

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Das Werk bzw. der Inhalt darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtsinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

Copyright and Moral Rights for this thesis are retained by the author and/or other copyright owners. The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

1666

2945-1

BERICHTE

aus dem

SONDERFORSCHUNGSBEREICH 313

VERÄNDERUNGEN DER UMWELT - DER NÖRDLICHE NORDATLANTIK



4. Mai 1998

Nr. 73

Stabile Sauerstoff-Isotope in marinen Diatomeen:
Isotopenfraktionierung und
paläozeanographische Anwendung

TANIA-MARIA ANDERS

666 7945

Ber. Sonderforschungsbereich 313, Univ. Kiel • Nr. 73 • S. 1-88 • 1.12.1997



Nr. 73

**Stabile Sauerstoff-Isotope in marinen Diatomeen:
Isotopenfraktionierung und paläozeanographische Anwendung**

Tania-Maria Anders

Opa Rolli gewidmet

Inhalt

Zusammenfassung

| | | |
|-----------|--|----|
| 1. | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Grundlagen und Probleme von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in Opal-A | 1 |
| 1.2 | Zur Entwicklung der Meßmethoden und deren Anwendung | 2 |
| 1.3 | Fragestellung dieser Arbeit..... | 4 |
| 2. | Probenmaterial und Probenahme | 5 |
| | - Phytoplanktonproben | |
| | - Proben aus Sinkstofffallen | |
| | - Bodensedimentproben | |
| | - Proben aus Diatomeenkulturen | |
| | - Wasserproben für $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung | |
| 3. | Methoden | 15 |
| 3.1 | Übersicht..... | 15 |
| 3.2 | Reinigung von Diatomeenproben aus der Wassersäule | 17 |
| 3.3 | Reinigung von Diatomeenproben aus dem Bodensediment..... | 17 |
| 3.4 | Ergänzende Untersuchungen zur Probenreinheit..... | 23 |
| | - Lichtmikroskopische Analysen | |
| | - Rasterelektronenmikroskopische Analysen | |
| | - Röntgendiffraktometrie an karbonatfreien Proben | |
| | - ICP-MS-Analysen der Diatomeenproben | |
| 3.5 | Kontrollierter Sauerstoff-Isotopenaustausch mittels „Equilibrierung“ | 26 |
| 3.6 | Freisetzung des Gerüstsauerstoffs mittels Fluorierung..... | 29 |
| 4. | Die Diatomeen | 32 |
| 4.1 | Aufbau des Opalgerüsts in Diatomeen..... | 32 |
| 4.2 | Die wichtigsten Diatomeengattungen und -arten in der vorliegenden Studie..... | 33 |
| 5. | Kontrolle und Erfolg der Diatomeenanreicherung für die Isotopenanalyse | 38 |
| 5.1 | Lichtmikroskopische Analysen..... | 38 |
| 5.2 | Rasterelektronenmikroskopische Analysen | 43 |
| 5.3 | Röntgendiffraktometrische Analysen..... | 43 |
| 5.4 | ICP-MS-Analysen..... | 47 |
| 5.5 | Einfluß von Verunreinigungen auf das gemessene Sauerstoff-Isotopensignal .. | 51 |
| 6. | Sauerstoff-Isotopenbestimmungen an marinen Diatomeen | 56 |
| 6.1 | Grundlagen zur Sauerstoff-Isotopenfraktionierung und Berechnung der stabilen Sauerstoff-Fraktion in Diatomeenopal..... | 56 |
| 6.2 | Sauerstoff-Isotopenbestimmungen an Diatomeen aus der Wassersäule..... | 59 |
| 6.3 | Sauerstoff-Isotopenbestimmungen an Diatomeen aus Bodensedimenten | 60 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 7. | Diskussion der Sauerstoff-Isotopendaten..... | 63 |
| 7.1 | Sauerstoff-Isotopenfraktionierung in Diatomeen aus der Wassersäule..... | 63 |
| | - Diatomeenwachstum | |
| | - Kritische Betrachtung einzelner Datenpunkte | |
| | - Absterben und Absinken von Diatomeen | |
| 7.2 | Sauerstoff-Isotopenfraktionierung in Diatomeen aus Bodensedimenten | 70 |
| 7.3 | Vergleich der Sauerstoff-Isotopendaten von Diatomeen | |
| | aus der Wassersäule und aus Bodensedimenten..... | 74 |
| | - Wasseranteil in frischem Diatomeenopal | |
| | - Sekundäre Reequilibrierung in Diatomeenopal | |
| 8. | Schlußfolgerungen und offene Fragen..... | 78 |
| 9. | Dank..... | 80 |
| 10. | Literatur..... | 82 |

Anhang:

| | |
|----------|--|
| A | $\delta^{18}\text{O}$-Analysen an Wasserproben |
| B | ICP-MS-Analysen |
| C | Equilibrierungsprotokoll |
| D | Fluorierungsprotokoll |

Zusammenfassung

Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen wurden an frischem Diatomeenopal aus der obersten Wassersäule, Diatomeen aus Kulturen, sowie an sedimentärem Diatomeenopal durchgeführt, um die Anwendbarkeit von $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen aus marinen Diatomeen für paläozeanographische Fragestellungen zu untersuchen.

Diatomeenopal ist, besonders aus Sedimentproben, schwierig anzureichern. Physikalische und chemische Verfahren müssen mehrfach angewendet werden, um Proben zu erhalten, die den für Sauerstoff-Isotopenmessungen erforderlichen Reinheitsgrad aufweisen. Die Ausgangskonzentration an Diatomeen im Probenmaterial wirkt sich hierbei erheblich auf den Erfolg der Reinigung aus.

Verlässliche und reproduzierbare $\delta^{18}\text{O}$ -Werte können nur an sehr reinen Diatomeenproben bestimmt werden. Mittels mikroskopischer Untersuchungen (Durchlichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie), Röntgendiffraktometrie und geochemischer Analysen am ICP-MS können z.T. Art und Menge von Verunreinigungen in den Diatomeenproben abgeschätzt werden. Dadurch ist es möglich, für einen Teil der Proben einen theoretischen „reinen“ $\delta^{18}\text{O}$ -Wert zu konstruieren.

Für frisches Phytoplankton aus der obersten Wassersäule und Diatomeen aus Kulturen kann im Temperaturbereich von -1.5° bis 14°C zunächst keine deutliche Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung abgeleitet werden. Bereits bei Temperaturunterschieden von 1°C ergeben sich Differenzen von bis zu 4.1 für $1000\ln\alpha$. Betrachtet man allerdings nur den Temperaturbereich oberhalb des Gefrierpunktes, so erhöht sich die Korrelation zwischen Temperatur und Sauerstoff-Isotopenfraktionierung, wenn auch mit z.T. großer Streuung, deutlich. Kinetische Fraktionierungsvorgänge, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, scheinen insbesondere das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von frischem Phytoplankton, welches unterhalb 0°C gewachsen war, zu beeinflussen. Damit ist die Anwendbarkeit von $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen marinen Diatomeenopals gerade in polaren Regionen, wo Karbonat häufig als Träger des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals fehlt, in Frage gestellt.

Zudem wurden für sedimentären Diatomeenopal mit bis zu 45.7 deutlich schwerere $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ -Werte ermittelt, als für frisches Phytoplankton (maximale Differenz von 20 für $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$). Sekundäre Reequilibrierung mit an ^{18}O angereichertem Boden-, bzw. Porenwasser nach dem Absterben und Absinken der Diatomeen scheint für die beobachteten Differenzen der Sauerstoff-Isotopenwerte verantwortlich zu sein. $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sedimentären Diatomeenopals überliefern damit evtl. nicht die Oberflächenwasserbedingungen zur Zeit des Gerüstaufbaus mariner Diatomeen. Erst wenn auch geklärt ist, wann genau sich das isotopische Gleichgewicht zwischen marinem Diatomeenopal und dem umgebenden Meer- / Porenwasser einstellt und wie lange dieses Gleichgewicht erhalten bleibt, kann endgültig über die paläozeanographische Anwendbarkeit von, an marinen Diatomeen bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten entschieden werden.

1. Einleitung

1.1 Grundlagen und Probleme von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in Opal-A

In den marinen Geowissenschaften bilden paläoklimatische Untersuchungen an Tiefseesedimenten die Grundlage, um vergangene Lebens- und Umweltbedingungen zu rekonstruieren. Hierbei ist die Methode der Isotopenthermometrie eines der wichtigsten Hilfsmittel für derartige Rekonstruktionen seit UREY (1947) die unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften stabiler Isotope entdeckt hat. Sauerstoff-Isotopenwerte von Schalen fossiler Mikroorganismen ermöglichen die Rekonstruktion von Temperatur und Salzgehalt von Wassermassen (z.B. MCCREA, 1950; EPSTEIN *et al.*, 1951, 1953; EMILIANI, 1954; CRAIG & GORDON, 1965) und bilden damit eine wichtige Grundlage für Rückschlüsse auf die Wassermassenzirkulation und, letztendlich, via Eiseffekt auf das globale Klima (SHACKLETON & OPDYKE, 1973).

Im Gegensatz zu Sauerstoff-Isotopenwerten an einzelligen karbonatschaligen Foraminiferen, welche seit den 50er Jahren dieses Jahrhunderts sehr erfolgreich für paläoklimatische Rekonstruktionen, sowie stratigraphische Zwecke angewendet werden, muß für $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Kieselalgen, wie Diatomeen, die paläoklimatische Anwendbarkeit erst noch endgültig geklärt werden.

Diatomeen gehören zu den wichtigsten Primärproduzenten in den Ozeanen und kommen wegen ihrer Abhängigkeit vom Tageslicht für die Photosynthese selten unterhalb einer Wassertiefe von 50 m (SCHRADER & SCHUETTE, 1981), meist jedoch mehrere Meter unterhalb der Wasseroberfläche (z.B. DAVIS, 1955) vor. Damit sollten sie besonders gut geeignet sein, um die exakten Oberflächenwasser-Bedingungen in ihrem Gerüst zu speichern.

Sauerstoff-Isotopenverhältnisse von Opal mariner Diatomeen besitzen aber nur dann eine Aussagekraft, wenn mehrere Voraussetzungen erfüllt sind. Zum einem muß der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert vom Opalgerüst der Diatomeen selbst (von dem man annimmt, daß nur dieser das Temperatursignal speichert) und nicht vom mit eingebautem Wasser stammen. Die chemische Formel von Opal-A $\text{SiO}_2 \cdot x \text{nH}_2\text{O}$ zeigt an, daß Sauerstoffatome im Opal sowohl an Silizium-Atome gebunden (Si-O-Gerüst) (zu bestimmender Anteil) als auch in Form von Wasser und Hydroxylgruppen (H_2O in Poren und Si-OH) vorkommen. Zum anderen muß der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert im oder zumindest nahe dem isotopischen Gleichgewicht mit dem umgebendem Seewasser gebildet worden sein. Drittens muß gewährleistet sein, daß das in der photischen Zone gebildete $\delta^{18}\text{O}$ -Signal im Opal unverändert ins Sediment gelangt und auch dort über lange Zeiträume erhalten bleibt. Da Meerwasser stark an amorphem Silikat untersättigt ist (z.B. SPENCER, 1983), wird ein großer Anteil des biogenen Opals bereits in der Wassersäule gelöst. Diese Lösung hängt u.a. von der Temperatur (z.B. ALEXANDER *et al.*, 1954; KRAUSKOPF, 1956; SIEVER, 1962; KAMATANI, 1982), vom Druck (z.B.

WILLEY, 1974) und vom pH-Wert (z.B. KASTNER *et al.*, 1977) des Meerwassers ab. Nur bis zu 3 % des primär gebildeten biogenen Opals bleiben unter günstigen Bedingungen im Sediment erhalten (z.B. TRÉGUER *et al.*, 1995).

Sind die genannten Voraussetzungen erfüllt, könnten Sauerstoff-Isotopenwerte am Opal mariner Diatomeen dazu genutzt werden, die Temperaturen und Salzgehalte im vertikal begrenzten Bereich der photischen Zone präziser zu charakterisieren, als es anhand von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten kalkschaliger Planktonorganismen möglich ist. Zusätzlich könnten die $\delta^{18}\text{O}$ -Daten von Opal die aus anderen Näherungswerten gewonnenen Informationen, wie zum Beispiel die an karbonatschaligen Foraminiferen bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, ergänzen (SHEMESH *et al.*, 1992; SHEMESH *et al.*, 1995). Mit an Opal und Karbonat bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten wäre es dann vielleicht möglich, anhand zweier Paläotemperaturgleichungen, die Bildungstemperaturen exakter zu rekonstruieren und somit die zweite unbekannte Größe in den Paläotemperaturgleichungen, nämlich den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Paläowassers, zu berechnen.

Da marine Diatomeen vor allem in den nährstoffreichen Auftriebsgebieten der Weltmeere vorkommen (z.B. vor den Westküsten der Kontinente, im zirkumantarktischen Ozean, im nördlichen und äquatorialen Pazifik und im Atlantik), wo durch den hohen C_{org} -Fluß gerade das Karbonat als Träger von $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen am Tiefseeboden weitgehend aufgelöst wird, würde hier eine erste Möglichkeit zu Paläotemperatur-Rekonstruktionen über Sauerstoff-Isotopenbestimmungen eröffnet werden.

1.2 Zur Entwicklung der Meßmethoden und deren Anwendung

Bereits mit den ersten Sauerstoff-Isotopenstudien an biogenem Opal (MOPPER & GARLICK, 1971; LABEYRIE, 1974) wurde deutlich, daß reproduzierbare $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nur dann erzielt werden, wenn die wasserstoffhaltigen Anteile (H_2O und OH ; im Folgenden kurz „Wassergehalt“) der Opalstruktur (7-12 Gew.%; KNAUTH, 1973) eliminiert oder ausgetauscht werden. Nach LABEYRIE (1979) unterliegt etwa 10-20% des Sauerstoffs der Opalstruktur bei Kontakt mit atmosphärischem Wasserdampf oder mit flüssigem Wasser, zum Beispiel bei der Probenreinigung im Labor, schon bei Raumtemperatur Isotopen-Austauschprozessen. LABEYRIE (1974) und WANG & YEH (1985) fordern, die Probenaufbereitung streng zu standardisieren und anschließend die Proben auszuheizen, um diese wasserstoffhaltigen Komponenten aus der Opalstruktur zu entfernen und jegliche Wiederaufnahme von Wasser in den Opal-Proben zu verhindern. Dies erhöht die analytische Reproduzierbarkeit. Sämtliche Sauerstoff-Isotopenverhältnisse werden allerdings, aufgrund von Isotopen-Austauschprozessen, die mit der Dehydratation durch Ausheizen einhergehen, erniedrigt.

LABEYRIE & JULLET (1982) entwickelten daher ein Verfahren, bei dem der Wassergehalt relativ kleiner Diatomeenproben (5-10 mg) vor dem Ausheizen bei 180°C unter konstanter Temperatur mit einem Wasser bekannter isotopischer Zusammensetzung kontrolliert ausgetauscht wird. Allerdings sind in Tiefseesedimenten auch 5-10 mg reiner Opal oft schwierig bereitzustellen. Der bei diesem Vorgang markierte austauschbare Sauerstoff-Anteil der Opalstruktur kann später mittels Massenbilanzen von einem stabilen Anteil (Si-O-Gerüst) rechnerisch abgetrennt werden. Vom stabilen Anteil nimmt man an, daß er die Bildungsbedingungen des Opals und somit die Wachstumsbedingungen der Diatomeen unmittelbar widerspiegelt. Dieser sogenannte „kontrollierte Isotopenaustausch“ stellt somit eine indirekte Meßmethode dar, um die Isotopenzusammensetzung der stabilen Sauerstoff-Fraktion im Opalgerüst zu bestimmen.

Die stabile Sauerstoff-Fraktion des Opals läßt sich mit der sogenannten progressiven Fluorierung auch direkt bestimmen (HAIMSON & KNAUTH, 1983; THORLEIFSON, 1984; THORLEIFSON & KNAUTH, 1984; MATHENEY & KNAUTH, 1989), wofür jedoch mindestens 30 mg reines Diatomeenmaterial zur Verfügung stehen muß. Hier wird der Sauerstoff opaliner Proben in einer Reihe von Reaktionsschritten freigesetzt, wobei die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Sauerstoff-Fractionen genutzt werden. Zunächst reagiert der schwach gebundene Sauerstoff (Si-OH, H₂O) der Opalstruktur mit dem verwendeten Oxidationsmittel, danach erst die stabile Sauerstoff-Fraktion (Si-O). Bei der Analyse ergibt sich ein charakteristisches Bild von niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten für die austauschbaren Verbindungen (im Wesentlichen die Wasserkomponenten der Opalstruktur) und darauffolgend eine Art Plateau, das von den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der stabilen Fraktion gebildet wird.

SCHMIDT *et al.* (1997) wenden erstmals im Vergleich beide Meßmethoden an gleichem Probenmaterial an. Demnach liefern beide Techniken, sowohl der kontrollierte Isotopenaustausch wie auch die progressive Fluorierung, reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse. Mit diesen Ergebnissen ist es nun auch möglich, Austauschraten unterschiedlichen Opal-A-Materials bei der kontrollierten Isotopenaustauschmethode durch den Vergleich mit den Ergebnissen der progressiven Fluorierung zu diskutieren.

Die paläozeanographische Anwendung der $\delta^{18}\text{O}$ -Analyse von Opal wird zudem durch die extrem hohen Anforderungen an die Probenreinheit erschwert. JULLET-LECLERC (1984) und SHEMESH *et al.* (1988) nutzten physikalische und chemische Methoden, um Diatomeen vor allem von anderen silikatischen und opalinen Partikeln zu reinigen.

MIKKELSEN *et al.* (1978), JULLET-LECLERC & LABEYRIE (1987), SHEMESH *et al.* (1992, 1994, 1995) bestimmten die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse von Diatomeen in Sedimenten aus dem Golf von Kalifornien, dem äquatorialen und nördlichen Pazifik und den Gewässern um die Antarktis. Hieraus entwickelten sie u.a. erste Paläotemperaturgleichungen (LECLERC & LABEYRIE, 1987; SHEMESH *et al.*, 1992). Für keine Paläotemperaturgleichung wurden jedoch bisher die Sauerstoff-Isotopen an rezenten

Diatomeen aus der Wassersäule mit wohl definierten Temperatur- und Salzgehaltsverhältnissen bestimmt. Gerade dies ist aber eine wichtige Voraussetzung, um exakte Aussagen über die paläozeanographische Anwendbarkeit der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung zwischen Opal-A und dem umgebendem Meerwasser treffen zu können.

1.3 Fragestellung dieser Arbeit

Zusammenfassend ergeben sich für die vorliegende Arbeit eine Reihe von Untersuchungsschwerpunkten, die schließlich dazu führen sollen, die Anwendbarkeit von $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen aus marinen Diatomeen für paläozeanographische Fragestellungen zu klären. Voraussetzung hierfür ist zunächst eine eindeutige und reproduzierbare Bestimmung des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals. Erst dann ist es möglich, die Frage der Anwendbarkeit von Sauerstoff-Isotopenverhältnissen aus Diatomeenopal, z.B. als Temperaturanzeiger, zu erörtern.

Ziel der Arbeit war es somit

- Reinigungsschritte und Reinheitsparameter für Diatomeen-Opal (v.a. Sedimentmaterial) zu entwickeln,
- Sauerstoff-Isotopendaten an Diatomeen-Opal aus Bereichen unterschiedlicher Wachstumsbedingungen (frischer und sedimentärer Opal-A) zu gewinnen und
- basierend auf diesen Daten schließlich die Eignung von Sauerstoff-Isotopenmessungen an marinen Diatomeen für paläozeanographische Fragestellungen zu diskutieren.

2. Probenmaterial und Probenahme

Um die Sauerstoff-Isotopenwerte mariner Diatomeen von ihrer Entstehung im Oberflächenwasser bis hin zur Ablagerung der Diatomeen im Sediment zu erfassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit Diatomeenmaterial

- aus der obersten Wassersäule (Netzfänge),
- aus Sinkstofffallen
- und aus Sedimenten bearbeitet.

Zusätzlich wurden Diatomeen in Kulturen gezüchtet, um unter konstanten und definierten Temperatur- und Salzgehaltsbedingungen gewachsene Diatomeen zu untersuchen und um ausreichend große Mengen an Diatomeenopal für Experimente, vor allem für die Meßmethodik, verfügbar zu haben.

Abbildung 1 zeigt die Probenlokationen, welche überwiegend in polaren Regionen (Europäisches Nordmeer und Antarktis) liegen. Weitere Proben stammen aus dem Nordatlantik, dem Pazifik, der Ostsee und der Nordsee. Probenart, Ort und Zeit der einzelnen Probenahmen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Proben, an denen das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Opals bestimmt wurde, sind mit einem Stern gekennzeichnet (ausgefüllte Symbole, Abb. 1). Proben mit zwei Sternen kennzeichnen Proben, deren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte derzeit wegen des großen Zeitaufwandes noch nicht vorliegen. Die übrigen Proben erwiesen sich im Laufe der Probenanreicherung wegen eines zu niedrigen Diatomeengehaltes als ungeeignet. In anderen Fällen war die Probengröße nach den Reinigungsschritten nicht mehr ausreichend, um eine Messung vornehmen zu können (offene Symbole, Abb. 1).

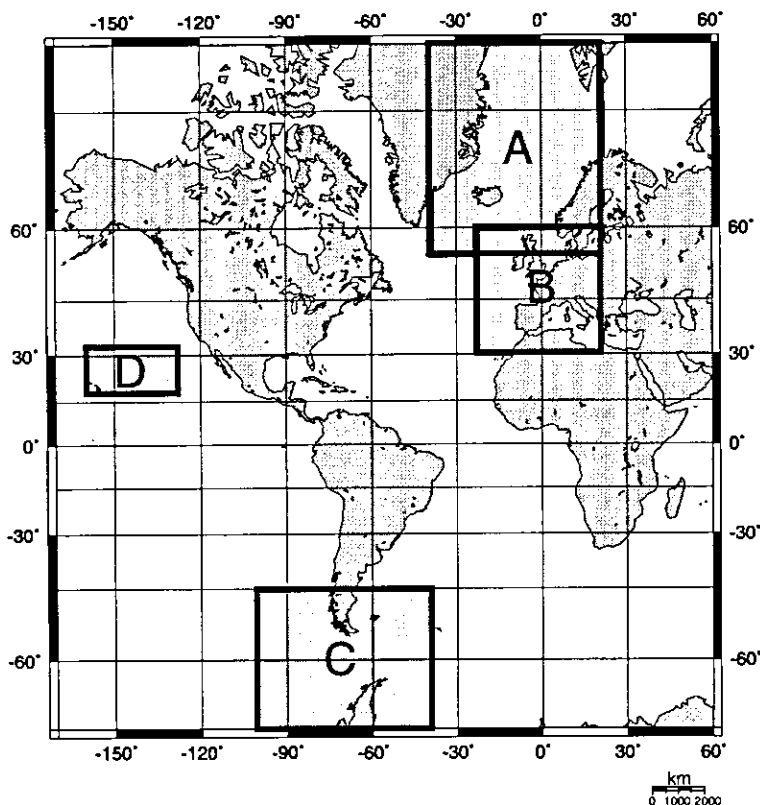


Abb. 1: Übersichtskarte der Arbeitsgebiete im (A) Europäischen Nordmeer und Nordatlantik, (B) Atlantik und Ostsee, (C) Antarktischen Ozean und (D) im Pazifik.

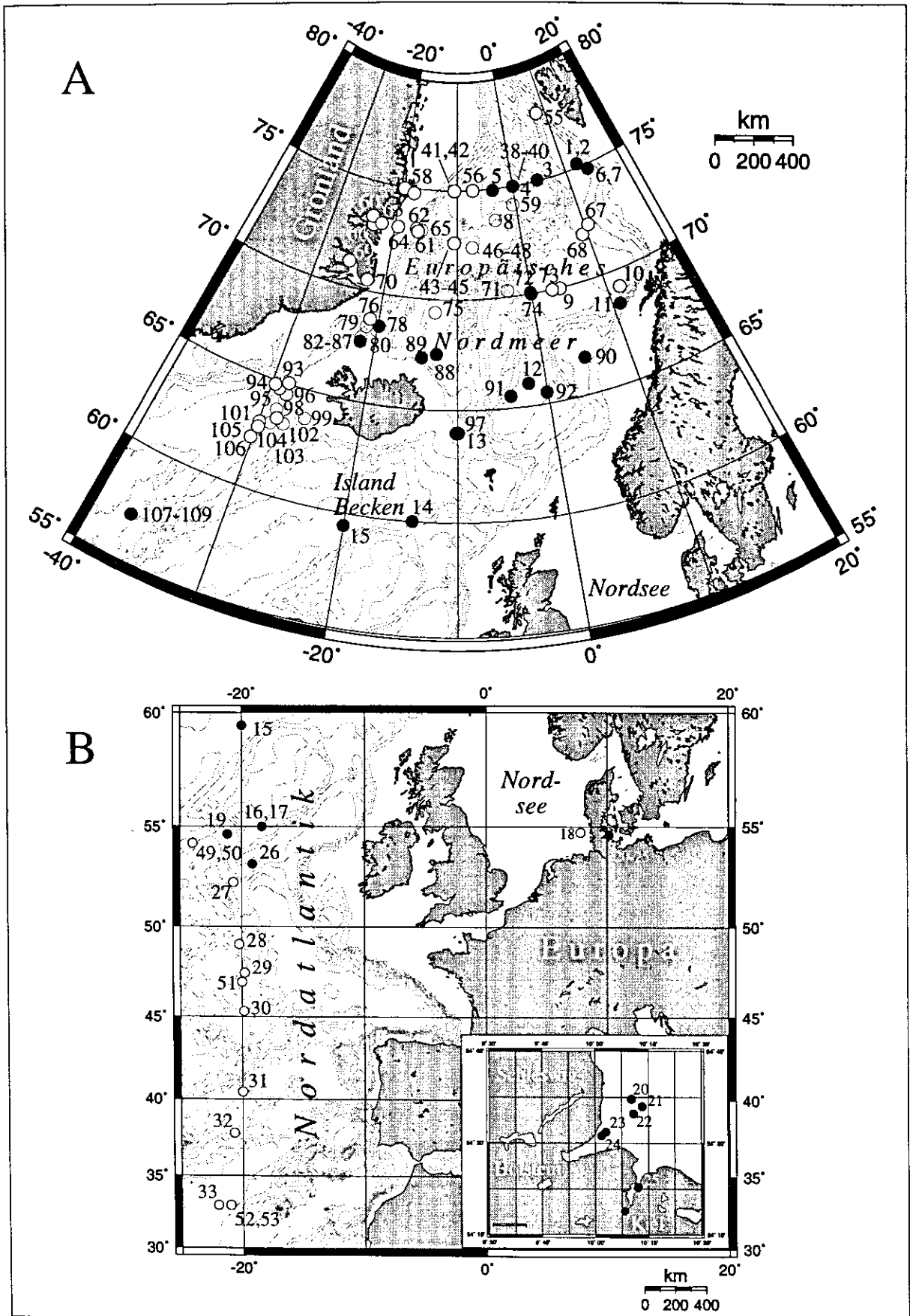


Abb. 1 (Fortsetzung): Lage der Probenlokationen im (A) Europäischen Nordmeer und Nordatlantik und (B) Atlantik und Ostsee. Ausgefüllte Symbole: $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Wert wurde bestimmt, offene Symbole: $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Wert konnte nicht bestimmt werden.

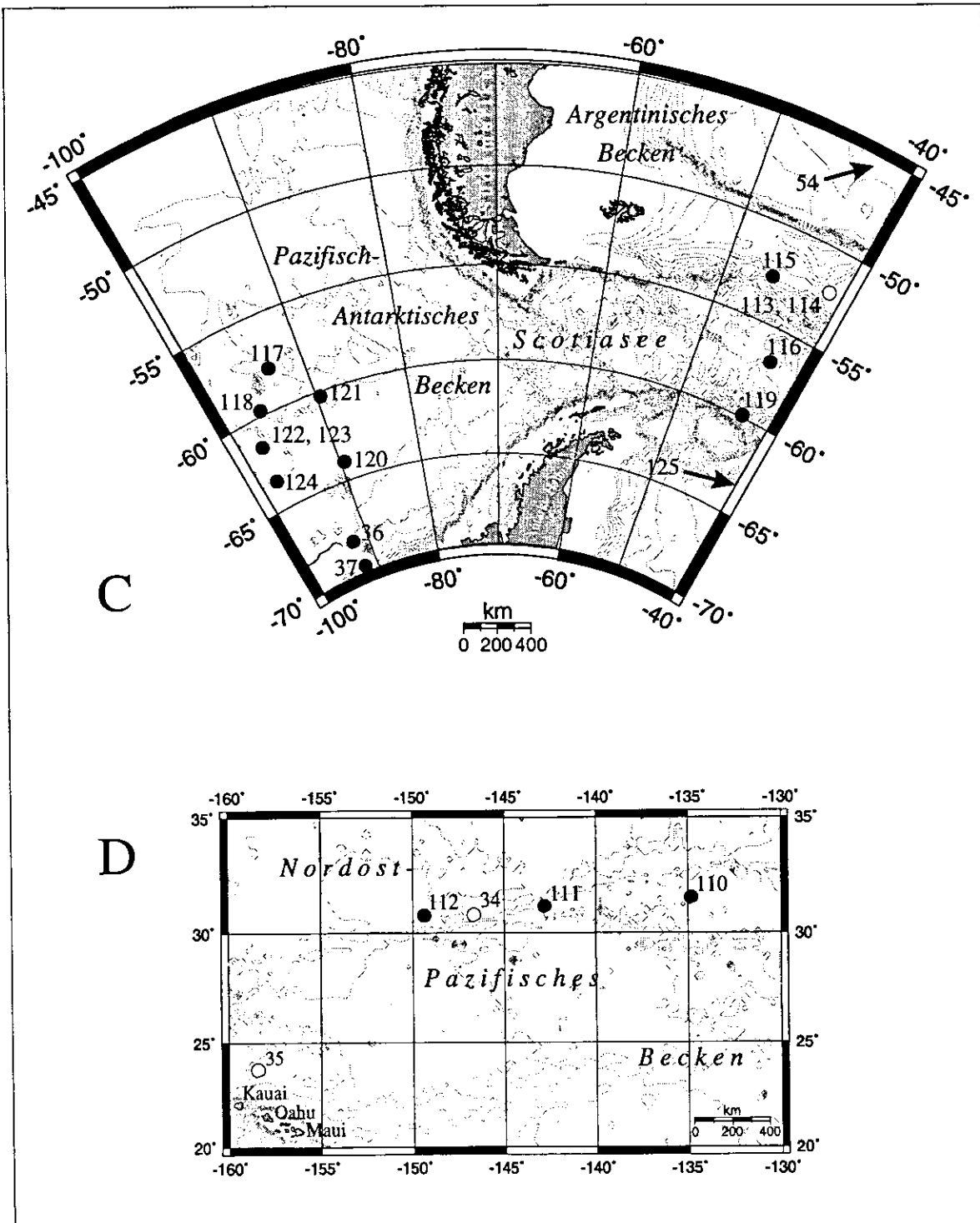


Abb. 1 (Fortsetzung): Lage der Probenlokationen im (C) Antarktischen Ozean und (D) dem Pazifik. Ausgefüllte Symbole: $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Wert wurde bestimmt, offene Symbole: $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Wert konnte nicht bestimmt werden.

Tab. 1: Herkunft des Probenmaterials. An Proben, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, wurde der $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Wert bestimmt. Zwei Sterne kennzeichnen Proben, die wegen des großen Zeitaufwandes derzeit noch nicht gemessen sind. Die übrigen Proben erwiesen sich als ungeeignet.

A) Phytoplanktonproben

| | Probenbezeichnung | geogr. Position | Datum | Ausfahrt | Wassertemperatur (in °C) |
|----|--------------------|------------------|----------|-------------------------|-----------------------------|
| 1 | *ST 230791-375-2 | N75°10' E012°24' | 23.07.91 | Meteor M 17/1 | 7.3 |
| 2 | *ST 230791-375-1 | N75°10' E012°24' | 23.07.91 | Meteor M 17/1 | 7.4 |
| 3 | *ST 249 | N75°03' E004°36' | 03.08.96 | Meteor M 36/3 | 5.3 |
| 4 | *ST 247 | N75°00' W000°01' | 03.08.96 | Meteor M 36/3 | 5.6 |
| 5 | *ST 548 | N74°56' W003°40' | 15.05.95 | Johan Hjort 5 / 95 | -1.0 |
| 6 | *ST 260791/400-1 | N74°47' E013°53' | 26.07.91 | Meteor M 17/1 | 8.4 |
| 7 | *ST 260791/400-2 | N74°47' E013°53' | 26.07.91 | Meteor M 17/1 | 8.5 |
| 8 | ST 557 | N73°34' W003°48' | 17.05.95 | Johan Hjort 5 / 95 | -0.1 |
| 9 | ST 246 | N69°59' E004°00' | 01.08.96 | Meteor M 36/3 | 9.2 |
| 10 | ST 489 | N69°14' E011°37' | 06.05.95 | J.Hjort 5 / 95 | 6.4 |
| 11 | *ST 210791/370-1,2 | N68°30' E010°53' | 21.07.91 | Meteor M 17/1 | 11.7 |
| 12 | *ST 585 | N66°00' W002°00' | 21.05.95 | J.Hjort 5 / 95 | 7.1 |
| 13 | *ST 225 M21/4 | N64°00' W010°00' | 08.06.92 | Meteor M21/4 | 8.3 |
| 14 | *ST 190891/528 | N60°00' W014°00' | 19.08.91 | Meteor M 17/2 | 13.4 |
| 15 | *ST 11 140796 | N59°28' W020°01' | 14.07.96 | Meteor M 36/2 | 11.5 |
| 16 | *ST 210891/533-3,4 | N55°00' W018°23' | 21.08.91 | Meteor M 17/2 | 13.7 |
| 17 | *ST 210891/533-1 | N55°00' W018°23' | 21.08.91 | Meteor M 17/2 | 14.0 |
| 18 | **ST 11/ WKS | N54°42' E008°11' | 01.03.96 | Valdivia KUSTOS | -1.3 |
| 19 | *ST 10 110796 | N54°38' W021°09' | 11.07.96 | Meteor M 36/2 | 12.5 |
| 20 | *Ostsee 22.03.96 | N54°37' E010°10' | 22.03.96 | Alkor, Tagesausf. | -0.4 |
| 21 | *Ostsee 27.03.96 | N54°36' E010°13' | 27.03.96 | Alkor, Tagesausf. | -0.4 |
| 22 | *Ostsee 11.03.96 | N54°35' E010°11' | 11.03.96 | Alkor, Tagesausf. | -0.9 |
| 23 | *Ostsee 28.03.96 | N54°32' E010°03' | 28.03.96 | Alkor, Tagesausf. | -0.3 |
| 24 | *Ostsee 02.04.96 | N54°31' E010°02' | 02.04.96 | Alkor, Tagesausf. | 0.4 |
| 25 | *Ostsee 18.03.96 | N54°23' E010°12' | 18.03.96 | Alkor, Tagesausf. | -0.4 |
| 26 | *ST 230891/541-0 | N53°11' W019°09' | 23.08.91 | Meteor M 17/2 | 12.9 |
| 27 | ST 9 | N52°17' W020°41' | 09.07.96 | Meteor M 36/2 | 13.2 |
| 28 | ST 8 | N49°54' W020°14' | 08.07.96 | Meteor M 36/2 | 14.7 |
| 29 | ST 7 | N47°31' W019°47' | 04.07.96 | Meteor M 36/2 | 16 |
| 30 | ST 6 | N45°20' W019°50' | 03.07.96 | Meteor M 36/2 | 17.2 |
| 31 | ST 5 | N40°20' W020°00' | 01.07.96 | Meteor M 36/2 | 19.8 |
| 32 | ST 4 | N37°50' W020°40' | 30.06.96 | Meteor M 36/2 | 20.2 |
| 33 | ST 3 | N33°00' W022°00' | 25.06.96 | Meteor M 36/2 | 21 |
| 34 | 24.07.96 Eth | N30°57' W146°33' | 24.07.96 | RV New Horizon | - |
| 35 | 17.07.96 Eth | N23°44' W158°25' | 17.07.96 | RV New Horizon | 25.8 |
| 36 | *MP 19 | S68°30' W092°70' | 12.04.95 | Polarstern ANT XII/4 | -1.5 |
| 37 | *MP 23 | S69°40' W092°00' | 15.04.95 | Polarstern ANT XII/4 | -1.2 |

B) Sinkstofffallenproben

| | Probenbezeichnung | geogr. Position | Verankerungstiefe | Einsatzdauer |
|----|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 38 | GS 225-2 | N75° W/E000° | 200 m | 01.09.-15.09.1993 |
| 39 | GS 775-2 | N75° W/E000° | 725 m | 01.09.-15.09.1993 |
| 40 | GS 1925-2 | N75° W/E000° | 1925 m | 01.09.-15.09.1993 |
| 41 | OG 7 1000 m | N74°59' W010°37' | 1000 m | 23.07.94-15.08.95 |
| 42 | **OG 7 2000 m | N74°59' W010°37' | 2000 m | 23.07.94-15.08.95 |
| 43 | **OG 2 500 m | N72°36' W010°29' | 500 m | 05.09.88-27.06.89 |
| 44 | **OG 2 1000 m | N72°36' W010°29' | 1000 m | 05.09.88-27.06.89 |
| 45 | OG 2 2000 m | N72°36' W010°29' | 2000 m | 05.09.88-27.06.89 |
| 46 | OG 5 500 m | N72°23' W007°43' | 500 m | 06.08.91-10.07.92 |
| 47 | **OG 5 1000 m | N72°23' W007°43' | 1000 m | 06.08.91-10.07.92 |
| 48 | OG 5 2200 m | N72°23' W007°43' | 2200 m | 06.08.91-10.07.92 |
| 49 | **L3 F61 | N54°40' W021°13' | 1000 m | 16.06.94-29.06.95 |

B) Sinkstofffallenproben (Fortsetzung)

| Probenbezeichnung | geogr. Position | Verankerungstiefe | Einsatzdauer |
|-------------------|-----------------|-------------------|--------------|
| 50 | **L3 F50 | N54°40' W021°13' | 2200 m |
| 51 | **L2 F63 | N47°43' W019°46' | 2000 m |
| 52 | L1 F57 | N32°57' W022°01' | 1050 m |
| 53 | L1 F58 | N32°57' W022°01' | 2004 m |
| 54 | WR 1-5 | S20°04' E009°10' | 1640 m |

