 2 und oben in diesem Kapitel schon erläutert, werden $p\text{CO}_2$ -Rekonstruktionen auch mit Hilfe des $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Wertes durchgeführt. Einige Autoren aber warnen geradezu vor der Anwendung von nicht spezifischen Komponenten im Zusammenhang mit $p\text{CO}_2$ (Pancost et al., 1999), weil die ϵ_p 's zwischen den unterschiedlichen Algenarten variieren (bezogen auf einer Feldstudie im Oberflächenwasser vor Peru). Ähnliches zeigten auch Hinga et al. (1994) für Algenarten aus Laborkulturen. Trotzdem wird POC verwendet, so z. B. Bentaleb et al. (1998) und Fischer et al. (1998). Aber gerade in der Arbeit von Bentaleb et al. (1998) wird klar aufgezeigt, welche Schwierigkeiten existieren können. Es soll auch in der vorliegenden Arbeit parallel zu den Alkenonen das POC mittels $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werten betrachtet werden.

In Abb. 4.25 (Kap. 4) werden die $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte gegenüber denen der $\text{C}_{37:\text{X}}$ -Alkenone dargestellt. Im Durchschnitt sind die $\text{C}_{37:3}$ -Alkenone um 3,8‰ geringer als die des POC's und die $\text{C}_{37:2}$ -Alkenone um 1,9‰. Der Abreicherungs Wert von 3,8‰ ist auch bei Jasper & Hayes (1990) (siehe auch Kap. 2) mit diesem Wert beschrieben, allerdings für das Alkenon $\text{C}_{37:2}$. Verfährt man mit den Isotopensignaturen vom POC adäquat zu denen der Alkenone ergibt sich ein ϵ_{POC} -Wert (siehe Abb. 5.28), wobei im oberen Teil der Abbildung

die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten eingetragen sind und im unteren Teil die interpolierten Werten. Die $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ -Werte zeigen bei den gemessenen $p\text{CO}_2$ -Daten ein ε_{POC} -Mittelwert von gut 17 und knapp 17 im Mittel bei den interpolierten Daten. Sie liegen damit noch unterhalb denen von $\varepsilon_{\text{C}_{37:2}}$. Wie schon bei $\varepsilon_{\text{C}_{37:3}}$ und $\varepsilon_{\text{C}_{37:2}}$ streuen die Werte stark (siehe Diskussion zur Streuung der Daten in Kap. 5.2.3.2) und liegen ebenfalls noch unterhalb der Werte von Riebesell et al. (2000a).

Wie auch schon bei den Alkenonen soll hier auch eine Betrachtung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte aus den SF-Proben und Sedimentproben mit einbezogen werden. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte aus den SF-Proben zeigen Unterschiede zu denen der Oberflächenproben. Im Durchschnitt sind die isotopischen Werte kleiner geworden, von $-24,3\text{‰}$ auf $-26,9\text{‰}$. Da sich aber die Streuung der Werte (von $-28,0\text{‰}$ bis $-22,9\text{‰}$ auf $-32,8$ bis $-22,4\text{‰}$) erhöht hat, bleibt eine Nutzung dieser Werte fraglich. Die Möglichkeit, dass hier auch noch weitere Faktoren eine Rolle spielen, wie z. B. der Eintrag einer weiteren Art des POC, ist gegeben. Dieser Wert ist nicht so gut über die Tiefe zu verfolgen, wie das der C_{37} -Alkenone. Die beiden exemplarischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte aus dem Sediment sind größer als die aus der Wassersäule, bleiben aber in der erwarteten Größenordnung. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ -Werte sind insgesamt schlechter zu verfolgen als die der Alkenone.

5.2.3.4 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $p\text{CO}_2$

Die im einzelnen diskutierten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass sich die $p\text{CO}_2$ -Werte mittels $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bedingt verfolgen lassen. Ebenso lassen sie sich von der Entstehung bis zum Verbleib im Sediment verfolgen, vorausgesetzt die isotopischen Verschiebungen werden berücksichtigt. Dies unterliegt aber noch großen Einschränkungen. Hinzu kommt noch, dass einige beeinflussende Parameter in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet wurden. Zu denen gehören das Licht, welches sich wiederum auf die Wachstumsrate auswirkt, z. B. gezeigt bei Thompson & Calvert (1995). Es zeigt sich klar, dass Alkenone für ein Paläobarometer des Kohlendioxides besser geeignet sind als das POC. Hinzu kommt, dass mittels geeigneter Methoden ohne weiteren Messaufwand Alkenonsignale aus mehreren Alkenonen gewonnen werden können. Durch geeignete Rechenmethoden ließe sich aus dem Rauschen ein besseres Signal herausfiltern, oder zu mindestens ein verwendbarer Mittelwert bilden.

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Verfolgbarkeit der $\delta^{13}C$ -Signatur von $C_{37:3^-}$ und $C_{37:2^-}$ Alkenonen von ihrer Entstehung bis ins Sediment, motiviert durch die Anwendungsmöglichkeit zur Rekonstruktion des pCO_2 's im Meerwasser. Die in Abb. 6.01 gezeigte Zusammenfassung zeigt diese $\delta^{13}C$ - Signatur der $C_{37:3^-}$ und $C_{37:2^-}$ -Alkenone mit den dazugehörigen $U_{37}^{K'}$ -Werten und den Alkenongehalten aus dem Beprobungsgebiet (L1, Madeirabecken). Nachfolgend werden die Inhalte der Diskussion resümiert, die aus der Kohlenstoffisotopendiskriminierung während der Fotosynthese, der Summe der physiologischen Faktoren, zusammengefasst im Faktor b , und der Konzentration von $CO_2(aq)$, welche sich im pCO_2 widerspiegelt, bestehen.

Die ε_p -Werte aus den $C_{37:3^-}$ und $C_{37:2^-}$ -Alkenonen gehen aus den $\delta^{13}C$ -Werten der entsprechenden Alkenone hervor.

- Die $\delta^{13}C$ -Werte der $C_{37:3^-}$ und $C_{37:2^-}$ -Alkenone veränderten sich fortwährend von der Entstehung, der Synthetisierung der Alkenone in Coccolithophoridenblüten, bis zum Verbleib im Sediment.
- Die Verschiebung zu höheren $\delta^{13}C$ -Werten wird durch eine Biodegradation in der Wassersäule verursacht. Jedes Alkenon hat seine spezifische Verschiebung. Wobei zu beachten ist, dass die Kohlenstoffisotopenwerte des Sediments das vorindustrielle marine Karbonatsystem beschreiben.
- Im Madeirabecken verschieben sich die $\delta^{13}C$ -Werte der $C_{37:3^-}$ -Alkenone ($C_{37:2^-}$ -Alkenone) von durchschnittlich $-28,1\text{‰}$ ($-26,3\text{‰}$) an der Oberfläche um $1,9\text{‰}$ ($1,3\text{‰}$) in der Wassersäule, sodass die Sinkstofffallen-Proben durchschnittlich $-26,2\text{‰}$ ($-25,0\text{‰}$) aufzeigen.
- Eine weitere Verschiebung zeigt sich noch einmal bis ins Sediment mit $1,3\text{‰}$ ($1,6\text{‰}$).
- Das Verhältnis der $\delta^{13}C$ -Werte von $C_{37:3^-}$ zu $C_{37:2^-}$ -Alkenonen bleibt über die Wassersäule hinweg gleich. Es findet während des Abbaus in der Wassersäule keine isotopische Auswahl statt.
- Für alle untersuchten Alkenone konnten im $\delta^{13}C$ -Wert Parallelen zu den C_{37^-} -Alkenonen aufgezeigt werden.

Um Aussagen über die erwähnten physiologischen Faktoren, die den Faktor b charakterisieren, treffen zu können, wurden Beprobungen in den unterschiedlichen Stadien einer Coccolithophoridenblüte durchgeführt.

- Die unterschiedlichen Stadien einer Coccolithophoridenblüte konnten identifiziert werden.

- Einflüsse der Umwelt- und Wachstumsbedingungen auf die $\delta^{13}C$ -Werte von $C_{37:3}$ - und $C_{37:2}$ -Alkenonen sind zu erkennen. Die Temperatur hat dabei einen erheblichen Einfluss auf die $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte.
- Die Temperaturrekonstruktion muss mit besonderer Sorgfalt erfolgen. Eine entsprechende Rekonstruktion für eine Paläo- pCO_2 -Aussage mit dem $U_{37}^{K'}$ -Index ist unzureichend. Durch geeignete Rechenmethoden ließe sich aus dem Rauschen von mehreren Temperatursignalen ein verbessertes Temperatursignal ohne weitere Messungen herausfiltern.
- Für alle detektierten Alkenone konnte parallel zu den C_{37} -Alkenonen eine Temperaturabhängigkeit aufgezeigt werden.
- Die Beziehung zwischen dem Faktor b und dem Phosphat im Seewasser (bisher immer gezeigt für das $C_{37:2}$ -Alkenon) wurde auch für Phosphatgehalte $<0,1 \mu M/l$ wiedergefunden. Auch eine entsprechende Beziehung für das $C_{37:3}$ -Alkenon konnte aufgezeigt werden.

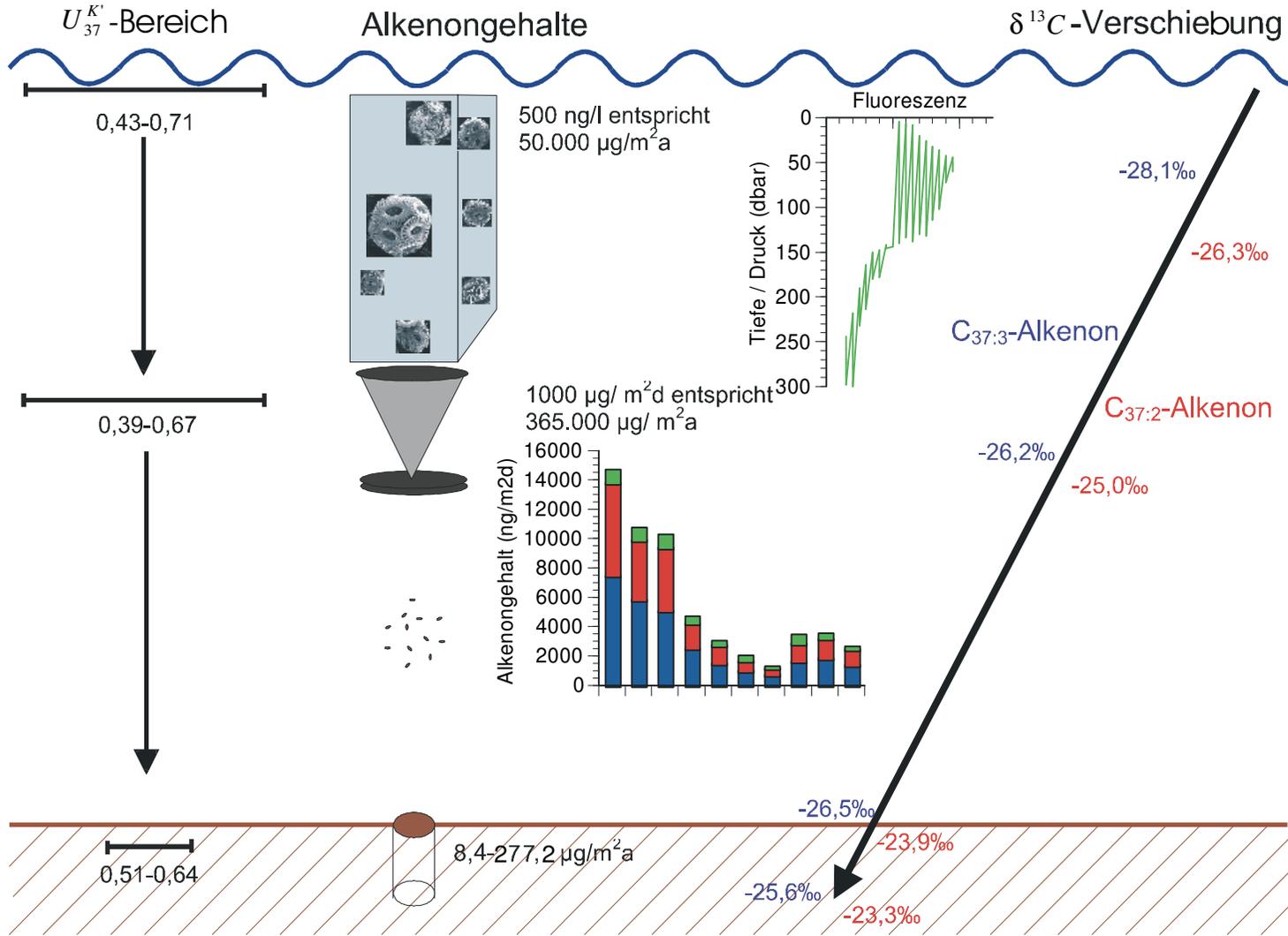
Es verbleibt für die Darstellung vom pCO_2 und dessen Einfluss auf die Bildung der $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte im offenen Ozean:

- Eine Abbildung des Partialdrucks vom Kohlendioxid im Meerwasser auf die $\delta^{13}C_{Alkenone}$ -Werte wird durch viele einflussnehmende Faktoren überlagert. Aus diesem Grund zeigen Daten aus Umweltproben eine starke Streuung.
- Da jedoch, wie gezeigt, basierend auf einer hohen Analysequalität, das Messen vieler Alkenone möglich ist, wird durch Überlagerung deren Werte die Datenstreuung für die Temperaturrekonstruktion erheblich reduziert. Dies ist auch für pCO_2 -Werte aus mehreren $\delta^{13}C_{Alkenone}$ zu erwarten!

Die analytischen Fragen wurden mit den methodischen Arbeiten dieser Arbeit folgendermaßen beantwortet:

- Eine Qualifizierung der Alkenone durch einen Gaschromatographen, gekoppelt mit einem Massenspektrometer, bietet erhebliche Vorteile. Es ermöglicht, Alkenone zu detektieren, die nur in geringen Konzentrationen vorliegen. Darüber hinaus ergibt sich der Vorteil mit der Überprüfung der Molekularmassen die Bestimmung der einzelnen Alkenone gegenüber dem GC-FID genau zu vergleichen.
- Die Quantifizierung an einem Gaschromatographen, gekoppelt mit einem Massenspektrometer erweist sich als durchführbar, bedarf aber der weiteren Ausarbeitung.
- Die hohe Qualität der Analytik ermöglichte eine zusätzliche Betrachtung der C_{38} - und C_{39} -Alkenone.

Abb. 6.01: Zusammenfassung



7. Ausblick

Die vorliegende Arbeit eröffnet im methodischen Bereich, der Bearbeitung von Alkenonen, sowie in der Rekonstruktion des Partialdruckes von Kohlendioxid im Meerwasser weitere Möglichkeiten.

Die mit einem geeigneten Datensatz durchzuführende mathematische Anwendung der in dieser Arbeit gefundenen Erkenntnisse sollte folgen. Die Güte der Rekonstruktion der Temperatur und die des $p\text{CO}_2$'s mittels Alkenone ist durch Werteüberlagerung wesentlich zu verbessern. Dies sollte anhand eines Fits berechnet werden, um die Trendaussagen zu verifizieren. Dabei ist zu prüfen, ob die Alkenone nach Endgliedern differenziert werden müssen oder die Summenparameter ausreichen.

Für die Signalüberlagerung wird das Signal von mehreren Alkenonen benötigt. Folglich ist zu prüfen wie viele in Kettenlänge und Endgliedern charakterisierte Alkenone dafür zur Verfügung stehen (siehe dazu auch Xu et al., 2001). Hierzu bietet sich die Analyse am MD-GC (*Multidimensionalen-Gaschromatographen*) als weitere Messmöglichkeit an. Alkenonanalysen am MD-GC ermöglichen mittels zweier in Serie geschalteter Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität eine höhere Anzahl von Alkenonen aufzuzeigen. Mit diesem Messvorgang ist die Überprüfung der im Verseifungsschritt entfernten Ester möglich und somit eine weitere Informationsquelle eröffnet. Die Messungen sollten generell nicht nur auf die C_{37} -Alkenone ausgelegt sein.

Das Auffinden von Alkenonen in geringen Konzentrationen erfolgt größtenteils am GC-MS. Folglich sollte die Quantifizierung der Alkenone am GC-MS mit der vom GC-FID abgestimmt werden. Damit wäre eine Möglichkeit gegeben, geringe Alkenonmengen gut zu quantifizieren.

Zur Rekonstruktion des $p\text{CO}_2$'s im Meerwasser mittels Alkenone ist es notwendig die einflussnehmenden Parameter auf das $\delta^{13}\text{C}$ der Alkenone in natürlicher Umgebung, u. a. Temperatur, Salzgehalt, Nährstoffe und Licht präziser zu erfassen. Die Erfassung der Lichtabhängigkeit ist über Satellitenmessungen möglich und somit die Wachstumsrate von Coccolithophoriden besser eingrenzbar. Zusätzlich kann diese Eingrenzung durch Sr/Ca-Verhältnisse in den Coccolithen (Stoll and Schrag, 2000) unterstützt werden. Auch sollte mit einbezogen werden, in welcher Tiefe der Wassersäule das Chlorophyllmaximum liegt bzw. über welche Wassertiefen sich exakt der dynamisch über das ganze Jahr betrachtete Lebensraum der Coccolithophoriden erstreckt, wiederum beeinflusst von der Turbulenz in der Wassersäule.

Zusätzlich zu dieser für die Betrachtung der Alkenonsynthese erforderlichen Parameter ist es aber genauso erforderlich die Veränderung dieser Parameter über die Wassersäule hinweg bis ins Sediment zu betrachten. Eine Möglichkeit dies mathematisch zu erfassen, bietet die PCA (Hauptkomponentenanalyse). Sie ermöglicht, die Einflüsse der einzelnen Pa-

parameter zu gewichten und ebenso mittels Umkehrschluss Aussagen über den Einfluss auf die Formeln zu gewinnen.

Zusätzlich bietet sich eine Erweiterung der Anwendbarkeit der Alkenone an (Grimalt et al., 2000). Derzeit wird diese Anwendbarkeit durch zu geringe Alkenonkonzentrationen bzw. durch deren vollständigen Abbau beschränkt. Eine Betrachtung der Abbauprodukte, eine Umwandlung durch Schwefel und Sauerstoff, könnte dem Abhilfe schaffen. Da schon gezeigt wurde (Koopmans et al., 1997), dass ein $U_{37}^{K'}$ -Signal auch in den Abbauprodukten bedingt erhalten bleiben kann, lässt es hoffen, dass ebenso Parallelen für die Kohlenstoffisotopie zu finden sind. Als Fazit hieße dies, dass auch weiter zurückliegende Zeiträume sowie Sedimentationsgebiete mit geringer Alkenonproduktion im Oberflächenwasser für eine Rekonstruktion von $p\text{CO}_2$ herangezogen werden könnten. Das wiederum eröffnet die Möglichkeit globaler Rekonstruktionen für große Zeiträume und nicht nur an ausgewählten eng begrenzten Seegebieten zu bestimmten Zeiten.

8. Literaturverzeichnis

Andersen N., Müller P. J., Kirst G. & Schneider R. R. (1999): Alkenone $\delta^{13}\text{C}$ as a Proxy for Past PCO_2 in Surface Waters: Results from the Late Quaternary Angola Current. In *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic* (ed. Fischer G. & Wefer G.), S. 469-488. Springer Verlag.

Arpin N., Svec W. A. & Liaaen-Jensen S. (1976): New Fucoxanthin-related Carotenoides from *Coccolithus huxleyi*. *Phytochemistry* **15**, S. 529-532.

Arthur M. A., Walter E. D. & Claypool G. E. (1985): Anomalous ^{13}C enrichment in modern marine organic carbon. *Nature* **315**, S. 216-218.

Badger M. R., Bassett M. & Comins H. N. (1985): A Model for HCO_3^- Accumulation and Photosynthesis in the Cyanobacterium *Synechococcus sp.* *Plant Physiol.* **77**, S.465-471.

Bard E. (2001): Comparison of alkenone estimates with other paleotemperature proxies. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**. Paper number 2000GC000050. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.

Barnola J. M., Raynaud D., Lorius C. & Barkov N. I. (2003): Historical CO_2 record from the Vostok ice core. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.* Verfügbar unter: <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/vostok.htm>.

Bentaleb I., Fontugne M., Descolas-Gros C., Girardin C., Mariotti A., Pierre C., Brunet C. & Poisson A. (1998): Carbon isotopic fractionation by plankton in the Southern Indian Ocean: relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of particulate organic carbon and dissolved carbon dioxide. *J. Marine Syst.* **17**, S. 39-58.

Berge G. (1962): Discoloration of the sea due to *Coccolithus Huxleyi* "Bloom". *Sarsia* **6**, S. 27-40.

Berger W. H. & Vincent E. (1986): Deep-sea carbonates: reading the carbon-isotope signal. *Geol. Rundsch.* **75**(1), S. 249-269.

Bidigare R., Fluegge A., Freeman K., Hanson K., Hayes J., Hollander D., Jasper J., King L., Laws E., Milder J., Millero F., Pancost R., Popp B., Steinberg P. & Wakeham S. (1997): Consistent fractionation on ^{13}C in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochem. Cy.* **11**(2), S. 279-292.

Bidigare R., Fluegge A., Freeman K., Hanson K., Hayes J., Hollander D., Jasper J., King L., Laws E., Milder J., Millero F., Pancost R., Popp B., Steinberg P. & Wakeham S. (1999a): Correction to "Consistent fractionation on ^{13}C in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae". *Global Biogeochem. Cy.* **13**(1), S. 251-252.

Bijma J., Altabet M., Conte M., Kinkel H., Versteegh G. J. M., Volkman J. K., Wakeham S. G. & Weaver P. P. (2001): Primary signal: Ecological and environmental factors-Report from Working Group 2. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**. Paper number 2000GC000051. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.

Bland J. M. & Altman D. G. (1986): Statistical Methods for Assessing Agreement between two methods of clinical measurement. *Lancet* **i**, S. 307-310.

Bleijswijk J. D. L. v., Kempers R. S., Wal P. v. d., Westbroek P., Egge J. K. & Lukk T. (1994): Standing stocks of PIC, POC, PON and *Emiliana huxleyi* Cocospheres and liths in sea water enclosures with different phosphate loadings. *Sarsia* **79**, S. 307-317.

Bleijswijk J. D.L. v., Wal P. v. d., Kempers R. S., Veldhuis M., Young J. R., Muyzer G., Vrind-de Jong E. d. & Westbroek P. (1991): Distribution of two types of *Emiliana huxleyi* (Prymnesiophyceae) in the northeast Atlantic region as determined by immunofluorescence and coccolith morphology. *J. Phycol.* **27**, S. 566-570.

Böhm F., Haase-Schramm A., Eisenhauer A., Dullo W. C., Joachimski M. M., Lehnert H. & Reitner J. (2002): Evidence for preindustrial variations in the marine surface water carbonate system from coral-

line sponges. *Geochem. Geophys. Geosy.* **3**(3). Paper number 10.1029/2001GC000264. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.

Bond G., Heinrich H., Broecker W., Laberie L., McManus J. Andrews J., Huon S., Jantschik R., Clasen S., Simet C., Tedesco K., Klas M., Bonani G. & Ivy S. (1992): Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic Ocean during the last glacial period. *Nature* **360**, S. 245-249.

Boon J. J., Meer F. W. v. d., Schuyf P. J. W., Leeuw J. W. d. & Schenk R. A. (1978): 1. Organic Geochemical analysis of core samples from site 362, Walvis Ridge, DSDP Leg 40. In *Initial reports of Deep Sea Drilling Project*, Vol. 40 supplement (ed. B. Ryan).

Boon J. J., Rijpstra W. I. C., Lange F. d., & Leeuw J. W. d. (1979): Black Sea sterol - a molecular fossil for dinoflagellate. *Nature* **277**, S. 125-126.

Bowen R. (1991): *Isotopes and Climates*. Elsevier Applied Science, 483 S.

Brassell S. (1993): Chapter 34 Applications of Biomarkers for Delineating Marine Paleoclimate Fluctuations during the Pleistocene. In *Organic Geochemistry Principles and Applications* (ed. M. S. A. Engel M.H.), S. 699-738. Plenum Press.

Brassell S. C., Brereton R. G., Eglinton G., Grimalt J., Liebezeit G., Marlowe I. T., Pflaumann U. & Sarnthein M. (1986b): Paleoclimatic signals recognized by chemometric treatment of molecular stratigraphic data. *Org. Geochem.* **10**, S. 649-660.

Brassell S. C. & Dumitrescu M. (2004): Recognition of alkenones in a lower Aptian porcellanite from the west-central Pacific. *Org. Geochem.* **35**(2), S. 181-188.

Brassell S. C., Eglinton G., Marlowe I. T., Pflaumann U. & Sarnthein M. (1986a): Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* **320**, S. 129-133.

Broecker W. S. (2002): *The Glacial World according to Wally*. Eldigio Pr.

Brown C. W. & Yoder J. A. (1994): Coccolithophorid blooms in the global ocean. *J. Geophys. Res.* **99**(C4), S. 7467-7482.

Cacho I., Pelejero C., Grimalt J. O., Calafat A. & Canals M. (1999): C₃₇ alkenone measurements of sea surface temperature in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Org. Geochem.* **30**, S. 557-566.

Chaler R., Grimalt J. O., Pelejero C. & Calvo E. (2000): Sensitivity Effects in U^k₃₇ Paleotemperature Estimation by Chemical Ionisation Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **72**(24), S. 5892-5897.

Chaler R., Villanueva J. & Grimalt J. O. (2003): Non linear effects in the determination of paleotemperature U^k₃₇ ratios by chemical ionisation mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1012**, S. 87-93.

Clark I. & Fritz P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers. 328 S.

Comes P. & Rosell-Melé A. (1999): Modelling of the Effect of Chromatographic Resolution on the Determination of the U^k₃₇ Index. *J. Chromatogr. Sci.* **37**, S. 245-250.

Conkright M., Levitus S. & Boyer T. P. (1994): World Ocean Atlas 1994. Verfügbar unter <http://www.cdc.noaa.gov/cdc/data.nodc.woa94.html>.

Conte M. H. & Eglinton G. (1993): Alkenone and alkenoate distributions with the euphotic zone of the eastern North Atlantic: correlation with production temperature. *Deep-Sea Res. Pt I* **30**(10), S. 1935-1961.

Conte M. H., Eglinton G. & Madureira L. A. S. (1992): Long-chain alkenones and alkyl alkenoates as paleotemperature indicators: their production, flux and early sedimentary diagenesis in the Eastern Atlantic. *Org. Geochem.* **19**(1-3), S. 287-298.

- 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 Transaction of the Royal Society London B* **348**, S. 169-178.
- Conte M. H.**, Thompson A. & Eglinton G. (1994a): Primary Production of lipid biomarker compounds by *Emiliana Huxleyi*. Results from an experimental mesocosm study in fjords of southwestern Norway. *Sarsia*, S. 319-331.
- Conte M. H.**, Thompson A., Eglinton G. & Green J. C. (1995b): Lipid biomarker diversity in the coccolithophorid *Emiliana Huxleyi* (Prymnesiophyceae) and the related species *Gephyrocapsa Oceanica*. *J. Phycol.* **31**, S. 272-282.
- Conte M. H.**, Thompson A., Lesley D. & Harris R. P. (1998): Genetic and physiological influences on the alkenone/alkenoate versus growth temperature relationship in *Emiliana Huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **62**(1), S. 51-68.
- Conte M. H.**, Volkman J. K. & Eglinton G. (1994b): Lipid biomarker of the Haptophyta. In *The Haptophyte Algae*, Vol. 51 (ed. L. B. S. C. Green J.C.), S. 351-377. Clarendon Press.
- Craig H.** (1953): The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **3**, S. 53-92.
- Cranwell P. A.** (1985): Long-chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **49**, S. 1545-1551.
- Dansgaard W.**, Johnsen S. J., Clausen H. B., Dahl-Jesen D., Gundestrup N. S., Hammer C. U., Hvidberg C. S., Steffensen J. P., Sveinbjönsdóttir A. E., Jouzel J. & Bond G. (1993): Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, S. 218-220.
- Dean W. E.**, Arthur M. A. & Claypool G. E. (1986): Depletion of delta ¹³C in cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or environmental signal? *Mar. Geol.* **70**, S. 119-157.
- Degens E. T.**, Behrendt M., Gotthardt B. & Reppmann E. (1968): Metabolic fractionation of carbon isotopes in Marine plankton-II. Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. *Deep-Sea Res.* **15**, S. 11-20.
- Descolas C.** & Fontugne M. R. (1985): Carbon fixation in marine phytoplankton: carboxylase and stable carbon-isotope ratios; physiological and paleoclimatological aspects. *Mar. Biol.* **87**, S. 1-6.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (Senatskommission für Ozeanographie)** (2000): *Meeresforschung im nächsten Jahrzehnt Denkschrift*. Wiley-VCH, 202 S.
- Dickson A. G.** & Millero F. J. (1987): A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of the carbonic acid in the seawater medis. *Deep-Sea Res.* **34**(10), S. 1733-1743.
- Dongen B. E. v.**, Rijpstra W. I. C., Philippart C. J. M., Leeuw J. W. d. & Sinninghe Damsté J. S. (2000): Biomarkers in upper Holocene Eastern North Sea and Wadden Sea sediments. *Org. Geochem.* **31**, S. 1533-1543.
- Ducklow H. W.** & Harris R. P. (1993): Introduction to the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res. Pt. II* **40**(1-2), S. 1-8.
- Eek M.** (2000): Environmental Control of Stable Carbon Isotope Systematics in *Emiliana huxleyi*. Doktorarbeit, University of Victoria.
- Eglinton G.** (1997): Lipid biomarkers in biogeochemistry: Future roles? *Mar. Geol.* **113**, S. 141-145.
- Eglinton G.**, Brashaw S. A., Rosell A., Sarnthein M., Pflaumann U. & Tiedemann R. (1992): Molecular record of secular sea surface temperature changes on 100-year timescales for glacial terminations I, II and IV. *Nature* **356**, S. 423-426.
- Eglinton G.** & Hamilton R. J. (1967): Leaf epiculicilar waxes. *Science* **156**, S. 1322-1335.

- Eglinton T. I., Conte M. H., Eglinton G. & Hayes J. M. (2001):** Proceedings of a workshop on alkenone-based paleoceanographic indicators. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**. Paper number 2000GC000122. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Epstein B. L., D'Hondt S., Quinn J. G. & Zhang J. (1998):** An effect of dissolved nutrient concentrations on alkenone-based temperature estimates. *Paleoceanogr.* **13**(2), S. 122-126.
- Epstein B. L., Hondt S. D. & Hargraves P. E. (2001):** The possible metabolic role of C37 Alkenones in *Emiliana huxleyi*. *Org. Geochem.* **32**, S. 867-875.
- Farrimond P., Eglinton G. & Brassell S. C. (1985):** Alkenones in Cretaceous black shales, Blake-Bahama Basin, western North Atlantic. In *Advances in organic Geochemistry - Org. Chemistry Part II Molecular and General Organic Geochemistry*, **10** (ed. R. J. Leythaeuser D.), S. 897-903.
- Fischer G., Müller P. J. & Wefer G. (1998):** Latitudinal $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ variations in sinking matter and sediments from the South Atlantic: effects of anthropogenic CO_2 and implications for paleo- PCO_2 reconstructions. *J. Marine Syst.* **17**, S. 471-495.
- Freeman K. H. & Hayes J. M. (1992):** Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO_2 levels. *Global Biogeochem. Cy.* **6**(2), S. 185-198.
- Freeman K. H. & Wakeham S. G. (1992):** Variations in the distributions and isotopic compositions of alkenones in Black Sea and sediments. *Org. Geochem.* **19**(1-3), S. 277-285.
- Friedli H., Löttscher H., Oeschger H., Siegenthaler U. & Stauffer B. (1986):** Ice core record of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature* **324**, S. 237-238.
- Garrels R. M. and Mackenzie F. T. (1971):** *Evolution of sedimentary rocks*. 397 S.
- Gong C. & Hollander D. J. (1999):** Evidence for differential degradation of alkenones under contrasting bottom water oxygen conditions: Implication for paleotemperature reconstruction. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **63**(3/4), S. 405-411.
- González E. L., Riebesell U., Hayes J. M. & Laws E. A. (2001):** Effects of biosynthesis and physiology on relative abundance and isotopic compositions of alkenones. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**: Paper number 2000GC000052. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Grasshoff K., Kremling K. & Ehrhardt M. (1999):** *Methods of Seawater Analysis*. Wiley-Vch., 600 S.
- Grimalt J. O., Harvey H. R., Farrington J., Goni M., Rullkötter J., Sawada K., Sicre M. A. & Summons R. (2000):** Modifications of the C_{37} alkenone and alkenoate composition in the water column and sediment: possible implications for sea surface temperature estimates in paleoceanography. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**: Paper number 2000GC000053. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Grootes P. M., Stuiver M., White J. W. C., Johnsen S. & Jouzel J. (1993):** Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice Core. *Nature* **366**, S. 552-554.
- Gudo M. (1997):** Ist die Konstruktionsmorphologie ein Aktualistisches Prinzip der Paläontologie? *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg* **201**, S. 145-160.
- Harvey H. R. (2000):** Alteration processes of alkenones and related lipids in water columns and sediments. *Geochem. Geophys. Geosy.* **1**: Paper number 2000GC000054. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Hass C. (1994):** Sedimentologische und mikropaläontologische Untersuchungen zur Entwicklung des Skagerraks (NE Nordsee) im Spätholozän. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- Haven H. L. t., Baas M., Kroot M., Leeuw J. W., Schenk P. A. & Ebbing J. (1987):** Late Quaternary Mediterranean sapropels. III: Assessment of source of input and paleotemperature as derived from biological markers. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **51**, S. 803-810.

