Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres. Geochemische Analyse und Modellierung

Early diagenesis of organic carbon and opal in sediments of the southern and eastern Weddell Sea. Geochemical analysis and modelling

Michael Schlüter

Bit besten Wanssen und in Erinner und an ei produktive Arleitseling CS. Pash. to

Ber. Polarforsch. 73 (1990) ISSN 0176-5027

### Michael Schlüter

۰,

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung Columbusstraße; 2850 Bremerhaven; Bundesrepublik Deutschland

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die 1990 am Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen angefertigt wurde.

.

`

# Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	1
	Summary	2
1	Einführung und Fragestellung	4
2	Untersuchungsgebiet	6
2.1	Hydrographie	7
2.2	Meereisbildung und Partikelfluß	8
2.3	Sedimentologischer Überblick	8
3	Beschreibung frühdiagenetischer Prozesse und deren	
	Modellierung	9
3.1	Diffusion	10
3.2	Bioturbation und Bioirrigation	12
3.2.1	Diffusive Bioturbationsmodelle	12
3.2.2	Bioirrigation	13
3.3	Advektive Prozesse	13
3.4	Mikrobieller Abbau von organischem Material	13
3.5	Mineralreaktionen	16
3.5.1	Gleichgewichtskonstanten	17
3.5.2	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten	17
3.5.2.1	Ionen-Assoziations-Theorie (IAT)	18
3.5.2.2	Ionen-Interaktions-Theorie (IIT)	18
3.5.3	Berechnung der Speziesverteilung	20
3.5.4	Lösungskinetik	21
4	Betrachtung der physikochemischen Eigenschaften von	
	Opal	22
4.1	Lösungseigenschaften von Opal-A	23
5	Material und Methodik	27
5.1	Porenwasser- und Sedimentanalysen	30
5.2	Aluminium	30
5.3	Silikat, Nitrat und Nitrit	31
5.4	pH - Messung	31
5.5	Alkalität	32
5.6	Sauerstoff	32

`

,

.

5.7	Formationsfaktor	.33
5.8	Mangan	.33
5.9	Fluorid	.34
5.10	Quantifizierung von Opal	.34
5.10.1	Extractionsmethoden	.35
5.11	Wassergehalt / Porositat	.39
5.12	Bestimmung von organischem und anorganischem Kohlenstoff	.39
5.13	Messung der <sup>210</sup> Pb-Aktivität	.40
0		
6	Diakuasian	4 4
	DISKUSSION	.4
6.1	Angewendete Methode zur Quantifizierung von Opal	.47
7	Ergebnisse der Sedimentanalysen	.49
7.1	Vertikale und horizontale Verteilung von *Opal im Sediment	.49
7.2	Ergebnisse der Corg- und Canorg-Analysen	.52
7.3	Ergebnisse der <sup>210</sup> Pb-Messungen und Berechnung der	
	Biodiffusionskoeffizienten	.53
7.4	Ergebnisse der Formationsfaktor- und Porositätsmessungen.	
	Relation zwischen Formationsfaktor und Porosität	.55
8	Ergebnisse der Porenwasseranalysen	.58
8.1	Ergebnisse der Sauerstoff- und Nitratanalysen	.58
8.1.1	Vergleich von Sauerstoffmessungen in MUC und GKG Proben	.59
8.1.2	Sauerstoff- und Nitratprofile	.60
8.2	Ergebnisse der pH- und Alkalitätsbestimmungen und Berechnung	
	von Kalzit-Sättigungsindizes	.69
8.3	Ergebnisse der Mn - Analysen	.72
8.4	Ergebnisse der Fluorid-Messungen	.73
8.5	Konzentration von Al und Si im Porenwasser und von *Opal im	
	Sediment	.74
9	Modellierung von Nitrifikations- und Denitrifikationsraten	
	sowie von C <sub>org</sub> -Abbauraten	.82
10	Berechnung der Corg- und Opal-Flußraten	.85
	o org .	

11	Diskussion der Abbau- und Flußraten von Corg und *Opal	
	sowie deren regionale Verteilung	.87
11.1	Vorbedingungen für die Modellierung von Abbauraten	.87
11.2	Porenwassergradienten zur Berechnung von Flußraten	.89
11.3	Abbau- und Flußraten im Weddellmeer	.91
11.3.1	Sedimente des Kontinentalschelfes	.92
11.3.2	Sedimente des Kontinentalhanges	.94
11.3.3	Sedimente der Tiefsee	.95
11.3.4	Sedimente aus dem südlichen Bereich der Filchner-Rinne	.96
12	Modellierung des frühdiagentischen Corg-Abbaues	.97
12.1	Beschreibung des Modelles	.97
12.2	Vergleich gemessener und berechneter C <sub>org</sub> -, O <sub>2</sub> - und	
	NO3 <sup>-</sup> - Profile	100
13	Onaldiagenese	103
13.1	Belation zwischen der Si- und *Opal-Konzentration	103
13.2	Al-Konzentration des Porenwassers als Hinweis auf authigene	
10.2	Tonmineralbildung	104
13.3	Betrachtung von Mineralstabilitäten auf der Basis von	
	Sättigungsindizes	106
13.3.1	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten auf der Grundlage der	
	IAT und der IIT	108
13.3.2	Berechnung und Interpretation von Mineralstabilitäten	111
14	Danksagung	116
15	Literaturverzeichnis	117
	Anhang	136
A.1	Abkürzungsverzeichnis	136
A.2	Datenanhang	138
A.2.1	*Opal- und Porenwasserdaten	138
A.2.2	Corg-Daten	153
A.2.3	<sup>210</sup> Pb-Daten	154
A.2.4	Porosität	154
A.2.5	*Opaldaten von auf ANT V/4 beprobten Sedimenten	155

**x** 

,

· · ·

#### Zusammenfassung

Sediment- und Porenwasseranalysen wurden an Oberflächensedimenten durchgeführt, die im östlichen- und südlichen Weddellmeer auf 24 Stationen mit dem Großkastengreifer bzw. dem Multicorer beprobt wurden. Zu den Sedimentanalysen zählt die Quantifizierung des Opal-, Karbonat- und Kohlenstoffgehaltes. An drei Sedimentkernen wurde die <sup>210</sup>Pb-Aktivität bestimmt. Die Porenwasseranalysen quantifizierten die Aluminium-, Fluor-, Mangan-, Nitrat-, Nitrit-, Sauerstoff- und Silikat-Konzentration sowie die Alkalität und den pH-Wert.

Zu den Zielen der vorliegenden Arbeit gehört die Abschätzung der Mengen an Opal und organischem Kohlenstoff (C<sub>org</sub>), die ins Sediment eingetragen werden, die regionale Verteilung dieser Flußraten und die Betrachtung der frühdiagenetischen Prozesse, die die sedimentäre Überlieferung von organischem Kohlenstoff und Opal kontrollieren.

Die Fluß- und Abbauraten von organischem Kohlenstoff wurden durch die Modellierung der gemessenen Sauerstoff- und Nitratprofile ermittelt. Bezogen auf das Untersuchungsgebiet weist der Bereich des schelfeisnahen Kontinentalschelfes die höchsten Fluß- und Abbauraten auf. Der C<sub>org</sub>-Eintrag (>500 mmol C m<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup>) bedingt, daß der aerobe Lebensraum in diesen Ablagerungen auf die obersten 3 cm begrenzt ist. In den Tiefseeablagerungen des Weddellmeeres ist die aerobe Zone vermutlich mehrere Meter mächtig. Der aus dem Nitrat-Fluß berechnete C<sub>org</sub>-Eintrag in diese Sedimente beträgt weniger als 50 mmol C m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Der Fluß von C<sub>org</sub> in die Sedimente des Kontinentalhanges liegt in der Regel zwischen den für die Schelf- bzw. Tiefseeablagerungen ermittelten Werten. Eine Ausnahme bilden die Ablagerungen vom nördlich von Halley Bay gelegenen Kontinentalhang. Die in diesen Sedimenten gemessenen Sauerstoff- und Nitratdaten lassen auf einen vergleichsweise hohen C<sub>org</sub>-Eintrag schließen, der mit der wiederholten Bildung von Küstenpolynien in Verbindung stehen könnte. Die aus dem <sup>210</sup>Pb-Profil abgeleitete Bioturbationsrate beträgt in diesem Bereich 0,019 cm<sup>2</sup> a<sup>-1</sup>.

Die Opalgehalte in den Oberflächensedimenten (0-1 cm Sedimenttiefe) des Weddellmeeres variieren zwischen 0,1 und 7 Gew.-%. Diese Opalkonzentrationen sind deutlich niedriger als die von LEDFORD-HOFFMANN et al. (1986) in den Sedimenten des Ross-Meeres ermittelten Werte. Die von LEDFORD-HOFFMANN et al. (1986) betonte Bedeutung der antarktischen Schelfbereiche für den globalen Silikat-Stoffkreislauf muß deshalb relativiert werden. Die regionale Verteilung der Opalgehalte und die berechnete Opalflußrate korrellieren mit den Ergebnissen der  $C_{org}$ -Flußraten.

Ausgehend von den gemessenen Aluminium- und Silkatkonzentrationen des Porenwassers und dem Opalgehalt des Sedimentes, werden die Prozesse, die die Überlieferung von Opal kontrollieren, diskutiert. Die Tiefenverteilung der Si - und Al-Konzentration deuten daraufhin, daß innerhalb der obersten Zentimeter des Sedimentes die Neubildung von Tonmineralen stattfindet. Eine nähere Bestimmung der Mineralneubildung z.B. dessen Si/Al-Verhältnis (MACKIN & ALLER, 1984 a, b) war nicht möglich. Um abschätzen zu können, welche Minerale sich im Sediment bilden könnten, wurden mit dem Programm WATEQ2 Sättigungsindizes berechnet. In diesem Zusammenhang wird die Anwendbarkeit von Programmen wie WATEQ2 zur Berechnung von Speziesverteilungen und Sättigungsindizes auf ionenstarke Lösungen wie Meerwasser untersucht.

# Summary

During the ANT V/4 (1986/87) and ANT VI/3 (1987/88) cruises of R.V. Polarstern sediments from the eastern, southern and central Weddell Sea were sampled with a boxcorer and/or a multicorer. The 24 sampling locations are distributed over the whole depth range, from shelf to pelagic environments. Porewater concentrations of aluminium, fluoride, manganese, nitrate, nitrite, oxygen and silicate, the pH and the alkalinity were measured. Of the sediment the opal, calcium carbonate and organic carbon content were quantified. The <sup>210</sup>Pb-profile was measured for three sediment cores.

This investigation deals with the estimation of the amounts of opal and organic carbon ( $C_{org}$ ) that are transported into the sediment, the regional distribution of these flux rates and the early diagenetic processes that control the preservation of organic carbon and opal in the sediment.

The flux and degradation rates of organic carbon were determined by modelling the measured oxygen and nitrate profiles. The highest flux and degradation rates were found in the eastern shelf sediments. Due to the high  $C_{org}$ -flux (>500 mmol C m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) in this area the oxic environment is restricted to the upper 3 cm of the sediment. In contrast to this, the oxic zone in the pelagic sediments of the Weddell Sea has probably an extension of a few meters. The  $C_{org}$ -flux here, computed from the flux of

nitrate through the sediment/water-interface, is less than 50 mmol C m<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup>. The flux of organic carbon into the sediments of the continental slope area is usually intermediate between the values computed for the shelf and pelagic sediments. Exceptions are the continental slope region north of Halley Bay. In these sediments the measured oxygen and nitrate profiles indicate a relatively high organic carbon flux. This could be a result of the recurrent development of a coastal polynia in this area. The bioturbation rate determined in this region by a <sup>210</sup>Pb-profile is 0,019 cm<sup>2</sup> a<sup>-1</sup>.

In the Weddell Sea the opal content at the sediment surface (0-1 cm depth) varies between 0,1 and 7 %-wt. These opal concentrations are much lower than the opal contents determined for the sediments of the Ross Sea by LEDFORD-HOFFMANN et al. (1986). Therefore the importance of the Antarctic shelf regions for the global silica cycle as stated by LEDFORD-HOFFMANN et al. (1986) has to be reconsidered. The regional distribution of the opal content and the computed opal flux rates are correlated with the organic carbon flux rates.

The processes controlling the preservation of opal are discussed based on the measured aluminium and silicate concentrations in the pore water and the opal content of the sediment. The depth distribution of the Si- and Al-concentration of the porewater indicates that the reconstitution of clay minerals takes place in the immediate vicinity of the sediment-water nterface. A characterization of these minerals e.g. the estimation of the Si/Al-ratio (MACKIN & ALLER, 1984 a, b) is not possible. With the program WATEQ2 saturation indices are computed to estimate which minerals could reconstitute. In this context the applicability of programs like WATEQ2 for computations of the species distribution and saturation indices in solutions with the ionic strength of sea water is investigated.

### 1 Einführung und Fragestellung

Die Interpretation von Sedimentparametern zur Rekonstruktion paläoozeanographischer oder klimatischer Entwicklungen wird durch Lösungsprozesse in der Wassersäule und frühdiagenetische Vorgänge während der Sedimentbildung erschwert. Frühdiagenetische Prozesse sind von Bedeutung für die Mengen an Kohlenstoff und Opal, die über geologische Zeiträume im Sediment fixiert und aus den vergleichsweise kurzskaligen Stoffkreisläufen der Hydrosphäre herausgenommen werden. Insgesamt betrachtet, ist die Kenntnis und Quantifizierung der Prozesse, die die Bildung und den Abbau von Kohlenstoff und Klimaindikatoren steuern, notwendig, um die Veränderungen, die mit den anthropogenen Beeinflussungen des globalen Stoffkreislaufes verbunden sind, abzuschätzen.

Im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche sind die Veränderungen, denen die sedimentierten Partikel unterliegen, am ausgeprägtesten. Dies dokumentiert sich in der meist dichten und artenreichen Besiedlung dieses Sedimentbereiches mit epiund endobenthischen Organismen und den deutlichen Änderungen im Chemismus des Porenwassers. Für die Quantifizierung frühdiagenetischer Prozesse bietet die chemische Zusammensetzung des Porenwassers einen sensitiven Indikator, der geringe Veränderungen in der Zusammensetzung der Festphase abbildet (BERNER, 1980 a). Die Konzentrationsgradienten des Porenwassers geben beispielsweise im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche einen Hinweis auf den diffusiven Fluß gelöster Substanzen ins Bodenwasser und auf die Mengen an abbaubaren organischen Komponenten und Opal, die ins Sediment eingetragen werden. Speziell an den Eintrag von organischem Kohlenstoff (C<sub>org</sub>) sind zahlreiche Prozesse gekoppelt, die sich unter anderem auf die vertikale Ausdehnung des oxischen Lebensraumes und die Mobilisierung von Schwermetallen im Sediment auswirken.

Aufgrund der Bedeutung, die das Weddellmeer für die Rekonstruktion der glazialen Klimageschichte und die Bildung des Antarktischen Bodenwassers hat, sind die Prozesse und das Ausmaß mit dem C<sub>org</sub> und Opal in diesen polaren Sedimenten abgebaut werden von besonderem Interesse. Weiterhin bilden die antarktischen Sedimente eine wichtige Komponente innerhalb des globalen Silikatkreislaufes (DeMASTER, 1981; LEDFORT-HOFFMANN et al., 1986).

Ein Themenbereich dieser Arbeit befaßt sich mit der Frühdiagenese von Opal. Opal ist sowohl im Meerwasser als auch im Porenwasser, bezogen auf die in Laborversuchen bestimmten Löslichkeitsprodukte, untersättigt und sollte aus thermodynamischer Sicht nicht erhaltungsfähig sein. Welche Prozesse und Faktoren die Überlieferung von Opal über geologische Zeiträume kontrollieren, ist bisher nicht hinreichend bekannt. Zum einen gilt die an der Opaloberfläche ablaufende authigene Mineralbildung als kontrollierender Prozeß für die Überlieferung von Opal (HURD, 1973), andererseits wird dessen Erhaltungsfähigkeit den unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften von Opal zugeschrieben (MARTIN & KNAUER, 1973). Neuere Untersuchungen von Van BENNEKOM et al. (1988, 1989) betonen die Abhängigkeit der Opallösung von dessen Al-Gehalt als wichtigen Faktor für die sedimentäre Opal-Überlieferung. Ob sich dieser Zusammenhang in der Relation zwischen der Al- und Si-Konzentration des Porenwassers und dem jeweiligen Opalgehalt des Sedimentes abbildet und welche Folgerungen sich aus diesen Daten für die Opaldiagenese ergeben, gehört zu den Fragestellungen der vorliegenden Arbeit.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Quantifizierung der Fluß- und Abbauraten von organischem Kohlenstoff und Opal und deren regionale Verteilung im Weddellmeer sowie die Modellierung frühdiagenetischer Prozesse. Die Untersuchungsziele, die in diesem Zusammenhang betrachtet werden, sind: Welche Opalmengen sind in den Sedimenten des Weddellmeeres fixiert und welche Bedeutung haben die Antarktischen Schelfbereiche für den globalen Silikat-Kreislauf; wie hoch ist der aus dem diffusiven Transport von Si bzw. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche bestimmte Opal- bzw. C<sub>org</sub>-Fluß; bis in welche Sedimenttiefe reicht der aerobe Lebensraum und welche regionalen Unterschiede und Relation bestehen zwischen der Sauerstoffeindringtiefe und dem C<sub>org</sub>-Eintrag in die Sedimente des Weddellmeeres ?

Ein weiteres Ziel ist es, ein rechnergestütztes frühdiagenetisches Modell zu erstellen, in dem der Einfluß der Sedimentations- und Reaktionsrate sowie der Bioturbation auf die Zusammensetzung der Festphase berücksichtigt wird. In diesem Zusammenhang wird untersucht, ob sich die Tiefenverteilung von C<sub>org</sub> im Sediment mit den in diesem Modell berücksichtigten Parametern beschreiben läßt.

Fragestellungen, die sich mit der Opaldiagenese befassen, sind: Lassen sich mit Porenwasser- und Sedimentanalysen die Prozesse bestimmen, die im Sediment die Erhaltungsfähigkeit von Opal kontrollieren; besteht eine Relation zwischen der Si- und Al-Konzentration des Porenwassers und welche Aussagen sind aus dieser Relation über das Si/Al-Verhältnis authigener Tonminerale ableitbar ? Desweiteren wird untersucht ob thermodynamische Modelle auf ionenstarke Lösungen wie Meerwasser anwendbar sind und welche Aussagekraft sie für diagenetische Untersuchung haben.

### 2 Untersuchungsgebiet

Das Weddellmeer erstreckt sich in N-S Richtung vom Antarktischen Kontinent bis zum Süd-Scotia Rücken, die Antarktische Halbinsel begrenzt es im Westen, im Osten geht es bei ca. 0°-Länge in das Enderby-Becken über. Die Küstenlinie des Weddellmeeres wird von den Schelfeisflächen des Antarktischen Kontinentes gebildet: im Westen vom Larsen-Schelfeis, im Süden vom Ronne- und Filchner-Schelfeis und im östlichen Weddellmeer vom Brunt- und Riiser-Larsen-Schelfeis (Abb. 1).



Abb. 1: Karte des Weddellmeeres. A: Lage des Arbeitsgebietes in dem Sediment- und Porenwasserproben genommen wurden (Abb.5). 1: Filchner-Rinne. 2: Berkner-Island.

Auf der bathymetrischen Karte des Untersuchungsgebietes ist die von SSW nach NNE angelegte Filchner-Rinne ein markantes Merkmal (Abb. 1). Sie wurde von glazigenen Erosionsprozessen geformt (MELLES, 1987), deren Ablagerungen am Nordrand der Rinne eine Schwelle bildeten, die den Übergang von der Filchner-Rinne zur Tiefsee darstellt . Im Süden der Filchner-Rinne ermöglichte das Kalben und anschließende Verdriften von großflächigen Eisinseln die Beprobung von Sedimenten, die bis ca. 1986 über mehrere Jahrzehnte vom Filchner-Schelfeis bedeckt und von der Primärproduktion des Oberflächenwassers abgeschlossen waren. Aufgrund dieser speziellen Bedingungen stellen die Sedimente aus dem Bereich vor dem Filchner-Schelfeisrand einen gesonderten Sedimentationsraum neben den Schelf- Kontinentalhang- und Tiefseeablagerungen dar (Kap.11).

# 2.1 Hydrographie

Im Weddellmeer prägt der zyklonische Weddellwirbel die Richtung und die Intensität der oberflächennahen Meeresströmungen. Er induziert den Antarktischen Küstenstrom, dessen Hauptzweig entlang des östlichen Kontinentalrandes bis in den Bereich der Berkner-Insel fließt, um dann, dem Larsen-Schelfeis folgend, nach Norden zu ziehen. Neben dem Weddellwirbel führen Wechselwirkungen von Tidenströmungen, Abschmelz- und Anfrierprozessen zu weiteren Meeresströmungen. Sie folgen, zum Teil als Konturstrom, dem westlichen und nordwestlichen Rand des Wedellbeckens (FOSTER et al., 1987) und haben eine beträchtliche Bedeutung für die dortigen Sedimentationsprozesse (FÜTTERER et al., 1988, PUDSEY et al., 1988).

Der überwiegende Teil des Antarktischen Bodenwassers, das für den Stofftransport und die Tiefenzirkulation der Ozeane von großer Bedeutung ist, wird im Weddellmeer gebildet. Die Hauptquelle für die Bildung des Antarktischen Bodenwassers ist das, aus dem Zirkumpolaren Tiefenwasser stammende, Warme Tiefenwasser (CARMACK, 1977 in HELLMER & BERSCH, 1985). Die Vermischung des Warmen Tiefenwassers mit dem salzreichen Winter Wasser führt zur Bildung des Modifizierten Warmen Tiefenwassers. Es dringt im Westen des Weddellmeeres über die Schelfkante und strömt in 300-500 m Wassertiefe nach Südwesten. Die Meereisbildung erhöht die Salinität dieser Wassermasse und führt zur Bildung des Westlichen Schelfwassers, welches am Kontinentalhang absinkt und durch die Vermischung mit dem überliegenden Warmen Tiefenwasser das Weddellmeer Bodenwasser bildet. Das im Südosten des Weddellmeeres gebildete Eisschelfwasser ist eine weitere Komponente für die Bildung des Weddellmeer Anfrierprozesse zur Bildung von Eisschelfwasser (HELLMER, 1989), das entlang des Westhanges der Filchner-Rinne nach Norden abfließt. Ein Teil des Eisschelfwassers fließt mit Geschwindigkeiten bis zu ca. 40 cm/s über die Schwelle am Nordrand der Filchner-Rinne in die Tiefsee (FOLDVIK et al., 1985) bzw. fließt entlang des Osthanges erneut südwärts (CARMACK & FOSTER, 1975). Die weitere Vermischung des Weddellmeer Bodenwassers mit dem Warmen Tiefenwasser führt zur Bildung des Antarktischen Bodenwassers, das zum Teil in den Zirkumpolarstrom eingeht bzw. die Bodenwassermassen des Atlantiks erneuert.

#### 2.2 Meereisbildung und Partikelfluß

In den hohen Breiten sind die Meereisverbreitung und die Lichtverhältnisse wichtige Faktoren für den zeitlichen Verlauf und das Ausmaß der marinen Primärproduktion. Weite Bereiche des Weddellmeeres sind ganzjährig vom Meereis bedeckt. Die maximale Meereisbedeckung ist im August/September zu beobachten. Gegen Ende September verlagert sich die Meereisgrenze nach Süden (HELLMER & BERSCH, 1985). Dieses großräumige Muster wird von katabatischen Winden modifiziert, die innerhalb des schelfeisrandnahen Meereises zur Bildung von eisfreien Flächen, sogenannten Polynien, führen können.

Die Menge und die Zusammensetzung des Partikelflusses wurde im zentralen Weddellmeer mit einer in 3800 m Wassertiefe verankerten, zeitgesteuerten Sinkstoff-Falle untersucht, deren Probensammler sich 863 m unter der Wasseroberfläche befand (FISCHER et al., 1988). Der gemessene Gesamtfluß von 371 mg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> gilt als der niedrigste bisher in den Weltozeanen beobachtete Jahresdurchschnittswert. Die Hauptbestandteile des gesammelten Materials stellen biogene Komponenten, von denen ca. 95 % von Diatomeenskeletten und -resten gebildet werden. Der zeitliche Verlauf des Partikelflusses zeigt eine starke Saisonalität, die mit der Eisbedeckung an der Verankerungsposition korreliert (FISCHER at al., 1988).

### 2.3 Sedimentologischer Überblick

Sedimentologische Bearbeitungen des nord- und südöstlichen Weddellmeeres wurden von ANDERSON et al. (1983), GROBE (1986), MELLES (1987) und FÜTTERER et al. (1988) vorgelegt. Die sedimentpetrographische Beschreibung, der

im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimente, beruht im wesentlichen auf den Ergebnissen von GROBE (1986), MELLES (1987) und FÜTTERER et al. (1988). Der nachfolgende Überblick gliedert die Sedimente in Schelf, Kontinentalhang- und Tiefseeablagerungen.

Die Auflast des Antarktischen Eisschildes bewirkt, daß die Schelfbereiche des Weddellmeeres eine mittlere Wassertiefe von ca. 450 m aufweisen (ANDERSON et al. 1983) und im Vergleich zu anderen Schelfgebieten, wie der Nordsee, mehrere hundert Meter tiefer liegen. Die 500 m Tiefenlinie markiert in erster Näherung die Schelfkante. Im Schelfbereich wird die Morphologie des Meeresbodens von glazialmarinen Erosions- und Sedimentationsprozessen geformt. Diese Prozesse führen zur Bildung von grobkörnigen und schlecht sortierten Schelfsedimenten, die zahlreiche, eistransportierte Gerölle enthalten (GROBE, 1986; MELLES, 1987, FÜTTERER et al., 1988). Die Tonfraktion dieser Sedimente wird vorwiegend von Chloriten, Illiten und Smektiten gebildet. Minerale wie Kaolinit, Quarz und Feldspäte sind in kleineren Mengen ebenfalls enthalten (frdl. mündl. Mitt. M. MELLES, AWI).

Der Kontinentalhang bildet den Übergang von den vorwiegend glazialmarin geprägten Schelfsedimenten zu den marinen Ablagerungen im Weddellbecken. Die Sedimente des Kontinentalhanges lassen sich entsprechend ihrer Genese in mehrere Faziesräume untergliedern, deren Tonfraktionen vorwiegend von Smektiten, Illiten und Chloriten gebildet werden (GROBE, 1986).

Die Tiefsee macht den Großteil der Fläche des Weddellmeeres aus. Die Hauptkomponenten dieser vorwiegend feinkörnigen Sedimente sind Chlorite, Smektite, Illite, Quarz und Feldspäte (PUDSEY et al., 1988).

# 3 Beschreibung frühdiagenetischer Prozesse und deren Modellierung

Die Modellierung frühdiagnetischer Prozesse erfordert die Quantifizierung und Verknüpfung von Transportvorgängen wie der Bioturbation und mikrobiellen Abbaureaktionen bzw. Minerallösungs/fällungsreaktionen. Hierfür sind zum Teil unterschiedliche Modellansätze entwickelt worden (LERMAN, 1979; BERNER, 1980 a; JAHNKE et al., 1982 a,b; EMERSON et al., 1985; BOUDREAU, 1987), von denen die, für die hier betrachtete Fragestellung relevanten frühdiagenetischen Prozesse, nachfolgend beschrieben werden.

Für die Betrachtung frühdiagenetischer Prozesse bietet die chemische Zusammensetzung des Porenwassers einen sensitiven Indikator, der kleinste Veränderungen in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Festphase widerspiegelt. Die Konzentration einer im Porenwasser gelösten Substanz wird von chemischen Reaktionen, Transportprozessen und biologischen Wechselwirkungen kontrolliert. Die zeitliche Entwicklung der Konzentration einer gelösten Spezies im Porenwasser läßt sich mit der diagenetischen Grundgleichung (BERNER, 1980 a) beschreiben :

$$\begin{array}{l} \displaystyle \frac{d\phi C_{i}}{dt} = \displaystyle \frac{d}{dz} \left( D_{S} \, \frac{dC_{i}}{dz} \right) + \, \omega \, \frac{dC_{i}}{dz} + \sum R_{i} \end{array} \tag{1}$$

$$\begin{array}{l} \displaystyle C_{i} & : \mbox{Konzenration der Spezies}_{i} \mbox{ im Porenwasser bzw. Sediment} \\ \varphi & : \mbox{Porosität} \\ t & : \mbox{Zeit} \\ z & : \mbox{Sedimenttiefe} \\ \displaystyle D_{S} & : \mbox{molekularer Diffusionskoeffizient} \mbox{ im Sediment} \\ \displaystyle D_{B} & : \mbox{Biodiffussionskoeffizient} \\ \omega & : \mbox{Sedimentationsrate} \\ \displaystyle R_{i} & : \mbox{Umsatzraten der Reaktionen an denen } C_{i} \mbox{ beteiligt ist} \end{array}$$

Diese Gleichung verknüpft die Prozesse der Diffusion, Bioturbation und Advektion mit der Summe der ablaufenden chemischen Reaktionen, an denen die Spezies i beteiligt ist, und ermöglicht die Quantifizierung von Reaktionsraten und Mineral-stabilitäten.

### 3.1 Diffusion

Die molekulare Diffusion läßt sich mit dem ersten und zweiten Fick'schen Gesetz quantifizieren. Den diffusiven Transport  $(J_i)$  einer ungeladenen Spezies (i) beschreibt das erste Fick'sche Gesetz :

$$J_{i} = -D_{i} \frac{dC_{i}}{dz}$$
(2)

Mit dem zweiten Fick'schen Gesetz läßt sich die diffusive, zeitabhängige Konzentrationsänderung an einem "Punkt" (z) berechnen:

$$\frac{dC_i}{dt} = D_i \frac{d^2 C_i}{dz^2}$$
(3)

Die durch die Sedimentpartikel bedingte Tortuosität (das Verhältnis zwischen der realen und kürzesten Weglänge zwischen zwei Punkten im Porenraum) bewirkt, daß ein Ion nicht ungehindert entsprechend des stärksten Gradienten diffundieren kann. Dieser Effekt läßt sich durch die Einbeziehung der Tortuosität ( $\theta$ ) in die Diffusionskonstante (D<sub>i</sub>) berücksichtigen (BERNER, 1980 a):

$$D_{iSed} = D_i / \theta^2 \tag{4}$$

Die direkte Messung der Tortuosität ist nicht möglich, jedoch bietet der Formationsfaktor (f) - das Verhältnis von elektrischem Widerstand im Sediment ( $R_{Sed}$ ) zum Widerstandswert des Bodenwassers ( $R_{BW}$ ) - ein indirektes Maß für die Tortuosität der Porenwasserkanäle. Aus dem Formationsfaktor und der Porosität ( $\phi$ ) läßt sich der Diffusionskoeffizient einer gelösten Spezies im Sediment ( $D_{Sed}$ ) berechnen (MANHEIM & WATERMANN, 1972; McDUFF & ELLIS, 1979):

$$f = R_{Sed} / R_{BW}$$
  

$$\theta^{2} = \phi \cdot f$$
  

$$D_{i Sed} = D_{i} / (f \cdot \phi)$$
(5)

Für das Porenwassersystem läßt sich der diffusive Fluß wie folgt quantifizieren :

$$J_{i} = -\phi D_{i \text{ Sed}} \frac{dC_{i}}{dz} = -\frac{D_{i}}{f} \frac{dC_{i}}{dz}$$
(6)

Für die Diffusion geladener Spezies ist neben dem Konzentrationsgradient, der Gradient des elektrischen Potentiales (hervorgerufen durch die Konzentrationsgradienten anderer Ionen) und die Ionenpaarbildung zu berücksichtigen (BEN-YAAKOV, 1972; LASAGA, 1979). In marinen Porenwässern sind diese Effekte im Vergleich zum Einfluß der Tortuosität von untergeordneter Bedeutung (SAYLES, 1981).

### 3.2 Bioturbation und Bioirrigation

Modelle zur Quantifizierung biogener Mischungsprozesse wurden u.a. von GOLDBERG & KOIDE (1962), BERGER & HEATH (1968), SCHINK & GUINASSO (1977, 1978), ALLER (1980, 1982), BOUDREAU (1986 a, b) und BOUDREAU & IMBODEN (1986) erstellt. Sie unterscheiden sich in dem Ausmaß, in dem z.B. unterschiedliche Freß- und Bewegungsstrategien, Populationsdichten und deren räumliche Variationen mit in Betracht gezogen werden. Nach diesen Kriterien lassen sich die Modelle in zwei Gruppen unterteilen. Bei den Bioturbationsmodellen steht die Homogenisierung eines Sedimentbereiches im Vordergrund, hingegen beschreiben die Bioirrigationsmodelle den reinen Porenwassertransport.

### 3.2.1 Diffusive Bioturbationsmodelle

Unter den Annahmen, daß die Tätigkeit von Organismen zu einer vollständigen Durchmischung eines Sedimentbereiches und zu einem Massentransport aus Bereichen höherer in Bereiche geringerer Konzentrationen führt, läßt sich die Bioturbation in Analogie zur molekularen Diffusion beschreiben (GOLDBERG & KOIDE, 1962; GUINASSO & SCHINK, 1975; COCHRAN, 1985; BOUDREAU, 1986 a). Der bioturbate Fluß partikulärer Substanzen wird dementsprechend mit dem ersten Fick'schen Gesetz errechnet:

$$J_{\rm B} = -(1-\phi) D_{\rm B} \frac{dC_{\rm i}}{dz}$$
(7)

Die Proportionalitätskonstante (D<sub>B</sub>) bezeichnet den sogenannten Biodiffusionskoeffizienten. Da der Biodiffusionskoeffizent in diesem Modellansatz keine Funktion der Sedimenttiefe ist, bleibt die Abnahme der Populationsdichte und vermutlich auch die der Aktivität der grabenden Organismen mit zunehmender Sedimenttiefe unberücksichtigt (JUMARS, 1978; SCHINK & GUINASSO, 1977). Modelle in denen die räumliche Variation des Biodiffusionskoeffizenten involviert sind, entwickelten u.a. SCHINK & GUINASSO (1977) und CHRISTENSEN (1982). Die Quantifizierung von Bioturbationsprozessen erfolgt aus der Analyse von Tracerprofilen im Sediment. Als Tracer können Partikel bzw. partikulär gebundene Substanzen wie Mikrotektite, <sup>14</sup>C und adsorbtiv gebundenes <sup>210</sup>Pb (Kap. 7.3) dienen.

### 3.2.2 Bioirrigation

Führt die Lebensweise einiger Organismen zu einer gesteigerten Vermischung von Boden- und Porenwasser, ohne einen damit verbundenen Transport von Sedimentpartikeln zu bewirken, wird dies mit dem Begriff Bioirrigation bezeichnet (BERNER, 1980 a). Die Bioirrigation kann zu Anomalien in den Porenwasserprofilen führen. Beispiele hierfür sind die in den Flachwassersedimenten des Puget Sounds (USA) beobachteten Redoxänderungen, die von GRUNDMANIS & MURRAY (1977) und EMERSON et al. (1984) durch das Einstrudeln von Bodenwasser ins Sediment erklärt wurden. Diese Prozesse lassen sich vereinfacht in Form einer scheinbaren Advektionskonstante modellieren (EMERSON et al., 1984). Bioirrigationsprozesse können mit Hilfe von gelösten Tracern wie <sup>22</sup>Na<sup>+</sup>, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup> guantifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die biogene Durchmischung mit einem diffusiven Bioturbationsmodell betrachtet, bei dem die Tiefenabhängigkeit des Biodiffusionskoeffizenten vorgegeben wird (Kap. 12). Dieser Ansatz stellt eine Vereinfachung der tatsächlich ablaufenden Prozesse dar. Eine realistischere Betrachtung, die einer Vielzahl schwer quantifizierbarer Parameter bedarf, bietet jedoch für die hier untersuchten Fragestellungen kaum Vorteile (EMERSON et al., 1985).

### 3.3 Advektive Prozesse

Die Advektion beschreibt die relative Bewegung des Korngerüstes und des Porenwassers bezogen auf eine Referenzfläche, wie die Sediment/Wassergrenzfläche (BERNER, 1980 a). Zu den advektiven Prozessen gehören die Sedimentakkumulation und -kompaktion und die mit diesen Vorgängen verbundene Porenwasserbewegung. Eine Porenwasseradvektion kann auch mit submarinen hydrothermalen Ereignissen verknüpft sein. Im Vergleich zur Diffusion sind diese Vorgänge in den Sedimenten des Untersuchungsgebietes vernachlässigbar.

#### 3.4 Mikrobieller Abbau von organischem Material

Organische Verbindungen, die auf die Sedimentoberfläche gelangen bzw. Endprodukte des mikrobiellen Abbaues sind, werden definitionsgemäß in abbaubare Biopolymere und nicht reaktive Geopolymere differenziert (BERNER, 1980 a). Zu den Geopolymeren zählen neben den Fulvo- und Huminsäuren auch die Kerogene.

Als Biopolymere werden organische Verbindungen wie Kohlenhydrate und Eiweiße bezeichnet, die, wenn auch mit unterschiedlichen Abbauraten, von Organismen katabolisierbar sind. BERNER (1980 b) beschreibt den mikrobiellen Abbau von Biopolymeren mit dem Multi-G Modell, bei dem die Abbaurate von organischem Material als gewichtete Summe einzelner "materialspezifischer" Abbauraten beschrieben wird. Dieser Ansatz wurde von WESTRICH & BERNER (1984) in Laborversuchen bestätigt. Sie zeigten, daß das von ihnen untersuchte organische Material als eine Mischung dreier Degradationsraten beschreibbar ist: einer schnell abbaubaren Komponente, die nur in den obersten Zentimetern des Sediments zu finden ist, einer C<sub>org</sub>-Komponente mit vergleichsweise langsamerer Abbaurate und den nichtabbaubaren (refraktären) Geopolymeren.

Das Mengenverhältnis zwischen Geo- und Biopolymeren läßt sich analytisch bisher nicht bestimmen. Seine Abschätzung ist jedoch aus der Modellierung des C<sub>org</sub>-Abbaues möglich. Untersuchungen von WESTRICH & BERNER (1984), EMERSON et al. (1985) und BERELSON et al. (1987) ergaben, daß der Großteil des die Sedimentoberfläche erreichenden C<sub>org</sub>-Flusses aus abbaubaren organischen Substanzen besteht.

Für die Modellierung frühdiagenetischer Prozesse ist das C:N:P- Verhältnis im organischen Material von Bedeutung. Das idealisierte C:N:P-Verhältnis von marinen Organismen wurde mit Plankton- und Meerwasseranalysen bestimmt. Ausgehend von dem Redfield-Verhältnis, läßt sich eine hypothetische Summenformel für marine organische Substanz ableiten (REDFIELD, 1958):

#### (CH<sub>2</sub>O)<sub>106</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>16</sub> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Beim mikrobiellen Abbau von organischem Material werden bevorzugt diejenigen Oxidationsmittel gezehrt, die den Organismen einen hohen Energiegewinn ermöglichen (FROELICH et al., 1979). Im obersten Bereich des Sedimentes, der oxischen Zone, wird von den Organismen Sauerstoff zum Abbau von C<sub>org</sub> verbraucht, dabei ist Nitrat eines der Abbauprodukte (Tab. 1).

Milieu	Abbaureaktion
oxisch (Nitrifizierung)	$(CH_2O)_{106} (NH_3)_{16} (H_3PO_4) + 138 O_2 > 106 CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 122 H_2O$
suboxisch	$(CH_2O)_{106} (NH_3)_{16} (H_3PO_4) + 236 MnO_2 + 472 H^+> 236 Mn^{2+} + 106 CO_2 + 8 N_2 + H_3PO_4 + 366 H_2O$
suboxisch	$(CH_2O)_{106} (NH_3)_{16} (H_3PO_4) + 94.4 HNO_3 \dots > 106 CO_2 + 55.5 N_2 + H_3PO_4 + 177.2 H_2O_4$
suboxisch	$(CH_2O)_{106} (NH_3)_{16} (H_3PO_4) + 84,8 HNO_3 > 106 CO_2 + 42,2N_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 148,4 H_2O$
suboxisch	$(CH_2O)_{106} (NH_3)_{16} (H_3PO_4) + 212 Fe_2O_3 (oder 424 FeOOH) + 848 H^+>$
anoxisch anoxisch	$424 \text{ Fe}^{2+} + 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 530 \text{ H}_2\text{O} \text{ (oder 742 H}_2\text{O})$ $(\text{CH}_2\text{O})_{106} \text{ (NH}_3)_{16} \text{ (H}_3\text{PO}_4) + 53 \text{ SO}_4^{2-} \dots > 53 \text{ S}^{2-} + 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106 \text{ H}_2\text{O}$ $(\text{CH}_2\text{O})_{106} \text{ (NH}_3)_{16} \text{ (H}_3\text{PO}_4) \dots > 53 \text{ CO}_2 + 53 \text{ CH}_4 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$



Unterhalb der Sauerstoffeindringtiefe schließt sich der suboxische Bereich an, in dem Mangan und Nitrat als Oxidationsmittel verwendet werden. Den Prozeß, bei dem  $NO_3^-$  für den Abbau von  $C_{org}$  benötigt wird, bezeichnet man als Denitrifizierung (Tab. 1). Sind die verfügbaren Mangan- und Nitratmengen verbraucht, dominieren Mikroorganismen, die Eisenoxide und anschließend Sulfat zehren (Abb. 2). An diese Zonen schließt in größeren Tiefen die Methanbildung an. Neben dieser vertikalen Abfolge, kann es bevorzugt in Flachwassersedimenten aufgrund der Bioturbation und der Ausbildung von Mikromilieus zu einer kleinräumigen horizontalen Zonierung der Oxidationsmittel kommen (ALLER, 1980, 1982; JAHNKE, 1985).



Abb. 2: Schematische Darstellung von Porenwasserprofilen, die die vertikale Zonierung der Oxidationsmittel zeigt. Die Skalierung der Tiefen- und Konzentrationsachse wurde frei gewählt (nach FROELICH et al., 1979)

Die aufgeführten Abbauprozesse repräsentieren nur unvollständig die tatsächlich im Sediment ablaufenden Reaktionen, die ein komplexes System zahlreicher mikrobieller Enzymreaktionen sind, sondern geben eine phänomenologische Beschreibung des C<sub>org</sub>-Abbaues wieder. Ihre Quantifizierung beruht auf dem Redfield-Verhältnis, der Massenbilanz von Reaktanten und Produkten und der Reaktionskinetik. Die Reaktionskinetik läßt sich mit Reaktionen nullter und höherer Ordnung beschreiben (Kap. 9). Reaktionen nullter Ordnung quantifizieren die Menge an C<sub>org</sub>, die unabhängig von den Konzentrationen anderer Reaktanten pro Zeiteinheit abgebaut wird:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{Corg}}}{\mathrm{d}t} = k_0 \tag{8}$$

Bei Reaktionen 1. Ordnung steht die Abbaurate in linearer Beziehung zu Reaktionsteilnehmern, wie z.B. der verfügbaren Menge an C<sub>org</sub>:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{Corg}}}{\mathrm{d}t} = k_1 \, \mathrm{C}_{\mathrm{org}} \tag{9}$$

### 3.5 Mineralreaktionen

Aus den physikochemischen Eigenschaften der flüssigen Phase läßt sich tendenziell ableiten, ob eine mineralische Festsubstanz chemisch stabil ist oder Lösungs/Fällungsprozessen unterliegt. Der Sättigungsindex (SI) :

$$SI = \log (IP/K_p)$$
(10)

gibt das Verhältnis zwischen dem Ionenprodukt (IP) und der die Mineralreaktion beschreibenden Gleichgewichtskonstanten ( $K_p$ ) wieder. Der Sättigungsindex grenzt drei Stabilitätsbereiche ab :

SI = 0 Stabil SI > 0 Fällung SI < 0 Lösung

Das Ionenprodukt wird aus den Aktivitäten bzw. Konzentrationen der an der Mineralreaktion teilnehmenden Spezies berechnet.

### 3.5.1 Gleichgewichtskonstanten

Im marinen Milieu werden stöchiometrische und thermodynamische Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung von homogenen, in einer Phase ablaufenden, und heterogenen, mit einem Phasenübergang verbundenen (z.B. fest-flüssig), Reaktionen benutzt (STUMM & MORGAN, 1981; DICKSON et al., 1981; MILLERO & SCHREIBER, 1982).

Thermodynamische Konstanten beziehen sich auf infinit verdünnte Lösungen (Ionenstärke (I) = 0). Hierfür werden die bei I>0, gemessenen Werte durch Extrapolation bzw. mittels Aktivitätskoeffizienten (Kap. 3.5.2) auf diesen Standardzustand umgerechnet (STUMM & MORGAN, 1981). Die Verwendung von thermodynamischen Konstanten zur Berechnung von Gleichgewichtsreaktionen erfordert deshalb die Umrechnung von Konzentrationen in Aktivitäten.

Die Bestimmung von stöchiometrischen Konstanten, die auch als scheinbare Konstanten bezeichnet werden, erfolgt in Lösungen, deren Ionenstärke der des zu untersuchenden Mediums entspricht (MILLERO & SCHREIBER, 1982). Im Unterschied zu den thermodynamischen Konstanten ist die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten bei der Verwendung von stöchiometrischen Konstanten nicht notwendig. Zur Beschreibung von heterogenen Reaktionen wurde, im Vergleich zu den thermodynamischen Konstanten, bisher nur eine geringe Zahl von stöchiometrischen Konstanten ermittelt.

STUMM & MORGAN (1981) kommen zu dem Schluß, daß thermodynamische Konstanten und die damit verbundene Berechnung von Aktivitätskoeffizienten nur auf Gleichgewichtsreaktionen angewendet werden sollten, für die keine stöchiometrischen Konstanten bestimmt wurden. Aufgrund ihrer geringen Anzahl lassen sich im marinen Milieu bisher nur wenige Mineralreaktionen mit stöchiometrischen Konstanten beschreiben.

# 3.5.2 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

Die auf thermodynamischen Konstanten basierenden Gleichgewichtsberechnungen erfordern im Falle nichtidealer wäßriger Lösungen die Umrechnung von Konzentrationen in Aktivitäten. Dies erfolgt mit Aktivitätskoeffizienten, die entsprechend der Ionen-Assoziations-Theorie bzw. der Ionen-Interaktions-Theorie berechnet werden. Beide Theorien unterscheiden sich u.a. in dem Konzentrationsbereich, auf den sie anwendbar sind. In wäßrigen Lösungen mit der Ionenstärke von Meerwasser (I = 0,7 M) ist die Anwendung der Ionen-Assoziations-Theorie nicht uneingeschränkt möglich (NORDSTROM & BALL, 1984).