C) Bodensedimentproben

| Probenbezeichnung | geogr. Position | Datum der Probenahme | Ausfahrt | Kerntiefe | |
|-------------------|-----------------|----------------------|------------|--------------------|--------|
| 55 | 21 291-3 | N78°00' E008°04' | 31.07.1985 | Polarstern ARK III | 0-1 cm |
| 56 | PS 2616-7 | N75°02' W007°19' | 21.08.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 57 | PS 2621-3 | N74°57' W019°18' | 28.08.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 58 | PS 2624-7 | N74°47' W017°38' | 28.08.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 59 | PS 2613-1 | N74°10' W000°29' | 19.08.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 60 | PS 2632-7 | N73°24' W023°39' | 04.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 61 | PS 2628-2 | N73°10' W015°58' | 03.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 62 | PS 2629-2 | N73°10' W016°29' | 03.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 63 | PS 2631-2 | N73°10' W022°11' | 04.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 64 | PS 2641-5 | N73°09' W019°29' | 14.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 65 | PS 2627-5 | N73°07' W015°41' | 03.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 66 | PS 2640-3 | N73°04' W023°19' | 12.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 67 | 23 294-3 | N72°23' E010°35' | 05.08.1988 | Meteor M 7/3 | 0-1 cm |
| 68 | 23 259-3 | N72°02' E009°16' | 21.07.1988 | Meteor M 7/2 | 0-1 cm |
| 69 | PS 2651-3 | N71°09' W025°33' | 29.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 70 | PS 2648-3 | N70°31' W022°30' | 27.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 71 | 23 059-2B | N70°18' W003°07' | 06.07.1986 | Meteor M 2/2 | 0-1 cm |
| 72 | *23 424-3 | N70°02' W000°04' | 10.06.1992 | Meteor M 21/4 | 0-1 cm |
| 73 | 23 060-2B | N70°00' E002°59' | 07.07.1986 | Meteor M 2/2 | 0-1 cm |
| 74 | *23 042-1 | N69°59' W000°02' | 27.06.1986 | Meteor M 2-76 | 0-1 cm |
| 75 | 23 246-2 | N69°24' W012°55' | 14.09.1984 | Polarstern ARK V | 0-1 cm |
| 76 | PS 2647-5 | N68°46' W021°04' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 77 | PS 2646-2 | N68°33' W021°13' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 78 | *PS 2646-5 | N68°33' W021°13' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 100 cm |
| 79 | PS 2645-5 | N68°24' W021°24' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 80 | PS 2644-3 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 81 | PS 2644-3 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 0-1 cm |
| 82 | *PS 2644-5 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 65 cm |
| 83 | *PS 2644-5 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 70 cm |
| 84 | *PS 2644-5 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 75 cm |
| 85 | *PS 2644-5 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 80 cm |
| 86 | *PS 2644-5 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 85 cm |
| 87 | *PS 2644-5 | N67°52' W021°45' | 19.09.1994 | Polarstern ARK X/2 | 90 cm |
| 88 | *23 489-2 | N67°30' W012°30' | 21.07.1992 | Meteor M 21/5 | 0-1 cm |
| 89 | *23 487-2 | N67°20' W014°12' | 20.07.1992 | Meteor M 21/5 | 0-1 cm |
| 90 | *23 074-3 | N66°40' E004°54' | 13.07.1986 | Meteor M 2/2 | 0-1 cm |
| 91 | *23 423-3 | N65°32' W004°06' | 09.06.1992 | Meteor M 21/4 | 0-1 cm |
| 92 | *23 037-2B | N65°30' W000°07' | 22.06.1986 | Meteor M 2-59 | 0-1 cm |
| 93 | 23 516-1 | N65°02' W028°17' | 16.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 94 | 23 519-4 | N64°48' W029°36' | 18.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 95 | 23 517-3 | N64°42' W029°05' | 17.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 96 | 23 518-2 | N64°32' W028°12' | 17.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 97 | 23 421-4 | N64°00' W009°56' | 09.06.1992 | Meteor M 21/4 | 0-1 cm |
| 98 | 23 522-2 | N63°46' W028°39' | 19.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 99 | 23 536-1 | N63°44' W025°44' | 27.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 100 | 23 536-2 | N63°44' W025°44' | 27.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 101 | 23 526-3 | N63°24' W028°04' | 22.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 102 | 23 525-3 | N63°15' W027°36' | 22.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 103 | 23 528-3 | N63°10' W028°50' | 23.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 104 | 23 524-2 | N63°00' W029°54' | 21.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |

C) Bodensedimentproben (Fortsetzung)

| | Probenbezeichnung | geogr. Position | Datum der Probenahme | Ausfahrt | Kerntiefe |
|-----|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| 105 | 23 527-3 | N62°47' W029°53' | 23.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 106 | 23 523-3 | N62°15' W030°13' | 21.08.1995 | Poseidon POS 210/2 | 0-1 cm |
| 107 | *EW9303-17 | N57°00' W037°00' | 1992 | RV Ewing 9303 | 460-461 cm |
| 108 | *EW9303-17 | N57°00' W037°00' | 1992 | RV Ewing 9303 | 573.7-575 cm |
| 109 | *EW9303-17 | N57°00' W037°00' | 1992 | RV Ewing 9303 | 630-632 cm |
| 110 | *28.07.96 Rhiz | N31°35' W134°49' | 28.07.96 | RV New Horizon | Algenmatte |
| 111 | *25.07.96 Rhiz | N31°11' W142°45' | 25.07.96 | RV New Horizon | Algenmatte |
| 112 | *23.07.96 Rhiz | N30°48' W149°23' | 23.07.96 | RV New Horizon | Algenmatte |
| 113 | KC 073 | S52°09' W041°11' | 1993 | JR 04 | 10-12 cm |
| 114 | *KC 073 | S52°09' W041°11' | 1993 | JR 04 | 250-252 cm |
| 115 | *KC 076 | S52°41' W045°58' | 1993 | JR 04 | 10-13 cm |
| 116 | *KC 081 | S56°44' W042°58' | 1993 | JR 04 | 0-15 cm |
| 117 | *PS 2675-4 | S57°53' W093°30' | 1995 | Polarstern ANT XII/4 | 0-0.5 cm |
| 118 | *PS 2677-4 | S59°43' W096°02' | 1995 | Polarstern ANT XII/4 | 0-0.5 cm |
| 119 | *KC 084 | S59°53' W043°05' | 1993 | JR 04 | 0-2 cm |
| 120 | *PS 2696-4 | S63°58' W089°32' | 1995 | Polarstern ANT XII/4 | 0-0.5 cm |
| 121 | *PS 2700-5 I | S60°15' W089°33' | 1995 | Polarstern ANT XII/4 | 0-0.5 cm |
| 122 | *PS 2678-2 | S61°30' W097°41' | 1995 | Polarstern ANT XII/4 | 0-0.5 cm |
| 123 | *PS 2678-6 fluff | S61°30' W097°41' | 1995 | Polarstern ANT XII/4 | fluff layer |
| 124 | *PS 2680-4 | S63°27' W098°00' | 1995 | Polarstern ANT XII/4 | 0-0.5 cm |
| 125 | *PS 1465 | S64°07' E001°18' | 1986 | Polarstern ANT IV/4 | 425-427 cm |

Phytoplanktonproben

Phytoplanktonproben wurden auf acht Ausfahrten gewonnen (Tab. 2). Zunächst wurde vor jeder Probenahme die Phytoplanktonsituation abgeschätzt. Hierfür wurde ein Handnetz (Maschenweite 20 µm) bis auf maximal 15 m Wassertiefe eingesetzt und der Probengewinn unter dem Mikroskop / Binokular rasch durchgesehen. Das jeweilige Phytoplanktonmaximum wurde anschließend mittels einer Photosonde, z.T. auch mit einer Secchischeibe, ermittelt. Nach diesen Vorgaben wurden schließlich die optimalen Beprobungstiefen festgelegt (s. Tab. 2).

Tab. 2: Ausfahrten, auf denen Phytoplanktonproben gewonnen wurden.

| Ausfahrt | Seegebiet | Zeitraum | Probenanzahl beprob / davon δ ¹⁸ O-Werte bestimmt | Probennahme und -gerät |
|------------------------|--------------------------------------|-------------------|--|--|
| Meteor M 17 / 1+2 | Europäisches Nordmeer | 15.07.-29.08.1991 | 9/9 | 20 µm Handnetz (0-15m) 20 µm Apsteinnetz (0-100m) |
| Meteor M 21 / 4 | Europäisches Nordmeer | 05.06.-28.06.1992 | 2/2 | 40 µm Apsteinnetz (0-300m) |
| Johan Hjort 5 / 95 | Norwegensee | 05.05.-23.05.1995 | 4/2 | 20 µm Apsteinnetz (0-20m) |
| Polarstern ANT XII / 4 | Bellingshausen See | 21.03.-14.04.1995 | 2/2 | Membranfilterpumpe |
| Valdivia KUSTOS | Nordsee | 21.02.-10.03.1996 | 1/0 | 55 µm Apsteinnetz (0-20m) |
| Alkor, Tagesfahrten | Ostsee | 11.03.-02.04.1996 | 6/6 | 20 µm Apsteinnetz (0-10m) |
| RV New Horizon | Pazifik | 14.07.-03.08.1996 | 2/0 | 25 µm Handnetz (0-5m) |
| Meteor M 36 / 2+3 | N-Atlantik, Europäisches Nordmeer | 21.06.-17.08.1996 | 12/4 | 20 µm Handnetz (0-10m) 40 µm Apsteinnetz (0-50m) |

Da die Löslichkeit von Silikat u.a. vom pH-Wert abhängt (z.B. KRAUSKOPF, 1959; KATO & KITANO, 1968; KASTNER *et al.*, 1977), wurden die Phytoplanktonproben auf den meisten Ausfahrten über 10 µm Gaze gefiltert, um überschüssiges Seewasser zu entfernen. Anschließend wurden die Proben mit destilliertem Wasser in Kautexflaschen überspült, um den pH-Wert zu senken. Destilliertes Wasser führt zudem zum Platzen der Diatomeenzellen, wodurch die organische Substanz später leichter zu entfernen ist. Das Phytoplankton wurde anschließend tiefgefroren.

Proben aus Sinkstofffallen

Nur wenige Proben aus Sinkstofffallen erbrachten für diese Isotopen-Studie hinreichend Material (5-10 mg reine Diatomeenschalen). Soweit vorhanden, wurden deshalb nach vertretbaren Gesichtspunkten mehrere Proben aus einer Wassertiefe zu einer Gesamtprobe zusammengefaßt. Von der Grönlandsee-Verankerung OG 7 in 1000 m Wassertiefe wurde das Probenmaterial von einem kompletten Jahresgang bearbeitet (noch nicht abgeschlossen).

Tab. 3: Kenndaten der untersuchten Sinkstofffallen (siehe auch Tab 1).

| Sinkstofffalle | geogr. Position | Wassertiefe | Verankerungstiefe | Probenanzahl | Probenmenge (mg, Tr.-gewicht) |
|----------------|-----------------|-------------|-------------------|--------------|----------------------------------|
| OG 2 | N72°36' W10°29' | 2241 m | 500, 1000, 2000 m | 3 | 140-205 |
| OG 5 | N72°23' W07°43' | 2624 m | 500, 1000, 2200 m | 3 | 160-180 |
| OG 7 | N74°59' W10°37' | 3073 m | 1000, 2000 m | 2 | 193-1644 |
| WR 1 | S20°04' E09°10' | 2217 m | 1640 m | 1 | 430 |
| L1 | N32°57' W22°01' | 5222 m | 1050, 2004 m | 2 | 61-79 |
| L2 | N47°43' W19°46' | 4536 m | 2000 m | 1 | 70 |
| L3 | N54°40' W21°13' | 3060 m | 1000, 2200 m | 2 | 104-130 |
| GS | N75° W/E0° | 3700 m | 225, 725, 1925 m | 3 | 150-210 |

alle Fallen: modifizierter Typ "*Kiel Sediment Trap*", ZEITSCHER (1978)

Bodensedimentproben

Für diese Studie standen überwiegend im Rahmen von Schiffsausfahrten des SFB 313 gewonnene Bodensedimentproben aus dem Europäischen Nordmeer zur Verfügung, einerseits Archivbodensedimentproben (1984-1992), andererseits frische Sedimentproben verschiedener Ausfahrten (1992-1995; Tab. 4).

Die Archivsedimentproben wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

- Zunächst wurden Seegebiete des Europäischen Nordmeeres mit relativ hohen Opalkonzentrationen und Diatomeenvorkommen ausgewählt (z.B. GOLL & BJORKLUND, 1985; KOÇ KARPUSZ & SCHRADER, 1990).

- Innerhalb dieser Gebiete wurden Sedimente unterhalb der speziellen, für das Europäische Nordmeer charakteristischen Wassermassen, wie dem warmen Norwegenstrom im Osten und dem kalten Grönlandstrom im Westen, beprobt.
- Schließlich wurde auf die verfügbare Probenmenge und -qualität (z.B. deutlich erkennbare, ungestörte Sedimentoberfläche) geachtet.

Von 22 ausgewählten Stationen erfüllten zunächst 14 diese Kriterien. An 15-20 g Rohprobe (Trockengewicht) wurde nach den ersten Reinigungsschritten (Naßsieben, Schwereretrennung, chemische Behandlung; Abb. 2c) der Diatomeengehalt unter dem Mikroskop abgeschätzt. Acht Proben enthielten genügend Diatomeen, um weiter bearbeitet werden zu können und wurden durch eine Nachbeprobung auf ein Gesamtgewicht von ca. 45 g (Trockengewicht) ergänzt (Mächtigkeit der Proben: 0-1 cm).

Frische Bodensedimentproben (Tab. 1 und 4) wurden in Kautexflaschen gefüllt und bis zu ihrer weiteren Bearbeitung bei etwa 4°C gelagert. Neben der Bodensedimentoberfläche wurden Kernabschnitte der Schwerelotkerne PS 2644-5 und PS 2646-5 beprobt, in denen unter dem Mikroskop ein erhöhter Diatomeengehalt beobachtet wurde.

Tab. 4: Bodensedimentproben des Europäischen Nordmeeres, des Pazifiks und der Antarktis (siehe auch Tab. 1).

| Ausfahrt | Seegebiet | Beprobung | Probenanzahl | Probenmenge (g Trockengewicht) |
|--|--|-----------|----------------------|-----------------------------------|
| A) Archivbodensedimentproben¹⁾ | | | | |
| Polarstern ARK V | Island Plateau | 1984 | 1 | 7 |
| Polarstern ARK III | Framstraße | 1985 | 1 | 20 |
| Meteor M 2 | Aegir Rücken Lofoten Becken Vøring Plateau | 1986 | 5 | 13-62 |
| Polarstern ANT IV/4 | Weddell See | 1986 | 1 ^(c) | 50 |
| Meteor M 7 | NE' Lofoten Becken | 1988 | 2 | 12-34 |
| Meteor M 21 | Aegir Rücken Island-Farøer Rücken Island Plateau Lofoten Becken | 1992 | 5 | 16-65 |
| B) frische Bodensedimentproben²⁾ | | | | |
| RV Ewing 9303 | Nordatlantik | 1992 | 3 ^(c) | 1 |
| British Antarctic Survey | Scotia See | 1993 | 5 ^(c) | 20-25 |
| Polarstern ARK X / 2 | Grönlandsee | 1994 | 25 ^(b, c) | 36-60 |
| Poseidon POS 210 / 2 | Dänemark Straße | 1995 | 13 ^(b) | 37-53 |
| Polarstern ANT XII/4 | Bellingshausen See | 1995 | 7 ^(a) | 1-2.5 |
| RV New Horizon | Pazifik | 1996 | 3 ^(b) | 0.05 |

¹⁾ soweit nicht anders gekennzeichnet 0-1 cm Kerntiefe

²⁾ unterschiedliche Kerntiefen von 0-0.5 cm^(a), 0-1cm^(b), Sedimentkernproben^(c), sowie Algenmatten (*Rhizosolenia*, *Ethmodiscus*) von der Sedimentoberfläche^(d)

Außerdem wurden Massenvorkommen der Diatomeenarten *Thalassiothrix longissima* (Sedimentkern RV Ewing 9303, N-Atlantik, Kerntiefe etwa 400 cm bis 650 cm, Alter ca. 125 000 a; BODÉN & BACKMAN, 1996) und *Ethmodiscus rex* (Kern PS 1465 aus der Weddell See, 425-427 cm Kerntiefe, Alter ca. 4 Mio. a; ABELMANN *et al.*, 1990) für Mehrfach-Isotopenanalysen und zum Methodenvergleich (Equilibrierung, Progressivfluorierung) beprobt (zusammengefaßt in SCHMIDT *et al.*, 1997). Aus dem Pazifik lagen durch Taucher direkt vom Meeresboden beprobte Diatomeenmatten vor.

Proben aus Diatomeenkulturen

Auf zwei Ausfahrten wurden aus Phytoplanktonproben die Diatomeenarten *Thalassiosira tumida*, *Thalassiosira antarctica* (beide Weddell See, Antarktis, Polarstern-Ausfahrt ANT IX/2), *Thalassiosira nordenskiöldii*, *Skeletonema costatum* und *Chaetoceros* spp (Norwegen See, Johan Hjort Ausfahrt 5/95) isoliert und anschließend im Labor des Alfred-Wegener Instituts für Polarforschung, Bremerhaven (H. RÜTTGERS), und im SFB 313 in 10 l Ballonflaschen in filtriertem Seewasser unter folgenden konstanten Bedingungen gehalten:

- Wassertemperatur von 0°C und 4°C für *T. tumida* und *T. antarctica*, sowie 3°C für *T. nordenskiöldii*, *Skeletonema costatum* und *Chaetoceros* spp
- $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers gleich $0 \pm 0.2 \text{‰}$ (Tab. A, Anhang)
- geregelte Nährstoffzugabe nach STOSCH & DREBES (1964) und GUILLARD & RHYTHER (1962)
- Lichtintensität von $100 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ für *T. tumida* und *T. antarctica* und von $60 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ für die anderen Arten.

Sobald das Diatomeenwachstum von der logarithmischen in die stationäre Phase übergegangen war (deutlich erkennbar an verstärktem Bodensatz von Zellen und gleichzeitig stark reduzierter Zelldichte im Wasserkörper), wurden die Kulturproben über 10 bzw. 25 μm Gaze abfiltriert, mit destilliertem Wasser gespült und tiefgefroren.

Weiterhin stand eine zwischen 14° und 15°C ebenfalls in filtriertem Seewasser gewachsene Diatomeenkultur des Marine Science Institute, Santa Barbara, Kalifornien zur Verfügung.

Wasserproben für $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung

Um an den Stationen für Phytoplankton- und Sedimentproben das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des oberflächennahen Wassers zu bestimmen, wurden Wasserproben genommen (Tab. 5). Je nach Bordgegebenheiten wurde das Wasser mit einem *GO-FLO*-Einzelwasserschöpfer (Modell 1080) der Firma General Oceanics, Miami oder mit einem CTD-Kranzwasserschöpfer beprobt. Das Wasser wurde randvoll in 30 ml Plastikflaschen gefüllt, mit Parafilm überzogen und dann luftfrei mit einem Schraubverschluß verschlossen. Alle Wasserproben wurden kühl (ca. 4°C) und dunkel gelagert.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers wurden mit der üblichen CO_2 -Equilibrierungstechnik (CRAIG, 1961) bestimmt. Die Ergebnisse der $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen sind im Anhang (Tab. A) zusammengefaßt.

Tab. 5: Herkunft der Wasserproben

| Ausfahrt | Seegebiet | Zeitraum | Probenanzahl (davon bisher gemessen) |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------|---|
| Meteor M 17 / 1+2 | Europäisches Nordmeer | 15.07.-29.08.1991 | 9 (9) |
| Johan Hjort 5 / 95 | Norwegensee | 05.05.-23.05.1995 | 4 (2) |
| Polarstern ANT XII/4 | Bellingshausensee | 04.1995 | 4 (4) |
| Polarstern ARK X / 2 | Grönlandsee | 17.08.-06.10.1994 | 30 (0) |
| Poseidon POS 210 / 2 | Dänemark Straße | 13.08.-29.08.1995 | 12 (12) |
| Alkor, Tagesfahrten | Ostsee | 11.03.-02.04.1996 | 6 (6) |
| Meteor M 36 / 2+3 | N-Atlantik, Europäisches Nordmeer | 21.06.-17.08.1996 | 14 (14) |

3. Methoden

3.1 Übersicht

5-10 mg Diatomeenschalen entsprechen in etwa 10^{10} Schalen (JUILLET-LECLERC & LABEYRIE, 1987). Zumindest diese Probenmenge ist erforderlich, um den Sauerstoff-Isotopenwert an Diatomeenopal zu bestimmen.

Zuvor sind folgende Vorarbeiten nötig (Arbeitsgänge zusammengefaßt in Abb. 2a):

- (1) Probenreinigung
- (2) Kontrolle der Probenreinheit durch geeignete Untersuchungen, um eine aussagekräftige Deutung der gewonnenen $\delta^{18}\text{O}$ -Daten zu gewährleisten
- (3) Probenequilibration
- (4) Fluorierung

Bei der Probenreinigung werden alle sauerstoffhaltigen Verbindungen wie organische Substanzen, Karbonat, Siliziklastika und andere Opalorganismen als Diatomeen entfernt. Die Proben wurden in Anlehnung an die Reinigungsmethoden von JUILLET-LECLERC (1984) und SHEMESH *et al.* (1988) aufbereitet. Für die eigenen Proben mußte diese Reinigung jedoch, wie im Folgenden beschrieben, modifiziert werden. Der Aufwand für die Diatomeenanreicherung wird im Wesentlichen vom Grad und Art der Verunreinigung der Ausgangsproben bestimmt. So wird bei Phytoplanktonproben aus der Tiefsee im Allgemeinen schon mit relativ wenigen Arbeitsschritten höchste Reinheit, bei Sediment- und Sinkstofffallenproben hingegen trotz mehrfacher Reinigung zum Teil der erforderliche Reinheitsgrad noch lange nicht erreicht.

Die Ausgangskonzentration der Diatomeen in den Proben wirkt sich erheblich auf die Probenreinigung aus. Bei Proben mit hohen Ausgangskonzentrationen können beim Entfernen der Verunreinigungen auch Verluste an Diatomeen hingenommen werden. Bei Proben mit niedrigen Ausgangskonzentrationen würden solche Verluste hingegen dazu führen, daß diese Proben nach der Reinigung zu klein werden. Daher lassen sich in diesen niedrigkonzentrierten Proben zum Teil nicht alle Verunreinigungen entfernen.

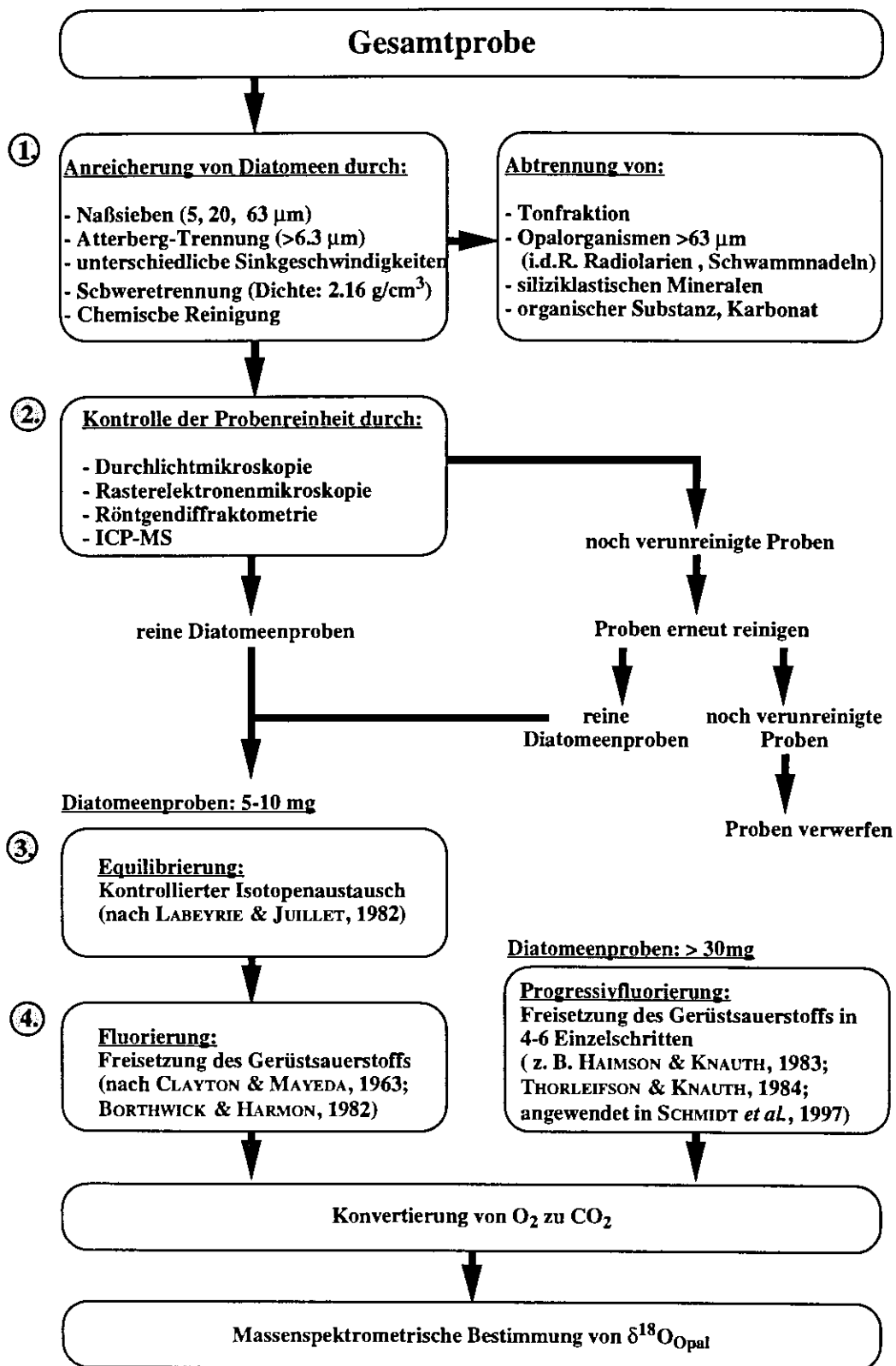


Abb. 2a: Zusammenfassung aller Arbeitsgänge bis hin zur Bestimmung des Sauerstoff-Isotopensignals von Diatomeenopal.

3.2 Reinigung von Diatomeenproben aus der Wassersäule

Der Reinigungsablauf für Phytoplanktonproben, Diatomeen aus Kulturen und Sinkstoff-fallenproben ist in Abb. 2b zusammengefaßt. Zunächst mußten die Proben entsalzt, entgiftet und/oder Copepoden und deren Häutungsreste entfernt werden, die aus Chitin aufgebaut sind und sich bei der späteren Säurebehandlung nur schwer auflösen lassen (Abb. 2b, oben). Anschließend wurden alle Proben gefriergetrocknet und zur Entfernung organischer Bestandteile chemisch behandelt (Abb. 2b, Mitte).

Die Reinheit der Proben wurde nach diesen ersten Arbeitsschritten unter dem Rasterelektronenmikroskop überprüft. Proben aus Diatomeenkulturen und Phytoplanktonproben von Stationen mit großer Wassertiefe, die nur durch organische Substanzen verunreinigt waren, mußten nicht weiterbehandelt werden. Phytoplanktonproben aus flachem Wasser, wie z.B. der Ostsee (Wassertiefe ca. 25 m), und Sinkstofffallenproben hingegen enthielten noch so große Anteile an Tonmineralen, Quarz und Schwermineralen, daß erneute Reinigungsschritte notwendig wurden (Abb. 2b, unten). Schließlich wurde die Reinheit der Proben nochmals unter dem Rasterelektronenmikroskop und an einem Teil der Proben auch mittels Röntgendiffraktometrie und geochemischen Messungen am ICP-MS überprüft.

3.3 Reinigung von Diatomeenproben aus dem Bodensediment

Bodensedimentproben wurden nach den in Abb. 2c zusammengefaßten Arbeitsgängen gereinigt. Zunächst wurde die diatomeenreiche Fraktion durch physikalische Methoden (Naßsieben / Atterberg-Verfahren und Schwereretrennung) angereichert, um die (insbesondere im Europäischen Nordmeer) sehr großen Ausgangsproben von bis zu über 45 g (Trockengewicht) einzuengen. Bereits durch diese ersten Arbeitsschritte konnte das Probenvolumen drastisch reduziert, und zugleich die Diatomeenkonzentration erhöht werden. Um das jeweils optimale Anreicherungsverfahren zu ermitteln, wurde jede Probengruppe mikroskopiert, und so die Korngrößenfraktion mit dem höchsten Diatomeengehalt bestimmt. Danach entschied sich, ob die Proben naßgesiebt (Abtrennung der Fraktion $<20 \mu\text{m}$) oder nach der Atterberg-Methode behandelt werden sollten (Abtrennung der Fraktion $<6.3 \mu\text{m}$), um Tonminerale, sofern sie nicht unmittelbar an Opalpartikeln anhaften, zu entfernen. Weiterhin wurde ermittelt, ob das Abtrennen der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ die Diatomeen weiter anreichert und gleichzeitig andere Komponenten reduziert. Vergleicht man die Korngrößenklassen verschiedener Opalorganismen (Abb. 3a), so wird deutlich, daß in der Fraktion 20-63 μm Diatomeen angereichert, und oftmals Radiolarien und Schwammnadeln, die die Opalfraktion größer 63 μm zu einem großen Anteil bestimmen, abgereichert sind. Tabelle 6 faßt, nach mikroskopischen Analysen, die für einzelne Probengruppen optimalen Größenbereiche zusammen.

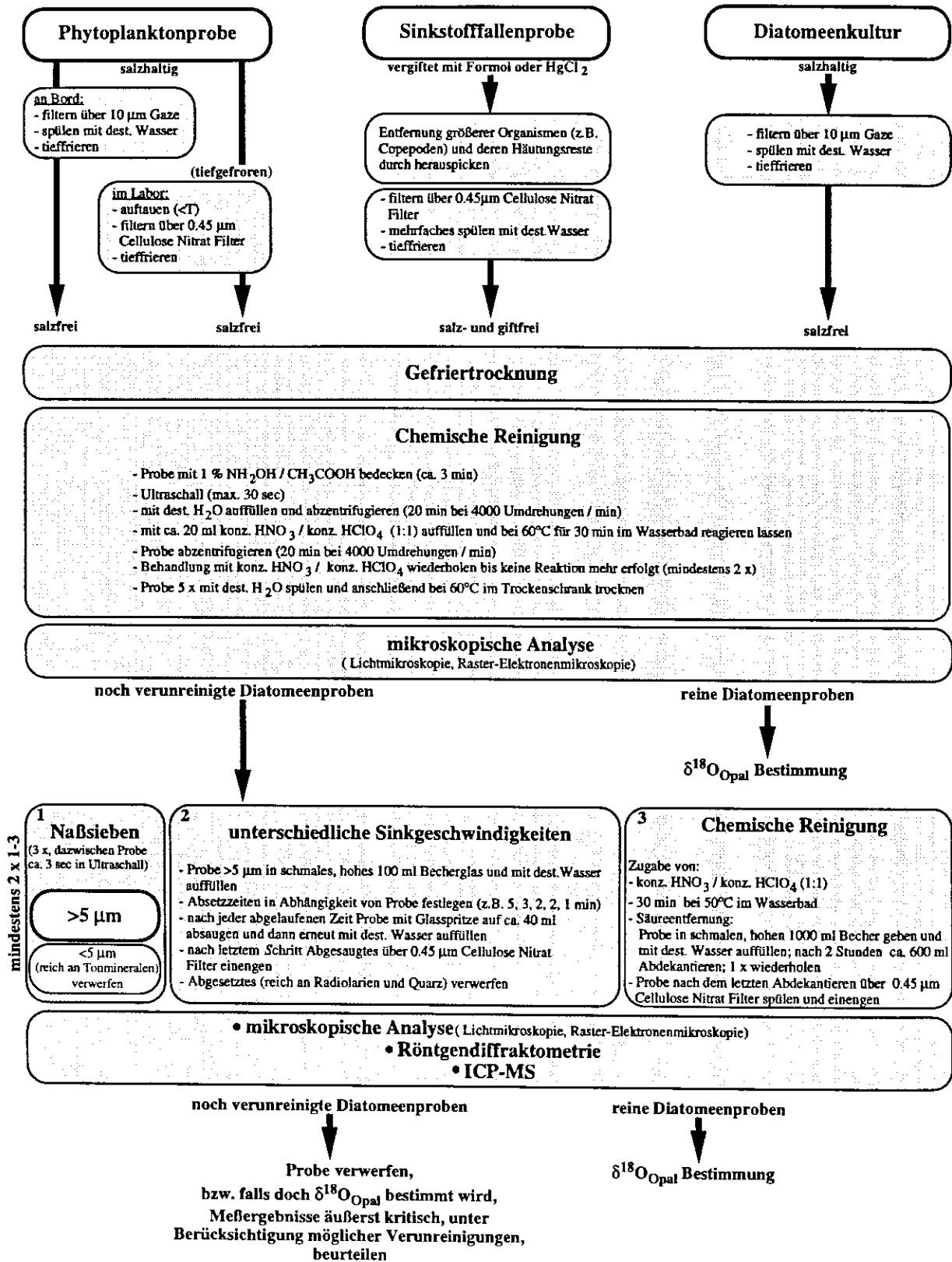


Abb. 2b: Reinigungsablauf für frisches Phytoplankton aus der obersten Wassersäule, aus Sinkstofffallen und aus Diatomeenkulturen.

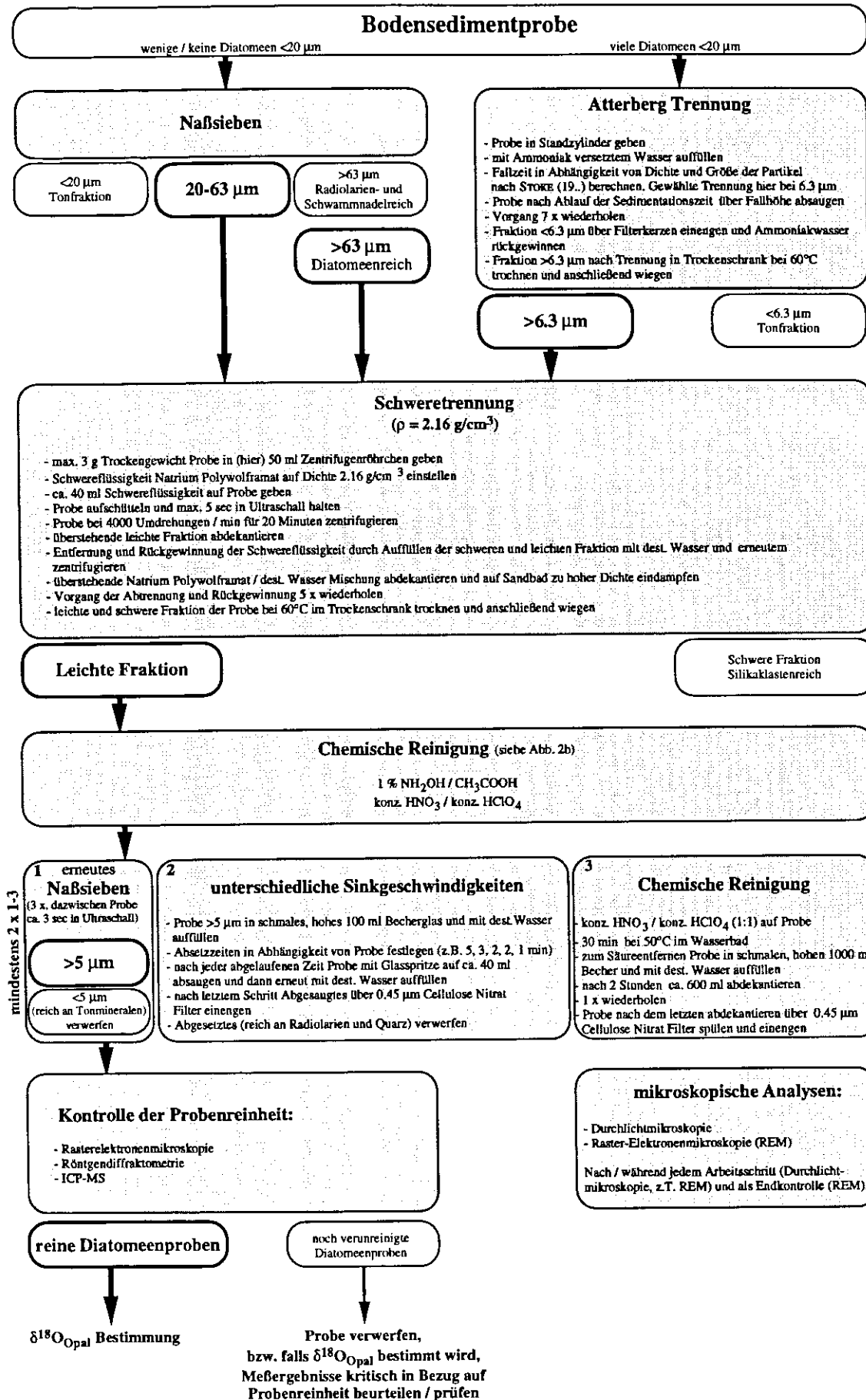


Abb. 2c: Reinigungsablauf für sedimentäre Diatomeenproben.

Tab. 6: Nach mikroskopischen Analysen diatomeenreichste Korngrößenfraktionen in den verschiedenen untersuchten Bodensediment-Probengruppen.

| Probengruppe | Diatomeenreichste Korngrößenfraktion |
|--|---|
| Europäisches Nordmeer, Archivproben (Bodensedimentoberflächenproben, 0-1 cm) | 20-63 μm |
| Grönlandsee / Dänemarkstraße, PS ARK X/2 (Bodensedimentoberflächenproben, 0-1 cm) | Diatomeengehalt generell <5%; Bearbeitung nach dem Naßsieben, z.T. nach Schwereretrennung eingestellt |
| Dänemarkstraße, PS ARK X/2 (Sedimentkernproben, diatomeenreicher Abschnitt) | > 63 μm |
| Dänemarkstraße, POS 210/2 (Bodensedimentoberflächenproben, 0-1 cm) | Diatomeengehalt generell <5%; Bearbeitung nach dem Naßsieben eingestellt |
| Scotia See, Antarktis (Sedimentkernproben) | >20 μm - |
| Bellingshausen See, Antarktis (Bodensedimentoberflächenproben, 0-0.5 cm) | >6.3 μm |

Zur weiteren Anreicherung wurden Quarz, Schwerminerale etc. über ihre spezifische Dichte mit Natriumpolywolframat von der diatomeenreichen Fraktion abgetrennt (Abb. 2c). Um für die Schwereflüssigkeit eine optimale Dichte zu finden, wurden zunächst 14 Bodensedimentoberflächenproben (0-1 cm) aus dem Europäischen Nordmeer exemplarisch mit zwei verschiedenen Dichtewerten getrennt. Ein erstes ungefähres Maß der Dichte ergab sich aus den Dichtebereichen für unterschiedliche Opalorganismen nach HURD & THEYER (1977) und jenen für die wichtigsten Mineralkomponenten (TRÖGER, 1971) (Abb. 3b).

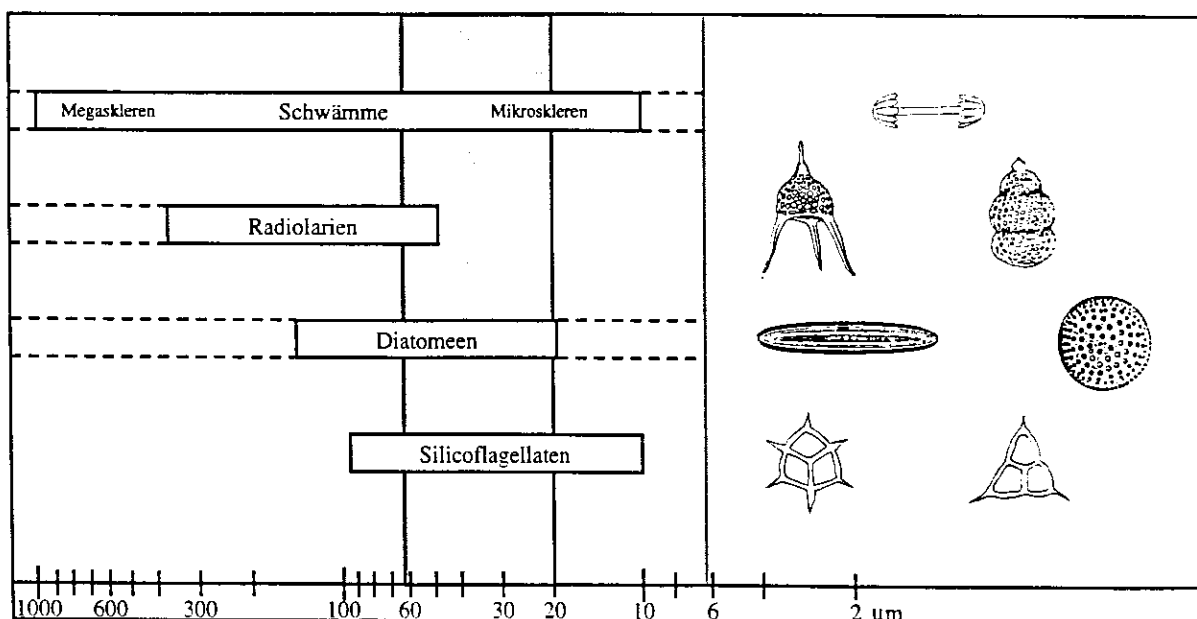


Abb. 3a: Korngrößenklassen verschiedener Opalorganismen. Diatomeen werden beim Abtrennen der Fraktion 20-63 μm stark angereichert, Schwammnadeln und Radiolarien hingegen stark abgereichert (verändert nach BOHRMANN, 1988).

