

Klimaveränderung in NO Brasilien,
dokumentiert an terrigenen Sedimenteinträgen
zwischen 10 und 20 ka vor heute

Bachelorarbeit
am Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Bremen

Vorgelegt von
Hendrik Grotheer
2229444

1. Gutachterin: Prof. Dr. Gesine Mollenhauer
2. Gutachterin: Dr. Sabine Kasten

Bremen, 2010

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|---|---------------|
| 1. Kurzfassung | - 2 - |
| 2. Einführung | - 3 - |
| 3. Material und Methode | - 6 - |
| 3.1 Material | - 6 - |
| 3.2 Analyse der organischen Bestandteile | - 6 - |
| 3.2.1 Extraktion | - 7 - |
| 3.2.2 Verseifung | - 7 - |
| 3.2.3 Säulentrennung | - 8 - |
| 3.2.4 HPLC-MS Analyse | - 8 - |
| 3.3 Elementanalyse | - 10 - |
| 3.3.1 Volllsäureaufschluss | - 10 - |
| 3.3.2 Kalibrierung | - 11 - |
| 3.3.3 Messung an der ICP-OES | - 12 - |
| 4. Ergebnisse | - 13 - |
| 4.1 Altersmodel | - 13 - |
| 4.2 GDGT-Analyse | - 13 - |
| 4.2 Terrigene Elemente | - 15 - |
| 4.4 Fehlerbetrachtung | - 16 - |
| 5. Diskussion | - 18 - |
| 5.1 Erosion im Hinterland | - 18 - |
| 5.2 Zwei Phasen von H1 | - 20 - |
| 5.3 Globaler Zusammenhang | - 23 - |
| 5.4 Herkunft der bakteriellen GDGTs | - 25 - |
| 6. Schlussfolgerung | - 27 - |
| 7. Danksagung | - 28 - |
| 8. Literatur | - 29 - |
| 9. Anhang | - 31 - |

1. Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde das Zeitintervall zwischen 20 und 10 ka vor heute einschließlich des Heinricherevent 1 und der Younger Dryas am Kern GeoB 3910-2 neu untersucht. An organischen Parametern, basierend auf der Verteilung von bakteriellen GDGTs, und Elementkonzentrationen wurde eine Rekonstruktion der klimatischen Bedingungen und Veränderungen im Hinterland von NO Brasilien durchgeführt.

Es zeigt sich, dass sich die durchschnittliche Landtemperatur gleich der Oberflächenwassertemperatur verhält und im Gegensatz zu den Phasen von H6 bis H2 dem antarktischen Erwärmungstrend ab 17 ka vor heute folgt.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die südwärts Verlagerung der ITCZ während H1 und der YD die Niederschläge in NO Brasilien intensiviert wurden, was eine Ausbreitung der Flüsse und Änderung der Erosionsgebiete zur Folge hatte.

2. Einführung

Das Klima im Atlantikraum unterlag in der frühen Vergangenheit mehreren kurzfristigen und langzyklischen Variationen. In den letzten 20 ka wurden zwei kurzzeitige Variationsereignisse im Nord- und Südatlantik dokumentiert. Während des Heinrichevents 1 (H1) zwischen ~18 und 15,5 ka vor heute kam es im Nordatlantik zu einem massiven Abschmelzen und Abbrechen des arktischen Eisschildes. In Folge dessen wurde die Dichte des Oberflächenwassers durch das Schmelzwasser reduziert, wodurch es zu einer verminderten Bildung von nordatlantischen Tiefenwasser (NADW) kam [Vidal et al. 1997]. Ein ähnliches, wenn auch nicht so stark ausgeprägtes Phänomen zeigte sich während der Younger Dryas (YD)-Kälteperiode vor 12 ka.

Durch die reduzierte Bildung von nordatlantischem Tiefenwasser wurde die thermohaline Zirkulation durch Austausch der Wassermassen über den Äquator gemindert. Dies hatte zur Folge, dass die nördliche Hemisphäre kälter und die südliche wärmer wurde [Rühlemann et al. 1999].

Die Veränderung der Wassertemperaturen führte daraufhin zu Klimaveränderungen auf den an den Atlantik grenzenden Landmassen. Untersuchungen zeigen, dass sich die Innertropische Konvergenzzone (ITCZ) während H1 Richtung Süden verlagert hat, was zunehmend aride Bedingungen in NW Afrika [Mulitza et al. 2008] und humide Bedingungen in NO Brasilien zur Folge hatte [Arz et al. 1998].

Die humiden Bedingungen wurden durch erhöhten terrigenen Sedimenteintrag vor NO Brasilien überliefert. Gleichzeitig zeigten Jaeschke et al. [2007] anhand der, von Alkenonen abgeleiteten, Oberflächenwassertemperatur (SST), dass die Temperaturveränderung während H1 im Gegensatz zu H6-H2 nicht mehr eindeutig dem nordatlantischen Abkühlungstrend folgt, sondern mit der südatlantischen Erwärmung in Verbindung gebracht werden kann.

Dupont et al. [2009] zeigten während H1 anhand von Pollen, C_{org} und C/N-Daten eine sich in zwei Stufen verändernde Vegetation im Hinterland von NO Brasilien. Zu Beginn von H1 war der Großteil des semi-ariden NO Brasiliens von trockener Caatinga-Vegetation (Gräser und kleine Büsche) bedeckt. Zwischen 18 und 16,5 ka wurde das Klima zunehmend feuchter und Buschwerk entwickelte sich entlang von Flüssen und Seen. Zwischen 16,5 und 15 ka herrschten die feuchtesten und vermutlich ganzjährig humiden Bedingungen, die wiederum dichten Baumbestand und vereinzelt atlantischen Regenwald wachsen ließen. Die Änderung der Vegetation ließ sich anhand von fluviatilen Erosionsgütern im Sediment nachweisen.

In dieser Arbeit werden die an GeoB 3910-2 erhobenen Daten von Dupont et al. [2009] und Jaescke et al. [2007] durch Messungen von Elementkonzentrationen terrigener Elemente zwischen 20 und 10 ka erweitert.

Zusätzlich wird die von Weijers et al. [2007] entwickelte Methode zur Bestimmung der durchschnittlichen Landtemperatur (MAT) und des pH-Wertes verwendet sowie der *branched versus isoprenoid tetraether* (BIT)-Index nach Hopmans et al. [2004] bestimmt.

Alle drei Parameter lassen sich durch die relative Verteilung verschiedener Strukturtypen von glycerol dialkyl glycerol tetraether (GDGT) berechnen. Zur Bestimmung von MAT und pH-Werten werden verzweigte, aus der Zellmembran von anaeroben Bakterien stammende GDGTs verwendet, die durch Erosion des Bodens in das Sediment transportiert werden. Der BIT-Index dient als Parameter um das Verhältnis zwischen terrigen und marin gebildeten organischen Material im Sediment abschätzen zu können. Dazu wird das Verhältnis zwischen den verzweigten und bakteriell gebildeten GDGTs und Crenarchaeol, GDGTs mit Isoprenoidkette, bestimmt. Diese werden ausschließlich von in der Wassersäule lebenden Crenarchaeota einer Archaeen Gattung gebildet [Schouten et al. 2002].

Die zusätzlichen Untersuchungen an GeoB 3910-2 mit teilweise neu entwickelten Methoden, sollen dazu beitragen ein besseres Verständnis und eine genauere Vorstellung zu erhalten, wie sich globale Klimaveränderungen (H1) in lokalem Maßstab im Hinterland von NO Brasilien auswirkten.

Probengebiet

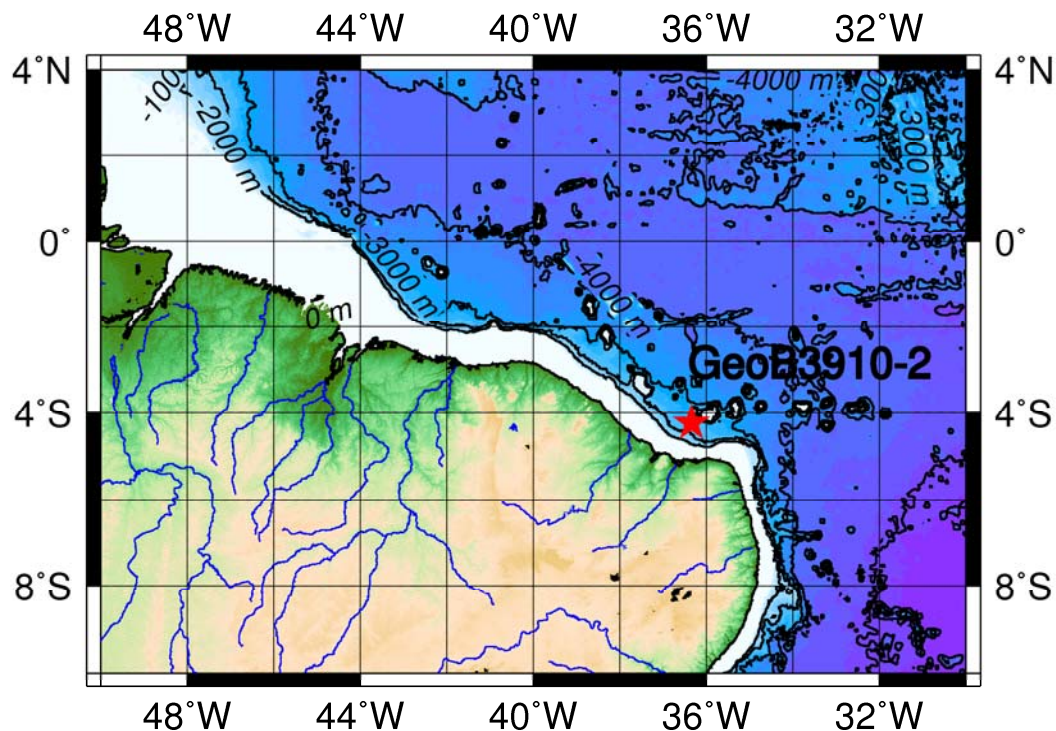


Abb. 1: GMT generierte Karte des Probengebiets

Der Sedimentkern GeoB 3910-2 wurde am Kontinentalhang ca. 100 km nord-östlich der brasilianischen Küste ($4^{\circ}14.7'S$, $36^{\circ}20.7'W$) in 2362 m Wassertiefe entnommen [Fischer 1996]. Der Kern lag im Einflussgebiet des Piranha River (Açu River) und zweier weiterer kleiner Flüsse. Das trockene Klima im Hinterland von Brasilien [Jaeschke et al. 2007] lässt heutzutage nur die spärliche, aus Gräsern und Sträuchern bestehende, Caatinga-Vegetation gedeihen. Der Transport von organischer und anorganischer Flussfracht ist entsprechend gering [Dupont et al. 2009]. Niederschläge fallen in dieser Region überwiegend während des Sommers der südlichen Hemisphäre. Die Menge des Niederschlags ist abhängig von der Lage der ITCZ und der Temperatur des atlantischen Oberflächenwassers und variiert von Jahr zu Jahr. NO Brasilien steht ganzjährig unter dem Einfluss des Südostpassatwindes, der ebenfalls für die Strömungsrichtung vor der Küste verantwortlich ist. Der Nordbrasilienstrom (NBC) entspringt der nördlichen Abzweigung des Süd-Äquatorialstroms (SEC) und dominiert die heutige Oberflächenströmung im westlich tropischen Atlantik [Dupont et al. 2009].

3. Material und Methode

3.1 Material

Zu Beginn dieser Arbeit wurde der Kern GeoB 3910-2 am MARUM neu beprobt. Es wurden 37 Proben zwischen 50 und 160 cm Kerntiefe genommen. Dieses Intervall entspricht einem Alter von ca. 10 bis 20 ka [Arz et al. 2001]. Um eine gute Vergleichbarkeit mit den SST-Daten von Jaeschke et al. [2007] zu realisieren, wurden möglichst gleiche Tiefen beprobt. Dies war jedoch nicht immer durchführbar, da dem Kern bereits im Vorfeld viel Material entnommen wurde.

Die 10 ml Proben wurden anschließend gewogen, gefriergetrocknet und homogenisiert.

3.2 Analyse der organischen Bestandteile

Um die benötigte Alkoholfraktion zu gewinnen wurden 5 g Trockensediment mit 50 µl Internem Standard (20 ng/µl GDGT-Standard $m/z=744$) zur späteren Quantifizierung versetzt und anschließend verschiedene Aufbereitungsschritte durchgeführt. Das generelle Schema ist in Abb.2 dargestellt und die einzelnen Schritte werden im Folgenden genauer erläutert. Insgesamt wurden die Proben in vier Durchgängen extrahiert und aufbereitet. Zur Qualitätskontrolle wurde bei jedem Durchgang zusätzlich 0,2 g des laborinternen Standardmaterials (CoreCatcher) mit extrahiert. Die Analyse der organischen Komponenten wurde in den Räumen und mit den Instrumenten der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gesine Mollenhauer an der Universität Bremen durchgeführt.

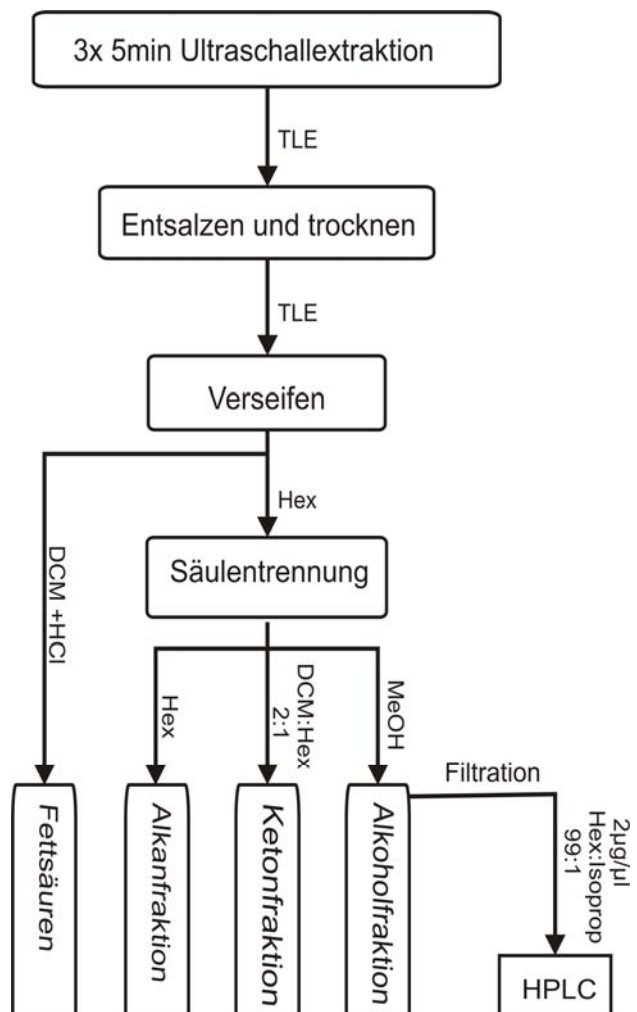


Abb. 2: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte für die GDGT-Analyse

3.2.1 Extraktion

Die mit dem Standard versetzte Probe wurde mit 25 ml Methanol (MeOH) übergossen und vermischt. Anschließend wurde ein Ultraschallstab in das Kolbengefäß eingeführt. In 5 Minuten trennten sich die organischen Komponenten hoher Polarität von dem Sediment und gingen in Lösung.

Die Trennung der Fest- (Sediment) und Flüssigphase (Lösungsmittel) geschah in 5 min bei 2000 rpm mit Hilfe einer Zentrifuge.

