

INAUGURAL – DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Geol. Evelyn Böhm
geboren in Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2014

Rekonstruktion der Atlantischen Zirkulation
innerhalb des letzten Glazialen Zyklus

Gutachter:

Prof. Dr. Augusto Mangini

Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig

Zusammenfassung

Ausgelöst durch die periodische Veränderung der Orbitalparameter ist das Klima der letzten 150 ka geprägt von langandauernden glazialen Bedingungen, die von den kurzen Warmphasen des Eems und Holozäns begrenzt sind. Durch die Umverteilung von Wärme und CO₂ hat die atlantische Zirkulation entscheidenden Einfluss auf das Klimasystem. Bisher sind die Mechanismen, die Änderungen der atlantischen Zirkulation im untersuchten Zeitbereich bewirken, jedoch kaum verstanden. Unter Verwendung der Proxys $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ und ϵ_{Nd} wurden in dieser Studie Stärke und Richtung der atlantischen Tiefenwasserzirkulation an einem Tiefseekern des Nordwestatlantiks untersucht. Trotz der kurzen Halbwertszeit von ^{231}Pa konnten $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ -Ergebnisse bis 134 ka bestimmt, und der Messbereich der bisher veröffentlichten Datensätze um 9 ka erweitert werden. Es wurden Änderungen in der Tiefenwasserbildung und Zirkulationskinetik während Dansgaard-Oeschger-Warmereignissen nachgewiesen sowie die selten detektierten Heinrich-Ereignisse H7, H9 und H10 des frühen Glazials identifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass während der Termination II kein dem Younger Dryas ähnliches Kälteereignis existiert, was auf die abweichende Sommersonneneinstrahlung zurückzuführen ist. Im Gegensatz zur verbreiteten Auffassung einer flachen und abgeschwächten atlantischen Tiefenwasserzirkulation konnte gezeigt werden, dass während der glazialen Isotopenstadien MIS 4 und frühem MIS 3 eine abgeschwächte Zirkulation aus nördlicher Richtung dominiert. Dieses Muster wird mit den bisherigen Zirkulationsmodi nicht beschrieben, weshalb der neue ‘intermediate mode’ definiert wurde.

Abstract

The climate of the last 150 kyr is mainly driven by orbital forcing leading to long-lasting glacial conditions framed by the short warm periods Eemian and Holocene. To understand this climate variability it is crucial to investigate the response of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) on the insolation and the consequent effect it has on the climate by redistributing heat and CO₂. However, the mechanisms that determine changes of the AMOC are poorly understood within the investigated time period. In this study the strength and direction of the AMOC is examined by temporal high-resolution measurements of the two proxies $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ and ϵ_{Nd} from the marine sediment core ODP 1063 which is situated in the North West Atlantic. Despite the short half life of ^{231}Pa , significant $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratios were obtained until 134 kyr which extends the so far released scope by 9 kyr. During Dansgaard-Oeschger warm events variations in the northern deep water formation and circulation dynamics are found. Further, rarely detected Heinrich cold events from the early glacial (H7, H9 and H10) are identified. It is demonstrated that the Termination II lacks a Younger Dryas-like cold event due to differences in the summer insolation. Instead to the widely perceived view of a generally shallow and weak AMOC during full glacial conditions, a reduced circulation strength associated with northern sourced water in the deep Atlantic during MIS 4 and the early MIS 3 are found. Due to the significant difference of this pattern to the so far described circulation modes, the new ‘intermediate mode’ is defined.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Globale Ozeanzirkulation	2
1.2	Atlantic Meridional Overturning Circulation	4
1.3	Klimarelevanz der AMOC	6
1.4	Kernlokation	10
1.5	Altersmodelle	11
2	Methoden	15
2.1	Pa/Th: Proxy für die Stärke der Ozeanzirkulation	16
2.1.1	Theorie	16
2.1.2	Der Einfluss des biogenen Opals auf das Pa/Th-Verhältnis	20
2.1.3	Chemische Aufbereitung und Messung	21
2.1.4	Reproduzierbarkeit der Daten	26
2.1.5	Sensitivitätsstudie	27
2.2	ϵ_{Nd} : Tracer für die Herkunft von Wassermassen	32
2.2.1	Theorie	32
2.2.2	Neodym im Ozean	34
2.2.3	Neodym in marinen Sedimenten	37
3	Ergebnisse	45
3.1	Pa/Th-Profil	46
3.2	Pa/Th-Profile des Nordatlantiks im Vergleich	48
3.3	ϵ_{Nd} -Profil	50
3.4	ϵ_{Nd} -Profile des Atlantiks im Vergleich	52
4	Diskussion	57
4.1	Vergleich zwischen den Übergängen PGM–Eem und LGM–Holozän	58

4.2	Atlantische Zirkulation der letzten 150 000 Jahre	60
4.2.1	Langfristige Trends der AMOC	60
4.2.2	Heinrich-Ereignisse des letzten Glazials	65
4.2.3	Dansgaard-Oeschger-Ereignisse des letzten Glazials	66
4.3	Vergleich der Ergebnisse mit anderen Proxys	70
4.3.1	Der Übergang vom spätglazialen MIS 6 ins interglaziale MIS 5.5	71
4.3.2	Tiefenwasserzirkulation des Nordatlantiks in MIS 5 und MIS 4	72
4.3.3	Instabilität der AMOC in MIS 3	73
5	Zusammenfassung und Ausblick	75
	Bibliography	79
A	Anhang	93
A.1	Abkürzungsverzeichnis	93
A.2	Chemische Aufbereitungen für die Pa/Th-Methode	95
A.2.1	Probenaufbereitung	95
A.2.2	Herstellung des ²³³ Pa-Spikes	96
A.3	Chemische Aufbereitungen für die ε _{Nd} -Methode	97
A.3.1	Sequentielles Leaching, Vollaufschluss und Säulenchemie	97
A.3.2	Aufbereitung der Foraminiferen	99
A.4	Messmethoden	100
A.4.1	Messung der Pa-, Th- und U-Proben an der Neptune	101
A.4.2	Messung der Pa-, Th- und U-Proben an der Element2	101
A.4.3	Messung der Nd-Proben an der Neptune	103
A.5	Messdaten	103

1

Einleitung

Damit Leben in großer Vielfalt auf der Erde möglich ist, muss das Klima über lange Zeiträume relativ konstant sein. Das System reagiert aber sehr empfindlich auf Änderungen der klimarelevanten Faktoren, wie der anthropogen verursachte Ausstoß von fossilem CO₂ seit Beginn der Industrialisierung zeigt. Die sechs großen Parameter, die das Erdklima modulieren sind Sonneneinstrahlung, Albedo, Treibhauseffekt, Ozeane, Anordnung der Kontinente und Biosphäre. Durch positive und negative Rückkopplung können Änderungen eines dieser Faktoren verstärkt oder abgeschwächt werden.

Ein Blick in die geologische Vergangenheit der Erde verdeutlicht die Sensitivität des Klimasystems. Studien der letzten Jahrzehnte weisen zum Beispiel darauf hin, dass es im Neoproterozoikum Phasen gab, in denen die Erde komplett vereist war gefolgt von einer rapiden Erwärmung, die die Erde in ein Treibhaus verwandelte. Diese Ereignisse sind unter dem von Kirschvink (1992) eingeführten Begriff *snowball earth* bekannt. Für das jüngste *snowball earth* Ereignis stellten Hoffman et al. (1998) ein Szenario auf, das mit dem Auseinanderbrechen von Rodinia beginnt. Dadurch gelangten Niederschläge in Regionen, die sie zuvor nicht erreichten, da sie im Innern des Superkontinents lagen. Das führte zu verstärkter chemischer Verwitterung, wodurch große Mengen CO₂ aus der Atmosphäre entfernt wurden. Die damit verbundene Abkühlung führte zur Bildung von See-Eis in den Polarregionen. Positive Rückkopplung setzte nun einen Prozess in Gang, der die Erde komplett vereisen ließ: Die Eisflächen erhöhten die Albedo, die dadurch weiter sinkenden Temperaturen erhöhten die Aufnahme von CO₂ in den Ozeanen, was den Treibhauseffekt weiter abschwächte. Eine negative Rückkopplung, die den Vereisungsprozess hätte stoppen oder umkehren können fand nicht statt. Mo-

dellrechnungen von Budyko (1968) haben gezeigt, dass der steigende Einfluss der Albedo eine Umkehrung des fortschreitenden Vereisungsprozesses unmöglich macht sobald die Eismassen den 30. Breitengrad erreichen. Auf der Erde herrschten nun über einen Zeitraum von etwa 10 Ma ($1 \text{ Ma} = 10^6 \text{ Jahre}$) lebensfeindliche Temperaturen bis zu -50°C (Hoffman und Schrag, 2002).

Vulkanausbrüche beendeten schließlich diese extreme Kältephase. Sie schleuderten riesige Mengen an Treibhausgasen in die Atmosphäre. Sobald die kritische CO_2 Konzentration von 120 000 ppm erreicht war, begann das Eis der Ozeane zu schmelzen. Es setzte eine Kette von positivem Feedback in Gang und führte so zu einer massiven Erwärmung innerhalb von nur wenigen Jahrhunderten auf Werte um die 50°C (Hoffman et al., 1998).

So dramatische Klimaänderungen gibt es heute nicht mehr. Seit etwa 2 Ma befindet sich die Erde in einem vergleichsweise stabilen Eiszeitalter. Trotzdem ist das Klima nicht konstant, da die Variation der Erdbahnparameter periodisch auftretende Wechsel zwischen Kalt- und Warmphasen auslöst (Milanković, 1941). Gleichzeitig wirken sich diese Schwankungen auf Klimafaktoren der Erde aus, wie beispielsweise die Zirkulation von Atmosphäre und Ozean, das Eisvolumen und biologische Produktivität.

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Ozeans auf das Klima betrachtet. Dabei entspricht der untersuchte Zeitraum etwa einem Milanković-Zyklus von 100 000 Jahren, beginnend mit dem vorletzten glazialen Maximum (Penultimate Glacial Maximum, PGM) über die Termination II (T-II), das Eem-Interglazial, dem Übergang zum letzten Glazial (Glacial Inception) bis zum Beginn des letzten glazialen Maximum (Last Glacial Maximum, LGM).

1.1 Globale Ozeanzirkulation

Im Klimasystem der Erde spielt der Ozean eine wichtige Rolle. Etwa 71 % der Erdoberfläche ist vom Ozean bedeckt. Er bildet im Kohlenstoffkreislauf die größte Senke für CO_2 und seine Wärmekapazität ist 1000 mal größer als die der Atmosphäre (Rahmstorf, 2002). Die in Äquatornähe über die Sonneneinstrahlung aufgenommene Wärmeenergie wird mithilfe der Ozeanzirkulation in hohe Breiten transportiert und dabei sukzessiv an die Atmosphäre abgegeben. Eine bekannte Konsequenz ist das milde Klima Nordwesteuropas (Ganachaud und Wunsch, 2000).

Die thermohaline Zirkulation und der Ekman-Transport sind die zwei Hauptmechanismen, die die globale Ozeanzirkulation (meridional ocean circulation, MOC) antreiben. Grundlage für die thermohaline Zirkulation ist der Dichteunterschied von Wassermassen. Dieser wird einerseits direkt durch Gradienten in Temperatur und Salzgehalt hervorgerufen, andererseits indirekt durch Gravitation und Gezeiten. Aufgrund der Schichtung des Wassers im Ozean resultiert aus einer Änderung der Dichte eine vertikale Bewegung der ent-

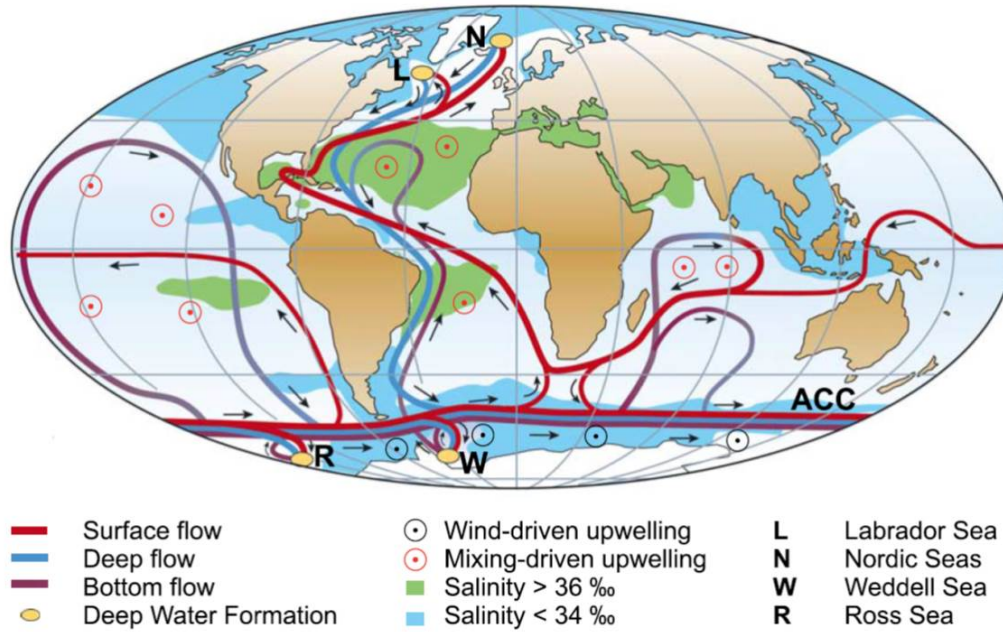


Abbildung 1.1.: Vereinfachte Darstellung der globalen Ozeanzirkulation (Kuhlbrodt et al., 2007). Oberflächenströmungen sind rot dargestellt, Tiefen- und Bodenströmungen blau und lila. Die Tiefenwasserbildung ist auf wenige Regionen im Norden und Süden begrenzt (gelbe Ellipsen), während Upwelling sowohl im Süden als auch äquatornah stattfindet (Kreise). Die durchschnittliche Salinität ist im Atlantik höher (grüne Flächen) als im Pazifik (blaue Flächen), was auf den Netto-Export von Regenwasser aus dem Atlantik zurückzuführen ist.

sprechenden Wassermasse. Als Ekman-Transport wird das wind-induzierte upwelling bezeichnet. Dabei erzeugen starke zirkumpolare Winde an der Ozeanoberfläche Turbulenzen, die den Auftrieb von Tiefenwasser auslösen (Kuhlbrodt et al., 2007).

Im Ozean wird Tiefenwasser in polaren Gebieten gebildet. Rezent sind das hauptsächlich die Grönland-See und Norwegische See im Norden sowie Ross-See und Weddell-Meer im Süden. Upwelling von Tiefenwasser findet in mehreren Regionen statt. In mittleren Breiten verursacht eine von Wind und Wellen ausgelöste turbulente Mischung die Erwärmung tiefer Wasserschichten und damit ihren Auftrieb. Upwelling durch Ekman-Transport kommt im Südozean verbreitet vor (Kuhlbrodt et al., 2007). Die Distanz zwischen up- und downwelling-Gebieten verursacht ozeanübergreifende horizontale Oberflächen- und Tiefenströmungen, die den Motor der MOC bilden (Rahmstorf, 2002), (Fig. 1.1).

1.2 Atlantic Meridional Overturning Circulation

Als Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) wird der atlantische Ausläufer der globalen Ozeanzirkulation bezeichnet. Bedingt durch ihren großen Einfluss auf die Verteilung von Wassermassen, spielt die AMOC im globalen Klimasystem eine Schlüsselrolle.

Oberflächennah transportieren der Golfstrom und in seiner nördlichen Verlängerung der Nordatlantikstrom warme Wassermassen aus den Tropen und Subtropen in die Polarregion. Der damit einhergehende Wärmefluss liegt in der Größenordnung von 10^{15} W (Ganachaud und Wunsch, 2000). Im Austausch mit der Atmosphäre kühlt das Wasser auf seinem Weg polwärts immer weiter ab, gleichzeitig steigt der Salzgehalt durch den Entzug von Süßwasser bei der Bildung von Meereis. In den Tiefenwasserbildungsregionen im Norden überschreitet es schließlich die kritische Dichte und sinkt ab. Tiefenwasser wird rezent im Jahresmittel mit einer Rate von 15 ± 2 Sv ($1 \text{ Sv} = 1 \text{ Sverdrup} = 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) gebildet (Ganachaud und Wunsch, 2000).

Das aus Iceland Overflow Water (ISOW) und Denmark Strait Overflow Water (DSOW) bestehende Tiefenwasser überwindet zunächst die Grönland-Schottland-Schwelle, strömt dann entlang des Kontinentalhangs um die Südspitze Grönlands und vermischt sich westlich von Grönland mit Labrador Sea Water (LSW). Außerdem fließt über die Straße von Gibraltar salzhaltiges Mediterranean Outflow Water (MOW) in den Atlantik. Zusammen bilden diese Wassermassen das North Atlantic Deep Water (NADW), das sich entlang des amerikanischen Kontinents Richtung Süden bewegt, wobei es die nach Norden strömenden Wassermassen des Antarctic Bottom Water (AABW) und des Antarctic Intermediate Water (AAIW) durchkreuzt (Stramma, 2001), (Fig. 1.2). Dabei wird angrenzendes Wasser von AABW und AAIW assimiliert, wodurch das NADW im Südatlantik 23 ± 3 Sv erreicht, bevor es schließlich Teil des antarktischen Circum Polar Strom (Antarctic Circum Polar Current, ACC) wird (Ganachaud und Wunsch, 2000).

Das AABW wird im äußersten Süden des Atlantiks gebildet und ist dessen dichteste Wassermasse. Es breitet sich bodennah im westlichen Atlantikbecken aus, wo es noch nördlich von 40°N nachweisbar ist. Durch den Kontakt mit NADW verändert sich allerdings auf dem Weg nach Norden die Zusammensetzung des AABW (Stramma, 2001).

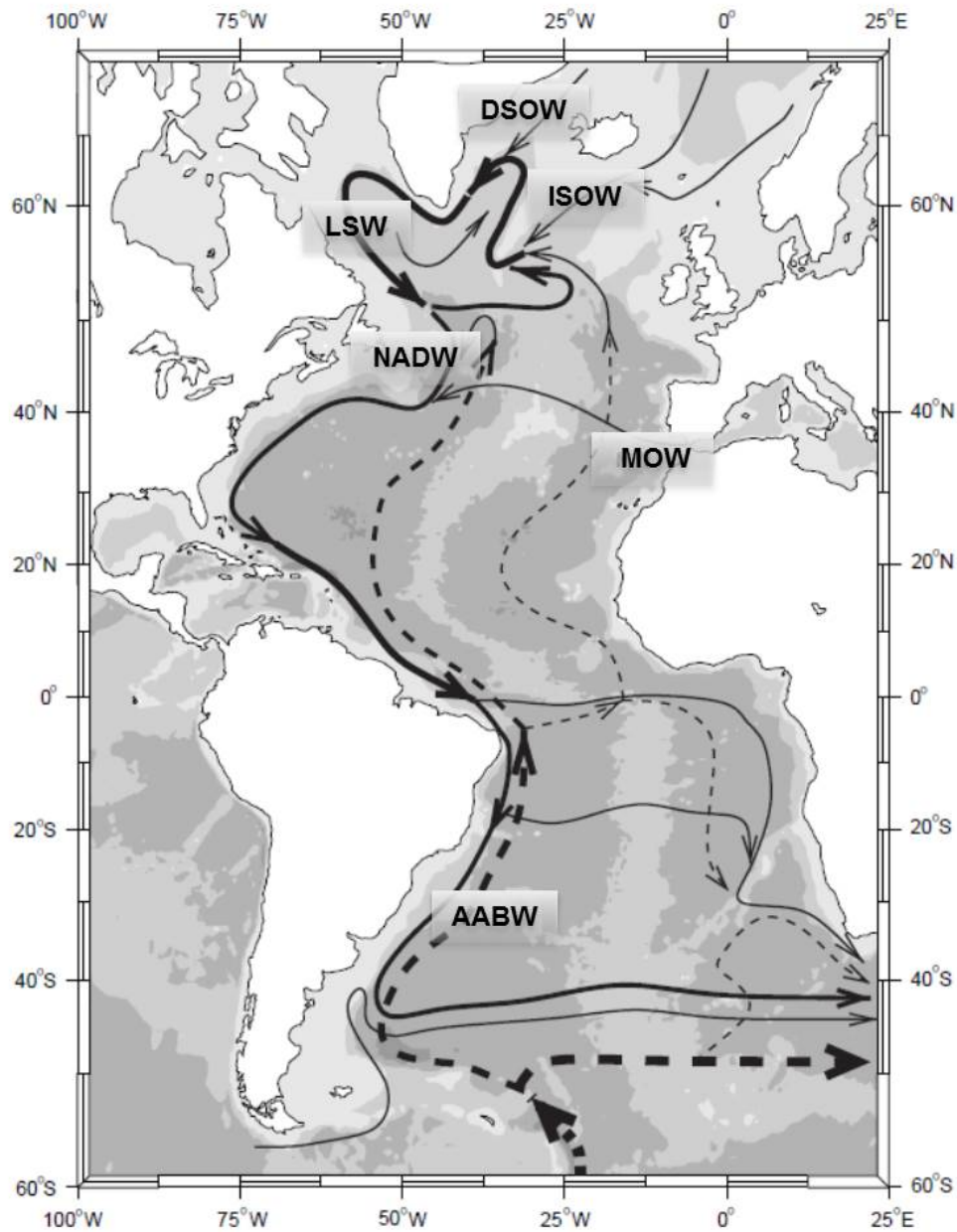


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der atlantischen Tiefenwasserströmungen (Stramma, 2001). Das NADW (durchgehende Linie) wird aus ISOW, DSOW, LSW und MOW gebildet und fließt entlang des amerikanischen Kontinents Richtung Süden. In entgegengesetzter Richtung fließt bodennah das AABW (gestrichelte Linie).

1.3 Klimarelevanz der AMOC

Die Ozeanzirkulation ist zeitlich nicht konstant. Sie variiert mit klimatischen Änderungen der Atmosphäre, wie sowohl Messdaten als auch Modellrechnungen zeigen. Die bisherigen Rekonstruktionen des letzten Glazial-Interglazial-Zyklus zeigen drei dominierende Zustände der AMOC, die Rahmstorf (2002) beschrieben hat (Fig. 1.3). Dabei repräsentiert der 'warm'-Modus die Situati-

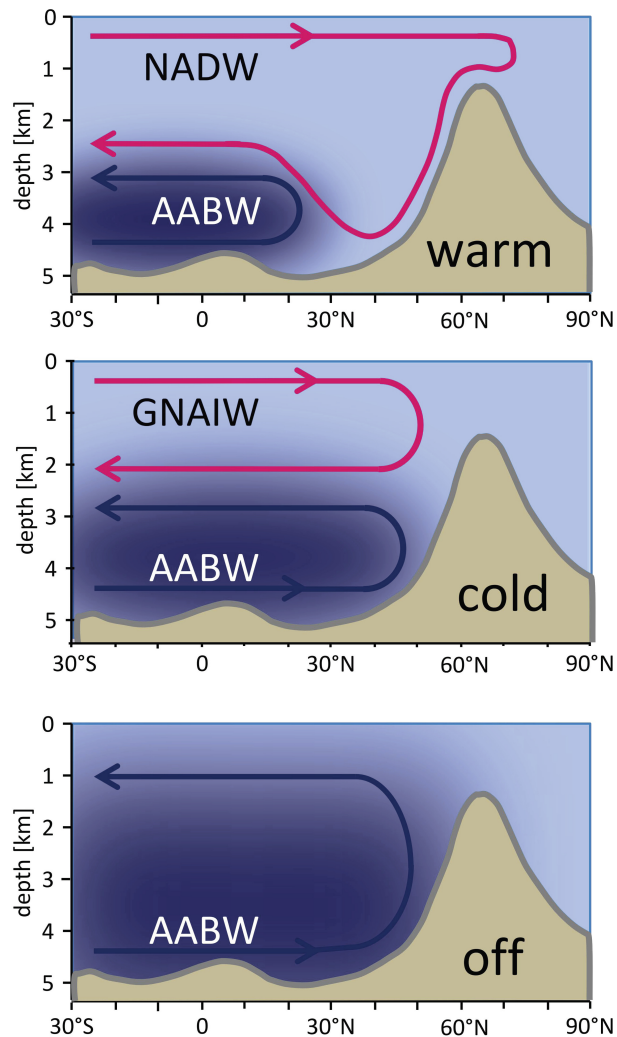


Abbildung 1.3.: Schema der drei atlantischen Zirkulationsmodi nach Rahmstorf (2002) während des Holozäns ('warm'), des Glazials ('cold') und der Heinrich-Ereignisse ('off'). Die markante Erhebung im Norden stellt die Grönland-Schottland-Schwelle dar.

on im Holozän mit Tiefenwasserbildung in den polaren Regionen im Norden. Während Phasen, in denen die Zirkulation dem des 'cold'-Modus entspricht, ist die Tiefenwasserbildung abgeschwächt und findet bereits südlich von Is-

land statt. Der ‘off’-Modus ist charakteristisch für Heinrich-Events, in denen die Tiefenwasserbildung unterbrochen ist (Rahmstorf, 2002).

Wie in Abschnitt 1.1 bereits beschrieben modulieren Dichtegradienten innerhalb und zwischen den verschiedenen Wassermassen die atlantische Zirkulation. Der entscheidende Parameter hierfür ist die Temperatur. In den polaren Tiefenwasserbildungsregionen ist das Oberflächenwasser kälter als in mittleren Breiten. Durch die von der Temperatur angestoßene Zirkulation wird Wasser mit höherer Salinität aus den Tropen und Subtropen zu den Absinkregionen transportiert, was die AMOC verstärkt. Ist dagegen die Zirkulation abgeschwächt oder unterbrochen, wird auch weniger Salz transportiert, was zu einer weiteren Abschwächung führt (Kuhlbrodt et al., 2007). Das Zwei-Box Modell von Stommel (1961) zeigt dieses vom Salzgehalt modulierte nichtlineare Verhalten der thermohalinen Zirkulation. In der schematischen

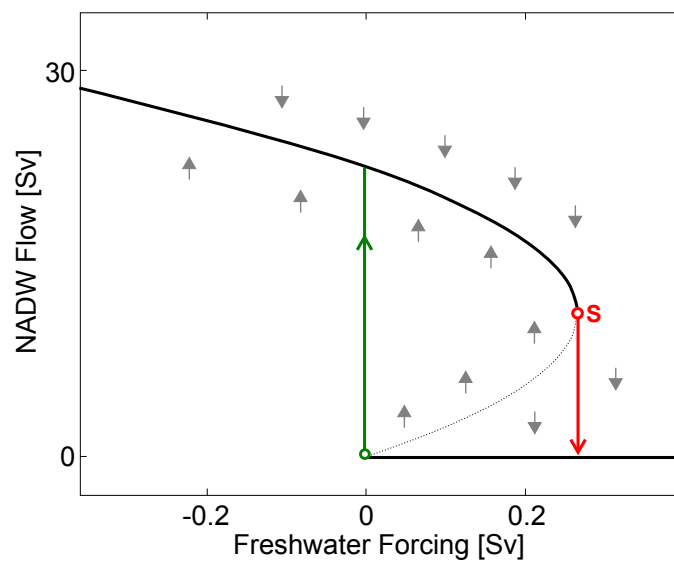


Abbildung 1.4.: Flussrate des NADW als Funktion des Frischwassereintrags. Die Darstellung illustriert den bistabilen Charakter des NADW-Flusses (modifiziert nach Kuhlbrodt et al. (2007)). Im Bereich zwischen grünem und rotem Pfeil gibt es zwei stabile Modi: mit und ohne NADW-Formation. Jenseits des kritischen ‘Stommel bifurcation point’ (S), ist das System instabil (grau gepunktete Linie).

Darstellung von Fig. 1.4 wird das bistabile System dargestellt, dass beim Überschreiten von Schwellwerten in einen anderen Modus kippt. Am ‘Stommel bifurcation point’ übersteigt das Verhältnis von Frischwassereintrag zu NADW-Fluss den kritischen Wert und wechselt in den abgeschwächten Zirkulationsmodus (Kuhlbrodt et al., 2007; Rahmstorf, 2002).

Obwohl es sich hier um ein vereinfachtes Modell handelt, in dem das windinduzierte upwelling nicht berücksichtigt wird, verdeutlicht es das nicht-lineare und damit nicht-intuitive Verhalten der MOC auf Änderungen einzelner Parameter. Gerade deshalb ist es notwendig die AMOC auf langen Zeitskalen

zu bestimmen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der atlantischen Zirkulationsstärke und der Herkunft der Wassermassen von 30 bis 150 ka (10^3 Jahre vor heute), ein Zeitraum, der mehrere markante klimatische Übergänge beinhaltet.

Das früheste Ereignis, das in dieser Studie untersucht wird, ist das PGM, das durch eine abgeschwächte atlantische Zirkulation vergleichbar mit dem LGM gekennzeichnet ist, wobei Modelldaten zeigen, dass der Nordatlantik im PGM auf äußere Einflüsse träger reagiert als im LGM (Green et al., 2011). Die T-II bildet den abrupten Übergang von Marine Isotope Stage (MIS) 6 zu MIS 5.5, dem Eem Interglazial. In dieser von etwa 129 bis 116 ka dauernde Warmphase (Capron et al., 2012) sind ca. 2°C wärmere Temperaturen und ein $4(\pm 2)$ m höherer Meeresspiegel als im Holozän charakteristisch (Rohling et al., 2008). Die Glacial Inception bildet den Übergang zwischen MIS 5.5 und MIS 5.4. Sie ist gekennzeichnet durch das einsetzende Wachstum von Eisschilden als Reaktion auf Änderungen der Sonneneinstrahlung auf der Erde. An die Glacial Inception schließt sich das letzte Glazial an, das die marinen Isotopenstadien 5.4 bis 2 umfasst und vor 11 000 Jahren endete. Die langfristigen Änderungen der atlantischen Zirkulation werden im letzten Glazial von immer wiederkehrenden kurzen Warm- und Kalt-Ereignissen überlagert. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur wenige tausend Jahre andauern und abrupt auftreten. Nach ihren Entdeckern werden sie als Dansgaard-Oeschger- und Heinrich-Ereignisse bezeichnet.

Dansgaard-Oeschger (DO) Ereignisse sind gekennzeichnet durch eine atmosphärische Erwärmung, die in Grönland $8 - 16^\circ\text{C}$ innerhalb von nur wenigen Jahrzehnten beträgt (Wolff et al., 2010). Daraufhin folgt eine mehrere hundert bis wenige tausend Jahre dauernde Abkühlung. Im grönländischen Eisbohrkern NGRIP (North Greenland Ice Core Project, Rasmussen et al. (2006)) wurden 25 dieser Ereignisse im letzten Glazial entdeckt (Abb. 1.5), später wurden sie auch in zahlreichen Bohrkernen des Nordatlantiks nachgewiesen (Voelker, 2002). Dabei fällt auf, dass sie in einer Periodizität von überwiegend 1470 Jahren auftreten, untergeordnet auch in Perioden von 3000 und 4500 Jahren, wobei bisher die statistische Signifikanz dieser Periodizität nicht abschließend geklärt ist, da auch weißes Rauschen vergleichbare Effekte auslöst (Ganopolski und Rahmstorf, 2002). Ganopolski und Rahmstorf (2001, 2002) postulierten anhand von Modellierungen mit CLIMBER-2 (Klimamodell mittlerer Komplexität), dass DO Ereignisse in Übereinstimmung mit dem bistabilen Charakter der thermohalinen Zirkulation schnelle Übergänge zwischen den Modi 'cold' und 'warm' darstellen. Mittlerweile gilt es als gesichert, dass DO Ereignissen ein externer Antrieb zugrunde liegt (Rahmstorf, 2003). Braun et al. (2005) schlugen hierfür eine Überlagerung des 86,5-jährigen und des 210-jährigen Sonnenzyklus vor, kombiniert mit periodisch auftretenden Schwankungen des Süßwassereintrags. Was diese Schwankungen triggert ist

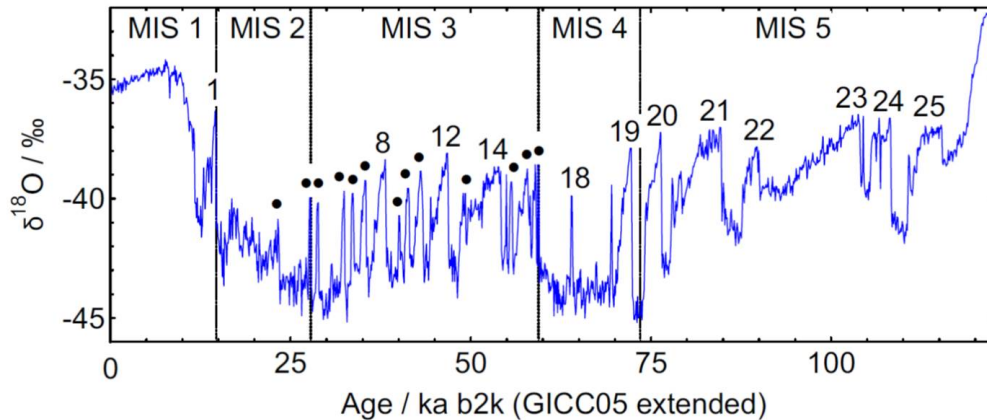


Abbildung 1.5.: DO-Ereignisse des letzten Glazials im $\delta^{18}\text{O}$ des NGRIP-Eiskern (Wolff et al., 2010).

bisher allerdings nicht bekannt. Zudem werfen Woillez et al. (2012) die Frage auf, ob ein solcher negativer Süßwassereintrag ausreicht, um in komplexeren Modellen ebenfalls abrupte Ereignisse auszulösen. Die aktuellen Diskussionen zeigen, dass DO-Ereignisse auch Jahrzehnte nach ihrer Erstbeschreibung noch nicht verstanden sind.