- Hayes J. M.** (1993): Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Mar. Geol.* **113**, S. 111-125.
- Heimdal B. R.**, Egge J. K., Veldhuis M. J. W. & Westbroek P. (1994): The 1992 Norwegian *Emiliana huxleyi* Experiment. An overview. *Sarsia* **79**, S. 285-290.
- Herbert T. D.** (2001): Review of alkenone calibrations (culture, water column and sediments). *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**: Paper number 2000GC000055. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Hinga K. R.**, Arthur M. A., Pilsons M. E. Q. & Whitaker D. (1994): Carbon isotope fractionation by marine phytoplankton in culture: The effects of CO_2 concentration, pH, temperature and species. *Global Biogeochem. Cy.* **8**(1), S. 91-102.
- Hollander D. J.** & McKenzie J. A. (1991): CO_2 control on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo- PCO_2 barometer. *Geology* **19**, S. 929-932.
- Holligan P. M.**, Fernandez E., Aiken J., Balch W. M., Boyd P., Burkill P. H., Finch M., Groom S. B., Malin G., Muller K., Purdie D. A., Robinson C., Trees C. C., Turner S. M. & Wal P. v. d. (1993): A biogeochemical study of the coccolithophore, *Emiliana huxleyi*, in the North Atlantic. *Global Biogeochem. Cy.* **7**(4), S. 879-900.
- Holzer G.**, Oró J., & Tornabene T. G. (1979): Gas Chromatographic-Mass Spectrometric analysis of neutral lipids from Methanogenic and Thermoacidophilic Bacteria. *J. Chromatogr.* **186**, S. 795-809.
- Honjo S.** (1976): Coccoliths: Production, Transport and Sedimentation. *Mar. Micropaleontol.* **1**, S. 65-79.
- Ishiwatari R.**, Houtatsu M. & Okada H. (2001): Alkenone-sea surface temperature in the Japan Sea over the past 36 kyr: warm temperatures at the last glacial maximum. *Org. Geochem.* **32**, S. 57-67.
- Jasper J. P.** & Gagosian R. B. (1993): The relationship between sedimentary organic carbon isotopic composition and organic biomarker compound concentration. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **57**, S. 167-186.
- Jasper J. P.** & Hayes J. M. (1990): A carbon isotope record of CO_2 level during the late Quaternary. *Nature* **347**, S. 462-464.
- Jasper J. P.** & Hayes J. M. (1994): Reconstruction of paleoceanic PCO_2 levels from carbon isotopic composition of sedimentary biogenic components. In *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in the Global Change*, **117** (ed. R. Z. e. al.), S. 323-341. Springer-Verlag.
- Jasper J. P.**, Hayes J. M., Mix A. C. & Prahl F. G. (1994): Photosynthetic fractionation of ^{13}C and concentrations of dissolved CO_2 in the equatorial Pacific during the last 255,000 years. *Paleoceanogr.* **9**(6), S. 781-798.
- Jickells T. D.**, Newton P. P., King P., Lampitt R. S. & Boutle C. (1996): A comparison of sediment trap records of particle flux from 19 to 48°N in the northeast Atlantic and their relation to surface water productivity. *Deep-Sea Res. Pt I* **43**(7), S. 971-986.
- Johnson K. M.**, Körtzinger A., Mintrop L., Duinker J. C. & Wallace D. W. R. (1999): Coulometric total dioxide analysis for marine studies: measurements and internal consistency of underway TCO_2 concentrations. *Mar. Chem.* **67**, S. 123-144.
- Keeling C. D.** & Whorf T. P. (2003): Atmospheric CO_2 records from sites in the SIO air sampling network. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge Tenn., U.S.A.*
- Keeling C. D.**, Whorf T. P., Wahlen M. & Plicht J. v. d. (1995): Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature* **375**, S. 666-670.

- Kennedy** J. A. & Brassell S. C. (1992): Molecular records of twentieth-century El Niño events in laminated sediments from the Santa Barbara basin. *Nature* **357**, S. 62-64.
- Kienast** M., Calvert S. E., Pelejero C. & Grimalt J. O. (2001): A critical review of marine sedimentary $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}\text{-PCO}_2$ estimates: New paleorecords from the South China Sea and a revisit of other low-latitude $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}\text{-PCO}_2$ records. *Global Biogeochem. Cy.* **15**(1), S. 113-127.
- Klaveness** D. & Paasche E. (1979): Physiology of Coccolithophorids. In *Biochemistry and Physiology of Protozoa*, Vol. I (ed. Levandowsky&Hutner), S. 191-213. Academic Press.
- Klein** B. & Siedler G. (1989): On the Origin of the Azores Current. *J. Geophys. Res.* **94**(C5), S. 6159-6168.
- Koopmans** M. P., Schaefer-Reiss C., Leeuw J. W. d., Lewan M. D., Maxwell J. R., Schaeffer P. & Damsté J. S. S. (1997): Sulphur and oxygen sequestration of n-C₃₇ and n-C₃₈ unsaturated ketons in an immature kerogen and the release of their carbon skeletons during early stages of thermal maturation. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **61**(12), S. 2397-2408.
- Körtzinger** A., Mintrop L., Wallace D. W. R., Johnson K. M., Neill C., Tilbrook B., Towler P., Inoue H. Y., Ishii M., Shaffer G., Saavedra R. F. T., Ohtaki E., Yamashita E., Poisson A., Brunet C., Schauer B., Goyet C. & Eiseheid G. (2000): The international at-sea intercomparison of $f\text{CO}_2$ systems during the R/V Meteor Cruise 36/1 in the North Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* **72**, S. 171-192.
- Körtzinger** A., Quay P. D. & Sonnerup R. E. (2003): Relationship between anthropogenic CO₂ and the ¹³C Suess effect in the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cy.* **17**(1). Paper number doi: 10.1029/2001GB001427, 2003. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gb/>.
- Kremling** K., Lentz U., Zeitzschel B., Schulz-Bull D. E. & Duinker J. C. (1996): New type of time-series sediment trap for the reliable collection of inorganic and organic trace chemical substances. *Review of Scientific Instruments* **67**(12), S. 4360-4363.
- Kroopnick** P. M. (1985): The distribution of ¹³C of CO₂ in the world oceans. *Deep-Sea Res.* **32**(1), S. 57-84.
- Laws** E. A., Popp B. N., Bidigare R. R., Kennicutt M. C. & Macko S. A. (1995): Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and (CO₂)_{aq}: Theoretical considerations and experimental results. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **59**(6), S. 1131-1138.
- Laws** E. A., Popp B. N., Bidigare R. R., Riebesell U., Burkhardt S. & Wakeham S. G. (2001): Controls on the molecular distribution and carbon isotopic composition of alkenones in certain haptophyte algae. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**: Paper number 2000GC00057. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Leeuw** J. W. d., Meer F. W. v. d., Rijpstra W. I. C. & Schenk P. A. (1980): On occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. *Org. Geochem.*, S. 211-217.
- Lewis** E. & Wallace D. W. R. (1998): Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Li** J., Philp R. P., Pu F. & Allen J. (1996): Long-chain alkenones in Qinghai Lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **60**(2), S. 235-241.
- Lin** L. I. K. (1989): A Concordance Correlation Coefficient to Evaluate Reproducibility. *Biometrics* **45**, S. 255-268.
- Lohmann** H. (1902): *Die Coccolithophoridae, eine Monographie der Coccolithen bildenden Flagellaten, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Mittelmeerauftriebs*. Gustav Fischer.
- Lohmann** H. (1908): Über die Beziehung zwischen den pelagischen Ablagerungen und dem Plankton des Meeres. *Inz. Rev. Ges. Hydrobio.* **1**(3), S. 309-323.

- Lundgreen U.**, Waniel J., Schulz-Bull D. E. & Duinker J. C. (1997): Azide as a tool to evaluate Sediment Trap behaviour. *Deutsche Hydrogr. Z.* **49**, S. 57-69.
- Lyell C.** (1830-1833): The principles of the Geology. – Being an Attempt to Explain the Former Changes of the Earth's Surface by Reference to Causes Now in Operation. London.
- Madureira L. A. S.**, Kreveld S. A. v., Eglinton G., Conte M. H., Ganssen G., Hinte J. E. v. & Ottens J. J. (1997): Late Quaternary high-resolution biomarker and other sedimentary climate proxies in a Northeast Atlantic core. *Paleoceanogr.* **12**(2), S. 255-269.
- Marlowe I. T.**, Brassell S. C., Eglinton G. & Green J. C. (1990): Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments. *Chem. Geol.* **88**, S. 349-375.
- Marlowe I. T.**, Green J. C., Neal A. C., Brassell S. C., Eglinton G. & Course P. A. (1984): Long chain (n-C₃₇ - C₃₉) Alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of Alkenones and other Lipids and their Taxonomic Significance. *British J. Phycol.* **19**, S. 201-216.
- Matschullat J.**, Tobschall H. J. & Voigt H. J. (1997): *Geochemie und Umwelt Relevante Prozesse in Atmo-, Pedro- und Hydrosphäre*. Springer Verlag. 442 S.
- McCafrey M. A.**, Farrington J. W. & Repeta D. J. (1990): The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: I. A comparison of the C₃₇ alkenone and historical El Nino records. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **54**, S. 1671-1682.
- McIntyre A.** (1970): *Geophyrocapsa protohuxleyi* sp. n. a possible phyletic link and index fossil for Pleistocene. *Deep-Sea Res.* **17**, S. 187-190.
- McIntyre A.** & Bé A. H. (1967): Modern Coccolithophoridae of the Atlantic Ocean-I. Placoliths and Crytoliths. *Deep-Sea Res.* **14**, S. 561-597.
- Mehrbach C.**, Culberson C. H., Hawley J. E. & Pytkowicz R. M. (1973): Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* **18**(6), S. 897-907.
- Merritt D. A.** (1993): Continuous and High Precise Analysis of Stable Isotopes of Carbon and Nitrogen in Gas Chromatographic Effluents. Doktor of Philosophy, University Graduate School.
- Mienert J.**, Graf G., Hemleben C., Kremling K., Pfannkuche O. & Schulz-Bull D. (1998): Nordatlantik 1996 Cruise No.36 6 June 1996 - 4 November 1996. Universität Hamburg.
- Mix A. C.**, Bard E., Eglinton G., Keigwin L. D., Ravelo A. C. & Rosenthal Y. (2000): Alkenones and multiproxy strategies in paleoceanographic studies. *Geochemistry, Geophysics., Geosystems* **1**. Paper number 2000GC000056. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Mook W. G.** (1986): ¹³C in atmospheric CO₂. *Neth. J. Sea Res.* **20**(2/3), S. 211-223.
- Mook W. G.**, Bommerson J. C. & Staverman W. H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sc. Lett.* **22**, S. 169-176.
- Müller P. J.**, Krist G., Ruhland G., Storch I. v. & Rosell-Melé A. (1998): Calibration of the alkenone paleotemperature index U₃₇^k based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60Grad N - 60Grad S). *Geochim. Cosmochim. Ac.* **62**(10), S. 1757-1771.
- Müller P. J.**, Schneider R. & Ruhland G. (1994): Late quaternary PCO₂ variations in the Angola current: Evidence from organic carbon δ¹³C and alkenone temperature. In *Carbon Cycling in the glacial ocean*, **117** (ed. Z. R.), S. 343-366. Springer.
- Müller T. J.** & Siedler G. (1992): Multi-year current time series in the eastern North Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.* **50**, S. 63-98.

- Neftel A.**, Moor, E., Oeschger H. & Stauffer B. (1985): Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature* **315**, S. 45-47.
- Ohkouchi N.**, Kawamura K., Kawahata H. & Okada H. (1999): Depth ranges of alkenone production in the central Pacific Ocean. *Global Biogeochem. Cy.* **13**(2), S. 695-704.
- Okada H.** & Honjo S. (1973): The distribution of oceanic coccolithophorids in the Pacific. *Deep-Sea Res.* **20**, S. 355-374.
- Okada H.** & McIntyre A. (1979): Seasonal Distribution of Modern Coccolithophores in the Western North Atlantic Ocean. *Mar. Biol.* **54**, S. 319-328.
- Paasche E.** (2002): A review of the coccolithophorid *Emiliana huxleyi* (prymnesiophyceae) with particular reference to growth, coccolith formation and calcification-photosynthesis interactions. *Phycologia* **40**(6), S. 503-529.
- Pagani M.**, Arthur M. A. & Freeman K. H. (1999a): Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanogr.* **14**(3), S. 273-292.
- Pagani M.**, Freeman K. H. & Arthur M. A. (1999b): Late Miocene Atmospheric CO₂ Concentration and the Expansion of C4 Grasses. *Science* **285**, S. 876-879.
- Pancost R. D.**, Freeman K. H. & Wakeham S. G. (1999): Controls on the carbon-isotope compositions of compounds in Peru surface waters. *Org. Geochem.* **30**, S. 319-340.
- Pelejero C.** & Grimalt J. O. (1997): The correlation between the U₃₇^k index and sea surface temperatures in the warm boundary: The South China Sea. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **61**(22), S. 4789-4797.
- Petrick G.**, Schulz-Bull D. E., Martens V., Scholz K. & Duinker J. C. (1996): An in-situ filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water. *Mar. Chem.* **54**, S. 97-105.
- Popp B. N.**, Kenig F., Wakeham S. G., Laws E. A. & Bidigare R. R. (1998a): Does growth rate affect ketone unsaturation and intracellular carbon isotopic variability in *Emiliana huxleyi*? *Paleoceanogr.* **13**(1), S. 35-41.
- Popp B. N.**, Laws E. A., Bidigare R. R., Dore J. E., Hanson K. L. & Wakeham S. G. (1998b): Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **62**(1), S. 69-77.
- Popp B. N.**, Takigiku R., Hayes J. M., Louda J. W. & Baker E. W. (1989): The post-paleozoic chronology and mechanism of ¹³C Depletion in primary marine organic matter. *Am. J. Sci.* **289**, S. 436-454.
- Poulsen O.** (1991): The hydrography of Skagerrak and Kattegat, Technical University of Denmark. 164 S.
- Poynter J.** & Eglinton G. (1991): The Biomarker concept - strengths and weaknesses. *Fresenius J. Anal. Chem.* **339**, S. 725-731.
- Prahl F.**, Herbert T., Brassell S. C., Ohkouchi N., Pagani M., Repeta D., Rosell-Melé A. & Sikes E. (2000): Status of alkenone paleothermometer calibration: Report from Working Group 3. *Geochem. Geophys. Geosy.* **1**: Paper number 2000GC000058. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Prahl F. G.**, Collier R. B., Dymond J., Lyle M. & Sparrow M. A. (1993): A biomarker perspective on prymnesiophyte productivity in the northeast Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Pt I* **40**(10), S. 2061-2076.
- Prahl F. G.**, Lange G. J. d., Lyle M. & Sparrow M. A. (1989): Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions. *Nature* **341**, S. 434-437.

- Prahl** F. G. & Muehlhausen L. A. (1989): Lipid Biomarkers as Geochemical Tools for Paleoceanographic Study. In *Productivity of the Ocean: Present and Past* (ed. S. V. S. Berger W.H., Wefer G.), S. 271-289. John Wiley & Sons Limited.
- Prahl** F. G., Muehlhausen L. A. & Zahnle D. L. (1988): Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **52**, S. 2303-2310.
- Prahl** F. G. & Wakeham S. G. (1987): Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment. *Nature* **330**, S. 367-369.
- Purdie** D. A. & Finch M. S. (1994): Impact of a coccolithophorid bloom on dissolved carbon dioxide in seawater enclosures in a Norwegian fjord. *Sarsia* **79**, S. 379-387.
- Rau** G. (1994): Variations in sedimentary organic $\delta^{13}\text{C}$ as a proxy for past changes in ocean and atmospheric CO_2 concentration. In *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*, **117** (ed. R. Zahn). Springer-Verlag.
- Rau** G. H., Froelich P. N., Takahashi T. & Marais D. J. d. (1991): Does sedimentary $\delta^{13}\text{C}$ record variations in quaternary ocean ($\text{CO}_2(\text{aq})$)? *Paleoceanogr.* **6**(3), S. 335-347.
- Rau** G. H., Riebesell U. & Wolf-Gladrow D. (1996): A model of photosynthetic ^{13}C fractionation by marine phytoplankton based on diffusive molecular CO_2 uptake. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* **133**, S. 275-285.
- Rau** G. H., Riebesell U. & Wolf-Gladrow D. (1997): $\text{CO}_2(\text{aq})$ -dependent photosynthetic ^{13}C fractionation in the ocean: a model versus measurements. *Global Biochem. Cy.* **11**(2), S. 267-278.
- Rau** G. H., Sweeney R. E. & Kaplan I. R. (1982): Plankton $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ ratios changes with latitude: differences between northern and southern oceans. *Deep-Sea Res.* **29**(8A), S. 1035-1039.
- Rau** G. H., Takahashi T. & Marais D. J. d. (1989): Latitudinal variations in plankton $\delta^{13}\text{C}$: implications for CO_2 and productivity in past oceans. *Nature* **341**, S. 516-518.
- Rau** G. H., Takahashi T., Marais D. J. d., Repeta D. J. & Martin J. H. (1992): The relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter and ($\text{CO}_2(\text{aq})$) in ocean surface water: Data from a JGOFS site in the northeast Atlantic Ocean and a model. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **56**, S. 1414-1419.
- Raven** J. A., Johnston A. M. & Turpin D. H. (1993): Influence of changes in CO_2 concentration and temperature on marine phytoplankton $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios: an analysis of possible mechanisms. *Global Planet. Change* **8**, S. 1-12.
- Rechka** J. A. & Maxwell J. R. (1988a): Characterisation of alkenone temperature indicators in sediments and organisms. *Org. Geochem.* **13**(4-6), S. 727-734.
- Rechka** J. A. & Maxwell J. R. (1988b): Unusual Long Chain Ketones of Algal Origin. *Tetrahedron Lett.* **29**(21), S. 2599-2600.
- Richnow** H. H., Annweiler E., Michaelis W. & Meckenstock R. U. (2002): Microbial in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer monitored by carbon isotope fractionation. *J. Contam. Hydrol.* **1907**, S. 1-20.
- Rickli** J. D. (2003): Distribution of Coccolithophores across the Azores Front: Living Community, Surface Sediment and Last Glacial Maximum. Diplomarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule.
- Riebesell** U., Burkhardt S., Dauelsberg A. & Kroon B. (2000c): Carbon isotope fractionation by marine diatom: dependence on the growth-rate-limiting resource. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* **193**, S. 295-303.
- Riebesell** U., Revill A. T., Holdsworth D. G. & Volkman J. K. (2000a): The effects of varying CO_2 concentration on lipid composition and carbon isotope fractionation in *Emiliania huxleyi*. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **64**(24), S. 4179-4192.

- Rontani J. F., Cuny P., Grossi V. & Beker B. (1997):** Stability of long-chain alkenones in senescing cells of *Emiliana Huxleyi*: effect of photochemical and aerobic microbial degradation on the alkenone unsaturation ratio U_{37}^k . *Org. Geochem.* **26**(7/8), S. 503-509.
- Rosell-Melé A. (1998):** Interhemispheric appraisal of the value of alkenone indices as temperature and salinity proxies in high-latitude locations. *Paleoceanogr.* **13**(6), S. 694-703.
- Rosell-Melé A., Bard E., Emeis K. C., Grimalt J. O., Müller P., Schneider R., Bouloubassi I., Epstein B., Fahl K., Fluegge A., Freeman K., Goni M., Güntner U., Hartz D., Hellebust S., Herbert T., Ikehara M., Ishiwatari R., Kawamura K., Kenig F., Leeuw J. d., Lehman S., Mejanelle L., Ohkouchi N., Pancost R. D., Pelejero C., Prahl F., Quinn J., Rontani J. F., Rostek F., Rullkötter J., Sachs J., Blanz T., Sawada K., Schulz-Bull D., Sikes E., Sonzogni C., Ternois Y., Versteegh G., Volkman J. K. & Wakeham S. (2001):** Precision of the current methods to measure the alkenone proxy U_{37}^k and absolute abundance in sediments: Results of an interlaboratory comparison study. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**: Paper number 2000GC000141. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Rosell-Melé A., Carter J. F., Parry A. T. & Eglinton G. (1995a):** Determination of the U_{37}^k Index in Geological Samples. *Anal. Chem.* **67**, S. 1283-1289.
- Rosell-Melé A., Comes P., Müller P. & Ziveri P. (2000):** Alkenone fluxes and anomalous U_{37}^k values during 1989-1990 in the North Atlantic (48N 21W). *Mar. Chem.* **71**, S. 251-264.
- Rosell-Melé A., Eglinton G., Pflaumann U. & Sarnthein M. (1995b):** Atlantic core-top calibration of the U_{37}^k index as a sea-surface paleotemperature indicator. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **59**(15), S. 3099-3107.
- Rosell-Melé A., Jansen E. & Weinelt M. (2002):** Appraisal of a molecular approach to infer variations in surface ocean freshwater inputs into the North Atlantic during the last glacial. *Global Planet. Change* **34**, 143-152.
- Rosell-Melé A., Weinelt M., Sarnthein M., Koc N. & Jansen E. (1998):** Variability of the Arctic front during the last climatic cycle: application of a novel molecular proxy. *Terra Nova* **10**(2), S. 86-89.
- Rostek F., Bard E., Beaufort L., Sonzogni C. & Ganssen G. (1997):** Sea surface temperature and productivity records for the past 240 kyr in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res. Pt. II* **44**(6-7), S. 1461-1480.
- Sachs J. P., Schneider R. R., Eglinton T. I., Freeman K. H., Ganssen G., McManus J. F. & Oppo D. W. (2000):** Alkenones as paleoceanographic proxies. *Geochem. Geophys. Geosy.* **1**. Paper number 2000GC00059. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Sanders D. (1997):** Alkenone in sedimentierenden Partikeln im Nordostatlantik: Regionale and saisonale Variabilität. Doktorarbeit, Christian Albrechts Universität. Kiel.
- Sarnthein M., Winn K., Duplessy J. D. & Fontugne M. R. (1988):** Global Variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: influence on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. *Paleoceanogr.* **3**(3), S. 361-399.
- Sathyendranath S., Longhurst A., Caverhill C. M. & Platt T. (1995):** Regionally and seasonally differentiated primary production in the North Atlantic. *Deep-Sea Res. Pt I* **42**(10), S. 1773-1802.
- Sawada K., Hunda 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 *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* ratios. *Org. Geochem.* **24**(8/9), S. 751-764.
- Schiebel R., Schmuker B., Alves M. & Hemleben C. (2002a):** Tracking the Recent and late Pleistocene Azores front by the distribution of planktic foraminifera. *J. Marine Syst.* **37**, S. 213-227.
- Schneider R. (2001):** Alkenone temperature and carbon isotope records: Temporal resolution, offsets and regionality. *Geochem. Geophys. Geosy.* **2**. Paper number 2000GC000060. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.

- Schöner A.** (2001): Alkenone in Ostseesedimenten, -schwebstoffen and -algen: Indikatoren für das Paläomilieu? Doktorarbeit, Ernst-Moritz-Arndt-Universität zu Greifswald.
- Schulz H. M., Schöner A. & Emeis K. C.** (2000): Long-chain alkenone patterns in the Baltic Sea-an ocean freshwater transition. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **64**(3), S. 469-477.
- Searle R. C., Williams S. R. J., Huggett Q. J., Rothwell R. G., Schultheiss P. J. & Weaver P. P. E.** (1987): The geology of the Madeira Abyssal Plain further studies relevant to its suitability for radioactive waste disposal. Institute of Oceanographic Sciences Deacon Laboratory.
- Sicre M. A., Ternois Y., Paterne M., Boireau A., Beaufort L., Martinez P. & Bertrand P.** (2000): Bio-marker stratigraphic records over the last 150 kyears off the NW African coast at 25°N. *Org. Geochem.* **31**, S. 577-588.
- Siegel H. & Gerth M.** (2000): Remote-sensing studies of the exceptional summer 1997 in the Baltic Sea: the warmest August of the century, the Oder flood and phytoplankton blooms. In *Satellites, Oceanography and Society* (ed. D. Halpern), S. 239-255. Elsevier.
- Sikes E. L., Farrington J. W. & Keigwin L. D.** (1991): Use of the alkenone unsaturation ratio U_{37}^k to determine past sea surface temperatures: core-top SST calibrations and methodology consideration. *Earth Planet. Sc. Lett.* **104**, S. 36-47.
- Sikes E. L. & Volkman J. K.** (1993): Calibration of alkenone unsaturation ratios (U_{37}^k) for paleotemperature estimation in cold polar water. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **57**, S. 1883-1889.
- Sikes E. L., Volkman J. K., Robertson L. G. & Pichon J. J.** (1997): Alkenones and alkenes in surface waters and sediments of Southern Ocean: Implications for paleotemperature estimation in polar regions. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **61**(7), S. 1495-1505.
- Sonzogni C., Bard E., Rostek F., Lafont R., Rosell-Melé A. & Eglinton G.** (1997): Core-top calibration of the alkenone index vs. surface temperature in the Indian Ocean. *Deep-Sea Res. Pt. II* **44**(6-7), S. 1445-1460.
- Stoll & Schrag.** (2000): Coccolith Sr/Ca as a new indicator of coccolithophorid calcification and growth rate. *Geochem. Geophys. Geosy.* **1**: Paper Number 1999GC000015. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- Sun M. Y. & Wakeham S. G.** (1994): Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea Basin. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **58**(16), S. 3395-3406.
- Takahashi T., Olafsson J., Goddard J. G., Chipman D. W., & Sutherland S. C.** (1993): Seasonal Variation of CO₂ and Nutrients in High-Latitude Surface Oceans: A comparative Study. *Global Biogeochem. Cy.* **7**(4), S. 743-878.
- Takahashi T., Sutherland S. C., Sweeney C., Poisson A., Metzl N., Tilbrook B., Bates N., Wanninkhof R., Feely R. A., Sabine C., Olafsson J. & Nojiri Y.** (2002): Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean PCO₂ and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Res. Pt. II* **49**, S. 1601-1622.
- Tappan H.** (1980): *The Paleobiology of Plant Protists*. W.H. Freeman & Company. 1028 S.
- Teece M. A., Getliff J. M., Leftley J. W., Parkes R. J. & Maxwell J. R.** (1998): Microbial degradation of the marine phrymnesiophyte *Emiliana huxleyi* under oxic and anoxic conditions as a model for early diagenesis: long chain alkadienes, alkenones and alkyl alkenoates. *Org. Geochem.* **29**(4), S. 863-880.
- Ternois Y., Sicre M. A., Boireau A., Conte M. H. & Eglinton G.** (1997): Evaluation of long-chain alkenones as paleo-temperature indicators in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* **44**(2), S. 271-286.

- Thiel V.**, Jenisch A., Lundmann G., Reimer A. & Michaelis W. (1997): Unusual distributions of long alkenones and tetrashymanol from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **61**(10), S. 2053-2064.
- Thierstein H. R.**, Geitzenauer K. R., Molfino B. & Shackleton N. J. (1977): Global synchrony of late Quaternary coccolith datum levels: Validation by oxygen isotopes. *Geology* **5**, S. 400-404.
- Thompson P. A.** & Calvert S. E. (1995): Carbon isotope fractionation by *Emiliania huxleyi*. *Limnol. Oceanogr.* **40**(4), S. 673-679.
- Thomsen C.**, Schulz-Bull D. E., Petrick G. & Duinker J. C. (1998): Seasonal variability of the long-chain alkenone flux and the effect on the U_{37}^k -index in the Norwegian Sea. *Org. Geochem.* **28**(5), S. 311-323.
- Totterdell E. A.** (1993): *Towards a Model of Ocean Biogeochemical Processes*.
- Tyrell T.** & Holligan P. M. (1999): Optical impacts of oceanic coccolithophores blooms. *J. Geophys. Res.* **104**(C2), S. 3223-3241.
- Tyrell T.** & Merico A. (in review): *Emiliania huxleyi*: bloom observations and the conditions that induce them. In *Coccolithophores - From Molecular Processes to Global Impact* (ed. H. R. Thierstein & J. Young). Springer Verlag.
- Villanueva J.** & Grimalt J. O. (1996): Pitfalls in the chromatographic determination of the alkenone U_{37}^k -index for paleotemperature estimation. *J. Chromatogr. A* **723**, S. 285-291.
- Villanueva J.** & Grimalt J. O. (1997): Gas Chromatography Tuning of the U_{37}^k Paleothermometer. *Anal. Chem.* **69**(16), S. 3329-3332.
- Villanueva J.**, Grimalt J. O., Labeyrie L. D., Cortijo E., Vidal L. & Louis-Turon J. (1998b): Recessional forcing of productivity in the North Atlantic Ocean. *Paleocenaogr.* **13**(6), 561-571.
- Villanueva J.**, Pelejero C. & Grimalt J. O. (1997a): Clean-up procedures for the unbiased estimation of C_{37} alkenone sea surface temperatures and terrigenous n-alkane inputs in paleoceanography. *J. Chromatogr. A* **757**, S. 145-151.
- Volkman J. K.** (2000): Ecological and environmental factors affecting alkenone distributions in seawater and sediments. *Geochem. Geophys. Geosy.* **1**. Paper number 2000GC000061. Verfügbar unter: <http://www.agu.org/journals/gc/>.
- 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 development. *Org. Geochem.* **29**(5-7), S. 1163-1179.
- Volkman J. K.**, Barrett S. M., Blackburn S. I. & Sikes E. L. (1995): Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **59**(3), S. 513-520.
- Volkman J. K.**, Burton H. R., Everitt D. A. & Allen D. I. (1988): Pigment and lipid compositions of algal and bacterial communities in Ace Lake, Vestfold Hills, Antarctica. *Hydrobiologia* **165**, S. 41-57.
- Volkman J. K.**, Eglinton G., Corner E. D. S. & Forsberg T. E. V. (1980a): Long-chain alkenes and alkenones in the Marine Coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. *Phytochemistry* **19**, S. 2619-2622.
- Volkman J. K.**, Eglinton G., Corner E. D. S. & Sargent J. R. (1980b): Novel unsaturated straight-chain C_{37} - C_{39} methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliania huxleyi*. In *Advances in Organic Geochemistry* (ed. M. J. R. Douglas A.G.), S. 219-227. Pergamon Press.
- Waniek J.**, Koeve W. & Prien R. D. (2000): Trajectories of sinking particles and catchment areas above sediment traps in the northeast Atlantic. *J. Mar. Res.* **58**, S. 983-1006.
- Waniek J. J.**, Schulz-Bull D., T. B., Prien R. D. & Schlies A. (sub.): Interannual variability of deep water particle flux in relation to production and lateral sources in the northeast Atlantic. *Deep-Sea Res.*

- Weaver** P. P. E. (2003): Northwest Africa Continental Margin: History of sediment accumulation, landslide deposits and hiatuses as revealed by drilling the Madeira Abyssal Plain. *Paleoceanogr.* **18**(1), S. 1-12.
- Weaver** P. P. E., Chapman M. R., Eglinton G., Rutledge D. & Read G. (1999): Combined coccolith, foraminiferal and biomarker reconstruction of paleoceanographic conditions over the past 120kyr in the northern North Atlantic (59GradN, 23GradW). *Paleoceanogr.* **14**(3), S. 336-349.
- Weaver** P. P. E., Rothwell R. G., Ebbing J., Gunn D. & Hunter P. M. (1992): Correlation, frequency of emplacement and source directions of megaturbidites on the Madeira Abyssal Plain. *Mar. Geol.* **109**, S. 1-20.
- Weiss** R. F. (1974): Carbon Dioxide in Water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* **2**(3), S. 203-215.
- Westbroek** P., Brown C. W., Bleijswijk J. v., Brownlee C., Brummer G. J., Conte M., Egge J., Fernández E., Jordan R., Knappertsbusch M., Stefels J., Veldhuis M., Wal P. v. d. & Young J. (1993): A model system approach to biological climate forcing. The example of *Emiliana huxleyi*. *Global Planet. Change* **8**, S. 27-46.
- Whorf** T. P. & Keeling C. D. (1998): Rising carbon. *New Scientist* **157**(2124), S. 54.
- Winter** A. & Siesser W. (1994): *Coccolithophores*. Cambridge University Press. 242 S.
- Wong** W. W. & Skackett W. M. (1978): Fractionation of stable carbon isotopes by marine phytoplankton. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **42**, S. 1809-181.
- Woods** J. D. (1987): *The Warmwatersphere of the Northeast Atlantic*. Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Yamamoto** M., Shiraiwa Y. & Inouye I. (2000): Physiological response of lipids in *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* (Haptophyceae) to growth status and their implications for alkenone paleothermometry. *Org. Geochem.* **31**, S. 799-811.
- Young** J. R. (1994): Variation in *Emiliana huxleyi* coccolith Morphology in samples from the Norwegian EHUX Experiment, 1992. *Sarsia* **79**, S. 417-425.
- Zink** K. G., Leythaeuser D., Melkonian M. & Schwark L. (2001): Temperature dependency of long-chain alkenone distribution in Recent to fossil limnic sediments and in lake waters. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **65**(2), S. 253-265.

Danksagung

Der Verlauf dieser Arbeit führte mich durch ein buntes Muster von diversen Laboren, Büros, Seereisen sowie Finanzierungen. Daraus folgend gibt es viele Kollegen, Betreuer und Gastgeber, denen ich an dieser Stelle ehrlich danken möchte. Aber auch allen hier nicht genannten Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein aufrichtiger Dank.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Detlef Schulz-Bull (Institut für Ostseeforschung Warnemünde) für die Vergabe des Themas. Den persönlichen Umgang bei der Betreuung und Hilfestellung sowie durch den überlassenen Freiraum empfand ich als sehr angenehm und unkompliziert.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kuhnt (Institut für Geowissenschaften) gilt mein Dank für die Übernahme des Referates und für Korrekturvorschläge.

Die meiste Zeit verbrachte ich in der Abteilung „Chemische Ozeanographie“ im Institut für Meereskunde. Herrn Prof. Dr. Douglas Wallace danke ich sehr herzlich für die Einbindung in seine Abteilung und für jegliche Art der Unterstützung.

Der DFG bin ich für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotope von langkettigen ungesättigten Methylketonen (C₃₇-Alkenone) im Verlauf von Coccolithopforiden-Blüten im Nordatlantik“ zu Dank verpflichtet.

