

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.

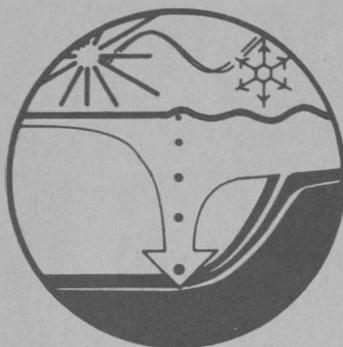
Copyright and Moral Rights for this thesis are retained by the author and/or other copyright owners. The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the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

66b
25. Juli 1997
8 J 95 - 1

BERICHTE
aus dem
SONDERFORSCHUNGSBEREICH



VERÄNDERUNGEN DER UMWELT - DER NÖRDLICHE NORDATLANTIK



Nr. 69

Jahreszeitliche Variabilität von
ungesättigten C_{37} Methylketonen
(Alkenone) in Sinkstoffallenmaterial der
Norwegischen See und deren Abbildung
in Oberflächensedimenten

Arnim Flügge

Inhaltsverzeichnis



Nr. 69

Jahreszeitliche Variabilität von ungesättigten C₃₇ Methylketonen (Alkenone) in Sinkstoffallenmaterial der Norwegischen See und deren Abbildung in Oberflächensedimenten

Arnim Flügge

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	1
Kurzfassung.....	2
1. Einleitung.....	4
1.1 Biomarker als Bestandteil des Kohlenstoff-Kreislaufs.....	4
1.2 Alkenone als Biomarker.....	4
1.3 Zielsetzungen der Arbeit.....	7
1.4 Hydrographie des Untersuchungsgebietes.....	8
2. Material und Methoden.....	9
2.1 Probenmaterial.....	9
2.1.1 Sinkstofffallen.....	10
2.1.2 Sedimentproben.....	10
2.1.3 Kultur- und Sedimentproben für Laborexperimente.....	11
2.2 Allgemeine Labormethoden.....	12
2.2.1 Reinigen der Laborgeräte.....	12
2.2.2 Lösungsmittel.....	12
2.2.3 Reinigen fester Chemikalien.....	12
2.2.4 Herstellen 30%ig desaktivierten Kieselgels.....	13
2.2.5 Ansetzen von Lösungen.....	13
2.3 Analyse der Alkenone.....	14
2.3.1 Übersicht zur Alkenonanalyse.....	14
2.3.2 Extraktion.....	14
2.3.3 Verseifung.....	17
2.3.4 Kieselgel Säulenchromatographie.....	18
2.3.5 HPLC.....	19
2.3.6 Gaschromatographie.....	20
2.3.7 Auswertung.....	21
2.4 Fehlerbetrachtung zur Alkenonanalyse.....	25
2.5 Berechnung der Alkenonakkumulation in Sedimenten.....	26
2.6 Bestimmung von organischem Kohlenstoff an Sedimenten.....	26
2.7 Laborexperimente zur Abschätzung der Zerfallskonstanten von Alkenonen.....	27

3. Ergebnisse.....	29
3.1 Alkenonflüsse in der Norwegischen See.....	29
3.1.1 Jahresverankerung NB7.....	29
3.1.2 Jahresverankerung NB8.....	31
3.2 Alkenongehalte in Sedimenten der Norwegischen See.....	33
3.3 Organischer Kohlenstoffgehalt in Sedimenten der Norwegischen See.....	39
4. Diskussion.....	41
4.1 Alkenonflüsse in der Norwegischen See und deren Abbildung in Oberflächensedimenten.....	41
4.1.1 Alkenonakkumulation in Oberflächensedimenten.....	41
4.1.2 Sedimentäre Abbildung der Alkenonflüsse.....	43
4.1.3 Alkenonflüsse und <i>E. huxleyi</i> -Flüsse.....	46
4.1.4 Alkenonanteil am organisch gebundenen Kohlenstoff.....	48
4.2 Abbau von Alkenonen.....	52
4.2.1 Beschreibung von Abbauprozessen.....	52
4.2.2 Abschätzung mikrobiell bedingter Zerfallskonstanten von Alkenonen.....	55
4.3 Temperaturabhängigkeit des U_{37}^K in der Norwegischen See.....	62
4.3.1 U_{37}^K oder $U_{37}^{K'}$?.....	62
4.3.2 Abbildung der Alkenonbildungstemperaturen in Sinkstofffallen.....	64
4.3.3 Abbildung der Alkenonbildungstemperaturen in Oberflächensedimenten....	68
5. Zusammenfassung.....	75
6. Literatur.....	77
7. Danksagung.....	84
8. Anhang.....	85
8.1 Verwendete Standardsubstanzen und Chemikalien.....	85
8.2 Verwendete Geräte.....	86
8.3 Verwendete Hard- und Software.....	87
8.4 Datenanhang.....	87

Abstract

In the Norwegian Sea, di- tri- and tetra-unsaturated C₃₇ methyl ketones (alkenones) are assumed to be exclusively biosynthesized by the coccolithophorid *Emiliana huxleyi*, a prymnesiophyte algae that develops large annual blooms in the northern Atlantic Ocean (Marlowe et al., 1990). The unsaturation pattern of these alkenones, expressed as U₃₇^K, has been shown to correlate with their production temperature, allowing for its application as a paleo-thermometer (Brassell et al., 1986).

In this study, C₃₇ alkenones were quantified in long-term sediment trap samples and surface sediments from the Norwegian Sea in order to

- develop a method to estimate alkenone production from the sedimentary record,
- understand early diagenetic processes that alter primary synthesized alkenone signals, and
- investigate the usefulness of U₃₇^K to reconstruct mixed-layer paleo-temperatures.

Measurements of alkenones using two high resolution one-year sediment traps revealed strong seasonal variations of the alkenone flux, with the highest export occurring from June to September. As a consequence, the summer temperature of the mixed-layer is preserved in the U₃₇^K of sinking particles and is transferred to the surface sediments.

Results from sediment traps and corresponding surface sediments indicate that algal blooms of *E. huxleyi* reach the ocean bottom nearly unaltered with respect to alkenones.

The peak alkenone signal of an algal bloom degrades by about 90 % within a short time (about one year) in the sedimentary surface layer. The annual alkenone deposit (flux = 5600 ± 2200 nmol C/m²/a) is degraded by about 70-90 % in deeper sediments (5-10 cm). In sinking particulate matter, alkenones are less degradable compared to organic carbon, but within surface sediments, they degrade faster than sedimentary organic carbon. Overall, alkenones are enriched relative to organic carbon by about 25 % in deeper sediments (5-10 cm), as compared to sinking material in the overlying water.

High resolution profiles of all cores investigated reveal a significant increase of the U₃₇^K-index within the upper 3-5 cm of the sediment. Degradation experiments on cultures of *E. huxleyi* demonstrate that the C₃₇ alkenones are microbially degraded in response to their degree of unsaturation. The tri-unsaturated ketone degrades only slightly (1.03) and the tetra-unsaturated ketone about 1.2 times faster than the di-unsaturated ketone. This preferential degradation of the C_{37:4} causes the observed increase of U₃₇^K-values within the surface sediments.

The U₃₇^K of sediment trap and core-top sediment samples correlates linearly with alkenone production temperature. However, a comparison of core-top U₃₇^K-values with those found below the level of early diagenesis within the same cores demonstrates that core-top calibrations cannot be used to reconstruct the U₃₇^K-based temperatures of surface waters in the high latitude northern North Atlantic due to diagenetic alteration. Therefore, a calibration of sediment samples from below the level of early diagenesis with summer temperatures of the mixed layer (0-30 m) currently appears to be the best approach for reconstructing paleo-temperatures based on U₃₇^K.

Kurzfassung

Zwei- bis vierfach ungesättigte C₃₇ Methylketone (Alkenone) werden in der Norwegischen See vermutlich nur von *Emiliania huxleyi* synthetisiert (Marlowe et al., 1990), einer kosmopolitischen Coccolithophoridenart, die alljährlich große Algenblüten im Nordatlantik bildet. Der Grad der Untersättigung der C₃₇ Alkenone (U₃₇^K) ist proportional zur Bildungstemperatur und stellt ein wichtiges Hilfsmittel zur Abschätzung von Paläotemperaturen der durchmischten Oberflächenwasserschicht dar (Brassell et al., 1986).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden C₃₇ Alkenone anhand von Probenmaterial aus Sinkstofffallen und Oberflächensedimenten der Norwegischen See quantitativ bestimmt. Die Fragestellungen waren:

- Erlaubt die Bestimmung sedimentärer Alkenongehalte eine Abschätzung der Produktivität von alkenonproduzierenden Organismen?
- Welche Prozesse führen innerhalb der Wassersäule und in Oberflächensedimenten zu einer Veränderung des von den Algen gebildeten Alkenonsignals?
- Ist die Anwendbarkeit des U₃₇^K zur Rekonstruktion von Paläotemperaturen des Oberflächenwassers gegeben?

Alkenonbestimmungen an Sinkstoffallenmaterial zweier hochauflösender Jahresverankerungen aus der Norwegischen See zeigen deutliche jahreszeitliche Schwankungen im vertikalen Alkenonfluß, mit einer maximalen Alkenonsedimentation in den Sommermonaten von Juni bis September. Daher bildet der U₃₇^K des Oberflächensediments bevorzugt die Sommertemperaturen der ozeanischen Deckschicht ab.

Das am Fallenmaterial gemessene Alkenonsignal einer Coccolithophoridenblüte gelangt nahezu unverändert auf die Sedimentoberfläche. Der Maximalwert einer Algenblüte wird jedoch durch Abbau der Alkenone und durch Bioturbation an der Sedimentoberfläche um etwa 90 % reduziert. Die jährlich sedimentierte Alkenonmenge (Alkenonfluß = 5600 ± 2200 nmol C/m²/a) wird zu etwa 70-90 % abgebaut, bevor sie in den tieferen Sedimentschichten (5-10 cm) geologisch überliefert wird.

Während Alkenone im "frisch" sedimentierten Material einer Algenblüte langsamer abgebaut werden als organisch gebundener Kohlenstoff, verringert sich diese Resistenz gegenüber einem Abbau im Oberflächensediment mit zunehmender Tiefe. Dennoch ist der geologisch überlieferte Anteil der Alkenone am organisch gebundenen Kohlenstoff etwa 25 % höher als im sinkenden partikulären Material. Das Verhältnis der Alkenone zum organisch gebundenen Kohlenstoff bietet eine Möglichkeit, für das Europäische Nordmeer den Anteil der alkenonproduzierenden Organismen am gesamten Export organischen Materials abzuschätzen.

Hochauflösende U₃₇^K-Bestimmungen aller untersuchten Sedimentkerne weisen auf eine Zunahme des U₃₇^K in den oberen 3-5 cm Sediment hin, die auf frühdiagenetische Prozesse zurückgeführt werden können. Abbauxperimente mit *E. huxleyi*-Kulturen zeigen, daß bei C₃₇ Alkenonen der mikrobielle Abbau zum Grad ihrer Untersättigung proportional ist. Das dreifach ungesättigte Keton wird dabei geringfügig, das vierfach ungesättigte Keton 20 % schneller abgebaut als das zweifach ungesättigte. Dieser bevorzugte Abbau des C_{37:4} verursacht den beobachteten Anstieg des U₃₇^K mit zunehmender Sedimenttiefe im Oberflächensediment.

Der U_{37}^K von Sinkstoffallen- und Sedimentoberflächenproben korreliert linear mit den Sommertemperaturen der ozeanischen Deckschicht. Eine Kalibrierung des U_{37}^K -"Thermometers" mit Oberflächensedimenten ist aufgrund der frühdiagenetischen Veränderung des U_{37}^K -Signals für die hohen Breiten der Norwegischen See jedoch nicht zweckmäßig. Eine Transferfunktion zur "praktischen" Rekonstruktion von Paläo-Alkenonbildungstemperaturen des Europäischen Nordmeeres wird erhalten, wenn die U_{37}^K -Werte aus einem Tiefenintervall unterhalb der frühdiagenetisch beeinflussten Schicht der Sedimente gegen die sommerlichen Temperaturen der ozeanischen Deckschicht kalibriert werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß zur Zeit der Ablagerung der tiefer liegenden Sedimente die Bildungstemperatur nicht deutlich verschieden war als gegenwärtig.

1. Einleitung

1.1 Biomarker als Bestandteil des Kohlenstoff-Kreislaufs

Der atmosphärische Gehalt an Kohlendioxid (CO₂) wird unter anderem durch das Lösungsvermögen der Ozeane für CO₂ und der Aktivität Photosynthese-betreibender Organismen gesteuert (z.B. Broecker et al., 1980; Siegenthaler & Sarmiento, 1993). Bei der Photosynthese wird CO₂ in organisches Material überführt, wobei für jedes fixierte Molekül CO₂ ein Molekül Sauerstoff freigesetzt wird. Das so produzierte organische Material wird zum größten Teil in den Ozeanen remineralisiert. Ein geringer, aber variierender Anteil wird in die Sedimente eingebettet.

Das Teilprojekt A 4 des Sonderforschungsbereichs 313 an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (SFB 313) beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Bilanzierung des in den Sedimenten des Europäischen Nordmeeres eingetragenen organischen Kohlenstoffs (Maaßen, 1994; Sauter, 1996). Dabei wird die Zusammensetzung des organischen Materials durch Identifizierung und Quantifizierung organischer Markermoleküle (Biomarker) beschrieben. Biomarker geben detaillierte Rückschlüsse auf die Entstehungsbedingungen des organischen Materials und erlauben somit die Herkunft und Transportmechanismen des organisch fixierten Kohlenstoffs zu rekonstruieren (z.B. Engel & Macko, 1993).

Viele in der Natur vorkommende organische Verbindungen eignen sich nicht als Biomarker. Sie werden teilweise sehr schnell biologisch abgebaut, kommen nur in sehr geringen Konzentrationen vor oder sind nicht spezifisch in Bezug auf ihre Entstehung oder Herkunft (Brassell et al., 1983; Volkman, 1988). Zu den wenigen Ausnahmen gehört die Stoffgruppe der ungesättigten C₃₇ Methylketone (Alkenone). Deren Quantifizierung im sinkenden partikulären Material und in Oberflächensedimenten der Norwegischen See ist das Thema dieser Arbeit.

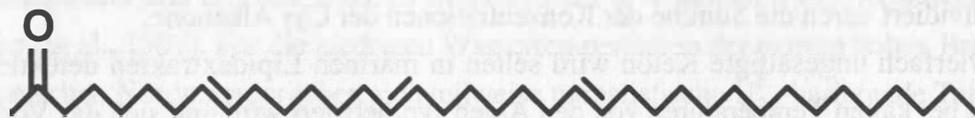
1.2 Alkenone als Biomarker

Mit fortschreitenden Verbesserungen auf dem Gebiet der Gaschromatographie (z.B. Grob, 1987), wurden Ende der 70er Jahre eine Gruppe ungewöhnlich langkettiger, mehrfach ungesättigter Ketone und Ester in Lipidextrakten mariner Sedimente (Boon et al., 1978; de Leeuw et al., 1980) und Algen (Volkman et al., 1980a, b) entdeckt. Diese Verbindungen umfassen unverzweigte C₃₇-C₃₉, zwei- bis vierfach ungesättigte Methyl- und Ethylketone (Alkenone) sowie unverzweigte C₃₆-C₃₈, zwei- bis dreifach ungesättigte Methyl- und Ethylester (Alkenoate; de Leeuw et al., 1980; Volkman et al., 1980a, b). Strukturaufklärungen an synthetisierten Ketonen konnten belegen, daß die Doppelbindungen die biologisch seltene *trans*-Konfiguration (E-Form) besitzen (Rechka & Maxwell, 1988a, b) und die Verbindungen somit vorwiegend als gradlinig-gestreckte Moleküle vorliegen. Die Strukturformeln sowie die offiziellen IUPAC Namen (International Union of Pure and Applied Chemistry) der in dieser Arbeit untersuchten C₃₇ Alkenone sind in Abb. 1.1 dargestellt.

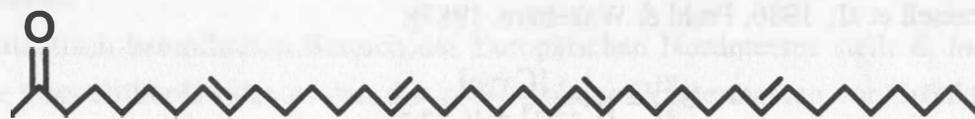
Üblicherweise erfolgt die Nomenklatur dieser Verbindungen in Anlehnung an die der Fettsäuren. Danach wird hinter die Kohlenstoffkettenlänge, getrennt durch einen Doppelpunkt, die Anzahl der im Molekül vorkommenden Doppelbindungen geschrieben. Bei den Alkenonen wird ferner zwischen Methyl- und Ethylverbindungen durch Anfügen eines entsprechenden Kürzels (Me bzw. Et) unterschieden (z.B. C_{38:3}Et: Ethylketon mit einer Kettenlänge von 38 Kohlenstoffatomen und 3 Doppelbindungen im Molekül). Im Fall der C₃₇ Alkenone kann auf das Kürzel verzichtet werden, da bisher keine natürlichen Ethylketone mit einer Kettenlänge von 37 Kohlenstoffatomen bekannt sind.



C_{37:2}Alkenone: Heptatriaconta-15E, 22E-dien-2-one



C_{37:3}Alkenone: Heptatriaconta-8E, 15E, 22E-trien-2-one



C_{37:4}Alkenone: Heptatriaconta-8E, 15E, 22E, 29E-tetraen-2-one

Abb. 1.1: Strukturformeln der untersuchten C₃₇ Methylketone (im Text auch C₃₇ Alkenone oder Alkenone genannt). Strukturauflärung durch de Leeuw et al. (1980); Charakterisierung der Doppelbindungen durch Rechka & Maxwell (1988a, b).[#]

Alkenone werden als organismenspezifische Biomarker bezeichnet, da sie bisher nur in einigen Gattungen der Phytoplanktongruppe der Prymnesiophyceen nachgewiesen wurden (Marlowe et al., 1984; Marlowe et al., 1990; Volkman et al., 1995). Zu diesen gehört die Coccolithophoridenart *Emiliana huxleyi* (Lohman) Hay & Mohler, 1967, die in nahezu allen Bereichen der Ozeane den größten Anteil am kalkschaligen, photoautotrophen Plankton bildet (Honjo & Okada, 1974; Okada & McIntyre, 1977; Okada & McIntyre, 1979). Der Alkenonanteil an der Biomasse von *E. huxleyi* bleibt trotz variierender Lebensbedingungen der Algen relativ konstant (Prahl et al., 1988; Conte & Eglington, 1993; Conte et al., 1994; Conte et al., 1995). Die Quantifizierung von Alkenonen an Sinkstoffallen und Sedimenten eröffnet daher die

[#] Um rasche Publikationen der Ergebnisse in englischsprachigen Fachzeitschriften zu ermöglichen, wurden Abbildungen und Tabellen in Englisch beschriftet. Zur Einhaltung einer konsistenten Schreibweise wurde daher im Text ein Punkt als Dezimaltrennzeichen verwendet.

Möglichkeit, den Anteil der alkenonsynthetisierenden Organismen an der Exportproduktion abzuschätzen und für paläo-ozeanographische Rekonstruktionen zu nutzen (Prahl & Muehlhausen, 1989; Freeman & Wakeham, 1992; Prahl et al., 1993).

Bereits wenige Jahre nach Entdeckung der Alkenone wurde erkannt, daß der Anteil der höher ungesättigten C₃₇ Methylketone zunimmt, wenn die Wassertemperatur abnimmt, bei der die Algen diese Substanzen synthetisieren (Marlowe et al., 1984, Brassell et al., 1986). Um ein Maß für den Grad der Untersättigung der C₃₇ Alkenone zu erhalten, welches das Verhältnis der C₃₇ Alkenone zueinander beschreibt, definierten Brassell et al. (1986) den U₃₇^K-Index:

$$U_{37}^K = \frac{[C_{37:2}] - [C_{37:4}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}] + [C_{37:4}]} \quad (1.1)$$

Hier bedeuten U = Untersättigung (unsaturation) und K = Keton (ketone), während die Zahl 37 die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül angibt. Berechnet wird dieser Alkenonuntersättigungsindex aus der Konzentrationsdifferenz des zwei- und vierfach ungesättigten C₃₇ Ketons, dividiert durch die Summe der Konzentrationen der C₃₇ Alkenone.

Das vierfach ungesättigte Keton wird selten in marinen Lipidextrakten detektiert, da es bevorzugt bei kalten Temperaturen von den Algen synthetisiert wird und sich das Vorkommen somit auf die hohen Breiten beschränkt (Brassell, 1993). Daher wurde eine vereinfachte Definition des U₃₇^K vorgeschlagen, die sich durch Eliminieren des C_{37:4} aus Gleichung 1.1 ergibt (Brassell et al., 1986; Prahl & Wakeham, 1987):

$$U_{37}^{K'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}]} \quad (1.2)$$

U₃₇^K, bzw. U₃₇^{K'} korrelieren linear mit der Wassertemperatur, bei der die Alkenone gebildet werden (Brassell et al., 1986; Prahl & Wakeham, 1987; ten Haven et al., 1987; Prahl et al., 1988; Sikes et al., 1991; Conte et al., 1992; Conte & Eglinton, 1993; Sikes & Volkman, 1993; Brassell, 1993; Rosell-Mele et al., 1995; Sikes et al., 1997). Entsprechend wurden zahlreiche Studien mit dem Ziel durchgeführt, den Alkenonuntersättigungsindex gegen die Bildungstemperatur der Alkenone zu kalibrieren. Die Kalibrier- oder Transferfunktionen wurden dabei aus Kulturexperimenten (Prahl & Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988), partikulärem Material der Wassersäule (Prahl & Wakeham, 1987; Conte et al., 1992; Conte & Eglinton, 1993; Sikes & Volkman, 1993), Oberflächensedimenten (Sikes et al., 1991; Rosell-Mele et al., 1995) oder aus Kombinationen unterschiedlichen Probenmaterials (Prahl et al., 1988; Brassell, 1993; Sikes et al., 1997) entwickelt. Hierbei wurde jedoch nur in wenigen Fällen der U₃₇^K für eine Kalibrierung verwendet (Conte & Eglinton, 1993; Brassell, 1993; Rosell-Mele et al., 1995), sondern meistens U₃₇^{K'}. Zum allgemeinen Verständnis wird im Weiteren für U₃₇^K (Gl. 1.1) und U₃₇^{K'} (Gl. 1.2) die Bezeichnung U₃₇^K benutzt, sofern keine explizite Unterscheidung dieser beiden Größen angestrebt wird.

Die Temperaturabhängigkeit des U₃₇^K hat sich, neben den stabilen Sauerstoffisotopenverhältnissen (δ¹⁸O) planktischer Foraminiferenschalen und faunalen Transfermethoden, als

Methode zur Rekonstruktion von Paläotemperaturen des ozeanischen Oberflächenwassers bewährt (z.B. Brassell et al., 1986; Farrington et al., 1988; ten Haven et al., 1989; Jasper & Gagosian, 1989; Eglinton et al., 1992; Kennedy & Brassell, 1992; Lyle et al., 1992; Prahl et al., 1993; Zhao et al., 1993; Sikes & Keigwin, 1994; Emeis et al., 1995; Zusammenfassung in Brassell, 1993). Besonders für ozeanische Bereiche, in denen planktische Foraminiferenschalen durch Karbonatlösung nicht geologisch überliefert werden, bietet die Verwendung des U_{37}^K oftmals die einzige Möglichkeit zur Temperaturabschätzung.

Die aus dem U_{37}^K abgeschätzten Temperaturen sind vom Salzgehalt des Ozeans unabhängig. $\delta^{18}O$ -Werte planktischer Foraminiferen bilden dagegen die Temperatur- und Salinitätssignale zur Zeit der Kalifizierung ab (z.B. Shackleton & Opdyke, 1973). Die Bestimmung des U_{37}^K und des $\delta^{18}O$ planktischer Foraminiferenschalen and Sedimenten erlaubt somit die Rekonstruktion von Paläosalzgehalten des Ozeans (Suess, 1986; Rostek et al., 1993).

Bei Temperaturen unterhalb von 5-8 °C beginnt die lineare Beziehung zwischen Alkenonbildungstemperatur und U_{37}^K sehr stark zu streuen (Sikes & Volkman, 1993; Rosell-Mele et al., 1995, Sikes et al., 1997). Für die niedrigen Wassertemperaturen der extrem hohen Breiten, wie im Europäischen Nordmeer, ergeben sich teilweise unrealistische U_{37}^K -basierende Temperaturabschätzungen (Thomsen, 1993; Rosell-Mele, 1994). Daher ist die Abschätzung von Paläotemperaturen des Oberflächenwassers für diese ozeanische Region mittels U_{37}^K derzeit sehr fehlerbehaftet.

Im atlantisch beeinflussten Bereich des Europäischen Nordmeeres stellt *E. huxleyi* die häufigste Coccolithophoridenart dar, die in den polaren Wassermassen vor Grönland durch *Coccolithus pelagicus* (Wallich) Schiller, 1930, verdrängt wird (Samtleben & Bickert, 1989, Samtleben & Schröder, 1990, Andruleit, 1995; Samtleben et al., 1995). Da in *C. pelagicus* und den weniger häufigen Coccolithophoridenarten des Europäischen Nordmeeres (Samtleben & Bickert, 1989, Samtleben & Schröder, 1990; Andruleit, 1995; Samtleben et al., 1995) bisher keine Alkenone nachgewiesen wurden (Marlowe et al., 1984; Marlowe et al., 1990; Thomsen, 1993), ist *E. huxleyi* offenbar die einzige Art, die in diesem Meeresbereich Alkenone produziert.

1.3 Zielsetzungen der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit sind an folgende Fragestellungen geknüpft:

- 1) Erlaubt die Bestimmung sedimentärer Alkenongehalte eine Abschätzung der Produktivität von alkenonproduzierenden Organismen?
- 2) Welche Prozesse innerhalb der Wassersäule und in Oberflächensedimenten führen zu einer Veränderung des von den Algen gebildeten Alkenonsignals und wie können diese quantifiziert werden?
- 3) Eignet sich der Alkenonuntersättigungsindex U_{37}^K , um im Europäischen Nordmeer Paläotemperaturen des Oberflächenwassers abzuschätzen?

Eine Vorbedingung zur Beantwortung dieser Fragen lag in einer Optimierung der Alkenanalyse. Dies war notwendig, weil der Anteil der Alkenone im organischen Material des Europäischen Nordmeeres, im Vergleich zu anderen Meeresgebieten, sehr gering ist (Thomsen, 1993; Rosell-Mele, 1994) und die genannten Fragestellungen eine sehr genaue quantitative Erfassung geringer Unterschiede im Alkenonsignal erfordern.

1.4 Hydrographie des Untersuchungsgebietes

Das Europäische Nordmeer erstreckt sich von ca. 60°N bis 80°N und bildet die Verbindung zwischen dem östlichen Nordatlantik und dem Arktischen Ozean. Es ist durch komplexe Oberflächen- und Tiefenwasserströmungen geprägt, welche durch den Wind und die Topographie des Meeresbodens bestimmt werden (Aagaard et al., 1985; Johannessen, 1986). Die wichtigsten Oberflächenströmungen des Europäischen Nordmeeres sind in Abb. 2.1 dargestellt. Das Untersuchungsgebiet liegt im Bereich der Norwegischen See (Norwegensee) und ist im wesentlichen durch den Norwegenstrom beeinflusst. Dieser Oberflächenstrom bildet die Erweiterung der Nordatlantikdrift und strömt im Bereich des Shetland-Färöer-Kanals in den östlichen Teil des Europäischen Nordmeeres ein. Er ist durch relativ warme und salzreiche Wassermassen charakterisiert ($T > 2\text{ °C}$, $S > 35$; Hopkins, 1988), die im Jahresgang zwischen 2 °C und 10 °C schwanken (Levitus & Boyer, 1994) und eine ganzjährige Eisfreiheit in der Norwegensee verursachen. Im Westen vermischt sich der Norwegenstrom entlang der Arktisfront mit den zyklonalen Wirbelsystemen des Jan-Mayen-Stroms und des östlichen Islandstroms. Diese Wirbelsysteme werden im Osten entlang der Polarfront aus dem nach Süden fließenden Grönlandstrom gespeist, welcher durch salzarme und kalte Wassermassen polaren Ursprungs geprägt ist (Hopkins, 1988). Eine detaillierte Beschreibung der Hydrographie des Europäischen Nordmeeres wird von Meincke et al. (1996) gegeben.

2. Material und Methoden

2.1 Probenmaterial

Um ein umfassendes Bild der Transport- und Modifikationsprozesse von Alkenonen in der Wassersäule und den oberen Sedimentschichten zu erhalten, wurden deren Gehalte am Probenmaterial aus Sinkstofffallen und Oberflächensedimenten bestimmt. Die Entnahmepunkte der in dieser Arbeit verwendeten Proben sind in Abb. 2.1 dargestellt.

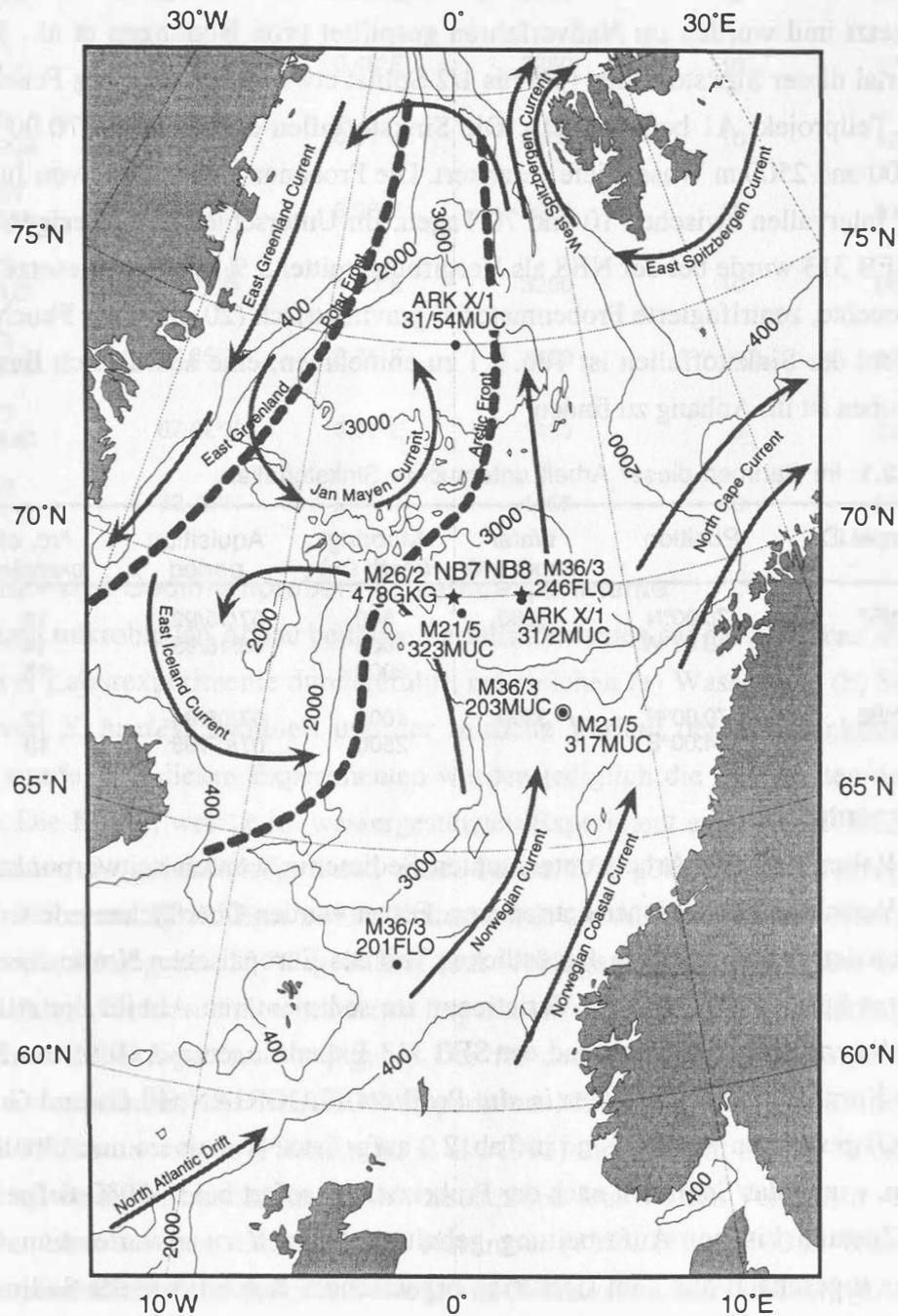


Abb. 2.1: Positionen dieser Arbeit zugrundeliegender Sinkstofffallen (Sterne; Tab. 2.1) und Sedimentkerne (Punkte; Tab. 2.2). Außerdem sind die rezenten Oberflächenströmungen und mittleren Frontenpositionen dargestellt (nach Swift, 1986).

2.1.1 Sinkstoffallen

Für die Bestimmung von Alkenonflüssen stand Sinkstoffallenmaterial von zwei Jahresverankerungen aus der Norwegensee zur Verfügung. Bei den Sinkstoffallen handelt es sich um konische Fallen mit einer Öffnung von 0.5 m² (Zeiterschel et al., 1978; Kremling et al., 1996). Die NB7-Verankerung (70.00°N/0.01°W) bestand aus drei Sinkstoffallen, die in 500, 1000 und 3000 m Wassertiefe von Juli 1992 bis August 1993 in Intervallen zwischen 10 und 40 Tagen partikuläres Material beprobten. Die Fallengefäße waren mit 1 % HgCl₂ zum Vergiften der Proben versetzt und wurden im Naßverfahren gesplittet (von Bodungen et al., 1991). Das Probenmaterial dieser Sinkstoffallen (1/4 bis 1/2 Splits; etwa 50 bis 1200 mg Feuchtgewicht) wurde vom Teilprojekt A1 bereitgestellt. Die Sinkstoffallen der NB8, bei 70.00°N/4.00°E, waren in 1000 und 2500 m Wassertiefe verankert. Die Probennahme erfolgte von Juli 1994 bis Juli 1995 in Intervallen zwischen 10 und 70 Tagen. Im Unterschied zu bisherigen Verankerungen des SFB 313 wurde bei der NB8 als Vergiftungsmittel 5 % NaN₃ eingesetzt. Gesplittet wurde das feuchte, zentrifugierte Probenmaterial gravimetrisch (20-1000 mg Feuchtgewicht). Eine Übersicht der Sinkstoffallen ist Tab. 2.1 zu entnehmen; eine ausführlich Beschreibung der Einzelproben ist im Anhang zu finden.

Tab. 2.1: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Sinkstoffallen.

Sample ID	Position	Water depth (m)	Mooring depth (m)	Aquisition period	No. of samples
NB7	70.00°N 0.01°W	3260	500	07/15/92-	16
			1000	08/18/93	14
			3000		15
NB8	70.00°N 4.00°E	3300	1000	07/05/94-	13
			2500	07/07/95	13

2.1.2 Sedimentproben

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimente wurden schwerpunktmäßig im Bereich der Verankerungspositionen entnommen. Ferner wurden Oberflächensedimente entlang eines meridonalen Schnittes durch den östlichen Teil des Europäischen Nordmeeres beprobt, um ein breites Spektrum möglicher Variationen im sedimentären Abbild der Alkenone zu erhalten. Sedimentproben, die während der SFB 313-Expeditionen mit Hilfe von Multicorer (MUC), der Kernentnahmeeinheit des *in situ*-Profilers FLOORIAN (FLO) und Großkastengreifer (GKG) gewonnen wurden, sind in Tab. 2.2 aufgelistet. Um einem mikrobiellen Abbau vorzubeugen, wurde das Sediment nach der Probennahme sofort bei ≤ -20°C tiefgefroren und in diesem Zustand bis zur Aufarbeitung gehalten. Je nach zu erwartendem Gehalt an Biomarkern (abgeschätzt aus dem Gehalt an organischem Kohlenstoff der Sedimente) und Verfügbarkeit des Materials lagen die eingesetzten Mengen zur Alkenonanalyse in der Größenordnung von 2-10 g. Die Beprobung der Sedimente erfolgte kontinuierlich über die gesamte Kerntiefe in Intervallen von ca. 0.2 cm (Sediment-Wasser-Grenzschicht), 0.5 cm (0-1 cm

Sedimenttiefe), 1.0 cm (0-5 cm Sedimenttiefe) und in 2.5 cm Intervallen für die tieferen Kernabschnitte.

Tab. 2.2: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Sedimentkerne.

Sample ID	Latitude	Longitude	Water depth (m)	Core depth (cm)	Aquisition date
ARK X/1 31/54 MUC	75.00°N	0.18°E	3760	10	07/31/94
M21/5 #323 MUC	69.69°N	0.46°E	3280	10	07/07/92
M26/2 #478 GKG	70.01°N	0.01°W	3300	10	10/10/93
ARK X/1 31/2 MUC	69.90°N	3.98°E	3260	10	07/10/94
M36/3 #246 FLO	70.00°N	4.03°E	3280	10	08/01/96
M21/5 #317 MUC	67.65°N	5.75°E	1400	4.5	07/04/92
M36/3 #203 MUC	67.62°N	5.77°E	1450	9	07/23/96
M36/3 #201 FLO	62.79°N	2.45°W	1250	10	07/23/96

2.1.3 Kultur- und Sedimentproben für Laborexperimente

Um durch mikrobiellen Abbau bedingte Zerfallskonstanten für die Alkenone abzuschätzen, wurden zwei Laborexperimente durchgeführt, bei welchen (a) Wasser und (b) Sediment mit Kulturen von *E. huxleyi* inkubiert und der zeitliche Verlauf der Alkenonkonzentrationen bestimmt wurde. Bei diesen Experimenten wurden lediglich die Abbauraten der Alkenone betrachtet. Die Kultur, welche im wassergestützten Experiment eingesetzt wurde, entstammt einer *E. huxleyi*-Blüte im Oslofjord und wurde bei ca. 5 °C gehältert (zur Verfügung gestellt von Dr. C. Thomsen, Kiel). Eine zweite Kultur wurde am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung bei 15 °C gehältert (zur Verfügung gestellt von Dr. U. Riebesell, Bremerhaven) und beim sedimentgestützten Experiment verwendet. Beide Kulturen standen als tiefgefrorenes Zentrifugat zur Verfügung. Das für den Versuch benötigte Sediment (GIK 23424) wurde während der METEOR-Expedition M21/4 mittels Großkastengreifer bei 70.03°N/0.07°E entnommen (Pfannkuche et al., 1993) und stammt aus 10-15 cm Sedimenttiefe einer teilweise eingetrockneten Archivkastenprobe. Das bei den Versuchen verwendete *in situ*-Wasser kam aus dem Europäischen Nordmeer (75°N/1°W, 1100 m Wassertiefe; M. Krumholz, persönliche Mitteilung) und wurde vor Gebrauch membranfiltriert (0.45 µm).

2.2 Allgemeine Labormethoden

2.2.1 Reinigen der Laborgeräte

Glasgeräte wurden mit einem handelsüblichen Reinigungsmittel (Mucosol) gereinigt und nachfolgend mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser gespült. Kleinere Glasgegenstände (Zentrifugengläser, kl. Bechergläser etc.) wurden daraufhin im Muffelofen für 8 Stunden bei 500 °C ausgeheizt. Gegenstände, die aufgrund ihrer Größe nicht in den Muffelofen paßten, wurden im Trockenschrank bei ca. 200 °C ausgeheizt und vor Gebrauch mit den Lösungsmitteln Aceton, Dichlormethan und zuletzt Hexan gespült. Pasteurpipetten wurden in Alufolie eingewickelt und im Muffelofen für 8 Stunden bei 500 °C ausgeheizt. Teflonteile (Stopfen, Hähne, Deckel usw.) wurden wie Glasgeräte gereinigt und vor Gebrauch mit Lösungsmitteln (Aceton, Dichlormethan und Hexan) gespült.

2.2.2 Lösungsmittel

KMnO₄ destilliertes Wasser

Da das doppelt deionisierte Wasser der Millipore Anlage gaschromatographisch detektierbare Spuren organischer Verbindungen enthielt, wurde es vor Gebrauch mit KMnO₄ destilliert, um die organischen Rückstände oxidativ zu entfernen. Hierzu wurden 3 l doppelt deionisiertes Wasser mit ca. 30 g KMnO₄ versetzt und über eine 50 cm lange, mit Raschigringen gefüllte Kolonne destilliert, wobei ca. 0.5 l Vorlauf und ca. 0.5 l Rückstand verworfen wurden. Das so gewonnene Wasser wurde in einer 2 l Glasflasche im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Menge des täglichen Bedarfs wurde einer 100 ml Pyrexflasche entnommen.

Organische Lösungsmittel

Die benutzten organischen Lösungsmittel beschränkten sich auf Pentan, Hexan, Dichlormethan, Aceton, Methanol und Acetonitril. Diese Lösungsmittel wurden im Institut für Meereskunde der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (IfM, Abteilung Meereschemie) durch Destillation der Reinstsubstanzen über eine 1.5 m lange Destillationskolonne gewonnen. Die Reinheit jeder Serie wurde durch einen "Blank" kontrolliert und die Destillation gegebenenfalls wiederholt. Die Lösungsmittel wurden in 250 ml Pyrexflaschen bei -20 °C gelagert.

2.2.3 Reinigen fester Chemikalien

Feste Substanzen (Kieselgel, KCl und KOH), die nicht wie Na₂SO₄ bei 500 °C ausgeheizt werden konnten, wurden in einer Soxhletähnlichen Extraktionsapparatur (Ehrhardt, 1987) von organischen Verunreinigungen befreit. Es wurde mit einer Mischung aus 9 Teilen Dichlormethan und 1 Teil Hexan für 48 Stunden unter Rückfluß extrahiert. Die gereinigten Stoffe wurden im Rotationsverdampfer getrocknet und bis zu ihrer weiteren Verwendung in Glasbehältnissen aufbewahrt.