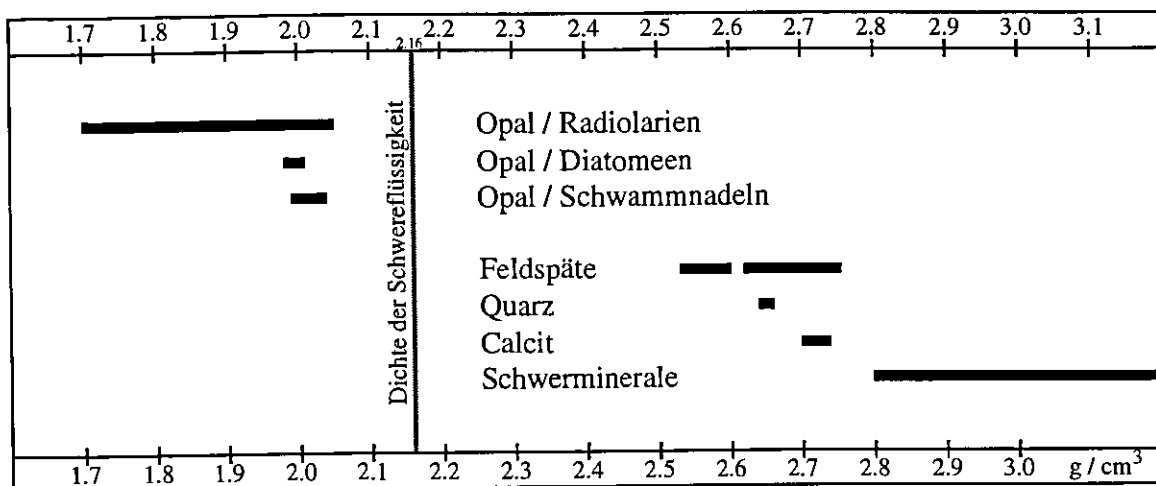


Abb. 3b: Dichtewerte für die wichtigsten Opalorganismen (HURD & THEYER, 1977) und Mineralbestandteile (TRÖGER, 1971) in den untersuchten Bodensedimentproben. Mit einem Dichtewert von 2.16 g/cm^3 der Schwereflüssigkeit lassen sich die Opalorganismen von den Mineralbestandteilen trennen (verändert nach BOHRMANN, 1988).

Die schließlich ausgewählten Dichtewerte von 2.16 und 2.3 g/cm^3 ergaben sich aus Erfahrungswerten zur Opaltrennung am Geologischen Institut Kiel (2.16 g/cm^3) und denen von SHEMESH (pers. Mitteilung) zur Anreicherung von Diatomeen (2.3 g/cm^3). Die 14 Sedimentoberflächenproben wurden jeweils halbiert und dann mit beiden Dichteflüssigkeiten getrennt. Die mikroskopischen Analysen ergaben zwar für beide Dichtewerte eine deutliche Abtrennung der Diatomeen, jedoch verblieb bei einer Dichteflüssigkeit von 2.3 g/cm^3 ein größerer Anteil an Quarz und anderer Minerale in der Diatomeenfraktion. Dies wird auch durch den Vergleich der Gewichte der Diatomeenfraktionen (d.h. der leichten Fraktionen) beider Dichten deutlich (Tab. 7). In allen weiteren Sedimentproben wurden die Diatomeen daher mit einer Dichteflüssigkeit von 2.16 g/cm^3 abgetrennt. Mit der Schwereflüssigkeit wurden leider diese Minerale allerdings nicht komplett separiert. Dies wurde im Rahmen der weiteren Diatomeenanreicherung im *Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire mixte CNRS-CEA*, Gif-sur-Yvette, Frankreich (s.u.) und bei lichtmikroskopischen Analysen deutlich.

Um organische Substanz und Karbonat zu entfernen, wurde die leichte Fraktion der Proben der gleichen chemischen Behandlung unterzogen wie die Diatomeenproben aus dem Wasser (Abb. 2c).

Am Beispiel der Archivbodensedimentproben (0-1 cm) zeigte sich, daß schon nach diesen ersten Reinigungsschritten durchschnittlich nur noch 0.2% des Ausgangsmaterials im Rückstand verblieben. Beim Naßsieben werden durchschnittlich 87% des Materials abgetrennt, 94% der Fraktion 20-63µm mit der Schwereflüssigkeit, davon weitere 45% mit der chemischen Behandlung (Abb. 4).

Tab. 7: Vergleich der Diatomeenfractionen (d.h. der leichten Fractionen) nach der Trennung mit zwei unterschiedlich dichten Schwerflüssigkeiten. Bei einer Dichte von 2.3 g/cm^3 verbleibt ein größerer Anteil der schweren Komponenten (Quarz, etc.) in der Diatomeenfraction, als bei einer Dichte von 2.16 g/cm^3 .

| Probe | leichte Fraktion (g) $\rho=2.3 \text{ g/cm}^3$ | %-Anteil nach Schweretrennung | leichte Fraktion (g) $\rho=2.16 \text{ g/cm}^3$ | %-Anteil nach Schweretrennung |
|------------------|--|----------------------------------|---|----------------------------------|
| 21 291-3 | 0.024 | 3 | 0.016 | 2 |
| 23 037-2B | 0.104 | 17.5 | 0.04 | 11 |
| 23 042-1 | 0.06 | 16 | 0.045 | 13 |
| 23 059-2B | 0.05 | 14 | 0.037 | 9 |
| 23 060-2B | 0.05 | 8.5 | - | - |
| 23 074-3 | 0.018 | 2 | 0.017 | 2 |
| 23 246-2 | 0.017 | 7 | - | - |
| 23 259-3 | 0.036 | 10.5 | 0.015 | 8.5 |
| 23 294-3 | 0.003 | 1.5 | 0.001 | 0.5 |
| 23 421-4 | 0.143 | 5.5 | 0.079 | 3 |
| 23 423-3 | 0.124 | 14 | 0.037 | 6 |
| 23 424-3 | 0.027 | 11 | 0.047 | 16.5 |
| 23 487-2 | 0.08 | 4.5 | 0.049 | 2.5 |
| 23 489-2 | - | - | 0.008 | 1 |
| Durchschnittlich | | 8.85 | | 6.25 |

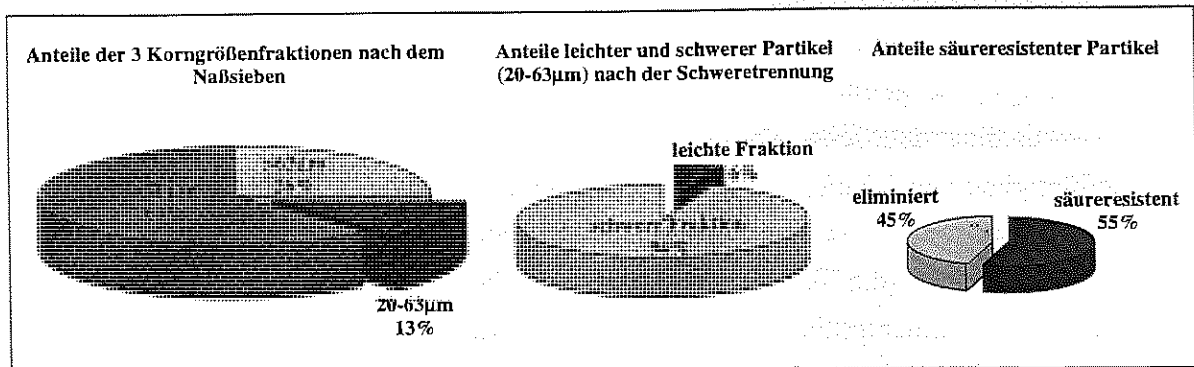


Abb. 4: Anteile unterschiedlicher Fraktionen nach den ersten Reinigungsschritten am Beispiel von 12 Archivbodensedimentoberflächenproben.

Die folgende Reinigung, eine Kombination aus drei Arbeitsschritten, bei der Tone, Quarz, Schwerminerale und andere Opalorganismen als Diatomeen entfernt werden sollten, wurde im C.F.R. Labor in Gif-sur-Yvette, Frankreich nach der Methode von JULLET-LECLERC (1984) durchgeführt (Abb. 2c). Hierbei dient eine erneute chemische Behandlung der Proben vor allem zum Lösen noch vorhandener Tonpartikel von den Diatomeengerüsten. Zum erneuten Naßsieben wurden $5 \mu\text{m}$ Analysensiebe (Fa. Fritsch) des Labors in Gif verwendet.

Der Erfolg der einzelnen iterativen Reinigungsschritte wurde sowohl während als auch nach den Laborarbeiten mittels Durchlichtmikroskopie überprüft. Eine Endkontrolle der Proben nach dem Abschluß aller Reinigungsschritte erfolgte zusätzlich mit dem Raster-

elektronenmikroskop, an einem Teil der Proben auch röntgendiffraktometrisch und mit dem ICP-MS.

Zusammenfassend ergeben sich nach den umfangreichen Laborarbeiten folgende Schlußfolgerungen für eine bestmögliche Reinigung der Bodensedimentproben in einem angemessenen Zeitrahmen: Proben mit geringen Ausgangskonzentrationen an Diatomeen (< 30 %) sollten allen in Abb. 2c aufgeführten Reinigungsschritten unterworfen werden, da bereits mit den ersten Reinigungsschritten die Proben soweit eingeeengt werden, daß das darauffolgende Naßsieben über 5 µm Siebe sehr effektiv durchgeführt werden kann. Bei großen Ausgangsproben ist dies unbedingt erforderlich. An Proben mit hohen Ausgangskonzentrationen an Diatomeen hingegen, kann die erforderliche Probenreinheit auch unter Auslassung der ersten Arbeitsschritte erzielt werden. Allerdings müssen die letzten Arbeitsschritte (Naßsieben über 5 µm, Trennen über unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten und chemische Reinigung; Abb. 2c, unten) dann öfter als 3 mal nacheinander durchgeführt werden.

3.4 Ergänzende Untersuchungen zur Probenreinheit

Lichtmikroskopische Analysen

Für schnelle Analysen während der Laborarbeit wurden in Wasser eingebettete Streupräparate hergestellt und unter dem (Zeiss-Polarisations-) Mikroskop begutachtet. Für genauere Untersuchungen und Zählungen der Anteile einzelner Komponenten, wurden sog. *smear-slides* hergestellt (mit dem Einbettungsmittel Kanadabalsam; Brechungsindex von 1.535; im Vergleich zum Brechungsindex von Diatomeen: 1.43). Die Anteile der einzelnen Komponenten wurde durch Zählen von mindestens 300 Einzelkomponenten abgeschätzt.

Rasterelektronenmikroskopische Analysen

Die Analysen am Rasterelektronenmikroskop dienten sowohl dazu, einen Überblick über die dominanten Diatomeengattungen zu erhalten als auch zur optischen Endkontrolle der Proben nach allen Reinigungsschritten. Da die Diatomeen bei der vielfältigen Reinigung sehr stark beansprucht werden und deshalb meist zerbrechen, können ihre Gattungen / Arten in den gereinigten Proben z.T. nur noch schwer identifiziert werden. Deshalb wurden die Diatomeengattungen und -arten auch an Präparaten von ungereinigten Proben bestimmt.

Insbesondere kleinste Tonpartikel, die an anderen Partikeln anhaften und soweit noch erkennbar, Bruchstücke anderer Opalorganismen (vor allem Radiolarien), konnten optisch nur unter dem Rasterelektronenmikroskop identifiziert werden. Die genauen Anteile der Verunreinigung konnten mikroskopisch jedoch nicht erfaßt werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Analysen wurden an einem CamScan Rasterelektronenmikroskop bei 15 kV Beschleunigungsspannung und einem Strahlstrom von 1.5-2 mA am GEOMAR Forschungszentrum durchgeführt. Mit Hilfe des an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX) wurde die Elementzusammensetzung zunächst nicht eindeutig definierter Komponenten bestimmt.

Röntgendiffraktometrie an karbonatfreien Proben

Röntgenanalysen wurden zum einen an einem Teil der Ausgangsproben, zum anderen an einem Teil der gereinigten Proben durchgeführt.

Da die Sedimentoberflächenproben der Ausfahrten Polarstern ARK X/2 und Poseidon POS 210/2 (Tab. 1 und 4) im Gegensatz zu den restlichen Bodensedimentproben nicht gezielt nach der örtlichen Diatomeenhäufigkeit ausgewählt werden konnten, wurden alle diese Proben zunächst röntgendiffraktometrisch untersucht, um einen ersten Überblick über deren Zusammensetzung zu erhalten. Allerdings lassen sich geringe Opalgehalte von weniger als 20 % mit dieser Methode weder quantifizieren noch identifizieren. Die Vorbereitung der Proben für die Röntgenanalysen ist in Abb. 5 dargestellt. Bei der Präparation wurde ein Korund-Internstandard zugegeben. Die Reflexpositionen der einzelnen Minerale wurden auf die Position des (104)-Korundreflexes (3.479 Å) korrigiert. Die Reflexe wurden mit Hilfe der Auswerte-Software MacDiff[®] ausgewertet (PETSCHIK,

1995). Die einzelnen Minerale wurden anhand der in Tab. 8 zusammengefaßten Reflexpositionen identifiziert.

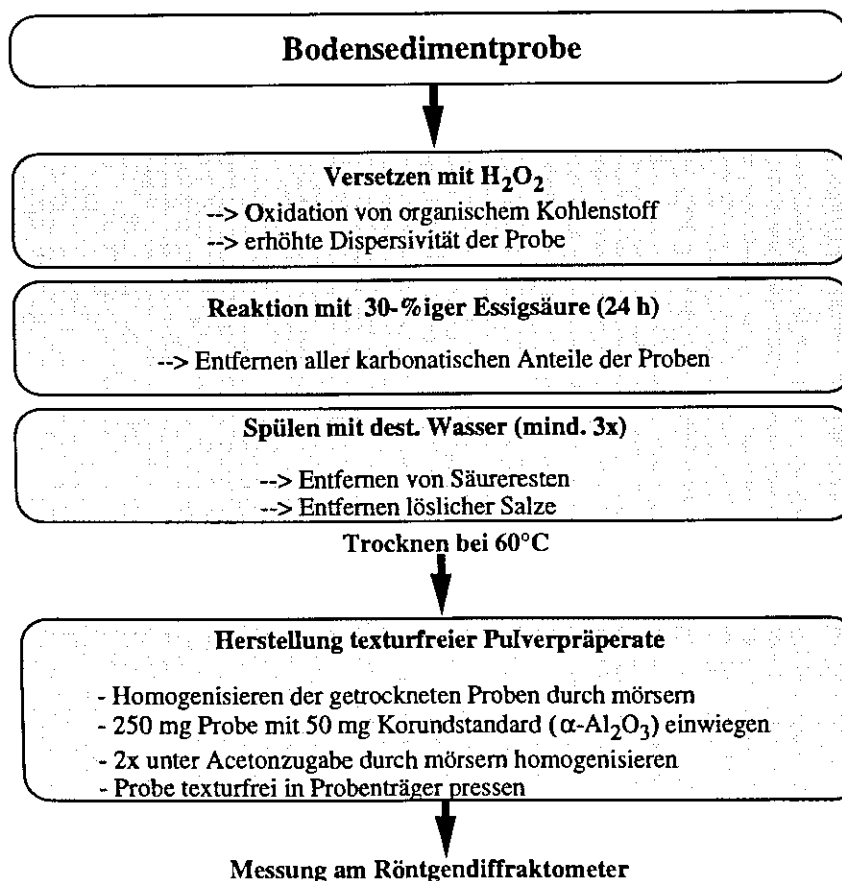


Abb. 5: Herstellung texturfreier Pulverpräparate für die Messung am Röntgendiffraktometer.

Tab. 8: Gitterebenen und Reflexpositionen der identifizierten Minerale

| Mineral | Gitterebene | Gitterebenen-Abstand (Å) |
|----------|-------------|--------------------------|
| Korund | (104) | 3.479 |
| Quarz | (101) | 3.342 |
| Feldspat | (002) | 3.18-3.21 |

Fünf der gereinigten Proben wurden röntgendiffraktometrisch untersucht, um zu testen, ob evtl. Verunreinigungen mit Tonmineralen, Quarz oder anderen Mineralen mit dieser Methode identifiziert werden könnten. Sie konnten mit Hilfe der Reflexhöhen allerdings nur semiquantitativ ausgewertet werden. Wegen der geringen Größe der gereinigten Proben, waren für diese Analysen keine Pulver- sondern nur wenige mg Probenmaterial erfordernde Tröpfchenpräparate herzustellen. Hierfür wurde je ein Teil der Proben mit destilliertem Wasser versetzt, im Ultraschallbad kurz dispergiert und dann mit einer Pipette auf einen Glasträger aufpipettiert. Nach dem Trocknen (auf einer Heizplatte) wurden die Glasträger in die genormten Träger des Röntgendiffraktometers geklemmt und schließlich gemessen.

Röntgendiffraktometrische Analysen haben den Vorteil, daß das Probenmaterial erhalten bleibt und, sofern kein Standard zugegeben wird, weiterbearbeitet werden kann. Die Arbeiten wurden an einem Philips PW 1820 Röntgendiffraktometer mit $\text{Co}_{K\alpha}$ -Strahlung am GEOMAR Forschungszentrum, Kiel durchgeführt. Die Pulverpräparate wurden in einem 2Θ -Winkelbereich von $2-40^\circ$ mit einer Winkelgeschwindigkeit von $0.01^\circ/\text{sec}$, die Tröpfchenpräparate mit $0.02^\circ/4\text{sec}$ gemessen.

ICP-MS-Analysen der Diatomeenproben

Um abzuschätzen, in wieweit die gereinigten Diatomeenproben letztendlich noch durch andere Partikel wie Tonminerale, Feldspäte etc. verunreinigt sind, wurden zum Schluß der Präparationsgänge an jeder Probengruppe (Diatomeen aus Kulturen, Phytoplankton, Sinkstofffallen, Bodensediment) die in den möglichen Verunreinigungen enthaltenen Elemente Al, Na, Mg, K, Ca und einige Spurenelemente wie Fe, Cr, Cu, Zn, In und Pb an dem ICP-MS gemessen. Diese Methode läßt selbst für geringe Probenmengen von 2-6 mg quantitative Aussagen zur Elementzusammensetzung zu.

Abb. 6 faßt die Aufbereitung der Diatomeenproben für die ICP-MS-Messung zusammen. Die Analysen wurden an einem hochauflösenden *Plasmatrace 2* ICP-Massenspektrometer der Firma Micromass am Geologischen Institut der Universität Kiel durchgeführt. Neben 33 Diatomeenproben wurden 3 Leerproben, sowie 4 Standardproben (IAEA W-4, *International Atomic Energy Agency*) gemessen.

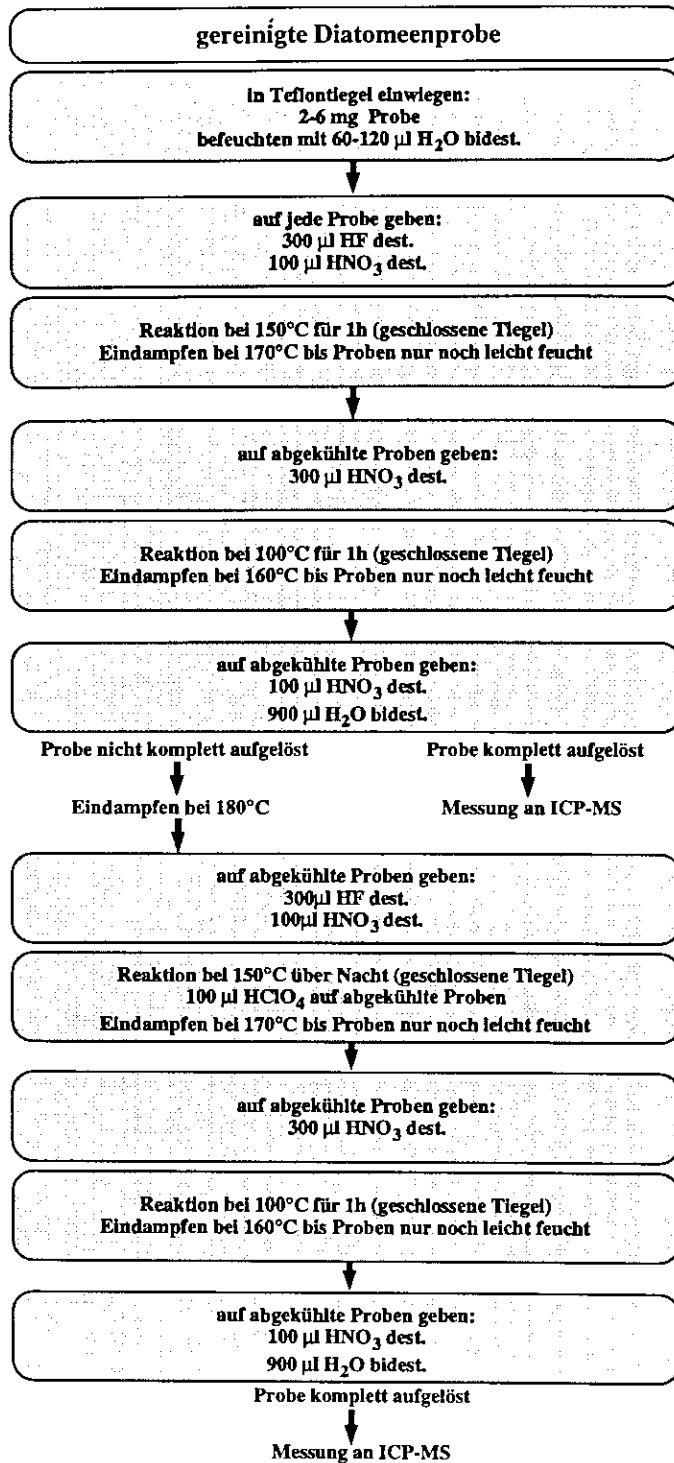


Abb. 6: Vorbereitung der gereinigten Diatomeenproben für die ICP-MS-Analyse.

3.5 Kontrollierter Sauerstoff-Isotopenaustausch mittels „Equilibrierung“

An den kleinen Restmengen von gereinigten Diatomeen (5-10 mg) wurde der stabile Sauerstoffanteil des eigentlichen Opalgerüsts mit der Methode des kontrollierten Isotopenaustausches (LABEYRIE & JUILLET, 1982) bestimmt. Die Struktur des Opalgerüsts ist durch graduell stärker (an Silizium gebundene) und schwächer

(wasserstoffhaltige Komponenten) gebundene Sauerstoffverbindungen gekennzeichnet (Abb. 7), was es enorm erschwert, die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des SiO_2 zu ermitteln. Nach KNAUTH & EPSTEIN (1982) enthalten wasserhaltige Silikate (Opal-A) mindestens 5 verschiedene Wassertypen, die zusammen etwa 7-12 Gew.% der Silikatstruktur ausmachen. Im einzelnen sind dies (Abb. 8): (1.) adsorbiertes oder mechanisch eingeschlossenes Wasser, welches bereits bei niedrigen Temperaturen unter 87°C freigesetzt wird (mindestens 2 Gew.%), (2.) gebundenes Wasser, welches bei 100°C beginnt, isotopisch auszutauschen (ca. 3.6 Gew.%), (3.) an die Oberfläche des Silikatgerüsts gebundene OH-Gruppen, die bereits bei Raumtemperatur isotopischen Austauschprozessen unterliegen (ca. 0.2 Gew.%), (4.) innerhalb der Silikatstruktur gebundene OH-Gruppen, welche bei 100°C isotopisch austauschen (ca. 1.3 Gew.%) und schließlich (5.) noch innerhalb der Silikatstruktur gebundene OH-Gruppen, welche isotopisch nur langsam oder nur strukturintern auszutauschen sind (ca. 0.9 Gew.%). Die Anlagerung und der Austausch dieser verschiedenen Gruppen wird durch die hohe Porosität von biogenem Silikat mit einer spezifischen Oberfläche von 30-130 m^2/g begünstigt (z.B. LEWIN, 1961; LAWSON *et al.*, 1978).

Beim kontrollierten Isotopenaustausch, der sog. „Equilibrierung“, werden die hier genannten schwächer gebundenen Sauerstoffatome des Opalgerüsts durch Sauerstoffatome einer bekannten isotopischen Zusammensetzung ersetzt.

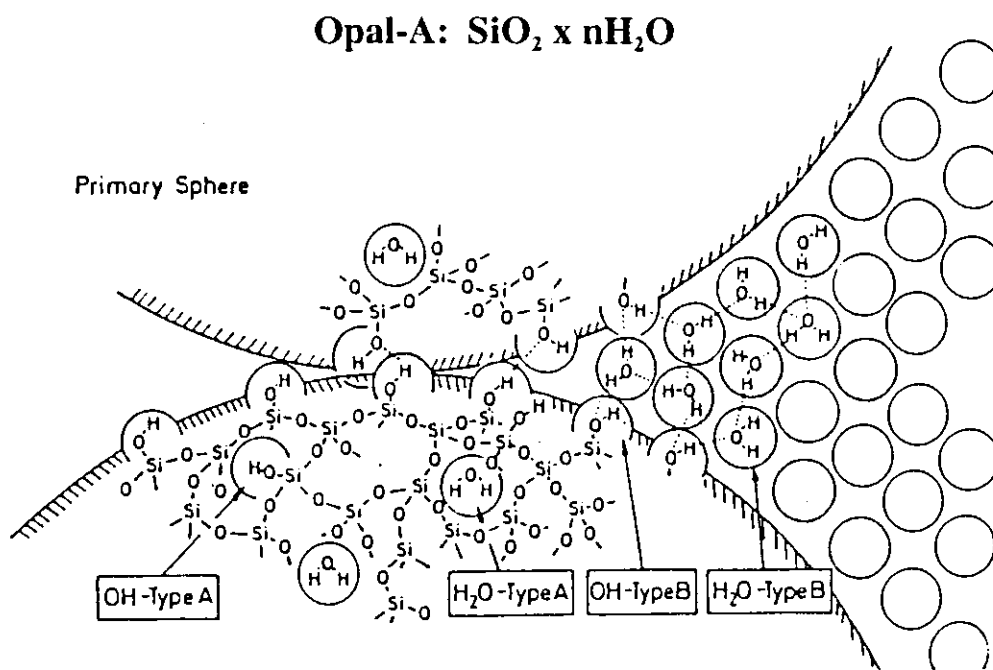


Abb. 7: Modellvorstellung zum Einbau der verschiedenen „Wasserkomponenten“ ins Diatomeengerüst. Freie Wassermoleküle, sowie Hydroxylgruppen, können randlich und im Inneren des Diatomeengerüsts angebunden auftreten (aus LANGER & FLÖRKE, 1974).

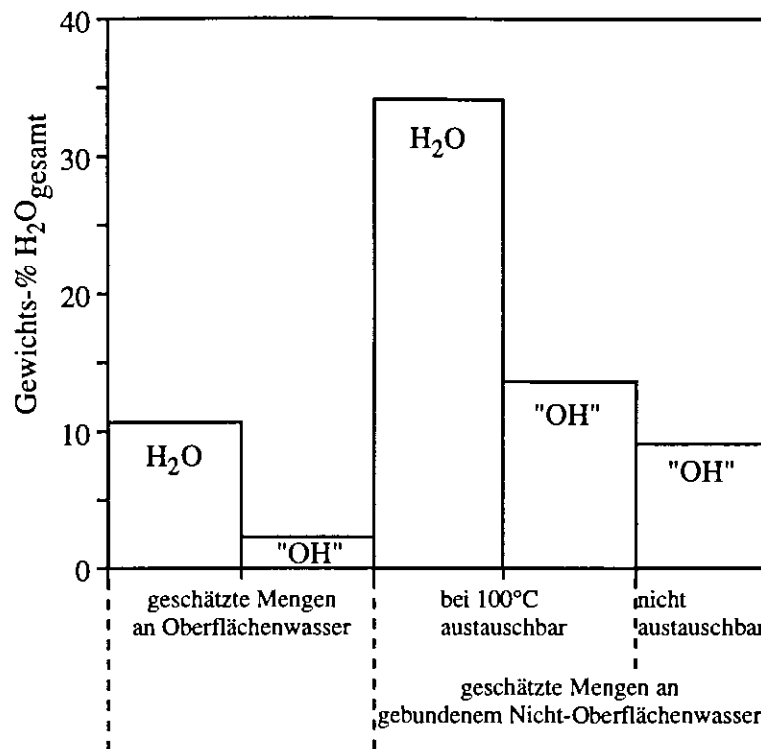


Abb. 8: Wassertypen, die in wasserhaltigen Silikaten auftreten (nach KNAUTH & EPSTEIN, 1982).

Zur Equilibrierung der gereinigten Diatomeenproben wurde die schematisch in Abb. 9 dargestellte Hochvakuumanlage verwendet. Deren wichtigste Bestandteile sind:

- Eine Probenkammer mit regulierbarem Hochtemperaturofen;
- mehrere, mit isotopisch vorgegebenem unterschiedlich schwerem Wasser gefüllte Glaskolben, die wahlweise an die Anlage angeschlossen werden können.

Pro Equilibrierungsdurchgang werden in der Probenkammer jeweils 7 Proben und eine Standardprobe zugleich equilibriert. Je Probe werden 5 mg, möglichst jedoch 10 mg in Nickel-Röhrchen eingewogen. Bei Probengewichten von unter 5 mg wird die Sauerstoffausbeute bei der sich an die Equilibrierung anschließenden Reaktion mit ClF_3 so gering, daß keine zuverlässige Bestimmung des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals mehr gewährleistet werden kann.

Die Auswahl des für eine Equilibrierung verwendeten Typs von ^{18}O -angereichertem Wasser erfolgte in Abhängigkeit von der Probenart (Diatomeen aus dem Wasser oder dem Sediment), so daß jeder Equilibrierungsdurchgang in der Regel auf eine Probenart beschränkt blieb. Das Sauerstoff-Isotopensignal des ausgetauschten Sauerstoffanteils soll nämlich nach der Equilibrierung dem des stabilen Sauerstoffs möglichst ähnlich sein. Unter Berücksichtigung einer Fraktionierung von 9.3 ‰ (bei 20°C) zwischen dem für die Equilibrierung verwendeten Wasser und seinem Wasserdampf (JAKLI & VAN HOOK, 1981) wurden Phytoplanktonproben in der Regel mit einem Wasserdampf von 35.4 ‰ ($\delta^{18}\text{O}$ vs. SMOW), Sedimentproben mit einem Wasserdampf von 40.1 ‰ equilibriert.

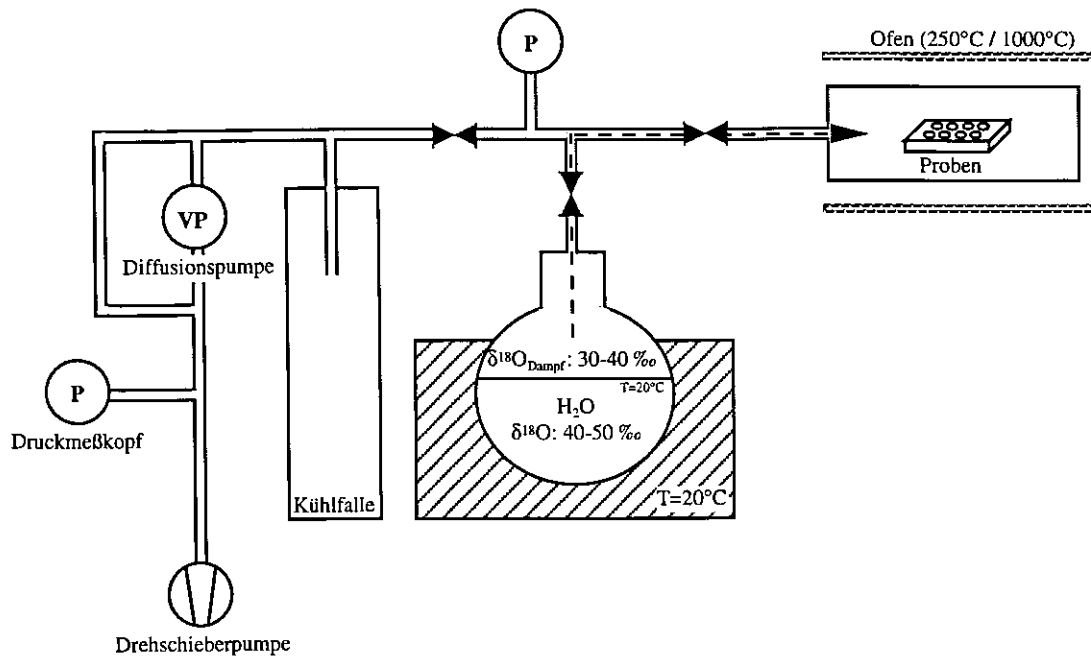


Abb. 9: Hochvakuum-Equilibrierungsanlage zum Austausch leicht gebundener Sauerstoffatome im Diatomeengerüst mit Sauerstoffatomen bekannter isotopischer Zusammensetzung. Funktionsweise: Diatomeenproben reagieren für 72 h bei 250°C unter Hochvakuum mit Wasserdampf bekannter isotopischer Zusammensetzung. Dabei werden die leicht austauschbaren Sauerstoffatome des Diatomeengerüsts (welche nicht die Bildungsbedingungen des Diatomeenopals widerspiegeln) mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wasserdampfes markiert. Nach der Equilibrierung werden die Proben bei 1000°C für mindestens 6 h ausgeheizt.

Die Proben wurden im Vakuum jeweils für 72 Stunden bei einer Temperatur von 250°C equilibriert und anschließend unter Hochvakuum für mindestens 6 Stunden bei 1000°C dehydratisiert. Bei der Dehydratation unter diesen hohen Temperaturen rekristallisiert Opal, wodurch verhindert wird, daß sich nochmals Wasser an das Silikatgerüst anbinden kann. Trotzdem wurden die Proben anschließend unter feuchtigkeitsfreier Atmosphäre, d.h. in einer Trockenbox in die Ni-Reaktoren der Fluorierungslinie überführt.

3.6 Freisetzung des Gerüstsauerstoffs mittels Fluorierung

Nach dem Überführen der Proben in die zuvor mit Argon gefüllten Ni-Reaktoren der Fluorierungslinie, wurden die Reaktoren evakuiert und anschließend bei 150°C für 2 Stunden ausgeheizt, um evtl. vorhandene Restfeuchte zu entfernen. Der im SiO_2 gebundene Sauerstoff wurde durch 12- bis 14-stündige Reaktion mit ClF_3 bei 600°C freigesetzt (CLAYTON & MAYEDA, 1963; BORTHWICK & HARMON, 1982). Er wurde anschließend über einen glühenden Graphitstab geleitet, zu CO_2 konvertiert und dann in Glasröhrchen überfrozen. Abbildung 10 zeigt den Aufbau der Fluorierungslinie.

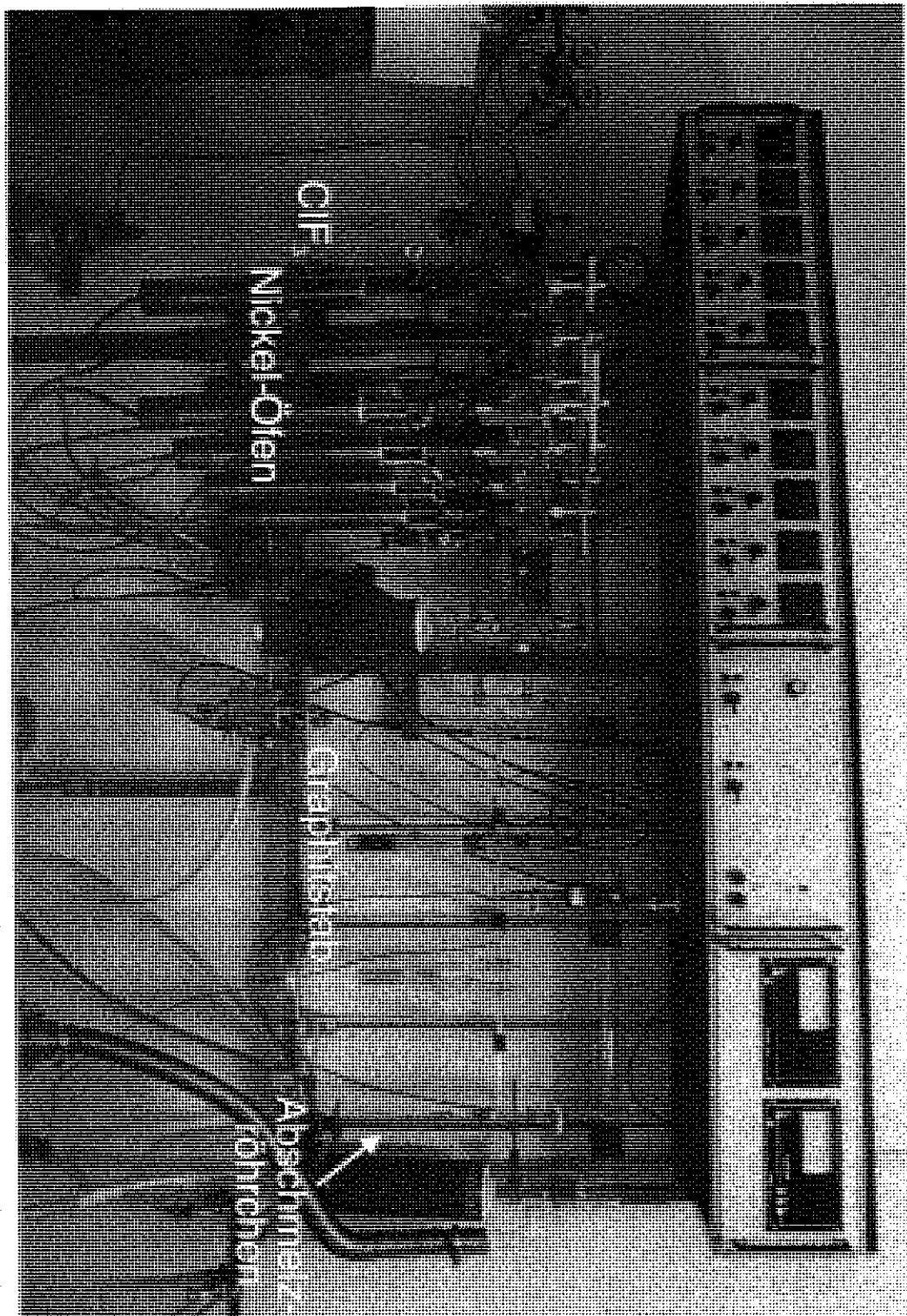


Abb. 10: ClF_3 -Fluorierungslinie zur Freisetzung silikatisch gebundenen Sauerstoffs. Funktionsweise: Proben reagieren in Nickel-Öfen mit dem in Überschuß zugegebenen ClF_3 nach dem Reaktionsschema $2 \text{F}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{SiF}_4$. Der so freigesetzte Sauerstoff wird über einen glühenden Graphitstab geleitet und zu CO_2 -Gas umgewandelt, welches dann in ein Glasröhrchen überfrenen wird. Das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal wird massenspektrometrisch an dem CO_2 -Gas bestimmt.

Die massenspektrometrische Bestimmung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses an dem CO_2 -Gas erfolgte mit einem *Finnigan MAT 251* Massenspektrometer (bei der Firma GCA, Sehnde). Die Isotopenwerte werden in der gängigen δ -Notation und in Promille (‰), bezogen auf „*Standard Mean Ocean Water*“ (= 0 ‰ SMOW) angegeben. Messungen des internationalen Standards NBS 28 ergaben für die Fluorierungslinie eine Reproduzierbarkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ± 0.2 ‰. Um die Genauigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen für jeden Aufbereitungsvorgang zu überprüfen, wurde pro Probendurchgang ein laborinterner Standard mitgemessen (*Western Australian Chert*). Zusätzlich wurden an einigen Proben Mehrfachbestimmungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu kontrollieren (Tab. 9).