Anschließend wurde das Lösungsmittel in einen Rundkolben dekantiert.

Um die organischen Komponenten niedrigerer Polaritäten aus dem Sediment zu extrahieren, wurden diese Schritte jeweils mit 25 ml eines Dichlormethan/Methanol (1:1; v:v)-Gemisches und 25 ml reinem Dichlormethan (DCM) wiederholt.

Der, auf diese Weise gewonnene, Total Lipid Extract (TLE) enthielt neben den organischen Komponenten im Meerwasser gelöste Salze. Diese wurden durch Zugabe von 50 ml endionisiertem Wasser und anschließendem Schütteln entfernt. Danach musste das Gemisch für etwa 2 Stunden ruhen bis sich die unpolare und polare Phase getrennt hatten.

Die organischen Komponenten lösten sich in der unpolaren und dichteren DCM-Phase, das überstehende Gemisch aus Wasser und MeOH enthielt die Salze und konnte abgezogen werden.

Da der TLE zur weiteren Verarbeitung wasserfrei sein sollte, wurde etwas getrocknetes Natriumsulphat hinzugegeben, welches beim Schütteln das restliche Wasser in das Kristallgitter einbaute und die Probe dadurch trocknete. TLE und Na_2SO_4 wurden getrennt und das restliche Lösungsmittel wurde in einem *RotoVap* verdampft und mit 2 ml DCM in Vials überführt.

3.2.2 Verseifung

Der getrocknete TLE wurde mit 300 μl 0,1 M Kaliumhydroxidlösung (MeOH/ H_2O [9:1; v:v]) versetzt und bei 80 °C für 2 Stunden auf eine Heizplatte gestellt. Dabei reagierten die Fettsäuren durch Hydrolyse mit dem Methanol zu Fettsäuremethylestern.

Dadurch entstanden eine Neutral- und eine Fettsäurefraktion. Um beide Fraktionen voneinander zu trennen, wurden zuerst dreimal 500 μl Hexan (Hex) in das Vial gegeben und anschließend die Probe für ca. eine Minute auf einer *Vortex* geschüttelt. Das Hexan löste dabei die neutralen organischen Komponenten aus dem KOH-Gemisch und konnte aufgrund der geringeren Dichte abpipettiert werden. Die Neutralfraktion wurde anschließend unter Stickstoff getrocknet und weiter verwendet.

Das restliche KOH-Gemisch wurde mit Salzsäure (HCl) angesäuert (pH~1) und somit die Fettsäuremethylester stabilisiert. Durch dreimalige Zugabe von und Ausschütteln mit 500 μl DCM wurde die Fettsäurefraktion vom KOH-Gemisch getrennt, welche für weitere Untersuchungen eingelagert wurde.

3.2.3 Säulentrennung

Um die organischen Komponenten der Neutralfraktion nach ihren Polaritäten zu trennen wurde eine *BondElut SI-Säule* (100 mg Siliziumoxid, 1 ml Füllmenge von *Varian*) verwendet. Zuerst wurde die Säule mit Hexan gespült und konditioniert. Die Neutralfraktion wurde aus dem Vial mit einer möglichst geringen Menge Hexan aufgenommen und auf die Säule gegeben.

Die Funktionellengruppen der organischen Komponenten werden, bedingt durch ihre Polarität, unterschiedlich stark an der Oberfläche des SiO₂-Gitters adsorbiert. Dieser Effekt verstärkt die Affinität der einzelnen Komponenten für eine bestimmte Polarität des Lösungsmittels, um wieder in Lösung zu gehen. Somit gehen beim Durchfluss eines Lösungsmittels bestimmter Polarität nur Komponenten ähnlicher Polarität von der SiO₂-Oberfläche in Lösung. Dieser Effekt trat auch bei den vorliegenden Proben ein.

Sobald die Probe vollständig in das Silikagel gelaufen war, wurde die Säule zweimal mit 1 ml Hexan aufgefüllt und das Eluat in einem neuen Vial aufgefangen. Aufgrund des zuvor beschriebenen Trenneffekts, wurden nur die unpolaren n-Alkane durch das unpolare Lösungsmittel von der Säule gelöst und transportiert. Somit entstand die Alkanfraktion.

Anschließend wurde die Säule zuerst zweimal mit 1 ml DCM/Hex (2:1; v:v)-Gemisch und darauf folgend zweimal mit 1 ml MeOH durchspült. Man erhielt die Keton- und die Alkoholfraktion. In der Letzteren waren die GDGTs enthalten.

Die Alkan- und Ketonfraktionen wurden ebenfalls für weitere Untersuchungen eingelagert.

3.2.4 HPLC-MS Analyse

Um die Alkoholfraktion für die HPLC-MS Messung vorzubereiten, wurden die Proben mit einem 0,45 µm Spritzenfilter (von *Whatman*) gefiltert und anschließend im trockenen Zustand gewogen. Danach wurden die Proben in einem Inviol auf eine Zielkonzentration von 2 µg/µl mit einem Gemisch aus Hexan/Isopropanol (99:1; v:v) verdünnt. Aus messtechnischen Gründen wurden mindestens 25 µl hinzugegeben.

Die verwendete Kombination aus HPLC (*Agilent Technologies 1200 series, Säule: Prevail Cyano 3 µm, 150mm x 2,1mm von Grace, Lösungsmittelgradient und Flussrate: siehe Tab.1*) und LC/MS (*Agilent Technologies 6120 Quatropole LC/MS, APCI-Ionisierungsquelle*) ermöglichte das Detektieren der bestimmten Masse/Ladung (m/z)-Verhältnisse der gesuchten GDGTs (siehe Abb. 11).

| Zeit [min] | Hexan | 5% Isopropanol in Hexan | Flussrate [ml/min] |
|---------------|-------|----------------------------|-----------------------|
| 0 | 80% | 20% | 0,2 |
| 5 | 80% | 20% | 0,2 |
| 45 | 64% | 36% | 0,2 |
| 47 | 0% | 100% | 0,2 |

Tab. 1: Lösungsmittelgradient und Flussrate der verwendeten HPLC-MS Methode

Der *methylation index of branched tetraethers* (MBT) bestimmt den relativen Anteil an Methylgruppen [Weijers et al. 2007] und das *cyclisation ratio of brached tetraethers* (CBT) gibt den relativen Anteil an Cyclopentylringen an [Weijers et al. 2007]. Diese wurden wie folgt aus den Flächen der integrierten GDGT-Peaks berechnet:

$$MBT = \frac{[I + Ib + Ic]}{[I + Ib + Ic] + [II + IIb + IIc] + [III + IIIb + IIIc]} \quad (1)$$

$$CBT = -\log\left(\frac{[Ib + IIb]}{[I + II]}\right) \quad (2)$$

Anhand dieser Verhältnisse konnte die durchschnittliche Lufttemperatur (MAT) und der pH-Wert des Bodens wie folgt rekonstruiert werden [Weijers et al. 2007]:

$$CBT = 3,33 - 0,38 * pH \quad (3)$$

$$MBT = 0,122 + 0,187 * CBT + 0,02 * MAT \quad (4)$$

Zusätzlich wurde der *branched versus isoprenoid tetraether* (BIT)-Index nach Hopmans et al. [2004] folgendermaßen berechnet:

$$BIT = \frac{[I + II + III]}{[Cren + I + II + III]} \quad (5)$$

Die römischen Zahlen stehen für die verschiedenen GDGT-Strukturen, zu erkennen in Abb.11 (siehe Anhang).

3.3 Elementanalyse

Um die Elementkonzentrationen zu ermitteln, wurde am AWI in Bremerhaven (Arbeitsgruppe Marine Geologie) ein Vollsäureaufschlussverfahren durchgeführt und eine ICP-OES („inductively coupled plasma optical emission spectrometry“) verwendet.

3.3.1 Vollsäureaufschluss

Es wurden zwei Aufschlüsse mit je 19 Proben, 3 NIST-Standardproben und 2 Säureblanks durchgeführt. Zuerst wurden je 50 mg der Proben abgemessen und in Teflongefäße gegeben.

Die Gefäße wurden mit 3 ml Salpetersäure (65 % p.a. HNO₃, subboiled), 2 ml Salzsäure (HCl; 30% suprapur) und 0,5 ml Flusssäure (HF; 40% suprapur) befüllt und mit einem Stopfen und einem Schraubverschluss verschlossen. Daraufhin wurden die Gefäße in die Mikrowelle (*CEM MarsXpress*) gestellt und das Aufschlussprogramm (siehe Tab. 2) gestartet.

| Programm | Energie [W] | Kapazität [%] | Heizdauer | Endtemperatur [°C] | Konst. Temp. |
|----------------|----------------|------------------|-----------|-----------------------|-----------------|
| Aufschluss | 1600 | 100 | 30 | 225 | 40 |
| Abrauch | 400 | 75 | X | X | 5 |
| | 800 | 75 | X | X | 20 |
| | 800 | 100 | X | X | 10 |
| | 400 | 75 | X | X | 5 |
| Nachbehandlung | 1600 | 100 | 5 | 160 | 1 |
| Reinigung | 1600 | 100 | 10 | 240 | 20 |

Tab. 2: Einstellungen der *CEM MarsXpress* Mikrowelle für die verschiedenen verwendeten Programme

Während des Aufschlusses zersetzten die Säuren das partikuläre Material und die Elemente lagen in dem Säuregemisch als gelöste Ionen vor.

Aus Sicherheitsgründen mussten anschließend die Säuren abrauchen. Dazu wurden die Deckel von den Gefäßen entfernt, Abrauch-Verschlüsse angebracht, erneut in die Mikrowelle gestellt und das Abrauchprogramm (siehe Tab. 2) gestartet.

Eventuell noch vorhandenes, partikuläres Material wurde in einem Nachbehandlungsschritt vollständig zersetzt. Dazu wurden die Abrauchverschlüsse entfernt, 5 ml 1 M HNO₃ in die Gefäße gegeben und diese wieder fest mit Stopfen und Schraubverschluss verschlossen. Daraufhin wurde das Nachbehandlungsprogramm (siehe Tab. 2) gestartet.

Im Anschluss an die Nachbehandlung wurden die Proben aus den Teflongefäßen in 50 ml Kolben überführt und dreimal mit 1 M HNO₃ nachgespült. Die Kolben wurden zur einheitlichen Verdünnung der Proben auf 50 ml mit 1 M HNO₃ aufgefüllt und in *Falcon-Röhrchen* überführt.

Da die Messung von Elementkonzentrationen anfällig für Kontaminationen ist, musste auf größtmögliche Sauberkeit geachtet werden. Hierzu wurden alle Aufschlussgefäße mit 3 ml 65% HNO₃ befüllt, verschlossen und das Reinigungsprogramm (siehe Tab. 2) gestartet.

Nach dem Reinigungsprogramm wurden die Gefäße mehrmals mit Milli-Q-H₂O ausgespült und in der Cleanbench gelagert.

3.3.2 Kalibrierung

Zeitgleich wurde eine Eichreihe zur Kalibrierung der ICP-OES angelegt. Hierzu wurde eine Stammlösung, in der die zu messenden Elemente gelöst waren, auf bestimmte Zielkonzentrationen verdünnt (siehe Tab. 3). Um diese Konzentrationen zu erhalten wurden für Kalibrationslösung 1 (Kal. 1) 10 ml, für Kal. 2 5 ml und 1 ml für Kal. 3 der Stammlösung in die Kolben gegeben und auf 50 ml mit 1 M HNO₃ aufgefüllt. Die angegebenen Elementkonzentrationen wurden für die Kalibrierung der ICP-OES verwendet, da die für marine Sedimente zu erwartenden Konzentrationen innerhalb dieses Intervalls liegen.

| Element | Wellenlänge [nm] | Stammlösung [mg/l] | Kal. 1 [mg/l] | Kal. 2 [mg/l] | Kal. 3 [mg/l] |
|---------|---------------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------|
| Al | 396,1 | 500 | 100 | 50 | 10 |
| Ba | 455,4 | 5 | 1 | 0,5 | 0,1 |
| Ca | 315,8 | 250 | 50 | 25 | 5 |
| Fe | 259,9 | 500 | 100 | 50 | 10 |
| K | 766,4 | 150 | 30 | 15 | 3 |
| Mg | 285,2 | 100 | 20 | 10 | 2 |
| Mn | 257,6 | 2,5 | 0,5 | 0,25 | 0,05 |
| P | 178,2 | 25 | 5 | 2,5 | 0,5 |
| S | 182 | 250 | 50 | 25 | 5 |
| Sr | 407,7 | 2,5 | 0,5 | 0,25 | 0,05 |
| Ti | 336,1 | 25 | 5 | 2,5 | 0,5 |

Tab. 3: Konzentrationen der für marine Sedimente verwendete ICP-OES Kalibrationslösungen, sowie die detektierten spezifischen Wellenlängen der gemessenen Elemente

3.3.3 Messung an der ICP-OES

Bei der Messung wurde das Probenmaterial fein zerstäubt in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma geleitet. Dabei wurde das Probeaerosol ionisiert und Energie spezifischer Wellenlänge für jedes Element emittiert. Die Intensität pro Sekunde der spezifischen Wellenlängen wurde durch dreifach Messung sowohl axial (am Ende der Argonfackel) als auch radial (von der Seite) detektiert und der Mittelwert, anhand einer Eichreihe, in Konzentrationen umgerechnet.

Bevor die Proben an der ICP-OES (*Thermo Elemental IRIS Intrepid ICP-OES*) gemessen wurden, musste diese kalibriert werden. Dazu wurde zuerst ein Säureblank und anschließend die Kalibrationslösungen nach ansteigenden Konzentrationen gemessen. Im Messprogramm musste daraufhin kontrolliert werden, ob die richtigen Wellenlängen (siehe Tab. 3) detektiert wurden und gegebenenfalls nachjustiert werden.

Zwischen den vier Messungen unterschiedlicher, bekannter Konzentrationen für jedes Element, musste ein linearer Zusammenhang der gemessenen Intensitäten entstehen. Dadurch kann das Programm aus den gemessenen Intensitäten der Proben die entsprechenden Konzentrationen berechnen. Voraussetzung hierfür war, dass die Konzentrationen in den Proben innerhalb des linearen Bereichs der Kalibrierung lagen. Anderenfalls hätte eine neue Eichreihe angesetzt werden müssen.

4. Ergebnisse

4.1 Altersmodell

Um die erhobenen Daten in einen zeitlichen Zusammenhang zu bringen, wurde das durch ^{14}C AMS-Messungen an *Globigerinoides sacculifer* erstellte und kalibrierte Altersmodell von Arz et al. [2001] verwendet.

Durch lineare Interpolation anhand dieses Datensatzes wurden die kalibrierten Alter zu den beprobten Tiefen bestimmt.

Abbildung 3 zeigt das Alter-Tiefen-Verhältnis des beprobten Tiefenintervalls.

Zwischen 16 und 10 ka vor heute erkennt man eine annähernd konstante Sedimentationsrate von ca. 8 cm/ka, mit einem leichten Anstieg während YD um 12 ka vor heute. Eine deutliche Zunahme der Sedimentationsrate auf ca. 20 cm/ka ist während H1 zwischen 18 und 19 ka dokumentiert, wohingegen die Sedimentation vor H1 ca. 10 cm/ka beträgt.