### 3.5.2.1 Ionen-Assoziations-Theorie (IAT)

Der IAT zufolge resultieren die Abweichungen zwischen den realen und idealen Eigenschaften einer Elektrolytlösung ausschließlich aus elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen ungleich geladenen Ionen. Weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen werden mit der Debye-Hückel Gleichung, kurzreichende Wechselwirkungen mit der Bildung von Ionenpaaren beschrieben. Die Ionenassoziation ist daher primär ein phänomenologisches Konzept zur Beschreibung von Abweichungen zwischen realen und idealen Lösungseigenschaften (STUMM & MOR-GAN, 1981). Der Definitionsbereich der Debye-Hückel Gleichung beschränkt sie auf stark verdünnte Lösungen (I<0,01 M). Modifikationen der Debye-Hückel Gleichung von DAVIS (STUMM & MORGAN, 1981) oder TRUESDELL & JONES (NORDSTROM & MUNOZ, 1985) ermöglichen die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in ionenstärkeren Lösungen (Kap. 13.3.1).

### 3.5.2.2 Ionen-Interaktions-Theorie (IIT)

Diese Theorie basiert auf den Arbeiten von BRÖNSTEDT & GUGGENHEIM (1922, 1935, in WHITFIELD, 1975) und PITZER (1973, 1974, in PITZER, 1987). Sie beschreibt die realen Eigenschaften einer Elektrolytlösung mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen ungleich geladenen Ionen, gleich geladenen Ionen und berücksichtigt spezielle ionare Wechselwirkungen. Die in verdünnten Lösungen dominierenden weitreichenden Wechselwirkungen werden, wie bei der IAT, mit der Debye-Hückel Gleichung berechnet. Die mit zunehmender Ionenstärke an Einfluß gewinnenden kurzreichenden Wechselwirkungen und die Kräfte zwischen gleichgeladenen Ionen erfaßen meßbare ionenspezifische Interaktionsparameter (PITZER, 1987).

Das Konzept der Ionenassoziation ist für die Betrachtung der thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen primär nicht notwendig (HARVIE et al., 1984). Die Berücksichtigung der Ionenpaarbildung zwischen stark wechselwirkenden Ionen und die Einbeziehung von komplexierten Spezies, die nicht ausschließlich aus der IAT abgeleitet wurden, helfen die Resultate der IIT weiter zu verbessern (HARVIE et al., 1984).

$$\begin{split} &\ln \gamma_{M} = z_{M}^{2} \ f^{\gamma} + 2 \sum_{a} \ m_{a} X_{a} + \sum_{c} \ \sum_{a} \ m_{a} m_{c} X_{ca}^{'} \\ &\ln \gamma_{X} = z_{X}^{2} \ f^{\gamma} + 2 \sum_{c} \ m_{c} X_{c} + \sum_{c} \ \sum_{a} \ m_{a} m_{c} X_{ca}^{''} \\ &f^{\gamma} = - A^{\phi} \Big[ I^{1/2} / (1 + b I^{1/2}) + 2b^{-1} \ \ln(1 + b I^{1/2}) \Big] \\ &X_{a} = B_{Ma} \ + \ \frac{1}{2} \left( \ \sum_{i} \ m_{i} |z_{i}| \right) C_{Ma} \\ &X_{c} = B_{cX} \ + \ \frac{1}{2} \left( \ \sum_{i} \ m_{i} |z_{i}| \right) C_{cX} \\ &X_{ca}^{'} = z_{M}^{2} \ B_{ca}^{'} + z_{M} \ C_{ca} \\ &X_{ca}^{'} = z_{X}^{2} \ B_{ca}^{'} + |z_{X}| \ C_{ca} \\ &C_{MX} = C_{MX}^{\phi} / (2 |z_{M} \ z_{X}^{1/2}) \end{split}$$

$$\begin{split} & \text{für 1-1, 2-1, 3-1 und 4-1 Electrolyte sind } B_{MX} \text{ und } B_{MX} \text{ gegeben durch}: \\ & B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + (2 \; \beta_{MX}^{(1)} \; / \; \alpha_1^2 \, I) \left[ 1 \text{-} (1 + \alpha_1 \; I^{1/2}) \; \exp(\text{-} \alpha_1 I^{1/2}) \right] \\ & \text{ } \hat{I}_{MX} = \; (2 \; \beta_{MX}^{(1)} \; / \; \alpha_1^2 \; I^2) \left[ \; \text{-} 1 \text{+} (1 + \alpha_1 \; I^{1/2} \; + \; \frac{1}{2} \alpha_1^2 \; I) \; \exp(\text{-} \alpha_1 I^{1/2}) \right] \end{split}$$

für 2-2 Elektrolyte sind  $B_{MX}\,$  und  $B_{MX}\,$  gegeben durch :

$$\begin{split} & B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + (2 \ \beta_{MX}^{(1)} \ / \ \alpha_1^2 I) \left[ 1 - (1 + \alpha_1 \ I^{1/2}) \ \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \\ & + ((2 \ \beta_{MX}^{(2)} \ / \ \alpha_2^2 I) \left[ 1 - (1 + \alpha_2 \ I^{1/2}) \ \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \\ & B_{MX}^{'} = \ (2 \ \beta_{MX}^{(1)} \ / \ \alpha_1^2 \ I^2) \left[ \ -1 + (1 + \alpha_1 \ I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha_1^2 \ I) \ \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \\ & + ((2 \ \beta_{MX}^{(2)} \ / \ \alpha_2^2 \ I^2) \left[ \ -1 + (1 + \alpha_1 \ I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha_1^2 \ I) \ \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] \end{split}$$

γ	: Ionenaktivitätskoeffizient
Z	: Ionenladung
M,c	: Kationen
X,a	: Anionen
m	: molale Konzentration
b	: Konstante (b=1,2)
I	: Ionenladung
Аф	: Debye-Hückel Koeff. ( $A^{\phi}$ =0,392 bei t=25 <sup>o</sup> C)
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)},$	
$\beta^{(2)}, C^{(\phi)}$	: Interaktionsparameter
$\alpha_1, \alpha_2$	: Konstanten. Bei 2-2 Elektrolyten (CaSO <sub>4</sub> ) $\alpha_1$ =1,4 $\alpha_2$ =12 sonst $\alpha_1$ = $\alpha_2$ =2,0

**Tab. 2:** Pitzer-Gleichungen (nach KRUMGALZ & MILLERO, 1982). In Kap.13.3.1 werden Aktivitätskoeffizienten die mit den Pitzer-Gleichungen bzw. der IAT berechnet wurden verglichen, um einen Eindruck über die Anwendbarkeit der IAT auf Lösungen mit der Ionenstärke von Meerwasser zu bekommen. Eine über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehende Betrachtung dieser Gleichungen ist in WHITFIELD (1975) und PITZER (1987) zu finden.

Mit den Pitzer-Gleichungen (Tab. 2) werden im Abschn. 13.3.1 Aktivitätskoeffizienten entsprechend der IIT berechnet (KRUMGALZ & MILLERO, 1982) und mit den Ergebnissen der IAT verglichen.

Spezifische Interaktionsparameter wurden von PITZER & MAYORGA und PITZER & PEIPER bestimmt (aus WHITFIELD, 1975). Den weiten Konzentrationsbereich (Ionenstärken bis zu 10 M) auf den die IIT anwendbar ist, zeigten HARVIE & WEARE (1980) und HARVIE et al. (1984) bei der Modellierung der Meerwassereindampfung und der daraus folgenden Salzbildung.

Für Elektrolytlösungen mit der Ionenstärke von Meerwasser vergleichen MILLERO & SCHREIBER (1982) gemessene und berechnete Aktivitätskoeffizienten und die daraus folgende Beziehung zwischen thermodynamischen und stöchiometrischen Gleichgewichtskonstanten. Sie kommen zu dem Schluß, daß die Aktivitätskoeffizienten der Hauptmeerwasserionen durch das IIT am besten approximiert werden. Bei stark wechselwirkenden Ionen und einigen Spurenelementen führt die IAT zu besseren Übereinstimmungen. Dies beruht vorwiegend darauf, daß starke Ionenpaare bisher nicht in die IIT einbezogen worden sind (HARVIE et al., 1984) und auf der zum Teil nicht ausreichenden Datenbasis an experimentel bestimmten Interaktionsparametern. Aus diesen Gründen schlagen WHITFIELD (1975) und MILLERO & SCHREIBER (1982) die Anwendung von Hybrid-Modellen vor, in denen die bisherigen "Lücken" der IIT durch die Verwendung der IAT geschlossen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mineralstabilitäten mit dem Computerprogramm WATEQ2 (BALL et al., 1980) bestimmt (Kap. 13). Um zu untersuchen welchen Einfluß die Ionenstärke auf diese Berechnungen, haben wurden die Aktivitäten freier Ionen entsprechend der IIT mit den PITZER-Gleichungen (Tab. 2) und entsprechend der IAT mit dem Programm WATEQ2 bei Ionenstärken von 0,4-2,4 M berechnet und verglichen (Kap. 13.3.1).

### 3.5.3 Berechnung der Speziesverteilung

Ausgehend von der analytischen Zusammensetzung einer wäßrigen Phase, können mit entsprechenden Computerprogrammen die Speziesverteilung und somit die Aktivitäten freier Ionen ermittelt werden, die zu den notwendigen Eingangsdaten für die Abschätzung von Mineralstabilitäten zählen (Kap. 13). Eine Übersicht dieser Programme geben NORDSTROM et al. (1979), SMITH & MISSEN (1982), WOLERY (1983) und NORDSTROM & BALL (1984). Die Berechnung der Speziesverteilung bedingt, daß sich die waßrige Phase des betrachteten Systems im Zustand des chemischen Gleichgewichtes befindet. Ein geschlossenes System ist im chemischen Gleichgewicht, wenn seine freie Gibb'sche Energie ein globales Minimum annimmt (DENBIGH, 1981). Die freie Gibb'sche Energie ist bei definierten Druck- und Temperaturbedingungen von der chemischen Zusammensetzung und der Speziesverteilung abhängig. Neben der chemischen Zusammensetzung des Systems werden entweder die freien Gibb'schen Energien der Reaktionsteilnehmer oder Gleichgewichtskonstanten zur Berechnung der Speziesverteilung benötigt. Beide Ansätze sind thermodynamisch äquivalent, unterscheiden sich jedoch in Bezug auf ihre numerische Lösung. Bei der Wahl von Gleichgewichtskonstanten ist ein nichtlineares Gleichungssystem zu lösen, während die Verwendung von Gibb'schen Energien ein Minimierungsproblem darstellt (SMITH & MISSEN, 1982). Im Vergleich zu den Gibb'schen freien Energien lassen sich in wäßrigen Lösungen Gleichgewichtskonstanten mit einer höheren Genauigkeit bestimmen. Aus diesem Grunde sind zahlreiche, auf Gleichgewichtskonstanten basierende, Computerprogramme zur Berechnung von Speziesverteilungen in wäßrigen Lösungen entwickelt worden (NORDSTROM et al., 1979; NORDSTROM & BALL, 1984).

Eine Betrachtung über die Existenz und Eindeutigkeit der mathematischen Lösung von chemischen Gleichgewichtsberechnungen geben SMITH & MISSEN (1982). Ihnen zufolge haben diese Berechnungen in Einphasensystemen eine eindeutige Lösung. Bei heterogenen Gleichgewichten in nichtidealen Mehrphasensystemen ist es nicht zwingend, daß die mathematische Lösung zu einem eindeutigen Ergebnis führt, da die Gibb'sche Funktion mehrere lokale Minima aufweisen kann (SMITH & MISSEN , 1982).

### 3.5.4 Lösungskinetik

Zahlreiche geochemische Prozesse werden von Transportraten und der Kinetik der ablaufenden Reaktionen kontrolliert. Diese Prozesse lassen sich mit chemischen Gleichgewichtsberechnungen, die die Speziesverteilung und die Sättigungsindizes ermitteln, nur unvollständig beschreiben (LASAGA, 1981; AARGARD & HELGESON, 1982). Die Reaktionskinetik hat für die Erhaltung von Mineralen, die in Bezug auf ihren Sättigungsindex relativ instabil erscheinen, eine große Bedeutung (MORSE & CASEY, 1988).

Die Lösungskinetik von Silikatmineralen wird von Oberflächenreaktionen kontrolliert (STUMM & FURRER, 1987; SCHOTT & PETIT, 1987). Bei diesen

Mineralen läßt sich die Lösungsrate aus der Freisetzungsrate von Silizium in die wäßrige Phase ableiten (RIMSTIDT & BARNES, 1980; KNAUSS & WOLERY, 1986, 1988; DAHMKE, 1988). Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung dieser Freisetzungsraten wird so gestaltet, daß die Lösungskinetik nicht durch die Bildung von Sekundärmineralen kontrolliert wird. Deshalb müssen Lösungsraten entfernt vom chemischen Gleichgewicht bestimmt werden (LASAGA, 1984, CHOU & WOLLAST, 1985). LASAGA (1981 a) und AARGARD & HELGESON (1982) entwickelten Gleichungen, mit denen diese Lösungsraten auf Mineralreaktionen, die in der Nähe des jeweiligen Mineralgleichgewichtes ablaufen, umgerechnet werden können.

# 4 Betrachtung der physikochemischen Eigenschaften von Opal

Die Überlieferung von Opal wird im Sediment wesentlich durch dessen physikochemische Eigenschaften bestimmt. Nachfolgend werden deshalb die strukturelle und chemische Zusammensetzung sowie die Lösungseigenschaften von Opal betrachtet.

Biogenopal, auch mit Opal-A bezeichnet, besteht zum Hauptteil aus hydratisiertem SiO<sub>2</sub>, das ein zufällig angeordnetes dreidimensionales Netzwerk bildet (WILLIAMS et al., 1985). Der Wassergehalt und die spezifische Dichte von Opal-A variiert zwischen 5-15 Gew.-% bzw. 1,8 bis 2,01 g/cm<sup>3</sup> (HURD, 1983). Die spezifische Oberfläche von Biogenopal beträgt 60 bis 300 m<sup>2</sup>/g. Sie ist abhängig von der Form, der Porosität und der Ultrastruktur des Opalskelettes (HURD, 1983). Die Lösung von Opal führt anfänglich zu einer Aufrauhung der Ultrastruktur und somit zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (HURD & BIRDWHISTELL, 1983).

Chemische Analysen von säuregereinigten, silikatischen Phytoplanktonskeletten zeigten, daß Spurenelemente wie Al, Ti, Fe, Cu und Zn in Opal-A enthalten sind (MARTIN & KNAUER, 1973). An Planktonproben, bei denen lediglich der organische Anteil durch eine Niedertemperaturveraschung entfernt wurde, bestimmten Van BENNEKOM et al. (1989) die Aluminiumgehalte mittels EDAX und Mikrosonde. Diese Untersuchungen zeigten, daß der Aluminiumgehalt in erster Näherung mit der regionalen Herkunft und den ozeanographischen Gegebenheiten des Produktionsgebietes variiert und Konzentrationen von 6-7 Gew.-% annehmen kann. Weiterhin deuten die von Van BENNEKOM et al. (1989) durchgeführten

Untersuchungen daraufhin, daß Aluminium nicht nur an der Opaloberfläche angereichert ist, sondern im gesamten Opalskelett Silizium substituiert.

Bei fortschreitender Diagenese wird Opal-A in stabilere SiO<sub>2</sub>-Phasen umgewandelt, wobei die Zunahme des Überlagerungsdruckes und der Temperatur zu einer Umkristallisation von Opal-A in Opal-CT und schließlich in Quarz führt (KASTNER et al., 1977; WILLIAMS & CREAR, 1985). Der Übergang von Opal-A zu Opal-CT ist in den untersuchten Oberflächensedimenten nicht zu erwarten (KASTNER et al., 1977, MORSE & CASEY, 1988).

### 4.1 Lösungseigenschaften von Opal-A

Die Opallösung wird von Oberflächenreaktionen kontrolliert, die sich mit einer Reaktion erster Ordnung beschreiben lassen (BERNER, 1978; RIMSTIDT & BARNES 1980, SCHOTT & PETIT, 1987). Die Lösungsrate hängt von den experimentellen Bedingungen (z.B. Temperatur und pH), der verfügbaren Opaloberfläche und dem Grad der Untersättigung ab (HURD, 1973):

 $\frac{dC}{dt} = k(C_{eq} - C_t) S$ (11)

 $\begin{array}{ll} k & : \mbox{Reaktionskonstante 1. Ordnung (cm/sec)} & \mbox{C}_{eq} & : \mbox{Sättigungskonzentration} \\ C_t & : \mbox{Konzentration zum Zeitpunkt t} & \mbox{S} & : \mbox{spezifische Oberfläche (cm^2/cm^3)} \\ \end{array}$ 

Die druck-, temperatur- und pH-abhängige Sättigungskonzentration von Opal in Meerwasser wurde unter anderem von HURD (1973), LAWSON et al. (1978), KAMATANI & RILEY (1979) und WILLEY (1974, 1980) bestimmt (Tab.3).

Autor	Material	pН	T °C	C <sub>eq</sub> (μM)
K & R 1979 HURD 1973 "" "" L 1978 WILLEY 1980 "" " "	Diatomeen nicht näher be- zeichneter Opal Phytoplankton Silikatgel Silikatgel	8 8 7,9-8,2 7,7 7,7	2,0 3,0 23,0 7,0 2,30 2,3	1180 900 1600 1020 1020 800

K & R = KAMATANI & RILEY (1979) L = LAWSON et al. (1978)

**Tab. 3:** Sättigungskonzentration von Opal in Meerwasser. Die Zusammenstellung zeigt, daß bei pH 8 und +2°C die Sättigungskonzentration ca. 1000-1200  $\mu$ M beträgt.

Von WILLEY (1982) wurde die Änderung des partiellen Molvolumens (dV) von amorphem Silikat in Seewasser (0-2°C) auf -9,9 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> bestimmt. Mit diesem Wert läßt sich die Zunahme der Opallöslichkeit bei einer Druckänderung berechnen (STUMM & MORGAN, 1981):

$$\log\left(\frac{K_{\rm p}}{K_{\rm p=1}}\right) = dV(P-1) / (2,303RT)$$
(12)

1 ---

Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration (C<sub>eq</sub>) wird von KAMATANI & RILEY (1979) mit der folgenden empirischen Relation beschrieben:

$$C_{eq} = 1,13 + 0,0246T \tag{13}$$

Empirische Relationen zwischen der Sättigungskonzentration und der Konzentration an Spurenelementen im Opal wurden bisher nicht publiziert. Die Untersuchungen von LEWIN (1961), Van BENNEKOM et al. (1988, 1989) deuten jedoch auf eine Abnahme der Sättigungskonzentration bei zunehmendem Aluminiumgehalt des Opales hin.



Abb. 3: Heterogene Lösungsraten von Opal als Funktion der Temperatur. Die schraffierte Fläche entspricht den Lösungsraten von unbehandeltem, biogenem Opal. Die als gefüllte Kreise dargestellten Daten wurden an säuregereinigten Diatomeen ermittelt, die offenen Kreise entsprechen nicht vorbehandelten Diatomeen und die Dreiecke stellen Lösungsraten dar, die an niedertemperatur veraschten Diatomeen bestimmt wurden. Daten nach LAWSON et al. (1978), mit Ausnahme von M=MIKKELSEN (1977); K+R=KAMATANI & RILEY (1979); 3=LEWIN (1961); V = Van BENNEKOM (1981). (aus: Van BENNEKOM, 1981)

Die Kinetik der Opallösung wurde mit Laborversuchen von LEWIN (1961), HURD (1973), LAWSON et al. (1978), KAMATANI & RILEY (1979), KAMATANI et al. (1986) und Van BENNEKOM et al. (1989) bestimmt. Eine Zusammenstellung dieser Opallösungsraten zeigt, daß säuregereinigte Opalproben die höchsten Werte annehmen. Opalproben, bei denen die organischen Komponenten ohne intensive Säurereinigung entfernt wurden, weisen 10 bis 150- fach niedrigere Lösungsraten auf (Abb. 3).

Untersuchungen von LEWIN (1961), ILER (1979) und Van BENNEKOM (1981) zeigten, daß die niedrigeren Opallösungsraten durch adsorbierte bzw. inkorporierte Spurenmetalle wie AI, Be und Fe verursacht werden können. Dabei wiesen VAN BENNEKOM et al. (1989) besonders auf die mit zunehmendem Aluminiumgehalt retardierte Opallösung und deren Einfluß auf die Überlieferung von Opal im Sediment hin (Abb. 4). Welche physikochemischen Mechanismen die Retardation der Opallösung verursachen, ist bisher nicht bekannt. Röntgendiffraktionsanalysen deuten auf eine Kontraktion der Opalstruktur, verursacht durch die Substitution von Silizium durch Aluminium (Van BENNEKOM et el., 1989).



Abb. 4: Freisetzung von Silikat in Meerwasser (T=12°C) bei der Lösung von niedertemperaturveraschten Diatomeen (nach Van BENNEKOM et al., 1989). Die Si-Freisetzungsrate nimmt mit zunehmendem Al-Gehalt des Opals ab.

Die Lösungsrate von Opal wird nicht nur von dessen Gehalt an Spurenelementen, sondern auch von Faktoren wie der spezifischen Oberfläche und der

Oberflächenenergie des Opales beeinflußt. Diese Faktoren untersuchten HURD & BIRDWHISTELL (1983) an säuregereinigten Radiolarienproben. Ihr Modell liefert eine gute Übereinstimmungen zwischen den von ihnen gemessenen und berechneten Lösungsraten. Eine Nutzung dieses Modellkonzeptes zur Abschätzung der Lösungskinetik von nicht-säuregereinigten Opalproben bzw. den im Sediment wirkenden Lösungsraten wird dadurch erschwert, daß die lösungsverfügbare Opaloberfläche dieser Materialien bisher nicht bestimmbar ist.

,

,

#### 5 Material und Methodik

Auf den Fahrtabschnitten ANT V/4, Dezember-März 1986/87 und ANT VI/3, Dezember-März 1987/88 wurden im östlichen und südöstlichen Weddellmeer mit Großkastengreifer (GKG) und Multicorer (MUC) Sedimentproben genommen. Die Stationspunkte sind über den gesamten Tiefenbereich, vom Schelf bis zur Tiefsee verteilt (Abb. 5, Tab. 4).



Abb. 5: Karte des Untersuchungsgebietes, dessen Lage im Weddellmeer in Abb.1 eingezeichnet ist. Die Koordinaten der Stationspunkte sind für ANT VI/3 in Tab. 4 und für ANT V/4 im Anhang zusammengefaßt. Im Bereich der südlichen Filchner-Rinne entspricht der gestrichelte Bereich der Ausdehnung des Schelfeises, bevor 1986 großflächige Eisinseln abbrachen. Die speziellen Sedimentationsbedingungen die mit der Eisüberdeckung verbunden waren werden in Kap.11.3.4 diskutiert.WS1 : Position der Sinkstoff-Falle WS1 (FISCHER et al.,1988).

Station	Gerät	Breite	Länge	Tiefe	Opal	С	Pb	φ	Si	NO3	pН	Alk	f	Al	02	F	Mn
			ľ	(m)							-				-		
PS1587-1	GKG	66 50'S	04 13 W	4707	x		~	х	x	x	х	x	x	х	х	х	х
PS1590-1	GKG	70 35'S	14 23'W	3453	x	-	-	-	x	х	х	х	х	х	х	х	х
PS1591-2	GKG	70 50'S	14 34'W	2402	x	-	-	-	x	х	х	х	х	х	-	х	х
PS1593-1	MG	71 08'S	12 21'W	560	x	-	-	-	x	х	-	х	-	х	-	х	х
PS1595-2	GKG	73 31'S	22 43'W	1185	x	-	-	-	x	х	х	х	Х	х	-	х	х
PS1596-1	GKG	74 14'S	26 16'W	2467	x	-	-	-	х	х	х	х	х	-	х	х	х
PS1596-2	MUC	74 15'S	26 17'W	2494		х	х	х	-	-	-	•	-	-	х	-	-
PS1599-1	GKG	74 04'S	27 41'W	2482	x	-	-	~	x	х	х	х	х	-	х	х	х
PS1599-2	MUC	74 04'S	27 43'W	2482	-	-	-	-	-	-	-	-	-	~	х	-	-
PS1605-2	GKG	74 03'S	31 46'W	671	x	х	-	х	x	х	х	х	х	х	х	-	х
PS1605-3	MUC	74 03'S	31 45'W	674	-	-	~	-	-	-	~	-	-	-	х	-	-
PS1606-1	GKG	73 30'S	34 00'W	2933	x	-	-	-	х	х	х	х	х	х	-	х	х
PS1606-2	MUC	73 30'S	34 02'W	2931	-	~	-	-	-	-	-	-	-	-	х	~	-
PS1607-1	GKG	74 06'S	34 41'W	1610	х	-	-	-	х	х	х	х	х	х	~	х	х
PS1607-2	MUC	74 06'S	33 40'W	1598	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	х	-	-
PS1609-2	GKG	74 41'S	38 15'W	423	x	-	-	~	x	х	х	х	х	х	-	х	х
PS1611-1	GKG	74 37'S	36 02'W	419	х	-	-	-	х	х	х	х	х	-	-	х	х
PS1611-4	MUC	74 37'S	[36 06'₩	-422	-	х	-	~	-	-	-	~	-	-	х	-	-
PS1613-2	GKG	74 15'S	36 41'W	1541	х	-	-	-	x	х	-	х	-	-	-	-	х
PS1613-3	MUC	74 15'S	36 42'W	1542	-	-	-	-	-	-	х	-	х	-	х	~	~
PS1619-1	GKG	70 02'S	39 21'W	1167	x	-	-	-	X	х	х	х	х	х	~	х	-
PS1620-2	GKG	78 02'S	37 32'W	1094	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	х	-	-
PS1620-3	MUC	78 02'S	37 31'W	1091	-	-	-	-	x	х	х	х	-	-	-	х	х
PS1622-1	GKG	78 15'S	37 48'W	1104	x	-	-	-	-	-	-	-	х	х	х	~	-
PS1622-2	MUC	78 15'S	37 46'W	1097	-	~	-	-	X	х	х	х	х	х	х	-	х
PS1625-1	GKG	77 51'S	38 03'W	1170	x	х	-	х	x	х	-	х	х	-	х	~	~
PS1625-2	MUC	77 51'S	38 03'W	1178	-	~	-	-	x	х	х	х	х	-	-	х	х
PS1626-1	GKG	75 17'S	33 06'W	603	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	х	-	-
P\$1635-2	GKG	71 52'S	23 27'₩	3957	x	~	-	-	x	х	х	х	х	-	-	-	-
PS1635-3	MUC	71 52'S	23 27'W	3958	-	х	х	x	x	х	х	х	х	х	х	х	-
PS1636-1	GKG	72 21'S	26 50'W	3767	x	~	-	-	x	х	-	х	-	-	х	х	х
PS1636-2	MUC	72 21'S	26 49'W	3764	-	-	~	-	x	х	х	х	х	-	х	х	-
PS1637-2	MUC	74 46'S	26 26'W	444	x	х	-	-	-	-	-	-	-	-	х	-	-
PS1638-1	GKG	69 44'S	9 52'W	2333	x	-	-	-	x	х	х	х	х	-	х	-	-
PS1638-2	MUC	69 44'S	9 55'W	2365	-	х	х	х	-	-	-	-	-	-	-	х	х
PS1639-1	GKG	70 30'S	10 39'W	1567	x	-	-	-	x	х	х	-	-	-	х	-	-
PS1639-2	MUC	70 30'S	10 38'W	1566	- 1	-	-	-	-	-	-	-	-	х	-	-	х
PS1643-1	GKG	70 58′S	11 13 W	367	-	-	-	-	x	х	х	-	-	-	-	-	"
PS1645-1	GKG	70 56'S	13 09'W	1938	x	-	-	-	x	х	х	х	х	-	-	-	-
PS1645-2	MUC	70 56'S	13 09'W	1905	-	-	-	х	x	х	-	-	~	-	~	-	-

**Tab. 4:** Geochemische Stationen während ANT VI/3 und die an diesen Proben durchgeführten Sediment- und Porenwasseranalysen (die an Bord durchgeführten Analysen sind kursiv gedruckt). C=  $C_{org}$  u.  $C_{anorg}$ ;  $\phi$  = Wassergehalt, f = Formationsfaktor

Sobald der GKG bzw. MUC an Deck gelangte, erfolgte die Beprobung des sedimentüberstehenden Wassers und des Sedimentes. Hierfür wurden aus dem GKG Teilproben des Sedimentes mit Stechrohren von 8 bzw. 12 cm Durchmesser genommen und zur Minimierung von Temperatureinflüssen (GIESKES, 1969; FANNING & PILSON, 1971; MASUZAWA et al., 1980) im Kühllabor des Schiffes bei ca. +2°C bearbeitet. Für die Porenwassergewinnung wurde das in einem vertikal eingespannten Stechrohr von 12 cm Durchmesser enthaltene Sediment mit einem Stempel aus Polythen nach oben bewegt und mit Hilfe von Paßringen in 1, 2,5 bzw. 5 cm Segmente unterteilt. Das Porenwasser dieser Segmente wurde in Nieder-

druckpressen (Abb. 6), bei 300 bis 400 kPa mit Stickstoff ausgepreßt und dabei über 0,2  $\mu$ m Natriumacetatfilter filtriert. Um Kontaminationen gering zu halten, wurden ausschließlich Bauelemente aus Teflon verwendet. Zu Beginn des Fahrtabschnittes wurden die Pressen für zwei Tage in 2 n Salzsäure gereinigt und anschließend mehrere Tage in deionisiertem Wasser gespült. Nachdem die an Bord durchgeführten Porenwasseranalysen abgeschlossen waren, wurden die jeweiligen Porenwässer mit HgCl<sub>2</sub> versetzt und bei ca. +2°C gelagert. Für Sedimentanalysen wurden die ausgepreßten Sedimentsegmente verpackt und ebenfalls bei + 2°C aufbewahrt.



Abb. 6: Zur Porenwassergewinnung verwendete Niederdruck-Presse aus Teflon (nach BALZER, IfM-Kiel)

Um eine hohe vertikale Auflösung der Tiefenverteilung des Wassergehaltes, der Konzentrationen an organischem und anorganischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ,  $C_{anorg}$ ) und der <sup>210</sup>Pb-Aktivität zu erhalten, wurden einige Sedimentkerne mit 25 ml Einwegspritzen beprobt. Anschließend wurde die Spritze vertikal in einen Laborständer eingespannt, ein Millimetermaß angelegt und der Kolben um definierte Strecken hochbewegt, so daß 1-10 mm starke Sedimentlagen mit einem Spatel in ein Schnapdeckelglas überführt werden konnten. Diese Proben wurden bei + 2°C gelagert.

### 5.1 Porenwasser- und Sedimentanalysen

Eine Übersicht der an den Proben der jeweiligen Stationspunkte durchgeführten Analysen (Tab. 4) und der angewendeten Analysenmethoden (Tab. 5) wird der Beschreibung der einzelnen Analysemethode vorausgestellt.

Al	: Lumogallion-Methode
Si, NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	: Autoanalyser nach GRASSHOFF et al.(1983)
Alkalität	: Gran-Titration
O <sub>2</sub>	: Winkler-Methode, Sauerstoffminielektrode
pH	: pH-Sonde
Formationsfaktor	: Leitfähigkeitssonde
F	: ionenselektive Sonde
Mn	: Atomabsorbtionsspektrometrie
Wassergehalt	: Leitfähigkeits-Methode
Opalbestimmung	: Extraktion mit 2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bei 85°C
C <sub>org</sub> /C <sub>anorg</sub>	: LECO CS-125
210Pb	: Methode von FLEER & BACON (1984)

Tab. 5: Übersicht der in dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden.

### 5.2 Aluminium

Die Konzentration von gelöstem Aluminium wurde mit der von MACKIN & ALLER (1984 b) modifizierten Lumogallion-Methode bestimmt, die auf den Untersuchungen von SHIGEMATSU et al.(1970) und HYDES & LISS (1976) basiert. Im Vergleich zur Atomabsorbtionsspektrometrie (AAS) ist die Empfindlichkeit dieses fluorometrischen Verfahrens ausreichend, um die Konzentrationen an gelöstem Aluminium in Meer- und Porenwasserproben zu bestimmen. Alle benötigten Laborgeräte, mit Ausnahme der Natriumacetatfilter und Pressen, wurden in heißer 6 n Salzsäure gereinigt und wiederholt mit deionisiertem Wasser gespült. Die Reagenzien und Standards wurden in deionisiertem Wasser aus einer MILLI-Q Reinstwasseranlage angesetzt. Die Fluoreszenzmessung erfolgte mit einem KONTRON SFM-25.

Aufgrund von Kontaminationen zeigten die Aluminiumbestimmungen zu Beginn des 17 wöchigen Fahrtabschnittes (ANT VI/3) eine geringe Reproduzierbarkeit. Der
Analysengang konnte während des Fahrtabschnittes soweit optimiert werden, daß bei Al-Konzentrationen von ca. 10 nM die Abweichungen zwischen Parallelmessungen weniger als 10% betrugen. Die Al-Konzentration von Meerwasser wurde als <10 nM bestimmt. Diese untere Nachweisgrenze des Analysenganges war nicht ausreichend, um die Al-Konzentration des jeweiligen Bodenwassers, die vermutlich weniger als 3 nM betragen (frdl. pers. Mittl. Van BENNEKOM), zu bestimmen. Die Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit der Al-Analysen ist jedoch ausreichend zur Messung der Al-Konzentration von Porenwässern.

#### 5.3 Silikat, Nitrat und Nitrit

Die Silikat-, Nitrat- und Nitritanalysen wurden mit einem AKEA-Autoanalysersystem durchgeführt. Die von GRASSHOFF et al. (1983) publizierten Methoden kamen zur Anwendung.

## 5.4 pH - Messung

Bei der pH-Messung in Suspensionen zählen der Pallman-Effekt und der Einfluß von Oberflächenladungen auf das gemessene Potential zu den potentiellen Problemen. Aufgrund der hohen Ionenleitfähigkeit von Meerwasser hat der Pallmann-Effekt einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die pH-Messung in Sedimenten (BERNER, 1971, CAMMANN, 1979). Die Auswirkung von negativ geladenen Oberflächenpotentialen auf die pH-Bestimmung wird von STUMM & MORGAN (1981) beschrieben. Sie zeigen, daß der pH-Wert in der unmittelbaren Nähe von z.B. Kaolinit niedriger als in der wäßrigen Phase sein sollte. Nach einer Abschätzung von ARCHER et al. (1989) ist der Einfluß dieses Effektes auf das Meßresultat aufgrund der geringen Kontaktflächen von pH-Elektrode und Mineraloberflächen zu vernachlässigen.

Die pH-Wertmessung im Sediment und während der Alkalitätsbestimmung erfolgte mit INGOLD-Sonden (LOT-406-M4), die in pH-Standardpufferlösungen kalibiriert wurden. Als pH-Meter diente ein RADIOMETER PHM-84. Zur Minimierung von Temperatureinflüssen wurde der pH-Wert des Sediments im Kühlraum des Schiffes bei + 2°C bestimmt. Diese Messungen erfolgten in einem mit Bohrungen versehenen Plexiglasstechrohr. Um eine höhere vertikale Auflösung im Grenzbereich Wasser/Sediment zu erzielen, wurde die pH-Sonde bei einigen Proben von oben mit einem Mikromanipulator in das Sediment bewegt.

# 5.5 Alkalität

Eine in einem offenen Gefäß mit einem Probenvolumen von einem Milliliter durchgeführte Gran-Titration diente zur potentiometrischen Alkalitätsbestimmung (GRAN, 1950, 1952, DYRSSEN, 1965, JOHANSSON & WEDBORG, 1982, WEDBORG, 1988). Zur Minimierung von Potentialeffekten bei der pH-Messung (INGOLD-Sonde, LOT-406-M4) wurde die Titrationslösung (0,1 M HCI) in einer 3,3 % NaCl-Lösung angesetzt (GIESKES & ROGERS, 1973). Um die Zeitdauer der Gran-Titration zu verringern, erfolgte die Alkalitätsmessung zu Beginn des Fahrtabschnittes ANT VI/3 mit einem automatisiertem System, das aus einem METROHM Dosimat 665 für die Säurepipettierung, einem RADIOMETER PHM-64 für die pH-Messung, einem 8 bit A/D-Wandler und einem IBM-AT Rechner besteht. Der Rechner kontrolliert den Zeitablauf der Messung, die Säurezugabe, den pH-Wert und führt die Alkalitätsberechnung durch. Es zeigte sich, daß die Wiederholgenauigkeit des METROHM-Gerätes die Reproduzierbarkeit der Messung (±3%) bestimmte. Der Großteil der Messungen erfolgte trotz des erhöhten Zeitbedarfes manuell, weil ein manuelles Micro-Pipettiergerät von STRÖHLEIN mit einer besseren Wiederholgenauigkeit zur Verfügung stand.

## 5.6 Sauerstoff

Zur quantitativen Bestimmung von gelöstem Sauerstoff im Sediment diente ein polarographisches Verfahren. Das Meßprinzip basiert auf der Reduktion des zur Sonde diffundierenden Sauerstoffes. Der resultierende Strom von wenigen Nanoamper bis Picoamper ist proportional zur Sauerstoffkonzentration (REVSBECH et al., 1980, 1981, REVSBECH, 1983; REIMERS et al., 1984). Arbeiten von GUST et al. (1987) und RUTGERS van der LOEFF (1989) zeigen, daß das Meßsignal von diffusionsbeschränkenden Vorgängen an der Grenzfläche Sonde/Wasser abhängig ist. Diese Vorgänge sind vom Aufbau der Sonde (Größe der Sondenoberfläche, Membrandicke der Sonde), aber auch von äußeren Faktoren wie der Strömungsgeschwindigkeit des umgebenden Wassers abhängig. Bei Messungen im Sediment kann das Korngerüst diffusionsbeschränkend wirken. Der Einfluß dieser Prozesse auf die Messung ist vornehmlich bei Sonden mit einem hohen Sauerstoffverbrauch zu berücksichtigen, bei denen es im Grenzbereich Sonde/Sediment zu einer Abreicherung von Sauerstoff und zur Ausbildung eines O2-Gradienten kommen kann. Im Vergleich zu den mechanisch stabileren Minielektroden ist der Sauerstoffverbrauch bei den fragilen Mikroelektroden wesentlich geringer. Der Meßstrom dieser Sonden liegt im Bereich von ca. 10-60 pA (REIMERS et al., 1984). Bei den in dieser Arbeit verwendeten Minielektroden beträgt er 0,1-1,5 nA. Im Grenzbereich Wasser/Sediment, in dem die Porositätsänderung am stärksten ist, haben diese Effekte den größten Einfluß auf die Sauerstoffmessung. Aus diesem Grunde erfolgte aus den gemessenen Sauerstoffprofilen keine Berechnung des diffusiven Transportes von Sauerstoff durch die Sediment/Wassergrenzfläche. Eine Korrektur der Sauerstoffdaten nach RUTGERS van der LOEFF (1989) wurde nicht durchgeführt.

Die Sauerstoffmessung begann unmittelbar nach der Probenahme im Kühlraum des Schiffes mit einer in die Spitze einer Polypropylen-Pipette eingegossenen Sauerstoffminielektrode von DIAMOND ELECTRO-TECH INC. (HELDER & BAKKER, 1985). Die Sonde wurde vor und nach der Messung in einer an der jeweiligen Station genommenen Bodenwasserprobe kalibriert, deren Sauerstoffkonzentration mit der Winklermethode (GRASSHOFF et al., 1983) ermittelt wurde. Die Nullpunktbestimmung wurde in Meerwasser durchgeführt, in dem durchperlender Stickstoff den gelösten Sauerstoff verdrängte. Um eine hohe vertikale Auflösung des Konzentrationsverlaufes zu erzielen, wurde die Sonde mit einem Mikromanipulator ins Sediment bewegt.

# 5.7 Formationsfaktor

Die Messung des Formationsfaktors erfolgte mit einer 4-poligen Widerstandssonde im Kühllabor des Schiffes. Die Pole der Sonde liegen in einer Reihe und sind in einem aus Plexiglas bestehenden Sondenkörper eingegossen, der mit einer Zentimetereinteilung versehen ist. An den beiden äußeren Pole wird eine Wechselspannung angelegt, mit den beiden inneren wird das Potential gemessen. Diese Anordnung minimiert Polarisationseffekte (ANDREWS & BENNET, 1981).

## 5.8 Mangan

Ein Perkin-Elmer Zeemann/3030 Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrküvette wurde zur Bestimmung von gelöstem Mangan in den angesäuerten Bodenwasser- und Porenwasserproben genutzt.

# 5.9 Fluorid

Die Fluoridkonzentration des Porenwassers wurde mit einer ionenselektiven Einstabsonde (ORION 96-09-00) gemessen. Um Interferenzen mit polyvalenten Ionen zu reduzieren, den optimalen pH-Bereich einzustellen und ein Medium mit konstanter Ionenstärke zu gewährleisten, wurde TISAB IV als Konditionierungslösung verwendet (NICHOLSON, 1983). Zu Anfang wurden die Fluoridmessungen mit der Standardadditionsmethode durchgeführt (CAMMANN, 1979). Da diese Messungen eine geringe Variabilität der Fluoridkonzentrationen im Porenwasser ergaben, wurden die nachfolgenden Analysen mit dem Standardkalibrationsverfahren ermittelt, das ebenfalls die für diese Fragestellung notwendige Meßgenauigkeit lieferte.

# 5.10 Quantifizierung von Opal

Für die Quantifizierung von Opal wurden bisher mehrere Verfahren entwickelt (Tab. 6). Keine dieser Methoden bietet bisher eine allgemeine, auf unterschiedliche Sedimenttypen anwendbare Analysetechnik. Dies ist u.a. in der amorphen Struktur und der Spannbreite der physikochemischen Eigenschaften von biogenem Opal (Kap. 4) begründet, die die materialspezifische Definition von Opal erschweren. Der Zusammenhang zwischen der Si-Konzentration des Porenwassers und des Opalgehaltes des Sedimentes ist eine der Fragestellungen dieser Arbeit. Deshalb werden nachfolgend verschiedene Methoden zur Opalquantifizierung betrachtet und verglichen.

Methode	Literaturzitat	Methode	Literaturzitat
Auszähl-	LEINEN (1985)	Röntgeno-	
methode	PUDSEY et al. (1988)	graphische	GOLDBERG (1958)
		Methoden	CALVERT (1966)
			EISMA & V.d. GAAST (1971)
			ELLIS & MOORE (1973)
			V.d. GAAST & JANSEN (1984)
Inrarot-			LEINEN (1985)
Spektroskopie	CHESTER & ELDERFIELD (1968)		LEINEN et.al. (1986)
			JANSEN & V.d. GAAST (1988)
Normative			
Berechnungen	LEINEN (1977, 1979)	Extraktions-	Kap. 5.2.10
	BREWSTER (1980)	methoden	-
Dichtetrennung	BOHRMANN (1988)		
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

Tab. 6: Übersicht der verschiedenen Opalbestimmungsmethoden

Für die Opalquantifizierung in Sedimenten mit niedrigen Opalgehalten und teilweise hohen Anteilen an eistransportiertem Material kommen die Infrarotspektroskopie aufgrund von Interferenzen bei Quarzgehalten von >5 Gew-%, die Röntgendiffraktion, deren untere Nachweisgrenze bei ca. 10 Gew-% Opal liegt, und die Auszählmethoden wegen ihrer geringen Genauigkeit, nicht in Frage. Das normative Verfahren von LEINEN (1977) ist mit einem hohen analytischen Aufwand verbunden und verbessert im Vergleich zu den Extraktionsmethoden die Genauigkeit der Opalbestimmung nicht. Die Extraktionsmethoden nutzen die unterschiedlichen Lösungseigenschaften von Opal und nichtopalinen Phasen im basischem Milieu zur quantitativen Opalbestimmung und sind prinzipiell auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimente anwendbar. Sie definieren die Opalmenge über die Lösungseigenschaften von amorphen Silikaten und erscheinen auch aus diesem Grund geeignet für die Fragestellungen dieser Arbeit.

## 5.10.1 Extraktionsmethoden

Bei diesen Methoden wird eine Teilprobe des Sedimentes mit einem basischen Lösungsmittel versetzt, um amorphes Silikat bei Temperaturen von 85-100°C im Wasserbad zu extrahieren. Nach einer definierten Reaktionszeit wird eine Teilmenge der Extraktionslösung entnommen und dessen Si-Konzentration bestimmt. Die Konzentration setzt sich aus der Menge des extrahierten Opals und der Si-Freisetzung aus Silikatmineralen zusammen. Eine Aufteilung der Gesamtkonzentration in diese beiden Komponenten ist notwendig, um den Anteil von SiO<sub>2</sub> aus der Opallösung zu errechnen. Hierfür wurden von HURD (1973), DeMASTER (1981) und EGGIMANN et al. (1980) Verfahren vorgeschlagen, auf die nachfolgend eingegangen wird.

#### Korrektur nach HURD (1973)

Ein synthetisches Sediment, das der opalfreien Matrix der Sedimentproben entspricht, wird zusammengestellt, mit unterschiedlichen Opalmengen versetzt und mit einer 5 Gew-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung vier Stunden bei 85°C extrahiert. Die Si-Konzentration in den Extraktionslösungen dieser Kunstsedimente wird analysiert und gegen ihren prozentualen Opalgehalt aufgetragen. Mit dieser "Kalibrationskurve" werden den Si-Konzentrationen in den Extraktionslösungen der Sedimentproben Opalgehalte zugeordnet. Analytische Schwierigkeiten bei quantitativen Mineralbestimmungen wirken sich auf die Kalibrationskurve und somit auf die Genauigkeit der Opalquantifizierung aus. Das Lösungsverhalten von Opal im Sediment kann stark variieren (MARTIN & KNAUER, 1973, Van BENNEKOM, 1981, Van BENNEKOM et al., 1988), daher ist die Wahl des zur Erstellung der Standardkurve genutzten Opals von großer Bedeutung für die Genauigkeit der Methode. Entscheidungshilfen hierfür sind kaum gegeben. Im Vergleich zu den anderen Extraktionsmethoden liefert dieses Verfahren keine höhere Genauigkeit, bedarf aber eines größeren analytischen Aufwands.