Tab. 9: Mehrfachbestimmungen des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses an verschiedenen Diatomeenproben. Die Standardabweichung σ gibt ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Analysen an. Größere Standardabweichungen sind vermutlich auf Inhomogenitäten in den natürlichen Proben zurückzuführen.

| Probe | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ (‰) | | | | Mittelwert (‰) $\pm 1\sigma$ |
|--------------------------|---------------------------------------|------|------|------|---------------------------------|
| ST 260791/400-1 | 32.2 | 32.8 | | | 32.5 \pm 0.3 |
| EW 9303-17 630-632 cm | 46.3 | 45.1 | 45.0 | 44.0 | 45.1 \pm 0.8 |
| PS 2644-5 70 cm | 32.5 | 31.9 | | | 32.2 \pm 0.3 |
| PS 2646-5 100 cm | 32.6 | 32.2 | | | 32.4 \pm 0.2 |

4. Die Diatomeen

4.1 Aufbau des Opalgerüsts in Diatomeen

Kieselsäure liegt im Meerwasser in gelöster Form als Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ vor. Die Konzentration an Orthokieselsäure im Meerwasser ist mit etwa $10 \mu\text{mol/l}$ so gering, daß Organismen, die Opalgerüste aufbauen, spezielle Methoden entwickeln mußten, um das niedrigkonzentrierte $\text{Si}(\text{OH})_4$ aufzunehmen und in ihrem Inneren anzureichern (z.B. SULLIVAN & VOLCANI, 1981; WILLIAMS & CRERAR, 1985). Diatomeen nehmen Kieselsäure auf, um zum einen ihr Stützskelett aufzubauen, zum anderen wird die Kieselsäure aber auch für den gesamten Zellmetabolismus benötigt (VOLCANI, 1978, 1981; WERNER, 1977, 1978; SULLIVAN & VOLCANI, 1981).

Die Mechanismen, die die Silifizierung in Diatomeen steuern, sind noch nicht vollständig geklärt. Bekannt ist jedoch, daß die Polymerisation der amorphen Kieselsäure ($\text{SiO}_2 \cdot x \text{nH}_2\text{O}$) in Bläschen, in denen Opal ausgeschieden wird, den sog. *silica deposition vesicles* stattfindet. Die Membran dieser Bläschen (die sog. *Silicalemma*) stellt man sich wie in Abb. 11 dargestellt vor. Demnach ist die Zellmembran für die gelöste Kieselsäure im Meerwasser durchlässig, welche dann im Zellinneren zu Kieselsäuregel polymerisiert wird. Dabei spielen Proteine und auch Polysaccharide, die sich wie eine schützende Schicht um das Opalgerüst legen, eine große Rolle (z.B. HECKY *et al.*, 1973). Sie beeinflussen den Grad der Opalpolymerisation und auch die natürliche Löslichkeit des Opalgerüsts. In einer neueren Arbeit modellieren LOBEL *et al.* (1996) den protein-gesteuerten Aufbau des Silikatgerüsts in Diatomeen.

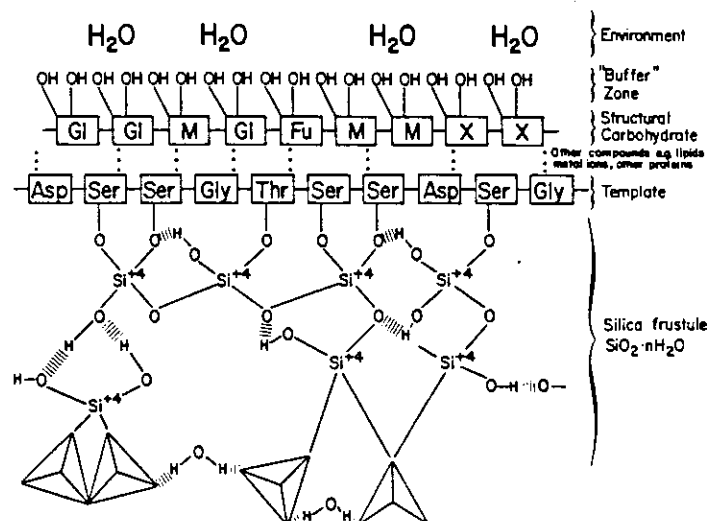


Abb. 11: Modell des Aufbaus der Zellwand von Diatomeen. Polysaccharidschicht mit Glucose (Gl), Mannose (M), Fucose (Fu) und Xylose (X). Schablonen-Proteine zur Polykondensation von $\text{Si}(\text{OH})_4$; Schicht aus Serin (Ser), Threonin (Thr), Asparaginsäure (Asp) und Glycin (Gly) (aus HECKY *et al.*, 1973).

Für die vorliegende Studie bedeutet dies, daß der Einbau von an Silizium gebundenen Sauerstoffatomen ins Opalgerüst von Diatomeen im isotopischen Equilibrium mit dem umgebenden Meerwasser stattfinden muß, damit eine Information über die Wachstumstemperatur von Diatomeen überliefert werden kann. Eventuell auftretende Vitaleffekte dürfen das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal dabei nicht oder nur um konstante Beträge verändern.

4.2 Die wichtigsten Diatomeengattungen und -arten in der vorliegenden Studie

In allen Proben wurden vor der Isotopenanalyse die wichtigsten Diatomeengattungen unter dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt, um einen Überblick zu gewinnen (Tab.10a-10c). Des weiteren wurden einzelne Diatomeengattungen oder -arten vermerkt, die eine Probe stark dominieren oder insgesamt aufbauen (Tab.11). Tafeln 1 und 2 zeigen einige Aufnahmen von Diatomeengattungen und -arten unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Tab. 10a: Wichtigste Diatomeengattungen in Phytoplanktonproben.

| Seegebiet | wichtigste Diatomeengattungen |
|-----------------------|---|
| Europäisches Nordmeer | <i>Chaetoceros</i> <i>Rhizosolenia</i> <i>Thalassiosira</i> |
| Ostsee | <i>Skeletonema</i> <i>Thalassiosira</i> |
| Antarktis | <i>Asteromphalus</i> <i>Chaetoceros</i> <i>Eucampia</i> <i>Nitzschia</i> <i>Thalassiosira</i> |

Tab.10b: Wichtigste Diatomeengattungen in Sinkstofffallenproben.

| Seegebiet | wichtigste Diatomeengattungen |
|----------------------------------|---|
| Europäisches Nordmeer / Atlantik | <i>Asteromphalus</i> <i>Thalassiosira</i> <i>Thalassiothrix</i> |

Tab. 10c: wichtigste Diatomeengattungen in Bodensedimentproben.

| Seegebiet | wichtigste Diatomeengattungen |
|---|--|
| Europäisches Nordmeer/ Nord-Atlantik | <i>Asteromphalus</i> <i>Coscinodiscus</i> <i>Thalassiosira</i> <i>Thalassiothrix</i> |
| Antarktischer Ozean | <i>Asteromphalus</i> <i>Coscinodiscus</i> <i>Eucampia</i> <i>Thalassiosira</i> <i>Thalassiothrix</i> |

Tab. 11: Proben, in denen eine Diatomeengattung oder -art stark dominiert¹⁾ oder die Probe komplett²⁾ aufbaut.

| Probe | Diatomeengattung/-art |
|---------------------------------------|--|
| Phytoplanktonprobe 230791-375-1 | <i>Chaetoceros</i> spp ¹⁾ |
| Phytoplanktonprobe Ostsee 180396 | <i>Skeletonema costatum</i> ¹⁾ |
| Phytoplanktonprobe 17.07.96 | <i>Ethmodiscus</i> spp ²⁾ |
| Algenmatte 23.07.96 | <i>Rhizosolenia</i> spp ²⁾ |
| Phytoplanktonprobe 24.07.96 | <i>Ethmodiscus</i> spp ²⁾ |
| Algenmatte 25.07.96 | <i>Rhizosolenia</i> spp ²⁾ |
| Algenmatte 28.07.96 | <i>Rhizosolenia</i> spp ²⁾ |
| Sedimentprobe EW 9303-17 460-461 cm | <i>Thalassiothrix longissima</i> ²⁾ |
| Sedimentprobe EW 9303-17 573.7-575 cm | <i>Thalassiothrix longissima</i> ²⁾ |
| Sedimentprobe EW 9303-17 630-632 cm | <i>Thalassiothrix longissima</i> ²⁾ |
| Sedimentprobe PS 1465 | <i>Ethmodiscus rex</i> ¹⁾ |

JUILLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) unterteilten reine Proben aus mehreren Diatomeengattungen in Größenfraktionen von <20µm, 20-100µm und >100µm, um über die Größenfraktionen einzelne Gattungen anzureichern. Das δ¹⁸O-Signal veränderte sich damit allerdings nicht statistisch signifikant. Sie schlossen daher einen Arteneffekt aus oder maßen ihm nur untergeordnete Bedeutung bei.

In der Regel enthielten die hier untersuchten Proben unterschiedliche Diatomeengattungen, die sich bei der Diatomeenanreicherung mechanisch über die Dichte und Größe nicht voneinander trennen ließen (Kap. 3 und 5). Der Grund hierfür liegt in den zu ähnlichen physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Diatomeengattungen; sie haben äußerst geringe Dichteunterschiede im Opalgerüst (für alle Arten etwa 2.0 g/cm³) und die meisten Diatomeengattungen im Probenmaterial sind auch ähnlich groß. Viele Diatomeen zerbrechen bei der Probenaufbereitung und können danach nicht mehr identifiziert und getrennt werden. Da aber die meisten Proben gerade noch genügend Diatomeen enthielten, um die erforderlichen 5-10 mg an Schalenmaterial zu erhalten,

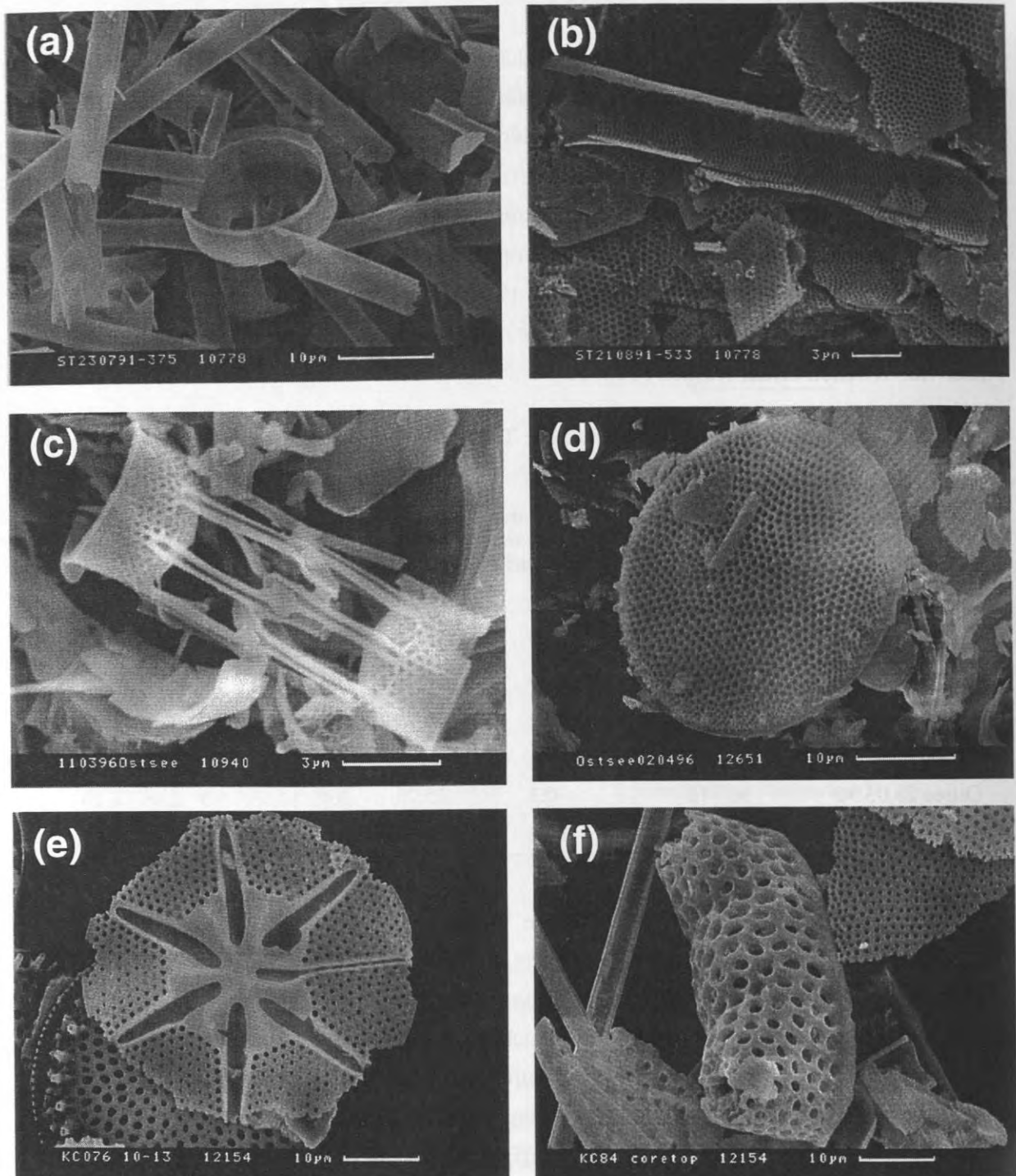
wurden in der Regel alle Diatomeengattungen gemeinsam mit dem Diatomeenbruch auf $\delta^{18}\text{O}$ -Werte analysiert.

Im Frühjahr 1996 wurden in der Kieler Bucht im Verlauf von vier Wochen jede Woche ein bis zwei Proben aus der obersten Wassersäule genommen. Damit wurde untersucht, ob sich das Phytoplankton im Verlauf eines längeren Zeitraums in der Artenzusammensetzung und letztendlich auch im Sauerstoffisotopensignal verändert. Allerdings hat die Kieler Bucht kurzfristig variable Temperaturen, Salz- und Nährstoffgehalte, die mit dem Einstrom unterschiedlicher Wassermassen von der Ostsee und dem Kattegat zusammenhängen (z.B. MACHENS, 1949; DIETRICH, 1951; JACOBSEN, 1980). Es ist daher nicht sicher, ob mit diesen Proben jeweils nur eine einzelne oder mehrere Phytoplanktonblüten über vier Wochen erfaßt wurden (Tab. 12).

Tab. 12: Diatomeengemeinschaften und örtliche Temperatur-, Salzgehalt- und Nährstoffwerte in der Kieler Bucht im Frühjahr 1996.

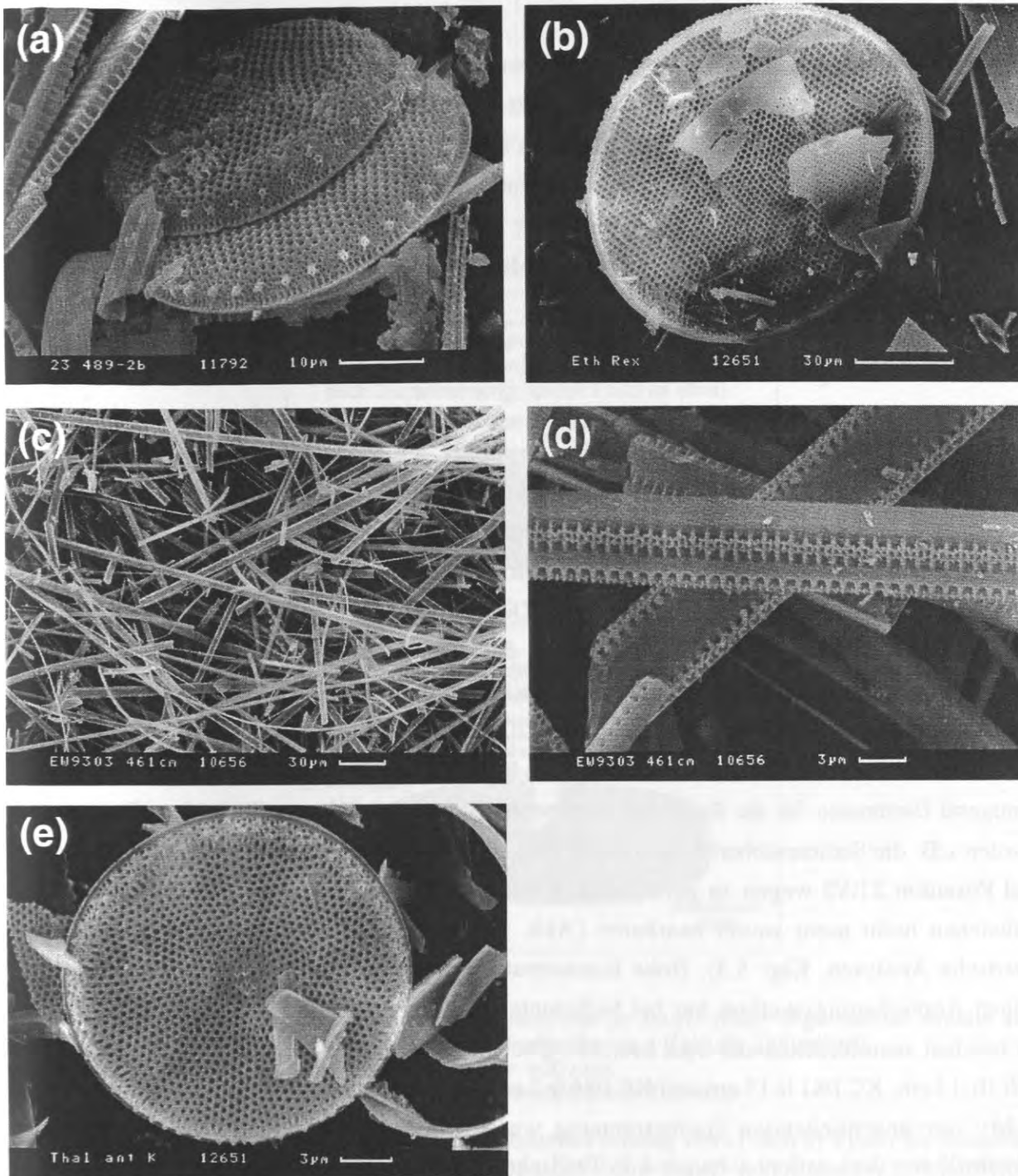
| Probe | relative Anteile von: <i>Skeletonema</i> / <i>Thalassiosira</i> | Temperatur Ø 0-10 m Wassertiefe (°C) | Salzgehalt Ø 0-10 m Wassertiefe (‰) | Nährstoffgehalte in 10 m Wassertiefe | | | | |
|-----------------|---|---|--|---|-------|------|------|------|
| | | | | NO ₂ /SiO/NH ₄ /PO ₄ /NO ₃ (µmol/l) (gemessen von MALIN & JOHANNSEN, IfM, Kiel) | | | | |
| Ostsee 11.03.96 | 70 / 30 | -0.9 | 15.4 | - | | | | |
| Ostsee 18.03.96 | 95 / 5 | -0.4 | 15.2 | 0.41 | 6.95 | 2.05 | 0.11 | 3.05 |
| Ostsee 22.03.96 | 70 / 30 | -0.4 | 16.05 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.02 | 0.05 |
| Ostsee 27.03.96 | 50 / 50 | -0.4 | 15.9 | 0.02 | 0.18 | 0.0 | 0.99 | 0.06 |
| Ostsee 28.03.96 | 90 / 10 | -0.3 | 15.75 | 0.45 | 10.53 | 0.0 | 2.98 | 6.70 |
| Ostsee 02.04.96 | 20 / 80 | 0.35 | 14.6 | 0.09 | 1.41 | 0.0 | 0.89 | 0.74 |

Im untersuchten Zeitraum schwankte die Temperatur nur um 0.5°, zum Schluß der Probenserie um 1.5°C. Der Salzgehalt variierte um maximal 1.5 ‰. Die Nährstoffe zeigten einen für eine (theoretische) Einzelblüte untypischen Verlauf, da sie nicht kontinuierlich abnahmen, vielmehr am Ende des untersuchten Zeitraums wieder zunahm. Diese Schwankungen zeigten sich auch an zwei aufeinanderfolgenden Tagen vom 27. auf den 28.03. und lassen sich somit eher mit unterschiedlichen Einstromlagen in die Kieler Bucht erklären, was den Aussagewert der Nährstoffgehalte für oder gegen einen einheitlichen Blütenverlauf stark einschränkt. Insgesamt unterliegt auch die Artenzusammensetzung deutlichen Schwankungen, wobei die Einflüsse und Ursachen nicht eindeutig geklärt werden konnten.



Tafel 1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wichtiger Diatomeengattungen.

- a) *Chaetoceros* spp, vegetative Zelle und Setae (Phytoplanktonprobe ST230791-375, Europäisches Nordmeer)
- b) *Rhizosolenia* spp, Gürtelband (Phytoplanktonprobe ST210891-533, Europäisches Nordmeer)
- c) *Skeletonema costatum* (Phytoplanktonprobe, Ostsee 11.03.96)
- d) *Thalassiosira* spp (Phytoplanktonprobe, Ostsee 02.04.96)
- e) *Asteromphalus hookeri* (Kernprobe KC076 10-13 cm, Antarktis)
- f) *Eucampia antarctica* (Sedimentoberflächenprobe KC084 0-2 cm, Antarktis)



Tafel 2: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wichtiger Diatomeengattungen.

- a) *Thalassiosira anguste-lineata* (Sedimentoberflächenprobe 23 489-2b, Europäisches Nordmeer)
- b) *Ethmodiscus rex* (Sedimentkernprobe PS 1465, Antarktis)
- c) *Thalassiothrix longissima* (Sedimentkernprobe EW 9303 460-461 cm, Nord-Atlantik)
- d) *Thalassiothrix longissima*, Bildausschnitt aus c)
- e) *Thalassiosira antarctica* (Diatomeenkultur)

5. Kontrolle und Erfolg der Diatomeenanreicherung für die Isotopenanalyse

Kenntnisse über Art und Menge evtl. verbliebener Verunreinigungen in den gereinigten Diatomeenproben sind wichtig, um die Qualität der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten zu beurteilen. Bei den Verunreinigungen handelt es sich vor allem um siliziklastische Komponenten, die ebenfalls Sauerstoffatome in ihrer Kristallstruktur enthalten. Dieser Sauerstoff besitzt in der Regel jedoch ein anderes Isotopensignal als der des Diatomeenopals. Verunreinigungen verfälschen daher das (vermeintliche) Sauerstoff-Isotopensignal der Diatomeen erheblich.

5.1 Lichtmikroskopische Analysen

An *smear-slides* der Bodensedimentproben wurde die prozentuale Verteilung der Hauptbestandteile in den Proben nach den einzelnen Schritten der Diatomeenanreicherung jeweils grob abgeschätzt. Danach entschied sich, welche der Proben weiter bearbeitet wurden, um schließlich nach allen Arbeitsschritten die für eine Sauerstoff-Isotopenbestimmung benötigten 5-10 mg optimal reinen Diatomeen zu erhalten.

Bereits mit dem ersten Anreicherungs-schritt, dem Naßsieben, werden bis zu 87 % der Ausgangsprobenmengen (1-65 g Trockengewicht) entfernt (Kap. 3). Die beim Naßsieben angereicherte Fraktion 20-63 μm , bzw. größer 20 μm , sollte einen Diatomeengehalt von mindestens 20 % aufweisen. Nur so können nach allen folgenden Reinigungsschritten noch genügend Diatomeen für die Sauerstoff-Isotopenbestimmung bereitgestellt werden. Daher wurden z.B. die Sedimentoberflächenproben (0-1 cm) der Ausfahrten Polarstern ARK X/2 und Poseidon 210/2 wegen zu geringer Diatomeengehalte von nur etwa 5 % nach dem Naßsieben nicht mehr weiter bearbeitet (Abb. 12a; vergleiche auch röntgendiffraktometrische Analysen, Kap. 5.3). Hohe Konzentrationen an Diatomeen wurden in diesem frühen Anreicherungsstadium nur bei Sedimenten aus der Antarktis beobachtet, wo die Proben fast ausschließlich aus Opal bestehen (Proben KC 073 10-12 und 250-252 cm, KC 076 10-13 cm, KC 081 0-15 cm und KC 084 0-2 cm, Scotia See, Abb. 12b).

Mit der anschließenden Dichtentrennung wurde ein Großteil der siliziklastischen Minerale, im Wesentlichen Quarz und Feldspäte, entfernt. Deshalb ist der geschätzte Anteil dieser Komponenten nach diesem Reinigungsschritt gering (z.B. Sedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer, Abb. 12c). Zu diesem Zeitpunkt sollten die Proben etwa 60 % Diatomeen enthalten.

Mit der chemischen Reinigung der Proben werden organische Substanzen und kalkschalige Organismen, vor allem Foraminiferen, entfernt. Bei diesem Arbeitsschritt werden auch häufig Tonminerale und kleine Quarzkörner, die an anderen Partikeln anhaften freigesetzt (z.B. Sedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer, Abb. 12d).

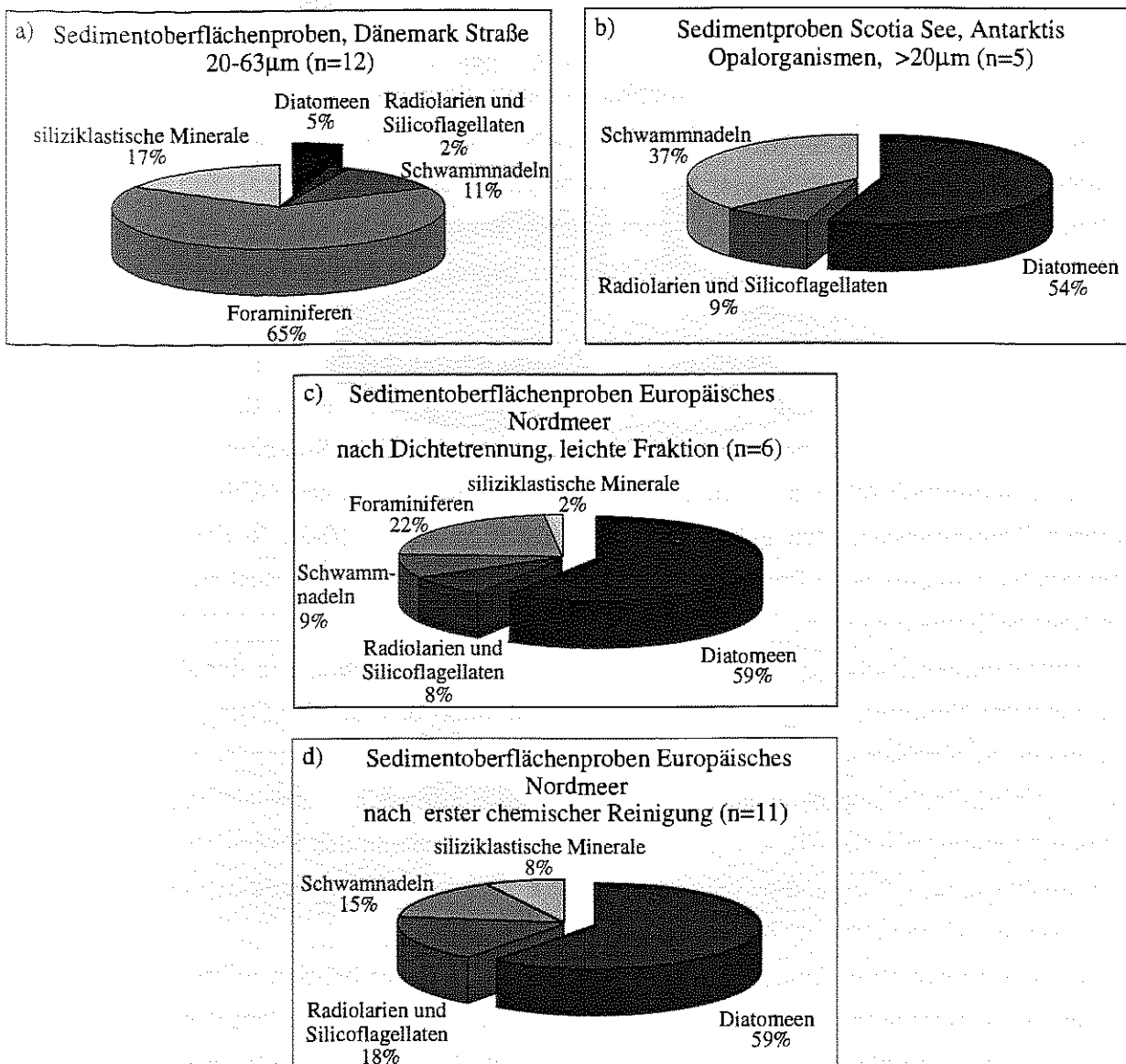


Abb. 12: Nach verschiedenen Anreicherungsschritten an *smear-slides* abgeschätzte Anteile an Diatomeen und Verunreinigung in Bodensedimentproben (n = Zahl der Teilproben).

a) und b) nach dem Naßsieben (20-63 µm, bzw. >20 µm)

c) nach der Dichtentrennung mit einer Dichteflüssigkeit von 2.16 g/cm³

d) nach der ersten chemischen Reinigung.

Die geschätzten Gehalte an siliziklastischen Mineralen nehmen von c) nach d) wieder zu, da durch die chemische Reinigung zuvor festhängende Partikel freigesetzt und so erst anschließend identifiziert werden konnten.

Proben, die nach diesen Anreicherungsschritten weniger als etwa 70 % Diatomeen enthielten, konnten meist auch mit den darauf folgenden Reinigungsschritten im Labor in Gif-sur-Yvette (Naßsieben mit dem 5 µm Sieb, Trennung durch unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten und erneute chemische Behandlung, Kap. 3) nicht mehr genügend an Diatomeen angereichert werden. Bei den Arbeiten in Gif wurden in Abhängigkeit von der Probenart bis zu weitere 50 % Probenmaterial entfernt.

Die lichtmikroskopischen Analysen an in Wasser eingebetteten Streupräparaten wurden im Labor in Gif parallel zur Probenaufbereitung durchgeführt, um den Erfolg der einzelnen Reinigungsschritte direkt zu kontrollieren und damit die weitere Behandlung der Proben festzulegen. Hier mußte laufend während der Laborarbeit entschieden werden, wie oft die Proben den jeweiligen Arbeitsschritten unterworfen werden sollten, um zum einen die Diatomeen optimal anzureichern und zum anderen den mit der Reinigung einhergehenden Verlust an Diatomeen zu evaluieren. Wegen der begrenzten Arbeitszeit handelt es sich dabei nur um grobe Schätzwerte.

Das bei den Arbeiten in Gif abgetrennte Probenmaterial (bis zu 50 %) setzt sich nach diesen Analysen nach dem Naßsieben über 5 µm Siebe zu etwa drei Viertel aus Tonmineralen und Quarz, nach dem Trennen über unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten zu durchschnittlich 60 % aus siliziklastischen Mineralen zusammen (Abb. 13a+b). Bei diesen Reinigungsschritten gehen auch Diatomeen verloren (10-20 % des entfernten Materials). Um eine hohe Probenreinheit zu erzielen, muß aber ein Verlust an Diatomeen in Kauf genommen werden.

Zwischen den Probengruppen zeigten sich deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Verunreinigungen. So sind Phytoplanktonproben aus der Ostsee wegen der geringen Wassertiefe von ca. 25 m an den beprobten Stationen überwiegend mit Detritus verunreinigt. Sedimentproben aus dem Europäischen Nordmeer enthielten hohe Anteile an anderen Opalorganismen (Radiolarien und Schwammnadeln). In den Proben der Antarktis dominierten Radiolarien die Verunreinigungen. Die rasterelektronenmikroskopische Analyse bestätigte diese Ergebnisse.

Bei den *smear-slide* Analysen wurde, wie sich auch später bei den mikroskopischen Arbeiten an Streupräparaten in Gif zeigte (Abb. 13a+b), wohl vor allem der Gehalt an Tonmineralen und kleinen Quarzkörnern unterschätzt. Selbst gekreuzte Polarisatoren, die Quarzkörner im Gegensatz zum optisch isotropen Opal deutlich hervortreten lassen, verbesserten diese Schätzwerte aufgrund der geringen Korngröße vieler Quarzkörner nicht. Insgesamt scheinen die lichtmikroskopischen Arbeiten an *smear-slides* daher zwar geeignet, um einen ersten Überblick über die Hauptkomponenten in den Proben zu erhalten, allerdings nicht, um den endgültigen Reinheitsgrad der Proben nach allen Arbeitsschritten abzuschätzen.

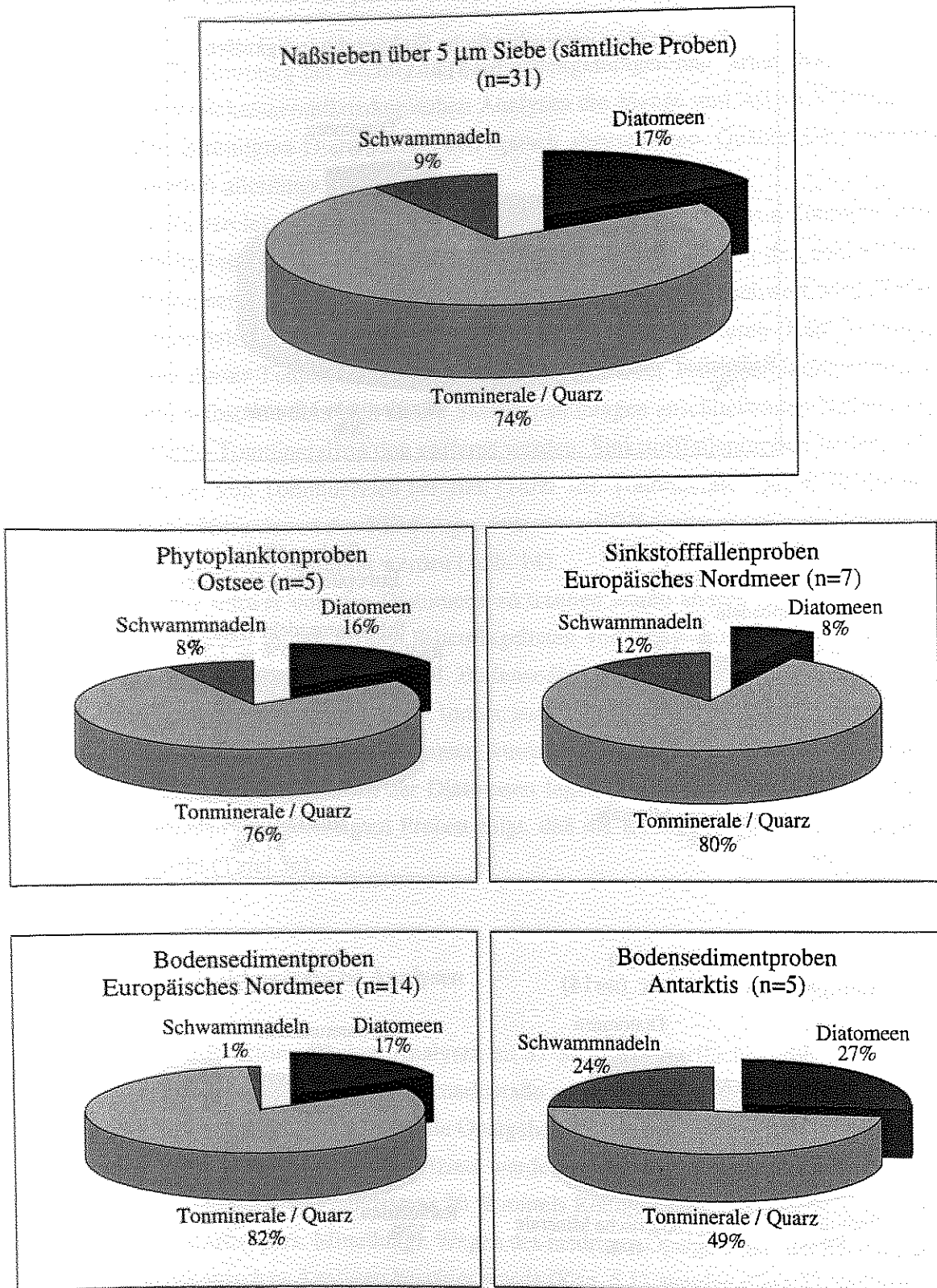


Abb. 13a: Zusammensetzung der Korngrößenfraktion $< 5 \mu\text{m}$ (Siebsatz Gif-sur-Yvette). Vor allem Tonminerale und Quarz werden durch das Naßsieben mit $5 \mu\text{m}$ Sieben sehr erfolgreich abgetrennt. Auch Diatomeen gehen durch diesen Reinigungsschritt verloren.

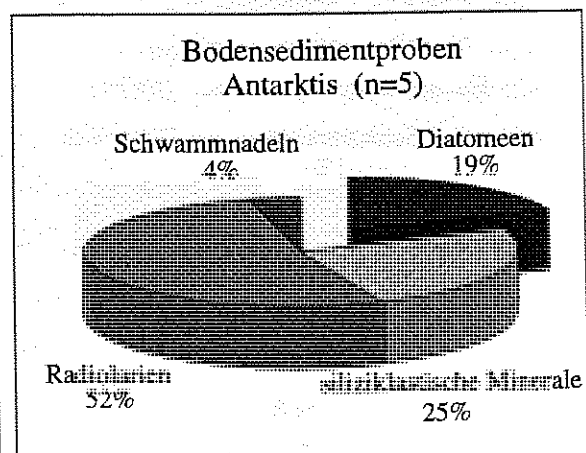
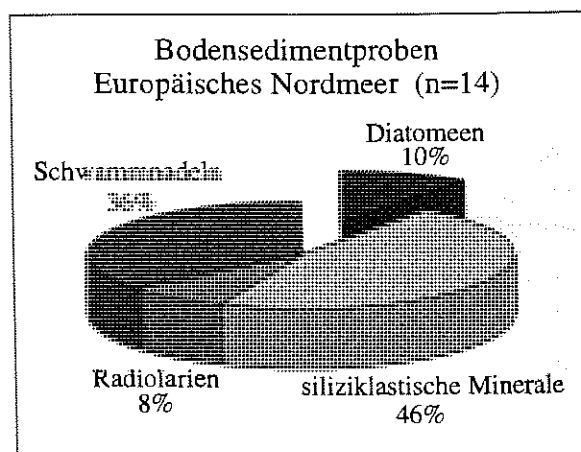
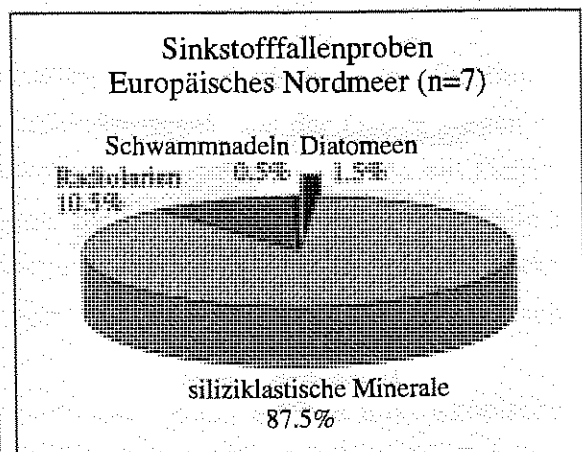
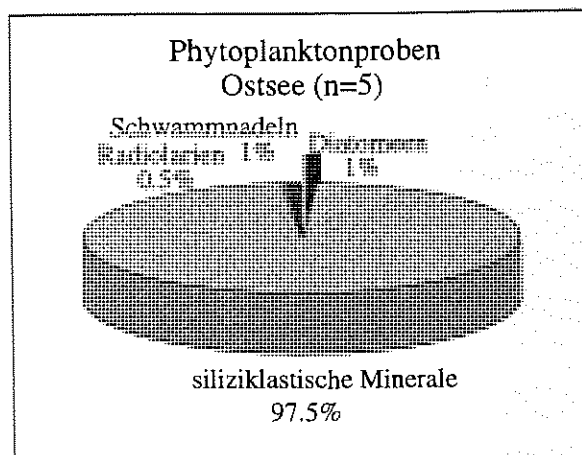
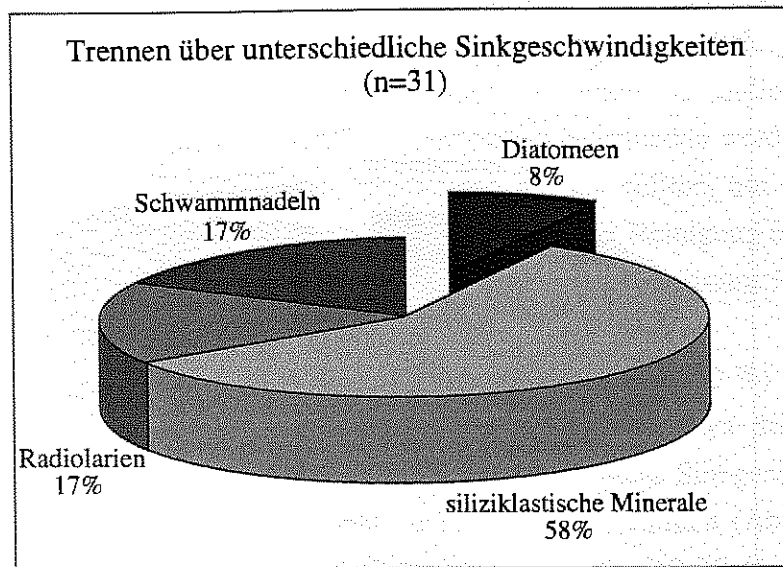


Abb. 13b: Zusammensetzung der Bodenfraktion nach dem Trennen durch Sedimentation mit unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten. Besonders siliziklastische Minerale werden hierbei gut abgetrennt. Wie schon beim Naßsieben gehen auch hier Diatomeen verloren.