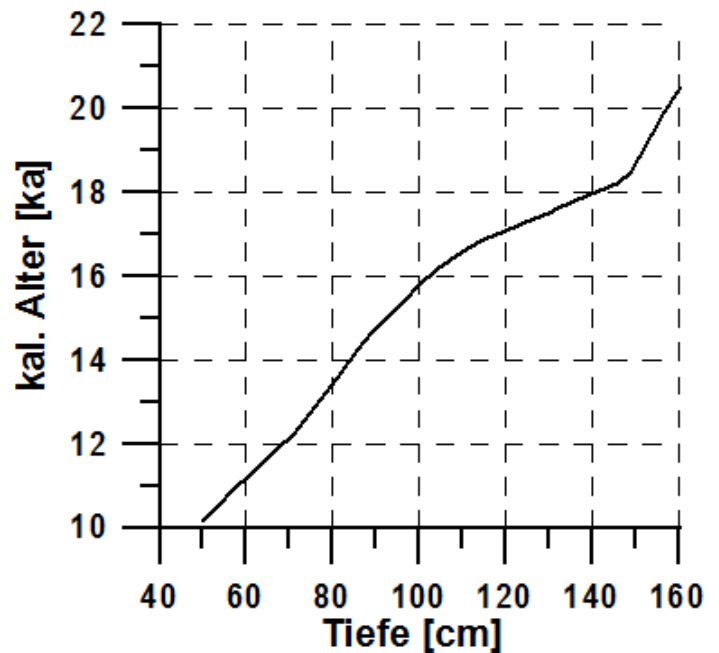


Abb. 3: Darstellung der Alters-Tiefen-Beziehung von Kern GeoB3910-2

4.2 GDGT-Analyse

Die HPLC-MS Analyse zeigt, dass sich im gesamten Intervall terrigene bakterielle GDGTs und marines Crenarchaeol in unterschiedlichen Konzentrationen befinden. In Tab. 6 (siehe Anhang) sind die integrierten Flächen von terrigenen GDGTs und Crenarchaeol dargestellt.

Aus den Flächen ließen sich mit den Formeln 1-5 BIT, MAT und pH-Werte berechnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 gegenüber dem Alter dargestellt.

Der BIT zeigt zu Beginn des Heinrichevents 1 einen Anstieg mit Maximum um 17,5 ka vor heute, anschließend fällt der Index während H1 auf sein lokales Minimum um 16,5 ka und steigt erneut auf ca. 0,8 zum Ende von H1 um 15,5 ka an. In der Zeit von H1 sank die durchschnittliche Landtemperatur von ca. 20 °C um 1 bis 1,5 °C. Ab 17 ka stieg die Temperatur wieder auf durchschnittlich 21,5 °C um 15,5 ka an.

Der gleichmäßigen Temperaturveränderung steht eine sprunghafte Veränderung des pH-Wertes des Bodens gegenüber. Zu Beginn von H1 stieg der pH-Wert auf 5,7 an und zeigt zwei lokale Minima in

den folgenden 1000 Jahren, bis zur Mitte von H1. Zwischen 17 und 15,5 ka fällt der pH-Wert auf unter 5,2.

Nach H1 steigt der pH-Wert erneut an und fällt bis 13,5 ka wieder ab. Zu Beginn der YD stieg der pH-Wert auf sein Maximum von über 6 und blieb annähernd konstant.

Die MAT zeigt zwischen H1 und YD (14,5 ka) ein Minimum von ca. 19 °C und stieg kontinuierlich bis zum Ende der YD auf ca. 21°C an.

Ein ähnliches Verhalten zeigt der BIT-Index in diesem Zeitintervall, nach der YD fallen beide Werte in kurzer Zeit stark ab.

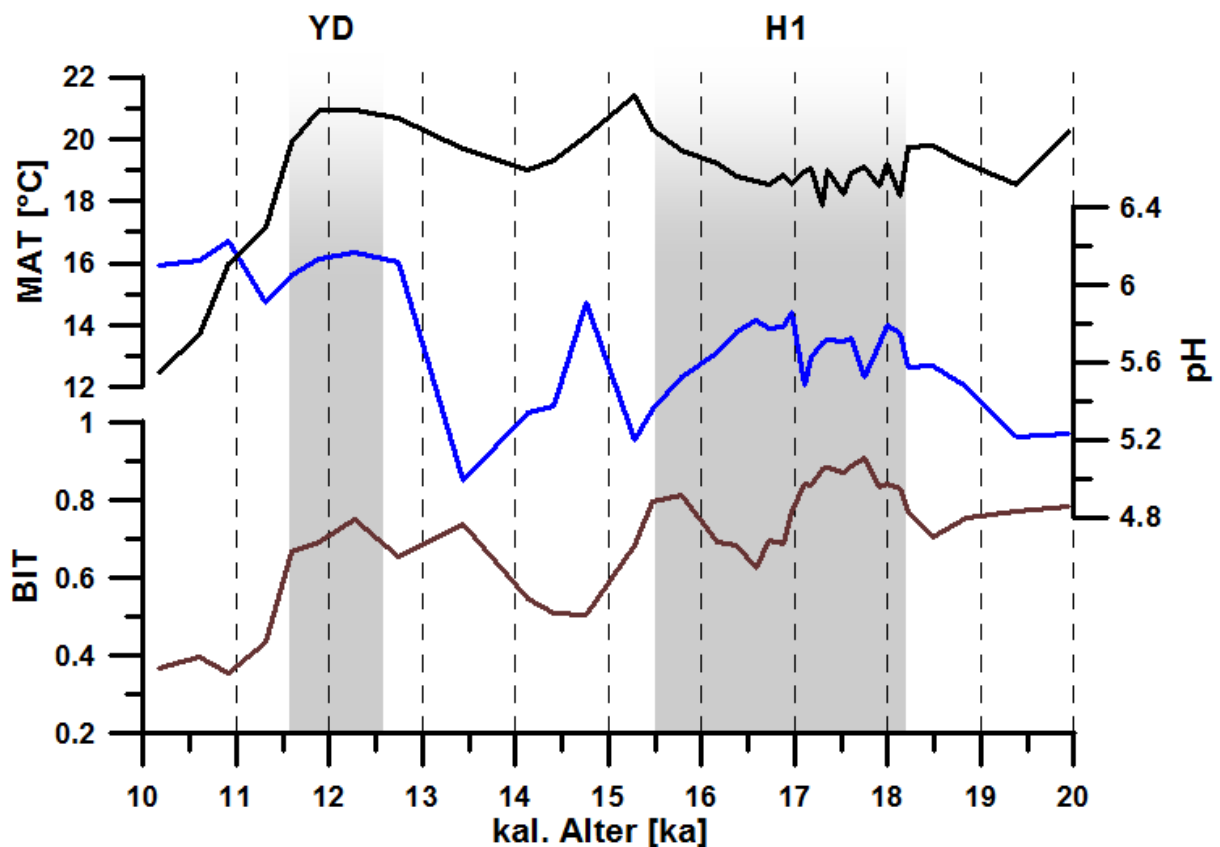


Abb. 4: Darstellung der errechneten Parameter der GDGT-Analyse (siehe Tab. 7 im Anhang) gegenüber dem kalibrierten Alter zwischen 20 und 10 ka vor heute.

Von unten nach oben: BIT-Index (braun), pH-Wert (blau), MAT in °C (schwarz). Die grau hinterlegten Zeitintervalle repräsentieren die Younger Dryas (YD) und Heinrich Event 1 (H1).

4.2 Terrigene Elemente

Die ICP-OES Analyse der Hauptelemente (Tab. 4, siehe Anhang) zeigt einen deutlichen Anstieg der Konzentration von terrigenen Elementen (Al, Fe, K, Ti) im Sediment während H1 und der Younger Dryas. Zeitgleich fällt die Konzentration von primär marin gebildetem Ca.

Anhand des Ti/Ca-Verhältnisses (Abb.5) erkennt man einen Anstieg des terrigenen Eintrags zu Beginn des H1, mit dem Maximum um 17,25 ka. Dieses Verhältnis bleibt nicht konstant hoch, sondern zeigt einen Einbruch um 16,5 ka. Zwischen 16 und 15,5 ka zeigen die Daten einen erneuten Anstieg des terrigenen Eintrags. Damit zeigt das Ti/Ca-Verhältnis einen ähnlichen Trend wie der BIT-Index.

Zwischen H1 und der YD fällt das Verhältnis auf sein Minimum und der marine Sedimenteintrag dominiert. Während der YD um 12 ka kam es erneut zu vermehrten Landeinträgen in das Sediment. Diese Beobachtung wird ebenfalls durch den BIT-Index bestätigt.

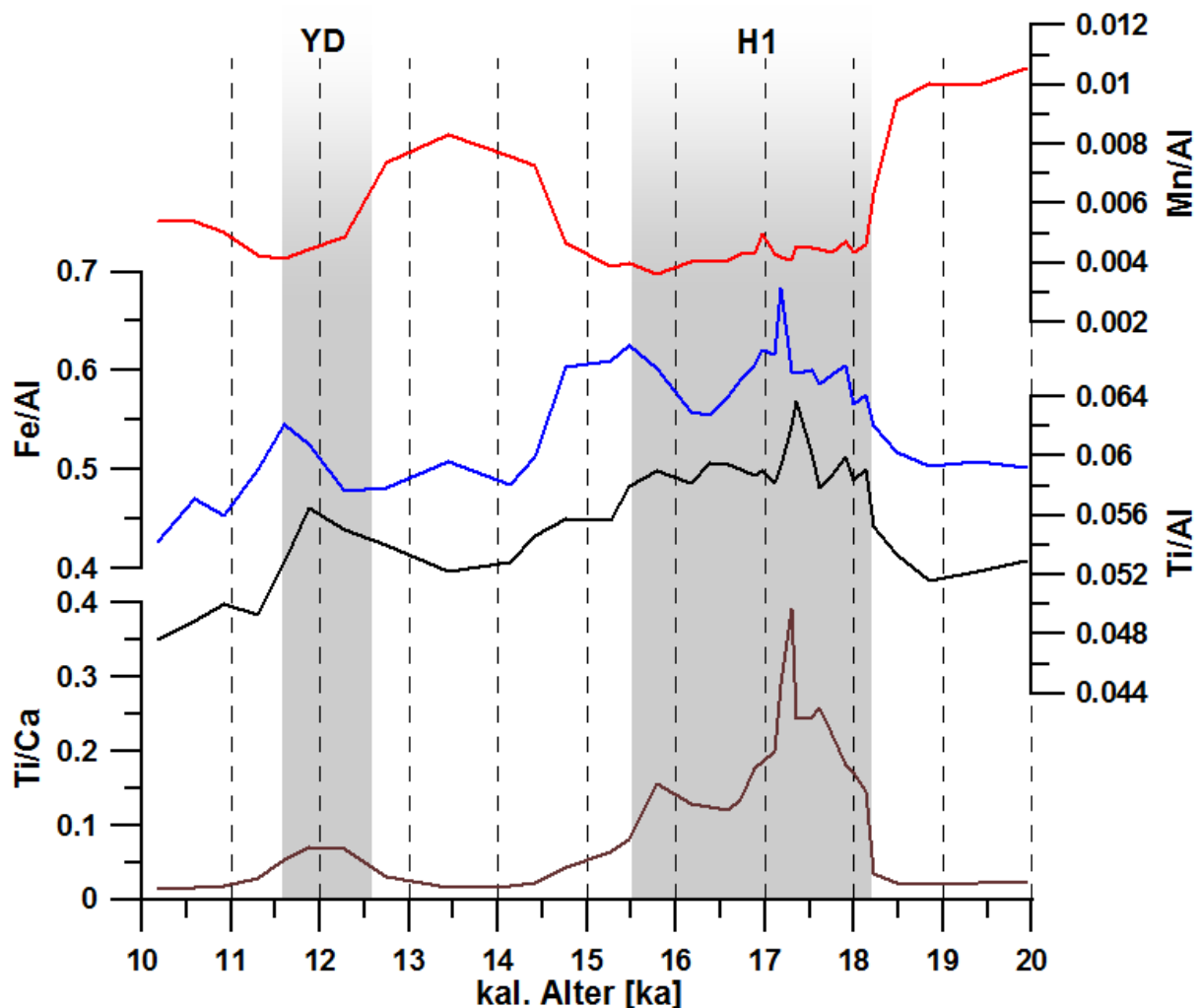


Abb. 5: Darstellung der aus den gemessenen Konzentrationen errechneten Elementverhältnissen gegenüber dem kalibrierten Alter zwischen 20 und 10 ka vor heute. Von unten nach oben: Titan/Calcium (braun), Titan/Aluminium (schwarz), Eisen/Aluminium (blau) und Mangan/Aluminium (rot). Die grau hinterlegten Zeitintervalle repräsentieren die Younger Dryas (YD) und Heinrichereignis 1 (H1).

Das Ti/Al-Verhältnis, sowie zwei von der Diagenese nicht betroffene Elemente, ist während H1 und YD ebenfalls erhöht, und zeigt ein Maximum, wie Ti/Ca, um 17,25 ka und zur Mitte der YD. Dem prinzipiellen Trend folgt ebenfalls das Fe/Al-Verhältnis. Hierbei fällt jedoch auf, dass das Maximum im H1 und in der YD etwas später erscheint. Zusätzlich erkennt man einen erneuten Anstieg mit lokalem Maximum zum Ende von H1. Das Verhältnis zwischen Mangan und Aluminium zeigt einen generell gegenläufigen Trend verglichen mit den zuvor erwähnten Verhältnissen, mit Minima während H1 und der YD. Deutlich erkennt man hingegen ein Maximum um 13,5 ka vor heute.

4.4 Fehlerbetrachtung

Das laborinterne Referenzmaterial (CC) wurde verwendet um die Qualität der Messung zu überprüfen und die maximalen Fehler von BIT, MAT und pH-Wert abschätzen zu können. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass nicht genügend bakteriell gebildete GDGTs im Sediment vorhanden sind, was sich in einem BIT-Wert von $<0,1$ äußert. Bei so geringen Konzentrationen von organisch terrigenem Material, kann keine zuverlässige Berechnung von MAT und pH-Werten durchgeführt werden und führt zu unvergleichbaren Ergebnissen (Tab. 7, siehe Anhang).

Aus diesem Grund sollte in Zukunft ein, für diese Fragestellung besser geeignetes, Standardmaterial mit einem größeren terrigenen Anteil verwendet werden.

Der scheinbare Abfall der MAT von 21 °C auf unter 13 °C nach der YD ist ein, für die Tropen, unrealistisches Ereignis. Dieser Effekt wird durch den fallenden BIT-Wert erklärt. Nach der YD ist der Eintrag von terrigenen GDGTs im Vergleich zu marinem Crenarchaeol so gering, dass aus den Konzentrationen keine realistischen MAT und pH-Werte mehr berechnet werden können. Aus diesem Grund wird bei der Auswertung der Ergebnisse die Zeit nach der YD nicht weiter berücksichtigt.

Zwischen 15 und 14 ka wurden ebenfalls geringe BIT-Werte errechnet die einhergehen mit einem Absinken der Landtemperatur. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei ebenfalls um eine fehlerhafte Rekonstruktion der Temperatur handelt. Daher muss dieser Zeitabschnitt kritisch betrachtet werden.

Das verwendete Standardreferenzmaterial (NIST 2702) ermöglicht eine Abschätzung der Qualität der durchgeführten Messungen. In Tab. 5 (siehe Anhang) sind die Messergebnisse der sechs aufgeschlossenen NIST-Proben und der, vom *National Institute of Standards & Technology*, veröffentlichte Sollwert und Fehler angegeben. Die rot markierten Felder weisen einen Fehler größer als der angegebene Analysefehler auf.

Besonders groß ist der Fehler bei jeder Strontium-Messung ($>10\%$), zusätzlich weisen Phosphor und Schwefel Abweichungen in fast jeder Messung auf.