2.2.4 Herstellen 30%ig desaktivierten Kieselgels

Zum Entfernen letzter Spuren Lösungsmittel und Wasser wurde durch Extraktion gereinigtes Kieselgel in einen 50 ml Rundkolben gefüllt und im Sandbad unter Vakuum bei 60, 80, 100, 120 und 150 °C für jeweils eine Stunde getrocknet; unter Beibehaltung des Vakuums wurde es anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. 35 g des getrockneten Kieselgels wurden in einen 50 ml Rundkolben eingewogen, mit 15 ml KMnO_4 dest. Wasser versetzt und sofort mit einem Glasstopfen verschlossen. Um eine homogene Verteilung der Wassers zu erreichen, wurde bis zur weiteren Verarbeitung, bei gelegentlichem Schütteln, 3 Tage gewartet. Dieses Kieselgel wurde zu jeweils 300 mg Portionen in Pasteurpipetten eingeschweißt. Durch diese Vorgehensweise konnte eine größere Menge Kieselgel (ausreichend für ca. 150 Chromatographiesäulen) erhalten werden, das sich bis zum Gebrauch durch einen konstanten Wassergehalt auszeichnete.

2.2.5 Ansetzten von Lösungen

Lösungen für die Extraktion:

Methanol/Dichlormethan 2+1:

300 ml Methanol und 150 ml Dichlormethan wurden in einer 500 ml Braunglasflasche gemischt und in dieser bei 4 °C in Kühlschrank aufbewahrt.

Methanol/Dichlormethan 1+2:

150 ml Methanol und 300 ml Dichlormethan wurden in einer 500 ml Braunglasflasche gemischt und in dieser bei 4 °C in Kühlschrank aufbewahrt.

0.05 M KCl-Lösung:

7.46 g durch Extraktion gereinigtes KCl wurde im 2 l Meßkolben mit KMnO_4 dest. Wasser gelöst und zur Eichmarke aufgefüllt. Die Lösung wurde in einen 2.5 l Scheidetrichter überführt, dreimal mit je 30 ml Dichlormethan ausgeschüttelt und in einer Braunglasflasche bei Raumtemperatur gelagert.

Lösung für die Verseifung:

1 M methanolische KOH-Lösung:

14.0 g extrahiertes KOH wurde in einen 250 ml Meßkolben gegeben, mit einer Mischung aus 235 ml Methanol und 15 ml KMnO_4 dest. Wasser (94 Vol% Methanol) gelöst und zur Eichmarke aufgefüllt. Diese Lösung wurde in 50 ml Braunglasweithalsflaschen bei -20 °C gelagert. Für das tägliche Arbeiten wurde eine 50 ml Glasflasche mit PTFE Stopfen verwendet, die bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt wurde.

Lösungen für die HPLC:

Aceton/Hexan 10 %:

90 ml Hexan und 10 ml Aceton wurden in einer 100 ml Pyrexflasche gemischt.

Hexan/Aceton 99.7/0.3 (v/v):

970 ml Hexan und 30 ml Aceton/Hexan (10 %) wurden in eine 1 l Braunglasflasche gegeben und mit 0.2 ml Acetonitril versetzt.

Hexan/Aceton 96/4 (v/v):

960 ml Hexan und 40 ml Aceton wurden in eine 1 l Braunglasflasche gegeben und mit 1.0 ml Acetonitril versetzt.

Aceton:

1000 ml Aceton wurden in eine 1 l Braunglasflasche gegeben und mit 20 ml Acetonitril versetzt.

2.3 Analyse der Alkenone

2.3.1 Übersicht zur Alkenonanalyse

Im organischen Material des nördlichen Nordatlantiks sind nur sehr geringe Alkenonmengen enthalten, wodurch deren gaschromatographische Bestimmung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist (Thomsen, 1993). Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit intensiv an einer Methodenoptimierung gearbeitet, um noch geringste Alkenonmengen in der organischen Grundmatrix quantitativ erfassen zu können. Zu den hervorzuhebenden Aufarbeitungsschritten gehört die Verseifung des Probenextraktes und die Verwendung einer HPLC zum weiteren Abtrennen störender Komponenten. Die dieser Arbeit zugrundeliegende Analysenmethode der Alkenone gliedert sich in mehrere Teilschritte. Diese sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt und werden im Folgenden genauer beschrieben.

2.3.2 Extraktion

Die häufigsten, in der Literatur beschriebenen, Verfahren zur Extraktion von Lipiden basieren auf einer von Folch et al. (1957) vorgestellten und von Bligh & Dyer (1959) optimierten Methode. Hierbei wird tierisches, wie auch pflanzliches Material mit Mischungen aus Methanol und Chloroform extrahiert, der Extrakt mit Wasser ausgeschüttelt und eine nahezu wasserfreie Chloroformphase, welche die Lipide enthält, abgezogen. Da das Probenmaterial häufig wasserhaltig ist, kann die Extraktion durch das ternäre Mischphasendiagramm Methanol/Chloroform/Wasser beschrieben werden. Während der Extraktion wird versucht, durch entsprechende Mischungen von Methanol und Chloroform im Einphasenfeld zu bleiben, um dem Probenmaterial das Wasser zu entziehen. Durch Verringern der Polarität des Lösungsmittelgemisches können in weiteren Extraktionsschritten unpolare organische Verbindungen gewonnen werden. Im Anschluß an die Extraktion wird durch entsprechende Zugabe von Wasser oder Chloroform das Lösungsmittel/Wasser-Gemisch in zwei Phasen aufgetrennt, wobei die Lipide nahezu vollständig in die Chloroformphase übergehen.

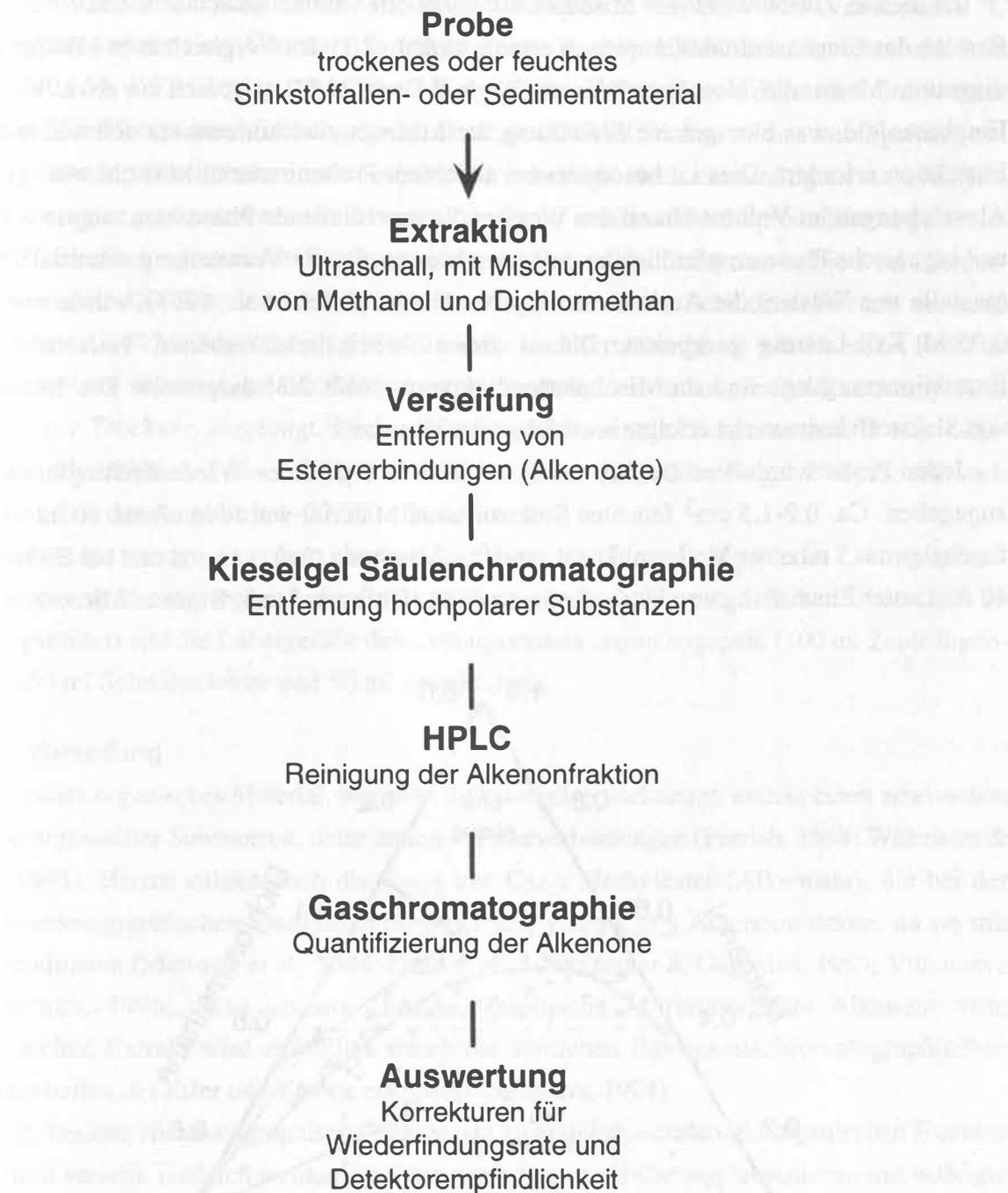


Abb. 2.2: Flußdiagramm der in dieser Arbeit durchgeführten Alkenonanalyse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Dichlormethan anstelle von Chloroform eingesetzt. Es besitzt einen niedrigeren Siedepunkt als Chloroform, was das Einengen des Extrakts deutlich beschleunigt, und ist zudem weniger toxisch. Durch diese Umstellung konnte nicht auf die in der Literatur beschriebenen Extraktionsverfahren zurückgegriffen werden. Es wurde daher eine neue Methode ausgearbeitet, die zudem die Möglichkeit bietet, feuchtes und trockenes Probenmaterial gleichermaßen zu extrahieren.

Zu diesem Zweck wurde im Mischphasendiagramm Methanol/Dichlormethan/Wasser der Bereich des Einphasenfeldes empirisch ermittelt (Abb. 2.3). Im Vergleich zum Mischphasendiagramm Methanol/Chloroform/Wasser (Bligh & Dyer, 1959) zeigt sich ein etwas kleineres Einphasenfeld, was eine genaue Einhaltung der Lösungsmittelkonzentrationen während der Extraktion erfordert. Dies ist besonders bei feuchtem Probenmaterial kritisch, weil größere Abweichungen im Volumenanteil des Wassers die anschließende Phasentrennung in wäßrige und organische Phase empfindlich beeinflussen können. Da die Verwendung einer Salzlösung (anstelle von Wasser) die Ausbeute an Lipiden erhöht (Folch et al., 1957), wurde mit einer 0.05 M KCl-Lösung gearbeitet. Die in dieser Arbeit beschriebenen Teilschritte des Extraktionsvorgangs sind im Mischphasendiagramm (Abb. 2.3) dargestellt. Die Extraktion von Sinkstoffallenmaterial erfolgte nach folgender Vorschrift:

Jeder Probe wurde vor Beginn der Extraktion 100 µl eines Wiederfindungsstandards zugegeben. Ca. 0.2-1.5 cm³ feuchtes Sinkstoffallen Material wurde in einem 10 ml Zentrifugenglas mit 5 ml einer Methanol/Dichlormethan-Mischung (2+1) versetzt und bei Eiskühlung 10 min unter Einwirkung von Ultraschall extrahiert (Ultraschallstab, Branson Microtip 5 mm,

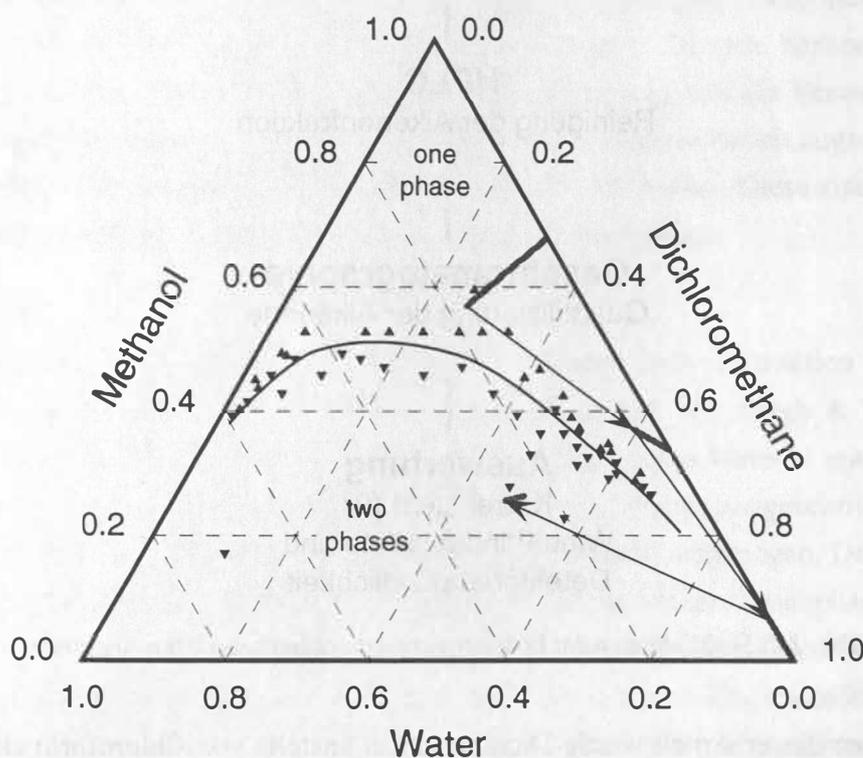


Abb. 2.3: Mischphasendiagramm Methanol/Dichlormethan/Wasser, dargestellt als Volumenanteile. Die durchgezogene, gekrümmte Linie beschreibt die Trennung zwischen Einphasenfeld (oben) und Zweiphasenfeld (unten). (▲) Experimentelle Zweiphasen-Mischungen, (▼) experimentelle Einphasen-Mischungen. Die grauen Linien markieren die Zusammensetzungen aufeinander folgender Mischungen von Probe und Lösungsmittel, unter der Annahme, daß eine Probe zu Beginn der Extraktion 0-90 % Wasser enthält, und daß nach jedem Extraktionsschritt 90 % Lösungsmittel von der Probe entfernt werden. Unter diesen Vorgaben zeigen die Pfeile auf die jeweils wasserhaltigsten Lösungsmittelgemische. Der letzte Pfeil zeigt auf den Bereich der Zusammensetzung, in welchem die Phasentrennung erfolgt und die lipidhaltige Dichlormethanphase entnommen wird.

Output Intensität 7, Cycle 70 %). Anschließend wurde 5 min bei 4000 U/min und 0 °C zentrifugiert und der klare Überstand mit einer Pipette in einen 100 ml Scheidetrichter mit 5 ml einer 0.05 M KCl-Lösung überführt. Die zweite Extraktion wurde mit 5 ml einer Methanol/Dichlormethan Mischung (1+2), die dritte mit 5 ml Dichlormethan durchgeführt und die Überstände nacheinander im Scheidetrichter vereinigt. Nach einminütigem Ausschütteln wurde die untere, nahezu wasserfreie organische Phase in einen 25 ml Spitzkolben abgelassen. Hohe Wiederfindungsraten wurden durch weitere zweimalige Extraktion mit je 5 ml Dichlormethan erzielt. Die Extrakte wurden nach Zentrifugieren in den Scheidetrichter mit der noch vorhandenen KCl/Methanol-Lösung überführt, die Dichlormethanphase mit der ersten Fraktion im Spitzkolben vereinigt und der Gesamtextrakt am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur bis fast zur Trockene eingengt. Dieser Extrakt wurde mittels Dichlormethan in eine Glasampulle überführt, auf ein definiertes Volumen gebracht (in der Regel 200 µl) und nach Zuschweißen der Ampulle bei -20 °C aufbewahrt.

Sedimente wurden nach dem gleichen Verfahren extrahiert. Lediglich das Lösungsmittelvolumen wurde entsprechend der Probenmenge erhöht (etwa ein 5-facher Überschuss an Lösungsmittel) und die Laborgefäße den Lösungsmittelmengen angepaßt (100 ml Zentrifugenglas, 250 ml Scheidetrichter und 50 ml Spitzkolben).

2.3.3 Verseifung

Frisches organisches Material, wie es in Sinkstoffallen vorkommt, enthält einen erheblichen Anteil organischer Substanzen, unter anderem Esterverbindungen (Parrish, 1988; Wakeham & Lee, 1993). Hierzu zählen auch die C_{36:2} und C_{36:3} Methylester (Alkenoate), die bei der gaschromatographischen Quantifizierung der C_{37:2} und C_{37:3} Alkenone stören, da sie mit diesen eluieren (Marlowe et al., 1984; Prahl et al., 1988; Jasper & Gagosian, 1989; Villanueva & Grimalt, 1996). Eine saubere chromatographische Abtrennung der Alkenone vom organischen Extrakt wird zusätzlich durch die ähnlichen flüssigkeitschromatographischen Eigenschaften der Ester und Ketone erschwert (Saunders, 1974).

Um bessere chromatographische Ergebnisse zu erzielen, wurden die organischen Extrakte alkalisch verseift. Dadurch werden die Esterverbindungen als Carboxylat-Anionen mit wässriger Lösung abgetrennt. Ein Vergleich der Gaschromatogramme vor und nach der Verseifung (Abb. 2.4) einer Probe, macht die Notwendigkeit dieses Arbeitsschrittes deutlich.

Zur Verseifung wurde ein Aliquote des Lipidextraktes in ein konisches Glas-Reaktionsgefäß (Nennvolumen 3 ml) überführt, das Lösungsmittel im N₂-Strom entfernt und mit 0.5 ml 1 M methanolischer KOH-Lösung (94 Vol% Methanol) versetzt. Um den Luftsauerstoff im Reaktionsraum zu reduzieren, wurde kurz N₂ aufgeblasen und das Gefäß verschlossen (Kunststoffdeckel mit PTFE-Einlage). Die Reaktion wurde für 2 Stunden bei 90 °C aufrecht gehalten und nach Erkalten des Reaktionsgefäßes die Reaktionslösung mit 0.5 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde viermal mit jeweils 0.2 ml Hexan extrahiert, die Hexanextrakte in einer Glasampulle vereinigt und mit Hexan auf ein Volumen von ca. 100 µl gebracht.

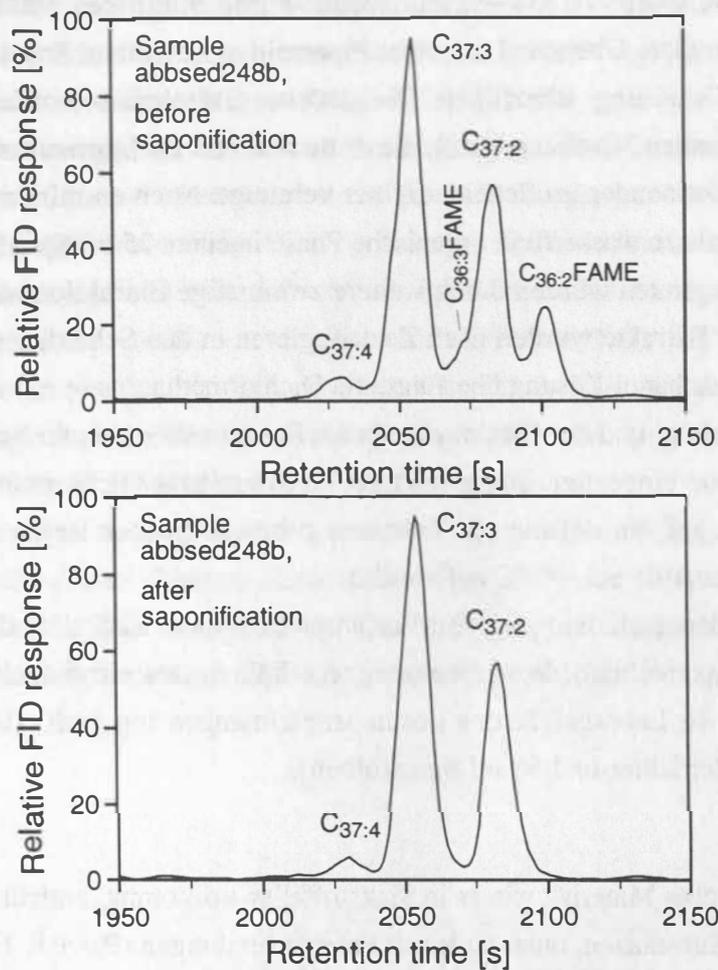


Abb. 2.4: Ausschnitte der Gaschromatogramme einer Probe (Sedimentprobe aus Abbauxperiment) vor (oben) und nach dem Verseifen (unten). Durch das Verseifen werden die C_{36:3} und C_{36:2} Fettsäuremethylester (FAME, fatty acid methyl ester) entfernt, welche die Quantifizierung des C_{37:2} Methylketons empfindlich stören und häufig durch vollständiges Miteluieren des C_{36:3}FAME unmöglich machen würden.

2.3.4 Kieselgel Säulenchromatographie

Zur Abtrennung der für die HPLC störenden Substanzen (Pigmente, Phosphorlipide, etc. und Wasser), wurde der organische Extrakt säulenchromatographisch vorgetrennt. Hierzu wurde eine Pasteurpipette mit 300 mg 30%ig desaktiviertem Kieselgel (Kieselgel 60, 63-200 μm) gefüllt (aus einer Pentanaufschlammung) und mit 0.5 g geglühtem Na₂SO₄ (aus einer Pentanaufschlammung) überschichtet. Die Säule wurde mit 3 ml Pentan konditioniert und der Extrakt mittels Pentan aufgebracht. Nacheinander wurde mit 3 ml Pentan, 4 ml Dichlormethan und 4 ml Methanol eluiert und die einzelnen Fraktionen in 10 ml Zentrifugengläsern aufgefangen. In der Pentan Fraktion befanden sich die Alkane und ein Großteil der aromatischen Verbindungen, während die Methanol Fraktion sehr polare Verbindungen enthielt. Die

Alkenone und der Wiederfindungsstandard lagen in der Dichlormethan Fraktion vor, was durch gelegentliches Messen der anderen Fraktionen am Gaschromatographen kontrolliert wurde. Diese Alkenonfraktion wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, in 50 µl Hexan überführt und für die HPLC bereitgestellt. Die übrigen Fraktionen wurden eingeeengt, mit Dichlormethan in Glasampullen überführt und verschlossen.

2.3.5 HPLC

Die säulenchromatographische Vortrennung ist bei Proben mit geringer organischer Matrix (z.B. Kulturen und Sedimente) bereits ausreichend, um eine gaschromatographische Quantifizierung der Alkenone zu ermöglichen. Beim organisch-reichen Material der Sinkstoffallen muß die Alkenonfraktion einer weiteren Vortrennung unterzogen werden. In dieser Arbeit diente die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC, high performance liquid chromatography) zur weiteren Fraktionierung des organischen Extraktes.

Die HPLC beruht auf denselben chromatographischen Prinzipien wie die einfache Säulenchromatographie, zeichnet sich allerdings durch eine höhere Trennleistung, eine höhere Reproduzierbarkeit und einen höheren Probendurchsatz gegenüber letzterer aus (Snyder und Kirkland, 1981). Es wurden zahlreiche Vorversuche durchgeführt, um die Wahl der Lösungsmittel, deren Mischungsverhältnisse, sowie die eingesetzten Volumina und Fließgeschwindigkeiten zu optimieren. Der Einsatz eines Modifikators (Saunders, 1976; Saunders, 1977; Engelhardt, 1977) bewirkte deutliche Verbesserungen in Bezug auf Säulenkapazität und Regenerationszeit. Die Wahl fiel hier auf Acetonitril, da dieses für die eingesetzten Lösungsmittelgemische eine hinreichend hohe Eluationsstärke besitzt (Saunders, 1976).

Die HPLC-Anlage bestand aus einer HPLC-Pumpe (HPLC Pump 64, ERC) mit Mikrokolbenkopf (0.02-10 ml/min), einem Rheodyne Probenaufgabeventil und einer 200 mm x 4 mm Nucleosil 100-5 Säule (Macherey & Nagel). Zusätzlich war der Trennsäule eine 10 mm Vorsäule (Nucleosil 100-5, Macherey & Nagel) vorgeschaltet. Die Eluationsmittelwechsel erfolgten manuell über zwei hintereinander geschaltete Dreiwege-Teflonhähne. Am Säulenausgang befand sich ein UV-Detektor (Applied Biosystems), der mit einer Wellenlänge von 340 nm betrieben wurde, um die Wechsel der Eluationsmittel zu kontrollieren.

Durch die Vorversuche wurden zwei gleichwertige Trennverfahren deutlich, die sich hinsichtlich der Eluationsmittel unterschieden. Mischungen aus Pentan/Dichlormethan zeichneten sich durch niedrige Siedepunkte der Lösungen aus, die das Einengen am Rotationsverdampfer erheblich beschleunigten. Allerdings ließen sich diese Mischungen nur bei Raumtemperaturen unter etwa 20 °C verwenden, da es bei höheren Temperaturen zur Verdampfung und Blasenbildungen in der HPLC-Anlage kam, wodurch keine reproduzierbare Trennung erfolgte. Aus diesem Grund wurden Eluationsmittel aus Hexan/Aceton-Mischungen eingesetzt. Bei Raumtemperaturen von 25-30 °C, wie sie in den Sommermonaten im Labor leicht und häufig erreicht wurden, waren so reproduzierbare Trennleistungen möglich.

In dieser Arbeit wurde schließlich in drei Fraktionen getrennt:

1. 4 ml Hexan/Aceton 99.7/0.3 (v/v)
2. 6 ml Hexan/Aceton 96/4 (v/v)
3. 5 ml Aceton

Die Säule wurde mit 5 ml Hexan/Aceton 96/4 (v/v) und 15 ml Hexan/Aceton 99.7/0.3 (v/v) regeneriert. Eluiert wurde mit einer Fließrate von 0.75 ml/min, womit sich pro Probe eine Bearbeitungszeit, einschließlich Regenerationsphase, von etwa 47 Minuten ergab. Die Alkenone waren in der zweiten Fraktion enthalten. Diese Fraktion wurde am Rotationsverdampfer eingengt, in Glasampullen überführt und mit Hexan auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Die erste Fraktion wurde mit der ersten Fraktion der säulenchromatographischen Vortrennung vereinigt und zur Untersuchung von Alkanen bereitgestellt. Die dritte Fraktion wurde mit der letzten Fraktion der Vortrennung vereinigt und für zukünftige Untersuchungen polarer Substanzen zurückgestellt.

2.3.6 Gaschromatographie

Die Quantifizierung der Alkenone erfolgte über gaschromatographische Messung. Hierfür stand ein Carlo Erba HRGC 5160 Gaschromatograph mit "cold on-column" Injektor und Flammenionisationsdetektor (FID) zur Verfügung. Das Trennsäulensystem bestand aus einer 30 m langen DB-5 (J. & W. Scientific) mit 0.25 mm Innendurchmesser und 0.25 µm Phasendicke, der eine 1 m lange desaktivierte Vorsäule (DB, J. & W. Scientific) mit 0.32 mm Innendurchmesser vorgeschaltet war. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Dieses weist bei hohen Temperaturen, wie es die Alkenonanalyse erfordert, eine geringere Viskosität als Helium auf und besitzt somit eine höhere Effizienz. Die Trägergasgeschwindigkeit wurde auf 0.5 m/s eingestellt (90 kPa am Regelventil des Gaschromatographen). Da der verwendete FID (Carlo Erba) mit steigender Temperatur eine verbesserte Empfindlichkeit besitzt (Dressler und Ciganek, 1994), wurde dieser bei 325 °C eingesetzt. Die Brenngaszusammensetzung des FID wurde nach den Herstellerangaben eingestellt und lag für H₂ bei 150 ml/min (60 kPa) und für Luft bei 400 ml/min (90 kPa). Als Lösungsmittel für die Proben diente Hexan.

Die qualitative Erfassung der Alkenone erfolgte durch Vergleich mit synthetischen Alkenonstandards (C_{37:2} und C_{37:3}, [Rechka & Maxwell, 1988 a, b]; zur Verfügung gestellt von G. Eglington, Bristol) sowie durch massenspektrometrische Verifizierung anhand ausgewählter Proben (M. Elvert, G. Eglington, persönliche Mitteilungen). Aufgrund der für Alkenone optimierten Probenaufbereitung (Verseifung und HPLC), gab es während der gesamten Meßkampagne keine Probleme bei der Identifizierung der Alkenone. Abb. 2.5 zeigt den Ausschnitt eines typischen Gaschromatogramms, welches die Eluationsfolge der Standards und der Alkenone wiedergibt.

Die C₃₇ Alkenone eluieren bei relativ hohen Temperaturen. Da die Ofentemperatur bei "cold on-column" Injektion unter dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels (Hexan: Siedepunkt 69 °C) liegen sollte (Grob, 1987), wurde ein balistisches Aufheizprogramm benutzt,

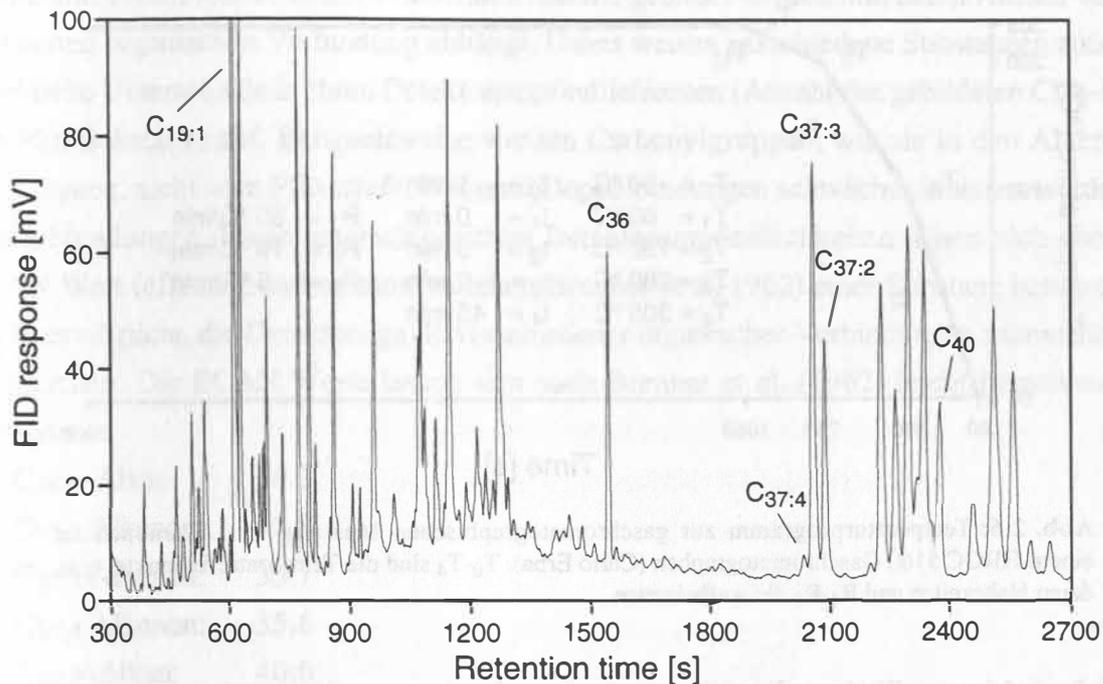


Abb. 2.5: Ausschnitt eines Gaschromatogramms einer Sedimentprobe (aus Abbauxperiment), der die Elutionsfolge der Standards (Wiederfindungsstandard: C_{19:1} [10-Nonadekanon], mitinjizierte interne *n*-Alkanstandards: C₃₆H₇₄ und C₄₀H₈₂) und der C₃₇ Alkenone (C_{37:4}, C_{37:3} und C_{37:2}) zeigt. Eine Messung dauert 60 Minuten. In dieser Abbildung wurde zugunsten der Übersichtlichkeit auf die Darstellung des Lösungsmittelpeaks und der letzten 15 Minuten verzichtet.

welches zügig die zur Elution erforderliche Temperatur erreicht. Zur gaschromatographischen Messung der Alkenone wurde das in Abb. 2.6 gezeigte Temperaturprogramm gewählt.

Die Datenaufnahme und Auswertung erfolgte mit dem Hard- und Software Produkt APEX Chromatography Workstation (Autochrom) auf einem MS-DOS kompatiblen Computer. Es wurden grundsätzlich die Peakflächen der Komponenten ausgewertet, wobei Basislinie, Peak-anfang und Peakende manuell definiert wurden.

2.3.7 Auswertung

Wiederfindungsrate der analytischen Methode

Von der Extraktion bis zur gaschromatographischen Quantifizierung treten in der Regel Alkenonverluste von 5-20 % auf. Um diesen Aufarbeitungsverlusten bei den Gehaltsbestimmungen Rechnung zu tragen, wurde jeder Probe vor der Extraktion ein Wiederfindungsstandard zugesetzt. Dessen Gehalt wurde bei der gaschromatographischen Messung der Alkenone mitbestimmt und mit extern kalibrierten Werten die Wiederfindungsrate ermittelt. Die erzielten Wiederfindungsraten lagen in der Regel bei 80-90 %.

Als Standardsubstanz diente 10-Nonadekanon, da es nicht in natürlichen Proben vorkommt und sich gut gaschromatographisch charakterisieren läßt (Parrish & Ackman, 1983). Als Referenzstandard bei der Alkenonbestimmung ist 10-Nonadekanon nicht ideal, da es einen

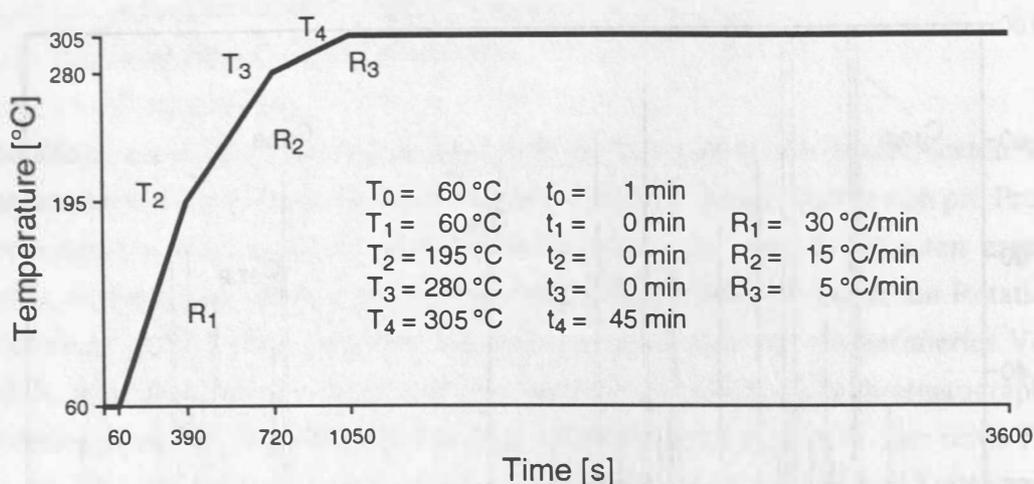


Abb. 2.6: Temperaturprogramm zur gaschromatographischen Messung von Alkenonen an einem HRGC 5160 Gaschromatographen (Carlo Erba). T_0 - T_4 sind die Temperaturfixpunkte, t_0 - t_4 deren Haltezeiten und R_1 - R_3 die Aufheizraten.

deutlich niedrigeren Siedepunkt und etwas andere chromatographische Eigenschaften besitzt. Daher wurden die chromatographischen Fraktionierungen (Kieselgel Säulenchromatographie und HPLC) so abgestimmt, daß der Wiederfindungsstandard bis zur gaschromatographischen Messung nicht von den Alkenonen getrennt wurde. 10-Nonadekanon stellt einen Kompromiß bei der Wahl des Wiederfindungsstandards dar, weil besser geeignete C_{36} bis C_{40} Methylketone zur Zeit nicht kommerziell erhältlich sind.

Wiederfindungsrate der gaschromatographischen Messung

Eine bedeutende Fehlerquelle der quantitativen Gaschromatographie liegt in der Injektion der Probe. Bei der manuellen on-column Injektion kann ein Fehler von 10-30 % entstehen (Grob, 1987). Dies beruht darauf, daß nicht immer die gesamte Probe auf die Säule gelangt und das Injektionsvolumen mit einer ca. 5 %igen Ableseungenauigkeit behaftet ist. Ferner unterliegt die Detektorempfindlichkeit täglichen Variationen, die auf unterschiedliche Brenngaszusammensetzungen und Raumtemperaturschwankungen zurückzuführen sind.

Um diese Fehler zu minimieren, wurde bei jeder Messung ein interner Standard (C_{36} und C_{40} *n*-Alkane) mitinjiziert und die Alkenone gegen diesen quantifiziert. Die Verwendung eines internen Standards bringt ferner den Vorteil mit sich, daß sich die Alkenone anhand der relativen Retentionsindizes in Bezug auf diesen stets charakterisieren lassen. Zusätzlich wurden, sofern es die Probenmenge zuließ, zwei bis fünf Mehrfachmessungen durchgeführt, um den Fehler des U_{37}^K gering zu halten (Villanueva & Grimalt, 1996).

Bestimmung von Responsefaktoren

Der FID ist als massenstromabhängiger Detektor dadurch charakterisiert, daß die Masse einer Substanz proportional zu ihrem integralen Signal (Peakfläche) ist (Brenner et al, 1962; Schomburg, 1987). Detektiert werden allerdings nur CH_2 -Ionen (zu ca. 99%; Guiochon &

Guillemin, 1988), welche in der Wasserstoffflamme gebildet werden und deren Anzahl von der ionisierten organischen Verbindung abhängt. Daher weisen verschiedene Substanzen zum Teil erhebliche Unterschiede in ihren Detektorempfindlichkeiten (Anzahl der gebildeten CH₂-Ionen pro Mol Substanz) auf. Beispielsweise werden Carbonylgruppen, wie sie in den Alkenonen vorkommen, nicht vom FID erfaßt, während Doppelbindungen schwächer ionisiert werden als Einfachbindungen. Diese unterschiedlichen Detektorempfindlichkeiten lassen sich über den ECAN Wert (effective carbon atom number; Brenner et al, 1962) einer Substanz beschreiben, der es ermöglicht, die Detektorsignale verschiedener organischer Verbindungen miteinander zu vergleichen. Die ECAN Werte lassen sich nach Brenner et al. (1962) leicht berechnen und betragen:

C ₃₆ <i>n</i> -Alkan:	36.0
C _{37:2} Alkenon:	35.8
C _{37:3} Alkenon:	35.7
C _{37:4} Alkenon:	35.6
C ₄₀ <i>n</i> -Alkan:	40.0

In Bezug auf den internen Standard C₃₆, gegen den quantifiziert wurde (falls dieser gaschromatographisch stark gestört war, wurde auf C₄₀ ausgewichen), ergaben sich folgende Responsefaktoren für die C₃₇ Alkenone:

Rf(C _{37:2}):	1.0056 mol C _{37:2} /mol C ₃₆
Rf(C _{37:3}):	1.0084 mol C _{37:3} /mol C ₃₆
Rf(C _{37:4}):	1.0112 mol C _{37:4} /mol C ₃₆

Diese Art der Quantifizierung machte eine externe Kalibrierung der Alkenone überflüssig und erlaubte auch eine Quantifizierung des C_{37:4}, für das kein synthetischer Standard zur Verfügung stand.

Berechnung der Alkenonflüsse und -gehalte

Die Alkenonflüsse wurden in dieser Arbeit in nmol C/m²/d, die Alkenongehalte in nmol C/g (Trockenmasse Sediment) angegeben, weil das Mol Kohlenstoff in Bezug auf den Kohlenstoff-Kreislauf den größten gemeinsamen Nenner aller mitwirkenden Komponenten darstellt. Ein Vergleich organischer Verbindungen auf Basis dieser molaren Einheit erlaubt ferner eine sofortige Abschätzung der Menge CO₂, die für den Aufbau dieser Verbindungen fixiert wurde. Die unten geführte Diskussion der Produktivitätsabschätzung von alkenonproduzierenden Organismen stützt sich teilweise auf den Anteil der C₃₇ Alkenone am organisch gebundenen Kohlenstoff. Bei der hier getroffenen Wahl der Einheiten wird diese Betrachtung durch die sich ergebende Konzentrationsangabe ppm (parts per million) überaus anschaulich. Die Alkenonflüsse für Sinkstofffallen wurden nach folgender Formel berechnet:

$$F(C_{37:x}) = \frac{a_{C_{37:x}} \cdot \text{Vol}(C_{36}) \cdot a_{\text{Rec}_{ex}} \cdot \text{EW}(\text{Rec}) \cdot \text{Rf}(C_{37:x}) \cdot [C_{36}] \cdot n_C}{a_{C_{36}} \cdot \text{Sp} \cdot a_{\text{Rec}} \cdot \text{AF} \cdot n_D \cdot \text{Vol}(\text{Rec}_{ex}) \cdot M_r(C_{36})} \quad (2.1)$$

Darin bedeuten:

$F(C_{37:x})$	Alkenonfluß [nmol C/m ² /d]
$a_{C_{37:x}}$	Peakfläche des Alkenons [mVs]
$Vol(C_{36})$	Injektionsvolumen des internen Standards [µl]
$a_{Rec_{ex}}$	Peakfläche des extern kalibrierten Wiederfindungsstandards [mVs]
$EW(Rec)$	Einwaage des Wiederfindungsstandards (100 µl)
$Rf(C_{37:x})$	Responsefaktor des Alkenons [mol C _{37:x} /mol C ₃₆]
$[C_{36}]$	Konzentration des internen Standards (12.5 ng/µl)
nC	Mol Kohlenstoff je Alkenon (37 mol C/mol C _{37:x})
$a_{C_{36}}$	Peakfläche des internen Standards [mVs]
Sp	Verwendetes Aliquote der Gesamtprobe (Split); $Sp < 1$
a_{Rec}	Peakfläche des Wiederfindungsstandards [mVs]
AF	Fläche der Sinkstoffalle [m ²]
nD	Beprobungszeitraum [d]
$Vol(Rec_{ex})$	Injektionsvolumen des extern kalibrierten Wiederfindungsstandards (0.8 µl)
$M_r(C_{36})$	Molmasse des internen Standards (506.99 g/mol C ₃₆)

Die Berechnung der Alkenongehalte in Sedimenten vereinfacht sich etwas:

$$[C_{37:x}] = \frac{a_{C_{37:x}} \cdot Vol(C_{36}) \cdot a_{Rec_{ex}} \cdot EW(Rec) \cdot Rf(C_{37:x}) \cdot [C_{36}] \cdot nC}{a_{C_{36}} \cdot EW(Sed) \cdot a_{Rec} \cdot Vol(Rec_{ex}) \cdot M_r(C_{36})} \quad (2.2)$$

Im Vergleich zu den obigen Abkürzungen ergeben sich diese Unterschiede:

$[C_{37:x}]$	Alkenongehalt [nmol C/g]
$EW(Sed)$	Einwaage des Sediments [g]

Eine Umrechnung von nmol C auf ng C_{37:x} kann durch Multiplikation der Ergebnisse mit folgenden Faktoren durchgeführt werden:

$$C_{37:2} = \frac{\text{nmol } C_{37:2} \cdot 530.96 \text{ ng } C_{37:2}}{37 \text{ nmol C} \cdot \text{nmol } C_{37:2}} = \frac{14.35 \text{ ng } C_{37:2}}{\text{nmol C}}$$

$$C_{37:3} = \frac{\text{nmol } C_{37:3} \cdot 528.94 \text{ ng } C_{37:3}}{37 \text{ nmol C} \cdot \text{nmol } C_{37:3}} = \frac{14.30 \text{ ng } C_{37:3}}{\text{nmol C}}$$

$$C_{37:4} = \frac{\text{nmol } C_{37:4} \cdot 526.93 \text{ ng } C_{37:4}}{37 \text{ nmol C} \cdot \text{nmol } C_{37:4}} = \frac{14.24 \text{ ng } C_{37:4}}{\text{nmol C}}$$

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen der gaschromatographischen Messung wurden nach der Leerwertmethode, beschrieben in der DIN 32645 (Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung, 1994) wie folgt ermittelt (Fehler beziehen sich auf eine 5%ige Irrtumswahrscheinlichkeit):

Nachweisgrenze:	$3.5 \leq 7 \leq 17.5 \text{ pmol C}$
Erfassungsgrenze:	$7 \leq 14 \leq 35 \text{ pmol C}$
Bestimmungsgrenze:	$10.5 \leq 21 \leq 52.5 \text{ pmol C}$

Die Bestimmungsgrenze entsprach einem Detektorsignal von 5 mVs. Bei einer Einwaage von 10 g Sediment und unter der Voraussetzung, den gesamten Extrakt auf einmal zu injizieren, entspräche dies einem Alkenongehalt von etwa 2 pmol C/g. Dieser untere Grenzbereich wurde bei den Messungen jedoch nie erreicht.