An alle Kollegen und an die Schiffscrews der Reisen ALKOR159, POS267, POS 268, M50-3 und POS 283-2 ein herzliches Dankeschön für die Kollegialität, die Hilfe und den Spaß, auch bei Seegang!

Dem DAAD möchte ich für ein Stipendium danken, dass mir die Möglichkeit gab, ein halbes Jahr am CSIC in Barcelona zu arbeiten. Am CSIC war Prof. Dr. Joan O. Grimalt mein Gastgeber, dem ich für die großzügige Gastfreundschaft sowie für die Betreuung herzlich danke. Meinen Kollegen Frau Dr. Eva Calvo, Herrn Dr. Carles Pelejero, Frau Dr. Montserrat Solé, Frau Constanca López, Frau Montserrat Ferrer, Frau Roser Chaler, aber vor allem Herrn Dr. Joan Villanueva, danke ich für die gute Einarbeitung, Hilfestellungen und fruchtbaren Diskussionen. Viele haben dazu beigetragen, dass ich mich in Barcelona sehr wohl gefühlt habe. An alle ein ganz großes Dankeschön für die schöne Zeit in Katalonien.

Ein Teil der Laborarbeiten wurde in der Geologie am Institut für Ostseeforschung in Warnemünde durchgeführt. Meinem Gastgeber, Herrn Prof. Kai-Christian Emeis, danke ich für die Arbeitsmöglichkeit in den Laboren sowie Frau Reinhild Rosenberg für Einarbeitung und Hilfe. Frau Martina Werner stand mir in Warnemünde hilfreich zu Seite, für ihr tolles Engagement ein herzliches Dankeschön.

Weitere Arbeiten fanden am Umweltforschungszentrum in Leipzig statt. Meinem Gastgeber und Betreuer, Herrn Dr. Hans-Hermann Richnow, meinen sehr herzlichen Dank für die liebe Aufnahme, hervorragende Betreuung, stetige Unterstützung und fruchtbaren Diskussionen; ich war sehr beeindruckt. An Herrn Matthias Gehre ebenfalls einen lieben Dank für die Messung von delta-13C-bulk und natürlich ganz vielen Hilfestellungen am GC-MS. Auch gilt mein Dank Frau Dr. Andrea Vieth, Frau Ursula Günther und Frau Ingrid Flügel für ihre Unterstützungen.

Herrn Dr. Hanno Kinkel (Institut für Geowissenschaften) danke ich für die Aufnahmen und Bestimmungen der Coccolithophoriden am Rasterelektronenmikroskop.

Ich möchte allen meinen Kollegen, die früher im Institut für Meereskunde waren und jetzt im Leibnitz-Institut für Meereswissenschaften sind, dafür danken, dass sie auf ihre Art meine Kollegen waren. Herr Prof. Dr. Arne Körtzinger beantwortete klaglos viele Fragen. Herr Dr. Hermann Bange half mit sehr vielen wichtigen Kleinigkeiten, angefangen von Aufmunterung bis hin zum Zuspruch. Herr Peter Fritsche und Frau Kerstin Nachtigall erledigten etliche Messungen für mich. Stellvertretend für die hilfreiche Unterstützung vieler lieber Mitarbeiter danke ich Frau Gundula Cziudaj, Herrn Hergen Johannsen und Herrn Jens Schimanski ganz herzlich.

An meine Korrekturleser sei ein ganz lieber Dank gerichtet. Ihr wart sehr tapfer!

Schließlich möchte ich meinen Dank auch an mein privates Umfeld richten für all die vielen Male, an denen ich wieder einmal keine Zeit für euch hatte, zerstreut war oder meine Aufgaben und Sorgen an euch abtreten durfte, aber nicht zuletzt für die Unterstützung und den Zuspruch. Stellvertretend für viele: „Danke Ralf!“, „Danke Rebecca!“, „Danke Sven!“, „Labai dėkui mano mamytė!“. Aber vor allem: „Danke Meška!“

Verwendete Chemikalien und Gase:

Aceton, für Flüssigkeitschromatographie	Merk, Darmstadt, Deutschland
Dichlormethan, für Flüssigkeitschromatographie	Merk, Darmstadt, Deutschland
Hexan, für Flüssigkeitschromatographie	Merk, Darmstadt, Deutschland
Toluol, für Flüssigkeitschromatographie	Merk, Darmstadt, Deutschland
Methanol, für Flüssigkeitschromatographie	Merk, Darmstadt, Deutschland
Mucosol	Merz, Frankfurt am Main, Deutschland
C ₃₆ H ₇₄ (98%)	Merk, Darmstadt, Deutschland
C ₄₀ H ₈₂ (98%)	Merk, Darmstadt, Deutschland
Kaliumhydroxid Plättchen zur Analyse	Merk, Darmstadt, Deutschland
Bis(trimethylsilyl)trifluoacetam für Gaschromatographie	Merk, Darmstadt, Deutschland
Natriumazid	Merk, Darmstadt, Deutschland
142 mm (im Durchmesser) GF/F-(Glasfaser- filter, MN GF-5: 0,4 µm Porengröße)	Whatman, Deutschland
Wasserstoff 5.0	Messer Griesheim, Lübeck, Deutschland
Helium 5.0	Messer Griesheim, Lübeck, Deutschland
Sauerstoff 5.0	Messer Griesheim, Lübeck, Deutschland
Druckluft	Messer Griesheim, Lübeck, Deutschland

Anhang zu Kap. 2

Definitionen der $U_{38}^K Et^-$, $U_{38}^{K'} Et^-$, $U_{38}^{K'} Me^-$, U_{38}^K , $U_{38}^{K'}$, $U_{39}^K Et^-$, $U_{39}^{K'} Et^-$, $U_{39}^{K'} Me^-$, U_{39}^K , und $U_{39}^{K'}$ - Indizes:

$$U_{38}^K Et = \frac{[C_{38:2} Et] - [C_{38:4} Et]}{[C_{38:2} Et + C_{38:3} Et + C_{38:4} Et]} \quad (\text{Gl. 2.04})$$

$$U_{38}^{K'} Et = \frac{[C_{38:2} Et]}{[C_{38:2} Et + C_{38:3} Et]} \quad (\text{Gl. 2.05})$$

$$U_{38}^{K'} Me = \frac{[C_{38:2} Me]}{[C_{38:2} Me + C_{38:3} Me]} \quad (\text{Gl. 2.06})$$

$$U_{38}^K = \frac{[C_{38:2} Et + C_{38:2} Me] - [C_{38:4} Et]}{[C_{38:2} Et + C_{38:2} Me + C_{38:3} Et + C_{38:3} Me + C_{38:4} Et]} \quad (\text{Gl. 2.07})$$

$$U_{38}^{K'} = \frac{[C_{38:2} Et + C_{38:2} Me]}{[C_{38:2} Et + C_{38:2} Me + C_{38:3} Et + C_{38:3} Me]} \quad (\text{Gl. 2.08})$$

$$U_{39}^K Et = \frac{[C_{39:2} Et] - [C_{39:4} Et]}{[C_{39:2} Et + C_{39:3} Et + C_{39:4} Et]} \quad (\text{Gl. 2.09})$$

$$U_{39}^{K'} Et = \frac{[C_{39:2} Et]}{[C_{39:2} Et + C_{39:3} Et]} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

$$U_{39}^{K'} Me = \frac{[C_{39:2} Me]}{[C_{39:2} Me + C_{39:3} Me]} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

$$U_{39}^K = \frac{[C_{39:2} Et + C_{39:2} Me] - [C_{39:4} Et]}{[C_{39:2} Et + C_{39:2} Me + C_{39:3} Et + C_{39:3} Me + C_{39:4} Et]} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

$$U_{39}^{K'} = \frac{[C_{39:2} Et + C_{39:2} Me]}{[C_{39:2} Et + C_{39:2} Me + C_{39:3} Et + C_{39:3} Me]} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Zu den schon bekannten Indizes aus den C₃₇-Alkenonen sind auch jeweils die Indizes für C₃₈- und C₃₉-Alkenone hinzugekommen, die wiederum nach Ethyl, Methyl und Ethyl plus Methyl sortiert sind.

Anhang zu Kap. 3

Tab. 3.02-1: Grunddaten der Alkenonproben zu ALKOR159.

Probennummer	Start						Ende				Ende	
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S
	°N	'	°E	'	°C	'	°N	'	°E	'	°C	'
1	55	30,508	10	52,959	10,305?	10,305?	x	x	x	x	x	x
2	56	0,306	11	4,211	10,95	12,697	56	17,51	11	5,642	10,95	12,697
3	56	15,699	11	5,923	10,99	12,939	56	33,729	11	8,17	10,61	12,845
4	56	35,648	11	8,617	11,08	13	56	48,427	10	54,06	11,00	13,907
5	56	49,272	10	52,158	11,40	14,588	57	9,1	10	46,102	10,53	15,583
6	57	10,05	10	45,609	10,73	15,461	57	23,637	10	43,466	10,50	16,736
7	57	23,637	10	43,466	10,50	16,736	57	40,184	10	45,869	11,81	15,473
8	57	42,062	10	46,017	11,07	15,543	57	50,18	10	34,101	10,48	31,751
9	57	50,839	10	31,011	10,42	32,011	57	53,648	10	17,954	9,05	32,973
10	57	53,77	10	17,371	9,95	33,044	57	58,887	9	53,785	10,08	32,471
11	58	1,92	9	37,172	8,01	33,658	58	1,92	9	37,172	8,01	33,658
12	58	1,92	9	37,172	6,63	35,138	58	1,92	9	37,172	6,63	35,138
13	58	3,54	9	40,057	6,76	35,212	58	3,54	9	40,057	6,76	35,212
14	58	3,54	9	40,057	6,64	34,563	58	3,54	9	40,057	6,64	34,563
15	58	3,54	9	40,057	6,23	33,350	58	3,54	9	40,057	6,23	33,350
16	57	50,219	8	41,801	6,89	35,232	57	50,219	8	41,801	6,89	35,232
17	57	50,219	8	41,801	9,26	25,019	57	50,219	8	41,801	9,10	26,435
18	57	50,219	8	41,801	5,00	32,716	57	50,219	8	41,801	5,00	32,716
19	57	46,429	8	42,659	9,22	24,887	57	46,429	8	42,659	9,08	26,127
20	57	46,429	8	42,659	6,54	34,840	57	46,429	8	42,659	6,54	34,840
21	57	46,429	8	42,659	6,64	34,808	57	46,429	8	42,659	6,64	34,808
22	57	36,842	9	40,221	11,31	32,816	57	36,193	9	28,019	11,53	32,211
23	57	36,097	9	27,01	11,66	32,141	57	35,629	9	17,157	12,40	31,844
24	57	35,566	9	15,641	12,09	31,839	57	35,167	9	8,846	11,25	31,776
25	57	35,129	9	8,228	11,25	31,841	57	34,846	9	2,8	11,15	31,982
26	57	34,846	9	2,8	11,15	31,982	57	33,89	8	50,172	9,96	33,992
27	57	33,87	8	49,975	10,78	34,146	57	31,972	8	30,061	11,06	33,514
28	57	31,337	8	23,912	10,92	33,737	57	29,596	7	55,088	11,20	32,908
29	57	29,596	7	55,088	11,20	32,908	x	x	x	x	x	x
30	57	40,02	7	5,36	6,96	35,206	57	40,02	7	5,36	6,96	35,206
31	57	40,02	7	5,36	5,72	34,146	57	40,02	7	5,36	5,72	34,146
32	57	40,02	7	5,36	7,07	32,651	57	40,02	7	5,36	7,07	32,651
33	57	30,928	7	0,141	11,78	32,324	57	31,615	7	8,934	11,33	33,346
34	57	31,854	7	12,263	11,42	33,618	57	32,354	7	10,887	11,22	30,985
35	57	32,354	7	10,887	11,22	30,985	57	33,26	7	31,152	13,05	29,353
36	57	33,26	7	31,152	13,05	29,353	57	34,143	7	40,146	12,96	28,338
37	57	34,143	7	40,146	12,96	28,338	57	36,596	8	6,744	13,46	28,866
38	57	36,596	8	6,744	13,46	28,866	57	36,909	8	14,342	12,57	29,906
39	57	36,909	8	14,342	12,57	29,906	57	39,11	8	40,302	16,55	33,169
40	57	39,11	8	40,302	16,55	33,169	57	42,889	9	25,72	14,27	32,179
41	57	42,889	9	25,72	14,27	32,179	57	47,617	10	37,709	11,27	31,414
42	57	47,617	10	37,709	11,27	31,414	57	12,083	11	24,977	13,80	14,962
43	57	12,09	11	24,84	10,14	32,056	57	12,09	11	24,84	10,04	32,069

Tab. 3.02-2: Grunddaten der Alkenonproben zu ALKOR159.

Probennummer	Start						Ende				Ende	
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S
	°N	'	°E	'	°C	'	°N	'	°E	'	°C	
44	57	12,09	11	24,84	10,59	31,763	57	12,09	11	24,84	10,61	31,107
45	57	12,09	11	24,84	10,62	32,034	57	12,09	11	24,84	10,64	31,332
46	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
47	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tab. 3.02-3: Grunddaten der Alkenonproben zu ALKOR159.

Probennummer	Stationsnummer	Wasserprobe		AF
		Tiefe	Gerät	Volumen
		m		l
1	x	OF	Pumpe	70
2	x	OF	Pumpe	90
3	x	OF	Pumpe	125
4	x	OF	Pumpe	128
5	x	OF	Pumpe	151
6	x	OF	Pumpe	95
7	x	OF	Pumpe	96
8	x	OF	Pumpe	92
9	x	OF	Pumpe	48
10	x	OF	Pumpe	86
11	225510-1	12	CTD1	38
12	225510-1	170	CTD1	47
13	225510-1	431	CTD2	29
14	225510-1	30	CTD2	37
15	225510-1	11	CTD2	37
16	225512-1	439	CTD3	19
17	225512-1	40	CTD3	37
18	225512-1	10	CTD3	37
19	225513-1	70	CTD4	19
20	225513-1	30	CTD4	37
21	225513-1	29	CTD4	37
22	x	OF	Pumpe	40
23	x	OF	Pumpe	39
24	x	OF	Pumpe	23
25	x	OF	Pumpe	21
26	x	OF	Pumpe	42
27	x	OF	Pumpe	62
28	x	OF	Pumpe	107
29	x	OF	Pumpe	69
30	225517-1	303	CTD5	20
31	225517-1	32	CTD5	37
32	225517-1	13	CTD5	37
33	x	OF	Pumpe	33
34	x	OF	Pumpe	27
35	x	OF	Pumpe	51
36	x	OF	Pumpe	18

Tab. 3.02-4: Grunddaten der Alkenonproben zu ALKOR159.

Probennummer	Stationsnummer	Wasserprobe		AF
		Tiefe	Gerät	Volumen
		m		l
37	x	OF	Pumpe	95
38	x	OF	Pumpe	42
39	x	OF	Pumpe	95
40	x	OF	Pumpe	80
41	x	OF	Pumpe	60
42	x	OF	Pumpe	69
43	225521-1	122	CTD6	20
44	225521-1	25	CTD6	37
45	225521-1	9	CTD6	37
46	x	32	Kisp 3	92
47	x	13	Kisp 9	x

Tab. 3.03: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos259.

Probennummer	Start						Ende						AF
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S	Volumen
	°N	'	°W	'	°C	'	°N	'	°W	'	°C	'	l
1	29	22,900	18	2,690	19,04	36,904	29	41,883	19	2,343	x	x	380
2	29	22,883	19	2,343	19,25		30	8,740	20	18,491	18,98	36,743	368
3	30	8,740	20	18,491	18,98	36,743	30	18,747	20	53,596	18,98	36,743	263
4	30	18,747	20	53,596	18,98	36,743	30	37,844	21	50,610	18,91	36,715	333
5	30	37,844	21	50,610	18,91	36,715	30	59,350	22	57,525	x	x	383
6	31	16,361	22	52,291	18,89	35,774	31	55,416	22	32,573	18,65	36,774	273
7	32	33,983	22	18,933	18,45	36,597	32	43,390	22	5,683	18,47	36,597	179
8	32	43,390	22	5,683	18,47	36,597	32	58,144	21	59,824	x	x	108
9	33	19,743	21	46,185	-	36,398	33	49,939	21	26,619	18,32	36,000	300
10	34	57,905	20	41,201	18,51	36,390	35	24,085	20	24,295	18,80	36,375	253
11	35	24,085	20	24,295	18,80	36,375	36	0,113	20	0,018	x	x	300
12	36	47,908	18	20,305	18,15	36,144	37	9,569	17	31,875	18,14	36,452	315
13	37	9,569	17	31,875	18,14	36,452	37	31,450	16	43,950	15,16	36,453	387
14	37	31,450	16	43,950	15,16	36,453	37	48,900	16	5,738	15,60	36,525	208
15	37	48,900	16	5,738	15,60	36,525	38	8,001	15	25,098	15,50	36,529	196
16	38	8,001	15	25,098	15,50	36,529	38	50,894	13	48,232	15,34	36,407	759
17	38	50,894	13	48,232	15,34	36,407	39	12,546	13	2,896	14,75	36,108	261
18	39	12,546	13	2,896	14,75	36,108	39	34,834	12	13,563	14,71	36,009	300
19	39	34,834	12	13,563	14,71	36,009	40	1,057	11	15,343	14,62	36,112	229
20	40	1,057	11	15,343	14,62	36,112	40	19,374	10	35,509	14,58	34,078	128
21	40	19,374	10	35,509	14,58	34,078	40	54,078	9	16,465	14,23	35,875	167
22	40	54,078	9	16,465	14,23	35,875	x	x	x	x	x	x	525

Tab. 3.04-1: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos267.

Probennummer	Start						Ende				Ende	
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S
	°N	'	°W	'	°C		°N	'	°W	'	°C	
1	39	38,04	20	3,54	14,78	35,974	38	49,12	19	59,97	15,64	36,212
2	37	10,56	19	59,88	16,80	36,204	36	0,03	20	30,01	17,24	36,283
3	36	0,06	20	30,66	17,23	36,278	35	30,85	20	47,29	16,00	36,173
4	35	27,96	20	45,9	16,74	36,225	34	29,94	21	15,02	17,79	36,291
5	34	28,98	21	15,36	17,80	36,290	33	59,55	21	30,18	18,46	36,356
6	33	58,56	21	29,52	18,45	36,355	33	29,99	21	44,86	18,80	36,516
7	33	30	21	44,88	17,10	36,345	33	36,24	21	44,9	18,84	36,516
8	33	30	21	44,88	18,58	36,59	33	36,24	21	44,9	18,84	36,516
9	33	30	21	44,88	18,79	36,627	33	36,24	21	44,9	18,84	36,516

Tab. 3.04-2: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos267.

Probennummer	Stationsnummer	Wasserprobe		AF
		Tiefe	Gerät	Volumen
		m		l
1	x	OF	Pumpe	~504
2	x	OF	Pumpe	~1122
3	x	OF	Pumpe	~636
4	x	OF	Pumpe	~611
5	x	OF	Pumpe	~1050
6	x	OF	Pumpe	~270
7	63	163	CTD	37
8	63	102	CTD	34
9	63	69	CTD	24

Tab 3.05-1: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos268.

Probennummer	Start						Ende					
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S
	°N	'	°W	'	°C		°N	'	°W	'	°C	
AF 10	32	42	18	12	18,5	x	32	48,0	19	30	18,1	x
AF 11	32	59,7	21	59,8	x	x	32	58,9	21	59,7	x	x
AF12	32	59,7	21	59,8	x	x	32	58,9	21	59,7	x	x
AF 13	32	59,7	21	59,8	x	x	32	58,9	21	59,7	x	x
AF 14	34	59,9	24	0	x	x	34	59,9	24	0	x	x
AF 15	35	59,8	24	0,9	x	x	35	59,7	24	0,8	x	x
AF 16	36	0	22	0	x	x	36	0	22	0	x	x
AF 17	35	59,8	19	59,9	17,714	36,375	36	0	19	59,9	x	x
AF 18	34	59,8	22	0,2	x	x	34	59,7	22	0,4	x	x
AF 19	31	0,4	21	59,6	19,7	x	30	0,1	20	0	19,8	x
AF 20	20	0,4	19	59,9	19,5	x	28	59,9	20	0	19,5	x
AF 21	28	59,9	20	0	19,5	x	28	59,9	20	0,1	19,3	x
AF 22	26	59,2	20	0,6	20,0	x	26	0,0	20	0,1	20,7	x
AF 23	25	58,5	20	1,6	x	x	25	58,4	20	1,7	x	x
AF 24	25	30	19	48	20,5	x	25	30,0	18	48	20,0	x

Tab 3.05-2: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos268.

Probennummer	Start						Ende					
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S
	°N	'	°W	'	°C		°N	'	°W	'	°C	
AF 25	25	30,2	17	59,8	19,6	x	25	30,1	17	0,1	19,6	x
AF 26	25	29,6	16	58,9	19,6	x	27	29,9	17	0	19,4	x
AF 27	27	28,4	17	0,8	19,4	x	29	9,9	15	40	19,1	x
AF 28	29	9,9	15	40,2	x	x	29	10	15	40,3	x	x

Tab. 3.05-3: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos268.

Probennummer	Mittel	Stationsnummer	Wasserprobe		AF
	T		Tiefe	Gerät	Volumen
	°C		m		l
AF 10	18,30	100	4	Pumpe	252
AF 11	18,97	69	60	CTD	40
AF12	18,97	69	50	CTD	40
AF 13	19,03	69	40	CTD	40
AF 14	17,95	70	30	CTD	116
AF 15	17,23	71	60	CTD	116
AF 16	16,58	72	60	CTD	116
AF 17	17,72	73	55	CTD	116
AF 18	17,18	74	32	CTD	116
AF 19	19,75	101	4	Pumpe	558
AF 20	19,50	102	4	Pumpe	28
AF 21	19,40	103	4	Pumpe	79
AF 22	20,35	104	4	Pumpe	282
AF 23	20,69	80	50	CTD	160
AF 24	20,25	105	4	Pumpe	341
AF 25	19,60	106	4	Pumpe	337
AF 26	19,50	107	4	Pumpe	660
AF 27	19,25	108	4	Pumpe	735
AF 28	19,11	85	50	CTD	146

Tab. 3.06-1: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos283-2.

Probennummer	Start						Ende				Ende	
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S
	°N	'	°W	'	°C		°N	'	°W	'	°C	
AF 001	34	59,666	28	29,878	17,20	36,273	34	59,618	28	28,452	17,30	x
AF 002	34	59,618	28	28,452	17,30	x	34	27,262	29	1,182	x	x
AF 003	33	37,273	29	39,019	18,50	x	33	16,789	28	22,809	17,92	36,263
AF 004	33	19,045	29	16,888	18,701	36,601	33	19,045	29	16,888	18,701	36,601
AF 005	33	16,789	28	22,809	17,92	36,263	31	5,701	26	16,160	19,81	36,594
AF 006	31	5,701	26	16,160	19,81	36,594	28	36,778	24	8,900	20,54	36,738
AF 007	28	36,778	24	8,900	20,54	36,738	26	28,448	22	23,916	21,45	35,713
AF 008	26	28,448	22	23,916	21,45	35,713	28	35,349	22	11,122	19,90	36,642
AF 009	28	35,349	22	11,122	19,90	36,642	29	14,665	22	9,783	19,99	36,668
AF 010	29	14,665	22	9,783	19,99	36,668	31	25,554	22	4,360	19,35	36,576
AF 011	31	25,554	22	4,360	19,35	36,576	32	54,200	22	2,058	18,57	36,432

Tab. 3.06-2: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos283-2.

Probennummer	Start						Ende				Ende	
	Breite		Länge		T	S	Breite		Länge		T	S
	°N	'	°W	'	°C		°N	'	°W	'	°C	
AF 012	32	54,200	22	2,058	18,57	36,432	32	55,792	22	0,625	18,62	36,456
AF 013	32	59,426	21	57,895	18,46	36,417	32	55,719	22	1,272	18,42	36,392
AF 026	32	55,800	22	1,312	18,33	36,606	32	55,800	22	1,312	18,33	36,606
AF 027	32	55,719	22	1,272	18,42	36,392	33	3,033	21	58,844	18,46	36,441
AF 028	33	3,033	21	58,844	18,46	36,441	31	49,484	22	1,922	19,19	36,566
AF 029	31	49,484	22	1,922	19,19	36,566	30	0,731	21	59,535	19,59	36,625
AF 030	30	0,731	21	59,535	19,59	36,625	29	30,928	20	5,329	19,17	36,563

Tab. 3.06-3: Grunddaten der Alkenonproben zu Pos283-2.

Probennummer	Stationsnummer	Wasserprobe		AF
		Tiefe	Gerät	Volumen
		m		l
AF 001	x	OF	Pumpe	267
AF 002	x	OF	Pumpe	331
AF 003	x	OF	Pumpe	431
AF 004	6	25	CTD	100
AF 005	x	OF	Pumpe	576
AF 006	x	OF	Pumpe	665
AF 007	x	OF	Pumpe	598
AF 008	x	OF	Pumpe	750
AF 009	x	OF	Pumpe	585
AF 010	x	OF	Pumpe	598
AF 011	x	OF	Pumpe	635
AF 012	x	OF	Pumpe	693
AF 013	x	OF	Pumpe	895
AF 026	20	110	CTD	217
AF 027	x	OF	Pumpe	841
AF 028	x	OF	Pumpe	549
AF 029	x	OF	Pumpe	602
AF 030	x	OF	Pumpe	649

Einsatztiefe in m	Bodenabstand in m	Reck in %	Ist-Länge in m	Seil- Typ	Gerätetyp und Nr.:	Rotor los	Gerät ins Wasser	Gerät aus dem Wasser	Rotor fest
ca 200	ca 5035				Auftrieb 420 Sender-Fr. 27.690 Mhz.		10:08 Sender sehr schwach		
ca 270	ca 4965		30 40	Aanderaa RCM 8	5 Benthos A-VT 10551		10:09 10:13		"P" nicht geschlossen
ca 560	ca 4735		100 100 30	Aanderaa RCM 8	3 Benthos A-VI 10577		10:14 10:25		"P" geschlossen
ca 1000	ca 4235		100 300	Aanderaa RCM 8	4 Benthos A-VI 10578		10:25 10:47		"P" nicht geschlossen
ca 1600	ca 3635		300 300	Aanderaa RCM 8	3 Benthos A-VI 10559		10:49 11:17		
ca 2000	ca 3235		240 150 50	S.G. Elektronik	Sedi.F. Nr.46		11:47		
ca 3000	ca 2235	900m+10,5%R = ca. 1000 m	500 300 100 100	S.G. Elektronik	Blubb				
ca 3800	ca 2185		70	S.G. Elektronik	Sedi.F. Nr.62		12:21		
ca 5185	ca 50	1980 m+10,3%R = ca. 2180 m	2x500 500 300 100 10	Oceano RT 161 AR 261	Blubb Blubb				
ca 5235	00		0,75 K 40 2,00 K	Ankerstein ca 1200 kg	6 Benthos A-VT 10579		12:23 14:10		
						14:23			
						● Schäkel-Ring-Schäkel		○ Wirbel	
Entwurf: D.Carlsen						Gezeichnet: D.Carlsen			
Schiff/Expedition: Poseidon 247			Schiff/Expedition:			Verankerung Nr. 276 - 19			
Auslegedatum 25.01.99			Aufnahmedatum			Institut für Meereskunde Kiel Physik			
Protokollführer-in Dr.Müller			Protokollführer-in			Seegebiet: Nord-Ost-Atlantik			
Lottiefe 5210 m			von Tiefe			Position: (Decca,GPS,etc)			
auf Tiefe 15:08			Zeitmeridian UTC			32° 58,1 N 22° 00,5 W			

Abb. 3.05: Schematische Darstellung und Protokoll der Verankerung V276-19 auf Station L1.

Einsatz-tiefe in m	Bodenab-stand in m	Reck in %	Lit-Länge in m	Seil- Typ	Gerätetyp and Nr.:	Rotor los	Gerät ins Wasser	Gerät aus dem Wasser	Rotor fest
ca 200	ca 5035				Auftrieb ADCP Watch Dog # 5596 ADCP Nr. Sender-Fr. 27 890 MHz		9:20	12:09	
			30 40		35 MHz P2A3-Mod				
ca 270	ca 4965		Aanderaa RCM 8	11mm Nitro/Telex	10 Benthos		4:44	12:12	
			100 100 30		A-VT 10554				
					Blubb				
ca 500	ca 4735		Aanderaa RCM 8	11mm Nitro/Telex	6 Benthos		9:45	12:31	
		270m+9%R =ca. 300m	100 100 240+30		A-VT 10577				
					Blubb				
					Blubb				
ca 1000	ca 4235		Aanderaa RCM 8	11mm Perlon	4 Benthos		10:18	12:55	Bruch!
		550m+9%R =ca. 600m	500 50		A-VT 10578				
					3 Benthos				
ca 1600	ca 3635		Aanderaa RCM 8	11mm Perlon	A-VT 10550		10:47	13:17	13
		320m+9.5%R =ca. 350m	320 50		6 Benthos				
					Sedi.F. Nr. 467+53 1491 1112		13:29 ← Jahre → Stunden	13:35	
ca 2000	ca 3235		S.G. Elektronik	Kevlar	Blubb				
		900m+10.5%R = ca. 1000 m	500 200 100 100		10 Benthos				
ca 3000	ca 2235		Aanderaa RCM 8	11mm Perlon	A-VT 10555		11:55	14:11	
			70		Sedi.F. Nr 55 1461 1113		12:01	14:18	
ca 3050	ca 2185		S.G. Elektronik	Kevlar	Blubb				
		1980 m+10.3%R = ca. 2180 m	500 300 100 20		8 Benthos				
ca 5185	ca 50		Oceano RT 161 Benthos	11mm Perlon	A-VT 10581		13:07	15:18	38. Kapsel, 18. Verlies
			0.75 K 40 2.00 K		Ausl. 373 Ausl. 730				
ca 5235	00		Ankerstein ca 1200 kg				13:18		
					Datum: 09.11.00	● Schäkel-Ring-Schäkel ∞ Wirbel			
					Entwurf: D. Carlsen				
Schiff/Expedition: Poseidon 268		Schiff/Expedition: POS 283-2		Verankerungs Nr 276-21					
Auslegedatum 02.02.2001		Aufnahmedatum 19.02.2002		Institut für Meereskunde Kiel FB.1					
Protokollführer-in A. Kirch		Protokollführer-in A. Kirch		Seegebiet: Nord-Ost-Atlantik					
Lottiefe 5212		von Tiefe 12) 03:13 loc		Position: (Decca, GPS, etc)					
auf Tiefe 14:09		Zeitmeridian / UTC 11:52							
		↳ b) 10:53							

Abb. 3.06: Schematische Darstellung und Protokoll der Verankerung V276-21 auf Station L1.

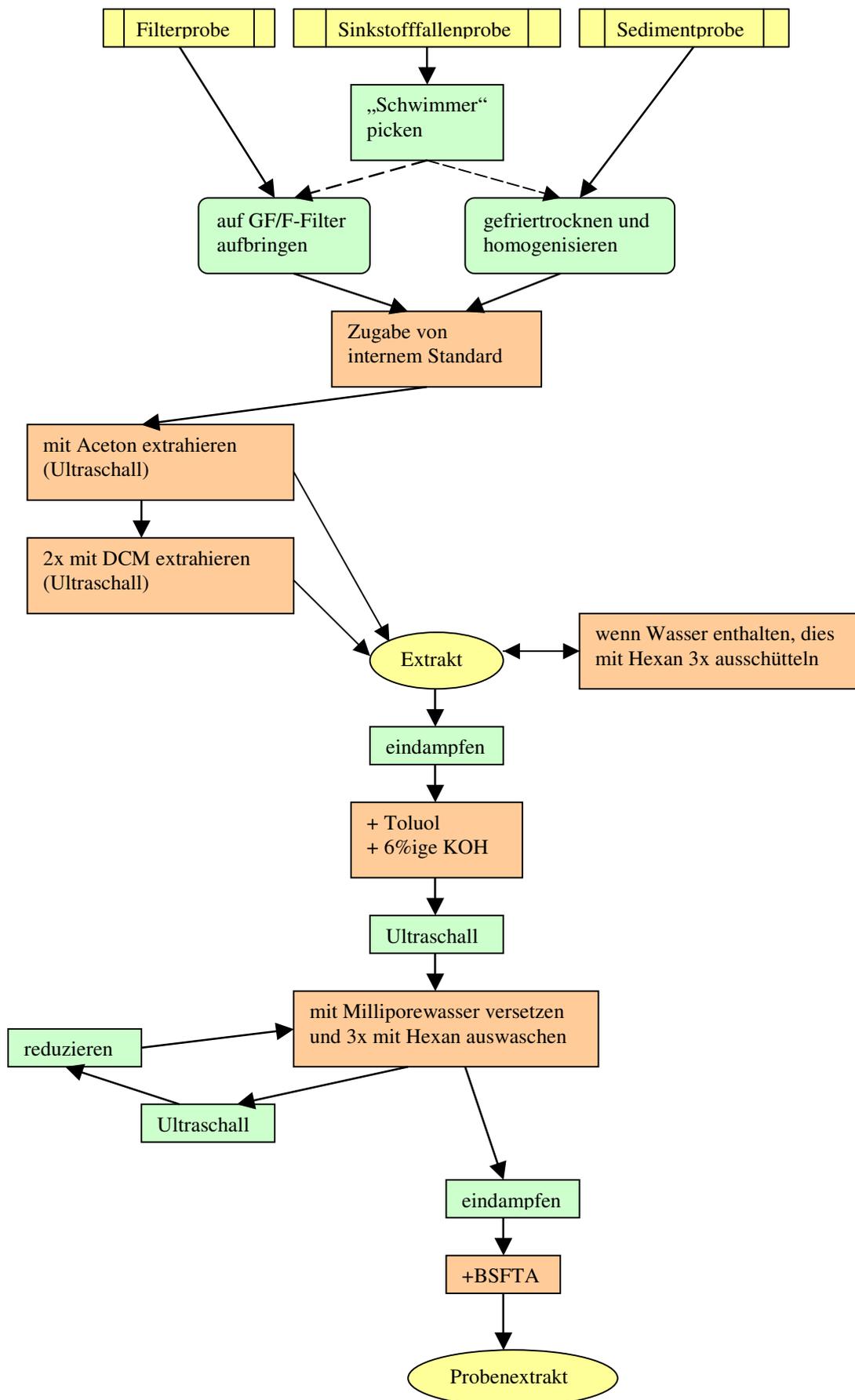


Abb. 3.08: Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung für Alkenone.