Da für Schwefel kein Analysefehler angegeben wurde, wird ein allgemeiner studentischer Fehler von 5% als Schwellwert angenommen. Da der Fehler für diese Elemente zu groß ist, wurden die Ergebnisse für diese Arbeit nicht verwendet. Die Aluminium-, Eisen-, Kalium- und Mangankonzentrationen weisen systematisch geringfügig niedrigere Werte als angegeben auf.

Die großen Abweichungen von Sr, S und P traten in der Zeit der Messung vermehrt am AWI auf. Der Grund dafür könnten Verunreinigungen durch die zeitgleich stattfindenden Baumaßnahmen oder ein nicht optimal eingestelltes Temperaturprogramm beim Aufschlussverfahren sein. Die systematisch geringeren Konzentrationen von Al, Fe, K und Mn könnten durch die neuen, eventuell noch reaktiven Teflongefäße entstanden sein, die bestimmte Elemente zu sorbieren scheinen.

Generell müssen alle angeführten Ergebnisse mit Vorsicht behandelt werden und die Messungen gegebenenfalls wiederholt werden. Aus zeitlichen Gründen konnten keine Wiederholungsmessungen im Zuge dieser Arbeit durchgeführt werden.

5. Diskussion

5.1 Erosion im Hinterland

An den Elementverhältnissen (Abb. 5) erkennt man einen deutlichen Anstieg an terrigener Sedimentfracht während Heinrich 1 und der Younger Dryas. Da die generelle Windrichtung in NO Brasilien vom Meer weg in Richtung Hinterland zeigt, kann ein äolischer Eintrag weitgehend ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass der Großteil der untersuchten terrigenen Komponenten des Sediments über die Flüsse in den Atlantik eingetragen wurden.

Während H1 veränderte sich das Klima im Hinterland NO Brasiliens von semi-ariden zu verstärkt humiden Bedingungen [Dupont et al. 2009]. Dieses Ergebnis wird von den durchgeführten Messungen bestätigt. Anhand des Ti/Ca-Verhältnisses erkennt man deutlich eine generelle Zunahme an terrigenem gegenüber marinem Sedimenteintrag, bei zeitgleichem Anstieg der Sedimentationsrate während H1 und YD. Durch den vermehrten Niederschlag im Hinterland kommt es durch Ausbreitung der Flüsse zu verstärkter Erosion und Abtransport von lithogenem Material. Zeitgleich werden ebenfalls organische Komponenten, wie die bakteriellen GDGTs abtransportiert und ins Meer gespült. Dies äußert sich in den hohen BIT-Werten während H1 und der YD. Die Änderung des Ti/Al-Verhältnis deutet zusätzlich auf eine Veränderung im Einzugsgebiet und dessen mineralogische Zusammensetzung hin. Während H1 und YD scheinen durch die Ausbreitung der Flüsse Gesteine und Böden erodiert zu werden, die deutlich höhere Titangehalte aufweisen als das Erosionsgebiet der Flüsse zwischen den beiden Phasen und vor H1. Der maximale Wert um 17,25 ka vor heute des Ti/Al-Verhältnisses könnte demnach als größten Ausbreitungszustand der Flüsse angesehen werden. Diese These wird durch das Ti/Ca-Verhältnis unterstützt, dass zeitgleich ein Maximum aufweist und demnach die Zeit maximalen terrigenen Eintrags durch Flüsse markiert.

Da das durchschnittliche globale Verhältnis zwischen Eisen und Aluminium bei ca 0,5 liegt, erkennt man eine Anreicherung durch erhöhten Transport von Eisen während H1 und YD. Dies deutete zusätzlich auf eine Änderung des Einzugsgebietes hin. Generell werden hohe Aluminiumkonzentrationen durch die Erosion tonhaltiger Böden überliefert. Hier scheint sich durch die Zunahme von Ti und Fe gegenüber Al das erodierte Material von tonhaltigen zu sandigen Partikeln, an denen Ti und Fe bevorzugt adsorbiert werden, geändert zu haben. In semi-ariden Gebieten, wie NO Brasilien vor H1, besteht der Boden überwiegend aus Quarzmineralen und nur in der Nähe von Flussläufen können Tone gebildet werden. Erweitert sich das Flussbett und fällt mehr Niederschlag wird aufgrund der spärlichen Vegetation sehr viel des trockenen Bodens erodiert. Dadurch kommt es zu den beobachteten Anreicherungen an Fe und Ti.

Die beobachtete Anreicherung an Fe könnte jedoch ebenfalls durch diagenetische Prozesse erfolgt sein. Eisen liegt unter reduzierenden Bedingungen im Sediment als Fe^{2+} vor und migriert in Richtung der sauerstoffreicheren Oberfläche des Sediments. Beim Kontakt mit Sauerstoff oxidiert das Fe^{2+} zu Fe^{3+} und fällt als FeOOH aus. Da die Diagenese im Sediment keinen Gleichgewichtsprozess darstellt, kommt es in unregelmäßigen Abständen zu Eisenanreicherungen am ehemaligen Übergang zwischen anoxischen und oxischen Bereichen. Oberhalb der Eisenanreicherung während H1 erkennt man in anderen Kernen aus dem tropischen Südatlantik einen Anstieg des Mn/Al-Verhältnisses [Kasten et al. 2003]. Mangan verhält sich ähnlich wie Eisen: Unter reduzierenden Bedingungen migriert das gelöste Mangan in Richtung Oberfläche, reagiert jedoch erst oberhalb des FeOOH -Horizonts mit Sauerstoff und fällt als Manganoxide wieder aus (siehe Abb. 6).

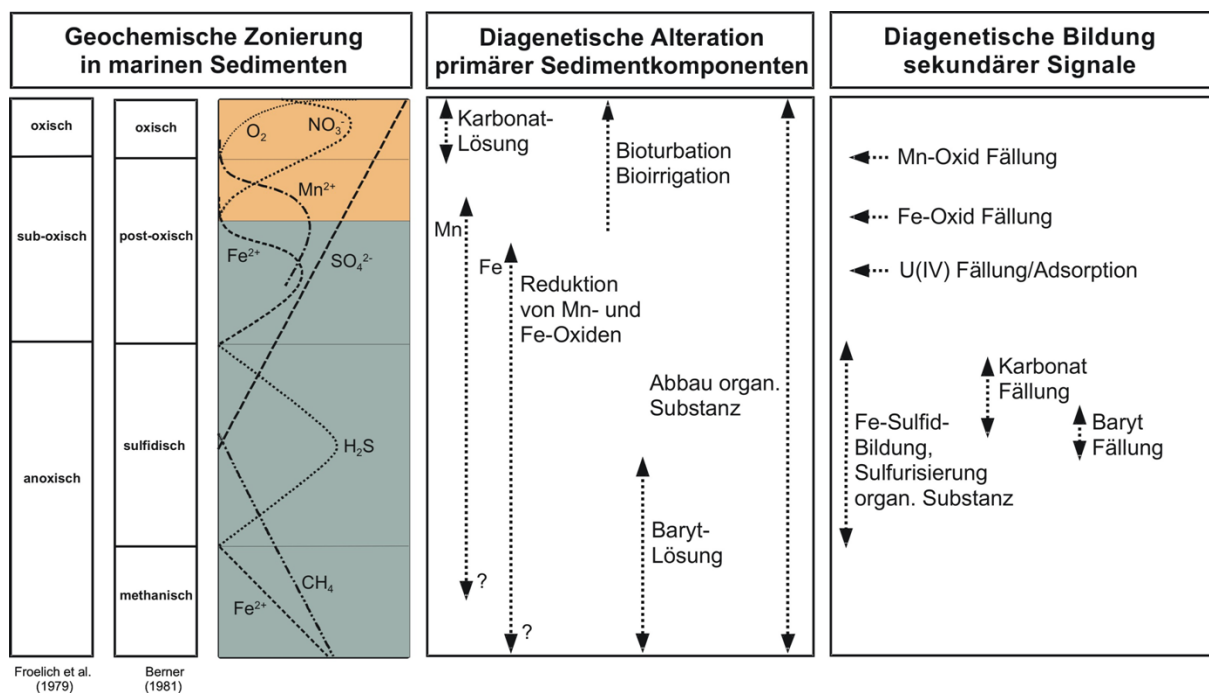


Abb. 6: Schema diagenetische Zonierung und Frühdiagenese aus Kasten et al. [2003]

Dieses Muster zeigen die Daten ebenfalls. Man erkennt deutlich die Mn Anreicherung um 13,5 ka gefolgt von einem Maximum des Fe/Al-Verhältnisses um 15,5 ka. Die Mn Anreicherung ist in diesem Fall kein klimatischer Effekt, sondern ist bedingt durch den Abfall der Sedimentationsrate und dem dadurch entstandenen Übergang von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen im Sediment zum Ende von H1 vor 15,5 ka.

Somit muss angenommen werden, dass die Änderung des Fe/Al-Verhältnissen von beiden Prozessen, der Erosion eisenreicher Böden und der Diagenese, geprägt ist und diese nicht eindeutig voneinander getrennt werden können.

5.2 Zwei Phasen von H1

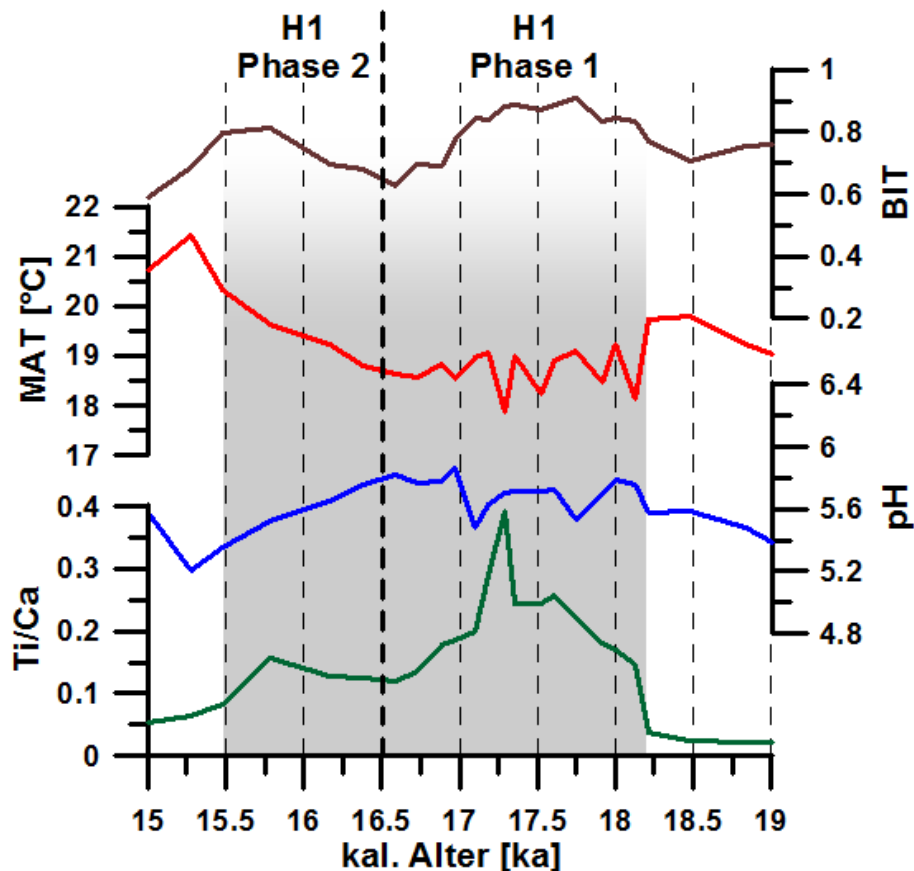


Abb. 7: Darstellung der Veränderung von berechneten und gemessenen Parametern in zwei Phasen während Heinrichereignis 1 (H1).
Von unten nach oben: Titan/Calcium (grün), pH-Wert (blau), MAT in °C (rot) und BIT (braun).

Betrachtet man das Ti/Ca-Verhältnis sowie den BIT-Index während H1 genauer (siehe Abb. 7), erkennt man zwei aufeinanderfolgende Phasen mit eigenständigen Maxima. Zwischen 18,2 und 16,5 ka ist eine Phase erhöhten terrigenen Eintrags sowohl von Elementen als auch von organischem Material überliefert. Gleichzeitig fällt die Temperatur an Land um durchschnittlich 1 °C und bleibt bis vor 16,5 ka annähernd konstant. Dupont et al. [2009] zeigten bereits, dass mit steigendem Ti/Ca-Verhältnis um 18 ka ein signifikanter Anstieg von Pollen und Sporen im Sediment einhergeht. Zu erkennen ist zusätzlich eine erhöhte Konzentration von bakteriellen GDGTs im Sediment, gekennzeichnet durch einen hohen BIT-Index.

Der rapide Anstieg der Konzentration von GDGTs ist vermutlich durch die stark erhöhte Ablagerung von terrigenem Material zu erklären, da die spärliche Vegetation zu Beginn von H1 (18,2-18,1 ka) im Hinterland keinen Schutz vor Erosion bot. In den darauffolgenden ca. 1500 Jahren entwickelte sich durch erhöhte Niederschläge, verursacht durch den südwärts Drift der ITCZ, zunehmend dichtere und höhere Vegetation die einen besseren Schutz gegenüber der Erosion darstellte, wodurch der starke Anstieg des Ti/Ca-Verhältnis vermindert wurde. In dieser Zeit breiteten sich entlang der Flüsse im

Erosionsgebiet Galeriewälder aus [Dupont et al. 2009]. Trotz des verbesserten Schutzes vor Erosion kam es um 17,25 ka vor heute zu den höchsten Konzentrationen an terrigenen Elementen im Sediment. Diese Beobachtung unterstützt die zuvor genannte These, dass die Niederschläge in dieser Zeit intensiver wurden und trotz der Vegetation zu vermehrter Erosion führten.

In der 2. Phase von H1 ab 16,5 ka vor heute stieg die Temperatur wieder an und die terrigenen Ablagerungen wurden vermindert. Das könnte auf eine Minderung der Niederschläge hindeuten, wahrscheinlicher ist hingegen, dass sich die Vegetation weiter ausbreitete. Dupont et al. [2009] zeigten, dass die Vegetation dichter wurde und sich eine höhere Diversität entwickelte. An Pollen wurde belegt, dass in dieser Zeit atlantische Regenwälder neben den Galeriewäldern und weiten Grassflächen entstanden. Die Entwicklung von Regenwäldern ist ebenfalls durch den Abfall des pH-Wertes nach 16,5 ka vor heute dokumentiert. Saure Böden bilden sich generell unter tropischen Regenwäldern aus. Die dichtere Vegetation stabilisierte die Böden wodurch trotz hoher Niederschläge weniger lithogenes Material erodiert und über die Flüsse im Sediment abgelagert wurde. Gleichzeitig nahm der Anteil an organischem Material, entstanden durch die Vegetation, im Sediment zu [Jennerjahn et al. 2004].