#### Korrektur nach EGGIMANN et al. (1980)

Die Sedimentproben werden bei 100°C vier Stunden mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extrahiert und die Konzentration von gelöstem Si und Al in den Extraktionslösungen bestimmt. Aus der Konzentration von gelöstem Aluminium in der Extraktionslösung und einem empirischen Korrekturfaktor, der aus der Tonmineralzusammensetzung des Sediments abgeleitet wird, erfolgt die Bestimmung des Anteiles gelöster Silikatminerale an der Si-Gesamtkonzentration.

Der empirische Korrekturfaktor kann Schwankungen bis zu 20% aufweisen (EGGIMANN et al., 1980). Das inkongruente Lösungsverhalten einiger Silikatminerale (STUMM & MORGAN, 1981) muß bei der Bestimmung des Korrekturfaktors berücksichtigt werden. Aufgrund dieser Schwierigkeiten ist die Genauigkeit dieser Methode nur schwer abzuschätzen.

### Korrektur nach DeMASTER (1981)

Diese Methode basiert auf der Annahme, daß das Sediment aus zwei Lösungsgemeinschaften - schnell löslichem Opal und deutlich langsamer löslichen Silikatmineralen - besteht. Im Verlauf der Extraktion werden nach 1, 2, 3 und 5 Stunden Teilmengen der Extraktionslösung entnommen, die Si-Konzentration analysiert und daraus der Anteil an extrahiertem Opal errechnet. Aufgrund der unterschiedlichen Lösungsgeschwindigkeiten wird davon ausgegangen, daß nach ca. 1-1,5 Stunden das Opal aus der Probe herausgelöst ist. Die weitere Zunahme der Si-Konzentration in der Extraktionslösung ist auf die Lösung von Silikatmineralen zurückzuführen und zeigt in der Regel einen linearen Anstieg. Aus der



Extrapolation dieser linearen Freisetzung auf den Achsenabschnitt wird der Anteil von gelösten amorphen Silikaten bestimmt (Abb. 7).

Abb. 7: Sequenzielle Extraktionsmethode nach DeMASTER (1981). Der Opalgehalt der Probe entspricht dem Achsenabschnitt der Regressionsgraden.

Die Lösungsgeschwindigkeit von Opal kann beträchtlich variieren. Dies bedingt eine Verlängerung der Extraktionszeiten und eine Auswahl der Datenpunkte, die für die lineare Regression herangezogen werden. Die Genauigkeit der Methode verschlechtert sich, wenn die Vorraussetzung zweier deutlich trennbarer Lösungsgemeinschaften nicht gewährleistet ist (z.B. bei einem hohen Radiolariengehalt). Die Methode bietet allerdings den Vorteil, den zeitlichen Verlauf der Opallösung zu ermitteln.

#### Extraktion nach MORTLOCK & FROELICH (1989)

Die Sedimentprobe wird mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5 Stunden extrahiert, die Si-Konzentration in einer Teilprobe der Extraktionslösung analysiert und daraus der Opalgehalt des Sedimentes berechnet. Eine Korrektur des Opalgehaltes um den Anteil gelöster Tonminerale erfolgt nicht.

An Sedimenten mit unterschiedlichen Opalgehalten vergleichen MORTLOCK & FROELICH (1989) ihre und die Methode von DeMASTER (1981). Germanium dient ihnen als Tracer, um den Anteil der Si-Konzentration aus der Opallösung (FROELICH et al.,1985) an der extrahierten Si-Gesamtkonzentration zu berechnen. Diese Vergleiche zeigen, daß die Abweichungen beider Methoden maximal 6%

beträgt. Daraus folgern die Autoren, daß die Unsicherheiten bei der Korrekturmethode von DeMASTER (1981) den Aufwand dieser sequenziellen Extraktionsmethode nicht rechtfertigt, weil sie die Genauigkeit der Opalbestimmung nicht verbessert.

Der angeführte Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden zeigt, daß mit keiner der Methoden eine eindeutige Aufteilung der extrahierten Si-Gesamtkonzentration in den Anteil der Opal- bzw. Tonminerallösung möglich ist. Der vergleichsweise große Aufwand der Verfahren von HURD (1973) bzw. EGGIMANN et al. (1980) verbessert die Genauigkeit der Opalquantifizierung im Vergleich zur DeMASTER-Methode (1981) nicht (Kap. 6). Daher wurde in dieser Arbeit das Korrekturverfahren von DeMASTER (1981) zur Quantifizierung von Opal verwendet.

Extraktionsverfahren nach:	Lösungsmittel	Т℃	Zeitdauer (Std)	Ent- nahme	Korrektur
HURD (1972)	0,5 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85	5	1	Standardkalibration mit synth. Sediment
EGGIMANN et al. (1980)	2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90-100	4	1	Si/Al Verhältnis
DeMASTER (1981)	0,1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				lineare Extrapolation
	/ 0,1 n NaOH	85	5	4	lineare Extrapolation
LYLE et al. (1988)	2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	24	1	keine
MORTLOCK & FROELICH (1989)	2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85	5	1	keine

Tab. 7: Übersicht verschiedener Extraktionsmethoden. ("Entnahmen" entspricht der Beprobungszahl der Extraktionslösung)

Von zahlreichen Autoren wurden Extraktionsmethoden mit unterschiedlichen Reagenzien und pH-Werten der Extraktionslösung verwendet (Tab. 7). Systematische Untersuchungen über den Einfluß z.B. des pH-Wertes auf die bestimmte Opalmenge und somit auf die Vergleichbarkeit von Opaldaten, die mit verschiedenen Extraktionslösungen erstellt wurden, sind dem Autor dieser Arbeit bisher nicht bekannt. Da die Opalquantifizierung ein wichtiger Schritt für die Betrachtung der Frühdiagenese von Opal ist, wurden entsprechende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt (Kap. 6).

### 5.11 Wassergehalt / Porosität

Der Wassergehalt wurde aus dem Salzgehalt der Sedimentprobe bestimmt (JAHNKE et al., 1986). Diese Methode bietet den Vorteil, daß sich lagerungsbedingte Wasserverluste nicht wie bei der herkömmlichen Bestimmung aus dem Gewichtsverlust nach der Gefrier- bzw. Ofentrocknung auf die Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmungen auswirken. Bei dem Verfahren von JAHNKE et al.(1986) wird die gefriergetrocknete Sedimentprobe in einer Kugelmühle homogenisiert, 10-20 mg des Sedimentes in 10 ml Schnappdeckelgläser eingewogen und mit 10 ml deionisiertem Wasser versetzt. Zur vollständigen Lösung des in den getrockneten Proben enthaltenen Meersalzes wurde diese Suspension ca. 12 Std. stehengelassen und anschließend ihre Leitfähigkeit mit einem Konduktometer (WTW LF-191) bestimmt, dessen Leitfähigkeitssonde (WTW LR 1/T) in einer Verdünnungsreihe eines Meerwasserstandards kalibriert wurde.

Sofern die Sedimente nicht aus hydrothermal geprägten Gebieten stammen, weicht der Salzgehalt in den Porenlösungen oberflächennaher mariner Sedimente nur sehr geringfügig vom Salzgehalt des Meerwassers ab, so daß aus der Leitfähigkeit der Suspension der primäre Wassergehalt der Sedimentprobe errechnet werden kann. Die Reproduzierbarkeit der Methode liegt bei 0,8%. Aus dem Wassergehalt der Proben und einer angenommen Korndichte von 2,6 g/cm<sup>3</sup> wurde die Porosität errechnet.

# 5.12 Bestimmung von organischem und anorganischem Kohlenstoff (Corg bzw. Canorg)

Der Kohlenstoffgehalt der Sedimentproben wurde mit einem LECO-CS125 an einer Probeneinwaage von ca. 100-400 mg ermittelt. Nach der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes der Probe wurde in einer Parallelprobe der karbonatische Anteil mit 9 n Salzsäure verdrängt, so daß der Kohlenstoffgehalt dieser Probe der Menge an organischem Kohlenstoff (C<sub>org</sub>) entspricht. Die Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoffgehalt und dem C<sub>org</sub>- Gehalt der Probe wird mit C<sub>anorg</sub> bezeichnet. Der Hintergrundwert dieser Methode wurde an Tonmineralstandards auf <0.05 Gew-% C bestimmt.

# 5.13 Messung der <sup>210</sup>Pb-Aktivität

Die Aktivität von <sup>210</sup>Pb im Sediment wird aus der Aktivität des Tochterisotopes <sup>210</sup>Po bestimmt (FLEER & BACON, 1984). Die notwendigen Extraktions- und Anreicherungsschritte sind nachfolgend verkürzt zusammengefaßt (Tab. 8).

1.	Einwaage von ca. 0,5 g gemahlenem Sediment in Zentrifugenbecher			
2.	Extraktion von Kalziumkarbonat mit 40 ml 1 n HCl bei 40°C			
3.	5 min Zentrifugieren bei 930g			
4.	Dekantieren der Extraktionslösung in Teflonbecher			
5.	<sup>208</sup> Po-Standard in Telfon-Druckaufschlußbomben einwiegen			
6.	Sediment mit 6 ml HF in Telfon-Druckaufschlußbomben			
	überführen			
7.	5 stündiger Druckaufschluß bei 170°C			
8.	4 stündiges Abdampfen der Säuren bei 90°C			
9.	2 stündiger Aufschluß nach Zugabe von 0,3 ml $\mathrm{HClO}_4$			
10.	2-3 ml konz. HNO3 zufügen und Säuren abdampfen			
11.	Rückstand mit HCl in Teflonbecher überführen und Extraktions-			
	lösung aus 4. addieren anschließend Eindampfen			
12.	für elektrochemische Abscheidung von <sup>210</sup> Po die Probe in 0,5n HCl			
	aufnehmen und Ascorbinsäure sowie Silberscheibe hinzufügen			
13.	Aufzeichung der alpha-Spektren (EG&G alpha Spektrometer) und			
	anschließende Berechnung der <sup>210</sup> Pb-Aktivität			

Tab. 8: Übersicht des Analysenganges zur Quantifizierung von <sup>210</sup>Pb

# 6 Quantifizierung von Opal. Voruntersuchungen und Diskussion

Extraktionsmethoden in Verbindung mit dem Korrekturverfahren von DeMASTER (1981) sind die am meisten verwendeten Methoden zur Quantifizierung von Opal (Kap. 5.2.9). Die Extraktionseffizienz dieser Methoden ist abhängig vom Lösungsmittel und dessen Konzentration, dem Mengenverhältnis zwischen Extraktionslösung und Sediment sowie der Extraktionsdauer und -temperatur. Als Extraktionsreagenzien finden vorwiegend 0,1 bis 2,0 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- bzw. NaOH-Lösungen mit pH-Werten von 11,7 - 14 Anwendung (Tab. 7). Systematische Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes und der Extraktionsdauer auf die Opalbestimmung sind dem Autor der vorliegenden Arbeit bisher nicht bekannt. Entsprechende Versuche wurden mit folgenden Sedimentproben und Tonmineralen durchgeführt:

- PS1467 Maudkuppe, 250 cm Sedimenttiefe
- PS1509 zentrales Weddellmeer, 30-35 cm Sedimenttiefe
- PS1587 SW-Maudkuppe, 0-1 cm Sedimenttiefe
- Montmorillonit (Fa. KRANTZ)
- Illit (Fa. KRANTZ).

Als Extraktionslösungen fanden Anwendung :

- 0,1 M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH ≈ 11,7
- 0,5 M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH ≈ 12
- 1 M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH ≈ 12,2
- 2 M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH ≈ 12,5
- 0,1 n	NaOH	pH 13
-1n	NaOH	pH 14

Die Extraktion erfolgte in Zentrifugenbechern, in die, abhängig vom erwarteten Opalgehalt, 30-200 mg Sediment eingewogen, mit 50 ml der Lösung versetzt und bei 85°C im Wasserbad extrahiert wurden. Nach definierten Zeitspannen wurden die Proben 5 Minuten bei 930 g zentrifugiert und danach ein Milliliter der Extraktionslösung entnommen. Die Resuspension der Proben erfolgte mit einem VORTEX-GENIE-Schüttler. Die Si-Konzentration der Extraktionslösungen wurde mit dem Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (PERKIN-ELMER: ICP 6500) der Abteilung Geochemie der Univ. Bremen (Prof. Dr. SCHULZ) gemessen. Für Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) wurden die Proben nach Abschluß der ca. 8-23 stündigen Extraktionen dekantiert, mehrfach mit deionisiertem Wasser gespült und bei 60 °C getrocknet. Die REM-Untersuchungen zeigten, daß die Extraktionen mit 0,1 M, 0,5 M und 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> den in den Proben enthaltenen Diatomeenanteil nur unvollständig und die Radiolarien nicht gelöst hatten. Im Vergleich dazu waren Überbleibsel von Diatomeen in den Extraktionen mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,1 n NaOH und 1 n NaOH nur sehr vereinzelt zu beobachten. Frei von Radiolarien war lediglich die ca. 23 Std. mit 1 n NaOH extrahierte Sedimentprobe.

Um die Anwendbarkeit von Extraktionsmethoden auf Sedimente mit niedrigen Opalgehalten zu bestimmen, wurden zu Beginn der Untersuchungen möglichst opalfreie Proben wie Illit, Montmorillonit und eine pelagische Sedimentprobe von der Station PS1509 (zentrales Weddellmeer) verwendet. Die Si-Freisetzungsrate in diesen Extraktionslösungen zeigt einen nahezu geradlinigen Verlauf (Abb. 8). Die Steigung der Regressionsgeraden und die extrapolierten SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen für t=0 min. nehmen mit dem pH der Extraktionslösung zu. Bei der Illit-Extraktion mit 1 und 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sind die analysierten Si-Konzentrationen bei 1300 min. vermutlich zu niedrig (Abb. 8).

Der zeitliche Verlauf der SiO<sub>2</sub>-Extraktion in Proben in denen Opal zu erwarten ist, Stationen PS1587 und PS1467, deutet auf das Vorhandensein zweier Lösungsgemeinschaften hin (Abb. 9). Der idealisierte Zeitpunkt des Überganges von der Opallösung auf die Minerallösung (Abb. 9) hängt vom pH des Extraktionsmittels ab. Bei der Extraktion mit 1 n NaOH ist dieser Übergang nach ca. 100 min. (PS1467) bzw. 300 min. (PS1587) erreicht. Im Gegensatz dazu ist bei 0,1 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kein deutlicher Übergang in den Extraktionskurven zu finden. Die Wahl des pH-Wertes der Extraktionslösung hat Auswirkungen auf den Zeitpunkt, von dem ab die lineare Korrelation der DeMASTER-Methode (1981) angewendet werden kann. Ein einheitlicher Zeitablauf der Beprobung ist für unterschiedliche Extraktionsmittel nicht möglich.



Abb. 8: Sequenzielle Extraktion von Illit, Montmorillonit und einer Sedimentprobe der Station PS1509 (zentrales Weddellmeer) mit unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Markierungen am linken Rand der Abbildung (-->) bezeichnen die mit dem Verfahren von DeMASTER (1981) berechneten % SiO<sub>2</sub>-Mengen.



Abb. 9: Sequenzielle Extraktion von Sedimentproben mit unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Markierungen am linken Rand der Abbildung (-->) bezeichnen die mit dem Verfahren von DeMASTER (1981) korrigierten SiO<sub>2</sub>-Mengen.

Anders als bei den Tonmineralen (Abb. 8) nimmt die Steigung der Extraktionskurve in dem zur Korrektur genutzten Bereich (t>300 min.) mit steigendem pH-Wert tendenziell ab (Abb. 9). Dies könnte ein Indiz für eine innerhalb des Extraktionszeitraums unvollständige Lösung von extraktionsfähigem Silikat bei pH-Werten <12,2 sein.

# Die Untersuchungen liefern folgende Aussagen :

- In Abhängigkeit vom pH-Wert der Extraktionslösung variiert die extrahierte SiO<sub>2</sub>-Menge um bis zu 300% (Abb. 9).

- Die Steigungen des linearen Anteils der Extraktionskurven und REM-Untersuchungen zeigen, daß die "Opallösung" bei pH-Werten von <12,2 auch nach mehrstündiger Extraktion unvollständig bleibt.

- Die fünf- bis siebenstündige Extraktion mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. 0,1 n NaOH führt zu relativen Opalwerten, die, im Vergleich zu anderen Extraktionsmitteln, nahezu den gesamten Diatomeenanteil der Probe erfassen (eine Ausnahme bilden lösungsresistentere Diatomeen wie *Ethmodiscus rex*), ohne die bei der Verwendung von 1 n NaOH zu erwartende starke Anlösung von Silikatmineralen.

- Bei Proben mit hohen Opalgehalten ist die Zunahme der extrahierten SiO<sub>2</sub>-Menge als Funktion des pH-Wertes am ausgeprägtesten (Abb. 10).



Abb. 10: Extrahierte SiO<sub>2</sub>-Konzentration (korrigiert nach DeMASTER, 1981) als Funktion des pH-Wertes der Extraktionslösung. Die unterschiedliche Steigung der Kurven zeigt, daß der pH-Wert der Extraktionslösung die Quantifizierung von opalreichen Proben am ausgeprägtesten beeinflußt.

- Das Korrekturverfahren von DeMASTER (1981) kann den pH-Effekt nicht kompensieren, verringert aber dessen Ausmaß.

- Beträgt der Opalgehalt weniger als ungefähr 6 Gew-%, muß eine Korrektur durchgeführt werden. Der aus der Al-Konzentration abgeleitete relative Einfluß der

Tonminerallösung (Daten aus EGGIMANN et al., 1980) entspricht angenähert dem Korrekturbetrag, welcher sich bei Anwendung des Korrekturverfahrens von DeMASTER (1981) ergibt. Gleiches gilt für die von MORTLOCK & FROELICH (1989, Kap. 5.2.9.1) angewendete Germanium-Korrektur (Abb. 11). Bei Opalgehalten von mehr als 6% ist der Einfluß der Tonkorrektur gering (Abb. 11) und das Verfahren von MORTLOCK & FROELICH (1989) anwendbar.



Abb. 11: Zusammenhang zwischen dem Einfluß der Tonkorrektur (Differenz zwischen dem mit der Methode von MORTLOCK & FROELICH (1989) und dem nach DeMASTER (1981) bestimmten SiO<sub>2</sub>-Gehalt, in %) und dem auf der Abszisse aufgetragenen SiO<sub>2</sub>-Gehalt der mit der Korrekturmethode von DeMASTER (1981) bestimmt wurde. Alle Extraktionen wurden mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durchgeführt. Zusätzlich zu den eigenen Messungen sind Daten von EGGIMANN et al. (1980) und MORTLOCK & FROELICH (1989) dargestellt, die mit Hilfe der Al- bzw. Ge-Konzentration der Extraktionslösung Korrekturen durchführen. Bei Opalgehalten von weniger als ca. 4-6 Gew-% ist eine Korrektur der extrahierten SiO<sub>2</sub>-Menge um den Anteil der Tonminerallösung notwendig, dabei stimmen die Korrektur-Methoden von DeMASTER (1981) bzw. entsprechend der Al- bzw. Ge-Konzentration gut überein.

- Die Quantifizierung von Opal mit Extraktionsverfahren führt zu methodisch definierten Mengenangaben. Opalbestimmungen, die in Bezug auf ihren pH-Wert mit unterschiedlichen Extraktionslösungen durchgeführt wurden, sind nicht vergleichbar.

- Absolutbestimmungen des Opalgehaltes im Sediment oder in Proben aus Sinkstoff-Fallen z.B. für Silikatbilanzierungen (DeMASTER, 1981, LEDFORD-HOFFMAN et.al., 1986) können mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein.

# 6.1 Angewendete Methode zur Quantifizierung von Opal

Aufgrund dieser Voruntersuchungen wurde ein Extraktionsverfahren mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und anschließender Mineralkorrektur nach DeMASTER (1981) zur Bestimmung relativer Opalgehalte in den Sedimenten des Weddellmeeres gewählt. Dazu wurde eine gemörserte Sedimentmenge von 100 bis 200 mg in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 85°C im Wasserbad extrahiert. Eine Vorbehandlung der Proben mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Oxidation von organischem Material hatte keinen signifikanten Einfluß auf die Ergebnisse. Nach 1-2, 3 ,5 und 7 Stunden wurden die Proben 5 Minuten mit ca. 930g zentrifugiert und 0,5 ml der Lösung in 2 ml Polythen-Reaktionsgefäße pipettiert. Die Si-Analyse erfolgte mit der von MORTLOCK & FROELICH (in Druck) modifizierten photometrischen Molydbat-Blau-Methode von STRICKLAND & PARSONS (1968).

Für die Umrechnung auf den prozentualen Opalgehalt des Sedimentes muß der Wassergehalt des amorphen Opals eingerechnet werden. Er kann 4 bis 10 Gew-% betragen (MORTLOCK & FROELICH, 1989). Um die Daten ohne Umrechnungsaufwand zugänglich zu machen, wurden sie nicht als Menge an extrahiertem SiO<sub>2</sub> errechnet, sondern unter Annahme eines 10 Gew-%igen Wassergehaltes des Opales:

\*Opal = 
$$100(Si_{ext} G_{Ein}) V_{ext} k$$
 (14)

\*Opal : mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extrahierbares Silikat (Gew-%) Si<sub>ext</sub> : Si-Konzentration der Extraktionslösung (mM) G<sub>ein</sub> : Sedimenteinwaage (mg) V<sub>ext</sub> : Volumen der Extratkionslösung (ml) k : Umrechnung von Siext auf Opal (+10% H<sub>2</sub>O), k=67,4

Nachfolgend werden alle gemessenen Opalgehalte mit \*Opal bezeichnet (MORTLOCK & FROELICH, unveröffentlichtes Manuskript), um auf die Definition des Opalgehaltes als extrahierbares Silikat zu verweisen. Bei \*Opalgehalten von 1-5 Gew-% betrug die Reproduzierbarkeit des Verfahrens  $\pm$  9% des \*Opalgehaltes. Neben analytischen Fehlern, wird sie durch die Inhomogenitäten der Sedimentprobe bestimmt. Aufgrund der Voruntersuchungen (Abb. 8) wird die Nachweisgrenze auf ca. 0,3 Gew-% geschätzt. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist ausreichend, um Veränderungen des \*Opalgehaltes mit der Sedimenttiefe abzubilden (Abb. 12).



Abb. 12: \*Opalprofil der Station PS1596. Im rechten Teil der Abbildung sind fünf Extraktionskurven dargestellt, aus deren Verlauf die \*Opalwerte in den jeweiligen Horizonten ermittelt wurden.

48

۰,

,

#### 7 Ergebnisse der Sedimentanalysen

# 7.1 Vertikale und horizontale Verteilung von \*Opal im Sediment

Der Opalgehalt des Sedimentes wird von der Opalakkumulation, die in Relation zur Primärproduktion des Oberflächenwassers steht und dem Ausmaß der in der Wassersäule bzw. im Sediment ablaufenden Opallösung bestimmt. Neben zeitlichen Variationen der Akkumulation führt die Lösung im Sediment zu einer Abnahme der Opalkonzentration (Kap. 13). Beispiele hierfür sind die \*Opalprofile in den Sedimenten des zentralen Weddellmeeres und in den Ablagerungen des Kontinentalhanges (Abb. 13).



Abb. 13: Verteilung von \*Opal in den Sedimenten des zentralen (PS1509, PS1508, PS1507) und NE-lichen Weddellmeeres (PS1587) sowie in den Ablagerungen vom Kontinentalhang vor Kapp Norvegia (untere Reihe).

Auf dem östlichen Schelf deuten die zahlreichen Kieselschwamm-Nadeln, die sowohl auf der Sedimentoberfläche als auch im Sediment zu finden sind, hohe \*Opalgehalte an. Da die Extraktionsmethode kieselige Schwammnadel nicht vollständig erfaßt, unterschätzen die gemessenen \*Opalgehalte die hier zu erwartenden Werte. Im Vergleich zum östlichen Schelfbereich sind die \*Opalkonzentrationen in den westlich der Filchner-Rinne gelegenen Schelfablagerungen deutlich niedriger (Abb. 14). Weitere \*Opalprofile z.B. aus dem Bereich der Filchner-Rinne werden im Zusammenhang mit den gemessenen Si-Konzentrationen des Porenwassers dargestellt (Kap. 8.5).



Abb. 14: Verteilung von \*Opal in den Sedimenten des östlich der Filchner-Rinne (PS1475), vor Kapp Norvegia (PS1593) und westlich der Filchner-Rinne (PS1611, PS1609) gelegenen Kontinentalschelfs.

Die im obersten Zentimeter des Sedimentes, nachfolgend als Oberflächensediment bezeichnet, gemessenen \*Opalgehalte variieren im zentralen, südlichen und südöstlichen Weddellmeer zwischen 0-7 Gew-% (Abb. 15). Unter der Annahme, daß die Akkumulationsrate und die in der Wassersäule gelöste Opalmenge von der Wassertiefe abhängen, geben diese \*Opalgehalte für Oberflächensedimente aus ähnlichen Wassertiefen in erster Näherung ein Maß für die regionalen Unterschiede der Primärproduktion. Die höchsten \*Opalgehalte sind mit ca. 3-7 Gew-% in den schelfeisnahen Oberflächensedimenten des Kontinentalhanges und den Schelfablagerungen vor Kapp Norvegia und Halley Bay zu finden (Abb. 15). Dabei ist speziell vor Halley Bay ein Bereich hoher \*Opalgehalte zu beobachten, der bis in den Bereich nördlich der Filchner-Rinne reicht. In diesem Gebiet deuten, neben den \*Opalkonzentrationen, die geringen Sauerstoffeindringtiefen (Kap. 8.1.2) auf einen vergleichsweise hohen Eintrag an biogenen Komponenten hin. Mit zunehmender Entfernung vom Schelfeisrand nehmen die \*Opalgehalte ab. Dies zeigt sich in den westlich der Filchner-Rinne gelegenen Schelfsedimenten und den pelagischen Sedimenten des zentralen Weddellmeeres, deren \*Opalgehalte weniger als 1 Gew-% betragen (Abb. 15). Die geringen \*Opalgehalte in den Oberflächensedimenten vor dem Filchner-Schelfeis weisen bereits daraufhin, daß die Zufuhr von Opal in diesem Bereich aufgrund der langjährigen Schelfeisüberdeckung (Kap. 2) eingeschränkt war. Im nordöstlichen Weddellmeer, dem Übergangsbereich zur Maudkuppe, deren Oberflächensedimente >20 Gew.-% \*Opal enthalten



(D.CORDES, 1990), steigen die \*Opalgehalte an der Sedimentoberfläche auf ca. 7 Gew-% an.

Abb.15: Verteilung von \*Opal in den Oberflächensedimenten des NE- und S- Weddellmeeres. In den schelfeisnahen Ablagerungen des Kontinentalschelfes und im Bereich vor Halley Bay sind die höchsten Gehalte an extrahierbarem Opal (\*Opal) zu finden.

# 7.2 Ergebnisse der Corg- und Canorg-Analysen

In den untersuchten Sedimenten betragen die C<sub>org</sub>-Konzentrationen weniger als 0,5 Gew.-%, die C<sub>anorg</sub>-Gehalte liegen unter 0,3 Gew.-% (Abb.16). Im Gegensatz zu den gemessenen \*Opalprofilen (Kap. 7.1) sind signifikante Unterschiede zwischen den C<sub>org</sub>-Gehalten der Schelf- bzw. Tiefseesedimente nicht zu beobachten (Abb. 16).



Abb. 16: Tiefenverteilung von  $C_{org}$  (A) und  $C_{anorg}$  (B) im Sediment (gegliedert nach zunehmender Wassertiefe). In den Ablagerungen der Stationen PS1605, PS1638 und PS1596 nimmt der  $C_{org}$ - und  $C_{anorg}$ -Gehalt, vermutlich aufgrund mikrobieller Abbaureaktionen in den obersten 8-10 cm des Sedimentes, deutlich ab. Im Gegensatz dazu variieren die  $C_{org}$ - und  $C_{anorg}$ -Gehalte in den Sedimenten vom Schelf (PS1611, PS1637) und aus dem Bereich vor dem Filchner-Schelfeis (PS1625) nur geringfügig.

Um die Struktur des  $C_{org}$ - und  $C_{anorg}$ -Profiles in der Nähe der Sediment/Wasser-Grenzfläche zu untersuchen, wurden diese Profile mit einer vertikalen Auflösung von 1 bis 3 mm bestimmt. Dabei zeigt sich, daß der mikrobielle Abbau meist innerhalb der obersten 5-10 cm des Sedimentes zu einer Abnahme der  $C_{org}$ - und  $C_{anorg}$ -Konzentration führt (Abb. 16). Diese Tendenz setzt sich in den Sedimenten der Stationen PS1596 und PS1635 innerhalb der Beprobungstiefe fort. Die langjährige Einschränkung der Primärproduktion im Bereich vor dem Filchner-Schelfeis (Kap. 2) ist, wie der Vergleich mit den  $C_{org}$ -Profilen der Schelfsedimente zeigt, aus den gemessenen  $C_{org}$ -Konzentrationen nicht erkenntlich (Abb. 16, PS1611, PS1625, PS1637).

# 7.3 Ergebnisse der <sup>210</sup>Pb-Messungen und Berechnung der Biodiffusionskoeffizienten

Zur Quantifizierung von Bioturbationsprozessen wurde die Tiefenverteilung der <sup>210</sup>Pb-Aktivität an Sedimenten vom Kontinentalhang (PS1596, PS1638) und der Tiefsee (PS1635) bestimmt (Abb. 17).



**Abb. 17:** Tiefenverteilung der <sup>210</sup>Pb-Aktivität. Der oberflächennahe Sedimentbereich in dem die <sup>210</sup>Pb-Aktivität rasch abnimmt, entspricht der Bioturbationszone. Unter der Annahme, daß die Aktivität von <sup>226</sup>Ra nicht mit der Sedimenttiefe variiert, wurde diese Hintergrundsaktivität gleich der <sup>210</sup>Pb-Aktivität des jeweils untersten Profilpunktes gesetzt.

Unter der Annahme, daß die Aktivität von <sup>226</sup>Ra nicht mit der Sedimenttiefe variiert, entspricht diese <sup>226</sup>Ra Hintergrundsaktivität der <sup>210</sup>Pb-Aktivität in Sedimenttiefen von ca.20-30 cm. Die Differenz zwischen der <sup>210</sup>Pb-Aktivität und der so ermittelten Hintergrundsaktivität wird nachfolgend als excess-<sup>210</sup>Pb bezeichnet. Bei Anwendung eines diffusiven Modelles (Kap. 3.2.1) läßt sich der Biodiffusionskoeffizient aus dem Profilverlauf der excess-<sup>210</sup>Pb Aktivität ableiten (DeMASTER & COCHRAN, 1982):

$$A = A_0 \exp\left[\left\langle \frac{\omega - \sqrt{\omega^2 + 4 \lambda D_B}}{2D_B} \right\rangle z\right]$$
(15)

- A : Aktivität von excess-<sup>210</sup>Pb
- A<sub>0</sub> : Aktivität von excess-<sup>210</sup>Pb an der Sedimentoberfläche
- D<sub>B</sub> : Biodiffusionskoeffizient
- z : Sedimenttiefe
- $\lambda$  : <sup>210</sup>Pb Zerfallskonstante (0,031 a<sup>-1</sup>)
- $\omega$  : Sedimentationsrate

Bei Sedimentationsraten von <1-2 cm/1000 a hat dieser Parameter eine geringe Bedeutung für die Berechnung des Biodiffusionskoeffizienten. Sedimentationsraten konnten für die Oberflächensedimente des Weddellmeeres bisher nicht quantifiziert werden. Die <sup>210</sup>Pb-Analysen wurden daher an Kernen durchgeführt, deren Ablagerungsmilieu auf niedrige Sedimentationsraten schließen lassen (GROBE, 1986). Diese Aktivitätsprofile zeigen innerhalb der obersten 1-2 cm des Sedimentes eine Abnahme der <sup>210</sup>Pb-Aktivität von ca. 20-30 dpm/g auf Werte von 5-6 dpm/g. Unterhalb dieses Bereiches bleibt die <sup>210</sup>Pb-Aktivität relativ konstant (Abb. 17). In den Profilen der Station PS1596 und PS1635 ist im Bereich von ca. 3-6 cm ein leichter Anstieg der <sup>210</sup>Pb-Aktivitäten zu beobachten. Dies könnte auf weitere Bioturbationsprozesse hindeuten, die neben den diffusionsähnlichen Durchmischungen zu einem Transport von Sediment in diesen Tiefenbereich führen (DeMASTER & COCHRAN, 1982).

Die Berechnung der Biodiffusionskoeffizienten erfolgte mit einer linearen Regression der logarithmisch linearisierten excess-<sup>210</sup>Pb Aktivitäten. Die entsprechenden Werte betragen an Station PS1638 0,024 cm<sup>2</sup>/a, PS1596 0,02 cm<sup>2</sup>/a und an PS1635 0,01 cm<sup>2</sup>/a (Abb. 18). Diese Biodiffusionskoeffizienten werden bei der Modellierung des frühdiagnetischen C<sub>org</sub>-Abbaues zur Berechung von O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und C<sub>org</sub>-Profilen genutzt (Kap. 12).



Abb. 18: Tiefenverteilung der excess-<sup>210</sup>Pb-Aktivität. Die durchgezogene Linie entspricht der linearen Regression durch die abgebildeten Datenpunkte. Die Biodiffusionskoeffizienten wurden aus der Steigung der jeweiligen Geradengleichung berechnet. Der Biodiffusionskoeffizient beträgt an PS1638 0,024 cm<sup>2</sup>/a an PS1596 0,019 cm<sup>2</sup>/a und an PS1635 0,010 cm<sup>2</sup>/a.

# 7.4 Ergebnisse der Formationsfaktor- und Porositätsmessungen. Relation zwischen Formationsfaktor und Porosität

Der Formationsfaktor steht über die Tortuosität in Beziehung zum Wassergehalt und zur Korngrößenverteilung des Sedimentes. Die relativen Schwankungen der Formationsfaktorwerte bilden somit in erster Näherung die Schichtung des Sedimentes ab.

In den pelagischen Sedimenten steigt der Formationsfaktor innerhalb der obersten 5-10 cm des Sedimentes auf Werte von 2-3 an und variiert mit zunehmender Sedimenttiefe kaum (Abb. 19). Messungen in den Ablagerungen des Kontinentalhanges ergeben Werte von 2-4, der Profilverlauf zeigt im Vergleich zu den pelagischen Sedimenten stärkere Variationen (Abb. 19).

Ein anderes Bild ergeben die gemessenen Formationsfaktorprofile in den Schelfablagerungen. Hier steigen die Werte innerhalb weniger Zentimeter auf >4 an (Abb. 19), dies kann als ein Indiz für die Kompaktion dieser Sedimente, bedingt durch die Auflast der Schelfeise während der jüngsten geologischen Vergangenheit, gedeutet werden.



Abb. 19: Tiefenverteilung des Formationsfaktors in Tiefsee-, Kontinentalhang- und Schelfablagerungen. Die vergleichsweise hohen, für die Schelfsedimente bestimmten Werte sind ein Indiz für die Kompaktion dieser Ablagerungen, bedingt durch die ehemalige Auflast des Schelfeises.

Entsprechend den Formationsfaktorwerten ist im Bereich der Wasser/Sediment-Grenzfläche der Porositätsgradient am stärksten. Ab 5-10 cm Sedimenttiefe bleibt die Porosität über die beprobte Sedimenttiefe nahezu konstant (Abb. 20).



Abb. 20: Hochauflösende Formationsfaktor- und Porositäts-Profile, die die Korellation zwischen diesen Werten zeigen.

Nach ARCHIE (1942, in: BERNER, 1980 a) ist der Formationsfaktor und die Porosität über folgende empirische Relation verknüpft:

$$f = \phi^{-m} \tag{16}$$

$$\phi$$
 = Porosität, f = Formationsfaktor, m = Koeffizient.

Eine Übersicht der von verschiedenen Autoren bestimmten Koeffizienten (m) geben ULLMANN & ALLER (1982). Ihnen zu folge approximiert die obige Gleichung bei Porositäten <0,7 mit m=2 und bei höheren Porositäten mit m=3 den Formationsfaktor am besten.



Abb. 21: Relation zwischen Porosität und Formationsfaktor. Neben den in dieser Arbeit ermittelten Werten sind Daten aus ULLMAN & ALLER (1982) eingetragen. Die mit der empirischen Relation  $f=\phi^{-m}$  konstruierten Kurven geben bei Porositäten >0,7 mit m=1,7 und <0,7 mit m=2,2 eine gute Anpassung an die gemessenen Wertepaare. Weiterhin ist die mit dem von ULMMANN & ALLER (1982) ermittelten Koeffizienten, m=3, berechnete Kurve eingetragen, die bei Porositäten von >0,7 deren Daten am besten approximiert.

Um für Sedimente des Untersuchungsgebietes die Relation zwischen der Porosität und dem Formationsfaktor zu ermitteln, wurden diese Daten an einigen Kernen mit einer vertikalen Auflösung von 2-5 mm ermittelt. Bei Porositäten >0,75 bzw. Formationsfaktorwerten <1,8 liegen die gemessenen Wertepaare unterhalb der von ULLMANN & ALLER (1982) mit einer vertikalen Auflösung von 1-5 cm ermittelten Daten (Abb. 21). Diese Abweichungen könnten z.B. auf Änderungen des Salzgehaltes mit der Sedimenttiefe (bei den ästuarinen Proben aus der Mud Bay, Abb. 21), Unterschiede in der vertikalen Auflösung bei der Beprobung der steilen Gradienten in den oberflächennahen Sedimentschichten (Abb. 21) sowie auf Ungenauigkeiten bei der Tiefenpositionierung der Sonde bzw. Wassergehaltsbestimmung und Porositätsberechnung zurückzuführen sein. Anhand der in dieser Arbeit gemessenen Wertepaare wurde der Koeffizient (m) bestimmt. Bei Porositäten >0,7 führt m=1,7, bei geringeren Porositäten m=2,2 zu einer guten Anpassung der errechneten an die gemessenen Werte (Abb. 21). Für die Berechnung von Flußraten (Kap. 10) und für frühdiagenetische Modellierungen (Kap. 9) wurden die Porositäten, sofern sie nicht aus den Wassergehaltsbestimmungen abgeleitet wurden, mit diesen Koeffizienten aus den gemessenen Formationsfaktorwerten berechnet.

# 8 Ergebnisse der Porenwasseranalysen

#### 8.1 Ergebnisse der Sauerstoff- und Nitratanalysen

Im Sediment sind zahlreiche biologische und chemische Prozesse an das Vorhandensein von Sauerstoff gebunden. Die Eindringtiefe von Sauerstoff ins Sediment ist daher eine wichtige Größe zur Rekonstruktion sedimentärer Lebensräume (CORLISS et al., 1985) und frühdiagenetischer Prozesse (REIMERS et al., 1984). Der Tiefenbereich der oxischen Zone läßt sich indirekt aus dem Nitratbzw. Mn-Profil des Porenwassers ableiten (FROELICH et al., 1979). Die Messung der Sauerstoffkonzentration mit Hilfe von Elektroden führt jedoch zu einer exakteren Festlegung der Sauerstoffeindringtiefe. In Verbindung mit dem Sauerstoffprofil ermöglicht das vom Ausmaß der Nitrifizierung und Denitrifizierung geprägte Nitratprofil die Modellierung des frühdiagenetischen  $C_{org}$ -Abbaues (Kap. 9 u. 12).

# 8.1.1 Vergleich von Sauerstoffmessungen in MUC und GKG Proben

Vergleichende Messungen von Sauerstoffprofilen in Großkastengreifer- und Multicorer-Proben, die am selben Stationspunkt genommen wurden, sollen einen Einblick über den Einfluß der Probennahme auf die Meßergebnisse geben. Obwohl eindeutige Aussagen nur durch den Vergleich mit Daten aus z.B. Wasserschöpfer-Beprobungen möglich sind, deuten die niedrigeren O<sub>2</sub>-Konzentrationen der MUC-Proben, bezogen auf die GKG-Proben, eine geringe Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung des sedimentüberstehenden Wassers beim Einholen des MUC an (Abb. 22).



**Abb. 22:** Sauerstoffkonzentrationen im sedimentüberstehenden Wasser des an derselben Station eingesetzten GKG bzw. MUC. Die im Vergleich zum MUC höheren O<sub>2</sub>-Konzentrationen in den GKG-Beprobungen deuten auf eine intensivere Vermischung des sedimentüberstehenden Wassers mit den Wassermassen durch die der GKG gehievt wird.

Die in den GKG- bzw. MUC-Sedimentproben gemessenen Sauerstoffprofile zeigen im obersten Zentimeter des Sedimentes die größten Abweichungen voneinander, wobei die O<sub>2</sub>-Konzentrationen in den GKG-Proben höher als in den MUC-Proben sind (Abb. 23). Neben der kleinräumigen Variabilität des Sedimentationsmilieus und der Mikrotopographie (JORGENSEN & REVSBECH, 1985) wird diese Differenz durch die Diffusion von O<sub>2</sub> aus dem überliegenden Wasser in das Sediment (REIMERS et al., 1984) und durch die Vermischung von Bodenwasser und Sediment bewirkt. Aufgrund der Bauweise des MUC (BARNETT et al., 1984) sind Vermischungen im Grenzbereich von Wasser und Sediment weit geringer ausgeprägt als in den GKG-Proben. Die Vermischungstiefe läßt sich wegen der genannten Prozesse, die zu Unterschieden in diesen O<sub>2</sub>-Profilen führen können, nur abschätzen und beträgt in diesen Proben vermutlich weniger als 0,5 cm (Abb. 23).



Abb. 23: Tiefenverteilung von Sauerstoff in Sedimenten, die mit dem GKG bzw. MUC an derselben Station beprobt wurden (die Pfeile markieren die Bodenwasserkonzentrationen). Aus diesen Messungen läßt sich abschätzen, das die Tiefe bis zu der eine Vermischung zwischen "Bodenwasser" und Sediment stattfindet, weniger als 0,5 cm beträgt

### 8.1.2 Sauerstoff- und Nitratprofile

Während ANT VI/3 wurden im Weddellmeer an 16 Stationen Sauerstoffmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse zusammen mit den Nitratprofilen dargestellt sind. Obwohl das entsprechende Modell erst nachfolgend beschrieben wird (Kap. 9), sind in den abgebildeten  $O_2$ - und  $NO_3$ <sup>-</sup>-Profilen die Porenwasserdaten und die modellierten Konzentrationsprofile dargestellt. Die errechneten Abbauraten und Abbaumengen werden in Kap. 9 zusammengefaßt. Die gemessenen  $O_2$ - und  $NO_3$ <sup>-</sup>-Profile zeigen deutliche regionale Unterschiede, die in erster Näherung in der Abhängigkeit des C<sub>org</sub>-Eintrages von der Primärproduktion und der Wassertiefe begründet sind (Kap. 11).

## **Schelfbereich**

Die geringsten Sauerstoffeindringtiefen sind in den Schelfablagerungen westlich der Filchner-Rinne und vor Halley Bay gemessen worden. Hier haben die Organismen bereits nach 1-3 cm den verfügbaren Sauerstoff zum Abbau von  $C_{org}$  gezehrt (Abb. 24). In der suboxischen Zone bewirkt der mikrobielle Abbau von  $C_{org}$  eine vollständige  $NO_3^-$ -Zehrung in den obersten 10-15 cm des Sedimentes. Die hohen Umsatzraten sowohl in der oxischen als auch der suboxischen Zone lassen einen hohen  $C_{org}$ -Eintrag vermuten (Kap. 11).



Abb. 24: In den Schelfsedimenten gemessene und mit dem diagenetischen Modell (Kap. 9) berechnete (eingetragene Kurven)  $O_2$ - und  $NO_3$ -Profile. Die Pfeile markieren die Bodenwasserkonzentration. Mit ca.1-3 cm sind die geringsten Sauerstoffeindringtiefen in den Schelfablagerungen gemessen worden. Im  $O_2$ -Profil der Station PS1611 ist unterhalb 1,5 cm eine geringe Konzentrationszunahme zu beobachten, die z.B. durch Wurmgänge bedingt sein könnte.

Aufgrund der zahlreichen "dropstones" konnten im Schelfbereich vor Kapp Norvegia keine ungestörten Sedimentproben zur Messung von O<sub>2</sub>-Profilen genommen werden. Das an Station PS1593 gemessene  $NO_3^-$ -Profil deutet auf einen ausreichenden  $C_{org}$ -Eintrag, um die oxische Zone auf die obersten 5-6 cm des Sedimentes zu begrenzen (Abb. 25).



Abb. 25: Nitratverteilung in den Schelfsedimenten der Stationen PS1593 und PS1609. Aufgrund der zahlreichen "dropstones" konnten in diesen Sedimenten keine Sauerstoffprofile gemessen werden, daher erfolgte keine Modellierung dieser NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Profile.

## Kontinentalhang

Am Kontinentalhang vor Kapp Norvegia wurden Sauerstoffprofile an den Stationen PS1639 und PS1645 bestimmt. Die oxische Zone ist in diesen Sedimenten auf die obersten 5 cm begrenzt. Im Vergleich zu den Schelfablagerungen ist die Nitrifizierung und Denitrifizierung weniger ausgeprägt (Abb. 26). An den Stationen PS1591 und PS1638 erfolgten keine  $O_2$ -Messungen. Die gemessenen  $NO_3$  Profile deuten jedoch an, daß sich die oxische Zone über die obersten 30 cm des Sedimentes erstreckt (Abb. 27).



Abb. 26: Sauerstoff- und Nitratprofile die in Ablagerungen des Kontinentalhanges vor Kapp Norvegia gemessen wurden. Die eingetragenen Kurven stellen die Ergebnisse der Modellierung dar.



Abb. 27: Nitratverteilung in den Sedimenten des Kontinentalhanges vor Kapp Norvegia

Die  $O_2$ - und  $NO_3$ <sup>-</sup>-Profile die in den Sedimenten des nördlich von Halley Bay gelegenen Kontinentalhanges gemessen wurden, deuten bereits an, daß die Sauerstoffeindringtiefe mit der Wassertiefe zunimmt (Kap. 13). Mit Ausnahme von PS1595 führt die Denitrifikation nicht zum vollständigen Verbrauch von  $NO_3$ <sup>-</sup> innerhalb der beprobten Sedimenttiefe (Abb. 28).