5.2 Rasterelektronenmikroskopische Analysen

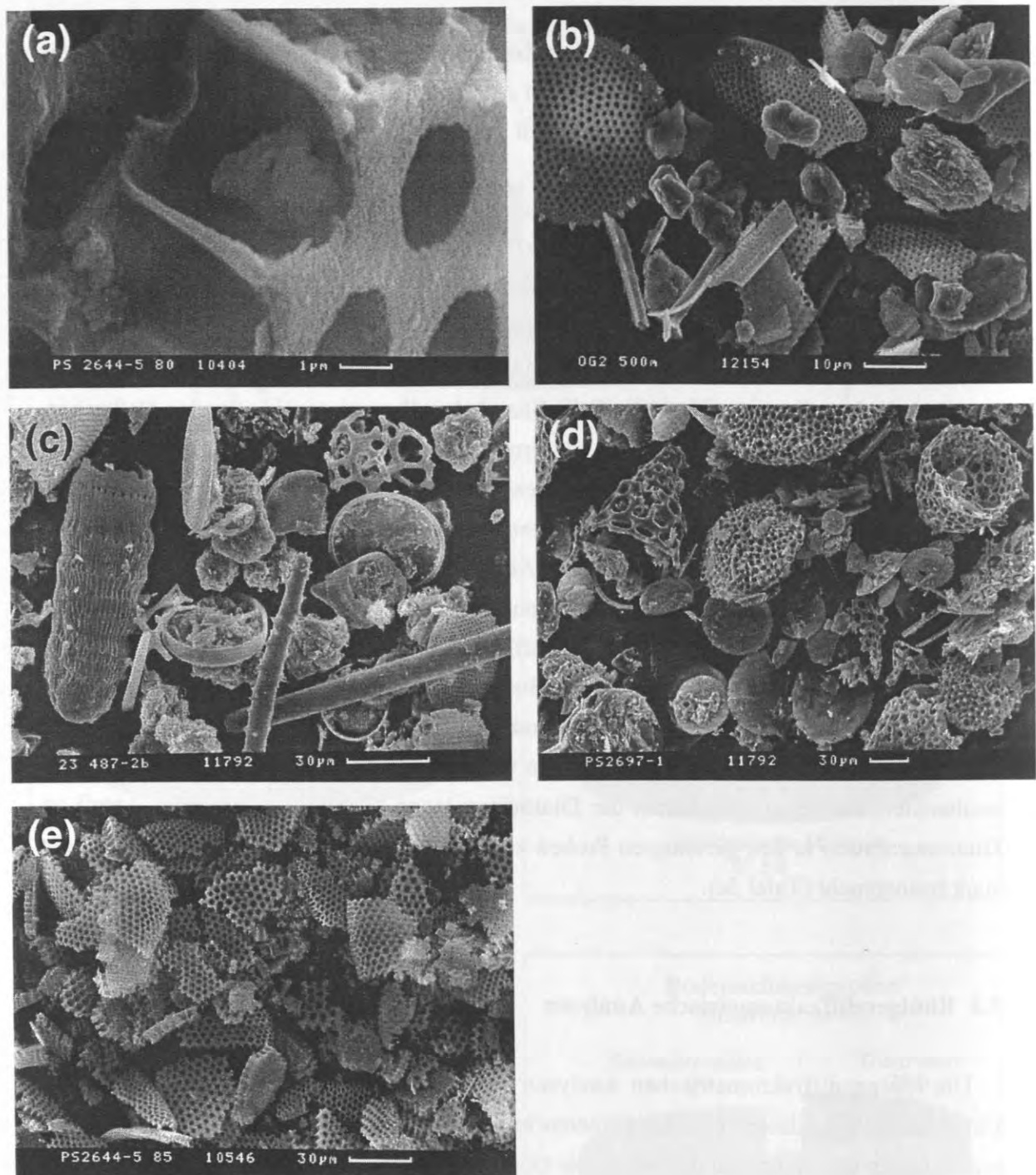
Neben der Bestimmung der wichtigsten Diatomeengattungen und -arten (Kap. 4), war es Ziel der rasterelektronenmikroskopischen Analysen die Menge und Art an Verunreinigungen in den gereinigten Diatomeenproben optisch abzuschätzen. Quantifiziert werden konnten sie hiermit allerdings nicht.

Unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigte sich, daß das Entfernen von Tonmineralen durch das Festhaften kleinster Tonpartikel (Durchmesser etwa 1 µm) in den zahlreichen Poren der Diatomeengerüste oder auch der anderen Opalorganismen erschwert wird (Tafel 3a). Durch mehrmaliges Behandeln der Proben mit konzentrierten Säuren (Kap. 3) lösten sich zwar viele dieser Tonplättchen, bei Proben mit sehr hoher Tonmineralkonzentration konnte jedoch, selbst mit dem sich an die Säurebehandlungen anschließenden Naßsieben, nicht die gesamte Tonmineralfraktion entfernt werden. Sinkstofffallenproben ließen sich besonders schwer von Tonmineralen befreien (Tafel 3b). Tonminerale, Quarz, Feldspäte, etc. konnten mit Hilfe des an das REM angeschlossenen EDX-Systems (*energy dispersive x-ray analysis*) eindeutig bestimmt werden (Abb. 14).

Weiterhin nur schwer von den Diatomeen zu trennen waren andere Opalorganismen. Untergeordnet kamen in den Proben Silicoflagellaten vor; Schwammnadeln und Radiolarien traten sehr häufig auf (Tafel 3c). Bodensedimentproben aus dem Europäischen Nordmeer enthielten neben Radiolarien immer auch hohe Schwammnadelanteile. In den untersuchten antarktischen Bodensedimenten wurden zum Teil so hohe Radiolariengehalte beobachtet, daß diese über denen der Diatomeen lagen (Tafel 3d). Der hohe Anteil an Diatomeenbruch in den gereinigten Proben zeigt, daß die Reinigung die Diatomeen sehr stark beansprucht (Tafel 3e).

5.3 Röntgendiffraktometrische Analysen

Die röntgendiffraktometrischen Analysen an 31 Sedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer und der Dänemarkstraße erlauben keine Aussagen über deren prozentualen Opalgehalt zu treffen, da die Opalgehalte dieser Proben zu gering sind, um in den Röntgendiffraktogrammen quantifiziert werden zu können (Abb. 15). In der Regel können erst Opalgehalte von mindestens 20 % mittels Röntgendiffraktometrie quantifiziert werden (BOHRMANN, pers. Mitteilung). Wegen des niedrigen Opalgehaltes, der auch durch die lichtmikroskopischen Analysen bestätigt wurde (Kap. 5.1), wurden diese 31 Sedimentoberflächenproben nicht für die weitere Diatomeenanreicherung berücksichtigt.



Tafel 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gereinigter Diatomeenproben

- in Diatomeengerüst festhängendes Tonplättchen (Sedimentkernprobe PS 2644-5, 80 cm)
- selbst nach allen Reinigungsschritten (Kap. 3) noch durch Tonminerale stark verunreinigte Sinkstofffallenprobe (OG 2, 500 m).
- Verunreinigung durch andere Opalorganismen (im Wesentlichen Radiolarien und Schwammnadeln, untergeordnet Silicoflagellaten) am Beispiel der Sedimentoberflächenprobe 23 487-2b aus dem Europäischen Nordmeer.
- starke Verunreinigung durch Radiolarien am Beispiel der Sedimentoberflächenprobe PS 2697-1 aus dem Antarktischen Ozean.
- durch die umfangreiche Aufbereitung der Proben zerbrochene Diatomeengerüste (Sedimentkernprobe PS 2644-5, 85 cm).

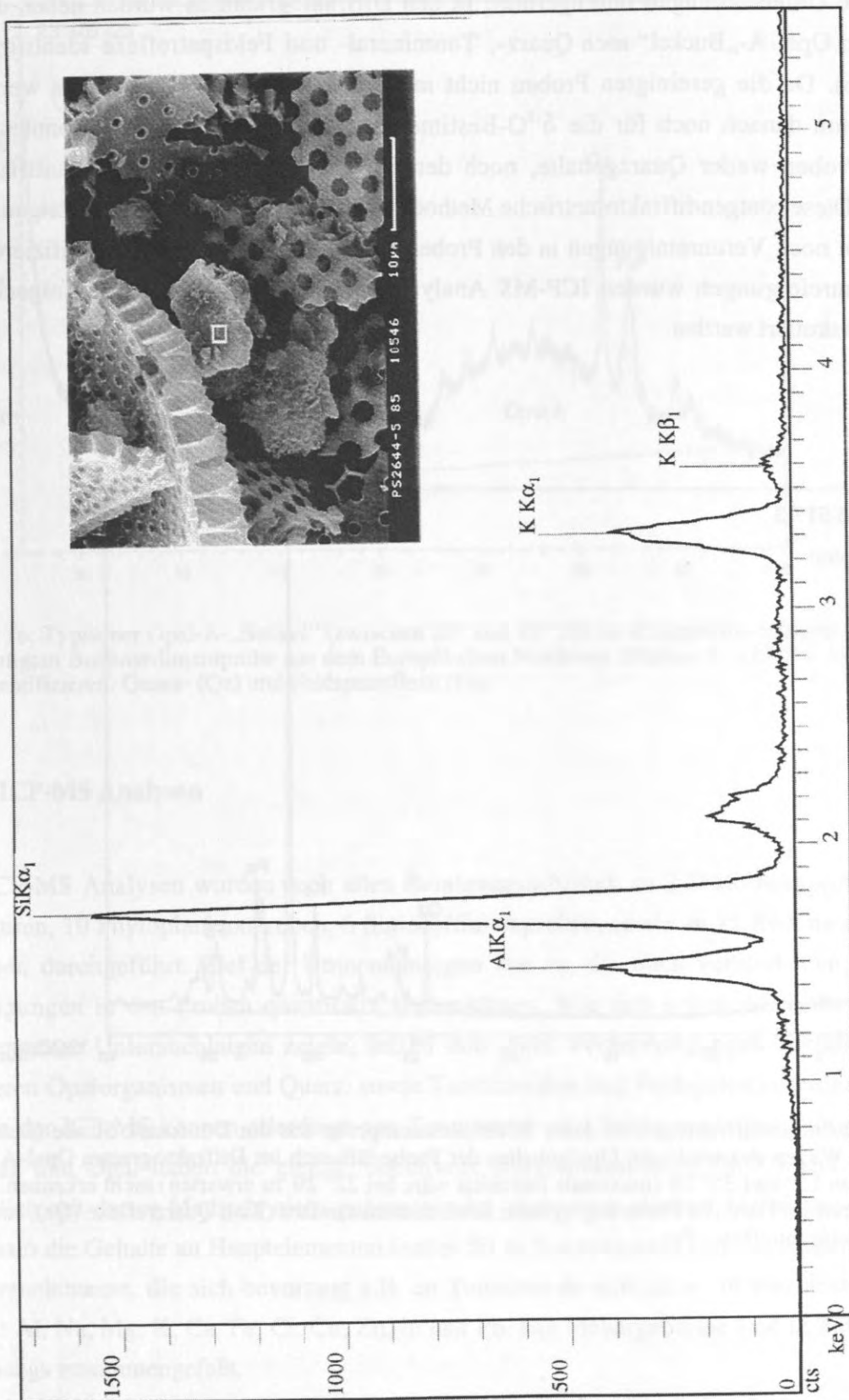


Abb. 14: Beispiel für ein mit Hilfe des EDX-Systems erstelltes Elementspektrums. Hiermit konnten zunächst nicht eindeutig zuzuordnende Komponenten identifiziert werden (Beispiel hier: Kalifeldspat in Probe PS 2644-5, 85 cm).

An fünf gereinigten Proben wurden an sog. Tröpfchenpräparaten röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. In den Diffraktogrammen wurden neben dem typischen Opal-A-„Buckel“ auch Quarz-, Tonmineral- und Feldspatreflexe identifiziert (Abb. 16). Da die gereinigten Proben nicht mit einem Internstandard versetzt werden durften, um danach noch für die $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen verwendbar zu sein, konnten an diesen Proben weder Quarzgehalte, noch der Grad der Verunreinigung quantifiziert werden. Diese röntgendiffraktometrische Methode ist daher nur geeignet, um zu zeigen, ob überhaupt noch Verunreinigungen in den Proben vorliegen. Zur genauen Quantifizierung der Verunreinigungen wurden ICP-MS Analysen durchgeführt, die im nachfolgenden Kapitel diskutiert werden.

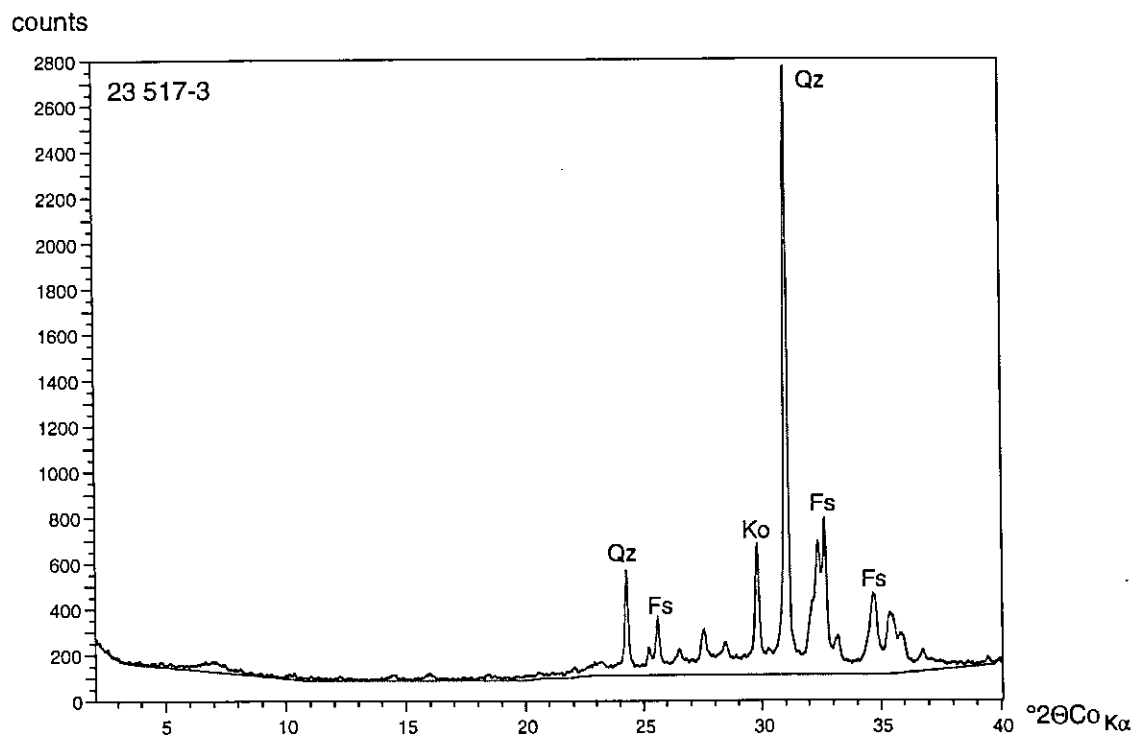


Abb. 15: Röntgendiffraktogramm einer Bodensedimentprobe aus der Dänemark Straße (Station 23517-3). Wegen des niedrigen Opalgehaltes der Probe läßt sich im Diffraktogramm Opal-A im Bereich von 15° und 35° 2θ (maximale Intensität wäre bei 22° 2θ zu erwarten) nicht erkennen. Zu identifizieren sind der, der Probe zugegebene Korundinternstandard (Ko), Quarzreflexe (Qz), sowie mehrere Feldspatreflexe (Fs).

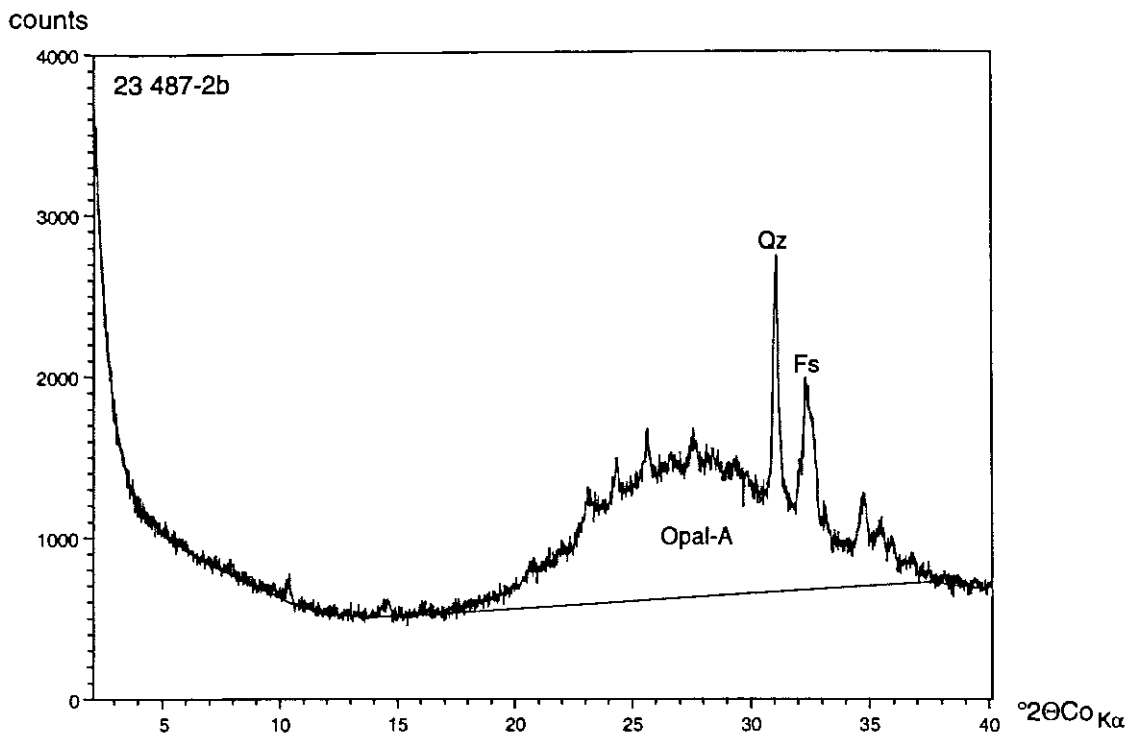


Abb. 16: Typischer Opal-A-„Buckel“ (zwischen 20° und $35^\circ 2\theta$) im Röntgendiffraktogramm einer gereinigten Bodensedimentprobe aus dem Europäischen Nordmeer (Station 23 487-2b). Weiterhin zu identifizieren: Quarz- (Qz) und Feldspatreflexe (Fs).

5.4 ICP-MS Analysen

ICP-MS Analysen wurden nach allen Reinigungsschritten an 2 Diatomeenproben aus Kulturen, 10 Phytoplanktonproben, 6 Sinkstofffallenproben, sowie an 15 Bodensedimentproben durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, die noch verbliebenen Verunreinigungen in den Proben quantitativ abzuschätzen. Wie sich schon durch die vorangegangenen Untersuchungen zeigte, setzen sich diese Verunreinigungen vor allem aus anderen Opalorganismen und Quarz, sowie Tonmineralen und Feldspäten zusammen. Mit Hilfe der ICP-MS können allerdings nur Tonmineral- und Feldspatanteile erfasst werden. Quarz und Opal haben die gleiche chemische Zusammensetzung (SiO_2) und können folglich mit dieser Methode nicht gegeneinander abgegrenzt werden. Gemessen wurden deshalb die Gehalte an Hauptelementen (außer Si) in Tonmineralen und Feldspäten, sowie Spurenelemente, die sich bevorzugt z.B. an Tonminerale anbinden. Im einzelnen waren dies: Al, Na, Mg, K, Ca, Fe, Cr, Cu, Zn, In und Pb. Die Meßergebnisse sind in Tab. B des Anhangs zusammengefaßt.

Mit Hilfe von Spurenelementen (Cr, Cu, Zn, In, Pb) konnten keine Aussagen zu den Verunreinigungen in den Proben gemacht werden. Die sehr geringen Gehalte dieser

Elemente spiegeln überwiegend deren Anteile in den im Verlauf der Probenreinigung verwendeten Säuren wieder (Kap. 3).

Von der Gruppe der Hauptelemente kommt Aluminium in nahezu allen zu erwartenden Verunreinigungen (Tonmineralen, Feldspäten) in Konzentrationen von durchschnittlich 9 Gew.% (Tonminerale, CORRENS, 1968), bzw. 10-20 Gew.% (Feldspäte, DEER *et al.*, 1992) vor. Mit bis zu 5.5 Gew.% Al (Sinkstofffallenprobe OG 7 1000m) tritt Aluminium als Indikator für den Grad der Verunreinigung durch diese Komponenten deshalb auch am deutlichsten hervor. Die anderen Elemente erreichen hingegen lediglich Konzentrationen von maximal 2 Gew.%. Aluminium eignet sich daher besonders gut, um den Einfluß von Verunreinigungen durch Tonminerale und Feldspäte auf das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Proben abzuschätzen. Da Aluminium von Diatomeen nur in sehr niedrigen Konzentrationen von durchschnittlich 0.2 % in ihr Opalskelett eingebaut wird (eigene Daten an Diatomeen aus Kulturen und Phytoplankton von Stationen mit großer Wassertiefe, sowie VAN BENNEKOM *et al.*, 1989, 1991), dürften hohe Al-Gehalte auch tatsächlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Dies wird auch durch die gute Korrelation von Al zu Mg, Fe und K bestätigt (Abb. 17). Für Al zu Na und Ca zeigt sich hingegen keine Korrelation.

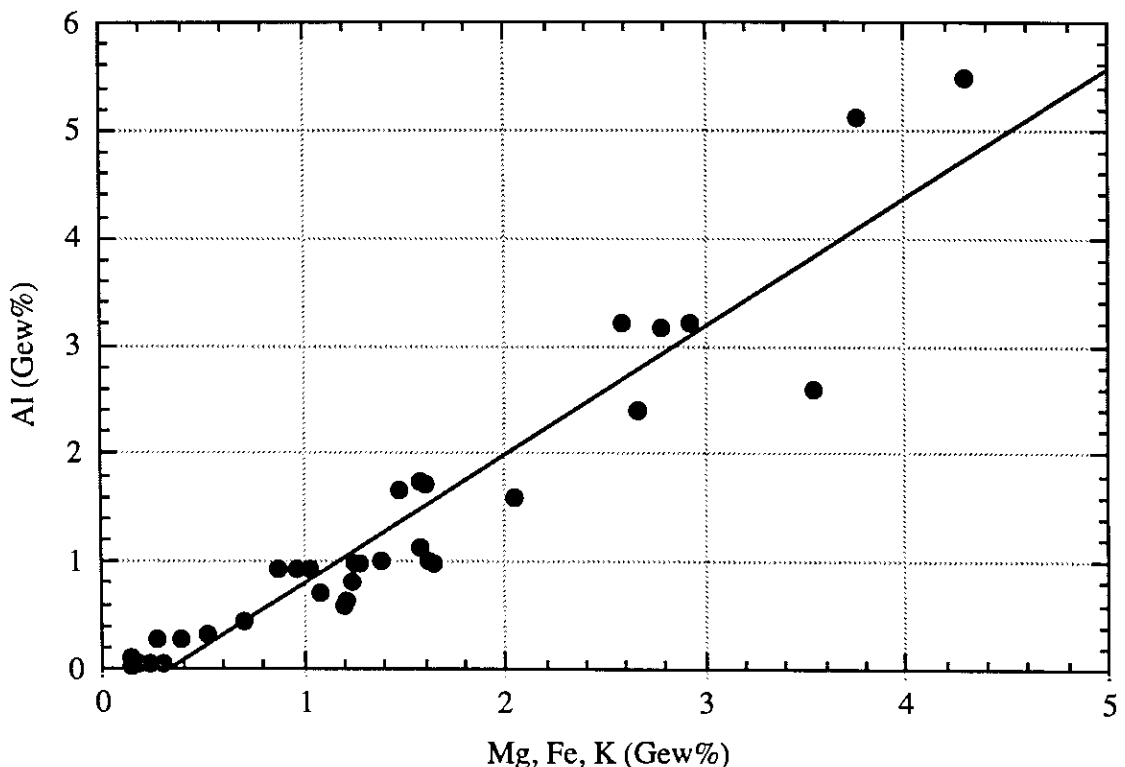


Abb. 17: Die gute Korrelation ($r=0.95$) von Al zu Mg, Fe und K bestätigt, daß die Al-Gehalte von Verunreinigungen in den Proben und nicht z.B. von im Diatomeengerüst eingebautem Al stammen.

Betrachtet man die Korrelation von Al zu Mg, Fe und K im einzelnen, so zeigen sich für Mg und Fe sehr klare lineare Beziehungen. Dies ist zu erwarten, da Mg und Fe nur von Tonmineralen in ihre Struktur eingebaut werden. K hingegen kommt sowohl in Tonmineralen als auch in Kalifeldspäten vor. Dies spiegelt sich in der größeren Variationsbreite von Al zu K wieder. Abbildung 18 zeigt das Al/K-Verhältnis von reinem Illit als Vertreter der Tonmineralgruppe, reinem Kalifeldspat, sowie für die eigenen Proben. Aufgrund der Lage der Probenpunkte auf, bzw. zwischen den beiden Linien für Illit und Kalifeldspat, kann in etwa auf die Zusammensetzung der Verunreinigungen geschlossen werden. Proben, die auf oder nahe der Illit-Geraden liegen, sind zum überwiegenden Teil Sinkstofffallenproben, zum Teil Sedimentoberflächenproben aus der Antarktis. Kalifeldspäte scheinen in allen Probengruppen als Verunreinigung vorzukommen. Gemeinsam treten Tonminerale und Kalifeldspäte besonders in Phytoplanktonproben aus der Ostsee auf.

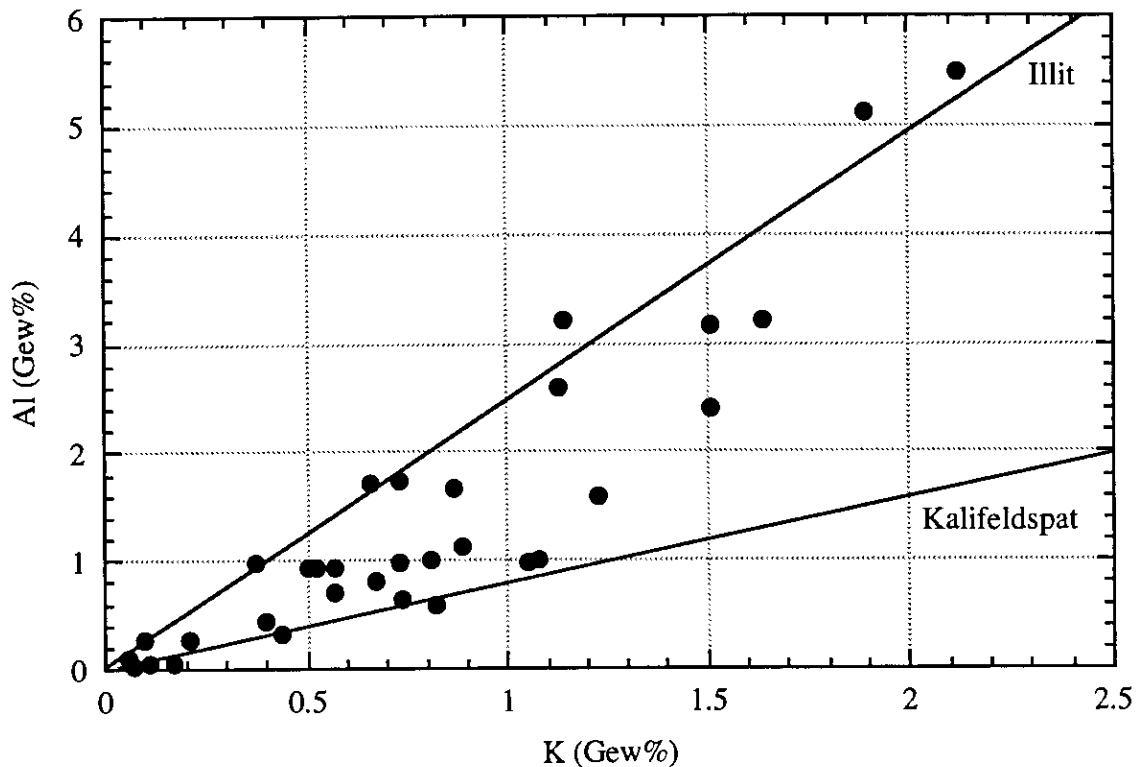


Abb. 18: Plot des Al/K-Verhältnisses der Proben. Dargestellt sind auch die Geraden für die Al/K-Verhältnisse von Illit und Kalifeldspat. Die erhöhte Variation des Al/K-Verhältnisses in den Proben ist darauf zurückzuführen, daß K sowohl von Tonmineralen, als auch von Kalifeldspäten eingebaut wird.

Auch das Verhältnis von Al, Na+Ca und Fe+Mg+K zueinander zeigt, daß der größte Teil der Verunreinigungen eine für Tonminerale und Kalifeldspäte charakteristische Zusammensetzung hat (Abb. 19). Plagioklase treten untergeordnet auf.

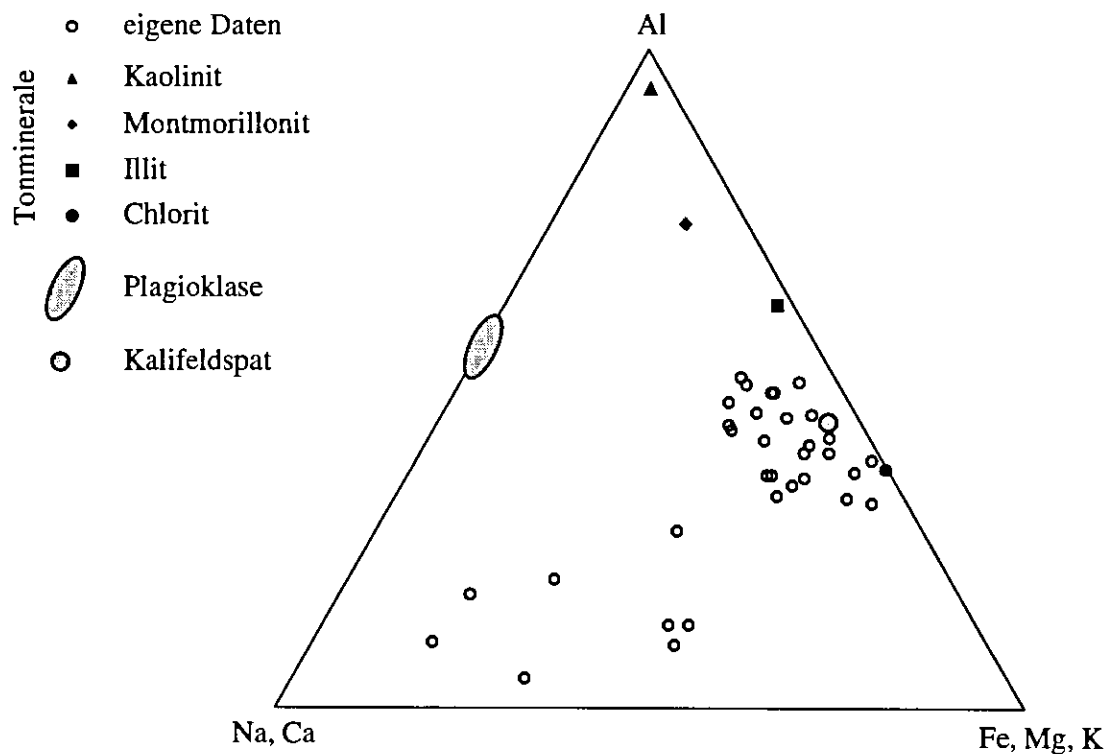


Abb. 19: Dreiecksdiagramm für das Verhältnis Al - Na+Ca - Fe+Mg+K. Bei den meisten Proben dominieren Al und Fe+Mg+K gegenüber Na+Ca. Dies deutet darauf hin, daß sowohl Tonminerale als auch Kalifeldspäte die Diatomeenproben verunreinigen (chemische Zusammensetzung Tonminerale aus DEGENS, 1968, Zusammensetzung Feldspäte aus DEER, *et al.*, 1992).

Aus den Al-Bestimmungen lassen sich für die einzelnen untersuchten Probengruppen folgende Ergebnisse ableiten:

- Diatomeenkulturen enthielten, wie erwartet, kaum Al (0.02, 0.33 Gew.%). Dies bestätigt, daß die in den anderen Proben gemessenen erhöhten Al-Gehalte tatsächlich von Verunreinigungen stammen.
- Phytoplanktonproben von Stationen mit großer Wassertiefe zeigten ebenso wie die Diatomeenkulturen sehr niedrige Al-Gehalte (0.05-0.26 Gew.%). Damit können diese Proben als rein und der an ihnen bestimmte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert als „wahres“ Diatomeenopal-Signal angesehen werden.
- Phytoplanktonproben aus flachem Wasser wiesen vergleichsweise hohe Al-Gehalte auf (1-2.5 Gew.%). Es muß folglich davon ausgegangen werden, daß deren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nicht das reine Diatomeen- $\delta^{18}\text{O}$ -Signal wiedergeben.
- Bodensedimentproben aus dem Europäischen Nordmeer enthielten mit 0.6-2.6 Gew.% vergleichbare Konzentrationen an Al wie Bodensedimentproben aus der Antarktis (0.5-3.2 Gew.%). Auch diese Proben haben demzufolge größtenteils noch nicht die für eindeutig zu interpretierende $\delta^{18}\text{O}$ -Signale erforderliche Reinheit.
- Sinkstofffallenproben wiesen mit 1.0-5.5 Gew.% die höchsten Al-Gehalte auf. Proben aus Sinkstofffallen aus der Grönlandsee (OG 2, 7), wo es zu einem hohen Eintrag von

terrigenem Detritus kommt und Proben aus Sinkstofffallen aus dem Atlantik mit offenmarinen Bedingungen (L2 94 F63/1) unterschieden sich in den Al-Gehalten deutlich voneinander (3-5.5 Gew.% im Vergleich zu 1 Gew.%). An Sinkstofffallenproben wurden aufgrund der starken Verunreinigungen daher auch keine $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen vorgenommen.

5.5 Einfluß von Verunreinigungen auf das gemessene Sauerstoff-Isotopensignal

Licht- und rasterelektronenmikroskopische Analysen, sowie Röntgendiffraktometrie und ICP-MS-Analysen haben gezeigt, daß selbst nach der umfangreichen Reinigung der Diatomeenproben zum Teil noch Verunreinigungen in den Proben verblieben. Im Folgenden soll nun versucht werden, die aus verunreinigten Proben gewonnene $\delta^{18}\text{O}$ -Werte besser zu deuten.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Quarz, Tonmineralen, Feldspäten und pelagischen Sedimenten liegen im allgemeinen unter denen von Diatomeenopal (Tab. 13). Deshalb liefern verunreinigte Proben meistens ein niedrigeres $\delta^{18}\text{O}$ -Signal als reine Diatomeenproben. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte anderer Opalorganismen weichen nicht so stark von denen des Diatomeenopals ab (Tab. 13), so daß sie das Gesamt- $\delta^{18}\text{O}$ -Signal geringer beeinflussen.

Tab. 13: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für die häufigsten in den gereinigten Diatomeenproben noch auftretenden Verunreinigungen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vieler dieser Verunreinigungen liegen unter dem von Diatomeenopal, wodurch verunreinigte Proben meist ein niedrigeres $\delta^{18}\text{O}$ -Signal aufweisen als reine Diatomeenproben.

| Verunreinigung | $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (‰ SMOW) | Autoren |
|--|---------------------------------------|------------------------------|
| Tonminerale in ozeanischen Sedimenten: | | SAVIN & EPSTEIN (1970a) |
| - Montmorillonit | 17.2 | |
| - Illit | 15.4 | |
| - Chlorit | 14.9 | |
| - Kaolinit | 24.9 | |
| Feldspäte | 8 | SAVIN & EPSTEIN (1970b) |
| pelagische Sedimente | 19 | SAVIN & EPSTEIN (1970b) |
| detritische Ozeansedimente | 15-20 | SAVIN & YEH (1981) |
| Opal-CT (Eozän) | 34-37 | KNAUTH & EPSTEIN (1975) |
| Quarz (feinkörnig, Nördl. Hemisphäre) | 16-19 | CLAYTON <i>et al.</i> (1972) |
| Quarz (feinkörnig, Südpazifik) | 12-16 | MOKMA <i>et al.</i> (1972) |
| Quarz (mittelkörnig) | 11.4 | SAVIN & EPSTEIN (1970b) |
| rezente Schwämme (3-6°C) | 40-42 | MATHENEY & KNAUTH (1989) |
| Radiolarien (Eozän) | 44 | MATHENEY & KNAUTH (1989) |

Die ICP-MS-Analysen haben für verunreinigte Proben höhere Al-Gehalte ergeben, als für reine Diatomeenproben. Zwischen den Al-Gehalten und der Fraktionierung dieser Proben ist eine deutliche Abhängigkeit zu erkennen (Abb. 20). Die Korrelationskoeffizienten für die drei ermittelten Geraden (Abb. 20) liegen zwischen 0.87 für Sedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer und 0.97 für Sedimentproben aus der Antarktis. Die gute Übereinstimmung der Steigungen dieser Geraden zeigt, daß sich unabhängig von Probenart und Fraktionierung in den einzelnen Probengruppen der Einfluß des Al-Gehaltes gleichermaßen auswirkt.