In Tiefseesedimenten des Nordatlantiks beschrieb Heinrich (1988) erstmals Sedimentschichten aus dem letzten Glazial, die Dropstones enthalten. Sie stammen meistens vom laurentischen Eisschild, der während dieser Heinrich-Ereignisse (H) durch starkes kalben eine Armada an Eisbergen freisetzt (Bond et al., 1992). Durch die Hudson Strait bewegen sich die Eisberge in den Nordatlantik, wo sie auf ihrem Weg Richtung Süden schmelzen und damit neben den Gesteinsfragmenten (ice rafted detritus, IRD) große Mengen Süßwasser in den Atlantik eintragen (Bond et al., 1992). Durch die Frischwasserzufuhr nimmt die Dichte des Wassers deutlich ab. Das Absinken der Wassermassen im Norden wird dadurch verhindert und das System kippt in den 'off'-Modus (Alley und Clark, 1999; Stocker, 1998). Aus dem letzten Glazial sind sechs datierte Heinrich-Ereignisse (H1 - H6) bekannt (Bond et al., 1992). Auch im vorletzten Glazial treten Heinrich-Ereignisse auf (McManus et al., 1994), wovon sich jedoch nur H11 im untersuchten Zeitraum dieser Studie befindet. Klimatisch betrachtet bilden Heinrich-Ereignisse auf der Nordhemisphäre kurze Kälteereignisse mit einer Dauer von 500 ± 250 Jahren (Hemming, 2004). In der zweiten Hälfte des letzten Glazials treten sie in Intervallen von etwa 6000 Jahren wiederholt auf (McManus et al., 1999). Auch in der ersten Hälfte des Glazials kommen sie vor (Heinrich, 1988; Rasmussen et al., 2003). Da die Vereisung in diesem Zeitbereich aber noch nicht so weit fortgeschritten ist, ist ihre Amplitude kleiner. Sind sie schwieriger nachzuweisen (McManus

et al., 1999) und daher kaum untersucht.

Um kurze Klimaschwankungen wie DO und Heinrich-Ereignisse nachweisen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit zeitlich hochaufgelöst (≤ 1 ka) Proxy-Daten von einem Sedimentkern des Nordatlantiks erhoben. Ziel dieser hohen Auflösung war es über das gesamte letzte Glazial Frequenz und Amplitude dieser Ereignisse in Bezug auf die Wassermassenherkunft und Zirkulationsstärke am Bermuda Rise zu detektieren, um schließlich neue Aspekte in die Diskussion über mögliche Ursachen einbringen zu können.

1.4 Kernlokation

Im Jahr 1997 wurden im Rahmen des Ocean Drilling Program (ODP) die vier Sedimentkerne des Bermuda Rise (Leg 172 Site 1063 Hole A - D) gebohrt. Sie befinden sich im Nordosten des Plateaus der Erhebung (33°N, 57°W) in 4584 m Wassertiefe. Geographisch liegt der Bermuda Rise etwa 680 km östlich der Bermuda Inseln und ist knapp 1300 km von amerikanischen Kontinent entfernt (Abb. 1.6). Mit einer Sedimentationsrate von bis zu 200 cm/ka ist diese Driftsediment-Lokation eines der höchstaufgelösten Archive im offenen Ozean. Die Ton- und Siltablagerungen, die hauptsächlich vom ostkanadischen Schild stammen, werden vom rezirkulierenden Wirbelsystem des Deep Western Boundary Current (DWBC) zum Bermuda Rise transportiert (Keigwin und Acton, 1998).

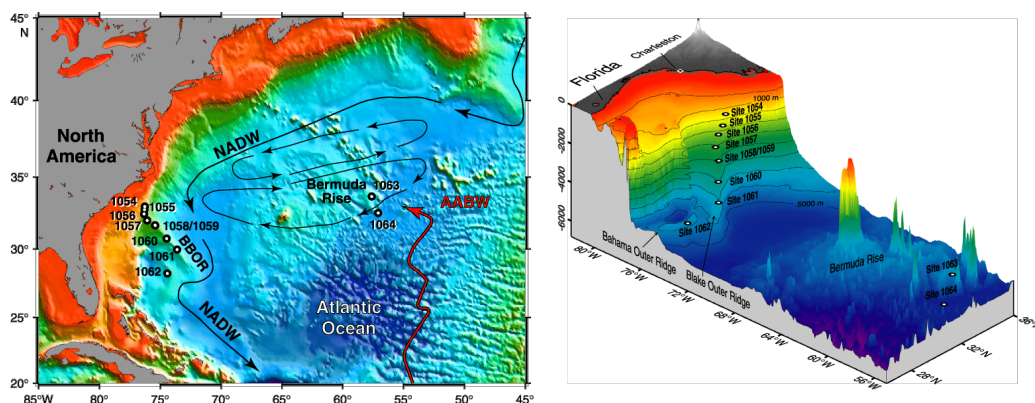


Abbildung 1.6.: Geographische Lage und Bathymetrie von ODP1063 im westlichen Nordatlantik. Die Karte zeigt zusätzlich die Tiefenströmungen, von denen ODP1063 rezent beeinflusst ist (Quelle: http://www-odp.tamu.edu/publications/172_SR/synopsis/).

Die durchschnittliche Sedimentationsrate im offenen Atlantik ist < 4 cm/ka (Balsam und McCoy, 1987), weshalb die meisten records eine entsprechend geringe Auflösung haben. Ein zusätzliches Problem stellt die Bioturbation dar,

durch die das Signal über mehrere Zentimeter integriert wird. Um hochaufgelöst messen zu können sind daher Bohrkerne wie der ODP 1063 besonders gut geeignet. Allerdings ist auch besondere Vorsicht geboten, da hohe Sedimentationsraten in der Tiefsee nur durch lateralen Transport erreicht werden. Dieser birgt die Gefahr, dass Sediment, das eventuell schon vor hunderttausenden von Jahren an anderer Stelle abgelagert wurde durch Erosion remobilisiert und an der Driftlokation erneut abgelagert wird, was zu einer Verfälschung von Messergebnissen führt. Besonders stark ist dieser Effekt an Driftlokalitionen, die von tiefen Randströmungen beeinflusst sind. Die Lage des Bermuda Rise auf einem Plateau im offenen Ozean minimiert die Kontamination mit resuspendiertem Material der Kontinentalränder (McCave, 2002). Das wird von Ohkouchi et al. (2002) bestätigt, die mithilfe von Alkenonen gezeigt haben, dass das resuspendierte Sediment am Bermuda Rise maximal wenige tausend Jahre alt ist.

Darüber hinaus ist die Lage von ODP 1063 im Nordamerikanischen Tiefseebecken für ozeanographische Beobachtungen günstig. An der Oberfläche ist die Region vom Richtung Norden strömenden North Atlantic Current (NAC) beeinflusst. Die Tiefenströmung wird rezent vom DWBC bestimmt, der Hauptader des Richtung Süden fließenden NADW. Der Kern liegt rezent im NADW nur knapp oberhalb der Grenze zum AABW, weshalb er für zeitliche Änderungen der Tiefenwasserströmung besonders sensitiv ist.

Aufgrund der guten Eignung des Kerns in Bezug auf paleoceanographische Fragestellungen gibt es mittlerweile einen großen Datensatz zum ODP 1063. Diese Daten können zum Beispiel als Referenz oder zur Verbesserung von Altersmodellen herangezogen werden.

1.5 Altersmodelle

Für den Sedimentkern ODP 1063 existiert ein Altersmodell von Grützner et al. (2002), das auf einer Tuning-Methode basiert, die ein Proxy-Signal mit der Sommersonneneinstrahlung auf 65°N in Einklang bringt. Im folgenden wird diese sogenannte *orbital tuning*-Methode kurz beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung kann in dem Paper '*Astronomical age models for Pleistocene drift sediments from the western North Atlantic (ODP Sites 1055 - 1063)*' von Grützner et al. (2002) nachgelesen werden.

Da Grützner et al. (2002) für verschiedene Sedimentkerne der Region Altersmodelle erstellt haben, wurde das *orbital tuning* nur an zwei Kernen durchgeführt, die als Referenz für die anderen Kerne verwendet werden. Durch Korrelation des Carbonatgehalts mit diesen Referenzkernen wurden alle anderen Kerne datiert. Der Referenzkern von ODP 1063 ist ODP 1062. Für das Tuning wurde angenommen, dass Sedimentationsänderungen im westlichen Nordatlantik Variationen der irdischen Orbitalparameter aufzeichnen. Da die

spektrale Leistungsdichte der Carbonate eine gute Übereinstimmung mit den Perioden von 100, 41 und 19-23 ka aufweist, konnte die Spektralanalyse der Carbonate von ODP 1062 an die Milanković-Zyklen getuned werden. Die Carbonatprofile beider Kerne wurden anschließend miteinander korreliert. Vom endgültigen Altersmodell wurde eine Phasendifferenz von 5 ka abgezogen, die auf die Zeitdifferenz zwischen dem orbitalen Einfluss und der Reaktion des Klimasystems zurückzuführen ist. Das so erstellte Altersmodell von ODP 1063 reicht bis 900 ka zurück und hat eine mittlere Ungenauigkeit von wenigen tausend Jahren.

Im Rahmen dieser Studie wurde für den Zeitbereich von 10 bis 122 ka von Jens Fohlmeister ein neues Altermodell für ODP 1063 erstellt. Es besitzt, mit einem mittleren Fehler von 0,5 ka, im Vergleich zum orbitalen Altersmodell von Grützner et al. (2002) eine deutlich höhere Genauigkeit.

Das neue Altersmodell basiert auf der Korrelation des natürlichen Logarithmus des Ti/Ca-Verhältnisses mit dem $\delta^{18}\text{O}$ des Eisbohrkerns NGRIP. Auch hier liegt wieder die Annahme zugrunde, dass das Ti/Ca-Verhältnis und die Sauerstoff-Isotopie aufgrund von klimatischen Änderungen gleichzeitig variieren. Durch das Tuning wird allerdings auch der zeitliche Versatz entfernt, der durch die langsamere Reaktion auf klimatische Änderungen des marinen Sediments im Vergleich zum Eisbohrkern existiert.

Es wird das Verhältnis von Titan zu Calcium verwendet, da angenommen werden kann, dass der Partikelfluss des aus terrigener Quelle stammenden Ti konstant ist, während die Ca-Konzentration mit der vertikalen Änderung der Lysokline und der carbonate compensation depth (CCD) korreliert. Die Tiefe von Lysokline und CCD hängen von der Carbonatsättigung des Tiefenwassers ab. Unter der Annahme, dass der CaCO_3 -Gehalt am Bermuda Rise hauptsächlich an den Transport des organischen Kohlenstoffs von der Ozeanoberfläche in die Tiefe gebunden ist, entspricht die Absinkzeit der Zeitverzögerung, die wenige Wochen beträgt und somit vernachlässigt werden kann.

Für das gesamte Zeitintervall wurden 35 Tuningpunkte, jeweils an den Anfang und ans Ende von DO-Ereignissen gesetzt (Abb. 1.7). Mithilfe eines Monte Carlo-Algorithmus (MC-Algorithmus) wurden die Tuningpunkte innerhalb eines definierten Fehlerbereichs variiert, um die maximale Korrelation zwischen der Ti/Ca- und der $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve zu erhalten. Beide Datensätze wurden auf ihre Streuung normalisiert und anschließend der MC-Algorithmus 1 000 000 Mal angewendet. Dabei wurde ein Korrelationskoeffizient zwischen beiden Datensätzen von $r = 0,8$ erreicht.

Da die $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve von NGRIP nur die letzten 122 ka umfasst, ist das verbesserte Altersmodell von Jens Fohlmeister auf diese Reichweite begrenzt. Für die älteren Daten dieser Arbeit wurde daher das Altersmodell von Grützner et al. (2002) verwendet. Der Übergang zwischen den beiden Altersmodellen ist linear.

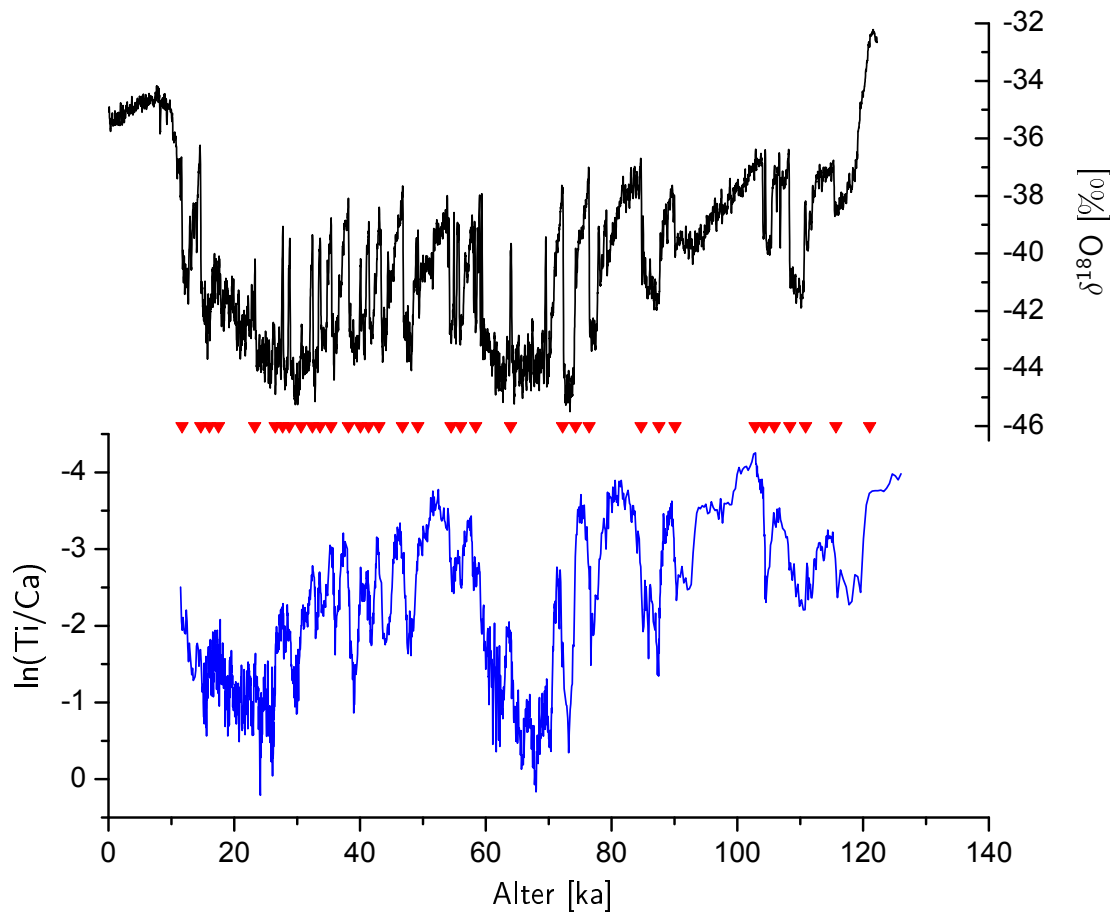


Abbildung 1.7.: Das neue Altersmodell von Jens Fohlmeister wurde durch Tuning des $\ln(\text{Ti}/\text{Ca})$ -Profils (blaue Kurve, Lippold et al. (2009)) von ODP 1063 an das $\delta^{18}\text{O}$ des Eisbohrkerns NGRIP (schwarze Kurve, Rasmussen et al. (2006)) erstellt. Die Tuningpunkte sind rot eingezeichnet.

Informationen über die zeitliche Variation der Ozeanzirkulation können aus Archiven, wie zum Beispiel marinen Sedimenten, gewonnen werden. Die Archive enthalten Proxys, in denen diese Informationen einige zehntausend bis mehrere Millionen Jahre zurück in die Erdgeschichte aufgezeichnet sind. Die am häufigsten verwendeten marinen Proxys zur Bestimmung der Zirkulationsstärke bzw. der Verteilung von Wassermassen sind $\delta^{13}\text{C}$, Cd/Ca, ^{14}C ,Sortable Silt ($\overline{\text{SS}}$), $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs}}$ und ε_{Nd} . Jedes dieser Proxys liefert bestimmte Teilinformationen, unterliegt aber auch spezifischen Einschränkungen, wie im folgenden kurz zusammengefasst wird.

Mit der $\delta^{13}\text{C}$ -Methode wird das Verhältnis der Kohlenstoffisotope ^{13}C und ^{12}C in Schalen von benthischen Foraminiferen in Referenz zu einem Standard bestimmt. Da ^{12}C bevorzugt in organisches Material eingebaut wird, antikorreliert $\delta^{13}\text{C}$ mit der Nährstoffkonzentration (Duplessy und Shackleton, 1984). Das Cd/Ca-Verhältnis ist ein indirekter Nährstofftracer einer Wassermasse. Cadmium wird stellvertretend für den sich chemisch ähnlich verhaltende Nährstoff Phosphat bestimmt, wird aber im Gegensatz zu Phosphat im Sediment konserviert. Cd substituiert in nährstoffreichem Wasser Ca in der Calcitschale benthischer Foraminiferen (Boyle, 1988).

Da die einzelnen Wassermassen der Tiefsee unterschiedliche Nährstoffgehalte haben, können sie mit diesen Proxys unterschieden werden. Allerdings beeinflussen den organischen Kohlenstofffluss ebenso wie das Cd/Ca-Verhältnis auch andere Faktoren, wie beispielsweise Temperatur oder thermodynamische Effekte, die das Signal verfälschen können (Frank, 2002).

In Foraminiferen gespeichertes ^{14}C wird als Proxy für die Tiefenwasserzirkulation verwendet. Foraminiferen speichern in ihre Kalkschalen das ^{14}C -Alter der

Wassermasse, in der sie leben. Oberflächenwasser, das im Austausch mit der Atmosphäre steht, hat ein jüngeres ^{14}C -Alter als Tiefenwasser. Der Vergleich von ^{14}C -Altern zwischen planktischen und benthischen Foraminiferen ist somit ein Maß für die Rate der Tiefenwasserzirkulation. Die Methode reagiert allerdings sensitiv auf Bioturbation, was ihre Anwendung limitiert (Henderson, 2002).

Die $\overline{\text{SS}}$ -Methode gibt Aufschluss über die Fließgeschwindigkeit des Bodenwassers. Hierfür wird die mittlere Korngröße des terrigenen Anteils des Sediments bestimmt. Je größer die Partikel und somit die $\overline{\text{SS}}$ -Werte, desto höher ist auch die Fließgeschwindigkeit des Bodenwassers. Allerdings kann das $\overline{\text{SS}}$ -Signal auch von lokalen Faktoren überprägt sein (McCave et al., 1995).

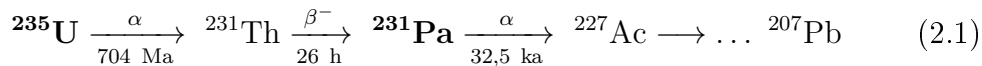
Die Methoden zur Rekonstruktion der Ozeanzirkulation mit $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs}}$ (im folgenden mit 'Pa/Th' abgekürzt) und der Wassermassenherkunft mit ε_{Nd} sollen im folgenden ausführlich beschrieben und diskutiert werden, da sie in dieser Arbeit angewendet wurden.

2.1 Pa/Th: Proxy für die Stärke der Ozeanzirkulation

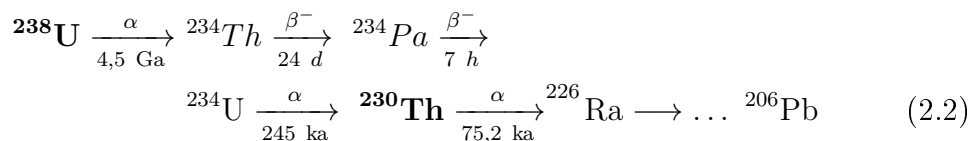
2.1.1 Theorie

^{231}Pa und ^{230}Th entstehen im Meerwasser aus dem radioaktiven Zerfall der Uranisotope ^{235}U und ^{238}U .

Uran-Actinium-Reihe:



Uran-Radium-Reihe:



Uran hat in Wasser eine hohe Löslichkeit und ist mit etwa 400 000 Jahren sehr langlebig (Mangini et al., 1979) im Vergleich zur Durchmischungszeit des Ozeans, die etwa 1 500 Jahre beträgt (Broecker und Peng, 1982). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Uran-Konzentration im Ozean sowohl zeitlich als auch räumlich konstant ist (Chen et al., 1986). ^{238}U ist mit einem Anteil von 99,27 % das häufigste natürlich vorkommende Uranisotop während die Häufigkeit von ^{235}U bei 0,72 % liegt. Daraus ergibt sich ein Ak-

tivitätsverhältnis von ¹

$$\frac{A(^{235}\text{U})}{A(^{238}\text{U})} = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = U_{\text{nat}} = \frac{N(^{235}\text{U})}{N(^{238}\text{U})} \cdot \frac{\lambda_{^{235}\text{U}}}{\lambda_{^{238}\text{U}}} = 0,046. \quad (2.3)$$

Da ²³⁸U über die kurzlebigen Zwischenprodukte ²³⁴Th und ²³⁴Pa in ²³⁴U zerfällt, wäre zu erwarten, dass sich die beiden Uranisotope im Ozean im säkulären Gleichgewicht befinden. Tatsächlich ist das ²³⁴U/²³⁸U-Aktivitätsverhältnis im Ozean aber > 1, was auf den α -recoil-Effekt zurückzuführen ist (Fleischer und Raabe, 1978). Dabei erhält der Mutterkern beim α -Zerfall zu ²³⁴Th einen Rückstoß, der den Impuls des α -Teilchens ausgleicht. Dieser führt dazu, dass sich das daraus entstehende ²³⁴U aus der Kristallstruktur lockert und bevorzugt herausgelöst wird (Fleischer und Raabe, 1978). Daher ergibt sich für das Aktivitätsverhältnis von ²³⁴U zu ²³⁸U im Ozean ein Wert von:

$$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} = AU = 1,14. \quad (2.4)$$

Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung von Uran in der Wassersäule werden ²³¹Pa und ²³⁰Th in einem konstanten Verhältnis von

$$\frac{^{231}\text{Pa}}{^{230}\text{Th}} = \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} \cdot \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \cdot \frac{\lambda_{^{231}}}{\lambda_{^{230}}} = 0,093 \quad (2.5)$$

produziert, wobei λ die Zerfallskonstante des entsprechenden Isotops ist.

Im Gegensatz zu Uran sind die beiden Töchter partikelreaktiv, was zu einer verkürzten Verweilzeit im Ozean führt. Thorium bleibt nur 5 – 40 Jahre in der Wassersäule bevor es ins Sediment eingebaut wird. Die mittlere Verweilzeit von Protactinium ist mit 50 – 130 Jahren etwas länger (Anderson et al., 1983a,b; Rutgers van der Loeff und Berger, 1993).

Die unterschiedlichen Verweilzeiten in Kombination mit dem konstanten Produktionsverhältnis sind die Grundlage der Pa/Th-Methode als Tracer für die Ozeanzirkulation. Die Idee ist, dass ²³⁰Th durch das effiziente scavenging am Ort seiner Entstehung aus der Wassersäule entfernt wird. ²³¹Pa hingegen wird aufgrund seiner längeren Verweilzeit horizontal transportiert bevor es ins Sediment eingebaut wird. Die Abweichung des gemessenen Pa/Th vom Produktionswert ist so ein Maß für die Stärke der Ozeanzirkulation. Ein weiterer Faktor, der sich auf das Pa/Th-Verhältnis auswirkt ist die Zusammensetzung der adsorbierenden Partikel. ²³¹Pa weist eine sehr hohe Affinität zu Opal auf. Gebiete, in denen biogenes Opal den Partikelfluss dominiert, sind daher eine Senke für ²³¹Pa. Die bedeutendste Senke bildet der Opalgürtel im Südatlantik

¹Im folgenden entspricht die Isotopenbezeichnung ohne zusätzliche Kennzeichnung der Aktivität des Nuklids.

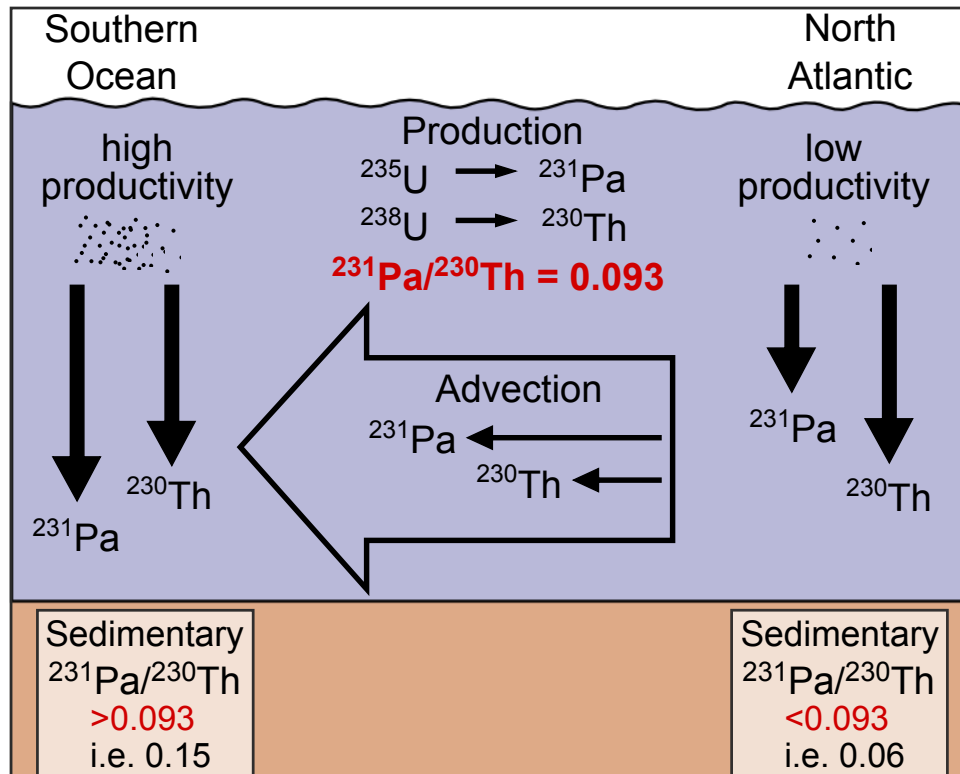


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Fraktionierung von ^{231}Pa und ^{230}Th (nach Henderson und Anderson (2003)). Beide Nuklide entstehen in der Wassersäule durch den Zerfall von Uran mit einem festen Produktionsverhältnis von 0,093. Die Effektivität des Scavengings ist durch die Länge der senkrechten Pfeile illustriert. Den advektiven Transport stellen die waagerechten Pfeile dar. Die Graphik zeigt sowohl den Einfluss der Ozeanzirkulation als auch der Produktivität auf das $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ -Verhältnis.

im Bereich von $50 - 65^\circ\text{S}$ (Geibert et al., 2005). Hier wird das mit der AMOC antransportierte ^{231}Pa vollständig aus der Wassersäule entfernt und somit das Pa/Th-Verhältnis zurückgesetzt. Dieser Mechanismus ist entscheidend für das Funktionieren der Methode (Abb. 2.1).

Auch außerhalb des Opalgürtels gibt es Gebiete, in denen der Partikelfluss stark von biogenem Opal beeinflusst ist. Besonders die küstennahen Upwelling-Gebiete zeichnen sich durch eine hohe Produktivität aus. Solche Regionen sind für die Bestimmung des Pa/Th-Verhältnisses als Zirkulationstracer weniger geeignet. Erschwerend kommt hinzu, dass der Opalgehalt nicht nur räumlich sondern auch zeitlich variiert. Daher ist das Überwachen der Opalkonzentration wichtig für die Interpretation der Pa/Th-Ergebnisse.

Die gemessenen Isotope setzen sich aus drei Komponenten mit unterschiedlichen Quellen zusammen. Die Komponente, von der hier bisher die Rede war

und die bestimmt werden soll, wird *excess* bezeichnet ($^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$). Dabei handelt es sich um die Zerfallsprodukte des im Meerwasser gelösten Urans. Auch das detritische Material, das kontinentalen Ursprungs ist und durch fluviatilen und äolischen Transport in die Tiefsee eingetragen wird, beinhaltet Uran. Die daraus produzierten Isotope $^{231}\text{Pa}_{\text{det}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{det}}$ bilden die zweite Komponente des Messsignals. Eine dritte Quelle von ^{231}Pa und ^{230}Th im Tiefseesediment ist das authigene Uran. Es wird durch Porenwasser nachträglich in das bereits abgelagerte Sediment eingebaut ($^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$, $^{230}\text{Th}_{\text{auth}}$). Die gemessenen Aktivitäten von ^{231}Pa und ^{230}Th setzen sich somit aus drei verschiedenen Komponenten mit unterschiedlichen Quellen zusammen und können dementsprechend dargestellt werden als

$$A_{\text{meas}} = A_{\text{xs}} + A_{\text{det}} + A_{\text{auth}}. \quad (2.6)$$

Der detritische Anteil ist so alt, dass sich das darin enthaltene Uran mit seinen Töchtern ^{231}Pa und ^{230}Th im radioaktiven Gleichgewicht befindet. Zur Quantifizierung des detritischen Anteils wird ^{232}Th gemessen, da dieses Isotop ausschließlich kontinentalen Ursprungs ist. In Gesteinen und damit im Detritus mariner Sedimente stehen ^{238}U und ^{232}Th im festen Aktivitätsverhältnis

$$D = \frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \quad (2.7)$$

zueinander. Ist D bekannt, lässt sich der detritische Anteil des ^{231}Pa und des ^{230}Th Signals aus

$$^{231}\text{Pa}_{\text{det}} = ^{235}\text{U}_{\text{det}} = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \cdot D \cdot ^{232}\text{Th}_{\text{meas}} \quad (2.8)$$

und

$$^{230}\text{Th}_{\text{det}} = ^{238}\text{U}_{\text{det}} = D \cdot ^{232}\text{Th}_{\text{meas}} \quad (2.9)$$

bestimmen, mit $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = U_{\text{nat}} = 0,046$. Allerdings variiert D mit der Gesteinszusammensetzung. Für den Atlantik werden in der Literatur mittlere Werte von $0,6 \pm 0,2$ angegeben (McManus et al., 2004; Scholten et al., 2008, und Zitate darin). Lokal kann D allerdings stark von diesem Mittelwert abweichen. Inwiefern sich das auf die Ergebnisse auswirkt, wird in Abschnitt 2.1.5 diskutiert.

$^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{auth}}$ können nun aus der Differenz von Uran und dem detritischen Anteil bestimmt werden. Unter den im Atlantik vorherrschenden oxischen Bedingungen wird der Uranüberschuss vollständig auf authigen ein-

gebautes Uran zurückgeführt

$${}^{238}\text{U}_{\text{auth}} = {}^{238}\text{U}_{\text{meas}} - D \cdot {}^{232}\text{Th}_{\text{meas}}. \quad (2.10)$$

Um die Aktivitäten zum Zeitpunkt der Ablagerung (${}^{231}\text{Pa}_{\text{xs},0}$ und ${}^{230}\text{Th}_{\text{xs},0}$) bestimmen zu können, müssen die allgemeinen Gleichungen 2.6 bis 2.10 noch zerfallskorrigiert werden. Dabei handelt es sich um einen

$$\text{Mutter} \longrightarrow \text{Tochter} \longrightarrow \text{Enkel}$$

Zerfall, da die kurzlebigen Zwischenprodukte vernachlässigt werden können (siehe Zerfallsreihen 2.1 und 2.2). Patrick Blaser hat in seiner parallel zu dieser Arbeit stattgefundenen Bachelorarbeit Zerfallskorrekturen für ${}^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$ und ${}^{230}\text{Th}_{\text{auth}}$ berechnet (Blaser, 2010). Damit ergeben sich die finalen Gleichungen:

$${}^{230}\text{Th}_{\text{xs},0} = \left({}^{230}\text{Th}_{\text{meas}} - {}^{230}\text{Th}_{\text{det}} - {}^{230}\text{Th}_{\text{auth}} \right) \cdot e^{\lambda_{230}t} \quad (2.11)$$

$${}^{231}\text{Pa}_{\text{xs},0} = \left({}^{231}\text{Pa}_{\text{meas}} - {}^{231}\text{Pa}_{\text{det}} - {}^{231}\text{Pa}_{\text{auth}} \right) \cdot e^{\lambda_{231}t} \quad (2.12)$$

mit

$${}^{230}\text{Th}_{\text{det}} = D \cdot {}^{232}\text{Th}_{\text{meas}} \quad (2.13)$$

$${}^{230}\text{Th}_{\text{auth}} = \left({}^{238}\text{U}_{\text{meas}} - D \cdot {}^{232}\text{Th}_{\text{meas}} \right) \cdot \left[\left(1 - e^{-\lambda_{230}t} \right) + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t} \right) (AU - 1) \right] \quad (2.14)$$

$${}^{231}\text{Pa}_{\text{det}} = U_{\text{nat}} \cdot D \cdot {}^{232}\text{Th}_{\text{meas}} \quad (2.15)$$

$${}^{231}\text{Pa}_{\text{auth}} = U_{\text{nat}} \cdot \left({}^{238}\text{U}_{\text{meas}} - D \cdot {}^{232}\text{Th}_{\text{meas}} \right) \left(1 - e^{-\lambda_{231}t} \right). \quad (2.16)$$

2.1.2 Der Einfluss des biogenen Opals auf das Pa/Th-Verhältnis

Größe und Zusammensetzung der advektiven Partikel beeinflussen das scavenging von ${}^{231}\text{Pa}$. In dieser Hinsicht ist biogenes Opal, das von Organismen mit kieselensäurehaltigen Schalen (hauptsächlich Diatomeen) stammt von besonderer Bedeutung. Ein Pa/Th-Verhältnis, das in etwa dem Produktionsverhältnis entspricht ist daher nicht unbedingt auf eine abgeschwächte Zirkulation zurückzuführen, sondern kann auch durch hohe Opalgehalte in der Wassersäule verursacht werden (Chase et al., 2002; Walter et al., 1997). Daher ist es wichtig die Opalkonzentrationen in den Sedimentproben zu messen, um einen solchen Einfluss ausschließen zu können. Allerdings kann die Abwesenheit von Opal

im Sediment nicht zwangsläufig als fehlender Opalfluss zur Zeit der Sedimentablagerung interpretiert werden, da auch eine Auflösung der Silikatschalen stattgefunden haben kann. Eine hohe Sedimentationsrate, wie sie ODP 1063 aufweist, ist hingegen eine gute Voraussetzung für die Erhaltung biogenen Opals (Nelson et al., 1995).

Für diese Arbeit wurden die Messungen des Opalgehalts an ODP 1063 in Vancouver, Tübingen und Bremerhaven nach dem Prinzip von Müller und Schneider (1993) durchgeführt. Dabei wird Opal mit NaOH gelöst. Anschließend wird mit Molybdat ein blauer Farbkomplex erzeugt, dessen Farbintensität eine Funktion der Opalkonzentration ist. Mit einem Photometer wird schließlich die Absorption gemessen (Müller und Schneider, 1993). Die 1σ Fehler dieser Methode sind mit mittleren Werten von 16 % sehr groß, wobei jedoch für die hier vorgesehene Anwendung die Messgenauigkeit ausreichend ist.