Abb. 28: Sauerstoff- und Nitratprofile die in den Ablagerungen des nördlich von Halley Bay gelegenen Kontinentalhanges gemessenen bzw. modelliert (eingetragene Kurve) wurden. Diese Daten deuten bereits daraufhin, daß tendenziell die Sauerstoffeindringtiefe mit der Wassertiefe zunimmt.

Mit den Stationen PS1613, PS1607 und PS1605 wurden die Sedimente des nördlich der Filchner-Rinne gelegenen Kontinentalhanges beprobt. An PS1613 ist die oxische Zone auf die obersten 2-3 cm begrenzt. Der unterhalb dieser Tiefe zu verzeichnende Anstieg der O<sub>2</sub>-Konzentration (Abb. 29) ist vermutlich auf die Probenahme zurückzuführen, da die Bioirrigation sich auch in den Alkalität-, Mn- und



Abb. 29: Sauerstoff- und Nitratprofile die in den Ablagerungen des nördlich der Filchner-Rinne gelegenen Kontinentalhanges gemessen wurden. Die eingezeichnete Kurve bildet die Ergebnisse der Modellberechnungen ab, die entsprechenden Parameter sind in Kap. 9 zusammengefaßt. Der an PS1613 unterhalb von ca. 2 cm gemessene Anstieg der O<sub>2</sub>-Konzentration wird auf die Probenahme zurückgeführt.

Si-Konzentrationen des Porenwassers abbilden müßte (Kap. 8.2, 8.3 u. 8.5). Im Bereich von PS1607 ist der Sauerstoff nach ca. 20 cm verbraucht. Die Denitrifizierung führt nach ca. 30-40 cm zur vollständigen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>Zehrung (Abb. 29). Im westlichen Teil des Profiles (PS1605) beträgt die Sauerstoffeindringtiefe ca. 5-10 cm. Die Denitrifizierung führt hier innerhalb der Beprobungstiefe zum vollständigen Nitratabbau (Abb. 29). Ein weiterer Beprobungspunkt in diesem Bereich ist die in einer Wassertiefe von 2933 m gelegene Station PS1606. Die durchgeführten O<sub>2</sub>-Messungen ergeben in einer Sedimenttiefe von 17 cm Sauerstoffkonzentration von >100  $\mu$ M. In Verbindung mit dem geradlinigen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Profil deuten diese Messungen auf Sauerstoffeindringtiefen von >1 m (Abb. 30).



Abb. 30: Gemessene und modellierte (eingezeichnete Kurve) Sauerstoff- und Nitratprofile aus dem Bereich des nördlich der Filchner-Rinne gelegenen Kontinentalhanges

# <u>Tiefsee</u>

Aufgrund der niedrigen  $C_{org}$ -Flußraten übersteigt die Sauerstoffeindringtiefe in den pelagischen Sedimenten die mit dem MUC bzw. GKG erreichbare Beprobungstiefe (Abb. 31). Die O<sub>2</sub>-Konzentrationen, die in 20 cm Sedimenttiefe z.T. mehr als 100  $\mu$ M betragen, in Verbindung mit den flachen Sauerstoffgradienten und den nahezu geradlinigen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Profilen deuten an, daß die oxische Zone mehrere Meter mächtig ist (Abb. 31).


Abb. 31: Mit >40 cm sind die höchsten Sauerstoffeindringtiefen für die Sedimente des unteren Kontinentalhanges und der Tiefsee bestimmt worden. Die eingezeichnete Kurve bildet die Ergebnisse der Modellberechnung ab. Die entsprechenden Parameter sind in Kap. 9 zusammengefaßt.

¢

#### Bereich vor dem Filchner-Schelfeisrand

Vor dem Filchner-Schelfeis weisen die flachen  $NO_3^-$ -Gradienten an der Wasser/Sediment-Grenzfläche (Abb. 32, 33) auf geringe  $C_{org}$ -Flußraten hin. Sie resultieren aus den speziellen Eisverhältnissen, die in diesem Bereich über vermutlich mehrere Jahrzehnte die Primärproduktion im Oberflächenwasser einschränkten (Kap. 2). Wie die an PS1622 und PS1625 gemessenen  $O_2$ -Profile zeigen, umfaßt die oxische Zone zumindest die obersten 20-30 cm des Sedimentes (Abb. 32). Unterhalb von 2 cm verläuft das an PS1622 und PS1625 bestimmten  $O_2$ -Profile nahezu linear. Da die  $O_2$ -Messung sofort nach dem Einholen des Gerätes erfolgte, ist dieser Verlauf nicht auf die Diffusion von  $O_2$  zurückzuführen. An PS1625 weichen die, von der zeitlichen Konstanz des  $C_{org}$ -Eintrages ausgehenden Modellergebnisse beträchtlich von den gemessenen  $NO_3^-$ -Gradient daraufhin, daß abbaubarer organischer Kohlenstof in einer Sedimenttiefe von



Abb. 32: Die hohen Sauerstoffeindringtiefen im Bereich vor dem Filchner-Schelfeis entsprechen denen der Tiefsee. Die Ergebnisse der Modellberechnung (durchgezogene Linie) sind in Kap. 9 zusammengefaßt.

>30 cm vorhanden ist. In Verbindung mit den speziellen Eisverhältnissen weisen diese Messungen daraufhin, daß der C<sub>org</sub>-Eintrag in diesem Bereich deutlichen zeitlichen Schwankungen unterlegen war. Sie könnten z.B. mit dem Abbrechen größerer Schelfeisflächen (wie 1986) und einem damit verbundenen höheren C<sub>org</sub>-Eintrag zusammenhängen.



Abb. 33: Nitratprofile in den Sedimenten vor dem Filchner-Schelfeis (PS1619, PS1620) und im nördlichen Teil der Filchner-Rinne (PS1626)

# 8.2 Ergebnisse der pH- und Alkalitätsbestimmungen und Berechnung von Kalzit-Sättigungsindizes

Untersuchungen von MURRAY et al. (1980), EMERSON et al. (1982) und ARCHER et al. (1989) zeigen den bereits ab ca. 1000 m Wassertiefe beobachtbaren Einfluß der Druckentlastung, der während des Einholens des Gerätes zu irreversiblen Veränderungen der Alkalität führt. Aufgrund dieses nicht quantifizierbaren Druckeffektes werden die Alkalitäts- und pH-Werte, die in Sedimenten aus Wassertiefen von mehr als 1200 m gemessen wurden (Anhang A.2.1), nicht dargestellt.

In den Schelfsedimenten der Stationen PS1609 und PS1611 führt der mikrobielle Abbau von  $C_{org}$  in der oxischen Zone zu einer Abnahme des pH-Wertes auf Werte von ca. 7,5. Der Alkalitätsanstieg deutet auf eine Lösung von Kalzit in der oberflächennahen Zone des Sedimentes hin. Aufgrund der intensiven Denitrifikation (Abb. 24) ist anzunehmen, daß die Sulfatreduktionszone bereits in einer Sedimenttiefe von ca. 10-15 cm beginnt. Mit der Sulfatzehrung ist die Erhöhung der Alkalität verbunden, die zu einer Diffusion von  $CO_3^{2^-}$  und  $HCO_3$  in den suboxischen Bereich führt und neben der Kalzitlösung zum Alkalitätsanstieg beiträgt. Desweiteren kann es als Folge möglicher Kalzitfällung zur Abnahme der Ca<sup>2+</sup>-Konzentration in der anoxischen Zone führen. In den Schelfsedimenten wurden Kalzit-Sättigungsindizes nicht berechnet, weil die Ca<sup>2+</sup>-Konzentration des Porenwassers nicht bestimmt wurden.



Abb. 34: Alkalität- und pH-Profile in den Schelfablagerungen von PS1611 und PS1609. Die Pfeile markieren die Bodenwasserkonzentration. Der intensive mikrobielle  $C_{org}$ -Abbau (Abb. 24) führt in diesen Sedimenten zur deutlichen Abnahme der pH-Werte und im oberflächennahen Sedimentbereich vermutlich zur Kalzitlösung.

Vor dem Filchner-Schelfeis sind die Änderungen der pH- und Alkalitätswerte im Vergleich zu den Schelfablagerungen gering (Abb. 35). Ausgehend von gemessenen Alkalitäts- und pH-Daten wurde die CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration des Bodenbzw. Porenwassers mit den stöchiometrischen Dissoziationskonstanten von MEHRBACH et al. (1973) berechnet. Der Einfluß von Borsäure auf die gemessene Alkalität wurde mit der stöchiometrischen Konstante von LYMAN (in STUMM & MORGAN, 1981) korrigiert. Die Druckkorrektur des pH-Wertes erfolgte mit der von CULBERSON & PYTKOWICZ (1968, in STUMM & MORGAN, 1981) bestimmten Relation. Die Sättigungsindizes von Kalzit wurden mit dem stöchiometrischen Kalzit-Löslichkeitsprodukt von INGLE (1975) ermittelt. Hierfür wurde die Ca<sup>2+</sup>-Konzentration des Porenwassers der Meerwasserkonzentration gleichgesetzt. Abweichungen der Ca<sup>2+</sup>-Konzentration des Porenwassers von der des Meerwassers können in diesen Proben vernachlässigt werden, da eine Alkalitätsänderung von <0,5 meq/l (PS1625, Abb. 35), auch wenn sie vollständig aus der Kalzitlösung resultieren würde, eine Änderung der Ca<sup>2+</sup>-Konzentration von weniger als 1 % zur Folge hat. Der Tiefenverlauf der errechneten Sättigungsindizes deutet auf eine potentielle Kalzitfällung innerhalb der obersten 5 cm des Sedimentes. Unterhalb dieses Bereiches ist Kalzit im Gleichgewicht mit der Porenlösung. Dies ist ein Indiz für eine durch den C<sub>org</sub>-Abbau bedingte Kalzitlösung.



Abb. 35: Gemessene pH- und Alkalitätswerte in den Ablagerungen vor dem Filchner-Schelfeis und die daraus berechneten Sättigungsindizes (SI) von Kalzit. Die SI zeigen, daß an PS1620 u. PS1622 Kalzit nach ca. 5 cm im Gleichgewicht mit der Porenlösung ist. Dies deutet auf eine durch den mikrobielen C<sub>org</sub>-Abbau bedingte Kalzitlösung. Welche Prozesse das SI-Profil an PS1625 verursachen, läßt sich anhand der durchgeführten Untersuchen nicht klären.

## 8.3 Ergebnisse der Mn - Analysen

Im oxischen Bereich liegen die Mangankonzentrationen der Porenwässer unterhalb der Nachweisgrenze. Mit dem Übergang von oxischen zu suboxischen Redoxbedingungen erfolgt im Sediment die Mobilisierung von Manganoxiden und - hydroxiden. Dies zeigt sich in den Sedimenten der Stationen PS1595, PS1609 und PS1613, in denen die Mn-Konzentrationen unterhalb der Sauerstoffeindringtiefe  $(Z_n)$  nahezu linear mit der Sedimenttiefe ansteigen (Abb. 36).



Abb. 36: Mn-Porenwasserprofile der Stationen PS1611 (0-60  $\mu$ M), PS1609, PS1595, PS1613, PS1605, PS1587 (0-10  $\mu$ M). Die Pfeile markieren die Bodenwasserkonzentration. Sofern O<sub>2</sub>-Messungen an diesen Stationen erfolgten, ist die Sauerstoffeindringtiefe (Zn) eingetragen. Unterhalb der oxischen Zone steigt die Mn-Konzentration an. Dabei wird der jeweilige Anstieg von der Verfügbarkeit an Manganoxiden- und -hydroxiden und dem mikrobiellen C<sub>org</sub>-Abbau in der suboxischen Zone bestimmt. Die Diffusion von gelöstem Mn kann zu diagenetischen Mangananreicherungen im Bereich der Sauerstoffeindringtiefe führen. In den pelagischen Sedimenten (PS1587) ist kein Anstieg der Mn-Konzentration zu verzeichnen.

Entsprechend dem Konzentrationsgradienten diffundiert gelöstes Mn nach oben und wird im Bereich der Sauerstoffeindringtiefe gefällt. Zu den Vorrausetzungen für die Bildung diagenetischer, an der Färbung des Sedimentes erkenntlicher Mn-Anreicherungen gehört die ausreichende Verfügbarkeit von mobilisierbarem, partikulärem Mangan in der suboxischen Zone und die Konstanz der Sauerstoffeindringtiefe. Verschiebungen der Sauerstoffeindringtiefe z.B. als Folge von Änderungen in der C<sub>org</sub>-Akkumulation können sich daher als geschichtete Abfolgen diagenetischer Mn-Anreicherungen abbilden (Kap. 13).

### 8.4 Ergebnisse der Fluorid-Messungen

Obwohl die gemessenen Fluoridkonzentrationen eine geringe Variationsbreite zeigen und nur geringfügig von der Meerwasserkonzentration, ca. 69  $\mu$ M, abweichen, ist in einigen F-Profilen eine tendenzielle Konzentrationsabnahme mit der Sedimenttiefe zu beobachten (Abb. 37). Von FROELICH et al. (1983) wird der in Sedimenten vor Peru beobachtete Rückgang der F-Konzentration durch die authigene Bildung von Fluorapatiten erklärt. Ob dies auch für die Sedimente des Weddellmeeres zutrifft, kann in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Vom beschriebenem tendenziellen Verlauf der F-Profile weicht das an Station PS1595 gemessene Profil ab. Hier steigt die F-Konzentration innerhalb der obersten 5 cm des Sedimentes auf 85  $\mu$ M an (Abb. 37). Solche Veränderungen in den Fluoridkonzentrationen des Porenwassers, wurden von SUESS (1981) in Auftriebsgebieten vor Peru gemessen und mit der Lösung von Fischknochenapatit erklärt.

In dieser Arbeit dient die quantitative Fluoridbestimmung zur Berechnung der Speziesverteilung von gelöstem Aluminium in Porenwässern (Kap. 13). Die Frage, welche Mineralstabilitäten das geochemische Verhalten von Fluorid im Porenwasser bestimmen, wird nachfolgend nicht diskutiert.



Abb. 37: Tiefenverteilung von Fluorid im Porenwasser. Mit Ausnahme von PS1595 weichen die F-Konzentrationen kaum von der Meerwasserkonzentration ab. Die geringfügige Abnahme der F-Konzentration mit zunehmender Sedimenttiefe könnte auf die autochtone Bildung von z.B. Fluor-Apatiten zurückzuführen sein (FROELICH et al., 1983). Die Bodenwasserkonzentration ist mit einem Pfeil markiert.

# 8.5 Konzentration von Al und Si im Porenwasser und von \*Opal im Sediment

Trotz der Bedeutung von gelöstem Aluminium für die Untersuchung diagenetischer Mineralreaktionen wurden aufgrund analytischer Probleme bisher nur wenige Al-Porenwasserprofile bestimmt. Der Großteil der publizierten Daten ist in den Arbeiten von MACKIN & ALLER (1984 a,b; 1986) und MACKIN (1986), die Al-Profile in Schelf- und Flachwassersedimenten untersuchten und STOFFYN-EGLI (1982, 1983), die Al-Konzentrationen in Porenwässern pelagischer Sedimente bestimmte, zu finden.

Bedingt durch die hohe Löslichkeit des Opals und seine Reaktionsraten hat die Opallösung einen beträchtlichen Einfluß auf die Si-Konzentration und vermutlich auch auf die Al-Konzentration des Porenwassers (Kap. 4). Aus diesem Grund werden die gemessenen Al- und Si-Profile zusammen mit den \*Opalprofilen dargestellt und entsprechend der horizontalen \*Opalverteilung (Kap. 7.1) in Schelf-, Kontinentalhang- und Tiefsee-Profile sowie in die vor dem Filchner-Schelfeis gemessenen Profile gegliedert. Mit dem Übergang von oxischen zu suboxischen Bedingungen ist die Mobilisierung von z.B. Manganoxiden und -hydroxiden verbunden, die an Opalpartikel angelagert sind und dessen Lösung beeinflussen können. Aus diesem Grunde wurden, bei Stationen an denen ebenfalls O<sub>2</sub>-Messungen erfolgten (Kap. 8.1.2), die Sauerstoffeindringtiefe ( $Z_n$ ) im Si-Profil markiert.

In den untersuchten Sedimenten des Weddellmeeres steigt die Al-Konzentration bereits im obersten Zentimeter des Sedimentes deutlich an und liegt oberhalb der zu erwartenden Bodenwasser-Konzentration, die vermutlich <3 nM beträgt (frdl. pers. Mittl. Van BENNEKOM). Dieser Konzentrationsanstieg resultiert aus der raschen Al-Freisetzung, die z.B. mit Mineralreaktionen oder der Freisetzung von komplexiertem AI in Verbindung steht (Kap. 13). Im Vergleich zu den "typischen" Si-Profilen, die in zahlreichen Meeresgebieten bestimmt wurden (vgl. HURD, 1973; SAYLES, 1981) und innerhalb der obersten ca. 5 cm des Profiles die jeweiligen Maximalkonzentration erreichen und anschließend nur geringe Konzentrationsänderungen aufweisen, zeigen die Al-Profile keinen einheitlichen Profilverlauf. Bei einem Teil der Al-Profile bleibt die Konzentration innerhalb der beprobten Sedimenttiefe nahezu konstant (PS1596, Abb. 40; PS1635, PS1587, Abb. 42). Ein deutliches Konzentrationsmaximum und eine anschließende Abnahme der Al-Konzentration mit zunehmender Sedimenttiefe zeigen die an PS1607, PS1605 (Abb. 41) und PS1619 bestimmten Profile. Im Gegensatz dazu weist das an PS1639 gemessene Al-Porenwasserprofil in einer Sedimenttiefe von ca. 5 cm ein Minimum auf (Abb. 39). Diese unterschiedlichen Verläufe der Al-Profile, wie sie auch von STOF-FYN-EGLI (1982) in pelagischen und hemipelagischen Sedimenten gemessen wurden, resultieren aus den Änderungen der Prozesse, die die Al-Konzentration des Porenwassers kontrollieren. Inwieweit eine Relation zwischen den Al-, Si- und \*Opalprofilen besteht, wird in Kap. 13 diskutiert.

Ein Merkmal zahlreicher Si-Profile ist die Abnahme der Si-Konzentration unterhalb des, in einer Sedimenttiefe von 3-10 cm gelegenen, Konzentrationsmaximums. Beispiele hierfür sind die in den Porenwässern der Schelfablagerungen gemessenen Si-Konzentrationen, die in den obersten 3-6 cm des Sedimentes auf 400-600 µM ansteigen (Abb. 38). An PS1609 und PS1611 ist unterhalb des Konzentrationsmaximums eine deutliche Konzentrationsabnahme zu beobachten, wobei der in das Sediment gerichtete Konzentrationsgradient auf Änderungen der das Si-Profil kontrollierenden Parameter bzw. Reaktionen deutet (Kap. 13). Wie die gemessenen \*Opal-Profile belegen hängt diese Konzentrationsabnahme nicht mit einer vollständigen Lösung von Opal zusammen (Abb. 38).



Abb. 38: Tiefenverteilung von \*Opal und der Si- und Al-Konzentration des Poren- und Bodenwasser (markiert als Pfeil) in Schelfsedimenten. Sofern die Sauerstoffeindringtiefe (Zn) gemessen wurde, ist sie in den Si-Profilen eingetragen. Unterhalb der Si-Maximalkonzentration ist bei PS1611 und PS1609 eine deutliche Abnahme der Si-Konzentration zu beobachten, die nicht mit dem \*Opalgehalt korreliert.

Si-Konzentrationen bis zu 600  $\mu$ M sind ebenfalls in den Ablagerungen des Kontinentalhanges aus dem Bereich von Kapp Norvegia (Abb. 39), nördlich von Halley Bay (Abb. 40) und nördlich der Filchner-Rinne gemessen worden (Abb. 41). Diese Si- und \*Opalprofile zeigen bereits, daß die maximale Si-Konzentration des Porenwassers nicht mit dem \*Opalgehalt des Sedimentes korreliert (Kap. 13). Unterhalb des Konzentrationsmaximums ist auch in diesen Porenwasserprofilen eine Abnahme der Si-Konzentration zu beobachten. Auch in diesen Ablagerungen liegt das Si-Maximum innerhalb der oxischen Zone des Sedimentes. Diese deutet nicht auf einen mit dem Übergang von oxischen zu suboxischen Redoxbedingungen verbundenen Anstieg der Si-Freisetzung bzw. Opal-Lösungsrate hin.



Abb. 39: Tiefenverteilung von \*Opal und der Si-Konzentration des Poren- und Bodenwasser (markiert als Pfeil) am Kontinentalhang vor Kapp Norvegia. Sofern die Sauerstoffeindringtiefe (Zn) gemessen wurde, ist sie in den Si-Profilen eingetragen.



Abb. 40: Tiefenverteilung von \*Opal und der Si-Konzentration des Poren- und Bodenwassers am Kontinentalhang nördlich von Halley Bay. Diese Profile deuten bereits an, daß keine Beziehung zwischen der Si- und \*Opal-Konzentration besteht. Sofern die Sauerstoffeindringtiefe (Zn) gemessen wurde, ist sie in den Si-Profilen eingetragen.



Abb. 41: Tiefenverteilung von \*Opal und der Si-Konzentration des Poren- und Bodenwassers am Kontinentalhang nördlich der Filchner-Rinne. Sofern die Sauerstoffeindringtiefe (Zn) gemessen wurde, ist sie in den Si-Profilen eingetragen.

Generell sind die niedrigsten Si-Konzentrationen in den Ablagerungen des unteren Kontinentalhanges und aus der Tiefsee gemessen worden. Innerhalb der beprobten Sedimenttiefen betragen sie maximal 160-300  $\mu$ M. Im Profilverlauf nimmt die Si-Konzentration mit der Sedimenttiefe zu und bleibt ab ca. 20-30 cm nahezu konstant, ein ausgeprägtes Konzentrationsmaximum ist nicht zu beobachten (Abb. 42).



Abb. 42: Geringe Si- und \*Opalgehalte, mit Ausnahme von PS1587, sind in den Sedimenten des unteren Kontinentalhanges und der Tiefsee festzustellen. Sofern die Sauerstoffeindringtiefe (Zn) gemessen wurde, ist sie in den Si-Profilen eingetragen.

Geringe \*Opal und Si-Konzentrationen sind ebenfalls in den bis 1986 unter dem Filchner-Schelfeis gelegenen Sedimenten gemessen worden (Abb. 43). Im Unterschied zu den Tiefseesedimenten, ist unterhalb der maximalen Si-Konzentration ein Rückgang der Konzentration in diesen Profilen zu verzeichnen (Abb. 43).



Abb. 43: Bereits die  $O_2$ - und  $NO_3$ -Profilen (Abb. 32, 33) verdeutlichen die Übereinstimmung zwischen den bis 1986 langjährig unter dem Filchner-Schelfeis gelegenen Sedimenten und denen der Tiefsee. Dies zeigen auch die hier dargestellten \*Opal- und Si-Konzentrationen aus den Ablagerungen der südlichen Filchner-Rinne. Sofern die Sauerstoffeindringtiefe (Zn) gemessen wurde, ist sie in den Si-Profilen eingetragen.

# 9 Modellierung von Nitrifikations- und Denitrifikationsraten sowie von C<sub>org</sub>-Abbauraten

VANDERBORGHT & BILLEN (1975), JAHNKE et al. (1982 a) und GOLOWAY & BENDER (1982) entwickelten Modelle, mit denen anhand gemessener  $NO_3^-$ -Profile die Nitrifikations-, Denitrifikations- und  $C_{org}$ -Abbauraten berechnet werden können. Das auf dem Ansatz von VANDERBORGHT & BILLEN (1975) basierende Modell von JAHNKE et al. (1982 a) beschreibt den  $C_{org}$ -Abbau in der oxischen Zone mit einer Reaktion nullter Ordnung. Die Denitrifizierung wird als Reaktion erster Ordnung betrachtet (Tab. 9).

$$\begin{split} \frac{dO_2}{dt} &= \frac{d}{d z} \left( \frac{D_{02}}{f} \frac{dO_2}{dz} \right) - k_{n1} & 0 < z \le z_{n1} \\ \frac{dNO_3}{dt} &= \frac{d}{d z} \left( \frac{D_{NO3}}{f} \frac{dNO_3}{dz} \right) + k_{n1} \\ \frac{dO_2}{dt} &= \frac{d}{d z} \left( \frac{D_{02}}{f} \frac{dO_2}{dz} \right) - k_n & z_{n1} < z \le z_n \\ \frac{dNO_3}{dt} &= \frac{d}{d z} \left( \frac{D_{NO3}}{f} \frac{dNO_3}{dz} \right) + k_n \\ \frac{dNO_3}{dt} &= \frac{d}{d z} \left( \frac{D_{NO3}}{f} \frac{dNO_3}{dz} \right) - k_d NO_3 & z > z_n \end{split}$$

obere Randbedingung :  $O_2 = O_2$  (Bodenwasser)  $NO_3^- = NO_3^-$  (Bodenwasser)

untere Randbedingung : 
$$\frac{dO_2}{dz} = 0$$
$$\frac{dNO_3}{dz} = \left(NO_3^{-}_{(z=z_{max})} - NO_3^{-}_{(z=z_{max}-2h)}\right) / 2h$$
mit :
$$NO_3^{-} = NO_{3(n)}^{-} \exp\left[-\left\langle\frac{k_d}{D_{NO3}}\right\rangle^{1/2} \langle z - z_n\rangle\right]$$
wobei :
$$NO_{3(n)}^{-} = -\left\langle\frac{k_n}{2D_{NO3}}\right\rangle z_n^2 + Az_n + NO_3^{-}(Bw)$$

Tab. 9: Gleichungen zur Berechnung von Abbauraten

In dieser Arbeit werden die Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsraten sowie  $C_{org}$ -Abbauraten mit einer modifizierten Version des Modelles von JAHNKE et al. (1982 a) berechnet. In dieser Version wird die Tiefenabhängigkeit der Porosität und des Formationsfaktors berücksichtigt und ein oberflächennaher Bereich mit erhöhten Abbauraten ist definierbar, der dem gesteigerten  $C_{org}$ -Abbau im Bereich der Sedimentoberfläche berücksichtigt (Kap. 9). Durch die Einbeziehung dieser Parameter ist eine analytische Lösung nicht gegeben. Daher erfolgte die Lösung des Gleichungssystem (Tab. 9) mit dem in Kap.12 beschriebenem numerischen Verfahren. Um die Zahl der Iterationen klein zu halten, wird bei der numerischen Berechnung des NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Profiles die untere Randbedingung aus der analytischen Lösung von JAHNKE et al. (1982 a) bestimmt (Tab.9).

Die in der oxischen Zone abgebaute Menge an organischem Kohlenstoff läßt sich aus den Abbauraten und der Sauerstoffeindringtiefe berechnen :

$$C_{ox} = \gamma_2 \gamma_1 \sum_{j=1}^{j^*h = z_n} k_{nj} h$$
(17)

Die Menge an  $C_{org}$ , die in der suboxischen Zone abgebaut wird, entspricht dem Fluß von  $NO_3^-$  aus der Nitrifizierungszone in den Bereich der Denitrifizierung (JAHNKE et al.,1982 a):

$$C_{NO3} = \gamma_3 NO_{3 n} (D_{NO3} k_d)^{0,5}$$
(18)

j	: 1 n, n= Maximale Zahl der Zellen
h	: Zellgröße bei der numerischen Berechnung
k <sub>nj</sub>	: Nitrifizierungsrate im Sedimentbereich j
k <sub>d</sub>	: Denitrifizierungsrate
Zn	: Sauerstoffeindringtiefe
$\gamma_1$	: O <sub>2</sub> /N Verhältnis beim oxischen C <sub>org</sub> -Abbau (138/16)
$\gamma_2$	: C/O <sub>2</sub> Verhältnis beim oxischen C <sub>org</sub> -Abbau (106/138)
γ3	: C/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Verhältnis beim suboxischen C <sub>org</sub> -Abbau (106/94,4)

Ausgehend von den gemessenen  $O_2$ - und  $NO_3$ <sup>-</sup>-Konzentrationen des Boden- bzw. Porenwassers, der Sauerstoffeindringtiefe und der Formationsfaktorwerte wurden mit dem beschriebenen Modell die Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsraten ermittelt. Hierfür wurden diese Raten so variiert, daß die errechneten Porenwasserprofile den gemessenen Nitratdaten entsprechen (Kap.8.1.2).

Der diffusive Transport von NO3<sup>-</sup> durch die Wasser/Sediment-Grenzfläche wurde bei Zellgrößen von 1-5 mm aus den Modellresultaten berechnet. Die ermittelten Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsraten sowie die pro Zeiteinheit in der oxischen Zone (Corg-O2) bzw. in der Nitrifizierungzone (Corg-NO3-) abgebaute Menge an Corg sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Station	Tiefe	O <sub>2 (Bw)</sub> a	NO <sup>-</sup> 3(Bw) <sup>b</sup>	Zn <sup>c</sup>	Z <sub>n1</sub> d	k <sub>n1</sub> e	k <sub>n</sub> f	k <sub>d</sub> g	Corg-O <sub>2</sub> Corg-NO <sub>3</sub>	
. <u></u>	m	μΜ	μΜ	cm	cm	mol s <sup>-1</sup>	mol s <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>	mmol C	m <sup>-2</sup> -1 h
PS1611	422	326,0	26,3	1,2			3,5E-13	5,2E-07	87,7	3,2
PS1637	444	331,0	24,1	1,8			2,3E-13	8,2E-07	86,5	4,1
PS1622	1097	325,9	24,1	>40	1,0	1,0E-14	5,0E-17		2,6	
PS1625	1178	327,8	23,5	>40	2	5,0E-14	1,0E-16		21.8	
PS1595	1185	235,0	22,9	3,0	1,0	1,0E-13	2,0E-14	7,9E-07	29,2	1,3
PS1613	1542	321,7	24,9	1,7			1,4E-13	1,5E-07	49,7	1,6
PS1639	1566	219,2	23,7	7,0	1,0	8,0E-14	7,0E-15	3,0E-07	10,2	
PS1607	1598	242,9	26,3	28,0	2,0	4,0E-14	3,0E-16	1,0E-07	18.3	0,3
PS1605	1671	224,5	23,4	8,0	1,2	9,8E-14	4,2E-15	5,0E-08	28,0	0,5
PS1645	1905	219,2	23,7	4,5	1,5	9,0E-14	1,2E-15	8,0E-08	28,9	1,12
PS1596	2494	237,9	25,5	7,7	1,1	3,0E-13	1,5E-15	2,0E-08	71,0	0,3
PS1599	2482	237,9	22,4	8,0	1,1	2,5E-13	3,0E-16	1,0E-08	57,8	0,1
PS1606	2932	307,7	26,1	>40	1,2	7,0E-14	1,5E-16		18,7	
PS1636	3764	251,7	26,2	>40	1,2	4,0E-14	2,0E-17		10,4	
PS1635	3958	251,7	23,2	>40	1,2	4,0E-14	1,5E-17		10,3	
PS1587	4707	259,1	28,3	>40	1,2	4,0E-14	1,5E-17		10,3	
		-								

a :

O<sub>2</sub> - Konzentration des Bodenwassers NO<sub>3</sub>-- Konzentration des Bodenwassers b :

Sauerstoffeindringtiefe c:

- Barelstonenhamgare Bereich an der Sediment/Wasser-Grenzfläche mit höherer Nitrifikationsrate Nitrifizierungsrate im Tiefenbereich  $Z_{n1} \le z$ Nitrifizierungsrate im Tiefenbereich  $Z_{n1} < z \le Z_n$ d :
- e :
- f :
- Denitrifizierungsrate Menge an C<sub>org</sub> die in der oxischen (C<sub>org</sub>-O<sub>2</sub>) Zone bzw., durch die Denitrifikation (C<sub>org</sub>-NO<sub>3</sub><sup>-)</sup> abgebaut wird g: h;

Tab. 10: Abbauraten und Abbaumengen die mit dem in Kap.9 beschriebenen Modell berechnet wurden, Diese Parameter wurden nur dem in Rap.) beschnebenen Modeln berechnet wurden, Diese Parameter wurden nur für Sedimente bestimmt, an denen Sauerstoffmessungen durchgeführt wurden. In den Schelfsedimenten sind die abgebauten C<sub>org</sub>-Mengen am höchsten. In den Sedimenten vor Halley Bay (PS1595, PS1596, PS1599) ist im Vergleich zu Sedimenten ähnlicher Wassertiefen ein intensiver C<sub>org</sub>-Abbau festzustellen.

## 10 Berechnung der Corg- und Opal-Flußraten

Aufgrund der hohen vertikalen Auflösung mit der Sauerstoffprofile im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläch gemessenen werden können (Abb. 23) ist der O<sub>2</sub>-Gradient der geeignteste Parameter um den Eintrag von C<sub>org</sub>- ins Sediment zu berechnen. Wegen der Probleme, die mit der Verwendung von Sauerstoff-Minielektroden zur Bestimmung von O<sub>2</sub>-Gradienten verbunden sind (Kap. 5.2.5), wurden die gemessen Sauerstoffdaten nicht zur Berechnung des C<sub>org</sub>-Flusses herangezogen, sondern aus dem Nitratgradienten berechnet. Der diffusive Fluß von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durch die Wasser/Sediment-Grenzfläche gibt einen minimalen Schätzwert für den Eintrag an abbaubarem C<sub>org</sub> in das Sediment :

$$F_{\text{Corg}} = (106/16) \ \frac{D_{\text{NO3}}}{f} \left[ \frac{d\text{NO3}}{dz} \right]_{z=0}$$
(19)

Der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gradient an der Wasser/Sediment-Grenzfläche wurde aus der Modellierung des NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Profiles (Kap. 9) bestimmt. Der Gradient wird folglich nicht aus diskreten Meßwerten errechnet, sondern der gesamte Profilverlauf wird bei der Quantifizierung des diffusiven NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Transportes berücksichtigt.

In erster Näherung kann der Opalfluß aus dem diffusiven Transport von Si durch die Wasser/Sediment-Grenzfläche und der im Sediment überlieferten \*Opalmenge abgeschätzt werden:

$$F_{\text{Opal}} = 66 \frac{D_{\text{Si}} \, d\text{Si}}{f \, dz} + \omega \, \sigma \, (1 - \phi) \, \text{Opal}_{\text{burial}}$$
(20)

Die Abschätzung der im Sediment überlieferten \*Opalmenge, erfolgt aus dem \*Opalgehalt des unterhalb des Si-Maximums des Porenwassers gelegenen zentimeterstarken Sedimentsegmentes, da in diesem Bereich die Opallösung vermutlich weitgehend abgeschlossen ist. Da gemessene Sedimentationsraten bislang nicht vorliegen, wurden Minimal- bzw. Maximalwerte angenommen, um die mögliche Spannbreite der Opaleinbettung abzuschätzen. Aus der Bilanzierung der errechneten Opalfreisetzungsrate und der eingebetteten \*Opalmenge läßt sich der relative Anteil, der aufgrund der Opallösung in das Bodenwasser rückgeführt wird, bestimmen:

$$\% \text{Opal}_{\text{Lösung}} = \text{Si}_{\text{Flux}} / (\text{Si}_{\text{Flux}} + \omega \sigma (1-\phi) \text{Opal}_{\text{burial}})$$
(21)

Der Gradient der Si-Konzentrationen wurde aus der Differenz zwischen der Bodenwasserkonzentration und der des obersten Porenwasserhorizontes errechnet. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da z.B. der Modellansatz von HURD (1973), in dem das Si-Profil durch die Verknüpfung des diffusiven Transportes und einer Si-Freisetzungsreaktion 1. Ordnung beschrieben wird, die gemessen Si-Profile, speziell die Si-Konsumtion unterhalb des Si-Maximums, nicht ausreichend beschreibt. Die berechneten Flußraten und die relativen Mengen, die in das Bodenwasser rückgeführt werden, sind nachfolgend zusammengefaßt (Tab. 11).

Station	Tiefe	Si <sub>Bw</sub> <sup>a</sup>	Si <sub>Pw</sub> <sup>b</sup>	Si-Fluß <sup>c</sup>	Opalfluß <sup>d</sup>	*Opal e	$\omega^{f}$	Opalrecy <sup>g</sup>	NO3 <sup>-</sup> -, <sup>1</sup>	<sup>1</sup> C-Fluß <sup>i</sup>
	m	μΜ	μМ	mol m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	g m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	oberfl.	cm/ka	%	mmol m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	
PS1611	419	67,1	276,8	249,3	16,7	0,2	10 - 0,5	98 - 100	87,5	579,7
PS1637	444	65,9	292,3	437,9	29,3		10 - 0,5		112,6	746,0
PS1609	423	67	313,8	343,4	23,0	0,8	10 - 0,5	94 - 100		
PS1593	560	71	288,6	161,9	10,8	2,5	10 - 0,5	68 - 98		
PS1626	603	67,4	334,4	582,4	39,0	1,9	10 - 0,5	90 - 99		
PS1620	1094	62,8	109,8	85,5	5,7	0,4	2 - 0,5	97 - 99		
PS1622	1104	65,5	104,5	70,9	4,8	0,1	2 - 0,5	99 - 100	3,1	20,5
PS1619	1167	66	174,5	171,5	11,5	0,3	2 - 0,5	99 - 100		
PS1625	1170	67,2	148,6	164,0	11,0	1,6	2 - 0,5	94 - 98	16,2	107,3
PS1595	1185	64,2	495,8	660,8	44,3	2,2	2 - 0,5	98 - 100	32,1	212,7
PS1613	1541	70,7	117,2	24,1	1,6	0	2 - 0,5	100		
PS1639	1567	67,1	442,9	776,0	52,0	5,7	2 - 0,5	95 - 99	21,4	141,2
PS1607	1598								12,7	84,1
PS1605	1671	68,6	313,8	499,2	33,4	3,2	2 - 0,5	96 - 99	36,2	239,8
PS1645	1905								36,3	240,5
PS1638	2333	127,4	250,2	295,7	19,8	4,5	2 - 0,1	90 - 99		
PS1591	2402	90,3	291,6	426,3	28,6	3,2	2 - 0,1	95 - 100		
PS1596	2467	76,3	373,5	679,0	45,5	5,2	2 - 0,1	95 - 100	91,2	604,2
PS1599	2482	49,7	254,4	505,4	33,9	2,6	2 - 0,1	96 - 100	75,0	496,9
PS1606	2933	78,8	138,8	133,4	8,9	1,5	2 - 0,1	93 - 100	23,2	153,7
PS1636	3767	97,6	143,1	98,9	6,6	0,7	2 - 0,1	95 - 100	6,7	44,4
PS1635	3957	90,8	114,5	50,4	3,4	1,6	2 - 0,1	83 - 99	6,8	45,1
PS1587	4707	88,0	179,3	225,4	15,1	6,7	2 - 0,1	82 - 99	8,5	56,3

a : Si-Konzentration des Bodenwassers

b: Si-Konzentration der obersten Porenwasserprobe

c : diffusiver Si-Fluß

d : aus Si-Fluß berechneter Opal-Fluß

e : Opalgehalt des unterhalb des Si-Maximums gelegenen Sedimentsegmentes

f : Spannbreite der vermuteten Sedimentationsrate

g : %-Anteil der gelösten und in das Bodenwasser rückgeführten Opalmenge bezogen auf die Summe aus d + e, die gelöst und ins Bodenwasser rückgeführt wird

h : diffusiver Nitratfluß, berechnet aus der Modellierung des O<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub>--Profiles

i : aus dem NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Fluß berechnete C<sub>org</sub>-Menge die sedimentiert werden muß um zumindest den NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gradienten zu kompensieren

**Tab. 11:**  $C_{org}$  und Opal-Flußraten, die aus dem diffusiven Transport von NO<sub>3</sub> und Opal durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche berechnet wurden. Da gemessene Sedimentationsraten nicht zur Verfügung stehen wurde eine Spannbreite dieses Wertes als Grundlage für die Abschätzung des im Sediment gelösten Opalanteils gewählt.

# 11 Diskussion der Abbau- und Flußraten von C<sub>org</sub> und \*Opal sowie deren regionale Verteilung

## 11.1 Vorbedingungen für die Modellierung von Abbauraten

Zu den Vorbedingungen für die Anwendbarkeit des beschriebenen diagenetischen Modelles (Kap. 9) zählen, daß das betrachtete System sich im stationären Zustand befindet, Änderungen im C:N-Verhältnis der organischen Substanz vernachlässigbar sind und die gewählte Reaktionskinetik den tatsächlich ablaufenden Abbauprozessen entspricht. Diese Vorbedingungen werden nachfolgend betrachtet.

## Stationärer Zustand

Bezogen auf die zu erwartenden Sedimentationsraten von <10 cm/1000 a sind die diffusiven Transportprozesse und die Kinetik des  $C_{org}$ -Abbaues ausreichend schnell und daher die Vorrausetzung eines stationären Zustandes, in dem der Chemismus des Porenwassersystems keinen zeitlichen Änderungen unterliegt, plausibel (LERMAN, 1977). Die Saisonalität der Primärproduktion hat, zumindest in den hemipelagischen und pelagischen Sedimenten, einen vernachlässigbaren Einfluß auf die O<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Porenwasserprofile (MARTIN & BENDER, 1988) und schränkt die Annahme stationärer Bedingungen nicht ein.

Nicht-stationäre Bedingungen sowohl in der Zusammensetzung des Porenwassers als auch der Festsubstanz können durch Sedimentationsereignisse wie Turbidite verursacht werden (THOMSON et al., 1984; WILSON et al., 1985). Mit Ausnahme der bis 1986 langjährig vom Schelfeis überdeckten Stationen PS1622 und PS1625 (Abb. 32, Kap. 8.1.2) wurden keine Anzeichen für nicht-stationäre Bedingungen wie die Zyklizität von Redoxbedingungen (DeLANGE, 1986) in den untersuchten Sedimenten beobachtet.

## <u>C : N - Verhältnis</u>

Die Annahme eines dem Redfield-Verhältnis (Kap. 3.4) entsprechenden und während des frühdiagenetischen Abbaues unveränderten C:N-Verhältnisses des organischen Materials ist für die Quantifizierung von Abbauraten relevant. Aufgrund des unterschiedlichen C:N-Verhältnisses in terrigenen und marinen organischen Komponenten (MÜLLER, 1977) kann der Eintrag von terrigenem  $C_{org}$  ins Sediment zu Abweichungen des C:N-Verhältnisses vom Redfield-Verhältnis führen. Ein mengenmäßig bedeutender Eintrag terrigener organischer Komponenten in die Sedimente des östlichen und südlichen Weddellmeeres ist nicht zu erwarten und folglich ist dieser Einfluß auf das C:N-Verhältnis vernächlässigbar. Untersuchungen u.a. von SUESS (1977) und BALZER (1984) deuten an, daß beim frühdiagenetischen Abbau von  $C_{org}$  das C:N-Verhältnis in erster Näherung entsprechend dem Redfield-Verhältnis erhalten bleibt.

#### **Reaktionskinetik**

Bei der Modellierung des frühdiagenetischen C<sub>org</sub>-Abbaues (Kap. 9) wurde die Kinetik der Nitrifizierung und Denitrifizierung unabhängig von C<sub>org</sub>-Gehalt des Sedimentes beschrieben. Desweiteren werden mögliche Änderungen der Abbauraten mit zunehmender Sedimenttiefe nicht in dem Modell berücksichtigt.

Eine Abnahme der Abbauraten mit zunehmender Sedimenttiefe deuten Untersuchungen des Elektronen-Transfersystemes, Adenosin Triphosphat-Messungen bzw. Bakterienzählungen an (SMITH et al., 1987). Dabei sind im oberflächennahen Sedimentbereich, im Vergleich zu den darunterliegenden Sedimentschichten, erhöhte Umsatzraten meßbar. Dies dokumentiert sich im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche, aber auch in den steilen O<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -Gradienten (Kap. 8.1.2). Um diesen Befund bei der Berechnung von Abbau- und Flußraten zu berücksichtigen, läßt sich bei dem in dieser Arbeit erstellten Computerprogramm (Kap. 9) nach visueller Inspektion der Porenwasserprofile ein oberflächennaher Sedimentbereich mit erhöhten Umsatzraten definieren (Tab. 10). Diese Umsatzraten stehen in keiner Relation zur C<sub>org</sub>-Konzentration des Sedimentes und sind deshalb als Anpassungsparameter des Modelles zu betrachten.

Die Einbeziehung der gemessenen  $C_{org}$ -Konzentrationen in die Kinetik der Abbaureaktion bzw. einer kontinuierlichen Funktion zwischen Sedimenttiefe und Abbauraten (MIDDELBURG, 1989) führt zu keiner befriedigenden Anpassung der berechneten an die gemessenen Porenwasserkonzentrationen (die entsprechenden Ergebnisse sind in dieser Arbeit nicht dargestellt). Durch eine Aufteilung des sedimentären  $C_{org}$ -Gehaltes in Gruppen unterschiedlicher Reaktivitäten (Kap. 3.4) ließe sich die Anpassung verbessern. Dies erhöht jedoch die Zahl der zu bestimmenden Parameter, ohne die Qualität der Aussagen zu vergrößern. Dieser Aspekt wird in Kap. 13 näher betrachtet.

Trotz der genannten Vereinfachungen führt das beschriebene Modell (Kap. 9) zu einer guten Anpassung der modellierten an die gemessenen Porenwasserdaten und ermöglicht die Berechnung der Umsatzraten, mit denen organisches Material in den Sedimenten des Weddellmeeres abgebaut wird. Weiterhin bietet das Modell den Vorteil, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gradienten nicht anhand der Konzentrationsdifferenz diskreter Beprobungspunkte zu berechnen, sondern sie aus der Modellierung des gesamten NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Profiles abzuleiten. Mögliche Artefakte, die im oberflächennahen Sedimentbereich die NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration des Porenwassers beeinflussen könnten (BALZER, 1989), haben daher einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die berechneten NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Flußraten.