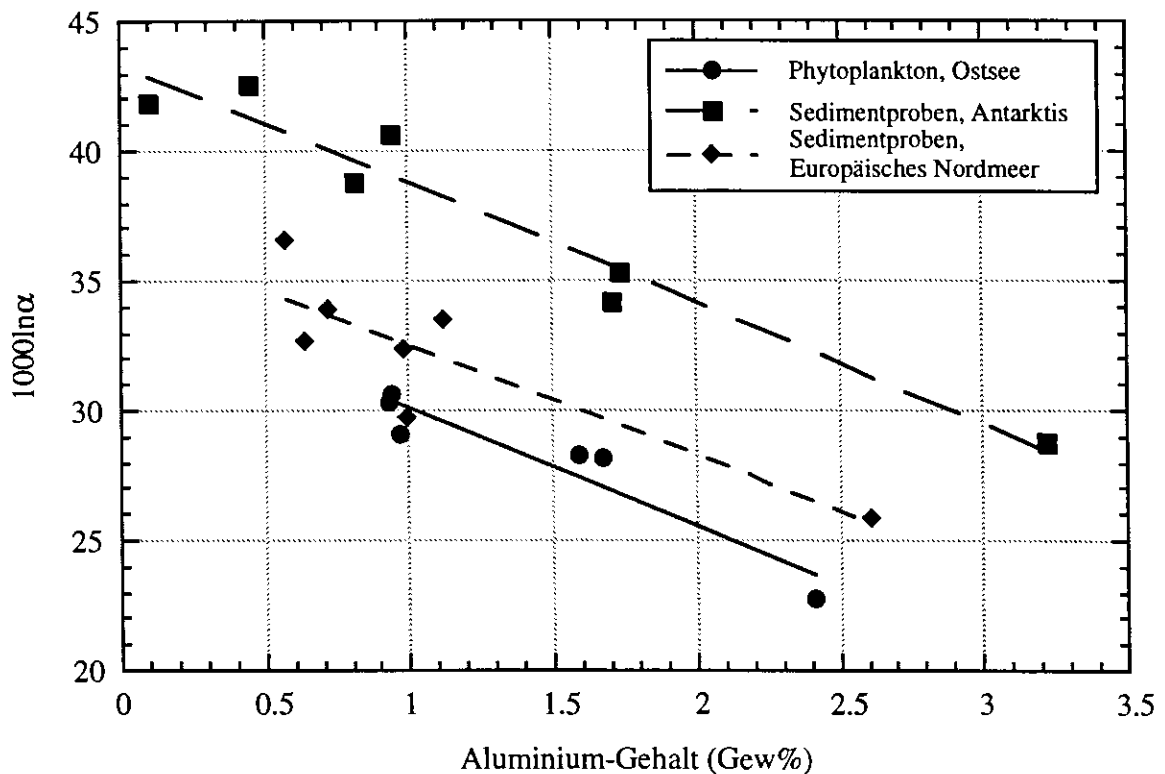


Abb. 20: Zusammenhang zwischen Isotopenfraktionierung ($1000\ln\alpha$, s. Kap. 6) und Aluminium-Gehalt für unterschiedliche Probengruppen. Mit zunehmenden Al-Gehalt, also erhöhter Verschmutzung, werden niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (hier als $1000\ln\alpha$ dargestellt) gemessen.

Für die drei Probengruppen Phytoplanktonproben aus der Ostsee (-0.9° bis 0.35°C), Bodensedimentoberflächen- und Sedimentkernproben aus der Antarktis (geschätzte Wachstumstemperatur 1° bis 5°C ; Ausnahme *Ethmodiscus rex* Probe mit 18° bis 29°C) und Bodensedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer (geschätzte Wachstumstemperatur 2° bis 8°C) kann durch Extrapolation eine theoretische „reine“ $\delta^{18}\text{O}$ -Fraktion (in Abb. 20 als $1000\ln\alpha$ dargestellt) konstruiert werden. Dieser $1000\ln\alpha$ -Wert liegt für Sedimentkernproben aus der Antarktis bei etwa 43.5, für Bodensedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer bei etwa 37 und für Phytoplanktonproben aus der Ostsee bei etwa 34.5. Diese theoretischen „reinen“ $1000\ln\alpha$ -Werte besitzen aber nur für die jeweilige Probengruppe und nur für den genannten (begrenzten) Temperaturbereich Gültigkeit. Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus der Zusammen-

setzung der Verunreinigungen. Die ermittelte theoretische „reine“ $\delta^{18}\text{O}$ -Fraktion kann nur für Proben gelten, die ausschließlich durch Al-haltige Komponenten verunreinigt sind. Mit den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an gereinigten Proben aus zwei dieser Probengruppen konnte aber gezeigt werden, daß auch Quarz zur Verunreinigung beiträgt. Da der Quarzgehalt nur grob abgeschätzt werden kann, bleibt die Abschätzung der „reinen“ $\delta^{18}\text{O}$ -Werte deshalb mit Fehlern behaftet. Da die Anwesenheit von Quarz die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Proben erniedrigen würde (Tab. 13), muß davon ausgegangen werden, daß die „reinen“ $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Diatomeenopals noch höher liegen. Bei einem geschätzten Quarzgehalt von 5 % mit einem angenommenen minimalen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für Quarz von 10 ‰ wäre der „wahre“ $\delta^{18}\text{O}$ -Wert einer Diatomeenprobe aus der Ostsee mit einem extrapolierten $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ -Wert von 34.5 ‰ um etwa 1 ‰ schwerer, bei einem Quarzgehalt von 10 % um etwa 2 ‰ (Antarktische Bodensedimentproben: 1.75 bzw. 3.5 ‰; Bodensedimentproben aus dem Europäischen Nordmeer: 1.4 bzw. 2.8 ‰). Die abgeschätzten „reinen“ $\delta^{18}\text{O}$ -Werte werden im Rahmen der Diskussion der Isotopendaten (Kap. 7) angewendet.

Am Beispiel der Phytoplanktonprobe Ostsee 11.03.1996 kann zudem noch der Einfluß von Verunreinigungen auf das gemessene Sauerstoff-Isotopensignal direkt verdeutlicht werden. Wegen der geringen Wassertiefe an der beprobten Station von nur 22 m, enthielt die Probe sehr viel Detritus. Das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal dieser Probe wurde nach drei verschiedenen Reinigungsschritten bestimmt, nämlich direkt nach der ersten chemischen Reinigung, dann nachdem durch unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten schwere Minerale abgetrennt worden waren und schließlich noch nach allen Reinigungsschritten (Tab. 14).

Zwischen den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Probe nach den ersten beiden Reinigungsschritten zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied. Mit dem ersten Trennen durch Sedimentation mit unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten wurden offensichtlich zu geringe Mengen an Verunreinigungen entfernt, um sich auf das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal auszuwirken. Mit dem dritten Reinigungsschritt, bei dem sehr viele Tonminerale und Quarz entfernt werden konnten, verschob sich der gemessene $\delta^{18}\text{O}$ -Wert deutlich (5.6 ‰ schwerer für $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$).

Tab. 14: Veränderungen im gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Signal mit zunehmender Probenreinheit am Beispiel der Phytoplanktonprobe Ostsee 11.03.1996

| Behandlung der Probe | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ -Signal (‰ SMOW) |
|--|---|
| Chemische Reinigung | 18.6 |
| Chemische Reinigung und Trennen durch Sedimentation mit unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten (7 x 20h, 11 x 4h) | 18.5 |
| Chemische Reinigung, Trennen durch Sedimentation mit unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten (7 x 20h, 11 x 4h) und Reinigung in Gif (Naßsieve über 5 µm Siebe, Chemische Reinigung, Trennen durch Sedimentation mit unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten (5,3,2,2,1 min) | 24.2 |

Die Abnahme an Verunreinigungen wurde durch REM, Röntgendiffraktometrie und ICP-MS-Analysen bestätigt. Abbildung 21 zeigt die Röntgendiffraktogramme dieser Probe nach der ersten Chemischen Reinigung und nach allen Reinigungsschritten. Der Vergleich der Diffraktogramme verdeutlicht, daß der Quarzanteil mit dem letzten Reinigungsschritt deutlich abnahm. Opal-A ist am Ende der Reinigung im Diffraktogramm deutlich auszumachen. Allerdings lassen sich in beiden Diffraktogrammen noch Tonmineralreflexe erkennen. Auch unter dem Rasterelektronenmikroskop ließen sich noch Tonminerale identifizieren.

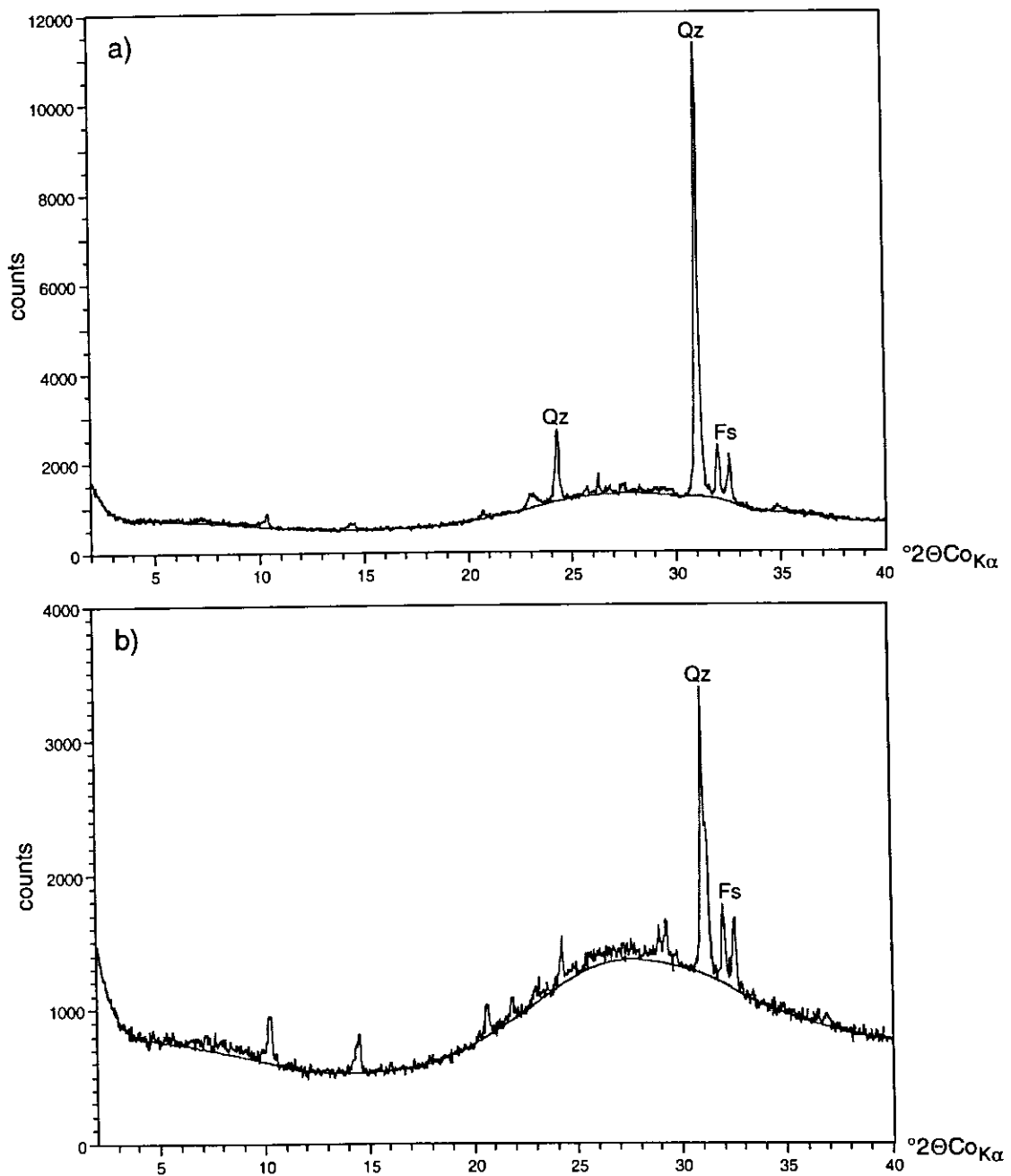


Abb. 21: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen der Phytoplanktonprobe Ostsee 11.03.96 nach unterschiedlichen Aufbereitungsschritten. In Diffraktogramm a) läßt sich ein sehr hoher Quarzanteil identifizieren; Diffraktogramm b) verdeutlicht die Zunahme der Probenreinheit durch die weitere Probenaufbereitung. Der Quarzreflex ist stark erniedrigt, der Opal-A-“Buckel“ klar erkennbar.

Die ICP-MS-Analysen ergaben für diese Probe nach dem ersten Reinigungsschritt einen Al-Gehalt von 2.4 Gew.% und nach allen Reinigungsschritten von 1.6 Gew.%. Demnach würde eine Abnahme von 0.8 Gew.% Aluminium einer Zunahme von $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ um 5.6 ‰ entsprechen, wenn die Probe nur durch Al-haltige Komponenten verunreinigt wäre. Für reine Proben müßte der $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ -Wert folglich um weitere 11.2 ‰ ansteigen. Der so ermittelte $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ -Wert von 35.4 ‰ liegt um etwa 1 ‰ höher, als durch die graphische Extrapolation ermittelt (vgl. Abb. 20 für $1000\ln\alpha$). Diese Abweichung ergibt sich aus der Extrapolation durch nur zwei statt durch sechs Datenpunkte und ist vermutlich auf den schwer abschätzbaren Anteil von Quarz in den Proben zurückzuführen.

Auch die Ergebnisse der ICP-MS Analysen bestätigen also die verbesserte Reinheit der Probe. Zugleich wird deutlich, daß noch keine optimale Probenreinheit erreicht wurde. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch für die übrigen in der Kieler Bucht beprobten Phytoplanktonproben. So wurde auch an der Phytoplanktonprobe Ostsee 22.03.96 das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal nach zwei unterschiedlichen Anreicherungsschritten gemessen. Sie lieferte mit zunehmender Reinheit ebenfalls einen schwereren $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}}$ -Wert (29.1 ‰ im Vergleich zu 25.8 ‰).

6. Sauerstoff-Isotopenbestimmungen an marinen Diatomeen

6.1 Grundlagen zur Sauerstoff-Isotopenfraktionierung und Berechnung der stabilen Sauerstoff-Fraktion in Diatomeenopal

Isotopenthermometrie beruht auf dem von UREY (1947) erkannten Prinzip, daß die Verteilung stabiler Isotope eines Elements zwischen gasförmigen, flüssigen oder Festphasen temperaturabhängig ist. Ein Maß für diese Verteilung ist der für jedes Reaktionspaar spezifische Fraktionierungsfaktor α . Dieser läßt sich, vorausgesetzt daß sich das Isotopenverhältnis zwischen den Reaktionspartnern im isotopischen Gleichgewicht eingestellt hat, bestimmen. Für das System Meerwasser - Diatomeenopal ist der Fraktionierungsfaktor α definiert als das Verhältnis der stabilen Sauerstoff-Isotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im Opal zu dem in Meerwasser:

$$\alpha_{\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

Der Fraktionierungsfaktor ist umgekehrt proportional zur Temperatur und läßt sich in der allgemeinen Form

$$1000 \ln \alpha_{\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}} = A (10^6/T^2) + B \quad (2)$$

ausdrücken. Dabei wird die Temperatur T in Grad Kelvin angegeben. A und B sind Konstanten, die unter den oben genannten Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden können, so wie es von JULLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) für das System sedimentärer Diatomeenopal-Meerwasser durchgeführt wurde.

Die graphische Darstellung der Fraktionierung in der Form $1000 \ln \alpha$ gegen $10^6/T^2$ bietet den Vorteil gegenüber einer Darstellung nur gegen T, daß sie über einen größeren Temperaturbereich nahezu linear ist (z.B. CLAYTON, 1961; O'NEIL *et al.*, 1969) und wird deshalb gängigerweise in Studien zur Fraktionierung verwendet. Einige Beispiele für Fraktionierungen, wie sie für biogenen Opal, Quarz und Karbonat ermittelt wurden sind in Abb. 22 zusammengefaßt.

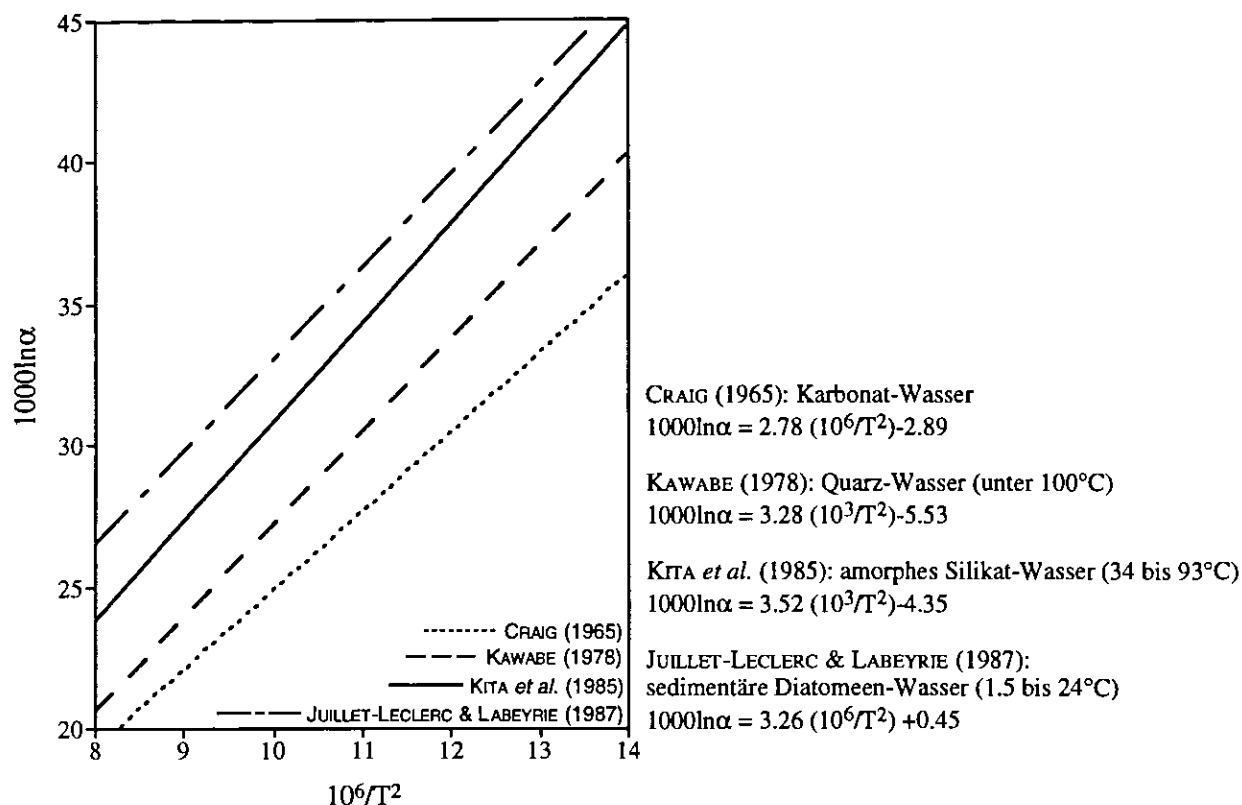


Abb. 22: Temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopenfraktionierung für verschiedene Reaktionspartner.

Die in dieser Studie an marinen Diatomeen bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Daten wurden mit der von LABEYRIE & JUILLET (1982) entwickelten Equilibrierungstechnik gewonnen. Um den stabilen Sauerstoffanteil ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$) des gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Signals zu ermitteln, müssen nach der von LABEYRIE & JUILLET (1982) aufgestellten Gleichung

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{gemessen}} = x \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{SiOH-wv}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{wv}}) + (1-x) \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}} \quad (3)$$

folgende Parameter bekannt sein oder ermittelt werden:

- $\delta^{18}\text{O}_{\text{gemessen}}$ massenspektrometrisch bestimmtes $\delta^{18}\text{O}$ -Signal
- x Austauschkoefizient für Sauerstoff im Silikatgerüst
- $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiOH-wv}}$ Sauerstoff-Isotopenfraktionierung zwischen Opal-A und dem für die Equilibrierung verwendeten Wasserdampf
- $\delta^{18}\text{O}_{\text{wv}}$ Isotopensignal des für die Equilibrierung verwendeten Wasserdampfes (unter Berücksichtigung einer Fraktionierung von 9.3 ‰ bei 20°C zwischen dem für die Equilibrierung verwendeten flüssigem Wasserreservoir und seinem Wasserdampf)

Um die Austauschbarkeit des Sauerstoffs im Silikatgerüst (x) zu bestimmen, wird gleiches Probenmaterial unter konstanten Temperaturbedingungen (250°C) mit isotopisch unterschiedlich schweren Wässern equilibriert, bis sich das isotopische Gleichgewicht

eingestellt hat (LABEYRIE & JUILLET, 1982). Zwischen dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des equilibrierten Diatomeenopals und dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des für die Equilibrierung verwendeten Wassers, bzw. seines Wasserdampfes, ergibt sich eine lineare Beziehung. Die Steigung der so ermittelten Geraden entspricht der Austauschbarkeit dieser Probe. Da die Austauschbarkeit wesentlich von der Struktur des Opalgerüsts und damit von denen für den Austausch verfügbaren Sauerstoffatomen abhängt, ist x für verschiedene Proben nicht konstant. Abbildung 23 zeigt die von SCHMIDT *et al.* (1997) für sedimentären und frischen Diatomeenopal bestimmten Austauschbarkeiten. Demnach ergibt sich für sedimentären Diatomeenopal aus einem Nordatlantik-Sedimentkern ein Austauschkoeffizient von 0.197, für eine bei 0°C gewachsene Diatomeenkultur ein Austauschkoeffizient von 0.185. Für frisches Phytoplankton konnte ein Wert von 0.28 für x ermittelt werden. Die von SCHMIDT *et al.* (1997) ermittelten Austauschkoeffizienten werden auch im Rahmen dieser Studie angewendet.

Die Sauerstoff-Isotopenfraktionierung zwischen Opal-A-Wasseranteil und dem für die Equilibrierung verwendeten Wasserdampf ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SiOH-wv}}$) wurde von SCHMIDT *et al.* (1997) auf 2.8 ‰ (bei einer Equilibrierung bei 250°C) bestimmt und wird auch im Rahmen dieser Studie angewendet.

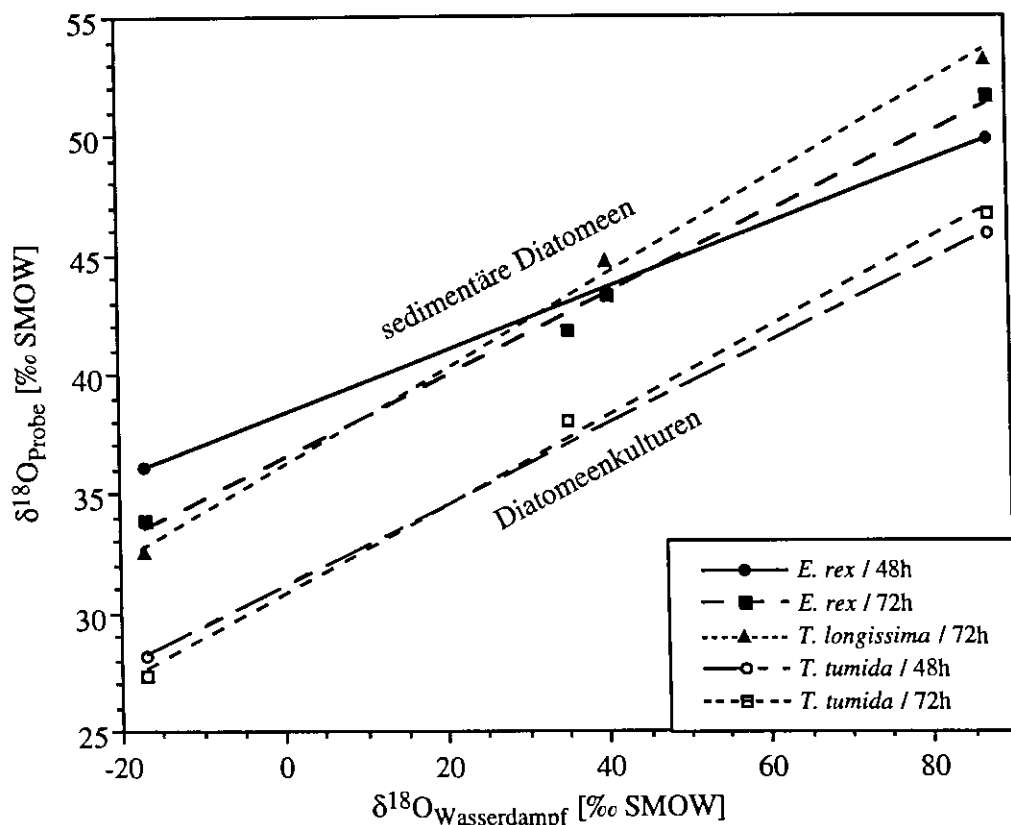


Abb. 23: Ermittlung des Austauschkoeffizienten x für Sauerstoff im Silikatgerüst durch Equilibrierung gleichen Probenmaterials mit isotopisch unterschiedlich an ^{18}O angereicherten Wässern ($x = \text{Steigung der ermittelten Geraden}$) (nach SCHMIDT *et al.*, 1997).

6.2 Sauerstoff-Isotopenbestimmungen an Diatomeen aus der Wassersäule

Die Meßbedingungen und Meßergebnisse der $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen an marinen Diatomeen aus der Wassersäule sind in Tab. 15 (Meßergebnisse) und im Anhang in Tab. C (Equilibration) und Tab. D (Fluorierung) zusammengefaßt. Proben, die nach den Analysen zur Probenreinheit (Kap. 5) noch verunreinigt sind, wurden in Tab. 15 mit Klammern versehen. Die mit Hilfe der geochemischen Untersuchungen ermittelten „reinen“ $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dieser Proben sind in Kap. 7 besonders gekennzeichnet.

In dem untersuchten Temperaturbereich von -1.5° bis 14°C wurden für Phytoplanktonproben $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte von 24.2 ‰ bis 43.5 ‰ für die stabile Sauerstoff-Fraktion ermittelt. Dabei ergaben sich für gleiche Temperaturbereiche (Differenz $< 0.5^\circ\text{C}$) Schwankungen in den $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werten von bis zu 5.2 ‰. Für Diatomeenkulturen (0° , 3° und 4°C) wurden $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte von maximal 38 ‰ ermittelt. Phytoplankton, welches bei Temperaturen um den Gefrierpunkt gewachsen war, zeigte zum Teil niedrigere $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte, als bei höheren Temperaturen gewachsenes Phytoplankton, obwohl mit abnehmender Temperatur (wegen zunehmender Fraktionierung) die $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte steigen müßten. Aus Sinkstofffallen konnten wegen schlechter Effizienz der Reinigung bisher keine reinen Diatomeenproben gewonnen werden.

Tab. 15: $\delta^{18}\text{O}$ -Meßwerte, sowie weitere Kenndaten von Diatomeenproben aus der Wassersäule. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eingeklammelter Proben gingen wegen verbliebener Verunreinigungen in diesen Proben nicht in die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung ein.

| Probe | Temperatur ($^\circ\text{C}$) | Salini- tät (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Opal, gemessen}}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ (‰) ¹⁾ | $1000\ln\alpha$ ²⁾ | $10^6/T$ ³⁾ |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------|--|--|---|-------------------------------|------------------------|
| A) Diatomeenkulturen | | | | | | | |
| <i>Thal. antarctica</i> | 0 | - | 0.0 | 37.5 | 36.3 | 35.7 | 13.4 |
| <i>Thal. tumida</i> | 0 | - | 0.0 | 38.0 | 38.0 | 37.3 | 13.4 |
| <i>Skel. 585*</i> | 3 | - | 0.0 | 32.9 | 31.7 | 31.3 | 13.1 |
| <i>Thal. 548/6</i> | 3 | - | 0.0 | 38.2 | 37.2 | 36.6 | 13.1 |
| <i>Thal. 548/6*</i> | 3 | - | 0.0 | 34.9 | 33.6 | 33.7 | 13.1 |
| <i>Thal. 513/3*</i> | 3 | - | 0.0 | 36.2 | 35.8 | 35.2 | 13.1 |
| <i>Thal. tumida</i> | 4 | - | 0.0 | 38.0 | 37.9 | 37.2 | 13.0 |
| <i>Thal. weissflogii</i> | 14-15 | - | - | - | - | - | - |

* Kulturen wurden nach dem Übergang in die stationäre Phase für weitere 3 Monate ohne Nährstoffzugabe bei 3°C gehältert, um das Absterben einer Phytoplanktonblüte zu simulieren und evtl. Veränderungen im $\delta^{18}\text{O}$ -Signal zu untersuchen. Diese Proben gingen nicht in die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung ein.

Tab. 15: (Fortsetzung)

| Probe | Temperatur (°C) | Salini- tät (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Opal, gemessen}}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ (‰) ¹⁾ | $1000\ln\alpha$ ²⁾ | $10^6/T^2$ ³⁾ |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--|--|---|-------------------------------|--------------------------|
| B) Phytoplanktonproben | | | | | | | |
| MP 19 | -1.5 | 33.5 | -0.2 | 32.5 | 28.5 | 28.3 | 13.55 |
| MP 23 | -1.2 | 33.5 | -0.3 | 34.4 | 31.1 | 30.9 | 13.5 |
| ST 548 | -1.0 | 34.8 | 0.1 | 31.7 | 27.3 | 26.8 | 13.5 |
| (Ostsee 110396 (1)) | -0.9 | 15.4 | -4.4 | 24.1 | 18.6 | 22.8 | 13.5) |
| (Ostsee 110396 (2)) | -0.9 | 15.4 | -4.4 | 24.0 | 18.5 | 22.7 | 13.5) |
| (Ostsee 110396 (3)) | -0.9 | 15.4 | -4.4 | 28.1 | 24.2 | 28.3 | 13.5) |
| (Ostsee 180396) | -0.4 | 15.2 | -4.5 | 27.2 | 22.9 | 27.2 | 13.45) |
| (Ostsee 220396 (1)) | -0.4 | 16.05 | -4.2 | 26.4 | 21.8 | 25.8 | 13.45) |
| (Ostsee 220396 (2)) | -0.4 | 16.05 | -4.2 | 28.9 | 25.2 | 29.1 | 13.45) |
| (Ostsee 270396) | -0.4 | 15.9 | -4.2 | 29.7 | 26.4 | 30.3 | 13.45) |
| (Ostsee 280396) | -0.3 | 15.75 | -4.4 | 29.9 | 26.6 | 30.6 | 13.44) |
| (Ostsee 020496) | 0.35 | 14.6 | -4.5 | 28.0 | 24.0 | 28.2 | 13.38) |
| V230591-2** | 5.0 | 33.5 | 0.3 | 37.0 | 36.5 | 35.6 | 12.9 |
| ST 249 (0-40m) | 5.3 | 32.7 | 0.1 | 42.0 | 43.5 | 42.5 | 12.9 |
| ST 247 2b (0-50m) | 5.6 | 34.3 | 0.1 | 41.5 | 42.8 | 41.8 | 12.9 |
| ST 585 | 7.1 | 35.1 | 0.3 | 32.7 | 28.7 | 28.0 | 12.7 |
| ST 230791-375-2 | 7.3 | 35.0 | 0.3 | 34.7 | 33.3 | 32.5 | 12.7 |
| ST 230791-375-1 | 7.4 | 35.0 | 0.3 | 35.1 | 33.9 | 33.0 | 12.7 |
| V 230791-375-1 | 7.4 | 35.0 | 0.3 | 33.9 | 32.2 | 31.4 | 12.7 |
| ST 225 M21/4 (0-50m) | 8.3 | 35.18 | 0.0 angenommen | 34.6 | 33.1 | 32.6 | 12.6 |
| ST 225 M21/4 (0-300m) | 8.3 | 35.18 | 0.0 angenommen | 34.6 | 33.2 | 32.7 | 12.6 |
| ST 260791/400-1 | 8.4 | 34.9 | 0.1 | 33.9 | 32.2 | 31.6 | 12.6 |
| ST 260791/400-2 | 8.5 | 34.9 | 0.1 | 34.3 | 32.8 | 32.2 | 12.6 |
| 11N 140796 | 11.5 | - | 1.0 | 36.8 | 36.3 | 34.7 | 12.4 |
| ST 210791/370-1,2 | 11.7 | 34.8 | -0.1 | 30.4 | 27.4 | 27.1 | 12.3 |
| 10N 110796 | 12.5 | - | 0.2 | 34.7 | 33.4 | 32.7 | 12.3 |
| ST 230891/541-0 | 12.9 | 35.3 | 0.5 | 31.2 | 28.5 | 27.6 | 12.2 |
| ST 190891/528 | 13.4 | 35.2 | 0.0 | 31.5 | 28.9 | 28.5 | 12.2 |
| ST 210891/533-3,4 | 13.7 | 35.4 | 0.3 | 34.1 | 32.5 | 31.7 | 12.15 |
| ST 210891/533-1 | 14.0 | 35,4 | 0.3 | 33.2 | 31.3 | 30.5 | 12.1 |

¹⁾ Berechnung von $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ nach Gleichung (3): $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{gemessen}} - x(\delta^{18}\text{O}_{\text{SiOH-wv}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{wv}})) / (1-x)$
 $x = 0.185$ für Diatomeenkulturen
 $x = 0.28$ für Phytoplanktonproben
 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiOH-wv}} = 2.8$ ‰

²⁾ Berechnung von $1000\ln\alpha$: $\alpha_{\text{SiO-Wasser}} = (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}) / (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}})$

³⁾ T in °Kelvin (°C + 273)

**natürliche Phytoplanktonprobe, die nach der Probenahme für 2 Wochen unter konstanten Bedingungen gehältert wurde.

6.3 Sauerstoff-Isotopenbestimmungen an Diatomeen aus Bodensedimenten

Die Meßbedingungen und Meßergebnisse der $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen an marinen Diatomeen aus Bodensedimenten sind in Tab. 16 (Meßergebnisse) und im Anhang in Tab. C (Equilibrierung) und Tab. D (Fluorierung) zusammengefaßt.

Tab. 16: $\delta^{18}\text{O}$ -Meßwerte, sowie weitere Kenndaten von Diatomeenproben aus dem Bodensediment.

| Probe | angenommene Wachstums- temperatur (°C) | $\delta^{18}\text{O}$ Ober- flächenwasser, (heute) (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ Opal, gemessen (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ (‰) ¹⁾ | $1000\ln\alpha$ ²⁾ | $10^6/T^2$ ³⁾ |
|-------------------------------------|---|--|--|--|-------------------------------|--------------------------|
| A) Sedimentoberflächenproben | | | | | | |
| 23 037-2b | 6-8 ^(a) | 0.0* | 35.2 | 33.3 | 32.7 | 12.8 |
| 23 042-1b | 4-6 ^(a) | 0.0* | 35.8 | 34.1 | 33.5 | 12.9 |
| 23 074-3b | 7-9 ^(a) | 0.0* | 38.3 | 37.1 | 36.5 | 12.7 |
| 23 423-3b | 5-7 ^(a) | 0.0* | 32.6 | 30.1 | 29.7 | 12.9 |
| 23 424-3b | 4-6 ^(a) | 0.0* | 34.9 | 32.9 | 32.4 | 12.9 |
| 23 487-2b | 2-4 ^(a) | 0.0* | 29.4 | 26.1 | 25.8 | 13.1 |
| 23 489-2b | 2-4 ^(a) | 0.0* | 36.2 | 34.5 | 33.9 | 13.1 |
| PS 2675-4 | 4-5 ^(a) | -0.2 | 35.3 | 34.6 | 34.2 | 13.0 |
| PS 2675-4 | 4-5 ^(a) | -0.2 | 34.0 | 31.8 | 31.5 | 13.0 |
| PS 2677-4 | 3-4 ^(a) | -0.2 | 39.2 | 39.5 | 39.0 | 13.1 |
| PS 2678-2 | 2-3 ^(a) | -0.2 | 37.0 | 36.7 | 36.3 | 13.1 |
| PS 2678-6 Fluff | 2-3 ^(a) | -0.2 | 36.2 | 35.7 | 35.3 | 13.1 |
| PS 2680-4 | 1-3 ^(a) | -0.2 | 40.0 | 39.3 | 38.8 | 13.2 |
| PS 2696-4 | 2-3 ^(a) | -0.2 | 30.8 | 29.0 | 28.8 | 13.1 |
| PS 2700-5 I | 3-4 ^(a) | -0.2 | 38.2 | 38.2 | 37.7 | 13.1 |
| CA23,25,280796 | 23 ^(b) | 0.0* | 38.1 | 38.1 | 37.4 | 11.4 |
| B) Sedimentkernproben | | | | | | |
| PS 2644-5 65 | 1-3 ^(a) | 0.0* | 29.9 | 26.7 | 26.4 | 13.2 |
| PS 2644-5 70 | 1-3 ^(a) | 0.0* | 34.6 | 32.5 | 32.0 | 13.2 |
| PS 2644-5 70 | 1-3 ^(a) | 0.0* | 34.1 | 31.9 | 31.4 | 13.2 |
| PS 2644-5 75 | 1-3 ^(a) | 0.0* | 35.6 | 33.8 | 33.2 | 13.2 |
| PS 2644-5 80 | 1-3 ^(a) | 0.0* | 35.1 | 33.1 | 32.6 | 13.2 |
| PS 2644-5 85 | 1-3 ^(a) | 0.0* | 36.8 | 35.4 | 34.8 | 13.2 |
| PS 2644-5 90 | 1-3 ^(a) | 0.0* | 36.4 | 34.7 | 34.1 | 13.2 |
| PS 2646-5 100 | 0-3 ^(a) | 0.0* | 33.7 | 32.6 | 32.1 | 13.3 |
| PS 2646-5 100 | 0-3 ^(a) | 0.0* | 34.4 | 32.2 | 31.7 | 13.3 |
| EW9303 460-461 | 9-12 ^(b) | 0.0* | 40.8 | 41.4 | 40.6 | 12.4 |
| EW9303 574-575 | 9-12 ^(b) | 0.0* | 41.3 | 42.1 | 41.2 | 12.4 |
| EW9303 630-632 | 9-12 ^(b) | 0.0* | 44.5 ⁽⁴⁾ | 45.1 ⁽⁴⁾ | 44.1 | 12.4 |
| KC073 250-252 | 0-3 ^(c) | 0.0* | 41.7 | 41.4 | 40.6 | 13.2 |
| KC076 10-13 | 5-7 ^(c) | 0.0* | 40.7 | 40.2 | 39.4 | 12.9 |
| KC081 0-15 | 1-3 ^(c) | 0.0* | 43.4 | 43.5 | 42.6 | 13.2 |
| KC084 0-2 | 1-3 ^(c) | 0.0* | 40.6 | 40 | 39.2 | 13.2 |
| Eth rex | 18-29 ^(d) | 0.0* | 44.0 ⁽⁵⁾ | 46.8 ⁽⁶⁾ | 45.7 | 11.6 ^(e) |

^(a) LEVITUS (1982)^(b) CORTIJO *et al.* (1994)^(c) heutige CTD-Daten^(d) ABELMANN *et al.* (1990)^(e) für 21°C

* angenommene Werte

¹⁾ Berechnung von $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ nach Gleichung (3):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{gemessen}} - x (\delta^{18}\text{O}_{\text{SiOH-wv}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{wv}})) / (1-x) \quad \text{mit } x = 0.197 \quad \text{und } \delta^{18}\text{O}_{\text{SiOH-wv}} = 2.8 \text{ ‰}$$

²⁾ Berechnung von $1000\ln\alpha$: $\alpha_{\text{SiO-Wasser}} = (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}) / (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}})$ ³⁾ T in °Kelvin (°C + 273.6)⁴⁾ Mittelwert aus 4 Messungen (Kap. 3.5)⁵⁾ Mittelwert aus 5 Messungen⁶⁾ Meßwert erhalten durch progressive Fluorierung (SCHMIDT *et al.*, 1997)

Da Sedimentproben in der Regel wesentlich stärker verunreinigt sind als Diatomeenproben aus der Wassersäule, war es hier besonders schwierig reine Diatomeenproben zu gewinnen. Vor allem aus Sedimentproben mit geringer Ausgangskonzentration an Diatomeen ließen sich die Diatomeen nur schwer anreichern. Dies ließ sich besonders bei Sedimentproben aus dem Europäischen Nordmeer beobachten.

Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Daten von Sedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer liegen zwischen 26.1 und 37.1 ‰. Im Vergleich dazu wurden für Sedimentoberflächenproben aus der Antarktis $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte von 29.0 bis 40.0 ‰ ermittelt. Für Sedimentkern PS 2644-5 aus der Dänemarkstraße wurden im Kernabschnitt 65 bis 90 cm $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte von 26.7 bis 35.4 ‰ errechnet. Für die sehr reinen, nur aus der Diatomeenart *Thalassiothrix longissima* zusammengesetzten Proben aus Sedimentkern EW 9303 (Nord-Atlantik) ergeben sich $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte von 41.4 bis 46.3 ‰. Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}}$ -Werte für Sedimentkernproben aus der Scotia See, Antarktis, liegen zwischen 40.0 und 43.5 ‰.