Berechnung des U_{37}^K und $U_{37}^{K'}$

Wie bereits erwähnt, haben die C_{37} Alkenone entsprechend dem Grad ihrer Untersättigung verschiedene Empfindlichkeiten am FID. Dies wurde bei der Berechnung des U_{37}^K und des $U_{37}^{K'}$ berücksichtigt, indem die Peakflächen ($aC_{37:x}$) mit den entsprechenden Responsefaktoren ($Rf(C_{37:x})$, siehe oben) multipliziert wurden:

$$U_{37}^K = \frac{(Rf(C_{37:2}) \cdot aC_{37:2} - Rf(C_{37:4}) \cdot aC_{37:4})}{(Rf(C_{37:2}) \cdot aC_{37:2} + Rf(C_{37:3}) \cdot aC_{37:3} + Rf(C_{37:4}) \cdot aC_{37:4})} \quad (2.3)$$

und

$$U_{37}^{K'} = \frac{Rf(C_{37:2}) \cdot aC_{37:2}}{(Rf(C_{37:2}) \cdot aC_{37:2} + Rf(C_{37:3}) \cdot aC_{37:3})} \quad (2.4)$$

Bei Vernachlässigung der Responsefaktoren wird der U_{37}^K , bzw. $U_{37}^{K'}$ um weniger als 0.001 Einheiten größer, was deutlich kleiner ist als die analytische Unsicherheit (siehe unten). Da es sich hierbei jedoch um einen systematischen Fehler handelt, wurde die Korrektur gemäß Gl. (2.3) bzw. (2.4) durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Transferfunktion von Prahl et al. (1988) verwendet, um für den $U_{37}^{K'}$ Temperaturabschätzungen zu erhalten. Danach wird die Alkenonbildungstemperatur T über folgende Beziehung mit dem $U_{37}^{K'}$ verknüpft:

$$T = \frac{(U_{37}^{K'} - 0.039)}{0.034} \quad (2.5)$$

Obwohl diese Gleichung nur für den $U_{37}^{K'}$ definiert ist, sind die abgeschätzten Temperaturen mit dem überwiegenden Teil der Publikationen konsistent und sollen nur als Anhaltspunkte dienen.

2.4 Fehlerbetrachtung zur Alkenonanalyse

Die quantitative Alkenonanalyse ist aufgrund der Vielzahl und Komplexität der Aufarbeitungsschritte stark fehlerbehaftet. Da die gaschromatographischen Meßgenauigkeiten relativ hoch sind (ca. 15 % relativer Fehler einer Einzelmessung), wurden die Proben, sofern ausreichend Probenmaterial zur Verfügung stand, mehrfach am Gaschromatographen gemessen. Zu jeder Messung wurde die Berechnung der Gehalte, des U_{37}^K und des $U_{37}^{K'}$ durchgeführt (Gl. 2.1-2.4) und das Endergebnis als arithmetisches Mittel aus n Mehrfachmessungen gebildet. Der analytische Fehler (s_G) der Endergebnisse, welcher in dieser Arbeit als Maß für den Fehler diente und im Ergebnisteil des Datenanhangs angegeben ist, wurde in

Abhängigkeit der durchgeführten Mehrfachmessungen nach folgender Gleichung bestimmt (z.B. Caulcutt & Boddy, 1983; Villanueva & Grimalt, 1996):

$$s_G = \frac{s}{\sqrt{n}} t_{0,1,n-1} \quad (2.6)$$

Hierin ist s die Standardabweichung der Mehrfachmessungen und $t_{0,1,n-1}$ der Tabellenwert der zweiseitigen Student t -Verteilung bei einer 10%igen Irrtumswahrscheinlichkeit. Dieser Fehler ist rein meßtechnisch bedingt und beinhaltet nicht die Fehler der Probenaufbereitung.

Zur Abschätzung des Gesamtfehlers wurden an insgesamt 14 Proben Doppelbestimmungen durchgeführt. Für diese Doppelbestimmungen wurde der relative Fehler der Alkenongehalte berechnet und lag für $C_{37:4}$ bei $\pm 8.9\%$, für $C_{37:3}$ bei $\pm 7.3\%$ und für $C_{37:2}$ bei $\pm 7.8\%$. Der mittlere absolute Fehler des U_{37}^K wurde mit $0.01 U_{37}^K$ Einheiten bestimmt, der des $U_{37}^{K'}$ mit $0.008 U_{37}^{K'}$ Einheiten. Es wurden während der gesamten Meßkampagne über 600 gaschromatographische Messungen durchgeführt. Da bei jeder Messung ein interner Standard (siehe Kap. 2.3.7) mitinjiziert wurde, konnte aus diesen Standardsubstanzen der $U_{37}^{K'}$ und dessen mittlerer Fehler abgeschätzt werden. Dieser betrug $0.012 U_{37}^{K'}$ Einheiten ($n = 612$) und ist in relativ guter Übereinstimmung mit dem Fehler, der aus den 14 Doppelbestimmungen für den $U_{37}^{K'}$ ermittelt wurde.

2.5 Berechnung der Alkenonakkumulation in Sedimenten

Um aus Sinkstoffallen erhaltene Stoffflüsse mit Gehalten in Sedimenten vergleichen zu können, eignet sich die Bilanzierung des Sedimenteintrags über die Akkumulation. Dementsprechend wurden die Alkenonakkumulationen AR_{alk} für die untersuchten Sedimentkerne bestimmt. Die AR_{alk} berechnet sich aus dem Produkt des Alkenongehalts [$C_{37:x}$], der linearen Sedimentationsrate LSR und der Trockenraumdicke DBD (dry bulk density; van Andel et al., 1975):

$$AR_{alk} = [C_{37:x}] \cdot LSR \cdot DBD, \text{ mit } DBD = (1 - \phi) \cdot \rho_{sed} \quad (2.7)$$

Trockenraumdichten wurden aus der Porosität (ϕ) und der Dichte der Sedimente (ρ_{sed}) bestimmt. Die Daten für lineare Sedimentationsraten, Trockenraumdicke und Porosität wurden für die entsprechenden Kerne von anderen Autoren übernommen (Kassens, 1990; Vogelsang, 1990; Wagner, 1993; Kohly, 1994; Sauter, 1997) oder aus Literaturdaten abgeschätzt. In Tab. 2.3 sind diese Quellen für die untersuchten Sedimente aufgelistet.

2.6 Bestimmung von organischem Kohlenstoff an Sedimenten

Zu jeder Sedimentprobe wurde neben den Biomarkerbestimmungen der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org}) gemessen. Nach Entfernen des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffs mit 0.25 M HCl bei einer Temperatur von 70°C wurde in einem CHN-Analyser (NA 1500, Carlo Erba) das durch Oxidation der Probe gebildete CO_2 infrarot-

Tab. 2.3: Quellennachweis der zur Berechnung der Alkenonakkumulation erforderlichen Daten.

Sample ID	LSR [cm/ka]	Reference for LSR	Reference for DBD	Reference for Porosity
ARK X/1 31/54 MUC	1.0	Wagner, 1993	estimated from porosity ⁺	Sauter, 1997
M21/5 #323 MUC	5.5	estimated from Kohly, 1994 [#]	estimated from Kohly, 1994 [#]	
M26/2 #478 GKG	5.5	estimated from Kohly, 1994 [#]	estimated from Kohly, 1994 [#]	
ARK X/1 31/2 MUC	5.5	estimated from Kohly, 1994 [*]	estimated from porosity ⁺	Sauter, 1997
M36/3 #246 FLO	5.5	estimated from Kohly, 1994 [*]	estimated from porosity ⁺	Sauter, 1997
M21/5 #317 MUC	2.6	Vogelsang, 1990	Kassens, 1990	Kassens, 1990
M36/3 #203 MUC	2.6	Vogelsang, 1990	Kassens, 1990	Kassens, 1990
M36/3 #201 FLO	15.0	Rasmussen et al., 1996	estimated from porosity ⁺	Sauter, 1997

[#] Abgeschätzt aus Nachbarkern GIK 23424-3.

^{*} Basierend auf Turbiditlage in 17-20 cm, welche im Kern GIK 23424-3 in gleicher Tiefe auftritt.

⁺ Konstante Dichte von 2.65 g/cm³ angenommen.

spektrometrisch bestimmt. Da die Proben bei erhöhter Temperatur (70 °C) mit HCl umgesetzt wurden, war sichergestellt, daß auch schwer lösliche Karbonate (z.B. Dolomit, Siderit) quantitativ entfernt wurden. Durch die hohen Temperaturen bestand allerdings für leichtflüchtige organische Verbindungen die Möglichkeit, über die Gasphase zu entweichen. Dies konnte zum einen nicht nachgewiesen werden und hätte zum anderen einen weit geringeren Fehler verursacht als eine Überschätzung des C_{Org} durch unvollständiges Abtrennen des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffs. Jede Probe wurde mindestens dreimal gemessen, wodurch der analytische Fehler auf unter 5 % reduziert werden konnte (A. Lunau, persönliche Mitteilung). Abweichend von den üblichen Prozentgehaltsangaben wurden im Rahmen dieser Arbeit die Gehalte an organischem Kohlenstoff in mmol C/g angegeben, da dies einen direkten Vergleich mit den Alkenongehalten ermöglicht.

2.7 Laborexperimente zur Abschätzung der Zerfallskonstanten von Alkenonen

Es wurden zwei Laborexperimente durchgeführt, um durch mikrobiellen Abbau bedingte Zerfallskonstanten für die Alkenone zu erhalten. Hierzu wurde (a) Wasser und (b) Sediment

mit Kulturen von *E. huxleyi* inkubiert und der zeitliche Verlauf der Alkenonkonzentrationen bestimmt. Die Ausgangsmaterialien für die Experimente sind in Kap. 2.3 aufgeführt.

Abbau von Alkenonen im Wasser

950 ml *in situ*-Wasser wurden mit einer bei 5 °C gehälterten *E. huxleyi*-Kultur (Aufschlammung in 50 ml *in situ*-Wasser) versetzt und für zwei Stunden im Schüttler homogenisiert. Anschließend wurde der Ansatz zu je 50 ml auf 250 ml Braunglasflaschen verteilt. Diese wurden mit Alufolie abgedeckt, auf einen Schütteltisch gestellt (18 °C Raumtemperatur, Dunkelheit) und innerhalb von 32 Tagen 8 Proben genommen. Nach jeder Probennahme wurde die wäßrige Lösung fünfmal mit jeweils 10 ml Dichlormethan unter Ultraschall (Ultraschallstab) extrahiert und der Extrakt nach dem üblichen Verfahren weiterbearbeitet (siehe Kap. 2.3).

Abbau von Alkenonen im Sediment

Um einen der Realität angepaßten sedimentären Alkenonabbau zu simulieren wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. Hierzu wurden 420 g feuchtes Sediment (300 ml) mit 700 ml *in situ*-Wasser aufgeschlämmt und für 4 Stunden im Schüttler homogenisiert. Es wurden zweimal 50 ml Aufschlammung als Blindwert entnommen und die verbleibende Sedimentaufschlammung mit 100 ml einer *E. huxleyi*-Kultur, welche bei 15 °C gehältert wurde, versetzt. Diese Mischung wurde danach für weitere zwei Stunden im Schüttler homogenisiert, der Ansatz zu je 50 ml auf Zentrifugengläser (80 ml Volumen) verteilt und jeweils 4 min bei 2000 U/min zentrifugiert, um das Sediment leicht zu verfestigen. Die Zentrifugengläser wurden mit Alufolie abgedeckt und bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Über einen Zeitraum von 248 Tagen wurden an insgesamt 8 Tagen jeweils zwei Parallelproben entnommen. Nach der Probennahme wurden die beiden Zentrifugengläser für 10 min bei 4000 U/min zentrifugiert und das Überstandwasser verworfen. Das feuchte Sediment wurde bis zur Extraktion bei -20 °C gelagert und die komplette Probe nach dem für Sedimente üblichen Verfahren aufgearbeitet (siehe Kap. 2.3).

3. Ergebnisse

3.1 Alkenonflüsse in der Norwegischen See

3.1.1 Jahresverankerung NB7

Die an den NB7-Proben gemessenen Alkenonflüsse sind in Abb. 3.1 für die jeweiligen Verankerungstiefen über den Beprobungszeitraum dargestellt. In allen Tiefen ist ein deutliches saisonales Muster im Alkenonfluß erkennbar. Die maximale Sedimentation von 30-100 nmol C/m²/d (Summe der C₃₇ Alkenone, $\sum C_{37:x}$) erstreckt sich von Juli bis September. Im übrigen Beprobungszeitraum wurde ein Alkenonfluß von 5-10 nmol C/m²/d gemessen, mit einem Minimum in den Monaten Dezember bis April. Die höchsten Flüsse von 90-100 nmol C/m²/d werden für den August 1992 in der 1000 m-Falle beobachtet. Sowohl vertikal über die Verankerungstiefen, als auch zeitlich innerhalb einer Beprobungstiefe, ist das saisonale Verteilungsmuster der Alkenonflüsse sehr variabel. So sind an den Proben aus 1000 m Wassertiefe im Sommer 1992 die höchsten, im Sommer 1993 jedoch die niedrigsten Alkenonflüsse beobachtet worden. Auch zeigt sich eine markante kurzzeitige Abnahme des Alkenonflusses im September 1992, die in den Proben aus 500 m und 3000 m nicht gemessen wurde. Eine ähnliche kurzfristige Reduktion im Alkenonfluß wurde für die Proben aus 500 und 1000 m Wassertiefe für den August 1993 ermittelt, die in der 3000 m Falle nicht überliefert wurde. Das maximale Signal einer jeden Verankerungstiefe für den Sommer 1992 ist mit zunehmender Wassertiefe um jeweils ein Beprobungsintervall (15 Tage) verzögert (500 m: Anfang August; 1000 m: Mitte August; 3000 m: Anfang September).

Für die drei Verankerungstiefen wurden für den Zeitraum eines Jahres von August 1992 bis Juli 1993 die kumulativen Alkenonflüsse berechnet. Aus Tab. 3.1 wird ersichtlich, daß der Alkenonfluß in 500 m Wassertiefe um etwa 30 % geringer war als in den tiefer hängenden Sinkstoffallen, die keinen großen Unterschied im Alkenonfluß des betrachteten Jahres zeigen.

Die jahreszeitlichen Schwankungen der gemessenen U₃₇^K-Signale für die drei Sinkstoffallen der NB7-Verankerung sind in Abb. 3.1 dargestellt. In allen Tiefen ist ein ähnliches Muster sichtbar, dessen Variabilität zwischen den einzelnen Tiefen geringer ist als jenes der Massenflüsse. In 500 m Wassertiefe ist der Verlauf des U₃₇^K gekennzeichnet durch hohe Werte um 0.25-0.3 vom Herbst bis zum Frühjahr, einem extremen Abfall auf knapp unter Null Anfang Juni und einem kontinuierlichen Anstieg zu den Winterwerten im Verlauf des Sommers. Dieses Muster ist im Probenmaterial der tieferen Fallen nicht so deutlich ausgeprägt, weil diese einen etwas kürzeren Beprobungszeitraum umfassen. Ein Vergleich mit den Alkenonflüssen veranschaulicht, daß die extrem niedrigen U₃₇^K-Werte im Juni 1993 den Beginn des steigenden Alkenonflusses markieren, während die maximalen Werte mit den niedrigsten Alkenonflüssen sedimentiert werden und vermutlich kaum einen Einfluß auf das im Sediment überlieferte Signal haben. Der aus den jährlichen Stoffflüssen berechnete U₃₇^K (Tab. 3.1) in der 500 m Fallentiefe ist etwas geringer als in den tieferen Verankerungen (0.16 gegenüber 0.19).

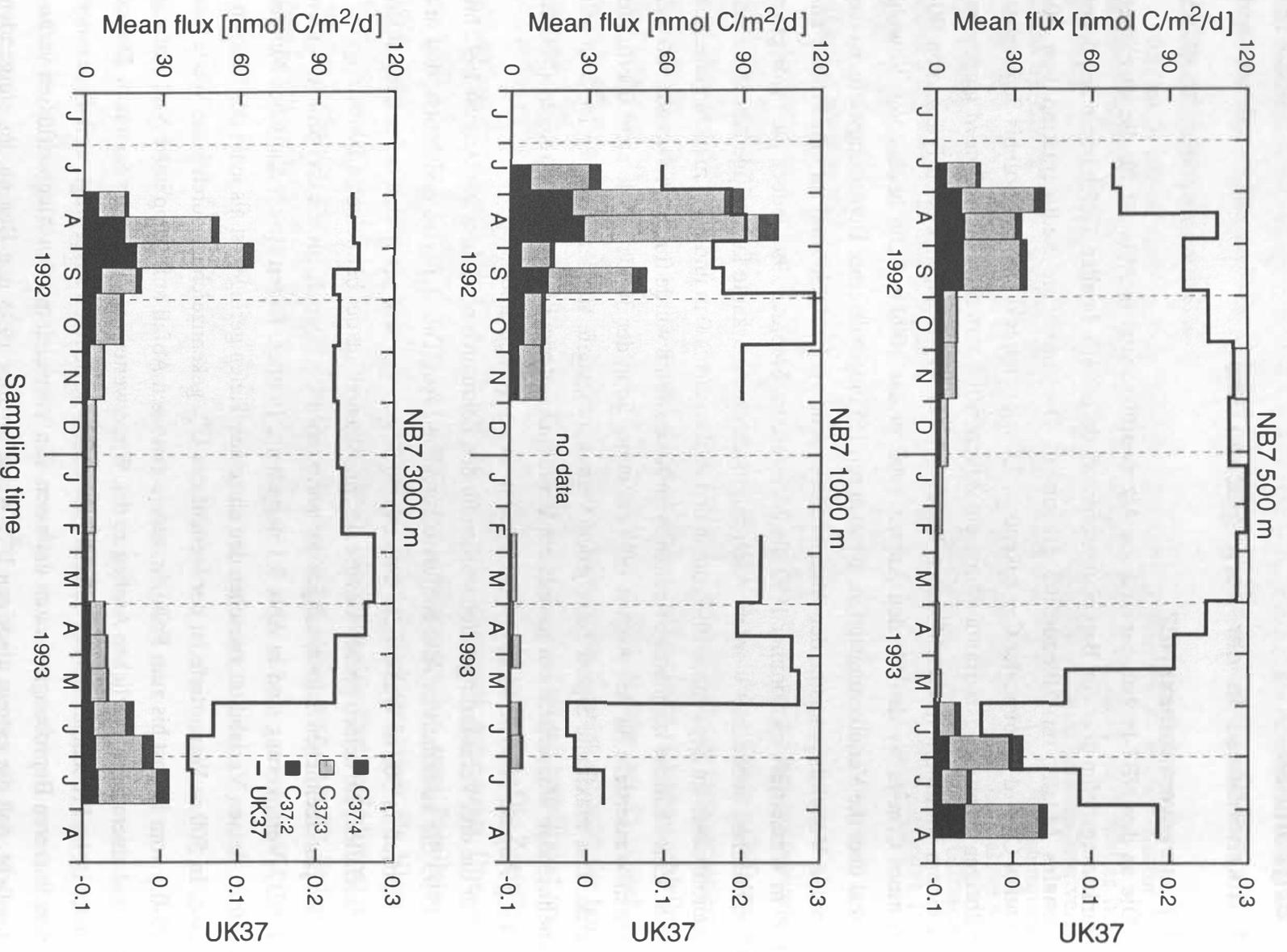


Abb. 3.1: An den NB7-Proben gemessene Alkenonflüsse und U_{37}^K für die drei Verankerungstiefen über den Beprobungszeitraum Juli 1992 bis August 1993.

Tab. 3.1: Kumulative Alkenonflüsse der an den NB7-Proben gemessenen Einzelkomponenten und deren Summe ($\Sigma C_{37:x} = C_{37:4} + C_{37:3} + C_{37:2}$) für den Zeitraum von August 1992 bis Juli 1993, sowie der aus diesen Werten berechnete U_{37}^K für die drei Verankerungstiefen.

Depth (m)	$C_{37:4}$ nmol C/m ² /a	$C_{37:3}$ nmol C/m ² /a	$C_{37:2}$ nmol C/m ² /a	$\Sigma C_{37:x}$ nmol C/m ² /a	U_{37}^K
500	420	2680	1120	4220	0.16
1000	520	3750	1660	5930	0.19
3000	540	3680	1650	5870	0.19

3.1.2 Jahresverankerung NB8

Die NB8-Verankerung liegt 4° weiter östlich als die der NB7, im Zentrum des Lofotenbeckens, und umfaßt Sinkstofffallen in 1000 m und 2500 m Wassertiefe. Die im Probenmaterial dieser Fallen gemessenen Alkenonflüsse sind in Abb. 3.2 gezeigt. Leider lagen Beginn und Ende der Beprobung zeitlich ungünstig, weil nicht erkennbar ist, ob das jeweilige saisonale Sedimentationsmaximum erfaßt wurde. Beim Ausbringen der Sinkstofffallen im Juli 1994 wurde an der Verankerungsposition eine Coccolithoporidenblüte beobachtet (Andruleit, 1995). Diese Blütensituation korreliert gut mit hohen Alkenonflüssen im ersten Beprobungsintervall der in 1000 m Wassertiefe hängenden Sinkstoffalle. Da über die zeitliche Entwicklung dieser Algenblüte nichts bekannt ist, kann nicht geklärt werden, ob in 1000 m Wassertiefe der Beginn dieses Blütenereignisses erfaßt wurde.

Im Vergleich zur NB7 sind die beiden Sinkstoffallen der NB8 deutlich voneinander verschieden. Die 1000 m-Falle ist im wesentlichen durch ein einziges Sedimentationsereignis von ca. 120 nmol C/m²/d Anfang Juli 1994 gekennzeichnet, welches über 1/3 des gesamten Alkenonflusses ausmacht. In der 2500 m-Falle wurden für die Monate von Juli bis September 1994 Alkenonflüsse von über 60 nmol C/m²/d gemessen. Das ist mehr als das 3-fache dessen, was für denselben Zeitraum in der 1000 m-Falle beobachtet wurde. Die Höchstwerte der Alkenonflüsse in 1000 m Wassertiefe sind für die NB8 und NB7 relativ gleich. Für die tiefsten Fallen wurden an den Proben der NB8 etwa 40 % höhere Maximalwerte des Alkenonflusses gemessen als bei der NB7. Die kumulativen Alkenonflüsse für beide Verankerungstiefen der NB8 über den gesamten Beprobungszeitraum (ein Jahr; Tab. 3.2) lassen vermuten, daß in der 1000 m Verankerung offensichtlich die sommerliche Hauptsedimentation nicht vollständig erfaßt wurde. Der kumulative Alkenonfluß in dieser Wassertiefe lag für den betrachteten Zeitraum um etwa 65 % niedriger in 2500 m Wassertiefe. Der kumulative Alkenonfluß der NB8 in 2500 m Wassertiefe lag allerdings um etwa 30 % über jenem der NB7 in 3000 m Wassertiefe.

Im Gegensatz zur NB7 variiert der gemessene U_{37}^K im Probenmaterial der NB8 (Abb. 3.2) nur unwesentlich im Jahresgang. Es werden weder die Minimal- noch die Maximalwerte der an den NB7-Proben bestimmten U_{37}^K -Werte erreicht. Dennoch zeichnet sich in den Monaten Mai

bis Juni 1995 eine Abnahme ab, die vermutlich auch hier den Beginn eines erhöhten Alkenonflusses signalisiert. Generell liegen die über den Beprobungszeitraum integrierten U_{37}^K -Werte der NB8 unter denen der NB7 (vgl. Tab. 3.1 und 3.2), obwohl im Jahresmittel die Oberflächenwassertemperaturen an der NB8-Position um etwa ein halbes Grad Celsius höher sind (Levitus & Boyer, 1994).

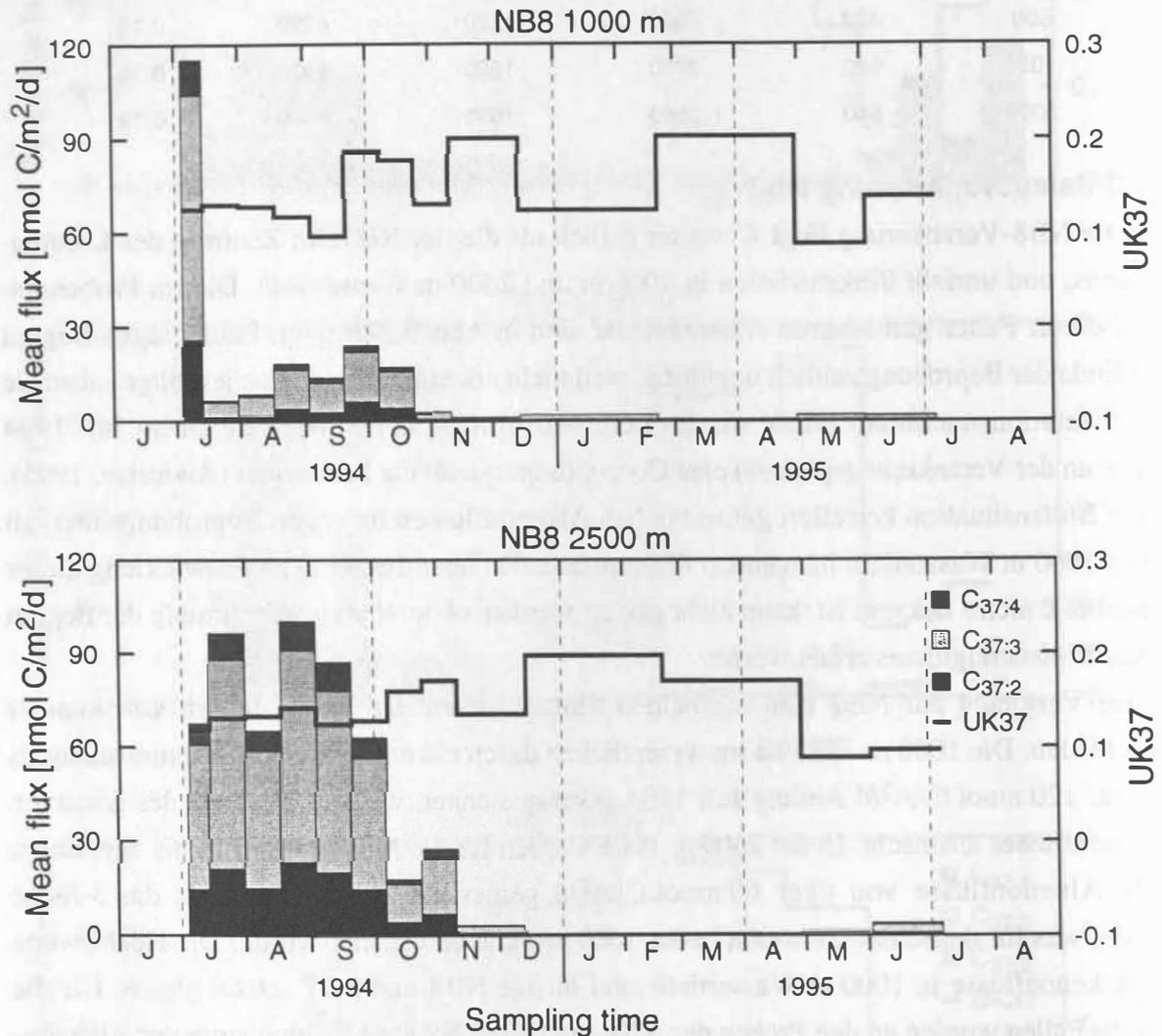


Abb. 3.2: An den NB8-Proben gemessene Alkenonflüsse und U_{37}^K für die zwei Verankerungstiefen über den Beprobungszeitraum Juli 1994 bis Juli 1995.

Tab. 3.2: Kumulative Alkenonflüsse der an den NB8-Proben gemessenen Einzelkomponenten und deren Summe ($\Sigma C_{37:x} = C_{37:4} + C_{37:3} + C_{37:2}$) für den Zeitraum von Juli 1992 bis Juni 1993, sowie der aus diesen Werten berechnete U_{37}^K für die zwei Verankerungstiefen.

Depth (m)	$C_{37:4}$ nmol C/m ² /a	$C_{37:3}$ nmol C/m ² /a	$C_{37:2}$ nmol C/m ² /a	$\Sigma C_{37:x}$ nmol C/m ² /a	U_{37}^K
1000	290	2090	720	3100	0.14
2500	850	5960	2050	8860	0.14

3.2 Alkenongehalte in Sedimenten der Norwegischen See

Die Positionen der entnommenen Sedimente erstrecken sich von 75°N bis 62°N. An drei der fünf Lokationen wurden jeweils Oberflächensedimente aus verschiedenen Jahren analysiert (vgl. Tab. 2.2). Die Beschreibung der Ergebnisse erfolgt daher von Norden nach Süden mit einer Betrachtung der interannuellen Variabilität an den jeweiligen Positionen.

An der nördlichsten Kernlokation (75.0°N/0.2°E; ARK X/1 31/54) liegen die Alkenongehalte (Abb. 3.3) für die gewählten Sedimenteinwaagen (5 g) bereits nahe der Bestimmungsgrenze von 21 pmol C (vgl. Kap. 2.3.7), da die Extrakte wegen eines starken Basislinienrauschens bei den gaschromatographischen Messungen nicht auf die entsprechenden Alkenon-

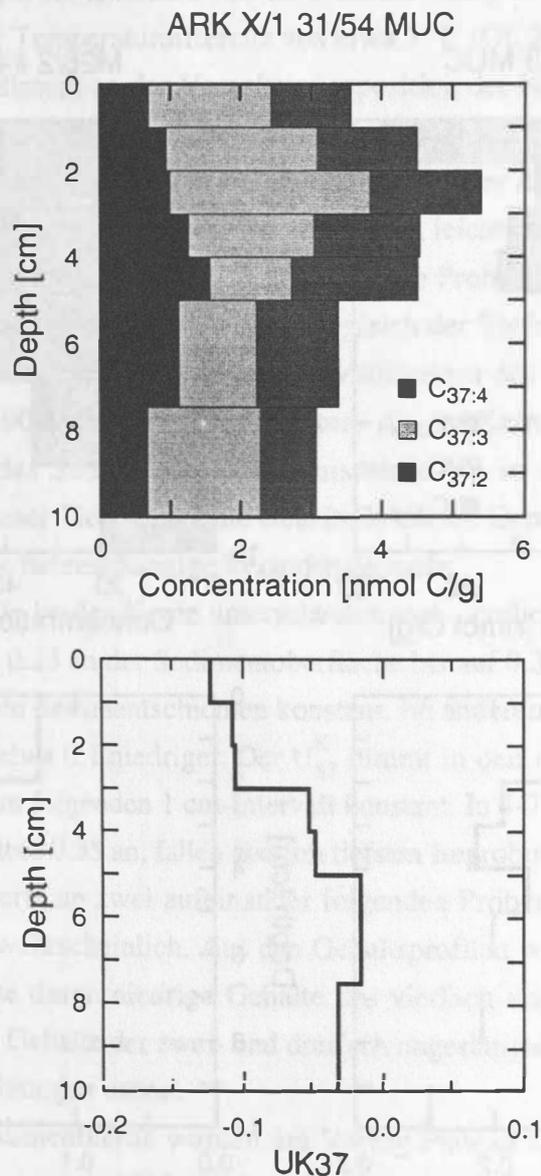


Abb. 3.3: Tiefenprofile der Gehalte an C₃₇ Alkenonen und U₃₇^K für den Sedimentkern ARK X/1 31/54 MUC bei 75.0°N/0.2°E.

gehalte aufkonzentriert werden konnten. Obwohl die Gehaltsangaben, sowie die U_{37}^K -Werte aufgrund des schlechten Signal-Rauschverhältnisses stark fehlerbehaftet sind, fallen folgende Punkte auf: Die Alkenongehalte (Summe der C_{37} Alkenone) betragen in den oberen 10 cm Sediment weniger als 5 nmol C/g, mit einer Dominanz des vierfach ungesättigten Ketons gegenüber dem zweifach ungesättigten. Dies spiegelt sich im U_{37}^K wider, der negative Werte von ca. -0.15 bis nahe Null aufweist. Da die analytische Unsicherheit keine Interpretation etwaiger Gradienten oder Tendenzen in diesem Sedimentprofil erlaubt, wird dieser Kern in der Diskussion untergeordnet behandelt.

An der Verankerungsposition der NB7 wurden zwei Sedimentkerne geborgen (Abb. 3.4). Der Multicorerkern (M21/5 #323 MUC) wurde im Sommer 1992 entnommen und zentimeterweise

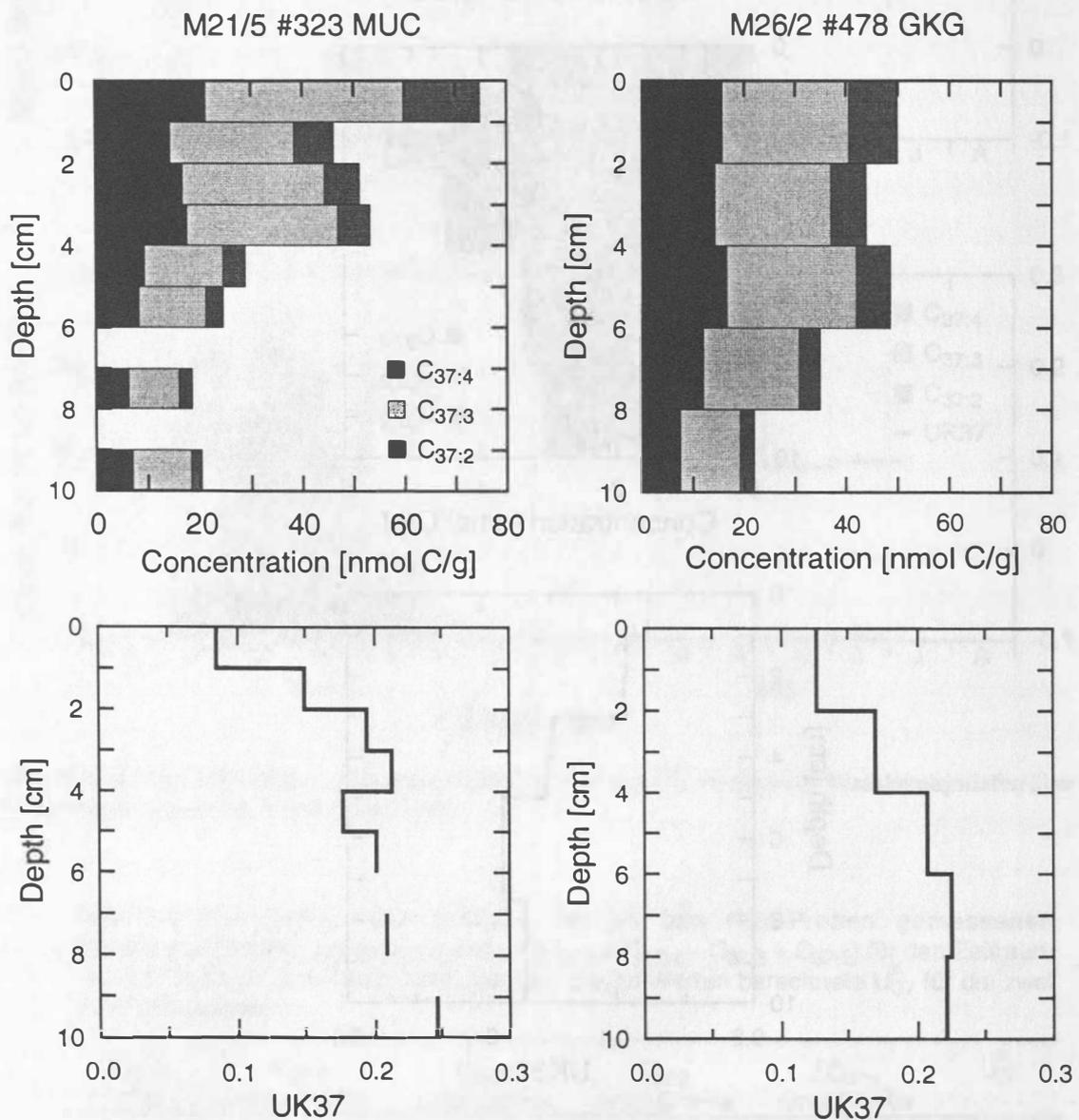


Abb. 3.4: Tiefenprofile der Gehalte an C_{37} Alkenonen und U_{37}^K für die Sedimentkerne M21/5 #323 MUC und M26/2 #478 GKG unterhalb der NB7 Verankerung.

beprobt, während die Probennahme beim Großkastengreifer (M26/2 #478; Herbst 1993) Intervalle von jeweils zwei Zentimetern umfaßte. Beide Kerne zeigen mit zunehmender Sedimenttiefe eine Abnahme der Alkenongehalte von ca. 50-75 nmol C/g (Summe der C₃₇ Alkenone) im obersten Beprobungsintervall auf etwas über 20 nmol C/g unterhalb von 5 cm. Das Gehaltsgefälle ist beim höher aufgelösten Kern in den obersten Sedimentschichten (< 2 cm) stärker, was vermutlich durch die höher auflösende Beprobung bedingt ist. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß die Unterschiede zwischen den Kernen auf räumliche bzw. zeitliche Variationen zurückzuführen sind.

Die Profile beider Kerne belegen eine signifikante Zunahme des U_{37}^K von der Sedimentoberfläche bis in 3-5 cm Sedimenttiefe. Während die Werte in der obersten Sedimentschicht um 0.1 schwanken, liegen sie unterhalb von ca. 5 cm bei wenig über 0.2. Dieser U_{37}^K -Gradient von 0.1 entspricht einer Temperaturdifferenz von etwa 3 °C (Gl. 2.5).

Das Oberflächensediment an der Verankerungsposition der NB8 wurde in den Sommern 1994 (ARK X/1 31/2) und 1996 (M36/3 #246) beprobt (Abb. 3.5). Im Sommer 1996 wurde die Probennahme kurz nach einem Sedimentationsereignis einer Algenblüte durchgeführt. Auf dem Sediment befand sich noch ein ca. 1 mm mächtiger, leicht verfestigter "fluffiger" Belag, der gesondert beprobt wurde (in der Abb. 3.5 der oberste Probenpunkt in Kern M36/3 #246). Dieses Sedimentationsereignis erschwert den Vergleich der Tiefenprofile beider Kerne. Die Summe der Alkenongehalte lag in den obersten Millimetern des Kerns M36/3 #246 mit ca. 3500 nmol C/g etwa 100-fach über jenen Werten, die im Kern ARK X/1 31/2 gemessen wurden. Der Einfluß des Sedimentationsereignisses ist bis in ca. 2 cm Sedimenttiefe zu verfolgen. Unterhalb dieser Tiefe liegen die Gehalte in beiden Kernen bei ca. 10 nmol C/g und zeigen keine signifikante tiefenabhängige Veränderung mehr.