## 11.2 Porenwassergradienten zur Berechnung von Flußraten

Der den Meeresboden erreichende C<sub>org</sub>-Gesamtfluß wird teilweise an der Sedimentoberfläche ohne Beeinflussung der Porenwasserkonzentrationen mineralisiert, im Sediment mikrobiell abgebaut oder sedimentär überliefert (REIMERS & SUESS, 1983). Die C<sub>org</sub>-Menge, die an der Sedimentoberfläche ohne Beeinflussung des Porenwassers abgebaut wird, läßt sich mit den vorliegenden Daten nicht abschätzen. Hierfür sind Messungen mit *in situ* Probennahmegeräten notwendig, die bisher auf wenige Meeresregionen begrenzt sind (SMITH & BALDWIN, 1984; REI-MERS & SMITH, 1986; BERELSON et al., 1987; SMITH et al., 1987). Bezogen auf den C<sub>org</sub>-Gesamtfluß scheint der Anteil dieser "pre-burial" Mineralisation (REIMERS & SUESS, 1983), zumindest in den von EMERSON et al. (1985) und REIMERS & SMITH (1986) untersuchten Tiefseesedimenten, weniger als 50% zu betragen. Ein Vergleich verschiedener Methoden zur Quantifizierung von Flußraten, der in Sedimenten des San Clemente und Santa Catalina Beckens (Kalifornien, USA) durchgeführt wurde, eine gute Übereinstimmung zwischen den *in situ* Messungen und berechneten Werten (BERELSON et al., 1987).

Die Abschätzung des C<sub>org</sub>-Flusses aus dem NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bzw. O<sub>2</sub>-Gradienten an der Sediment/Wasser-Grenzfläche erfaßt den in das Sediment eingetragenen und im oberflächennahen Bereich metabolisierten Anteil des C<sub>org</sub>-Gesamtflusses und stellt somit prinzipiell eine Unterschätzung der zu erwartenden Werte dar. Neben der molekularen Diffusion kann die Bioirrigation zu einem Transport von O<sub>2</sub> bzw. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche führen. Dieser Prozeß ist in den beprobten Ablagerungen des Kontinentalhanges und der Tiefsee, in denen Wurmgänge nur sehr vereinzelt beobachtet wurden und die gemessenen <sup>210</sup>Pb-Profilen eine geringmächtige Durchmischungszone andeuten, von geringer Bedeutung. Unter der plausiblen Annahme, daß der Anteil des an der Sedimentoberfläche metabolisierten C<sub>org</sub>-Flusses bei Sedimenten aus ähnlichen Wassertiefen in erster Näherung gleich ist, stellen die berechneten C<sub>org</sub>-Flußraten ein relatives Maß, welches innerhalb des Weddellmeeres einen Vergleich unterschiedlicher Sedimentationsgebiete ermöglicht.

Aufgrund der hohen vertikalen Auflösung, mit der Sauerstoffprofile im Grenzbereich Sediment/Wasser meßbar sind, ist der O<sub>2</sub>-Gradient der geeignetste Parameter zur Berechnung von C<sub>org</sub>-Flußraten (REIMERS et al., 1984; EMERSON et al., 1985). Wie Untersuchungen von RUTGERS van der LOEFF (1989) zeigten, kommt es bei der Verwendung von Sauerstoffminielektroden zu Fehlern bei der Bestimmung von O<sub>2</sub>-Gradienten im Bereich dieser Grenzfläche (Kap. 5.2.5). Deshalb erfolgte die Abschätzung von C<sub>org</sub>-Flußraten aus dem diffusiven Transport von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche.

Aufgrund der saisonalen Primärproduktion besteht die Möglichkeit, daß die auf ein Jahr hochgerechneten Flußraten (Tab.11) nicht repräsentativ für das Jahresmittel sind. Dieser Aspekt kann nur mit der Aufnahme einer Zeitreihe der  $O_2$ - und  $NO_3$ -Konzentrationen geklärt werden. Im Untersuchungsgebiet war dies aus logistischen und technischen Gründen bisher nicht möglich. Nach Modellrechnungen von MARTIN & BENDER (1988) hat die Saisonalität des C<sub>org</sub>-Eintrages nur geringe Änderungen der Konzentrationsgradienten zur Folge.

Obwohl die zitierten Untersuchungen nicht direkt auf andere Meeresbereiche übertragbar sind, erscheint mir die Qualität der aus dem  $NO_3$ -Gradienten berechneten  $C_{org}$ -Flußraten als ausreichend für eine erste Betrachtung des Eintrages und frühdiagenetischen  $C_{org}$ -Abbaues in den Sedimenten des Weddellmeeres.

#### 11.3 Abbau- und Flußraten im Weddellmeer

Die Remineralisation von  $C_{org}$  und Opal ist von Bedeutung für die chemische Zusammensetzung des Antarktischen Bodenwassers (RUTGERS van der LOEFF & Van BENNEKOM, 1989) und für die Menge an Kohlenstoff bzw. Silikat, die für geologische Zeiträume im Sediment fixiert werden. Die entsprechenden Fluß- und Abbauraten zeigen innerhalb des Arbeitsgebietes eine deutliche Regionalität, die auf Unterschiede in der jeweiligen Primärproduktion hinweisen. Speziell die Sauerstoffeindringtiefe stellt einen sensitiven Indikator, der regionale Unterschiede im  $C_{org}$ -Eintrag und -Abbau wiederspiegelt. Durch die Verknüpfung eines auf dem Ansatz von EMERSON et al.(1985) basierenden, diagenetischen Modelles mit der empirischen Relation zwischen Primärproduktion, Wassertiefe und  $C_{org}$ -Fluß (SUESS, 1980) zeigte RUTGERS van der LOEFF (1989) die Relation zwischen Sauerstoffeindringtiefe und Primärproduktion. Bei vorgegebener Primärproduktion, Sedimentationsrate,  $C_{org}$ -Abbaurate sowie Biodiffusionsrate und -tiefe beschreibt dieses Modell die Zunahme der Sauerstoffeindringtiefe mit der Wassertiefe (Abb. 44).



Abb. 44: Relation zwischen Sauerstoffeindringtiefe und Wassertiefe, bei vorgegebener O<sub>2</sub>-Konzentration des Bodenwassers (150, 105 bzw. 55  $\mu$ M), Primärproduktion, Abbau-, Bioturbation- und Sedimentationsrate Mit zunehmender Wassertiefe nimmt die Sauerstoffeindringtiefe zu. Die gestrichelte Linie markiert die angenommene Tiefenlage der Bioturbation. Die Symbole repräsentieren die Eindringtiefe von Sauerstoff in Sedimente der Sulu-See (Dreiecke), des Süd-Chinesischen Meeres (Kreise) und des Äquatorialen Pazifiks (aus: RUTGERS van der LOEFF, 1990).

Auch in den Ablagerungen des Weddellmeeres nimmt tendenziell die Sauerstoffeindringtiefe mit der Wassertiefe zu. In Sedimenten aus Wassertiefen von mehr als 2000 m übersteigt die Sauerstoffeindringtiefe in der Regel die maximale Eindringtiefe des GKG bzw. MUC (Abb. 45). Signifikante Abweichungen von diesem Trend sind in einigen Ablagerungsbereichen zu beobachten. Sie weisen bei Sedimenten aus ähnlichen Wassertiefen auf einen unterschiedlichen C<sub>org</sub>-Eintrag hin (Abb. 45). Diese Abweichungen werden bei der nachfolgenden Diskussion der Sedimentationsbereiche berücksichtigt.



Abb. 45: Relation zwischen der Wasser- und Sauerstoffeindringtiefe (beprobt während ANT VI/3 bzw.während ANT V/4 (RUTGERS van der LOEFF & van BENNEKOM, 1989)). Die eingetragene Kurve gibt die Zunahme der Sauerstoffeindringtiefe mit der Wassertiefe wieder. Abweichungen von dieser Tendenz sind ein Indiz für die Regionalität des C<sub>org</sub>-Eintrages (O : südliche Filchner-Rinne (PS1622 u. PS1625);  $\Delta$ : Kontinentalhang vor Halley-Bay (PS1596, PS1599)). Zu beachten ist, daß in den mit >40 cm eingetragen Datenpunkten die Sauerstoffeindringtiefe die mit dem GKG und MUC maximal beprobbare Sedimenttiefe übersteigt und mehrere Meter betragen kann (Kap. 8.1.2). In den Sedimenten aus Wassertiefen >3000 m ist die Sauerstoffeindringtiefe >>40 cm.

#### 11.3.1 Sedimente des Kontinentalschelfes

Die dichte Besiedlung der östlichen Schelfsedimente mit Kieselschwämmen, Bryozoen und Echinodermen sowie die zahlreichen Wurmgänge verdeutlichen die Bedeutung der Bioirrigation für den Transport gelöster Substanzen durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche. Die Quantifizierung der Bioirrigation ist mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht möglich. Daher stellen die aus der molekularen Diffusion (Kap. 10) errechneten Flußraten eine Unterschätzung der zu erwartenden Werte dar. Trotz dieser Einschränkungen zeigen die gemessenen Sauerstoffeindringtiefen (Abb. 45) und berechneten Flußraten (Tab. 11), daß innerhalb des Weddellmeeres die höchsten \*Opal- bzw. C<sub>org</sub>-Mengen in die Sedimente des schelfeisnahen Kontinentalschelfes eingetragen werden.

Aufgrund der Eisverhältnisse war die Beprobung der westlich gelegenen Schelfsedimente bisher auf den unmittelbar westlich der Filchner-Rinne gelegenen Bereich begrenzt. Hier gemessene Sauerstoffprofile lassen einen C<sub>org</sub>-Fluß vermuten, der dem des östlichen Schelfbereiches entspricht. Aufgrund der Eisbedeckung, der geringen \*Opalgehalte (Abb. 15) und den komplexen Sedimentationsverhältnissen sind diese Probepunkte allerdings nicht repräsentativ für den gesamten westlichen Schelfbereich.

Der aerobe Lebensraum ist in den beprobten Schelfablagerungen auf die obersten 2-3 cm begrenzt (Abb. 24). Unterhalb der Sauerstoffeindringtiefe steigt die Mn-Konzentration des Porenwassers deutlich an (Abb. 36). Da im Vergleich zu Sedimentationsbereichen aus größeren Wassertiefen die Bioturbations- und Sedimentationsraten vermutlich höher sind, führt die Mn-Fällung zu keinen visuell erkenntlichen Mangananreicherungen im Bereich der Redoxgrenze oxisch/suboxisch.

Die Fixierung von Opal im Sediment ist ein wichtiger Faktor für den geochemischen Silikatkreislauf (DeMASTER, 1981). Hierfür wird den antarktischen Schelfbereichen eine große Bedeutung zugemessen (LEDFORD-HOFFMANN et al., 1986). Die letzgenannten Autoren bestimmten in Schelfsedimenten des Ross-Meeres im gewichteten Mittel ca. 12 Gew-% Opal. Anhand dieser Daten berechneten sie die Gesamtakkumulation von Opal in den Schelfbereichen der Antarktis und kommen zu dem Schluß, daß ca. 25 % der in die Weltmeere eingetragenen Silikatmenge in diesen Ablagerungen festgelegt wird (LEDFORD-HOFFMANN et al., 1986). In den Schelfsedimenten des Weddellmeeres (Abb. 15) betragen die \*Opalkonzentrationen weniger als 7 Gew-% und sind folglich wesentlich geringer als der mittlere Opalgehalt in den Ablagerungen des Ross-Meeres. Opalgehalte von 30-40 Gew-%, die nach LEDFORD-HOFFMANN et al. (1986) repräsentativ für den Bereich des südwestlichen Ross-Meer sind, wurden in den Sedimenten des Weddellmeeres nicht nachgewiesen. Da der pH-Wert der zur Opalbestimmung verwendeten 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Extraktionslösung (Kap. 6.1) höher liegt als die pH-Werte der von LEDFORD-HOFFMANN et al. (1986) zur Opalextraktion benutzten 1 Gew-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- bzw. 0,05 n NaOH-Lösungen, sind diese Unterschiede nicht auf den Einfluß des pH-Wertes der Extraktionslösung zurückzuführen (Kap. 6). Geht man nach LEDFORD-HOFFMANN et al. (1986) im Weddellmeer von Akkumulationsraten aus, die in erster Näherung denen des Ross Meeres entsprechen, stellt die Hochrechnung der im Ross Meer gemessenen Opalwerte auf die im Schelfbereich der Antarktis fixierte Opalmenge eine Überschätzung von >200-300 % dar. Aufgrund der Unsicherheiten, die mit den Bestimmungen absoluter Opalmengen und Akkumulationsraten verbunden sind, werden nachfolgend keine Opal-Bilanzierungen unternommen.

#### 11.3.2 Sedimente des Kontinentalhanges

Die Sedimente des nördlich von Halley Bay gelegenen Kontinentalhanges weisen bis in Wassertiefen von 2000-3000 m relativ hohe \*Opalgehalte (Abb. 15) und C<sub>org</sub>-Flußraten sowie geringe Sauerstoffeindringtiefen auf (Kap. 8.1.2). Im Vergleich dazu betragen z.B. die Sauerstoffeindringtiefen in den Ablagerungen des Kontinentalhanges vor Kapp Norvegia bzw. nördlich der Filchner-Rinne mehr als 40 cm (Abb. 27, 29). Diese Ergebnisse deuten auf eine relativ hohe Akkumulation organogener Komponenten, die im Bereich vor Halley Bay durch die wiederholte Bildung von Küstenpolynien und der damit verbundenen Primärproduktion initiiert sein könnte.

Am Kontinentalhang vor Kapp Norvegia wird bis ca. 2000 m Wassertiefe ausreichend organisches Material in das Sediment eingetragen, um die oxische Zone auf die obersten ca. 10 cm des Sedimentes zu begrenzen. Ab Wassertiefen von mehr als 2200 m sind die obersten 40 cm des Sedimentes mit Sauerstoff versorgt (Abb. 27). In den Sedimenten der in ca. 2200-3000 m gelegenen Hangterrasse sind in 20-25 cm Sedimenttiefe zahlreiche braungefärbte Schlieren zu beobachten, die mehr als 10 cm oberhalb der Sauerstoffeindringtiefe liegen. Von RUTGERS van der LOEFF durchgeführte Mn-Extraktionen zeigen, daß es sich hierbei um diagenetische Mn-Anreicherungen handelt, die als ein Indiz für eine Vertiefung der oxischen Zone während des letzten Post-Glazials gedeutet werden können.

## 11.3.3 Sedimente der Tiefsee

Im zentralen Weddellmeer weisen sowohl die \*Opalgehalte (Abb. 15) als auch die \*Opal- und  $C_{org}$ -Flußraten (Tab. 11) auf eine geringe Akkumulation organogener Komponenten hin. Unter der plausiblen Annahme einer geringen lateralen Variabilität der Sedimentationsbedingungen zwischen den Beprobungspunkten werden diese Daten nachfolgend mit den vertikalen Flußraten verglichen, die mit der zeitgesteuerten Sinkstoff-Falle WS1 (FISCHER at al., 1988) ermittelt wurden (Abb. 5). Wie diese Daten zeigen (Tab.12), reicht der vertikale von der Sinkstoff-Falle erfaßte Partikelfluß nicht aus, um die aus Porenwasser- bzw. Sedimentanalysen abgeleiteten Flußraten zu decken.

	Flußraten						
Station	NO3 <sup>-#</sup>	Si <sup>#</sup>	C <sub>org</sub>	Opal			
	mmo	ol m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	g m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>				
WS1			0,025	0,29			
PS1509	29,4	33,3	2,3	2,2			
PS1508	35,0	67,1	2,8	4,4			
PS1507	16,3	108,8	1,3	7,2			

 $F_{Corg} = (106/16) (NO_3 - Flux)'12/1000$  $F_{Opal} = 66'(Si_{Flux})/1000$ 

<sup>#</sup> aus: RUTGERS van der LOEFF & van BENNEKOM (1989)

**Tab. 12:** C<sub>org</sub>- und Opal-Flußraten die aus Porenwassergradienten berechnet bzw. mit der im zentralen Weddellmeer ausgeprachten Sinkstoff-Falle WS1 (Abb. 5) gemessen (FISCHER at al., 1988) wurden. Die aus den Porenwassergradienten bestimmten Flußraten sind mehr als 10-fach höher als die mit WS1 bestimmten Flußraten. Dies ist ein Indiz für die Bedeutung von Bodenströmungen für den Partikeltransport in die Tiefsee.

Dieser Befund zeigt die Bedeutung des horizontalen Bodenstrom-Transportes für den Eintrag von partikulärem Material in die Sedimente des zentralen Weddellmeeres. Aus dem Verhältnis der Opal-Flußraten, die mit der Sinkstoff-Falle bzw. aus dem Porenwassergradienten ermittelt wurden, läßt sich der relative Anteil des horizontalen Partikelflusses am Gesamt-Fluß auf ca. 80-90 % schätzen.

# 11.3.4 Sedimente aus dem südlichen Bereich der Filchner-Rinne

Die vor dem Filchner-Schelfeis gelegenen Stationspunkte waren aufgrund ihrer langjährigen Schelfeisbedeckung bis Februar/März 1986 von der Primärproduktion des Oberflächenwassers abgeschlossen (Kap. 2). Der  $C_{org}$ -Gehalt des Sedimentes dokumentiert diese Einschränkungen nicht (Abb. 16). Die speziellen Sedimentationsbedingungen kommen jedoch in den Relationen zwischen der Sauerstoffeindringtiefe bzw. dem  $C_{org}$ -Fluß und der Wassertiefe zum Ausdruck und sind an vergleichsweise niedrigen  $C_{org}$ -Flußraten und hohen Sauerstoffeindringtiefen, bezogen auf Sedimente ähnlicher Wassertiefe, erkenntlich (Abb. 45).

Obwohl die  $C_{org}$ -Konzentrationen in diesen Sedimenten nahezu doppelt so hoch wie in den Schelfablagerungen sind (Abb. 13), kommt es zu keiner vollständigen Sauerstoffzehrung (Abb.32). In Verbindung mit den niedrigen Abbauraten (Tab.10) kann gefolgert werden, daß es sich beim Großteil des sedimentären  $C_{org}$ -Gehaltes um refraktäre Komponenten handelt (Kap. 3.4). Dies ist ein zusätzlicher Hinweis auf den vorwiegend lateralen Eintrag von  $C_{org}$  in diesem Sedimentationsbereich, wobei die Umlagerungen während des Transportes vermutlich zu einer Abreicherung der reaktiven Komponenten führten. Die geringen \*Opalgehalte (Abb.15) dieser Sedimente sind ein weiteres Indiz für einen geringen Eintrag an primärproduzierten Komponenten.

## 12 Modellierung des frühdiagentischen C<sub>org</sub>-Abbaues

Modelle, die die vertikale Verteilung von Corg im Sediment interpretieren, wurden mit unterschiedlichen Zielsetzungen entwickelt. Während MÜLLER & SUESS (1979) und SARNTHEIN et al. (1988) den Corg-Gehalt des Sedimentes in Beziehung zur Paläoproduktivität stellen, betonen JAHNKE et al. (1982 b) und EMERSON (1985) den Einfluß frühdiagentischer Prozesse auf die vertikale Verteilung von Cora im Sediment. JAHNKE et al. (1982 b) entwickelten ein diagenetisches Modell in dem die Bioturbation, Sedimentation und Diffusion sowie der mikrobielle Cora-Abbau verknüpft wurden, um die Tiefenprofile von Cora-, O2 und NO3<sup>-</sup>- zu bestimmen. Dieser Ansatz ermöglicht die Bewertung der Prozesse, die die vertikale Verteilung von Corg im Sediment kontrollieren. Eingangsdaten dieses Modelles (JAHNKE et al., 1982 b) sind: die Corg-Flußrate, die O2 - und NO3--Bodenwasserkonzentration, der Biodiffusionskoeffizient und dessen Tiefenverteilung, das Formationsfaktor- und Porositätsprofil, die Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsrate und die Sedimentationsrate. Das erstellen eines entsprechenden rechnergestützten Modelles gehört zu den Zielen der vorliegenden Arbeit. Mit diesem Modell wird nachfolgend untersucht inwieweit die in den Ablagerungen des Weddellmeeres gemessenen Porenwasser- und Corg-Daten mit den Modellergebnissen übereinstimmen und ob sich hieraus Aussagen über den Nutzen des sedimentären Corg-Gehaltes zur Abschätzung der Paläoproduktivität ableiten lassen. Solche Betrachtungen wurden bereits von EMERSON (1985) und EMERSON et al. (1985) durchgeführt Bevor die Ergebnisse der Modellrechnung beschrieben werden, erfolgt eine Zusammenfassung der in dem Modell von JAHNKE et al. (1982 b) verknüpften Reaktionen und Prozesse .

#### 12.1 Beschreibung des Modelles

Die chemische Zusammensetzung von organischem Material wird mit dem Redfield Ratio (Kap. 3.4) beschrieben. Die Bioturbation, die Sedimentation und der  $C_{org}$ -Abbau steuern die vertikale Verteilung von  $C_{org}$ , an die die  $O_2$ -Zehrung und die Denitrifikation gekoppelt sind. Die Bioturbation wird als ein diffusiver Prozeß (Kap. 3.2) betrachtet, wobei der Biodiffusionskoeffizient und dessen Tiefenverteilung vorgegeben werden. Im Unterschied zu dem in Kap.9 beschriebem Modell, mit dem Nitrifikations- und Denitrifikationsraten berechnet wurden, wird der  $C_{org}$ -Abbau in der oxischen Zone als eine Reaktion erster Ordnung und in der Denitrifizierungszone als eine Reaktion zweiter Ordnung beschrieben (Tab. 13). Die Sauerstoffeindringtiefe wird vom Modell berechnet und gehört nicht, wie in Kap. 9, zu den Eingangsdaten des Modelles. Der Übergang von der Nitrifikation auf die Denitrifikation erfolgt bei O<sub>2</sub>-Konzentrationen von <5  $\mu$ M. Der Zyklus der C<sub>org</sub>-, O<sub>2</sub>und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Berechnung wird durchlaufen bis die maximale Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden C<sub>org</sub>-Berechnungen <1 % ist. In den Sedimenten des Weddellmeeres variieren die gemessenen Formationsfaktorwerte und Porositäten zum Teil deutlich mit der Sedimenttiefe (Kap. 7.4). Aus diesem Grund berücksichtigt das in dieser Arbeit erstellte Computerprogramm die Tiefenabhängigkeit dieser Parameter. Ein Unterschied zu dem Ansatz von JAHNKE et al. (1982 b) ist die Unterteilung des C<sub>org</sub>-Gesamtflusses in Komponenten mit unterschiedlichen Abbauraten (WESTRICH & BERNER, 1984).

#### Numerische Realisierung

Mit einem finiten Differenzenschema wurden die nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen (Tab. 13) gelöst. Hierfür wurde die implizite Methode nach CRANK-NICOLSON benutzt, die, im Vergleich zu expliziten Verfahren, absolut stabil ist und vergleichsweise größere Zeitschritte erlaubt (SCHWARZ, 1986). Die Lösung des bei der CRANK-NICOLSON Methode gebildeten tridiagonalen Gleichungssystems erfolgte mit dem Gauß-Algorhitmus unter Verwendung der Kolonnenmaximumstrategie (SCHWARZ, 1986). Ausgehend von Meßdaten wurden für die nachfolgend betrachteten Profile die Formationsfaktor- und Porositätswerte an den Stützstellen des finiten Differenzennetzes mit einer glättenden Spline-Funktion (MÜLLER & SCHELLER, 1983) interpoliert. Die Biodiffusionskoeffizienten entsprechen den in Kap. 7.3. bestimmten Werten. Die Tiefenabhängigkeit des Biodiffusionskoeffizienten ist mit den vorliegenden Daten nicht bestimmbar und wird deshalb vorgegeben.

Zur direkten Kontrolle der berechneten Sediment- und Porenwasserprofile wurde ein Editor- und Graphikprogramm entwickelt, welches die Eingangsdaten und Modellergebnisse auf dem Monitor des Rechners ausgibt. Ein Großteil der in dieser Arbeit enthaltenen Abbildungen wurde mit diesem Programm erstellt. Corg - Abbau im oxischen Bereich :

$$\begin{split} \frac{d(\phi O_2)}{dt} &= \frac{d}{dz} \left( \frac{D_{O2}}{f} \frac{dO_2}{dz} \right) \cdot \gamma_l [k_{nsurflab} C_{lab} + k_{nsurfref} C_{ref}] \left( 1-\phi \right) \qquad 0 < z \leq Z_{n1} \\ \frac{d(\phi NO_3^{-})}{dt} &= \frac{d}{dz} \left( \frac{D_{NO3}}{f} \frac{dNO_3^{-}}{dz} \right) + \gamma_2 [k_{nsurflab} C_{lab} + k_{nsurfref} C_{ref}] \left( 1-\phi \right) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{lab} \right]}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{lab}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} [\left( 1-\phi \right) \omega C_{lab}] - k_{nsurflab} C_{lab} (1-\phi) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{ref} \right]}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{ref}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} [\left( 1-\phi \right) \omega C_{ref} ] - k_{nsurfref} C_{ref} (1-\phi) \\ \frac{d(\phi O_2)}{dt} &= \frac{d}{dz} \left( \frac{D_{O2}}{f} \frac{dO_2}{dz} \right) - \gamma_l [k_{nlab} C_{lab} + k_{nref} C_{ref}] \left( 1-\phi \right) \\ \frac{d(\phi NO_3^{-})}{dt} &= \frac{d}{dz} \left( \frac{D_{NO3}}{f} \frac{dNO_3^{-}}{dz} \right) + \gamma_2 [k_{nlab} C_{lab} + k_{nref} C_{ref}] \left( 1-\phi \right) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{lab} \right]}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{lab}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} [\left( 1-\phi \right) \omega C_{lab} ] - k_{nlab} C_{lab} (1-\phi) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{lab} \right]}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{lab}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} [\left( 1-\phi \right) \omega C_{lab} ] - k_{nlab} C_{lab} (1-\phi) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{lab} \right]}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{lab}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} [\left( 1-\phi \right) \omega C_{lab} ] - k_{nlab} C_{lab} (1-\phi) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{lab} \right]}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{lab}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) \omega C_{ref} \right] - k_{nlab} C_{lab} (1-\phi) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{ref} \right)}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{ref}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) \omega C_{ref} \right] - k_{nref} C_{ref} (1-\phi) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{ref} \right)}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{ref}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) \omega C_{ref} \right] - k_{nref} C_{ref} (1-\phi) \\ \frac{d[\left( 1-\phi \right) C_{ref} \right)}{dt} &= \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) K_{bio} \frac{dC_{ref}}{dz} \right] - \frac{d}{dz} \left[ \left( 1-\phi \right) \omega C_{ref} \right] - k_{nref} C_{ref} (1-\phi) \\ \frac{d}{dt} \end{bmatrix}$$

$$\begin{split} & \begin{array}{l} \dot{C_{org}} \text{ - Abbau in der Denitrifikationszone } \left(O_2 < 5 \ \mu M\right): \\ & \frac{d(\phi NO_3^{-})}{dt} = \frac{d}{dz} \left( \frac{D_{NO3}}{f} \frac{dNO_3^{-}}{dz} \right) \text{ - } \gamma_3 NO_3^{-} \phi \ \left[ k_{dlab}C_{lab} + k_{dref}C_{ref} \right] \left(1 \text{ - } \phi \right) \\ & \frac{d\left[ \left(1 \text{ - } \phi \right)C_{lab} \right]}{dt} = \frac{d}{dz} \left[ \left(1 \text{ - } \phi \right) K_{bio} \frac{dC_{lab}}{dz} \right] \text{ - } \frac{d}{dz} \left[ \left(1 \text{ - } \phi \right) \omega C_{lab} \right] \text{ - } k_{dlab}C_{lab} \left(1 \text{ - } \phi \right) \\ & \frac{d\left[ \left(1 \text{ - } \phi \right)C_{ref} \right]}{dt} = \frac{d}{dz} \left[ \left(1 \text{ - } \phi \right) K_{bio} \frac{dC_{ref}}{dz} \right] \text{ - } \frac{d}{dz} \left[ \left(1 \text{ - } \phi \right) \omega C_{ref} \right] \text{ - } k_{dref}C_{ref} \left(1 \text{ - } \phi \right) \end{split}$$

Randbedingungen :

**z** = 0

(1):  $O_2 = O_2$  (Bodenwasser)

(2):  $NO_3 = NO_3 (Bodenwasser)$ 

(3): F<sub>Corglab</sub> und F<sub>Corgref</sub> gehört zu den Eingangsdaten

 $z = z_{max}$ 

,

(1): 
$$\frac{dO_2}{dz} = 0$$
  
(2): 
$$\frac{dNO_3}{dz} = 0$$
  
(3): 
$$\frac{dC_{lab}}{dz} = (1-\phi) C_{lab} (z=z_{max}) \omega$$
  
(4): 
$$\frac{dC_{ref}}{dz} = (1-\phi) C_{ref} (z=z_{max}) \omega$$

,

**Tab. 13:** Gleichungssysystem zur Modellierung des  $C_{org}$ ,  $O_2$  - und  $NO_3$ <sup>-</sup>Profiles (nach JAHNKE et al., 1982 b). Die Abbkürzungen sind im Anhang aufgelistet.

.

# 12.2 Vergleich gemessener und berechneter $C_{org}$ -, $O_2$ - und $NO_3$ <sup>-</sup>- Profile

Mit dem in Kap. 12.1 beschriebenen Modell wurden für die Stationen PS1596 und PS1635, für die Biodiffusionskoeffizienten bestimmt wurden (Kap. 7.3), die Corg-, O2- und NO3<sup>-</sup>-Profile berechnet. Da sich diese Ergebnisse qualitativ wenig unterscheiden, werden nachfolgend die anhand der <sup>210</sup>Pb-, O<sub>2</sub>-, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Formationsfaktor, Porositäts- und Corg-Daten von PS1596 durchgeführten Berechnungen diskutiert (Abb. 46). Neben diesen gemessenen Werten gehört die Sedimentationsrate, die Nitrifkations- und Denitrifikationsrate und die Corg-Flußrate zu den notwendigen Eingangsdaten des Modelles. Von JAHNKE et al. (1982 b) und EMERSON (1985) durchgeführte Modellierungen zeigen, daß bei Sedimentationsraten von <5 cm/1000a dieser Parameter eine geringe Bedeutung für die Corg-Tiefenverteilung hat. Einen Anhaltspunkt für die Corg-Flußrate gibt der diffusive Fluß von NO3<sup>-</sup> durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche (Kap. 10). Die mengenmäßige Aufteilung des Cora-Gesamtflusses in eine labile und refraktäre Komponente, der relativ hohe bzw. niedrige Abbauraten zugeordnet werden, erfolgte durch wiederholte Modellberechnungen, wobei die Güte der Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen O2- und NO3--Profilen als Kriterium gewählt wurde. Die Tiefenverteilung des Biodiffusionskoeffizienten wurde bei den Modellierungen vorgegeben und ist in der Abbildungen 46 dargestellt. Bei Vernachlässigung der Sedimentationsrate sind somit sechs Variablen (Corg-Flußrate labiler und refraktärer Komponenten, Nitrifikations- und Denitrifikationsrate labiler und refraktärer Komponenten) und die Tiefenabhängigkeit des Biodiffusionskoeffizienten vorzugeben, um die modellierte Tiefenverteilung von Cora-, O2- und NO3- an die gemessenen Werte anzupassen. Diese Parameter sind in Abbildung 46 angegeben.

Die berechneten  $O_2$ - und  $NO_3$ <sup>-</sup>-Profile zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (Abb. 46). Dies belegt die Anwendbarkeit des Modelles, in dem die verknüpften Transport- und Abbauprozesse zu einer plausiblen Beschreibung der Porenwasserprofile und der im Grenzbereich Sediment/Wasser gemessenen Gradienten führen (JAHNKE et al., 1982 b; EMERSON et al., 1985; RUTGERS van der LOEFF, 1989) Sowohl die Flußraten als auch die Sauerstoffeindringtiefe sind von der gewichteten Gesamt-Reaktivität der C<sub>org</sub>-Flußrate, entsprechend dem Multi-G Modell von BERNER (1980 b), dem Biodiffusionskoeffizienten (EMERSON et al., 1985 a) und der Tiefenstruktur der biogenen Sedimentvermischung abhängig.



Abb. 46: Modellierung der C<sub>org</sub>-, O<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Tiefenverteilung am Beispiel der Meßdaten ( $\Box$ ) von Station PS1596. Die eingezeichneten Kurven entsprechen den Modellberechnungen bzw. bilden das Tiefenprofil des Formationsfaktors, der Porosität und des Biodiffusionskoeffizienten ab. In der Abbildung entspricht K<sub>bio</sub>=1 dem gemessenen Wert (0,019 cm<sup>2</sup> a<sup>-1</sup>). Der Tiefenverlauf des Biodiffusionskoeffizienten wurde vorgegeben. Im C<sub>org</sub>-Profil entspricht die gestrichelte Linie der Tiefenverteilung des refraktärem C<sub>org</sub> und die durchgezogene Linie, der der labileren Komponente. Die Eingangsparameter des Modelles sind: F<sub>Clab</sub>=60 µMcm<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup>, F<sub>Cref</sub>=30µM cm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, k<sub>nlab</sub>=8E-09 s<sup>-1</sup>, k<sub>nsurf</sub>=1E-08 s<sup>-1</sup>, k<sub>nref</sub>=2E-09 s<sup>-1</sup>, k<sub>nsurfef</sub>=2E-09 s<sup>-1</sup>, k<sub>d</sub>=8e-4 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>,  $\omega$ =1cm/1000a, Z<sub>n1</sub>=0,5cm. Das berechnete O<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Profil zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Bezogen auf das gemessene C<sub>org</sub>-Profil ist die Übereinstimmung mit den Modellergebnissen (C<sub>lab</sub>+C<sub>ref</sub>) gering.

Inwieweit die gemessene Tiefenverteilung von  $C_{org}$  mit Hilfe eines frühdiagenetischen Modelles beschreibar ist, gehört zu den Fragestellungen dieser Arbeit. Die modellierten  $C_{org}$ -Profile weichen im Gegensatz zu den Porenwasserdaten beträchtlich von den Meßwerten ab (Abb. 46). Wie die Berechnungen ergeben, sind die labilen  $C_{org}$ -Komponenten bereits nach wenigen Zentimetern vollständig gezehrt (Abb. 46). Deren Anteil am  $C_{org}$ -Gesamtfluß ( $F_{Clab} + F_{Cref}$ ) und die biogene Sedimentdurchmischung bestimmen den  $O_2$ -Gradient im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche. Die Meßwerte zeigen, daß  $C_{org}$  in Sedimenttiefen >5 cm vorhanden ist. Um  $C_{org}$  in diese Sedimenttiefe zu bringen und die N $O_3^-$  und  $O_2$ -Gradienten im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche der Sediment/Wasser-Grenzfläche zu bringen und die N $O_3^-$  und  $O_2$ -Gradienten im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche zu bringen und die N $O_3^-$  und  $O_2$ -Gradienten im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche Zu bringen und die N $O_3^-$  und  $O_2$ -Gradienten im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche zu bringen und die N $O_3^-$  und  $O_2$ -Gradienten im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche abzubilden, ist es erforderlich, daß ein Teil des  $C_{org}$ -Gesamtflusses aus relativ refraktären Komponenten besteht.

Die geringe Übereinstimmung zwischen den berechneten und modellierten Corg-Profilen zeigt, daß das betrachtete Corg-O2-NO3--System mit den verfügbaren Eingangsdaten unterbestimmt ist und das gemessene Corg-Profil nicht widerspiegelt. Hieraus resultiert der Bedarf an zusätzlichen, nicht aus Porenwasserprofilen abgeleiteten, Eingangsdaten. Diese sind nur mit komplexen Untersuchungsmethoden quantifizierbar z.B.: (a) Laborversuche zur Bestimmung von Abbauraten (WESTRICH & BERNER, 1984), (b) <sup>14</sup>C-Analysen des sedimentären Corg-Gehaltes (EMERSON et al., 1987), (c) eine Differenzierung des mit Sinkstoff-Fallen gemessenen Corg-Gesamtflusses in Komponenten unterschiedlicher Reaktivität oder (d) syncrone Zeitreihen von Sinkstoff-Fallendaten in Verbindung mit in situ Messungen des diffusiven Transportes durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche (REIMERS, 1989). Diese Messungen wurden bisher nicht ((c), (d)) oder nur vereinzelt ((a), (b) durchgeführt. Ein weiterer Aspekt, der speziell die Tiefenverteilung von Corg betrifft, ist die Bestimmung von Bioturbationsprozessen- und -raten und deren Änderung mit zunehmender Sedimenttiefe. Hierfür ist die Quantifizierung der Tiefenverteilung von Radioisotopen unterschiedlicher Halbwertszeiten notwendig.
#### 13 Opaldiagenese

Opal ist im Weddellmeer die bedeutenste biogene Komponente, die in die Sedimente eingetragen wird. Der Großteil des im Oberflächenwasser vorwiegend von Diatomeen produzierten Opales wird beim Transport durch die Wassersäule und im Sediment gelöst (BROECKER & PENG, 1982). Wie die Abschätzung des Anteiles der im Sediment gelösten an der sedimentierten Opalmenge zeigt, werden im Weddellmeer mehr als 90% des Opaleintrages als gelöstes Si in das Bodenwasser rückgeführt (Tab.11). Dieser diffusive Si-Transport hat einen geringeren Einfluß auf die Si-Konzentration des Antarktischen Bodenwassers als bisher angenommen wurde (RUTGERS van der LOEFF & Van BENNEKOM, 1989). Obwohl nur ein kleiner Teil des sedimentierten Opales überliefert wird, ist es einer der wenigen Parameter, der in hohen Breiten für die Untersuchung stratigraphischer und paläoklimatischer Fragestellung nutzbar ist (Van BENNEKOM et al., 1989; ABELMANN, GERSONDE & SPIEß, 1990).

Aus geochemischer Sicht sind die Prozesse, welche die Überlieferung von Opal im Sediment kontrollieren und deren Einfluß auf die autochthone Bildung von Silikatmineralen und den globalen Silikatkreislauf, von Interesse. Opal ist aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften (Kap. 4) die Hauptquelle für die Si-Konzentration des Porenwassers, die z.B. zur Neubildung von Tonmineralen verfügbar ist. Welche Faktoren die Überlieferung von Opal kontrollieren, ist bisher nicht geklärt. Sowohl die Bildung von Sekundärmineralen, beispielsweise Sepiolith (HURD, 1973), als auch unterschiedliche Opal-Sättigungskonzentrationen, bedingt durch den Einbau von z.B. Al in die Opalstruktur (Van BENNEKOM et al., 1989), gelten als wesentlich für die Erhaltungsfähigkeit von Opal (Kap. 4.1). Um der Fragestellung nachzugehen, welche Prozesse für die Überlieferung von Opal in den Sedimenten des Weddellmeeres wesentlich sind, werden nachfolgend die Relation zwischen der Si- und Opalkonzentration bzw. der Si- und Al-Konzentration betrachtet und Berechnungen von Mineralsättigungsindizes durchgeführt.

#### 13.1 Relation zwischen der Si- und \*Opal-Konzentration

Die Relation zwischen der Si- und \*Opalkonzentration soll zeigen, inwieweit die Si-Konzentration des Porenwassers von der im Sediment verfügbaren \*Opalmenge abhängt. Damit das Ausmaß lokaler Transportprozesse wie der Bioturbationsrate oder dem tortuositätsabhängigen Diffusionskoeffizienten nicht die Relation zwischen der Si- und \*Opalkonzentration bzw. Al- und \*Opalkonzentration überdeckt, wurden die unterhalb des Si-Maximums (Kap. 8.5) gemessenen Wertepaare in Beziehung gesetzt.



Abb. 47: Beziehung zwischen dem \*Opal- und Si-Gehalt des Sedimentes bzw. Porenwassers. Die Datenpunkte repräsentieren Meßwerte die für unterhalb der maximalen Si-Konzentration des Porenwasserprofiles gelegene Horizonte ermittelt wurden. Eine Korrelation zwischen dem \*Opal- und Si-Gehalt des Sedimentes bzw. Porenwassers ist nicht ersichtlich. Dies zeigt die komplexen Zusammenhänge, die die Si-Konzentration des Porenwassers kontrollieren.

Auf eine positive Korellation zwischen der Si-Konzentration des Porenwassers und dem Opalgehalt der Festphase deuten Untersuchungen aus dem Nordatlantik (SCHINK et al., 1974) und der Arktis hin (BALZER, 1989). Eine solche Relation ist in den Ablagerungen des Weddellmeeres nicht festzustellen (Abb.47). Zwar sind bei niedrigen \*Opalgehalten geringe Si-Konzentrationen zu verzeichnen, jedoch steigt die Si-Konzentration auch bei \*Opalgehalten von 1-2 Gew.-% auf über 400  $\mu$ M an (Abb.47). Wie die Wertepaare weiterhin zeigen, betragen ab ca. 3 Gew.-% \*Opal die Si-Konzentrationen nicht weniger als 300  $\mu$ M (Abb. 47). Auch eine direkte Beziehung zwischen Al-Konzentration des Porenwassers und und dem \*Opalgehalt der Festphase besteht in den untersuchten Sedimenten nicht.

#### 13.2 Al-Konzentration des Porenwassers als Hinweis auf authigene Tonmineralbildung

Aufgrund der u.a. geringen Umsatzraten und zeitlicher Änderungen des Sedimenteintrages sind die in Oberflächensedimenten neugebildeten Tonminerale mit herkömmlichen REM bzw. XRD-Methoden meist nicht nachweisbar. Wie Porenwasser- und Laboruntersuchungen ergeben, dokumentiert die Al-Konzentration der flüssigen Phase die Authigenese von Tonmineralen, die sich in detritischen Sedimenten innerhalb weniger Tage bilden können (MACKIN & ALLER ,1984 a, b; MACKIN & SWIDER, 1987; MACKIN, 1989). Bereits die steilen Al-Gradienten im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzfläche, die in den Ablagerungen des Weddellmeeres (Kap. 8.5) und anderer Meeresgebiete bestimmt wurden (CASCHETTO & WOLLAST, 1979; STOFFY-EGLI, 1982; MACKIN & ALLER, 1984 a, 1984 b), spiegeln die schnelle Kinetik dieser Prozesse wieder.

Von MACKIN & ALLER (1984 a, b); MACKIN (1986) und MACKIN & SWIDER (1987) wurden in den letzten Jahren thermodynamische Modellansätze entwickelt, die die Bildung von Tonmineralen und deren Bedeutung für das frühdiagenetische Verhalten von gelöstem AI hervorheben. Mit diesen Modellen läßt sich die Zusammensetzung der neugebildeten Phase ableiten. Ein Beispiel hierfür sind die von MACKIN & ALLER (1984 a) durchgeführten Porenwasseranalysen in den Schelfsedimenten des südchinesischen Meeres. Die genannten Autoren weisen, basierend auf der ermittelten inversen Relation zwischen der Si- und Al-Konzentration dieser Porenwässer (Abb. 48 a), die Bildung von metastabilen Chloriten nach.



Abb. 48 a: Inverse Relation zwischen der Si- und Al-Konzentration des Porenwassers. Hieraus leiteten MACKIN & ALLER (1984 a), das Si/Al-Verhältnis des authigenen Tonminerales ab (aus MACKIN & ALLER, 1984 a).  $p() = -log_{10}()$ Abb. 48 b: Si- und Al-Konzentrationen in den Porenwässern des Weddellmeeres und Daten aus STOFFYN-EGLI (1982). Eine Korrelation zwischen den Si- und Al-Konzentrationen ist nicht gegeben.

105

Um die Relation zwischen dem Si- und Al-Gehalt des Porenwassers als möglichen Hinweis auf das Si/Al-Verhältnis authigener Mineralbildungen in den Sedimenten des Weddellmeeres zu untersuchen, wurden die unterhalb des Si-Maximums gemessenen Si- und Al-Konzentrationen in Beziehung gesetzt (Abb. 48 b). Diese Datenbasis wurde mit den von STOFFYN-EGLI (1982) ebenfalls in hemipelagischen und pelagischen Sedimenten ermittelten Daten erweitert. Eine Korrelation zwischen der Si- und Al-Konzentrationen, wie sie MACKIN & ALLER (1984 a, b) in Flachwassersedimenten (<100 m Wassertiefe) bestimmten, zeigen diese Daten nicht (Abb. 48 a, b). Dies ist kein Hinweis auf einen fehlenden funktionalen Zusammenhang zwischen der Si- und Al-Konzentration in Porenwässern aus Wassertiefen größer 1000 m, sondern belegt die Komplexität dieses Zusammenhanges, der nicht mit einem einheitlichen Modell (MACKIN, 1986) beschreibar erscheint. Die zusammenfassende Betrachtung der Al-Profile und der Si- Al-Relation weist auf eine Neubildung von Silikatmineralen hin, die bereits in dem oberflächennahen Sedimentbereich des Weddellmeeres stattfindet. Die Spezifizierung der neugebildeten Festphase anhand des Si/Al-Verhältnisses des Porenwassers (MACKIN & ALLER, 1984 a, b) ist in diesem Sedimentationsmilieu nicht möglich.

#### 13.3 Betrachtung von Mineralstabilitäten auf der Basis von Sättigungsindizes

In multikomponenten Systemen, wie dem Porenwasser, erfordert die Berechnung der Speziesverteilung - die Basis für die Bestimmung von Mineralstabilitäten - den Einsatz von rechnergestützten thermodynamischen Modellen. Einen Vergleich von mehr als 30 solcher Programme geben NORDSTROM et al. (1979); WOLERY (1979) und NORDSTROM & BALL (1984). Eine detailierte Beschreibung der in Abschnitt 3.5 dargestellten Modellansätze und ihrer numerischen Umsetzung ist in WOLERY (1979, 1983) und SMITH & MISSEN (1982) zu finden. Beispiele für die Anwendung thermodynamischer Modelle geben u.a. HELGESON et al. (1969), REED (1982), PLUMMER at al. (1983), LITAOR (1987).

Die Anwendung dieser Modelle auf Natursysteme unterliegen potentiellen Begrenzungen, die nachfolgend zusammengefaßt sind (STUMM & MORGAN, 1981; WOLERY, 1983; NORDSTROM & BALL, 1984; NORDSTROM & MUNOZ, 1985): - Das betrachtete Natursystem ist nicht im chemischen Gleichgewicht, weil z.B. der Chemismus der flüssigen Phase von der Kinetik metastabiler Komponenten bestimmt wird.

- Redox-Bedingungen sind bisher aufgrund analytischer und thermodynamischer Schwierigkeiten nicht ausreichend quantifizierbar.