7. Diskussion der Sauerstoff-Isotopendaten

7.1 Sauerstoff-Isotopenfraktionierung in Diatomeen aus der Wassersäule

Für frisches Phytoplankton aus der obersten Wassersäule, sowie Diatomeen aus Kulturen läßt sich im Temperaturbereich von -1.5° bis 14°C zunächst keine eindeutige temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopenfraktionierung erkennen (Abb. 24). Dies wird auch durch den niedrigen Korrelationskoeffizienten von 0.25 deutlich. Mögliche Ursachen für die fehlende Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung sind:

1. die bei einer Phytoplankton-Probenahme im Oberflächenwasser gemessenen Temperaturen und ^{18}O -Gehalte des Wassers sind nicht die, die zur Zeit des Wachstums geherrscht haben.
2. Temperaturen und ^{18}O -Gehalte des Oberflächenwassers schwanken während des Wachstumszeitraumes den eine Diatomeengemeinschaft insgesamt umfaßt möglicherweise so stark, daß kein verwertbares Sauerstoff-Isotopensignal überliefert wird.
3. während des schnellen Wachstums von Diatomeen stellt sich evtl. kein isotopisches Gleichgewicht zwischen dem Diatomeen-Opalgerüst und dem umgebendem Meerwasser ein. Erst nach dem Absterben der Diatomeen kann sich dieses Gleichgewicht einstellen.

Diatomeenwachstum

Um abschätzen zu können, inwieweit eine Diatomeengemeinschaft während ihres Wachstums unterschiedlichen Temperaturen und ^{18}O -Gehalten des Wassers ausgesetzt wird, muß geklärt werden, wie stark diese Parameter in den untersuchten Seegebieten in diesem Zeitraum schwanken. Weitere Fragen, die damit einhergehen, sind:

- Wie hoch sind die Teilungsraten mariner Diatomeen und wie schnell bildet sich nach der Zellteilung eine neue Silikatschale ?
- Wie alt wird eine Diatomeengemeinschaft bevor sie aus der obersten Wassersäule absinkt ?
- Wie empfindlich reagiert eine Diatomeengemeinschaft auf Temperatur- und Salzgehaltsschwankungen ?

Eine Diatomeen-Silikatschale bildet sich innerhalb von etwa 5-20 min (REIMANN, 1960; ZIEGLER, 1983). Während dieses kurzen Zeitraumes kommt es nur zu minimalen Temperatur- und Salzgehaltsschwankungen in der photischen Zone. Eine Phytoplanktonprobe setzt sich jedoch aus etwa 10^8 - 10^{10} Schalen zusammen, so daß sie einen Wachstumszeitraum von mehreren Tagen bis Wochen umfaßt. Die Länge dieses Wachstumszeitraums ist stark variabel, da sich viele verschiedene Faktoren auf das Diatomeenwachstum auswirken können.

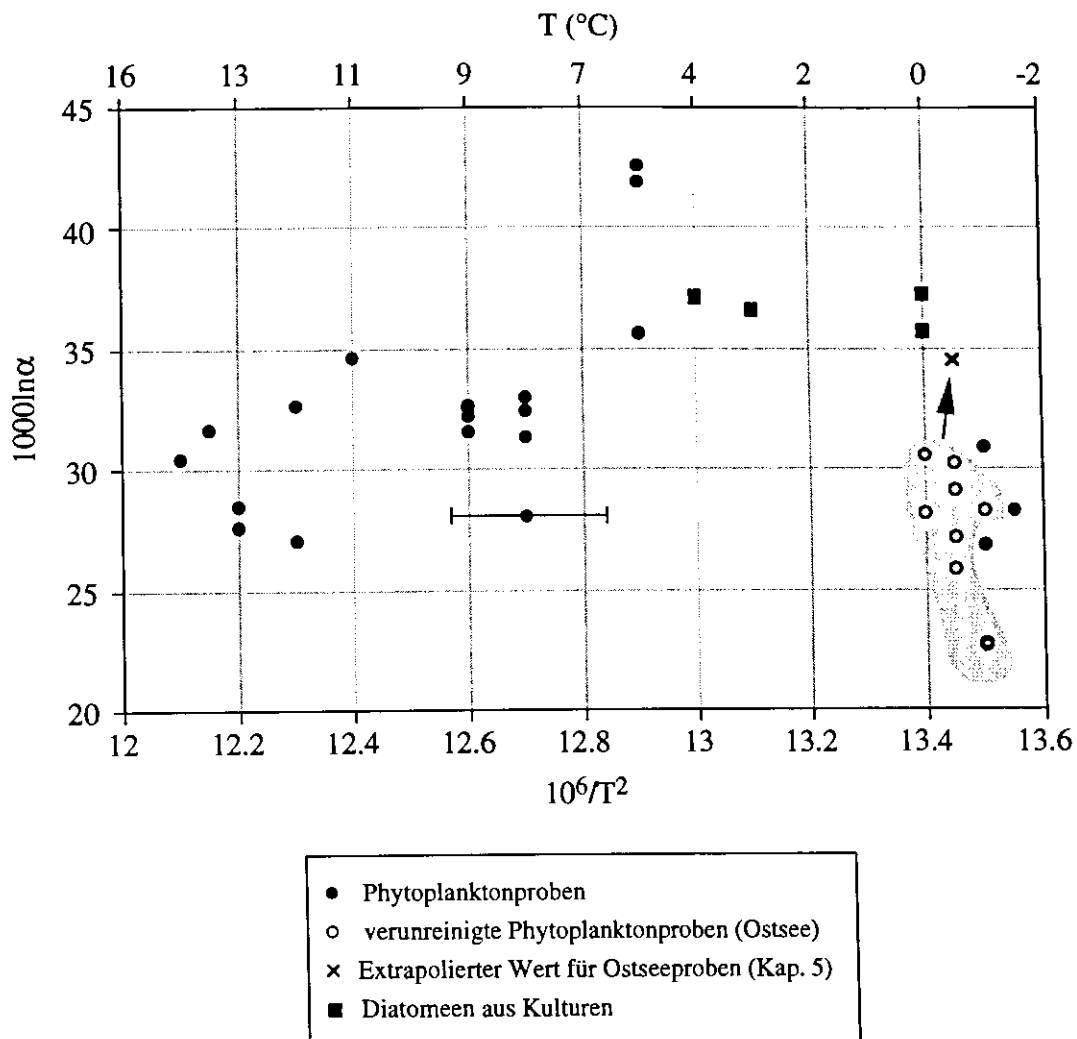


Abb. 24: Sauerstoff-Isotopenfraktionierung für frisches Phytoplankton aus der obersten Wassersäule (geschlossene und offene Kreise, Kreuz), sowie für Diatomeen aus Kulturen (geschlossene Quadrate). Aus den Daten läßt sich zunächst keine eindeutige temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopenfraktionierung für frischen Diatomeenopal ableiten (Fehlerbereich: s. Text).

Das Auftreten und das Wachstum von Diatomeen werden von Faktoren wie einer stratifizierten Wassersäule, hohem Nährstoffangebot und einer hohen Lichtintensität gesteuert. Nach z.B. DURBIN (1974) und SCHRADER & SCHUETTE (1981) erreichen einige Diatomeenarten unter günstigen Bedingungen Teilungsraten von 4 Teilungen/Tag. Ein Großteil der untersuchten Proben stammt jedoch aus hohen Breiten. In dem dort -2° bis 6°C kaltem Wasser liegen für viele Arten die Teilungsraten bei 0.3 bis 1 Teilung/Tag (z.B. GUILLARD & KILHAM, 1977; SAKSHAUG, 1989; ALETSEE & JAHNKE, 1992).

Über 72 Stunden durchgeführte Temperatur- und Salzgehaltmessungen am Oberflächenwasser (0-10 m) einer Station im Nordatlantik ($N47^{\circ}30'$ $W019^{\circ}47'$; Ausfahrt M 36/2), ergaben Temperaturschwankungen von kleiner 1°C und minimale Salzgehaltsschwankungen. Ebenso zeigten sich an aufeinanderfolgenden Stationen (Entfernung voneinander weniger als 2° , sowohl in N-S als auch in E-W-Richtung), welche im

Zeitraum von drei Tagen beprobt wurden, Temperaturschwankungen von lediglich 1°C (ST230791-375 im Vgl. zu ST260791-400, sowie ST210891-533 im Vgl. zu ST230891-541). Hierbei dürfte es sich jeweils um eine Wassermasse, die unter dem Einfluß des Nordkapstromes, bzw. des Nordatlantikstromes steht, handeln. Demnach unterliegen auch innerhalb weniger Tage gewachsene Diatomeen in der Regel nur geringen Temperatur- und Salzgehaltsschwankungen.

Während einer Phytoplanktonblüte wächst eine Diatomeengemeinschaft solange exponentiell, bis sich die Rahmenbedingungen (im Wesentlichen Nährstoffangebot) verschlechtern (i.d.R. wenige Tage bis Wochen). Aber auch z.B. Sturmereignisse, durch die die Wassersäule durchmischt wird, können eine Blütenphase unterbrechen oder sogar beenden. Der größte Teil einer Diatomeengemeinschaft wächst während dieser exponentiellen Phase. Im Europäischen Nordmeer schwankt die Temperatur in der obersten Wassersäule (0-30 m) zu Zeiten von Phytoplanktonblüten durchschnittlich um etwa $\pm 3^\circ\text{C}$ (LEVITUS, 1982). Dies gilt ebenso für Seegebiete der Antarktis (LEVITUS, 1982). Für küsten- oder eiskantennahe Stationen müssen wegen Salzgehaltsveränderungen allerdings stärkere Schwankungen im $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Wassers in Betracht gezogen werden, als für Stationen mit offenmarinen Bedingungen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich der auf Abb. 24 für eine Phytoplanktonprobe aus dem Europäischen Nordmeer dargestellte Fehlerbereich für $10^6/T^2$. Die relativ geringen, jedoch mit Unsicherheiten behafteten Temperatur- und Salzgehaltsschwankungen, dürften daher nicht maßgebend für die schlechte Temperaturabhängigkeit von $1000\ln\alpha$ verantwortlich sein (Abb. 24). Dies zeigt sich auch durch den direkten Vergleich von Daten, die an Proben gewonnen wurden, die in gleichen Seegebieten, wenige Tage nacheinander, bei einer Temperaturdifferenz von etwa 1°C beprobt wurden. Für sie wurden $1000\ln\alpha$ -Werte von 31.6 und 33 (ST230791-375 / ST260791-400), bzw. von 27.6 und 31.7 (ST210891-533 / ST230891-541) bestimmt. Damit unterliegt $1000\ln\alpha$ bei diesen geringen Temperaturdifferenzen bereits Schwankungen von bis zu 4.1. Somit können Änderungen der Wassertemperatur nicht für die starken beobachteten Variationen von $1000\ln\alpha$ verantwortlich sein.

Unterstützt wird diese Annahme auch durch $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen an, zum Zeitpunkt ihrer Beprobung unterschiedlich alten Diatomeengemeinschaften (Abb. 25). Um so älter eine Diatomeengemeinschaft bei der Probennahme ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie im Verlauf ihrer Verweildauer in der photischen Zone Temperatur- und/oder Salzgehaltsschwankungen ausgesetzt wird. An gealterten Diatomeenblüten gemessene $\delta^{18}\text{O}$ -Werte könnten, falls Schwankungen von Temperatur und Salzgehalt zu einer erhöhten Variabilität des Sauerstoff-Isotopensignals im Diatomeenopal führen würden, eine Oberflächenwassertemperatur dann nicht so präzise beschreiben wie Messungen an frischen Blüten.

Das relative Alter einer Diatomeengemeinschaft kann anhand der sie aufbauenden Arten abgeschätzt werden. Sofern sich (vor allem) Silizium nicht als limitierender Faktor auswirkt, kommen abhängig von der geographischen Lage, verschiedene Arten oftmals nacheinander zur Blüte. Nach MARGALEF (1958, 1962) und GUILLARD & KILHAM (1977) können in Gewässern der nördlichen Hemisphäre bei niedrigen Temperaturen unter 5°C häufig drei Stadien identifiziert werden:

- Stadium I mit *Chaetoceros*-Arten, *Thalassiosira antarctica*, *T. gravida* und *T. nordenskiöldii*. Dieses Stadium zeichnet sich durch hohe Konzentrationen an kleinen Zellen mit Teilungsraten von ca. 1 Teilung/Tag aus.
- Stadium II mit einer großen Diversität. Dominanz von *Chaetoceros*-, *Nitzschia*- und *Rhizosolenia*-Arten.
- Stadium III mit abnehmender Diversität. Durch die verschlechterte Nährstoffsituation bilden viele Arten des Stadiums II nun Dauerstadien und sinken aus der obersten Wassersäule ab.

Die genannten Stadien dienen als Grundlage, um an den Phytoplanktonproben das ungefähre Wachstumsstadium genauer abzuschätzen (Tab. 17).

Tab. 17: Geschätzte Wachstumsstadien einiger Phytoplanktonproben. Stadium I entspricht einer frühen Phytoplanktonblütenphase, Stadium III charakterisiert das Ende einer Blüten-situation. Dominante Diatomeengattungen in den einzelnen Stadien: siehe Text.

| Phytoplanktonprobe | geschätztes Wachstumsstadium |
|--------------------|---------------------------------|
| ST 230791-375 | I |
| ST 548 | I-II |
| ST 230591-2 | II |
| ST 260791-400 | II |
| ST 190891-528 | II |
| ST 210891-533 | II |
| ST 230891-541 | II |
| MP 19 | II |
| MP 23 | II |
| ST 210791-370 1/2 | II-III |
| ST 10 110796 | III |
| ST 11 140796 | III |

Stellt man die geschätzten Wachstumsstadien den $1000 \ln \alpha$ -Werten dieser Proben gegenüber, so zeigt sich, daß gealterte Diatomeenblüten keine stärkeren Schwankungen von $1000 \ln \alpha$ zeigen, als frischere Blüten (Abb. 25). Innerhalb eines Temperaturbereiches ($\Delta \leq 1$ °C) ergaben sich für Wachstumsstadium II größere Schwankungen von $1000 \ln \alpha$, als für Wachstumsstadium III, obwohl das Phytoplankton von Wachstumsstadium II jünger

ist. Für Wachstumsstadium I lassen sich, da hier nur ein Datenpunkt vorliegt, keine Aussagen treffen. Auch das unterschiedliche Alter von Phytoplanktonproben zum Zeitpunkt ihrer Beprobung dürfte somit nicht für die schlechte Temperaturabhängigkeit von $1000\ln\alpha$ (Abb. 24) verantwortlich sein.

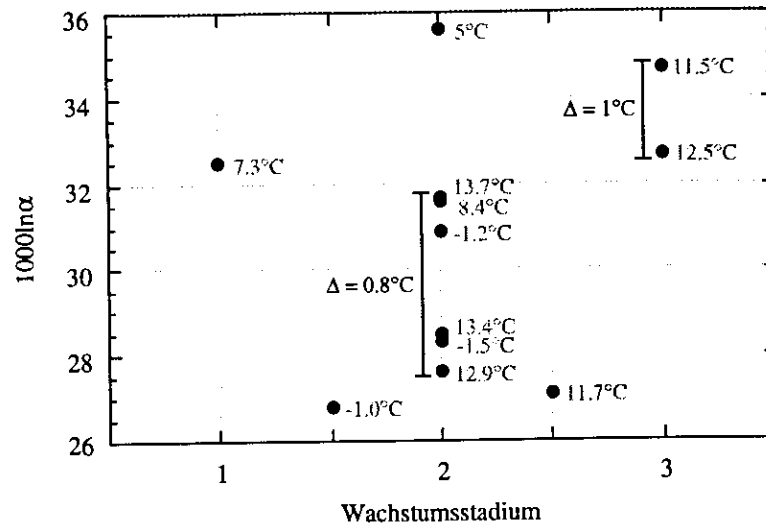


Abb. 25: Gegenüberstellung von Wachstumsstadien unterschiedlicher Phytoplanktonproben (s. Tab. 17) und deren Sauerstoff-Isotopenfraktionierung. Gealterte Diatomeenblüten unterliegen innerhalb eines Temperaturbereiches keinen stärkeren Schwankungen von $1000\ln\alpha$ als frischere Blüten.

Kritische Betrachtung einzelner Datenpunkte

Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, läßt sich aus der Betrachtung aller Daten keine Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung rekonstruieren. Im Folgenden sollen daher die Daten unter der Annahme verschiedener Randbedingungen nochmals betrachtet werden, und eine mögliche Temperaturabhängigkeit von $1000\ln\alpha$ zumindest für einen begrenzten Temperaturbereich diskutiert werden. Diese Annahmen sind:

- Es existieren zwei Gruppen von „Ausreißern“. Mittels einer Prüfgröße (SACHS, 1984) wurde die Zuverlässigkeit der gewonnenen Phytoplanktondaten kontrolliert. Als statistische Randbedingung wurde ein Vertrauensintervall von 2σ (95%) gewählt.
- die $1000\ln\alpha$ -Werte für Diatomeen aus Kulturen werden mit den Daten natürlichen Phytoplanktons verglichen. Dies erscheint sinnvoll, da sie in filtriertem Seewasser, z.T. aus der Norwegen-Grönland-See, und nicht in künstlich hergestelltem Meerwasser gehältert wurden. Damit unterscheiden sich die Diatomeen aus Kulturen in diesem wichtigen Kriterium nicht von natürlichen Phytoplanktonproben.
- der extrapolierte $1000\ln\alpha$ -Wert für Phytoplankton aus der Ostsee entspricht in etwa dem „wahren“ zu erwartenden $1000\ln\alpha$ -Wert für diesen Temperaturbereich.

Mit diesen Annahmen ergibt sich eine deutlich erhöhte Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.72 im Vergleich zu 0.25 unter Berücksichtigung aller Daten (Abb. 26). Es lassen sich zwei „Ausreißergruppen“ erkennen (Abb. 26), deren Abweichen von den übrigen Datenpunkten allerdings nicht ohne Weiteres auf eine Ursache zurückzuführen ist:

- A) Proben mit deutlich erhöhten $1000\ln\alpha$ -Werten (ST247 2b und ST249).
- B) Proben mit deutlich niedrigeren $1000\ln\alpha$ -Werten (MP19, MP23 und ST548).

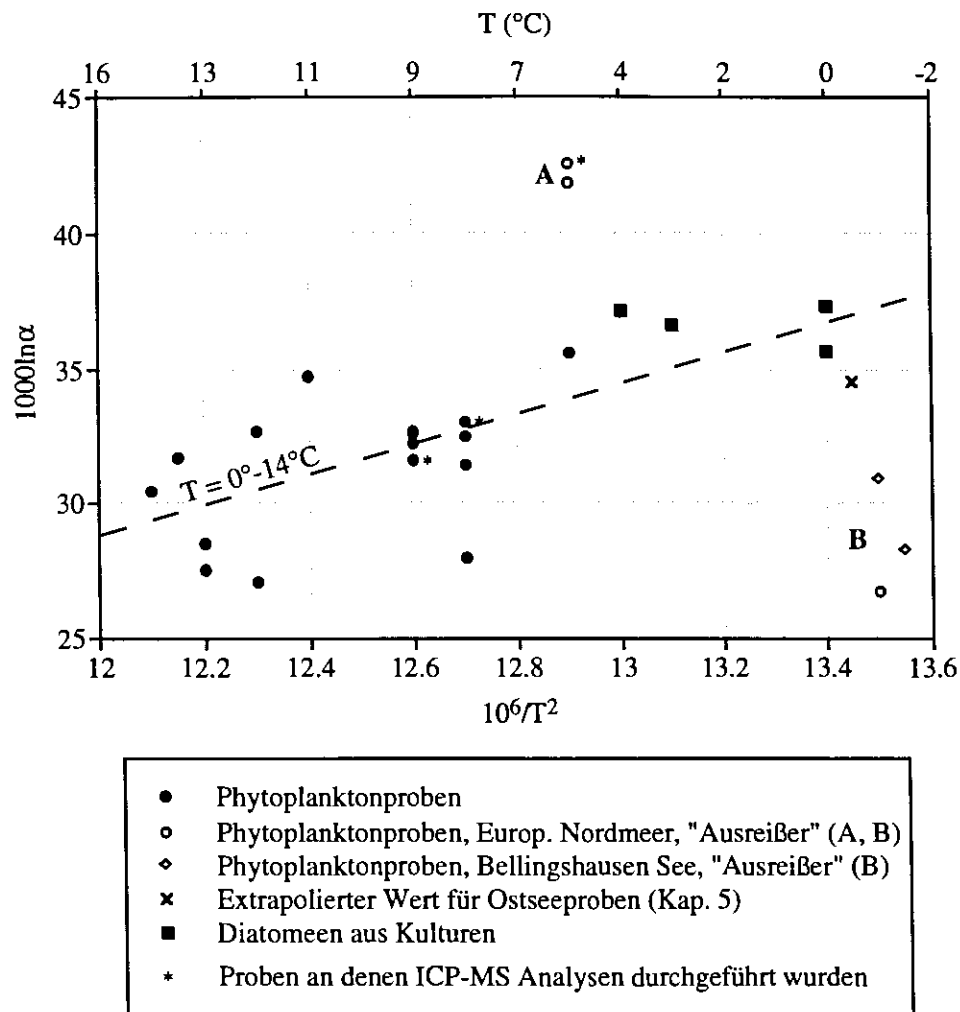


Abb. 26: Sauerstoff-Isotopenfraktionierung für frisches Phytoplankton aus der obersten Wassersäule, sowie für Diatomeen aus Kulturen. Es deutet sich eine temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopenfraktionierung für frischen Diatomeenopopel im Temperaturbereich von 0°-14°C an, wenn Probengruppen A und B nicht in die Regressionsanalyse mit einbezogen werden (s.a. Text).

Für A) läßt sich kein auffallender Unterschied zum restlichen Probenmaterial erkennen. Weder Beprobungszeitraum (Anfang August) noch Lokation (etwa 75°N) geben einen Anhaltspunkt für das beobachtete Abweichen. Auch eine eventuelle stärkere Verunreinigung dieser Proben kann ausgeschlossen werden. Zum einen führen Verunreinigungen

in der Regel zu einer Erniedrigung des Isotopensignals (s. Kap. 5), zum anderen ergab die ICP-MS Analyse von Phytoplanktonprobe ST249 nur sehr geringe Verunreinigungen, vergleichbar zu zwei Phytoplanktonproben, die keiner der „Ausreißergruppen“ zuzuordnen waren (Abb. 26, Tab. B, Anhang). Diese positive Abweichung kann mit denen in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen somit derzeit noch nicht erklärt werden.

Für B) ergeben sich hingegen deutlichere Unterschiede. Zwei dieser Proben wurden im Gegensatz zu allen anderen Proben in Seegebieten der Antarktis beprobt. Da aber auch eine Probe aus der Norwegen-Grönland-See dieser Gruppe zugeordnet werden kann, könnte hier vielleicht die gemeinsame, niedrige Bildungstemperatur eine Rolle zu spielen.

Wie auch schon für andere Organismengruppen (z.B. Foraminiferen) gezeigt wurde, existiert ein „optimaler Temperaturbereich“ für deren Wachstum (DUPLESSY *et al.*, 1991). Ober- und unterhalb dieses Temperaturbereiches finden Foraminiferen keine optimalen Wachstumsbedingungen vor. Die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte streuen stärker und weichen vom temperaturkontrollierten "Fraktionierungsgleichgewicht" ab. Eventuell könnte sich auch frischer Diatomeenopal, vor allem unter extremen Wachstumsbedingungen in einem starken isotopischen Ungleichgewicht bilden.

Absterben und Absinken von Diatomeen

Abnehmende Teilungsraten und letztendlich das Absterben einer Diatomeengemeinschaft werden von äußeren Faktoren gesteuert. Auch wenn dafür vor allem ein verschlechtertes Nährstoffangebot verantwortlich ist, so können sich auch veränderte Temperaturen und Salzgehalte auf das Diatomeenwachstum auswirken, da die meisten Diatomeenarten empfindlich auf Milieuänderungen reagieren (z.B. ZIEGLER, 1983). Ob sich das Sauerstoff-Isotopensignal von Diatomeenopal (bereits) beim Absinken abgestorbener Diatomeen in der Wassersäule verändert, konnte noch nicht geklärt werden. Die großen Schwierigkeiten reine Diatomeen aus Sinkstofffallenproben zu gewinnen, ließen noch keine Messungen an diesen Proben zu (s. Kap. 5).

Die Absinkraten von Diatomeen können Geschwindigkeiten von 50-200 m/Tag erreichen, wenn diese in Form von Aggregaten (mm-cm Größe) absinken (z.B. SMAYDA, 1969; SHANKS & TRENT, 1980; SMETACEK, 1985). Einzeln absinkende Diatomeen erreichen lediglich eine Geschwindigkeit von 0.5-10 m/Tag (SMAYDA, 1970; ALLDREDGE & GOTSCHALK, 1989), so daß deren Opalgerüst fast immer vor dem Erreichen des Meeresbodens aufgelöst wird. Deshalb werden im Sediment überwiegend in Form von Aggregaten abgesunkene Diatomeen überliefert. Dies entspricht in etwa 3 % des ursprünglich in der photischen Zone gebildeten Diatomeenopals. Bei einer Wassertiefe von 3000 m erreichen Diatomeenaggregate den Meeresboden innerhalb von etwa zwei bis vier Wochen. Große, im Verband absinkende Diatomeengemeinschaften, können den Meeresboden auch innerhalb weniger Tage erreichen (z.B. BODÉN & BACKMAN, 1996). Ob diese Zeit ausreicht, um das organische Material der Diatomeen, welches sie vor dem

Auflösen schützt (z.B. CRAWFORD, 1990), abzubauen und einen eventuellen Sauerstoff-Isotopenaustausch zwischen Diatomeenopal und Meerwasser zu erlauben muß noch geklärt werden.

An Station ST225 (Europäisches Nordmeer) wurde die Wassersäule von 0-50 m, sowie von 0-300 m beprobt. Die $1000\ln\alpha$ -Werte des Diatomeenopals haben sich innerhalb dieser Wassertiefenbereiche noch nicht verändert (32.6 ‰ für 0-50 m, 32.7 ‰ für 0-300 m). Eine mögliche Gleichgewichtseinstellung im Sediment wird im folgenden Kapitel diskutiert.

7.2 Sauerstoff-Isotopenfraktionierung in Diatomeen aus Bodensedimenten

Die Qualität der an sedimentärem Diatomeenopal gewonnenen $1000\ln\alpha$ -Werte wird sehr stark von der Probenreinheit bestimmt. Für den größten Teil der Bodensedimentproben konnte die, für Isotopenmessungen erforderliche Reinheit nicht erreicht werden. Hauptursache hierfür war der zu geringe Diatomeengehalt in den Ausgangsproben (s. Kap. 3).

Verunreinigungen erniedrigen in der Regel die $1000\ln\alpha$ -Werte (Kap. 5, Abb. 27). Durch die Untersuchungen zur Probenreinheit konnten ein Teil der Werte zu einem theoretischen „reinen“ $1000\ln\alpha$ -Wert extrapoliert werden (s. Kap. 5). In die Interpretation zur Sauerstoff-Isotopenfraktionierung in Diatomeenopal aus Bodensedimenten gingen nur die sehr reinen Proben aus Sedimentkern PS 1465 und EW 9303-17, sowie die extrapolierten Werte für Sedimentoberflächenproben aus dem Europäischen Nordmeer und der Antarktis ein (s. Kap. 5).

Der extrapolierte Wert von 43.5 für $1000\ln\alpha$ für Bodensedimentproben aus der Antarktis (Dreieck mit Spitze nach unten, Abb. 27, Abb. 28) stimmt sehr gut mit Werten überein, wie sie auch von JUILLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) für sedimentären Diatomeenopal ermittelt wurden (Abb. 28). Wie in Kap. 7.1 diskutiert bestehen jedoch zumindest für frischen Diatomeenopal Unsicherheiten bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung. Wendet man dennoch die von JUILLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) aufgestellte Paläotemperaturgleichung

$$1000\ln\alpha = 3.26 \times 10^6/T^2 + 0.45 \quad (1)$$

welche von MATHENEY & KNAUTH (1989) bestätigt wurde, an, würde sich unter Annahme eines $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$ -Wertes von 0 ‰ demnach eine Wachstumstemperatur von etwa 2°C für die, in die Extrapolation eingegangenen Diatomeenproben ergeben. Dieser Wert liegt nahe den Oberflächenwassertemperaturen, wie sie heute in der Scotia See zur Jahreszeit von Phytoplanktonblüten vorherrschen. Der für Bodensedimentproben aus dem Europäischen Nordmeer extrapolierte Wert (Dreieck mit Spitze nach oben, Abb. 27, Abb. 28), könnte wegen des nicht bestimmbar, in diesem Seegebiet aber hohen Anteil an

Quarz in den Proben mit Fehlern behaftet sein und vermutlich noch höher liegen (Fehlerbereich berechnet für 25 % Quarz mit einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 17 ‰, Abb. 27, Abb. 28). Nach der Paläotemperaturgleichung von JULLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) ergibt sich für den extrapolierten Wert von etwa 37 für $1000\ln\alpha$ eine unrealistisch hohe Wachstums-temperatur der Diatomeen von 26°C . Unter der Annahme, daß der Wert für $1000\ln\alpha$ wegen noch vorhandener Verunreinigungen um etwa 5 höher liegt, ergibt sich eine Temperatur von $7\text{-}8^\circ\text{C}$.

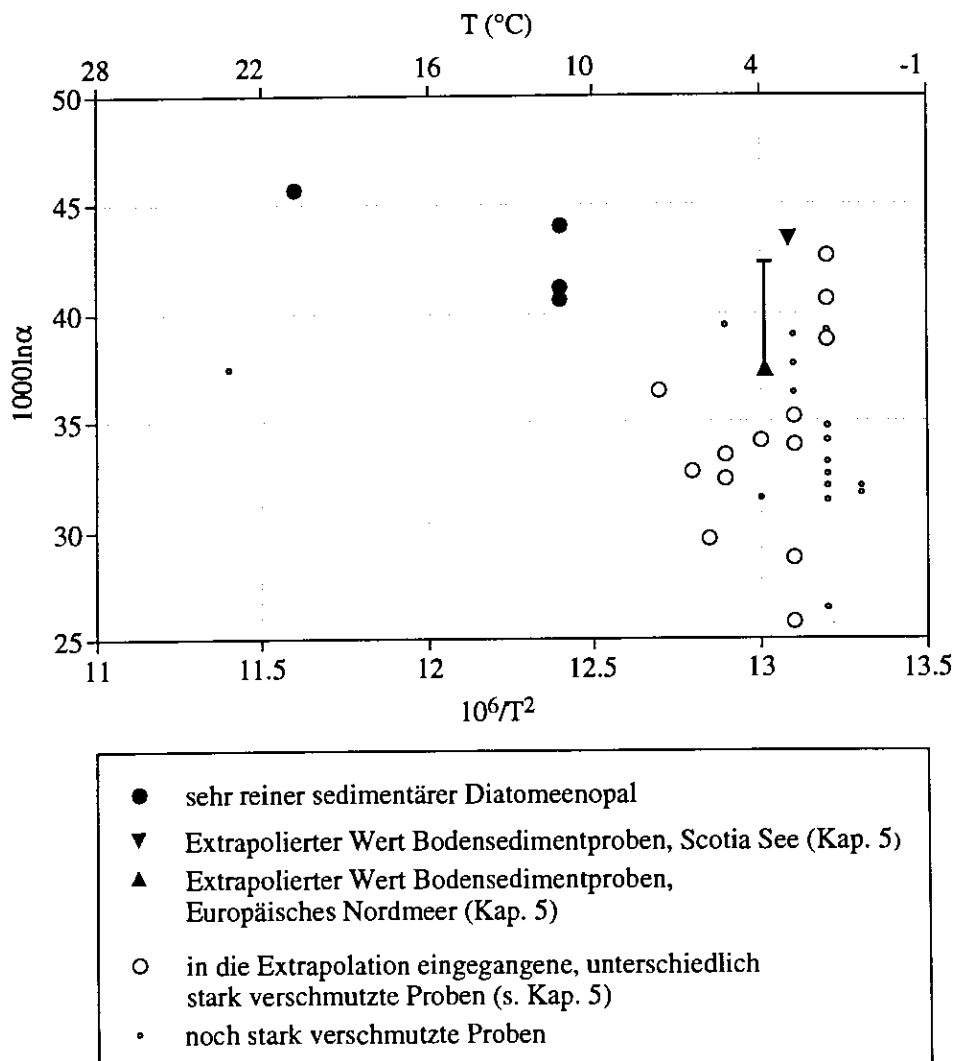


Abb. 27: Gegen ihre angenommene Wachstumstemperatur aufgetragene $1000\ln\alpha$ -Werte für sedimentären Diatomeenopal. Aufgrund noch verbliebener Verunreinigungen in einem Großteil der Proben sind viele $1000\ln\alpha$ -Werte erniedrigt (Fehlerbereich: s. Text).

Trägt man die für Sedimentkernproben ermittelten Fraktionierungen gegen ihre angenommenen Wachstumstemperaturen, welche sich aus der Artenzusammensetzung der Proben und dem Klima zur Zeit des Diatomeenwachstums ergeben auf, so liegen die Werte für Sedimentkernprobe PS 1465 aus der Weddell See und EW9303-17 (630-632 cm) aus

dem Nordatlantik um 3-9 ‰ über den von JULLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) ermittelten Sauerstoff-Isotopengleichgewichten für sedimentären Diatomeenopal (Abb. 28). Mit der Paläotemperaturgleichung von JULLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) ergeben sich also zu niedrige angenommene Wachstumstemperaturen für diese Proben.

Probe PS 1465 wird fast ausschließlich aus der Diatomeenart *Ethmodiscus rex* aufgebaut. Diese Diatomeenart lebt heute überwiegend in tropischen bis subtropischen Gewässern (ABELMANN *et al.*, 1990). Das Alter von Probe PS 1465 wird auf etwa 4 mio Jahre geschätzt (ABELMANN *et al.*, 1990). Zu dieser Zeit herrschte in der Antarktis ein wärmeres Klima, so daß von wesentlich höheren Oberflächenwassertemperaturen ausgegangen werden muß, als sie heute dort vorherrschen. Demnach dürften sich die Diatomeenopalgerüste dieser Probe bei Temperaturen um 20°C gebildet haben.

Die Proben aus Sedimentkern EW9303-17 werden ausschließlich aus der Diatomeenart *Thalassiothrix longissima* aufgebaut. Diese Diatomeenart kommt in vielen Seegebieten und bei unterschiedlichen Temperatur vor (HALLEGRAEFF, 1986; HASLE & SEMINA, 1987). Alle drei Proben dieses Sedimentkernes wurden im Eem (Isotopenstadium 5.5., etwa 113 000 - 128 000 Jahre vor heute) abgelagert (BODÉN & BACKMAN, 1996). Zu dieser Zeit herrschte im Nord-Atlantik ein vergleichsweise warmes Klima. Nach CORTIJO *et al.* (1994) dürften die Oberflächenwassertemperaturen im Eem etwa 3-7°C (72°11'N, 008°35'E), bzw. 10-16°C (55°11'N, 014°44'W) betragen haben (Sedimentkern EW 9303-17 bei 57°N, 037°W). Diese Temperaturen sind vergleichbar, bzw. etwas höher als heutige Oberflächenwassertemperaturen in diesem Seegebiet. Nach LEVITUS (1982) liegen die Temperaturen während des nördlichen Frühjahres und Frühsommers zwischen 5° und 7°C.

Berechnet man mit Paläotemperaturgleichung (1) die angenommenen Wachstumstemperaturen (für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} = 0 \text{ ‰}$), so ergibt sich für PS 1465 eine Temperatur von -5°C, für EW 9303-17 (630-632 cm) von 0°C, für EW 9303-17 (573.7-575 cm) von 10°C und für EW 9303-17 (460-461 cm) von 12°C. Für die beiden ersten Proben liegt die berechnete Wachstumstemperatur damit weit unter der zu erwartenden Temperatur. Die Werte entsprechen niedrigeren, im Fall von EW 9303-17 (630-632 cm), heutigen Bodenwassertemperaturen ähnlichen Temperaturen. Dies deutet auf eine sekundäre Reequilibration mit an ^{18}O -angereichertem Boden- oder Porenwasser auf dem oder im Sediment hin. Demnach könnte das gemessene Isotopensignal von diesen Vorgängen bestimmt werden. Für Sedimentkernproben EW9303-17 (460-461 cm) und (573.7-575 cm) könnten dagegen die berechneten Temperaturen den angenommenen Wachstumstemperaturen im Oberflächenwasser entsprechen.

Die unterschiedlichen Ergebnisse zu den einzelnen Sedimentkernproben sind aufgrund der geringen Probenanzahl schwierig zu erklären. Da biogen gebildeter Opal metastabil ist, wird er sich mit der Zeit zu Quarz umwandeln (z.B. HURD & THEYER, 1977). Interne strukturelle Veränderung im Diatomeenopal könnten daher evtl. für die voneinander abweichenden Ergebnisse verantwortlich sein. Im Allgemeinen verläuft die diagenetische Abfolge von Opal-A über Opal-A' (sekundärer amorpher Opal) — Opal-CT (Porzellanit) — zunehmend geordnetem Opal-CT — schließlich zu mikrokristallinem Quarz (z.B. WILLIAMS & CRERAR, 1985). Die Umwandlung von Opal-A zu Opal-CT wird von Lösungs- und Wiederausfällungsprozessen gesteuert (z.B. KASTNER *et al.*, 1977). Dabei spielen Temperatur, Druck, die Anwesenheit unterschiedlicher Kationen und das umgebende Sediment eine entscheidende Rolle (z.B. KASTNER *et al.*, 1977; HINMAN, 1990). Eine einsetzende Umwandlung von Opal-A zu Opal-CT ist für das Probenmaterial jedoch kaum denkbar, da dieser diagenetische Umwandlungsprozeß im Allgemeinen insgesamt etwa 25-50 mio Jahre dauert (z.B. KASTNER *et al.*, 1977), das eigene Probenmaterial aber ein Alter von etwa 4 mio Jahren nicht überschreitet. Weiterhin setzt im Sediment die Transformation von Opal-A zu Opal-CT erst ein, wenn durch die Versenkungstiefe eine Temperatur von 18° bis 56°C erreicht ist (z.B. KASTNER *et al.*, 1977; PISCIOTTO, 1981). Diese Temperaturen werden in den beprobten Sedimenttiefen von 4 bis 6 m noch nicht erreicht.

Auch die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen von biogenem Opal spielen eine wichtige Rolle bei der Transformation von Opal-A zu Opal-CT (z.B. WILLIAMS *et al.*, 1985). Unebenheiten in der Oberfläche von Opalgerüsten lösen sich als erstes auf und werden als Opal-A' (leicht geordnetere Struktur) wieder ausgefällt. Durch die starke Beanspruchung des Probenmaterials bei der Reinigung ist es schwierig festzustellen, inwiefern bereits vorher Lösungsprozesse an den Diatomeengerüsten gewirkt haben und evtl. eine Umstrukturierung zu Opal-A' eingesetzt hatte.

Insgesamt konnten am Probenmaterial keine deutlichen Anzeichen von diagenetischer Umkristallisation beobachtet werden. Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie ergaben für alle Bodensedimentproben, daß sie aus Opal-A aufgebaut und sehr rein sind. Dies gilt sowohl für die älteste Probe PS 1465 (etwa 4 mio Jahre), als auch für die aus Sedimentkern EW 9303-17 gewonnenen Proben (113 000 - 128 000 Jahre). Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, ob es bereits zu strukturellen Veränderungen von Opal-A zu Opal-A' gekommen war. Ein Vergleich der an frischem und an sedimentärem Diatomeenopal bestimmten Sauerstoff-Isotopenfraktionierungen (Abb. 28) verdeutlicht jedoch, daß von einer Veränderung des Sauerstoff-Isotopensignals hin zu schwereren Werten nach dem Absterben der Diatomeen ausgegangen werden kann und somit strukturelle Veränderungen nicht auszuschließen sind.