Im Rahmen dieser Studie wurde an 76 Sedimentproben des Kerns ODP 1063 der Opalanteil gemessen. Das sind knapp 75 % der 104 Proben, an denen das Pa/Th-Verhältnis bestimmt wurde. Diese Opalmessungen wurden über den gesamten untersuchten Zeitraum von 35 bis 145 ka verteilt, mit dem Ziel eventuelle Korrelationen zu detektieren. Die meisten Proben (70) haben mit Werten von <5% einen niedrigen Opalgehalt (Lippold et al., 2012) (Abb. 2.2). Lediglich sechs Proben haben höhere Konzentrationen mit einem Höchstwert von 9% (Abb. 2.2). Sie weisen aber keine Korrelation mit Maximalwerten der Pa/Th-Daten auf, was sowohl beim quantitativen (Abb. 2.2 a), als auch beim zeitabhängigen (Abb. 2.2 b) Vergleich des Opalgehalts mit dem Pa/Th-Verhältnis zu erkennen ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Pa/Th-Verhältnis des ODP 1063 nicht maßgeblich von lokalen Änderungen der Produktivität bestimmt wird, sondern vor allem das Zirkulationssignal aufzeichnet.

2.1.3 Chemische Aufbereitung und Messung

^{231}Pa hat eine Halbwertszeit (HWZ) von 32,5 ka. Die Messungen dieser Arbeit reichen bis 143 ka zurück und umfassen damit 4,4 HWZ. In diesem Abschnitt sollen daher die chemische Aufbereitung und die Messung der Pa-Proben in Hinblick auf die geringe Pa-Konzentration alter Proben betrachtet werden. Für eine generelle und ausführliche Beschreibung der Messmethode sei hier auf die Arbeit von Jörg Lippold (Lippold, 2008) verwiesen.

Zur Bestimmung des Pa/Th-Verhältnisses werden die Isotope ^{238}U , ^{232}Th , ^{230}Th und ^{231}Pa gemessen (siehe auch Gleichungen 2.11 bis 2.16). Hierfür werden die Proben chemisch aufbereitet um Uran, Thorium und Protactinium aus dem Sediment zu extrahieren. Das Verfahren ist bereits etabliert und wurde von Lippold (2008), der ebenfalls das Pa/Th-Verhältnis an marinen Sedimenten des Atlantiks untersucht hat, an unser Labor angepasst (Abb. 2.3;

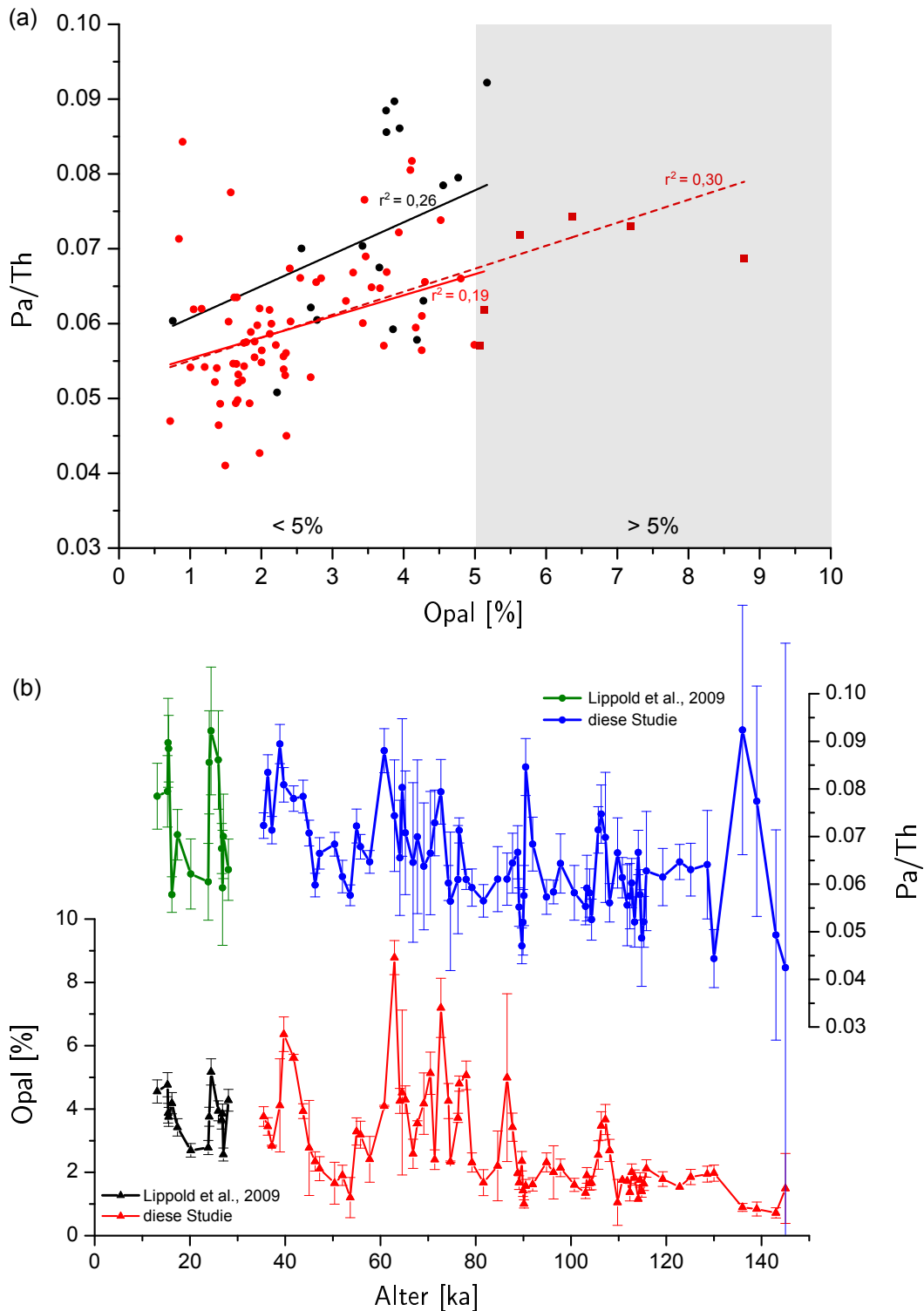


Abbildung 2.2.: (a) Das Pa/Th-Verhältnis in Abhängigkeit des prozentualen Opalanteils. Farbindex: schwarz: Lippold et al. (2009), hellrot und dunkelrot: diese Studie, hellgrauer Bereich: Opalgehalt >5%. Die dunkelrote gestrichelte Fitkurve beinhaltet alle Daten dieser Studie, die rote Fitkurve nur Daten mit einem Opalanteil <5% (hellrote Datenpunkte). (b) Vergleich der zeitliche Änderung des Opalgehalts und des Pa/Th-Verhältnisses. Zum Vergleich sind die Daten von Lippold et al. (2009), die ebenfalls von ODP 1063 stammen, in beiden Graphiken dargestellt.

detaillierte Beschreibung der Aufbereitung siehe Anhang A.2). Aufgrund der zu erwartenden geringen Pa-Konzentration in den deutlich älteren Proben dieser Studie, wurde die chemische Aufbereitung beim ersten Probensatz entsprechend angepasst. Die Einwaage des Sediments wurde auf 0,30-0,35 g (statt 0,20-0,25 g) und die Konzentration des ^{233}Pa -Spikes auf etwa 7,2 pg/g (statt 4,5 pg/g) erhöht. Diese Änderungen wurden bei den darauffolgenden Aufbereitungen jedoch wieder verworfen, da der hohe detritische Anteil des Sedimentkerns zu einem unvollständigen Aufschluss der Proben führte. Außerdem erhöhte sich mit der größeren Einwaage auch die Thorium-Konzentration, was eine schlechte Abtrennung des Thoriums von der Protactinium-Fraktion zur Folge hatte. Letztlich existiert für die Anwendung ein robustes Verfahren zur chemischen Extraktion, das ohne weitere Anpassungen auch für Proben mit hohen Altern angewendet werden kann.

Die Pa-Proben dieser Studie wurden an zwei verschiedenen Massenspektrometern gemessen. Dabei handelt es sich zum einen um eine Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS (Multicollector–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry), zum anderen um eine Element2 HR-ICP-MS (High Resolution–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry)(siehe Anhang A.4). Die verwendete Neptune des Steinmann Instituts der Universität Bonn verfügt über acht bewegliche Faraday Cups und einen SEM (Secondary Electron Multiplier). Bei der Messung von Pa wurde zur Verbesserung der Signalintensität und -stabilität ein Aridus verwendet. Die Nachweisgrenze der Neptune liegt für Pa bei 20 fg mit einer Präzision von 0,5 % und einer Reproduzierbarkeit in Gesteinsproben von 1,2 % (Becker, 2005).

Die Element2 des Instituts für Geowissenschaften der Universität Heidelberg ist ein Einzelkollektor Massenspektrometer. Sie ist mit einem SEM ausgestattet. Die Emission der Sekundärelektronen wird mit discrete-dynode electron multiplier verstärkt. Dadurch entsteht eine Kaskade von Elektronen, die schließlich auf den Detektor fokussiert werden und dort ein gepulstes Signal erzeugen (*counting mode*)². Zur Erhöhung der Sensitivität wurde ein Apex verwendet. Für die Element2 sind keine Literaturwerte zur Nachweisgrenze für Pa bekannt.

Bei den Messungen wurde eine durchschnittliche Präzision von 0,9 % mit der Neptune und von 1,8 % mit der Element2 erreicht. Aufgrund der im Vergleich zur untersuchten Zeitspanne kurzen Halbwertszeit von ^{231}Pa ist bei den ältesten Proben bereits 95 % des ursprünglich eingebauten ^{231}Pa zerfallen. Dementsprechend nimmt die gemessene Gesamtkonzentration von 3,4 pg/g bei rezenten Proben (Lippold, 2008) auf mittlere Werte von 0,8 pg/g³ in alten Proben (120-140 ka) ab (Abb. 2.4). Damit liegen die Konzentrationen auch im äl-

²Bei hohen Konzentrationen schaltet die Element2 in den Analogmodus um. Dieser wurde hier allerdings nicht verwendet.

³Der Wert weicht vom rein rechnerisch bestimmten Zerfall ab, da noch andere Parameter Einfluss auf das im Sediment bestimmte ^{231}Pa haben.

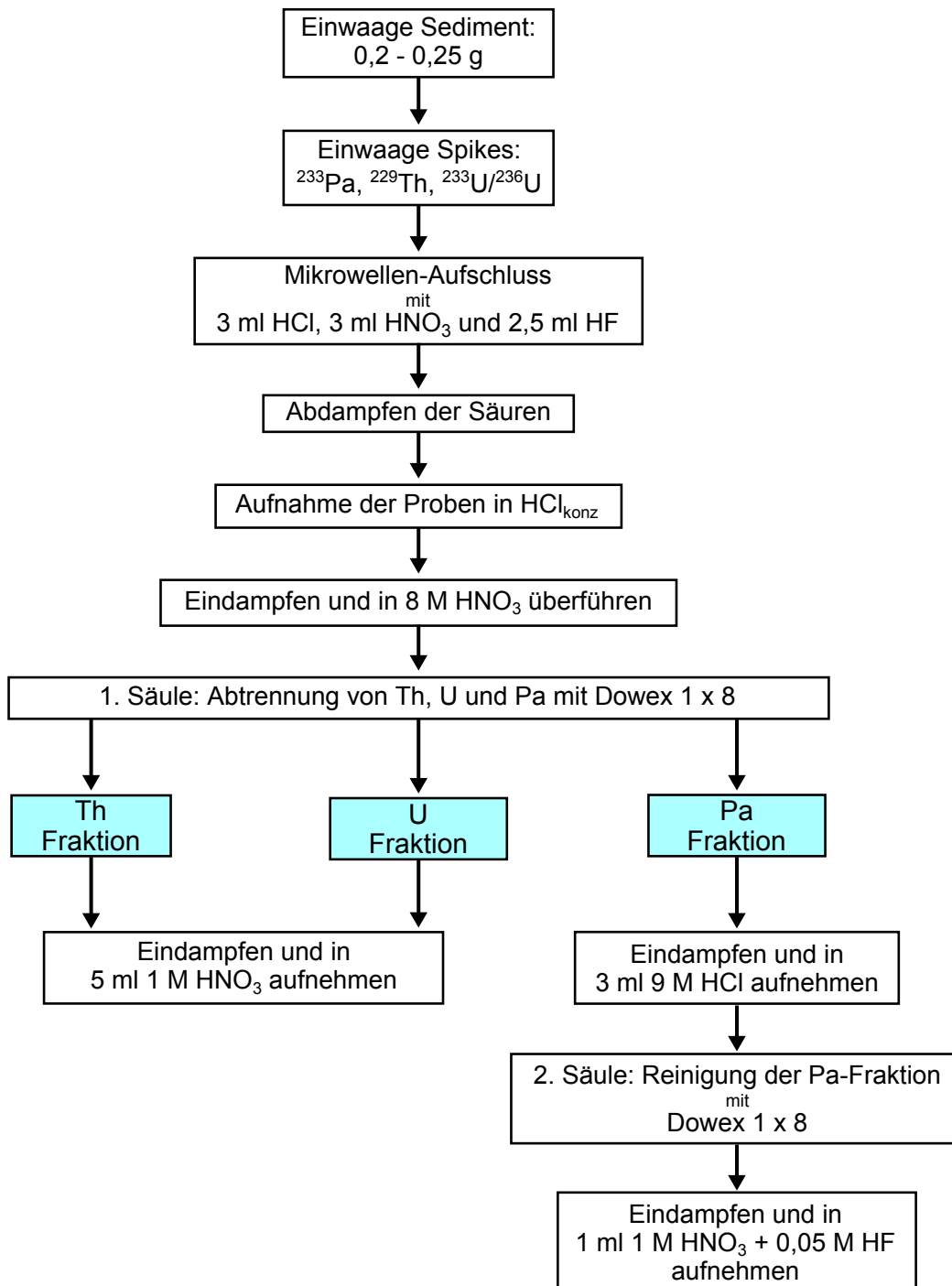


Abbildung 2.3.: Schema der chemischen Aufbereitung von Protactinium-, Thorium- und Uran-Proben mariner Sedimente.

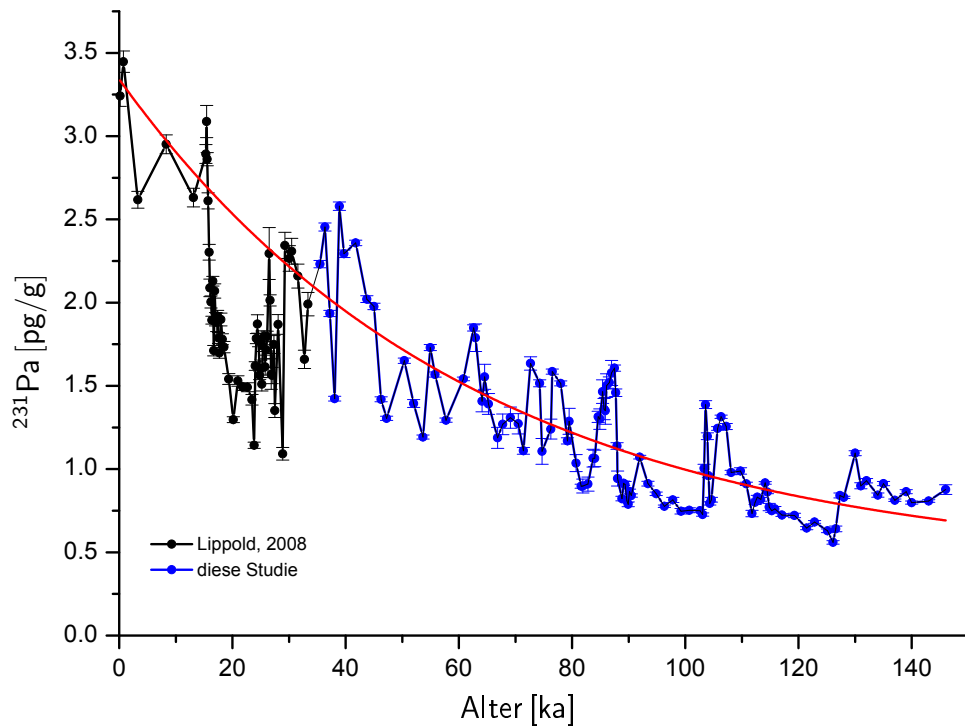


Abbildung 2.4.: Die gemessenen ^{231}Pa -Konzentrationen als Funktion der Zeit. Die rote Kurve zeigt den Fit, der deutlich den radioaktiven Zerfall von ^{231}Pa nachzeichnet.

testen Bereich des Datensatzes über der Nachweisgrenze. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass sedimentspezifische Schwankungen, wie Matrixeffekte oder nicht vollständig homogenisiertes Probenmaterial die Bestimmung der ^{231}Pa -Konzentrationen zusätzlich limitieren.

In diesem Zusammenhang spielen Verunreinigungen bei der Messung eine wichtige Rolle. Anfällig für Kontaminationen sind alle Komponenten, die an der Probeneinführung beteiligt sind. Durch die Zugabe von Flusssäure (HF) in die Waschlösung und lange Waschzeiten konnte dieses Problem allerdings minimiert werden. Zusätzlich wurde vor jeder Pa-Probe eine Waschlösung als Blank gemessen, so dass der Untergrund für einzelne Messungen individuell korrigiert werden konnte.

Schwieriger zu kontrollieren ist das Tailing. Tailing beschreibt den Effekt, dass auf der Masse, die bestimmt werden soll, Ionen von höher konzentrierten Nachbarmassen registriert werden. ^{231}Pa liegt nur eine Masse von dem häufigsten Thoriumisotop ^{232}Th entfernt. Daher ist eine sorgfältige chemische Abtrennung des Thoriums von der Pa-Fraktion wichtig. Allerdings ist gerade die Abtrennungsqualität des Thoriums starken Schwankungen unterworfen. In Proben, bei denen die chemische Abtrennung sehr gut funktioniert hat, liegt das Verhältnis von $^{232}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ im Bereich von 100, bei einer schlechten Abtrennung ist $^{232}\text{Th}/^{231}\text{Pa} \gg 1000$. Um das Tailing auf der Masse 231

quantifizieren zu können, wurden zur Interpolation an der Neptune die Massen 230,5 und 231,5 mitgemessen, an der Element2 wurde der Th-Standard IRMM 35, der keine Ionen der Masse 231 enthält, als Referenz gemessen.

2.1.4 Reproduzierbarkeit der Daten

Da im Rahmen dieser Studie das Pa/Th-Verhältnis in marinen Sedimenten des Bermuda Rise bis an die zeitliche Grenze der Methode gemessen wurde, ist es besonders wichtig die Verlässlichkeit der Daten sorgfältig zu prüfen. Daher wurden 34 Proben, davon 24 im Altersbereich von 100 bis 128 ka, mehrfach aufbereitet und gemessen mit dem Ziel ihre Reproduzierbarkeit und damit ihre Glaubwürdigkeit zu verifizieren. Von diesen Proben wurden 28 einfach und sechs mehrfach reproduziert. Das bedeutet, dass die gleiche Sedimentprobe meist in unterschiedlichen Kampagnen chemisch aufbereitet und anschließend mit der Element2 und/oder der Neptune gemessen wurde (Abb. 2.5).

Die meisten Daten (23) stimmen innerhalb des Fehlers sehr gut überein. Bei

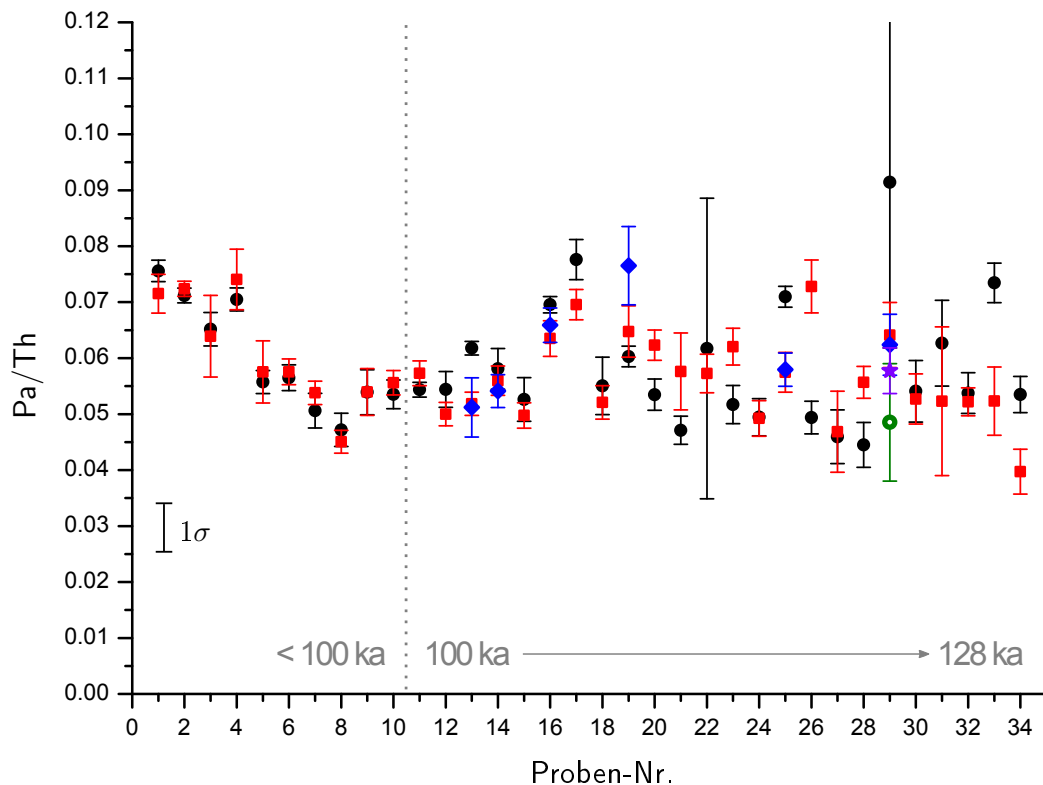


Abbildung 2.5.: Reproduzierbarkeit der Pa/Th-Daten. Die verschiedenen Messergebnisse der einzelnen Proben sind in unterschiedlichen Farben dargestellt. Die gepunktete vertikale Linie unterteilt die Replikate in Proben die jünger (links) und solche die älter (rechts) als 100 ka sind. Von 28 Proben gibt es zwei, von 5 Proben drei und von einer Probe fünf Datensätze.

zwei weiteren Proben, für die je drei Datenpunkte existieren, haben zwei Datensätze nahezu identische Pa/Th-Werte, während das dritte Replikat signifikant höhere Werte aufweist. Acht der doppelt reproduzierten Datenpunkte weichen erheblich voneinander ab. Für Probe 29 gibt es fünf Datenpunkte, wovon drei mit Werten von 0,058 bis 0,064 sehr gut übereinstimmen, einer stark zu positiven Werten abweicht (schwarzer gefüllter Kreis; Pa/Th = 0,091) und ein weiterer einen niedrigeren Wert hat (grüner offener Kreis; Pa/Th = 0,049). Bei keinem anderen reproduzierten Datensatz sind die Abweichungen der Einzelwerte so stark. Eine mögliche Erklärung ist eine Kontamination des Probenmaterials.

Insgesamt ist deutlich zu erkennen, dass die Reproduzierbarkeit bei höheren Altern geringer ist. Dies entspricht den Erwartungen aufgrund der kurzen Halbwertszeit von ^{231}Pa . Trotzdem ist es möglich an Daten, die älter sind als 100 ka Pa/Th-Messungen durchzuführen, wenn ihre Zuverlässigkeit mit Replikaten überprüft wird. Gleichzeitig können durch eine große Anzahl solcher Replikate die Fehler verringert werden, was für die Interpretation des Pa/Th-Verhältnisses als Zirkulationstracer wichtig ist.

2.1.5 Sensitivitätsstudie

Das gemessene ^{231}Pa -Signal setzt sich aus detritischer, authigener und der excess-Komponente zusammen. Während das $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ mit zunehmendem Alter mit seiner Halbwertszeit abklingt, wachsen $^{231}\text{Pa}_{\text{det}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$ durch den anhaltenden Zerfall von Uran weiter nach. Das hat zur Folge, dass sich Messungenauigkeiten überproportional auf das $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ auswirken. Auch die Altersabweichung des authigenen Pa-Anteils gewinnt mit zunehmendem Alter als potentielle Fehlerquelle an Bedeutung. Im Folgenden wird daher getestet, wie sensitiv das Pa/Th-Verhältnis über die Zeit auf diese Faktoren reagiert. In Abbildung 2.6 a sind die Anteile der drei verschiedenen ^{231}Pa -Fraktionen graphisch dargestellt. Der detritische Anteil bewegt sich über den gesamten Zeitbereich von 143 ka um einen konstanten Wert von 0,05 dpm (disintegrations per minute). Der authigene Anteil ist bis 127 ka ebenfalls konstant und mit einem Mittelwert von 0,01 dpm niedrig. In Proben, die älter als 127 ka sind, liegt der authigene Anteil bei 0,02 dpm. In jungen Proben übersteigt $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ das detritische Pa in der Regel deutlich. Im Gegensatz zu $^{231}\text{Pa}_{\text{det}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$ nimmt $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ aber exponentiell ab. Ab 108,1 ka, und damit etwa 3 HWZ, ist das $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ bereits soweit reduziert, dass es geringere Werte als $^{231}\text{Pa}_{\text{det}}$ annimmt. Ab 128 ka unterschreitet das $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ sogar die Werte des authigenen Pa. In Abbildung 2.6 c sind die relativen Anteile der detritischen, authigenen und excess Fraktion dargestellt. Hier ist nun deutlich zu erkennen, dass schon bei 119,3 ka sich der Anteil von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ auf etwa 20 % des Gesamtprotactiniums reduziert hat, zwischen 119,3 und 126,6 ka steigt der relative excess-Anteil noch einmal an, da in diesem Zeitbereich kaum authigenes ^{231}Pa

festgestellt wurde. Ab 127,3 ka steigt das $^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$ auf 24,5 bis 30 %, was dazu führt, dass ab 128 ka $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ mit knapp 14 % in der Probe marginalisiert ist. Die Messgenauigkeit reicht nun nicht mehr aus um aussagekräftige Ergebnisse zu generieren.

Im Vergleich zu ^{231}Pa hat ^{230}Th mit 75,2 ka eine deutlich längere HWZ. Doch auch hier ist nach etwa 2 HWZ ein leicher Rückgang der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ Werte erkennbar. Der Anteil des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ bei 143 ka liegt nur noch bei rund 8 % (Abb. 2.6 d). Die Messbarkeit von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ist davon allerdings nicht betroffen, da die $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ Aktivitäten mit 0,2 bis 6,0 dpm (Abb. 2.6 b) deutlich höher sind als die von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ (0,001 – 0,3 dpm).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die hier festgelegte zeitliche Begrenzung der derzeitigen Messbarkeit von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ nicht allgemeingültig ist. Sie hängt sehr stark von der individuellen Zusammensetzung des ^{231}Pa -Signals im untersuchten Tiefseekern ab. Bei ODP 1063 ist der hohe authigene Anteil ab 128 ka der limitierende Faktor.

Solange Uran in gelöster Form vorliegt und sich das Porenwasser des abgelagerten Sediments in Kontakt mit dem Tiefenwasser befindet, wird authigenes Uran in das Sediment eingebaut. Daher gilt die einfache Beziehung

$$t' \leq t \quad (2.17)$$

wobei t die verstrichene Zeit seit Ablagerung des Sediments und t' die vergangene Zeit seit Einbau des authigenen Urans ist. Wird die Möglichkeit, dass $t' \ll t$ bei der Berechnung von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ nicht berücksichtigt, so wird durch die Zerfallskorrektur der Anteil der Töchter des authigenen Urans $^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{auth}}$ an der Gesamtaktivität von Pa bzw. Th überschätzt. Das hat zur Folge, dass für das Pa/Th-Verhältnis zu geringe Werte berechnet werden. Während bei jungen Proben der excess-Anteil von Pa und Th den authigenen Anteil um ein vielfaches übersteigt und eine authigene Altersabweichung daher vernachlässigt werden kann, spielt dieser Faktor bei höheren Altern insbesondere bei Protactinium, in geringerem Ausmaß aber auch bei Thorium eine zunehmende Rolle.

Aus der Literatur sind keine Werte für t' bekannt. Daher wird meist die Approximation $t' \approx t$ verwendet (Francois et al., 2004). Da jedoch die Möglichkeit besteht, dass die Ergebnisse dieser Arbeit bei hohen Altern mit $t' \ll t$ signifikant abweichen, wurden die Pa/Th-Ergebnisse des ODP 1063 beispielhaft mit 40 % jüngeren authigenen Altern berechnet (Abb. 2.7). Im Zeitbereich von 0-127 ka sind die berechneten Pa/Th-Verhältnisse mit $t' = t - 40\%$ maximal 5 % höher als mit $t' = t$. Ab 128 ka ist der Unterschied mit 20 % schon sehr hoch. Bei 134 und 137 ka ist er mit 9 und 17 % nochmal etwas geringer, bevor er dann bei 140 und 143 ka mit 41 und 96 % extrem hohe Werte annimmt. Der plötzliche Anstieg der Abweichung zwischen 127 und 128 ka,

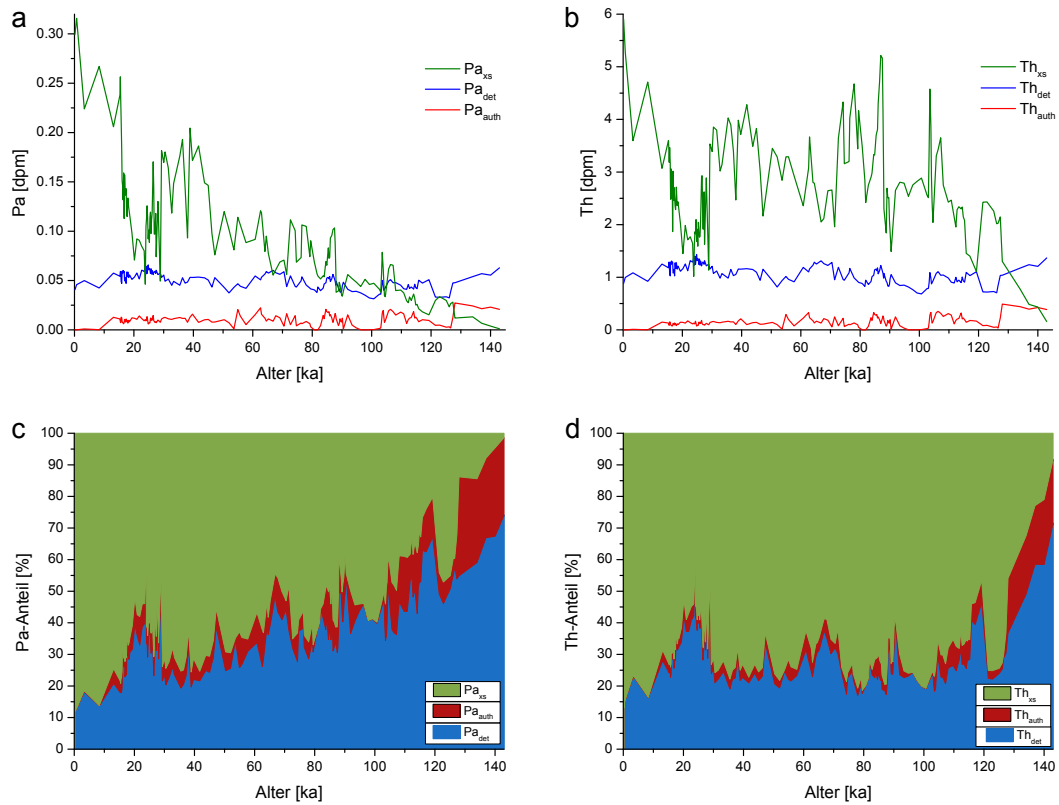


Abbildung 2.6.: (a) und (b) Konzentrationen der ^{231}Pa - bzw. ^{230}Th -Fraktionen als Funktion der Zeit. (a) Durch den radioaktiven Zerfall des $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ fallen die Werte von 0,3 dpm in rezenten Proben auf 0,001 dpm bei 143 ka. Da Uran weiter detritisches und authigenes ^{231}Pa produziert, bleiben ihre Werte auch bei zunehmendem Alter konstant. (b) Auch die Konzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{det}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{auth}}$ bleiben konstant. Bei $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ist ein leichter Rückgang bei hohen Altern zu erkennen. (c) und (d) Prozentualer Anteil der ^{231}Pa - bzw. ^{230}Th -Fraktionen. (c) Mit zunehmendem Alter nimmt der $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ Anteil von 88,0 % auf 1,4 % deutlich ab, der relative detritische und authigene Anteil wird entsprechend größer. (d) Auch der relative $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ Anteil sinkt bei hohen Altern auf bis zu 8,2 %.

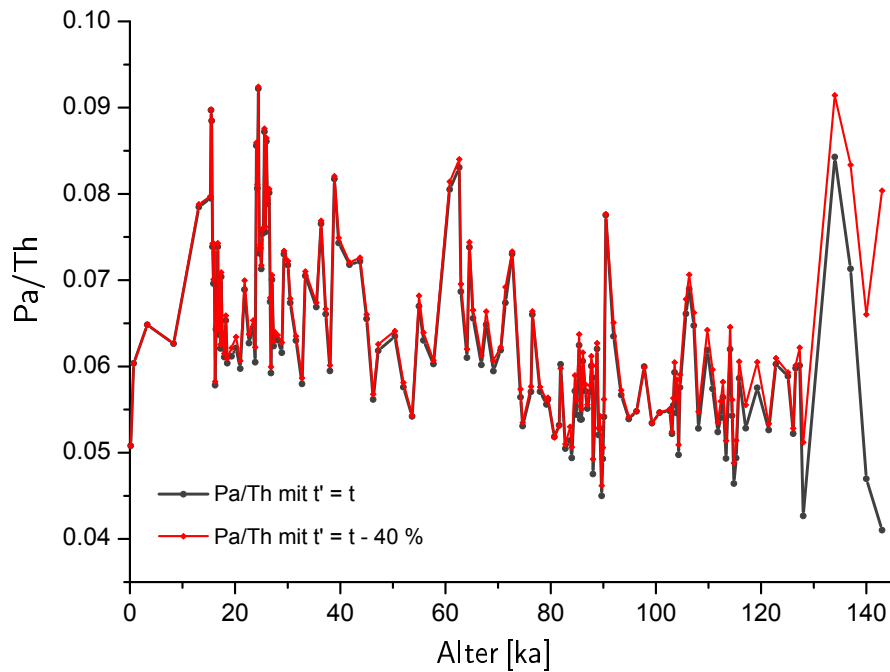


Abbildung 2.7.: Berechnete zeitliche Variation des Pa/Th-Verhältnisses mit $t' = t$ (schwarze Kurve) und unter der Annahme von 40% jüngeren authigenen Altern ($t' = t - 40\%$; rote Kurve). Die Fehlerbalken wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt (Fehlerbalken siehe Abb. 3.1).

sowie die Schwankungen zwischen 128 und 140 ka können mit der Variation des authigenen Pa- und Th-Anteils in diesem Zeitbereich erklärt werden. Das bedeutet, dass das Pa/Th-Ergebnis bei alten Proben mit hohem authigenem Pa- und Th-Gehalt sehr sensitiv auf eine authigene Altersabweichung reagiert. Wenn in solchen Proben das authigene Alter nicht bekannt ist, können keine verlässlichen Pa/Th-Ergebnisse erzielt werden. In ODP 1063 ist das ab 140 ka der Fall. Auch eine 20 bzw. 17%ige Abweichung bei 128 bzw. 137 ka ist signifikant. Da die Annahme von mehr als 50 ka jüngeren authigenen Altern sehr hoch angesetzt ist, müssen die Proben nicht zwangsläufig verworfen werden. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss diese potentielle Fehlerquelle aber berücksichtigt werden.