- Die thermodynamischen Eingangsdaten dieser Modelle können mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein. Hierzu zählen z.B. die Unsicherheiten bei der Bestimmung von Löslichkeitskonstanten oder auch die Probleme bei der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten von Mischkristallen.

- Die Ionen-Assoziations-Theorie (Kap. 3.5.2.1), entsprechend der die Aktivitätskoeffizienten in den bisher publizierten Modellen berechnet werden, muß auf die Ionenstärke der wäßrigen Lösung anwendbar sein.

Nach der Betrachtung der aufgeführten Einschränkungen und Vorbedingungen stellt sich für heterogene Natursysteme die Frage über die Anwendbarkeit und den Nutzen dieser Modelle. Diese Einschätzung ist von den Erwartungen des Betrachters abhängig. Zum Beispiel wird der Ansatz, daß thermodynamische bzw. kinetische Modelle (WOLERY, 1983) eine eindeutige Aussage darüber geben, welches Tonmineral im Sediment neugebildet wird, vermutlich nicht bestätigt. Bei solchen Fragestellungen sind diese Modelle nicht besser als andere z.B. röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden. Liegt dagegen das Interesse auf den Faktoren und Prozessen, die die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Sediment-Porenwasser-Systems steuern, so liefern die genannten Modelle zumindest Aussagen über die tendenzielle Stabilität von Mineralen. Weiterhin geben die Modellberechnungen Hinweise auf diejenigen Eingangsparameter und Methoden, die für die Planung weiterer Untersuchungen von Nutzen sind.

Nach NORDSTROM & BALL (1984) ist die Qualität der thermodynamischen Eingangsdaten das größte Problem bei der Berechung von Sättigungsindizes. Dieser Aspekt weist auf den Bedarf an neu bewerteten bzw. neu zu bestimmenden thermodynamischen Konstanten hin. Als weiteren Problemparameter, speziell bei der Anwendung auf ionenstarke Lösungen, bezeichnen NORDSTROM & BALL (1984) die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten. Aktivitätskoeffizienten werden in allen bisher publizierten Computerprogrammen entsprechend der Ionen-Assoziations-Theorie (IAT) berechnet (Kap. 3.5.2). Den relativen Fehler, der bei

Verwendung der IAT zur Berechnung von Gesamtaktivitätskoeffizienten in Lösungen mit Ionenstärken <0,8 M entsteht, schätzen MILLERO & SCHREIBER (1982) auf kleiner als 10 %. Trotz dieser Annahme ist aufgrund der schwer abzuschätzenden Fehlerfortpflanzung bisher nicht geklärt bis zu welchen Ionenstärken diese Programme anwendbar sind. Eine Betrachtung über den Einfluß der Ionenstärke auf die errechneten Aktivitäten und Vergleiche mit den Ergebnissen der Ionen-Interaktions-Theorie (IIT, Kap. 3.5.2) ist notwendig, bevor diese Programme zur Berechnung von Sättigungsindizes in ionenstarken Lösungen wie z.B. Meerwasser verwendet werden können. Dieser Aspekt wird nachfolgend betrachtet.

# 13.3.1 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten auf der Grundlage der IAT und der IIT

In dieser Arbeit wurden mit dem Computerprogramm WATEQ2 (BALL et al., 1980) und den Pitzer-Gleichungen (Kap. 3.5.2.2) die Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten freier Ionen in Lösungen mit Ionenstärken von 0,4 bis 2,4 M berechnet. Der Vergleich dieser Daten soll einen Eindruck über die Anwendbarkeit der in WATEQ2 implementierten IAT auf Lösungen mit der Ionenstärke von Meerwasser geben.

WATEQ2 berechnet die Aktivitätskoeffizienten von Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit einer von TRUESDELL & JONES (1974, in: NORDSTROM & MUNOZ, 1985) modifizierten Form der Debye-Hückel Gleichung, alle weiteren Aktivitätskoeffizienten werden in WATEQ2 mit der Davis-Gleichung bestimmt (Kap. 3.5.2.1). Die der IIT folgenden Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten wurden mit den Pitzer-Gleichungen (Tab.2) berechnet. Die hierfür notwendigen Interaktionsparameter sind der Arbeit von WHITFIELD (1975) entnommen. Zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in Lösungen mit Ionenstärken größer bzw. kleiner 0,7 M wurden die relative Meerwasserzusammensetzung und der pH-Wert konstant gehalten (WHITFIELD, 1975).

Um die mit den Pitzer-Gleichungen bzw. von WATEQ2 errechneten Aktivitätskoeffizienten vergleichen zu können, wurden letztere in Gesamtaktivitätskoeffizienten umgerechnet (STUMM & MORGAN, 1981):

 $\gamma_t = \frac{\gamma_{\text{Ion}}}{C_{\text{Ion}}} \tag{22}$ 

Die Resultate dieser Berechnungen wurden auf die Ionenstärken der Eingangsdaten bezogen. Mit WATEQ2 errechnete Ionenstärken liegen aufgrund der Ionenpaarbildungen ca. 0,02 M bis 0,17 M niedriger als diese Werte.



Abb. 49: Ionenaktivität und Aktivitätskoeffizient von K, Cl, Ca und Mg. Die entsprechenden Werte werden in WATEQ2 mit der von TRUESDELL & JONES (in: NORDSTROM & MUNOZ, 1985) modifizierten Form der Debye-Hückel-Gleichung berechnet. Daraus resultiert die, bis zu Ionenstärken von ca. 2 M, gute Übereinstimmung zwischen den mit WATEQ2 bzw. den Pitzer-Gleichungen berechneten Werte.

Der Vergleich beider Berechnungsverfahren zeigt, daß mit WATEQ2 errechnete Aktivitätskoeffizienten und Ionenaktivitäten in wäßrigen Lösungen mit Ionenstärken <0,8 M eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Pitzer-Gleichungen liefern (Abb. 49). Für Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> setzt sich diese Übereinstimmung bis zu Ionenstärken von 2,4 M fort. Dies resultiert aus der in WATEQ2 implementierten Form der von TRUESDELL & JONES (in: NORDSTROM & MUNOZ, 1985) modifizierten Debye-Hückel Gleichung, mit der die Berechnung dieser Aktivitätskoeffizienten erfolgt.

lonen, deren Aktivitätskoeffizienten WATEQ2 mit der Davis-Gleichung bestimmt, weichen bei Ionenstärken >0,8 M zum Teil erheblich von den Ergebnissen der Pitzer-Gleichungen ab (Abb. 50). Aufgrund dieser Abweichungen können Programme wie WATEQ2 nicht ohne vorherige Vergleiche mit z.B. Pitzer-Gleichungen bzw. Literaturdaten zur Berechnung von freier Ionen-Aktivitäten in Lösungen mit Ionenstärken >0,8 M angewendet werden.



Abb. 50: Ionen, deren Aktivität und Aktivitätskoeffizient von WATEQ2 mit der Davis-Gleichung berechnet (z.B. Fe u. Ba) weichen ab I>0,8 z.T. beträchtlich von den mit den Pitzer-Gleichungen ermittelten Werten ab. Aufgrund der komplexen Fehlerfortpflanzung von der bei Berechnungen der Speziesverteilung auszugehen ist, ist nicht abschätzbar, wie sich die Ionenstärke auf die berechnete Aktivität freier Ionen auswirkt.

#### 13.3.2 Berechnung und Interpretation von Mineralstabilitäten

Mit dem Programm WATEQ2 (BALL, et al., 1980) wurden Speziesverteilungen und Sättigungsindizes (Kap. 3.5) ermittelt. Vor Beginn dieser Berechnungen wurden Sensititvitätsanalysen (SMITH & MISSEN, 1982) durchgeführt, um den in WATEQ2 mit der Van't Hoff-Gleichung korrigierten Temperatureinfluß, auf die berechnete Speziesverteilung zu untersuchen. Es zeigte sich, daß bei niedrigen Temperaturen von z.B. 2°C die berechnete Al-Speziesverteilung beträchtlich von der zu erwartenden Verteilung, in der Al(OH), die quantitativ dominierende Spezies ist (MAY et al., 1979), abweicht. Bei niedrigen Temperaturen bestimmt die WATEQ2-Berechnung Al(OH)<sub>3</sub>° als die Hauptkomponente der Al-Speziesverteilung, weil für diese Spezies bisher keine zur Temperaturkorrektur der Gleichgewichtskonstanten notwendige Reaktionsenthalpie ermittelt wurde. Dies wirkt sich auf die berechneten Sättigungsindizes der Al-Silikatminerale aus, die in "Richtung Untersättigung" verschoben sind. Weil bereits die Existenz der Al(OH)3°-Spezies zweifelhaft ist (MAY et al., 1979) ist nicht anzunehmen das sie bei niedrigen Temperaturen die quantitativ dominierende Al-Spezies wird. Diese Voruntersuchungen belegen die Notwendigkeit von Sensitivitätsanalysen, um Fehlanwendung dieser Modelle zu vermeiden (WOLERY, 1983).

Ausgehend von der chemischen Zusammensetzung des Porenwassers und einer Bodenwassertemperatur von +1°C wurden für die pelagischen Sedimente der Stationen PS1587 und PS1635 Sättigungsindizes berechnet. Damit die in WATEQ2 durchgeführte Temperaturkorrektur der Gleichgewichtskonstanten nicht zur fehlerbehafteten Verschiebung der Al-Speziesverteilung führt, wurden im thermodynamischen Datensatz von WATEQ2 die Reaktionsenthalpien der gelösten Al-Spezies gleich Null gesetzt. Dies bewirkt, daß die relative Al-Speziesverteilung gewahrt bleibt und gewährleistet für die betrachteten Mineralreaktionen die Temperaturkorrektur ihrer Löslichkeitskonstanten. Die Porenwasserprofile von PS1587 und PS1635 wurden ausgewählt, weil in diesen Ablagerungen keine Änderungen des Redoxmilieus innerhalb der beprobten Sedimenttiefe festgestellt wurden (Kap. 8.1.2). Aus den ca. 250 von WATEQ2 berechneten Sättigungsindizes wurden diejenigen ausgewählt, die in der Nähe des Gleichgewichtes liegen und in der Literatur als mögliche frühdiagenetische Mineralbildungen diskutiert werden (Abb. 51).



Abb. 51: Sättigungsindizes, die mit dem Programm WATEQ2 anhand der Porenwasserkonzentrationen von PS1587 (A) und PS1635 (B) berechnet wurden. Aus den ca. 250 von WATEQ2 berechneten Sättigungsindizes wurden diejenigen ausgewählt, die in der Nähe des Gleichgewichtes liegen und in der Literatur als mögliche frühdiagenetische Mineralbildungen diskutiert werden. Die berechneten Sättigungsindizes ergeben, daß das Porenwasser in Bezug auf die Minerale Sepiolith, Anorthit, Gibbsit und Opal untersättigt ist. Nach den von WATEQ2 berechneten Sättigungsindizes gehören Quarz, Albit, Kaolinit, Chlorite, Smektite und Illite zu den Mineralen die im Sediment gebildeten werden können.

Wie die Sättigungsindizes-Profile (Abb. 51) zeigen, sind die Minerale Sepiolith, Anorthit, Gibbsit und Opal bezogen auf die chemische Zusammensetzung des Porenwassers untersättigt und im Sediment potentiell nicht stabil. Das diese Minerale, von denen zumindest Ca-reiche Feldspäte und Opal im Sediment enthalten sind, nicht im Gleichgewicht mit dem Porenwasser sind, verdeutlicht die Bedeutung der Kinetik konkurierender Mineralreaktionen (LASAGA, 1981) für den Porenwasser-Chemismus. Die Entfernung vom Gleichgewichtszustand (SI=0) gibt keinen Hinweis auf die Zeitspanne, die diese Minerale im Sediment überliefert werden. Für die Betrachtung solcher Fragestellungen ist die Kenntnis der entsprechenden Lösungsraten notwendig. Deren Bestimmung bedarf der Kenntnis der komplexen an der Mineraloberfläche ablaufenden Reaktionsmechanismen und erfolgte bisher erst für wenige Minerale (STUMM (Hrsg), 1987).

Von HURD (1973) wurde die "Abschirmung" der Opaloberfläche durch die Neubildung von Sepiolith im Betracht gezogen, um die Erhaltungsfähigkeit von Opal zu erklären. Sepiolith-Sättigungsindizes, die von SAYLES (1981) und in dieser Arbeit berechnet wurden (Abb.51) deuten daraufhin, daß dieses Mineral nicht zu den möglichen Mineralneubildungen zählt.

Minerale, die in den Sedimenten von PS1587 und PS1635 potentiell gebildet werden könnten, sind Quarz, Albit, Kaolinit, Illit, Chlorit und Smektite. Welches Mineral im Sediment gebildet wird, hängt entscheidend von der Kinetik der jeweiligen Mineralreaktion ab. Dabei hat speziell die Bildung metastabiler Phasen, z.B. von Smektiten, eine zentrale Bedeutung für die Authigenese stabiler Mineralphasen (MORSE & CASEY, 1988). Zum Beispiel ist die Albit-Authigenese höchst unwahrscheinlich, da metastabile Phasen in der Regel eine vergleichsweise schnellere Reaktionskinetik aufweisen und dementsprechend bevorzugt gebildet werden. Die rasche Kinetik mit der amorphe, authigene Si/Al-Phasen innerhalb weniger Tage im Sediment gebildet werden können, verdeutlichen Laborversuche von MACKIN (1989).

Ein Aspekt, der bei der Interpretation von Sättigungsindizes berücksichtigt werden muß, betrifft die Güte und Reproduzierbarkeit thermodynamischer Konstanten. Sie hängt u.a. von der Komplexität der jeweiligen Mineralzusammensetzung und den der Messung zu Grunde liegenden Annahmen ab (MAY et al., 1986). Bei relativ einfach aufgebauten Mineralen wie z.B. Kalzit führt die Berechnung von Mineralreaktionen mit thermodynamischen Konstanten zu guten Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten Daten. Aufgrund der variablen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, experimentellen Schwierigkeiten, der langsamen Reaktionskinetik und der Bildung von metastabilen Phasen ist diese Übereinstimmung bei komplexen Mineralzusammensetzungen und Mischkristallreihen nicht die Regel. Unter Einbeziehung von Modellansätzen zur thermodynamischen Beschreibung von Mischkristallreihen (KERRICK & DARKEN, 1975; LIPPMANN, 1977) kommen MAY et al. (1986) zu dem Schluß, daß bisherige Stabilitätskonstanten für Smektite, Illite und andere schwer definierbare Phyllosilikate große Unsicherheiten aufweisen und nur eingeschränkt zur Beschreibung von Natursystemen geeignet sind. Trotz dieser Einschränkungen geben die berechneten Sättigungsindizes dieser Minerale (Abb.51) meiner Ansicht nach eine Arbeitsgrundlage für mineralogische Untersuchungen und dynamische, die Rekationskinetik einbeziehende Modelle wie EQ3/6 (WOLERY, 1983).

Das in den untersuchten Ablagerungen des Weddellmeeres Mineralneubildungen stattfinden, verdeutlicht die in einigen Si-Profilen bei zunehmender Sedimenttiefe beobachtete Konzentrationsabnahme (Kap. 8.5). Dieser Profilverlauf deutet auf eine Konsumptionsreaktion hin, die aus der Opallösung resultierendes Si in einer mineralischen Phase festlegt. Ähnliche Si-Profile wurden u.a. von BALZER (1989) in arktischen Sedimenten und von De LANGE & RISPENS (1986) im Nord-Atlantik bestimmt. Ausgehend von der unterhalb ca. 2 m Sedimentiefe beobachteten Korrelation zwischen der Fe- und Si-Konzentration des Porenwassers, weisen die letzt genannten Autoren die Neubildung einer Fe-reichen, vermutlich Tonmineralstruktur aufweisenden Phase nach. Aus diesen Fe-und Si-Profilen berechnen De LANGE & RISPENS (1986) den diffusiven Fluß und leiten daraus die über einen Zeitraum von 4000 Jahren neugebildete Mineralmenge ab. Auch wenn diese Mineralbildung in einer nur ca. 10 cm mächtigen Lage stattfindet, würde sie weniger als 0,1 Gew.-% der Festsubstanz ausmachen.

In einigen Sedimenten des Weddellmeeres ist bereits in Sedimenttiefen von <40 cm ein deutlicher Rückgang der Si-Konzentration zu verzeichnen (Kap. 8.5). Wenn auch nicht sicher ist, ob dies ursächlich durch die Bildung Fe-reicher Minerale bedingt wird, kann in Analogie zu den Berechungen von De LANGE & RISPENS (1986) abgeleitet werden, daß z.B. an Station PS1609 (Abb. 38) die über einen Zeitraum von 4000 Jahren neugebildete Mineralmenge weniger als <0,6 Gew.-% der Festsubstanz bildet. Diese Abschätzungen verdeutlichen den Aufwand und die Schwierigkeiten, die mit dem Nachweis von Mineralneubildungen z.B. mit REMund EDAX-Untersuchungen verbunden sind. Die Interpretation von Porenwasseranalysen und Sättigungsindizes-Berechnungen können daher wichtige Informationen über den Sedimentbereich und die Zusammensetzungen der möglichen Mineralbildungen geben.

Die in der Fragestellung formulierte Erwartung durch die Verbindung von Porenwasseranalysen, Sedimentuntersuchungen und Modellberechnungen eine genauere Vorstellung über die Prozesse, die im Weddellmeer die Überlieferung von Opal kontrollieren, zu erlangen, kann noch nicht eindeutig geklärt werden. Dies zeigt die Notwendigkeit mit Hilfe von Laborversuchen ein besseres Verständnis über die Kinetik der Oberflächenprozesse zu erlangen, die die Opallösung kontrollieren. Die Bedeutung dieser Prozesse für die Opaldiagenese belegen die Untersuchungen von LEWIN (1961) und Van BENNEKOM et al. (1989) über den Einfluß von Spurenelementen auf die Sättigungskonzentration und die Lösungsrate von Opal (Kap. 4.1). Bereits die Verringerung der Sättigungskonzentration durch Inhibitoren wie Mg und Al könnte die Überlieferung von Opal erklären. Die bisherige Bestimmung von Si-Freisetzungsraten in geschlossenen Systemen, "batch reactors", ist meiner Ansicht nach nicht ausreichend, um die Opallösungsrate ohne Beeinflussung von sekundären Mineralbildungen zu bestimmen. Um eine von der Bildung sekundärer Phasen unbeeinflußte "Basislinie" der Si-Freisetzung zu erhalten, wären Messungen in offenen Systemen wie z.B. "fluid-bed reactors" notwendig (CHOU & WOLLAST, 1984). Solche Versuchsaufbauten wurden u.a. von CHOU & WOLLAST (1984); KNAUSS & WOLERY (1986) und DAHMKE (1988) zur Bestimmung von Si-Freisetzungsraten bei der Feldspatlösung verwendet. Für Interpretation dieser Untersuchungen sind Bestimmungen der chemischen Zusammensetzung, der spezifischen Oberfläche und die Betrachtung des Oberflächen/Wasser-Verhältnisses (RIMSTIDT & BARNES, 1980) notwendig. Dies ermöglicht erst den Vergleich und die Interpretation der unterschiedlichen Lösungsraten, die für Opal bestimmt wurden.

Ein weiteres Untersuchungsziel zur Eingrenzung der die Opalerhaltung bestimmenden Prozesse sind Porenwasser- und Tonmineralanlysen an Sedimentproben, die aufgrund ihrer zu erwartenden mineralogischen und chemischen Zusammensetzung auf die Neubildung von Si-Phasen hinweisen. Hierzu gehören tiefere Sedimentbereiche in die Turbitide eingelagert sind (THOMSON et al., 1984; De LANGE & RISPENS, 1986) und Bereiche, die auf die Bildung von z.B. Porzellaniten hinweisen (BOHRMANN et al., 1990). Solche Bedingungen würden die Zahl der Variablen einschränken, die für frühdiagenetische Fragestellungen notwendig sind, weil z.B. die den Porenwasserchemismus kontrollierende Festphase bestimmbar wäre.

#### 14 Danksagung

Mein besonders herzlicher Dank gilt meiner Freundin Rebekka und meinen Freunden Fritz Cordes, Gerd Kuhn, Martin Melles, Michiel Rutgers v. d. Loeff und Lutz Vetter, die durch freundschaftliche Unterstützung, fruchtbare Diskussionen und praktische Hilfe zum gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Vergabe der Arbeit, das Vertrauen und die gewährte Unterstützung danke ich Herrn Prof. Dr. Fütterer und Herrn Prof. Dr. Schulz.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Michiel Rutgers v. d. Loeff für die kompetente und lehrreiche Betreuung.

Allen Mitarbeitern des Alfred-Wegener-Institutes für Polarforschung und der Abteilung Geochemie des Fachbereiches 5 der Universität Bremen, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, möchte ich für ihre hilfreiche Unterstützung danken.

#### 15 Literaturverzeichnis

- AARGAARD, P. & HELGESON, H. C. (1982): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. Am.J.Sci. 282, 237-285.
- ABELMANN, A., GERSONDE, R. & SPIEß, V. (1990): Plio-Pleistocene Paleoceanography in the Weddell Sea - Siliceous microfossil evidence. In : U. BLEIL & J. THIEDE (Hrsg.), Geological History of the Polar Ocean: Arctic versus Antarctic, 729-759, NATO/ASI/Series C, Vol.308
- ALLER, R. C. (1980): Quantifying solute distribution in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1955-1965.
- ALLER, R. C. (1982): The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In: P. L. McCALL & M. J. S. TEVESZ (Hrsg.), Animal-Sediment Relations, 53-102. N.Y.: Plenum Press.
- ANDERSON, J. B., BRAKE, C., DOMACK, E., MYERS, N. & SINGER, J. (1983): Sedimentary dynamics of the Antarctic continental shelf. In: OLIVER, R.L., JAMES P.R., JAGO, J.B.(Hrsg.). Antartic Earth Science, 387-389. Australian Acad. Sci.
- ANDREWS, D. & BENNETT, A. (1981): Measurements of diffusivity near the sediment-water interface with a fine-scale resistivity probe. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 2169-2175.
- ARCHER, D., EMERSON, S. & REIMERS, C. (1989): Dissolution of Calcite in Deep-Sea Sediments: pH and O<sub>2</sub> Microelectrode Results. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2831-2845.
- BALL, J. W., NORDSTROM, D. K. & JENNE, E. A. (1980): Additional and revised thermodynamical data and computer codefor WATEQ2 - A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations, WRI 78-116.

- BALZER, W. (1984): Organic matter degradation and biogenic element cycling in a nearshore sediment (Kiel Bight). Limnol.Oceanogr. 29, 1231-1246.
- BALZER, W. (1989): Chemische Reaktionen und Transportprozesse in oberflächennahen Sedimenten borealer und polarer Meeresgebiete. Habilitationsschrift, Univers. Kiel, 312 pp.
- BARNETT, P. R. O., WATSON, J. & CONNELLY, D. (1984): A multiple corer for taking virtually undisturbed samples from shelf, bathyal and abyssal sediments. Oceanol.Acta, 7, 399-408.
- BEN-YAAKOV, S. (1972): Diffusion of seawater ions I.Diffusion of sea water into dilute solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 1395-1406.
- BERELSON, W. M., HAMMOND, D. E. & JOHNSON, K. S. (1987): Benthic fluxes and the cycling of biogenic silica and carbon in two southern California borderland basins. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1345-1363.
- BERGER, W. H. & HEATH, G. R. (1968): Vertical mixing in pelagic sediments. J.Mar. Res. 26, 134-143.
- BERNER, R. A. (1971): Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill. 240 S.
- BERNER, R. A. (1978): Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. Am.J.Sci. 278, 1235-1252.
- BERNER, R. A. (1980 a): Early diagenesis. A Theoretical approach. Princeton University Press, 241 S.
- BERNER, R. A. (1980 b): A rate model for organic matter decomposition during bacterial sulfate reduction in marine sediments. In: Biogeochemistry of organic matter at the sediment-water interface. CNRS Int. Collog. 293, 35-44.
- BOHRMANN, G. (1988): Zur Sedimentationsgeschichte von biogenem Opal im nördlichen Nordatlantik und dem Europäischem Nordmeer (DSDP/ODP-Bohrungen 408, 642, 643, 644, 646 und 647). Ber. Sonderforschungsbereich 313, Univ.Kiel, Nr.9.

- BOHRMANN, G.; KUHN, G.; ABELMANN, A.; GERSONDE, R. & FÜTTERER, D. (1990): A young porcellanite occurrence from the Southwest Indian Ridge. Mar.Geology, 92, 155-163
- BOUDREAU, B. P. (1986 a): Mathematics of tracer mixing in sediments: I.Spatiallydependent, diffusive mixing. Am.J.Sci. 286, 161-198.
- BOUDREAU, B. P. (1986 b): Mathematics of tracer mixing in sediments: II. Nonlocal mixing and biological conveyor-belt phenomena. Am.J.Sci. 286, 199-238.
- BOUDREAU, B. P. & IMBODEN, D. M. (1986): Mathematics of tracer mixing in sediments: III. The theory of nonlocal mixing within sediments. Am.J.Sci. 287, 693-719.
- BOUDREAU, B. P. (1987): A steady-state diagenetic model for dissolved carbonate species and pH in the porewaters of oxic and suboxic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1985-1996.
- BREWSTER, N. A. (1980): Cenozoic biogenic silica sedimentation in the Antarctic Ocean. Geol. Soc. Am. Bull. I. 91, 337-347.
- BROECKER, W. S. & PENG, T.-H. (1982): Tracers in the Sea. Lamont-Doherty Geol. Obs., Columbia University. 660 S.
- CALVERT, S. E. (1966): Accumulation of diatomaceous silica in the sediments of the Gulf of California. Geol Soc. Am. Bull. 77, 569-596.
- CAMMANN, K. (1979): Working with Ion-selective Electrodes. Springer:Berlin. S.225 S.
- CARMACK, E. C. & FOSTER, T. D. (1975): On the flow of water out of the Weddell Sea. Deep-Sea Res. 22, 711-724.
- CASCHETTO, S. & WOLLAST, R. (1979): Dissolved aluminium in interstitial waters of recent marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 425-428.
- CHESTER, R. & ELDERFIELD, H. (1968): The infrared determination of opal in siliceous deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 1128-1140.

- CHOU, L. & WOLLAST, R. (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 2205-2218.
- CHOU, L. & WOLLAST, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. Am.J.Sci. 285, 963-993.
- CHRISTENSEN, E. R. (1982): A model for radionuclides in sediments influenced by mixing and compaction. Jour.Geophys.Research, 87, 566-572.
- COCHRAN, J. K. (1985): Particle mixing rates in sediments of the eastern equatorial Pacific: Evidence from <sup>210</sup>Pb, <sup>239,240</sup>Pu and <sup>137</sup>Cs distributuion at MANOP sites. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1195-1210.
- CORDES, D. (1990): Sedimente und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches Weddellmeer). Berichte zur Polarforschung Bd. 71, 158 S.
- CORLISS, B. H. (1985): Microhabitats of benthic foraminifera within deep-sea sediments. Nature, 314, 435-436.
- DAHMKE, A. (1988): Lösungskinetik von feldspat-reichen Gesteinen und deren Bezug zu Verwitterung und Porenwasser-Chemie natürlicher Sander-Sedimente (Berichte Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel). Kiel. 155 S.
- De LANGE, G. J. (1986): Early diagenetic reactions in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plain (western North Atlantic):Consequences for the composition of sediment and interstitial water. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 2543-2561.
- De LANGE, G. J. & RISPENS, F. B. (1986): Indication of a diagnetically induced precipitate of an Fe, Si mineral in Sediment from the Nares Abyssal Plain, western North Atlantic. Mar. Geol. 73, 85-97.
- DeMASTER, D. J. (1981): The supply and accumulation of silica in the marine environment. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1715-1732.

- DeMASTER, D. J. & COCHRAN, J. K. (1982): Particle mixing rates in deep-sea sediments determined from excess <sup>210</sup>Pb and <sup>32</sup>Si profiles. Earth Planet. Sci. Lett. 61, 257-271.
- DENBIGH, K. (1981): The principles of chemical equilibrium. Cambridge University Press: Cambridge. S.494 S.
- DICKSON, A. G., WHITFIELD, M. & TURNER, D. R. (1981): Concentration products: Their definition, use and validity as stability constants. Mar.Chem. 10, 559-565.
- DYRSSEN, D. (1965): A Gran Titration of Seawater on Board Sagitta. Acta. Chem. Scan. 19, 1265.
- EGGIMAN, D. W., MANHEIM, F. T. & BETZER, P. R. (1980): Dissolution and analysis of amorphous silica in marine sediments. J. Sed. Petrol. 50, 215-225.
- EISMA, D. & Van der GAST, S. J. (1971): Determination of opal in marine Sediments by X-ray diffraction. Neth.J.Sea Res. 5, 382-389.
- ELLIS, D. B. & MOORE, T. C. (1973): Calcium carbonate, opal and quartz in holocene pelagic sediments and the calcite compensation level in the South Atlantic Ocean. Journ.Marine Research, 31, 210-227.
- EMERSON, S.; STUMP, C.; GROOTES, P.M.; STUIVER, M.; FARWELL, G.W. & SMITH, F.H. (1987) : Organic carbon in surface deep-sea sediments: C-14 concentration. Nature, 329, 51-54.
- EMERSON, S. (1985) : Organic carbon preservation in marine sedimentes. In : E.T. SUNDQUIST & W.S.BROECKER (Hrsg.), The carbon cycle and atmospheric CO2: Natural variations archean to present., 78-87, Geophysical Monograph 32, Amer. Geophys. Union.
- EMERSON, S., FISCHER, K., REIMERS, C. & HEGGIE, D. (1985): Organic carbon dynamics and preservation in deep-sea sediments. Deep-Sea Res. 32, 1-21.
- EMERSON, S., JAHNKE, R. & HEGGIE, D. (1984): Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. J. of Marine Res. 42, 709-730.

- EMERSON, S., GRUNDMANIS, V. & GRAHAM, D. (1982): Carbonate chemistry in marine porewaters: MANOP sites C and S. Earth Planet. Sci. Lett. 61, 220-232.
- FANNING, K. A. & PILSON, M. E. Q. (1971): Interstitial silica and pH in marine sediments: Some effects of sampling procedure. Science, 173, 1228-1231.
- FISCHER, G., FUETTERER, D., GERSONDE, R., HONJO, S., OSTERMAN, D. & WEFER, G. (1988): Seasonal variability of particle flux in the Weddell Sea and its relation to ice cover. Nature, 335, 426-428.
- FLEER, A. P. & BACON, M. P. (1984): Determination of <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po in seawater and parine particulate matter. Nuclear Instruments and methods in Physics Research, 223, 243-249.
- FOLDVIK, A., GAMMELROD, T., TORRESEN, T. (1985): Circulation and water masses on the southern Weddell Sea shelf. In: S.S. Jacobs, Oceanology of the Antarctic continental shelf, Antarctic Research Series 43, 5-20, . Am. Geophys. Union, Washington DC.
- FOSTER, T. D., FOLDVIK, A. & MIDDLETON, J. H. (1987): Mixing and bottom water formation in the shelf break region of the southern Weddell Sea. Deep-Sea Res. 34, 1771-1794.
- FROELICH, P. N., HAMBRICK, G. A., ANDREAE, M. O., MORTLOCK, R.A. & EDMOND, J. M. (1985): The geochemistry of inorganic germanium in natural waters. Jour. Geophys.Res. 90, 1133-1141.
- FROELICH, P. N., KIM, K. H., JAHNKE, R., BURNETT, W. C., SOUTAR, A. & DEAKIN, M. (1983): Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: Uptake from seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1605-1612.
- FROELICH, P. N., KLINKHAMMER, G. P., BENDER, M. L., LUEDTKE, N. A., HEATH, D. C. & DAUPHIN, P. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1075-1090.
- FÜTTERER, D. K., GROBE, H. & GRÜNIG, S. (1988): Quaternary sediment patterns in the Weddell Sea: Relations and environmental conditions. Paleoceanograpgy, 3, 551-561.

- GIESKES, J. M. (1969): Effect of temperatur on the pH of seawater. Limnol.Oceanogr. 14, 679-685.
- GIESKES, J. M. & ROGERS, W. C. (1973): Alkalinity determination in interstitial waters of marine sediments. J. Sed. Petrology, 43, 273-278.
- GOLDBERG, E. D. (1958): Determination of opal in marine Sediments. J. Mar. Res. 17, 178-182.
- GOLDBERG, E. D. & KOIDE, M. (1962): Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 417-450.
- GOLOWAY, F. & BENDER, M. (1982): Diagenetic models of interstitial nitrate profiles in deep-sea suboxic sediments. Limnol.Oceanogr. 27(4), 624-638.
- GRAN, G. (1950): Determination of the Equivalent Point in Potentiometric Titrations. Acta Chem.Scan. 4, 559-571.
- GRAN, G. (1952): Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II. Analyst, 77, 661-671.
- GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M. & KREMLING, K. (1983): Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie. 417 S.
- GROBE, H. (1986): Spätpleistozäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell See. Berichte zur Polarforschung Bd.27. 120 S. Bremerhaven
- GRUNDMANIS, V. & MURRAY, J. W. (1977): Nitrification and denitrification in marine sediments from Pudget Sound. Limnol.Oceanogr. 22, 804-813.
- GUINASSO, N. L. & SCHINK, D. R. (1975): Quantitative estimate of biological mixing rates in abyssal sediments. J. Geophys. Res. 80, 3032-3043.
- GUST, G., BOOIJ, K., HELDER, W. & SUNDBY, B. (1987): On the velocity sensitivity (stirring effect) of polarographic oxygen microelectrodes. Netherlands.Journal of Sea Res. 21(4), 255-263.

.

.

- HARVIE, C. E., MOLLER, N. & WEARE, J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub><sup>--</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strength at 25 °C. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 723-751.
- HARVIE, C. E. & WEARE, J. H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25 °C. Geochim.et Cosmochim. Acta, 44, 981-997.
- HELDER, W. & BAKKER, J. F. (1985): Shipboard comparison of micro-and minielectrodes for measuring oxygen distirbution in marine sediments. Limnol. Oceanogr. 30(5), 1106-1109.
- HELGESON, H. C., GARRELS, R. M. & MACKENZIE, F. T. (1969): Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions II. Applications. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 455-481.
- HELLMER, H. H. (1989): Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis. Berichte zur Polarforschung Bd. 60, 87 S.
- HELLMER H.H.; BERSCH M. (1985): The Southern Ocean: A survey of oceanographic and marine meteorological research work. Ber. Polarforsch. 26, 115 S.
- HURD, D. (1972): Factors affecting solution rate of biogenic opal in seawater. Earth Planet.Sci.Lett. 15, 411-417.
- HURD, D. C. (1973): Interactions of biogenic opal sediment and seawater in the central equatorial Pacific. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 2257-2282.
- HURD, D. C. (1983): Physical and chemical properties of siliceous skeletons. In: S.
   R. ASTON (Hrsg.), Silicon Geochemistry and Biogeochemistry, 187-243. N.Y.
   Academic Press.
- HURD, D. C. & BIRDWHISTELL, S. (1983): On producing a more general model for biogenic silica dissolution. Am. J. Sci. 283, 1-28.
- HYDES, D. J. & LISS, P. S. (1976): Fluorimetric Method for the Determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters. Analyst, 101, 922-931.

ILER, R. K. (1979): Chemistry of Silica. N.Y., Wiley-Interscience. 866 S.

INGLE, S. E. (1975): Solubility of calcite in the ocean. Mar.Chem. 3, 301-309.

- JAHNKE, R. (1985): A model of microenvironments in deep-sea sediments: Formation and effects on porewater profiles. Limnol. Oceanogr. 30, 956-965.
- JAHNKE, R. A., EMERSON, S. R. & MURRAY, J. W. (1982 a): A model of oxygen reduction, denitrification, and organic matter mineralization in marine sediments. Limnol. Oceanogr. 27, 610-623.
- JAHNKE, R., HEGGIE, D., EMERSON, S. & GRUNDMANIS, V. (1982 b): Pore waters of the central Pacific Ocean: nutrient results. Earth Planet.Sci.Lett. 61, 233-256.
- JAHNKE, R. A., EMERSON, S. R., COCHRAN, J. K. & HIRSCHBERG, D. J. (1986): Fine scale distribution of porosity and particulate excess <sup>210</sup>Pb, organic carbon and CaCO<sub>3</sub> in surface sediments of the deep equatorial Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 77, 59-69.
- JANSEN, J. H. F. & Van der GAAST, S. J. (1988): Accumulation and dissolution of opal in Quaternary sediments of the Zaire deep-sea fan (N.E. Angola Basin). Mar.Geol. 83, 1-7.
- JOHANSSON, O. & WEDBORG, M. (1982): On the evaluation of potentiometric titrations of seawater with hydrochloric acid. Oceanologica Acta, 5(2), 209-218.
- JORGENSEN, B. B. & REVSBECH, N. P. (1985): Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. Limnol.Oceanogr. 30, 111-122.
- JUMARS, P. A. (1989) : Group Report. Transformation of Seafloor-arriving Fluxes into the Sedimentary Record. In: W.H.BERGER, V.S.SMETACEK & G.WEFER (Hrsg.), Productivity of the Ocean: Present to Past, 291-311, J. Wiley & Sons.
- JUMARS, P. A. (1978): Spatial autocorrelation with RUM (Remote Underwater Manipulator): vertikal and horizontal structure of a bathyal benthic community. Deep-Sea Res. 25, 589-604.
- KAMATANI, A., EJIRI N., TREGUER P. (1988): The dissolution kinetics of diatom ooze from the Antarctic area. Deep-Sea Res. 35, 1195-1203.

- KAMATANI, A. & RILEY, J. P. (1979): Rates of dissolution of diatom silica walls in seawater. Marine Biol. 55, 29-35.
- KASTNER, M., KEENE, J. B. & GIESKES, J. M. (1977): Diagenesis of siliceous oozes, I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation-an experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1041-1059.
- KERRICK, D. M. & DARKEN, L. S. (1975): Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase. Geochim.Cosmochim.Acta, 39, 1431-1442.
- KNAUSS, K. G. & WOLERY, T. J. (1986): Dependence of albite dissolution kinetics on pH and tione at 25 °C and 70 °C. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 2481-2499.
- KNAUSS, K. G. & WOLERY, T. J. (1988): The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 43-53.
- KRUMGALZ, B. S. & MILLERO, F. J. (1982): Physico-chemical study of the Dead Sea waters I. Activity coefficients of major ions in Dead Sea water. Mar.Chem. 11, 209-222.
- LASAGA, A. C. (1979): The tratment of multi-component diffusion of ion pairs in diagenetic fluxes. Am.J.Sci. 279, 324-346.
- LASAGA, A. C. (1981): Rate laws of chemical reactions. In: A. C. LASAGA & R. J. KIRKPATRICK (Hrsg.), Kinetics of chemical processes, Rev. Mineral. Vol.8, 1-68, . Washington D.C. Mineralogical Society of America.
- LASAGA, A. C. (1984): Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions. J.Geophys.Res. 89, 4009-4025.
- LAWSON, D. S., HURD, D. C. & PANKRATZ, H. S. (1978): Silica dissolution rates of decomposing phytoplankton assamblages at various temperatures. Am. J. Sci. 278, 1373-1393.
- LEDFORD-HOFFMAN, P. A., DEMASTER, D. J. & NITTROVER, C. A. (1986): Biogenic-silica accumulation in the Ross Sea and the importance of Antarctic

continental-shelf deposits in the marine silica budget. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 2099-2110.

- LEINEN, M. (1985): Techniques for determining opal in deep-sea sediments: A comparison of radiolarian counts and X-ray diffraction data. Marine Micropaleo. 9, 375-383.
- LEINEN, M., HEATH, G. R., BISCAYE, P. E., KOLLA, V. & THIEDE, J. (1986): Distribution of Biogenic Silica and Quartz in Recent Deep-Sea Sediments. Geology, 14, 199-203.
- LEINEN., M. (1977): A normative calculation technique for determining opal in deepsea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 671-676.
- LERMAN, A. (1977): Migrational processes and chemical reactions in interstitial waters. In: E. D. GOLDBERG (Hrsg.), The Sea, Vol.6, 695-738.
- LEWIN, J. C. (1961): The dissolution of silica from diatom walls. Geochim. Cosmochim. Acta, 21, 182-189.
- LIPPMANN, F. (1977): The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals. N. Jb. Miner.Abh. 130, 243-263.
- LITAOR, M. I. (1987): Aluminium chemistry: Fractionation, speciation, and mineral equilibria of soil interstitial waters of an alpine watershed, Front Range, Colorado. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1285-1295.
- LYLE, M., MURRAY, D. W., FINNEY, B. P., DYMOND, J., ROBBINS, J. M. & BROOKSFORCE, K. (1988): The record of late pleistocene biogenic sedimentation in the eastern tropical Pacific Ocean. Paleoceanography, 3, 39-59.
- MACKIN, J. E. (1989): Relationships Between Si, AI, and Fe Deposited on Filtercovered Glass Substrates in Marine Sediments and in Suspensions of Sediments and Standart Clays. Mar.Chem. 26, 101-117.
- MACKIN, J. E. (1986): Control of dissolved Al distribution in marine sediments by clay reconstitution reactions: Experimental evidence leading to a unified theory. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 207-214.

- MACKIN, J. E. & ALLER, R. C. (1984 a): Dissolved Al in sediments and waters of the East China Sea: Implications for authigenic mineral formation. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 281-297.
- MACKIN, J. E. & ALLER, R. C. (1984 b): Diagnenesis of dissolved aluminium in organic-rich estuarine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 299-313.
- MACKIN, J. E. & SWIDER, K. T. (1987): Modeling the dissolution behavior of standart clays in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2947-2964.
- MANHEIM, F. T. & WATERMAN, L. S. (1972): Diffusimetry (diffusion constant estimation) on sediment cores by resistivity probe. Int. Rep. DSDP, 22, 663-670.
- MARTIN, J. H. & KNAUER, G. A. (1973): The elemental composition of plankton. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1639-1653.
- MARTIN, W. R. & BENDER, M. L. (1988): The variability of benthic fluxes and sedimentary remineralisation rates in response to seasonally variable organic carbon rain rates in the deep sea: A modelling study. Am.J.Sci. 288, 561-574.
- MASUZAWA, T., KANAMORI, S. & KITANO, Y. (1980): The reversible effect of temperatur on the chemical composition of interstitial water of marine sediments. J. Oceanogr. Soc. Japan, 36, 68-72.
- MAY, H. M., HELMKE, P. A. & JACKSON, M. L. (1979): Gibbsite solubility and the thermodynamic properties of hydroxy-aluminium ions in aqueous solution at 25 °C. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 861-868.
- MAY, H. M., KINNIBURGH, D. G., HELMKE, P. A. & JACKSON, M. L. (1986): Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1667-1679.
- McDUFF, R. E. & ELLIS, R. A. (1979): Determining diffusion coefficients in marine sediments: a laboratory study of the validity of resistivity techniques. Am. J. Sci. 279, 666-675.

- MEHRBACH, D., CULBERSON, C. H., HAWLEY, J. I. & PYTKOWICZ, R. M. (1973): Measurment of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. Limnol. Oceanogr. 18, 897-907.
- MELLES, M. (1987): Sedimentation in der Filchner-Depression, südöstlicher Weddellmeer-Schelf, Antarktis. Diplomarbeit am Institut und Museum für Geologie und Paläontologie zu Göttingen.
- MIDDELBURG, J. J. (1989): A simple rate model for organic matter decomposition in marine sedimentes. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 1577-1581.
- MILLERO, F. J. & SCHREIBER, D. R. (1982): Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters. Am.J.Sci. 282, 1508-1540.
- MORSE, J. W. & CASEY, W. H. (1988): Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. Am.J.Sci. 288, 537-560.
- MORTLOCK, R. A. & FROELICH, P. N. (1989): A Simple Methode for the Rapid Determination of Biogenic Opal in Pelagic Marine Sediments. Deep-Sea Res. 36, 1415-1426.
- MÜLLER, G.W. & SCHELLER, V. (1983): Plotprogramme in Basic. Vorwiegend mit Splinefunktionen. S. 99, Oldenbourg Verlag.
- MÜLLER, P. J. (1977): C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 765-776.
- MÜLLER, P. J. & SUESS, E. (1979): Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans - I. Organic carbon preservation. Deep-Sea Res. 26, 1347-1362.
- MURRAY, J. W., EMERSON, S. & JAHNKE, R. (1980): Carbonate saturation and the effect of pressure on the alkalinity of interstitial waters from the Guatemala Basin. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 963-972.
- NICHOLSON, K. (1983): Fluorine determination in geochemistry: errors in the electrode method of analysis. Chem.Geol. 38, 1-22.

- NORDSTROM, D.K., PLUMMER, N.L., WIGLEY, T.M.L., WOLERY, T.J., BALL, J.W., JENNE, E.A., BASSETT, R.L., CRERAR, D.A., FLORENCE, T.M., FRITZ, B., HOFFMAN, M., HOLDREN, G.R., LAFON, G.M., MATTIGOD, S.V., McDUFF, R.E., MOREL, F., REDDY, M.M., SPOSITO, G. & THRAILKILL, J. (1979): A Comparision of Computerized Chemical Models for Equilibrium Calculations in Aqueous Systems. In: E.A. JENNE (Hrsg.), Chemical modelling in aqueous systems. Amer. Chem. Soc. Symp. Series 93. 857-892.
- NORDSTROM, D. K. & MUNOZ, J. L. (1985): Geochemical thermodynamics. Blackwell Scientific Publications: Oxford. 477 S.
- NORDSTROM, D. K. C. & BALL, J. W. (1984): Chemical Models, Computer programs and Metal complexation in natural waters. In: C.J.M KRAMER & J.C. DUINKER (Hrsg.), Complexiation of Trace Metals in Natural Waters. 1984 Martinus Nijhoff/Dr. W.Junk; The Haque/ Boston/Lancaster. 149-164
- PITZER, K. S. (1987): A thermodynamical model for aqueous solutions of liquid-like density. In: I. S. E. CARMICHAEL & H. P. EUGSTER (Hrsg.), Thermodynamical Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts, Reviews in Mineralogy, Vol. 17, 97-142.
- PLUMMER, L. N., PARKHURST, D. L. & THORSTENSON, D. C. (1983): Development of reaction models for ground-water systems. Geochim.Cosmochim.Acta, 47, 665-686.
- PUDSEY, C. J., BARKER, P. F. & HAMILTON, N. (1988): Weddell Sea abyssal sediments. A record of Antarctic bottom water flow. Mar.Geol. 81, 289-314.
- REDFILED, A. C. (1958): The biological control of chemical factors in the environment. Am.J.Sci. 46, 206-226.
- REED, M. H. (1982): Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 513-528.
- REIMERS, C. E., (1989): Control of benthic fluxes by particulate supply. In: W.H.BERGER, V.S.SMETACEK & G.WEFER (Hrsg.), Productivity of the Ocean: Present to Past, 217-233, J. Wiley & Sons.