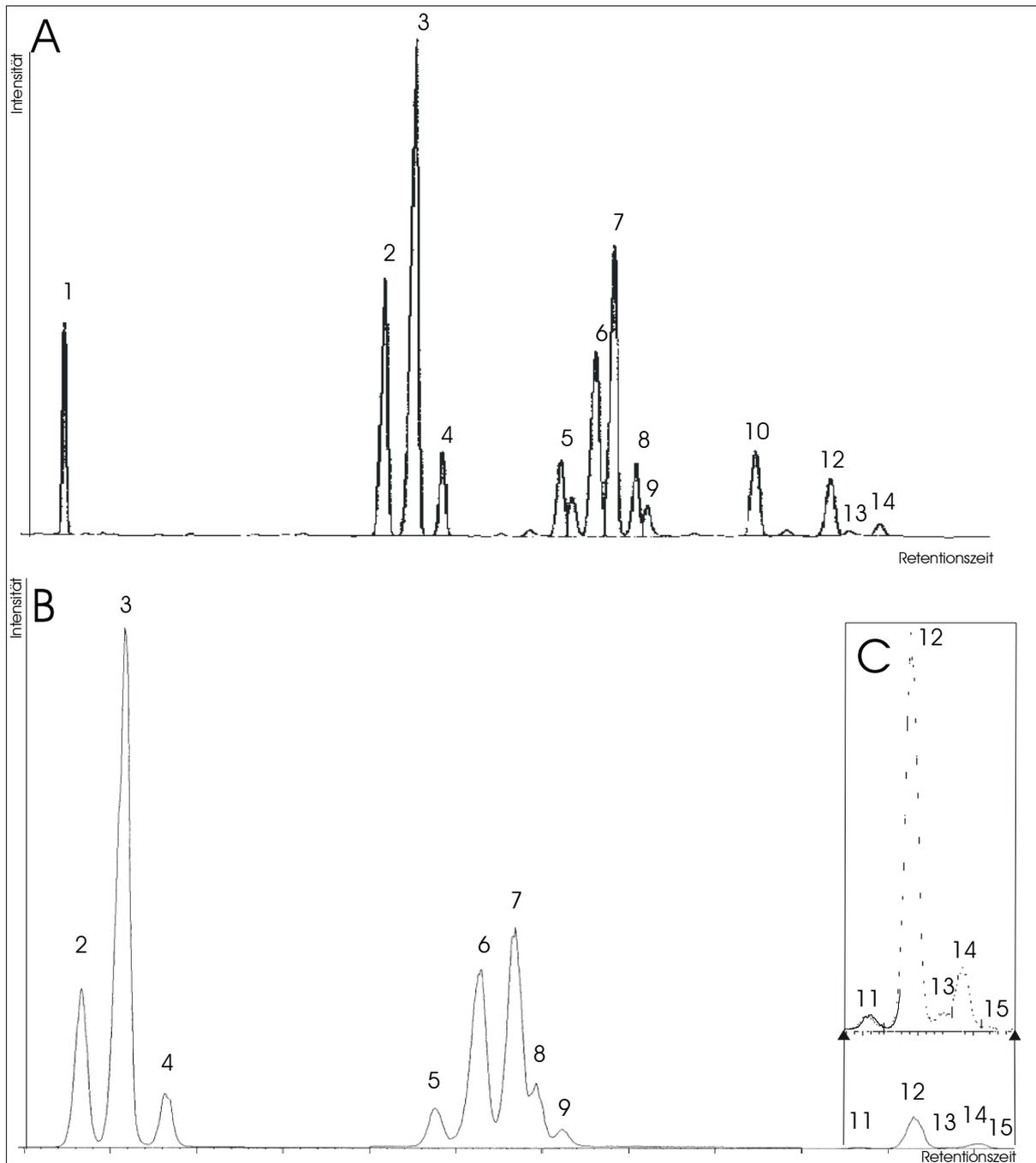


Abb. 3.10: Chromatogrammvergleich (der Probe ALKOR159 Filter13) A – GC-FID zu B – GC-MS mit chemischer Ionisation: 1) $C_{36}H_{74}$ 2) $C_{37:4}$ Me 3) $C_{37:3}$ Me 4) $C_{37:2}$ Me 5) $C_{38:4}$ 6) $C_{38:3}$ Et 7) $C_{38:3}$ Me 8) $C_{38:2}$ Et 9) $C_{38:2}$ Me 10) $C_{40}H_{82}$ 11) $C_{39:4}$ 12) $C_{39:3}$ Et 13) $C_{39:3}$ Me 14) $C_{39:2}$ Et 9) $C_{39:2}$ Me, an Hand derselben Probe.

Anhang zu Kap. 4

Tab. A4.01: Konzentrationsabhängigkeit des $U_{37}^{K'}$ -Indexes am GC-MS aufgezeigt mittels Messungen von Alkenonstandards.

Alkenonkonzentration	$U_{37}^{K'}$		
	=0,2	=0,5	=0,8
100	0,14	0,58	0,87
80	0,12	0,6	0,87
61,5	0,11	0,59	0,85
40	0,11	0,56	0,84
30	0,11	0,53	0,82
20	0,12	0,52	0,81
10	0,13	0,51	0,8
5	0,15	0,5	0,8
2,5	0,17	0,51	0,8
1	0,19	0,53	0,8
0,5	0,23	0,52	0,76
0,2	0,29	0,52	0,81
0,1	0,26	0,6	x

Tab. A4.02-1: GC-FID – GC-MS-Vergleich mittels Standardsubstanzen (in einer Konzentration von 10ppm und 61,5ppm).

$U_{37}^{K'}$	10ppm	61,5ppm
0,1	0,05	0,09
0,3	0,34	0,43
0,4	0,33	0,44
0,6	0,63	0,67
0,7	0,76	0,79
0,9	0,96	0,96

Tab. A4.02-2: GC-FID – GC-MS-Vergleich mittels Umweltproben (ALKOR159- und POS259-Datensatz).

$U_{37}^{K'}$	Alkor159	$U_{37}^{K'}$	POS259
0,12	0,10	0,39	0,42
0,12	0,11	0,43	0,43
0,12	0,21	0,43	0,44
0,15	0,12	0,43	0,43
0,16	0,14	0,44	0,42
0,18	0,15	0,45	0,46
0,20	0,44	0,48	0,49
0,20	0,20	0,48	0,61
0,21	0,43	0,49	0,51
0,22	0,23	0,49	0,52
0,23	0,23	0,51	0,59
0,23	0,22	0,54	0,59
0,23	0,23	0,55	0,70
0,24	0,23	0,60	0,70
0,24	0,22	0,65	0,87
0,24	0,24	0,66	0,82
0,24	0,24	0,67	0,74

Tab. A4.02-3: GC-FID – GC-MS-Vergleich mittels Umweltproben (ALKOR159- und POS259-Datensatz).

U_{37}^k	Alkor159	U_{37}^k	POS259
0,24	0,23	0,67	0,74
0,25	0,44	0,68	0,76
0,25	0,46	0,69	0,75
0,25	0,24	0,69	0,74
0,25	0,23	0,70	0,75
0,26	0,26	x	x
0,27	0,28	x	x
0,28	0,26	x	x
0,28	0,25	x	x
0,29	0,25	x	x
0,29	0,26	x	x
0,31	0,26	x	x

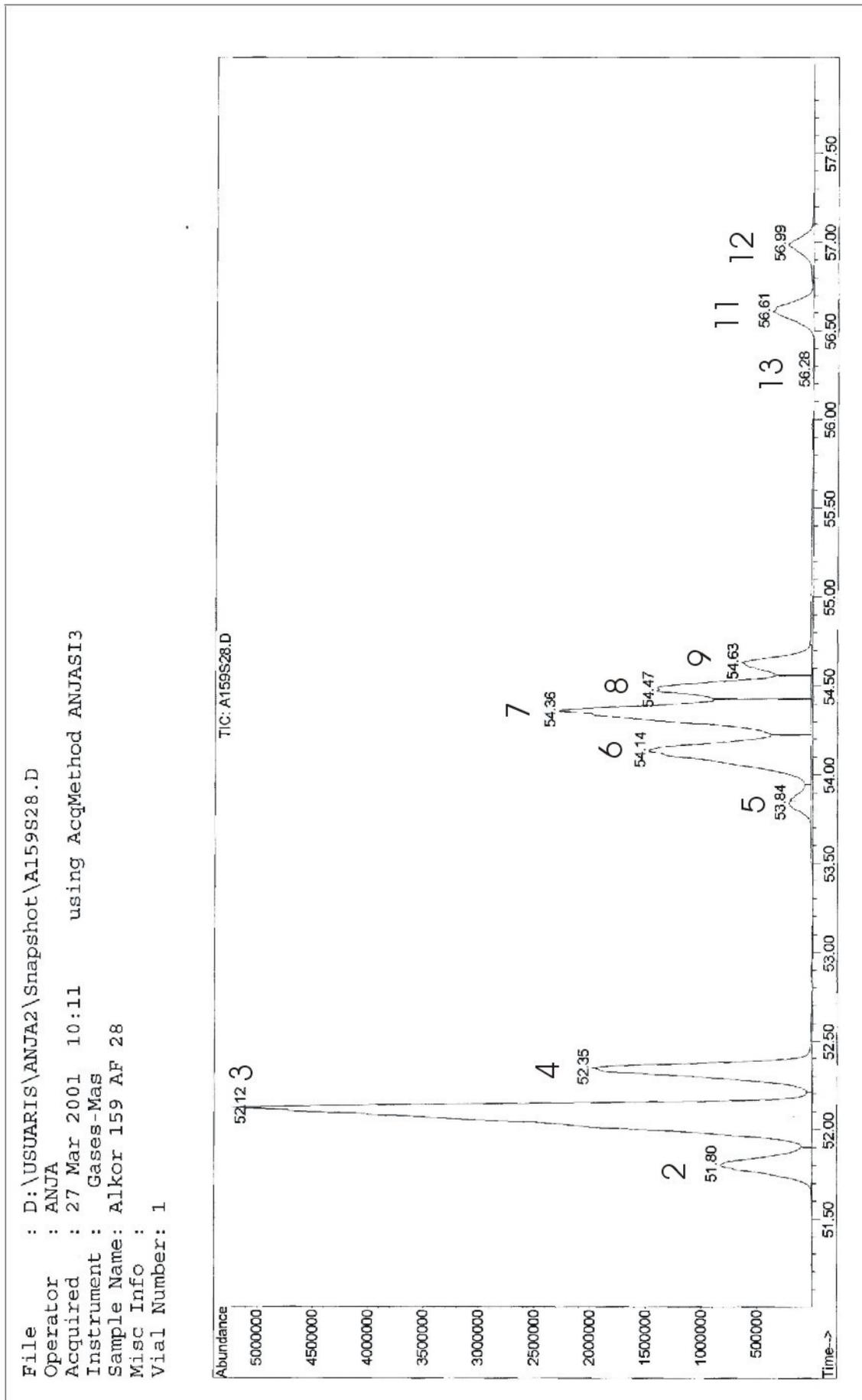


Abb. 4.04: GC-MS-Chromatogramm der Probe ALKOR159 AF28 im Zeitintervall von 51 min bis 58 min.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

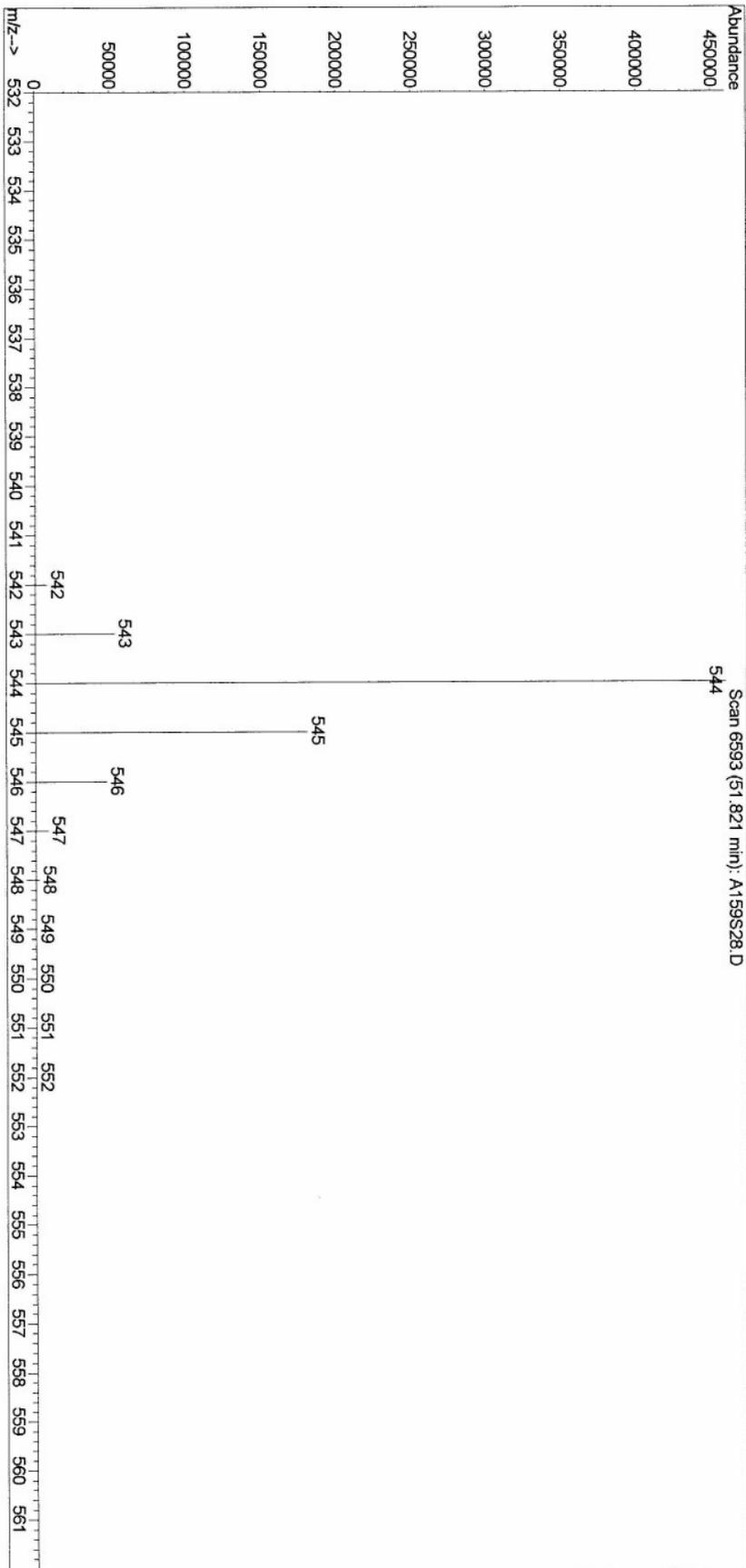


Abb. 4.06: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{37:4}-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJASI3
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

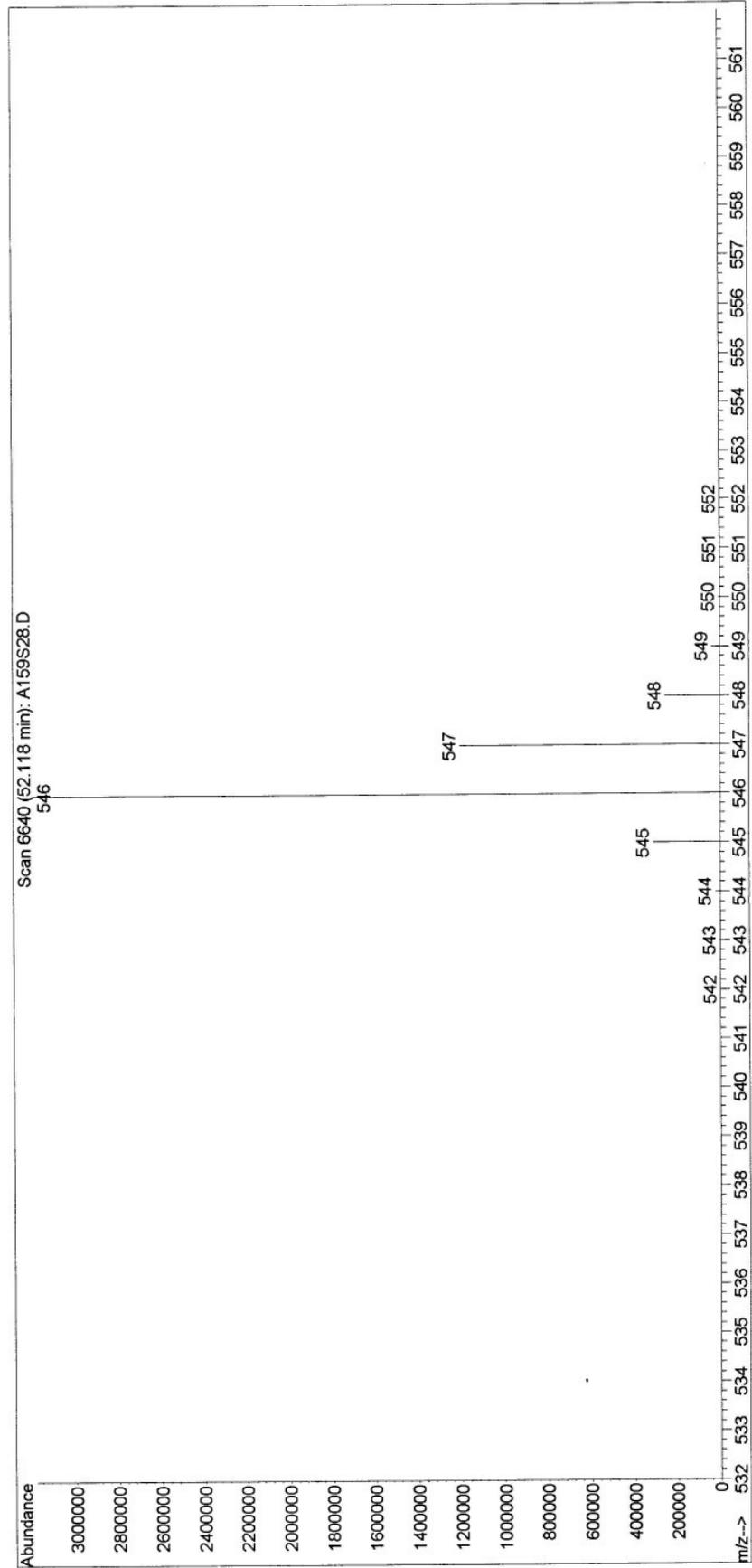


Abb. 4.07: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{37:3}-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

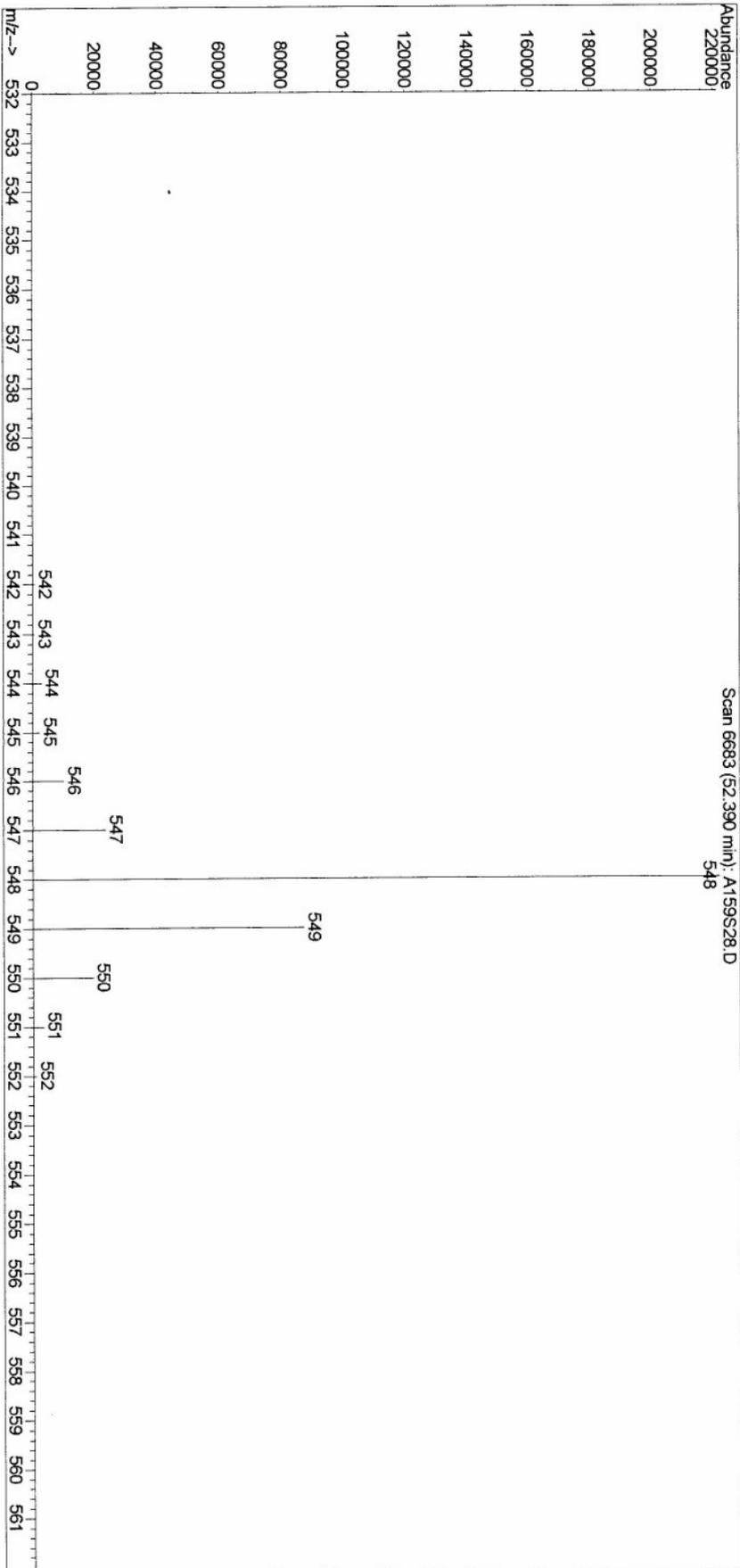


Abb. 4.08: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: $C_{37:2}$ -Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

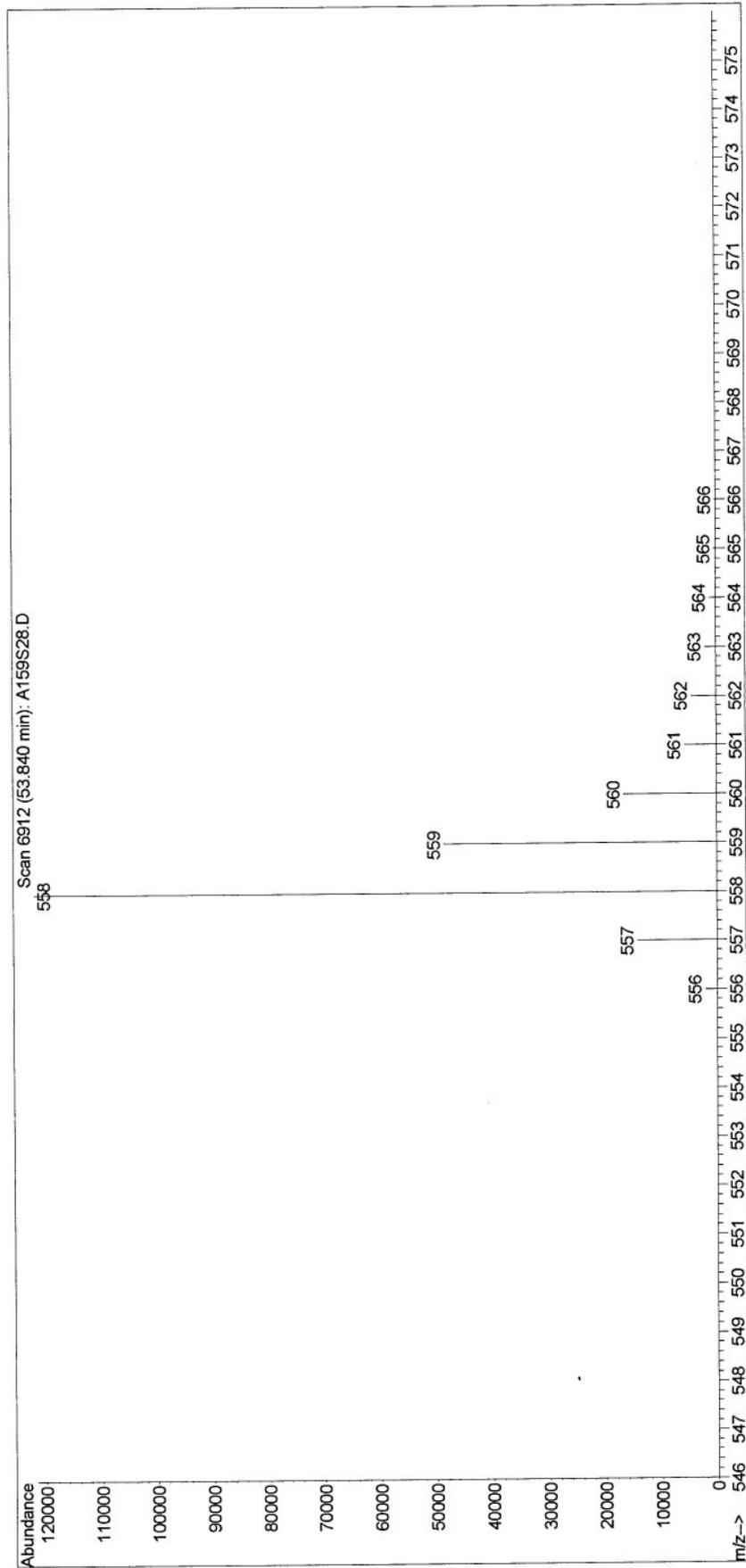


Abb. 4.09: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{38:4}Me-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
 Operator : ANJA
 Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
 Instrument : Gases-Mas
 Sample Name: Alkor 159 AF 28
 Misc Info :
 Vial Number: 1

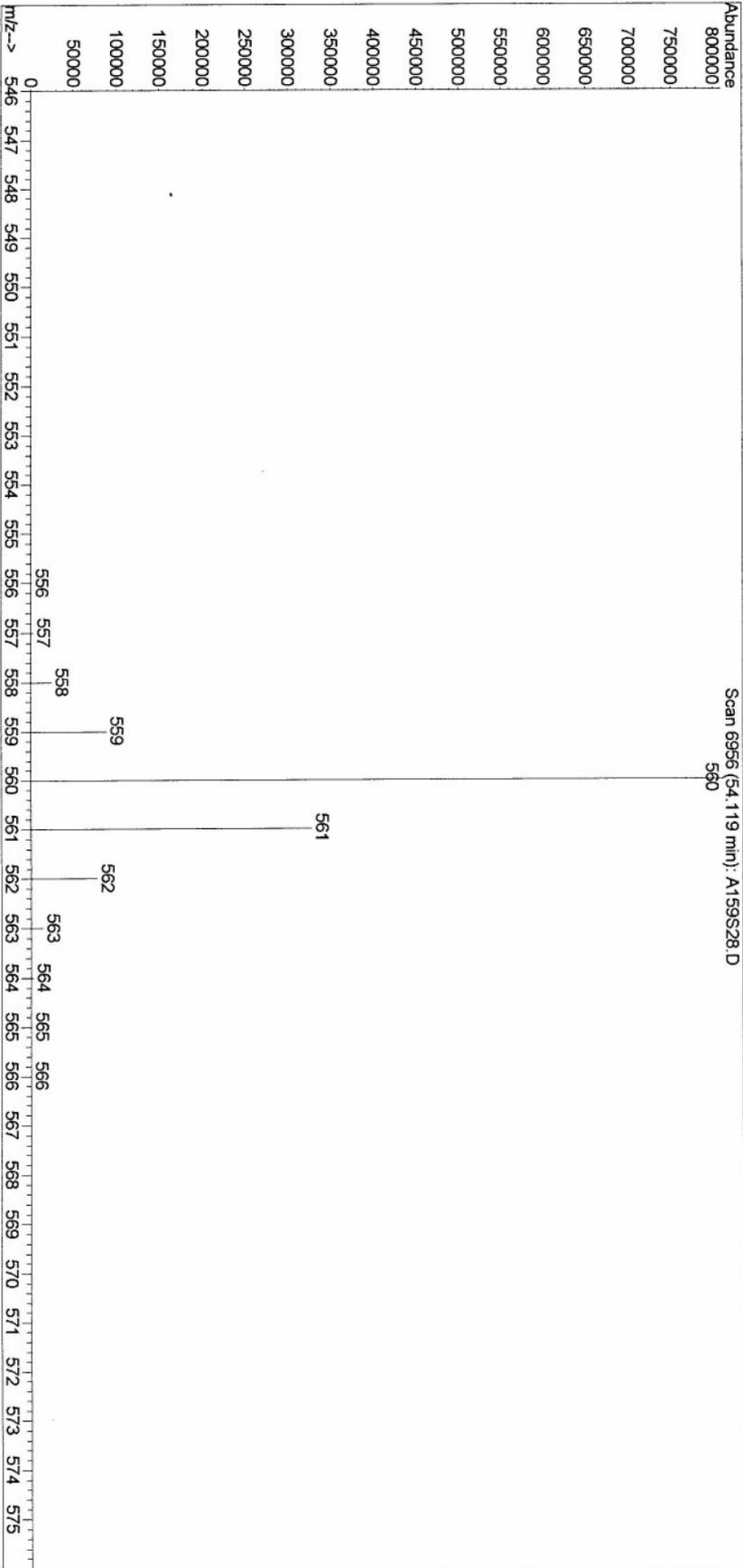


Abb. 4.10: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{38:3}Et-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

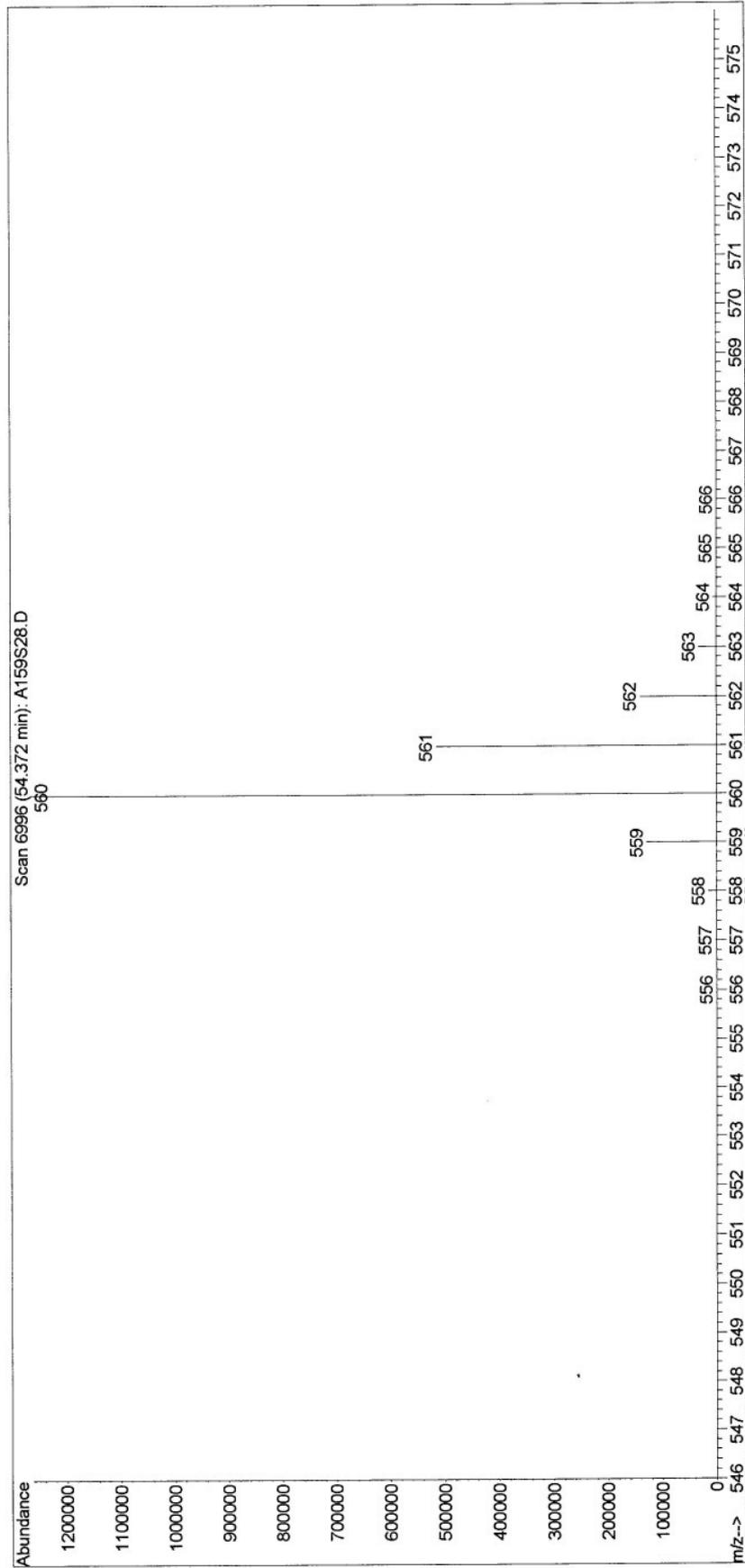


Abb. 4.11: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: $C_{38:3}$ Me-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