In Abschnitt 2.1.1 wurde gezeigt, dass der detritische Anteil der gemessenen ^{231}Pa - und ^{230}Th -Signale mithilfe des Detritusfaktors D bestimmt werden kann. In der Region des Bermuda Rise wurden bisher keine Werte für D bestimmt, weshalb für die Berechnungen der Pa/Th-Verhältnisse in dieser Arbeit die Approximation $D = 0,5$ verwendet wurde. Da aber nicht ausgeschlossen werden kann, dass der tatsächliche Wert um $\pm 0,2$ abweicht, wurde untersucht, inwiefern sich eine solche Abweichung auf das Endergebnis der Pa/Th-Verhältnisse auswirkt.

Um nur den Einfluss des D -Faktors auf das Pa/Th-Verhältnis zu berechnen, wurden für alle anderen Parameter ideale Bedingungen angenommen. Zunächst wurde die Berechnung von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ zum Zeitpunkt t_0 (Ablagerung von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im Sediment) gestartet und die Werte für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ zum Zeitpunkt t_i (Messung der realen Proben im Labor) berechnet:

$$\begin{aligned} ^{231}\text{Pa}_{\text{xs},i} = & (^{231}\text{Pa}_{\text{xs},0} + (U_{\text{nat}} \cdot D_1 \cdot ^{232}\text{Th}) \\ & + (U_{\text{nat}} \cdot (^{238}\text{U} - D_1 \cdot ^{232}\text{Th}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{231}t})) \cdot e^{-\lambda_{231}t} \end{aligned} \quad (2.18)$$

und

$$\begin{aligned} ^{230}\text{Th}_{\text{xs},i} = & (^{230}\text{Th}_{\text{xs},0} + D_1 \cdot ^{232}\text{Th} + (^{238}\text{U} - D_1 \cdot ^{232}\text{Th}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{230}t}) \\ & + \frac{\lambda_{230}}{-\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot (e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \cdot (AU - 1)) \cdot e^{-\lambda_{230}t}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

D_1 ist das ‘reale’ D des Gesteins am Bermuda Rise. U_{nat} , AU sowie die Zerfallskonstanten λ_{234} , λ_{230} und λ_{231} sind als Konstanten fest vorgegeben. Für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs},0}$ (=0,37), $^{230}\text{Th}_{\text{xs},0}$ (=6,23), ^{238}U (=1,29) und ^{232}Th (=2,14) wurden die Werte in Klammern vorgegeben, die den mittleren Werten der Messungen für diese Arbeit entsprechen.

Im nächsten Schritt wurden aus dem berechneten $^{231}\text{Pa}_{\text{xs},i}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{xs},i}$ wieder die $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ - und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Werte zum Zeitpunkt t_0 unter Verwendung der Gleichungen 2.11 und 2.12 bestimmt. Dabei ist das ‘angenommene’ $D_2 = 0,5$, da dieser Wert auch bei den Berechnungen der Pa/Th-Verhältnisse in dieser Arbeit verwendet wurde. Für das tatsächliche D_2 wurden Werte zwischen 0,3 und 0,7 vorgegeben was der Unsicherheit von D_1 entspricht. Auf diese Weise ist es möglich festzustellen, wie groß die Abweichung des Pa/Th-Verhältnisses durch einen, innerhalb des Fehlerbereichs, falsch angenommenen Detritusfaktor ist.

Die maximale Abweichung der Pa/Th-Ergebnisse für verschiedene D_1 beträgt 0,003 (5%), wobei sie ab etwa 60 ka sukzessive auf maximal 0,002 (3%) bei 125 ka abnimmt (Abb. 2.8). Dieses Ergebnis zeigt, dass der Fehler des Detritusfaktors bei alten Proben keinen entscheidenden Einfluss auf das Pa/Th-Ergebnis hat.

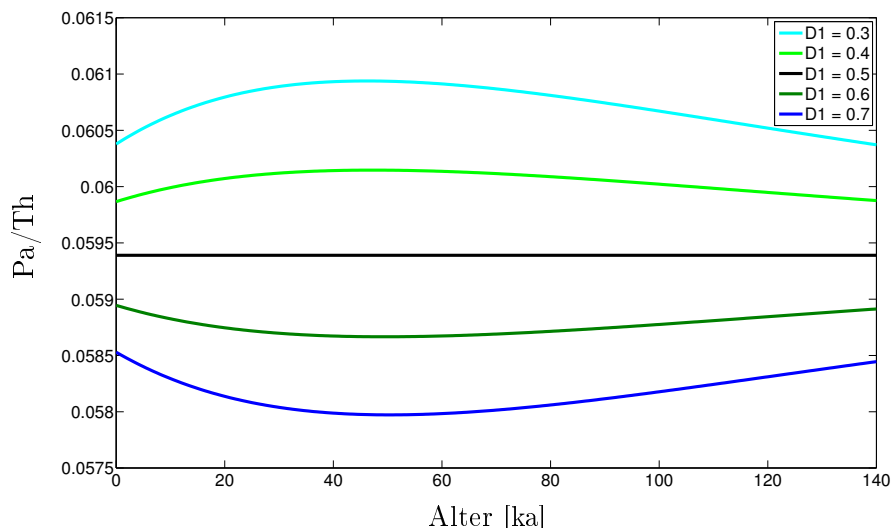
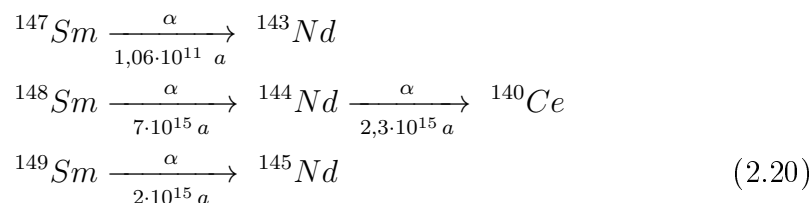


Abbildung 2.8.: Zeitliche Änderung der Pa/Th-Ergebnisse für $D_2=0,5$ und $D_1=0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ und $0,7$.

2.2 ε_{Nd} : Tracer für die Herkunft von Wassermassen

2.2.1 Theorie

Samarium und Neodym sind Lanthanoide, die zu den Metallen der Seltenen Erden (Rare Earth Elements, REE) gehören. Beide Elemente besitzen sieben natürlich vorkommende Isotope. Drei der Sm-Isotope sind über eine Mutter-Tochter-Zerfallsbeziehung mit Nd-Isotopen verbunden⁴:



Die Massen der Nd-Isotope variieren zwischen 142 und 150 u. Sie sind stabil oder aufgrund geologisch langer Halbwertszeiten quasi-stabil (O’Nions et al., 1979).

Alle Lanthanoide weisen ein chemisch ähnliches Verhalten auf. Hauptunterscheidungsmerkmal ist lediglich der Ionenradius, der mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche Kompatibilität für die Gitterpositionen verschiedener gesteinsbildender Minerale (Faure, 1986). Diese Fraktionierungen bilden die Grundlage des Sm-Nd-Isotopensys-

⁴Das ebenfalls radioaktive ${}^{146}\text{Sm}$ ist aufgrund seiner relativ kurzen HWZ von 10^8 a bereits abgeklungen.

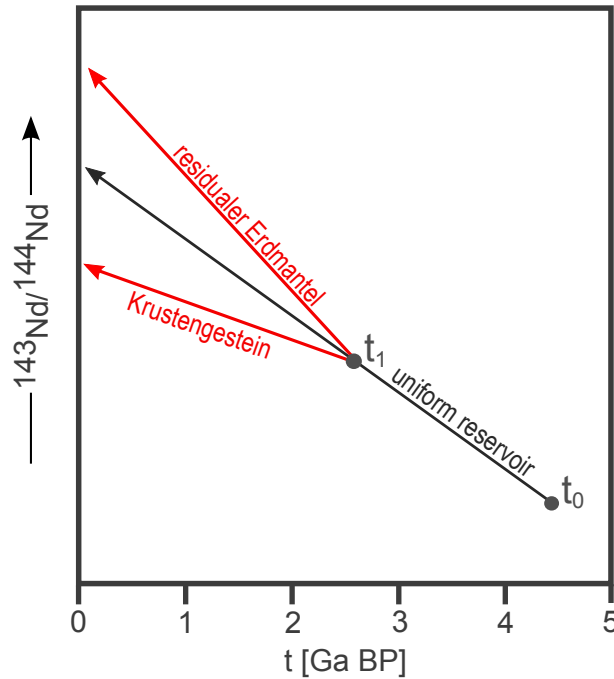


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Einflusses von Aufschmelzereignissen auf die Entwicklung des $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (modifiziert nach Faure (1986)).

tems. Bei der Bildung kontinentaler Kruste wird bevorzugt Nd eingebaut, während Sm bevorzugt im Erdmantel verbleibt. Da ^{143}Nd aus dem langsamen Zerfall von ^{147}Sm entsteht, variiert die Häufigkeit von ^{143}Nd zu anderen Nd-Isotopen als Funktion des Sm/Nd-Verhältnisses und der Zeit (Frank, 2002). Diese Anomalie wird in Referenz zu dem quasi-stabilen ^{144}Nd bestimmt. ^{144}Nd ist zwar ebenfalls radiogen, aufgrund der im Vergleich zum Alter der Erde langen HWZ des Mutterisotops ^{148}Sm , ist das für diese Anwendung jedoch vernachlässigbar (O’Nions et al., 1979).

In Abbildung 2.9 stellt t_0 das primordiale $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis bei Entstehung der Erde vor etwa 4,5 Ga (Rudge et al., 2010) dar. Solange keine Differenzierung der Erde stattfindet, entwickelt sich dieses Verhältnis entlang der Isochrone (schwarze Linie) hin zu einem höheren $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Nach einem partiellen Aufschmelzereignis (t_1) wächst das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ im Nd-abgereicherten Erdmantel schneller als bei der primordialen Zusammensetzung, während in der so gebildeten Erdkruste das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis durch die Abreicherung von Sm langsamer wächst. Das undifferenzierte $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entspricht der Zusammensetzung des solaren Nebels bei Entstehung der Erde und wird als *uniform reservoir* bezeichnet. Die Isotopenzusammensetzung von chondritischen Meteoriten kommt der des solaren Nebels zum Zeitpunkt t_0 am nächsten, weshalb das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis in Referenz zum *chon-*

dritic uniform reservoir ($(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0,512638$) angegeben wird, das eine chondritische Nd-Isotopie widerspiegelt (DePaolo und Wasserburg, 1976; Hamilton et al., 1983).

Der Zahlenwert des Neodymverhältnisses einer gemessenen Probe unterscheidet sich in der Regel nur geringfügig vom CHUR-Wert. Um praktischere Ergebnisse zu erhalten wird die Isotopenzusammensetzung daher in der ε -Notation angegeben (Piepgras und Wasserburg, 1980)

$$\varepsilon_{\text{Nd}} = \left(\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \cdot 10^4. \quad (2.21)$$

Wenn das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ niedriger ist als im *chondritic uniform reservoir*, wie es in Krustengesteinen meist der Fall ist, ist der Wert für ε_{Nd} negativ. Positive Werte gibt es nur in jungen Gesteinen, die aus Sm-angereichertem residualen Mantelmaterial entstanden sind (Abb. 2.9).

2.2.2 Neodym im Ozean

Durch fluviatilen und äolischen Transport von erodiertem Gestein gelangt Neodym in die Ozeane. Dort liegt es vorwiegend in gelöster Form vor mit einer Konzentration in der Größenordnung von 1 pg/g (Jeandel et al., 1995; Lacan und Jeandel, 2004b) und damit um sechs Größenordnungen geringer als in der kontinentalen Kruste. Dieser Konzentrationsunterschied ist darauf zurückzuführen, dass die Verweilzeit von Nd in der Wassersäule mit 500 bis 1 000 Jahren (Tachikawa et al., 1999) relativ zur Durchmischungszeit des Ozeans ($\sim 1\,500$ Jahre) kurz ist (Piepgras et al., 1979). Darüberhinaus ist die Nd-Konzentration im Ozean nicht homogen, sondern steigt mit zunehmender Tiefe an. Im Nordatlantik liegen die mittleren Werte für die Nd-Konzentration des Oberflächenwassers bei 2 pg/g, die des Tiefenwassers bei durchschnittlich 3,2 pg/g (Piepgras und Wasserburg, 1980).

Alterationsprozesse haben auf das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis keinen Einfluss. Daher entsprechen die Nd-Isotopenverhältnisse von marinen Sedimenten den $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Werten der Gesteine, aus denen sie entstanden sind. Das kontinentale ε_{Nd} umfasst ein weites Spektrum, wie Abbildung 2.10 zeigt. Dabei fallen besonders die hohen ε_{Nd} -Werte der Gesteine rund um den Pazifik und das extrem niedrige ε_{Nd} im Nordosten des Nordamerikanischen Kontinents und Grönlands auf. Diese Signaturen werden in die angrenzenden Ozeane eingetragen, so dass sich das ε_{Nd} zwischen den Ozeanen deutlich unterscheidet.

Neodym verhält sich im Ozean quasi-konservativ. Dementsprechend findet keine Isotopenfraktionierung durch biologische Prozesse statt, was ein erheblicher Vorteil im Vergleich zu den eingangs erwähnten Wassermassenproxys

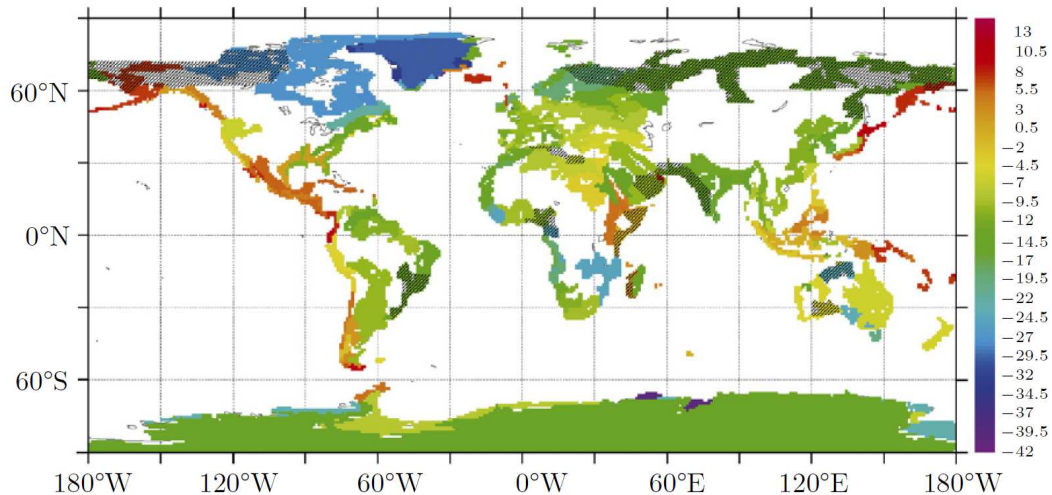


Abbildung 2.10.: Übersicht über die Neodymisotopenverteilung (ϵ_{Nd}) der Kontinentalränder. Schraffierte Bereiche stellen Gebiete dar, für die aufgrund fehlender Daten das ϵ_{Nd} abgeschätzt wurde (Jeandel et al., 2007).

$\delta^{13}C$ und Cd/Ca ist (Frank, 2002). Außerdem verhindert die kurze Verweilzeit eine Homogenisierung des Nd-Isotopensignals, was es ermöglicht, verschiedene Wassermassen anhand ihrer ϵ_{Nd} -Signatur zu unterscheiden.

Die rezenten ϵ_{Nd} -Signale des pazifischen Tiefen- und Zwischenwassers liegen hauptsächlich im Bereich von -2 bis -4 (Piepgras und Jacobsen, 1988). Das heutige NADW hat mit Werten von -13 bis -14 ein deutlich niedrigeres ϵ_{Nd} (Goldstein et al., 2003), während der Südozean aufgrund der starken Mischung mit sowohl pazifischen als auch atlantischen Wassermassen mittlere Werte von -7 bis -9 aufweist (Frank, 2002).

Die Wassermassen, die das rezente NADW⁵ bilden, unterscheiden sich in ihrem Nd-Isotopenverhältnis erheblich. Das MOW trägt mit einem mittleren ϵ_{Nd} von etwa -9,5 zum NADW bei. Die ϵ_{Nd} -Werte von ISOW und DSOW liegen bei etwa -8,2 bzw. -8,4. Die Isotopensignatur des ISOW ist hauptsächlich von Basalten der westlichen und südlichen Ränder des norwegischen Beckens beeinflusst (Lacan und Jeandel, 2004b). Die Quellen des DSOW sind sehr heterogen, was zur Folge hat, dass sich auf dem Weg zwischen 70°N und 66°N die ϵ_{Nd} -Signatur von rund -11 auf -8 erheblich ändert. Während der isländische Beitrag zum DSOW aufgrund des sehr jungen vulkanischen Gesteins mit ϵ_{Nd} -Werten von bis zu +10 extrem radiogen ist, tragen die präkambri-schen Granite Grönlands Wassermassen mit stark negativen ϵ_{Nd} -Werten in das DSOW ein (Lacan und Jeandel, 2004a). Eine weitere Quelle, die erheblichen Einfluss auf das ϵ_{Nd} des NADW hat, ist das LSW. Die alten Kratone

⁵NADW: North Atlantic Deep Water; MOW: Mediterranean Outflow Water; ISOW: Iceland Overflow Water; DSOW: Denmark Strait Overflow Water; LSW: Labrador Sea Water; BBW: Baffin Bay Water

Tabelle 2.1.: Literaturdaten mittlerer Neodymisotopenverhältnisse (ϵ_{Nd}), mittlerer Neodymkonzentrationen (c_{Nd}) und relativer Anteile der Wassermassen, die das rezente NADW bilden.

	ϵ_{Nd}	c_{Nd} [pg/g]	Anteil [%]
MOW	-9,5 ^a	3,3 ^b	*
ISOW	-8,2 ^a	3,1 ^c	37 ^d
DSOW	-8,4 ^a	3,2 ^a	31 ^d
LSW (BBW)	-18 ^e (-20) ^f	2,5 ^g (3,0-6,4) ^f	32 ^d /25-45 ^h
NADW	-13,5 ⁱ	2,5 ^f	100

* Wurde nördlich der Stelle bestimmt, an der das MOW ins NADW fließt.

^a Lacan und Jeandel (2004a)

^b Rickli et al. (2009)

^c Lacan und Jeandel (2004b)

^d Swift (1984)

^e Piepgras und Wasserburg (1987)

^f Stordal und Wasserburg (1986)

^g Lacan und Jeandel (2005a)

^h Vance und Burton (1999)

ⁱ Goldstein et al. (2003)

von Grönland und dem kanadischen Archipel liefern detritisches Material in die Baffin Bay, weshalb die mittleren ϵ_{Nd} -Werte dort mit -20 extrem unradio-gen sind (Stordal und Wasserburg, 1986). Über den Labrador Current gelangt Baffin Bay Water (BBW) in die Labrador See und beeinflusst dort das ϵ_{Nd} , was in einer Signatur von -13,9 für das LSW resultiert (Lacan und Jeandel, 2005a).

Swift (1984) hat Tiefenwasser im Südosten der Grand Banks auf seine Zusam-mensetzung untersucht. Demnach besteht das NADW dort aus 37 % ISOW, 32 % LSW und 31 % DSOW.⁶ Vance und Burton (1999) geben für das LSW einen Anteil von 25% bis 45% am heutigen NADW an.

In Tabelle 2.1 sind neben den ϵ_{Nd} -Signaturen und den prozentalen Anteilen des NADW vor den Grand Banks auch die Nd-Konzentrationen der Was-sermassen, die das NADW bilden, zusammengestellt. Dabei fällt auf, dass BBW mit bis zu 6,4 pg/g an manchen Stellen eine etwa doppelt so hohe Nd-Konzentration besitzt wie die anderen Wassermassen. Dies spielt rezent keine erhebliche Rolle, da die Baffin Bay nur indirekt über das LSW einen Bei-trag zum NADW liefert. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass dieser Beitrag zeitlich variieren kann.

⁶Das MOW wird erst weiter im Süden Teil des NADW.

2.2.3 Neodym in marinen Sedimenten

In den letzten Jahrzehnten wurde die Bestimmung von ϵ_{Nd} als Wassermassenproxy in unterschiedlichen marinen Archiven etabliert. Dazu gehören Eisen-Mangan-Knollen und -Krusten (Frank et al., 1999; O’Nions et al., 1978), Kaltwasser-Korallen (van de Flierdt et al., 2006), Foraminiferen (Palmer und Elderfield, 1985) und Fischzähne (Staudigel et al., 1985). In dieser Arbeit wird das ϵ_{Nd} des authigenen Anteils mariner Sedimente bestimmt. Bisher ist diese Methode kaum verbreitet, da der Nachweis schwierig ist, dass die bestimmten ϵ_{Nd} -Werte durch sequentielle Extraktion aus dem Gesamtsediment dem Tiefenwassersignal entsprechen. Die Ubiquität dieser Methode ist gleichzeitig aber auch ein entscheidender Vorteil.

Im folgenden soll kurz auf diese Schwierigkeiten eingegangen werden, wobei der Fokus auf den Bedingungen am ODP 1063 liegt. Für eine ausführliche und atlantikweite Betrachtung sei hier auf die Masterarbeit von Patrick Blaser verwiesen (Blaser, 2013).

Die chemische Extraktion des Neodyms aus dem Sediment erfolgte für diese Arbeit nach der Methode von Gutjahr et al. (2007) mit Anpassungen an unser Labor. Die Abtrennung der Nd-Fraktion mittels Säulenchemie wurde nach Pin et al. (1994) modifiziert. Die einzelnen Aufbereitungsschritte sind in Abbildung 2.11 graphisch dargestellt. In Anhang A.3.1 werden sie detailliert beschrieben. Während die Säulenchemie bereits etabliert ist und im Rahmen dieser Arbeit auf die Voraussetzungen des Heidelberger Geochemielabor gut angepasst werden konnte, ist die selektive Extraktion der authigenen Nd-Fraktion aus dem Gesamtsediment noch weit davon entfernt als Standardmethode zu gelten.

Fe-Mn-Coatings sind Oxid- und Hydroxid-Verbindungen, die auf den biogenen und detritischen Partikeln des Tiefseesediments abgelagert sind. Ihre Zusammensetzung ist der von Fe-Mn-Krusten ähnlich und sie sind überall dort zu finden, wo Sediment akkumuliert wird. Das Prinzip beruht darauf, dass in den obersten Zentimetern mariner Sedimente diese Fe-Mn-Coatings unter oxidischen und suboxidischen Bedingungen REE vorwiegend aus dem Porenwasser anreichern (Haley et al., 2004). Methodisch werden daher die Sedimentproben sequentiell geleacht mit dem Ziel die Fe-Mn-Coatings zu isolieren. Mittels Säulenchemie werden dann zunächst die REE extrahiert (1. Säule) und anschließend Nd von den anderen REE abgetrennt (2. Säule) um daran schließlich die Nd-Isotopensignatur zu messen (Bayon et al., 2002; Gutjahr et al., 2007; Piotrowski et al., 2004; Rutberg et al., 2000). Um das Verfahren anwenden zu können, muss für jeden Kern einzeln die chemische Aufbereitung an die Zusammensetzung des Sediments angepasst und eine kernspezifische Einschränkung der Anwendung ausgeschlossen werden.

Ein wichtiger Punkt sind hierbei die Fe-Mn-Coatings selbst. Werden sie nach

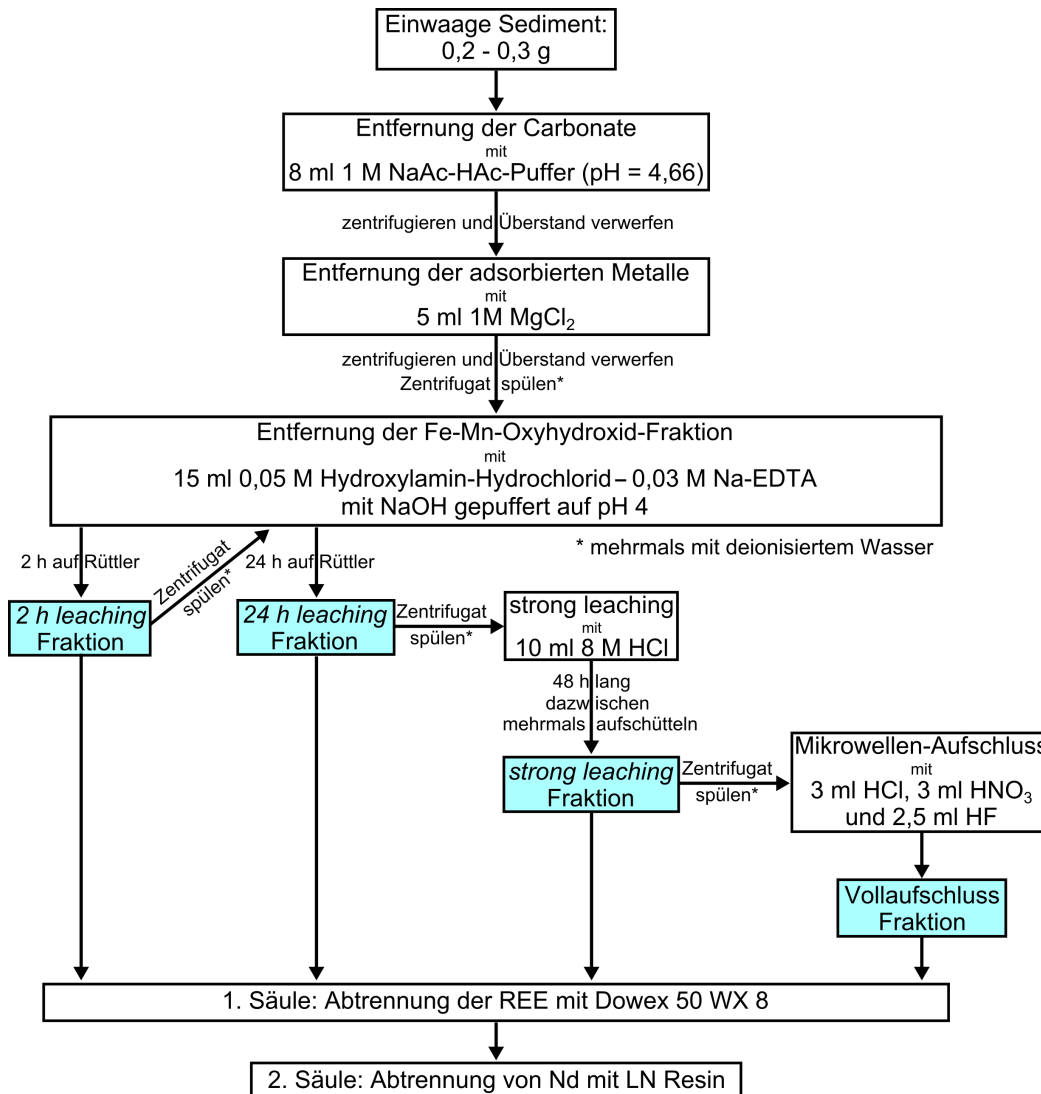


Abbildung 2.11.: Schema der chemischen Aufbereitung von Nd aus dem Gesamtsediment (modifiziert nach Gutjahr et al. (2007)). Die *2 h leaching*-Fraktion wird verwendet um das Isotopenverhältnis im Tiefenwasser zu rekonstruieren. Die Fraktionen des *24 h leachings*, *strong leachings* und Vollaufschlusses wurden aufbereitet um zu testen, ab wann Neodym aus dem Detritus gelöst wird.

ihrer Ablagerung diagenetisch verändert, sind dadurch verursachte Änderungen des Nd-Isotopenverhältnisses nicht auszuschließen. Insbesondere der diffusive Austausch mit Porenwässern, die nicht mehr das Tiefenwassersignal zur Zeit der Ablagerung widerspiegeln, kann eine Modifikation des ϵ_{Nd} bewirken. In der Regel führt die Diagenese zu einem Glätten des Isotopensignals, während eine starke Variation gegen diagenetische Veränderungen spricht. Eine hohe Sedimentationsrate minimiert ebenfalls die Gefahr der Verfälschung des ϵ_{Nd} -Signals durch Diagenese (Martin et al., 2010; Roberts et al., 2010).

Der Eintrag von vulkanischer Asche kann ebenfalls zu Abweichungen des gemessenen ϵ_{Nd} vom Tiefenwassersignal führen. Vergleiche von core top-Daten mit Tiefenwasser haben bei Proben aus der Region um Island eine deutliche Verschiebung zu radiogenerer Isotopenzusammensetzung gezeigt (Blaser, 2013; Elmore et al., 2011). Elmore et al. (2011) führen das auf die Lösung von Neodym aus der vulkanischen Sedimentfraktion während des leaching-Prozesses zurück. Aufgrund der starken Abweichung des Isotopenverhältnisses vulkanischen Ursprungs im Vergleich zur typischen atlantischen Zusammensetzung, bewirkt bereits ein geringfügiger Beitrag relevante Abweichungen. Allerdings kommen Elmore et al. (2011) zu dem Schluss, dass bei ausreichend großer Entfernung es zu keiner vulkanischen Kontamination kommt. Bayon et al. (2004) beschreiben außerdem eine Kontamination mit fluviatil transportiertem terrigenem Eintrag, die sie im Angolabecken nachgewiesen haben. Die Fe-Mn-Coatings des in ihrer Studie untersuchten Tiefseekerns sind demnach von typischen Fe-Mn-Oxiden des Kongo-Flusses beeinflusst, so dass das Seewassersignal maskiert wird.

Eine weitere mögliche Kontaminationsquelle ist das Leaching-Verfahren selbst. Werden zusätzlich zur Coating-Fraktion auch andere Fraktionen beim Leachen angegriffen, so stellt die gemessene Nd-Isotopie ein Mischsignal dar.

Beim sequentiellen leachen der Sedimentproben wird vor dem Entfernen der Fe-Mn-Coatings mit einem NaAc-HAc-Puffer (pH = 4,66) die Carbonatphase in Lösung gebracht (Abb 2.11). Die Carbonate bestehen aus biogenem Material, das im Nordatlantik überwiegend aus den Schalen von Foraminiferen stammt. Es kann allerdings nicht prinzipiell von einer vollständigen Entfernung der Carbonatphase ausgegangen werden, da der Carbonatgehalt und die Reaktionskinetik Einfluss auf die Effektivität des leachens haben (Blaser, 2013; Wilson et al., 2013). Wilson et al. (2013) zeigen in ihrer Studie, dass Leachate, bei denen die Carbonate nur unvollständig oder gar nicht entfernt wurden, Nd-Isotopenverhältnisse aufweisen, die denen ungereinigter planktischer Foraminiferen entsprechen. Die Autoren erklären diese Beobachtung damit, dass die Essigsäure, die im Na-Acetat-Puffer enthalten ist, die Mn-assoziierte authigene Nd-Phase schon weitgehend extrahiert, während das darauffolgende Leachen mit dem aggressiveren Hydroxylamin-hydrochlorid (HH) bereits den vulkanogenen Detritus, sofern vorhanden, angreift. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit ungereinigten planktischen Foraminiferen schlagen Wilson

et al. (2013) vor, auf die Decarbonisierung bei der sequentiellen Extraktion zu verzichten. Dass ungereinigte planktische Foraminiferen zur Rekonstruktion des Tiefenwassersignals geeignet sind, obwohl in der Schale die aufgenommene Oberflächenwasserisotopie gespeichert wird, haben aktuelle Studien von Roberts et al. (2012) und Tachikawa et al. (2013) gezeigt. Das liegt daran, dass etwa 80 % der Neodymkonzentration nicht in der Schale selbst, sondern in der assoziierten authigenen Phase enthalten ist. Durch Lösungs- und Remineralisierungsprozesse steht die authigene Phase im Austausch mit dem sie umgebenden Wasser, was dazu führt, dass sie sich bei der Ablagerung mit der Tiefenwasserisotopie equilibriert (Roberts et al., 2012).

Eine weitere Kontaminationsquelle bei der chemischen Aufbereitung besteht in der Verwendung einer zu aggressiven Leach-Lösung. Dadurch kann der Detritus angegriffen werden, was zu einer Verfälschung der Nd-Isotopie führt. Gutjahr et al. (2007) haben hierfür Massenbilanzen berechnet und kommen zu dem Schluss, dass selbst bei ihrer stärksten gemessenen Kontamination mit 0,3 % detritischem Material, aufgrund der geringen Neodymkonzentration des Detritus im Vergleich zu den Coatings, es keine Verschiebung der Messergebnisse über die Reproduzierbarkeit hinaus gibt.

Da es derzeit noch keine anerkannte Standardmethode für die sequentiellen Extraktion des ε_{Nd} aus marinen Sedimenten gibt, müssen die im vorigen Abschnitt beschriebenen möglichen Komplikationen darauf überprüft werden, ob sie eine Einschränkung für die Anwendung der Methode am Bermuda Rise darstellen.

Bei einer früheren Studie von Piotrowski et al. (2004) wurde das Leaching-Verfahren bei einem Kern (RC11-83) von einer Driftlokation im südlichen Cape Basin angewendet, der eine mittlere Sedimentationsrate von 20 cm/ka aufweist. Martin et al. (2010) schließen aufgrund der hohen Sedimentationsrate eine diagenetische Veränderung des ε_{Nd} -Signals für RC11-83 aus. Die Autoren begründen diese Annahme damit, dass das Sediment sehr schnell soweit in die Tiefe transportiert wird, dass ein noch deutlich nach der Ablagerung des Sediments stattfindender Austausch mit Porenwässern, der die Nd-Isotopie erheblich verändern könnte, nicht möglich ist. Als Beweis für ihre These führen Martin et al. (2010) die große Variation des ε_{Nd} -Signals an, die maximal etwa 2 ε -Einheiten beträgt. Auch ODP 1063 vom Bermuda Rise stammt von einer Driftlokation mit Sedimentationsraten, die vergleichbar sind mit denen, die der von Piotrowski et al. (2004) untersuchte Kern aufweist. Darüber hinaus weisen die zeitlich hochaufgelösten Messungen am Bermuda Rise teilweise noch deutlich größere Amplituden (bis zu 5 ε) als der Kern RC11-83 auf. Eine Glättung des Signals, wie es eine Diagenese hervorrufen würde, ist hier also nicht dominierend. Daher kann ein solcher Prozess für die untersuchten Sedimente nach derzeitigem Kenntnisstand ausgeschlossen werden.