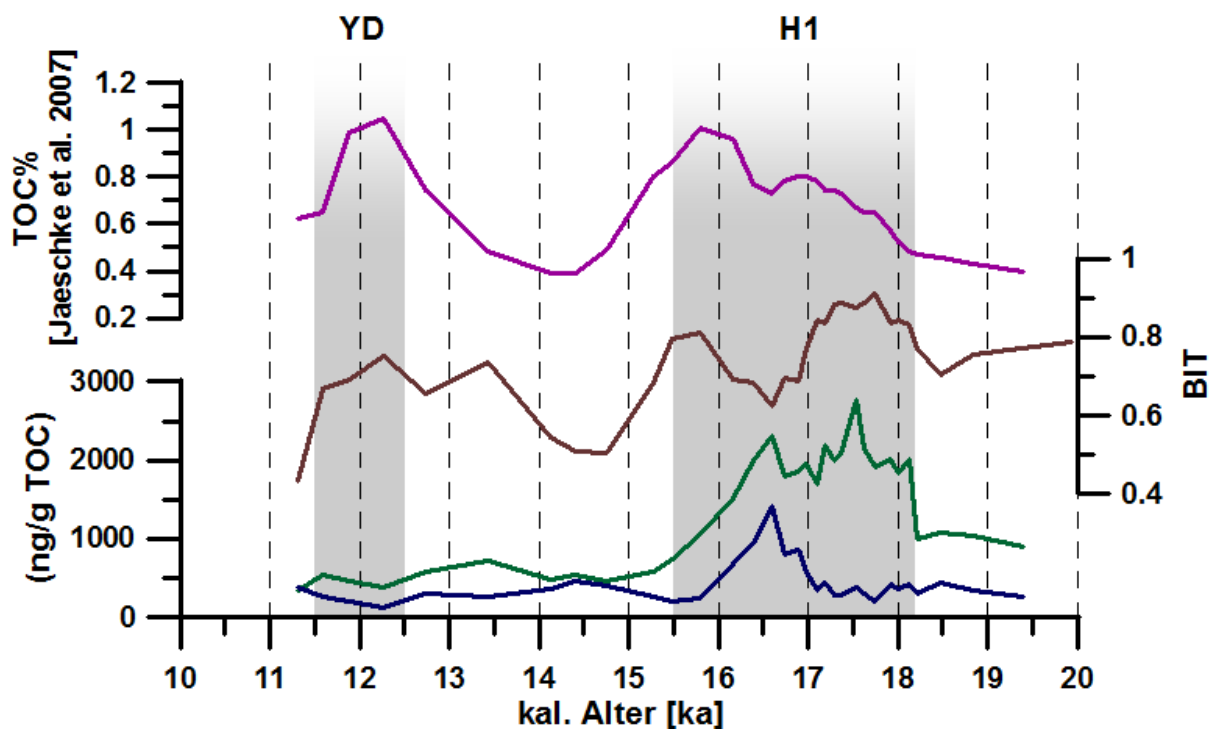


Abb. 8: Darstellung der aufsummierten Konzentration von bakteriellen Haupt-GDGTs (blau) und Crenarchaeol (grün) normiert auf den %TOC-Gehalt [Jaeschke et al. 2007]. Von unten nach oben: [(I+II+III)/ %TOC] (blau), [Crenarchaeol/ %TOC] (grün) in ng/g TOC, BIT (braun) und TOC (lila) in % von Jaeschke et al. [2007]. Die grau hinterlegten Zeitintervalle repräsentieren die Younger Dryas (YD) und Heinrich event 1 (H1).

Die Zweiphasenteilung von H1 ist ebenfalls an den Konzentrationen der GDGTs zu erkennen. In Abbildung 8 sind die aufsummierten Konzentrationen der bakteriellen GDGTs sowie die Crenarchaeol-konzentration auf %TOC, von Jaeschke et al. [2007] erhoben, normiert und gegen das Alter dargestellt. Man erkennt deutlich den Zusammenhang zwischen BIT-Werten und den GDGT-Konzentrationen.

In der ersten Phase von H1 wurden sehr hohe Konzentrationen von bakteriellen GDGTs in das Sediment transportiert, während die Primärproduktion im Ozean, stellvertretend durch die Crenarchaeol-konzentration, unverändert gering blieb. Ab 17 ka vor heute stieg die Primärproduktion deutlich an und erreicht um 16,5 ka ihr Maximum. Der Anstieg der Primärproduktion folgt wenige 100 Jahre auf das Maximum des lithogenen Eintrags und wurde vermutlich durch den erhöhten fluviatilen Transport von Nährstoffen durch die starke Erosion im Hinterland angeregt. Das Maximum der Crenarchaeol-konzentration um 16,5 ka geht einher mit einem Minimum des BIT-Wertes, da das Verhältnis zwischen bakteriellen GDGTs und Crenarchaeol sinkt. Zu dieser Zeit wurden ebenfalls mehr bakterielle GDGTs im Sediment abgelagert. Gleichzeitig wurde die Primärproduktion so stark angeregt, dass der BIT-Wert einen Verdünnungseffekt überliefert.

In der zweiten Phase ab 16,5 ka vor heute stieg der Anteil von organischem Material im Sediment deutlich an, gleichzeitig sanken die auf %TOC normierten Konzentrationen von bakteriellen GDGT und Crenarchaeol. Die Abnahme der normierten GDGT-Konzentrationen bei gleichzeitigem Anstieg von %TOC ist durch den erhöhten Eintrag von organischem Material durch die dichtere Vegetation entlang der Flüsse und im Hinterland zu erklären. Ob sich die Produktion von bakteriellen GDGTs im Boden verändert oder ob es sich um einen reinen Verdünnungseffekt durch das von Pflanzen produzierte organische Material handelt, kann nicht eindeutig geklärt werden. Es scheint hingegen so zu sein, dass die Primärproduktion durch die Reduzierung von Nährstoffeinträgen, dokumentiert durch die Abnahme des Eintrags von lithogenem Material, geschwächt wird. Die Primärproduktion geht stärker zurück als die Produktion von bakteriellen GDGTs im erodierten Boden, dadurch kommt es in der zweiten Phase von H1 zu einem erneuten Maximum im BIT-Index.

Nach H1 vor ca. 15,5 ka geht die Vegetation im Hinterland von NO Brasilien wieder zurück, zu erkennen an der Abnahme von organischem Material im Sediment und der Rückgang des Regenwaldes führt zu höheren pH-Werten des Bodens. Der Rückgang der Vegetation impliziert eine Abnahme der Niederschlagsintensität bedingt durch den nordwärts Drift der ITCZ zum Ende von H1.

5.3 Globaler Zusammenhang

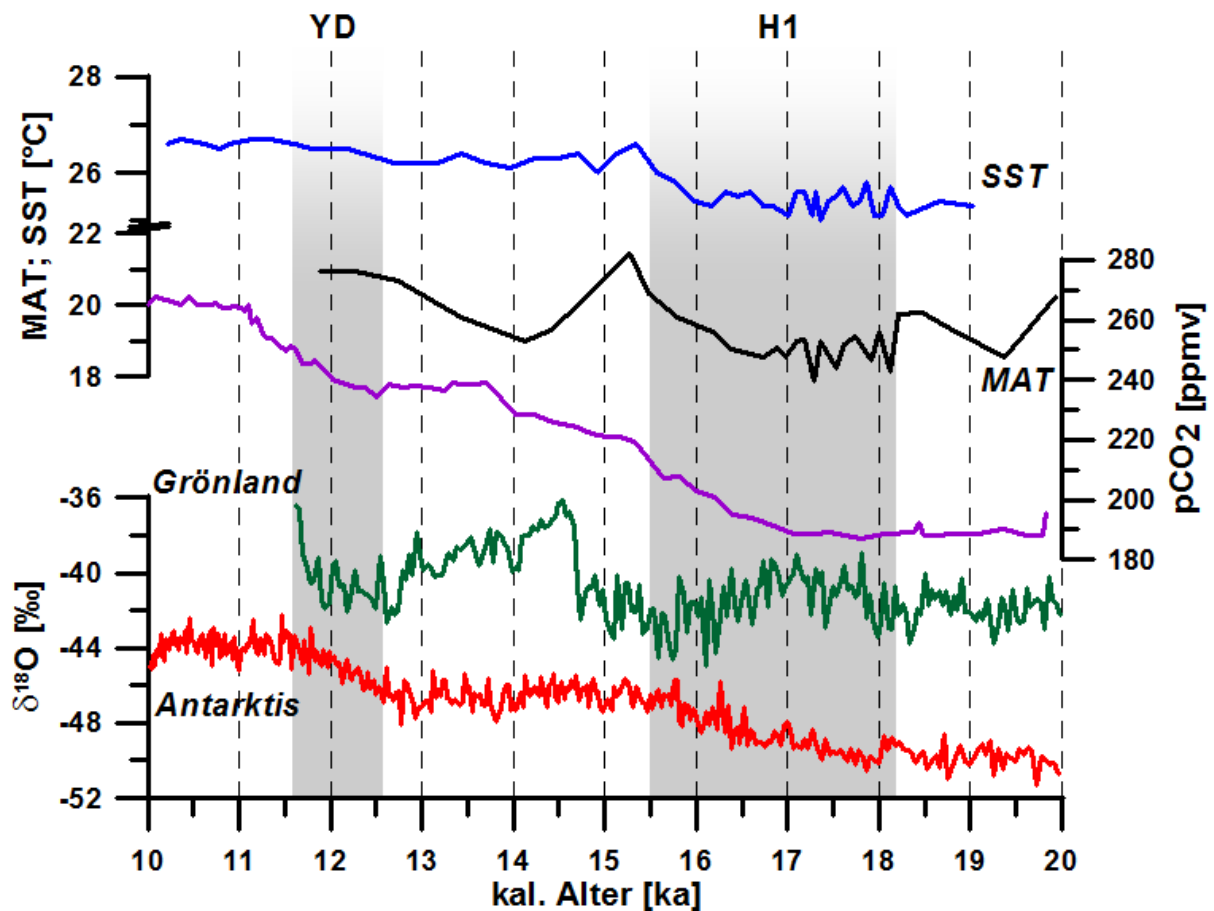


Abb. 9: Vergleich von MAT und SST [Jaeschke et al. 2007] mit Sauerstoffisotopen Daten von Eiskernen aus Grönland (NGRIP) [Andersen et al. 2004] und der Antarktis (EDML) [Meyer et al. 2006]. Zusätzlich dargestellt ist die Entwicklung von pCO₂, gemessen an einem Antarktischen Eiskern (Dome C) [Monnin et al. 2004]. Von unten nach oben: δ¹⁸O-Werte aus der Antarktis (rot) und Grönland (grün) in ‰, pCO₂ (lila) in ppmv, MAT (schwarz) und SST (blau) in °C. Die grau hinterlegten Zeitintervalle repräsentieren die Younger Dryas (YD) und Heinrich Event 1 (H1).

In Abbildung 9 ist deutlich zu erkennen, dass sich die durchschnittliche Landtemperatur zwischen 19 und 15,25 ka vor heute generell ähnlich der Oberflächenwassertemperatur verändert hat. Zu Beginn von H1 sank die Landtemperatur im Gegensatz zur SST zwar um ca. 1 °C, blieb aber ebenfalls annähernd konstant während der ersten Phase bis 17 ka vor heute. Ab 17 bis 15,25 ka stiegen sowohl MAT als auch SST deutlich an, wobei die Erwärmung der Temperatur an Land, aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazität von Luft gegenüber Wasser, stärker ausgeprägt war. Daraufhin stieg die Oberflächenwassertemperatur bis 10 ka vor heute konstant weiter an und zeigt während der YD einen etwas ausgeprägteren Anstieg. Generell zeigt die Landtemperatur, betrachtet man das Temperaturminimum um 14 ka als Artefakt, den gleichen Trend. Dass es sich bei dem Minimum um ein Artefakt handelt, legt zum einen der generell gleiche Temperaturverlauf von SST und MAT in dem Messintervall nahe. Zusätzlich wurde eingangs beschrieben, dass die Berechnung der MAT bei geringen BIT-Werten fehlerbehaftet ist. In Abbildung 8 ist zu erkennen, dass um 14 ka vor heute, zum Zeitpunkt des

Temperaturminimums, sehr geringe Konzentrationen des organischen Materials im Sediment bakteriellen GDGTs entstammen. Gleichzeitig ist die Konzentration von Crenarchaeol ebenfalls gering, wodurch sich noch ein relativ hoher BIT-Wert ($>0,5$) berechnen lässt.

Betrachtet man die Sauerstoffisotopendaten von Grönland und der Antarktis, fällt auf, dass sowohl die SST und die MAT am ehesten dem Erwärmungstrend der Antarktis ab 17 ka vor heute folgen. Wie Jaeschke et al. [2007] bereits beschrieben haben, widerspricht dieser Temperaturverlauf den Beobachtungen von Heinrichevent 6 (H6) bis Heinrichevent 2 (H2). Während dieser global wirkenden Klimaänderungen passte sich die SST vor NO Brasilien dem generellen Abkühlungstrend von Grönland an. Um zu klären ob sich die MAT und die SST auch in diesen Perioden gleich verhielten sollten weiteren Analysen durchgeführt werden.

Der generelle Temperaturanstieg von Land- und Wassertemperaturen ab 17 ka vor heute könnte hingegen auch ein Effekt des gleichzeitig steigenden CO_2 -Gehaltes (siehe Abb. 9) in der Atmosphäre und dem damit verbundenen Treibhauseffekt sein, der einen eventuellen Zusammenhang der Temperaturen von NO Brasilien und Grönland überlagert. Betrachtet man die Sauerstoffisotopendaten der Antarktis, erkennt man einen Anstieg der Temperatur bereits zu Beginn von H1 ab 18 ka vor heute. Der Anstieg der MAT und SST erfolgt hingegen erst ca. 1000 Jahre später, zeitgleich mit dem Anstieg von pCO_2 in der Atmosphäre.

In dieser Arbeit kann nicht eindeutig geklärt werden, wovon die SST und die MAT vor NO Brasilien in der Zeit geprägt wurden. Wenn sich MAT und SST auch während H6-H2 gleich verhielten und dem Grönlandabkühlungstrend folgten, könnte das ein Anzeichen dafür sein, dass der Temperaturanstieg ab 17 ka vor heute primär auf den steigenden CO_2 -Gehalt der Atmosphäre zurückzuführen ist und der Grönlandtrend überlagert wird. Gleichzeitig dürfen eventuell unterschiedlich stark ausgeprägte Änderungen der Meeresströmungen während H1 und YD nicht außer Acht gelassen werden, da diese unter Umständen das wärmere Wasser des Südatlantik im Gegensatz zu H6-H2 vorbei an NO Brasilien in das Karibische Meer transportiert haben. Somit wäre der antarktische Erwärmungstrend weiter nach Norden überliefert worden.