Auch die U_{37}^K -Profile beider Kerne unterscheiden sich deutlich. Im Kern ARK X/1 31/2 steigt der U_{37}^K von etwa 0.23 an der Sedimentoberfläche bis auf 0.3 in einer Tiefe von 3 cm an und bleibt in den tieferen Sedimentschichten konstant. Im anderen Kern (M36/3 #246) ist das Oberflächensignal um etwa 0.1 niedriger. Der U_{37}^K nimmt in den oberen 3 cm von etwa 0.12 auf 0.24 zu und bleibt im folgenden 1 cm-Intervall konstant. In 4-7 cm Tiefe steigen die Werte jedoch sprunghaft auf über 0.35 an, fallen aber im tiefsten Beprobungsintervall wieder auf 0.23 ab. Da diese hohen Werte an zwei aufeinander folgenden Proben gemessen wurden, ist ein analytischer Fehler unwahrscheinlich. Aus den Gehaltsprofilen wird aber offensichtlich, daß diese hohen U_{37}^K -Werte durch niedrige Gehalte des vierfach ungesättigten Ketons hervorgerufen werden, da die Gehalte der zwei- und dreifach ungesättigten Ketone in beiden Kernen die gleichen Größenordnungen haben.

Die östlichsten Sedimentkerne wurden am Vøring Plateau entnommen (Abb. 3.6). Die Kernnahme erfolgte in einem zeitlichen Abstand von vier Jahren, wohingegen an den anderen Positionen der Zeitunterschied der Kernentnahme nur ein bzw. zwei Jahre betrug. Der im Frühsommer 1992 geborgene Kern (M21/5 #317) wurde bis in 4.5 cm Sedimenttiefe beprobt. Über

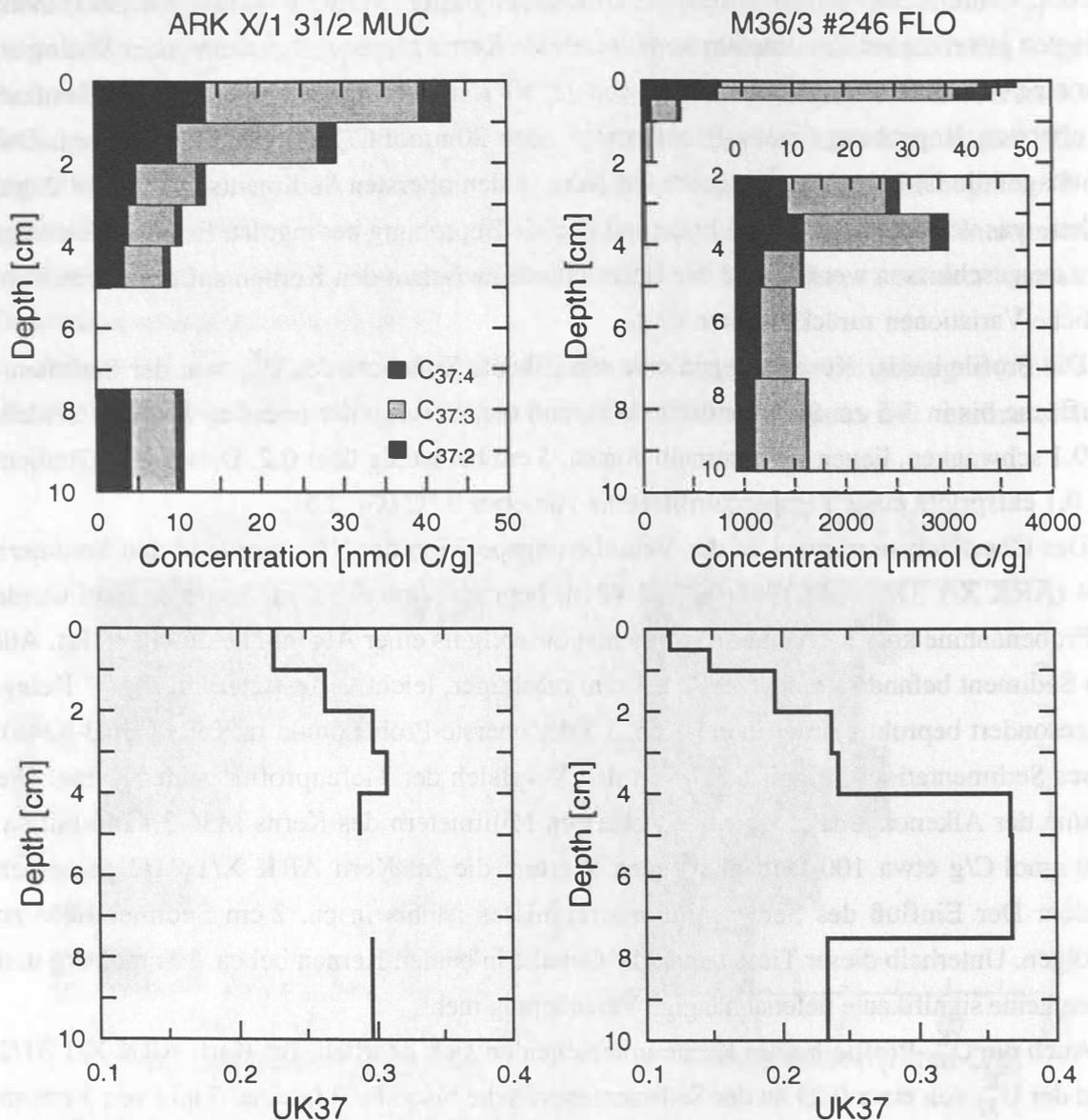


Abb. 3.5: Tiefenprofile der Gehalte an C₃₇ Alkenonen und U₃₇^K für die Sedimentkerne ARK X/1 31/2 MUC und M36/3 #246 FLO unterhalb der NB8 Verankerung. Der Kern M36/3 #246 FLO ist an der Oberfläche durch einen "fluffigen" Belag geprägt, der vermutlich das Sedimentationsereignis einer Algenblüte darstellt.

dieses Tiefenintervall nimmt der Gehalt der Alkenone von ca. 90 nmol C/g an der Oberfläche um etwa 1/3 auf ca. 55 nmol C/g linear ab. Im zweiten Kern an dieser Position (M36/3 #203) decken sich zwar die absoluten Alkenongehalte relativ gut mit dem zuvor beschriebenen, aber der Profilverlauf folgt eher eine exponentiellen Abnahme mit zunehmender Sedimenttiefe. Der Oberflächenwert (0-0.2 cm) liegt mit ca. 150 nmol C/g höher als in den folgenden Beprobungsintervallen.

Die U₃₇^K-Profile zeigen erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Kernen. Die oberste Sedimentschicht des Kerns M36/3 #203 hat einen U₃₇^K von ca. 0.24, der bis 4 cm Sedimenttiefe exponentiell auf etwa 0.36 ansteigt. In den tieferen Beprobungsintervallen zeigen sich

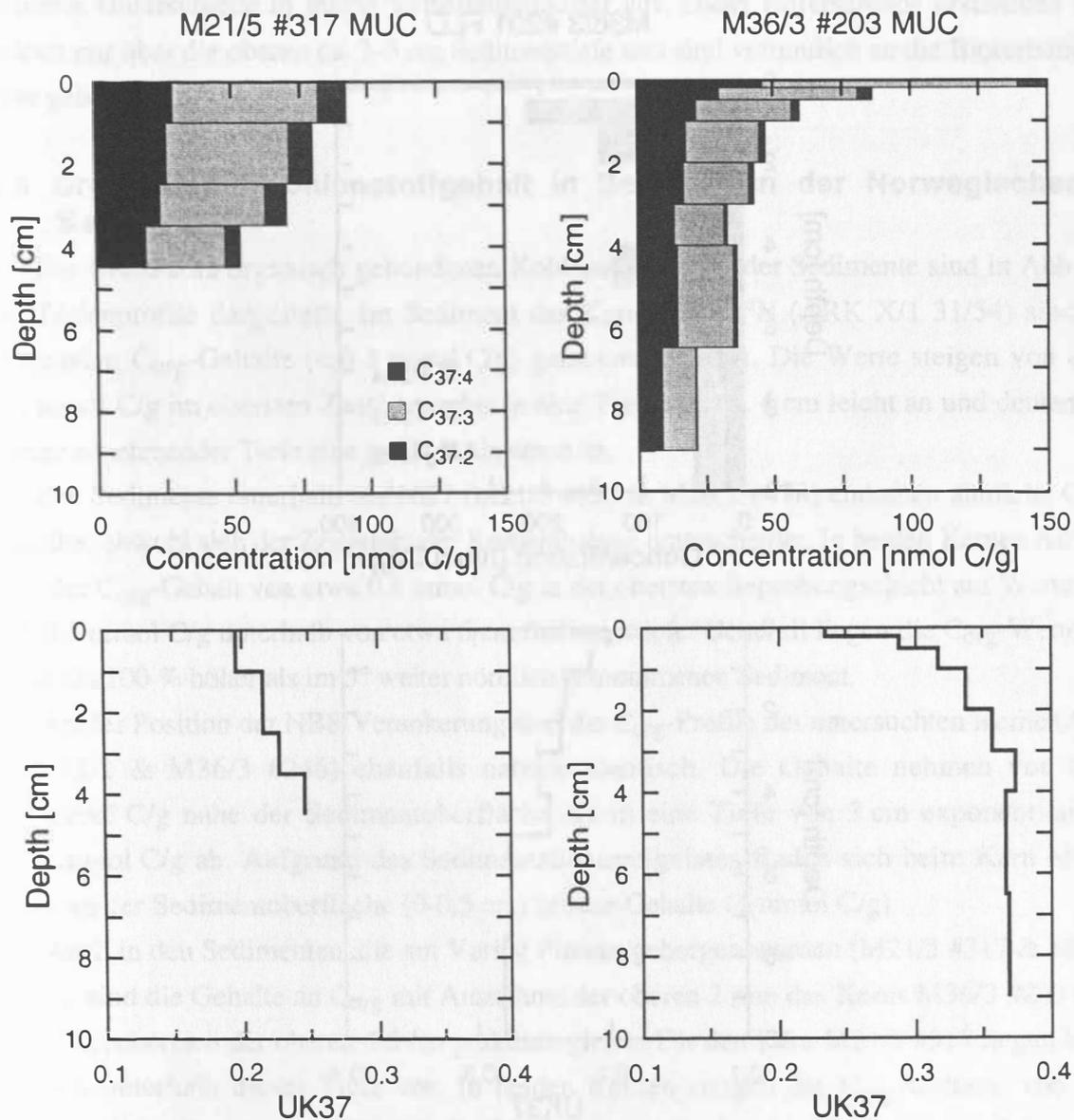


Abb. 3.6: Tiefenprofile der Gehalte an C₃₇ Alkenonen und U₃₇^K für die Sedimentkerne M21/5 #317 MUC und M36/3 #203 MUC am Vøring Plateau.

keine Variation mehr. Im Kern M21/5 #317 sind die U₃₇^K-Werte erheblich niedriger und nehmen von 0.2 in der Oberflächenprobe linear auf 0.25 in 4 cm Tiefe zu. Aus dem Vergleich der Gehaltsprofile beider Kerne wird ersichtlich, daß diese niedrigen U₃₇^K-Signale vorwiegend durch erhöhte Gehalte des vierfach ungesättigten Ketons hervorgerufen werden.

Der südlichste Kern (M36/3 #201; Abb. 3.7) wurde im Bereich des Shetland-Färöer-Kanals entnommen. Dieser Sedimentationsraum ist durch den Einstrom der Nordatlantikdrift in die Norwegensee geprägt und zeigt sehr hohe Sedimentationsraten von 15-20 cm/ka (Rasmussen et al., 1996), die etwa 3- bis 5-mal über denen der übrigen Kernlokationen liegen.

Abb. 3.7 zeigt eine Halbierung des Alkenongehalts innerhalb des ersten Zentimeters im Sediment von 400 nmol C/g auf 200 nmol C/g in 2 cm Tiefe. Die Gehalte nehmen darunter

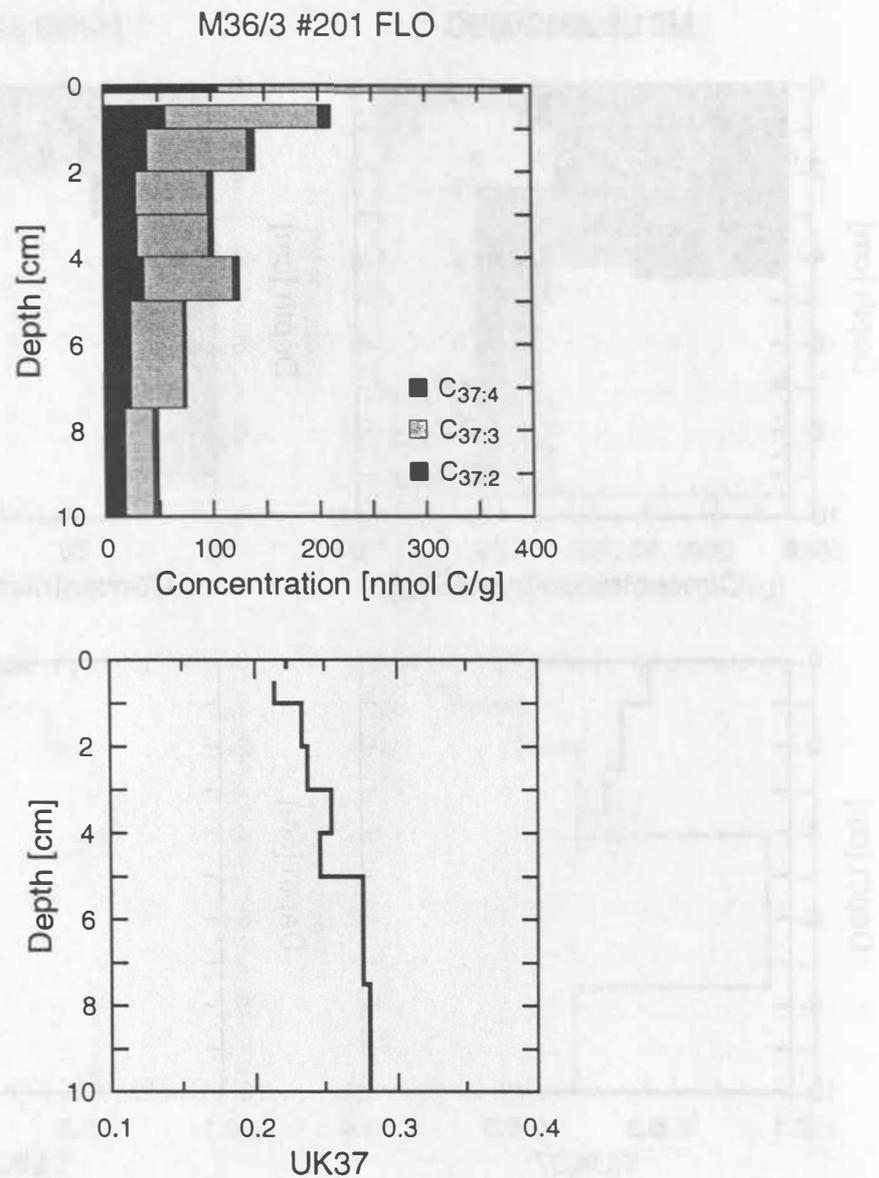


Abb. 3.7: Tiefenprofile der Gehalte an C₃₇ Alkenonen und U₃₇^K für den Sedimentkern M36/3 #201 FLO am Shetland-Färöer-Kanal.

linear mit der Sedimenttiefe ab und betragen im untersten Beprobungsintervall noch ca. 50 nmol C/g. Die entsprechenden U₃₇^K-Signale zeigen, von allen untersuchten Kernen, die geringsten Variationen. Die Werte steigen von etwa 0.22 an der Sedimentoberfläche bis in eine Tiefe von 5 cm linear auf etwa 0.28 an und bleiben in den tieferen Sedimentschichten konstant.

In nahezu allen untersuchten Sedimentkernen zeichnet sich eine deutliche Abnahme der Alkenongehalte mit zunehmender Kerntiefe ab, die in den obersten 3-5 cm Sediment am stärksten ausgeprägt ist. Der U₃₇^K nimmt generell mit der Kerntiefe zu. Hier ist der Gradient, wie bei den Gehalten, in den oberen 3-5 cm am höchsten. In den Sedimenten, die an einer Lokation zu unterschiedlichen Zeiten entnommen wurden, weisen die Alkenone teilweise

extreme Unterschiede in ihrem Verteilungsmuster auf. Diese Unterschiede erstrecken sich jedoch nur über die oberen ca. 3-5 cm Sedimenttiefe und sind vermutlich an die Bioturbationstiefe gebunden.

3.3 Organischer Kohlenstoffgehalt in Sedimenten der Norwegischen See

Die Gehalte an organisch gebundenen Kohlenstoff (C_{org}) der Sedimente sind in Abb. 3.8 als Tiefenprofile dargestellt. Im Sediment des Kerns bei 75°N (ARK X/1 31/54) sind die geringsten C_{org} -Gehalte (< 0.3 mmol C/g) gemessen worden. Die Werte steigen von etwa 0.2 mmol C/g im obersten Zentimeter bis in eine Tiefe von ca. 4 cm leicht an und deuten mit weiter zunehmender Tiefe eine geringe Abnahme an.

Die Sedimente unterhalb der NB7 (M21/5 #323 & M26/2 #478) enthalten ähnliche C_{org} -Gehalte, obwohl sich der Zeitpunkt der Kernentnahme unterscheidet. In beiden Kernen halbiert sich der C_{org} -Gehalt von etwa 0.8 mmol C/g in der obersten Beprobungsschicht auf Werte von 0.4-0.5 mmol C/g unterhalb von etwa 6 cm Sedimenttiefe. Generell liegen die C_{org} -Werte um mehr als 100 % höher als im 5° weiter nördlich entnommenen Sediment.

An der Position der NB8-Verankerung sind die C_{org} -Profile der untersuchten Kerne (ARK X/1 31/2 & M36/3 #246) ebenfalls nahezu identisch. Die Gehalte nehmen von etwa 0.7 mmol C/g nahe der Sedimentoberfläche bis in eine Tiefe von 3 cm exponentiell auf 0.25 mmol C/g ab. Aufgrund des Sedimentationsereignisses finden sich beim Kern M36/3 #246 an der Sedimentoberfläche (0-0.5 cm) höhere Gehalte (1 mmol C/g).

Auch in den Sedimenten, die am Vøring Plateau geborgen wurden (M21/5 #317 & M36/3 #203), sind die Gehalte an C_{org} mit Ausnahme der oberen 2 mm des Kerns M36/3 #203 über den Tiefenbereich der oberen 4.5 cm praktisch gleich. Für den Kern M21/5 #317 liegen keine Proben unterhalb dieser Tiefe vor. In beiden Kernen steigen die C_{org} -Gehalte von 0.5-0.6 mmol C/g im obersten Zentimeter des Sediments bis in eine Tiefe von ca. 1.5 cm auf etwa 0.7 mmol C/g an, bleiben bis in eine Tiefe von ca. 3 cm konstant und fallen danach auf ca. 0.5 mmol C/g in 9 cm Sedimenttiefe (Kern M36/3 #203) ab. In den obersten 2 mm des Kerns M36/3 #203 wurde im Vergleich zu den tieferen Beprobungsintervallen mit 1 mmol C/g fast 50 % mehr C_{org} gemessen.

Die im Mittel höchsten C_{org} -Gehalte wurden im Probenmaterial des südlichsten der untersuchten Sedimentkerne (M36/3 #201) bestimmt. Dieser Kern zeigt mit Ausnahme des obersten Beprobungsintervalls kaum Variationen im C_{org} -Gehalt. Die obersten 2 mm enthalten ca. 1 mmol C/g und sind etwa 0.1-0.2 mmol C/g höher als die tieferen Sedimentschichten.

Die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den untersuchten Oberflächensedimenten nehmen von Norden nach Süden zu, was im vorliegenden Fall jedoch eher einen Bezug mit der Wassertiefe andeutet und nicht mit der geographischen Lage. Generell sind die Gehaltsschwankungen des C_{org} innerhalb eines Kerns schwächer ausgeprägt als die der

Alkenone. Auch zeigen die an den gleichen Lokationen entnommenen Kerne nicht die Varianz der Alkenongehalte.

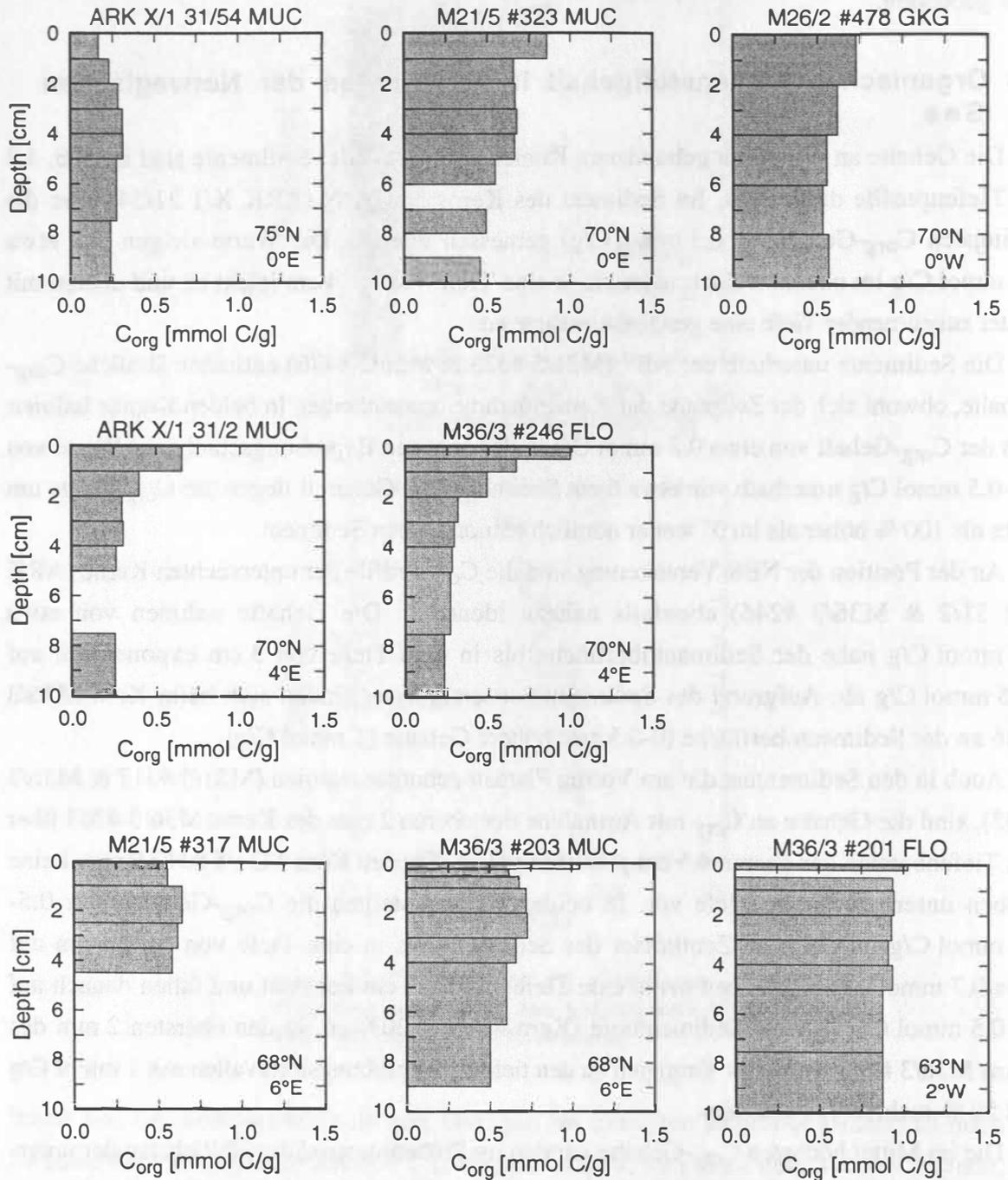


Abb. 3.8: Tiefenprofile des organisch gebundenen Kohlenstoffgehalts (C_{org}) der untersuchten Sedimentkerne.

4. Diskussion

4.1 Alkenonflüsse in der Norwegischen See und deren Abbildung in Oberflächensedimenten

Alkenone werden seit Ende der 80er Jahre zur Rekonstruktion von Paläotemperaturen des Oberflächenwassers der Ozeane eingesetzt. Seit genauso langer Zeit werden U_{37}^K vs. T Transferfunktionen entwickelt. Bisher wurden jedoch sehr wenig Studien zum saisonalen Vertikaltransport von Alkenonen in der Wassersäule durchgeführt (PrahI et al., 1993; Thomsen, 1993; Elvert, 1995; Sanders, 1997). Gerade diese Untersuchungen, welche die Quantifizierung von Alkenonen im Probenmaterial hochauflösender Sinkstofffallen erfordert, geben entscheidende Hinweise über den jahreszeitlichen Verlauf des Alkenonflusses und die damit zu erwartenden U_{37}^K -Signale der Sedimente. Vor diesem Hintergrund stellt diese Arbeit in Bezug auf den saisonalen Alkenonfluß den bisher umfangreichsten Datensatz für den Bereich des nördlichen Nordatlantiks dar.

4.1.1 Alkenonakkumulation in Oberflächensedimenten

Um an den Sedimenten gemessene Alkenongehalte mit den anhand von Fallen gemessenen Flüssen vergleichen zu können, wurden für die untersuchten Sedimente die Alkenonakkumulationen (AR_{alk}) berechnet (Kap. 2.6). Diese sind in Abb. 4.1 dargestellt. Fast alle Kerne zeigen eine niedrige AR_{alk} an der Sedimentoberfläche, gefolgt von unterschiedlich starken Zunahmen in den darunterliegenden Beprobungstiefen und einer abschließenden Abnahme. Diese niedrigen Oberflächenwerte sind vermutlich durch eine Überschätzung der Porositäten bedingt. Die Überschätzung kann darauf beruhen, daß die Porosität für die jeweiligen Beprobungsintervalle durch Mittelwertbildung der Porositätswerte an den Intervallgrenzen bestimmt wurde. Dies verursacht systematische Fehler, weil die Profile an der Wasser/Sediment-Grenzschicht stark exponentiell gekrümmt sind (vgl. Sauter, 1996).

Die maximalen AR_{alk} variieren zwischen den untersuchten Kernen von ca. 50 nmol C/m²/a bei 75°N (ARK X/1 31/54) bis etwa 10000 nmol C/m²/a bei 63°N (M36/3 #201). Der absolute Maximalwert von etwa 40000 nmol C/m²/a (M36/3 #246) ist an das beobachtete Sedimentationsereignis gebunden (vgl. Kap. 3.2). Er entspricht somit nicht dem Normalfall und wird gesondert diskutiert. Die tiefsten Beprobungsintervalle zeigen generell niedrige AR_{alk} . Diese liegen zwischen ca. 30 nmol C/m²/a bei 75°N und ca. 5000 nmol C/m²/a bei 63°N. Für die übrigen Kerne variieren die niedrigsten AR_{alk} zwischen 400-600 nmol C/m²/a am Vøring Plateau (M21/5 #317 & M36/3 #203) und an der NB8-Verankerungsposition (ARK X/1 31/2 & M36/3 #246), sowie etwa 1200 nmol C/m²/a an der Position der NB7 (M21/5 #323 & M26/2 #478). Die AR_{alk} der tiefsten Beprobungsintervalle sind für die Kerne einer Lokation in der gleichen Größenordnung (M21/5 #323 vs. M26/2 #478 bzw. ARK X/1 31/2 vs. M36/3 #246).

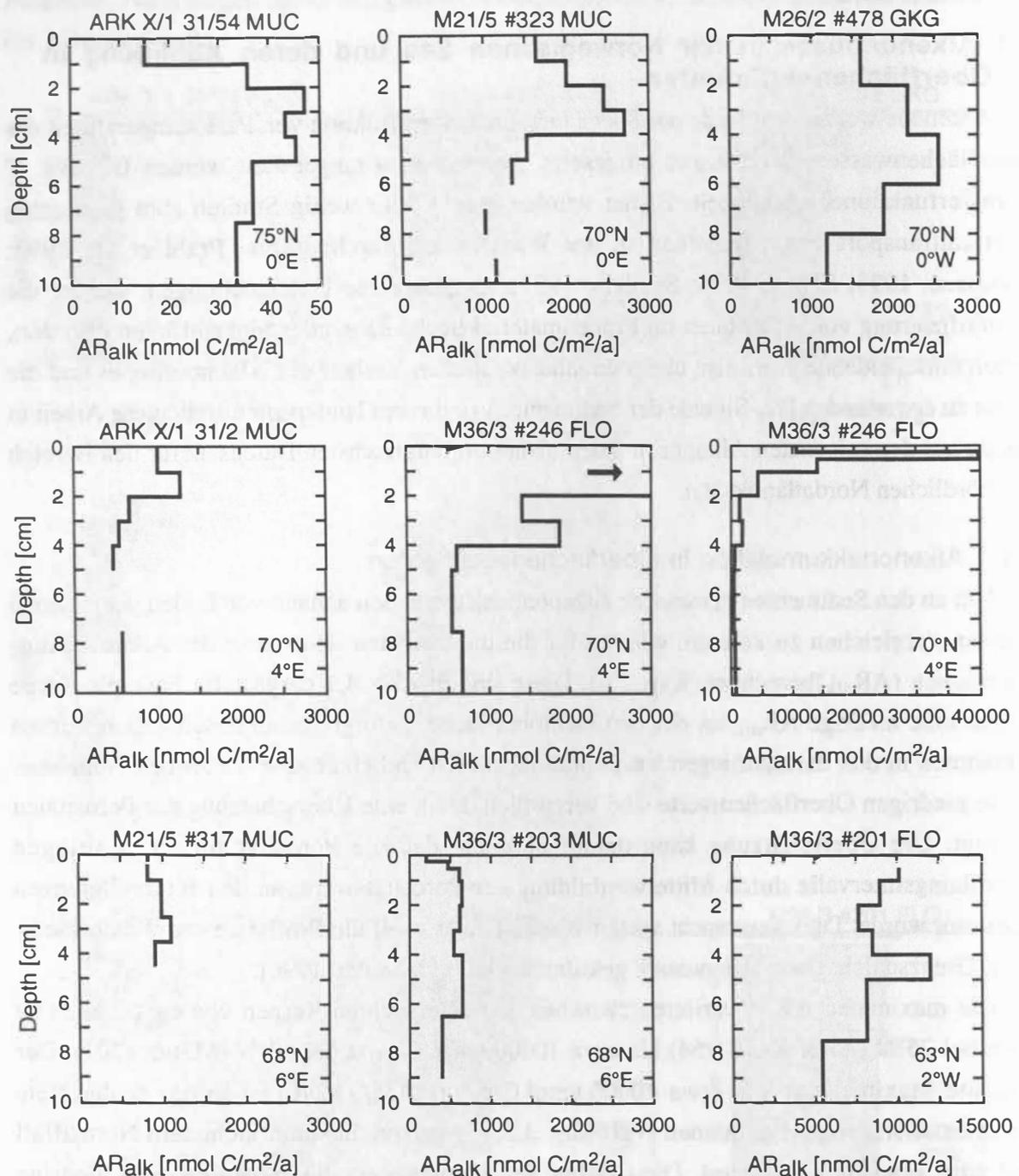


Abb. 4.1: Akkumulationsraten der C_{37} Alkenone (AR_{alk}) in Oberflächensedimenten der Norwegensee. Der Kern M36/3 #246 ist mit jeweils unterschiedlichen Achsenskalierungen doppelt dargestellt.

Analog der Alkenongehalte zeigen die Profile der AR_{alk} eine hohe Variabilität in den oberen 3-5 cm und nahezu keine in den tieferen Sedimentschichten. Die Sedimente wurden daher in zwei Tiefenintervalle unterteilt. Der obere Bereich reicht von der Sedimentoberfläche bis in 5 cm Tiefe und ist durch deutliche Schwankungen im Alkenonsignal geprägt, die vermutlich durch Saisonalität im Alkenonfluß und durch fröhdiagenetische Prozesse verursacht werden. Dieser Bereich wird von dem 5-10 cm Tiefenintervall abgegrenzt, das kaum Variationen

innerhalb der Kerne zeigt und daher vermutlich geologisch überliefert wird. Die feste Tiefe von 5 cm ist eine recht grobe Abschätzung. Sie erlaubt aber für die Sedimente der Norwegensee eine einheitliche Betrachtung und stellt einen praktisch umzusetzenden Ansatz dar.

Sedimentäre Modifikationsprozesse führen offensichtlich zu einer Abschwächung der AR_{alk} mit zunehmender Sedimenttiefe. Es ist daher anzunehmen, daß die jeweiligen Maximalwerte das am wenigsten modifizierte und somit ursprünglichste Alkenonsignal abbilden. Diese Maximalwerte werden daher für die weitere Betrachtung als primäres Alkenonsignal interpretiert. Für die Tiefen von 5-10 cm wurden für den jeweiligen Sedimentkerne die Mittelwerte verwendet, weil die Kerne für diese Tiefen teilweise nicht kontinuierlich beprobt wurden. Die hier beschriebene Vorgehensweise setzt einen konstanten Alkenonfluß für den betrachteten Zeitraum voraus, der durch eine alljährliche, pulsartige Sedimentation frischen Materials in den Sommermonaten gekennzeichnet ist.

4.1.2 Sedimentäre Abbildung der Alkenonflüsse

Die Alkenonflüsse der beiden Sinkstoffallen-Verankerungen werden im Folgenden mit den AR_{alk} der darunterliegenden Sedimente verglichen, um aufzuzeigen, wie die Alkenonsignale aus dem Sinkbereich in das Oberflächensediment übertragen werden. Für diese Betrachtung wurden die an den Verankerungspositionen der NB7 (M21/5 #323 & M26/2 #478) und NB8 (ARK X/1 31/2 & M36/3 #246) entnommenen Sedimente gewählt und deren AR_{alk} auf die Einheit $nmol C/m^2/d$ umgerechnet (durch 365 d/a dividiert).

Im Bereich der Norwegensee wird vom SFB 313 seit über 10 Jahren nahezu kontinuierlich der partikuläre Stofftransport durch Beprobung mit Sinkstoffallen erfaßt (z.B. von Bodungen et al., 1995). Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die interannuellen Schwankungen im Partikelfluß jene Variationen übersteigen, die durch unterschiedliche Verankerungspositionen verursacht werden. Daher ist es gerechtfertigt, die Daten der NB7 (70°N/0°E) und NB8 (70°N/4°E) gemeinsam zu betrachten. Diese Hypothese wird im vorliegenden Fall dadurch gestützt, daß die Varianz der Alkenonflüsse der beiden NB8-Fallen größer ist als zwischen den 1000 m-Fallen der NB7 und NB8 (vgl. Kap. 3.1).

In Abb. 4.2.a sind die jeweils maximalen Alkenonflüsse der Sinkstoffallen entsprechend ihrer Verankerungstiefe, sowie die jeweils maximalen AR_{alk} der an den Fallenpositionen entnommenen Sedimente dargestellt. Für die Alkenonflüsse der untersuchten Sinkstoffallen fällt ein scheinbares Maximum in 1000 m Wassertiefe auf. Die beobachtete Abnahme in unteren Verankerungstiefen (2500/3000 m) liegt der Größenordnung der analytischen Unsicherheiten in der Alkenonanalyse und ist daher nicht signifikant. Die relativ niedrigen Flüsse in 500 m werden vermutlich durch eine ungleichmäßige Ausbreitung von Algenblüten im Oberflächenwasser verursacht. Die Wassermassen des Norwegenstroms reichen bis in ca. 400 m Wassertiefe und strömen mit etwa 5-10 cm/s in nördliche Richtung, während die tieferen Wassermassen der Norwegischen See vergleichsweise geringe Fließgeschwindigkeiten aufweisen (Meincke et al., 1996). Bei Annahme einer durchschnittlichen Sinkgeschwindigkeit

von ca. 100 m/d für sinkenden Phytodetritus (z.B. Allrege & Silver, 1988), kommt das Material in 1000 m Wassertiefe aus einem etwa 20-40 km südlicheren Bereich des Oberflächenwassers als jenes in 500 m Wassertiefe. Kleinskalige Unterschiede einer Algenpopulation im 10 km Bereich können demnach für die beobachteten Variationen zwischen den Verankerungstiefen verantwortlich sein.

Der Kern M36/3 #246, auf dem sich der "fluffige" Belag eines Sedimentationsereignisses einer Algenblüte befand (vgl. Kap. 3.2), zeigt mit ca. 110 nmol C/m²/d die höchste AR_{alk}. Dieser Wert entspricht etwa jenen maximalen Alkenonflüssen, die an den Proben der Fallen aus 1000 m Wassertiefe gemessen wurden. Die Maximalflüsse der Sinkstoffallen repräsentieren ebenfalls die Sedimentationspulse von Algenblüten. Somit ist die gute Übereinstimmung des Kerns M36/3 #246 mit den Sinkstoffallen ein deutlicher Hinweis darauf, daß die sinkenden Reste einer Algenblüte in Bezug auf das Alkenonsignal nahezu unverändert das Oberflächensediment erreichen.

Der Kern ARK X/1 31/2 wurde während einer Blütensituation im Oberflächenwasser entnommen, die vermutlich den maximalen Alkenonfluß der 1000 m-Falle der NB8 verursacht hat (Kap. 3.1). Es ist nicht bekannt, wie alt die Algenblüte zu jenem Zeitpunkt war. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, daß bereits größere Mengen frischen Materials aus der euphotischen Schicht exportiert wurden. Die maximale AR_{alk} dieses Kerns (ca. 10 nmol C/m²/d) läßt jedoch vermuten, daß das Alkenonsignal der Coccolithophoridenblüte noch nicht das Oberflächensediment erreicht hatte. Dies würde für den Kern ARK X/1 31/2 bedeuten, daß das letzte große Sedimentationsereignis in der vorangegangenen Saison stattfand. Demnach variiert der Alkenonfluß an der Sedimentoberfläche je nach Zeitpunkt der Probennahme und des Auftretens eines sommerlichen Sedimentationspulses um etwa 90 % (M36/3 #246, 1.8.1996: 110 nmol C/m²/d vs. ARK X/1 31/2, 10.7.1994: 10 nmol C/m²/d). Das setzt jedoch voraus, daß jedes Jahr eine Algenblüte als pulsartiges Ereignis sedimentiert.

Der Kern M21/5 #323 wurde vor dem Auslegen der NB7-Verankerung im Juli 1992 geborgen. Da die Sinkstoffallen dieser Verankerung das Sedimentationsmaximum jenes Jahres Mitte August beprobten, ist dieser Kern nicht durch ein "frisches" Hauptsedimentationsereignis geprägt. Für den Juni 1992 wurde am Probenmaterial der NB6-Sinkstoffallenverankerung aus 3000 m Wassertiefe, welche vor der Kernentnahme geborgen wurde, ein sehr hoher Fluß an Coccolithophoriden bestimmt (Andruleit, 1995). Diese Coccolithophoridensedimentation könnte bewirkt haben, daß die AR_{alk} beim Kern M21/5 #323 höher als beim Kern M26/2 #478 sind, der Mitte Oktober 1993 entnommen wurde, zu einem Zeitpunkt als die maximale Alkenonsedimentation vermutlich schon 1-2 Monate zurück lag.

Um zu untersuchen, welches Alkenonsignal geologisch überliefert wird, sind in Abb. 4.2.b die über ein Jahr gemittelten Alkenonflüsse der jeweiligen Sinkstoffallen entsprechend der Wassertiefe aufgetragen. Diese Flüsse wurden in nmol C/m²/d angegeben

(Werte aus Tab. 3.1 und 3.2 durch 365 d/a dividiert), weil dies einen Vergleich mit Abb. 4.2.a erlaubt. Für die an den Verankerungspositionen entnommenen Sedimente sind die über den Tiefenbereich 5-10 cm gemittelten AR_{alk} abgebildet, da sie vermutlich das geologisch überlieferte Alkenonsignal wiedergeben.

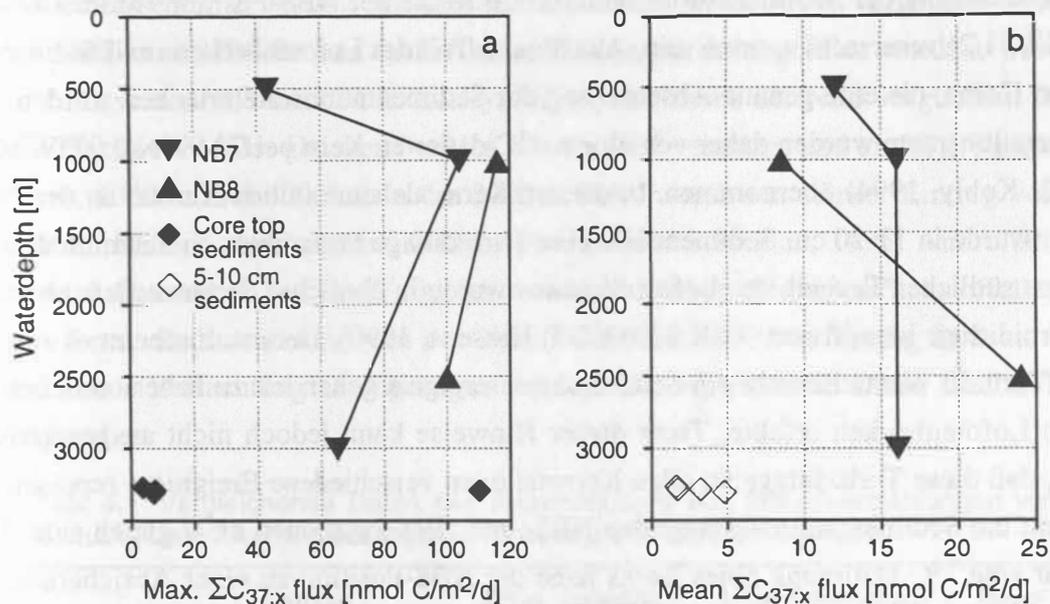


Abb. 4.2: Alkenonflüsse der in dieser Arbeit untersuchten Sinkstoffallen mit den Alkenonakkumulationen der korrespondierenden Oberflächensedimente (M21/5 #323, M26/2 #478, ARK X/1 31/2, M36/3 #246). *a*: Maximalwerte. *b*: Die über ein Jahr gemittelten Flüsse der Sinkstoffallen sowie die über das 5-10 cm Tiefenintervall gemittelten Alkenonakkumulationen der Sedimentkerne.