Die Maskierung des Tiefenwassersignals durch den Eintrag vulkanischer oder fluviatiler Ablagerungen stellt ein erhebliches Problem dar, insbesondere wenn deren Nd-Isotopie erheblich abweicht (Bayon et al., 2004; Elmore et al., 2011). Im Nordatlantik ist Island die Hauptquelle für vulkanische Asche mit weitreichendem Einflussgebiet (Elmore et al., 2011). Trotzdem besteht für die Ablagerungen am Bermuda Rise, aufgrund der erheblichen Entfernung, kein Anhaltspunkt für eine Kontamination. Gleiches gilt für fluviatilen Nd-Eintrag, der an Lokationen die Isotopie bestimmt, die sich vor Küsten mit Flussmündungen befinden (Bayon et al., 2004). Da der Bermuda Rise fernab von Kontinentalrändern im offenen Ozean liegt kann ein fluviatiler Einfluss ausgeschlossen werden. Somit sind solche schwer beherrschbaren Einfüsse auf die Nd-Isotopie durch eine entsprechend günstige Auswahl des Sedimentkerns umgangen worden und werden hier nicht weiter diskutiert.

Eine größere Herausforderung stellen die möglichen Kontaminationsquellen beim Leaching-Verfahren dar. Der Kern hat im untersuchten Tiefenintervall einen mittleren Carbonatgehalt von 17 %, wobei die Konzentration stark schwankt und daher in einzelnen Proben bis zu 50 % beträgt (Grützner et al., 2002). Da der Carbonatgehalt der einzelnen Proben nicht bekannt ist, wurde für alle das gleiche Verfahren zur Entfernung der Carbonate angewendet (Abb. 2.11). Daher besteht bei carbonatreichen Proben die Möglichkeit, dass die chemische Entfernung der Carbonate nicht vollständig war. Ist dies tatsächlich der Fall, dann ist das Leachat der Phase, die die Fe-Mn-Coatings enthalten soll, mit Resten der carbonathaltigen Phase verunreinigt. Die aktuelle Studie von Wilson et al. (2013) zeigt aber, dass die Carbonatfraktion das Tiefenwassersignal der Nd-Isotopie sehr gut aufzeichnet. Das bestätigen auch die Ergebnisse der Masterarbeit von Patrick Blaser (Blaser, 2013), der an mehreren Kernen des Nordatlantiks verschiedene Leach-Methoden getestet hat. Beide Arbeiten kommen zu dem Schluss, dass durch eine schwache Leachlösung ohne vorherige Decarbonatisierung die Wasserwerte am besten reproduziert werden. Diese These trifft insbesondere auf Lokationen mit vulkanischen Ablagerungen zu. Für die Proben vom Bermuda Rise bedeuten diese Ergebnisse, dass eine unvollständige Decarbonatisierung das Ergebnis nicht verfälscht. Da am Bermuda Rise davon auszugehen ist, dass keine vulkanischen Ablagerungen existieren, stellt diesbezüglich auch die Verwendung der aggressiveren Leachlösung kein Problem dar.

Allerdings muss darüber hinaus ausgeschlossen werden, dass auch der Detritus, bestehend aus erodierten kontinentalen Gesteinsfragmenten, beim Leachen in Lösung geht. Denn Nd wird, wie alle REE, als Spurenelement in die Gitterstruktur gesteinsbildender Minerale eingebaut und ersetzt dort Hauptelemente. Die leichteren REE (LREE), zu denen Nd gehört, werden vor allem in den häufig vorkommenden Mineralen Feldspat, Biotit und Apatit angereichert (Faure, 1986). Die Kontrolle, ob der Detritus angegriffen wurde, erfolgte, indem an mehreren Proben nach dem Leachen der Fe-Mn-Coating-Fraktion

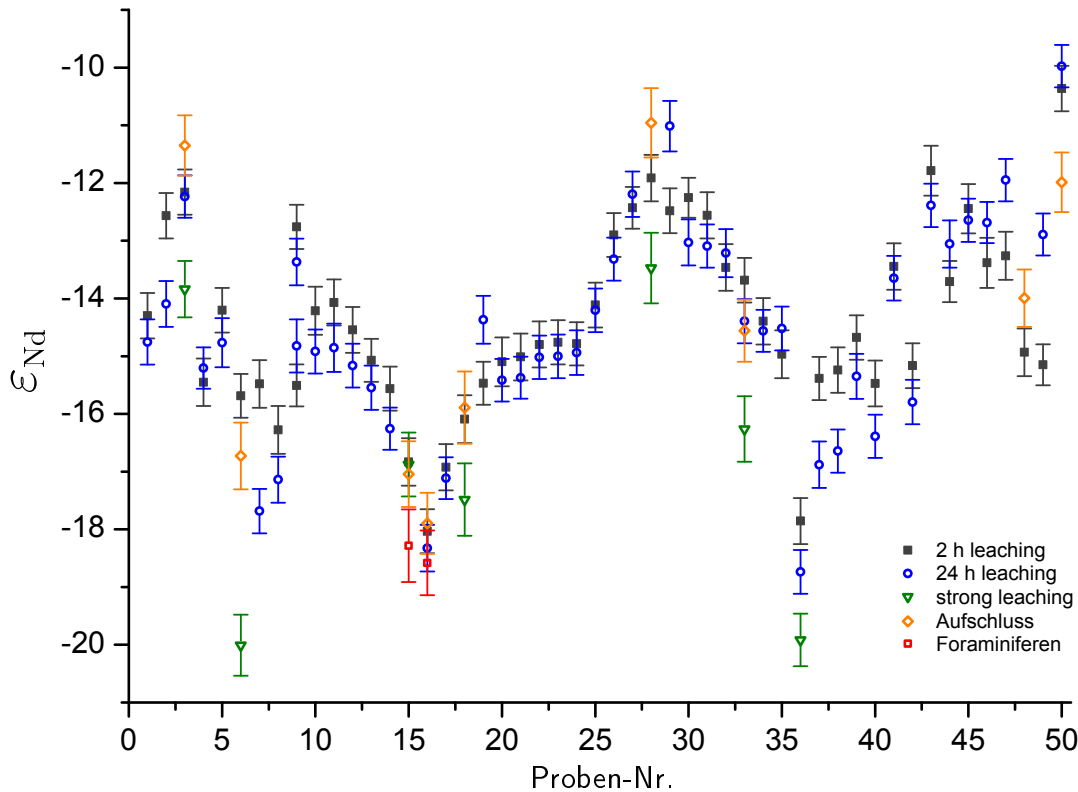


Abbildung 2.12.: Ergebnisse der Vergleichsmessungen von den *2 h leaching*-, *24 h leaching*- und *strong leaching*-Methoden sowie den Vollaufschlüssen und den ungereinigten Foraminiferen. (Details siehe Text)

(*2 h leaching*) zwei weitere Leach-Schritte durchgeführt (*24 h leaching* und *strong leaching*) und schließlich das verbleibende Sediment mit einem Vollaufschluss in Lösung gebracht wurde (Abb. 2.11). Zum Schluss wurde an diesen Aliquoten die Nd-Isotopie gemessen. Da das Sediment des ODP 1063 über den gesamten untersuchten Zeitraum vom Ostkanadischen Schild geliefert wurde (Bernsdorff, 2008), ist zu erwarten, dass die ϵ_{Nd} -Werte des Vollaufschlusses für alle Proben konstant und extrem unradiogen sind, während das *24 h*- und *strong leaching* etwas radiogenere Übergangswerte aufweisen sollten.

Um diese Annahme zu überprüfen wurde von neun Proben ein Vollaufschluss des Detritus durchgeführt (Abb. 2.12). Die Ergebnisse entsprechen allerdings nicht der ursprünglichen Annahme. Sechs Proben des Vollaufschlusses haben stattdessen eine Nd-Isotopie, die innerhalb des Fehlers dem Wert entspricht, der mittels Leachen für das Coating ermittelt wurde, zwei Werte sind radiogener und ein Wert ist weniger radiogen.

Die *24 h leachings*, von denen 46 Proben aufbereitet wurden, haben überwiegend Werte, die etwas geringer sind als beim *2 h leaching*, innerhalb des Fehlers stimmen sie aber meist mit ihnen überein. Bei vier Proben sind die

Werte geringfügig in Richtung radiogenerer Zusammensetzung verschoben. Von den sieben Proben, die mittels *strong leaching* aufbereitet wurden, haben sechs eine niedrigere ϵ_{Nd} -Signatur als das *2h leaching*. Bei einer Probe stimmen die Werte überein. Auffallend ist hierbei, dass das *strong leaching* mit einem ϵ_{Nd} von bis zu -20 die niedrigsten Werte erreicht.

Diese Ergebnisse ergeben auf den ersten Blick keinen Sinn, unter Berücksichtigung der zuvor erwähnten Massenbilanzen (Gutjahr et al., 2007), sind sie jedoch erklärbar. Gutjahr et al. (2007) bestimmen für die Kalkulation ihrer Massenbilanzen das sich konservativ verhaltende $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis, da die $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Isotopie des Meerwassers über die letzten 100 ka als konstant angenommen werden kann. Die Abweichung von der bekannten Meerwasser-Isotopie des Strontiums in der Coating-Fraktion ist daher auf eine Kontamination mit detritischem Material zurückzuführen und kann quantifiziert werden. Gutjahr et al. (2007) gehen nun davon aus, dass der gleiche Anteil Neodym detritischen Ursprungs ist und berechnen damit die Kontamination des Coatings. Die Autoren zeigen, dass aufgrund der sehr unterschiedlichen Konzentrationen eine 0,3%ige Kontamination der Fe-Mn-Coatings mit detritischem Material keinen Einfluss auf das Tiefenwasser-Signal des ϵ_{Nd} hat. Umgekehrt kann daher davon ausgegangen werden, dass eine Verunreinigung des Detritus mit Coating-Material Auswirkungen auf das Ergebnis hat. Daher deuten die übereinstimmenden Werte, wie sie hier vorliegen, darauf hin, dass der Detritus chemisch nicht ausreichend vom Coating getrennt wurde und somit die authigene Nd-Signatur das detritische Signal überlagert. Die weniger radiogenen Werte, die in zwei Proben des Vollaufschlusses gemessen wurden, entsprechen zwar der ursprünglichen Annahme und lassen sich mit der Quelle des Detritus erklären. Allerdings zeigen die beiden Proben keinen einheitlichen Wert, wie es aufgrund der übereinstimmenden Quelle des Detritus anzunehmen wäre, sondern sind lediglich etwas unradiogener als die Messwerte des entsprechenden *2h leachings*, was ebenfalls auf eine Coating-Kontamination schließen lässt. Die Ergebnisse deuten gleichzeitig darauf hin, dass schon beim *strong leaching* und in geringerem Ausmaß auch beim *24h leaching* ein Austausch mit der detritischen Phase stattfindet. Dabei stellt sich die Frage, weshalb der Detritus von der Coating-Signatur überlagert sein kann, während vor allem das *strong leaching*-Verfahren einen deutlich detritischen Anteil aufweist. Hierfür gibt es zwei mögliche Gründe. Zum einen schlägt Blaser (2013) vor, dass sich während des Leachens, wegen nicht ausreichender Suspensierung auf mikroskopischer Skala Konglomerate bilden, in denen Coating-Material eingeschlossen ist. In solchen Verbindungen mineralischer Fragmente kann das Coating auch von der beim *strong leaching* verwendeten Salzsäure abgeschirmt werden, so dass das detritische Signal in dieser Fraktion überwiegt. Beim Vollaufschluss werden mit einer Mischung aus den konzentrierten Säuren HCl, HNO₃ und HF (Abb. 2.11) solche Konglomerate dann in Lösung gebracht und führen dazu, dass das ϵ_{Nd} des Coatings das detritische Signal überwiegt. Eine weitere

mögliche Erklärung ist, dass die Bindung des Nd in den Mineralen des Detritus schwach ist. Das führt dazu, dass der überwiegende Anteil des detritischen Nd bereits beim *strong leaching* herausgelöst wird. Im verbleibenden detritischen Anteil ist dann die Nd-Konzentration niedrig. Die Kontamination mit Coating-Material scheint daher das Nd-Isotopenverhältnis zu bestimmen. Der tatsächliche Anteil der Coating-Kontamination des Detritus kann aufgrund der fehlenden Möglichkeit einer Quantifizierung mit den vorliegenden Daten im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht bestimmt werden. Um Massenbilanzen rechnen zu können, sind weitere Messdaten notwendig, wie die Nd- und Sr-Konzentration sowie die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopie, wie Gutjahr et al. (2007) gezeigt haben. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Messungen allerdings aufgrund fehlender Messtechnik in Heidelberg nicht durchgeführt werden. Trotz der verschiedenen Erklärungsansätze, bleibt daher das Ergebnis des Tests, in Hinblick auf die Eignung des *2h leachings* für die Extraktion des Tiefenwassersignals durch die fehlende Eindeutigkeit unbefriedigend. Um die Zuverlässigkeit der Methode zu verifizieren, wurden daher noch andere Beweise herangezogen.

Von Roberts et al. (2010) gibt es ϵ_{Nd} -Daten des Kerns GGC 6, der ebenfalls am Bermuda Rise liegt. Die Messungen zu diesen Daten wurden an ungeinigten Foraminiferen und an gereinigten Knochenresten von Fischen (*fish debris*) vorgenommen. Die Messungen umfassen den Zeitbereich von 0 bis 20 ka BP. Gutjahr und Lippold (2011) haben an ODP 1063 im Zeitbereich von 15 bis 30 ka BP ebenfalls ϵ_{Nd} gemessen und dabei das gleiche leach-Verfahren angewendet wie in dieser Arbeit. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung in der überlappenden Zeitspanne (15 bis 20 ka) (Gutjahr und Lippold, 2011).

Im hier vorgestellten Datensatz gibt es zwei Peaks mit extrem unradiogenen ϵ_{Nd} -Werten. Um zu testen, ob diese im Sediment bestimmten Isotopenverhältnisse vertrauenswürdig sind, wurde für drei Proben ϵ_{Nd} an ungeinigten Foraminiferen bestimmt (siehe Anhang A.3.2). Bei einer Probe war die Nd-Konzentration für ein aussagekräftiges Ergebnis zu gering. Die beiden anderen stimmen mit dem *2h leaching* hervorragend überein. Sowohl diese Übereinstimmung als auch diejenige zwischen den Daten von Roberts et al. (2010) und Gutjahr und Lippold (2011) beweisen, dass die Methode der sequentiellen Extraktion des ϵ_{Nd} -Signals aus dem Gesamtsediment am Bermuda Rise zu Ergebnissen führt, die dem Tiefenwassersignal entsprechen.

3

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Pa/Th- und ε_{Nd} -Profile von ODP 1063 vorgestellt. Sie umfassen den Zeitraum von 35 bis 143 ka bzw. 30 bis 146 ka und damit einen kompletten glazialen Zyklus. Frühere Studien haben bereits sowohl Pa/Th-Verhältnisse als auch ε_{Nd} im Zeitbereich 0 bis 35 ka (Lippold et al., 2009; McManus et al., 2004) bzw. 0 bis 30 ka (Gutjahr und Lippold, 2011; Roberts et al., 2010) am Bermuda Rise bestimmt. Da diese Daten für eine umfassende Betrachtung der Profile wichtig sind, werden sie hier ebenfalls gezeigt. Die Pa/Th-Daten von McManus et al. (2004) wurden an dem Sedimentkern OCE 326-GGC 5 (33° 42' N, 57° 35' W) gemessen, der keine 5 km von ODP 1063 (33° 41' N, 57° 37' W) entfernt liegt. Die ε_{Nd} -Daten von Roberts et al. (2010) wurden an dem benachbarten Kern OCE 326-GGC 6 (33° 41' N, 57° 35' W) bestimmt. Da diese Kerne in unmittelbarer Nähe zueinander liegen, kann davon ausgegangen werden, dass ihre Daten das gleiche Signal zeigen, was auch die übereinstimmenden Kurven der überlappenden Zeitbereiche zwischen 15 und 19 ka belegen (Fig. 3.1 und 3.4). Zusammen ergeben die Datensätze die längsten je gemessenen, zeitlich hochaufgelösten Records für die Proxies Pa/Th und ε_{Nd} . Anschließend folgen Vergleiche mit anderen Pa/Th- und ε_{Nd} -Datensätzen (Guihou et al., 2011, 2010; Gutjahr et al., 2010; Piotrowski et al., 2005) des Atlantiks.

3.1 Pa/Th-Profil

Die bereits vorhandenen Pa/Th-Daten des ODP 1063 vom Bermuda Rise wurden im Rahmen dieser Arbeit bis zur zeitlichen Grenze der Methode erweitert, die von der Halbwertszeit des ^{231}Pa limitiert ist. Der tatsächlich interpretierbare Bereich unterliegt darüber hinaus kernspezifischen Schwankungen, die in Abschnitt 2.1.5 beschrieben wurden. Beim vorliegenden Kern steigen die Fehler ab 134 ka von einem typischen Bereich um 20 % auf über 120 % bei 143 ka, was dazu führt, dass diese Datenpunkte keine eindeutigen Ergebnisse liefern (siehe Abschnitt 2.1.5). Sie können lediglich qualitativ die Tendenz des Kurvenverlaufs wiedergeben und werden daher in Abbildungen mit einer gestrichelten Linie dargestellt.

Der verlässliche Datensatz reicht von MIS 3 bis MIS 5.5 und umfasst damit das gesamte letzte Glazial, die Glacial Inception und das letzte Interglazial (Eem). In Abbildung 3.1 ist das komplette Profil des Bermuda Rise dargestellt, wobei sämtliche Daten die älter sind als 35 ka (und ein Replikat bei 29,3 ka) im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden. Um ein Gesamtbild des Kerns zeigen zu können, sind die Daten aus dem Holozän und dem LGM von McManus et al. (2004) und Lippold et al. (2009) ebenfalls abgebildet.

Das Profil ist bis 128 ka zeitlich hochaufgelöst (meistens < 1 ka), im älteren Bereich wurde die Zeitauflösung auf 3-6 ka reduziert. Die Verlässlichkeit der Daten wurde, insbesondere ab 100 ka mit einer Vielzahl an Replikaten belegt (siehe Abschnitt 2.1.4). Bei Vorliegen mehrerer Messungen, wurden in der hier dargestellten Kurve die fehlergewichteten Mittelwerte verwendet.

Innerhalb des letzten Interglazial-Glazial-Zyklus sind im Profil zwei Grundniveaus der AMOC zu erkennen. Während im gesamten MIS 5 die Pa/Th-Werte (0,050 - 0,062) der starken Tiefenwasserbildung im Holozän (McManus et al., 2004) entspricht (gelber horizontaler Balken in Fig. 3.1), erhöht sich das Pa/Th-Verhältnis beim Übergang zu MIS 4 (0,06 - 0,07), was auf eine Abschwächung der NADW-Bildung hindeutet, die sich bis ins LGM fortsetzt (Lippold et al., 2009). Der Übergang von LGM zum Holozän ist durch einen plötzlich einsetzenden (4 ka) verstärkten ^{231}Pa -Export gekennzeichnet, der das gesamte Holozän über anhält und sich in Pa/Th-Verhältnissen von 0,05-0,062 widerspiegelt (McManus et al., 2004).

Ob die starken Schwankungen des Pa/Th-Verhältnisses in MIS 6 auf ein Zirkulationssignal zurückzuführen sind oder ob die Werte von starkem Rauschen überprägt sind, lässt sich insbesondere unter Berücksichtigung der starken Unsicherheit der Ergebnisse in diesem Zeitbereich nicht abschließend klären. Der jüngste Datenpunkt von MIS 6 bei 134 ka weist allerdings auch innerhalb des Fehlers (27 %) erhöhte Pa/Th-Verhältnisse im Vergleich zum darauffolgenden Eem auf. Die Deglaciation zwischen MIS 6 und MIS 5.5 ist gekennzeichnet durch ein rapides Abfallen der Pa/Th-Werte, was zu den niedrigsten Pa/Th-

Verhältnissen des gesamten Profils gehört.

Die langfristigen Trends werden von kurzzeitigen Änderungen überlagert. Im untersuchten Zeitbereich befinden sich die Heinrich-Ereignisse 4 bis 6, die von Bond et al. (1993) und Hemming (2004) durch Korrelation an den grönländischen Eisbohrkern GISP2 auf 38 ka (H4), 45 ka (H5) und 60 ± 5 ka (H6) datiert wurden. Im Profil von ODP 1063 sind sowohl bei 38,9 ka als auch bei 60,8-62,6 ka deutliche Peaks vorhanden ($\text{Pa}/\text{Th} = 0,08$), die mit H4 und H6 in Zusammenhang gebracht werden können. Bei 44 ka ist das Pa/Th -Verhältnis in Übereinstimmung mit H5 ebenfalls auf 0,07 erhöht, ein deutlich abgegrenzter Peak ist hier allerdings nicht vorhanden, was eventuell auf eine zu geringe Zeitauflösung zurückzuführen ist. Drei weitere Peaks gibt es bei 72,7 ($\text{Pa}/\text{Th} = 0,073$), 90,5 ($\text{Pa}/\text{Th} = 0,078$) und 106,3 ka ($\text{Pa}/\text{Th} = 0,069$). Ob es sich dabei ebenfalls um Heinrich-Events handelt wird in Kapitel 4.2 diskutiert. Zwischen H6 und H5 erreicht die Zirkulation zwei kurze Maxima, die zeitlich mit den DO-Ereignissen 12 und 14 übereinstimmen. Die Profile von McManus et al. (2004) und Lippold et al. (2009) enthalten drei weitere Heinrich-Ereignisse (H1-H3) und das Younger Dryas Ereignis. Der nur schwach ausgeprägte Rückgang des ^{231}Pa -Exports während H3 (Lippold et al.,

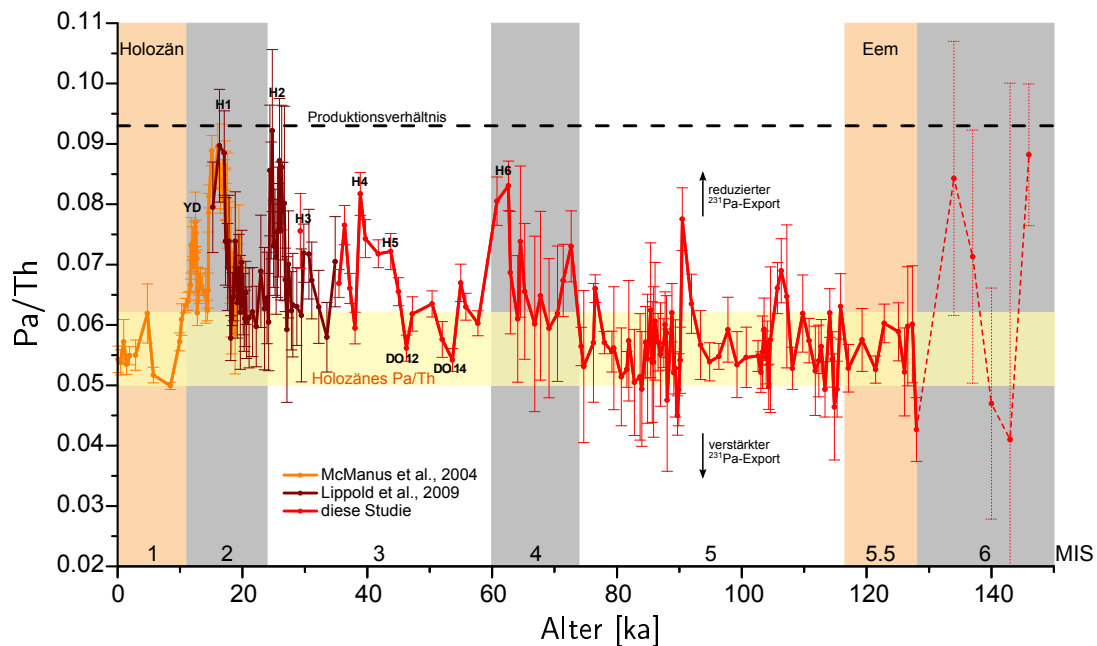


Abbildung 3.1.: Pa/Th-Datensatz vom Bermuda Rise. Die Marinen Isotopenstadien (MIS) sind durch wechselnde Hintergrundfarben markiert. Die Interglaziale sind in orange hervorgehoben. Der horizontale gelbe Balken gibt die Variation des Pa/Th im Holozän an. Das Produktionsverhältnis von Pa/Th bei 0,093 ist mit einer schwarz gestrichelten Linie dargestellt. Die Heinrich-Ereignisse sind mit H1-H6, das Younger Dryas-Event mit YD und die DO-Ereignisse mit DO 12 sowie DO 14 bezeichnet.

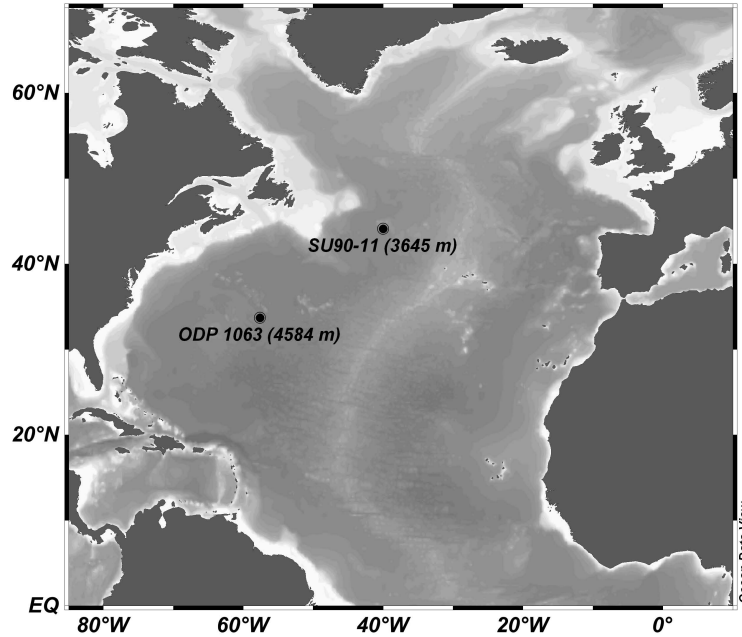


Abbildung 3.2.: Geographische Lage von SU 90-11 und ODP 1063 im westlichen Nordatlantik. Angabe der Wassertiefe in Klammer.

2009) wird durch ein Replikat dieser Studie bestätigt (Abb. 3.1). Im Gegensatz dazu erreicht die Kurve während H2 und H1 extrem hohe Pa/Th-Verhältnisse, die das Produktionsverhältnis innerhalb des Fehlers erreichen. Die Younger Dryas (YD) ist und mit Maximalwerten von 0,077 wieder etwas weniger stark ausgeprägt.

3.2 Pa/Th-Profile des Nordatlantiks im Vergleich

Die Anwendung der Pa/Th-Methode zur Rekonstruktion der Ozeanzirkulation zurück bis ins letzte Interglazial ist bisher noch wenig verbreitet. Die ersten zwei Profile, die vom Nordost- (MD 01-2446) und Nordwest-Atlantik (SU 90-11) stammen, wurden von Guihou et al. (2010) veröffentlicht. SU 90-11 liegt nördlich von ODP 1063 auf einem Tiefseeberg vor Neufundland (Abb. 3.2). Mit einer Wassertiefe von 3645 m liegt er knapp 1000 m flacher als ODP 1063 (Guihou et al., 2010). Damit befindet er sich ebenfalls in einer Tiefe, die sensitiv ist für Änderungen der Tiefenwasserzirkulation im Wechsel zwischen Interglazial und Glazial. Wie ODP 1063 liegt er weit entfernt von Kontinentalrändern und wird rezent von der Hauptader des NADW beeinflusst. Aufgrund der ähnlichen Voraussetzungen beider Kerne ist SU 90-11 sehr gut für vergleichende Analysen geeignet.

An SU 90-11 wurde das Pa/Th-Verhältnis im Zeitbereich von 60 bis 125 ka

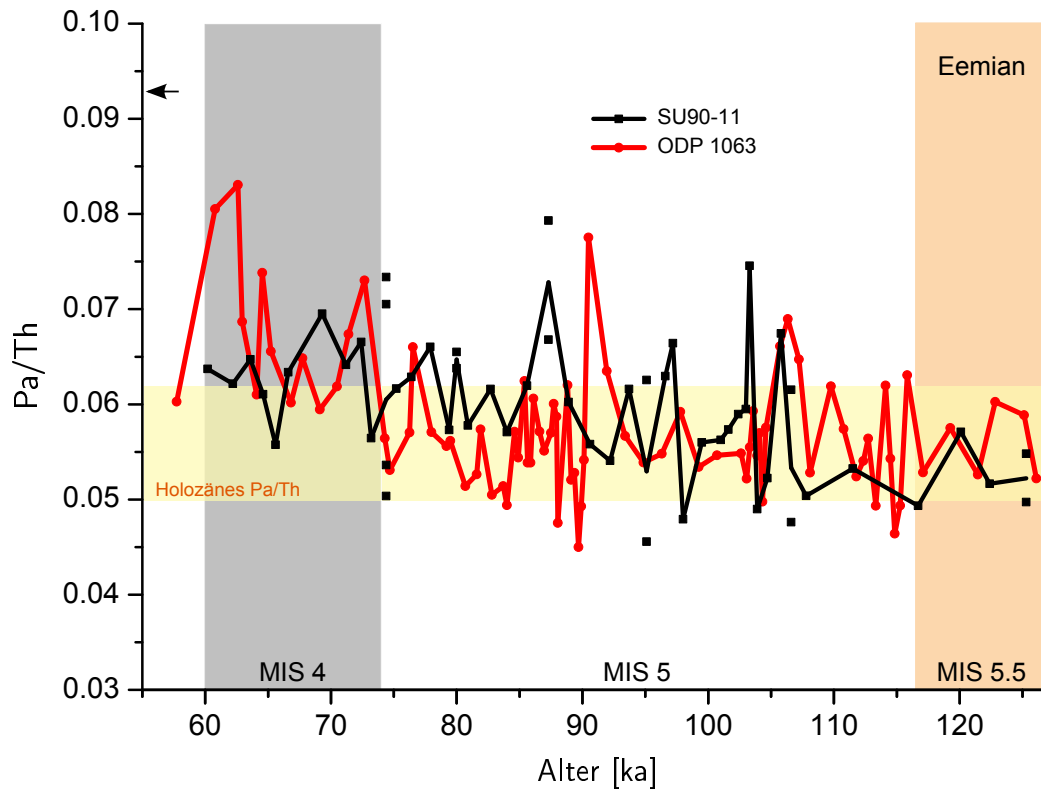


Abbildung 3.3.: Vergleich des Pa/Th-Profiles von ODP 1063 mit dem von SU 90-11 (Daten von Guihou et al. (2010)). Die einzelnen schwarzen Quadrate sind Replikate von SU 90-11. Der schwarze Pfeil markiert das Produktionsverhältnis von Pa/Th in der Wassersäule. Die Fehlerbalken wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

(MIS 4 - 5.5) bestimmt. Die Zeitauflösung des Datensatzes ist insgesamt etwas geringer als bei ODP 1063, ab 107 ka wird sie mit durchschnittlich 3,5 ka sehr grob (Abb. 3.3). Guihou et al. (2010) geben für ihren Kern einen Altersfehler von 2,7 ka an. Dieser relativ große Fehler ergibt sich aus dem indirekten Tuning der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten planktischer Foraminiferen (*Neogloboquadrina pachyderma* und *Globigerina buloides*) des Kerns an den $\delta^{18}\text{O}$ -Record von NGRIP. Im Vergleich dazu beträgt der Altersfehler von ODP 1063 nur etwa 0,5 ka (siehe auch Abschnitt 1.5).

In Abbildung 3.3 ist eine gute Übereinstimmung der beiden Kerne im älteren Zeitbereich (89 - 125 ka) zu erkennen. Während ODP 1063 noch das ganze MIS 5 hindurch eine starke NADW-Formation aufzeichnet und das Pa/Th-Signal erst an der Grenze zu MIS 4 sehr plötzlich auf eine abgeschwächte Tiefenwasserzirkulation umschaltet, ist im Profil von SU 90-11 bereits in MIS 5.2 der Beginn einer sukzessiven Schwächung des NADW sichtbar.

Beide Profile zeigen über die 65 ka andauernde Zeitspanne eine starke Variation des Pa/Th-Signals. Das Produktionsverhältnis wird jedoch nicht erreicht.

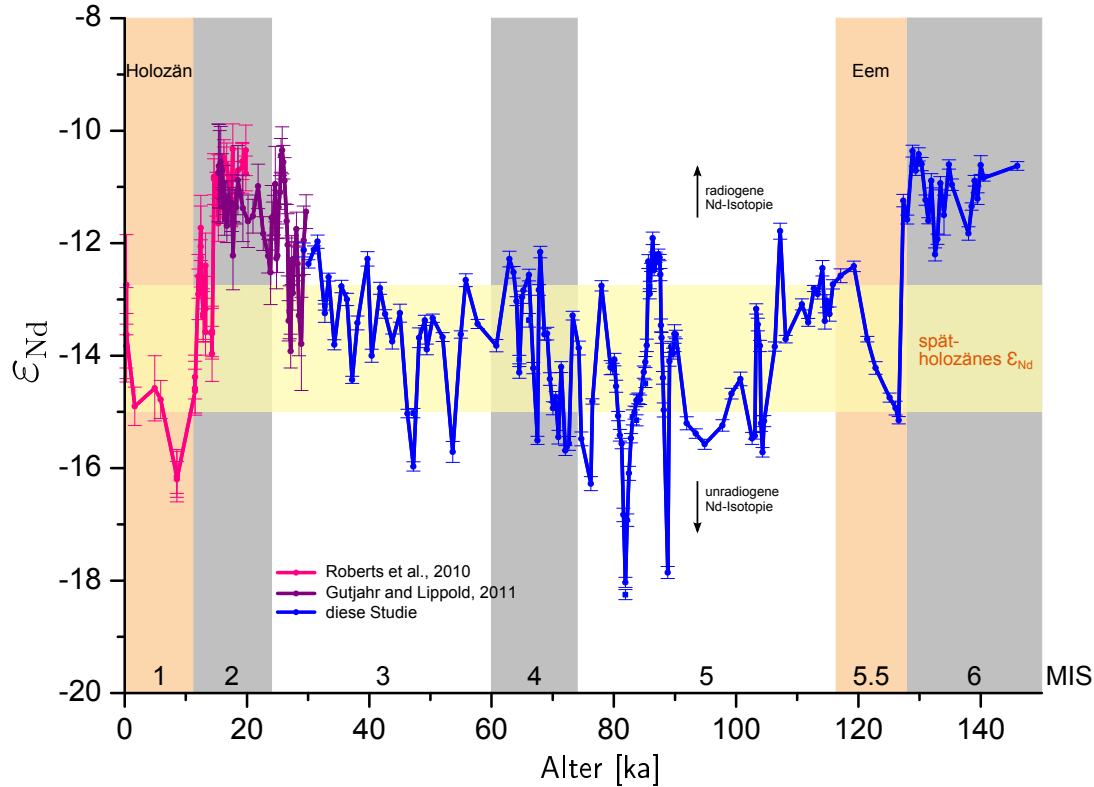


Abbildung 3.4.: ϵ_{Nd} -Datensatz vom Bermuda Rise. Die Marinen Isotopenstadien sind durch wechselnde Hintergrundfarben markiert. Die Interglaziale sind in orange hervorgehoben. Der horizontale gelbe Balken gibt die Variation des ϵ_{Nd} im späten Holozän an.