7.3 Vergleich der Sauerstoff-Isotopendaten von Diatomeen aus der Wassersäule und aus Bodensedimenten

Für Diatomeen aus dem Bodensediment ergibt sich generell eine größere Sauerstoff-Isotopenfraktionierung, als für Diatomeen aus der Wassersäule (Abb. 28). Dies deutet auf eine erhöhte Isotopenfraktionierung zwischen Opal-A und Wasser, also eine Anreicherung an ^{18}O , für sedimentäre Diatomeen hin. Lediglich zwei Phytoplanktonproben aus dem Europäischen Nordmeer zeigen ähnlich hohe Werte für $1000\ln\alpha$. Vergleicht man die von JUILLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) für sedimentären Diatomeenopal ermittelte $1000\ln\alpha$ -Temperatur-Beziehung mit der (trotz Streuungen) angedeuteten Beziehung für frisches Phytoplankton zwischen 0° und 14°C (s. Kap. 7.1), so deutet sich eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Isotopenfraktionierung, jedoch mit anderen Beträgen, an (Abb. 28).

Mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten von sedimentärem und frischem Diatomeenopal sind:

- **Meßartefakte:** Frisches Phytoplankton enthält zunächst mehr wasserstoffhaltige Komponenten (H_2O und OH) im Opalgerüst, als sedimentärer Diatomeenopal. Würde dieses „Wasser“ nicht entfernt, bzw. bei der Equilibrierung nicht vollständig ausgetauscht, könnte es den gesamt gemessene Isotopenwert wegen seines geringeren $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes erniedrigen. Damit würde der gemessene nicht den wahren, schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Diatomeenopals widerspiegeln.
- **Sekundäre Reequilibrierung** mit an ^{18}O -angereichertem Wasser nach dem Absterben der Diatomeen.

Wasseranteil in frischem Diatomeenopal

Sedimentäre Diatomeen enthalten in ihrem Opalgerüst etwa 7-12 Gew.% wasserstoffhaltige Anteile (H_2O und OH) (KNAUTH, 1973), welche bei der Equilibrierung durch Wasser mit bekannter Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung ersetzt werden (Kap. 3.4). In frischem Diatomeenopal ist der Anteil an wasserstoffhaltigen Komponenten zunächst höher, da hier mehr freie Wassermoleküle im Inneren des Opalgerüsts eingeschlossen sind. Würden diese wasserstoffhaltigen Anteile mit der Probenreinigung und bei der anschließenden Equilibrierung nicht entfernt, bzw. ausgetauscht, so würde dies bei der Freisetzung des gesamten Sauerstoffs während der Fluorierung (Kap. 3.5) zu einer Erniedrigung des Isotopenwertes führen. Schwanken die Wasseranteile in frischen Diatomeenopal, so würden auch die gemessenen Sauerstoff-Isotopensignale Schwankungen unterliegen und damit eine evtl. Temperaturabhängigkeit von $1000\ln\alpha$ verdecken.

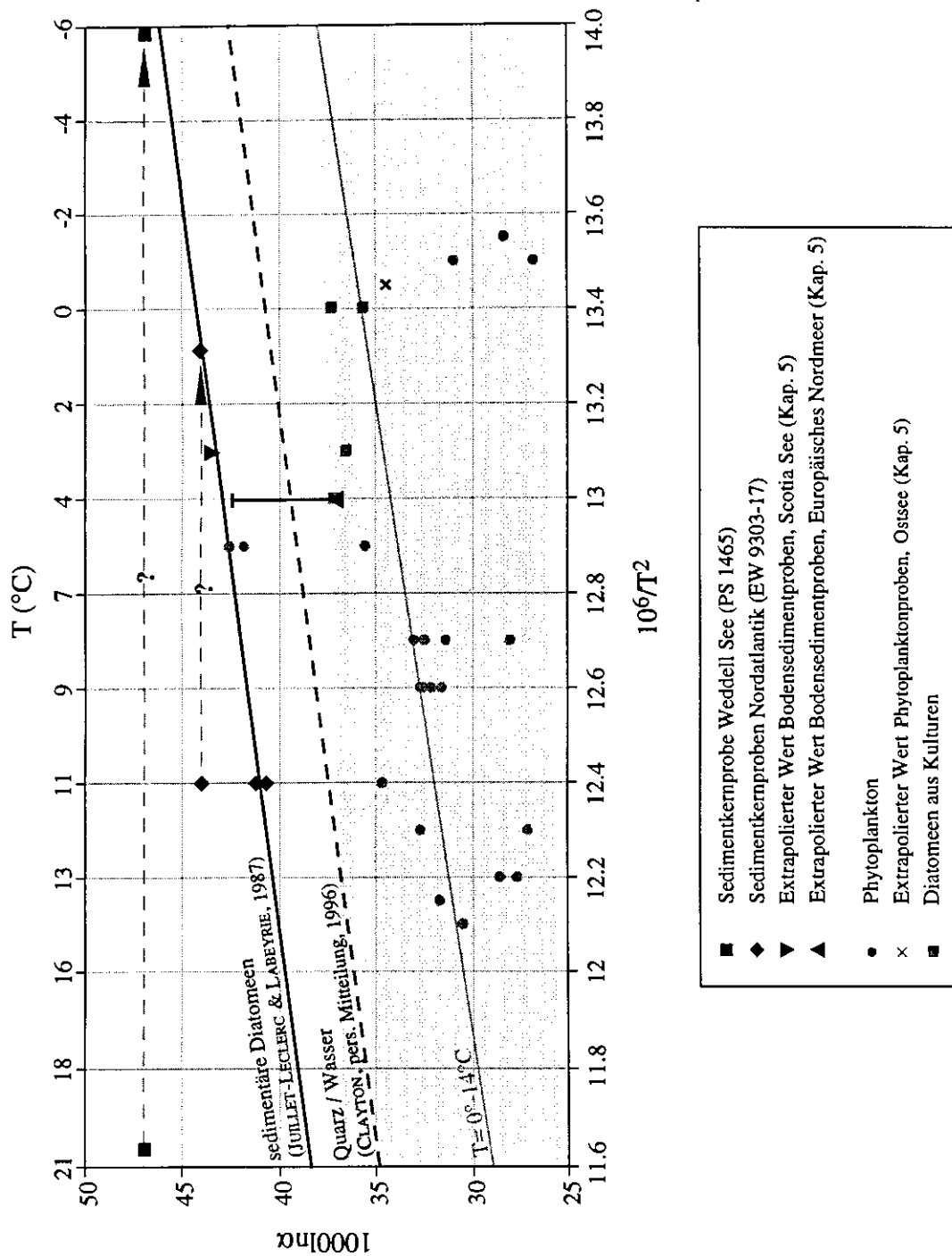


Abb. 28: Sauerstoff-Isotopenfraktionierung für sedimentären Diatomeenopal (schwarze Symbole) und für frisches Phytoplankton (graue Symbole). Gestrichelte Pfeile repräsentieren den Temperaturbereich zwischen angenommener und nach Paläotemperaturgleichung (1) (Kap. 7.2) ermittelter Wachstumstemperatur jeweils einer Bodensedimentprobe. Ebenfalls dargestellt sind die von JUILLET-LECLERC & LABEYRIE (1987) und CLAYTON (pers. Mitteilung, 1996) ermittelten Fraktionierungsgeraden, sowie die für frisches Phytoplankton zwischen 0° und 14°C (Kap. 7.1) angedeutete Temperaturabhängigkeit von $1000\ln\alpha$.

Gegen diese Annahme spricht zum einen, daß frisches Phytoplankton bei der Equilibrierung besser austauscht, als sedimentärer Diatomeenopal (s. Kap. 6.1). Desweiteren erhält man mit der progressiven Fluorierung (z.B. MATHENEY & KNAUTH, 1989) aus einer Probe mehrere Sauerstoff-Isotopenfraktionen und könnte somit die isotopisch unterschiedlichen Sauerstoff-Isotopenanteile von in der Struktur gebundenem Wasser identifizieren. Bestimmt man das Sauerstoff-Isotopensignal einer frischen Diatomeenprobe nur mit der Equilibrierungstechnik nach LABEYRIE & JULLET (1982), so läßt sich dies nicht nachvollziehen. SCHMIDT *et al.* (1997) haben an frischem Diatomeenopal beide Meßtechniken angewendet. Bei der progressiven Fluorierung zeigten sich keine Hinweise auf in der Struktur eingeschlossene Wasserkomponenten. Weiterhin wurde mit der Equilibrierungstechnik der gleiche $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für die stabile Sauerstoff-Fraktion ermittelt, wie mit der progressiven Fluorierung. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von frischem Phytoplankton scheinen daher nicht durch unterschiedlich hohe und nicht bestimmbare Anteile an Wasserkomponenten in den Proben verzerrt zu werden. Dies dürfte deshalb nicht für die im Vergleich zu sedimentärem Diatomeenopal niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in frischem Diatomeenopal, sowie für die fehlende deutliche Temperaturabhängigkeit von $1000\ln\alpha$ verantwortlich sein.

Sekundäre Reequilibrierung in Diatomeenopal

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte frischen Diatomeenopals sind in der Regel deutlich leichter, als die für sedimentären Diatomeenopal. Weiterhin ergeben sich für frischen Diatomeenopal z.T. starke Schwankungen von $1000\ln\alpha$ innerhalb eines Temperaturbereiches. Für bei Temperaturen unter 0°C gewachsenes frisches Phytoplankton ergeben sich besonders niedrige $1000\ln\alpha$ -Werte. Damit zeigt sich für frisches Phytoplankton über den gesamten betrachteten Temperaturbereich keine deutliche Temperaturabhängigkeit.

Dies deutet darauf hin, daß sich zwischen frischem Diatomeenopal und dem umgebenden Meerwasser noch kein deutlich erkennbares und vor allem von sedimentärem Diatomeenopal abweichendes Gleichgewicht eingestellt hat. Dies kann zum einen durch die schnelle Bildung von Silikatschalen innerhalb von nur 5-20 Minuten (REIMANN, 1960; ZIEGLER, 1983) bedingt sein. Eine andere Ursache könnten aber auch die Mechanismen der Opalskelettbildung sein. Gelöste Kieselsäure wird aus dem Meerwasser in einen internen Kieselsäurepool innerhalb der Diatomeenzelle aufgenommen, von wo aus der Skelettaufbau gesteuert wird (s. Kap. 4). Möglicherweise kommt es bei diesem Vorgang zu kinetischen Fraktionierungsvorgängen, die, insbesondere bei Temperaturen unter 0°C , nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen.

Wenn Diatomeen ihre organische Schutzschicht verlieren, hat das Opalskelett direkten Kontakt zum Meerwasser / Sediment. Da organisches Material einen Schutz gegen Lösungsprozesse bietet (z.B. CRAWFORD, 1990), kommt es vermutlich nach dem Auflösen des organischen Materials zu sekundären Isotopenaustauschprozessen zwischen dem

Diatomeenopal und dem umgebenden Meerwasser, bzw. evtl. dem Porenwasser. Dies könnte für die deutlich schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von sedimentärem Diatomeenopal im Vergleich zu denen von frischem Diatomeenopal verantwortlich sein.

8. Schlußfolgerungen und offene Fragen

Aus den durchgeführten Untersuchungen an frischem Phytoplankton aus der obersten Wassersäule, Diatomeen aus Kulturen, sowie sedimentärem Diatomeenopal lassen sich folgende Ergebnisse und Schlußfolgerungen ableiten:

- Diatomeenanreicherung: Diatomeenopal ist, insbesondere aus Sinkstofffallen- und Bodensedimentproben, nur schwer anzureichern. Physikalische (z.B. Naßsieben, Abtrennen durch unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten, Schwereretrennung) und chemische Verfahren müssen meist mehrfach angewendet werden, um Proben zu erhalten, die den für Sauerstoff-Isotopenmessungen erforderlichen Reinheitsgrad aufweisen. Die Ausgangskonzentration an Diatomeen im Probenmaterial wirkt sich hierbei erheblich auf den Erfolg der Reinigung aus.
- Probenreinheit: An ungenügend reinen Diatomeenproben lassen sich keine verlässlichen und reproduzierbaren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bestimmen. Anhand chemischer Analysen an noch verunreinigten Proben lassen sich jedoch z.T. Art und relative Menge der Verunreinigungen abschätzen. Damit ist es möglich für jeweils eine Probengruppe, für einen definierten Temperaturbereich, einen theoretischen, „reinen“ Isotopenwert zu konstruieren.
- Sauerstoff-Isotopenfraktionierung: Für frisches Phytoplankton aus der obersten Wassersäule und Diatomeen aus Kulturen konnte im Temperaturbereich von -1.5° bis 14°C keine deutliche Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung abgeleitet werden. Bereits bei geringen Temperaturunterschieden von etwa 1°C ergaben sich Differenzen von bis zu 4.1 für $1000\ln\alpha$.

Betrachtet man jedoch nur den Temperaturbereich oberhalb des Gefrierpunkts, so erhöht sich die Korrelation zwischen Temperatur und Sauerstoff-Isotopenfraktionierung trotz z.T. großer Streuung deutlich. Die niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Phytoplankton, das bei Temperaturen unterhalb 0°C gewachsen war, deuten darauf hin, daß es unter diesen Bedingungen zu noch nicht geklärten Fraktionierungsvorgängen kommt, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Dies könnte bedeuten, daß bei niedrigen Wassertemperaturen gewachsene Diatomeen nicht geeignet sind, Temperaturinformationen zu speichern. Damit wäre aber gerade in polaren Regionen, wo Karbonat häufig als Träger des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals fehlt, auch anhand von Diatomeenopal keine Möglichkeit gegeben, Temperatur-Rekonstruktionen, die auf Sauerstoff-Isotopenmessungen basieren, durchzuführen.

Zudem sind für sedimentären Diatomeenopal die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit bis zu 45.7 deutlich schwerer als für frisches Phytoplankton (maximale Differenz von 20). Sekundäre Reequilibration mit an ^{18}O angereichertem Boden-, bzw. Porenwasser nach dem

Absterben der Diatomeen scheint für die beobachteten Differenzen der $1000\ln\alpha$ -Werte verantwortlich zu sein. Damit würden an sedimentären Diatomeenopal bestimmte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nicht die Oberflächenwasserbedingungen zur Zeit des Gerüstaufbaus überliefern. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eine Beeinflussung der Diatomeengerüste durch Boden- und/oder Porenwässer widerspiegeln.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten also einige wichtige Fragen zur Probenaufbereitung, zur Anwendbarkeit der gewonnenen Daten und zur Aussagekraft von Diatomeenvergesellschaftungen im Oberflächenwasser und Bodensediment geklärt werden. Darüber hinaus stellen sich zu diesem Themenkomplex noch folgende Fragen, die bisher nicht eindeutig geklärt werden konnten:

- Wird Sauerstoff in das Opalgerüst im isotopischen Gleichgewicht (unter Berücksichtigung evtl. Vitaleffekte) mit dem umgebenden Wasser eingebaut und wenn ja für welchen Temperaturbereich gilt dies ?
- Wann genau stellt sich das isotopische Gleichgewicht zwischen Diatomeenopal und Meer-/ Porenwasser ein ?
- Wie stabil ist dieses Gleichgewicht und über welche Zeiträume bleibt es stabil ?
- Gelangt das Isotopensignal im Opal unverändert ins Sediment oder wie weit verändert es sich im Laufe des Absinkens eines Diatomeenskeletts durch die Wassersäule ?
- Bleibt das Isotopensignal nach der Sedimentation, zumindest im Rahmen von wenigen 10 000 Jahren im Sediment unverändert erhalten?

Erst wenn auch diese Fragen geklärt sind, kann endgültig über die paläozeographische Anwendbarkeit von an marinen Diatomeen bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten entschieden werden.

9. Dank

Für die Vergabe dieser Arbeit, sowie Diskussionen und Anregungen während der Endphase meiner Promotionszeit danke ich Herrn Prof. Dr. Michael Sarnthein, Priv. Doz. Dr. Reiner Botz und Prof. Dr. Piet Grootes.

Herrn Sarnthein danke ich besonders für sein großes Engagement bei finanziellen Belangen. Dadurch war es mir möglich an einigen internationalen Tagungen teilzunehmen und einen Laboraufenthalt in Gif-sur-Yvette durchzuführen. Diese Reisen haben mich in meiner Arbeit weit vorangebracht. Herrn Botz danke ich besonders für die vielen aufgebrauchten Stunden bei den gemeinsamen Arbeiten an der Fluorierungslinie, sowie für Aufmunterungen und Anregungen. Herrn Grootes danke ich für die Mitbetreuung meiner Arbeit zur Zeit von Herr Sarntheins Erkrankung.

Ein großes Dankeschön möchte ich weiterhin an Dr. Mark Schmidt richten. Ohne seine Vorarbeiten zur Equilibrierung, dem Aufbau der Equilibrierungsanlage und den vielen Hilfestellungen im Labor hätte ich wohl noch etwas länger promoviert. Auch für Diskussionen und Anregungen aus der Sicht eines Chemikers: Danke.

Für die freundliche Aufnahme in ihrem Labor, dem Teilen ihrer Erfahrungen zur Diatomeenreinigung und den interessanten Diskussionen bin ich Dr. Anne Juillet-Leclerc und Prof. Dr. Laurent Labeyrie, CEA-CNRS Gif-sur-Yvette, Frankreich, sehr dankbar. Familie Therese und Bernard Chetail danke ich für die herzliche Aufnahme während meines Aufenthaltes in Gif.

Für ihre geduldige Hilfe und kompetenten Tips bei den umfangreichen Laborarbeiten möchte ich mich besonders bei Inge Dold bedanken. Dies gilt ebenso für Maren Hein, Marita Krumbholz und Christine Voigt, die mich in ihren sauberen und gut organisierten Laboren in den Kellern des SFB's immer Willkommen hießen. Weiterhin gebührt mein Dank meinen im Laufe der Zeit doch zahlreichen HiWis (Annette, Claudia, Jens, Magalie, Marco, Niels) für Ihren Einsatz.

Albert von Doetinchem (GEOMAR Technologie GmbH) danke ich für die freundliche Einführung am Rasterelektronenmikroskop. Heidi Blaschek für die Einführung in die Probenvorbereitung für die ICP-MS-Analysen, sowie Dr. Dieter Garbe-Schönberg und Thomas Arpe für die Durchführung der ICP-MS-Analysen.

Den Besatzungen der Forschungsschiffe Alkor, Meteor, Polarstern und Poseidon danke ich für ihren Einsatz bei der Probenahme. Neben dem wissenschaftlichen Programm konnte ich auf diesen Reisen auch viele Erinnerungen sammeln, die mir immer als etwas Besonderes im Gedächtnis bleiben werden. Außerdem habe ich auf diesen Reisen viele neue Freunde gewonnen.

Meinen Mitstreitern und Freunden am SFB 313, am GEOMAR Forschungszentrum und an der Uni danke ich für die aufmunternden Worte, zeitweises Mitgrübeln und ihrem Interesse am Fortgang der Arbeit. Unter ihnen möchte ich mich besonders bei Dr. Alexander Kohly, der mich in die Geheimnisse der Diatomeen-Identifikation einführte und meine Arbeit aus der Sicht der „Biologie“ gründlich durchgesehen hat, Thomas Wiedemann, der mir beim Anlegen meiner Diatomeenkulturen half und Sibylle Grandel, die die Arbeit gründlich auf Schreipvähler durchforstet hat, bedanken.

Mein allergrößter Dank aber geht an meinen Freund Thomas ohne den ich die zuweilen doch große Kälte in Kiel kaum durchgestanden hätte. Außerdem war er immer für mich da und hat dafür gesorgt, daß mir mein Lachen nicht verloren ging.

Und schließlich möchte ich nicht meine Familie vergessen, die mich mit angefeuert hat.

Dem Sonderforschungsbereich 313 der Universität Kiel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Bei den folgenden Personen möchte ich mich herzlich für die Bereitstellung von Probenmaterial bedanken:

Per Bodén, University of Stockholm

Gerhard Bohrmann, GEOMAR Forschungszentrum

Oran Costello, Derek Dreger, Marita Krumbholz, Johannes Simstich & Thomas Wiedemann, SFB 313

Christina De la Rocha & Mark Brzezinski, University of California, Santa Barbara

Claus-Dieter Duerselen, Universität Oldenburg

Gerd Fischer, Universität Bremen

Ulrich Lundgren, Institut für Meereskunde, Kiel

Tom Noji, University of Tromsø

Carol Pudsey and the British Antarctic Survey

10. Literatur

- ABELMANN, A., GERSONDE, R., and SPIESS, V. (1990): Pliocene-Pleistocene paleoceanography in the Weddell sea - siliceous microfossil evidence. - In: Geological history of the Polar Oceans: Arctic versus Antarctic, 729-759.
- ALETSEE, L. & JAHNKE, J. (1992): Growth and productivity of the psychrophilic marine diatoms *Thalassiosira antarctica* Comber and *Nitzschia frigida* Grunow in batch cultures at temperatures below the freezing point of sea water. - Polar Biology, **11**, 643-647.
- ALEXANDER, G.B., HESTON, W.M., and ILER, R.K. (1954): The solubility of amorphous silica in water. - J. Phys. Chem, **58**, 435-455.
- ALLDREDGE, A.L. & GOTSCHALK, C.C. (1989): Direct observation of the mass flocculated of diatom blooms: characteristics, settling velocity and formation of diatom aggregates. - Deep-Sea Research, **36**, 159-171.
- BODÉN, P. & BACKMAN, J. (1996): A laminated sediment sequence from the northern North Atlantic Ocean and its climatic record. - Geology, **24**, 507-510.
- BOHRMANN, G. (1988): Zur Sedimentationsgeschichte von biogenem Opal im nördlichen Nordatlantik und dem Europäischen Nordmeer (DSDP/ODP-Bohrungen 408, 642, 643, 644, 646 und 647). - Dissertation, Ber. Sonderforschungsbereich 313, Christian Albrechts Universität, Kiel.
- BORTHWICK, J. & HARMON, R.S. (1982): A note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_3 for oxygen isotope analysis. - Geochim. Cosmochim. Acta, **46**, 1665-1668.
- BURCKLE, L.H. (1978): Siliceous microfossils; marine diatoms. - In: HAQ, B.U., BOERSMA, A. (eds.), Introduction to marine micropaleontology, (Elsevier), New York, 245-266.
- CLAYTON, R.N. (1961): Oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. - J. Chem. Phys., **34**, 724-726.
- CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. (1963): The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. - Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 43-52.
- CLAYTON, R.N., O'NEIL, J.R., and MAYEDA, T.K. (1972): Oxygen isotope exchange between quartz and water. - J. Geophys. Res., **77**, 3057-3067.
- CLEVE, P.T. (1873): On diatoms from the Arctic Sea. - Bihang till Kongl.Svenska Vetenskaps-Akad. Handlingar, **1/13**, 1-28.
- CORRENS, C.W. (1968): Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie). - 458 pp., (Springer-Verlag), Berlin-Heidelberg-New York.
- CORTIJO, E., DUPLESSY, J.C., LABEYRIE, L., LECLAIRE, H., DUPRAT, J., and VAN WEERING, T.C.E. (1994): Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic ocean preceding continental ice-sheet growth. - Nature, **372**, 446-449.
- CRAIG, H. (1961): Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water. - Science, **133**, 1833-1834.

- CRAIG, H. (1965): The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. - In: TONGIORGI, E. (ed.), *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucliare, Pisa, 161-182.
- CRAIG, H. & GORDON, L.I. (1965): Isotopic oceanography: deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. - In: SCHINK, D.R. & CORLESS, J.T. (eds.), *Marine Geochemistry*, 3, University of Rhode Island, 227-374.
- CRAWFORD, R.M. (1990): Transmission electron microscopy and diatom research. - In: KOCIOLEK, J.P. (ed.), *Proceedings of the 11th International Diatom Symposium*, San Francisco, 5-19.
- DAVIS, C.C. (1955): *The marine and fresh-water plankton*. - 562 pp., (Michigan State University Press), Chicago.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., and ZUSSMANN, J. (1992): *An introduction to the rock-forming minerals*. - 696 pp., (Longman Scientific Technical), Harlow, United Kingdom.
- DEGENS, E.T. (1968): *Geochemie der Sedimente*. - 282 pp., (Enke Verlag), Stuttgart.
- DIETRICH, G. (1951): Oberflächenströmungen im Kattegat, im Sund und in der Beltsee. - *Dt. Hydrogeol. Z.*, 4, 129-150.
- DUPLESSY, J.-C., LABEYRIE, L., JUILLET-LECLERC, A., MAITRE, F., DUPRAT, J., and SARNTHEIN, M. (1991): Surface salinity reconstruction of the North Atlantic Ocean during the last glacial maximum. - *Oceanologica Acta*, 14/4, 311-324.
- DURBIN, E.G. (1974): Studies on the autecology of the marine diatom *Thalassiosira nordenskiöldii* cleve. The influence of daylength, light intensity, and temperature on growth. - *J. Phycol.*, 10, 220-225.
- EMILIANI, C. (1954): Depth habitats of some species of pelagic foraminifera as indicated by oxygen isotope ratios. - *Am. Jour. Sci.*, 252/3, 149-158.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A., and UREY, H.C. (1951): Carbonate-water isotopic temperature scale. - *Bull. Geol. Soc. Am.*, 62, 417-426.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A., and UREY, H.C. (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale. - *Bull. Geol. Soc. Am.*, 64, 1315-1326.
- GOLL, R.M. & BJORKLUND, K.R. (1985): *Nephrospyris knutheieri* sp.n., an extant trissocyclid radiolarian (polycystinea: nassellarida) from the Norwegian-Greenland Sea. - *Sarsia*, 70, 103-118.
- GUILLARD, R.R.L. & KILHAM, P. (1977): The ecology of marine planktonic diatoms. - In: WERNER, D. (ed.), *The biology of diatoms*, (Blackwell Scientific Publications), Oxford, 372-469.
- GUILLARD, R.R.L. & RHYTHER, J.H. (1962): Studies of marine planktonic diatoms. - *Can. J. Microbiol.*, 8, 229-239.
- HAIMSON, M. & KNAUTH, L.P. (1983): Stepwise fluorination - a useful approach for the isotopic analysis of hydrous minerals. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1589-1595.
- HALLEGRAEFF, G.M. (1986): Taxonomy and morphology of the marine plankton diatoms *Thalassionema* and *Thalassiothrix*. - *Diatom Research*, 1/1, 57-80.

- HASLE, G.R. & SEMINA, H.J. (1987): The marine planktonic diatoms *Thalassiothrix longissima* and *Thalassiothrix antarctica* with comments on *Thalassionema* spp. and *Synedra reinboldii*. - *Diatom Research*, **2/2**, 175-192.
- HECKY, R.E., MOPPER, K., KILHAM, P., and DEGENS, E.T. (1973): The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. - *Mar. Biol.*, **19**, 323-331.
- HINMAN, N.W. (1990): Chemical factors influencing the rates and sequences of silica phase transitions: Effects of organic constituents. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1563-1574.
- HURD, D.C. & THEYER, F. (1977): Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the central equatorial Pacific: Part II. Refractive index, density, and water content of acid-cleaned samples. - *Amer. J. Sci.*, **281**, 833-895.
- ILLER, R.K. (1955): The colloid chemistry of silica and silicates. - 324 pp., (Cornell University Press), Ithaca, New York.
- JACOBSEN, T.S. (1980): Sea water exchange of the Baltic, measurements and methods. - *Nat. Agency Environm. Prot.*, Denmark.
- JAKLI, G.Y. & VAN HOOK, W.A. (1981): D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation factors between vapor and liquid water. - *Geochem. J., Geochem. Soc. Jap.*, **15/1**, 47-50.
- JUILLET-LECLERC, A. (1984): Cleaning process for diatomaceous samples. - In: RICARD, M. (ed.) Eighth international diatom symposium, Paris, 733-736.
- JUILLET-LECLERC, A. & LABEYRIE, L. (1987): Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **84**, 69-74.
- KAMATANI, A. (1982): Dissolution rates of silica from diatoms decomposing at various temperatures. - *Marine Biology*, **68**, 91-96.
- KASTNER, M., KEENE, J.B. & GIESKES, J.M. (1977): Diagenesis of siliceous oozes, I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation-an experimental study. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1041-1059.
- KATO, K. & KITANO, Y. (1968): Solubility and dissolution rate of amorphous silica in distilled and sea water at 20°C. - *Journal of the Oceanographical Soc. of Japan*, **24/4**, 147-152.
- KAWABE, I. (1978): Calculation of oxygen isotope fractionation in quartz-water system with special reference to the low temperature fractionation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42/6B**, 613-622.
- KITA, I., TAGUCHI, S., and MATSUBAYA, O. (1985): Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34-93°C. - *Nature*, **314/6006**, 83-84.
- KNAUTH, L.P. (1973): Oxygen and hydrogen isotope ratios in cherts and related rocks. - Ph.D. Thesis, California Institute of Technology.
- KNAUTH, L.P. & EPSTEIN, S. (1975): Hydrogen and oxygen isotope ratios in silicia from the JOIDES DSDP. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **25**, Amsterdam, 1-10.
- KNAUTH, L.P. & EPSTEIN, S. (1982): The nature of water in hydrous silica. - *American Mineralogist*, **67**, 510-520.

- KOÇ KARPUS, N. & SCHRADER, H.-J. (1990): Surface sediment diatom distribution and holocene paleotemperature variations in the Greenland, Iceland and Norwegian Sea. - *Paleoceanography*, **5/4**, 557-580.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956): Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 1-26.
- KRAUSKOPF, K.B. (1959): The geochemistry of silica in sedimentary environments. - *Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists Spec. Pub.*, **7**, 4.
- LABEYRIE, L. (1974): New approach to surface seawater paleotemperatures using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in silica of diatom frustules. - *Nature*, **248**, 40-42.
- LABEYRIE, L.D. (1979): La composition isotopique de l'oxygène de la silice des valves de diatomées. Mise au point d'une nouvelle méthode de paléoclimatologie quantitative. - Thèse d'Etat, University de Paris XI, 171 pp..
- LABEYRIE, L.D. & JULLET, A. (1982): Oxygen isotopic exchangeability of diatom valve silica; interpretation and consequences for paleoclimatic studies. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 967-975.
- LANGER, K. & FLÖRKE, O.W. (1974): Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm^{-1}) of opals and the role of "water" in these SiO_2 and H_2O minerals. - *Fortschritte der Mineralogie*, **51/1**, 17-51.
- LAWSON, D.S., HURD, D.C., and PANKRATZ, H.S. (1978): Silica dissolution rates of decomposing phytoplankton assemblages at various temperatures. - *Amer. J. Sci.*, **278**, 1373-1393.
- LEVITUS, S. (1982): Climatological atlas of the world ocean. - NOAA Prof. paper, **13**, US GPO, Washington D.C., 173.
- LEWIN, J.C. (1961): The dissolution of silica from diatom walls. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 182-198.
- LOBEL, K.D., WEST, J.K., and HENCH, L.L. (1996): Computational model for protein-mediated biomineralization of the diatom frustule. - *Marine Biology*, **126**, 353-360.
- LUND, J.W.G. (1966): Summation. - In: OPPENHEIMER, C.H. (ed.), *Marine Biology 2*, (The New York Academy of Sciences), New York, 227-249.
- MACHENS, R. (1949): Zur Frage der Zirkulation in der Kieler Bucht. - *Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereins Schleswig-Holstein*, **24/1**, 82-92.
- MARGALEF, R. (1958): Temporal succession and spatial heterogeneity in phytoplankton. - In: BUZZATI-TRAVERSO, A.A. (ed.), *Perspectives in marine biology*, (University of California Press), Berkeley, 323-349.
- MARGALEF, R. (1962): Succession in marine populations. - *Adv. Front. Pl. Sci.*, **2**, 137-188.
- MATHENEY, R.K. & KNAUTH, L.P. (1989): Oxygen isotope fractionation between marine biogenic silica and seawater. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 3207-3214.
- MCCREA, J.M. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. - *J. Chem. Phys.*, **18**, 849-857.
- MIKKELSEN, N., LABEYRIE, L.D., and BERGER, W.H. (1978): Silica oxygen isotopes in diatoms: a 20000 yr record in deep-sea sediments. - *Nature*, **271**, 536-538.

- MOKMA, D.L., SYERS, J.K., JACKSON, M.L., CLAYTON, R.N., and REX, R.W. (1972): Aeolian additions to soils and sediment in the South Pacific area. - *J. Soil Sci.*, **23**, 147-162.
- MOPPER, K. & GARLICK, G.D. (1971): Oxygen isotope fractionation between biogenic silica and ocean water. - *Geochem. Cosmochim. Acta*, **35**, 1185-1187.
- O'NEIL, J.R., CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. - *J. Chem. Phys.*, **51**, 5547-5558.
- PISCIOTTO, K.A. (1981): Diagenetic trend in the siliceous facies of the Monterey Shale in the Santa Maria region. - *Sedimentology*, **28**, 547-571.
- RAYMONT, J.E.G. (1963): *Plankton and productivity in the oceans - I Phytoplankton*, (Pergamon Press), Oxford.
- REIMANN, B. (1960): *Bildung, Bau und Zusammenhang der Bacillariophyceenschalen*. - *Nova Hedwigia*, **2**, 349-373.
- SACHS, L. (1984): *Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden*. - (Springer), Berlin, 552.
- SAKSHAUG (1990): Arctic plankton ecosystems. - In: MEDLIN, L.K. & PRIDDLE, J. (eds.), *Polar marine diatoms*, British Antarctic Survey, Cambridge.
- SAKSHAUG, E. (1989): The physiological ecology of polar phytoplankton. - In: REY, L. & ALEXANDER, V. (eds.), *Proceedings of the sixth conference of the Comité Arctique International*, Leiden, Netherlands, 61-89.
- SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. (1970a): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 25-42.
- SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. (1970b): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 43-63.
- SAVIN, S.M. & YEH, H.-W. (1981): Stable isotopes in ocean sediments. - In: EMILIANI, C. (ed.), *The sea*, Vol. 7, *The oceanic lithosphere*, (John Wiley and Sons), New York, 1521-1554.
- SCHMIDT, M., BOTZ, R., STOFFERS, P., ANDERS, T.-M., and BOHRMANN, G. (1997): Oxygen isotopes in marine diatoms: A comparative study of analytical techniques and new results on the isotope composition of recent marine diatoms. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61/11**, 2275-2280.
- SCHRADER, H.J. & SCHUETTE, G. (1981): Marine diatoms. - In: EMILIANI, C. (ed.), *The Sea*. Vol. 7, *The oceanic lithosphere*, (John Wiley & Sons, Inc.), 1179-1232.
- SHACKLETON, N.J. & OPDYKE, N.D. (1973): Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperature and ice volumes on a 10⁵ year and 10⁶ year scale. - *Quaternary Research*, **3**, 39-55.
- SHANKS, A.L. & TRENT, J.D. (1980): Marine snow: sinking rates and potential role in vertical flux. - *Deep-Sea Research*, **27/A**, 137-143.
- SHEMESH, A., MORTLOCK, R.A., SMITH, R.J., and FROELICH, P.N. (1988): Determination of Ge/Si in marine siliceous microfossils: Separation, cleaning and dissolution of diatoms and radiolaria. - *Marine Chemistry*, **25**, 305-323.

- SHEMESH, A., CHARLES, C.D., and FAIRBANKS, R.G. (1992): Oxygen isotopes in biogenic silica: Global changes in ocean temperature and isotopic composition. - *Science*, **256**, 1434-1436.
- SHEMESH, A., BURCKLE, L.H., and HAYS, J.D. (1994): Meltwater input to Southern Ocean during the last glacial maximum. - *Science*, **266**, 1542-1544.
- SHEMESH, A., BURCKLE, L.H., and HAYS, J.D. (1995): Late Pleistocene oxygen isotope records of biogenic silica from the Atlantic sector of Southern Ocean. - *Paleoceanography*, **10/2**, 179-196.
- SIEVER, R. (1962): Silica solubility, 0°-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments. - *J. Geol.*, **70/2**, 127-150.
- SMAYDA, T.J. (1969): Experimental observations on the influence of temperature, light and salinity on cell division of the marine diatom *Detonula confervacea*. - *J. Phycol.*, **5**, 150-157.
- SMAYDA, T.J. (1970): The suspension and sinking of phytoplankton in the sea. - *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, **8**, 353-414.
- SMETACEK, V.S. (1985): Role of sinking in diatom life-history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. - *Marine Biology*, **84**, 239-251.
- SPENCER, C.P. (1983): Marine biogeochemistry of silicon. - In: ASTON, S.R. (ed.), *Silicon geochemistry and biogeochemistry*, (Academic Press), London, 101-142.
- STOSCH v., H.A. & DREBES, G. (1964): Entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen an zentrischen Diatomeen IV. - *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, **11**, 209-257.
- SULLIVAN, C.W. & VOLCANI, B.E. (1981): Silicon in the cellular metabolism of diatoms. - In: SIMPSON, T.L. & VOLCANI, B.E. (eds.), *Silicon and siliceous structures in biological systems*, (Springer Verlag), New York-Heidelberg-Berlin, 15-42.
- THORLEIFSON, J.T. (1984): A modified stepwise fluorination procedure for the oxygen isotopic analysis of hydrous silica. - M.S. Thesis, Arizona State Univ..
- THORLEIFSON, J.T. & KNAUTH, L.P. (1984): An improved stepwise fluorination procedure for the oxygen isotopic analysis of hydrous silica (abstr.). - *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.*, **16**, 675.
- TRÈGUER, P., NELSON, D.M., VAN BENNEKOM, A.J., DEMASTER, D.J., LEYNAERT, A., and QUÈGUINER, B. (1995): The silica balance in the world ocean: A reestimate. - *Science*, **268**, 375-379.
- TRÖGER, W.E. (1971): *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale; Teil 1, Bestimmungstabellen*. - 188 pp., (E. Schweizerbart. Verlagsbuchhandlungen), Stuttgart.
- UREY, H.C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. - *J. Chem. Soc.*, 562-581.
- VAN BENNEKOM, A.J., BUMA, A.G.J., and NOLTING, R.F. (1991): Dissolved aluminium in the Weddell-Scotia Sea: Confluence and effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. - *Marine Chemistry*, **35**, Amsterdam, 423-434.

- VAN BENNEKOM, A.J., JANSEN, J.H.F., VAN DER GAAST, S.J., VAN IPEREN, J.M., and PIETERS, J. (1989): Aluminium-rich opal; an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. - Deep-Sea Research. Part A: Oceanographic Research Papers, **36/2A**, 173-190.
- VOLCANI, B.E. (1978): Role of silicon in diatom metabolism and silicification. - In: BENDZ, G. & LINDQVIST, I. (eds.), Biochemistry of silicon and related problems, (Plenum Press), New York, 177-204.
- VOLCANI, B.E. (1981): Cell wall formation in diatoms: Morphogenesis and biochemistry. - In: SIMPSON, T.L. & VOLCANI, B.E. (eds.), Silicon and siliceous structures in biological systems, (Springer Verlag), New York-Heidelberg-Berlin, 157-200.
- WANG, C.-H. & YEH, H.-W. (1985): Oxygen isotopic composition of DSDP Site 480 diatoms: Implications and applications. - Geochim. Cosmochim. Acta, **49**, 1469-1478.
- WERNER, D. (1977): Silicate metabolism. - In: WERNER, D. (ed.), The biology of diatoms, **13**, (University of California Press), Berkeley, California, 110-149.
- WERNER, D. (1978): Regulation of metabolism by silicon in diatoms. - In: BENDZ, G. & LINDQVIST, I. (eds.), Biochemistry of silicon and related problems, (Plenum Press), New York, 149-176.
- WILLEY, J.D. (1974): The effect of pressure on the solubility of amorphous silica in seawater at 0°C. - Mar. Chem., **2/4**, 239-250.
- WILLIAMS, L.A. & CRERAR, D.A. (1985): Silica diagenesis, II. General mechanisms. - J. Sed. Petr., **55/3**, 312-321.
- WILLIAMS, L.A., PARKS, G.A. & CRERAR, D.A. (1985): Silica diagenesis, I Solubility controls. - J. Sed. Petr., **55/3**, 301-311.
- YEH, H.-W. & SAVIN, S.M. (1976): The extent of oxygen isotope exchange between clay minerals and sea water. - Geochim. Cosmochim. Acta, **40**, 743-748.
- ZEITSCHER, B. (1978): Oceanographic factors influencing the distribution of plankton in space and time. - Micropaleontology, **24**, 139-159.
- ZIEGLER, B. (1983): Einführung in die Paläobiologie, Teil 2: Spezielle Paläontologie. - 418 pp., (Schweizerbart), Stuttgart.