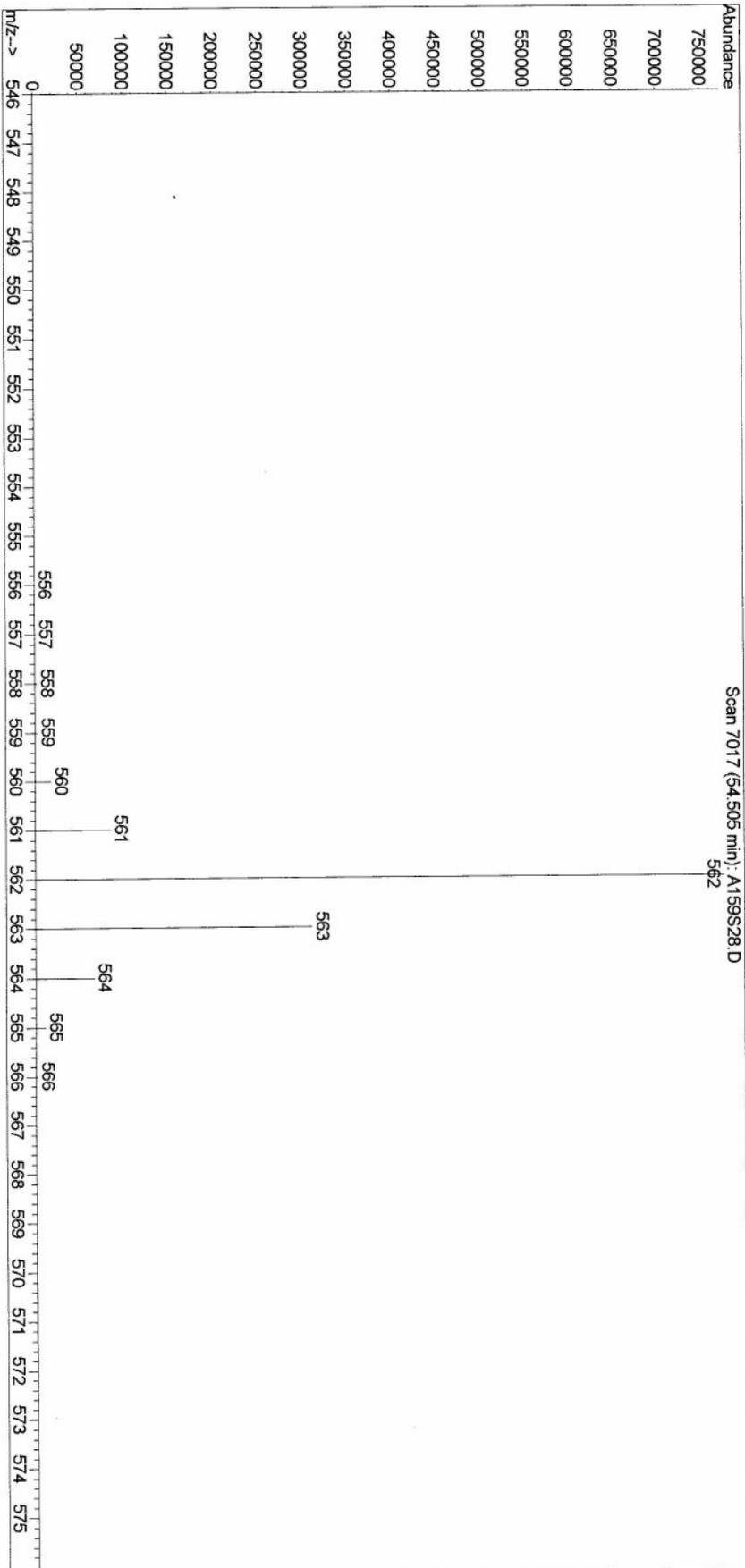


Abb. 4.12: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{38:2}Et-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

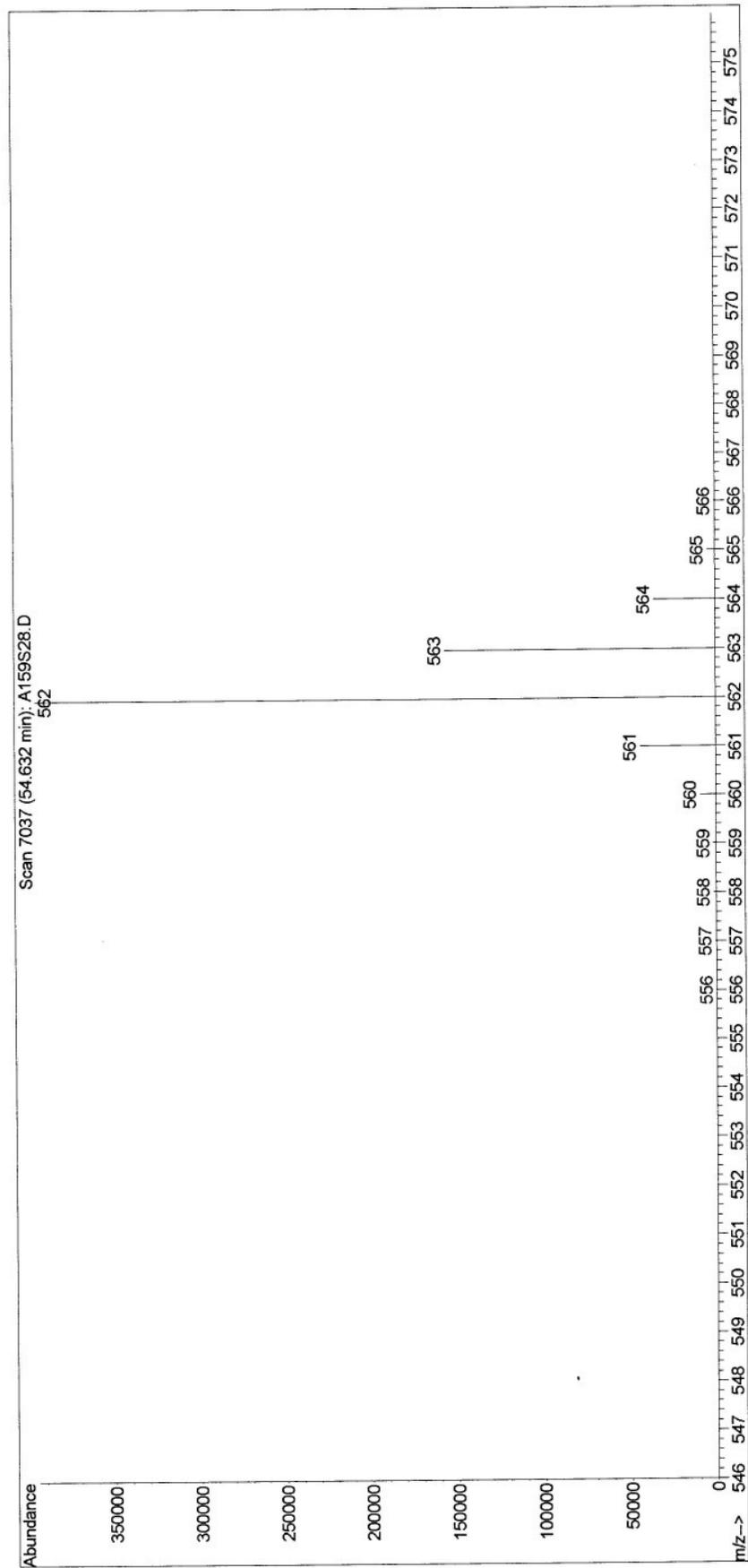


Abb. 4.13: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{38:2}Me-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

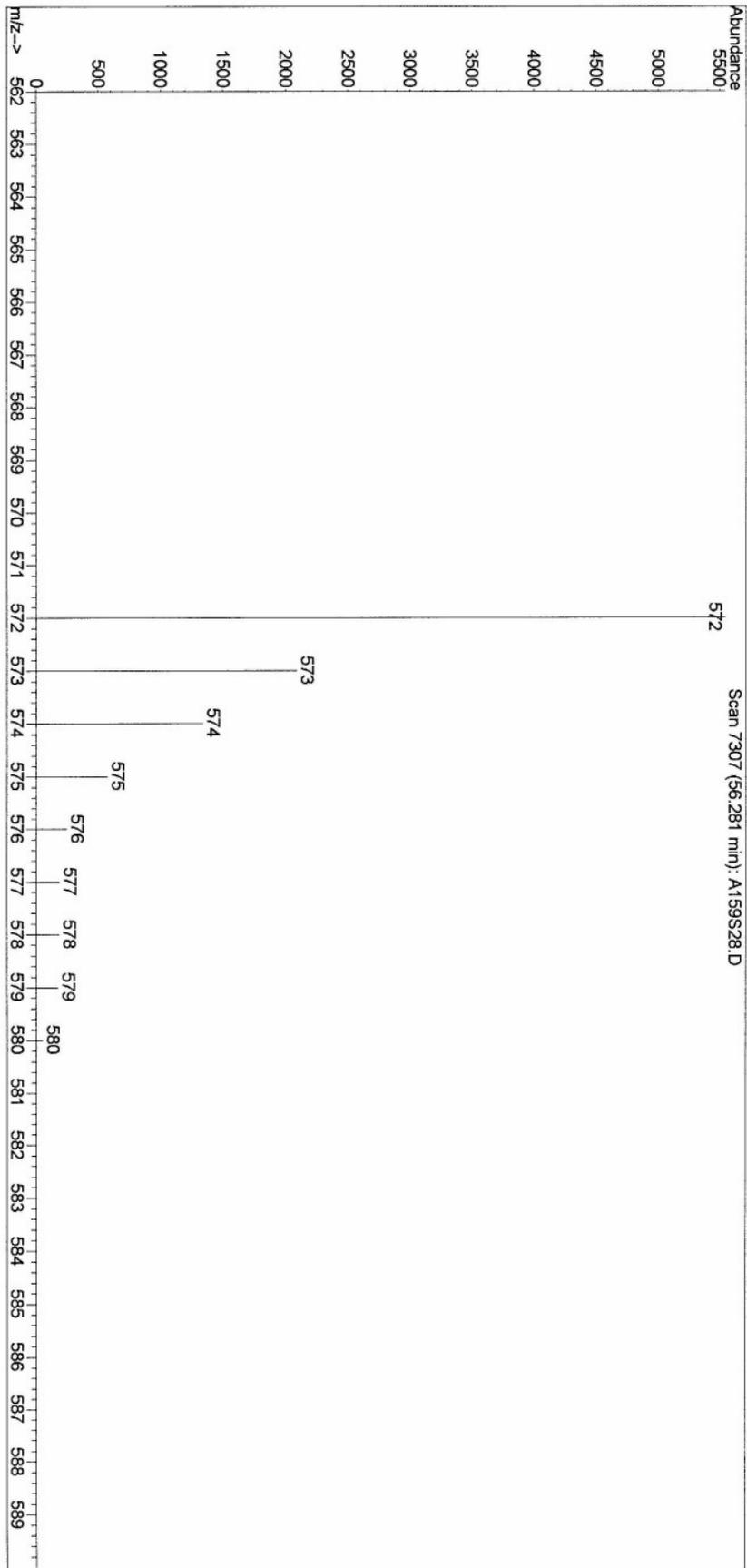


Abb. 4.14: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{39,4}Me-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJASI3
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

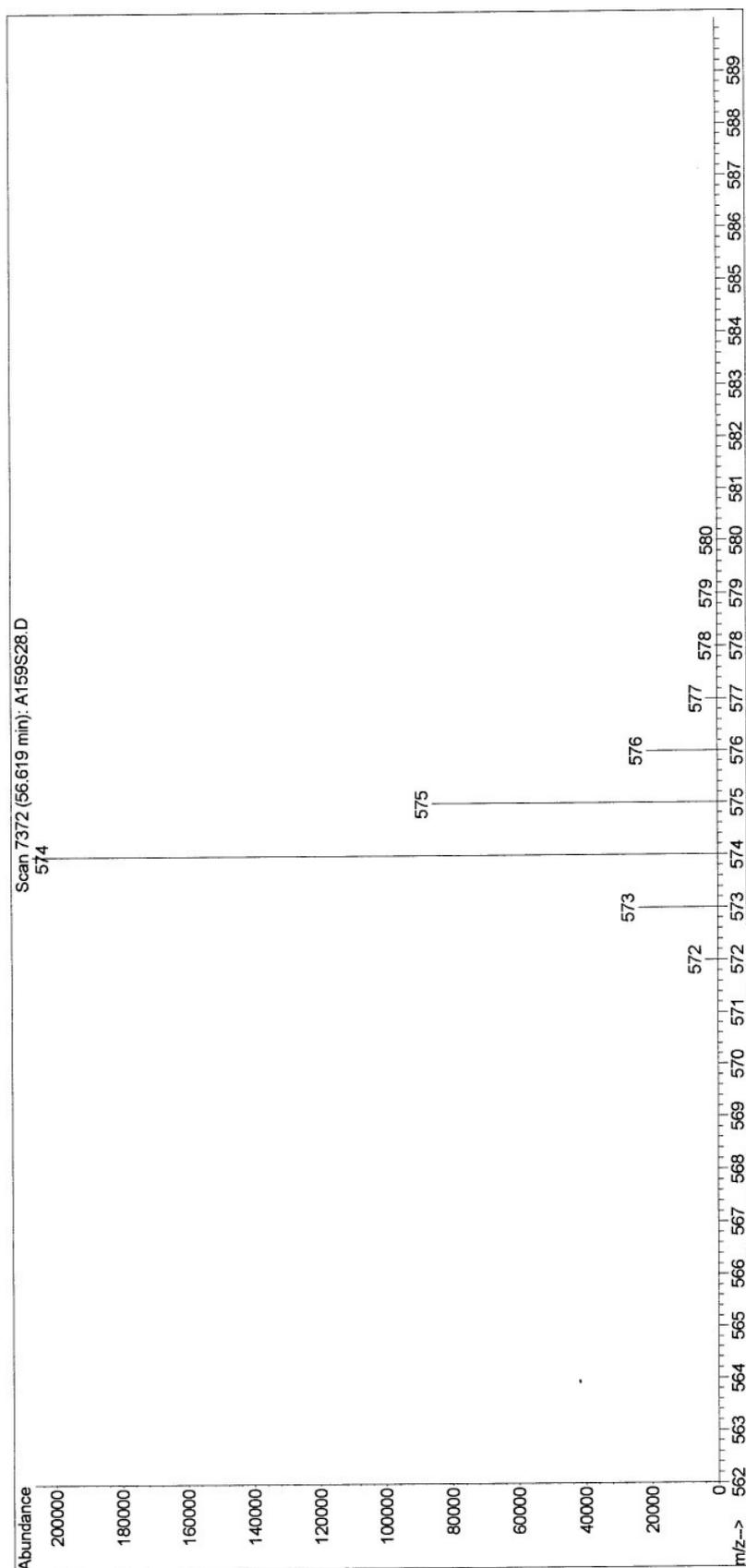


Abb. 4.15: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{39:3}-Alkenon.

File : D:\USUARIS\ANJA2\Snapshot\A159S28.D
Operator : ANJA
Acquired : 27 Mar 2001 10:11 using AcqMethod ANJAS13
Instrument : Gases-Mas
Sample Name: Alkor 159 AF 28
Misc Info :
Vial Number: 1

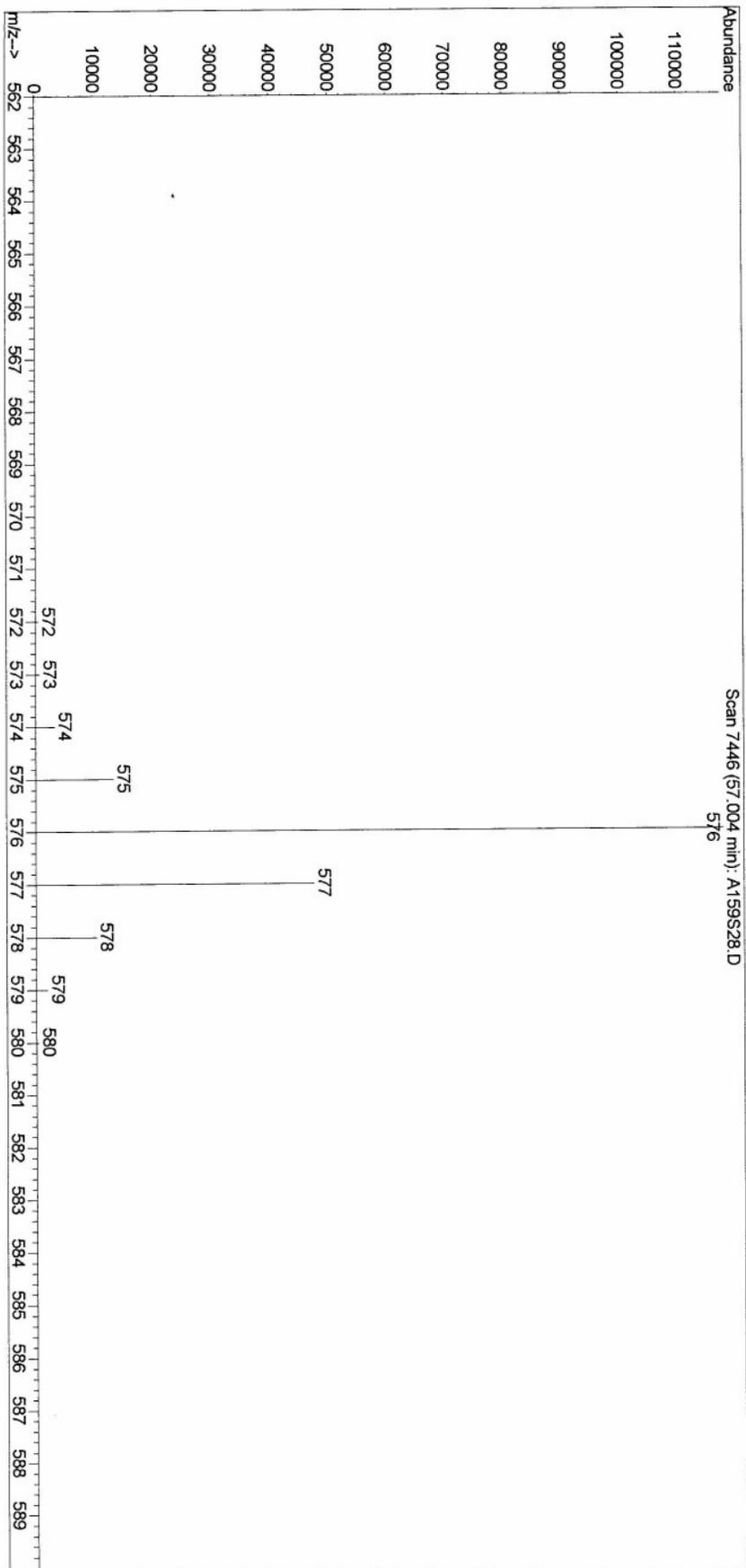


Abb. 4.16: Auszug aus den Messprotokollen vom GC-MS zur Bestimmung der Alkenone: C_{39:2}-Alkenon.

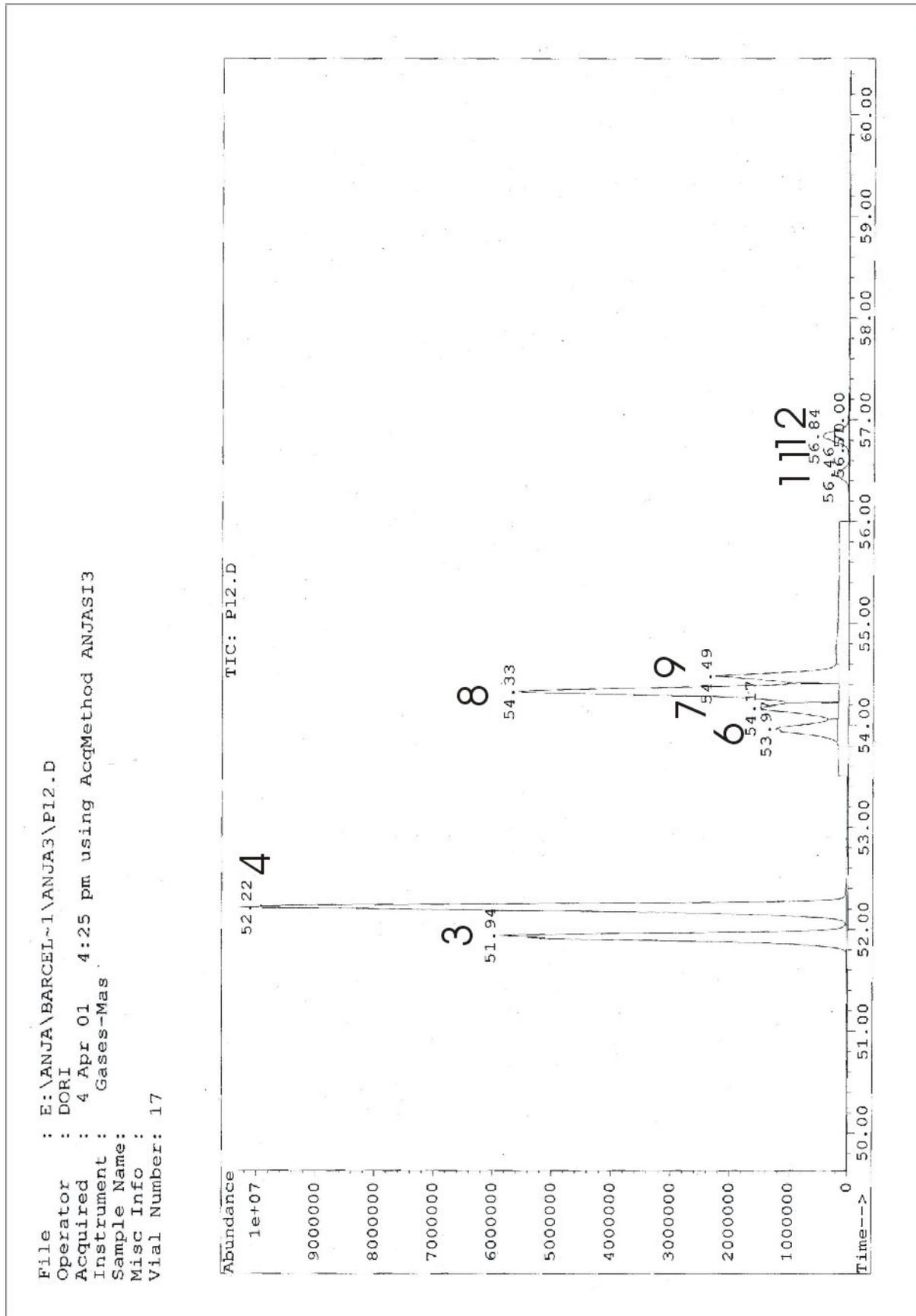


Abb. 4.18: GC-MS-Chromatogramm der Probe Pos259 PF3 im Zeitintervall von 50 min bis 61 min.

Tab. A4.20-1: Daten zu Abb. 4.20: GC-FID – GC-MS–Vergleich mittels Umweltproben (ALKOR159- und POS259-Datensatz).

Probe	U_{37}^k		U_{37}^k	
	FID-GC	GC-MS	FID-GC	GC-MS
Alkor159 AF5	0,14	0,44	0,25	0,44
Alkor159 AF6	0,12	0,44	0,2	0,44
Alkor159 AF7	x	0,27	0,21	0,43
Alkor159 AF8	0,08	0,36	0,25	0,46
Alkor159 AF9	0,07	0,13	0,29	0,25
Alkor159 AF10	0,24	0,12	0,24	0,23
Alkor159 AF12	-0,11	-0,06	0,15	0,12
Alkor159 AF13	-0,21	-0,14	0,12	0,1
Alkor159 AF18	-0,14	-0,05	0,12	0,11
Alkor159 AF19	0,12	0,06	0,12	0,21
Alkor159 AF20	-0,07	-0,02	0,18	0,15
Alkor159 AF21	-0,09	-0,02	0,16	0,14
Alkor159 AF22	0,13	0,15	0,31	0,26
Alkor159 AF23	0,09	0,13	0,28	0,26
Alkor159 AF24	x	0,16	x	0,32
Alkor159 AF25	0,09	0,16	0,27	0,28
Alkor159 AF26	0,09	0,14	0,29	0,26
Alkor159 AF27	0,07	0,12	0,23	0,23
Alkor159 AF28	0,07	0,1	0,24	0,23
Alkor159 AF29	0,07	0,09	0,24	0,22
Alkor159 AF33	0,05	0,09	0,23	0,22
Alkor159 AF34	0,07	0,11	0,24	0,24
Alkor159 AF35	0,07	0,12	0,22	0,23
Alkor159 AF36	0,02	0,05	0,2	0,2
Alkor159 AF37	0,11	0,14	0,25	0,24
Alkor159 AF38	0,07	0,11	0,23	0,23
Alkor159 AF39	0,19	0,14	0,24	0,24
Alkor159 AF40	0,13	0,16	0,26	0,26
Alkor159 AF41	0,09	0,13	0,25	0,23
Alkor159 AF42	0,15	0,17	0,28	0,25
POS259 PF1	x	x	0,7	0,75
POS259 PF2	x	x	0,67	0,74
POS259 PF3	x	x	0,69	0,74
POS259 PF4	x	x	0,68	0,76
POS259 PF5	x	x	0,69	0,75
POS259 PF6	x	x	0,67	0,74
POS259 PF7	x	x	0,66	0,82
POS259 PF8	x	x	0,65	0,87
POS259 PF9	x	x	0,6	0,7
POS259 PF10	x	x	0,54	0,59
POS259 PF11	x	x	0,55	0,7
POS259 PF12	x	x	0,48	0,61
POS259 PF13	x	x	0,49	0,52
POS259 PF14	x	x	0,51	0,59
POS259 PF15	x	x	0,49	0,51
POS259 PF16	x	x	0,48	0,49

Tab. A4.20-2: Daten zu Abb. 4.20: GC-FID – GC-MS–Vergleich mittels Umweltproben (ALKOR159- und POS259-Datensatz).

Probe	U_{37}^k		U_{37}^k	
	FID-GC	GC-MS	FID-GC	GC-MS
POS259 PF16	x	x	0,45	0,46
POS259 PF17	x	x	0,43	0,43
POS259 PF18	x	x	0,44	0,42
POS259 PF19	x	x	0,43	0,44
POS259 PF20	x	x	0,43	0,43
POS259 PF21	x	x	0,39	0,42

Tab. A4.21-1: Daten zu Abb. 4.21: Alkenonkonzentration der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. $C_{37:4}$	Konz. $C_{37:3}$	Konz. $C_{37:2}$
	ng/l	ng/l	ng/l
Alkor159 AF1	x	33	x
Alkor159 AF2	x	13	x
Alkor159 AF3	5	21	x
Alkor159 AF4	2	22	x
Alkor159 AF5	3	20	7
Alkor159 AF6	2	19	5
Alkor159 AF7	3	12	3
Alkor159 AF8	1	7	2
Alkor159 AF9	8	28	11
Alkor159 AF10	x	13	4
Alkor159 AF22	4	19	8
Alkor159 AF23	4	18	7
Alkor159 AF24	x	20	x
Alkor159 AF25	5	23	9
Alkor159 AF26	3	14	5
Alkor159 AF27	21	109	33
Alkor159 AF28	30	150	46
Alkor159 AF29	170	850	266
Alkor159 AF33	62	278	83
Alkor159 AF34	271	1340	414
Alkor159 AF35	347	1812	523
Alkor159 AF36	272	1271	317
Alkor159 AF37	117	745	242
Alkor159 AF38	169	891	260
Alkor159 AF39	43	875	275
Alkor159 AF40	62	392	136
Alkor159 AF41	26	133	44
Alkor159 AF42	6	38	15

Tab. A4.21-2: Daten zu Abb. 4.21: Alkenonkonzentration der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. C _{38:4}	Konz. C _{38:3} Et	Konz. C _{38:3} Me	Konz. C _{38:2} Et	Konz. C _{38:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Alkor159 AF1	x	4	7	4	6
Alkor159 AF2	x	7	4	7	x
Alkor159 AF3	4	27	12	27	3
Alkor159 AF4	4	22	14	22	2
Alkor159 AF5	x	x	16	x	x
Alkor159 AF6	x	x	9	x	x
Alkor159 AF7	x	x	8	x	x
Alkor159 AF8	x	x	7	x	x
Alkor159 AF9	2	6	15	6	3
Alkor159 AF10	x	3	10	3	1
Alkor159 AF22	3	5	11	5	3
Alkor159 AF23	x	4	12	4	4
Alkor159 AF24	x	x	11	x	x
Alkor159 AF25	x	x	11	x	x
Alkor159 AF26	x	4	8	4	3
Alkor159 AF27	5	21	56	21	21
Alkor159 AF28	7	35	75	35	19
Alkor159 AF29	85	207	414	207	109
Alkor159 AF33	14	67	158	67	39
Alkor159 AF34	51	273	754	273	181
Alkor159 AF35	111	400	747	400	175
Alkor159 AF36	67	226	610	226	114
Alkor159 AF37	55	166	285	166	76
Alkor159 AF38	38	179	441	179	90
Alkor159 AF39	58	203	363	203	87
Alkor159 AF40	20	95	195	95	53
Alkor159 AF41	5	37	83	37	43
Alkor159 AF42	5	5	20	5	8

Tab. A4.21-3: Daten zu Abb. 4.21: Alkenonkonzentration der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. C _{39:4}	Konz. C _{39:3} Et	Konz. C _{39:3} Me	Konz. C _{39:2} Et	Konz. C _{39:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Alkor159 AF1	x	x	x	x	x
Alkor159 AF2	x	x	x	x	x
Alkor159 AF3	x	x	x	x	x
Alkor159 AF4	x	x	x	x	x
Alkor159 AF5	x	x	x	x	x
Alkor159 AF6	x	x	x	x	x
Alkor159 AF7	x	x	x	x	x
Alkor159 AF8	x	x	x	x	x
Alkor159 AF9	x	3	x	x	x
Alkor159 AF10	x	3	x	x	x

Tab. A4.21-4: Daten zu Abb. 4.21: Alkenonkonzentration der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. C _{39:4}	Konz. C _{39:3} Et	Konz. C _{39:3} Me	Konz. C _{39:2} Et	Konz. C _{39:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Alkor159 AF22	x	x	x	x	x
Alkor159 AF23	x	x	x	x	x
Alkor159 AF24	x	x	x	x	x
Alkor159 AF25	x	x	x	x	x
Alkor159 AF26	x	x	x	x	x
Alkor159 AF27	x	10	x	5	x
Alkor159 AF28	x	17	x	8	x
Alkor159 AF29	x	93	x	47	x
Alkor159 AF33	x	37	6	14	x
Alkor159 AF34	17	135	20	77	x
Alkor159 AF35	x	179	x	89	x
Alkor159 AF36	x	113	x	52	x
Alkor159 AF37	x	72	x	36	5
Alkor159 AF38	x	90	x	41	x
Alkor159 AF39	x	81	x	44	x
Alkor159 AF40	x	35	x	20	x
Alkor159 AF41	x	16	x	8	x
Alkor159 AF42	x	4	x	x	x

Tab. A4.21-5: Daten zu Abb. 4.21: Alkenonkonzentration der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe aus der Wassersäule	Konz. C _{37:4}	Konz. C _{37:3}	Konz. C _{37:2}
	ng/l	ng/l	ng/l
Alkor159 AF19	x	13	2
Alkor159 AF20	42	132	29
Alkor159 AF21	34	105	20
Alkor159 AF45	x	10	2
Alkor159 AF46	9	1	28
Alkor159 AF47	55	138	120

Tab. A4.21-6: Daten zu Abb. 4.21: Alkenonkonzentration der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe aus der Wassersäule	Konz. C _{38:4}	Konz. C _{38:3} Et	Konz. C _{38:3} Me	Konz. C _{38:2} Et	Konz. C _{38:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Alkor159 AF19	x	6	7	x	x
Alkor159 AF20	7	45	58	22	8
Alkor159 AF21	5	35	46	18	8
Alkor159 AF45	x	x	x	x	x
Alkor159 AF46	4	16	16	8	3
Alkor159 AF47	100	327	243	123	49

Tab. A4.21-7: Daten zu Abb. 4.21: Alkenonkonzentration der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe aus der Wassersäule	Konz. C _{39:4}	Konz. C _{39:3} Et	Konz. C _{39:3} Me	Konz. C _{39:2} Et	Konz. C _{39:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Alkor159 AF19	x	x	x	x	x
Alkor159 AF20	x	10	x	5	x
Alkor159 AF21	x	9	x	3	x
Alkor159 AF45	x	x	x	x	x
Alkor159 AF46	x	x	x	x	x
Alkor159 AF47	x	x	x	x	x

Tab. A4.21-8: Daten zu Abb. 4.21: U_{3X}^K -Indizes der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe	U_{37}^k	U_{37}^k	U_{38}^k Et	U_{38}^k Et	U_{38}^k Me	U_{38}^k	U_{38}^k
Alkor159 AF1	x	x	x	0,15	0,46	x	0,25
Alkor159 AF2	x	x	x	0,41	x	x	x
Alkor159 AF3	-0,18	x	0,46	0,61	0,18	0,40	0,50
Alkor159 AF4	-0,10	x	0,43	0,59	0,12	0,35	0,45
Alkor159 AF5	0,14	0,25	x	x	x	x	x
Alkor159 AF6	0,12	0,20	x	x	x	x	x
Alkor159 AF7	x	0,21	x	x	x	x	x
Alkor159 AF8	0,08	0,25	x	x	x	x	x
Alkor159 AF9	0,07	0,29	0,19	0,34	0,17	0,18	0,26
Alkor159 AF10	x	0,24	x	0,35	0,12	x	0,22
Alkor159 AF22	0,13	0,31	0,13	0,37	0,24	0,18	0,30
Alkor159 AF23	0,09	0,28	x	0,32	0,24	x	0,28
Alkor159 AF24	x	x	x	x	x	x	x
Alkor159 AF25	0,09	0,27	x	x	x	x	x
Alkor159 AF26	0,09	0,29	x	0,34	0,31	x	0,32
Alkor159 AF27	0,07	0,23	0,29	0,42	0,27	0,28	0,33
Alkor159 AF28	0,07	0,24	0,30	0,41	0,20	0,25	0,30
Alkor159 AF29	0,07	0,24	0,19	0,38	0,21	0,20	0,30
Alkor159 AF33	0,05	0,23	0,29	0,39	0,20	0,24	0,29
Alkor159 AF34	0,07	0,24	0,31	0,41	0,19	0,24	0,28
Alkor159 AF35	0,07	0,22	0,23	0,34	0,19	0,21	0,28
Alkor159 AF36	0,02	0,20	0,23	0,36	0,16	0,19	0,25
Alkor159 AF37	0,11	0,25	0,20	0,34	0,21	0,21	0,28
Alkor159 AF38	0,07	0,23	0,27	0,37	0,17	0,22	0,27
Alkor159 AF39	0,19	0,24	0,24	0,37	0,19	0,22	0,29
Alkor159 AF40	0,13	0,26	0,31	0,43	0,21	0,26	0,32
Alkor159 AF41	0,09	0,25	0,34	0,42	0,34	0,34	0,37
Alkor159 AF42	0,15	0,28	-0,03	0,23	0,29	0,14	0,26

Tab. A4.21-9: Daten zu Abb. 4.21: U_{3X}^K -Indizes der Fahrt ALKOR159 (Skagerrak, Mai 2000).