Auffällig sind die Unterschiede der Alkenonflüsse für die beiden Sinkstoffallen der NB8-Verankerung. In 1000 m Wassertiefe wurden die niedrigsten, in 2500 m Wassertiefe die höchsten mittleren Alkenonflüsse bestimmt. In den bodennahen Verankerungstiefen (2500/3000 m) der im Lofotenbecken eingesetzten Sinkstoffallen wurden häufig erhöhte Stoffflüsse im Vergleich zu den Fallen in 1000 m Wassertiefe gemessen (Kohly, 1994; Schröder-Ritzrau, 1995; Andrleit, 1995; von Bodungen et al., 1995). Als Ursache wird ein lateraler Transport resuspendierten Materials vermutet, was durch in den Fallen gefundenen benthischen Faungemeinschaften gestützt wird (Kohly, 1994; Jensen, 1997). In den Sinkstoffallen der NB7 wurden hingegen keine signifikanten Mengen resuspendierten Materials gefunden (Jensen, persönliche Mitteilung). Zudem zeigen die Alkenonverteilungsmuster der 1000 m- und 3000 m-Fallen der NB7 einen nahezu identischen mittleren Alkenonfluß. Für die 2500 m-Falle der NB8 existieren derzeit noch keine Daten, die einen Lateraleintrag resuspendierten Materials belegen. Hohe Alkenonflüsse bis in den Spätherbst deuten jedoch auf einen Lateraltransport hin. Das würde auch die extrem unterschiedlichen Alkenonflüsse der beiden NB8-Fallen erklären.

Die Fallen der NB7 weisen einen mittleren Alkenonfluß von etwa 15 nmol C/m²/d auf. Der Wert liegt deutlich höher als die AR_{alk} der korrespondierenden Sedimente für das 5-10 cm

Beprobungsintervall (Abb. 4.2.b). Die Sedimente von der NB8-Position zeigen eine über diesen Tiefenbereich gemittelte AR_{alk} von ca. 2 nmol C/m²/d, während die Kerne der NB7-Position 3-5 nmol C/m²/d aufweisen.

Die unterschiedlichen AR_{alk} an den beiden Verankerungspositionen kann durch eine fehlerhafte Abschätzung der Sedimentationsraten für die Kerne der NB8-Position (M36/3 #246 & ARK X/1 31/2) verursacht worden sein. Aus diesem Teil des Lofotenbeckens existieren keine datierten Kerne, die eine genaue Abschätzung der Sedimentationsrate erlauben würden. Die Sedimentationsraten wurden daher von einem ¹⁴C-datierten Kern bei 70.03°N/0.07°W (GIK 23242-3; Kohly, 1994) übernommen. In diesem Kern, als auch in den Kernen an der NB8-Position wurde in 17-20 cm Sedimenttiefe eine Turbiditlage beobachtet. In einem Sedimentkern vom südlichen Bereich des Lofotenbeckens wurde in ähnlicher Sedimenttiefe ebenfalls eine Turbiditlage identifiziert (GIK 23058-2/3; Kassens, 1990). Demnach scheint es sich bei diesem Turbidit vermutlich um ein Sedimentationsereignis gehandelt zu haben, welches das gesamte Lofotenbecken erfaßte. Trotz dieser Hinweise kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß diese Turbiditlage an allen Kernstationen verschiedene Ereignisse repräsentiert und somit die Sedimentationsraten an den NB7- und NB8-Positionen nicht gleich sind. Hier kann nur eine ¹⁴C-Datierung eines Kerns nahe der NB8-Position zu einer Absicherung der Sedimentationsrate beitragen.

Unter der Annahme, daß die Sedimentationsraten korrekt sind, bedeutet dies, daß etwa 70-90 % der in den Sinkstoffallen gemessenen Alkenonflüsse im Bereich der Norwegensee nicht geologisch überliefert werden. Dies entspricht etwa jenen Werten, welche Prahl et al. (1993) im nordöstlichen Pazifik für Schelfbereich und Kontinentalhang ermittelten. Dort lagen die an den Sinkstoffallen bestimmten Alkenonflüsse zwischen 90 % (Kontinentalhang) und 88 % (Schelfbereich) über den im Sediment überlieferten AR_{alk} . Für den Tiefseebereich wurden jedoch nur noch 0.25 % des in den Sinkstoffallen gemessenen Alkenonflusses im Sediment wiedergefunden. Generell lagen die Alkenonflüsse dieser Fallen aus dem nordöstlichen Pazifik im Mittel etwa 10-fach über denen der Norwegensee.

4.1.3 Alkenonflüsse und *E. huxleyi*-Flüsse

Im Rahmen des SFB 313 wurden Coccolithophoridenzählungen von *E. huxleyi* an sinkendem und sedimentiertem Material der Norwegensee durchgeführt (Andruleit, 1995). Da *E. huxleyi* in diesem Meeresbereich der einzige Alkenonproduzent ist (vgl. Kap. 1.1), lassen sich die aus diesen Untersuchungen erhaltenen Flüsse mit jenen der Alkenonflüsse vergleichen. Für einen derartigen Vergleich müssen die Individuenflüsse von *E. huxleyi* allerdings erst in Alkenonflüsse umgerechnet werden.

Basierend auf Literaturangaben (Prahl et al., 1988; Thomsen, 1993; Conte & Eglington, 1993; Conte et al., 1994, Conte et al., 1995) wird der Anteil der C₃₇ Alkenone mit 0.035 pmol C/Zelle *E. huxleyi* abgeschätzt. Dies stellt zwar einen repräsentativen Mittelwert der Literaturwerte dar, kann aber keineswegs die natürlichen Variationen wiedergeben. Für den

folgenden Vergleich ist dies aber nicht von großer Bedeutung, weil über größere Zeiträume (ein Jahr und mehr) integrierte Totgemeinschaften von *E. huxleyi* betrachtet werden und somit kurzzeitige Schwankungen im Anteil der Alkenone je Zelle unbedeutend sind.

Mit diesem Faktor von 0.035 pmol C/Zelle können die von Andrleit (1995) bestimmten Individuenflüsse von *E. huxleyi* mit den Alkenonflüssen dieser Arbeit verglichen werden. Da an den NB7- und NB8-Proben bisher keine Zählungen durchgeführt wurden, werden die Alkenonflüsse der NB7 mit den *E. huxleyi*-Individuenflüssen der NB6 verglichen. Die NB6 war ein Jahr zuvor an der gleichen Position wie die NB7 verankert und umfaßte Sinkstofffallen in 500 m, 1000 m und 3000 m. In der 3000 m Falle wurde ein starker Eintrag von resuspendiertem Material beobachtet (Kohly, 1994; Schröder-Ritzrau, 1995; Andrleit, 1995). Daher wird diese nicht für einen Vergleich verwendet. Neben die beiden Sinkstofffallenproben können ferner Sedimentkerne von der NB6/7-Position und vom Vøring Plateau für eine vergleichende Betrachtung herangezogen werden. Die verwendeten Daten sind in Tab. 4.1 wiedergegeben.

Tab. 4.1: Vergleichende Daten des Alkenonflusses aus Individuenzählungen von *E. huxleyi* und Alkenonmessungen in Probenmaterial der Norwegensee.

	Sample	AR _{alk} (counting) ^a [nmol C/m ² /a]	AR _{alk} (alkenones) ^b [nmol C/m ² /a]	Ratio ^c
Sediment trap	500 m	21000 ^d	4220 ^e	5
	1000 m	38500 ^d	5930 ^e	6.5
Sediment	Lofoten Basin	133000 ^f	1450 ^g	92
	Vøring Plateau	94900 ^h	500 ⁱ	190

^a Berechnet aus Individuenflüssen von *E. huxleyi* (Andrleit, 1995)

^b Diese Arbeit

^c AR_{alk} (counting)/AR_{alk} (alkenones)

^d NB6

^e NB7

^f GIK 23424-3

^g Mittelwert von M21/5 #323 und M26/2 #478 des Tiefenbereichs 5-10 cm

^h GIK 23071-2/3

ⁱ Mittelwert von M36/3 #203 des Tiefenbereichs 5-10 cm

Aus Tab. 4.1 geht hervor, daß die *E. huxleyi*-Zählungen etwa 6-fach höhere Alkenonflüsse ergeben würden, als sie es aufgrund der Messungen sind. Trotz dieser scheinbaren Diskrepanz ist hervorzuheben, daß die Unterschiede zwischen den Fallen sehr gering sind. Es deutet daher auf einen systematischen Fehler hin, der vermutlich durch eine Fehleinschätzung des Gehalts der C₃₇ Alkenone der Algenzellen verursacht wurde. Für die Sedimente zeichnet sich jedoch keinerlei Übereinstimmung in den Alkenonflüssen ab. Die Gründe liegen hier vermutlich in einer Überschätzung der *E. huxleyi*-Akkumulationsraten, bedingt durch Resuspension und Lateraltransport (Andrleit, 1995). Die wenigen vorgestellten Daten zeigen aber

auf, daß wenigstens für den Sinkbereich Verknüpfungspunkte beider Größen für zukünftige Untersuchungen bestehen.

4.1.4 Alkenonanteil am organisch gebundenen Kohlenstoff

Die oben geführte Diskussion verdeutlicht, daß eine Abschätzung der Exportproduktion alkenonproduzierender Organismen anhand der Akkumulation von Alkenonen prinzipiell fehlerbehaftet ist. Zum einen werden 70-90 % des Alkenonflusses aus dem Sinkbereich nicht geologisch in den Sedimenten überliefert. Zum anderen zeigen die Sedimente an verschiedenen Positionen unterschiedliche AR_{alk} , obwohl die Alkenone in den gleichen Oberflächenwassermassen gebildet werden. Zudem erlaubt die AR_{alk} keinerlei Aussagen über den Anteil der Alkenone am gesamten Export des organisch gebundenen Kohlenstoffs.

Es bietet sich daher an, die Alkenone auf den organisch gebundenen Kohlenstoff zu beziehen. In dieser Arbeit wurde der Alkenonanteil (Summe der C_{37} Alkenone, $\sum C_{37:x}$) am organisch gebundenen Kohlenstoff in ppm (parts per million, 10^{-6}) angegeben. Diese Größenordnung variiert für andere Meeresbereiche, da der Alkenonanteil am organischen Material weltweit nicht konstant ist. Zur Berechnung wurde bei den Sinkstofffallen der Alkenonfluß einer Probe (in $nmol C/m^2/d$) durch den POC-Fluß (in $mmol C/m^2/d$) dividiert. Für die Sedimente wurden entsprechend die Gehalte der beiden Größen dividiert. Um Sinkstofffallendaten von Sedimentdaten unterscheiden zu können, wurde bei diesen $\sum C_{37:x}/POC$ und bei Sedimenten $\sum C_{37:x}/C_{org}$ als Bezeichnung gewählt.

Zum Zeitpunkt der vorliegenden Untersuchung lagen lediglich die POC-Flüsse der NB7 vor (E. Bauerfeind, Teilprojekt A1, unveröffentlichte Daten). Die daraus berechneten $\sum C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse sind in Abb. 4.3 über den Beprobungszeitraum dargestellt. Für alle Fallentiefen bildet sich ein saisonales Muster ab, das durch hohe Werte in den Monaten Juni-September geprägt ist. Dieses Muster entspricht etwa jenem der Alkenonflüsse, zeichnet sich jedoch durch eine geringere Diskrepanz zwischen den Maximal- und Minimalwerten aus. Die maximalen $\sum C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse liegen in allen Tiefen bei etwa 65-70 ppm, wohingegen die niedrigsten Verhältnisse in den beiden oberen Verankerungstiefen ca. 5 ppm und in der unteren Falle ca. 20 ppm betragen. Ferner sind die Unterschiede zwischen den Fallen geringer als bei den Alkenonflüssen.

Da im Folgenden ein Vergleich mit den Sedimenten an den Fallenpositionen angestrebt wird, sind für diese Kerne in Abb. 4.4 die $\sum C_{37:x}/C_{org}$ -Profile dargestellt. Alle Kerne zeigen eine Abnahme in $\sum C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnis vom obersten zum untersten Beprobungsintervall. Mit Ausnahme des Kerns M26/2 #478 sind ab einer Tiefe von etwa 3-5 cm keine signifikanten Variationen erkennbar. Dies ist in Abb. 4.4 durch die $\sum C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse angedeutet, die jeweils über den Tiefenbereich 5-10 cm gemittelt wurden. Beim Kern M26/2 #478 fällt ein Maximum im Beprobungsintervall 4-6 cm auf, daß durch erhöhte Alkenongehalte der entsprechenden Probe verursacht wird (vgl. Abb. 3.4). Der durch das Sedimentationsereignis

geprägte Kern M36/3 #246 zeichnet sich im Vergleich zu den übrigen Kernen durch etwa 50-fach höhere Werte an der Sedimentoberfläche aus.

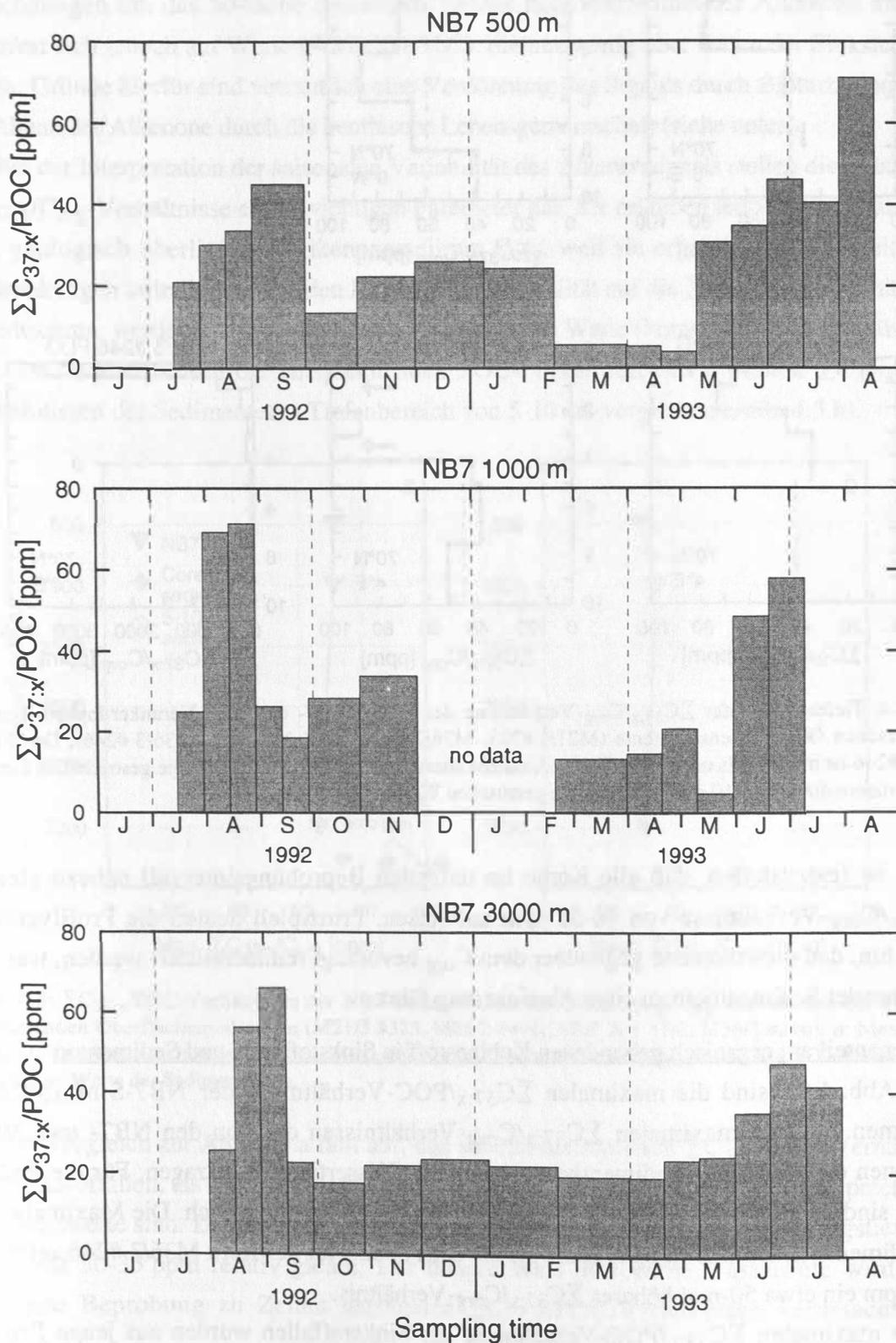


Abb. 4.3: An den NB7-Proben bestimmte $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse für die drei Verankerungstiefen über den Beprobungszeitraum Juli 1992 bis August 1993.

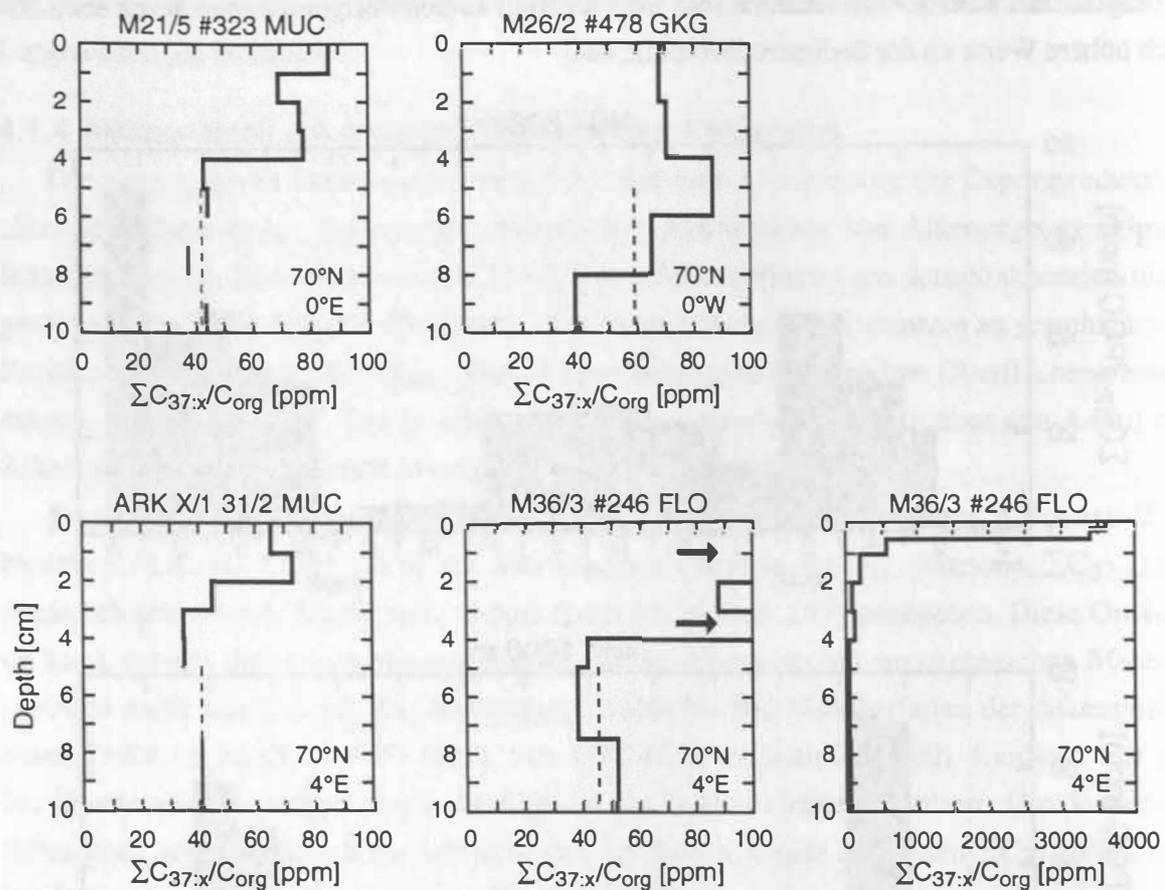


Abb. 4.4: Tiefenprofile der $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse der an den NB7- und NB8-Verankerungspositionen entnommenen Oberflächensedimente (M21/5 #323, M26/2 #478, ARK X/1 31/2, M36/3 #246). Der Kern M36/3 #246 ist mit jeweils unterschiedlichen Achsenskalierungen doppelt dargestellt. Die gestrichelten Linien repräsentieren die über 5-10 cm Sedimenttiefe gemittelten Werte.

Ferner ist festzustellen, daß alle Kerne im untersten Beprobungsintervall nahezu gleiche $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse von 40-50 ppm aufweisen. Prinzipiell deuten die Profilverläufe darauf hin, daß die Alkenone gegenüber dem C_{org} bevorzugt remineralisiert werden, was mit zunehmender Sedimenttiefe zu einer Abreicherung führt.

Alkenonanteil am organisch gebundenen Kohlenstoff in Sinkstoffallen und Sedimenten

In Abb. 4.5.a sind die maximalen $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse der NB7-Sinkstoffallen zusammen mit den maximalen $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnissen der von den NB7- und NB8-Positionen entnommenen Sedimentkerne gegen die Wassertiefe aufgetragen. Für die Fallenproben sind diese Werte mit ca. 65-70 ppm in allen Tiefen nahezu gleich. Die Maximalwerte der Sedimente sind um 5-15 ppm höher als die der Fallen. Nur der Kern M36/3 #246 zeigt mit 3600 ppm ein etwa 50-mal höheres $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnis.

Die maximalen $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse der Sinkstoffallen wurden aus jenen Proben ermittelt, welche auch die höchsten Alkenonflüsse aufweisen. Da diese fast identisch zu der maximalen AR_{alk} des Kerns M36/3 #246 sind (Abb. 4.2.a), ist zu vermuten, daß sich die

Alkenone im frischen Material einer Algenblüte beim Übergang vom Sinkbereich in den Sedimentbereich durch eine schnelle Remineralisation leicht abbaubarer organischer Verbindungen um das 50-fache anreichern. Dieses hohe Verhältnis der Alkenone am C_{org} reduziert sich jedoch auf Werte (ARK X/1 31/2), die nur wenig über denen der Sinkstoffallen liegen. Gründe hierfür sind vermutlich eine Verdünnung des Signals durch Bioturbation sowie ein Abbau der Alkenone durch die benthische Lebensgemeinschaft (siehe unten).

Bei der Interpretation der saisonalen Variabilität des Alkenonsignals stellen die maximalen $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse einen wichtigen Parameter dar. Sie erlauben jedoch keine Aussagen zum geologisch überlieferten Alkenonanteil am C_{org} , weil sie erheblichen jahreszeitlichen Schwankungen unterliegen. Um den Einfluß der Saisonalität auf die $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse zu reduzieren, werden daher die über ein Jahr gemittelten Werte (kumulative Alkenonflüsse aus Tab. 3.1 dividiert durch die entsprechenden POC-Flüsse) mit den mittleren $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnissen der Sedimente im Tiefenbereich von 5-10 cm verglichen (Abb. 4.5.b).

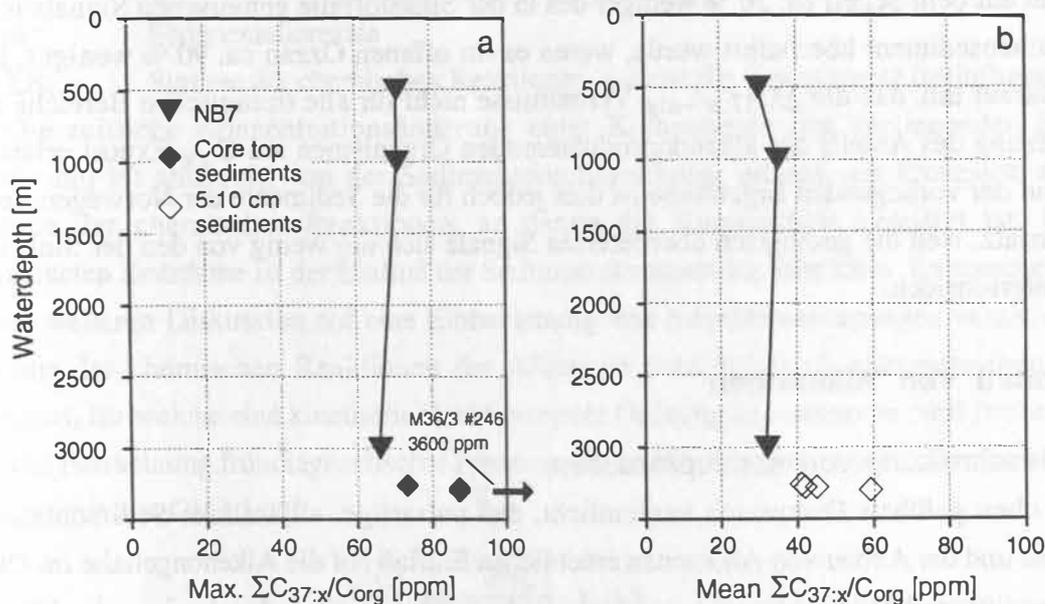


Abb. 4.5: $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse der NB7-Sinkstoffallen mit den $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse der korrespondierenden Oberflächensedimente (M21/5 #323, M26/2 #478, ARK X/1 31/2, M36/3 #246). a: Maximalwerte. b: Die über ein Jahr gemittelten Werte der Sinkstoffallen sowie die über das 5-10 cm Tiefenintervall gemittelten Werte der Sedimentkerne.

Im Vergleich zur Abb. 4.5.a fällt auf, daß sowohl die mittleren $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse der Sinkstoffallen, als auch jene der Sedimente um etwa 50 % niedriger als die entsprechenden Maximalwerte sind. Das mittlere $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnis ist in allen Verankerungstiefen der NB7 mit 30-35 ppm relativ gleich. Der höhere Wert in 1000 m Wassertiefe wird durch fehlende Beprobung zu Zeiten geringerer $\Sigma C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse verursacht (vgl. Abb. 4.3).

Die über den Tiefenbereich von 5-10 cm gemittelten $\Sigma C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse der Sedimente betragen etwa 40-45 ppm. Hier fällt der Kern M26/2 #478 mit ca. 60 ppm heraus,

weil im Beprobungsintervall 4-6 cm maximale $\sum C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse bestimmt wurden (vgl. Abb. 4.4). Wie bereits an den AR_{alk} beobachtet, ist das Sedimentationsereignis des Kerns M36/3 #246 in den tieferen Sedimentschichten nicht nachweisbar. Demnach werden im Tiefenbereich von 5-10 cm auch für diesen Parameter keinerlei saisonale Effekte mehr gemessen. Die Alkenonsignale dieser Tiefen sind daher mit hoher Wahrscheinlichkeit geologisch überlieferungsfähig.

Im Gegensatz zu den Akkumulationsraten der Alkenone werden die $\sum C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse der Sinkstofffallen offenbar besser geologisch überliefert. Die an dem Fallmaterial gemessenen $\sum C_{37:x}/POC$ -Verhältnisse sind in 5-10 cm Sedimenttiefe nur um etwa 25 % erhöht und zeigen geringe Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Entnahmepunkten der Sedimente.

Prahl et al. (1993) beschreiben beim Vergleich von Sinkstofffallen mit korrespondierenden Sedimenten im Bereich des nordöstlichen Pazifiks geringere $\sum C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse. Während auf dem Schelf ca. 20 % weniger des in der Sinkstofffalle gemessenen Signals in das Oberflächensediment überliefert wurde, waren es im offenen Ozean ca. 90 % weniger. Dies deutet darauf hin, daß die $\sum C_{37:x}/C_{org}$ -Verhältnisse nicht für alle ozeanischen Bereiche eine Abschätzung des Anteils der alkenonproduzierenden Organismen am C_{org} -Export erlauben. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist dies jedoch für die Sedimente der Norwegensee ein guter Ansatz, weil die geologisch überlieferten Signale sich nur wenig von den der Sinkstofffallen unterscheiden.

4.2 Abbau von Alkenonen

4.2.1 Beschreibung von Abbauprozessen

Die oben geführte Diskussion verdeutlicht, daß pulsartige, alljährliche Sedimentationsereignisse und der Abbau von Alkenonen erheblichen Einfluß auf die Alkenongehalte im Oberflächensediment haben. Alle untersuchten Sedimentkerne sind durch eine signifikante Verringerung der Alkenongehalte in den oberen 3-5 cm Zentimetern charakterisiert (Kap. 3.2). An diese Verringerung sind Zunahmen des U_{37}^K gekoppelt, die auf einen Temperaturanstieg, in der Größenordnung von 1.5-3 °C, hindeuten. Für den betrachteten Zeitraum (Sedimentationsraten von 2-15 cm/ka entsprechen Sedimentaltern von ca. 2500-330 Jahren in 5 cm Tiefe) spiegelt dieser Temperaturanstieg vermutlich nicht das Abbild der primär synthetisierten Alkenonbildungstemperatur wider. Messungen von $\delta^{18}O$ an Schalen planktischer Foraminiferen aus Oberflächensedimenten des untersuchten Arbeitsgebietes belegen für diese Sedimenttiefen keine temperaturbedingte Veränderung der Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung (Vogelsang, 1990; Andruleit, 1995; Erlenkeuser, persönliche Mitteilung). Zudem ist eine Temperaturabnahme mit steigender Kerntiefe zu erwarten, da die globalen Oberflächentemperaturen im Mittelalter niedriger waren ("Kleine Eiszeit", z.B. Imbrie & Imbrie, 1979) und es erst seit den letzten hundert Jahren zu einer verstärkten Erwärmung auf

der Erde kommt (Jones & Wigley, 1996). Es wird daher offensichtlich, daß die U_{37}^K -Gradienten in den Oberflächensedimenten nicht eine Temperaturänderung repräsentieren, sondern durch postsedimentäre Prozesse verursacht wurden, die der Frühdiagenese zugeordnet werden können.

Frühdiagenetische Vorgänge im Sediment können mathematisch folgendermaßen beschrieben werden (Berners, 1980, S. 14):

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2[C]}{\partial z^2} - \omega \frac{\partial[C]}{\partial z} + \sum R_i, \quad (4.1)$$

darin bedeuten:

[C] : Konzentration

t : Zeit

D_B : Bioturbater Diffusionskoeffizient (sedimentäre Durchmischung)

z : Sedimenttiefe

ω : Sedimentationsrate

$\sum R_i$: Summe der chemischen Reaktionen, welche die Komponente beeinflussen

Die zeitliche Konzentrationsänderung einer Komponente (im vorliegenden Fall die Alkenone) ist abhängig von der Sedimentdurchmischung, advektiven Prozessen und der Summe der chemischen Reaktionen, an denen die Komponente beteiligt ist. Für die betrachteten Zeiträume ist der Einfluß der Sedimentakkumulation sehr klein. Entsprechend wird in der weiteren Diskussion auf eine Einbeziehung von Advektionsvorgängen verzichtet. Die Summe der chemischen Reaktionen der Alkenone wird auf ihren enzymatischen Abbau reduziert, für welche eine kinetische Reaktion erster Ordnung angenommen wird (siehe unten). Für die Betrachtung frühdiagenetischer Prozesse, denen die Alkenone im Sediment unterliegen, folgt somit aus Gl. 4.1:

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2[C]}{\partial z^2} - k [C], \quad (4.2)$$

mit k als kinetische Reaktions- oder Zerfallskonstante, auf die im Weiteren detailliert eingegangen wird.

Die Zersetzung organischer Substanzen in marinen Sedimenten erfolgt in der Regel über Inkorporation oder Respiration durch die benthische Lebensgemeinschaft (Berners, 1980, Kap. 4). Im Bereich aerober Sedimente beeinflussen sowohl Mikroorganismen (Bakterien) als auch Meio- und Makrofauna (Foraminiferen, Nematoden etc.) den Abbau organischer Verbindungen, während in anaeroben Sedimenten nur Mikroorganismen in der Lage sind, Sauerstoff durch andere Elektronenakzeptoren (NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Mn^{4+} und CO_2) zu ersetzen (Karl, 1982). Die weitaus größte Bedeutung für diagenetische Prozesse hat jedoch der mikrobielle Abbau organischer Substanz (Berners, 1980, Kap. 4).

Der Mechanismus mikrobieller Abbaureaktionen ist sehr komplex und wird über enzymatische und/oder biologisch katalysierte Reaktionen gesteuert, die im Detail bisher wenig aufgeklärt sind. Im Allgemeinen werden daher mikrobielle Stoffumsetzungen durch die Michaelis-Menten Kinetik beschrieben (z.B. Dixon & Webb, 1964; Cornish-Bowden, 1976), nach der die zeitliche Änderung der Abbaurrate einer Substanz von deren Konzentration, der maximalen Reaktionsrate bei Enzymsättigung sowie der Michaeliskonstante bestimmt wird. Im Fall des mikrobiellen Abbaus von Alkenonen, als auch von vielen anderen organischen Komponenten im Sediment, sind weder die maximalen Reaktionsraten bei Enzymsättigung noch die Michaeliskonstanten bekannt. Dementsprechend wird in vereinfachender Weise eine konstante Abbaurrate angenommen (Berner, 1980, S. 86). Somit ergibt sich eine Reaktion erster Ordnung, welche die zeitliche Abnahme der Konzentration $[C]_t$ einer Substanz als das Produkt deren Konzentration und der Reaktionskonstanten k beschreibt (z.B. Atkins, 1987, S. 693):

$$\frac{d[C]_t}{dt} = -k [C]_t \quad (4.3)$$

Mit der Anfangskonzentration $[C]_0$ zum Zeitpunkt $t = 0$, verdeutlicht die Lösung dieser Differentialgleichung, daß die Konzentration exponentiell mit der Zeit abnimmt, wobei die Abbaurrate von k abhängt und mit zunehmender Zeit sinkt:

$$[C]_t = [C]_0 e^{-kt} \quad (4.4)$$

Diese vereinfachte Darstellung enzymatischer Stoffumsetzungen wird zur Abschätzung der Abbauraten organischer Stoffklassen oder Verbindungen in Sedimenten eingesetzt (Sun et al., 1991 für Chlorophyll *a*; Canuel & Martens, 1996 für Fettsäuren, Sterole und Kohlenwasserstoffe). Für die gesamte Stoffgruppe der Alkenone (C_{37} - C_{39} Alkenone) und Alkenoate (C_{36} - C_{37} Alkenoate) konnten für Oberflächensedimente (0-3 cm) des östlichen Atlantiks Abbauraten von 0.034/a (bei $61^\circ N$), 0.001/a ($48^\circ N$) und 0.11/a ($32^\circ N$) bestimmt werden (Madureira, 1994). Bei dieser Untersuchung wurde jedoch keine weitere Differenzierung der Abbauraten der einzelnen Komponenten durchgeführt.

Eine Anwendung von Gl. 4.4 auf biologische Prozesse ist allerdings problematisch, da sich eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme ergibt, die asymptotisch gegen Null strebt. Für viele organische Verbindungen ist dies sehr unrealistisch. Beispielsweise wurden Alkenone in Sedimenten der oberen Unterkreide nachgewiesen (Farrimond et al., 1986), was aufgrund der von Madureira (1990) bestimmten Zerfallskonstanten der Alkenone nicht möglich wäre. Um organische Verbindungen über lange geologische Zeiträume in Sedimenten zu überliefern, werden verschiedene Mechanismen diskutiert, die einen kontinuierlichen mikrobiellen Abbau verhindern: Durch Kompaktion des Sediments vermindert sich mit zunehmender Tiefe die Beweglichkeit der Mikroorganismen. Zudem verringert sich mit der Sedimenttiefe der Anteil des leicht abbaubaren organischen Material, was mit einer Abnahme der enzymatischen

Aktivität einhergeht (Köster, 1992; Meyer-Reil & Köster 1992, Boetius & Lochte, 1994). Als Rückkoppelung dieser Prozesse sinkt mit zunehmender Sedimenttiefe die Bakterienhäufigkeit (z.B. Deming & Baross, 1993). Die Adsorption organischer Verbindungen an Korngrenzflächen (z.B. Lee, 1994; Keil et al., 1994) ist ein weiterer Faktor, welcher die Verfügbarkeit organischen Materials für einen enzymatischen Abbau verhindern kann. Ein Wechsel im Redoxregime von aerob zu anaerob kann für einige Verbindungen ebenfalls einen reduzierten Abbau bewirken. Beispielsweise haben Teece et al. (1994) für den mikrobiellen Abbau der Alkenone (C_{37:2} & C_{37:3}) eine Reduktion der Abbauraten von ca. 50 % zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen beobachtet. Ferner besteht die Möglichkeit, daß bereits die in der Zellmembran eingekapselten Verbindungen vor einem mikrobiellen Abbau geschützt sind (Eglington, persönliche Mitteilung).

Somit erfordert die mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik erster Ordnung eine vom Mechanismus unabhängige Modifikation, wonach die Konzentration einer Substanz nicht gegen Null, sondern gegen einen Endwert [C]_∞ strebt:

$$[C]_t = ([C]_0 - [C]_{\infty}) e^{-kt} + [C]_{\infty} \quad (4.5)$$

Der Endwert entspricht der Konzentration, unterhalb der kein enzymatischer Abbau mehr erfolgt. Diese Endwertkonzentration einer Verbindung wird somit geologisch überliefert, sofern keine chemischen oder physikalischen Prozesse eine weitere Zersetzung bewirken.

Das in Gl. 4.5 vorgeschlagene Modell ist für die Beschreibung frühdiagenetischer Abbauprozesse nicht für alle organischen Verbindungen gleichermaßen anwendbar. So werden beispielsweise Chlorophyll *a* und andere photosynthetisch aktive Pigmente bereits in den oberen Sedimentschichten vollständig mikrobiell abgebaut (z.B. Hendry et al., 1987; Peeken, persönliche Mitteilung), so daß in diesem Fall Gl. 4.4 ein besserer Modellansatz ist. Weil Alkenone jedoch geologisch überliefert werden, ist in dieser Arbeit für die Beschreibung ihrer Abbauraten die modifizierte Form der Reaktionskinetik erster Ordnung (Gl. 4.5) angewendet worden.

4.2.2 Abschätzung mikrobiell bedingter Zerfallskonstanten von Alkenonen

Bisherige Studien belegen eine signifikante, durch diagenetische Prozesse gesteuerte, Abnahme von Alkenonen in Sedimenten. Sie weisen aber auf keine damit gekoppelte Veränderung des U₃₇^K hin (Prah et al, 1989; Teece et al., 1994; Madureira et al., 1995; Conte et al., 1995; Parkes et al., 1996). Eine diagenetisch bedingte Modifizierung des U₃₇^K ist aus reaktionskinetischen Überlegungen aber durchaus denkbar. Bei einem mikrobiellen Abbau werden Enzyme bevorzugt mit den funktionellen Gruppen einer Verbindung reagieren, wie beispielsweise die Carbonylgruppe und die Doppelbindungen der Alkenone.

Die Carbonylgruppe repräsentiert im Alkenonmolekül die labilste Stelle (Bindungsenergie der C=O Bindung: 740 kJ/mol, Bindungsenergie der C=C Bindung: 594 kJ/mol; z.B. Beyer & Walter, 1981). Daher ist eine enzymatische Reaktion unter Beteiligung dieser funktionellen

Gruppe am wahrscheinlichsten. Deren stereochemische Umgebung ist jedoch in allen C₃₇ Alkenonen identisch (de Leeuw et al., 1980; Volkman et al., 1980a, b; Rechka & Maxwell, 1988a, b) und wird deshalb bei einem Abbau nicht zur Veränderung der primären Alkenonverhältnisse führen.

Erfolgt ein Alkenonabbau über eine Reaktion an der Doppelbindung, müssen Unterschiede in den Abbauraten der verschiedenen Alkenone resultieren. In diesem Fall bestimmen die Anzahl und die Positionen der im Molekül vorhandenen Doppelbindungen die Geschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion. Die Abbauraten der zwei- und dreifach ungesättigten Ketone sollten sich im Vergleich zum vierfach ungesättigten Keton wenig voneinander unterscheiden. Die zusätzliche Doppelbindung wird beim C_{37:3} zwischen der Carbonylgruppe und den bereits vorhandenen Doppelbindungen eingebaut (8E) und ist somit relativ gut vor einem enzymatischen Angriff geschützt. Beim C_{37:4} erfolgt der Einbau der vierten Doppelbindung jedoch in der ω-Position (29E, vgl. Abb. 1.1), die bei enzymatischen Reaktionen bevorzugt angegriffen werden kann (Cornish-Bowden, 1976). Somit kann das vierfach ungesättigte Keton schneller zerstört werden als die zwei- und dreifach ungesättigten Verbindungen.

Um zu klären, inwiefern sich die C₃₇ Alkenone entsprechend dem Grad ihrer Un- gesättigung unterschiedlich schnell abbauen, wurden Abbauxperimente durchgeführt, in denen (1) Wasser und (2) Sediment mit Kulturen von *E. huxleyi* inkubiert und der zeitliche Verlauf der Alkenonkonzentrationen bestimmt wurde (Kap. 2.6).

Abbau von Alkenonen im Wasser

Die während des wassergestützten Abbauxperiments gemessenen Alkenonkonzentrationen und U₃₇^K-Werte sind in Abb. 4.6 dargestellt. Im Verlauf des Experiments nahmen die Alkenonkonzentrationen kontinuierlich ab (Abb. 4.6, oben). Mit dieser Konzentrationsabnahme ging eine stetige Zunahme des U₃₇^K (Abb. 4.6, unten) von 0.23 zu Beginn des Experiments bis auf 0.29 nach 32 Tagen einher. Unter den gewählten Laborbedingungen (18 °C, wäßrige Lösung) bewirkte der mikrobielle Abbau der Alkenone eine Veränderung des primären U₃₇^K-Signals zu höheren Werten, was im vorliegenden Fall einem scheinbaren Anstieg der aus dem U₃₇^K berechneten Temperatur (Gl 2.5) von etwa 1.8 °C entspricht.