5.4 Herkunft der bakteriellen GDGTs

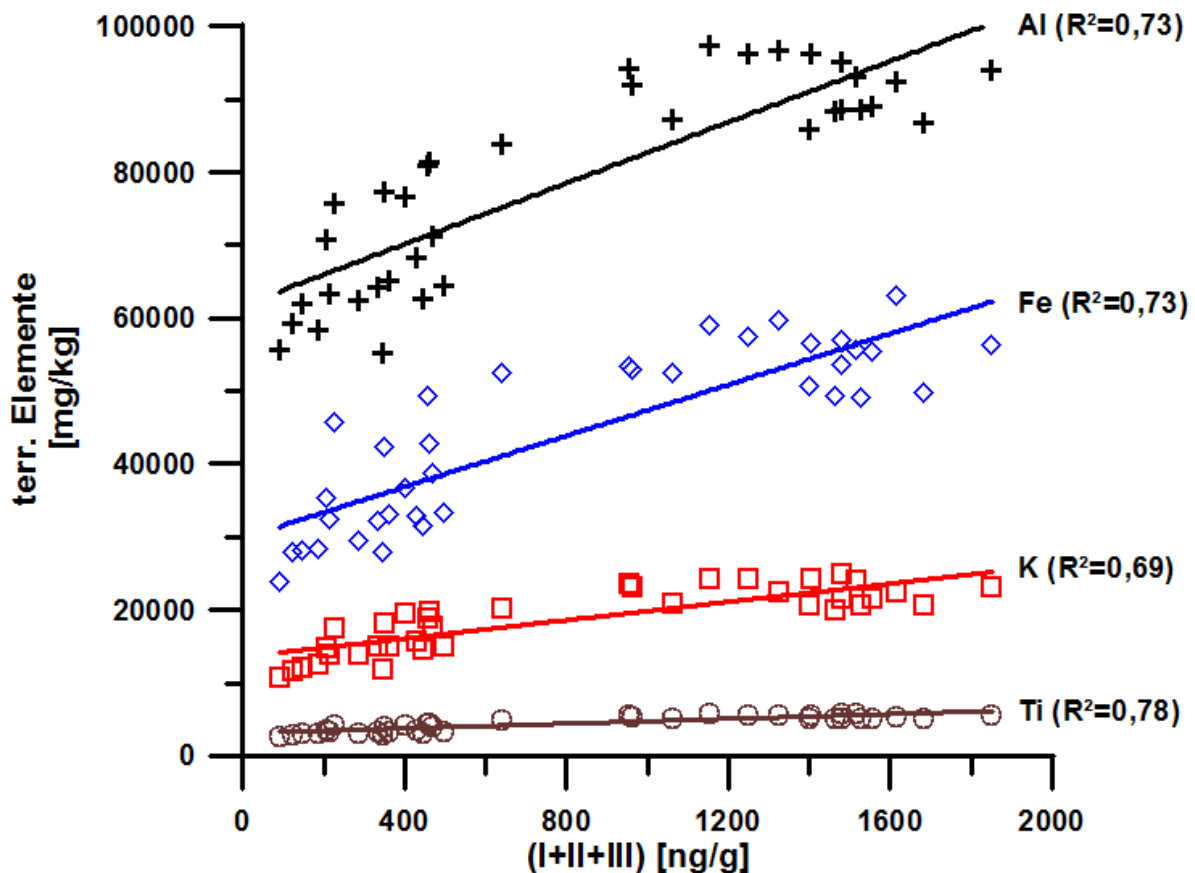


Abb. 10: Darstellung der Konzentrationen von terrigenen Elementen in mg/kg über den aufsummierten Konzentrationen der bakteriellen Haupt-GDGTs (I-III) in ng/g. Linien entsprechen der linearen Ausgleichsgerade durch die Messpunkte mit dem angegebenen Bestimmtheitsmaß R^2 . Von unten nach oben: Titan (braun), Kalium (rot), Eisen (blau) und Aluminium (schwarz).

Um ein besseres Verständnis für die Herkunft und den Transportweg der bakteriellen GDGTs zu gewinnen, wurden in Abbildung 10 die Konzentrationen der terrigenen Elemente über die aufsummierten Konzentrationen der Haupt-GDGTs I, II und III dargestellt. Man erkennt einen guten linearen Zusammenhang zwischen Titankonzentration und GDGTs mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,78$. Bei der Anzahl an Messungen ($n=37$) kann von einer statistischen Signifikanz ausgegangen werden. Der schlechteste Zusammenhang scheint zwischen der Kaliumkonzentration und den GDGTs zu bestehen. Auffällig ist, dass sich bei allen Elementen zwei Punktwolken mit a) niedrigen Element- und GDGT-Konzentrationen und b) hohen Konzentrationen beider Parameter ausbilden. Besonders ausgeprägt zeigt sich dieses Verhalten bei Aluminium und Eisen, vermutlich bedingt durch die hohen Konzentrationsunterschiede der einzelnen Messungen.

Huguet et al. [2010] haben bereits gezeigt, dass im tropischen Klima die Konzentration von bakteriellen GDGTs in gut ausgebildeten, anaeroben Podsolhorizonten mit niedrigen pH-Werten und hoher mikrobieller Aktivität am höchsten ist. Gleichzeitig kommen hohe Konzentrationen in der sauren, mit Blattwerk bedeckten Oberfläche der Böden vor. Bardy et al. [2007] zeigten, dass das organische Mate-

rial wasserunlösliche Organometallkomplexe mit Aluminium bildet und mit dem Oberflächenwasser in die Tiefe transportiert oder in die Flusssysteme eingeleitet wird. Der deutliche Zusammenhang zwischen Aluminium und bakteriellen GDGTs scheint diese Beobachtung zu bestätigen. Weiterhin lässt sich feststellen, dass nicht nur Aluminium sondern ebenfalls Titan, Eisen und, wenn auch geringer, Kalium Organometallkomplexe zu bilden scheinen, durch die die bakteriellen GDGTs über die Flüsse in das Sediment transportiert werden.

Die zwei Punktwolken sind dadurch zu erklären, dass die Konzentrationen beider Parameter von der Stärke der Erosion im Hinterland abhängig sind. Dadurch repräsentiert die Punktwolke hoher Konzentration die Zeit von H1 und der YD und die Punktwolke niedriger Konzentration die Zeit vor H1 sowie zwischen H1 und YD, in der die Ablagerung terrigenen Materials deutlich niedriger war.

Die Herkunft der bakteriellen GDGTs kann nicht eindeutig geklärt werden. Zum einen könnten die bakteriellen GDGTs überwiegend als Organometallkomplexe in das Sediment transportiert werden. Diese bilden sich erst in Tiefen ausgeprägter Podsolierung und guter Wassersättigung unter anaeroben Bedingungen im Boden aus [Bardy et al. 2009], diese Annahme würde den guten Zusammenhang zwischen den terrigenen Elementen und den bakteriellen GDGTs erklären. Daraufhin würden die wasserunlöslichen Komplexe durch Sickerwasser in die Flüsse und später in das Sediment transportiert werden. Gleichzeitig kann es sich um Erosion der mit Blättern bedeckten Oberfläche des Bodens handeln wodurch primär die bakteriellen GDGTs der Oberfläche im Sediment abgelagert werden würden, ohne dass diese Organometallkomplexe mit lithogenem Material bilden. Um den primären Transportweg der GDGTs in das Sediment zu identifizieren, müssen weitere Untersuchungen an Böden und der Flussfracht durchgeführt werden.

6. Schlussfolgerung

Diese Arbeit bestätigt die zuvor durchgeführten Untersuchungen und Ergebnisse in dieser Proben Region.

Zum einen lies sich Zeigen, dass durch die Verlagerung der ITCZ Richtung Süden während H1 und der YD NO Brasilien vermehrten Niederschlägen ausgesetzt wurde. Dies hatte zur Folge, dass sowohl mehr lithogenes als auch organisches Material erodiert und über die sich ausbreitenden Flüsse in das Sediment transportiert wurde. Die Ausbreitung der Flüsse wurde durch die Änderung der Zusammensetzung der lithogenen Phase im Sediment aufgezeigt.

Gleichzeitig wurde deutlich, dass sich die Zweiphasenveränderung der Vegetation während H1 nicht nur an Sporen und Pollen [Dupont et al. 2009] nachweisen lässt, sondern ebenfalls erheblichen Einfluss auf die Art und Intensität der Erosion und die überlieferten pH-Werte hat.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich die Oberflächenwassertemperatur und die Landtemperatur in NO Brasilien zwischen 20 und 10 ka vor heute gleich entwickelt haben. Sie folgten jedoch nicht mehr, wie zwischen H6 bis H2, dem grönländischen Abkühlungstrend, zur Zeit dieser Ereignisse, sondern wurden deutlicher von der Antarktischen Erwärmung beeinflusst. Ob und inwieweit diese Beobachtung mit dem, ab 17 ka vor heute, steigenden CO₂-Anteil in der Atmosphäre und dem dadurch auftretenden Treibhauseffekt zusammenhängt oder andere Parameter, wie zum Beispiel die Stärke der Meeresströmungen, für diese Änderung verantwortlich waren müssen weitere Untersuchungen ergeben.

Die Kombination aus organischer und anorganischer Analyse der Proben ermöglichte die teilweise Rekonstruktion des Eintragsweges von bakteriellen GDGTs in das Sediment. Zum einen werden die GDGTs als wasserunlösliche Organometallkomplexe durch das Sickerwasser aus den ausgelaugten Böden in das Flusssystem transportiert, zum anderen werden die GDGTs durch die Niederschläge aus der Blattschicht auf der Oberfläche der Böden in die Flüsse gespült und somit im Sediment abgelagert. Abschließend muss erwähnt werden, dass die Rekonstruktion von Landtemperaturen anhand von bakteriellen GDGTs sehr fehleranfällig ist und nicht nur vom BIT-Wert, sondern viel mehr von der tatsächlichen Konzentration von bakteriellen GDGTs in der organischen Phase des Sediments abhängig ist. Generell sollten die rekonstruierten Temperaturen kritisch betrachtet werden und zur Kontrolle der Qualität und Aussagekraft immer die Konzentration von bakteriellen GDGTs in der organischen Phase untersucht werden.

7. Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Gesine Mollenhauer bedanken, nicht nur für die interessante Themenstellung, die tolle Betreuung sowie den vielen Hinweisen, sondern vor allem für die sehr lehrreichen, fordernden und schönen 2,5 Jahre als HiWi, den wissenschaftlichen Kontakten und der Unterstützung bei allen Fragen und Problemen die ich in der Zeit hatte.

Dr. Sabine Kasten danke ich für die allzeit bereite, hilfreiche und freundliche Betreuung während des Arbeitsprozesses.

Ingrid Stimac, Olaf Kreft und Dr. Kerstin Nöthen aus der Arbeitsgruppe „Marine Geologie“ vom AWI Bremerhaven danke ich besonders für die großartige Unterstützung während der Erhebung der Elementdaten und reichlichen Diskussionen über die Datenqualität.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gesine Mollenhauer danken, Ralf Kreuz für die Unterstützung im Umgang mit der HPLC, Andreas Basse für die themenbezogenen Diskussionen sowie den rettenden Kaffeepausen und allen Anderen, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Gudrun und Bruno, Dankeschön. Ohne eure uneingeschränkte Unterstützung bei der Erfüllung meiner Wünsche und Träume wäre all das nicht möglich.

Zu letzt geht ein großes Dankeschön an meine Freunde und Kommilitonen, besonders Ole Laumann, Ricarda Dziadek und Thomas Evans danke ich für die Korrekturen, Diskussionen, den aufbauenden Worten und der schönen Zeit neben der Arbeit.

8. Literatur

- Andersen KK, Azuma N, Barnola J-M, et al. (2004). "High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period." Nature.
- Arz HW, Gerhardt S, Pätzold J, et al. (2001). "Millennial-scale changes of surface- and deep-water flow in the western tropical Atlantic linked to Northern Hemisphere high-latitude climate during the Holocene." Geology **29**(3): 239-242.
- Arz HW, Pätzold J and Wefer G (1998). "Correlated Millennial-Scale Changes in Surface Hydrography and Terrigenous Sediment Yield Inferred from Last-Glacial Marine Deposits off Northeastern Brazil." Quaternary Research **50**(2): 157-166.
- Bardy M, Bonhomme C, Fritsch E, et al. (2007). "Al speciation in tropical podzols of the upper Amazon Basin: A solid-state ^{27}Al MAS and MQMAS NMR study." Geochimica et Cosmochimica Acta **71**(13).
- Bardy M, Derenne S and Fritsch E (2009). "Evolution of lipid abundance and molecular composition during the podzolisation of laterites in the upper Amazon basin." Biogeochemistry **92**(1): 95-118.
- Dupont LM, Schlütz F, EWAH CT, et al. (2009). "Two-step vegetation response to enhanced precipitation in Northeast Brazil during Heinrich event 1." Global Change Biology.
- Fischer G (1996). Report and preliminary results of Meteor-Cruise M 34/4, Recife-Bridgetown. Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen. **80**.
- Hopmans EC, Weijers JWH, Schefusz E, et al. (2004). "A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids." Earth and Planetary Science Letters **224**(1-2): 107-116.
- Huguet A, Fosse C, Metzger P, et al. (2010). "Occurrence and distribution of extractable glycerol dialkyl glycerol tetraethers in podzols." Organic Geochemistry **41**(3).
- Jaeschke A, Rühlemann C, Arz H, et al. (2007). "Coupling of millennial-scale changes in sea surface temperature and precipitation off northeastern Brazil with high-latitude climate shifts during the last glacial period." Paleoceanography **22**(4): PA4206.
- Jennerjahn TC, Ittekkot V, Arz HW, et al. (2004). "Asynchronous Terrestrial and Marine Signals of Climate Change During Heinrich Events." Science **306**(5705).
- Kasten S, Zabel M, Heuer V, et al. (2003). Processes and Signals of Nonsteady-State Diagenesis in Deep-Sea Sediments and their Pore Waters. The south Atlantic in the late Quaternary. G. Wefer, S. Mulitza and V. Ratmeyer. Heidelberg, Springer: 431-459.

- Meyer H and Members EC (2006). "*One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica.*" Nature **444**(7116): 195-198.
- Monnin E, Steig EJ, Siegenthaler U, et al. (2004). "*Evidence for substantial accumulation rate variability in Antarctica during the Holocene, through synchronization of CO₂ in the Taylor Dome, Dome C and DML ice cores.*" Earth and Planetary Science Letters **224**(1-2): 45-54.
- Mulitza S, Prange M, Stuut J-B, et al. (2008). "*Sahel megadroughts triggered by glacial slowdowns of Atlantic meridional overturning.*" Paleoceanography **23**(4): PA4206.
- Rühlemann C, Mulitza S, Müller PJ, et al. (1999). "*Warming of the tropical Atlantic Ocean and slowdown of thermohaline circulation during the last deglaciation.*" Nature **402**: 511-514.
- Schouten S, Hopmans EC, Schefuß E, et al. (2002). "*Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures?*" Earth and Planetary Science Letters **204**(1-2): 265-274.
- Vidal L, Labeyrie L and Cortijo E (1997). "*Evidence for changes in the North Atlantic deep water linked to meltwater surges during the Heinrich events.*" Oceanographic Literature Review **44**(7).
- Weijers JWH, Schoten S, van den Donker JC, et al. (2007). "*Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils.*" Geochimica et Cosmochimica Acta **71**: 703-713.