Probe	$U_{39}^k \text{Et}$	$U_{39}^k \text{Et}$	$U_{39}^k \text{Me}$	U_{39}^k	U_{39}^k
Alkor159 AF1	x	x	x	x	x
Alkor159 AF2	x	x	x	x	x
Alkor159 AF3	x	x	x	x	x
Alkor159 AF4	x	x	x	x	x
Alkor159 AF5	x	x	x	x	x
Alkor159 AF6	x	x	x	x	x
Alkor159 AF7	x	x	x	x	x
Alkor159 AF8	x	x	x	x	x
Alkor159 AF9	x	0,36	x	x	x
Alkor159 AF10	0,27	0,29	x	x	x
Alkor159 AF22	x	0,38	x	x	x
Alkor159 AF23	x	0,35	x	x	x
Alkor159 AF24	x	x	x	x	x
Alkor159 AF25	x	x	x	x	x
Alkor159 AF26	x	0,37	x	x	x
Alkor159 AF27	0,34	0,37	x	0,32	x
Alkor159 AF28	0,34	0,37	0,27	0,34	0,36
Alkor159 AF29	0,33	0,36	0,26	0,33	0,35
Alkor159 AF33	0,33	0,36	x	x	x
Alkor159 AF34	0,34	0,37	0,26	0,34	0,36
Alkor159 AF35	0,33	0,37	0,32	0,33	0,37
Alkor159 AF36	0,28	0,32	0,30	0,28	0,32
Alkor159 AF37	0,32	0,37	0,24	0,32	0,36
Alkor159 AF38	0,32	0,35	0,27	0,32	0,34
Alkor159 AF39	0,34	0,37	0,37	0,34	0,37
Alkor159 AF40	0,36	0,39	0,33	0,36	0,39
Alkor159 AF41	0,33	0,37	0,28	0,33	0,37
Alkor159 AF42	x	0,39	x	x	x

Tab. A4.22-1: Alkenonkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. $C_{37:3}$	Konz. $C_{37:2}$
	ng/l	ng/l
POS259-PF1	8	20
POS259-PF2	13	27
POS259-PF3	12	26
POS259-PF4	15	31
POS259-PF5	16	35
POS259-PF6	31	63
POS259-PF7	40	77
POS259-PF8	48	91
POS259-PF9	76	116
POS259-PF10	16	18
POS259-PF11	34	41
POS259-PF12	26	24

Tab. A4.22-2: Alkenonkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. C _{37:3}	Konz. C _{37:2}
	ng/l	ng/l
POS259-PF13	7	6
POS259-PF14	4	4
POS259-PF15	12	12
POS259-PF16	3	2
POS259-PF17	8	6
POS259-PF18	7	6
POS259-PF19	21	16
POS259-PF20	24	18
POS259-PF21	33	25
POS259-PF22	20	13
POS267AF01	19	18
POS267AF02	19	14
POS267AF03	113	84
POS267AF04	102	82
POS267AF05	112	130
POS267AF06	17	21
POS283-2AF01	95	106
POS283-2AF02	71	76
POS283-2AF03	22	30
POS283-2AF05	32	51
POS283-2AF06	56	81
POS283-2AF07	23	56
POS283-2AF08	41	102
POS283-2AF09	28	57
POS283-2AF10	37	61
POS283-2AF11	66	96
POS283-2AF12	35	52
POS283-2AF13	72	96
POS283-2AF27	40	54
POS283-2AF28	92	130
POS283-2AF29	154	149
POS283-2AF30	133	150

Tab. A4.22-3: Alkenonkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. C _{38:4}	Konz. C _{38:3} Et	Konz. C _{38:3} Me	Konz. C _{38:2} Et	Konz. C _{38:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
POS259-PF1	x	4	5	16	9
POS259-PF2	x	4	7	x	20
POS259-PF3	x	4	6	18	11
POS259-PF4	x	5	7	23	12
POS259-PF5	x	5	8	25	13

Tab. A4.22-4: Alkenonkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. C _{38:4}	Konz. C _{38:3} Et	Konz. C _{38:3} Me	Konz. C _{38:2} Et	Konz. C _{38:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
POS259-PF6	x	9	15	43	25
POS259-PF7	x	12	19	54	31
POS259-PF8	x	15	24	67	36
POS259-PF9	x	8	35	107	37
POS259-PF10	x	5	8	14	7
POS259-PF11	x	11	15	29	13
POS259-PF12	x	9	11	17	8
POS259-PF13	x	3	2	4	2
POS259-PF14	x	x	x	x	x
POS259-PF15	x	5	5	8	3
POS259-PF16	x	1	1	2	1
POS259-PF17	x	4	2	4	1
POS259-PF18	x	4	2	4	1
POS259-PF19	x	9	7	9	3
POS259-PF20	x	11	8	12	4
POS259-PF21	x	16	12	16	5
POS259-PF22	x	7	7	8	3
POS267AF01	x	6	5	10	4
POS267AF02	x	6	7	9	5
POS267AF03	x	31	36	50	27
POS267AF04	x	30	36	51	31
POS267AF05	x	29	43	92	49
POS267AF06	x	4	6	15	8
POS283-2AF01	x	27	33	59	32
POS283-2AF02	x	17	18	53	22
POS283-2AF03	x	6	9	27	12
POS283-2AF05	x	11	16	44	19
POS283-2AF06	x	14	21	58	30
POS283-2AF07	x	5	8	36	20
POS283-2AF08	x	6	13	55	36
POS283-2AF09	6	x	10	34	19
POS283-2AF10	x	x	x	x	x
POS283-2AF11	x	19	26	66	34
POS283-2AF12	x	11	12	35	17
POS283-2AF13	x	22	21	63	28
POS283-2AF27	x	14	10	38	14
POS283-2AF28	x	22	26	72	33
POS283-2AF29	x	38	47	97	45
POS283-2AF30	x	30	40	89	42

Tab. A4.22-5: Alkenkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe von der Wasseroberfläche	Konz. C _{39:3}	Konz. C _{39:2}
	ng/l	ng/l
POS259-PF1	1	4
POS259-PF2	1	4
POS259-PF3	1	4
POS259-PF4	1	5
POS259-PF5	1	6
POS259-PF6	2	10
POS259-PF7	3	13
POS259-PF8	5	16
POS259-PF9	6	18
POS259-PF10	1	3
POS259-PF11	3	6
POS259-PF12	0	3
POS259-PF13	0	1
POS259-PF14	x	x
POS259-PF15	1	1
POS259-PF16	0	0
POS259-PF17	1	0
POS259-PF18	0	0
POS259-PF19	1	1
POS259-PF20	1	1
POS259-PF21	2	2
POS259-PF22	1	1
POS267AF01	1	2
POS267AF02	2	2
POS267AF03	8	8
POS267AF04	7	10
POS267AF05	9	20
POS267AF06	1	3
POS283-2AF01	10	10
POS283-2AF02	5	9
POS283-2AF03	2	5
POS283-2AF05	4	10
POS283-2AF06	4	12
POS283-2AF07	2	7
POS283-2AF08	2	12
POS283-2AF09	2	8
POS283-2AF10	2	7
POS283-2AF11	6	13
POS283-2AF12	3	7
POS283-2AF13	5	10
POS283-2AF27	3	6
POS283-2AF28	5	12
POS283-2AF29	8	14
POS283-2AF30	7	14

Tab. A4.22-6: Alkenonkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe aus der Wassersäule	Konz. C _{37:3}	Konz. C _{37:2}
	ng/l	ng/l
POS267AF09	18	26
POS283-2AF04	22	25
POS283-2AF26	24	34

Tab. A4.22-7: Alkenonkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe aus der Wassersäule	Konz. C _{38:4}	Konz. C _{38:3} Et	Konz. C _{38:3} Me	Konz. C _{38:2} Et	Konz. C _{38:2} Me
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
POS267AF09	1	5	6	23	12
POS283-2AF04	x	7	8	18	9
POS283-2AF26	x	10	8	31	18

Tab. A4.22-8: Alkenonkonzentration der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe aus der Wassersäule	Konz. C _{39:3}	Konz. C _{39:2}
	ng/l	ng/l
POS267AF09	x	x
POS283-2AF04	9	2
POS283-2AF26	18	2

Tab. A4.22-9: U_{3X}^K -Indizes der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe	U_{37}^K	U_{38}^K Et	U_{38}^K Me	U_{38}^K	U_{39}^K Et	U_{39}^K Me	U_{39}^K
POS259-PF1	0,7	0,82	0,66	0,75	0,89	x	x
POS259-PF2	0,67	x	0,75	x	0,86	x	x
POS259-PF3	0,69	0,81	0,65	0,74	0,88	x	x
POS259-PF4	0,68	0,83	0,64	0,75	0,9	x	x
POS259-PF5	0,69	0,83	0,64	0,75	0,89	x	x
POS259-PF6	0,67	0,83	0,62	0,74	0,88	x	x
POS259-PF7	0,66	0,81	0,62	0,73	0,86	0,81	0,86
POS259-PF8	0,65	0,82	0,61	0,73	0,89	0,73	0,88
POS259-PF9	0,6	0,93	0,51	0,77	0,84	x	x
POS259-PF10	0,54	0,73	0,48	0,61	0,74	x	x
POS259-PF11	0,55	0,72	0,46	0,61	0,75	0,7	0,75
POS259-PF12	x	0,65	0,42	0,55	0,71	0,7	0,71
POS259-PF13	0,49	0,62	0,43	0,55	0,63	0,62	0,63
POS259-PF14	0,51	x	x	x	0,6	x	x
POS259-PF15	0,49	0,6	0,4	0,52	0,62	0,57	0,61

Tab. A4.22-10: U_{3X}^K -Indizes der Fahrten Pos259 (April 2000), Pos267 (Januar 2001), Pos268 (Februar 2001), Pos283-2 Februar 2002) im Madeirabecken.

Probe	U_{37}^K	U_{38Et}^K	U_{38Me}^K	U_{38}^K	U_{39Et}^K	U_{39Me}^K	U_{39}^K
POS259-PF16	0,48	0,56	0,39	0,5	0,57	0,42	0,56
POS259-PF17	0,45	0,5	0,36	0,46	0,53	0,43	0,52
POS259-PF18	0,43	0,51	0,33	0,45	0,52	0,54	0,52
POS259-PF19	0,44	0,51	0,29	0,43	0,52	0,49	0,52
POS259-PF20	0,43	0,51	0,34	0,45	0,53	0,51	0,53
POS259-PF21	0,43	0,51	0,29	0,43	0,5	0,51	0,5
POS259-PF22	0,39	0,52	0,31	0,44	0,5	x	x
POS267AF01	0,48	0,63	0,44	0,57	x	x	0,65
POS267AF02	0,43	0,59	0,42	0,52	x	x	0,52
POS267AF03	0,43	0,62	0,43	0,53	x	x	0,5
POS267AF04	0,45	0,63	0,46	0,56	x	x	0,58
POS267AF05	0,54	0,76	0,53	0,66	x	x	0,69
POS267AF06	0,55	0,78	0,54	0,68	x	x	0,71
POS268AF10	0,56	0,78	0,56	0,69	x	x	0,71
POS268AF19	0,61	0,84	0,62	0,76	x	x	0,77
POS268AF20	0,6	0,83	0,64	0,75	x	x	0,77
POS268AF21	0,69	0,88	0,7	0,81	x	x	0,82
POS268AF22	0,69	0,89	0,72	0,82	x	x	0,82
POS268AF24	0,71	0,89	0,75	0,83	x	x	0,85
POS268AF25	0,67	0,88	0,65	0,8	x	x	0,81
POS268AF26	0,61	0,84	0,66	0,77	x	x	0,64
POS268AF27	0,59	0,83	0,65	0,76	x	x	0,7
POS283-2AF01	0,53	0,69	0,5	0,6	x	x	0,51
POS283-2AF02	0,52	0,76	0,54	0,68	x	x	0,63
POS283-2AF03	0,58	0,81	0,56	0,71	x	x	0,76
POS283-2AF05	0,62	0,81	0,55	0,71	x	x	0,71
POS283-2AF06	0,59	0,8	0,59	0,71	x	x	0,74
POS283-2AF07	0,71	0,88	0,71	0,81	x	x	0,83
POS283-2AF08	0,71	0,9	0,73	0,83	x	x	0,84
POS283-2AF09	0,67	x	0,65	0,84	x	x	0,81
POS283-2AF10	0,62	x	x	x	x	x	0,8
POS283-2AF11	0,59	0,77	0,57	0,69	x	x	0,7
POS283-2AF12	0,6	0,75	0,57	0,68	x	x	0,67
POS283-2AF13	0,57	0,75	0,57	0,68	x	x	0,66
POS283-2AF27	0,58	0,73	0,58	0,68	x	x	0,64
POS283-2AF28	0,59	0,77	0,57	0,69	x	x	0,69
POS283-2AF29	0,49	0,72	0,49	0,63	x	x	0,63
POS283-2AF30	0,53	0,75	0,51	0,65	x	x	0,65

Tab. 4.04-2: C_{org}-Gehalte der Oberflächenproben.

Probe	C _{org} -Gehalte	Probe	C _{org} -Gehalte	Probe	C _{org} -Gehalte
Alkor159 AF1	248,97	POS259-PF13	123,227	POS283-2AF26	53,18
Alkor159 AF2	278,34	POS259-PF14	250,843	POS283-2AF27	35,50
Alkor159 AF3	267,6	POS259-PF15	245,583	POS283-2AF28	x
Alkor159 AF4	285,42	POS259-PF16	64,533	POS283-2AF29	x
Alkor159 AF5	258,72	POS259-PF17	182,448	POS283-2AF30	x
Alkor159 AF6	365,44	POS259-PF18	197,115		
Alkor159 AF7	237,98	POS259-PF19	296,843		
Alkor159 AF8	212,4	POS259-PF20	466,295		
Alkor159 AF9	233,16	POS259-PF21	449,219		
Alkor159 AF10	386,58	POS259-PF22	143,811		
Alkor159 AF12	177,24	POS267AF01	70,94		
Alkor159 AF13	x	POS267AF02	61,94		
Alkor159 AF18	89,06	POS267AF03	x		
Alkor159 AF19	x	POS267AF04	x		
Alkor159 AF20	135,44	POS267AF05	x		
Alkor159 AF21	89,85	POS267AF06	x		
Alkor159 AF22	206,25	POS267AF09	29,73		
Alkor159 AF23	570,62	POS268AF10	54,55		
Alkor159 AF24	646,74	POS268AF11	x		
Alkor159 AF25	667,62	POS268AF12	x		
Alkor159 AF26	540,24	POS268AF13	x		
Alkor159 AF27	598,48	POS268AF14	99,44		
Alkor159 AF28	383,18	POS268AF15	75,27		
Alkor159 AF29	389,26	POS268AF17	66,62		
Alkor159 AF33	521,9	POS268AF18	120,00		
Alkor159 AF34	505	POS268AF19	x		
Alkor159 AF35	581,22	POS268AF20	x		
Alkor159 AF36	798,08	POS268AF21	x		
Alkor159 AF37	297,18	POS268AF22	x		
Alkor159 AF38	277,28	POS268AF23	100,81		
Alkor159 AF39	346,92	POS268AF24	x		
Alkor159 AF40	327,78	POS268AF25	x		
Alkor159 AF41	639,3	POS268AF26	x		
Alkor159 AF42	409,08	POS268AF27	x		
Alkor159 AF46	x	POS268AF28	118,21		
Alkor159 AF47	x	POS283-2AF01	77,75		
POS259-PF1	104,175	POS283-2AF02	57,54		
POS259-PF2	161,817	POS283-2AF03	48,84		
POS259-PF3	131,150	POS283-2AF04	56,25		
POS259-PF4	194,811	POS283-2AF05	54,74		
POS259-PF5	122,986	POS283-2AF06	44,02		
POS259-PF6	186,692	POS283-2AF07	87,99		
POS259-PF7	160,177	POS283-2AF08	34,68		
POS259-PF8	183,925	POS283-2AF09	44,52		
POS259-PF9	287,539	POS283-2AF10	40,31		
POS259-PF10	134,724	POS283-2AF11	39,39		
POS259-PF11	166,815	POS283-2AF12	34,79		
POS259-PF12	157,029	POS283-2AF13	36,37		

Tab. A4.24-1: SPM und Chlorophyllgehalte aller Oberflächenproben.

Probe	SPM	Chla
	mg/l	µg/l
Alkor159 AF1	x	0,39
Alkor159 AF2	1,36	0,89
Alkor159 AF3	1,32	0,79
Alkor159 AF4	1,50	0,94
Alkor159 AF5	1,56	0,59
Alkor159 AF6	3,06	0,60
Alkor159 AF7	2,10	0,56
Alkor159 AF8	2,56	0,54
Alkor159 AF9	2,46	0,55
Alkor159 AF10	3,16	0,99
Alkor159 AF11	1,62	x
Alkor159 AF12	0,81	1,46
Alkor159 AF13	1,43	x
Alkor159 AF18	0,61	0,75
Alkor159 AF19	1,14	x
Alkor159 AF20	0,92	0,83
Alkor159 AF21	0,95	0,50
Alkor159 AF22	0,86	0,57
Alkor159 AF23	3,84	1,68
Alkor159 AF24	6,28	2,05
Alkor159 AF25	3,02	3,59
Alkor159 AF26	9,02	3,91
Alkor159 AF27	5,08	2,69
Alkor159 AF28	2,50	0,80
Alkor159 AF29	2,24	0,86
Alkor159 AF33	4,42	1,82
Alkor159 AF34	4,22	1,57
Alkor159 AF35	5,20	0,49
Alkor159 AF36	6,50	1,33
Alkor159 AF37	2,44	1,22
Alkor159 AF38	13,04	1,42
Alkor159 AF39	3,20	0,88
Alkor159 AF40	3,34	0,55
Alkor159 AF41	8,44	1,45
Alkor159 AF42	3,02	0,80
POS259-PF1	x	0,23
POS259-PF2	x	0,17
POS259-PF3	x	0,13
POS259-PF4	x	0,28
POS259-PF5	x	0,61
POS259-PF6	x	0,53
POS259-PF7	x	0,26
POS259-PF8	x	0,80
POS259-PF9	x	1,23
POS259-PF10	x	0,22
POS259-PF11	x	0,69
POS259-PF12	x	0,94
POS259-PF13	x	0,46
POS259-PF14	x	0,92

Tab. A4.24-2: SPM und Chlorophyllgehalte aller Oberflächenproben.

Probe	SPM	Chla
	mg/l	µg/l
POS259-PF15	x	1,21
POS259-PF16	x	0,49
POS259-PF17	x	0,98
POS259-PF18	x	1,10
POS259-PF19	x	2,72
POS259-PF20	x	4,04
POS259-PF21	x	4,74
POS259-PF22	x	1,60
POS267AF01	0,76	0,17
POS267AF02	0,79	0,18
POS267AF09	0,48	0,28
POS268AF10	0,33	0,16
POS268AF11	x	0,14
POS268AF12	x	0,15
POS268AF13	x	0,14
POS268AF23	0,33	x
POS268AF28	1,24	x
POS283-2AF01	0,44	0,29
POS283-2AF02	0,41	0,32
POS283-2AF03	0,44	0,29
POS283-2AF04	0,52	x
POS283-2AF05	0,47	0,21
POS283-2AF06	0,48	0,22
POS283-2AF07	0,34	0,13
POS283-2AF08	0,45	0,31
POS283-2AF09	0,67	0,20
POS283-2AF10	0,38	0,16
POS283-2AF11	0,44	0,24
POS283-2AF12	0,38	0,34
POS283-2AF13	0,53	0,34
POS283-2AF26	0,46	0,36
POS283-2AF27	0,58	x
POS283-2AF28	0,48	0,26
POS283-2AF29	0,43	0,26
POS283-2AF30	x	0,22

Tab. A4.25-1: Temperatur, $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C_{37} -Alkenone sowie vom POC von den Oberflächenproben.

Probe	T	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:3}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:2}$	$\delta^{13}\text{C}$ von C_{bulk}
	°C	‰	‰	‰
POS259 PF1	19,04	-28,850	-29,453	-23,378
POS259 PF2	19,12	-28,696	-27,814	-23,587
POS259 PF3	18,98	-28,501	-28,305	-23,560
POS259 PF4	18,94	-29,357	-28,204	-23,590
POS259 PF5	18,91	-28,970	-27,925	-23,818
POS259 PF6	18,77	-29,161	-27,872	-23,939
POS259 PF7	18,46	-29,764	-28,409	-23,853

Tab. A4.25-2: Temperatur, $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C_{37} -Alkenone sowie vom POC POC von den Oberflächenproben.

Probe	T	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:3}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:2}$	$\delta^{13}\text{C}$ von C_{bulk}
	°C	‰	‰	‰
POS259 PF8	18,47	-29,416	-28,191	-23,337
POS259 PF9	18,32	-26,801	-26,874	-23,370
POS259 PF10	18,66	-31,375	-29,201	-23,728
POS259 PF11	18,8	-28,060	-26,666	-23,074
POS259 PF12	18,15	-29,054	-26,854	-22,421
POS259 PF13	16,65	-28,323	-26,671	-23,006
POS259 PF14	15,38	-29,513	-27,406	-24,260
POS259 PF15	15,55	-28,340	-25,890	-24,287
POS259 PF16	15,42	-27,359	-25,548	-23,604
POS259 PF17	15,04	-27,759	-26,485	-24,364
POS259 PF18	14,73	-27,983	-26,394	-24,251
POS259 PF19	14,66	-27,417	-25,759	-24,330
POS259 PF20	14,6	-27,317	-26,069	-24,160
POS259 PF21	14,4	-26,472	-26,298	-23,634
POS259 PF22	14,23	-26,137	-24,854	-23,148
POS267 AF1	15,21	-26,952	-25,066	-23,879
POS267 AF2	17,02	-29,089	-27,203	-23,600
POS267 AF3	16,62	-27,356	-25,515	-23,573
POS267 AF4	17,27	-28,250	-25,767	-23,476
POS267 AF5	18,13	-27,822	-25,503	-23,530
POS267 AF6	18,63	-28,872	-25,476	-22,647
POS267 AF9	18,81	-26,472	-24,815	x
POS268 AF10	18,3	-28,833	-26,248	-25,362
POS268 AF11	18,97	-27,987	-26,145	-24,875
POS268 AF12	18,97	-27,534	-25,223	-25,508
POS268 AF13	19,03	-29,799	-26,531	-25,066
POS268 AF14	17,95	-26,900	-25,774	-25,332
POS268 AF15	17,23	-24,617	-25,632	-25,653
POS268 AF16	16,58	-26,291	-26,538	-27,781
POS268 AF17	17,72	-26,014	-25,350	-25,656
POS268 AF18	17,18	-27,205	-26,142	-25,349
POS268 AF19	19,75	-26,138	-24,504	-25,445
POS268 AF20	19,5	-30,835	-25,583	-28,058
POS268 AF21	19,4	-30,594	-27,180	-24,048
POS268 AF22	20,35	-29,064	-26,152	-25,580
POS268 AF23	20,69	-30,518	-26,446	-24,298
POS268 AF24	20,25	-27,470	-26,335	-23,314
POS268 AF25	19,6	-25,916	-24,380	-23,444
POS268 AF26	19,5	-26,803	-24,871	-23,519
POS268 AF27	19,25	-28,122	-27,011	-23,445
POS268 AF28	19,11	-27,490	-26,298	-24,933
POS283 AF1	17,25	-26,880	-25,656	-26,412
POS283 AF2	17,3	-27,004	-25,854	-23,658
POS283 AF3	18,21	-28,266	-26,218	-24,600
POS283 AF4	x	-27,086	-26,443	-25,426
POS283 AF5	18,86	-26,838	-25,502	-25,289
POS283 AF6	20,17	-27,419	-25,663	-23,088

Tab. A4.25-3: Temperatur, $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C_{37} -Alkenone sowie vom POC POC von den Oberflächenproben.

Probe	T	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:3}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:2}$	$\delta^{13}\text{C}$ von C_{bulk}
	°C	‰	‰	‰
POS283 AF7	21	-28,756	-26,906	-22,940
POS283 AF8	20,67	-28,084	-25,085	-25,207
POS283 AF9	19,94	-27,118	-25,880	-24,211
POS283 AF10	19,67	-25,888	-23,432	-24,500
POS283 AF11	18,96	-28,764	-25,276	-24,671
POS283 AF12	18,59	-28,841	-25,693	-24,543
POS283 AF13	18,44	-28,492	-25,157	-24,249
POS283 AF26	18,4	-28,830	-26,601	-24,687
POS283 AF27	18,44	-28,277	-25,988	-24,057
POS283 AF28	18,83	-30,680	-27,507	-24,082
POS283 AF29	19,39	-30,581	-26,790	-23,677
POS283 AF30	19,38	-29,651	-25,587	-23,600

Tab. A4.27: $p\text{CO}_2$ -Werte der gemessenen Oberflächenproben.

Probe	$p\text{CO}_2$
	μatm
POS267 AF1	321,1
POS267 AF2	318,5
POS267 AF3	334,0
POS267 AF5	327,3
POS268 AF14	342,3
POS268 AF15	340,1
POS268 AF16	345,3
POS268 AF17	354,9
POS268 AF18	343,5
POS283-2 AF1	347,3
POS283-2 AF2	346,0
POS283-2 AF3	337,9
POS283-2 AF4	348,2
POS283-2 AF6	354,6
POS283-2 AF7	356,7
POS283-2 AF8	354,3
POS283-2 AF9	348,9
POS283-2 AF10	339,6
POS283-2 AF11	338,5
POS283-2 AF12	350,6
POS283-2 AF13	359,4
POS283-2 AF27	340,8
POS283-2 AF28	336,8
POS283-2 AF29	332,0
POS283-2 AF30	348,3

Tab. A4.28: PO₄- und NO₃-Gehalte der gemessenen Oberflächenproben.

Probe	PO ₄	NO ₃
	μM/l	μM/l
POS267 AF1	0,15	1,56
POS267 AF2	0,06	0,4
POS267 AF3	0,03	0,03
POS267 AF4	0,06	0,07
POS267 AF5	0,08	0,34
POS267 AF6	0,04	0,06
POS268 AF10	0,03	0
POS268 AF11	0,03	0,1
POS268 AF12	0,03	0,18
POS268 AF13	0,04	1
POS268 AF14	0,02	0
POS268 AF15	0,03	0,03
POS268 AF16	0,01	0,39
POS268 AF17	0,02	0,32
POS268 AF18	0,01	0,02
POS268 AF19	0,05	0,07
POS268 AF20	0,02	0,01
POS268 AF21	0,04	0,02
POS268 AF22	0,06	0,05
POS268 AF23	0,06	0,01
POS268 AF24	0,07	0,34
POS268 AF25	0,04	0,02
POS268 AF26	0,02	0,07
POS268 AF27	0,03	0,07
POS268 AF28	0,02	0,02
POS283-2 AF1	0,08	0,64
POS283-2 AF2	0,07	0,15
POS283-2 AF3	0,06	0,17
POS283-2 AF4	0,07	0,31
POS283-2 AF5	0,08	0,39
POS283-2 AF6	0,06	0,1
POS283-2 AF7	0,06	0,06
POS283-2 AF8	0,09	0,01
POS283-2 AF9	0,06	0,05
POS283-2 AF10	0,07	0,13
POS283-2 AF11	0,07	0,02
POS283-2 AF12	0,08	0,12
POS283-2 AF13	0,09	0,22
POS283-2 AF27	0,07	0,3
POS283-2 AF28	0,08	0,17
POS283-2 AF29	0,05	0,04
POS283-2 AF30	0,06	0,18

Tab. A4.29-1: Alkenonflüsse der SF-Proben.

Probe	Fluss C _{37:3}	Fluss C _{37:2}
	ng/m ² d	ng/m ² d
F46-1	2810,70	4660,65
F46-2	2473,16	3352,82
F46-3	2157,39	2912,07
F46-4	1462,29	1050,18
F46-5	735,04	760,48
F46-6	510,16	470,31
F46-7	426,67	284,58
F46-8	694,68	930,27
F46-9	793,37	1039,41
F46-10	546,16	828,79
F46-11	18145,26	21967,04
F62-1	69,27	124,37
F62-2	4942,83	4339,54
F62-3	1812,90	2058,09
F62-4	824,22	710,34
F62-5	528,85	439,11
F62-6	175,60	152,75
F62-7	86,87	79,39
F62-8	36,76	74,83
F62-9	50,22	57,65
F53-1	2703,99	2459,82
F53-2	2508,85	2790,06
F53-3	1824,93	2050,67
F53-4	928,48	988,16
F53-5	1143,40	1804,96
F53-6	338,78	385,23
F53-7	308,04	530,53
F53-8	183,39	170,33
F53-9	865,67	983,21
F53-10	468,10	466,81
F55-1	3246,59	2311,83
F55-2	1614,88	1498,50
F55-3	993,35	1382,32
F55-4	789,36	732,04
F55-5	684,37	570,20
F55-6	280,24	261,72
F55-7	293,98	358,61
F55-8	192,90	156,99
F55-9	748,39	775,03
F55-10	479,30	357,19
F55-11	313,81	241,05
F55-12	188,91	101,38
F55-13	94,40	61,21
F55-14	181,38	177,21

Tab. A4.29-2: Alkenonflüsse der SF-Proben.

Probe	Fluss C _{38:3} Et	Fluss C _{38:3} Me	Fluss C _{38:2} Et	Fluss C _{38:2} Me
	ng/m ² d	ng/m ² d	ng/m ² d	ng/m ² d
F46-1	629,37	608,70	3475,52	1587,95
F46-2	397,57	456,15	2160,14	1039,33
F46-3	449,94	405,59	2280,00	1183,89
F46-4	228,95	167,42	860,19	443,82
F46-5	127,50	117,80	652,93	334,02
F46-6	66,20	56,93	369,17	188,93
F46-7	46,53	46,00	228,29	116,00
F46-8	139,33	142,14	592,44	341,75
F46-9	104,45	88,61	718,16	434,24
F46-10	80,34	69,06	618,96	307,84
F46-11	3890,03	4924,81	13941,39	7020,59
F62-1	11,96	13,40	72,43	46,52
F62-2	901,63	531,38	x	x
F62-3	340,92	262,05	x	x
F62-4	117,37	104,79	x	x
F62-5	72,13	67,26	345,67	194,13
F62-6	22,18	21,86	122,22	65,44
F62-7	x	x	x	x
F62-8	x	x	x	x
F62-9	x	x	x	x
F53-1	515,94	723,05	1806,14	923,40
F53-2	550,65	696,29	1992,04	1037,66
F53-3	332,51	38,70	1423,92	717,26
F53-4	215,81	282,69	622,56	409,13
F53-5	279,18	347,55	1508,84	796,51
F53-6	38,38	379,74	422,79	298,18
F53-7	55,69	64,62	335,73	242,95
F53-8	19,50	23,73	116,52	102,95
F53-9	187,25	213,93	687,86	431,87
F53-10	68,07	68,73	268,07	233,22
F55-1	624,70	812,31	1541,65	936,04
F55-2	290,42	354,07	1039,04	596,28
F55-3	209,41	247,28	943,14	544,09
F55-4	130,86	173,63	460,91	323,10
F55-5	114,53	154,44	411,52	287,87
F55-6	38,58	41,06	158,25	139,88
F55-7	53,68	60,65	238,22	173,73
F55-8	24,76	27,38	115,35	72,84
F55-9	167,95	174,76	582,08	319,71
F55-10	70,37	65,89	259,25	144,45
F55-11	64,39	39,17	177,48	110,70
F55-12	16,70	15,76	79,35	46,08
F55-13	13,61	10,44	42,66	30,32
F55-14	27,08	25,35	131,48	76,64

Tab. A4.29-3: Alkenonflüsse der SF-Proben.

Probe	Fluss C _{39:3}	Fluss C _{39:2}
	ng/m ² d	ng/m ² d
F46-1	148,18	763,43
F46-2	131,97	730,73
F46-3	169,96	730,26
F46-4	213,67	287,63
F46-5	69,18	231,81
F46-6	210,72	184,36
F46-7	38,79	98,25
F46-8	388,80	241,07
F46-9	88,24	284,24
F46-10	35,16	169,91
F46-11	1110,74	3104,23
F62-1	2,95	14,16
F62-2	239,53	1620,53
F62-3	87,57	579,34
F62-4	40,06	376,69
F62-5	21,32	123,22
F62-6	7,45	44,19
F62-7	x	x
F62-8	x	x
F62-9	x	x
F53-1	177,80	431,87
F53-2	143,70	460,39
F53-3	118,25	477,40
F53-4	1025,79	238,15
F53-5	95,25	389,60
F53-6	14,57	65,79
F53-7	21,76	93,17
F53-8	8,72	45,30
F53-9	77,79	210,36
F53-10	25,26	102,98
F55-1	161,66	365,68
F55-2	78,96	276,36
F55-3	53,41	195,74
F55-4	33,78	116,38
F55-5	30,29	106,12
F55-6	10,02	53,05
F55-7	12,97	60,90
F55-8	5,70	30,29
F55-9	47,10	163,65
F55-10	50,82	101,38
F55-11	42,40	66,90
F55-12	6,34	31,18
F55-13	2,58	17,17
F55-14	8,21	39,48

Tab. A4.29-4: U_{3X}^K -Indizes der SF-Proben.