Peaks mit kurzzeitig erhöhten Pa/Th-Verhältnissen deuten allerdings darauf hin, dass der Export von ^{231}Pa mehrmals für wenige 1000 Jahre reduziert ist. Es fällt auf, dass diese Peaks zwar in beiden Profilen vorhanden sind, aber nur selten zeitlich übereinstimmen. Es ist anzunehmen, dass dies auf die Ungenauigkeiten der Altersmodelle zurückzuführen ist.

3.3 ϵ_{Nd} -Profil

In dieser Arbeit wurden an 149 Sedimentproben Nd-Isotopenverhältnisse mit einer hohen Zeitauflösung von durchschnittlich 0,8 ka bestimmt. Über den Datensatz verteilt wurden 9 Proben reproduziert, die alle mit Abweichungen von weniger als 1ϵ eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen. Das ϵ_{Nd} -Profil erstreckt sich über einen kompletten glazialen Zyklus. Damit werden die bereits existierenden ϵ_{Nd} -Profile des Bermuda Rise (Gutjahr und Lippold (2011); Roberts et al. (2010)) um 116 ka erweitert (Abb. 3.4).

Der Datensatz ist durch eine starke Variation der Nd-Isotopie charakterisiert.

Das PGM, dessen ϵ_{Nd} -Werte von -10,4 bis -12,2 den Einfluss radiogener Wassermassen implizieren wird durch einen abrupten Abfall um 4 ϵ -Einheiten innerhalb von weniger als 1ka beendet. Im Eem steigen die Werte wieder auf ein ϵ_{Nd} von -12,4 an. Die Glacial Inception und das folgende Glazial bis MIS 3 sind durch unradiogene Nd-Isotopenverhältnisse gekennzeichnet. Ab 32ka verändert sich die ϵ_{Nd} -Signatur sukzessive in Richtung radiogenerer Zusammensetzung und erreicht schließlich mit Werten von -10,3 bis -12,5 in MIS 2 sein Maximum (Gutjahr und Lippold, 2011; Roberts et al., 2010). Der Übergang vom LGM ins Holozän ($\epsilon_{\text{Nd}} = -12,7$ bis -16,2) ist ebenso rapide wie der vom PGM ins Eem. Allerdings gibt es zwei wesentliche Unterschiede:

- (1) Während die Termination II den direkten Übergang zwischen PGM und Eem bildet, wird der Übergang vom LGM ins Holozän von dem kurzen Kälteereignis YD mit einem erneuten Anstieg der ϵ_{Nd} -Werte unterbrochen.
- (2) Im beginnenden Holozän ist die ϵ_{Nd} -Signatur zunächst extrem unradiogen (-16,2) bevor sie Werte zwischen -12,7 und -14,9 annimmt (Abb. 3.4). Quantitativ existiert ein solcher *overshoot* im Eem nicht.

Der generelle Kurventrend wird von abrupten, kurzzeitigen und teilweise starken Änderungen der Nd-Isotopenverhältnisse überprägt. Sie sind insbesondere durch eine relativ zum entsprechenden Zeitabschnitt plötzliche Änderung in Richtung unradiogenerer Nd-Isotopie gekennzeichnet. Die Dauer der Ereignisse variiert zwischen 2 und 7ka, die Amplituden unterscheiden sich mit 2 bis 6 ϵ -Einheiten erheblich. Zeitlich können diese Ereignisse durch Korrelation an die $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve des Eisbohrkerns NGRIP den Dansgaard-Oeschger-Ereignissen 8, 12, 14, 18, 19, 20, 21, 22 und 23 zugeordnet werden (Abb. 3.4). Im ϵ_{Nd} -Profil fallen zwei Ereignisse mit extrem unradiogener Isotopenzusammensetzung auf (Abb. 3.4). Sie sind aufgrund der besonders vielen Daten in diesem Bereich zeitlich hochaufgelöst. Beide befinden sich in MIS 5 bei 78-86ka und 87-90ka, was den DO-Ereignissen 21 (78-85ka) und 22 (88-90ka) entspricht. Sie erreichen ϵ_{Nd} -Werte von -18,0 bzw. -17,9 und sind damit mehr als 4 ϵ -Einheiten unradiogener als das rezente NADW. Um auszuschließen, dass methodische Fehler diese extrem unradiogenen Nd-Isotopenverhältnisse hervorrufen, wurden aus beiden Proben Foraminiferen gepickt und an ihnen die ϵ_{Nd} -Signatur gemessen. Da die ϵ_{Nd} -Werte im Sediment und in den Foraminiferen eine gute Übereinstimmung zeigen, ist davon auszugehen, dass sie der Nd-Isotopenzusammensetzung des Wassers entsprechen (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

3.4 ϵ_{Nd} -Profile des Atlantiks im Vergleich

Die Rekonstruktion von Wassermassen mithilfe der Nd-Isotopie ist in der Paläozeanographie seit einigen Jahren etabliert, und wurde in zahlreichen Studien angewendet (z.B. Gutjahr et al., 2008, 2007; Pahnke et al., 2008; Piotrowski et al., 2012, 2004; Roberts et al., 2010; Robinson und van de Flierdt, 2009; van de Flierdt et al., 2006; Xie et al., 2012). Der Fokus dieser Arbeiten liegt jedoch auf den Zeitbereichen Holozän und LGM. Datensätze die hochaufgelöst das letzte Glazial zwischen MIS 5 und MIS 3 rekonstruieren sind rar. Studien, in denen Nd-Isotopenverhältnisse von MIS 6 und MIS 5.5 in zeitlich hoher Auflösung bestimmt werden fehlen bisher völlig.

Der bisher umfassendste Datensatz, der den Zeitbereich 94-20 ka (MIS 5.1-2) abdeckt, wurde von Piotrowski et al. (2005) veröffentlicht. Sie untersuchten den Sedimentbohrkern RC 11-83, der vom Cape Basin im Südostatlantik aus einer Wassertiefe von 4718 m stammt (Abb. 3.5). Aufgrund der hohen Sedimentationsraten dieses Kerns konnten Piotrowski et al. (2005) die Nd-Isotopie in einer hohen Zeitauflösung von weniger als 1 ka bestimmen. In einer zweiten Studie bestimmten Gutjahr et al. (2010) Nd-Isotopenverhältnisse von ODP 1060, wobei sie einen nur 10 ka umfassenden Zeitbereich innerhalb von MIS 3 (45-35 ka) hochaufgelöst untersuchten. Der Kern befindet sich im westlichen Nordatlantik (Blake Ridge) in 3481 m Wassertiefe (Abb. 3.5). Ein drittes Profil, bei dem es eine zeitlich Überschneidung zu dem Datensatz dieser Arbeit gibt, wurde von Crocket et al. (2011) veröffentlicht. Sie bestimmten die Nd-Isotopie an ODP 980 im Zeitbereich von 42-2 ka. Dieser Kern liegt in der Rockall Trough im subpolaren Nordatlantik in einer Tiefe von 2168 m (Crocket et al., 2011). Für Vergleiche mit den Nd-Isotopenverhältnissen von ODP 1063 eignet sich die Lokation allerdings nicht, da hier vorwiegend regionale Änderungen des Wyville-Thompson Ridge Overflow Water detektiert werden (Crocket et al., 2011).

Auch ein Vergleich mit RC 11-83 ist schwierig, da er aufgrund seine Position im Südatlantik deutlich vom Pazifik beeinflusst ist. Da Piotrowski et al. (2005) mit diesem Kern jedoch das erste hochaufgelöste ϵ_{Nd} -Profil des letzten Glazials vorstellten und vergleichbare Datensätze bis heute fehlen, werden RC 11-83 und ODP 1063 im folgenden in Relation zueinander gesetzt.

Im Tiefseekern RC 11-83 des Südostatlantiks, variieren die ϵ_{Nd} -Werte zwischen -6,1 und -8,9 (Abb. 3.6). Damit weist RC 11-83 zwei wesentliche Unterschiede zu dem Profil von ODP 1063 auf. Zum einen sind die Daten um 5-10 ϵ -Einheiten deutlich radiogener, zum anderen ist die Variabilität mit knapp 3 ϵ -Einheiten erheblich geringer (ODP 1063: $\sim 6 \epsilon$). Ursächlich für die hohen ϵ_{Nd} -Werte ist der Einfluss von überwiegend pazifischen Wassermassen mit radiogener Nd-Isotopenzusammensetzung. Auch die geringe Variation des Pro-

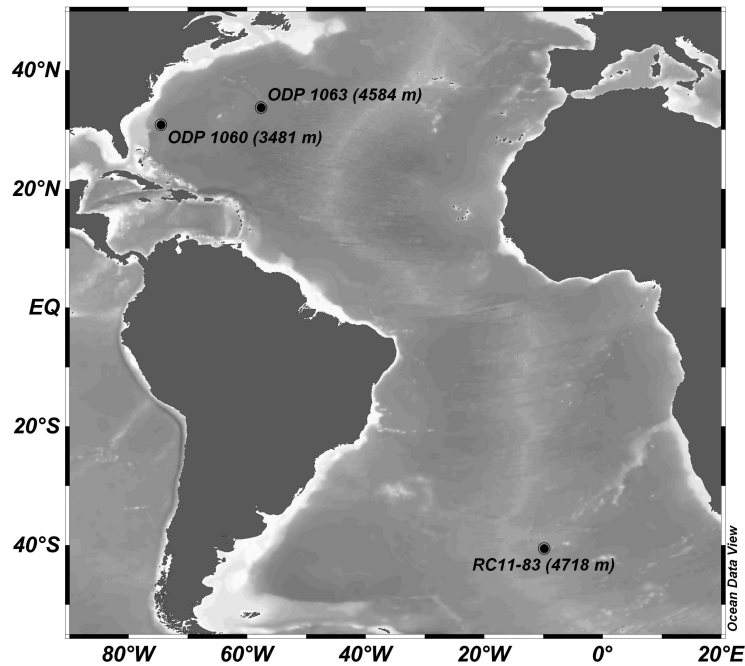


Abbildung 3.5.: Geographische Lage von RC11-83 im Südatlantik sowie ODP1060 und ODP1063 im subtropischen Nordwestatlantik. Angabe der Wassertiefe in Klammern.

fil lässt sich auf das generell niedrige Verhältnis von nördlichen zu südlichen Wassermassen zurückführen. Ganz anders stellt sich die Situation am Bermuda Rise dar. Aufgrund seiner Position ist er insgesamt viel stärker von nördlichen Wassermassen (Northern Sourced Water, NSW) und deren über die Zeit wechselnde Zusammensetzung beeinflusst. Auch südliche Wassermassen (Southern Sourced Water, SSW) erreichen temporär den Bermuda Rise und erhöhen dort das Nd-Isotopenverhältnis. Insgesamt bleiben die Wassermassen hier aber aufgrund Mischung mit NSW unradiogener. Diese sehr unterschiedlichen Einflüsse führen dazu, dass es am Bermuda Rise im Gegensatz zur Lokation am Cape Basin möglich ist mit der Nd-Isotopenzusammensetzung erhebliche Schwankungen sowohl auf langen als auch auf kurzen Zeitskalen zu bestimmen.

Im Gegensatz zu RC11-83 erscheint ODP1060 aufgrund seiner geographischen Lage gut geeignet für einen Vergleich mit ODP1063. In Abbildung 3.6 ist aber deutlich zu erkennen, dass die Profile zueinander versetzt sind. Die Nd-Isotopenverhältnisse von ODP1060 sind mit 2 bis 3 ϵ -Einheiten erheblich höher als bei ODP1063. Ob dies auf eine stärkere Beeinflussung von SSW in dem Zeitbereich von 45-35 ka zurückzuführen ist, wie es Gutjahr et al. (2010) vorschlagen, lässt sich aufgrund der fehlenden Einordnung in den Kontext eines zeitlich längeren Profils nicht nachvollziehen. Obwohl der Datensatz

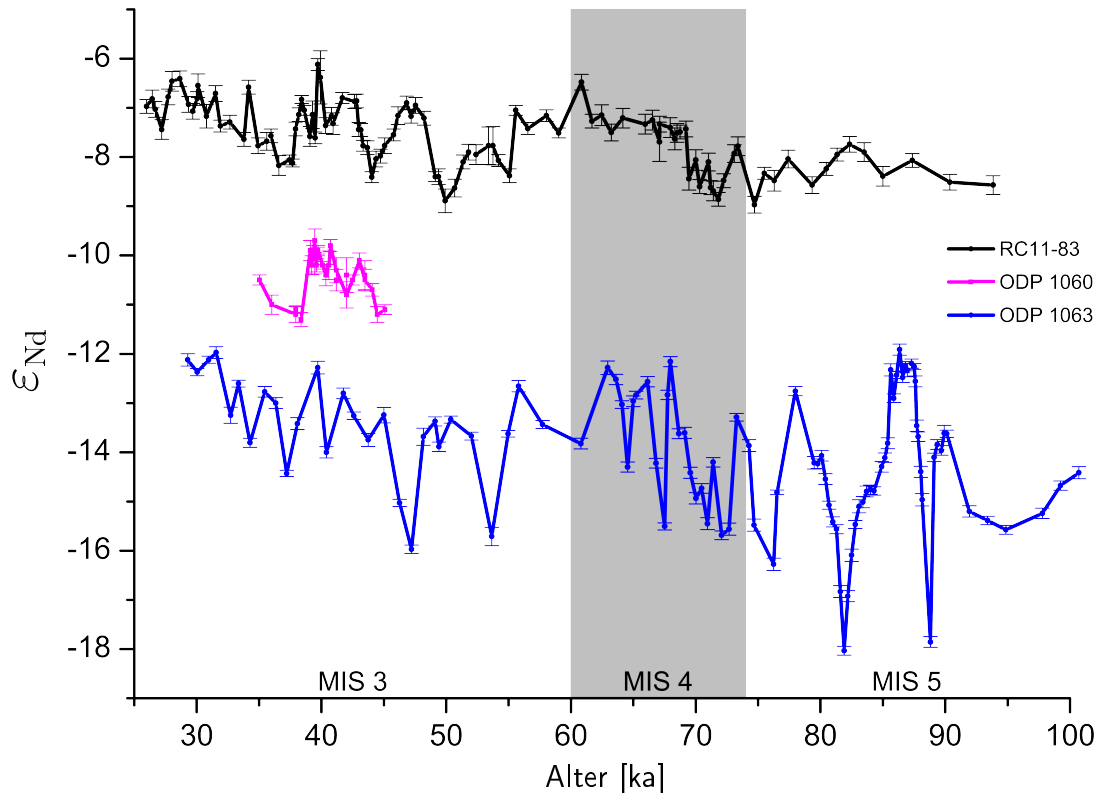


Abbildung 3.6.: Vergleich der ϵ_{Nd} -Profile von RC11-83 vom Cape Basin (Piotrowski et al., 2005) und ODP 1060 vom Blake Ridge (Gutjahr et al., 2010) mit ODP 1063 vom Bermuda Rise.

das Heinrich-Ereignis 4 bei etwa 38 ka (Hemming, 2004) einschließt, was eine kurzzeitige Dominanz von SSW erklären könnte, bleiben offene Fragen. So erscheint es nicht schlüssig, dass die ϵ_{Nd} -Signaturen mit Werten von -9,7 bis -11,3 über die gesamte Zeitspanne von 10 ka mit nur leichten Variationen von 1,6 ϵ -Einheiten extrem radiogen bleiben. Ähnlich hohe Werte im subtropischen Nordatlantik sind nur aus dem LGM bekannt (Gutjahr et al., 2008; Gutjahr und Lippold, 2011).

Der Kern ODP 1060 liegt am Blake Ridge (Abb. 3.5) direkt unterhalb des nordamerikanischen Schelfs. Untersuchungen von Lacan und Jeandel (2005b) zeigen, dass bei geringer Distanz zu Kontinenten durch Austauschprozesse eine Kontamination des Nd-Isotopenverhältnisses des Seewassers mit kontinentaler Signatur nicht auszuschließen ist. Die Wassermassen des Blake Ridge werden durch Suspensionsströme vom nordamerikanischen Kontinentallhang und Schelf und damit von der dort vorherrschenden radiogenen ϵ_{Nd} -Signatur beeinflusst (Gutjahr et al., 2008, und Zitate darin). Gutjahr et al. (2008) sehen darin die Ursache für eine Kontamination des Tiefenwassersignals, allerdings nur oberhalb von 3200 m Wassertiefe. Obwohl ODP 1060 mit 3481 m

etwas tiefer liegt, scheint der Eintrag von resuspendierten Sedimentpartikeln als Ursache für die radiogene Nd-Isotopie zwischen 45 und 35 ka jedoch sehr wahrscheinlich. Es muss also davon ausgegangen werden, dass das ϵ_{Nd} -Signal von ODP 1060 regional beeinflusst ist, weshalb derzeit eine vergleichende Analyse mit der Nd-Isotopie von ODP 1063 nicht möglich ist.

Um eindeutige Aussagen treffen zu können, sollten allerdings Replikate des Blake Ridge Records im Heidelberger Labor chemisch aufbereitet werden. Damit ließe sich feststellen ob der Versatz zwischen ODP 1060 und ODP 1063 reproduziert wird oder ob Unterschiede bei der chemischen Aufbereitung Ursache für die radiogenere Nd-Isotopie von ODP 1060 ist.

4

Diskussion

Die in Kapitel 3 vorgestellten Datensätze des Bermuda Rise werden im folgenden in Bezug auf zeitliche Änderungen der AMOC diskutiert. Ziel ist es mithilfe der Kombination der beiden Proxys Pa/Th und ε_{Nd} das Verständnis der atlantischen Zirkulationsmuster im Wechsel zwischen Glazial und Inter-glazial zu verbessern.

In Abschnitt 4.1 werden die Übergänge zwischen den Zeitabschnitten PGM–Eem und LGM–Holozän verglichen. Anschließend wird in Abschnitt 4.2 die langfristige Entwicklung der AMOC über den Zeitraum der letzten 150 ka diskutiert. Um alle Zirkulationsmuster beschreiben zu können, die die Daten dieser Arbeit zeigen, werden die drei von Rahmstorf (2002) beschriebenen Modi um einen weiteren Zirkulationsmodus ergänzt (Abschnitt 4.2.1).

Der langfristige Trend beider Kurven wird immer wieder von kurzen Ereignissen mit großer Amplitude unterbrochen. Diese Heinrich- und Dansgaard-Oeschger-Ereignisse werden in Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3 diskutiert. Abschließend werden in Abschnitt 4.3 die Daten des Bermuda Rise in den Kontext anderer Größen, wie dem Nährstoffproxy $\delta^{13}\text{C}$ (Lisiecki et al., 2008) und dem relativen Meeresspiegel (relative sea level, RSL) (Waelbroeck et al., 2002) gestellt, um ein umfassendes Bild der atlantischen Zirkulation im untersuchten Zeitraum zu erhalten.

4.1 Vergleich zwischen den Übergängen PGM–Eem und LGM–Holozän

Wie von Milanković (1941) beschrieben, stehen die Wechsel zwischen Kalt- und Warmphasen in Zusammenhang mit der Variation der Erdbahnparameter und treten daher periodisch auf. Basierend auf den ε_{Nd} - und Pa/Th-Datensätzen die bereits vom Bermuda Rise für das Holozän und LGM existieren (Gutjahr und Lippold, 2011; Lippold et al., 2009; McManus et al., 2004; Roberts et al., 2010) konnte im Rahmen dieser Arbeit das Profil bis zum vorletzten glazialen Maximum (PGM) erweitert werden. Dadurch wurde von einer Lokation ein Profil geschaffen, das mehr als einen Milanković-Zyklus umfasst. So beinhaltet es sowohl das letzte als auch das vorletzte glaziale Maximum, beide Deglacials (T-I und T-II) sowie die beiden Interglaziale Holozän und Eem. Im folgenden Abschnitt sollen diese wiederkehrenden Phasen verglichen und ihre Übereinstimmungen und Unterschiede diskutiert werden.

Die gute Übereinstimmung beider Proxys zwischen den Zeitabschnitten PGM–Eem und LGM–Holozän zeigt Abbildung 4.1. Anhand der hohen Nd-Isotopenverhältnisse ist zu erkennen, dass in beiden glazialen Maxima der tiefe NW-Atlantik in gleicher Ausprägung von AABW beeinflusst ist (Abb. 4.1 a). Ursache hierfür ist eine reduzierte Tiefenwasserbildung im Norden (Rahmstorf, 2002). Die zeitlich darauf folgenden Deglacials sind beide durch eine rapide Änderung der Wassermassen gekennzeichnet. Innerhalb von weniger als 1 ka setzt die Bildung von Tiefenwasser in den polaren Absinkregionen ein. In den Interglazialen Eem und Holozän bestehen die Wassermassen des tiefen Nordatlantiks aus NADW.

Obwohl die Zeitauflösung ab 128 ka geringer ist, zeigt auch der Vergleich der Pa/Th-Verhältnisse übereinstimmende Zirkulationsmuster in beiden Zeitabschnitten (Abb. 4.1 b). Während den glazialen Maxima ist die Zirkulation abgeschwächt. Im Gegensatz dazu weisen die Interglaziale eine starke Tiefenwasserzirkulation auf.

Es gibt allerdings auch Unterschiede zwischen den beiden letzten Deglacials und Interglazialen. So ist der Beginn des Holozäns durch einen Peak zu extrem unradiogenen ε_{Nd} -Werten von -16,2 bei 8,5 ka gekennzeichnet. Erst ab 5,9 ka ändert sich diese Zusammensetzung zu den radiogeneren Nd-Isotopenverhältnissen (-14,9 bis -12,7) des späten Holozäns (Roberts et al., 2010). Einen so starken *overshoot* gibt es zu Beginn des Eems nicht. Zwar sind die Nd-Isotopenverhältnisse direkt nach T-II ebenfalls geringer als gegen Ende des Eems, sie liegen mit -15,1 aber innerhalb des Bereichs der spätholozänen Werte (Abb. 4.1 a). Eine mögliche Ursache für die radiogenere Nd-Isotopie ist eine für das Eem angenommene verzögerte Bildung von Tiefenwasser in der

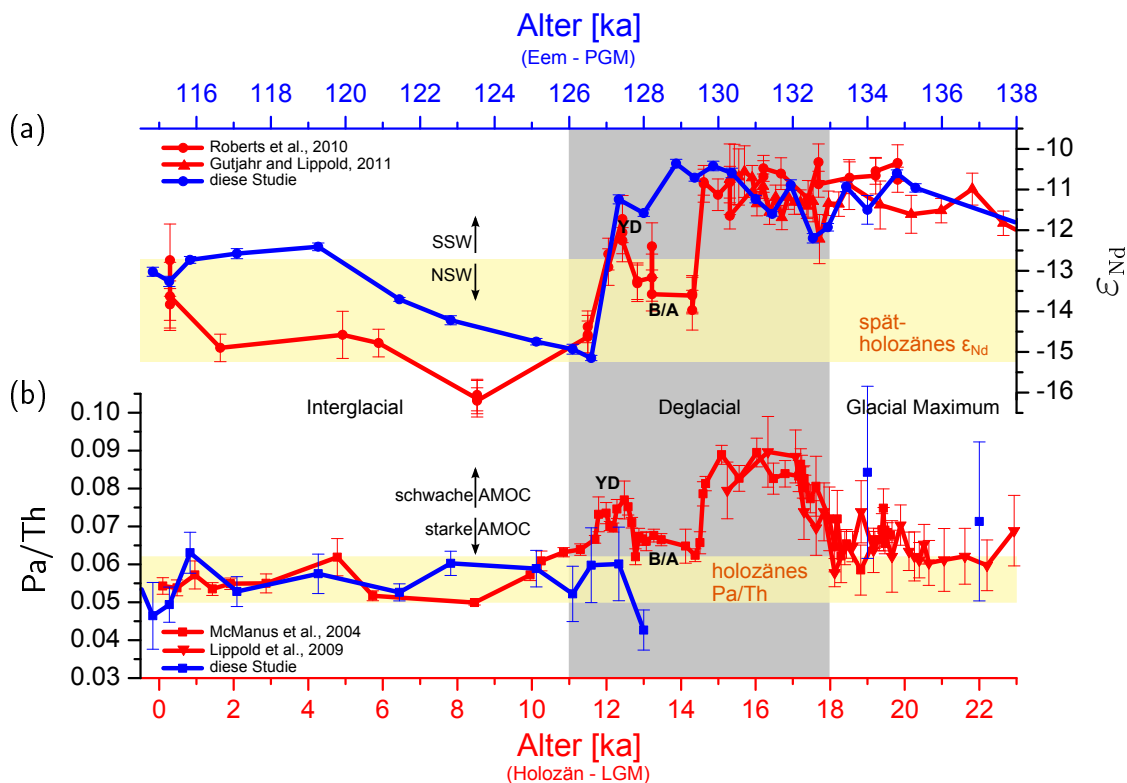


Abbildung 4.1.: Vergleich der Zeitspannen LGM–Holozän (rote Kurven und rote x-Achse unten) und PGM–Eem (blaue Kurven und blaue x-Achse oben). SSW: Southern Sourced Water; NSW: Northern Sourced Water; YD: Younger Dryas; B/A: Bølling Allerød.

Labradorsee. Diese Verzögerung wird durch das Abschmelzen des grönländischen Eisschildes ausgelöst, wodurch kontinuierlich Frischwasser mit geringer Dichte in die Labradorsee eingetragen wird (Rasmussen et al., 2003). Evans et al. (2007) nehmen daher an, dass im Eem der Einfluss von LSW im Nordatlantik schwächer ist, was eine vergleichbar unradiogene ϵ_{Nd} -Signatur wie im Holozän verhindert.

Es ist noch ein weiterer Unterschied in Abbildung 4.1 deutlich erkennbar. Beide Proxys sind für Änderungen der Zirkulation während der Bølling Allerød Warmphase (14,5-12,8 ka) und dem darauffolgenden Younger Dryas Kältereignis (12,8-11,7 ka) direkt vor dem Beginn des Holozäns sensitiv. Vor dem Eem gibt es jedoch keinen Hinweis auf einen vergleichbaren kurzzeitigen Rückfall zu glazialen Bedingungen. Auch der rapidere Übergang ins Eem (Abb. 4.1a) weist auf Abweichungen im Verlauf von T-II und T-I hin. Eine mögliche Ursache hierfür ist das unterschiedliche Timing von T-I und T-II in Bezug auf die Variationen der Sonneneinstrahlung (Carlson, 2008). Die Laurentische Eismasse (Laurentide Ice Sheet, LIS) war während T-II bereits

vor der maximalen borealen Sommer-Sonneneinstrahlung stark reduziert. Ein vergleichbar reduziertes LIS wurde während T-I erst etwa 2 ka nach der maximalen borealen Sommer-Sonneneinstrahlung erreicht. Entsprechend dieses schnelleren LIS-Rückzugs während T-II war der Schmelzwasser-Eintrag in den Nordatlantik mit 0,19 Sv bei T-II stärker als bei T-I mit 0,05-0,08 Sv, wie Abschätzungen von Carlson (2008) ergaben. Gleichzeitig zeigen Modelldaten, dass ein Frischwassereintrag von mindestens 0,1 Sv die Stärke der AMOC deutlich reduziert (Stouffer et al., 2006). Der starke Schmelzwasser-Eintrag während T-II führte demnach dazu, dass die bereits geschwächte AMOC des PGM bis kurz vor Ende der Deglaciation unterdrückt blieb und sich dann ab 129 ka abrupt verstärkte (Carlson, 2008). Dieses Szenario wird von den ϵ_{Nd} -Daten des Bermuda Rise unterstützt. Sie zeigen, dass erst zu Beginn des Eems nördliche Wassermassen den tiefen Nordatlantik dominieren (Abb. 4.1 a). Auch eine Verstärkung der AMOC ist in den Pa/Th-Daten zu erkennen, allerdings erst ab 128 ka (Abb. 4.1 b). Möglicherweise ist die Differenz von 1 ka zu den Angaben von Carlson (2008) jedoch auf die geringe Zeitauflösung der Daten in diesem Bereich zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu führte die stärkere solare Einstrahlung bei gleichzeitig langsamerem Abschmelzen des LIS gegen Ende des LGM zu einer Verstärkung der AMOC, was die Bølling Allerød-Warmphase auslöste. Der weiter fortschreitende Rückzug des LIS führte allerdings dazu, dass plötzlich große Mengen kontinentalen Süßwassers aus dem Lake Agassiz (Broecker et al., 1989) entweder über den Arktischen Ozean oder direkt in den Nordatlantik gelangten (Teller, 2013), was die AMOC erneut abschwächte und das YD Cold Event auslöste. Es ist anzunehmen, dass es auch bei T-II einen vergleichbaren Süßwasser-Eintrag vom nordamerikanischen Kontinent gab. Dieser hatte jedoch keinen Einfluss auf die atlantische Zirkulation, da die AMOC zu diesem Zeitpunkt ohnehin noch unterdrückt war (Carlson, 2008).

4.2 Atlantische Zirkulation der letzten 150 000 Jahre

4.2.1 Langfristige Trends der AMOC

Im Pa/Th-Verhältnis endet das PGM mit einer stark reduzierten NADW-Bildung bei 134 ka (Abb 4.2 a)¹. Möglicherweise handelt es sich dabei um das Heinrich-Ereignis H11. Während ältere Studien (Hemming, 2004; McManus et al., 1998) für H11 ein Alter von etwa 130 ka angeben, messen Irvah

¹Die älteren Pa/Th-Daten aus MIS 6 werden hier nicht diskutiert, da es momentan aufgrund der großen Unsicherheit der Daten in diesem Zeitbereich nicht möglich ist zu klären, ob es sich dabei um ein Zirkulationssignal handelt. Der jüngste Datenpunkt von MIS 6 bei 134 ka kann unter Berücksichtigung des Fehlers von 27% in die Diskussion mit einbezogen werden.

et al. (2012) an einem Sedimentkern südlich von Grönland zwischen 133,4 und 130,8 ka eine hohe IRD-Konzentration von 98-99,5 %. Trotz der geringen Zeitauflösung und des großen Fehlers erscheint es daher möglich, dass das erhöhte Pa/Th ein stark abgeschwächtes GNAIW während eines spätglazialen Heinrich-Ereignis anzeigt. Der Übergang zum Eem (MIS 5.5), dessen Oberflächentemperaturen im Vergleich zu heute global etwa 2 °C wärmer und der Meeresspiegel 4(±2) m höher angenommen werden (Rohling et al., 2008), ist durch eine rapide Verstärkung der nordatlantischen Tiefenwasserzirkulation gekennzeichnet, so dass der Bermuda Rise während des Interglazials von NADW beeinflusst ist (Abb. 4.2).

Die Glacial Inception, die bei 116 ka das Eem beendet, ist durch ein fortschreitendes Wachstum der Eismassen im Norden gekennzeichnet, verursacht durch die Reduzierung der Sonneneinstrahlung auf der Erde (Ruddiman und McIntyre, 1979). Die Ergebnisse früherer Studien über die Reaktion der AMOC auf die Glacial Inception zeigen ein geteiltes Bild. Einige Studien schlagen eine rapide Schwächung der AMOC an der Grenze zwischen MIS 5.5 und MIS 5.4 vor (Adkins et al., 1997; Cortijo et al., 1999; Khodri et al., 2001). Im Gegensatz dazu zeigen andere Studien (Guihou et al., 2010; McManus et al., 2002; Ruddiman und McIntyre, 1979), dass der beginnende Rückgang der Sonneneinstrahlung zunächst keinen Einfluss auf die AMOC hat. Stattdessen verursacht der Feuchtetransport von niedrigen zu hohen Breitengraden den Beginn des Eismassenwachstums im Norden. Auch die Pa/Th-Daten des Bermuda Rise zeigen, dass trotz des bei MIS 5.4 einsetzenden Wachstums der Eismassen, die AMOC das ganze MIS 5 hindurch eine Aktivität ähnlich dem Interglazial aufweist (gelber Balken in Abb. 4.2 a). Das wird von den unradiogenen Nd-Isotopenverhältnissen in MIS 5 bestätigt. Mit einem mittleren Wert von -14 liegen sie im Bereich der rezenten ε_{Nd} -Signatur (gelber Balken in Abb. 4.2 b). Damit zeigen die beiden Proxys übereinstimmend, dass auch nach Ende des Eems noch das gesamte MIS 5 hindurch eine tiefe Ventilation des Nordatlantiks zu einer starken NADW-Bildung führte.

Zu Beginn von MIS 4 wechselt die AMOC innerhalb von nur 1,6 ka von einer starken NADW-Bildung zu einer spätglazialen reduzierten Tiefenwasserzirkulation, was sich im Pa/Th-Verhältnis durch einen Anstieg der Grundniveaus von 0,05 auf 0,06 darstellt. Bis zum LGM bleibt diese geschwächte atlantische Zirkulation bestehen.

Der Einfluss von NADW am Bermuda Rise bleibt jedoch noch bis ins MIS 3 bestehen, was anhand des ε_{Nd} mit Werten <-12 zu erkennen ist. Erst ab 32 ka werden die Nd-Isotopenverhältnisse radiogener und erreichen schließlich bei 26 ka maximale Werte von -10,4 (Gutjahr und Lippold, 2011) (Abb. 4.2 b). Während sich bei den Übergängen in die Interglaziale ein rapider Wechsel der Wassermassen von AABW zu NADW vollzieht, reagiert der Nordatlantik auf die zunehmende Vereisung mit einer graduellen Änderung der Wassermassenverteilung. Zunächst bleibt das NADW im tiefen Nordatlantik dominierend.