9. Anhang

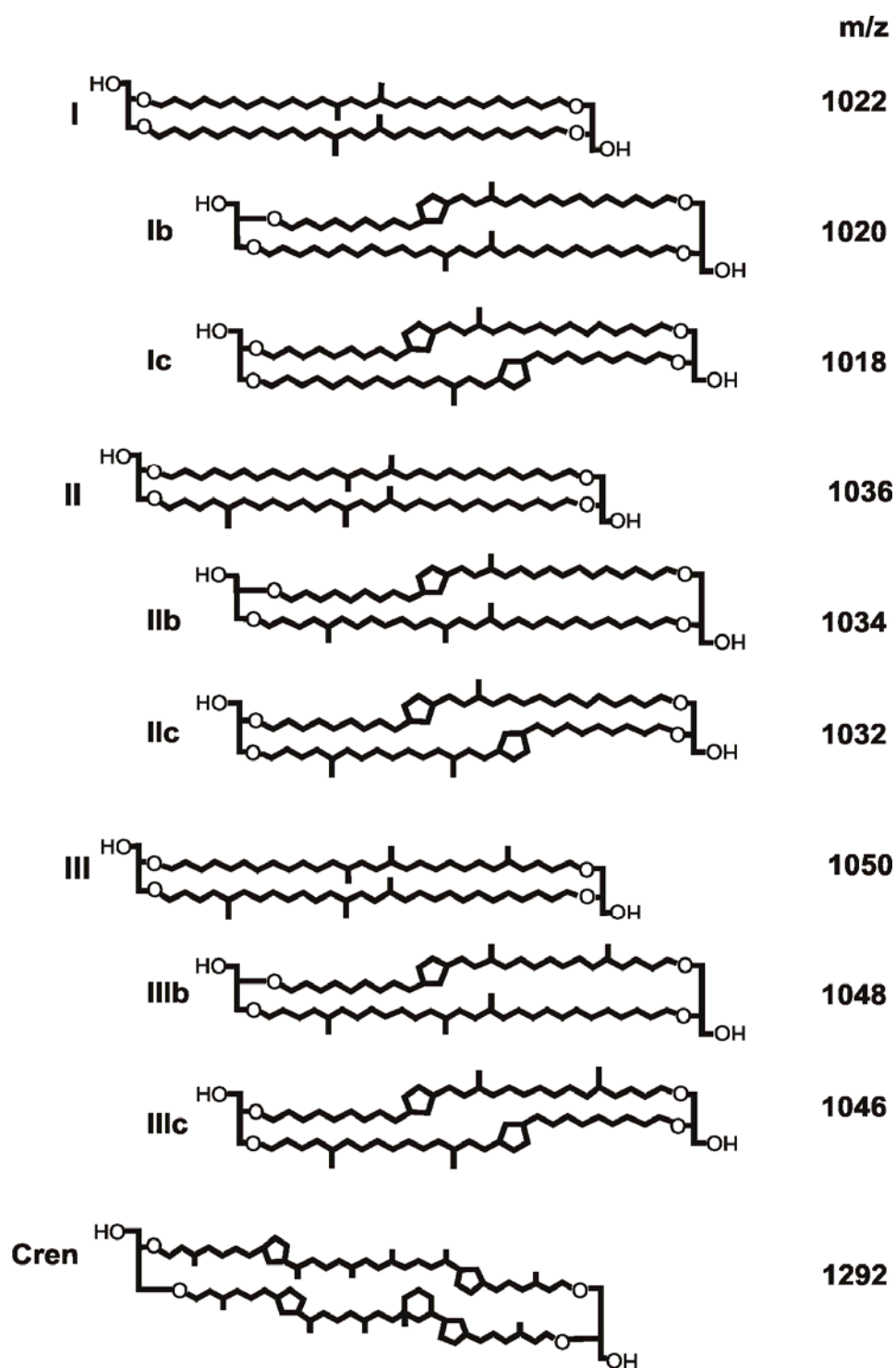


Abb. 11: Darstellung der Strukturformeln der verzweigten bakteriellen GDGTs (I-IIIc) und Crenarchaeol mit entsprechendem und von der HPLC detektiertem Masse/Ladung-Verhältnis (m/z).
Strukturen nach Weijers et al. [2007] und Hopmans et al. [2004]

| Tiefe [cm] | kal. Alter [ka; Arz et al. 2001] | Al [mg/kg] | Ba [mg/kg] | Ca [mg/kg] | Fe [mg/kg] | K [mg/kg] | Mg [mg/kg] | Mn [mg/kg] | P [mg/kg] | S [mg/kg] | Sr [mg/kg] | Ti [mg/kg] |
|------------|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|
| 50 | 10,17 | 55704,9 | 384,7 | 184488,3 | 23795,3 | 10702,9 | 11210,7 | 300,9 | 575,7 | 1611,9 | 1250,5 | 2655,3 |
| 54 | 10,60 | 59318,1 | 404,4 | 180797,2 | 27913,8 | 11715,9 | 10764,9 | 321,6 | 743,5 | 1744,2 | 1138,2 | 2900,6 |
| 57 | 10,91 | 61870,7 | 416,0 | 164418,0 | 28081,0 | 12152,6 | 11065,2 | 312,1 | 575,7 | 1772,0 | 1103,5 | 3093,0 |
| 61 | 11,31 | 70656,9 | 455,5 | 117101,1 | 35349,3 | 14744,5 | 11074,0 | 298,4 | 515,6 | 1772,7 | 808,2 | 3485,9 |
| 64 | 11,60 | 77406,0 | 528,3 | 74948,4 | 42286,2 | 18246,6 | 11772,0 | 322,6 | 437,9 | 1870,1 | 540,4 | 4094,4 |
| 67 | 11,88 | 81286,4 | 584,3 | 64071,6 | 42756,0 | 19796,0 | 12323,1 | 362,4 | 476,8 | 2145,1 | 489,5 | 4588,9 |
| 71 | 12,27 | 76565,1 | 635,1 | 60556,5 | 36620,3 | 19650,2 | 10761,0 | 371,9 | 379,2 | 1745,1 | 452,1 | 4214,4 |
| 75 | 12,74 | 68348,7 | 509,7 | 120307,7 | 32974,4 | 15733,3 | 10594,9 | 503,0 | 483,2 | 1964,1 | 752,7 | 3692,3 |
| 80 | 13,44 | 55123,7 | 405,9 | 172417,4 | 28019,1 | 11889,4 | 10155,9 | 457,9 | 485,3 | 2084,8 | 932,2 | 2878,8 |
| 85 | 14,13 | 58452,9 | 443,2 | 166086,1 | 28309,4 | 12582,0 | 10089,1 | 443,6 | 493,1 | 1823,8 | 929,3 | 3091,2 |
| 87 | 14,41 | 63310,3 | 485,2 | 150460,1 | 32465,5 | 13916,8 | 10591,8 | 461,4 | 683,5 | 1609,2 | 887,1 | 3457,8 |
| 90 | 14,76 | 75635,0 | 539,8 | 97337,2 | 45647,3 | 17544,0 | 11276,1 | 353,7 | 490,0 | 1700,1 | 590,6 | 4215,5 |
| 95 | 15,27 | 80931,7 | 578,5 | 69896,5 | 49316,8 | 18975,2 | 11749,5 | 314,3 | 468,7 | 1773,3 | 435,9 | 4505,2 |
| 97 | 15,48 | 83866,5 | 624,9 | 59293,4 | 52522,1 | 20363,1 | 12266,9 | 336,1 | 523,1 | 2335,6 | 380,6 | 4863,6 |
| 100 | 15,79 | 87123,8 | 616,1 | 32993,3 | 52444,0 | 20834,2 | 12704,5 | 315,0 | 465,5 | 2576,2 | 247,8 | 5142,4 |
| 104 | 16,17 | 88271,6 | 611,7 | 39924,3 | 49263,2 | 20051,8 | 12554,8 | 355,6 | 461,5 | 2511,9 | 311,3 | 5130,4 |
| 107 | 16,38 | 88531,0 | 623,5 | 42153,3 | 49086,9 | 20800,7 | 12773,4 | 358,4 | 475,7 | 2658,0 | 316,9 | 5269,9 |
| 110 | 16,59 | 86687,3 | 615,1 | 42750,3 | 49810,5 | 20622,3 | 12584,8 | 352,8 | 526,0 | 3169,1 | 328,2 | 5149,6 |
| 112 | 16,73 | 85919,0 | 621,7 | 37300,5 | 50757,3 | 20630,4 | 12597,2 | 368,1 | 461,1 | 2809,0 | 290,3 | 5078,8 |
| 115 | 16,89 | 88628,3 | 615,1 | 29483,6 | 53596,8 | 21560,9 | 12820,3 | 382,8 | 481,8 | 2842,9 | 242,4 | 5204,0 |
| 117 | 16,97 | 89081,1 | 583,8 | 28357,8 | 55337,2 | 21622,7 | 13294,2 | 443,7 | 480,8 | 2692,1 | 233,6 | 5254,2 |
| 120 | 17,10 | 96620,2 | 587,4 | 28210,3 | 59606,8 | 22419,1 | 13926,0 | 414,6 | 482,6 | 3248,1 | 238,0 | 5617,9 |
| 122 | 17,19 | 92335,8 | 564,4 | 18848,9 | 63132,9 | 22606,8 | 14042,7 | 385,6 | 470,8 | 3023,1 | 178,9 | 5475,7 |
| 125 | 17,29 | 95072,3 | 638,0 | 15034,1 | 57015,3 | 24959,9 | 14361,7 | 391,1 | 468,4 | 2453,8 | 186,5 | 5895,2 |
| 126 | 17,36 | 92997,6 | 645,0 | 24331,2 | 55605,8 | 24046,0 | 13493,3 | 423,7 | 491,6 | 2659,3 | 241,9 | 5918,6 |
| 130 | 17,53 | 93974,9 | 576,6 | 23020,8 | 56436,4 | 23277,8 | 14003,7 | 424,7 | 481,7 | 2478,9 | 223,4 | 5647,7 |
| 132 | 17,61 | 96220,2 | 575,6 | 21497,5 | 56460,6 | 24219,4 | 14143,4 | 431,2 | 455,2 | 2637,6 | 208,4 | 5563,9 |
| 135 | 17,74 | 96250,8 | 589,2 | 25343,2 | 57426,8 | 24247,1 | 14433,5 | 420,4 | 436,6 | 2365,3 | 221,2 | 5645,4 |
| 139 | 17,91 | 97312,5 | 613,5 | 32280,0 | 58919,1 | 24246,9 | 14146,5 | 460,7 | 540,3 | 2682,6 | 276,9 | 5833,8 |
| 141 | 18,00 | 94109,9 | 591,1 | 32236,6 | 53309,8 | 23609,5 | 13640,8 | 409,5 | 445,5 | 2147,5 | 292,2 | 5494,5 |
| 144 | 18,13 | 91934,2 | 587,1 | 37479,4 | 52860,1 | 23240,7 | 13436,2 | 425,9 | 444,7 | 2147,1 | 340,0 | 5431,1 |
| 146 | 18,21 | 71297,4 | 502,4 | 109081,8 | 38752,5 | 17734,5 | 10868,3 | 450,6 | 416,8 | 2378,2 | 633,2 | 3941,1 |
| 149 | 18,48 | 64521,9 | 454,5 | 150831,8 | 33373,4 | 15103,2 | 10693,5 | 610,7 | 517,5 | 2033,5 | 851,2 | 3445,6 |
| 151 | 18,84 | 62714,8 | 438,9 | 155311,7 | 31590,4 | 14599,3 | 10405,9 | 630,3 | 498,0 | 2022,2 | 856,5 | 3233,6 |
| 154 | 19,38 | 65079,2 | 452,9 | 149557,7 | 33100,2 | 15171,8 | 10460,8 | 649,7 | 539,6 | 2185,8 | 808,2 | 3400,5 |
| 157 | 19,92 | 64165,7 | 462,7 | 144057,6 | 32242,9 | 15016,0 | 10204,1 | 677,4 | 516,1 | 1802,7 | 815,1 | 3396,4 |
| 160 | 20,46 | 62381,6 | 460,5 | 155954,1 | 29609,1 | 13963,3 | 9615,2 | 759,8 | 544,3 | 1973,6 | 878,0 | 3108,0 |

Tab. 4:
Auflistung
aller gemessenen Element-
konzentrationen in mg/kg

| | NIST SOLL | Fehler | NIST 1 | Fehler | NIST 2 | Fehler | NIST 3 | Fehler | NIST 4 | Fehler | NIST 5 | Fehler | NIST 6 | Fehler |
|---------------|--------------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| Al [mg/kg] | 84100 | 2,6% | 81622 | 2,9% | 81444 | 3,2% | 81351 | 3,3% | 80826 | 3,9% | 80444 | 4,3% | 81538 | 3,0% |
| Ba [mg/kg] | 397,4 | 8,0% | 398 | 0,1% | 397 | 0,1% | 391 | 1,7% | 385 | 3,1% | 388 | 2,3% | 396 | 0,4% |
| Ca [mg/kg] | 3400 | 7,0% | 3473 | 2,2% | 3494 | 2,8% | 3289 | 3,3% | 3319 | 2,4% | 3413 | 0,4% | 3420 | 0,6% |
| Fe [mg/kg] | 79100 | 3,0% | 76822 | 2,9% | 77049 | 2,6% | 75010 | 5,2% | 74501 | 5,8% | 75924 | 4,0% | 76706 | 3,0% |
| K [mg/kg] | 20500 | 3,5% | 19880 | 3,0% | 20067 | 2,1% | 20055 | 2,2% | 19614 | 4,3% | 19616 | 4,3% | 19990 | 2,5% |
| Mg [mg/kg] | 9900 | 7,4% | 9945 | 0,5% | 10024 | 1,2% | 9748 | 1,5% | 9566 | 3,4% | 9868 | 0,3% | 9915 | 0,1% |
| Mn [mg/kg] | 1757 | 3,3% | 1756 | 0,1% | 1756 | 0,1% | 1698 | 3,4% | 1687 | 4,0% | 1732 | 1,4% | 1742 | 0,9% |
| P [mg/kg] | 1552 | 4,3% | 1473 | 5,1% | 1471 | 5,2% | 1389 | 10,5% | 1376 | 11,4% | 1416 | 8,7% | 1491 | 3,9% |
| S [mg/kg] | 15000 | 5%* | 16087 | 7,2% | 16275 | 8,5% | 15585 | 3,9% | 15296 | 2,0% | 15679 | 4,5% | 16260 | 8,4% |
| Sr [mg/kg] | 119,7 | 2,5% | 106 | 11,4% | 107 | 10,6% | 103 | 13,8% | 100 | 16,2% | 104 | 13,3% | 104 | 13,5% |
| Ti [mg/kg] | 8840 | 9,3% | 8605 | 2,7% | 8609 | 2,6% | 8213 | 7,1% | 8056 | 8,9% | 8297 | 6,1% | 8497 | 3,9% |

Tab. 5: Auflistung der Ergebnisse der sechs aufgeschlossenen NIST-Standards (NIST 1-6) und den prozentualen Abweichungen vom angegebenen NIST-Sollwert der einzelnen Elemente.