Probe	U_{37}^K	U_{38Et}^K	U_{38Me}^K	U_{38}^K	U_{39Et}^K
F46-1	0,62	0,85	0,72	0,8	0,84
F46-2	0,58	0,84	0,69	0,79	0,85
F46-3	0,57	0,84	0,74	0,8	0,81
F46-4	0,42	0,79	0,73	0,77	0,57
F46-5	0,51	0,84	0,74	0,8	0,77
F46-6	0,48	0,85	0,77	0,82	0,47
F46-7	0,4	0,83	0,72	0,79	0,72
F46-8	0,57	0,81	0,71	0,77	0,38
F46-9	0,57	0,87	0,83	0,86	0,76
F46-10	0,6	0,89	0,82	0,86	0,83
F46-11	0,55	0,78	0,59	0,7	0,74
F62-1	0,64	0,86	0,78	0,82	0,83
F62-2	0,47	x	x	x	0,87
F62-3	0,53	x	x	x	0,87
F62-4	0,46	x	x	x	0,9
F62-5	0,45	0,83	0,74	0,79	0,85
F62-6	0,47	0,85	0,75	0,81	0,86
F62-7	0,48	x	x	x	x
F62-8	0,67	x	x	x	x
F62-9	0,53	x	x	x	x
F62-11	0,55	x	x	x	x
F53-1	0,48	0,78	0,56	0,69	0,71
F53-2	0,53	0,78	0,6	0,71	0,76
F53-3	0,53	0,81	0,95	0,85	0,8
F53-4	0,52	0,74	0,59	0,67	0,19
F53-5	0,61	0,84	0,7	0,79	0,8
F53-6	0,53	0,92	0,44	0,63	0,82
F53-7	0,63	0,86	0,79	0,83	0,81
F53-8	0,48	0,86	0,81	0,84	0,84
F53-9	0,53	0,79	0,67	0,74	0,73
F53-10	0,5	0,8	0,77	0,79	0,8
F55-1	0,42	0,71	0,54	0,63	0,69
F55-2	0,48	0,78	0,63	0,72	0,78
F55-3	0,58	0,82	0,69	0,77	0,79
F55-4	0,48	0,78	0,65	0,72	0,78
F55-5	0,45	0,78	0,65	0,72	0,78
F55-6	0,48	0,8	0,77	0,79	0,84
F55-7	0,55	0,82	0,74	0,78	0,82
F55-8	0,45	0,82	0,73	0,78	0,84
F55-9	0,51	0,78	0,65	0,72	0,78
F55-10	0,43	0,79	0,69	0,75	0,67
F55-11	0,43	0,73	0,74	0,74	0,61
F55-12	0,35	0,83	0,75	0,79	0,83
F55-13	0,39	0,76	0,74	0,75	0,87
F55-14	0,49	0,83	0,75	0,8	0,83

Tab. A4.29-5: C_{org}-Gehalte und Trockengewichte der SF-Proben.

Probe	C _{org} -Gehalt	Trocken- gewicht
	mg/m ² d	mg/m ² d
F46-1	9,34	90,46
F46-2	5,60	64,56
F46-3	4,24	49,00
F46-4	1,98	21,88
F46-5	2,60	24,45
F46-6	1,76	18,30
F46-7	1,58	18,35
F46-8	2,76	23,49
F46-9	3,41	31,28
F46-10	2,84	26,30
F46-11	7,34	67,75
F62-1	0,89	8,03
F62-2	6,51	70,37
F62-3	5,41	57,30
F62-4	3,13	30,06
F62-5	2,37	22,07
F62-6	1,72	17,67
F62-7	1,09	12,07
F62-8	1,38	11,90
F62-9	0,83	7,15
F53-1	2,39	49,65
F53-2	3,13	53,39
F53-3	5,40	74,15
F53-4	2,81	49,54
F53-5	1,65	33,86
F53-6	3,33	45,48
F53-7	1,25	29,37
F53-8	0,95	23,92
F53-9	1,65	30,13
F53-10	1,28	23,86
F55-1	2,04	54,18
F55-2	3,07	53,33
F55-3	2,51	71,65
F55-4	1,76	43,73
F55-5	1,22	27,77
F55-6	x	28,84
F55-7	3,03	32,75
F55-8	1,06	27,18
F55-9	1,55	33,48
F55-10	0,81	22,90
F55-11	0,99	24,68
F55-12	0,82	17,23
F55-13	0,58	12,13
F55-14	0,97	21,46

Tab. A4.30: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C_{37} -Alkenone und vom POC aus den SF-Proben.

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:3}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:2}$	$\delta^{13}\text{C}$ von C_{bulk}
	‰	‰	‰
F46-1	-24,323	-24,306	-25,342
F46-2	-21,681	-21,262	-32,813
F46-3	-25,012	-22,722	-29,134
F46-4	-23,866	-22,431	-26,980
F46-5	-25,382	-23,649	-28,091
F46-6	-25,626	-23,048	-27,756
F46-7	-25,146	-24,289	-24,116
F46-8	-24,475	-23,905	-29,743
F46-9	-25,710	-24,939	-30,116
F62-1	-22,984	-22,705	-29,605
F62-2	-21,398	-21,890	-28,864
F62-3	-25,326	-23,713	-24,419
F62-4	-20,479	-23,817	-22,436
F62-5	-25,288	-22,704	-23,361
F62-6	-25,812	-25,381	-24,619
F62-7	-24,902	-25,545	-23,669
F62-8	-26,990	-25,687	x
F62-9	-29,200	-27,962	x
F53-1	-26,680	-25,025	x
F53-2	-26,953	-24,974	x
F53-3	-28,013	-24,919	x
F53-4	-27,568	-24,781	x
F53-5	-28,624	-26,785	x
F53-6	-28,121	-25,994	x
F53-7	-27,563	-29,142	x
F53-8	-28,872	-27,152	x
F53-9	-28,619	-26,965	x
F55-1	-26,376	-25,013	x
F55-2	-27,714	-25,578	x
F55-3	-27,665	-25,276	x
F55-4	-29,182	-24,489	x
F55-5	-27,805	-28,628	x
F55-9	-25,582	-25,584	x
F55-11	-25,357	-25,816	x
F55-13	-27,628	-27,054	x
F55-14	-29,547	-28,290	x

Tab. A4.31-1: Alkenonkonzentrationen aus den Sedimentproben.

Probenteufe	Konz. C _{37:3}	Konz. C _{37:2}
cm	ng/mgTG	ng/mgTG
0-1	1370,33	1700,64
1-2	1225,51	1645,17
2-3	1695,90	1797,96
3-4	2608,80	4217,46
4-5	1761,80	2320,90
5-7	1753,52	2439,82
7-9	1464,49	1909,87
9-11	213,24	347,64
11-13	458,79	694,36
13-15	471,35	687,26
15-17	3616,57	4541,06
17-19	208,29	313,21
19-21	235,88	351,77
21-23	110,38	183,46
23-25	149,91	257,45
25-27	62,52	89,24
27-29	15,36	40,29
29-33	51,67	78,69

Tab. A4.31-2: Alkenonkonzentrationen aus den Sedimentproben.

Probenteufe	Konz. C _{38:3} Et	Konz. C _{38:3} Me	Konz. C _{38:2} Et	Konz. C _{38:2} Me
cm	ng/mgTG	ng/mgTG	ng/mgTG	ng/mgTG
0-1	317,31	416,21	1220,52	576,31
1-2	302,10	392,15	1172,13	494,43
2-3	454,00	463,53	1318,48	571,42
3-4	709,57	777,74	3192,73	1283,92
4-5	498,41	635,12	1711,12	599,98
5-7	492,89	507,71	1793,86	713,93
7-9	411,58	520,04	1359,58	502,05
9-11	75,41	95,61	292,34	84,81
11-13	143,96	209,28	534,91	172,70
13-15	142,51	189,11	572,69	153,47
15-17	1048,24	1136,33	1486,35	x
17-19	71,34	104,50	241,28	79,49
19-21	73,05	107,34	278,47	82,79
21-23	49,79	54,70	151,53	54,28
23-25	47,35	56,18	198,33	65,00
25-27	13,35	19,37	63,38	26,84
27-29	4,32	6,75	23,35	x
29-33	14,18	9,90	65,14	17,82

Tab. A4.31-3: Alkenonkonzentrationen aus den Sedimentproben.

Probenteufe	Konz. C _{39:4}	Konz. C _{39:3}	Konz. C _{39:2}
cm	ng/mgTG	ng/mgTG	ng/mgTG
0-1	528,80	63,65	465,15
1-2	432,47	74,37	358,11
2-3	568,71	97,16	471,55
3-4	1281,27	172,33	1108,95
4-5	619,26	122,54	496,72
5-7	605,37	119,74	485,63
7-9	476,95	98,76	378,19
9-11	110,27	23,30	86,97
11-13	196,45	36,02	160,43
13-15	191,17	37,34	153,82
15-17	1393,46	286,31	1107,14
17-19	88,80	17,61	71,19
19-21	134,62	20,50	114,12
21-23	71,37	10,06	61,31
23-25	70,08	12,11	57,97
25-27	22,61	3,44	19,18
27-29	8,98	8,98	x
29-33	20,78	4,97	15,81

Tab. A4.31-4: U_{3X}^K -Indizes aus den Sedimentproben.

Probenteufe	U_{37}^K	U_{38Et}^K	U_{38Me}^K	U_{38}^K	U_{39Et}^K
cm					
0-1	0,55	0,79	0,58	0,71	0,88
1-2	0,57	0,8	0,56	0,71	0,83
2-3	0,51	0,74	0,55	0,67	0,83
3-4	0,62	0,82	0,62	0,75	0,87
4-5	0,57	0,77	0,49	0,67	0,8
5-7	0,58	0,78	0,58	0,71	0,8
7-9	0,57	0,77	0,49	0,67	0,79
9-11	0,62	0,79	0,47	0,69	0,79
11-13	0,6	0,79	0,45	0,67	0,82
13-15	0,59	0,8	0,45	0,69	0,8
15-17	0,56	x	x	x	0,79
17-19	0,6	0,77	0,43	0,65	0,8
19-21	0,6	0,79	0,44	0,67	0,85
21-23	0,62	0,75	0,5	0,66	0,86
23-25	0,63	0,81	0,54	0,72	0,83
25-27	0,59	0,83	0,58	0,73	0,85
27-29	0,64	0,84	x	x	x
29-33	0,6	0,82	0,64	0,78	0,76

Tab. A4.31-5: C_{org}-Gehalte aus den Sedimentproben.

Probenteufe	C _{org} -Gehalt
cm	ng/mgTG
0-1	17,05
1-2	7,53
2-3	22,85
3-4	13,12
4-5	10,02
5-7	15,51
7-9	15,74
9-11	7,36
11-13	10,72
13-15	10,5
15-17	24,02
17-19	1,88
19-21	4,42
21-23	2,01
23-25	5,58

Tab. A4.31-6: C_{org}-Gehalte aus den Sedimentproben.

Probenteufe	C _{org} -Gehalt
cm	ng/mgTG
25-27	2,21
27-29	0,33
29-33	1,93

Tab. A4.31-7: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C₃₇-Alkenone aus den Sedimentproben.

Probenteufe	$\delta^{13}\text{C}$ von C _{37:3}	$\delta^{13}\text{C}$ von C _{37:2}	$\delta^{13}\text{C}$ von C _{POC}
cm	‰	‰	‰
0-1	-27,630	-24,625	x
1-2	-26,523	-23,743	-19,500
2-3	-25,204	-23,233	x
3-4	-23,856	-23,322	x
4-5	-23,639	-22,771	x
5-7	-22,788	-22,470	x
7-9	-23,316	-22,864	x
9-11	-24,249	-22,578	x
11-13	-24,883	-23,500	x
13-15	-24,401	-23,357	x
15-17	-23,437	-22,987	x
17-19	-26,363	-23,924	x
19-21	-24,008	-22,979	-22,000
21-23	-25,203	-22,895	x
23-25	-25,940	-25,044	x
25-27	-25,870	-23,975	x
27-29	-24,937	-23,036	x
29-33	-25,942	-23,612	x

Anhang zu Kap. 5

Tab. A5.04-1: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte der Fahrt Pos259 (Oberflächenproben).

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:3}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{37:2}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{38:3}\text{Et}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{38:2}\text{Et}$
	‰	‰	‰	‰
POS259 PF1	-28,850	-29,453	-27,457	-27,031
POS259 PF2	-28,696	-27,814	-27,339	-27,107
POS259 PF3	-28,501	-28,305	-26,281	-26,741
POS259 PF4	-29,357	-28,204	-28,446	-26,843
POS259 PF5	-28,970	-27,925	-28,704	-26,9
POS259 PF6	-29,161	-27,872	-28,453	-26,983
POS259 PF7	-29,764	-28,409	-27,747	-27,158
POS259 PF8	-29,416	-28,191	-28,3	-26,372
POS259 PF9	-26,801	-26,874	-27,93	-26,87
POS259 PF10	-31,375	-29,201	-30,194	-28,75
POS259 PF11	-28,060	-26,666	-27,297	-27,346
POS259 PF12	-29,054	-26,854	-28,05	-26,993
POS259 PF13	-28,323	-26,671	-26,73	-26,391
POS259 PF14	-29,513	-27,406	x	x
POS259 PF15	-28,340	-25,890	-26,595	-25,544
POS259 PF16	-27,359	-25,548	-25,869	-25,66
POS259 PF17	-27,759	-26,485	-26,308	-26,426
POS259 PF18	-27,983	-26,394	-27,574	-26,476
POS259 PF19	-27,417	-25,759	-26,816	-26,498
POS259 PF20	-27,317	-26,069	-26,583	-26,753
POS259 PF21	-26,472	-26,298	-26,391	-25,865
POS259 PF22	-26,137	-24,854	-25,452	-25,695

Tab. A5.04-2: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte der Fahrt Pos259 (Oberflächenproben).

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{38:2}\text{Me}$	$\delta^{13}\text{C}$ von C_{38}	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{39:3}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{39:2}$
	‰	‰	‰	‰
POS259 PF1	-29,382	-27,902	-28,399	-30,174
POS259 PF2	-29,077	-27,515	-30,44	-29,355
POS259 PF3	-28,938	-28,08	-29,139	-29,597
POS259 PF4	-29,587	-27,784	-27,144	-29,128
POS259 PF5	-29,496	-27,788	-24,024	-29,146
POS259 PF6	-29,563	-28,015	-31,482	-29,644
POS259 PF7	-29,922	-28,154	-31,874	-29,737
POS259 PF8	-29,415	-27,756	-30,251	-29,373
POS259 PF9	-28,949	-27,086	-31,301	-28,758
POS259 PF10	-28,876	-28,574	-30,412	-30,859
POS259 PF11	-28,233	-26,975	-29,645	-29,007
POS259 PF12	-27,353	-26,996	-29,036	-29,301
POS259 PF13	-25,815	-26,631	-28,022	-28,758
POS259 PF14	x	x	x	x

Tab. A5.04-3: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Alkenone}}$ -Werte der Fahrt Pos259 (Oberflächenproben).

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{38:2}\text{Me}$	$\delta^{13}\text{C}$ von C_{38}	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{39:3}$	$\delta^{13}\text{C}$ von $\text{C}_{39:2}$
	‰	‰	‰	‰
POS259 PF15	-31,665	-29,2	x	x
POS259 PF16	-26,135	-26,714	x	x
POS259 PF17	-25,622	-26,928	-26,654	x
POS259 PF18	-25,535	-26,953	x	x
POS259 PF19	-26,227	-26,495	-27,008	x
POS259 PF20	-25,66	-26,544	x	x
POS259 PF21	-27,076	-25,977	x	x
POS259 PF22	-25,006	-25,507	x	x

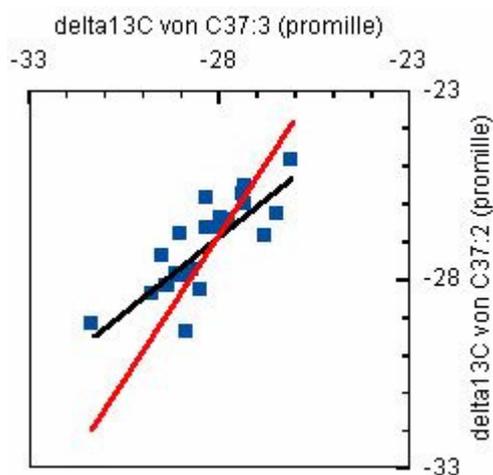


Abb. 5.05-2: Verhältnis 1: $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37:2}} = 0,8045 * \delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37:3}} - 4,308$, $r^2=0,64$, in rot eingetragen die Beziehung nach Freeman & Wakeham (1992) mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37:2}} = 1,5385 * \delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37:3}} + 16,1538$.

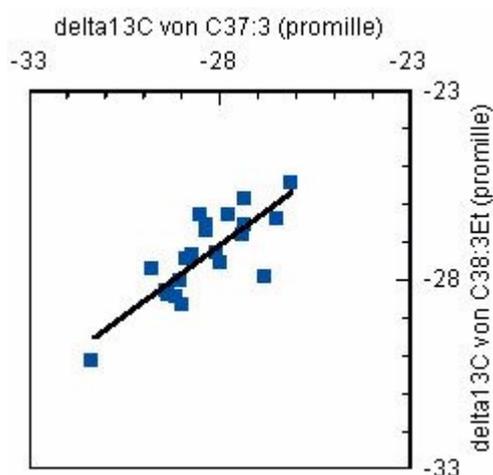


Abb. 5.05-3: Verhältnis 2: $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{38:3}\text{Et}} = 0,7392 * \delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{37:3}} - 6,4095$, $r^2=0,64$.

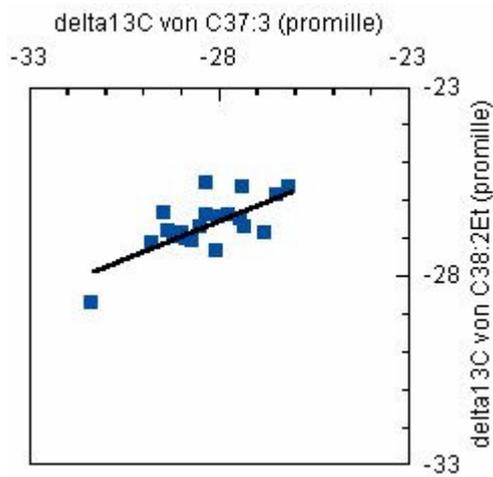


Abb. 5.05-4: Verhältnis 3: $\delta^{13}C_{C_{38:2Et}} = 0,4158 * \delta^{13}C_{C_{37:3}} - 14,903$, $r^2=0,52$.

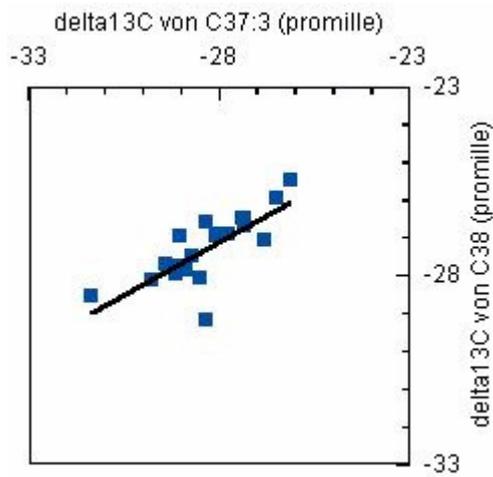


Abb. 5.05-5: Verhältnis 5: $\delta^{13}C_{C_{38}} = 0,5598 * \delta^{13}C_{C_{37:3}} - 11,448$, $r^2=0,59$.

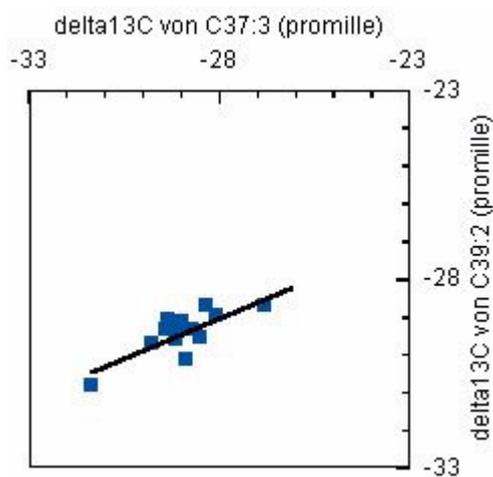


Abb. 5.05-6: Verhältnis 7: $\delta^{13}C_{C_{39:2}} = 0,4369 * \delta^{13}C_{C_{37:3}} - 16,802$, $r^2=0,62$.

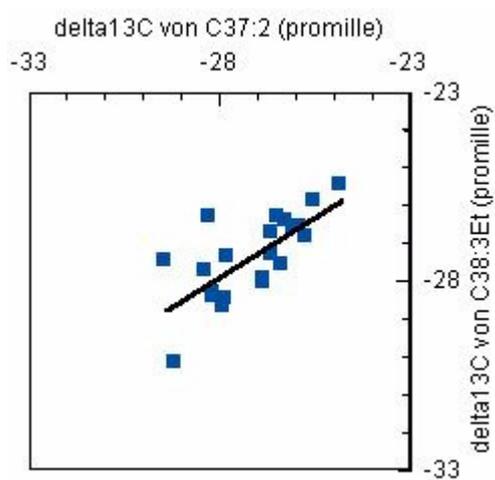


Abb. 5.05-7: Verhältnis 8: $\delta^{13}C_{C_{38:3Et}} = 0,6398 * \delta^{13}C_{C_{37:2}} - 10, r^2=0,51$.

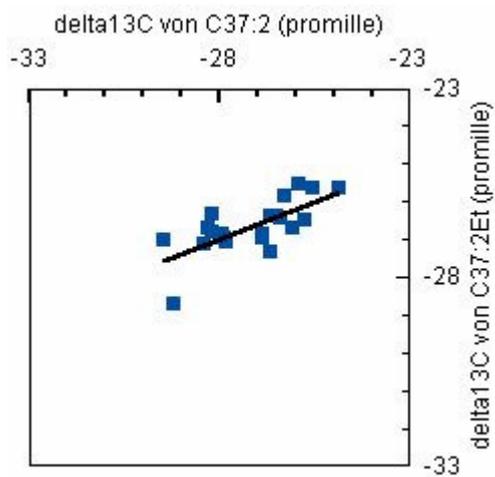


Abb. 5.05-8: Verhältnis 9: $\delta^{13}C_{C_{38:2Et}} = 0,4004 * \delta^{13}C_{C_{37:2}} - 15,822, r^2=0,51$.

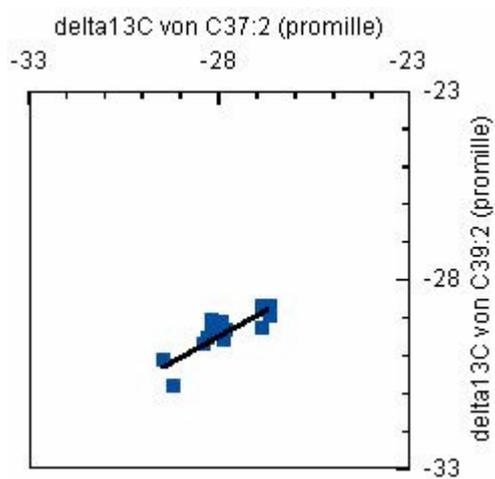


Abb. 5.05-9: Verhältnis 13: $\delta^{13}C_{C_{39:2}} = 0,5361 * \delta^{13}C_{C_{37:2}} - 14,502, r^2=0,70$.

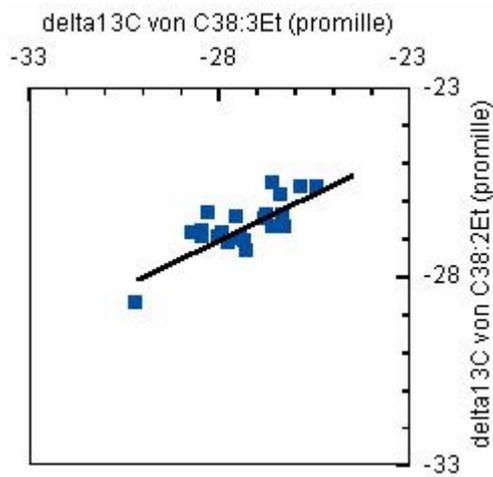


Abb. 5.05-10: Verhältnis 14: $\delta^{13}\text{C}_{C_{38:2Et}} = 0,4914 * \delta^{13}\text{C}_{C_{38:3Et}} - 13,243$, $r^2=0,61$.

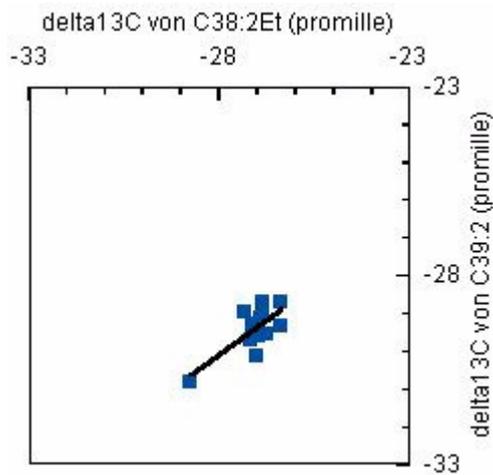


Abb. 5.05-11: Verhältnis 22: $\delta^{13}\text{C}_{C_{39:2}} = 0,7272 * \delta^{13}\text{C}_{C_{38:2Et}} - 9,787$, $r^2=0,53$.

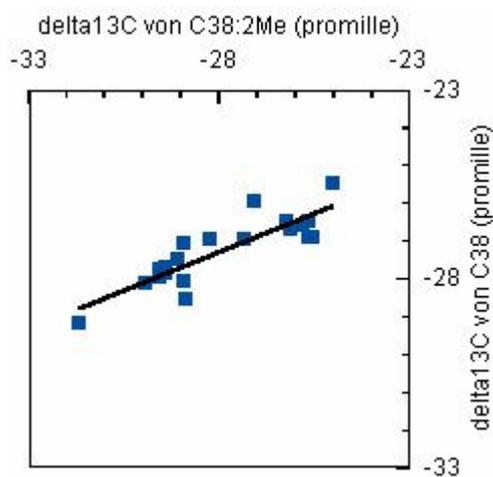


Abb. 5.05-12: Verhältnis 23: $\delta^{13}\text{C}_{C_{38}} = 0,4063 * \delta^{13}\text{C}_{C_{38:2Me}} - 15,945$, $r^2=0,75$.

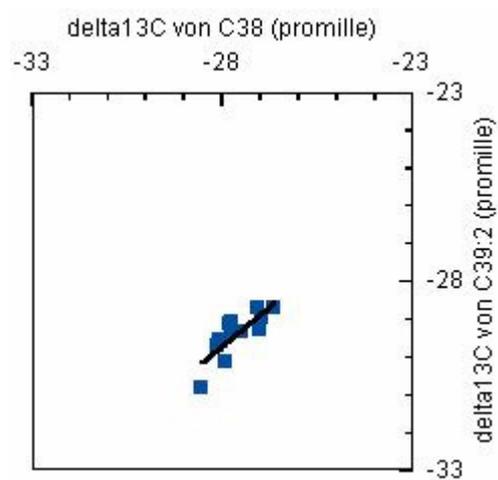


Abb. 5.05-13: Verhältnis 27: $\delta^{13}C_{C_{39:2}} = 0,8374 * \delta^{13}C_{C_{38}} - 6,3073$, $r^2=0,66$.

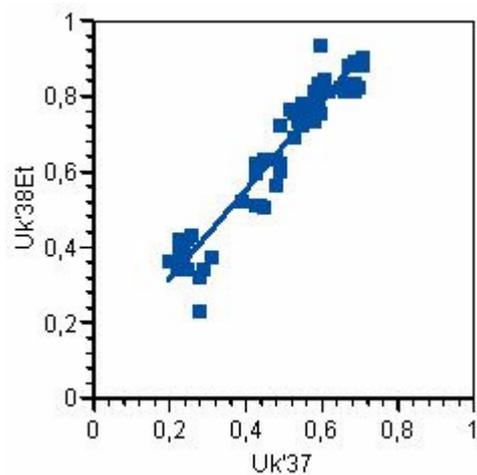


Abb. 5.15-2: Verhältnis 13: $U_{38}^{K'}Et = 1,1656 * U_{37}^{K'} + 0,0775$, $r^2=0,92$

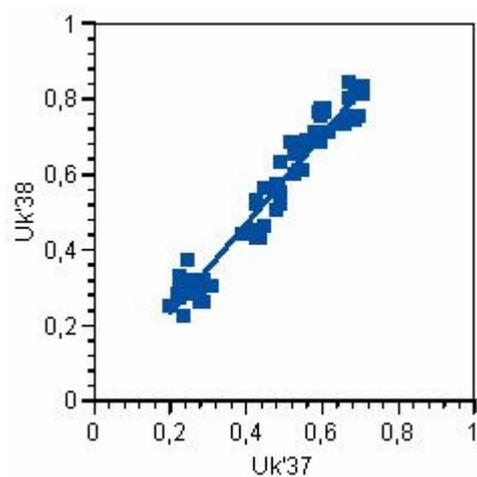


Abb. 5.15-3: Verhältnis 16: $U_{38}^{K'} = 1,1705 * U_{37}^{K'} - 0,0029$, $r^2=0,95$

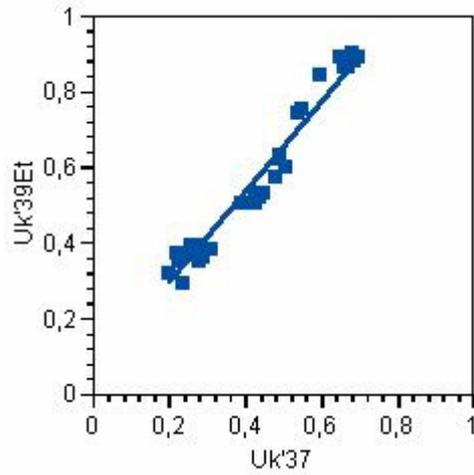


Abb. 5.15-4: Verhältnis 18: $U_{39}^{K'}Et = 1,1933 \cdot U_{37}^{K'} + 0,0552$, $r^2=0,97$

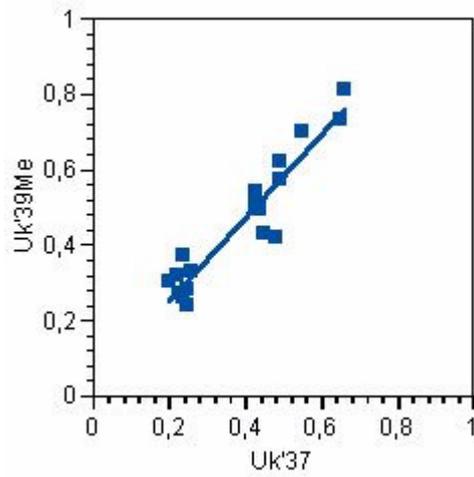


Abb. 5.15-5: Verhältnis 19: $U_{39}^{K'}Me = 1,104 \cdot U_{37}^{K'} + 0,0281$, $r^2=0,90$

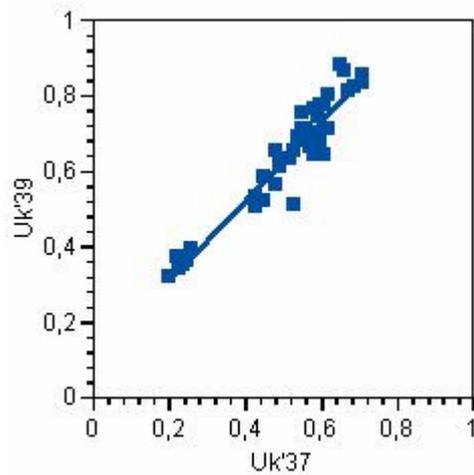


Abb. 5.15-6: Verhältnis 21: $U_{39}^{K'} = 1,0445 \cdot U_{37}^{K'} + 0,101$, $r^2=0,93$

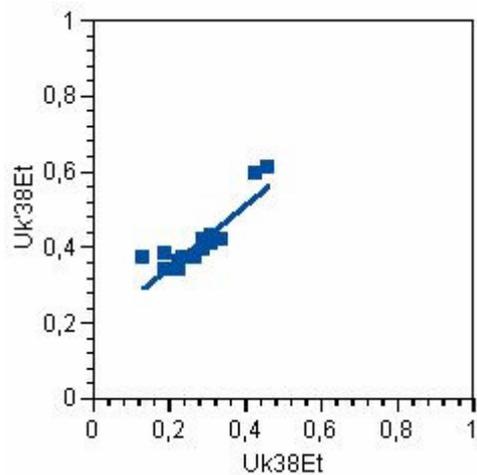


Abb. 5.15-7: Verhältnis 22: $U_{38}^{K'}Et = 0,8167 * U_{38}^K Et + 0,1831$, $r^2=0,81$