Die gemessenen Konzentrationsverläufe lassen nicht erkennen, ob der mikrobielle Abbau ab einer bestimmten Konzentration zum Erliegen gekommen wäre. Teilweise können Alkenone aber in der Zellmembran eingekapselt und somit vor einem mikrobiellen Abbau geschützt werden (Eglington, persönliche Mitteilung). Daher wurde für die jeweiligen Alkenone das modifizierte Modell einer kinetischen Reaktion erster Ordnung (Gl. 4.5) an die Meßwerte angepaßt (Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach dem Levenberg-Marquart Verfahren, z.B. Press et al., 1992), um die Zerfallskonstanten der Alkenone abzuschätzen. Obwohl weder Anfangs- noch Endkonzentrationen als Konstanten vorgegeben wurden, zeigen die erhaltenen Funktionen, daß die Meßwerte sehr gut durch das Modell beschrieben werden können

(Abb. 4.6). Die ermittelten Zerfallskonstanten der Alkenone verhalten sich proportional zum Grad ihrer Untersättigung und betragen:

$$k(C_{37:2}) = 0.0659/d, \quad k(C_{37:3}) = 0.0676/d \quad \text{und} \quad k(C_{37:4}) = 0.0794/d$$

Eine aus diesen Werten gemittelte Zerfallskonstante $k(C_{37:x})$ beträgt etwa 0.071/d. Die dazugehörigen Halbwertszeiten von ca. 8 ($C_{37:4}$) bis 11 ($C_{37:2}$) Tagen bedeuten, daß unter den gewählten Laborbedingungen die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Alkenone in weniger als zwei Wochen mikrobiell abgebaut wurden. Die für die jeweiligen Alkenone erhaltenen

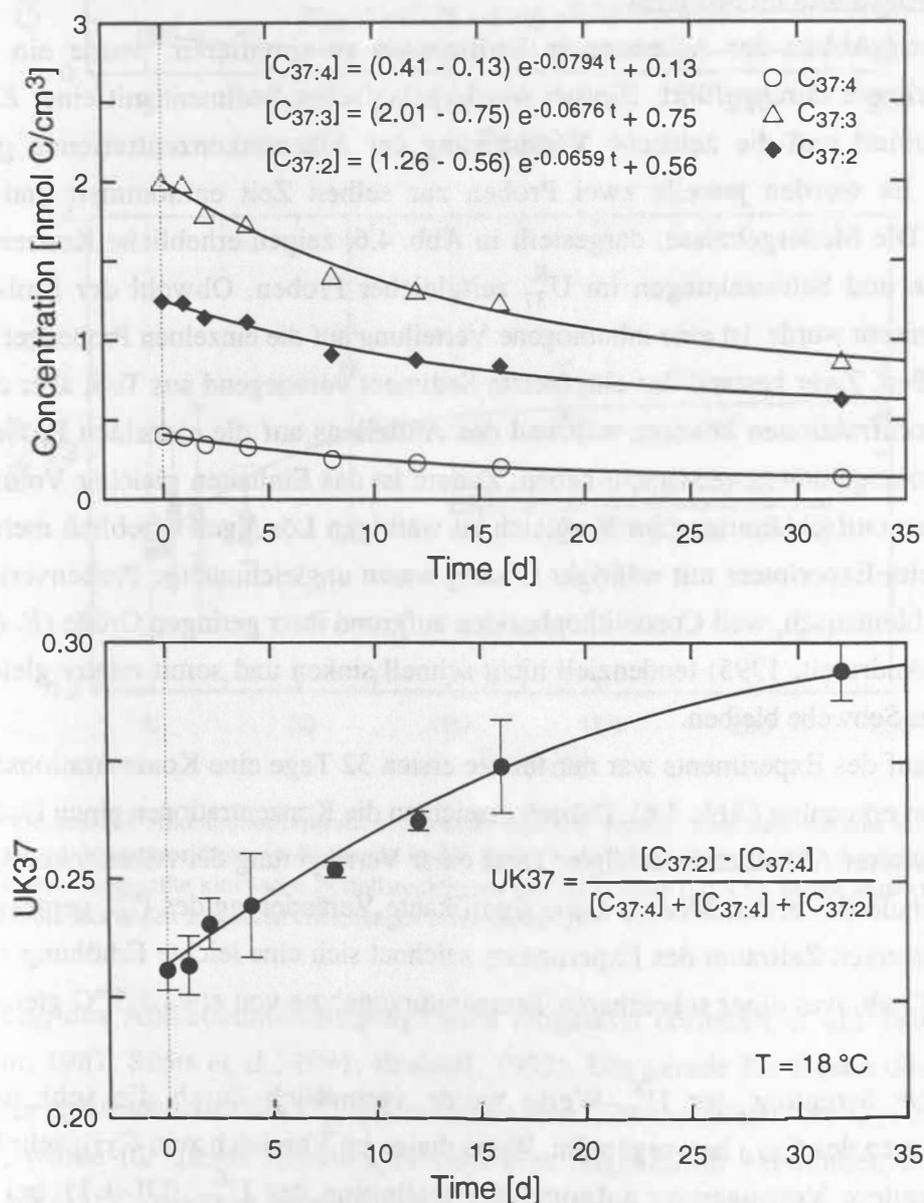


Abb. 4.6: Gemessene Alkenonkonzentrationen (oben) und U_{37}^K (unten) über den Verlauf eines bei 18 °C durchgeführten Abbauxperiments in wäßriger Lösung. In der oberen Abbildung entsprechen die dargestellten Kurven an die Meßdaten angepaßte kinetische Zerfallsreaktionen erster Ordnung (Gl 4.5). In der unteren Abbildung repräsentiert die Kurve den aus diesen Gleichungen berechneten U_{37}^K .

Endwertkonzentrationen zeigen, daß nach 32 Tagen bereits 95 % ($C_{37:4}$) bis 90 % ($C_{37:2}$) der mikrobiell abbaubaren Alkenone zersetzt wurden.

Um die Zerfallskonstanten besser miteinander vergleichen zu können, wurden diese auf das $C_{37:2}$ normiert [$k(C_{37:2}) = 1$]. Das Verhältnis der Zerfallskonstanten zueinander ist folglich:

$$k(C_{37:2}) : k(C_{37:3}) : k(C_{37:4}) = 1 : 1.03 : 1.20$$

Im wassergestützten Experiment wurde das vierfach ungesättigte Keton also 1.2 mal schneller abgebaut als das zweifach ungesättigte, was eine Bestätigung der eingangs erwähnten Überlegungen der relativen Abbaubarkeit ist.

Abbau von Alkenonen im Sediment

Um einen Abbau der Alkenone in Sedimenten zu simulieren, wurde ein weiteres Abbauphänomen durchgeführt. Hierbei wurde pelagisches Sediment mit einer *E. huxleyi* Kultur inkubiert und die zeitliche Veränderung der Alkenonkonzentrationen gemessen (Kap. 2.6). Es wurden jeweils zwei Proben zur selben Zeit entnommen und parallel untersucht. Die Meßergebnisse, dargestellt in Abb. 4.6, zeigen erhebliche Konzentrationsunterschiede und Schwankungen in U_{37}^K zeitgleicher Proben. Obwohl der Probenansatz intensiv gemischt wurde, ist eine inhomogene Verteilung auf die einzelnen Probengefäße nicht auszuschließen. Zwar bestand das eingesetzte Sediment vorwiegend aus Ton, aber die etwas größeren Kornfraktionen könnten während des Aufteilens auf die einzelnen Probengefäße geringe Inhomogenitäten verursacht haben. Zudem ist das Einhalten gleicher Volumina bei einer Sedimentaufschlammung im Vergleich zu wäßrigen Lösungen erheblich mehr fehlerbehaftet. Beim Experiment mit wäßriger Lösung waren ungleichmäßige Probenverteilungen weniger problematisch, weil Coccolithophoriden aufgrund ihrer geringen Größe (*E. huxleyi* < 5 µm; z.B. Andrúleit, 1995) tendenziell nicht schnell sinken und somit relativ gleichmäßig verteilt in der Schwebelage bleiben.

Im Verlauf des Experiments war nur für die ersten 32 Tage eine Konzentrationsabnahme der Alkenone erkennbar (Abb. 4.6). Danach erreichten die Konzentrationen einen Endwert, ab dem kein weiterer Abbau mehr erfolgte. Trotz einer Verringerung der Alkenonkonzentration wurde innerhalb des ersten Monats keine signifikante Veränderung des U_{37}^K gemessen. Erst über den gesamten Zeitraum des Experiments zeichnet sich eine leichte Erhöhung von etwa 0.27 auf 0.32 ab, was einer scheinbaren Temperaturzunahme von etwa 1.5 °C gleichkommt (Gl. 2.5).

Die hohe Streuung der U_{37}^K -Werte wurde vermutlich durch die sehr niedrigen Konzentrationen des $C_{37:4}$ hervorgerufen. Wenn dieses im Vergleich zum $C_{37:2}$ sehr klein ist, fällt eine weitere Verringerung aufgrund der Definition des U_{37}^K (Gl. 1.1) bei dessen Berechnung kaum ins Gewicht. Weil das $C_{37:4}$ je nach geographischer Region bei Alkenonbildungstemperaturen oberhalb von 8-15 °C für die Berechnung des U_{37}^K keine Bedeutung mehr hat, wird für diese Bereiche des Weltozeans der U_{37}^K (ohne $C_{37:4}$, Gl. 1.2) zur

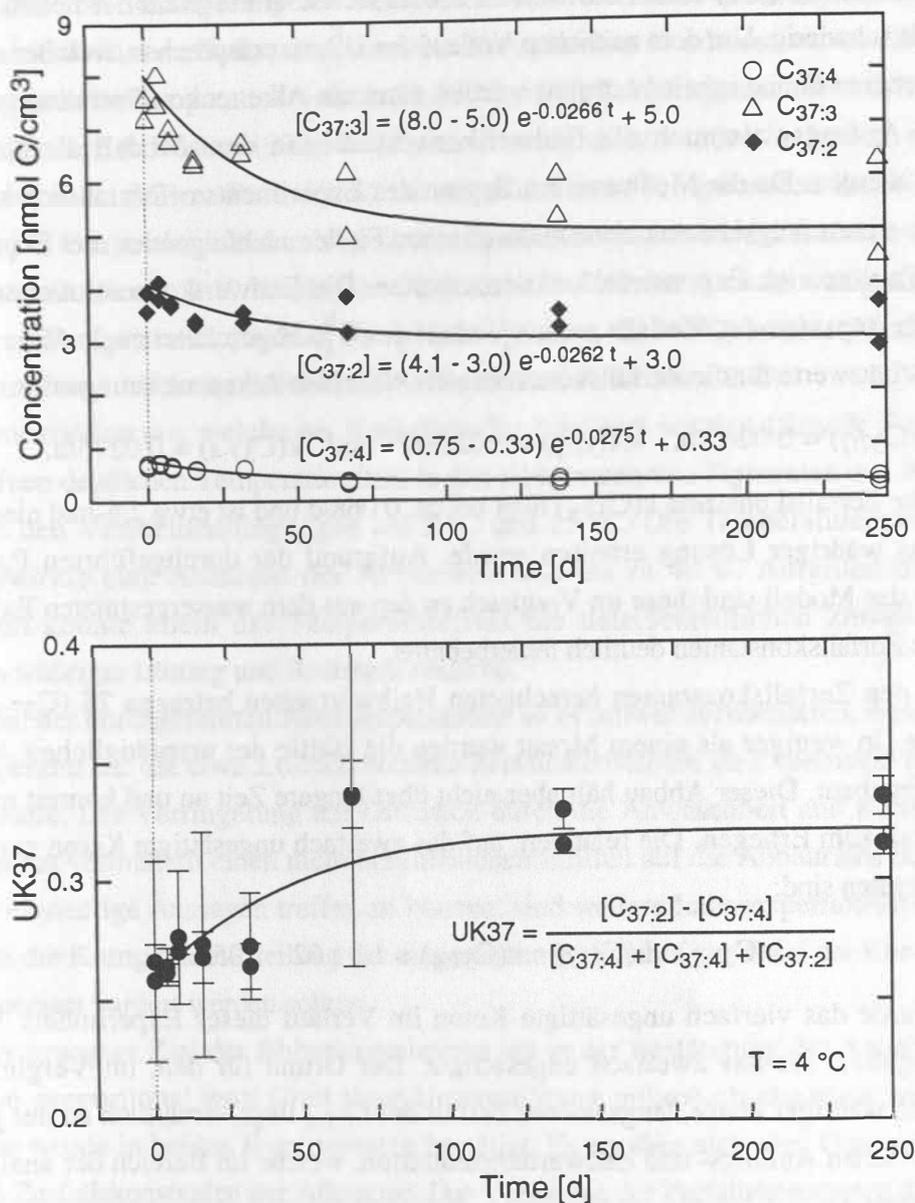


Abb. 4.7: Gemessene Alkenonkonzentrationen (oben) und U_{37}^K (unten) über den Verlauf eines bei 4 °C durchgeführten Abbauxperiments im Sediment. In der oberen Abbildung entsprechen die dargestellten Kurven an die Meßdaten angepaßte kinetische Zerfallsreaktionen erster Ordnung (Gl 4.5). In der unteren Abbildung repräsentiert die Kurve den aus diesen Gleichungen berechneten U_{37}^K .

Berechnung des Alkenonuntersättigungsindex eingesetzt (Brassell et al., 1986, Prahl & Wakeham, 1987, Sikes et al., 1991; Brassell, 1993). Um gerade für diesen oberen Grenzbereich der Anwendbarkeit des U_{37}^K Erkenntnisse über die Abbauraten der C_{37} Alkenone zu erhalten, wurde für dieses Abbauxperiment eine Algenkultur verwendet, die bei einer Temperatur (15 °C) gehältert wurde, bei der das $C_{37:4}$ nur noch eine sehr untergeordnete Rolle für die Berechnung des U_{37}^K spielt.

Bei diesem Experiment strebten die Alkenonkonzentrationen gegen einen Endwert und folgen demnach dem modifizierten Modell einer Reaktion erster Ordnung nach Gl. 4.5. Die

Anpassung der Meßergebnisse an das Modell erwies sich aber aufgrund der hohen Streuung der Daten als schwierig. Um dem zeitlichen Verlauf des U_{37}^K zu entsprechen, welcher analytisch mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden kann als Alkenonkonzentrationen, mußten sowohl die Anfangs- als auch die Endwertkonzentrationen dem Modell als Konstanten vorgegeben werden. Da die Meßwerte am Beginn des Experiments offensichtlich zu niedrig sind, wurden die Anfangskonzentrationen durch einen Fit der nachfolgenden drei Beprobungen (4. bis 16. Tag) an eine Exponentialfunktion erhalten. Die Endwertkonzentrationen wurden iterativ durch Anpassen des Modells an den Verlauf des U_{37}^K abgeschätzt (vgl. Abb. 4.7). Die erhaltenen Schätzwerte für die Zerfallskonstanten der einzelnen Alkenone betragen:

$$k(C_{37:2}) = 0.0262/d, \quad k(C_{37:3}) = 0.0266/d \quad \text{und} \quad k(C_{37:4}) = 0.0275/d.$$

Die gemittelte Zerfallskonstante $k(C_{37:x})$ liegt bei ca. 0.068/d und ist etwa 2.6-mal niedriger als jene, die aus wäßriger Lösung erhalten wurde. Aufgrund der durchgeführten Parameterangaben an das Modell sind diese im Vergleich zu den aus dem wassergestützten Experiment gewonnenen Zerfallskonstanten deutlich fehlerbehaftet.

Die aus den Zerfallskonstanten berechneten Halbwertzeiten betragen 25 ($C_{37:4}$) bis 27 ($C_{37:2}$) Tage. In weniger als einem Monat wurden die Hälfte der ursprünglichen Alkenone mikrobiell abgebaut. Dieser Abbau hält aber nicht über längere Zeit an und kommt nach etwa 1.5-2 Monaten zum Erliegen. Die relativen, auf das zweifach ungesättigte Keton normierten, Zerfallskonstanten sind:

$$k(C_{37:2}) : k(C_{37:3}) : k(C_{37:4}) = 1 : 1.02 : 1.05.$$

Demnach wurde das vierfach ungesättigte Keton im Verlauf dieses Experiments 1.05 mal schneller abgebaut als das zweifach ungesättigte. Der Grund für den, im Vergleich zum Experiment in wäßriger Phase, langsameren Zerfall des $C_{37:4}$ liegt vermutlich an der geringen Differenz zwischen Anfangs- und Endwertkonzentration, welche im Bereich der analytischen Meßunsicherheit ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Abbauxperimente

Die durchgeführten Laborexperimente deuten darauf hin, daß die C_{37} Alkenone proportional zum Grad ihrer Untersättigung abgebaut werden. Die ermittelten Zerfallskonstanten belegen einen wesentlich schnelleren Abbau des vierfach ungesättigten Ketons. Desweiteren zeigte sich, daß zwischen den wasser- und sedimentgestützten Experimenten Unterschiede in den Abbauraten der Alkenone bestehen. Im Vergleich zur wäßrigen Lösung erfolgt ein Alkenonabbau im Sediment langsamer. Dies kann im vorliegenden Fall zwei Ursachen haben: (1) Die Versuchstemperaturen waren im Sediment niedriger als in der wäßrigen Lösung, und (2) die Diffusion und damit die Verfügbarkeit der organischen Substanz war für die Bakterien durch die Kompaktion des Sediments erheblich reduziert.

Die Reaktionskonstanten stehen über die Arrhenius-Beziehung (vgl. Atkins, 1987, S. 699) mit der Reaktionstemperatur in Beziehung. In der Regel halbiert sich die Reaktionsge-

schwindigkeit bei Reduzierung der Temperatur um 10 °C. Für den enzymatischen Abbau organischer Substanz in Sedimenten aus dem Europäischen Nordmeer wurde die Arrhenius-Beziehung nur für Temperaturen oberhalb 20 °C durch Laborexperimente bestätigt (Köster, 1992; Meyer-Reil & Köster, 1992). Bei diesen Experimenten wurden Sedimente mit farbigen Modellsubstraten (Meyer-Reil, 1986) bei verschiedenen Temperaturen inkubiert und die hydrolytische Enzymaktivität durch Bestimmung des Abbaus der Modellsubstrate ermittelt. Im Temperaturbereich von 0-10 °C stieg die enzymatische Aktivität nur sehr wenig an, führte aber bei höheren Temperaturen (bis zum Temperaturoptimum bei 46 °C) zu einer Verdoppelung je 10 °C Temperaturerhöhung (Köster, 1992; Meyer-Reil & Köster, 1992).

Abbauexperimente, welche an Kotballen durchgeführt wurden (Roy & Poulet, 1990), zeigten einen deutlichen Temperatureffekt in den Abbauraten von Pigmenten und Aminosäuren zwischen den Versuchsbedingungen bei 5 °C und 15 °C. Die Temperaturerniedrigung um 10 °C bewirkte eine Abnahme der Abbauraten von bis zu 40 %. Aufgrund dieser Untersuchungen könnte allein der Temperatureffekt die unterschiedlichen Zerfallskonstanten zwischen wäßriger Lösung und Sediment erklären.

Im Fall der durchgeführten Abbauexperimente ist es schwer abzuschätzen, welchen Einfluß die Temperatur auf die etwa 2.6-fach höheren Zerfallskonstanten im Experiment der wäßrigen Lösung hatte. Die Verringerung der Diffusion durch die Anwesenheit und Kompaktion von Sediment hat vermutlich einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Abbauraten der Alkenone. Um hier eindeutige Aussagen treffen zu können, sind weitere Laborexperimente erforderlich, bei denen die Korngrößenverteilung des eingesetzten Sediments, der Grad der Kompaktion und die Temperatur variiert werden sollten.

Das vorrangige Ziel der Abbauexperimente lag in der Bestätigung der Annahme, daß die Alkenone proportional zum Grad ihrer Untersättigung mikrobiell abgebaut werden. Diese Annahme wurde in beiden Experimenten bestätigt. Es ergaben sich aber Unterschiede in den relativen Zerfallskonstanten der Alkenone. Das Verhältnis der Zerfallskonstanten des C_{37:3} zum C_{37:2} war in beiden Experimenten etwa gleich. Jedoch wurde das C_{37:4} in wäßriger Lösung etwa 1.2 mal schneller abgebaut als das C_{37:2}, während dieser Faktor im Sediment nur 1.05 betrug. Die Konzentrationen des C_{37:4} lagen im sedimentgestützten Experiment wenig über dem Endwert für einen mikrobiellen Abbau, was eine analytische Meßunsicherheit zur Folge hat. Deshalb wird das Experiment der wäßrigen Lösung eher einer realistischen Abschätzung der relativen Zerfallskonstanten der C₃₇ Alkenone entsprechen. Die aus diesem Experiment erhaltenen relativen Zerfallskonstanten der C₃₇ Alkenone stimmen außerdem relativ gut mit der Modellierung des fröhdiagenetischen Alkenonabbaus am Sedimentkern ARK X/1 31/2 überein, für welchen das Verhältnis der Zerfallskonstanten mit $k(C_{37:2}) : k(C_{37:3}) : k(C_{37:4}) = 1 : 1.01 : 1.3$ bestimmt wurde (Flügge & Schulz, 1995).

Die ermittelten Zerfallskonstanten sind 70- bis 25000-fach höher als jene, die Madureira (1994) für die Stoffgruppe der Alkenone und Alkenoate aus natürlichen Sedimenten des

östlichen Atlantiks bestimmt hat. Eine Ursache hierfür sind zum Teil die unterschiedlichen Modellansätze. Modelle nach Gl. 4.4 tendieren in der Regel zu niedrigeren Zerfallskonstanten für denselben Datensatz, weil die gefittete Funktion eine geringere Krümmung als jene nach Gl. 4.5 hat.

Die Untersuchungen zu den Alkenonflüssen haben gezeigt, daß die Alkenone nahezu unverändert aus dem Sinkbereich in das Oberflächensediment gelangen. Aufgrund der Ergebnisse der Abbauxperimente wäre dies nicht zu erwarten. Die Halbwertzeiten der Alkenone wurden mit ca. 8-27 Tagen bestimmt. Da dies etwa jener Zeit entspricht, die Phytodetritus braucht, um aus dem Sinkbereich zum Meeresboden zu gelangen (Carder et al., 1982; Graf, 1989), sollte die Alkenonakkumulation beim Erreichen des Oberflächensediments wenigstens um die Hälfte niedriger sein als die an den Sinkstoffallen gemessenen Alkenonflüsse.

Im Vergleich zum POC-Fluß ergab sich eine etwa 50-fache Anreicherung der Alkenone beim Übergang vom Sink- zum Sedimentbereich. Daher wird ein erheblicher Teil des organischen Materials aus einem Sedimentationsereignis relativ zu den Alkenonen bevorzugt abgebaut. Eine Ursache für diese scheinbare Resistenz der Alkenone gegen bevorzugten Abbau wird mit der sterischen Konfiguration der Doppelbindungen erklärt (Maxwell & Rechka, 1988b; Bradshaw & Eglington, 1993). In der Natur kommen vorwiegend *cis*-konfigurierte Verbindungen vor. An diesen werden bevorzugt Enzymreaktionen erfolgen. *Trans*-konfigurierte Verbindungen, wie Alkenone (Maxwell & Rechka, 1988a, b), werden daher erst enzymatisch abgebaut, wenn sich der Vorrat an *cis*-konfigurierten Verbindungen verringert hat. Im Experiment wurde den Mikroorganismen nur ein hoher Anteil an *trans*-konfigurierten Verbindungen als Nahrung zur Verfügung gestellt. Durch diese Einschränkung im Nahrungsangebot wurden die Alkenone vermutlich erheblich schneller mikrobiell abgebaut.

Schließlich ist zu bedenken, daß eine Reaktion erster Ordnung, oder eine modifizierte Form davon, die Kinetik mikrobieller Abbaureaktionen nur annäherungsweise beschreiben kann. Bei der experimentellen Bestimmung der Zerfallskonstanten konnte nicht berücksichtigt werden, inwiefern sich die Anzahl und Zusammensetzung der für den Abbau erforderlichen Enzyme im Verlauf der Experimente verändert hat. Hier eröffnet sich noch ein weites Feld für zukünftige Forschungen, da die alkenonabbauenden Enzyme bisher nicht bekannt sind.

4.3 Temperaturabhängigkeit des U_{37}^K in der Norwegischen See

Im abschließenden Abschnitt wird aufgezeigt, inwieweit der U_{37}^K in der Norwegensee die Alkenonbildungstemperaturen der photischen Schicht abbildet und in welchem Ausmaß dieses Temperatursignal geologisch überliefert wird.

4.3.1 U_{37}^K oder $U_{37}^{K'}$?

Gegenwärtig existieren zwei Definitionen des Grades der Untersättigung der C_{37} Alkenone, die sich darin unterscheiden, ob das $C_{37:4}$ bei der Berechnung mit einbezogen wird (U_{37}^K ,

Gl. 1.1) oder nicht ($U_{37}^{K'}$, Gl. 1.2; Brassell et al., 1986; Prahl und Wakeham, 1987). Obwohl Hälterungsexperimente mit verschiedenen Coccolithoporidenarten (Marlowe et al., 1984; Prahl & Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988; Conte et al., 1995) eine Synthese des $C_{37:4}$ bis Temperaturen von 15 °C und mehr belegen, finden sich im Sediment erst bei deutlich niedrigeren Alkenonbildungstemperaturen signifikante Mengen (Brassell et al., 1986; Freeman & Wakeham, 1992; Brassell, 1993; Sikes & Volkman, 1993; Rosell-Mele et al., 1994).

Eine Gegenüberstellung der in dieser Arbeit gemessenen $U_{37}^{K'}$ - und U_{37}^K -Werte (Abb. 4.8) dokumentiert eine Korrelation beider Parameter. Nur bei den Sedimentproben der NB7-Position (M21/5 #323 & M26/2 #478) zeichnet sich eine etwas abweichende Beziehung zwischen $U_{37}^{K'}$ und U_{37}^K ab, die vermutlich durch bodennahen Lateraltransport (vgl. Kohly, 1994; Schröder-Ritzrau, 1995; Andrulleit, 1995) verursacht wurde. Im Vergleich zu den Sedimenten ist die Streuung bei den Sinkstofffallen gering. Der Zusammenhang zwischen $U_{37}^{K'}$ und U_{37}^K ist in guter Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen (Rosell-Mele, 1994; Rosell-Mele et al., 1994); basiert im vorliegenden Fall jedoch auf einem deutlich größeren Datensatz. Die Abbildung zeigt ferner, daß die untersuchten Proben einen Bereich von ca. 0.25 $U_{37}^{K'}$ -Einheiten bzw. 0.45 U_{37}^K -Einheiten umfassen. Dies bedeutet, daß der U_{37}^K für den Temperaturbereich, den diese Daten repräsentieren, einen 1.8-mal größeren Wertebereich erfaßt als der $U_{37}^{K'}$.

Die Gründe für die Alkenonsynthese sind nicht bekannt. Es wird vermutet, daß die Alkenone zur Steuerung der Membranfluidität eingesetzt werden (Prahl et al., 1988; Rechka & Maxwell, 1988a; Eglinton, persönliche Mitteilung). Um die Außenhaut der Zelle bei sinkenden Temperaturen beweglich zu halten, werden verstärkt höher ungesättigte Ketone

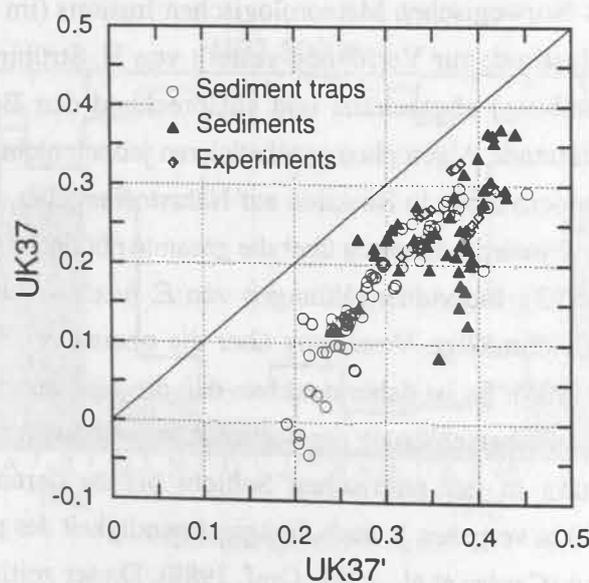


Abb. 4.8: Vergleich von $U_{37}^{K'}$ und U_{37}^K für die untersuchten Proben. Die durchgezogene Linie gibt das 1:1-Verhältnis an.

synthetisiert. Die Mechanismen dafür sind jedoch in keinsten Weise bekannt. Wegen dieser ungeklärten Kontrollmechanismen der Alkenonsynthese bedeutet jedoch der Verzicht des $C_{37:4}$ bei der Betrachtung der Alkenonbildungstemperatur eine nicht gerechtfertigte Vereinfachung und folglich eine Informationseinbuße. Speziell bei niedrigen Temperaturen ($T < 5-8\text{ }^{\circ}\text{C}$) zeigt der U_{37}^K im Gegensatz zum U_{37}^K keine Temperaturabhängigkeit mehr (Brassell, 1993; Conte & Eglington, 1993; Rosell-Mele, 1994). Dagegen ist die Streuung der U_{37}^K -Werte vermutlich nur auf einen schnelleren mikrobiellen Abbau des $C_{37:4}$ im Vergleich zum $C_{37:2}$ zurückzuführen. Bei einer Reduzierung des durch mikrobiellen Abbau bedingten Effekts auf den U_{37}^K , beispielsweise durch sorgfältige Auswahl der betrachteten Proben, scheint daher eine Temperaturkalibrierung durchaus denkbar. Aufgrund dieser Überlegungen wurde in dieser Arbeit der U_{37}^K (Gl. 1.1; Brassell et al., 1986) verwendet.

4.3.2 Abbildung der Alkenonbildungstemperaturen in Sinkstoffallen

Im Folgenden werden die am Probenmaterial der Sinkstoffallen gemessenen U_{37}^K -Werte gegen die Alkenonbildungstemperatur kalibriert. Ein generelles Problem bei der Kalibrierung des molekularen Thermometers an natürlichem Probenmaterial liegt in der ungenügend genauen Kenntnis der Umgebungstemperatur, bei der die Organismen ihr temperaturspezifisches Signal synthetisieren. Dies ist insbesondere bei Sinkstoffallen und Oberflächensedimenten kritisch, weil dieses Probenmaterial ein zeitlich und räumlich integriertes Abbild der Alkenonbildungstemperaturen repräsentiert.

Für den Beprobungszeitraum der Sinkstoffallen existieren keine kontinuierlichen *in situ*-Temperaturmessungen der photischen Schicht. Daher wurden die Oberflächenwassertemperaturen für die einzelnen Sinkstoffallenproben aus den wöchentlich veröffentlichten Eisbedeckungskarten des Norwegischen Meteorologischen Instituts (im weiteren DNMI, Den Norske Meteorologiske Institutt; zur Verfügung gestellt von H. Strübing, Deutsches Hydrographisches Institut, Hamburg) abgeschätzt und entsprechend den Beprobungsintervallen gemittelt. Alkenonproduzierende Algen photosynthetisieren jedoch nicht notwendigerweise an der Wasseroberfläche, sondern leben in Reaktion auf Nährstoffangebot, Lichtverhältnisse und Konkurrenzdruck anderer Primärproduzenten über die gesamte photische Wasserschicht verteilt (z.B. Westbroek et al., 1993). Individuenzählungen von *E. huxleyi* belegen für den Bereich der Norwegensee eine gleichmäßige Verteilung über die oberen ca. 30 m der ozeanischen Deckschicht (Andruleit, 1995). Es ist daher denkbar, daß die hier verwendeten Oberflächenwassertemperaturen zu einer Überschätzung der wahren Alkenonbildungstemperaturen führen.

Von der Signalbildung in der photischen Schicht bis zu deren Festlegung in den Sinkstoffallen in 500-3000 m vergehen je nach Sinkgeschwindigkeit des partikulären Materials mehrere Tage bis Wochen (Carder et al., 1982; Graf, 1989). Dieser zeitlichen Varianz konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht exakt Rechnung getragen werden, weil die Verteilung der Alkenone über die Partikelgrößen des Probenmaterials und somit deren Sinkgeschwindigkeiten

nicht bekannt war. Deshalb wurde für die weitere Betrachtung nur die Sinkstofffalle der NB7 aus 500 m Wassertiefe benutzt, die den geringsten zeitlichen Versatz aufweist.

In Abb. 4.9 sind die aus den Eisbedeckungskarten abgeschätzten Oberflächenwassertemperaturen über den Zeitraum der NB7-Verankerung gegen den U_{37}^K und den Alkenonfluß der 500 m-Falle dargestellt. Im betrachteten Zeitraum schwankten die Temperaturen des Oberflächenwassers zwischen ca. 5 °C in den Monaten Februar bis April und maximal 9 °C im August. Auffällig ist, daß sich der Alkenonfluß relativ gut an den Temperaturverlauf anschmiegt. Der U_{37}^K verläuft von Oktober bis Mai etwa invers zur Temperatur. Die hohen U_{37}^K -Werte können durch einem mikrobiellen Abbau der im Sommer produzierten Alkenone erklärt werden, die mit sehr langsam sinkenden Material allmählich aus den oberen Wasserschichten in größere Tiefen absinken. Die laterale Zulieferung von Alkenonen aus wärmeren Bereichen des Atlantiks mit der Nordatlantikdrift könnte eine weitere Ursache dieser hohen Werte sein. Letzteres wird durch Coccolithophoridenzählungen an Sinkstoffallenmaterial aus der Norwegensee gestützt. In diesen Proben wurden Coccolithen von nur im südlicheren Teil des Atlantiks lebenden Arten gefunden (Samtleben & Bickert, 1989; Samtleben & Schröder, 1990). Vermutlich werden aber sowohl mikrobieller Abbau von Alkenonen, als auch Zulieferung aus wärmeren Bereichen einen Einfluß auf die hohen winterlichen U_{37}^K -Werte haben. Die extreme Abnahme des U_{37}^K Anfang Juni signalisiert den Beginn der Neuproduktion von Alkenonen. Während des erhöhten Alkenonflusses korreliert der U_{37}^K bis September gut mit der Temperatur.

Zur Veranschaulichung der Beziehung zwischen Oberflächenwassertemperaturen und Alkenonfluß sind diese beiden Parameter in Abb. 4.10 für die NB7-Proben aus 500 m

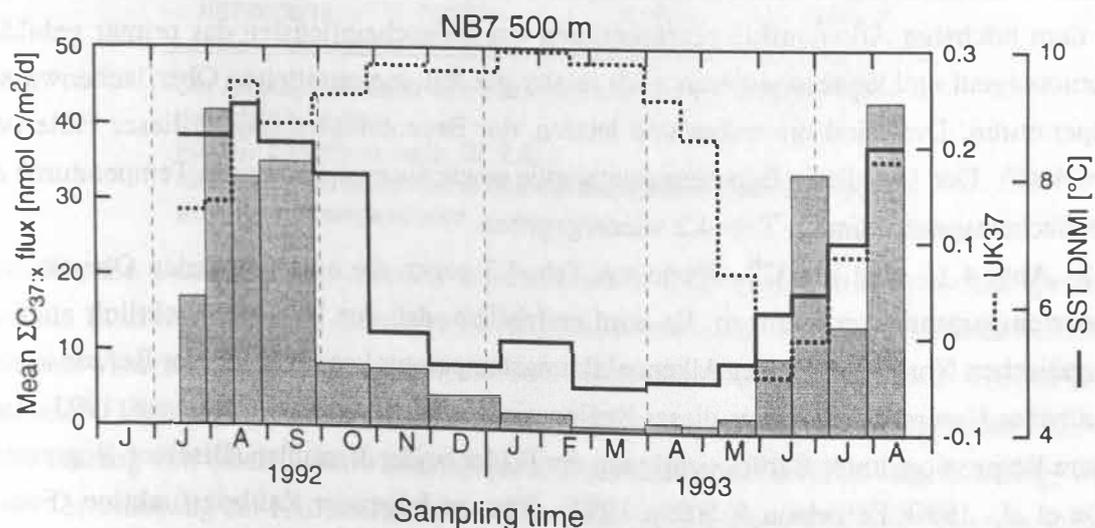


Abb. 4.9: Aus wöchentlich veröffentlichten Eisbedeckungskarten des Norwegischen Meteorologischen Instituts (DNMI) entnommene und entsprechend der Beprobungsintervalle gemittelte Temperaturen des Oberflächenwassers (SST DNMI) für den Zeitraum der NB7-Verankerung. Ebenfalls dargestellt sind die gemessenen Alkenonflüsse (Summe der C_{37} Alkenone) und der U_{37}^K der NB7-Proben aus 500 m Wassertiefe.

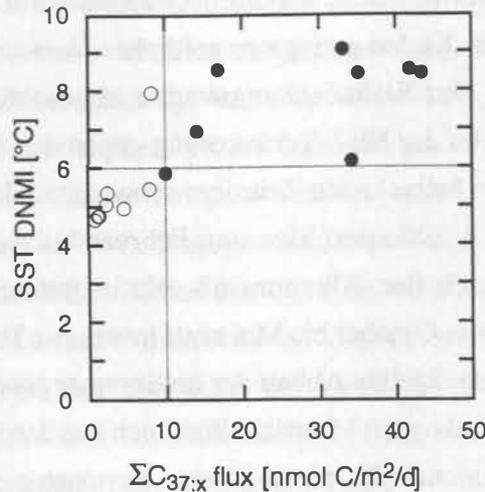


Abb. 4.10: Gegenüberstellung der Temperaturen des Oberflächenwassers (SST DNMI) und der jeweiligen Alkenonflüsse (Summe der C₃₇ Alkenone), gemessen an den NB7-Proben aus 500 m Wassertiefe. Die horizontale Linie entspricht der mittleren Temperatur, die vertikale Linie repräsentiert den aus den Daten abgeschätzten minimalen Alkenonfluß während der Hauptsedimentation. Ausgefüllte Kreise sind die Proben in Tab. 4.2.

Wassertiefe gegeneinander aufgetragen. Bis auf eine Ausnahme liegen nur Proben mit einem Alkenonfluß $> 10 \text{ nmol C/m}^2/\text{d}$ oberhalb der Jahresmitteltemperatur von $6 \text{ }^\circ\text{C}$. Da die höchsten Alkenonflüsse vermutlich den größten Einfluß auf das sedimentäre Signal haben (vgl. Prah et al.; 1993, Sanders, 1997), werden auch nur diejenigen U_{37}^K -Werte, die mit den höchsten Alkenonflüssen zusammenfallen, ihr Abbild im Sediment hinterlassen. Die Proben mit dem höchsten Alkenonfluß repräsentieren am wahrscheinlichsten das primär gebildete Alkenonsignal und korrespondieren noch relativ gut mit den ermittelten Oberflächenwassertemperaturen. Dies sind die ersten und letzten vier Beprobungsintervalle dieser Falle (vgl. Abb. 4.10). Der U_{37}^K dieser Beprobungsintervalle sowie die entsprechenden Temperaturen des Oberflächenwassers sind in Tab. 4.2 wiedergegeben.

In Abb. 4.11 sind die U_{37}^K -Werte aus Tab. 4.2 gegen die entsprechenden Oberflächenwassertemperaturen aufgetragen. Es wird ersichtlich, daß der U_{37}^K offensichtlich auch im Europäischen Nordmeer mit der Alkenonbildungstemperatur korreliert. Dieser Befund konnte in früheren Untersuchungen aus dieser Region nicht ermittelt werden (Thomsen, 1993). Eine lineare Regression, unter Berücksichtigung der Fehler beider Variablen (Bisektor-Regression, Isobe et al., 1990; Feigelson & Babu, 1992), führt zu folgender Kalibrierfunktion (Fehlerangaben entsprechen 1σ):

$$U_{37}^K = 0.084 \pm 0.009 T - 0.537 \pm 0.059 \text{ mit } R^2 = 0.93 \text{ (n=8)} \quad (4.6)$$

Diese Funktion hat von allen bisher veröffentlichten Kalibrierungen die größte Steigung (vgl. Prahl & Wakeham, 1987; Prahl et al., 1988; Sikes et al., 1991; Conte et al., 1992; Conte & Eglinton, 1993; Sikes & Volkman, 1993; Brassell, 1993; Rosell-Mele et al., 1995, Sikes et al., 1997). Ferner bedeutet der extrem niedrige Achsenabschnitt, daß bei einer Alkenonbildungstemperatur von 0 °C ein U_{37}^K -Signal von ca. -0.54 synthetisiert werden würde. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb aller bisher bestimmter U_{37}^K -Werte von marinem Probenmaterial (Sikes & Volkman, 1993; Sikes et al., 1997) und erscheint daher wenig realistisch.

Tab. 4.2: U_{37}^K ausgewählter NB7-Proben aus 500 m Wassertiefe mit den entsprechenden Oberflächenwassertemperaturen, ermittelt aus Eisbedeckungskarten des Norwegischen Meteorologischen Instituts (DNMI).

Sample ID	Sampling interval	U_{37}^K	SST DNMI[°C]
NB7/0500/01	7/15/92-7/30/92	0.13(5)	8.6(5)
NB7/0500/02	7/30/92-8/14/92	0.14(1)	8.6(3)
NB7/0500/03	8/14/92-8/29/92	0.263(6)	9.1(3)
NB7/0500/04	8/29/92-9/28/92	0.22(2)	8.5(2)
NB7/0500/13	5/30/93-6/19/93	-0.040(9)	5.9(4)
NB7/0500/14	6/19/93-7/9/93	-0.001(2)	6.2(2)
NB7/0500/15	7/9/93-7/29/93	0.09(2)	7.0(4)
NB7/0500/16	7/29/93-8/18/93	0.19(7)	8.5(1.2)

Die Angaben in Klammern beziehen sich auf die Unsicherheiten in der letzten Stelle:
 Für U_{37}^K berechnet nach Gl. 2.6,
 für SST DNMI die einfache Standardabweichung der wöchentlich ermittelten Temperaturen.