- REIMERS, C. E., KALHORN, S., EMERSON, S. R. & NEALSON, K. H. (1984): Oxygen consumption rates in pelagic sediments from the Central Pacific: First estimates from microelectrode profiles. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 903-910.
- REIMERS, C. E. & SMITH, K. L., Jr. (1986): Reconciling measured and predicted fluxes of oxygen across the deep sea sediment-water interface. Limnol. Oceanogr. 31(2), 305-318.
- REIMERS, C. E. & SUESS, E. (1983): The partitioning of organic carbon fluxes and sedimentary organic matter decomposition rates in the ocean. Mar.Chem. 13, 141-168.
- REVSBECH, N. P. (1983): In situ measurements of oxygen profiles of sediments by use of oxygen microelectrodes. In: E. GNAIGER & H. FORSTNER (Hrsg.), Polarographic Oxygen Sensors: Aquatic and Physiological Applications, 265-273. Springer.
- REVSBECH, N. P., JORGENSEN, B. B. & BRIX, O. (1981): Primary production of micoalgae in sediments measured by oxygen microprofile, H<sup>14</sup>CO<sub>3</sub>-fixation and oxygen exchange methods. Limnol.Oceanogr. 26, 717-730.
- REVSBECH, N. P., SORENSEN, J. & BLACKBURN, T. H. (1980): Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes. Limnol.Oceanogr. 25, 403-411.
- RIMSTIDT, J. D. & BARNES, H. D. (1980): The kinetics of silica-water reactions. Geochim.Cosmochim.Acta, 44, 1683-1699.
- RUTGERS van der LOEFF, M. M. (1990): Oxygen in Pore Waters of Deep-Sea Sediments. Phil.Trans.R.Soc.Lond.A331, 69-84
- RUTGERS van der LOEFF, M. M. & Van BENNEKOM, A. J. (1989): Weddell Sea contributes little to silicate enrichment in Antarctic Bottom Water. Deep-Sea Res., 36, 1341-1357.
- SARNTHEIN, M., WINN, K. & ZAHN, R. (1987): Paleoproductivity of oceanic upwelling and the effect on atmospheric CO<sub>2</sub> and climatic change during

deglaciation times. In: W. H. BERGER & L. D. LABEYRIE (Hrsg.), Abrupt Climatic Change, 311-337. D.Reidel Publishing Company.

- SAYLES, F. L. (1981): The composition and diagenesis of interstitial solutions -II.Fluxes and diagenesis at the water-sediment interface in the high latitude North and South Atlantic. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1061-1086.
- SCHINK, D. R. & GUINASSO, N. L., (Jr.) (1977): Effects of bioturbation on sedimentseawater interaction. Mar. Geol. 27, 133-154.
- SCHINK, D. R. & GUINASSO, N. L., (Jr) (1978): Redistribution of dissolved and adsorbed materials in abyssal marine sediments undergoing biological stirring. Am.J.Sci. 278, 687-702.
- SCHOTT, J. & PETIT, J.-C. (1987): New Evidence for the Mechanisms of Dissolution of Silicate Minerals. In: W. STUMM (Hrsg.), Aquatic surface chemistry, 293-315. N.Y.:Wiley-Interscience.
- SCHWARZ, H.R. (1986) : Numerische Mathematik. S. 496, Teubner.
- SHIGEMATSU, T., NISHIKAWA, Y., HIRAKI, K. & NAGANO, N. (1970): Fluorimetric determination of trace amount of aluminium in natural water by lumiogallion method; masking of ferric iron with o-phenanthroline. Japan Analyst, 19, 551-554.
- SMITH, K. L., CARLUCCI, A. F., JAHNKE, R. A. & CRAVEN, D. B. (1987): Organic carbon mineralization in the Santa Catalina Basin: benthic boudary layer methabolism. Deep-Sea Res. 34, 185-211.
- SMITH, K. L. J. & BALDWIN, R. J. (1984): Seasonal fluctuations in deep-sea sediment community oxygen consumption: Central and eastern North Pacific. Nature, 307, 624-626.
- SMITH, W. R. & MISSEN, R. W. (1982): Chemical reaction equilibrium analysis. Wiley-Interscience. 364 S.
- STOFFYN-EGLI, P. (1982): Dissolved aluminium in interstitial waters of recent terrigenous marine sediments from the north Atlantic Ocean. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1345-1352.

,

λ.

- STOFFYN-EGLI, P. (1983): The behaviourof dissolved aluminium during sedimentseawater interactions. Mar.Chem. 12, 233.
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSON, T. R. (1968): A Practical Handbook of Seawater Analysis. Bull.Fish.Res.Board Canada. No.167 S.
- STUMM, W. (Hrsg.) (1987): Aquatic surface chemistry (Chemical Processes at the Particle-Water Interface). Wiley-Interscience Publications. 520 S.
- STUMM, W. & FURRER, G. (1987): The Dissolution of Oxides and Aluminium Silicates; Examples of Surface-Coordination-Controlled Kinetics. In: W. STUMM (Hrsg.), Aquatic Surface Chemistry, 197-219. N.Y.: Wiley-Interscience.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1981): Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience. 780 S.

- SUESS, E. (1977): Nutrients Near the Depositional Interface. In: I. N. McCAVE (Hrsg.), The Benthic Boundary Layer, 57-79. Plenum Press.
- SUESS, E. (1980): Particulate organic carbon flux in the oceans surface productivity and oxygen utilization. Nature, 288, 260-263.
- SUESS, E. (1981): Phosphate regeneration from sediments of the Peru continental margin by dissolution of fish debris. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 577-588.
- THOMSON, J., WILSON, T. R. S., CULKIN, F. & HYDES, D. J. (1984): Non-steady state diagnetic record in eastern equatorial Atlantic sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 71, 23-30.
- ULLMAN, W. J. & ALLER, R. C. (1982): Diffusion coefficients in near-shore sediments. Limnol. Oceanogr. 27, 552-556.
- Van BENNEKOM, A. J. (1981): The role of aluminium in the dissolution kinetics of diatom frustules. In: R. ROSS (Hrsg.), Proc. 6th Diatom Symp. 1980, 445-454, Koeltz, Koenigstein, W.Germany.
- Van BENNEKOM, A. J., BERGER, G. W., Van der GAAST, S. J. & DE VRIES, R. T. P. (1988): Primary productivity and the silica cycle in the Southern Ocean. Paleogeogr. Paleoclim. Paleoecol. 67, 19-30.

- Van BENNEKOM, A. J., JANSEN, J. H. F., Van der GAAST, S. J., Van IPEREN, J. M.
  & PIETERS, J. (1989): Aluminium-rich opal: an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. Deep-Sea Res. 36, 173-190.
- VANDERBORGHT, J. P. & BILLEN, G. (1975): Vertical distribution of nitrate concentration in interstitial water of marine sediments with nitrification and denitrification. Limnol. Oceanogr. 20, 953-961.
- Van der GAAST, S. J. & JANSEN, J. H. T. (1984): Mineralogy, opal, and Manganese of Middle and Late Quaternary Sediments of the Zaire (Congo) Deep-Sea Fan: Origin and Climate Variation. Neth.J.Sea Res. 17, 313-341.
- WEDBORG, M. (1988): Alkalinity in seawater and estuarine water Some limitations in the two-point method. Mar.Chem. 24, 337-343.
- WESTRICH, J. T. & BERNER, R. A. (1984): The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. Limnol.Oceanogr. 29, 236-249.
- WHITFIELD, M. (1975): An improved specific interaction model for seawater at 25 °C and 1 atmosphere total pressure. Mar.Chem. 3, 197-213.
- WILLEY, J. D. (1974): The effect of pressure on the solubility on silica in seawater at 0 °C. Marine Chem. 2, 239-250.
- WILLEY, J. D. (1980): Effects of ageing on silica solubility: a laboratory study. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 573-578.
- WILLEY, J. D. (1982): Partial molal volume calculations for the dissolution of aged silica in salt water and seawater at 0-2 °C. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1307-1310.
- WILLIAMS, L. A. & CRERAR, D. A. (1985): Silica Diagenesis II. General Mechanisms. J. Sed. Petrology, 55(3).
- WILLIAMS, L. A., PARKS, G. A. & CRERAR, D. A. (1985): Silica Diagenesis, I. Solubility Controls. J. Sed. Petrology, 55(3).

- WILSON, T.R.S.; THOMSON, J.; COLLEY, S.; HYDES, D.J.; HIGGS, N.C.; SORENSEN, J. (1985): Early organic diagenesis: The significance of progressive subsurface oxidation fronts in pelagic sediment. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 811-822.
- WOLERY, T. J. (1979): Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ 3/6 sofware package. Lawrence Livermore Lab., California. 41 S.
- WOLERY, T. J. (1983): EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations. User's guide and Documentation. Lawrence Livermore Lab., California. 191 S.

# Anhang

`

## A.1 Abkürzungsverzeichnis

A, A <sub>0</sub>	: Aktivität von <sup>210</sup> Pb im Sediment bzw. an der Sedimentoberfläche
ANT V/4	: Antarktis Expedition V/4 (Dezember-März 1986/87)
ANT VI/3	: Antarktis Expedition VI/3 (Dezember-März 1987/88)
С	: Konzentration
C <sub>eq</sub>	: Sättigungskonzentration
C <sub>i</sub>	: Konzentration der Spezies i
C <sub>org</sub>	: organischer Kohlenstoff
C <sub>ref</sub> , C <sub>lab</sub>	: Konzentration an refraktärem bzw. labilem organischem Kohlenstoff
Ct	: Konzentration zum Zeitpunkt t
$D_B$	: Biodiffusionskoeffizient
$D_i$	: Diffusionskoeffizient der Spezies i in wässriger Lösung
D <sub>O2</sub>	: Diffusionskonstante von O2 in wässriger Lösung bei 2°C
D <sub>NO3</sub>	: Diffusionskonstante von NO3 <sup>-</sup> in wässriger Lösung bei 2°C
$D_S$	: Diffusionskoeffizient im Sediment
F	: diffusiver Transport
F <sub>Corg</sub>	: C <sub>org</sub> -Flußrate
F <sub>Clab</sub> , F <sub>Cref</sub>	: Flußrate von labilem bzw. refraktärem C <sub>org</sub>
F <sub>Opal</sub>	: Flußrate von *Opal durch die Sediment/Wasser-Grenzfläche
$G_{ein}$	: Sedimenteinwaage
GKG	: Großkastengreifer
I	: Ionenstärke
IAT	: Ionen-Assoziations-Theorie
IP	: Ionenprodukt
ITT	: Ionen-Interaktions-Theorie
K <sub>p</sub>	: Löslichkeitskonstante
K <sub>p=1</sub>	: Löslichkeitskonstante bei atmosphären Druck
М	: mol/l
MUC	: Multicorer-Probennahmegerät
*Opal	: methodisch definierte Opalmenge
PS	: Polarstern
R	: Gaskonstante
REM	: Raster-Elektronen-Mikroskop
R <sub>Bw</sub>	: elektrischer Widerstand des Bodenwassers

\$

.

,

R <sub>Sed</sub>	: elektrischer Widerstand des Sedimentes
S	: spezifisache Oberfläche
SI	: Sättigungsindize
Siext	: Si-Konzentration der Opal-Extraktionslösung
Т	: Temperatur
dV	: Änderung des partielle Molvolumen
а	: Jahr
excess- <sup>210</sup> Pb	: Differenz zwischen der Hintergrundsaktivität von <sup>210</sup> Pb (aus dem <sup>226</sup> Rn- Zerfall) und der gemessenen <sup>210</sup> Pb-Aktivität
f	: Formationsfaktor
g	: Erdbeschleunigung
k <sub>n</sub>	: Nitrifizierungsrate
$k_{n1}$	: Nitrifizierungsrate im Bereich $z > z_{n1}$
k <sub>nsurflab</sub> ,	
k <sub>nsurfref</sub>	: Nitrifizierungsrate für labile bzw. refrakäre Komponenten im Bereich $0 < z_{n1} < z$
k <sub>nlab</sub> ,	
k <sub>nref</sub>	: Nitrifizierungsrate für labile bzw. refrakäre Komponenten im Bereich
	$z_{n1} < z < z_n$
k <sub>d</sub>	: Denitrifizierungsrate
k <sub>0</sub> , k <sub>1</sub>	: Abbaurate bei Reaktion 0. bzw. 1. Ordnung
1	: Liter
m	: Meter
mg	: Milligramm
t	: Zeit
z	: Sedimenttiefe
z <sub>n</sub>	: Sauerstoffeindringtiefe
z <sub>n1</sub>	: Ausdehnung des oberflächennahen Sedimentbereiches
Z <sub>max</sub>	: bei der Modellierung des C <sub>org</sub> -Abbau betrachtete Sedimenttiefe
θ	: Tortuosität
φ	: Porosität
$\gamma_1$	: $O_2$ /N-Verhältnis beim Abbau von $C_{org}$ in der oxischen Zone (138/16)
$\gamma_2$	: C/O <sub>2</sub> -Verhältnis beim Abbau von $C_{org}$ in der oxischen Zone (106/138)
γ <sub>3</sub>	: C/NO <sub>3</sub> -Verhältnis beim Abbau von $C_{org}$ in der suboxischen Zone (106/94,4)
λ	: <sup>210</sup> Pb-Zerfallskonstante (0,031 a <sup>-1</sup> )
σ	: Dichte
ω	: Sedimentationsrate

.

۰.

.

## A.2 Datenanhang

٩

## A.2.1 \*Opal und Porenwasserdaten

Stati	on:	PS1587	P	osition:	Lat:	66 50'S	Lon	: 04 13	3'W 1	Fiefe: 4	4707m	Gera	ät: GKG	Datum:15.01.88
Tiof	*0=-	1 6:	41	M	T	NO -	NO -	A 11-		Tief		Tinfa	0	
cm	% %	μM	nM	μM	μM	μM	μM	meq/l	рп	cm	e I	cm	0 <u>2</u> µМ	
-5,0	 6 7	88,0	 2312	0,12	68,4	28,3		2,497	8,14	-5,0	1,00	-5,0	259,1	
1.5	7.5	239.2	64.8	0.05	67.9	33.6	1.05	2,475	7.91	2.0	1,35	0.2	220.9	
2,5	6,7	314,8		0,06	68,4	31,5	1,1	2,463	7,88	3,0	1,47	0,4	204,1	
3,5	6,6	317,6	38,3	0,06	67,4	30,5	0,98	2,435	7,85	4,0	1,55	0,6	191,1	
4,5	5,3	301,9	52,9	0,04	67,4	30,2	0,22	2,407	7,82	5,0	1,75	0,8	236,7	
0,3	3,5	330,5	31,9	0,27	61,4	30,5	0,16	2,371	7,80	6,0	2,01	1,0	204.1	
12.5	1.9	320.5	52.1	0.06	64 2	32.4	0,23	2,370	7 76	8.0	2,07	1,2	195,7	
17,5	3,9	316,2	66,8	0,04	64,2	34,0	0,09	2,284	7,74	9,0	2,65	1,6	200,4	
22,5	1,4	309,1	74,0	0,05	64,2	33,4	0,12	2,365	7,71	10,0	2,97	1,8	186,4	
27,5	1,0	301,9	60,1	0,07	64,2	33,5	0,08	2,351	7,71	11,0	2,89	2,0	175,2	
32,3	1,0	300,5	00,4	0,04	64,2	34,1	0,07	2,385	7,70	12,0	3,15	3,0	177,1	
~~-		****								14.0	2,37	4,0	162,2	
										15,0	2,27	6,0	121,2	
	~~~									16,0	2,20			
										17,0	2,15			
										19.0	2,12			
										,.	-,			
			_											
Stati	on:	PS1590	Po	osition:	Lat:	70 35'S	Lon:	14 23	8'W	Tiefe:	3453m	Ger	ät: GKG	Datum:18.01.88
Stati	on:	PS1590	Po	osition:	Lat:	70 35'S	Lon:	14 23	3'W	Tiefe:	3453m	Ger	ät: GKG	Datum:18.01.88
Stati Tiefe	on: 1	PS1590 1 Si	Po Al	osition: Mn	Lat: F	70 35'S	Lon: NO2 <sup>-</sup>	14 23 Alk	9'W	Tiefe:: Tiefe	3453m f	Gera Tiefe	ät: GKG O2	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm	on: 1 *Opa %	PS1590 1 Si μM	Po Al nM	osition: Mn μM	Lat: F µM	70 35'S NO <sub>3</sub> - μΜ	Lon: NO <sub>2</sub> - µM	14 23 Alk meg/l	9'W pH	Tiefe:: Tiefe cm	3453m f	Geri Tiefe cm	ät: GKG O <sub>2</sub> μΜ	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm	on: 1 *Opa %	PS1590 al Si µM	Po Al nM	osition: Mn μM	Lat: F µM	70 35'S NO <sub>3</sub> - μΜ	Lon: NO2 <sup>-</sup> µM	Alk meq/l	B'W pH	Tiefe: Tiefe cm	3453m f	Gera Tiefe cm	ät: GKG O <sub>2</sub> μΜ	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0	on: 2 *Opa %	PS1590 11 Si μM	Po Al nM	Mn μM	Lat: F µM	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM	Lon: NO <sub>2</sub> - µM	14 23 Alk meq/l	в <sup>.</sup> W рН 8,03 7,00	Tiefe: Tiefe cm -5,0	f 1,00	Gera Tiefe cm -5,0	ät: GKG O <sub>2</sub> μM 282,2	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5	on: 1 *Opa % 1,2 ? 0	PS1590 μM  256,6 259 3	Pc Al nM 	Mn μM  0,33 0.46	Lat: F μM 71,1	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM 36,7 39 1	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6	14 23 Alk meq/l	₽₩ ₽H 8,03 7,99 7 99	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2 0	f 1,00 1,97 2,01	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0 2	öi: GKG O <sub>2</sub> μM 282,2 269,2 242 3	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0	PS1590 1 Si μM  256,6 259,3 234,8	Pc Al nM  	Mn μM  0,33 0,46 0,10	Lat: F µM 71,1	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM  36,7 39,1 35,1	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0	Alk meq/l	9'W pH 8,03 7,99 7,99 8,00	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0	f 1,00 1,97 2,01 2,01	Ger Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3	<ul> <li>GKG</li> <li>O<sub>2</sub></li> <li>μM</li> <li>282,2</li> <li>269,2</li> <li>242,3</li> <li>167,9</li> </ul>	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6	PS1590 al Si μM 256,6 259,3 234,8 240,9	Pc Al nM  	Mn μM  0,33 0,46 0,10 0,13	Lat: F µM 71,1  70,5	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM  36,7 39,1 35,1 35,6	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0	Alk meq/1   	9'W pH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0	f 1,00 1,97 2,01 2,01 2,15	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4	0 <sub>2</sub> μM 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2	PS1590 al Si µM 256,6 259,3 234,8 240,9 251,8	Pc Al nM    	Mn μM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44	Lat: F μM  71,1  70,5	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM 36,7 39,1 35,1 35,6 38,1	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,0 0,2	Alk meq/1    	B'W pH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 7,99 7,99	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	f 1,00 1,97 2,01 2,15 2,17	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5	O <sub>2</sub> μM 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1	PS1590 I Si µM  256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 172,6 	Pc Al nM   	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96	Lat: F µM  71,1  70,5	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM  36,7 39,1 35,1 35,6 38,1 39,3 26,3	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,0 0,1	Alk meq/I    	B'W pH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 8,00	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0	f 1,00 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,17	Ger: Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6	O <sub>2</sub> μM 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 166,6	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1 1,2	PS1590 1 Si µM  256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5	Pc Al nM      	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1	70 35'S NO <sub>3</sub> - μM 36,7 39,1 35,1 35,6 38,1 39,3 36,3 38,2	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,0 0,2 0,0 0,1 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,99	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0	f 1,00 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,17 2,17 2,21	Ger: Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8	O2         μM           282,2         269,2           242,3         167,9           147,4         134,6           166,6         151,3           141.0         141.0	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 17,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1 1,2 1,3 2,0	PS1590 1 Si µM  256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6	Pc Al nM       	Mn μM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03	Lat: F µM 71,1  70,5  71,1 71,1 	70 35'S NO <sub>3</sub> - μM 36,7 39,1 35,1 35,6 38,1 39,3 36,3 38,2 36,7	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,1 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,99 7,96 7,95	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0	f 1,00 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,17 2,21 2,21 2,21 2,21	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0	<ul> <li>ά: GKG</li> <li>O<sub>2</sub> μM</li> <li>282,2</li> <li>269,2</li> <li>242,3</li> <li>167,9</li> <li>134,6</li> <li>151,3</li> <li>141,0</li> <li>117,9</li> </ul>	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 17,5 22,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1 1,2 1,3 2,0 2,3	PS1590 al Si µM  256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9	Pc Al nM       	Mn μM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1   	70 35'S NO <sub>3</sub> $^{-}\mu$ M 36,7 39,1 35,6 38,1 39,3 36,3 38,2 36,7 35,8	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,0 0,1 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,96 7,95 7,95	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0	f 1,00 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,17 2,24 1 2,39 2,35	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 166,6 151,3 141,0 117,9 109,0	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 17,5 22,5 27,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1 1,2 1,3 2,0 2,3 1,7	PS1590 al Si µM 256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9 237,5 239,6 240,9 237,5	Pc Al nM         	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1  71,6	70 $35$ S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\mu$ M 	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,0 0,1 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,96 7,95 7,95 7,96	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0 11,0	f 1,000 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,17 2,17 2,32 2,41 2,39 2,35 2,50	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0	Δ         O2           μM         282,2           269,2         242,3           167,9         147,4           134,6         166,6           151,3         141,0           117,9         109,0           105,1         1	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 17,5 22,5 27,5 32,5	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1 1,2 1,3 2,0 2,3 1,7 1,1	PS1590 al Si µM 256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9 237,5 270,9	Pc Al nM         	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87 	Lat: F µM 71,1 70,5 71,1 71,1 71,1 71,1 71,6 68,4	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\mu$ M  36,7 39,1 35,1 35,6 38,1 39,3 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,7 35,8 33,5 36,7	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 2,5	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,96 7,95 7,95 7,96 7,96	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0	f 1,000 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,17 2,17 2,32 2,41 2,39 2,35 2,50 2,55	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 2,5	O2         μM           282,2         269,2           242,3         167,9           147,4         134,6           166,6         151,3           141,9         109,0           105,1         74,3           74,4         56,4	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 22,5 27,5 32,5 	*Opz % 1,2 ?,0 0,6 1,2 1,3 2,0 2,3 1,7 1,1	PS1590 al Si µM 256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9 237,5 270,9 	Pc	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87 	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1 71,6 68,4 	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\mu$ M  36,7 39,1 35,1 35,1 35,1 35,1 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,7        -	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,96 7,95 7,96 7,96	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0	f 1,000 1,97 2,01 2,01 2,17 2,32 2,41 2,35 2,50 2,55 2,68 2,68	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 166,6 151,3 141,0 117,9 109,0 105,1 74,3 56,4 78,2 24,2 26,2 242,3 242,3 242,3 242,3 242,3 242,3 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,4 247,	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 22,5 22,5 22,5 22,5 32,5 	*Op2 %  1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2	PS1590 al Si µM  256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 239,6 239,6 239,6 240,9 237,5 270,9   	Pc Al nM         	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87   	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1 71,6 68,4        -	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM  36,7 39,1 35,1 35,1 35,1 35,1 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 35,8 33,5 36,7  	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,96 7,95 7,95 7,96 7,96 7,96 7,96 	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 7,0 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0	f 1,000 1,97 2,01 2,01 2,17 2,32 2,41 2,39 2,50 2,55 2,68 2,67 2,69	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 166,6 151,3 141,0 117,9 109,0 105,1 74,3 56,4 78,2 89,7	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 22,5 22,5 22,5 32,5   	*Op2 %  1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2	PS1590 al Si µM  256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 239,6 239,6 240,9 237,5 270,9    	Pc Al nM         	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87   	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1 71,6 68,4   71,6        -	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM  36,7 39,1 35,1 35,1 35,1 35,1 36,3 38,2 36,3 38,2 36,3 38,2 36,7   	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,00 11,0 12,0 11,0 12,0 11,0 12,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1	f 1,000 1,97 2,01 2,01 2,17 2,32 2,41 2,39 2,55 2,50 2,55 2,68 2,67 2,67 2,67	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 151,3 141,0 117,9 109,0 105,1 74,3 56,4 78,2 89,7 82,0	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 27,5 32,5 27,5 32,5 	*Opa % 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1,3 1,2 1,3 1,2 1,2 1,3 1,2 1,2 1,3 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2	PS1590 1 Si µM 256,6 259,3 259,3 259,3 251,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9 237,5 270,9     	Po Al nM         	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87    	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1 71,1  71,6 68,4        -	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM  36,7 39,1 35,1 35,1 35,1 35,1 36,3 38,2 36,7 35,8 33,5 36,7   	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,00 11,0 12,0 11,0 12,0 11,0 12,0 1,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1	f 1,000 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,32 2,41 2,39 2,55 2,50 2,55 2,68 2,67 2,67 2,25	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5 5,0	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 151,3 141,0 117,9 109,0 105,1 74,3 56,4 78,2 89,7 82,0 75,6	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 17,5 22,5 32,7 5 32,5    	*Opa % 1,2 ?,0 1,2 ?,0 1,0 0,6 1,2 1 1,2 1,3 1,7 1,1 1,2 2,3 1,7 1,1	PS1590 1 Si µM 256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9 237,5 270,9        -	Pro Al nM         	Mn µM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87     	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1 71,6 68,4   71,6        -	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μM  36,7 39,1 35,1 35,1 35,1 35,1 35,3 38,2 36,3 38,2 36,7 35,8 33,5 36,7    	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,99 7,99 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,00 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 14,0 15,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 14,0 1	f 1,000 1,97 2,01 2,01 2,15 2,17 2,32 2,41 2,39 2,35 2,50 2,55 2,68 2,67 2,67 2,25 2,75	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 2,5 3,0 3,5 4,5 5,0 5,5 6	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 151,3 141,0 117,9 109,0 105,1 74,3 56,4 78,2 89,7 82,0 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 7	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5 17,5 22,5 5 27,5 32,5 	*Opz % 1,2 1,0 0,6 1,2 1,3 2,0 2,3 1,7 1,1 1,1 1,1 	PS1590 1 Si µM 256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9 237,5 239,6 240,9 237,5 239,6 240,9 270,9        -	Pro Al nM         	Mn μM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03  0,12 0,87      	Lat: F µM  71,1  70,5  71,1 71,1 71,1 71,6 68,4   71,6        -	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µM  36,7 39,1 35,1 35,1 35,1 35,1 35,3 36,3 38,2 36,7 35,8 33,5 36,7      	Lon: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> µM  0,2 0,6 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,99 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 1,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 1,0 1,0 2,0 3,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1	f 1,000 1,97 2,01 2,15 2,17 2,32 2,41 2,39 2,55 2,50 2,55 2,68 2,67 2,69 2,67 2,25 2,75	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 2,5 3,0 3,5 4,5 5,5 6,0 7,0	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 151,3 141,0 117,9 109,0 105,1 74,3 56,4 78,2 89,7 82,0 75,6 74,3 74,3 70,5 74,3 74,3 70,5 74,3 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 70,5 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 74,3 75,6 74,3 74,3 75,6 74,3 70,6 74,3 70,6 74,3 70,6 74,3 70,6 74,3 70,6 74,3 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,6 70,7 70,6 70,7 70,6 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 70,7 7	Datum:18.01.88
Stati Tiefe cm -5,0 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 2,5 3,5 4,5 27,5 27,5 32,5      	*Opz % 1,2 7,0 1,2 1,3 2,0 2,3 1,7 1,1 1,2 1,3 2,0 2,3 1,7 1,1   	PS1590 1 Si µM 256,6 259,3 234,8 240,9 251,8 238,9 173,6 235,5 239,6 240,9 237,5 270,9 270,9        -	Pro Al nM         	Mn μM  0,33 0,46 0,10 0,13 0,44 0,96 0,25 0,03          -	Lat: F µM 71,1  70,5  71,1 71,1 71,1  71,6 68,4        -	70 35'S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µM  36,7 39,1 35,6 38,1 39,3 36,3 38,2 36,7 35,8 33,5 36,7 35,8 33,5 36,7      	Lon: NO <sub>2</sub> <sup></sup> µM  0,2 0,2 0,2 0,0 0,0 0,2 0,2 0,2	Alk meq/l          -	PH 8,03 7,99 7,99 8,00 7,99 8,00 7,99 7,99 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 7,95 7,96 	Tiefe: Tiefe cm -5,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 -5,0 1,0 -5,0 1,0 -5,0 1,0 -5,0 1,0 -5,0 1,0 -5,0 1,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5,0 -5	f 1,000 1,97 2,011 2,01 2,15 2,17 2,17 2,17 2,17 2,17 2,17 2,21 2,41 2,39 2,35 2,50 2,55 2,68 2,67 2,69 2,67 2,25 2,75	Gera Tiefe cm -5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 1,0 1,5 2,0 3,0 3,5 4,0 5,5 6,0 7,0 8,0	at: GKG $O_2$ $\mu M$ 282,2 269,2 242,3 167,9 147,4 134,6 166,6 151,3 141,0 117,9 109,0 105,1 74,3 56,4 78,2 89,7 82,0 75,6 74,3 74,3 70,5 64,3	Datum:18.01.88

,

`
Station: PS1591	Position:	Lat: 7	0 50'S Lo	on: 14 34'	W Tiefe:	2402m	Gerät: GKG	Datum:18.01.88
Tiefe *Opal Si cm % µМ г	Al Mn 1M µM	F µM	NO3 <sup>-</sup> NO2 µМ µМ	Alk meq/l	pH Tief cm	e f T	îiefe O <sub>2</sub> cm μΜ	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5,59 8,58 0,79 0,19 0,18 0,12 0,16 0,17 0,10 0,25 0,51    	72.6 72.4 72.6 72.5 72.5 72.6 72.6 72.6 72.6 72.6 72.6 72.6 72.6	22.1    0,0      440,6    1,6      43,1    5,3      42,7    0,1      41,1    0,1      39,9    0,1      39,2    0,1      39,8    0,1      39,8    0,1      39,8    0,1      39,8    0,1      39,8    0,1      39,8    0,1      39,8    0,1      39,8    0,1      39,8    0,0	9 2,535 5 2,600 0 2,658 6 2,677 1 2,672 1 2,666 1 2,778 8 2,782 6 2,751 0 2,836 9 2,885 8 2,888  	5, 7,96 2, 7,87 3, 7,84 4, 7,83 5, 7,82 6, 7,79 7, 7,79 7, 7,79 10, 7,79 10, 7,79 10, 7,82 12, 13, 15, 16, 17,	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
Stationon:PS1593	Position:	Lat. 7	1 08'S Lo	n: 12 21'	'W Tiefe:	560m	Gerät: MG	Datum:19.01.88
Tiefe*Opal lSi cm % μM n	Al Mπ M μM	F µМ	NO3 <sup>-</sup> NO2 <sup>-</sup> µМ µМ	Alk meq/l	pH Tief cm	e f T	iefe O <sub>2</sub> cm μΜ	
-5,0 71,0 1,3 2,5 288,8 3,8 1,9 371,9 6,3 1,7 395,0 8,8 1,5 392,3 12,5 1,4 412,7 17,5 1,3 411,4	0,21 0,20 0,11 0,13 0,09 0,06 0,06	75,0 83,0 78,7 78,7 79,1 78,8	22,5 0,0 49,3 0,2 53,7 0,3 43,6 0,5 37,3 0,0 31,7 0,1 24,3 0,1	5 2,433 - 3 2,853 - 9 3,069 - 4 3,085 - 3 3,190 - 3 3,027 - 3 3,201 -	     		     	
Station: PS1595	Position:	Lat: 7	331'S Lo	n: 22 43'	'W Tiefe:	1185m	Gerät: GKG	Datum:20.01.88

			_								
Tiefe *Opal Si	Al	Mn	F	NO3-	$NO_2^-$	Alk	pН	Tiefe	f	Tiefe	02
cm % µM	пM	μM	μM	μM	μΜ	meq/l		cm		cm	μM
50 (A.O.		0.10				0.504	0.10	<b>C</b> 0	1 00	r	025.0
-5,0 64,2		0,10	67,6	22,9	1,25	2,534	8,12	-5,0	1,00	-2	235,8
0,5 2,2 495,8	***	0,12	71,6	36,4	3,48	2,545	7,60	1,0	2,79	0,1	228,9
1,5 2,2 622,4		0,08		27,0	1,73	2,692	7,50	2,0	2,85	0,2	195,5
2,5 1,9 630,5			69,5	19,2	0,21		7,51	3,0	3,09	0,3	172,5
3,5 1,9 638,7		0.36		11.0	0.26	3,661	7,52	4.0	3,20	0,4	149,5
4.5 2.3 596.5		0.57	81.6	1.1	0.05	2.752	7.53	5.0	3,47	0,5	132,2
6.3 2.1 561.1		0.95	84.7	2.2	0.20	2.814	7.50	6.0	3.71	0.6	115.0
8.8 1.5 499.8		1.04	86.8	1.7	0.25	2,938	7,56	7,0	3,87	0,7	105,8
12.5 1.7 463.1		1.40		1.5	0.00	3.126	7.58	8.0	3,61	0,8	101,2
17.5 1.5 422.2		2.25	~~-	1.5	0.02	3.241	7.64	9.0	3,47	1,0	80,4
22,5 1,1 426,3		1,59	84.8		0,01	3,177	7,70	10,0	3,35	1,2	68,9
27,5 0,8 437,2		2.09	84.6		0.08	3.223	7.88	11.0	3,34	1,5	51,7
32,5 0,6 386,9		2,34	83,0	0,9	0,09	3,237		12,0	3,31	2,0	32,1
							***	13,0	3,36	2,5	11,4
								14,0	3,43		
								15,0	3,47		
							~ • •	16,0	2,80		
								17,0	2,39		

、

	 	***		 	 	 18,0	2,53	 
	 		~ ~ ~	 	 ~~~	 19,0	2,45	 
	 			 	 	 20,0	2,37	 
	 			 ***	 	 21,0	2,29	 
	 		***	 	 	 22,0	2,29	 
	 			 	 	 23,0	2,28	 
***	 			 	 	 24,0	2,33	 

Station:	PS1596	Position: Lat:	74 14'S	Lon:	26 16'W	Tiefe: 2467m	Gerät: GKG	Datum:	21.01.88
		Position: Lat:	74 15'S	Lon:	26 17'W	Tiefe: 2494m	Gerät: MUC		

Tiefe *Opal Si Al cm % µM nM	Mn F μM μM	NO3 <sup>-</sup> µМ	NO2 <sup>-</sup> µМ	Alk meq/l	pН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (GKG) μΜ	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (MUC) μM
-5 76,3 15,	5 0,09 69,5	25,5	0,08	2,542	8,11	-5	1.0	-5,0	349,7	-5	237.9
0,5 5,2 373,5 105,	7 69,5	55.2	0.54	2,540	7.69	1.0	1.54	0.1	305.7	0.1	206.2
1,5 3,9 419,6 48,	5 0,12 70,0	50.4	0.54	2,556	7.65	2.0	1.69	0.2	262.8	0.2	179.0
2,5 5 480,5 66,	3 0,09 70,0	47,6	0,54	2,505	7,53	3,0	1,72	0,3	225,6	0,3	151,8
3,5 5,3 510,3 56,	0,12 68,9	44.5	0.54	2,458	7,47	4.0	1.69	0.4	191.7	0.4	135.9
4,5 5,2 518,4 41,8	3 0,08 68,4	46,8	1,87	2,474	7,44	5.0	1.82	0.5	174.8	0.5	122.3
6,3 4,6 439,9 54,	0,05 67,4	39,2	3,36	2,517	7,42	6,0	2,06	0,6	157,9	0,6	107.6
8,8 5,1 427,7 154,9	0,08 68,4	37,6	0,68	2,538	7,42	7,0	2,18	0,7	151,1	0,7	92,8
12,5 3,5 411,4 35,5	5 0,03 68,4	32,7	0,13	2,594	7,45	8,0	2,18	0,9	126,3	0,9	67,9
17,5 4,6 393,8 43,0	0,12 66,3	26,1	0,13	2,682	7,46	9,0	2,16	1.0	116,1	1,0	55,4
22,5 1,8 410,1 36,3	3 65,3	22,2	0,13	2,682	7,50	10,0	2,14	1,2	108,2	1,2	33,9
27,5 0,7 350,5 49,4	4 63,2	15,0	0,13	2,688	7,56	11,0	2,31	1,4	91,3	1,4	30,5
32,5 0,9 378,9 66,4	4 0,09 62,6	13,1	0,13	2,859	7,58	12,0	2,42	1,6	78,9	1,6	32,8
						13,0	2,32	1,8	72,1	1,8	33,9
		***				14,0	2,36	2,0	67,6	2,0	35,0
						15,0	2,38	2,5	45,0	2,5	36,2
						16,0	2,42	3,0	33,7	3,0	32,8
						17,0	2,41	3,5	23,6	3,5	23,7
						18,0	2,43	4,0	17,9	4,0	13,5
						19,0	2,45	4,5	12,3	5,0	13,5
				***		20,0	2,52	5,0	11,2	6,0	11,2
						21,0	2,58	5,5	8,9	7,0	4,4
						22,0	2,58	6,0	6,7	8,0	1,0
						23,0	2,73	7,0	1,0	9,0	0,3
						***	***	8,0	0,1		

Station: P	S1599	P P	osition: osition:	Lat: Lat:	74 04'S 74 04'S	Lon: Lon:	27 41 27 43	נ שי. נ שי	Tiefe: Tiefe:	2482m 2482m	Ger Ger	ät: GKG ät: MUC	Datu	m:22.01.88
Tiefe*Opal cm %	Si µM n	Al M	Мл µМ	F µM	NO3 <sup>-</sup> μΜ	NO2 <sup>-</sup> µМ л	Alk neq/l	pН	Tiefe cm	f f	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (GKG) μM	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (MUC) μM
-5	49.7		0.18	65.2	22.4	0.18	2.461	8.17	-5	1.00	-5.0	317.4	-5.0	237.9
0,5 2,6 2	54,4		0,18		23.6	0.3	2,537	7.87	1.0	1.35	0.1	262.7	0.1	164.9
1,5 1,8 3	89,9		0,13		43.4	0.2	2,470	7.79	2.0	1.58	0.2	213.4	0.2	124.3
2,5 3,4 4	04,9		0,06		44,8	1,18	2,472	7,69	3,0	1,76	0.3	197,0	0,3	108.7
3,5 1,5 4	15,4		0,08		40,2	0,11	2,489	7,65	4,0	1,72	0,4	181,6	0,4	83,6
4,5 1,6 4	51,6		0,06	62,9	40,6	0,75	2,519	7,62	5,0	1,96	0,5	166,3	0,5	72,8
6,3 1,7 4	18,5		0,11	65,1	30,7	1,05	2,471	7,60	6,0	1,99	0,6	153,2	0,6	65,7
8,8 1,3 3	95,9		0,04	65,6	31,5	0,15	2,524	7,59	7,0	2,21	0,7	142,2	0,7	59,7
12,5 1,2 3	44,7		0,11	65,3	30,0	0,12	2,509	7,58	8,0	2,32	0,8	135,7	0,8	59,7
17,5 3	89,9		0,05		30,1	0,16	2,600	7,58	9,0	2,34	0,9	132,4	0,9	59,7
22,5 2,1 3	61,3		0,06		24,0	0,12	2,647	7,58	10,0	2,39	1,0	131,3	1,0	59,7
27,5 1,9 3	67,3		0,03	62,9	18,1	0,15	2,792	7,62	11,0	2,40	1,2	131,3	1,5	70,4
32,5 1,4 3	76,3		0,05	~~~	22,4	0,11	2,806	7,62	12,0	2,43	1,6	121,4	1,8	65,7
									13,0	2,44	1,8	114,9	2,0	65,7

140

x

۰.

**`** 

ς.

***	~ * *		 	 		 	14,0	2,61	2,0	110,5	2,5	59,7
			 	 	~~~	 	15,0	2,99	2,5	103,9	3,0	58,5
			 	 		 ***	16,0	3,90	3,0	93,0	4,0	47,7
			 	 		 	17,0	3,32	4,0	67,8	5,0	38,2
			 	 		 	18,0	2,69	4,5	43,7	7,0	37,0
			 	 		 			5,0	42,6		
			 	 		 			6,0	55,7		
			 	 		 			7,0	54,6		
			 	 		 ~~~			8,0	47,0		
			 	 		 			9,0	52,4		~~-
***			 	 		 			10,0	40,4		
			 	 		 			11,0	43,7		
		***	 	 		 			12,0	37,1		
~~~			 	 		 			14,0	32,7		
			 ***	 		 			15,0	27,3		
			 	 		 			30,0	4,5		

Station:PS1605Position:Lat:74 03'SLon:31 46'WTiefe:1671mGerät:GKGDatum:25.01.88Position:Lat:74 03'SLon:31 45'WTiefe:1674mGerät:MUC