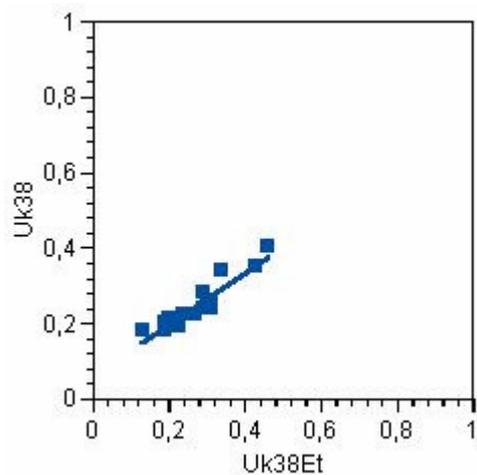


Abb. 5.15-8: Verhältnis 24: $U_{38}^K = 0,6872 * U_{38}^K Et + 0,0583$, $r^2=0,88$

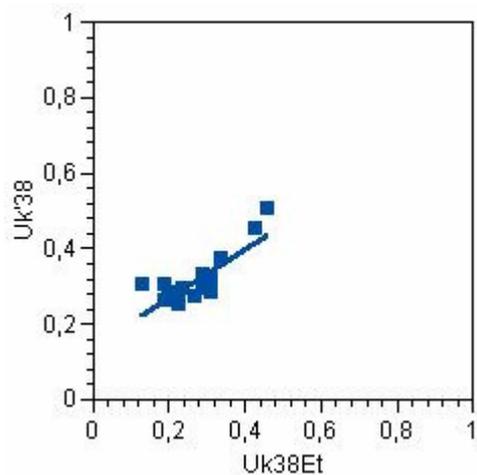


Abb. 5.15-9: Verhältnis 25: $U_{38}^{K'} = 0,6527 * U_{38}^K Et + 0,1357$, $r^2=0,68$

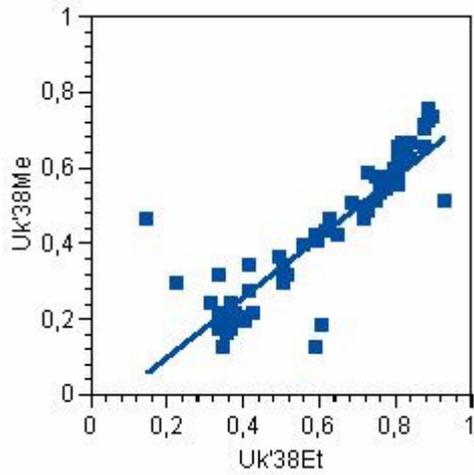


Abb. 5.15-10: Verhältnis 31: $U_{38}^{K'} Me = 0,7939 * U_{38}^{K'} Et - 0,0585$, $r^2 = 0,78$

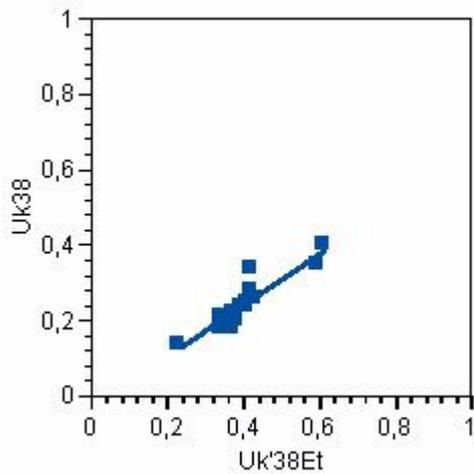


Abb. 5.15-11: Verhältnis 32: $U_{38}^K = 0,6872 * U_{38}^{K'} Et - 0,0317$, $r^2 = 0,82$

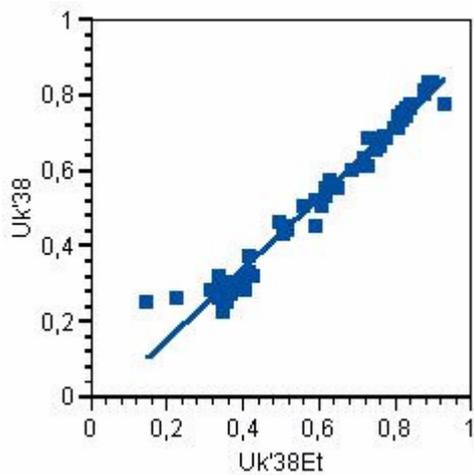


Abb. 5.15-12: Verhältnis 33: $U_{38}^{K'} = 0,945 * U_{38}^{K'} Et - 0,0434$, $r^2 = 0,97$

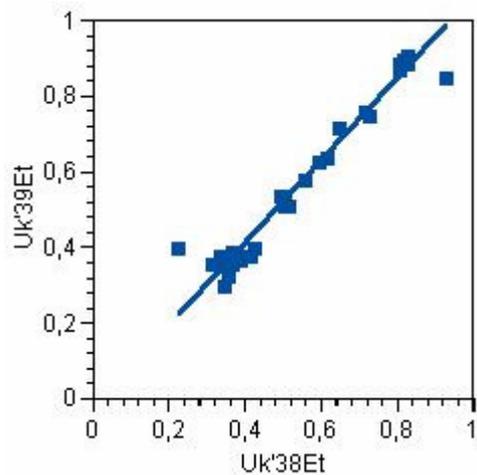


Abb. 5.15-13: Verhältnis 35: $U_{39}^{K'}Et = 1,058 * U_{38}^{K'}Et - 0,0187$, $r^2=0,95$

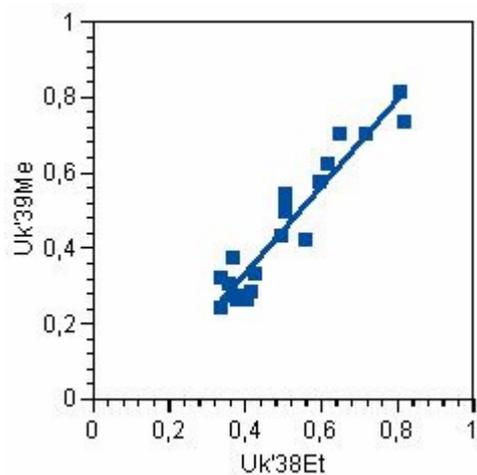


Abb. 5.15-14: Verhältnis 36: $U_{39}^{K'}Me = 1,1576 * U_{38}^{K'}Et - 0,1338$, $r^2=0,90$

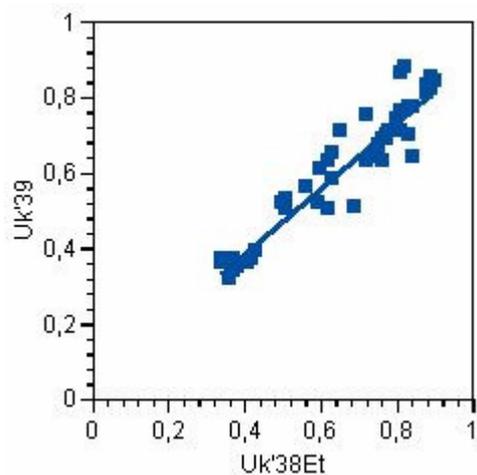


Abb. 5.15-15: Verhältnis 38: $U_{39}^{K'} = 0,8685 * U_{38}^{K'}Et + 0,0419$, $r^2=0,90$

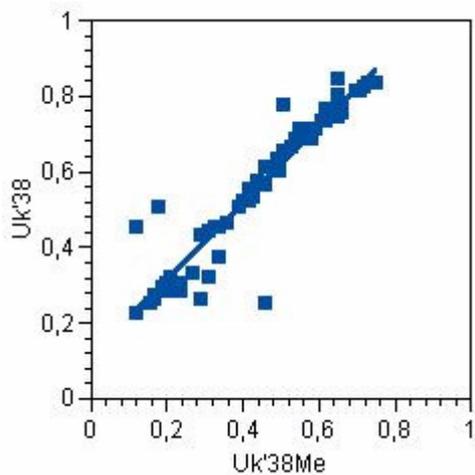


Abb. 5.15-16: Verhältnis 40: $U_{38}^{K'} = 1,0176 \cdot U_{38}^{K'} Me + 0,1037$, $r^2=0,89$

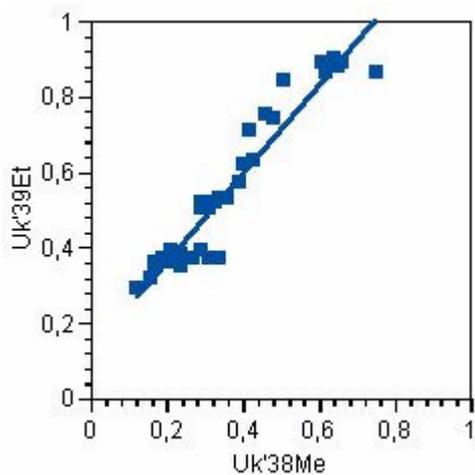


Abb. 5.15-17: Verhältnis 42: $U_{39}^{K'} Et = 1,1709 \cdot U_{38}^{K'} Me + 0,1284$, $r^2=0,93$

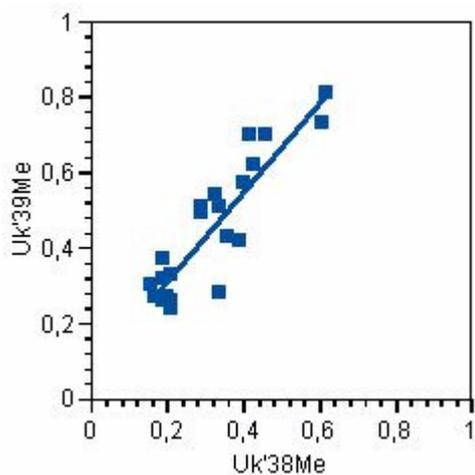


Abb. 5.15-18: Verhältnis 43: $U_{39}^{K'} Me = 1,184 \cdot U_{38}^{K'} Me + 0,0748$, $r^2=0,80$

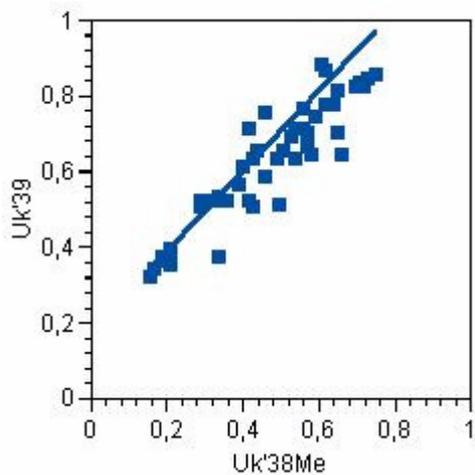


Abb. 5.15-19: Verhältnis 45: $U_{39}^{K'} = 0,8884 \cdot U_{38}^{K'} Me + 0,2018$, $r^2 = 0,86$

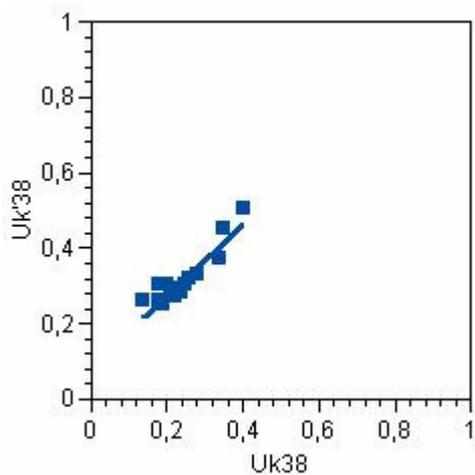


Abb. 5.15-20: Verhältnis 46: $U_{38}^{K'} = 0,9204 \cdot U_{38}^K + 0,0904$, $r^2 = 0,83$

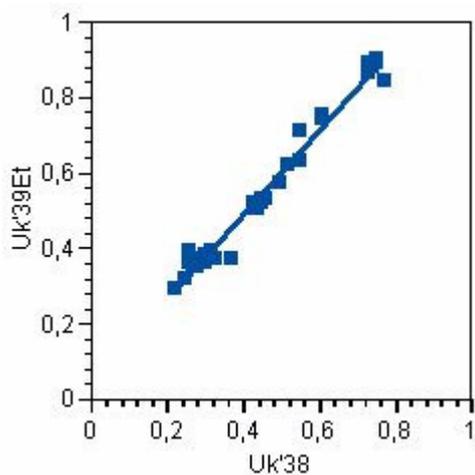


Abb. 5.15-21: Verhältnis 53: $U_{39}^{K'} Et = 1,121 \cdot U_{38}^{K'} + 0,037$, $r^2 = 0,98$

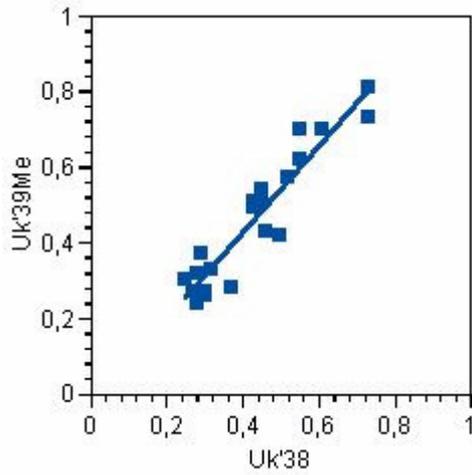


Abb. 5.15-22: Verhältnis 54: $U_{39}^{K'}Me = 1,143 * U_{38}^{K'} - 0,0337$, $r^2 = 0,89$

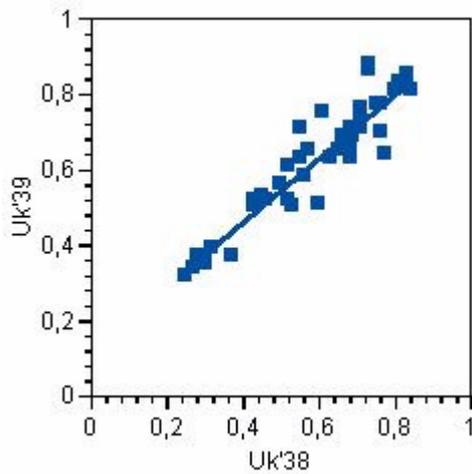


Abb. 5.15-23: Verhältnis 56: $U_{39}^{K'} = 0,8535 * U_{38}^{K'} + 0,1196$, $r^2 = 0,90$

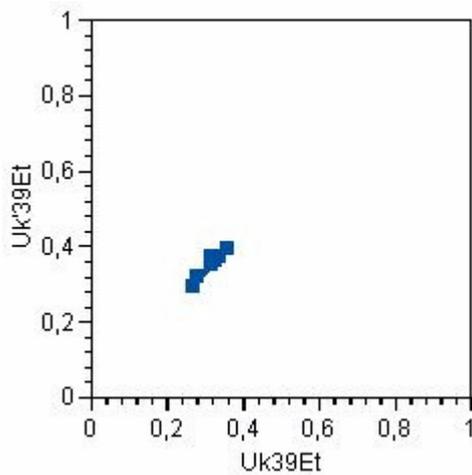


Abb. 5.15-24: Verhältnis 57: $U_{39}^{K'}Et = 0,9594 * U_{39}^K Et + 0,0456$, $r^2 = 0,94$

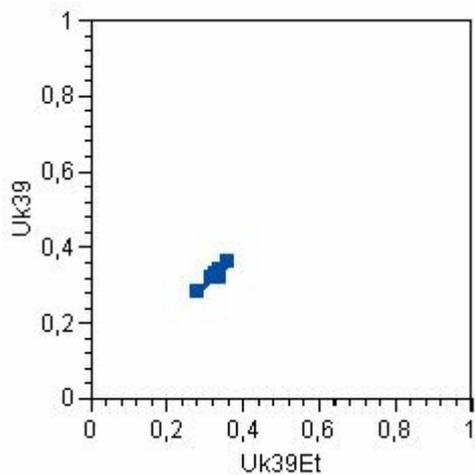


Abb. 5.15-25: Verhältnis 59: $U_{39}^K = 0,9641 \cdot U_{39}^K Et + 0,0094$, $r^2 = 0,96$

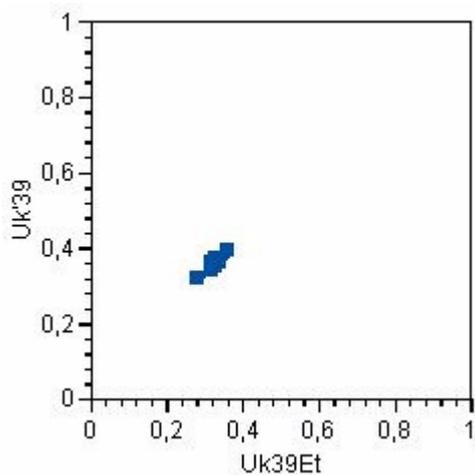


Abb. 5.15-26: Verhältnis 60: $U_{39}^{K'} = 0,8268 \cdot U_{39}^K Et + 0,0872$, $r^2 = 0,91$

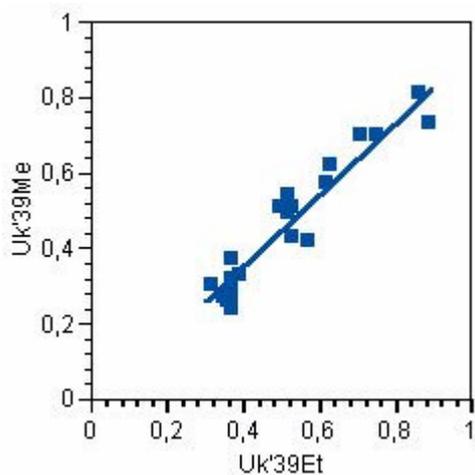


Abb. 5.15-27: Verhältnis 61: $U_{39}^{K'} Me = 0,9923 \cdot U_{39}^{K'} Et - 0,0558$, $r^2 = 0,92$

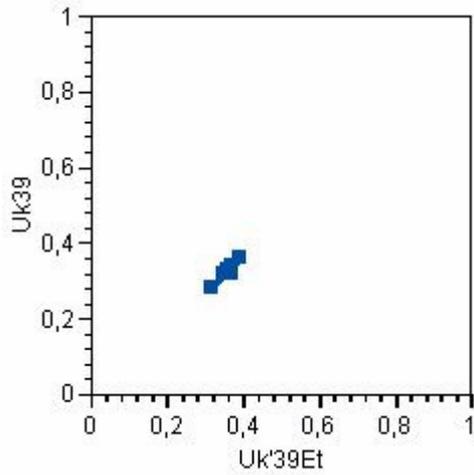


Abb. 5.15-28: Verhältnis 62: $U_{39}^K = 1,0121 * U_{39}^{K'} Et - 0,0397$, $r^2=0,83$

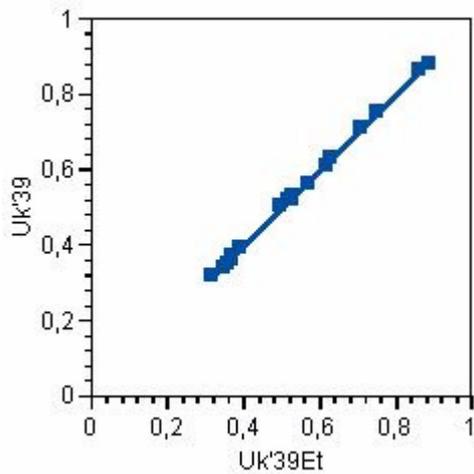


Abb. 5.15-29: Verhältnis 63: $U_{39}^{K'} = 1,0011 * U_{39}^{K'} Et - 0,0033$, $r^2=0,9995$

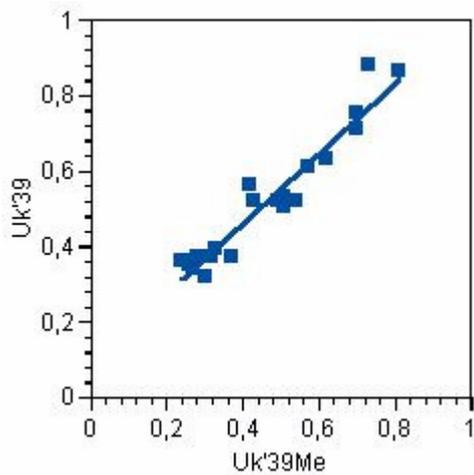


Abb. 5.15-30: Verhältnis 65: $U_{39}^{K'} = 0,9283 * U_{39}^{K'} Me + 0,0894$, $r^2=0,92$

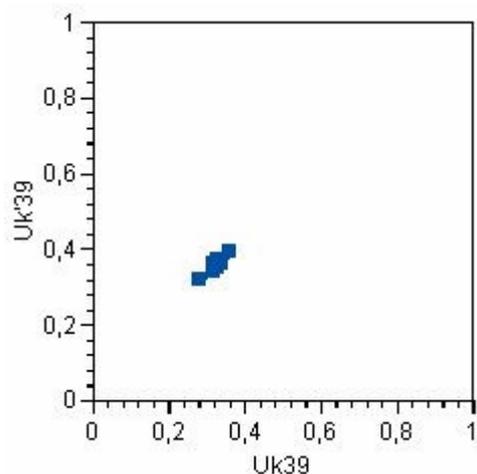


Abb. 5.15-31: Verhältnis 66: $U_{39}^{K'} = 0,8402 * U_{39}^K + 0,0839$, $r^2 = 0,91$

Tab. 5.06: Jahresmitteltemperaturberechnung aus SF-Proben (berechnet anhand der ermittelten Oberflächenkalibrierung, Tab. 5.03).

Probe	Start	Lauf	Monat	T aus Uk'37	T aus Uk'38Et	T aus Uk'38Me	T aus Uk'38	T aus Uk'39	Jahresmittel
	Datum	Tage		°C	°C	°C	°C	°C	
F46-1	1.2.99	28	Feb	19,38	20,11	21,76	20,77	21,10	
F46-2	1.3.99	31	Mär	18,36	20,07	21,20	20,51	21,27	
F46-3	1.4.99	30	Apr	18,34	19,90	22,20	20,74	20,61	
F46-4	1.5.99	31	Mai	15,01	19,08	21,82	20,10	16,20	
F46-5	1.6.99	30	Juni	16,94	19,93	22,09	20,72	19,85	
F46-6	1.7.99	31	Juli	16,32	20,13	22,67	21,06	14,22	
F46-7	1.8.99	31	Aug	14,64	19,82	21,62	20,49	18,86	
F46-8	1.9.99	30	Sep	18,29	19,44	21,43	20,13	12,66	
F46-9	1.10.99	31	Okt	18,18	20,58	23,91	21,74	19,72	
F46-10	1.11.99	30	Nov	18,94	20,80	23,63	21,82	20,93	
F46-11	1.12.99	135	Dez-Mär	17,77	18,94	19,06	18,95	19,22	
Jahresmittel				17,31	19,62	21,30	20,22	18,33	19,36
F55-1	04.02.01	25	Feb	14,97	17,67	18,02	17,65	18,42	
F55-2	01.03.01	15	Mär	16,36	18,93	19,85	19,19	19,99	
F55-3	16.03.01	16	Mär	18,49	19,60	21,05	20,07	20,13	
F55-4	01.04.01	15	Apr	16,36	18,88	20,31	19,25	19,94	
F55-5	16.04.01	15	Apr	15,79	18,94	20,32	19,28	19,99	
F55-6	01.05.01	15	Mai	16,39	19,34	22,76	20,51	21,16	
F55-7	16.05.03	16	Mai	17,81	19,56	22,13	20,39	20,85	
F55-8	01.06.01	30	Jun	15,67	19,69	21,84	20,40	21,17	
F55-9	01.07.01	31	Jul	16,94	18,83	20,24	19,33	19,97	
F55-10	01.08.01	61	Aug-Sep	15,21	19,02	21,04	19,75	17,92	
F55-11	01.10.01	61	Okt-Nov	15,36	18,07	22,07	19,53	16,91	
F55-12	01.12.01	31	Dez	13,55	19,74	22,20	20,60	20,97	
F55-13	01.01.02	31	Jan	14,49	18,51	22,18	19,83	21,69	
F55-14	01.02.02	14	Feb	16,63	19,79	22,33	20,68	20,92	
Jahresmittel	Feb 2			15,75	19,03	21,52	19,90	19,62	19,16

Tab. A5.24: Vergleich von gemessenen zu klimatischen, interpolierten $p\text{CO}_2$ -Daten nach Takahashi et al. (2002).

Probe	$p\text{CO}_2$	
	gemessen	interpoliert
	μatm	μatm
POS267AF01	321,1	336,5
POS267AF02	318,5	341,0
POS267AF03	334,0	324,7
POS267AF05	327,3	346,7
POS268AF14	342,3	349,9
POS268AF15	340,1	339,4
POS268AF16	345,3	329,1
POS268AF17	354,9	346,8
POS268AF18	343,5	337,6
POS283-2AF01	347,3	334,2
POS283-2AF02	346,0	335,0
POS283-2AF03	337,9	339,2
POS283-2AF04	348,2	344,2
POS283-2AF06	354,6	373,6
POS283-2AF07	356,7	373,9
POS283-2AF08	354,3	344,8
POS283-2AF09	348,9	361,4
POS283-2AF10	339,6	360,8
POS283-2AF11	338,5	361,8
POS283-2AF12	350,6	359,6
POS283-2AF13	359,4	357,2
POS283-2AF27	340,8	357,3
POS283-2AF28	336,8	363,2
POS283-2AF29	332,0	370,7
POS283-2AF30	348,3	360,8

Tab. A5.25-1: $p\text{CO}_2$ -Daten (interpoliert) aus Oberflächenproben.

Probe	$p\text{CO}_2$
	μatm
Alkor159AF12	239,63
Alkor159AF13	241,11
Alkor159AF20	237,17
Alkor159AF28	285,40
Alkor159AF36	310,16
Alkor159AF40	344,21
POS259AF01	352,42
POS259AF02	350,78
POS259AF03	345,35
POS259AF04	343,64
POS259AF05	341,65
POS259AF06	341,92
POS259AF07	341,53
POS259AF08	340,00
POS259AF09	340,37

Tab. A5.25-2: $p\text{CO}_2$ -Daten (interpoliert) aus Oberflächenproben.

Probe	$p\text{CO}_2$
	μatm
POS259AF10	351,97
POS259AF11	355,89
POS259AF12	354,10
POS259AF13	332,98
POS259AF14	319,47
POS259AF15	329,14
POS259AF16	325,30
POS259AF17	336,19
POS259AF18	335,23
POS259AF19	328,78
POS259AF20	328,33
POS259AF21	327,26
POS259AF22	327,93
POS267AF01	336,46
POS267AF02	341,00
POS267AF03	324,66
POS267AF04	333,86
POS267AF05	346,69
POS267AF06	354,42
POS267AF09	357,60
POS268AF10	351,27
POS268AF11	363,77
POS268AF12	363,85
POS268AF13	364,65
POS268AF14	349,87
POS268AF15	339,42
POS268AF16	329,08
POS268AF17	346,76
POS268AF18	337,61
POS268AF19	370,27
POS268AF20	382,71
POS268AF21	358,17
POS268AF22	440,55
POS268AF23	439,55
POS268AF24	427,80
POS268AF25	416,22
POS268AF26	414,40
POS268AF27	423,99
POS268AF28	404,55
POS283AF01	334,24
POS283AF02	335,04
POS283AF03	339,17
POS283AF04	344,17
POS283AF05	355,82
POS283AF06	373,57
POS283AF07	373,93
POS283AF08	344,84

Tab. A5.25-3: $p\text{CO}_2$ -Daten (interpoliert) aus Oberflächenproben.

Probe	$p\text{CO}_2$
	μatm
POS283AF09	361,38
POS283AF10	360,84
POS283AF11	361,83
POS283AF12	359,60
POS283AF13	357,23
POS283AF26	356,62
POS283AF27	357,29
POS283AF28	363,17
POS283AF29	370,67
POS283AF30	360,81

Tab. 5.07-1: Berechnung von $\epsilon_{\text{Alkenone}}$ für SF-Proben

Probe	delta T	$\delta^{13}\text{C}$	$\epsilon_{\text{Alkenone}}$	
	°K	CO_2 (‰)	C37:3	C37:2
F46-1	293,62	-7,95	18,77	18,12
F46-2	293,28	-7,98	15,97	14,91
F46-3	293,36	-7,98	19,46	16,44
F46-4	291,44	-8,19	18,04	15,92
F46-5	292,90	-8,03	19,79	17,35
F46-6	291,88	-8,14	19,93	16,61
F46-7	292,09	-8,12	19,45	17,93
F46-8	291,39	-8,20	18,67	17,44
F46-9	293,83	-7,92	20,25	18,81
F62-1	294,00	-7,90	17,41	16,50
F62-2	289,07	-8,47	15,18	15,07
F62-3	290,43	-8,31	19,45	17,13
F62-4	288,97	-8,48	14,22	17,07
F62-5	292,93	-8,02	19,70	16,37
F62-6	293,15	-8,00	20,27	19,19
F62-7	289,28	-8,44	18,87	18,91
F62-8	293,38	-7,97	21,54	19,54
F62-9	290,49	-8,30	23,53	21,59
F53-1	291,20	-8,22	20,96	18,59
F53-2	291,86	-8,15	21,32	18,62
F53-3	294,04	-7,90	22,69	18,81
F53-4	289,38	-8,43	21,68	18,12
F53-5	293,27	-7,99	23,25	20,68
F53-6	291,66	-8,17	22,53	19,66
F53-7	293,96	-7,91	22,21	23,24
F53-8	293,54	-7,96	23,54	21,10
F53-9	292,15	-8,11	23,11	20,74
F55-1	290,35	-8,32	20,54	18,48
F55-2	291,87	-8,15	22,12	19,25
F55-3	292,87	-8,03	22,19	19,05
F55-4	291,95	-8,14	23,68	18,12

Tab. 5.07-2: Berechnung von $\epsilon_{\text{Alkenone}}$ für SF-Proben

Probe	delta T	$\delta^{13}\text{C}$	$\epsilon_{\text{Alkenone}}$	
	°K	CO ₂ (‰)	C37:3	C37:2
F55-5	291,87	-8,15	22,22	22,45
F55-9	292,06	-8,12	19,91	19,28
F55-11	291,39	-8,20	19,59	19,44
F55-13	292,34	-8,09	22,09	20,85
F55-14	293,07	-8,01	24,20	22,24

Tab. 5.08: Berechnung von $\epsilon_{\text{Alkenone}}$ für Sediment-Proben

Teufe	delta T	$\delta^{13}\text{C}$	$\epsilon_{\text{Alkenone}}$	
	°K	CO ₂ (‰)	C37:3	C37:2
0-1	291,38	-8,20	22,29	19,35
1-2	291,17	-8,23	21,10	18,40
2-3	290,60	-8,29	19,65	17,80
3-4	292,01	-8,13	18,41	18,06
4-5	290,56	-8,29	18,01	17,31
5-7	291,21	-8,22	19,18	17,70
7-9	290,50	-8,30	19,65	18,03
9-11	290,81	-8,27	20,67	17,77
11-13	290,66	-8,28	21,32	18,71
13-15	290,68	-8,28	20,81	18,56
15-17	289,63	-8,40	19,68	18,05
17-19	290,38	-8,32	22,84	19,12
19-21	290,71	-8,28	20,40	18,17
21-23	290,96	-8,25	21,69	18,11
23-25	291,42	-8,20	22,52	20,42
25-27	291,61	-8,17	22,47	19,32
27-29	292,85	-8,03	21,63	18,48
29-33	291,74	-8,16	22,56	18,96

Abkürzungen

aq	<i>aquatisch</i>
<i>b</i>	Summe der physiologischen Faktoren
BSFTA	<i>Bis[trimethylsilyl]trifluoracetamid</i>
C_e	Konzentration von $CO_2(aq)$
C_{org}	organischer Kohlenstoff
C_{36}	$C_{36}H_{74}$ (Hexatriacontan)
C_{40}	$C_{40}H_{82}$ (Tetracontan)
C_{37} -Alkenone	37-kettige Alkenone
C_{38} -Alkenone	38-kettige Alkenone
C_{39} -Alkenone	38-kettige Alkenone
CCD	<i>Carbonate Compensations Depth</i>
Chl	Chlorophyll
CI	<i>Chemical Ionization</i>
CSIC	Institute of Chemical and Environmental Research
CTD	<i>Conductivity Temperature Depth</i>
DCM	<i>Dichlormethan</i>
DIC	<i>Dissolved Inorganic Carbon</i>
DMS	<i>Dimethylsulfid</i>
DMSP	<i>Dimethylsulfoniopropionat</i>
EI	<i>Electron Impact</i>
Et	Ethyl
FID	<i>Flammenionisationsdetektor</i>
GC	Gaschromatographen
GF/F	<i>Glasfaserfilter</i>
HPLC	<i>Hight Performance Liquid Chromatography</i>
IfM	<i>Institut für Meereskunde</i>
IOW	<i>Institut für Ostseeforschung in Warnemünde</i>
IUPAC-Bezeichnungen	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JGOFS	<i>Joint Global Ocean Flux Study</i>
KOH	Kaliumhydroxid
M	METEOR
MD-GC	<i>Multidimensionalen-Gaschromatographen</i>
Me	Methyl
MS	<i>Massenspektrometer</i>
PCA	Hauptkomponentenanalyse
pCO_2	Partialdruck des Kohlendioxides

PDB	<i>Peedee belemnite</i>
POC	<i>Particular Organic Carbon</i>
Pos	POSEIDON
REM	<i>Rasterelektronenmikroskop</i>
SF	<i>Sinkstofffallen</i>
SIM	<i>Single Ion Mode</i>
SM	<i>Scan Mode</i>
SPI	<i>Septum programmable injector</i>
SPM	<i>Suspended Particular Material</i>
SST	<i>Sea Surface Temperature</i>
TG	<i>Trockengewicht</i>
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
U_{37}^K -Index	<i>Unsaturation Index for C₃₇-Methylketones</i>
UFZ	<i>Umweltforschungszentrum</i>
α	Löslichkeitskonstante
δ_d	Kohlenstoffisotopenkomposition (als $\delta^{13}C$) des gelösten Kohlendioxides
δ_p	Kohlenstoffisotopenkomposition (als $\delta^{13}C$) des Fotosynthats
ϵ_f	Kohlenstoffisotopenfraktionierung der Alkenone
ϵ_p	Kohlenstoffisotopendiskriminierung während der Fotosynthese
μ	Wachstumsrate