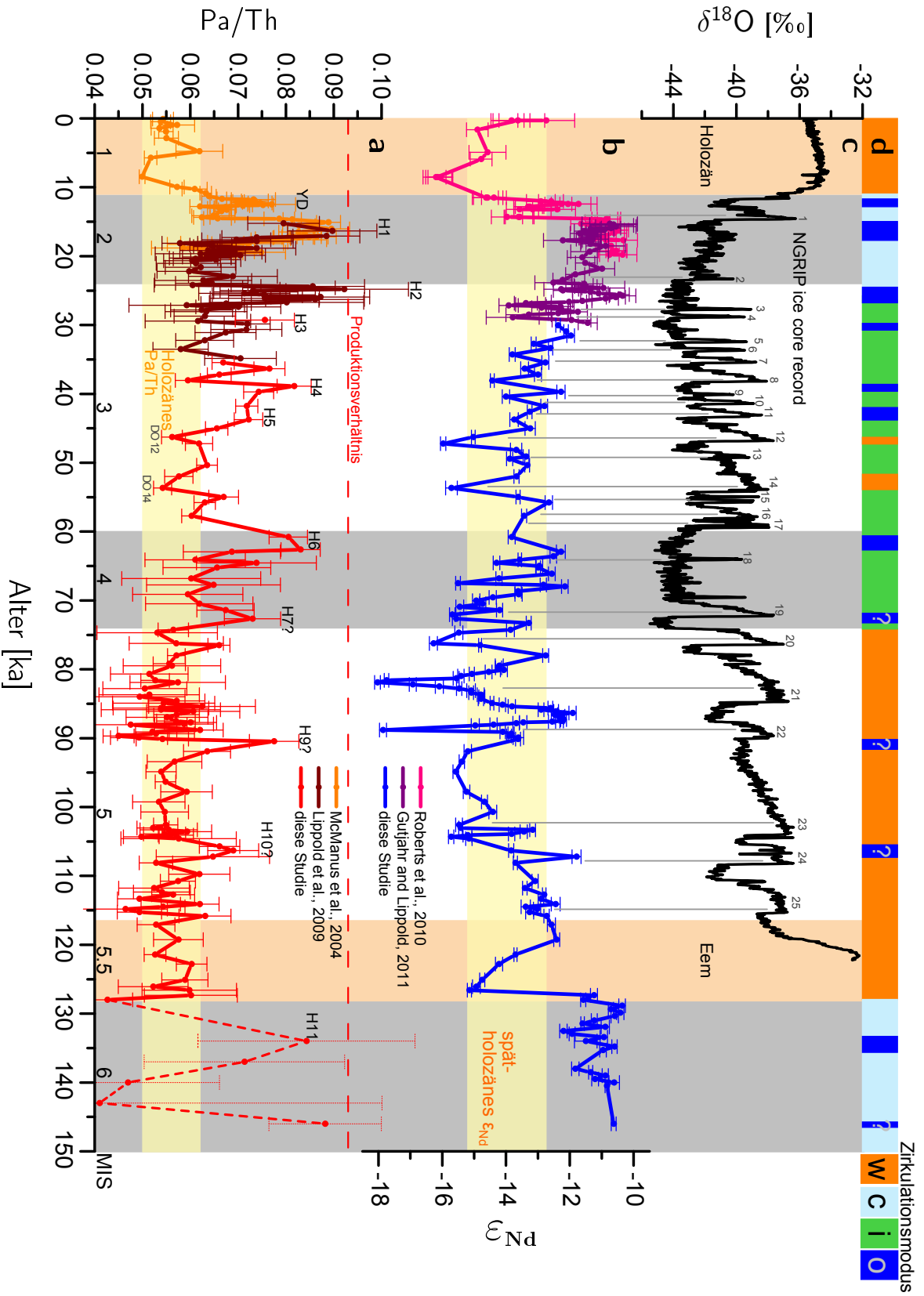


Abbildung 4.2.: Pa/Th- und ϵ_{Nd_t} -Profil zusammen mit dem Profil vom Eisbohrkern NGRIP des letzten glazialen Zyklus. (a) Pa/Th-Profil: Der horizontale gelbe Balken gibt die Variation des Pa/Th im Holozän an. Die Heinrich-Events sind mit YD und H1-H11, die DO-Ereignisse mit DO12 und DO14 gekennzeichnet. (b) ϵ_{Nd_t} -Profil: Der horizontale gelbe Balken gibt die Variation des ϵ_{Nd_t} im späten Holozän an, die grauen vertikalen Linien geben die Position der DO-Ereignisse in NGRIP an. (c) NGRIP: Die $\delta^{18}O$ -Kurve mit eingezeichneten DO-Ereignissen. (d) Farbindex der Zirkulationsmodi, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind. (w: 'warm'-Modus; c: 'cold'-Modus; i: 'intermediate'-Modus; o: 'off'-Modus)

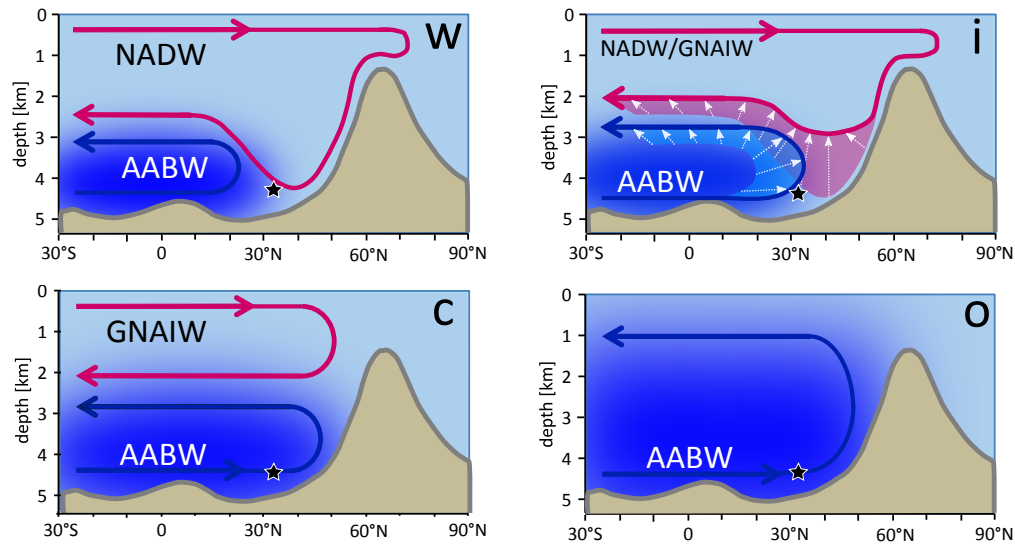


Abbildung 4.3.: Die Zirkulationsmodi nach Rahmstorf (2002), erweitert um ein weiteres Bild, das einen Übergangsmodus darstellt. (w) 'warm'-Modus, (c) 'cold'-Modus, (i) 'intermediate'-Modus und (o) 'off'-Modus. Der schwarze Stern zeigt die Position von ODP 1063.

Erst ab 32 ka wird es von AABW verdrängt (Abb. 4.2 b).

Der Übergang ins Holozän bewirkt schließlich wieder eine rapide Verstärkung der AMOC und damit verbunden ein niedrigeres Pa/Th-Verhältnis (Lippold et al., 2009; McManus et al., 2004) sowie unradiogene Nd-Isotopenverhältnisse (Gutjahr und Lippold, 2011; Roberts et al., 2010).

Dominierendes NADW existiert nicht nur während der Interglaziale Holozän und Eem, sondern auch in der ersten Hälfte des Glazials. Rahmstorf (2002) bezeichnet einen solchen Zirkulationsmodus als 'warm'-Modus (Abb. 4.3 a). Aus früheren Studien (Curry und Oppo, 2005; Sarnthein et al., 1994) ist für MIS 2 eine stark reduzierte AMOC bekannt, die Rahmstorf (2002) als 'cold'-Modus bezeichnet (Abb. 4.3 b). Dieses Zirkulationsmuster bestätigen auch die Pa/Th-Daten mit einem reduzierten ^{231}Pa -Export (Lippold et al., 2009; McManus et al., 2004) und die ε_{Nd} -Daten mit einer radiogenen Isotopenzusammensetzung (Gutjahr und Lippold, 2011; Roberts et al., 2010).

Das Bild des Zirkulationsmusters, das beide Proxys während MIS 4 und MIS 3 zeichnen, stimmt mit den zwei von Rahmstorf (2002) beschriebenen Modi allerdings nicht überein. Anhand des Pa/Th-Profiles ist anzunehmen, dass das Pa/Th-Verhältnis zwischen den zwei Grundeinstellungen für eine starke und eine schwache AMOC bei Erreichen eines Schwellwerts umschaltet. Beim Übergang zwischen MIS 5 und MIS 4 ist die Tiefenwasserzirkulation des Nordatlantiks so stark reduziert, dass dieser angenommene Schwellwert überschritten wird (Abb. 4.2 a). Die Verteilung der Wassermassen reagiert auf die

se reduzierte AMOC zeitverzögert. Die Nd-Isotopenzusammensetzung zeigt, dass der Nordatlantik noch bis zum Ende von MIS 3 eine erhebliche NSW-Komponente aufweist (Abb. 4.2 b). Damit wird der Zeitbereich von 74 ka bis 26 ka mit den bisher definierten Zirkulationsmodi nicht beschrieben. Um diese Lücke zu schließen soll daher ein neuer Modus definiert werden, der als Übergangsmodus (Abb 4.3 c) die bisher beschriebenen Stadien der AMOC während eines glazialen Zyklus erweitert.

Der ‘intermediate’-Modus entspricht einem abgeschwächten ‘warm’-Modus. Dabei führt die reduzierte AMOC zu einer, im Vergleich zum ‘warm’-Modus langsameren Tiefenwasserzirkulation. Der tiefe Nordatlantik wird aber zunächst weiterhin von NADW ventiliert. Erst ab etwa 32 ka flacht sich das NADW graduell bis auf etwa 2000 m ab. Das AABW ersetzt das sich langsam zurückziehende NADW und wird erst im LGM die dominierende Wassermasse im tiefen Nordatlantik. Dieser Prozess dauert etwa 6 ka (32-26 ka) bis sich schließlich der spätglaziale ‘cold’-Modus manifestiert. Die Profile der Proxys Pa/Th und ϵ_{Nd} zeigen somit, dass das Zirkulationsmuster des ‘cold’-Modus auf die relativ kurze Phase des letzten glazialen Maximums begrenzt ist.

Der Wechsel der Zirkulationsmodi im zeitlichen Verlauf der letzten 150 ka ist in Abbildung 4.2 d mit einer Farbskala dargestellt. Dabei visualisiert der Farbindex, der aus der Kombination der beiden Proxys Pa/Th und ϵ_{Nd} hergeleitet ist, die zeitliche Abfolge, die Dauer und die Periodizität der vier Zirkulationsmuster (Abb. 4.3). Auffallend hierbei ist, dass der ‘warm’-Modus nicht nur die Interglaziale, sondern auch weite Teile des Glazials dominiert. Darüber hinaus ist er mit nur zwei Unterbrechungen durch einen reduzierten ^{231}Pa -Export besonders stabil (Abb. 4.2 d). Der ‘cold’-Modus kommt hingegen nur während der glazialen Maxima vor und ist mit häufigen Unterbrechungen durch Heinrich-Events deutlich instabiler. Der Zirkulationsmodus der Heinrich-Events, der sogenannte ‘off’-Modus (siehe auch Abschnitt 4.2.2), tritt im gesamten letzten Glazial als kurzzeitiges Ereignis wiederholt auf. Seine Periodizität nimmt jedoch mit fortschreitender Vereisung zu (Abb. 4.2 d). Der neu definierte ‘intermediate’-Modus weist eine erhebliche Instabilität auf, so dass sowohl Heinrich- als auch DO-Ereignisse eine kurzzeitige Änderung zu den Zirkulationsmodi ‘off’ bzw. ‘warm’ auslösen (Abb. 4.2 d).

Abbildung 4.4 zeigt ϵ_{Nd} als Funktion des Pa/Th-Verhältnisses. Auch in dieser Ansicht können die verschiedenen Zirkulationsmodi mit ihren typischen Zirkulationsstärken und Wassermassenzusammensetzungen unterschieden werden. Besonders die Notwendigkeit der Definition eines Übergangsmodus (‘intermediate’-Modus) wird hier noch einmal deutlich erkennbar. Trotz einer reduzierten AMOC, deren Stärke mit dem ‘cold’-Modus übereinstimmt, besteht das Tiefenwasser während des ‘intermediate’-Modus aus NADW.

Zwei Datenpunkte in Abbildung 4.4 sind grau markiert. Sie gehören mit Probenaltern von 127,3 bzw. 128 ka zur Termination II. Obwohl die beiden Da-

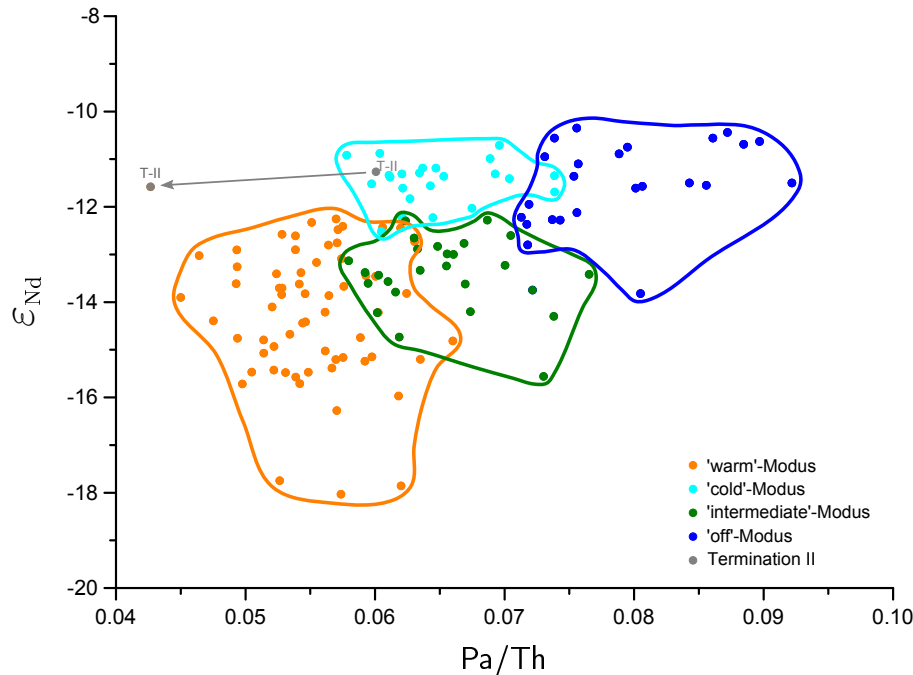


Abbildung 4.4.: Scatterplot von Pa/Th und ϵ_{Nd} . Die von jedem Zirkulationsmodus sind farblich in Gruppen zusammengefasst. Zwei Datenpunkte der Termination II sind grau eingezeichnet. Der Pfeil zeigt die zeitliche Entwicklung während T-II. Neben den Daten dieser Studie sind auch Pa/Th-Daten von Lippold et al. (2009) und ϵ_{Nd} -Daten von Gutjahr und Lippold (2011) in dieser Graphik enthalten.

tenpunkte zeitlich nur 700 Jahre auseinander liegen, unterscheiden sie sich in ihrem Pa/Th-Verhältnis erheblich. Gleichzeitig ist die Nd-Isotopie nahezu konstant. Damit verdeutlicht diese Ansicht den rasanten Übergang von glazialen zu interglazialen Bedingungen während der Deglaciation.²

4.2.2 Heinrich-Ereignisse des letzten Glazials

Das Pa/Th-Profil beinhaltet mehrere Heinrich-Ereignisse, die eine stark reduzierte AMOC anzeigen und durch eine kurze Dauer von nur wenigen tausend Jahren gekennzeichnet sind (Abb. 4.2). Die zwei jüngsten Ereignisse, H1 und H2 bei rund 17 bzw. 24ka erreichen das Produktionsverhältnis des Pa/Th (Lippold et al., 2009; McManus et al., 2004), was einen Stillstand der AMOC impliziert (McManus et al., 2004). Diesen Spezialfall der atlantischen Zirkulation während eines Glazials beschreibt Rahmstorf (2002) als 'off'-Modus (Abb 4.3 d).

²Daten aus dem Zeitbereich 0-15ka sind in Abbildung 4.4 nicht enthalten. Die Proben von T I stammen von zwei verschiedenen Kernen, weshalb es zu T-I keine kombinierten Datensätze von Pa/Th und ϵ_{Nd} gibt, die am gleichen Sediment gemessen wurden.

Vier dieser Peaks sind bereits in den Daten von McManus et al. (2004) und Lippold et al. (2009) enthalten. Sie entsprechen den Ereignissen YD und H1-H3 (Lippold et al., 2009; McManus et al., 2004). In dem nun erweiterten Profil konnten H6 bei 60,8-62,6 ka und H4 bei 38,9 ka als deutlich abgegrenzte Peaks identifiziert werden. H5 bei 43,8 ka ist weniger stark ausgeprägt.

Neben den sechs jüngsten Heinrich-Ereignissen, die in einigen Studien beschrieben wurden (z.B. Bond et al., 1992; Hemming, 2004; McManus et al., 1998), sind aus dem älteren Bereich des letzten Glazials H7 bis H10 bekannt (Heinrich, 1988). Über diese frühen Heinrich-Events gibt es allerdings nur wenig Informationen. Sie sind schwächer ausgeprägt als H1-H6, was IRD-Konzentrationen von Sedimenten des Nordatlantiks zeigen (McManus et al., 1998). Mögliche Ursache hierfür ist, dass sie in einem Zeitbereich vorkommen, in dem das Glazial noch nicht so weit fortgeschritten und daher das polare Eisvolumen geringer ist (McManus et al., 1999).

Im Pa/Th-Profil sind drei kurzzeitige Reduktionen des ^{231}Pa -Exports zwischen 110 und 70 ka zu erkennen (Abb. 4.2a). In Übereinstimmung mit der zeitlichen Einordnung von H7 bis H10, die Rasmussen et al. (2003) vorschlagen, treten diese im frühen MIS 4 ($\hat{=}$ H7) sowie an den Grenzen zwischen MIS 5.2–5.3 ($\hat{=}$ H9) und MIS 5.3–5.4 ($\hat{=}$ H10) auf. Ein erhöhtes Pa/Th-Verhältnis, das zeitlich mit H8 am Übergang zwischen MIS 5.1 und MIS 5.2 (Rasmussen et al., 2003) übereinstimmt, konnte im Profil des Bermuda Rise allerdings nicht gemessen werden.

Der Verlauf dieser Ereignisse, die eine rapide Abschwächung des ^{231}Pa -Exports und eine kurze Dauer von nur wenigen tausend Jahren aufweisen, zeigt Parallelen zu jüngeren Heinrich-Events. Daher ist es möglich, dass es sich bei den Peaks im Pa/Th-Profil um drei der frühen Heinrich-Events des letzten Glazials handelt. Um jedoch eindeutige Aussagen machen zu können ist eine bessere Datierung von H7-H10 nötig.

4.2.3 Dansgaard-Oeschger-Ereignisse des letzten Glazials

In den $\delta^{18}\text{O}$ -Daten des grönländischen Eisbohrkerns NGRIP treten im letztem Glazial 25 DO-Ereignisse auf (Abb. 4.2c). Ihr typisches Erscheinungsbild ist ein erhöhtes $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Profil des Eisbohrkerns. Allerdings unterscheiden sie sich in ihrer Dauer und Amplitude deutlich voneinander. Neun DO-Ereignisse (8, 12, 14, 18, 19, 20, 21, 22 und 23), die in NGRIP stärker ausgeprägt sind (mit Ausnahme von DO 18), weisen auch im ε_{Nd} -Profil zwischen 116 und 30 ka eine unradiogene Isotopenzusammensetzung auf. DO-Ereignisse mit kurzer Dauer oder kleiner Amplitude scheinen dagegen am Bermuda Rise keine Änderung der Wassermassenverteilung hervorzurufen.

In MIS 3 gibt es zwei DO-Ereignisse (DO 12 und DO 14), die auch einen erhöhten ^{231}Pa -Export bewirken. Damit sind sie die einzigen DO-Ereignisse,

die im Pa/Th-Profil durch die Verstärkung der AMOC eine Änderung der bestehenden Zirkulation hervorrufen (Abb. 4.2 a). In der ersten Hälfte des Glazials (MIS 5) verhindert die generell aktive AMOC eine Darstellung der DO-Ereignisse im Pa/Th-Record. Auch nach Abschwächung der AMOC in MIS 4 ist das Pa/Th-Verhältnis nicht in der Lage kurze DO-Ereignisse aufzulösen. Mit 3,5 und 5 ka Dauer (Abb. 4.2 c) sind DO 12 und DO 14 vergleichsweise lang. Auch im ε_{Nd} -Profil weisen sie einen stärkeren Einfluss von NSW auf als andere DO-Ereignisse des MIS 3 (Abb. 4.2 b). Darüberhinaus befinden sich DO 12 und DO 14 in einem Zeitabschnitt, der vom relativ instabilen 'intermediate'-Modus bestimmt wird. Diese Faktoren scheinen den kurzzeitigen Rückfall zu einem interglazialen Zirkulationsmuster zu begünstigen.

Die zwei benachbarten DO-Ereignisse DO 21 (78 - 86 ka) und DO 22 (87 - 90 ka) fallen mit ihrer extrem unradiogenen Nd-Isotopenzusammensetzung auf (Abb. 4.2 b). Mit minimalen ε_{Nd} -Werten von -18,0 (DO 21) bzw. -17,9 (DO 22) sind sie um 4,5 ε -Einheiten unradiogener als die Zusammensetzung des rezenten NADW ($\varepsilon_{\text{Nd}} = 13,5$; Goldstein et al. (2003)). Dass es sich hierbei tatsächlich um ein Wassermassen-Signal handelt wurde bereits in Abschnitt 2.2.3 gezeigt.

Welche möglichen Faktoren solche extrem unradiogenen ε_{Nd} -Signaturen während DO 21 und DO 22 im NADW hervorrufen können, soll im Folgenden, ausgehend von der rezenten Situation, analysiert werden. Das rezente NADW wird aus MOW, ISOW, DSOW und LSW gebildet, wobei das LSW mit BBW vermischt ist (Lacan und Jeandel, 2005a). Die Zusammensetzung der einzelnen Wassermassen bezüglich Nd-Isotopie und Nd-Konzentration ist unterschiedlich. Tabelle 2.1 gibt hierzu einen Überblick. Die Nd-Isotopenzusammensetzung der Baffin Bay wird von den sie umgebenden Kratonen Kanadas und Grönlands bestimmt, weshalb ihre Wassermassen die weltweit unradiogenste Nd-Isotopie aufweisen. Ihre ε_{Nd} -Werte liegen zwischen -15 und -24 mit einem Mittelwert von -20 (Stordal und Wasserburg, 1986). Es wird daher im folgenden davon ausgegangen, dass BBW eine entscheidende Rolle für die ε_{Nd} -Anomalie von DO 21 und DO 22 spielt.

Um den Beitrag des BBW zum rezenten NADW zu bestimmen, haben Stordal und Wasserburg (1986) ein einfaches 3-Box-Modell aufgestellt (Abb. 4.5). Dabei sind das BBW und andere archaische Quellen Box 1, NADW ist Box 2 und alle anderen Quellen, die hauptsächlich aus SSW bestehen, Box 3. Für den rezenten Atlantik sind für alle drei Boxen die Nd-Konzentration und die Nd-Isotopenverhältnisse sowie die Austauschrate zwischen NADW und SSW bekannt. Um den Gleichgewichtszustand für Box 2 (NADW) zu berechnen, verwenden Stordal und Wasserburg (1986) die Massenbilanz-Gleichung

$$\dot{W}_{12}\varepsilon_1c_1 - \dot{W}_{21}\varepsilon_2c_2 - \dot{W}_{23}\varepsilon_2c_2 + \dot{W}_{32}\varepsilon_3c_3 = 0, \quad (4.1)$$

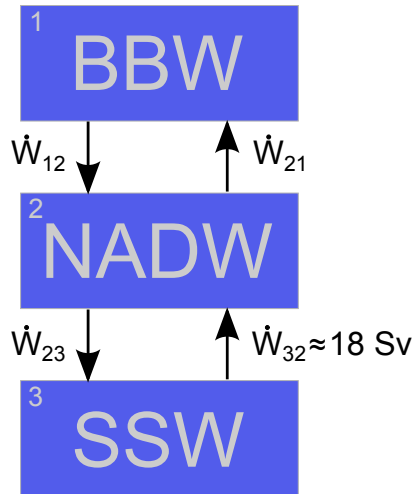


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung des 3-Box-Modells (nach Stordal und Wasserburg, 1986). Box 1 bis 3 stellen die Wasserreservoirs der Baffin Bay, des NADW und der anderen Quellen, die hauptsächlich aus SSW bestehen, dar. Die Austauschraten zwischen den Boxen sind mit \dot{W}_{ij} bezeichnet.

wobei \dot{W}_{ij} die Austauschrate zwischen den Wassermassen i und j , ε_i die Nd-Isotopenzusammensetzung und c_i die Nd-Konzentration der Box i ist. Im angenommenen Gleichgewichtszustand ist $\dot{W}_{ij} = \dot{W}_{ji}$. Unter Annahme der mittleren Werte aus Tabelle 2.1 und einer Austauschrate \dot{W}_{32} von 18 Sv (Stordal und Wasserburg, 1986) ergeben sich für den rezenten Beitrag von BBW zu NADW (\dot{W}_{12}) etwa 5 Sv.

Um die Nd-Isotopenzusammensetzung des NADW vom rezenten ε_{Nd} -Wert bei -13,5 auf die unradiogenen Werte der Dansgaard-Oeschger-Ereignisse DO 21 und DO 22 ($\varepsilon_{\text{Nd}} = -18$) zu verschieben, verdoppelt sich, unter der Annahme, dass alle anderen Parameter in Gleichung 4.1 konstant bleiben, die Austauschrate \dot{W}_{12} auf etwa 10 Sv. Da die Nd-Konzentrationen früherer Wassermassen nicht quantitativ bestimmt werden können, kann eine Abweichung zum heutigen Wert weder gezeigt noch ausgeschlossen werden. Geht man jedoch davon aus, dass die an wenigen Stationen der heutigen Baffin Bay gemessenen Maximalkonzentrationen von etwa 6 pg/g (Stordal und Wasserburg, 1986) während DO 21 und DO 22 der mittlere Nd-Konzentration des BBW entsprechen, so erhöht sich die Austauschrate im Vergleich zum heutigen Wert nur um 1-2 Sv.

Obwohl das 3-Box-Modell eine erhebliche Vereinfachung der tatsächlichen Situation darstellt, zeigt die Berechnung der Massenbilanz, dass die Ursache für die ε_{Nd} -Anomalie, unter der Voraussetzung, dass alle anderen Parameter gleich bleiben, entweder in einem erheblich erhöhten Eintrag von BBW zum NADW, in einer moderaten Erhöhung der Nd-Konzentration des BBW oder

in einer Kombination aus beidem zu suchen ist.

Um den Fluss von BBW in den Nordatlantik auf 10 Sv zu erhöhen, müssten sehr schnell große Wassermengen der Baffin Bay freigesetzt werden. Als Ursache käme hierfür das rapide Abschmelzen von Meereis in Frage. Allerdings ist über die Eisbedeckung der Baffin Bay in MIS 5 wenig bekannt. Aus Sedimentablagerungen schließen Simon et al. (2013), dass nach dem letzten Interglazial in der Baffin Bay ein rapides Wachstum von Eismassen stattfand, gefolgt von Phasen, in denen sich das Wachstum und die Reduktion der Eismassen abwechseln. Für den Arktische Ozean machen Polyak et al. (2010) konkretere Angaben. Sie zeigen an planktischen Foraminiferen, die im saisonal offenen subpolaren Wasser leben, dass im Arktischen Ozean Gebiete, die heute mit einer ausgedehnten Eisschicht bedeckt sind, in MIS 5.1 saisonal eisfrei waren. Die heutige Baffin Bay ist mit Ausnahme der Monate August und September von einer ausgedehnten Meereisfläche bedeckt (Tang et al., 2004). Wenn in MIS 5.1 jedoch große Gebiete des Arktischen Ozeans eisfrei waren, ist es möglich, dass dies auch für die Baffin Bay zutrifft und dort das Abschmelzen schon gegen Ende von MIS 5.2 begann. Es erscheint wahrscheinlich, dass die Reduktion der Eismassen während DO-Warmphasen stattfand. Ein mögliches Szenario wäre, dass das Abschmelzen in zwei Stufen (DO 21 und DO 22) stattfand, mit einer Unterbrechung durch ein erneutes Wachstum der Eismassen. Die Freisetzung riesiger Wassermassen aus der Baffin Bay könnte ihren Anteil am NADW deutlich erhöhen und die ϵ_{Nd} -Signatur erheblich beeinflussen.

Dieses Szenario hätte allerdings erhebliche Veränderungen in der gesamten Tiefenwasserzirkulation des Nordatlantiks zur Folge. Hinweise gibt es darauf aber weder von Proxy- noch von Modelldaten. Es erscheint daher eher unwahrscheinlich, dass ein kurzzeitig starker Einfluss von BBW die einzige Ursache für die unradiogene Nd-Isotopie während DO 21 und DO 22 ist.

Die Massenbilanzrechnung 4.1 zeigt, dass auch eine Erhöhung der Nd-Konzentration den ϵ_{Nd} -Wert des NADW auf -18 absenken kann. Die rezente Nd-Konzentration in der Baffin Bay variiert zwischen 3 und 6 pg/g (Abb. 4.6) (Stordal und Wasserburg, 1986). Eine Erhöhung der Konzentration auf mittlere Werte von 6 pg/g könnte durch eine Veränderung des kontinentalen Eintrags von Neodym in die Baffin Bay verursacht werden. Auch bei diesem Szenario kommt der Rückzug der Eismassen als Auslöser in Frage. Es ist möglich, dass dadurch verschlossene Zuflüsse mit hoher Nd-Konzentration, geöffnet wurden. Der Fluss von BBW in den Nordatlantik bleibt in diesem Fall konstant. Eine alleinige Erhöhung der Nd-Konzentration auf 6 pg/g würde allerdings nicht ausreichen um die bestimmten Nd-Isotopien von DO 21 und DO 22 zu verursachen. Hierfür wäre eine Nd-Konzentration von mehr als 7 pg/g nötig. Es gibt allerdings keinen Anhaltspunkt woher so hohe Konzentrationen stammen könnten, da auch lokal in der rezenten Baffin Bay keine höheren Werte als 6 pg/g gemessen werden (Stordal und Wasserburg, 1986).

Eine realistische Annahme, mit der die extrem unradiogene Zusammenset-

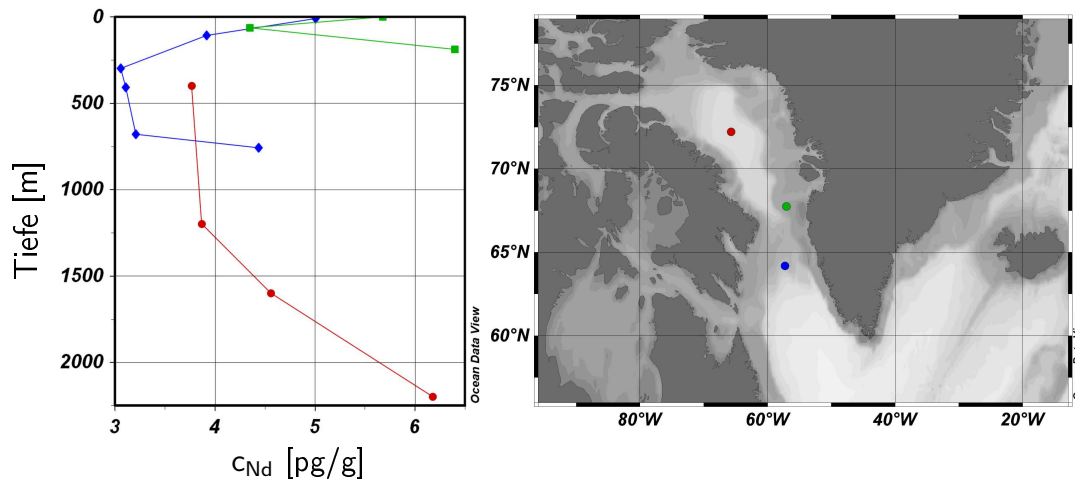


Abbildung 4.6.: links: rezente Nd-Konzentrationen von drei Stationen der Baffin Bay im Tiefenprofil. rechts: Position der Stationen. Die Daten sind der Veröffentlichung von Stordal und Wasserburg (1986) entnommen.

zung des NADW während DO 21 und DO 22 erklärt werden könnte, ist daher eine Kombination aus einer Nd-Konzentration von 6 pg/g und einer um 1-2 Sv erhöhten Austauschrate. Dieses Szenario ist mit keinen dramatischen Änderungen der AMOC verbunden. Damit könnte auch erklärt werden, warum andere Proxys (z.B. $\delta^{13}C$ und RSL; Lisiecki et al. (2008); Waelbroeck et al. (2002)) keine erheblichen Änderungen während dieser Ereignisse aufweisen (Abb. 4.7).

Letztendlich reicht die derzeitige Datenlage für eine eindeutige Erklärung der unradiogenen ϵ_{Nd} -Werte während DO 21 und DO 22 nicht aus. Zum einen müssen weitere marine Sedimente des Nordatlantiks auf ihre Nd-Isotopie in diesem Zeitbereich bestimmt werden, um zu überprüfen, ob die unradiogene ϵ_{Nd} -Signatur auch an anderen Lokationen auftritt. Zum anderen ist ein besseres Verständnis der Prozesse in der Baffin Bay nötig, um belastbare Aussagen über einen sich zeitlich ändernden Einfluss auf das NADW machen zu können.

4.3 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Proxys

In diesem Kapitel sollen die langfristigen Änderungen der AMOC, die aus den Pa/Th- und ϵ_{Nd} -Profilen hervorgehen, in den Kontext zu Daten aus der Literatur gestellt werden. Dabei ergänzen $\delta^{13}C$ -Daten benthischer Foraminiferen, insbesondere aus den nördlichen Absinkregionen und der relative Meeresspiegel, der ein Maß für die Ausdehnung der Eismassen ist, die Ergebnisse dieser Arbeit.