Für Schwefel war kein Analysefehler angegeben, daher gilt der allgemein gültige studentische Fehler von 5% als maximal zulässiger Fehler. Rot markierte Felder kennzeichnen Messungen die den angegebenen maximalen Analysefehler übersteigen.

| Tiefe [cm] | kal. Alter [ka; Arz et al. 2001] | I MSD 1022 | Ib MSD1020 | Ic MSD1018 | II MSD1036 | Iib MSD1034 | Iic MSD1032 | III MSD1050 | IIIb MSD1048 | IIIc MSD1046 | Crenacheol MSD1292 | Standard MSD744 |
|---------------|---|------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|--------------------|
| 50 | 10,17 | 135354 | 11427 | 5851 | 43631 | 6042 | 1840 | 63064 | 3360 | 1812 | 414231 | 924849 |
| 54 | 10,60 | 272773 | 22132 | 11929 | 87441 | 13703 | 4227 | 105985 | 6280 | 1434 | 712441 | 1024568 |
| 57 | 10,91 | 289550 | 23022 | 11157 | 81350 | 17231 | 6024 | 85736 | 4897 | 1663 | 836266 | 773185 |
| 61 | 11,31 | 392866 | 21339 | 10604 | 86858 | 18243 | 7911 | 91669 | 5416 | 1913 | 744290 | 618669 |
| 64 | 11,60 | 1457501 | 90832 | 29639 | 304117 | 72831 | 23466 | 211643 | 15634 | 7275 | 984445 | 1157338 |
| 67 | 11,88 | 1496607 | 110336 | 34275 | 326008 | 72447 | 18205 | 180788 | 15032 | 3338 | 897095 | 903970 |
| 71 | 12,27 | 1588106 | 121860 | 36936 | 369585 | 80585 | 18093 | 179065 | 12445 | 3734 | 707323 | 1065555 |
| 75 | 12,74 | 1507632 | 109459 | 32211 | 351198 | 73817 | 22730 | 165326 | 11686 | 6338 | 1065549 | 938762 |
| 80 | 13,44 | 823948 | 23649 | 6256 | 140896 | 12013 | 4091 | 75332 | 3959 | 0 | 372677 | 613887 |
| 85 | 14,13 | 1660933 | 60805 | 21418 | 301412 | 37271 | 10595 | 230129 | 13430 | 2823 | 1833647 | 2660217 |
| 87 | 14,41 | 891617 | 35313 | 11834 | 171451 | 19606 | 6087 | 111560 | 5018 | 1369 | 1135640 | 1233458 |
| 90 | 14,76 | 535261 | 33072 | 10823 | 120204 | 20964 | 7169 | 64414 | 3989 | 1450 | 709227 | 706275 |
| 95 | 15,27 | 69724 | 2107 | 0 | 13303 | 1573 | 0 | 2683 | 0 | 0 | 39606 | 36809 |
| 97 | 15,48 | 3916405 | 132434 | 35788 | 734820 | 103335 | 30865 | 316984 | 23064 | 7543 | 1266236 | 1465846 |
| 100 | 15,79 | 3899519 | 158834 | 44222 | 851592 | 119508 | 31989 | 365831 | 25678 | 9065 | 1185505 | 949488 |
| 104 | 16,17 | 3988125 | 189096 | 50767 | 992372 | 137534 | 30845 | 389772 | 20513 | 9113 | 2375650 | 663398 |
| 107 | 16,38 | 4085098 | 211025 | 61013 | 1175995 | 167256 | 30445 | 361759 | 22559 | 8651 | 2617045 | 665303 |
| 110 | 16,59 | 4477268 | 258926 | 77260 | 1353013 | 184160 | 33914 | 420131 | 24930 | 7594 | 3744112 | 665319 |
| 112 | 16,73 | 3933588 | 217154 | 57156 | 1201198 | 157402 | 30726 | 336578 | 21363 | 7758 | 2378239 | 704731 |
| 115 | 16,89 | 3360139 | 177927 | 48889 | 976530 | 141183 | 30386 | 287590 | 17959 | 7903 | 2079267 | 564447 |
| 117 | 16,97 | 4135160 | 245846 | 62302 | 1300907 | 182017 | 34124 | 365341 | 20445 | 7123 | 1703226 | 675633 |
| 120 | 17,10 | 2555629 | 111567 | 26116 | 684466 | 71877 | 15912 | 187382 | 10004 | 3716 | 638712 | 470487 |
| 122 | 17,19 | 5702820 | 297816 | 61913 | 1592349 | 171844 | 36831 | 450534 | 28523 | 10807 | 1504570 | 866557 |
| 124,5 | 17,29 | 4423621 | 244453 | 54602 | 1421647 | 156158 | 33390 | 405728 | 23217 | 9625 | 833394 | 767575 |
| 126 | 17,36 | 3987010 | 215562 | 46411 | 1144812 | 140550 | 21373 | 330647 | 21016 | 6714 | 699645 | 650642 |
| 130 | 17,53 | 4866706 | 282124 | 62027 | 1524837 | 160407 | 29591 | 444154 | 29041 | 9510 | 990944 | 944017 |
| 132 | 17,61 | 2736616 | 161407 | 34999 | 809070 | 87672 | 17241 | 232340 | 13744 | 4504 | 478087 | 594433 |
| 135 | 17,74 | 3449387 | 169672 | 32858 | 944138 | 89680 | 17872 | 249692 | 16055 | 6376 | 463897 | 677138 |
| 139 | 17,91 | 4025064 | 219755 | 47700 | 1251195 | 139469 | 23274 | 314966 | 20933 | 7214 | 1097625 | 883850 |
| 141 | 18,00 | 3583364 | 209062 | 48061 | 1021978 | 133332 | 23530 | 306553 | 18566 | 5779 | 916158 | 943340 |
| 144 | 18,13 | 3306716 | 193222 | 40699 | 1063218 | 120442 | 21222 | 295628 | 18300 | 6294 | 938373 | 891884 |
| 146 | 18,21 | 1927604 | 94203 | 20645 | 494597 | 54300 | 10780 | 136656 | 6209 | 2359 | 762391 | 1071105 |
| 149 | 18,48 | 2944735 | 131651 | 33274 | 730538 | 96220 | 19895 | 209506 | 9820 | 4656 | 1631966 | 1522539 |
| 151 | 18,84 | 2421453 | 103505 | 25296 | 622672 | 68438 | 14455 | 176963 | 9003 | 3511 | 1046090 | 1476100 |
| 154 | 19,38 | 1016856 | 38690 | 9230 | 261289 | 18489 | 4091 | 77467 | 3263 | 0 | 403818 | 760759 |
| 157 | 19,92 | 81927 | 3440 | 0 | 17664 | 1093 | 0 | 5766 | 0 | 0 | 28584 | 64700 |
| 160 | 20,46 | 671917 | 22293 | 5486 | 143217 | 8894 | 2343 | 43092 | 1295 | 0 | 165020 | 637155 |
| CC 1 | | 76230 | 21339 | 11826 | 63512 | 43062 | 8519 | 21102 | 3043 | 4088 | 826978 | 245746 |
| CC 2 | | 80373 | 23291 | 11863 | 110380 | 40844 | 8119 | 158086 | 9644 | 0 | 5557779 | 2339375 |
| CC 3 | | 48890 | 18881 | 9965 | 88384 | 33923 | 7354 | 137181 | 6013 | 1512 | 4941387 | 2142355 |
| CC 4 | | 72706 | 22337 | 12210 | 103255 | 36474 | 8183 | 154224 | 6889 | 1794 | 5583694 | 1876491 |

Tab. 6:
Auflistung der
integrierten Flä-
chen der bakteriel-
len GDGTs (I-
IIIc), Crenar-
chaeol und Inter-
nem Standard

| Tiefe [cm] | kal. Alter [ka] (Arz et al. 2001) | BIT (Hopmans et al. 2004) | MBT (Weijers et al. 2007) | MAT [°C] (Weijers et al. 2007) | CBT (Weijers et al. 2007) | pH (Weijers et al. 2007) |
|---------------|---|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 50 | 10,17 | 0,37 | 0,56 | 12,47 | 1,01 | 6,10 |
| 54 | 10,60 | 0,40 | 0,58 | 13,70 | 1,00 | 6,13 |
| 57 | 10,91 | 0,35 | 0,62 | 15,97 | 0,96 | 6,23 |
| 61 | 11,31 | 0,43 | 0,67 | 17,12 | 1,08 | 5,91 |
| 64 | 11,60 | 0,67 | 0,71 | 19,90 | 1,03 | 6,05 |
| 67 | 11,88 | 0,69 | 0,73 | 20,92 | 1,00 | 6,13 |
| 71 | 12,27 | 0,75 | 0,72 | 20,92 | 0,99 | 6,17 |
| 75 | 12,74 | 0,66 | 0,72 | 20,66 | 1,01 | 6,12 |
| 80 | 13,44 | 0,74 | 0,78 | 19,67 | 1,43 | 4,99 |
| 85 | 14,13 | 0,54 | 0,75 | 19,00 | 1,30 | 5,34 |
| 87 | 14,41 | 0,51 | 0,75 | 19,30 | 1,29 | 5,38 |
| 90 | 14,76 | 0,50 | 0,73 | 20,08 | 1,08 | 5,91 |
| 95 | 15,27 | 0,68 | 0,80 | 21,42 | 1,35 | 5,20 |
| 97 | 15,48 | 0,80 | 0,77 | 20,32 | 1,30 | 5,36 |
| 100 | 15,79 | 0,81 | 0,75 | 19,63 | 1,23 | 5,52 |
| 104 | 16,17 | 0,69 | 0,73 | 19,23 | 1,18 | 5,65 |
| 107 | 16,38 | 0,68 | 0,71 | 18,79 | 1,14 | 5,75 |
| 110 | 16,59 | 0,63 | 0,70 | 18,64 | 1,12 | 5,82 |
| 112 | 16,73 | 0,70 | 0,71 | 18,55 | 1,14 | 5,77 |
| 115 | 16,89 | 0,69 | 0,71 | 18,83 | 1,13 | 5,78 |
| 117 | 16,97 | 0,77 | 0,70 | 18,55 | 1,10 | 5,86 |
| 120 | 17,10 | 0,84 | 0,73 | 18,97 | 1,25 | 5,48 |
| 122 | 17,19 | 0,84 | 0,73 | 19,05 | 1,19 | 5,63 |
| 124,5 | 17,29 | 0,88 | 0,70 | 17,88 | 1,16 | 5,70 |
| 126 | 17,36 | 0,89 | 0,72 | 18,99 | 1,16 | 5,71 |
| 130 | 17,53 | 0,87 | 0,70 | 18,23 | 1,16 | 5,71 |
| 132 | 17,61 | 0,89 | 0,72 | 18,91 | 1,15 | 5,73 |
| 135 | 17,74 | 0,91 | 0,73 | 19,11 | 1,23 | 5,53 |
| 139 | 17,91 | 0,84 | 0,71 | 18,47 | 1,17 | 5,69 |
| 141 | 18,00 | 0,84 | 0,72 | 19,24 | 1,13 | 5,79 |
| 144 | 18,13 | 0,83 | 0,70 | 18,15 | 1,14 | 5,75 |
| 146 | 18,21 | 0,77 | 0,74 | 19,73 | 1,21 | 5,57 |
| 149 | 18,48 | 0,70 | 0,74 | 19,80 | 1,21 | 5,59 |
| 151 | 18,84 | 0,75 | 0,74 | 19,24 | 1,25 | 5,48 |
| 154 | 19,38 | 0,77 | 0,74 | 18,53 | 1,35 | 5,21 |
| 157 | 19,92 | 0,79 | 0,78 | 20,20 | 1,34 | 5,23 |
| 160 | 20,46 | 0,84 | 0,78 | 19,58 | 1,42 | 5,03 |
| CC 1 | | 0,16 | 0,43 | 12,40 | 0,34 | 7,88 |
| CC 2 | | 0,06 | 0,26 | 2,52 | 0,47 | 7,52 |
| CC 3 | | 0,05 | 0,22 | 1,06 | 0,41 | 7,67 |
| CC 4 | | 0,06 | 0,26 | 2,28 | 0,48 | 7,51 |

Tab. 7: Auflistung der aus den Flächen der GDGTs berechneten Parametern MBT, CBT, MAT und ph-Wert nach Weijers et al. [2007] und BIT nach Hopmans et al. [2004]

| Tiefe [cm] | kal. Alter [ka; Arz et al. 2001] | I MSD 1022 [ng/g] | II MSD 1036 [ng/g] | III MSD 1050 [ng/g] | Crenarchaeol [ng/g] | I+II+III [ng/g] |
|---------------|--|-------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| 50 | 10,17 | 43,4 | 20,7 | 24,5 | 93,5 | 88,6 |
| 54 | 10,60 | 64,6 | 27,6 | 30,9 | 183,2 | 123,1 |
| 57 | 10,91 | 83,9 | 31,2 | 32,2 | 208,2 | 147,3 |
| 61 | 11,31 | 131,4 | 37,5 | 38,9 | 230,0 | 207,8 |
| 64 | 11,60 | 243,7 | 59,6 | 45,2 | 166,0 | 348,6 |
| 67 | 11,88 | 326,5 | 84,2 | 48,4 | 198,2 | 459,1 |
| 71 | 12,27 | 284,5 | 75,2 | 42,7 | 132,7 | 402,4 |
| 75 | 12,74 | 304,5 | 80,1 | 44,1 | 218,3 | 428,7 |
| 80 | 13,44 | 259,0 | 53,8 | 34,4 | 122,4 | 347,3 |
| 85 | 14,13 | 126,5 | 35,0 | 26,5 | 140,9 | 187,9 |
| 87 | 14,41 | 147,1 | 37,1 | 28,4 | 178,0 | 212,6 |
| 90 | 14,76 | 154,8 | 43,1 | 28,7 | 194,6 | 226,6 |
| 95 | 15,27 | 352,7 | 77,5 | 25,3 | 206,8 | 455,5 |
| 97 | 15,48 | 486,2 | 102,8 | 51,2 | 168,4 | 640,2 |
| 100 | 15,79 | 794,3 | 184,9 | 83,3 | 242,5 | 1062,5 |
| 104 | 16,17 | 1061,7 | 283,3 | 118,6 | 661,3 | 1463,7 |
| 107 | 16,38 | 1083,8 | 332,6 | 110,7 | 725,2 | 1527,1 |
| 110 | 16,59 | 1178,2 | 378,5 | 125,9 | 1026,2 | 1682,5 |
| 112 | 16,73 | 981,9 | 319,2 | 98,1 | 620,2 | 1399,2 |
| 115 | 16,89 | 1049,5 | 325,1 | 104,3 | 678,6 | 1478,9 |
| 117 | 16,97 | 1082,6 | 361,9 | 110,4 | 470,1 | 1554,9 |
| 120 | 17,10 | 962,0 | 275,9 | 84,3 | 258,2 | 1322,2 |
| 122 | 17,19 | 1162,0 | 345,9 | 106,6 | 327,5 | 1614,5 |
| 125 | 17,29 | 1021,0 | 348,6 | 108,2 | 209,4 | 1477,8 |
| 126 | 17,36 | 1079,6 | 330,4 | 104,0 | 206,7 | 1514,0 |
| 130 | 17,53 | 1312,6 | 413,3 | 124,7 | 259,2 | 1850,6 |
| 132 | 17,61 | 991,7 | 313,3 | 100,4 | 191,1 | 1405,4 |
| 135 | 17,74 | 905,7 | 265,4 | 79,1 | 136,6 | 1250,2 |
| 139 | 17,91 | 807,8 | 267,7 | 76,4 | 236,3 | 1151,9 |
| 141 | 18,00 | 677,0 | 207,3 | 70,6 | 187,1 | 954,9 |
| 144 | 18,13 | 664,0 | 227,8 | 72,1 | 202,5 | 963,9 |
| 146 | 18,21 | 337,2 | 95,8 | 35,3 | 141,2 | 468,3 |
| 149 | 18,48 | 360,3 | 99,1 | 37,1 | 206,4 | 496,5 |
| 151 | 18,84 | 321,1 | 87,3 | 34,6 | 144,0 | 442,9 |
| 154 | 19,38 | 256,0 | 73,9 | 30,4 | 107,7 | 360,3 |
| 157 | 19,92 | 244,4 | 61,4 | 28,2 | 91,9 | 334,0 |
| 160 | 20,46 | 209,4 | 53,0 | 24,4 | 59,2 | 286,8 |
| CC 1 | | 583,0 | 1340,9 | 0,0 | 14162,1 | 1923,9 |
| CC 2 | | 518,4 | 518,0 | 610,6 | 11092,7 | 1647,0 |
| CC 3 | | 336,7 | 446,5 | 540,5 | 9798,5 | 1323,6 |
| CC 4 | | 450,9 | 0,0 | 564,2 | 11514,0 | 1015,1 |

Tab. 8: Auflistung der, durch den GDGT-Standard, aus den Flächen quantifizierten Konzentrationen der Hauptstrukturen bakterieller GDGTs (I,II,III), Crenarchaeol und die Summe der Haupt-GDGTs in ng/g.

Erklärung gem. § 23 Abs. 9 AT der Bachelor-PO der Universität Bremen

Ich versichere hiermit, dass ich meine Bachelorarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtliche oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen habe ich unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Weiterhin erkläre ich, dass die Bachelorarbeit in unveränderter Fassung der Öffentlichkeit **zur Verfügung** gestellt werden kann.

Hendrik Grotheer

Ort/Datum