Über die Ursache dieser offenbar unrealistischen Kalibrierfunktion kann nur spekuliert werden. Zum einen könnten die verwendeten Temperaturen des Oberflächenwassers erheblich von den wahren Alkenonbildungstemperaturen abweichen. Die Gründe hierfür wurden bereits diskutiert. Eine Überschätzung der Alkenonbildungstemperaturen, hervorgerufen durch die Verwendung von Oberflächenwassertemperaturen als Datenbasis für die Kalibrierung, würde eine Verschiebung der Kalibrierfunktion zu niedrigeren Temperaturen bewirken und somit zu einem höheren Achsenabschnitt führen. Zudem stellen die Proben, die einer höheren Temperatur entsprechen, ein Mischsignal aus frischen und bereits gealterten Alkenonen dar. Da

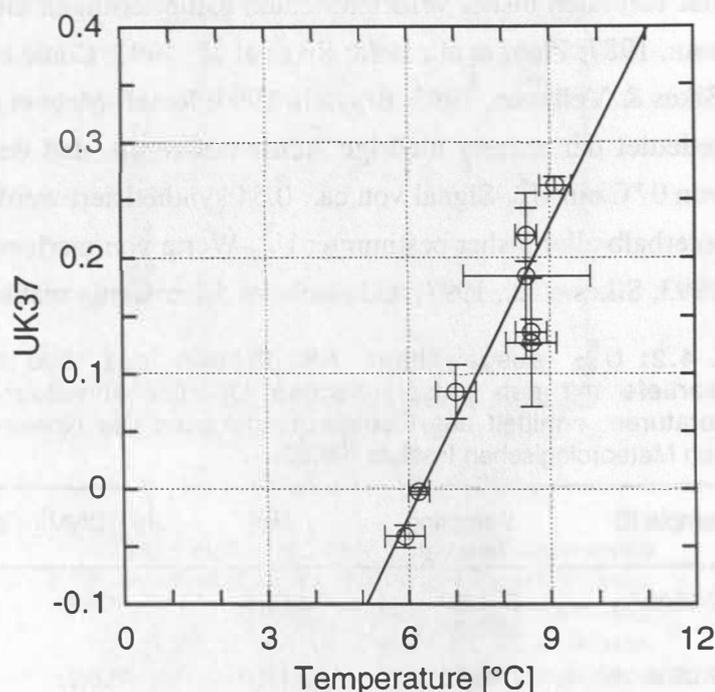


Abb. 4.11: Aus Eisbedeckungskarten des Norwegischen Meteorologischen Instituts ermittelte Oberflächenwassertemperaturen (SST DNMI) aufgetragen gegen den entsprechenden U_{37}^K ausgewählter NB7-Proben aus 500 m Wassertiefe (Tab. 4.2). Die Kurve repräsentiert eine lineare Regression, unter Berücksichtigung der Fehler beider Variablen.

der mikrobielle Abbau der Alkenone zu einer Erhöhung des U_{37}^K führt, werden die einer Blütensituation nachfolgenden Proben eine Tendenz zu höheren U_{37}^K -Werten haben.

4.3.3 Abbildung der Alkenonbildungstemperaturen in Oberflächensedimenten

Im folgenden Abschnitt wird aufgezeigt, inwiefern die aus den Sinkstofffallen erhaltene Beziehung zwischen der Alkenonbildungstemperatur und dem U_{37}^K auf die rezenten Oberflächensedimente der Norwegensee übertragbar ist. Einerseits soll untersucht werden, ob der U_{37}^K der Sedimentoberfläche mit jenen der Sinkstofffallen vergleichbar ist. Andererseits wird der Frage nachgegangen, welcher U_{37}^K -Index schließlich geologisch überliefert wird.

Für diese Betrachtungen sind Temperaturabschätzungen notwendig, welche für die Positionen der beprobten Kerne als repräsentativ in Bezug auf die Alkenonbildungstemperatur anzusehen sind. In dieser Arbeit wurden diese Temperaturen aus dem klimatologischen Atlas von Levitus & Boyer (1994) ermittelt. Da die Temperaturen an der Wasseroberfläche nicht notwendigerweise mit den Alkenonbildungstemperaturen übereinstimmen, wurde das gemittelte Temperatursignal der oberen 30 m Wassersäule (entsprechend layer 0-3 in Levitus & Boyer, 1994) verwendet.

Aus den Untersuchungen an Sinkstofffallenproben wurde deutlich, daß die Alkenonflüsse positiv mit den Oberflächenwassertemperaturen korreliert sind (Abb. 4.10) und somit

Tab. 4.3: Der U_{37}^K der Sedimentoberfläche (jeweils niedrigster Wert), sowie der gemittelte U_{37}^K für den Tiefenbereich 5-10 cm der untersuchten Sedimentkerne und die entsprechenden Alkenonbildungstemperaturen, die aus dem klimatologischen Atlas von Levitus & Boyer (1994) ermittelt wurden.

Sample ID	min U_{37}^K	mean U_{37}^K 5-10 cm	Alkenone production temperature [°C] ^a
M21/5 #323 MUC	0.09	0.22	8.2
M26/2 #478 GKG	0.13	0.22	7.8
ARK X/1 31/2 MUC	0.23*	0.30	8.8
M36/3 #246 FLO	0.12	0.29	8.7
M21/5 #317 MUC	0.20	n. d.	10.2
M36/3 #203 MUC	0.23	0.37	10.2
M36/3 #201 FLO	0.22	0.28	10.7

^a Über die oberen 30 m gemittelte Sommertemperaturen aus Levitus & Boyer (1994).

* nicht für Kalibrierung verwendet.

bevorzugt die jahreszeitlich höchsten Bildungstemperaturen in das Oberflächensediment übertragen werden. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wurden aus dem Temperaturdatensatz (Levitus & Boyer, 1994) die jeweils höchsten saisonalen Temperaturen extrahiert (für das Europäische Nordmeer die Sommertemperaturen Juli-September). Die Daten sind auf einem 1x1 Grad Gitter projiziert angegeben. Deshalb wurde zu jeder Probenlokation die entsprechende Temperatur durch bilineare Interpolation (z.B. Lancaster & Salkauskas, 1986) der benachbarten Temperaturen berechnet. In Tab. 4.3 sind die aus dem klimatologischen Atlas abgeschätzten Alkenonbildungstemperaturen für die untersuchten Sedimentkerne wiedergegeben. Aufgrund der hohen analytischen Unsicherheit (vgl. Kap. 3.2) wurde der Kern ARK X/1 31/54 bei dieser Betrachtung nicht mit einbezogen.

Temperatursignal der Alkenone in der Sedimentoberfläche

Die Ergebnisse zu den untersuchten Sedimentkernen belegen hohe Fluktuationen des U_{37}^K innerhalb der oberen 3-5 cm Sediment, die in allen Kernen durch eine Zunahme des Signals mit der Sedimenttiefe überprägt werden. Saisonale Schwankungen, mikrobieller Abbau und bioturbate Durchmischung des in das Sediment eingetragenen Alkenonsignals führen tendenziell zu einer Erhöhung des primär gebildeten U_{37}^K . Daher liegt die Annahme nahe, daß der jeweils niedrigste gemessene U_{37}^K eines oder mehrerer Kerne einer jeweiligen Lokation die geringsten Modifikationserscheinungen aufweist und somit am ehesten das primär gebildete

Alkenonsignal repräsentiert. Allerdings vernachlässigt ein solches Auswahlkriterium interannuelle Variationen und würde zu einem systematischen Fehler führen, weil nur jeweils die kältesten Alkenonbildungstemperaturen (die niedrigsten U_{37}^K -Werte) berücksichtigt würden. Daher wurden nahezu alle U_{37}^K -Werte der Sedimentoberflächen der untersuchten Sedimente für die nachfolgende Kalibrierung verwendet. Lediglich der Kern ARK X/1 31/2 wurde hiervon ausgeschlossen (in Tab. 4.3 mit * markiert), weil dessen minimaler U_{37}^K -Oberflächenwert erheblich höher ist als der im Nachbarkern M36/3 #246, der aufgrund des Sedimentationsereignisses ein "frisches" und somit wenig modifiziertes Temperatursignal trägt.

In Abb. 4.12 sind für die aus Tab. 4.3 verbleibenden Sedimentkerne die U_{37}^K -Werte gegen die aus den Temperaturdatensatz (Levitus & Boyer, 1994) ermittelten Alkenonbildungstemperaturen aufgetragen. Es sind 6 Wertepaare verfügbar, die einen Temperaturbereich von 8–11 °C überdecken. Diese lassen einen linearen Trend erkennen, der durch lineare Regression (siehe oben) zu folgender Beziehung führt (Fehlerangaben entsprechen 1σ):

$$U_{37}^K = 0.050 \pm 0.013 T - 0.305 \pm 0.128 \text{ mit } R^2 = 0.91 \text{ (n=6)} \quad (4.7)$$

Da für die Alkenonbildungstemperaturen, welche aus dem klimatologischen Atlas ermittelt wurden (Levitus & Boyer, 1994), keine Fehlerabschätzung vorgenommen wurde, diente das "Jackknife"-Verfahren (Isobe et al., 1990) zur Abschätzung der Fehler der Regression.

Die ermittelte Funktion hat eine geringere Steigung und einen größeren Achsenabschnitt, als

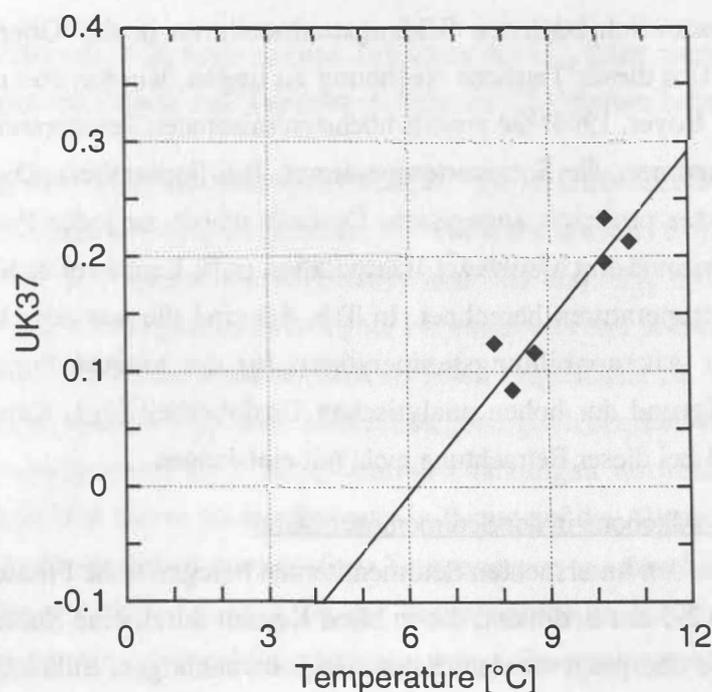


Abb. 4.12: Aus klimatologischen Daten (Levitus & Boyer, 1994) abgeschätzte Alkenonbildungstemperaturen gegen den im Oberflächensediment gemessenen U_{37}^K der untersuchten Sedimentkerne (Tab. 4.3). Die Linie entspricht der Regressionsgeraden der Gl. 4.7.

jene der Gl. 4.6. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die U_{37}^K -Werte der Sinkstoffallen von denen der Oberflächensedimente verschieden sind. Alle betrachteten Sedimente wurden während der Sommermonate entnommen. Die mikrobiellen Abbauprozesse waren daher vermutlich noch nicht in dem Maße fortgeschritten, um einen Effekt auf den U_{37}^K zu bewirken.

Angesichts dieser Überlegung sind in Abb. 4.13 die U_{37}^K -Werte der ausgewählten Sinkstoffallen und Oberflächensedimente gegen die entsprechenden Schätzwerte der Alkenonbildungstemperatur aufgetragen. Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß der lineare Trend zwischen U_{37}^K und Alkenonbildungstemperatur trotz des unterschiedlichen Probenmaterials gewahrt bleibt. Lediglich die hohen U_{37}^K -Werte der Sinkstoffallenproben tendieren zu niedrigeren Temperaturen, während die niedrigen U_{37}^K -Werte relativ gut in Verlängerung der Oberflächensedimente liegen. Die durch lineare Regression erhaltene Beziehung

$$U_{37}^K = 0.063 \pm 0.009 T - 0.393 \pm 0.069 \text{ mit } R^2 = 0.86 \text{ (n=14)} \quad (4.8)$$

ist nur geringfügig von Gl. 4.7 verschieden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben stellt diese Gleichung die beste Beziehung zwischen primär gebildetem U_{37}^K und Alkenonbildungstemperatur dar. Zukünftige Alkenonuntersuchungen für den Temperaturbereich von 0-6 °C könnten eine Bestätigung Gl. 4.8 aufzeigen.

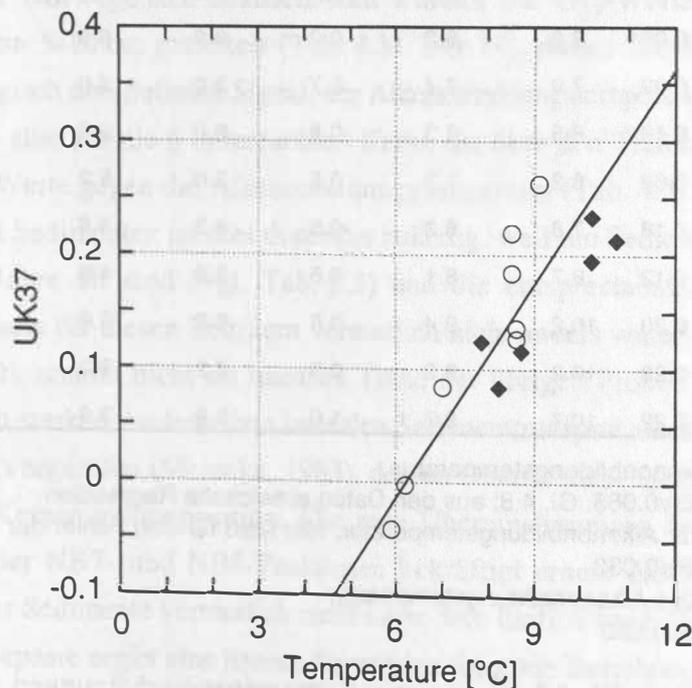


Abb. 4.13: U_{37}^K ausgewählter NB7-Proben gegen Temperaturen des Oberflächenwassers (Kreise, Tab. 4.2), sowie U_{37}^K ausgewählter Oberflächensedimente gegen Alkenonbildungstemperaturen, die aus klimatologischen Daten (Levitus & Boyer, 1994) abgeschätzt wurden (Rauten, Tab. 4.2). Die Linie entspricht der Regressionsgeraden der Gl. 4.8.

Um die Anwendbarkeit von Gl. 4.8 zu verdeutlichen, sind aus den U_{37}^K -Werten in Abb. 4.13 mit zwei aus der Literatur entnommenen Transferfunktionen Alkenonbildungstemperaturen bestimmt worden. Diese sind zusammen mit den aus Gl. 4.8 erhaltenen Werten, sowie deren Differenz zur "wahren" (geschätzten) Alkenonbildungstemperatur (vgl. Tab. 4.2 & 4.3) in Tab. 4.4 wiedergegeben. Die gewählten Transferfunktionen wurden an suspendiertem Material (Brassell, 1993) und Oberflächensedimenten (Rosell-Mele et al., 1995) aus dem östlichen Nordatlantik entwickelt. Sie stellen daher für den Nordatlantik gut geeignete Ansätze dar.

Tab. 4.4: U_{37}^K ausgewählter Sinkstoffallen- und Oberflächensedimentproben mit den geschätzten Alkenonbildungstemperaturen, sowie durch Kalibrierfunktionen erhaltene Temperaturen mit deren Abweichung.

Sample ID	U_{37}^K	T^a [°C]	This study ^b [°C]	ΔT^c [°C]	Brassell, 1993 ^d [°C]	ΔT^e [°C]	Rosell- Mele et al., 1995 ^f [°C]	ΔT^e [°C]
NB7/0500/01	0.13	8.6	8.3	0.3	4.2	4.4	1.2	7.4
NB7/0500/02	0.14	8.6	8.5	0.1	4.5	4.1	1.6	7.0
NB7/0500/03	0.26	9.1	10.4	-1.3	8.2	0.9	5.6	3.5
NB7/0500/04	0.22	8.5	9.7	-1.2	6.9	1.6	4.2	4.3
NB7/0500/13	-0.04	5.9	5.6	0.3	-0.9	6.8	-4.4	10.3
NB7/0500/14	-0.001	6.2	6.2	0.0	0.2	6.0	-3.1	9.3
NB7/0500/15	0.09	7.0	7.7	-0.7	3.0	4.0	-0.1	7.1
NB7/0500/16	0.19	8.5	9.3	-0.8	6.0	2.5	3.2	5.3
M21/5 #323	0.09	8.2	7.7	0.5	3.0	5.2	-0.1	8.3
M26/2 #478	0.13	7.8	8.3	-0.5	4.2	3.6	1.2	6.6
M36/3 #246	0.12	8.7	8.1	0.6	3.9	4.8	0.9	7.8
M21/5 #317	0.20	10.2	9.4	0.8	6.3	3.9	3.6	6.6
M36/3 #203	0.23	10.2	9.9	0.3	7.2	3.0	4.6	5.6
M36/3 #201	0.22	10.7	9.7	1.0	6.9	3.8	4.2	6.5

^a Geschätzte Alkenonbildungstemperatur

^b $T = (U_{37}^K + 0.393)/0.063$, Gl. 4.8; aus den Daten entwickelte Regression

^c Differenz von der Alkenonbildungstemperatur, hier Maß für den Fehler der Regression

^d $T = (U_{37}^K + 0.009)/0.033$

^e Differenz von der Alkenonbildungstemperatur

^f $T = (U_{37}^K - 0.093)/0.030$

Tab. 4.4 zeigt, daß Gl. 4.8 die besten Temperaturabschätzungen ergibt und die Abweichungen vom "Sollwert" in den meisten Fällen unter 1 °C liegen. Dies ist zu erwarten, weil Gl. 4.8 aus diesen Daten entwickelt wurde. Aus den übrigen Transferfunktionen werden systematisch niedrigere Temperaturabschätzungen erhalten. Bei der aus suspendiertem Material entwickelten Funktion (Brassell, 1993) sind diese etwa 4 °C niedriger, während die auf den

Oberflächensedimenten beruhende Transferfunktion (Rosell-Mele et al., 1995) im Mittel um fast 8 °C zu niedrige Abschätzungen ergibt. Bei der von Brassell (1993) vorgeschlagenen Transferfunktion kommt der Unterschied vermutlich daher, daß das Probenmaterial bei Temperaturen von ca. 10-20 °C entnommen wurde und somit oberhalb der für die Norwegensee entwickelten Kalibrierung liegt. Die von Rosell-Mele et al. (1995) verwendeten Oberflächensedimente decken den Temperaturbereich von ca. 0-30 °C ab. Allerdings sind die Temperaturen von 0-10 °C unterrepräsentiert und streuen zudem stark. Die von den Autoren erhaltene Kalibrierfunktion ist daher deutlich in Richtung höherer Temperatur gewichtet.

Diese Gegenüberstellung verdeutlicht die Notwendigkeit, Kalibrierungen des auf dem U_{37}^K basierenden molekularen Thermometers für regionale ozeanische Bereiche, wie beispielsweise das Europäische Nordmeer, zu optimieren.

Geologisch überliefertes Temperatursignal der Alkenone

In Kap. 4.1 wurde bereits erwähnt, daß die untersuchten Sedimente im Tiefenbereich von 5-10 cm keine Gradienten in den Alkenonsignalen aufweisen und mit hoher Wahrscheinlichkeit geologisch überliefert werden. Als Grund wurde angenommen, daß unterhalb von ca. 5 cm Sedimenttiefe keine frühdiagenetischen Prozesse mehr wirksam sind. Es wurden daher die Alkenonakkumulationen und der Alkenonanteil am organisch gebundenen Kohlenstoff für dieses Tiefenintervall gemittelt. Um die durch Frühdiagenese verursachte Variation im U_{37}^K für den Bereich der Norwegensee abzuschätzen wurden die U_{37}^K -Werte ebenfalls über den Tiefenbereich von 5-10 cm gemittelt (Tab. 4.3). Der U_{37}^K dieses Tiefenintervalls entspricht somit dem geologisch überlieferten Signal, der Alkenonbildungstemperatur.

In Abb. 4.14 sind für die 6 untersuchten Kerne die über den Tiefenbereich von 5-10 cm gemittelten U_{37}^K -Werte gegen die Alkenonbildungstemperatur (Tab. 4.3) aufgetragen. Bei den hier betrachteten Sedimenten ist dies durchaus zulässig, weil die Sedimente in 5-10 cm Tiefe maximal 4000 Jahre alt sind (vgl. Tab. 2.3) und die entsprechenden Temperaturen des Oberflächenwassers für diesen Zeitraum vermutlich nicht anders waren als gegenwärtig. Der Kern M36/3 #201 scheint nicht im linearen Trend der übrigen Proben zu liegen. Dies wird vermutlich durch starken, bodennahen lateralen Sedimenttransport aus dem Bereich des Ost-Islandstroms hervorgerufen (Meincke, 1983), dessen Oberflächenwassertemperatur niedriger ist als das der Kernentnahmeposition. Die gute Übereinstimmung der U_{37}^K -Werte an den Parallelkernen der NB7- und NB8-Positionen bekräftigt erneut die Annahme, daß dieser Tiefenbereich der Sedimente vermutlich nicht mehr dem Einfluß der Frühdiagenese unterliegt. Für diese 6 Wertepaare ergibt eine lineare Regression folgende Beziehung zwischen geologisch überliefertem U_{37}^K und Alkenonbildungstemperatur:

$$U_{37}^K = 0.054 \pm 0.019 T - 0.206 \pm 0.154 \text{ mit } R^2 = 0.68 \text{ (n=6)} \quad (4.9)$$

Diese Regression hat den höchsten Achsenabschnitt aller vorgestellten Kalibriergleichungen und eine geringe Steigung. Es bedarf aber weiterer Alkenonuntersuchungen an Sedimenten des

Europäischen Nordmeeres, um diese Kalibrierung zu bestätigen. Prinzipiell stellt Gl. 4.9 jedoch einen Kalibrieransatz dar, welcher relativ leicht in die Praxis umgesetzt und für die paläo-ozeanographische Rekonstruktion von Alkenonbildungstemperaturen eingesetzt werden kann, sofern sichergestellt ist, daß zur Zeit der Ablagerung der Sedimente etwa die heutigen Temperaturen im Oberflächenwasser herrschten.

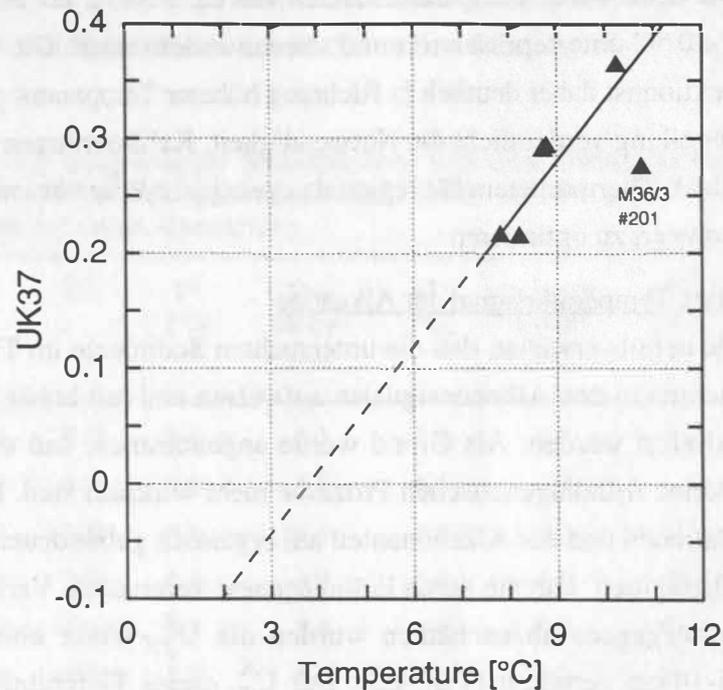


Abb. 4.14: Aus klimatologischen Daten (Levitus & Boyer, 1994) ermittelte Alkenonbildungstemperaturen gegen den gemittelten U_{37}^K für die Sedimenttiefe 5-10 cm der untersuchten Sedimentkerne (Tab. 4.3). Die Linie entspricht der Regressionsgeraden der Gl. 4.9.

5. Zusammenfassung

Alkenonflüsse in der Norwegischen See und in korrespondierenden Oberflächensedimenten

Alkenonbestimmungen an Sinkstoffallenmaterial zweier hochauflösender Jahresverankerungen aus der Norwegischen See zeigen deutliche jahreszeitliche Schwankungen im vertikalen Alkenonfluß mit einer maximalen Alkenonsedimentation in den Sommermonaten von Juni bis September. Das am Fallenmaterial gemessene Alkenonsignal einer Coccolithophoridenblüte gelangt nahezu unverändert auf die Sedimentoberfläche, wird jedoch durch Abbau der Alkenone und Bioturbation im Oberflächensediment um etwa 90 % abgeschwächt. Der jährliche Alkenonfluß von $5600 \pm 2200 \text{ nmol C/m}^2/\text{a}$ wird zu etwa 70-90 % abgebaut, bevor er in den tieferen Sedimentschichten (5-10 cm) geologisch überliefert wird. Trotz gleicher Wassertiefe und gleicher Oberflächenwassermassen, sind die Akkumulationsraten der Alkenone in den Sedimenten der Norwegischen See regional verschieden.

Während Alkenone im "frisch" sedimentierten Material einer Algenblüte langsamer abgebaut werden als organisch gebundener Kohlenstoff, verringert sich diese Resistenz gegen mikrobiellen Abbau im Oberflächensediment mit zunehmender Tiefe. Dennoch ist der geologisch überlieferte Anteil der Alkenone am organisch gebundenen Kohlenstoff etwa 25 % höher als im sinkenden partikulären Material. Das Verhältnis der Alkenone zum organisch gebundenen Kohlenstoff bietet eine Möglichkeit, für das Europäische Nordmeer den Anteil der alkenonproduzierenden Organismen am gesamten Export organischen Materials abzuschätzen.

Mikrobieller Abbau von Alkenonen

Abbauxperimente mit *E. huxleyi*-Kulturen in wäßriger Phase belegen, daß die C₃₇ Alkenone proportional zum Grad ihrer Untersättigung abgebaut werden. Die aus diesen Experimenten erhaltenen, auf das C_{37:2} normierten, Zerfallskonstanten betragen:

$$k(\text{C}_{37:2}) : k(\text{C}_{37:3}) : k(\text{C}_{37:4}) = 1 : 1.03 : 1.2$$

Demnach wird das dreifach ungesättigte Keton nur geringfügig, das vierfach ungesättigte Keton jedoch 20 % schneller abgebaut als das zweifach ungesättigte.

U₃₇^K und Alkenonbildungstemperatur

Die aus dieser Arbeit abgeleiteten Erkenntnisse in Bezug auf den U₃₇^K und dessen Anwendung als molekulares "Paläothermometer" für den Bereich des Europäischen Nordmeeres sind in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Der U₃₇^K der Sedimentoberfläche ist durch die saisonalen Schwankungen im Partikelfluß geprägt und korreliert zu Zeiten maximalen Alkenonflusses linear mit der Temperatur der ozeanischen Deckschicht. Die Alkenone unterliegen jedoch einem mikrobiellen Abbau, der in Oberflächensedimenten eine Erhöhung des U₃₇^K mit zunehmender Sedimenttiefe zur Folge hat. Für die lineare Beziehung zwischen U₃₇^K und Alkenonbildungstemperatur bedeutet dies eine Abflachung der Steigung sowie einen Versatz des Achsenabschnittes zu höheren Werten. Dieser Effekt tritt bei höheren Alkenonbildungs-

temperaturen kaum in Erscheinung, da sehr wenig $C_{37:4}$ synthetisiert wird und demzufolge auch keine Veränderung im Alkenonuntersättigungsindex meßbar ist.

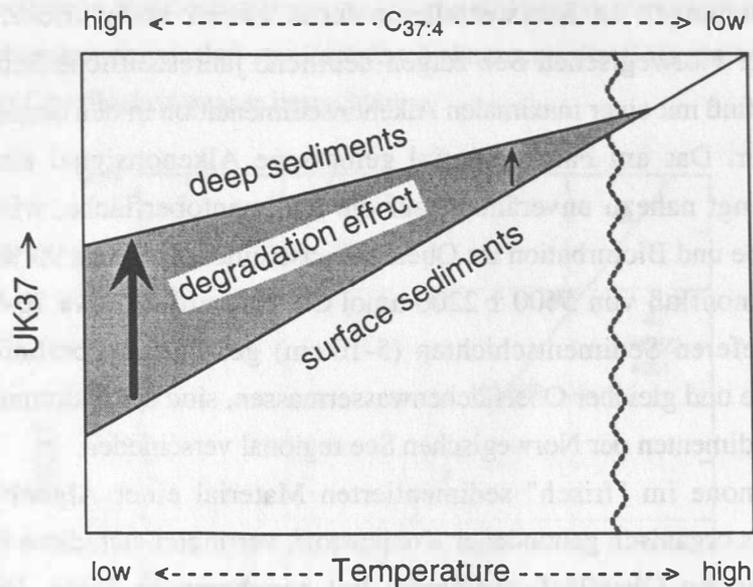


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der frühdigenetischen Prozesse, die das primäre U_{37}^K -Signal nach der Sedimentation modifizieren, bis es in Sedimenttiefen gelangt, die eine geologische Überlieferung erlauben. Die untere durchgezogene Linie symbolisiert die Beziehung zwischen Alkenonbildungstemperatur und U_{37}^K , wie er an der Sedimentoberfläche angetroffen wird. Die geschwungene vertikale Linie deutet die temperaturbedingte Abgrenzung des Europäischen Nordmeeres an.

Abschließend gilt festzuhalten, daß der U_{37}^K auch in hohen Breiten generell die Alkenonbildungstemperaturen abbildet. Durch mikrobiellen Abbau und sedimentäre Durchmischung werden die ursprünglichen Signale jedoch frühdigenetisch verändert. Da diese Signalveränderungen offensichtlich gewissen Gesetzmäßigkeiten folgen, ist es durch Wahl geeigneter Transferfunktionen möglich, das von den Algen primär synthetisierte Temperatursignal zu rekonstruieren. Eine relativ einfach zu entwickelnde Transferfunktion zur "praktischen" Rekonstruktion von Paläo-Alkenonbildungstemperaturen wird erhalten, wenn die U_{37}^K -Werte aus einem Tiefenintervall unterhalb der frühdigenetisch beeinflussten Schicht der Sedimente gegen die sommerlichen Temperaturen der oberen 30 m des Oberflächenwassers kalibriert werden. Dies ist jedoch nur zulässig, wenn zur Zeit der Ablagerung der tiefer liegenden Sedimente die Bildungstemperatur nicht deutlich verschieden war als gegenwärtig.

6. Literatur

- Aagaard K., Swift J.H. & Carmack E.C. (1985): Thermohaline circulation in the Arctic Mediterranean Seas. *J. Geophys. Res.* **90**, 4833-4846.
- Alldrege A.L. & Silver M.W. (1988): Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Proc. Oceanogr.* **20**, 41-82.
- Andruleit H. (1995): Coccolithophoriden im Europäischen Nordmeer: Sedimentation und Akkumulation; sowie ihre Entwicklung während der letzten 15000 Jahre. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **59**, 110 S.
- Atkins P.W. (1986): *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company.
- Berner R.A. (1980): *Early Diagenesis; A Theoretical Approach*. Princeton Univ. Press.
- Beyer H. & Walter W. (1981): *Lehrbuch der organischen Chemie*. Hirzel Verlag.
- Bligh E.G. & Dyer W.J. (1959): A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **37**, 911-917.
- Boetius A. & Lochte K. (1994): Regulation of microbial enzymatic degradation of organic matter in deep-sea sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **104**, 299-307.
- Boon J.J., van der Meer F.W., Schuyf P.J.W., de Leuw J.W., Schenk P.A. & Burlingame A.L. (1978): Organic geochemical analysis of cores from site 362 Walvis Ridge, DSDP leg 40. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, (Hrsg. H.M. Bolli & W.F.B. Ryan) **40**, U.S. Government Printing Office. 627-637.
- Bradshaw S.A. & Eglinton G. (1993): Marine Invertebrate Feeding and the Sedimentary Lipid Record. In: *Organic Geochemistry; Principles and Applications*, (Hrsg. M.H. Engel & S.A. Macko) Plenum Press. 225-236.
- Brassell S.C., Eglinton G. & Maxwell J.R. (1983): The geochemistry of terpenoids and steroids. *Biochem. Soc. Trans.* **11**, 575-586.
- Brassell S.C., Eglinton G., Marlowe I.T., Pflaumann U. & Sarnthein M. (1986): Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assesment. *Nature* **320**, 129-133.
- Brassell S.C. (1993): Applications of Biomarkers for Delineating Marine Paleoclimatic Fluctuations during the Pleistocene. In: *Organic Geochemistry; Principles and Applications*, (Hrsg. M.H. Engel & S.A. Macko) Plenum Press. 699-738.
- Brenner N., Callen J.E. & Weiss M.D. (1962): *Gas Chromatography*. Academic Press.
- Broecker W.S., Peng T.-H. & Engh R. (1980): Modeling the carbon system. *Radiocarbon* **22**, 565-598.
- Canuel E.A. & Martens C.S. (1996): Reactivity of recently deposited organic matter: Degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1793-1806.
- Carder K.L., Stewart R.G. & Betzer P.R. (1982): In-situ holographic measurements of the sizes and settling rates of oceanic particulates. *J. Geophys. Res.* **87**, 5681-5685.
- Caulcutt R. & Boddy R. (1983): *Statistics for Analytical Chemists*. Chapman and Hall.
- Conte M.H., Eglinton G. & Madureira L.A.S. (1992): Long-chain alkenones and alkyl alkenoates as paleotemperature indicators: their production, flux and early sedimentary diagenesis in the Eastern North Atlantic. In: *Advances in Organic Geochemistry 1991*, (Hrsg. C.B. Eckardt, S.R. Larter & D.A.C. Manning) *Org. Geochem.* **19**, Pergamon Press. 287-298.
- Conte M.H. & Eglinton G. (1993): Alkenone and alkenoate distributions within the euphotic zone of the eastern North Atlantic: correlation with production temperature. *Deep-Sea Res.* **40**, 1935-1961.
- Conte M.H., Thompson A. & Eglinton G. (1994): Primary production of lipid biomarker compounds by *Emiliania huxleyi*, results from an experimental mesocosm study in fjords of southwestern Norway. *Sarsia* **79**, 319-331.

- Conte M.H., Thompson A., Eglinton G. & Green J.C. (1995): Lipid biomarker diversity in the coccolithophorid *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae) and the related species *Geophyrocapsa oceanica*. *J. Phycol.* **31**, 272-282.
- Conte M.H., Eglinton G. & Madureira L.A.S. (1995): Origin and fate of organic biomarker compounds in the water column and sediments of the eastern North Atlantic. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* **348**, 169-178.
- Cornish-Bowden A. (1976): *Principles of Enzyme Kinetics*. Butterworths.
- de Leeuw J.W., van der Meer F.W., Rijpstra W.I.C. & Schenck P.A. (1980): On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, (Hrsg. A.G. Douglas & J.R. Maxwell) *Physics and Chemistry of the Earth* **12**, Pergamon Press. 211-217.
- Deming J.W. & Baross J.A. (1993): The Early Diagenesis of Organic Matter: Bacterial Activity. In: *Organic Geochemistry; Principles and Applications*, (Hrsg. M.H. Engel & S.A. Macko) Plenum Press. 119-144.
- DIN 32645 (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag. 10 S.
- Dixon M. & Webb E.C. (1964): *Enzymes*. Academic Press.
- Dressler M. & Ciganek M. (1994): Effect of detector temperature on the flame ionization detector response. *J. Chromatogr.* **679**, 299-305.
- Eglinton G., Bradshaw S.A., Rosell A., Sarnthein M., Pflaumann U. & Tiedemann R. (1992): Molecular record of secular sea surface temperature changes on 100-year timescales for glacial terminations I, II and IV. *Nature* **356**, 423-426.
- Ehrhardt M. (1987): Lipophilic organic material: an apparatus for extracting solids used for their concentration from sea water. *ICES Tech. Mar. Environ. Sci.* **4**, 1-14.
- Elvert M. (1995): Extraktion, Aufbereitung und Quantifizierung von organischen Substanzen aus Sinkstoffallenmaterial anhand der Methylketone C_{37:2} und C_{37:3} unveröff. Diplomarbeit, Univ. Kiel. 65 S.
- Emeis K.-C., Anderson D.M., Doose H., Kroon D. & Schulz-Bull D. (1995): Sea-surface temperatures and the history of monsoon upwelling in the northwest Arabian Sea during the last 500,000 years. *Quat. Res.* **43**, 355-361.
- Engel M.H. & Macko S.A. (1993): *Organic Geochemistry; Principles and Applications*. Plenum Press.
- Engelhardt H. (1977): The role of moderators in liquid-solid chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* **15**, 380-384.
- Farrimond P., Eglinton G. & Brassell S.C. (1986): Alkenones in Cretaceous black shales, Blake-Bahama Basin, western North Atlantic. In: *Advances in Organic Geochemistry 1985*, (Hrsg. D. Leythaeuser & J. Rullkötter) *Org. Geochem.* **10**, Pergamon Press. 897-903.
- Farrington J.W., Davis A.C., Sulanowski J., McCaffrey M.A., McCarthy M., Clifford C.H., Dickinson P. & Volkman J.K. (1988): Biogeochemistry of lipids in surface sediments of the Peru upwelling area at 15°S. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987*, (Hrsg. L. Mattavelli & L. Novelli) *Org. Geochem.* **13**, Pergamon Press. 607-617.
- Feigelson E.D. & Babu G.J. (1992): Linear regression in astronomy. II. *The Astrophysical Journal* **397**, 55-64.
- Flügge A. & Schulz M. (1995): Modellierung von frühdiagenetischem Alkenon-Abbau: Probleme der "Kaltwasser" U^K₃₇-Paläothermometrie. *Berichtskolloquium SFB 313*, Nov. 1995.

- Folch J., Lees M. & Sloane Stanley G.H. (1957): A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* **226**, 497-509.
- Freeman H.K. & Wakeham S.G. (1992): Variations in the distributions and isotopic compositions of alkenones in Black Sea particles and sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry 1991*, (Hrsg. C.B. Eckardt, J.R. Maxwell, S.R. Larter & D.A.C. Manning) *Org. Geochem.* **19**, Pergamon Press. 277-285.
- Graf G. (1989): Benthic-pelagic coupling in a deep-sea benthic community. *Nature* **341**, 437-439.
- Grob K. (1987): *On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography*. Hüthig Verlag.
- Guiochon G. & Guillemin C.L. (1988): *Quantitative Gas Chromatography for Laboratory Analyses and On-line Process Control*. Elsevier.
- Hay W.W., Mohler H.P., Roth P.H., Schmidt R.R. & Boudreaux J.E. (1967): Calcareous nannoplankton zonation of the Cenozoic of the Gulf Coast and Caribbean-Antillean area, and trans-oceanic correlation. *Trans. Gulf-Coast. Ass. Geol. Soc.* **17**, 428-480.
- Hendry G.A.F., Houghton J.D. & Brown S.B. (1987): The degradation of chlorophyll - a biological enigma. *New Phytol.* **107**, 255-302.
- Honjo S. & Okada H. (1974): Community structure of coccolithophores in the photic layer of the mid-Pacific. *Micropaleontology* **20**, 209-230.
- Hopkins T.S. (1988): *The GIN Sea - A review of physical oceanography and literature from 1972*. Saclant Research Centre.
- Imbrie J. & Imbrie K.P. (1979): *Ice Ages*. Harvard University Press.
- Isobe T., Feigelson E.D., Akritas M.G. & Babu G.J. (1990): Linear regression in astronomy. I. *The Astrophysical Journal* **364**, 104-113.
- Jasper J.P. & Gagosian R.B. (1989): Alkenone molecular stratigraphy in an oceanic environment affected by glacial freshwater events. *Paleoceanography* **4**, 603-614.
- Jensen S. (1997): Aktuopaläontologische Untersuchung zur Verbreitung und Vertikalfluß von Foraminiferen sowie ihre räumliche und zeitliche Entwicklung im Europäischen Nordmeer. Dissertation in Vorbereitung.
- Johannessen O.M. (1986): Brief overview of the physical oceanography. In: *The Nordic Seas*, (Hrsg. B.G. Hurdle) Springer-Verlag. 103-127.
- Jones P.D. & Wigley T.M.L. (1996): Die Erwärmung der Erde seit 1850. In: *Atmosphäre, Klima, Umwelt*, (Hrsg. P.J. Crutzen) Spektrum Akademischer Verlag. 176-184.
- Karl D.M. (1982): Microbial transformations of organic matter at oceanic interfaces: a review and prospectus. *EOS* **63**, 138-140.
- Kassens H. (1990): Verfestigte Sedimentlagen und seismische Reflektoren: Frühdiagenese und Paläo-Ozeanographie in der Norwegischen See. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **24**, 117 S.
- Keil R.G., Montluçon D.B., Prahl F.G. & Hedges J.I. (1994): Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* **370**, 549-552.
- Kennedy J.A. & Brassell S.C. (1992): Molecular records of twentieth-century El Nino events in laminated sediments from the Santa Barbara Basin. *Nature* **357**, 62-64.
- Köster M. (1992): Mikrobieller Abbau von organischem Material an Grenzzonen - erläutert an Beispielen von Sedimenten der Nordsee und des Europäischen Nordmeeres. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **35**, 148 S.
- Kohly A. (1994): Aktuopaläontologische Untersuchungen zur Verbreitung und Vertikalfluß von Diatomeen sowie ihre räumliche und zeitliche Entwicklung im Jungquartär des Europäischen Nordmeeres. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **49**, 118 S.
- Kremling K., Lentz U., Zeitzschel B., Schulz-Bull D. & Duinker J.C. (1996): New type of time-series sediment trap for reliable collection of inorganic and organic trace chemical. *Rew. Sci. Instr.* im Druck.