Tief	e*Opa	ul Si	Al	Mn	F	NO3 <sup>-</sup>	NO2	Alk	$_{\rm pH}$	Tiefe	f	Tiefe	O <sub>2</sub> (GKG)	Tiefe	O <sub>2</sub> (MUC)
cm	%	μМ	лМ	μМ	μM	μM	μM	meq/l		cm		cm	μM	cm	μM
-5		68,6	29,7	0,04		23,39	0,09			-5,0	1,00	-5,0	341,0	-5,0	224,5
0,5	3,2	313,8	41,6	0,34		36,21	0,07	2,616	7,69	1,0	1,85	0,1	285,3	0,1	161,9
1,5	2,1	472,8	89,3	0,38		37,55	0,07	2,463	7,53	2,0	2,01	0,2	245,9	0,2	142,4
2,5	3,1	509,1	78,5	0,44		38,32	0,10	2,385	7,47	3,0	2,11	0,3	211,1	0,3	129,5
3,5	2,8	484,9	119,4	0,60		37,68	0,16	2,418	7,48	4,0	2,32	0,4	196,0	0,4	119,8
4,5	1,9	419,8	***			31,99	0,43		7,46	5,0	2,45	0,5	179,7	0,5	116,5
6,3	2,2	392,6	121,7	0,5		29,75	0,20	2,424	7,47	6,0	2,53	0,6	173,9	0,6	118,7
8,8	3,5	375,9	366,7	1,05		26,81	0,15	2,557	7,48	7,0	2,39	0,7	161,2	0,7	107,9
12,5	53,7	353,2	123,2	0,96		20,93	0,23	2,450	7,48	8,0	2,43	0,8	150,7	0,8	107,9
17,5	5 1,4	362,3	326,5	0,67		14,67	0,20	2,535	7,5	9,0	2,35	1,0	136,8	0,9	100,3
22,5	6 0,7	395,6	93,4			9,62	0,29		7,52	10,0	2,29	1,4	108,9	1,0	102,5
27,5	5 1,0	185,2	93,0	0,71		5,02	1,98	2,580	7,55	11,0	2,17	2,0	86,9	1,2	88,4
32,5	1,8	410,7	72,9	2,10		7,00	2,77	2,663	7,57	12,0	2,22	3,0	74,1	1,4	85,7
			~~~			~~~				13,0	2,32	4,0	48,6	1,6	75,5
										14,0	2,23	5,0	35,9	1,8	70,1
				***						15,0	2,38	6,0	32,4	2,0	64,7
										16,0	2,71			2,5	67,9
										17,0	2,93			3,0	47,4
***										18,0	2,65	~~-		3,5	42,0
									•	19,0	2,69			4,0	36,6
										20,0	2,65			5,0	33,4
			•••							21,0	2,57			6,0	32,3
										22,0	2,65			7,0	25,8
										23,0	2,58			8,0	25,8
										24,0	2,69	***		9,0	25,8
										25,0	2,46				
										26,0	2,22			~~~	
		***								27,0	2,16				•

ν.

`

5441011. 1 51000	Position: Lat:	73 30'S Lon: 34 02'W	Tiefe: 2931m Gerät: MUC	
Tiefe*Opal Si cm % μM	Al Mn F nM μM μM	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> - Alk pH µM µM meq/l	Tiefe f Tiefe O <sub>2</sub> (MUC) cm cm μM	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
Station: PS1607	Position: Lat: Position: Lat:	74 06'S Lon: 34 41'W 74 06'S Lon: 34 40'W	Tiefe: 1610m Gerät: GKG Tiefe: 1598m Gerät: MUC	Datum:26.01.88
Tiefe *Opal Si cm % μM :	Al Mn F	NO3 NO2 Alk pH	Tiefe f Tiefe On(MUC)	
		μΜ μΜ meq/l	cm cm $\mu M$	

Station: PS1606 Position: Lat: 73 30'S Lon: 34 00'W Tiefe: 2933m Gerät: GKG Datum: 25.01.88

142

N

\$

.

Station: PS160	9 Position:	Lat:74 41'S	Loi	n: 38 15	W T	ïefe:	423m	Ger	ät: GKG	Datum:27.01.88
Tiefe *Opal Si cm % μM	Al Mn nM µM	F NO <sub>3</sub> - µМ µМ	NO2 <sup>-</sup> μΜ	Alk meq/l	pН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	О <sub>2</sub> µМ	
-5						-5	1,00			
0,5 0,8 313,8	72,5 0,08	63,7 49,7	0,2	2,728	7,9	1,0	3,17			
1,5 0,2 398,6	122,4 0,04	65,3 41,4	0,3	2,598	7,61	2,0	3,27			
2,5 0,9 459,8	175,3 0,07	66,3 32,6	0,2	2,646	7,48	3,0	3,64			
3,5 1,0 488,3	229,7 0,05	66,3 24,9	0,1	2,615	7,41	4,0	3,57		* * *	
4,5 0,8 507,0	87,4 0,03	66,3 20,2	0,2	2,714	7,39	5,0	3,41			
6,3 0,8 515,2	56,5 0,13	9,3	0,2	2,812	7,37	7,0	3,57			
8,8 0,9 519,3	82,6 1,82	65,3 3,8	0,1	2,849	7,38	8,0	3,83			
12,5 0,8 489,9	124,7 0,50	65,8 4,2	0,1	2,942	7,41	9,0	3,91			
17,5 0,6 354,6	81,5 1,57	80,0	0,1	3,119	7,45	10,0	3,85			
22,5 0,8 358,7	233,8 3,11				7,48	11,0	3,83			
27,5 0,6 329,3	99,7 3,65	81,6	0,1	3,455		15,0	3,72			
32,5 0,8 167,1	84,8		0,2			17,5	3,39			
						20,0	3,92			
						22,5	4,18			
						25,0	4,18			
						30,0	4,27			

Station:	PS161	1 H F	Position: Position:	Lat: Lat:	74 37'S 74 37'S	Lon Lon	: 36 02 : 36 06	'W 'W	Tiefe: Tiefe:	419m 422m	Ger Ger	ät: GKG ät: MUC	Datum:27.01.88
Tiefe *Oj cm %	pal Si 6 μΜ	Al nM	Mn μM	F µM	NO3 <sup>-</sup> µМ	NO2 <sup>-</sup> µМ	Alk meq/l	pН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (MUC) μM	
-5 0,5	67,1 276,8		6,3 5,1	 70,1	24,2	0,26 1,09	2,541 2,760	7,7	1 2,0	1,00 4,83	-5,0 0,2	325,8 333,8	
1,5 2,5 3.5	365,4 372,7 345,1		26,9 6,1 5.8	 70,9	57,8 35,7 25,6	0,28	2,961 3,015 3,044	7,52	2 3,0 4,0 0 5.0	5,66 5,91 6,21	0,3 0,4 0.5	300,4 220,9 123,9	
4,5	313,1 269,6	 	2,9 9,4		17,2 5,5	0,48	3,122 3,076	7,50	6,0 7,0	6,12 6,44	0,7 0,8	15,7 14,2	
8,8 12,5 17,5	109,9 109,9 92,5		21,8 45,0 47,7		0,6 0,4 0,0	0,40 0,45 0,36	3,458 3,735 3,657	7,49	9 8,0 9,0 3 10,0	9,23 6,58 6,57	1,0 1,2 1,4	15,7 15,7 28,5	
22,5	111,3		***			0,29	3,650	7,3	8 11,0 7 12,0	6,81 7,13 7,41	1,6 1,8	38,0 42,8 36.4	
								 	14,0 15,0	6,41 6,35	2,0 2,5 3,0	31,6 33,2	
									16,0 17,5 18,0	6,53 6,69 6,92	4,0 5,0 6,0	17,3 3,0 0,2	
									19,0 20,0	7,03 7,36	7,0	0,2	

ς.

143

`

`

Statio	on:	PS1613	3 I I	Position: Position:	Lat: Lat:	74 15'S 74 15'S	Lon Lon	: 3641 : 3642	ר שי ר שי	Tiefe: Tiefe:	1541m 1542m	Ger Ger	ät: GKG ät: MUC	Datum:28.01.88
Tiefe	*Opa	al Si	Al	Mn	F	NO3-	NO2-	Alk	pН	Tiefe	f	Tiefe	O <sub>2</sub> (MUC)	
cm	%	μм	nΜ	μм	μМ	μM	μМ	meq/l		cm		cm	μM	
-5 -		70,7		0,3		24,9	0,27	2,475	8,17	-5	1,00	-5,0	321,7	
1,3	0,0								7,91	1,0	3,31	0,1	275,7	
3,8	0,3	117,2		0,1		26,4	0,45	2,763	7,90	2,0	3,25	0,2	264,2	
5,5	0,6	131,7		0,1		22,3	2,30	2,967	7,89	3,0	3,67	0,3	206,8	
6,5	0,6	140,4	***	0,1		20,5	0,52	2,945	7,89	4,0	3,57	0,5	112,5	
7,5	0,6	146,2		0,1		18,1	0,62	2,948	7,82	5,0	3,79	0,6	93,0	
8,5	0,3	136,0				15,9	0,45		7,73	6,0	4,09	0,7	76,9	
11,3	0,8	163,6		0,1		9,2	0,50	3,097	7,69	7,0	4,03	0,8	64,2	
13,8	0,9	176,7		0,1		3,9	0,55	3,051	7,60	8,0	3,67	0,9	56,2	
17,5	0,9	169,4		0,6		1,0	0,41	3,742	7,60	9,0	3,30	1,0	66,5	
22,5	0,8	153,4		1,6		0,0	0,36	3,766	7,53	10,0	3,25	1,2	91,8	
27,5	0,6	160,7		2,4		0,0	0,36	3,789	7,53	11,0	3,21	1,4	112,5	
32,5	0,6	168,0		2,7		0,0	0,36	3,678		12,0	3,63	1,6	129,8	
37,5	1,0	168,0		3,3		0,0	0,36	3,122		13,0	4,03	1,8	153,9	
42,5	0,7	130,2		2,4		0,0	0,36	3,906		14,0	3,98	2,0	195,3	
				*	~					15,0	3,85	3,0	226,3	
										16,0	3,77	4,0	196,4	
							~~~			17,0	3,71	5,0	195,3	
										18,0	3,99			
					-~-					19,0	3,94			
				~~~						20,0	3,95			
							~ ~ ~			21,0	3,97	~	** ** **	
										22,0	3,62			
					~~~					23,0	3,73			

Station: PS162	19 Position	: Lat:	78 02'S	Lon	: 39 2	1'W	Tiefe:	1167m	Ger	ät: GK	G	Datum:31.01.88
Tiefe *Opal Si cm % μM	Al Mn nM µM	F µM	NO3- μM	NO2 <sup>-</sup> µМ	Alk meq/l	Tiefe cm	pН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	О <sub>2</sub> µМ	
-5,0						-5,0		-5,0	1,00			
0,5 0,5 174,5	115,7	61,1	28,5	0,6	2,875	0,5	7,8	0 1,0	2,67			
3 3 0 0 100 4	92,2	50,5	30,1	0,6	2,833	) 1,5	7,8	9 2,0	2,49			
5,5 0,9 190,4	110,9	59,5	28,7	0,6	2,944	2,5	7,8	3 3,0	2,69	***		
5,8 0,9 190,4	85,7	57,9	28,0	0,6	3,148	3,5	7,8	1 4,0	2,59			
8,3 0,8 189,0	141,2	57,9	27,1	0,6	3,306	5 4,5	7,7	6 5,0	2,47			
10,8 0,7 181,7	83,1	58,4	26,7	0,6	3,017	6,3	7,7	5 6,0	2,26	***		
13,0 0,9 101,9	75,9	58,9	30,4	0,6	3,370	) 8,8	7,7	3 7,0	2,27		* * *	
15,0 1,1 117,8	318,5	60,5	29,0	0,9	3,296	512,5	7,7	0 8,0	2,33			
17,5 0,3 130,9	222,8	59,2	29,7	0,6				9,0	2,22			
22,5 0,8 146,9	62,2	68,4	30,4	0,6				10,0	2,30			
27,5 0,3 158,5		67,9	29,2	0,6				11,0	2,35		* * *	
32,5 0,3 167,2	49,7	68,4	30,2	0,6				12,0	2,30			
								13,0	2,34			
								14,0	2,53			
								15,0	3,11	***		
								16,0	3,23			

ì

۰.

$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$													
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Tiefe *C	pal Si	Al	Mn	F	NO3-	NO2-	Alk	pН	Tiefe	f	Tiefe	0 <sub>2</sub>
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	cm 6	‰µΜ	nM	μM	μM	μM	μM	meq/l		cm		cm	μM
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	62.8			58.4	24.0		2.551	8.28	-5.0	1.00		****
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,5 0,4	4 109,8				14.0			8.00	1.5	2.23		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1,5 0,	9 143,4	69,4	2,4	63.2	25,4		2.592	7.91	2.0	2.29		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,5 0,	5 187,3	84,9	2,8	63.7	25,5		2,609	7,85	2.5	2.39		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3,5 0,	9 215,4	100,0	) 1,2	63,7	28,9		2,552	7,82	3,0	2,51		
	6,3 0,	8 228,0	124,9	1,3	63,7	26,8		2,618	7,77	3,5	2,67		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8,8 0,	7 225,6	127,8	0,4	61,1	25,3		2,582	7,75	4,0	2,65		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12,5 0,	1 225,6	120,2	2 5,1	60,5	24,9		2,618	7,73	4,5	2,68		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	17,5 0,	0 214,6	71,6	5 1,7	61,1	24,8		2,691	7,73	5,0	2,62	~~~	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	22,5 0,3	3 207,6	97,9	0,1	61,1	23,5		2,95	7,70	6,0	2,67		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	27,5 0,3	3 191,2	129,0	0,1	61,1	21,4		2,997	7,67	7,0	2,59		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										7,8	2,53		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										8,5	2,43		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										9,0	2,37		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		***				~~~				10,0	2,55		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$									***	11,0	2,68		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					~~~					12,0	2,65		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			****							12,5	2,57		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					~ ~ ~					13,0	2,42		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										14,0	2,35		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				+						15,0	2,32		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	*** -**			***						16,0	2,30		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			***							17,0	2,41		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										17,5	2,41		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				~ ~ ~						18,0	2,45		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		~ ~ ~						***		19,0	2,16		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										20,0	2,19		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										21,0	2,43		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							***			22,0	2,58		
24,0 2,50 25,0 3,03										23,0	2,55		
25,0 3,03										24,0	2,50		
		90. Alt. da.								25,0	3,03		

Station: PS162	2 Position: La	t: 78 15'S	Lon: 374	8'W Tiefe: 1	104m	Gerät: (	3KG Datum:1.02.88
Tiefe *Opal Si cm % uM	Al Mn l	NO3- ∕ ⊪M	NO <sub>2</sub> - Alk	pH Tiefe	f	Tiefe C	) <sub>2</sub> M
	iiiii paivi pa	i parti	µini meq/i	Cin		om p	171
-5,0 65,5	43,4 0,19	24,0	0,09 2,65	8,04 -5,0	1		
0,5 0,1 104,5	220,4	24,7	0,10 2,58	8,01 1,0	2,19		
1,5 0,3 129,0	85,3 0,07	23,8	0,10 2,54	7,93 2,0	2,23		
2,5 0,7 151,8	69,5 0,05	23,4	0,12 2,62	7,89 3,0	2,29		
3,5 0,3 159,7	93,4 0,07	24,6	0,11 2,59	7,87 4,0	2,39		
4,5 0,3 158,9	109,9 0,08	24,6	0,11 2,93	7,84 5,0	2,51		
6,3 0,2 158,9	82,4 0,04	23,9	0,06 2,62	7,82 6,0	2,67		
8,8 0,4 144,7	0,06	23,4	0,07 2,63	7,80 7,0	2,65		
12,5 0,1 136,9	0,04	22,2	0,04 2,62	7,76 8,0	2,68		
17,5 0,1 118,7	0,03	20,8	0,05 2,67	7,74 9,0	2,62		
22,5 0,1 116,4	0,02	19,6	0,11 2,70	7,72 10,0	2,67		
27,5 0,2 106,1	0,37	21,0	0,06 2,93	7,70 11,0	2,59		
32,5 0,1 105,3	0,23	16,4	0,05 2,90	7,68 12,0	2,53		
				13,0	2,43		
				14,0	2,37		
*** *** ***				15,0	2,55		
*** *** ***				16,0	2,68		
				17,0	2,65		* **
				18,0	2,57		
				19,0	2,42		
				20,0	2,35		
				21,0	2,32		

Station: PS1620 Position: Lat: 78 02'S Lon: 37 32'W Tiefe: 1094m Gerät: GKG Datum: 31.01.88

145

`

`

`

Tief	e *O	pal Si	Al	Mn	F	NO <sub>3</sub> -	$NO_2^-$	Alk	pН	Tiefe	f	Tiefe	$O_2$
cm	%	μM	nМ	μΜ	μΜ	μM	μM	meq/l	cm			cm	μÑ
-5		72,2		0,3		26,6		2,535	8,04	-5,0	1,00	-5,0	325,9
0,5		84,3		0,2		23,6		2,498	8,01	1,0	2,19	0,2	333,9
1,5		106,0		0,1		23,7		2,595	7,93	2,0	2,23	0,3	315,7
2,5		126,1		0,7		24,3		2,636	7,89	3,0	2,29	0,4	307,4
3,5		137,4		0,0		23,7		2,664	7,87	4,0	2,39	0,5	298,9
4,5	~~~	141,4		0,1		25,0		2,634	7,84	5,0	2,51	0,6	283,8
6,3		122,1		0, 1		22,8		2,588	7,82	6,0	2,67	0,7	278,0
							***			7,0	2,65	0,8	272,1
										8,0	2,68	1,0	270,5
										9,0	2,62	1,5	261,2
									~~~	10,0	2,67	2,0	256,9
										11,0	2,59	3,0	220,8
										12,0	2,53	4,0	208,7
										13,0	2,43	6,0	198,2
										14,0	2,37	8,0	176,8
										15,0	2,55	10,0	87,8
										16,0	2,68	11,0	154,0
										17,0	2,65	12,0	135,2
								~~~		18,0	2,57	14,0	102,0
									~ ~ ~	19,0	2,42	16,0	96,1
		*								20,0	2,35		
										21,0	2,32		
						****				22,0	2,30		
										23,0	2,41		

Station:PS1625	H H	Position: Position:	Lat: Lat:	77 51'S 77 51'S	Lor Lor	n: 38 03 n: 38 03	3'W 7 3'W 7	Fiefe: Fiefe:	1170m 1178m	Ger Ger	äl: GKG äl: MUC	Datum:2.02.88
Tiefe *Opal Si cm %μM	A1 nM	Mn μM	F µM	ΝΟ3 <sup>-</sup> μΜ	NO2 <sup>-</sup> µМ	Alk meg/l	pН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (MUC) µM	
-5 67,1		0,09		23,5	1,30	2,568	8,18	-5,0	1,00	-5,0	327,8	
-5 62,6		0,11	70,1	23,5	0,15	2,556	8,18	1,0	1,88	-0,5	288,4	
15 242064		0,05	/1,8	41,0 34 4	0,40	2,701	7,92	2,0	2 21	0,1	255,2	
2.5 1.2 262.6		0.09		35.2	0.21	2,610	7 75	4 0	2,21	0,2	250,1	
3,5 1,9 293,5		0.05		37.6	0.04	2.536	7.71	5.0	2,43	0.4	237.4	
4,5 2,5 310,6		0,07	72,9	37,1	0,07	2,465	7,67	6,0	2,77	0,5	210,1	
6,3 1,2 302,5		0,05		33,5	0,09	2,437	7,60	7,0	3,10	0,6	219,2	
8,8 1,4 298,4		0,08	72,0	32,2	0,18	2,448	7,58	8,0	2,71	0,7	213,1	
12,5 0,7 294,3		0,03	71,7	28,8	0,08	2,505	7,58	9,0	2,81	0,8	202,9	
17,5 0,4 274,0				22,3	0,06	2,640	7,64	10,0	3,01	0,9	207,7	
22,5 0,5 240,6		0,05	69,6	18,6	0,03	2,702	7,75	11,0	3,17	1,5	238,5	
27,5 0,5 197,4	~~~	0,03		11,3	0,04	3,033	7,89	12,0	3,17	2,0	185,3	
32,5 0,4 157,5		0,03	60,7	6,2	0,03	3,446	8,08	13,0	2,94	3,0	175,4	
			~ ~ ~				~~~	14,0	4,03	4,0	173,2	
								15,0	5,49	6,0	154,7	
								16,0	3,50	8,0	143,6	
		***			~~ ~			17,0	2,77	10,0	158,7	
	***			~~~								

`

۹.

Station: PS1622 Position: Lat: 78 15'SLon:37 46'W Tiefe: 1097m Gerät: MUC Datum:1.02.88

\$

Tiefe	*Op	al Si	Al	Mn	F	NO3-	NO2-	Alk	pН	Tiefe	f	Tiefe	02
cm	%	μM	nМ	μΜ	μΜ	μM	μM	meq/l		cm		cm	μM
5.0		67 4				22.0	0.7		0 00	5.0	1 00		
-5,0	1 0	07,4				22,0	0,7		0,25	-5,0	1,00		
0,5	1,9	334,4				35,2	0,25		7,84	1,0	1,66		
1,5	2,5	492,0				35,3	0,06		7,72	2,0	1,68		
2,5	2,3	528,2				34,8	0,05		7,07	3,0	1,63		
3,5	2,5	562,9				32,1	0,25		7,64	4,0	1,89	***	
4,5	2,3	545,6			~~~	39,2	0,18		7,62	5,0	1,88		~~-
6,3	1,8	507,8				39.5	0,23		7,58	6.0	2,12		
8.8	3.2	510.1				42.7	0.21		7.53	7.0	2.17		
12.5	4.2	492.0				39.1	0.09		7.51	8.0	2.18		
17.5	4.2	467.6		~~~		31.6	0.14		7.57	9.0	2,11		
22.5	3.4	433.7				24.5	0.12		7.58	10.0	2.24		
27.5	3.9	389.6				16.0	0.27		7 61	11 0	2,22		
32.5	1.6	349.4				10.6	0,65		7 64	12.0	2 41		***
37 5	1 0					10,0	0,00		7 77	13 0	2,41		
40.0	<u> </u>								7.80	14.0	2,41		
40,0	0,9								1,09	14,0	2,30		
					***					15,0	2,23		
										16,0	2,22		***
										17,0	2,17		
										18,0	2,26		
										19,0	2,94		

Station: PS	S1635 I	Position:	Lat:	71 52'8	Lon:	23 27	7'W T	riefe: 3	957m	Gera	it: GKG	Datum:15.02.88
Tiefe *Opal cm %	Si Al µM nM	Mn μM	F µM	NO3 <sup>-</sup> µМ	NO2 <sup>-</sup> µМ	Alk meq/l	рН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	О <sub>2</sub> µМ	
-5 9	90,8		65,8	23,3	0,19	2,497	8,20	-5,0	1,00	-5,0	302,7	
0,5 1,61 1	14,5	5	64,7	28,9	1,84	2,617	7 02	0,2	1,15	-0,1	304,4	
25 1013	348 51	9	64,2	26,0	0,40	2,401	7,92	0,3	1,20	0,1	290,4	
3.5 0.7 14	46.2 48.	1	63.7	26.2	0.13	2.526	7.86	0.5	1.73	0.3	279.5	
4,5 0,9 14	14,6 48,	1	63,2	25,9	0,07	2,536	7,84	0,6	1,85	0,4	278,5	
6,3 1,1 14	13,0 81,	5	63,2	25,8	0,05	2,567	7,84	0,7	1,88	0,5	250,6	
8,8 1,2 15	50,3 66,	7	63,7	25,9	0,05	2,603	7,85	0,8	1,96	0,6	229,0	
12,5 0,5 15	53,5 125,	9	62,6	26,8	0,04	2,618	7,86	0,9	2,09	0,7	212,0	
17,5 0,6 16	54,1 100,	0	62,1	27,5	0,02	2,608	7,90	1,0	2,25	0,8	199,4	
22,5 0,5 16	58,2 77,	8	61,6	26,8	0,02	2,784	7,92	1,2	2,56	0,9	189,9	
27,5 0,6 17	75,5 70,	4	61,6	27,2	0,01	2,696	7,93	1,4	2,76	1,0	179,6	
32,5 0,1 16	9,0 88,9	9	61,6	26,7	0,10	2,736	7,93	1,6	3,02	1,5	176,6	
37,3 18	53,7 63,9	0	60,3	26,9	0,04	2,872		1,8	3,29			
41,0 18	55,5		60,5	25,2	0,04	2,792		2,0	3,28			
						***		2,2	3,04			
						~~~		2,4	2,74			
					***			2,0	2,39		An on an	
								3,0	2,30			
						~~~		3.2	2.35			
								3.4	2.43			
								3.6	2,48			
								3,8	2,53			
								4,0	2,54			
								5,0	2,43			
								6,0	2,39			
								7,0	2,35			
								8,0	2,36			
				~~~				9,0	2,41		***	
								10,0	2,32			

Station: PS1626 Position: Lat: 75 17'S Lon: 33 06'W Tiefe: 603m Gerät: GKG Datum: 3.02.88

147

۰.

,

 		 		 	~ ~ ~	 11,0	2,30		*
 		 		 		 12,0	2,42		
 	~~~	 		 		 13,0	2,61		
 		 		 		 14,0	2,51		
 		 		 		 15,0	2,47		
 		 		 		 16,0	2,49		
 		 	~~~	 		 17,0	2,75	~~-	
 		 		 		 18,0	3,13		
 		 		 	***	 19,0	2,76		• •
 		 		 		 20,0	2,68		
 		 		 		 21,0	2,57		

Station: PS1635 Position: Lat: 71 52'S Lon: 23 27'W Tiefe: 3958m Gerät: MUC Datum:15.02.88

Tief	e *Op	al Si	A1	Mn	F	$NO_3^-$	$NO_2^-$	Alk	pН	Tiefe	f	Tiefe	$O_2$
cm	%	μM	nM	μM	μM	μM	μM	meq/l		cm		cm	μŴ
		-				•	·	-					
-5			~~-	0,54	65,8	23,25	0,13	2,595				-5,0	251,7
0,5		130,6		0,26	64,7	29,76	1,60	2,762				-0,1	227,5
1,5		138,4	81,5	0,30	64,2	25,28	0,50	2,804				0,1	203,2
2,5		138,4	51,9	0,15	64,2	24,11	0,50	2,792		~~~		0,2	197,9
3,5		153,1	48,1	0,13	63,7	23,76	0,50	2,803				0,3	183,9
4,5		153,9	48,1	0,14	63,2	24,32	0,40	2,860				0,4	178,4
6,3		154,7	81,5	0,08	63,2	23,14	0,40	2,732				0,5	177,9
8,8		161,6	66,7	0,08	63,7	23,01	0,40	2,862				0,6	176,1
12,5	5	164,0	125,9	0,07	62,6	23,63	0,40	2,563				0,7	177,7
17,5	5	176,4	100,0	0,06	62,1	23,90	0,40	2,933				0,8	185,3
22,5	5	176,4	77,8	0,06	61,6	22,94	0,40					0,9	170,2
												1,0	167,9
		~~-										1,2	170,0
												1,5	169,8
												2,0	171,7
~~~~												3,0	178,4
* ~ *						•••						4,0	152,8
	***											5,0	155,4
	~~~			*								8,0	139,9
												10,0	181,2
												12,0	133,8
												14,0	132,5
												20,0	125,0

Station:	PS1636	Position: Lat:	72 21'S	Lon:	26 50'W	Tiefe: 3767m	Gerät: GKG	Datum:16.02.88
		Position: Lat:	72 21'S	Lon:	26 49'W	Tiefe: 3764m	Gerät: MUC	

Tiefe cm	e *Op %	al Si µM	Al nM	Mn μM	F µM	NO3 <sup>-</sup> µМ	ΝΟ2 <sup>-</sup> μΜ	Alk meq/l	Tiefe cm	рН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (MUC) μM
-5		97,6			60,5	26.2			-5.0	8.13	-5.0	1.00	-5.0	251.7
0,5	0,7	143,1			57,9	30,9			0,2	8,12	0.2	1,49	0,1	225.1
1,5	1,1	155,0			57,9	28,6			0,3	8,11	0,3	1,54	0,2	210,0
2,5	0,9	170,7			57,9	27,9	***		0,4	8,10	0,4	1,61	0,3	195,9
3,5	0,7	170,0			55,8	27,4			0,5	8,09	0,5	1,67	0,4	187,2
4,5	1,0	163,2			55,5	20,6			0,6	8,07	0,6	1,69	0,5	184,1
6,3	0,6	158,8			57,9	20,1			0,7	8,05	0,7	1,75	0,7	181,1
8,8	0,6	158,8			56,3	20,6			0,8	8,02	0,8	1,79	0,8	178,9
12,5	0,2	167,0				21,3			0,9	8,00	0,9	1,79	0,9	176,9
17,5	0,3	167,0			55,3	21,3			1,0	7,99	1,0	1,79	1,0	173,4
22,5	0,6	170,0			54,7	21,3			1,1	7,97	1,1	1,83	1,5	171,3
27,5	0,5	170,7			54,7	21,4			1,2	7,96	1,2	1,87	2,0	177,8
32,5	0,1	170,0			54,2	21,4			1.3	7,95	1.3	1,90	2,5	169,1
									1,4	7,95	1,4	1,91	3,0	165,6
									1,5	7,94	1,5	1,94	3,5	165,1

,

148

,

1

						 		1,6	7,93	1,6	1,97 4,0	161,0
				***		 		1,7	7,92	1,7	1,99 6,0	154,5
						 		1,8	7,92	1,8	2,02 8,0	147,5
		***				 		1,9	7,92	1,9	2,05 12,0	136,1
~~~			***	~ ~ =		 		2,0	7,92	2,0	2,08 16,0	130,8
						 		2,5	7,91	2,5	2,14 20,0	122,9
						 		3,0	7,91	3,0	2,25 24,0	121,4
						 		3,5	7,90	3,5	2,37	
						 		4,5	7,90	4,0	2,43	
						 		6,3	7,88	4,5	2,45	
						 		8,8	7,88	5,0	2,43	
***	***					 		12,5	7,90	5,5	2,48	
						 		17,5	7,92	6,0	2,53	
						 		22,5	7,93	6,5	2,51	
						 		27,5	7,94	7,0	2,62	
***	~~~					 		32,5	7,93	8,0	2,67	
						 		42,5	7,93	8,5	2,64	
					• • • •	 				9,0	2,65	
***						 				9,5	2,77	
***						 				10,0	2,91	
			~ • •			 				11,0	2,84	
						 		•••		11,5	2,79	
		~ ~ ~				 				12,0	2,70	
						 				13,0	2,67	
						 				14,0	2,59	
						 				15,0	2,73	
						 				16,0	2,79	
			***	ar 16 an		 				17,0	2,74	
						 	***	***	***	18,0	2,69	
	***					 				19,0	2,67	
			~~~			 				20.0	2,61	

Stati	on:	PS1637	P P	Position:	Lat:	74 46'S	Lon	: 26 26	W T	Fiefe:	444n	n G	erät: MUC	Datum:18.02.88
Tiefe cm	*OF %	al Si μM	Al nM	Mn μM	F µM	NO3 <sup>-</sup> µМ	NO2 <sup>-</sup> µМ	Alk meq/l	pН	Tiefe cm	f	Tiefe cm	О <sub>2</sub> µМ	
-5		65,9				21,6	-0,03	2,39	8,00			-5	331,8	
-5		67,4				24,1	0,08	2,382	8,00			0,1	307,8	
0,5		292,2				56,5	0,21	2,684	7,74			0,2	249,6	
1,5		423,5				26,3	0,31	2,248				0,3	198,1	
2,5		412,3				18,5	0,67	2,055				0,4	152,6	
3,5		382,5				5.5	0.67	2,118				0,5	113.8	
												0,6	90,5	
												0,7	73,4	
						***		***				0.8	56,1	
												0.9	40.0	
												1,0	21,5	
							~ ~ ~			·		1.1	13.6	
~~~	~~~					* = *						1.5	6.5	
***														

۰,

,

,

			F	Position:	Lat:	69 44'S	Lon	: 09 55	ΰW Τ	Tiefe: 2	2365m	Gerä	t: MUC	2	
Tie cm	fe *Op %	al Si µM	Al nM	Mn µM	F µM	ΝΟ3 <sup>-</sup> μΜ	NO2⁻ µM	Alk meq/l	pН	Tiefe cm	pН	f	Tiefe cm	O <sub>2</sub> (MUC) μM	
-5 -5 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3	4,5 4,6 4,2 3,8 4,1 3,8	127,4 128,6 250,2 283,1 323,2 329,6 330,4 347,3 253,7		0,07 0,08 0,08 0,07 0,04	70,5 63,7 63,2 63,2 62,6 63,2 62,6 62,6	28,0 28,7 30,8 29,2 29,0 30,5 30,6 31,1	0,50 0,58 0,25 0,35 0,20 0,20 0,20 0,45 0,94	2,53 2,458 2,447 2,474 2,494 	7,91 7,79 7,72 7,69 7,68 7,64 7,62	-5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7	7,91 7,89 7,87 7,86 7,84 7,82 7,8 7,79 7,79	1,00 1,11 1,15 1,22 1,37 1,41 1,43 1,44	-5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,7 0,8	232,1 202,2 186,1 173,4 165,7 159,3 173,8 171,1	
0,0 12, 17, 22, 27,	4,5 5 3,6 5 3,5 5 3,6 5 3,1	378,6 378,6 369,7 373,0		 0,05 0,03	64,2 62,1 62,6 62,1	32,3 32,3 32,2 31,4	0,43 0,94 0,40 0,58 0,48	2,512 2,602 2,854 2,618 2,769	7,6 7,6 7,63 7,62	0,8 0,9 1,0 1,1 1,2	7,79 7,8 7,81 7,82	1,40 1,49 1,54 1,58 1,61	1,0 1,5 2,0 2,5	169,9 168,5 139,2 129,9 122,6	
32,	5 1,4	369,7		0,05	62,1	30,6	0,40	2,682	7,62	1,3	7,82	1,63	3,0	116,7	
										1,4	7,83	1,65	3,5	105,3	
										1,5	7,83	1,67	4,0	93.2	
										1,7	7,82	1,71	6,0	83,3	
***	***				***					1,8	7,82	1,73	7,0	76,7	
			~~~							1,9	7,82	1,75	8,0	69,7 50,6	
		~	~~~							2,0	7.81	1.79	12.0	53.4	
										2,2	7,81	1,80	14,0	45,1	
	***									2,3	7,8	1,82	16,0	40,5	
										2,4	7,8	1,83	18,0	35,9	
										2,5	7,79	1,84	20,0	35,0	
										2,0	7.79	1.87			
					~~~					2,8	7,78	1,88		***	
										2,9	7,77	1,89			
										3,0	7,77	1,91			
										3,1	7,76	1,92			
							~~~			3.3		1.95			
										3,4		1,97			
									• • • •	3,5		1,99			
						~~~				3,6		2,00			
										38		2,01 2,03			
										3.9		2.03			
										4,0		2,05			
~~~										4,2		2,07			
									•••	5,0		2,12			
										7.0		2,15 2 21			
										8.0		2,27			
										9,0		2,35			
					***					10,0		2,45			
				***				~~=		11,0		2,49			
										12,0	***	2,51 2,54			
			~~~							14.0		2,65			
										15,0		2,67			
				***						16,0	***	2,85			
				~~~						17,0		2,93			
										19.0		2,00 2,03			
										20.0		2,90			
										21,0		2,86			
					~ <b>~</b> •		~~~			22,0		2,87		***	
			~~-						~~~	23,0		2,93			

Station: PS1638 Position: Lat: 69 44'S Lon: 09 52'W Tiefe: 2333m Gerät: GKG Datum: 24.02.88

.

.

x.

Statio	on: PS16	539 Po Po	osition: osition:	Lat: Lat:	70 30'S 70 30'S	Lo Lo	n: 103 n: 103	9'W 1 8'W 1	Fiefe: 1: Fiefe: 1:	567m 566m	Gerät: Gerätz	GKG MUC	Datum:25.02.88
Tiefe <sup>:</sup> cm	*Opal Si % µМ	Al I nM	Mn μM	F µM	NO3- µM	NO2- µM	Alk meq/l	Tiefe cm	pН	Tiefe cm	f	Tiefe ( cm	D <sub>2</sub> (MUC) μM
-5 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 6,3 8,8 12,5	67, 5,7 442, 6,3 568, 5,3 584, 5,0 573, 5,5 552, 5,3 522, 4,1 497, 4,4 470,	1 9 87,6 3 66,6 0 41,9 8 101,0 7 34,3 9 48,1 8 50,8 4 80,0 	0,24 0,30 0,24 0,16 0,29 0,20 0,13 0,21 1,10	    	23,7 35,5 36,1 33,5 31,2 25,7 18,1 12,6 7,8	     	2,476 2,451 2,494 2,681 2,665 2,528 2,528 2,546 2,456 2,414	-5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	8,07 8,07 8,06 8,02 7,97 7,94 7,87 7,84 7,8 7,77	-5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	1,00 1,51 1,60 1,72 1,77 1,81 1,81 1,81 1,80 1,81	-5,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 1,0 1,5	219,2 184,4 143,0 129,0 115,6 105,0 102,1 93,5 74,8 53,2
		  		  			  	1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2	7,74 7,69 7,66 7,63 7,6 7,59	1,0 1,20 1,40 1,60 1,8 2	1,82 1,89 1,94 1,99 1,99 2,03	2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5	34,2 25,9 18,1 9,3 6,6 5,8
  		  	  	  	  		  	2,5 3 3,5 4 4,5	7,55 7,52 7,5 7,49 7,52	2,5 3 3,5 4 5	2,09 2,12 2,18 2,26 2,72	5,0 5,5 6,0 	4,0 2,9 1,4
	······································							8,8 12,5 17,5 	7,53 7,54 7,54 7,53	0 7 8 9 10	2,81 2,79 2,83 2,80 2,83 2,83		
	 						 	  		12 13 14 15	2,85 2,76 2,85 2,59 2,51		
	 		  		  		 	  		16 17 18 19 20	2,54 2,53 2,30 2,69	  	
	·									20 21 22 23	2,63 2,63 2,61 2,72		

Station:	PS1643	3 P	osition:	Lat:	70 58'S	Lor	n: 11	13'W	Tiefe:	367m	Ger	ät: GKG	Datum:27.02.88
Tiefe *Oj	pal Si	Al	Mn	F	NO3 <sup>-</sup>	NO2 <sup>-</sup>	Alk	Tiefe	pН	f	Tiefe	02	
cm %	6 μΜ	nM	μΜ	μΜ	μM	μM	meq/l	cm		cm	μΜ	-	
-5								0,1	8,02	2			
0,5	359,5				31,8	0,0		0,2	8,00	0			
1,5	430,8				23,9	0,0		0,3	7,96	5			
2,5	462,5				7,6	0,3		0,4	7,94	4			
3,5	430,0		***		6,9	0,0		0,5	7,90	0			
		~~~						0,6	7,85	5			
								0,7	7,80	)			

151

**,** 

,

 		~~~		~~-	 		0,8	7,63			
 					 		0,9	7,48			
 					 		1,0	7,14			
 					 		1,2	6,88			
 		~~~			 		1,4	6,91		~~~	
 	* * *				 	~ ~ ~	1,6	6,95	***		- • -
 					 ~~~		1,8	7,13			
 					 		2,0	7,32			
 					 		2,5	7,5		~	
 			***		 		3,0	7,57			
 					 		3,5	7,54			

Station:	PS1645	Position: Lat:	70 56'S	Lon:	13 09'W	Tiefe: 1938m	Gerät: GKG	Datum:29.02.88
		Position: Lat:	7056'S	Lon:	13 09'W	Tiefe: 1905m	Gerät: MUC	

Tiefe	NO3	Tiefe	f Tiefe	O <sub>2</sub> (MUC)
cm	μМ	cm	cm	μM
-5,02	22,7	0,1	1,17-5,0	232,9
0,5 5	51,6	0,2	1,320,1	176,5
1,5 5	54,2	0,3	1,610,2	163,6
2,5 5	51,1	0,4	1,770,3	153,3
3,5 4	17,0	0,5	2,000,4	148,5
4,5 4	14,3	0,6	2,140,5	141,0
6,3 4	1,6	0,7	2,200,6	129,4
8,8 3	88,1	0,8	2,210,7	122,7
12,53	32,1	0,9	2,190,8	117,7
17,53	30,4	1,0	2,170,9	110,9
		1,2	2,411,0	107,6
		1,4	2,651,5	85,5
		1,6	2,562,0	60,3
		1,8	2,462,5	40,9
		2,0	2,403,0	35,5
		2,5	2,353,5	24,1
		3,0	2,294,0	11,0
		3,5	2,324,5	3,9
		4,0	2,395,0	0,4
		5,0	2,496,0	4,3
		6,0	2,567,0	7,7
		7,0	2,738,0	6,9
		8,0	2,6310,0	6,5
		9,0	2,6012,0	5,4
		10,0	2,5715,0	4,3

x

,

ς.

# A.2.2 Corg - Daten

Station: PS1596	PS1605	PS1611			
Tiefe Cges Corg Canorg (cm) Gew%	Tiefe Cges Corg Canorg (cm) Gew.%	TiefeCges Corg Canorg (cm) Gew%			
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			
22,50,150,110,0327,50,140,110,0332,00,130,120,01	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	17,50 0,27 0,15 0,11 22,50 0,24 0,15 0,09			

Station: 1625	1635	1637	1638
Tiefe Cges Corg Canorg (cm) Gew%	Tiefe Cges Corg Canorg (cm) Gew%	TiefeCges Corg Canorg (cm) Gew%	Tiefe Cges Corg Canorg (cm) Gew%
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1,90 0,19 0,14 0,06 2,30 0,18 0,14 0,05 2,80 0,21 0,14 0,07 3,3	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
12,50 0,45 0,35 0,11 22,50 0,29 0,31 -0,01	4,30 0,28 0,20 0,08 4,80 0,07 0,16 -0,09 5,80 0,19 0,14 0,05	3,8 4,3 4,8	0,45 0,22 0,24 0,18 0,18 0,00 0,13 0,18 0,04
  	8,80 0,18 0,23 -0,06 12,50 0,11 0,12 -0,01 17,50 0,10 0,06 0,04	5,3 5,8 6,3	0,33 0,17 0,16 0,79 0,18 0,61 0,21 0,17 0,04
  	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7,8 8,8 9,3	0,20 0,17 0,03 0,17 0,17 0,00 0,20 0,16 0,04
···· ··· ··· ···	  	9,8 6,3 8,8	0,20 0,17 0,03 0,17 0,17 0,01 0,17 0,16 0,02
 	 	12,5 17,5 22,5	0,19 0,17 0,02 0,18 0,16 0,02 0,19 0,16 0,03
	·		•

`

.

x

#### --- -- 27,5 0,21 0,19 0,03 --- -- -- 32,5 0,19 0,03 --- -- -- 32,5 0,19 0,17 0,02

## A.2.3 210 Pb - Daten

P	S1638	PS	1596P	51638			
Tiefe cm	210 <sub>Pb</sub> dpm/g	Tiefe cm	<sup>210</sup> PbTi dpm/g c	efe ndpm/g	210 <sub>Pb</sub>		
0,15	19,24	0,45	18,070	,05	29,89		
0,55	11,93	0,80	14,990	,15	28,83		
0,95	11,56	1,25	12,580	,25	26,97		
1,70	5,46	1,75	4,970	,55	11,85		
2,75	4,86	2,25	5,360	,85	9,37		
4,25	3,89	3,25	5,491	,70	6,66		
6,25	4,27	4,25	5,722	,25	6,35		
12,5	3,37	5,75	5,563	,25	8,63		
32,5	2,79	8,75	3,064	,25	7,18		
		17,50	5,168	,75	5,28		
		27,50	2,111	7,50	4,10		
			32	505,00			

### A.2.4 Porosität

PS1587		PS1605		PS16	535	PS1638 PS1645				
Tiefe	φ .	liefe	φT	iefe	¢	Tief	εφ	Tiefe	φ	
cm	%	cm	%	cm	%	cm	%	cm	%	
0,25	84,9	0,1	72,3	0,1	72,4	0,1	85,8	0,1	72,2	
1 25	80.5	0,5	71,4	0,2	74,4	0,2	81.2	0,2	72,4	
1 75	79.6	0,5	70,1	0,5	76.9	0,5	81.5	0,5	71.4	
2.25	76.0	0.9	70.8	0.6	73.8	0.5	79.8	0.5	70.6	
2,75	78,4	1.3	67.5	0.9	70.2	0.6	78.9	0.6	70.6	
3,25	74,9	1,8	66,6	1	68,5	0,7	76,8	0,7	68,6	
3,75	74,2	2,3	69,5	1,1	66,1	0,8	75,7	0,8	67,8	
4,25	72,3	2,8	71,4	1,3	63,9	0,9	75,3	0,9	68,4	
4,75	71,4	3,3	67,9	1,5	63,1	1	75,9	1,3	67,6	
6,3	72,1	3,8	65,6	1,7	63,0	1,1	73,9	2,3	65,5	
8,8	61,6	4,3	64,1	1,9	64,6	1,3	72,8	2,8	66,2	
12,5	75,1	4,8	62,9	2,3	63,6	1,5	70,9	3,3	67,4	
12,5	40,5	5,3	62,8	2,8	65,3	1,7	71,3	3,8	67,1	
12,5	40,7	5,8	61,1	3,3	63,6	2,3	71,1	4,3	63,9	
17,5	72,0	6,2	62,54	3,8	64,7	2,7	68,5	4,8	62,8	
22,5	70,5	6,3	61,1	4,3	67,0	3,3	69,3	5,3	64,8	
	~~~	8,8	64,6	4,8	64,8	3,8	70,0	5,8	59,2	
	~	12,5	65,6	5,8	62,4	4,3	67,5	6,3	63,1	
		17,5	62,8	17,5	62,8	4,8	68,3	6,8	64,1	
		22,5	69,1	22,5	69,1	5,3	68,5	/,5	62,6	
		27,5	65,2	27,5	65,2	6,3	66,4	8,5	64,6	
						0,8	01,2	9,5	05,1	
						/,8	00,9	/,0	00,9	
			***			0,/	65.0	0,7	65 0	
						9,5	65 1	9,5	03,9	
						9,8	05,4			

5

,

,

# A.2.5 Opaldaten von auf ANT V/4 beprobten Sedimenten

#### Stationstabelle

ν.

Station:	Lat.	Lon.	Tiefe (m)	
PS1472	76 35 <i>°</i> s	30 32 <i>°</i> W	258	
PS1473	76 38´s	30 37 W	303	
PS1474	75 51´S	36 21 W	583	
PS1475	76 29′s	31 05 W	360	
PS1477	70 06´s	0646 <i>°</i> W	1953	
PS1478	70 22´S	12 34 W	2227	
PS1480	70 46´S	12 39 W	2077	
PS1483	71 43´S	19 40 <i>°</i> W	4133	
PS1484	71 45′s	21 16´W	4212	
PS1485	72 33´S	18 47 <i>°</i> W	2075	
PS1486	73 24´S	23 05 W	2572	
PS1487	75 20´S	27 15 W	268	
PS1488	75 59′s	32 59 <i>°</i> W	737	
PS1489	74 39′s	31 58 W	602	
PS1490	74 40´s	35 05 W	487	
PS1500	72 17´S	30 49 W	3551	
PS1502	72 17′S	30 49 W	3551	
PS1507	68 37´S	24 03 W	4771	
PS1508	66 59´S	32 21 W	4657	
PS1509	65 00′S	42 02 W	4671	

PS1472   PS1473		PS1474	PS1475	PS1483	PS1484		
• Tiefe *Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe*Opal cm %		
1,3  1,8    3,8  3,6    7,0  2,3    10  6,9	1.8  2.5    5.3  3.2    8.8  2.2   -	1,3 1,7 3,8 2,4 6,3 1,9 8,8 1,8 12,5 1,1 17,5 0,4 22,5 0,5 27,5 0,4 32,5 0,4 	1,3  4,5    3,8  5,3    7,5  4,8    12,5  3,3	0,5 1,2 1,5 0,8 2,5 1,6 3,5 0,5 4,5 0,7 6,3 0,9 8,8 0,8 12,5 0,9 17,5 0,8 23 0,6 	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
					37,5 0,1 42 0,4		

,

PS1487	PS1488	PS1489	PS490	PS1500	PS1507	PS1508	PS1509
Tiefe *Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe*Opal cm %	Tiefe *Opal cm %	Tiefe *Opal cm %
2 1,4 5 1,5 	1,3 1,6 3,8 3,1 6,3 3,3 8,8 3,4 12 0,7	$\begin{array}{cccc} 0,5 & 0,5 \\ 1,5 & 1 \\ 2,5 & 0,9 \\ 3,5 & 0,9 \\ 4,5 & 0,8 \\ 6,3 & 0,7 \end{array}$	$\begin{array}{cccc} 0,5 & 1,5 \\ 1,5 & 1,5 \\ 2,5 & 1,4 \\ 3,5 & 2 \\ 4,5 & 1,7 \\ 6,3 & 1,3 \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} 1,5 & 0\\ 2,5 & 0,4\\ 3,5 & 0,6\\ 4,5 & 0,5\\ 6,3 & 0,1\\ 8,8 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,5 & 0,6 \\ 1,5 & 0,7 \\ 2,5 & 0,6 \\ 3,5 & 0,7 \\ 4,5 & 0,6 \\ 6,3 & 0,2 \end{array}$	$\begin{array}{ccccc} 0,5 & 0,2 \\ 1,5 & 0,3 \\ 2,5 & 0,2 \\ 3,5 & 0,1 \\ 4,5 & \\ 6,3 & 0,2 \end{array}$	$\begin{array}{cccc} 0,5 & 0,4 \\ 1,5 & 0,6 \\ 2,5 & 0,4 \\ 3,5 & 0,5 \\ 4,5 & 0,5 \\ 6,3 & 0,4 \end{array}$

155

×

•

	 		8,8	0,6	10	1,1	12,5	0,2	8,8 0,4	8,8	0,1	8,8	0,4
	 		12,5	0,2	15	1	17,5	0,2	12,50,7	12,5	0,2	12,5	1,6
	 		17,5	0,2	18,8	0,5	22,5	0,3	17,50,6	17,5	0,2	17,5	0,4
	 	~~~	22,5	0, 1	22,5	1,1	27,5	0,1	22,50,4	22,5	0,1	22,5	0,0
	 		27,5	0	27,5	0,9	37,5	0,1	27,50,	27,5	0,1	42,5	0,0
***	 				37,5	0,9	42	0,1	32,50,3	32,5	0,1		
	 ~~~								37,50,3	37,5	0,1		
	 			~~~						42,5	0,2		
	 									47,5	0,2		
	 									52,5	0,3		
									•				

Oberflächenproben (0-1 cm)

Station \*Opal % PS1477 4.3 PS1478 3.4 PS1480 3.7 PS1485 3.8 PS1486 4.9 PS1492 0.4 PS1493 0.6 PS1496 2.3 PS1498 1.5 PS1499 2.6 PS1502 2.3

,

•

1