- Lancaster P. & Salkauskas K. (1986): *Curve and Surface Fitting*. Academic Press.
- Lee C. (1994): Kitty litter for carbon control. *Nature* **370**, 503-504.
- Levitus S. & Boyer T.P. (1994): World Ocean Atlas 1994 Volume 4: Temperature. NOAA Atlas NESDIS 4. U.S. Department of Commerce. 117 S.
- Lyle M.W., Prahl F.G. & Sparrow M.A. (1992): Upwelling and productivity changes inferred from a temperature record in the central equatorial Pacific. *Nature* **355**, 812-815.
- Maaßen J. (1994): Stoffflüsse organischer Markerverbindungen am westlichen Barents See Kontinentalhang: Korrelation mit Transportprozessen. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **45**, 129 S.
- Madureira L.A.S. (1994): Lipids in Recent sediments of the Eastern North Atlantic. Dissertation, Univ. of Bristol. 287 S.
- Madureira L.A.S., Conte M.H. & Eglinton G. (1995): Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments. *Paleoceanography* **10**, 627-642.
- Marlowe I.T., Green J.C., Neal A.C., Brassell S.C., Eglinton G. & Course P.A. (1984): Long chain (*n*-C₃₇-C₃₉) alkenones in the *Prymnesiophyceae*. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *Br. Phycol. J.* **19**, 203-216.
- Marlowe I.T., Brassell S.C., Eglinton G. & Green J.C. (1990): Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments. *Chem. Geol.* **88**, 349-375.
- Meincke J. (1983): The modern current regime across the Greenland Scotland Ridge. In: *Structure and Development of the Greenland Scotland Ridge, new methods and concepts*, (Hrsg. M.H.P. Bott, S. Saxov, M. Talwani & J. Thiede) Plenum Press. 25-29.
- Meincke J., Rudels B. & Friedrich H.Q., D. (1996): The Hydrography of the Greenland Sea and its role in the Arctic Ocean-Nordic Seas' thermohaline system. In: *European Subpolar Ocean Programme - Sea Ice-Ocean Interactions*, (Hrsg. P. Wadhams, J.P. Wilkinson & S.C.S. Wells), Sea Ice Group, Scott Polar Research Institute, 217-239.
- Meyer-Reil L.-A. (1986): Measurement of hydrolytic activity and incorporation of dissolved organic substrates by microorganisms in marine sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **31**, 143-149.
- Meyer-Reil L.-A. & Köster M. (1992): Microbial life in pelagic sediments: the impact of environmental parameters on enzymatic degradation of organic material. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **81**, 65-72.
- Okada H. & McIntyre A. (1977): Modern coccolithophorids of the Pacific and North Atlantic Oceans. *Micropaleontology* **23**, 1-55.
- Okada H. & McIntyre A. (1979): Seasonal distribution of modern coccolithophores in the western North Atlantic Ocean. *Mar. Biol.* **54**, 319-328.
- Parkes R.J., Maxwell J.R., Evershed R.P. & Rieley G. (1996): Bacterial controls on the molecular fossil record. *ABI Newsletter* **3**, 77-79.
- Parrish C.C. (1988): Dissolved and particulate marine lipid classes: A review. *Mar. Chem.* **23**, 17-40.
- Parrish C.C. & Ackman R.G. (1983): Chromarod separations for the analysis of marine lipid classes by latroscan thin-layer chromatography - flame ionization detection. *J. Chromatogr.* **262**, 103-112.
- Pfannkuche O., Duinker J.C., Graf G., Henrich R., Thiel H. & Zeitzschel B. (1993): Nordatlantik 92, Reise Nr. 21, 16. März - 31. August 1992. Meteor-Ber., Univ. Hamburg. **94/4**, 281 S.
- Prahl F.G. & Wakeham S.G. (1987): Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* **330**, 367-369.

- Prahl F.G., Muehlhausen L.A. & Zahnle D.L. (1988): Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2303-2310.
- Prahl F.G., de Lange G.J., Lyle M. & Sparrow M.A. (1989): Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions. *Nature* **341**, 434-437.
- Prahl F.G. & Muehlhausen L.A. (1989): Lipid biomarkers as geochemical tools for paleoceanographic study. In: *Productivity of the Oceans: Present and Past*, (Hrsg. W.H. Berger, V.S. Smetacek & G. Wefer) John Wiley & Sons. 271-289.
- Prahl F.G., Collier R.B., Dymond J., Lyle M. & Sparrow M.A. (1993): A biomarker perspective on prymnesiophyte productivity in the northeast Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.* **40**, 2061-2076.
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. & Flannery B.P. (1992): *Numerical recipes in FORTRAN: the art of scientific computing*. Cambridge University Press.
- Rasmussen T.L., van Weering T.C.E. & Labeyrie L. (1996): High resolution stratigraphy of the Faeroe-Shetland Channel and its relation to North Atlantic paleoceanography: the last 87 kyr. *Mar. Geol.* **131**, 75-88.
- Rechka J.A. & Maxwell J.R. (1988a): Characterisation of alkenone temperature indicators in sediments and organisms. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987*, (Hrsg. L. Mattavelli & L. Novelli) *Org. Geochem.* **13**, Pergamon Press. 727-734.
- Rechka J.A. & Maxwell J.R. (1988b): Unusual long chain ketones of algal origin. *Tet. Lett.* **29**, 259-260.
- Rostek F., Ruhland G., Bassinot F., Mueller P.J., Labeyrie L.D., Lancelot Y. & Bard E. (1993): Reconstructing sea surface temperature and salinity using $\delta^{18}\text{O}$ and alkenone records. *Nature* **364**, 319-321.
- Rosell-Mele A. (1994): Long-chain alkenone and alkyl alkenonate, and total pigment abundances as climatic proxy-indicators in the northeastern Atlantic; analytical methods, calibration and stratigraphy. Dissertation, Univ. of Bristol. 164 S.
- Rosell-Mele A., Carter J. & Eglinton G. (1994): Distributions of long-chain alkenones and alkyl alkenonates in marine surface sediments from the North East Atlantic. *Org. Geochem.* **22**, 501-509.
- Rosell-Mele A., Eglinton G., Pflaumann U. & Sarnthein M. (1995): Atlantic core-top calibration of the U_{37}^K index as a sea-surface paleotemperature indicator. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3099-3107.
- Roy S. & Poulet S.A. (1990): Laboratory study of the chemical composition of aging copepod fecal material. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **135**, 3-18.
- Samtleben C. & Bickert T. (1989): Coccoliths in sediment traps from the Norwegian Sea. *Mar. Micropal.* **16**, 39-64.
- Samtleben C. & Schröder A. (1990): Coccolithophoriden-Gemeinschaft und Coccolithen-Sedimentation im Europäischen Nordmeer. Zur Abbildung von Planktonzönosen im Sediment. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **25**, 52 S.
- Samtleben C., Schäfer P., Andrulleit H., Baumann A., Kohly A., Matthiessen J. & Schröder-Ritzrau A. (1995): Plankton in the Norwegian-Greenland Sea: from living communities to sediment assemblages - an actualistic approach. *Geol. Rundschau* **84**, 108-136.
- Sanders D. (1997): Alkenone in sedimentierenden Partikeln im Nordostatlantik: Regionale und saisonale Variabilität. Dissertation, Univ. Kiel. 102 S.
- Saunders D.L. (1974): Solvent selection in adsorption liquid chromatography. *Anal. Chem.* **46**, 470-473.
- Saunders D.L. (1976): Absorbent deactivation in high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* **125**, 163-177.

- Saunders D.L. (1977): Practical aspects of adsorption HPLC. *J. Chromatogr. Sci.* **15**, 372-379.
- Sauter, E. J. (1996): Eintrag, Akkumulation und Überlieferung von organischem Kohlenstoff in Oberflächensedimenten des Europäischen Nordmeeres. Dissertation, Univ. Kiel. 123 S.
- Schiller J. (1930): *Coccolithinae*. In: *Kryptogamen-Flora von Deutschland, Österreich und der Schweiz*, (Hrsg. L. Rabenhorst) Akademische Verlagsgesellschaft. 89-267.
- Schomburg G. (1987): *Gaschromatographie; Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*. VCH Verlagsgesellschaft.
- Schröder-Ritzrau A. (1995): Aktuopaläontologische Untersuchung zur Verbreitung und Vertikalfluß von Radiolarien sowie ihre räumliche und zeitliche Entwicklung im Europäischen Nordmeer. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **52**, 99 S.
- Shackleton N.J. & Opdyke N.D. (1973): Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 and 10^6 year scale. *Quat. Res.* **3**, 39-55.
- Siegenthaler U. & Sarmiento J.L. (1993): Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* **365**, 119-125.
- Sikes E.L., Farrington J.W. & Keigwin L.D. (1991): Use of the alkenone unsaturation ratio U_{37}^K to determine past sea surface temperatures; core-top SST calibrations and methodology considerations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **104**, 36-47.
- Sikes E.L. & Volkman J.K. (1993): Calibration of alkenone unsaturation ratios U_{37}^K for paleotemperature estimation in cold polar waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1883-1889.
- Sikes E.L. & Keigwin L.D. (1994): Equatorial Atlantic sea surface temperature for the last 30 kyr; a comparison of U_{37}^K , $\delta^{18}O$ and foraminiferal assemblage temperature estimates. *Paleoceanography* **9**, 31-45.
- Sikes E.L., Volkman J.K., Robertson L.G. & Pichon J.-J. (1997): Alkenones and alkenes in surface waters and sediments of the Southern Ocean: Implications for paleotemperature estimation in polar regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, im Druck.
- Snyder L.R. & Kirkland J.J. (1981): *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. John Wiley & Sons.
- Suess E. (1986): Biomarkers for ancient climates. *Nature* **320**, 107-108.
- Sun M., Aller R.C. & Lee C. (1991): Early diagenesis of chlorophyll-*a* in Long Island Sound sediments: A measure of carbon flux and particle reworking. *J. Mar. Res.* **45**, 379-399.
- Swift J.H. (1986): The Arctic waters. In: *The Nordic Seas*, (Hrsg. B.G. Hurdle) Springer-Verlag. 129-153.
- Teece M.A., Maxwell J.R., Getliff J.M., Parkes R.J., Briggs D.E.G. & Leftley J.W. (1994): Laboratory degradation of lipids of the marine prymnesiophyte *Emiliana huxleyi* and significance for sediment studies. In: *Biomolecular paleontology; Lyell Meeting Volume, Biomolecular Palaeontology Special Topic Special Publication*, (Hrsg. G. Eglinton & R.L.F. Kay) NERC Special Publication **94/1**, 5-8.
- ten Haven H.L., Baas M., Kroot M., de Leeuw J.W., Schenck P.A. & Ebbing J. (1987): Late Quaternary Mediterranean sapropels III: Assessment of source of input and paleotemperature as derived from biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 803-810.
- ten Haven H.L., Rullkoetter J. & Stein R. (1989): Preliminary analysis of extractable lipids in sediments from the eastern North Atlantic (Leg 108); comparison of a coastal upwelling area (Site 658) with a nonupwelling area (Site 659). In: *Proc. Ocean Drilling Program, Sci. Results*, **108**, 351-360.

- Thomsen C. (1993): Verfolgung pelagischer Prozesse mit Hilfe von biochemischen Komponenten am Beispiel der Alkenone (C_{37:2}, C_{37:3}). Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **43**, 94 S.
- van Andel T.H., Heath G.R. & Moore T.C. (1975): Cenozoic history and paleoceanography of the central Equatorial Pacific. *Mem. Geol. Soc. Amer.* **143**, 1-134.
- Villanueva J. & Grimalt J.O. (1996): Pitfalls in the chromatographic determination of the alkenone U₃₇^K index for paleotemperature estimation. *J. Chromatogr.* **723**, 285-291.
- Vogelsang E. (1990): Paläo-Ozeanographie des Europäischen Nordmeeres an Hand stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **23**, 126 S.
- Volkman J.K., Eglinton G., Corner E.D.S. & Forsberg T.E.V. (1980): Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochem.* **19**, 2619-2622.
- Volkman J.K., Eglinton G., Corner E.D.S. & Sargent J.R. (1980): Novel unsaturated straight-chain C₃₇-C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, (Hrsg. A.G. Douglas & J.R. Maxwell) *Physics and Chemistry of the Earth* **12**, Pergamon Press. 219-227.
- Volkman J.K. (1988): Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, (Hrsg. A.J. Fleet, K. Kelts & M.R. Talbot) *Geol. Soc. Spec. Pub.* **40**, 103-122.
- Volkman J.K., Barrett S.M., Blackburn S.I. & Sikes E.L. (1995): Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 513-520.
- von Bodungen B., Wunsch M. & Fürderer H. (1991): Sampling and analysis of suspended and sinking particles in the northern North Atlantic. In: *Marine Particles: analysis and characterization*, (Hrsg. D.C. Hurd & D.W. Spencer) *Amer. Geophys. Union Geophys. Monogr.* **63**, 47-56.
- von Bodungen B., Antia A., Bauerfeind E., Haupt O., Koeve W., Machado E., Peeken I., Peinert R., Reitmeier S., Thomsen C., Voss M., Wunsch M., Zeller U. & Zeitzschel B. (1995): Pelagic processes and vertical flux of particles: an overview of a long-term comparative study in the Norwegian Sea and Greenland Sea. *Geol. Rundschau* **84**, 11-27.
- Wagner T. (1993): Organisches Material in pelagischen Sedimenten: Glaziale/Interglaziale Variationen im Europäischen Nordmeer. Ber. SFB 313 Univ. Kiel. **42**, 138 S.
- Wakeham S.G. & Lee C. (1993): Production, Transport, and Alteration of Particulate Organic Matter in the Marine Water Column. In: *Organic Geochemistry; Principles and Applications*, (Hrsg. M.H. Engel & S.A. Macko) Plenum Press. 145-170.
- Westbroek P., Brown C.W., van Bleijswijk J., Brownlee C., Brummer G.J., Conte M., Egge J., Fernandez E., Jordan R., Knappertsbusch M., Stefels J., Veldhuis M., van der Wal P. & Young J. (1993): A model system approach to biological climate forcing. The example of *Emiliana huxleyi*. *Global and Planetary Change* **8**, 27-46.
- Zeitzschel B., Diekmann P. & Uhlmann L. (1978): A new multidimensional sediment trap. *Mar. Biol.* **45**, 285-288.
- Zhao M., Rosell A. & Eglinton G. (1993): Comparison of two U₃₇^K-sea surface temperature records for the last climatic cycle at ODP Site 658 from the sub-tropical Northeast Atlantic. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **103**, 57-65.

7. Danksagung

Herrn Prof. Erwin Suess danke ich für die Betreuung dieser Arbeit. Seine wissenschaftlichen Erfahrungen und sein Interesse am Fortgang der Arbeit waren mir eine unschätzbare Hilfe. Bei Dr. Detlef Schulz-Bull bedanke ich mich herzlich für seine Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft. Herrn Prof. Geoffrey Eglington danke ich für die inspirierenden Diskussionen über die Alkenonproblematik während seines Aufenthaltes in Kiel im Januar/Februar 1997. Mein besonderer Dank gilt Michael Schulz für die unzähligen, konstruktiv-kritischen Diskussionen und Anregungen.

Diese Arbeit hat maßgebend von den im SFB 313 gewonnenen Erkenntnissen profitiert, wofür ich mich bei allen Mitarbeitern recht herzlich bedanke. Den A4 Teilprojektmitarbeitern Dr. Jörg Maaßen, Dr. Eberhard Sauter und Dr. Michael Schlüter danke ich für ihre Unterstützung und vielen guten Tips. Angela Lunau danke ich für die Hilfe während der M36/3-Ausfahrt und bei der Durchführung von Laborarbeiten. Den Mitarbeitern des Teilprojektes A1 danke ich für das Probenmaterial der NB7-Verankerung und bisher unveröffentlichte Daten. Bei Dr. Christian Schäfer-Neth bedanke ich mich für die Lösung numerischer Probleme. Die *E. huxleyi*-Kulturen wurden mir freundlicherweise von Dr. Claudia Thomsen und Dr. Ulf Riebesell zur Verfügung gestellt. Bei Eric Steen und Helmut Beese bedanke ich für die vielen kleinen technischen Hilfestellungen. Der Besatzung von FS METEOR danke ich für die gute Zusammenarbeit an Bord während M36/3.

Meiner Familie danke ich für Alles.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 313 an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel finanziert.

8. Anhang

8.1 Verwendete Standardsubstanzen und Chemikalien

Interner Standard:

$C_{36}H_{74}$ (Hexatriacontan)¹

$C_{40}H_{82}$ (Tetracontan)¹

Wiederfindungsstandard:

10-Nonadecanon²

Alkenonstandard:

$C_{37:2}$ (Heptatriaconta-15E,22E,dien-2-on)³

$C_{37:3}$ (Heptatriaconta-8E,15E,22E,rien-2-on)³

Chemikalien:

Aceton, reinst⁴

Acetonitril, reinst⁴

Dichlormethan, reinst⁴

Hexan, reinst⁴

Kieselgel 60⁴

KCl, p.A.⁴

$KMnO_4$, p.A.⁴

KOH, p.A.⁴

Methanol, reinst⁴

Mucosol⁵

Na_2SO_4 , p.A.⁴

Pentan, reinst⁴

Gase:

Preßluft⁶

Stickstoff 5.0⁶

Wasserstoff 5.0⁶

1) Fulka Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm (BRD)

2) Aldrich-Chemie, Steinheim (BRD)

3) Arbeitsgruppe Prof. G. Eglington, Bristol (GB)

4) Merck, Darmstadt (BRD)

5) Merz, Neu-Ulm (BRD)

6) Messer Grieshein, Lübeck (BRD)

8.2 Verwendete Geräte

Extraktion:

Ultraschallstab:

Sonifier 250
Branson, Danbury (U.S.A.)

Zentrifuge:

Varifuge RF
Heraeus, Osterode (BRD)

HPLC:

Pumpe:

HPLC Pump 60
ERC, Alteglotheim (BRD)

Injektor:

Modell 7125 mit 100 µl Probenschleife
Rheodyne, Cotati, CA (U.S.A.)

Vorsäule:

Nucleosil 100-5 (11 mm Länge bei 4 mm Innendurchmesser)
Macherey & Nagel, Düren (BRD)

Trennsäule:

Nucleosil 100-5 (200 mm Länge bei 4 mm Innendurchmesser)
Macherey & Nagel, Düren (BRD)

UV-Detektor:

Spectroflow 757 Absorbance Detector
Applied Biosystems, Ramsey, NJ (U.S.A.)

Integrator:

HP 3390 A
Hewlett-Packard (U.S.A.)

Gaschromatographie:

Gaschromatograph:

Carlo Erba HRGC 5160 mit "cold-on-column" Injektor und Flammenionisationsdetektor
Carlo Erba Strumentazione, Rodano/Mailand (Italien)

Vorsäule:

Deact fused silica (1 m Länge bei 0.32 mm Innendurchmesser)
J & W Scientific, Folsom, CA (U.S.A.)

Trennsäule:

DB-5 (30 m Länge bei 0.25 mm Innendurchmesser und 0.25 µm Belegungsdicke)
J & W Scientific, Folsom, CA (U.S.A.)

Trägergas:

H₂, 50 cm/s (90kPa)

Brenngase:

H₂, 150 ml/min (60 kPa)
Druckluft, 400 ml/min (90kPa)

Meßwerterfassung und Auswertung:

APEX Chromatography Workstation, Version 2.06 Rev A
Autochrom Inc., Milford, MA (U.S.A.)

8.3 Verwendete Hard- und Software

Hardware:

MS-DOS kompatibler Computer für gaschromatographische Datenaufnahme
(mit MS-DOS 5.0)

IBM RISC System/6000 25E Workstation
(mit AIX 3.2)

Power Macintosh 7200/75 Apple Computer
(mit MacOS 7.5.5 und MkLinux 2.1.5)

Software:

GMT 3.0 (Erstellung geographischer Karten)

Gnuplot 3.6, 273 Beta (Graphik)

Microsoft Excel 4.0 (Tabellenkalkulation)

Microsoft Word 5.1a (Textverarbeitung)

Deltagraph 3.5 (Präsentationsgraphik)

Adobe Illustrator 3.2 (Graphik)

8.4 Datenanhang

Sinkstoff-Fallen:

A-1: NB7

A-2: NB8

Sedimentkerne:

A-3: ARK X/1 31/54 MUC

A-4: M21/5 #323 MUC

A-5: M26/2 #478 GKG

A-6: ARK X/1 31/2 MUC

A-7: M36/3 #246 FLO

A-8: M21/5 #317 MUC

A-9: M36/3 #203 MUC

A-10: M36/3 #201 FLO

Laborexperimente:

A-11: Abbauxperiment in wäßriger Lösung

A-12: Abbauxperiment in Sediment

A-1: Sediment trap NB7, 70.00°N/0.01°W

Sample ID	Start date	Stop date	Split	DW mg/m ² /d	C _{org} mmol C/m ² /d	C _{37:4} nmol C/m ² /d	C _{37:3} nmol C/m ² /d	C _{37:2} nmol C/m ² /d	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
500/01	7/15/92	7/30/92	0.25	50.6	0.80	1.5(3)	11.4(3)	4.0(1)	0.13(5)	0.258(2)
500/02	7/30/92	8/14/92	0.25	80.7	1.37	4.1(4)	27.9(5)	9.8(1)	0.14(1)	0.261(1)
500/03	8/14/92	8/29/92	0.25	84.8	0.97	2.3(2)	19.7(7)	10.9(4)	0.263(6)	0.36(1)
500/04	8/29/92	9/28/92	0.25	108.3	0.77	2.7(8)	21.8(4)	10.4(3)	0.22(2)	0.324(7)
500/05	9/28/92	10/28/92	0.25	118.1	0.60	0.59(2)	4.9(4)	2.6(2)	0.25(2)	0.35(2)
500/06	10/28/92	11/30/92	0.25	80.2	0.35	0.48(3)	4.63(5)	2.68(2)	0.282(4)	0.366(1)
500/07	11/30/92	1/9/93	0.25	61.2	0.17	0.28(1)	2.64(5)	1.50(3)	0.277(3)	0.363(1)
500/08	1/9/93	2/18/93	0.25	23.7	0.09	0.14(1)	1.35(5)	0.83(1)	0.298(8)	0.38(1)
500/09	2/18/93	3/31/93	0.25	9.5	0.12	0.05(1)	0.38(1)	0.24(1)	0.286(5)	0.383(4)
500/10	3/31/93	4/20/93	0.5	14.1	0.24	0.07(9)	0.76(2)	0.42(1)	0.25(9)	0.353(9)
500/11	4/20/93	5/10/93	0.25	10.5	0.26	0.10(1)	0.62(1)	0.31(1)	0.207(7)	0.337(6)
500/12	5/10/93	5/30/93	0.25	11.5	0.07	0.34(1)	1.34(7)	0.49(5)	0.07(2)	0.27(1)
500/13	5/30/93	6/19/93	0.25	18.6	0.28	2.1(2)	6.1(2)	1.68(9)	-0.040(9)	0.215(8)
500/14	6/19/93	7/9/93	0.25	55.4	0.74	5.5(4)	23(2)	5.4(5)	-0.001(2)	0.191(1)
500/15	7/9/93	7/29/93	0.25	23.9	0.35	1.52(5)	10(2)	2.7(6)	0.09(2)	0.216(8)
500/16	7/29/93	8/18/93	0.25	41.9	0.61	3.1(3)	29(5)	12(3)	0.19(7)	0.29(2)
1000/01	7/15/92	7/30/92	0.25	115	1.39	4.49(8)	22.5(1)	7.80(9)	0.095(5)	0.257(2)
1000/02	7/30/92	8/14/92	0.25	141	1.30	7.3(2)	58.9(7)	23.9(4)	0.185(5)	0.289(2)
1000/03	8/14/92	8/29/92	0.5	179	1.45	7.3(8)	68(1)	28.5(7)	0.204(7)	0.295(1)
1000/04	8/29/92	9/13/92	0.5	86	0.65	1.66(9)	11.0(6)	4.43(6)	0.16(1)	0.287(9)
1000/05	9/13/92	9/28/92	0.5	368	2.83	5(1)	32.6(5)	14.7(5)	0.18(4)	0.311(9)
1000/06	9/28/92	10/28/92	0.5	79	0.49	1.5(1)	11.4(9)	5.5(3)	0.22(1)	0.327(9)
1000/07	10/28/92	11/30/92	0.25	37.4	0.39	0.99(2)	8.52(4)	3.61(1)	0.200(2)	0.298(1)
1000/08	2/18/93	3/31/93	0.25	26.3	0.22	0.25(2)	1.81(6)	0.91(3)	0.22(1)	0.335(1)
1000/09	3/31/93	4/20/93	0.25	18.6	0.11	0.3(3)	0.8(4)	0.6(2)	0.195(1)	0.406(1)
1000/10	4/20/93	5/10/93	0.25	30.7	0.22	0.35(9)	2.7(1)	1.56(2)	0.26(3)	0.368(6)
1000/11	5/10/93	5/30/93	0.25	16.2	0.17	0.06(1)	0.45(1)	0.28(3)	0.27(2)	0.38(2)
1000/12	5/30/93	6/19/93	0.25	8.5	0.10	0.9(1)	3.2(1)	0.8(2)	-0.024(5)	0.20(1)
1000/13	6/19/93	7/9/93	0.25	9.0	0.09	0.99(6)	3.57(1)	0.92(6)	-0.014(1)	0.204(9)
1000/14	7/9/93	7/29/93	0.25	7.1		0.1(3)	0.4(4)	0.1(2)	0.022(1)	0.233(1)
3000/01	7/30/92	8/14/92	0.25	153	0.67	1.3(1)	10.3(3)	5.5(1)	0.245(7)	0.346(4)
3000/02	8/14/92	8/29/92	0.25	176	0.92	2.7(3)	34(7)	16(3)	0.25(3)	0.318(5)
3000/03	8/29/92	9/13/92	0.25	162	0.99	3.7(4)	41.4(7)	20.3(6)	0.25(1)	0.329(3)
3000/04	9/13/92	9/28/92	0.25	151	0.99	1.9(4)	13.5(2)	6.9(2)	0.22(2)	0.339(4)
3000/05	9/28/92	10/28/92	0.25	238	0.89	1.23(5)	9.6(3)	4.8(4)	0.23(2)	0.34(2)
3000/06	10/28/92	11/30/92	0.25	120	0.38	0.70(4)	5.12(6)	2.58(5)	0.223(3)	0.335(3)
3000/07	11/30/92	1/9/93	0.25	91	0.22	0.43(3)	3.12(3)	1.61(2)	0.228(8)	0.340(3)
3000/08	1/9/93	2/18/93	0.25	90	0.23	0.41(2)	3.01(8)	1.58(5)	0.234(8)	0.343(1)
3000/09	2/18/93	3/31/93	0.25	96	0.23	0.4(2)	2.4(8)	1.64(2)	0.28(4)	0.41(8)
3000/10	3/31/93	4/20/93	0.25	227	0.45	0.70(5)	5(1)	3.01(2)	0.26(6)	0.38(8)
3000/11	4/20/93	5/10/93	0.25	252	0.41	0.82(3)	5.88(6)	3.00(2)	0.225(4)	0.337(3)
3000/12	5/10/93	5/30/93	0.25	240	0.42	0.81(3)	6.30(5)	3.09(2)	0.224(4)	0.330(1)
3000/13	5/30/93	6/19/93	0.25	321	0.56	3.06(4)	12.3(3)	4.4(2)	0.069(7)	0.265(4)
3000/14	6/19/93	7/9/93	0.25	187	0.58	4.21(5)	18.0(1)	5.18(8)	0.036(3)	0.224(1)
3000/15	7/9/93	7/29/93	0.25	241	0.80	4.77(4)	22.3(1)	6(2)	0.04(6)	0.22(5)

Sample ID represents the sampled depth followed by a continuous number for each depth.

DW (dry weight) and C_{org} data were provided by E. Bauerfeind (unpublished data).

Numbers in brackets are the calculated uncertainties of the last digits, based on replicate gas chromatographic measurements; calculated using equation 2.6.

A-2: Sediment trap NB8, 70.00°N/4.00°E

Sample ID	Start date	Stop date	Split	DW mg/ m ² /d	C _{37:4} nmol C/ m ² /d	C _{37:3} nmol C/ m ² /d	C _{37:2} nmol C/ m ² /d	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
1000/01	7/5/94	7/15/94	0.322	73	11(2)	79(13)	26(5)	0.13(1)	0.248(2)
1000/02	7/15/94	8/1/94	0.357	144	0.6(2)	4.6(3)	1.5(5)	0.13(4)	0.26(1)
1000/03	8/1/94	8/18/94	0.262	42	0.91(2)	5.9(2)	2.1(2)	0.13(3)	0.26(3)
1000/04	8/18/94	9/4/94	0.305	124	2.1(3)	12(2)	4.27(2)	0.12(3)	0.26(3)
1000/05	9/4/94	9/21/94	0.339	74	2(1)	9(5)	3(2)	0.10(2)	0.25(2)
1000/06	9/21/94	10/8/94	0.318	71	1.80(4)	16.0(8)	6.4(2)	0.188(1)	0.284(2)
1000/07	10/8/94	10/25/94	0.278	216	1.4(3)	11.5(5)	4.5(3)	0.18(1)	0.280(4)
1000/08	10/25/94	11/11/94	0.278	347	0.19(4)	2.21(8)	0.59(4)	0.13(2)	0.21(2)
1000/09	11/11/94	12/15/94	0.321	11.6	0.08(1)	0.7(1)	0.4(2)	0.20(3)	0.299(3)
1000/10	12/15/94	2/21/95	0.257	9.1	0.16(1)	1.51(1)	0.42(3)	0.13(2)	0.22(1)
1000/11	2/21/95	4/30/95	0.264	2.8	0.05(2)	0.42(3)	0.18(1)	0.20(4)	0.30(2)
1000/12	4/30/95	6/3/95	0.294	6.4	0.24(6)	1.4(1)	0.43(9)	0.089(2)	0.23(2)
1000/13	6/3/95	7/7/95	0.336	6.1	0.19(6)	1.3(1)	0.44(1)	0.14(4)	0.27(1)
2500/01	7/5/94	7/15/94	0.386	88	6.7(5)	46.2(4)	15(1)	0.119(3)	0.24(1)
2500/02	7/15/94	8/1/94	0.370	70	8.5(2)	67(5)	21(1)	0.131(2)	0.241(4)
2500/03	8/1/94	8/18/94	0.324	73	6.3(2)	44(8)	15(2)	0.13(1)	0.255(5)
2500/04	8/18/94	9/4/94	0.277	280	9(1)	68(8)	24(2)	0.14(2)	0.257(5)
2500/05	9/4/94	9/21/94	0.335	173	9.2(9)	58.1(5)	20(1)	0.13(2)	0.26(1)
2500/06	9/21/94	10/8/94	0.369	132	7(1)	42(6)	14.8(8)	0.129(5)	0.26(5)
2500/07	10/8/94	10/25/94	0.358	140	1.60(6)	12(2)	4.5(4)	0.161(3)	0.28(2)
2500/08	10/25/94	11/11/94	0.327	298	2.3(2)	18.2(2)	7.1(8)	0.17(2)	0.28(2)
2500/09	11/11/94	12/15/94	0.353	10.6	0.37(3)	2.21(2)	0.84(3)	0.14(2)	0.274(4)
2500/10	12/15/94	2/21/95	0.335	5.8	0.05(1)	0.37(1)	0.17(2)	0.20(3)	0.32(2)
2500/11	2/21/95	4/30/95	0.340	4.2	0.07(2)	0.39(4)	0.17(1)	0.17(2)	0.31(3)
2500/12	4/30/95	6/3/95	0.318	6.7	0.18(1)	1.05(3)	0.32(1)	0.090(1)	0.24(1)
2500/13	6/3/95	7/7/95	0.317	14.9	0.49(3)	2.64(1)	0.88(2)	0.10(1)	0.250(4)

Sample ID represents the sampled depth followed by a continuous number for each depth.

Numbers in brackets are the calculated uncertainties of the last digits, based on replicate gas chromatographic measurements; calculated using equation 2.6.

A-3: Sediment core ARK X/1 31/54 MUC, 75.00°N/0.18°E

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-1	5.0	0.17	1.1	1.7	0.7	-0.12	0.29
1-2	5.0	0.23	1.4	2.2	0.9	-0.11	0.30
2-3	5.0	0.29	1.6	2.8	1.0	-0.11	0.26
3-4	5.0	0.31	1.5	1.8	1.3	-0.05	0.41
4-5	5.0	0.31	1.8	1.2	1.6	-0.05	0.57
5-7.5	5.0	0.27	1.2	1.1	1.1	-0.02	0.50
7.5-10	5.0	0.24	0.8	1.6	0.7	-0.03	0.29

A-4: Sediment core M21/5 #323 MUC, 69.69°N/0.46°E

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-1	8.0	0.86	15(1)	38.5(6)	21.4(4)	0.085(8)	0.357(2)
1-2	8.0	0.66	7.7(7)	23.9(3)	14.5(2)	0.149(3)	0.379(1)
2-3	8.0	0.67	6.8(1)	27.6(1)	16.8(1)	0.194(3)	0.378(3)
3-4	8.0	0.68	6.3(6)	29(2)	18(1)	0.21(2)	0.376(1)
4-5	8.0	0.67	4.3(1)	15.3(3)	9.4(1)	0.177(6)	0.381(2)
5-6	8.0	0.55	3.4(1)	13.0(1)	8.3(1)	0.201(4)	0.391(3)
7-8	8.0	0.50	2.4(1)	9.8(2)	6.3(1)	0.209(5)	0.392(5)
9-10	8.0	0.46	2.0(1)	11(2)	7(1)	0.25(3)	0.380(3)

A-5: Sediment core M26/2 #478 GKG, 70.01°N/0.01°W

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-2	8.0	0.73	9.5(3)	24.9(1)	15.8(2)	0.126(4)	0.388(3)
2-4	8.0	0.62	6.9(2)	22.8(5)	14.3(3)	0.170(2)	0.386(2)
4-6	8.0	0.56	6.5(1)	25.5(4)	16.6(2)	0.207(2)	0.394(2)
6-8	8.0	0.53	4.1(1)	18.9(2)	12.0(3)	0.225(6)	0.388(5)
8-10	8.0	0.57	2.7(1)	11.8(5)	7.5(4)	0.22(1)	0.390(2)

A-6: Sediment core ARK X/1 31/2 MUC, 69.90°N/3.98°E

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-1	10.5	0.66	3.8(2)	26(1)	14(1)	0.23(2)	0.34(2)
1-2	9.8	0.40	2.3(2)	17.1(2)	10(3)	0.26(3)	0.37(3)
2-3	10.4	0.30	1.0(1)	7.4(1)	5.0(8)	0.30(2)	0.41(2)
3-4	15.9	0.31	0.8(1)	5.7(1)	4.0(8)	0.31(1)	0.41(2)
4-5	13.6	0.26	0.9(2)	4.7(1)	3.5(7)	0.29(1)	0.43(3)
7.5-10	13.1	0.26	1.0(1)	5.5(2)	4.1(3)	0.30(1)	0.43(1)

Sample ID represents the sampled depth interval.

Errors in C_{org} concentrations are below 5 %, based on replicate analyses.

Numbers in brackets are the calculated uncertainties of the last digits, based on replicate gas chromatographic measurements, using equation 2.6.

A-7: Sediment core M36/3 #246 FLO, 70.00°N/4.03°E

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-0.2	2.0	1.02	366(33)	2520(140)	795(30)	0.12(1)	0.240(3)
0.2-0.5	5.0	1.00	355(56)	2320(290)	758(115)	0.118(1)	0.247(5)
0.5-1	5.0	0.67	38(1)	256(4)	95(2)	0.147(5)	0.270(6)
1-2	5.0	0.50	9(2)	63(3)	29(1)	0.20(2)	0.314(2)
2-3	5.0	0.32	2.3(3)	17.1(1)	9.0(2)	0.237(8)	0.347(7)
3-4	5.0	0.30	3.0(4)	22(1)	12(1)	0.24(4)	0.35(2)
4-5	5.0	0.28	0.6(3)	6.3(6)	4.9(5)	0.37(2)	0.438(3)
5-7.5	5.0	0.27	0.5(1)	5.5(9)	4.3(8)	0.37(2)	0.44(2)
7.5-10	5.0	0.24	0.4(5)	9(4)	3.3(9)	0.23(6)	0.27(4)

A-8: Sediment core M21/5 #317 MUC, 67.65°N/5.75°E

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-1	8.0	0.55	10.3(1)	53(1)	28.3(7)	0.196(4)	0.347(1)
1-2.5	8.0	0.64	8.8(1)	44.8(2)	25.9(1)	0.215(3)	0.366(1)
2.5-3.5	8.0	0.61	7.7(2)	38(1)	23.5(8)	0.227(9)	0.379(2)
3.5-4.5	8.0	0.58	5.3(1)	29.0(3)	18.2(1)	0.246(2)	0.386(2)

A-9: Sediment core M36/3 #203 MUC, 67.62°N/5.77°E

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-0.2	4.0	1.06	10.8(3)	93(5)	46.0(2)	0.234(9)	0.33(1)
0.2-0.5	5.0	0.62	5.3(7)	51(4)	30(2)	0.288(4)	0.373(1)
0.5-1	5.0	0.70	2.9(3)	34.9(1)	21.7(3)	0.317(4)	0.384(3)
1-2	5.0	0.72	2.1(2)	26.9(1)	17.9(4)	0.34(1)	0.399(4)
2-3	5.0	0.73	1.8(1)	23.9(6)	17(1)	0.36(1)	0.416(7)
3-4	5.0	0.66	1.2(1)	18.4(5)	13.5(4)	0.373(2)	0.424(1)
4-6.5	5.0	0.60	1.3(1)	20.7(7)	14.7(3)	0.365(1)	0.415(3)
6.5-9	5.0	0.51	0.6(1)	12.3(2)	8.6(8)	0.37(2)	0.41(3)

A-10: Sediment core M36/3 #201 FLO, 62.79°N/2.45°W

Sample ID	Weight [g]	C _{org} [mmol C/g]	C _{37:4} [nmol C/g]	C _{37:3} [nmol C/g]	C _{37:2} [nmol C/g]	U ₃₇ ^K	U ₃₇ ^{K'}
0-0.2	1.85	1.03	20(4)	266(15)	107(11)	0.222(9)	0.286(1)
0.5-1	5.0	0.94	12.2(1)	142(3)	58(1)	0.214(2)	0.288(1)
1-2	5.0	0.95	7.2(2)	94(1)	40(1)	0.233(2)	0.299(1)
2-3	5.0	0.93	5.1(8)	67(3)	29(1)	0.24(2)	0.30(1)
3-4	5.0	0.91	5(1)	67(1)	30(1)	0.253(7)	0.313(5)
4-5	5.0	0.94	5.8(4)	83(1)	37(1)	0.246(5)	0.306(1)
5-7.5	5.0	0.88	3.2(2)	48(1)	24.2(9)	0.276(5)	0.333(7)
7.5-10	5.0	0.88	4.3(5)	26(1)	18.0(4)	0.28(3)	0.41(1)

Sample ID represents the sampled depth interval.

Errors in C_{org} concentrations are below 5 %, based on replicate analyses.

Numbers in brackets are the calculated uncertainties of the last digits, based on replicate gas chromatographic measurements, using equation 2.6.

A-11: Degradation experiment in aqueous solution

Sampling time [d]	$C_{37:4}$ [nmol C/ml]	$C_{37:3}$ [nmol C/ml]	$C_{37:2}$ [nmol C/ml]	U_{37}^K	$U_{37}^{K'}$
0	0.41(1)	2.01(1)	1.25(2)	0.231(4)	0.384(5)
1	0.40(2)	1.99(2)	1.24(2)	0.232(6)	0.384(2)
2	0.35(2)	1.80(6)	1.15(3)	0.240(5)	0.389(1)
4	0.34(1)	1.74(6)	1.12(3)	0.24(1)	0.39(1)
8	0.26(1)	1.41(1)	0.91(1)	0.252(1)	0.393(3)
12	0.24(1)	1.32(3)	0.88(1)	0.263(2)	0.400(2)
16	0.21(2)	1.24(1)	0.84(1)	0.27(1)	0.40(2)
32	0.14(1)	0.88(2)	0.63(2)	0.294(6)	0.419(4)

A-12: Degradation experiment in sediment

Sampling time [d]	$C_{37:4}$ [nmol C/ml]	$C_{37:3}$ [nmol C/ml]	$C_{37:2}$ [nmol C/ml]	U_{37}^K	$U_{37}^{K'}$
blank a	0.34(2)	2.61(5)	1.20(3)	0.207(3)	0.315(1)
blank b	0.32(9)	2.6(4)	1.2(2)	0.22(1)	0.318(2)
0 a	0.63(1)	7.2(3.3)	3.6(1.4)	0.26(2)	0.33(2)
0 b	0.7(3)	7.6(3.3)	3.9(1.4)	0.27(4)	0.34(2)
4 a	0.7(1)	8.06(4)	4.13(2)	0.264(8)	0.339(2)
4 b	0.7(2)	7.5(3.3)	3.8(1.5)	0.261(3)	0.34(1)
8 a	0.65(2)	7.04(3)	3.74(3)	0.270(1)	0.347(1)
8 b	0.6(4)	6.8(2.4)	3.7(1.2)	0.28(3)	0.351(3)
16 a	0.57(5)	6.5(3.4)	3.4(2)	0.27(1)	0.341(8)
16 b	0.6(3)	6.4(5)	3.42(2)	0.27(5)	0.35(2)
32 a	0.59(5)	6.56(4)	3.37(2)	0.264(9)	0.339(4)
32 b	0.6(2)	6.8(3)	3.6(1)	0.27(2)	0.345(3)
67 a	0.31(8)	5.0(2)	3.16(9)	0.34(1)	0.387(4)
67 b	0.4(1)	6.2(3.9)	3.8(3.3)	0.34(7)	0.38(6)
138 a	0.31(8)	5.3(3)	3.2(2)	0.329(8)	0.377(4)
138 b	0.4(4)	6.1(5.1)	3.5(3.0)	0.314(3)	0.366(7)
248 a	0.28(1)	4.6(1)	2.8(2)	0.334(8)	0.385(7)
248 b	0.4(4)	6.3(4.8)	3.7(3.0)	0.315(5)	0.37(1)

Numbers in brackets are the calculated uncertainties of the last digits, based on replicate gas chromatographic measurements, using equation 2.6.