4.3.1 Der Übergang vom spätglazialen MIS 6 ins interglaziale MIS 5.5

Die ϵ_{Nd} -Daten zeigen, dass im PGM (MIS 6), das Tiefenwasser des subtropischen Nordatlantiks aus AABW besteht (Abb. 4.7 c). Dieses Ergebnis bestätigen $\delta^{13}C$ -Daten benthischer Foraminiferen, die zeigen dass während des PGM das Tiefenwasser des subpolaren Atlantiks antarktischen Ursprungs ist (Duplessy und Shackleton, 1985). Aus den Pa/Th-Daten geht hervor, dass MIS 6 mit einer stark reduzierten atlantischen Zirkulation endet (Abb. 4.7 d). Ursache für die fehlende Tiefenwasserbildung im Norden sind die ausgedehnten Eismassen, die im PGM die nördliche Hemisphäre bedecken, was aus dem Meeresspiegel hervorgeht, der zu dieser Zeit etwa 130 m niedriger war als im Holozän (Abb. 4.7 b) (Waelbroeck et al., 2002). Das Zirkulationsmuster und der Grad der Vereisung des PGM entspricht den Bedingungen, die aus dem spätglazialen LGM bekannt sind: Wassermassen des GNAIW, die eine Tiefe

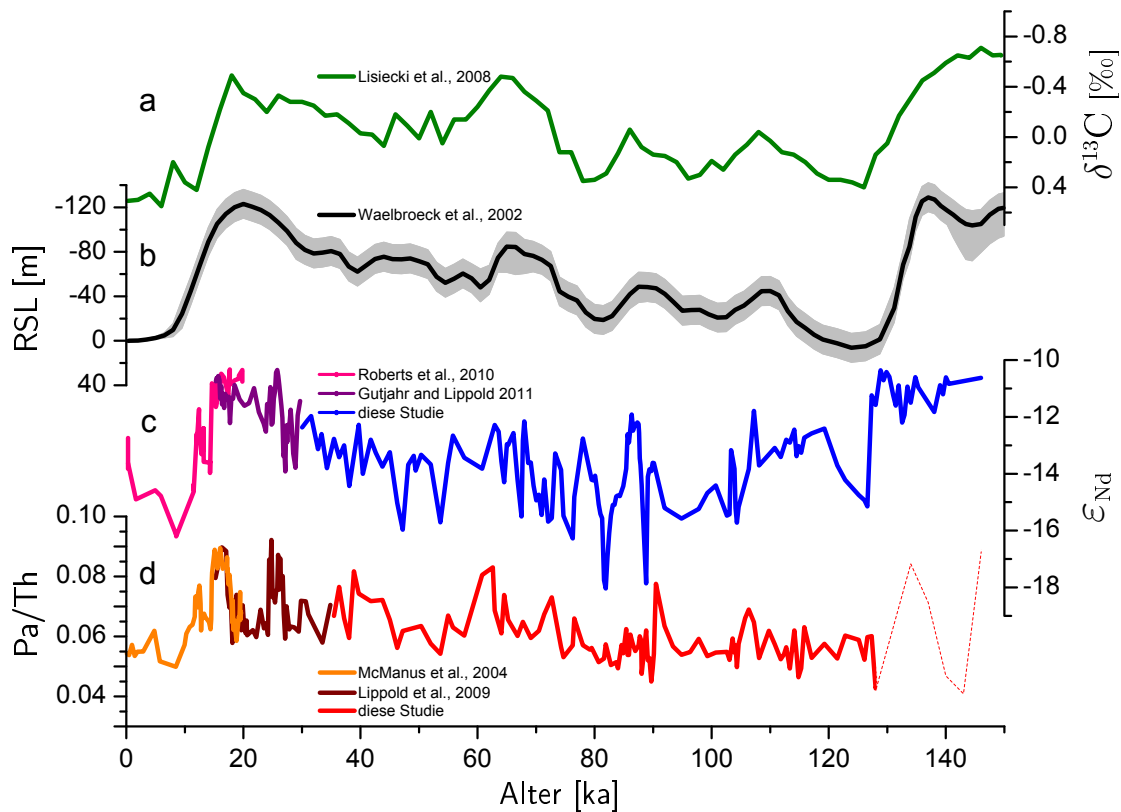


Abbildung 4.7.: Die Abbildung zeigt eine gute Übereinstimmung der verschiedenen paläozeanographischen Profile des letzten Glazial-Interglazial-Zyklus. (a) Zusammenstellung von $\delta^{13}C$ -Daten verschiedener Kerne des tiefen Atlantiks (Lisiecki et al., 2008). (b) Globale RSL-Daten (Waelbroeck et al., 2002), die ein Maß für die Eisbedeckung sind. (c) ϵ_{Nd} -Daten von Gutjahr und Lippold (2011); Roberts et al. (2010) und dieser Studie. (d) Pa/Th-Daten von Lippold et al. (2009); McManus et al. (2004) und dieser Studie.

von etwa 2000 m erreichen, fließen Richtung Süden, während sich unterhalb von 2000 m die Wassermassen des AABW in die entgegengesetzte Richtung bewegen (Lynch-Stieglitz et al., 2007).

Mit dem Abschmelzen der Laurentischen Eismassen endet das PGM und die Termination II setzt ein. Bis zu Beginn des Eems (MIS 5.5) steigt der Meeresspiegel um mehr als 100 m (Abb. 4.7 b) (Rohling et al., 2008; Waelbroeck et al., 2002). Damit verbunden ist eine rapide Änderung des Zirkulationsmusters im tiefen Nordatlantik. Die Pa/Th- und ϵ_{Nd} -Daten zeigen das Einsetzen eines starken NADW-Exports innerhalb von etwa 0,7 ka. Auch Adkins et al. (1997) weisen mit dem Nährstoffproxy Cd/Ca während T-II einen schnellen Übergang zu einer nordatlantischen Tiefenwasserzirkulation nach.

4.3.2 Tiefenwasserzirkulation des Nordatlantiks in MIS 5 und MIS 4

Im Eem (MIS 5.5) weist der NW-Atlantik eine starke Ventilation von NADW auf, wie die Pa/Th- und ϵ_{Nd} -Daten dieser Studie zeigen. Das stimmt sowohl mit den Pa/Th-Ergebnissen von Guihou et al. (2010), die an zwei Kernen des tiefen NW- und NE-Atlantik bestimmt wurden, als auch mit den atlantikweit bestimmten $\delta^{13}C$ -Daten von Duplessy und Shackleton (1985) und Lisiecki et al. (2008) überein (Abb. 4.7 a). Diese Ergebnisse zeigen, dass das Zirkulationsmuster des MIS 5.5 dem des Holozäns (MIS 1) entspricht (Gherardi et al., 2009; McManus et al., 2004). Der rapide Anstieg des RSL (Waelbroeck et al., 2002) während der Deglaciation (Abb. 4.7 b), der auf das Abschmelzen der glazialen Eisbedeckung zurückzuführen ist, führt in MIS 5.5, ebenso wie in MIS 1 zu einer starken Tiefenwasserbildung in den nördlichen Absinkregionen und in dessen Folge zu einem massiven NADW-Export.

Sowohl meine Daten als auch das $\delta^{13}C$ -Profil von Lisiecki et al. (2008) zeigen, dass am Übergang von MIS 5.5 zu MIS 5.4 das Wachstum der Eismassen beginnt (Waelbroeck et al., 2002) und die tiefe Ventilation des Nordatlantiks bis MIS 4 bestehen bleibt (Abb. 4.7). Das ist im Einklang mit der kontinuierlichen Tiefenwasserbildung in der Norwegischen See, die im gesamten MIS 5 anhält, wie benthische $\delta^{13}C$ -Daten zeigen (Duplessy et al., 1988; Duplessy und Shackleton, 1985; Labeyrie et al., 1987). Damit wird die These einer starken AMOC in MIS 5 unterstützt, die den atmosphärischen Wärme- und Feuchte-transport von niedrigen zu hohen Breiten begünstigt und damit indirekt zum Wachstum der Laurentischen Eismassen beiträgt (Guihou et al., 2011, 2010; McManus et al., 2002; Ruddiman und McIntyre, 1979).

Die fortschreitende Ausdehnung der Eismassen im Norden (Waelbroeck et al., 2002) führt am Übergang zu MIS 4 zu einer rapiden Reduktion des ^{231}Pa -Exports (Abb. 4.7 b und d). Pa/Th-Daten anderer Kerne bestätigen, dass die AMOC eine rapide Abschwächung zu Beginn von MIS 4 erfährt (Guihou et al., 2011). Allerdings folgern Guihou et al. (2011) daraus, dass MIS 4 das gleiche Zirkulationsmuster wie das LGM aufweist, in dem unterhalb von

2000 m AABW die vorherrschende Wassermasse des Nordatlantiks ist (Lynch-Stieglitz et al., 2007). Diese Interpretation erscheint voreilig, da die ϵ_{Nd} -Daten dieser Studie zeigen, dass in MIS 4 das NADW im tiefen subtropischen NW-Atlantik die dominierende Wassermasse bleibt (Abb. 4.7c). Auch benthische $\delta^{13}C$ -Daten zeigen, dass bis zum Ende von MIS 4 in der Norwegischen See Tiefenwasser gebildet wird (Duplessy et al., 1988; Labeyrie et al., 1987). Zusammen zeichnen die Datensätze das Bild einer aktiven, aber reduzierten Tiefenwasserbildung, wie sie durch den 'intermediate'-Modus beschrieben wird (siehe Abschnitt 4.2.1). NADW wird auch in MIS 4 immer noch gebildet, allerdings zeigen die Pa/Th-Daten, dass die Stärke der Zirkulation zu Beginn von MIS 4 abnimmt.

4.3.3 Instabilität der AMOC in MIS 3

Die Zirkulationsstärke der AMOC schwankt in MIS 3 erheblich. Während der Übergang von MIS 4 zu MIS 3 im Pa/Th-Profil eine spätglazial abgeschwächte Zirkulation aufweist, bewirken in der ersten Hälfte von MIS 3 die DO-Ereignisse DO 14 und DO 12 eine verstärkte Tiefenwasserbildung auf interglazialen Niveau (Abb. 4.7d). Auch Oppo und Lehman (1995) stellen an $\delta^{13}C$ -Daten benthischer Foraminiferen fest, dass die NADW Produktion in MIS 3 erheblichen Schwankungen unterworfen ist.

Ab H5 weist das Pa/Th-Profil eine Reduktion des NADW auf, die im weiteren Verlauf von MIS 3 anhält (Abb. 4.7d). Wie auch Oppo und Lehman (1995) an $\delta^{13}C$ -Daten von Kernen des NE-Atlantiks zeigen, markiert H5 damit eine Grenze. Das frühe MIS 3 ist durch einen variablen NADW-Export mit schnellen Wechseln zwischen glazialen und interglazialen Modus gekennzeichnet. Im späten MIS 3 hat sich die abgeschwächte glaziale Zirkulation manifestiert. Die große Ausdehnung der Eismassen verhindert die Bildung von NADW (Waelbroeck et al., 2002) und AABW dringt allmählich in den tiefen Nordatlantik vor. Dort ersetzt es beim Übergang zu MIS 2 das NADW (Abb. 4.7c). Dieser Zustand, in dem die tiefen Wassermassen des Atlantiks aus AABW bestehen und GNAIW nur bis in Tiefen von 2000 m nachweisbar ist, hält bis zur Deglaciation an der Grenze von MIS 2 zu MIS 1 an. Beide Proxys zeigen damit übereinstimmend, dass sich die AMOC in MIS 3 im instabilen 'intermediate'-Modus befindet und erst am Übergang zu MIS 2 das typische spät-glaziale Zirkulationsmuster (Lynch-Stieglitz et al., 2007) erreicht wird.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an marinen Sedimenten des Bermuda Rise zwei hochaufgelöste Profile der Proxys Pa/Th und ε_{Nd} erstellt. Zusammen mit den bereits bestehenden Datensätzen für diese Lokation (Gutjahr und Lippold, 2011; Lippold et al., 2009; McManus et al., 2004; Roberts et al., 2010) entstanden so mit fast 150 ka für beide Proxys die bisher längsten Profile des Atlantiks. Das Pa/Th-Verhältnis ist ein Proxy für die Zirkulationsstärke, das Nd-Isotopenverhältnis für die Herkunft einer Wassermasse. Die Kombination beider Proxys am gleichen Sediment lieferte neue Informationen über die Zustände, die die AMOC in einem glazialen Zyklus annehmen kann.

Die Zeitspanne, in der die Pa/Th-Verhältnisse bestimmt wurden, beträgt mehr als vier Halbwertszeiten von ^{231}Pa . Trotz der geringen ^{231}Pa -Konzentration alter Proben von etwa 0,8 pg/g, konnten mit der Pa/Th-Methode bis etwa 130 ka verlässliche Ergebnisse erzielt werden. Es wurde getestet, wie Faktoren, die das Zirkulationssignal überlagern können, die Pa/Th-Ergebnisse beeinflussen. Dabei wurde festgestellt, dass das nicht quantifizierbare Alter des authigenen ^{231}Pa bei hohen Probenaltern das Ergebnis, in Abhängigkeit der Sedimentzusammensetzung einer Probe, erheblich beeinflussen kann. Für ODP 1063 wurde festgestellt, dass ein hoher Anteil von $^{231}\text{Pa}_{\text{auth}}$ das Zirkulationssignal ab 140 ka verfälscht. Auch der Einfluss des Detritusfaktors D wurde untersucht. Von diesem Parameter ist nur ein Mittelwert für den Atlantik bekannt. Daher musste der tatsächliche Wert am Bermuda Rise abgeschätzt werden. Hier konnte nun gezeigt werden, dass sich die Unsicherheit von D kaum auf das Pa/Th-Verhältnis alter Proben auswirkt. Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass die Pa/Th-Methode zur Rekonstruktion der Ozeanzirkulation bis

ins letzte Interglazial angewendet werden kann. Allerdings besteht die Notwendigkeit mögliche Einflussfaktoren, die das Zirkulationssignal verfälschen, für jeden Sedimentkern individuell zu prüfen. Es hat sich außerdem gezeigt, dass eine hohe Anzahl an Replikaten ab 100 ka zur Validierung der Einzelergebnisse und zur Minimierung der Fehler notwendig ist.

Zur Bestimmung der Nd-Isotopie konnte das Leaching-Verfahren in dieser Arbeit erfolgreich angewendet werden. Da dieses Verfahren deutlich effizienter ist als die etablierten Methoden, war es möglich eine hohe Probenanzahl mit akzeptablen Zeitaufwand aufzubereiten. Allerdings ist das Leaching-Verfahren, wie es hier angewendet wurde, nicht für alle marinen Sedimente geeignet. Dieses Defizit soll durch die Entwicklung einer effizienten Standardmethode, im Rahmen der Doktorarbeit von Patrick Blaser, behoben werden.

Da die Pa/Th- und ϵ_{Nd} -Profile mehr als einen glazialen Zyklus umfassen, war ein direkter Vergleich der zwei glazialen Maxima PGM und LGM, der Deglacials T-II und T-I sowie der Interglaziale Eem und Holozän möglich. Beide Zeitabschnitte sind durch einen rapiden Wechsel von einem spät-glazial AABW-dominierten Zirkulationsmuster zu einer starken interglazialen Tiefenwasserventilation gekennzeichnet. Gleichzeitig zeigen die Profile, dass ein der YD vergleichbares Event während T-II nicht existiert, was auf das unterschiedlichen Timing der borealen Sommersonneneinstrahlung während der beiden Deglacials zurückzuführen ist (Carlson, 2008).

Im Pa/Th-Profil weisen die Heinrich-Ereignisse H4 und H6 eine reduzierte Tiefenwasserzirkulation auf. H5 ist ebenfalls im Profil zu erkennen, allerdings weniger deutlich ausgeprägt. In der ersten Hälfte des letzten Glazials wurden drei weitere Peaks, die eine reduzierte AMOC anzeigen, bestimmt. Sie stimmen mit der von Rasmussen et al. (2003) vorgeschlagenen zeitlichen Einordnung von H7, H9 und H10 überein.

Im ϵ_{Nd} -Profil sind mehrere DO-Ereignisse durch eine unradiogene Isotopenzusammensetzung bestimmt worden. Mit ϵ_{Nd} -Werten von -18 bzw. -17,9 weisen DO 21 und DO 22 Werte auf, die rezent nur in der Labrador See und der Baffin Bay gemessen werden (Stordal und Wasserburg, 1986). Gleichzeitig sind aus der Literatur keine erheblichen Änderungen der atlantischen Zirkulation aus den beiden Zeitbereichen bekannt. Mithilfe des 3-Box-Modells von Stordal und Wasserburg (1986) konnte gezeigt werden, dass moderate Erhöhungen der Nd-Konzentration und eine um 1-2 Sv erhöhte Austauschrate von Wassermassen zwischen der Baffin Bay und dem Nordatlantik solche Werte hervorrufen können.

Des weiteren konnte in der Arbeit bestätigt werden, dass trotz des beginnenden Wachstums der Eismassen in den polaren Regionen, der interglaziale Zirkulationsmodus noch bis zu Beginn von MIS 4 anhält (Guihou et al., 2010; McManus et al., 2002; Ruddiman und McIntyre, 1979). Durch die Kombination der beiden Proxys konnte gezeigt werden, dass obwohl die Zirkulationsstär-

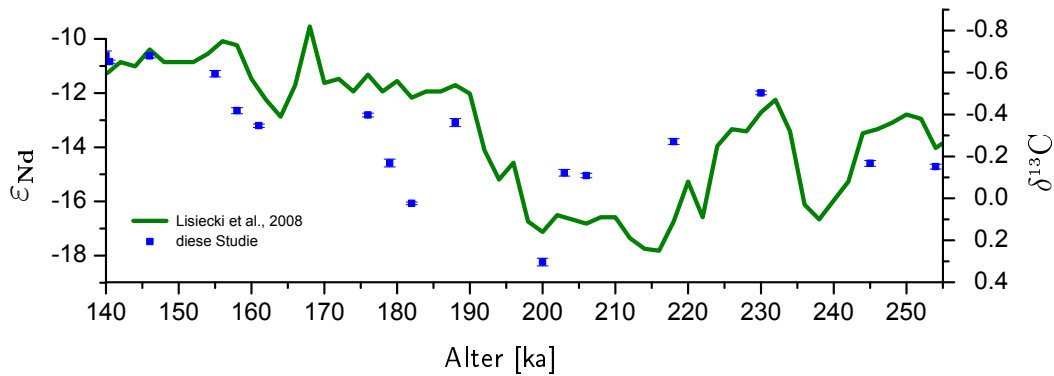


Abbildung 5.1.: Erste ϵ_{Nd} -Ergebnisse im Zeitbereich 150-254 ka (blaue Punkte) zusammen mit $\delta^{13}\text{C}$ -Daten von Lisiecki et al. (2008) (grüne Kurve).

ke der AMOC bereits ab MIS 4 reduziert ist, weiterhin NADW gebildet wird. Erst zwischen 32 ka und 26 ka wird das NADW sukzessive von AABW ersetzt. Damit wird die Zeitspanne zwischen 74 ka (Beginn von MIS 4) und 26 ka mit den bisher bekannten Zirkulationsmodi (Rahmstorf, 2002) nicht beschrieben. Daher wurde für diese Phase ein neuer Modus definiert ('intermediate'-Modus), der den graduellen Übergang vom interglazialen zum spät-glazialen Zirkulationsmuster beschreibt.

Die Arbeit hat gezeigt, dass aus Profilen, die einen kompletten glazialen Zyklus beinhalten, viele Informationen gewonnen werden können, die einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der AMOC leisten. Obwohl der Bermuda Rise ozeanographisch in einer Region liegt, die sensitiv auf Änderungen der atlantischen Zirkulation reagiert, ist es notwendig vergleichbare Datensätze von weiteren Lokationen zu erstellen, um ein umfassenderes Bild der AMOC zu erhalten. Besonders interessant wäre ein N-S-Transekt in ähnlicher Tiefe um die zeitliche Variation der Ausdehnung von NADW und AABW aufzuzeichnen. Auch Datensätze aus verschiedenen Wassertiefen über den Atlantik verteilt sind interessant, weil sie die quantitative Bestimmung der Zirkulationsstärke mit der Pa/Th-Methode ermöglichen (Lippold et al., 2012). Des Weiteren kann aus kombinierten Datensätzen mithilfe eines Multi-Box-Modells ein dreidimensionales Bild der atlantischen Zirkulation rekonstruiert werden. Um in absehbarer Zeit eine entsprechende Anzahl an ϵ_{Nd} -Profilen erstellen zu können, muss zunächst allerdings die Methode des sequentiellen Leachings weiterentwickelt werden.

Da die ϵ_{Nd} -Methode keinen zeitliche Beschränkungen unterliegt, besteht die Möglichkeit den Datensatz des Bermuda Rise zu erweitern. Einzelne Testproben aus dem Zeitbereich von 155-254 ka wurden bereits auf ihre Nd-Isotopie bestimmt (Abb. 5.1). Von besonderem Interesse bei der Erweiterung des Profils ist die Zeitspanne zwischen 424 und 364 ka, die MIS 11 entspricht. Bezüg-

lich der Orbitalparameter ist das Interglazial MIS 11.3 dem heutigen Holozän sehr ähnlich (Loutre und Berger, 2003). Vor dem Hintergrund der anthropogen verursachten Veränderung des Klimas ist MIS 11 daher als Analogon ohne menschlichen Einfluss interessant.

Literaturverzeichnis

- Adkins, J. F., E. A. Boyle, L. Keigwin, und E. Cortijo (1997), Variability of the north atlantic thermohaline circulation during the last interglacial period, *Nature*, 390(6656), 154–156.
- Alley, R. B. und P. U. Clark (1999), The deglaciation of the northern hemisphere: a global perspective, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27(1), 149–182.
- Anderson, R. F., M. P. Bacon, und P. G. Brewer (1983a), Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa at ocean margins, *Earth and Planetary Science Letters*, 66(0), 73 – 90.
- Anderson, R. F., M. P. Bacon, und P. G. Brewer (1983b), Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 62(1), 7–23.
- Balsam, W. L. und F. W. McCoy (1987), Atlantic sediments: Glacial/interglacial comparisons, *Paleoceanography*, 2(5), 531–542.
- Bayon, G., C. R. German, R. M. Boella, J. A. Milton, R. N. Taylor, und R. W. Nesbitt (2002), An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis, *Chemical Geology*, 187(3-4), 179–199.
- Bayon, G., C. R. German, K. W. Burton, R. W. Nesbitt, und N. Rogers (2004), Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE, *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3–4), 477 – 492.
- Becker, J. S. (2005), Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides, *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2–3), 183 – 195.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- Bernsdorff, F. (2008), *Rekonstruktion der Erdmagnetfeldstärke der vergangenen 300.000 Jahre über den kosmogenen Tracer ^{10}Be aus Atlantischen Tiefseesedimenten (ODP-Sites 983 und 1063)*, Ph.D. thesis, University of Heidelberg.
- Blaser, P. (2010), *Reconstructing the Atlantic circulation during the last interglacial*, Bachelor's thesis, University of Heidelberg.
- Blaser, P. (2013), *Investigations on the Extraction of Authigenic Neodymium from Marine Sediments*, Master's thesis, University of Heidelberg.
- Bond, G., W. Broecker, S. Johnsen, J. McManus, L. Labeyrie, J. Jouzel, und G. Bonani (1993), Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature*, 365(6442), 143–147.
- Bond, G., H. Heinrich, W. Broecker, L. Labeyrie, J. McManus, J. Andrews, S. Huon, R. Jantschik, S. Clasen, C. Simet, et al. (1992), Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period, *Nature*, 360, 245–249.
- Boyle, E. A. (1988), Cadmium: Chemical tracer of deepwater paleoceanography, *Paleoceanography*, 3(4), 471–489.
- Braun, H., M. Christl, S. Rahmstorf, A. Ganopolski, A. Mangini, C. Kubatzki, K. Roth, und B. Kromer (2005), Possible solar origin of the 1,470-year glacial climate cycle demonstrated in a coupled model, *Nature*, 438(70695), 208–211.
- Broecker, W. und T. Peng (1982), Tracers in the Sea, *Columbia Univ., Palisades, New York*.
- Broecker, W. S., J. P. Kennett, B. P. Flower, J. T. Teller, S. Trumbore, G. Bonani, und W. Wolfli (1989), Routing of meltwater from the Laurentide Ice Sheet during the Younger Dryas cold episode.
- Budyko, M. (1968), The effect of solar radiation variations on the climate of the earth, *Tellus A*, 21(5).
- Capron, E., A. Landais, J. Chappellaz, D. Buiron, H. Fischer, S. J. Johnsen, J. Jouzel, M. Leuenberger, V. Masson-Delmotte, und T. F. Stocker (2012), A global picture of the first abrupt climatic event occurring during the last glacial inception, *Geophys. Res. Lett.*, 39(15), L15703, 0094-8276.
- Carlson, A. E. (2008), Why there was not a Younger Dryas-like event during the Penultimate Deglaciation, *Quaternary Science Reviews*, 27(9-10), 882 – 887.

- Chase, Z., R. F. Anderson, M. Q. Fleisher, und P. W. Kubik (2002), The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, *204*(1-2), 215–229.
- Chen, J., R. L. Edwards, und G. Wasserburg (1986), ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, *80*(3–4), 241 – 251.
- Cortijo, E., S. Lehman, L. Keigwin, M. Chapman, D. Paillard, und L. Labeyrie (1999), Changes in Meridional Temperature and Salinity Gradients in the North Atlantic Ocean (30° - 72°N) during the Last Interglacial Period, *Paleoceanography*, *14*(1), 23–33, 0883-8305.
- Crocket, K. C., D. Vance, M. Gutjahr, G. L. Foster, und D. A. Richards (2011), Persistent nordic deep-water overflow to the glacial north atlantic.
- Curry, W. B. und D. W. Oppo (2005), Glacial water mass geometry and the distribution of delta ^{13}C of sigma CO_2 in the western Atlantic Ocean, *Paleoceanography*, *20*(1), PA1017, 0883-8305.
- DePaolo, D. und G. Wasserburg (1976), Nd isotopic variations and petrogenetic models, *Geophysical Research Letters*, *3*(5), 249–252.
- Duplessy, J. und N. Shackleton (1984), Carbon-13 in the world ocean during the last interglaciation and the penultimate glacial maximum, *Prog. Biometeor.*, *3*, 348–354.
- Duplessy, J., N. Shackleton, R. Fairbanks, L. Labeyrie, D. Oppo, und N. Kallel (1988), Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation, *Paleoceanography*, *3*(3), 343–360.
- Duplessy, J.-C. und N. J. Shackleton (1985), Response of global deep-water circulation to earth's climatic change 135,000-107,000 years ago, *Nature*, *316*, 500–507.
- Elmore, A. C., A. M. Piotrowski, J. D. Wright, und A. E. Scrivner (2011), Testing the extraction of past seawater Nd isotopic composition from North Atlantic deep sea sediments and foraminifera, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *12*(9), Q09008, 1525-2027.
- Evans, H. K., I. R. Hall, G. G. Bianchi, und D. W. Oppo (2007), Intermediate water links to Deep Western Boundary Current variability in the subtropical NW Atlantic during marine isotope stages 5 and 4, *Paleoceanography*, *22*(3), PA3209, 1944-9186.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- Faure, G. (1986), *Principles of isotope geology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 2nd ed.
- Fleischer, R. L. und O. Raabe (1978), Recoiling alpha-emitting nuclei. mechanisms for uranium-series disequilibrium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(7), 973 – 978.
- Francois, R., M. Frank, M. M. Rutgers van der Loeff, und M. P. Bacon (2004), ^{230}Th normalization: An essential tool for interpreting sedimentary fluxes during the late Quaternary, *Paleoceanography*, 19(1), PA1018, 0883-8305.
- Frank, M. (2002), Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input, *Rev. Geophys.*, 40(1), 1001, 8755-1209.
- Frank, M., R. O’Nions, J. Hein, und V. Banakar (1999), 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: reconstruction of seawater paleochemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11–12), 1689 – 1708.
- Ganachaud, A. und C. Wunsch (2000), Improved estimates of global ocean circulation, heat transport and mixing from hydrographic data, *Nature*, 408(6811), 453–457.
- Ganopolski, A. und S. Rahmstorf (2001), Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model, *Nature*, 409(6817), 153–158.
- Ganopolski, A. und S. Rahmstorf (2002), Abrupt glacial climate changes due to stochastic resonance, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 038501.
- Geibert, W., M. M. Rutgers van der Loeff, R. Usbeck, R. Gersonde, G. Kuhn, und J. Seeberg-Elverfeldt (2005), Quantifying the opal belt in the Atlantic and southeast Pacific sector of the Southern Ocean by means of ^{230}Th normalization, *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4), GB4001, 1944-9224.
- Gherardi, J. M., L. Labeyrie, S. Nave, R. Francois, J. F. McManus, und E. Cortijo (2009), Glacial-interglacial circulation changes inferred from Pa- ^{231}Th - ^{230}Th sedimentary record in the North Atlantic region, *Paleoceanography*, 24, 14.
- Goldstein, S. L., S. R. Hemming, D. H. Editors-in Chief: Heinrich, und K. T. Karl (2003), 6.17 - long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice-sheet dynamics, in *Treatise on Geochemistry*, pp. 453–489, Pergamon, Oxford.
- Green, C. L., J. A. M. Green, und G. R. Bigg (2011), Simulating the impact of freshwater inputs and deep-draft icebergs formed during a MIS 6 Barents Ice Sheet collapse, *Paleoceanography*, 26(2), PA2211.

- Grützner, J., L. Giosan, S. O. Franz, R. Tiedemann, E. Cortijo, W. P. Chaisson, R. D. Flood, S. Hagen, L. D. Keigwin, S. Poli, D. Rio, und T. Williams (2002), Astronomical age models for Pleistocene drift sediments from the western North Atlantic (ODP Sites 1055-1063), *Marine Geology*, 189(1-2), 5–23.
- Guihou, A., S. Pichat, A. Govin, S. Nave, E. Michel, J.-C. Duplessy, P. Toulouk, und L. Labeyrie (2011), Enhanced atlantic meridional overturning circulation supports the last glacial inception, *Quaternary Science Reviews*, 30(13-14), 1576–1582.
- Guihou, A., S. Pichat, S. Nave, A. Govin, L. Labeyrie, E. Michel, und C. Waelbroeck (2010), Late slowdown of the Atlantic Meridional Overturning Circulation during the Last Glacial Inception: New constraints from sedimentary ($^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$), *Earth and Planetary Science Letters*, 289(3-4), 520–529.
- Gutjahr, M., M. Frank, C. H. Stirling, L. D. Keigwin, und A. N. Halliday (2008), Tracing the Nd isotope evolution of North Atlantic Deep and Intermediate Waters in the western North Atlantic since the Last Glacial Maximum from Blake Ridge sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, 266(1-2), 61–77.
- Gutjahr, M., M. Frank, C. H. Stirling, V. Klemm, T. van de Flierdt, und A. N. Halliday (2007), Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments, *Chemical Geology*, 242(3-4), 351–370.
- Gutjahr, M., B. A. A. Hoogakker, M. Frank, und I. N. McCave (2010), Changes in North Atlantic Deep Water strength and bottom water masses during Marine Isotope Stage 3 (45-35 ka BP), *Quaternary Science Reviews*, 29(19-20), 2451–2461.
- Gutjahr, M. und J. Lippold (2011), Early arrival of Southern Source Water in the deep North Atlantic prior to Heinrich event 2, *Paleoceanography*, 26(2), PA2101, 0883-8305.
- Haley, B. A., G. P. Klinkhammer, und J. McManus (2004), Rare earth elements in pore waters of marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6), 1265–1279, 0016-7037.
- Hamilton, P., R. O’Nions, D. Bridgwater, und A. Nutman (1983), Sm-Nd studies of Archaean metasediments and metavolcanics from West Greenland and their implications for the Earth’s early history, *Earth and Planetary Science Letters*, 62(2), 263 – 272.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- Heinrich, H. (1988), Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years, *Quaternary Research*, 29(2), 142–152.
- Hemming, S. R. (2004), Heinrich events: Massive late Pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint, *Reviews of Geophysics*, 42(1), RG1005.
- Henderson, G. M. (2002), New oceanic proxies for paleoclimate, *Earth and Planetary Science Letters*, 203(1), 1–13.
- Henderson, G. M. und R. F. Anderson (2003), The U-series toolbox for paleoceanography, in *Uranium-Series Geochemistry, Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 52, pp. 493–531, Mineralogical Soc America, Washington.
- Hoffman, P. F., A. J. Kaufman, G. P. Halverson, und D. P. Schrag (1998), A Neoproterozoic Snowball Earth.
- Hoffman, P. F. und D. P. Schrag (2002), The snowball earth hypothesis: testing the limits of global change.
- Irvah, N., U. S. Ninnemann, E. V. Galaasen, Y. Rosenthal, D. Kroon, D. W. Oppo, H. F. Kleiven, K. F. Darling, und C. Kissel (2012), Rapid switches in subpolar North Atlantic hydrography and climate during the Last Interglacial (MIS 5e), *Paleoceanography*, 27(2).
- Jeandel, C., T. Arsouze, F. Lacan, P. Techine, und J. C. Dutay (2007), Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins, *Chemical Geology*, 239(1–2), 156–164.
- Jeandel, C., J. Bishop, und A. Zindler (1995), Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3), 535 – 547.
- Keigwin, D. R., L. und G. Acton (1998), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports.
- Khodri, M., Y. Leclainche, G. Ramstein, P. Braconnot, O. Marti, und E. Cortijo (2001), Simulating the amplification of orbital forcing by ocean feedbacks in the last glaciation, *Nature*, 410(6828), 570–574.
- Kirschvink, J. L. (1992), Late Proterozoic low-latitude global glaciation: the snowball Earth.

- Kuhlbrodt, T., A. Griesel, M. Montoya, A. Levermann, M. Hofmann, und S. Rahmstorf (2007), On the driving processes of the Atlantic meridional overturning circulation, *Rev. Geophys.*, *45*(2), RG2001, 8755-1209.
- Labeyrie, L., J. C. Duplessy, und P. Blanc (1987), Variations in mode of formation and temperature of oceanic deep waters over the past 125,000 years, *Nature*, *327*(6122), 477–482.
- Lacan, F. und C. Jeandel (2004a), Denmark Strait water circulation traced by heterogeneity in neodymium isotopic compositions, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *51*(1), 71 – 82.
- Lacan, F. und C. Jeandel (2004b), Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water signature, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *5*(11), Q11006, 1525-2027.
- Lacan, F. und C. Jeandel (2005a), Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *6*(12), Q12008.
- Lacan, F. und C. Jeandel (2005b), Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continental–ocean interface, *Earth and Planetary Science Letters*, *232*(3–4), 245 – 257.
- Lippold, J. (2008), *Die Anwendung des $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ Verhältnisses zur Rekonstruktion der Atlantischen Zirkulation*, Ph.D. thesis, University of Heidelberg.
- Lippold, J., J. Grützner, D. Winter, Y. Lahaye, A. Mangini, und M. Christl (2009), Does sedimentary $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ from the Bermuda Rise monitor past Atlantic Meridional Overturning Circulation?, *Geophys. Res. Lett.*, *36*(12), L12601, 0094-8276.
- Lippold, J., Y. Luo, R. Francois, S. E. Allen, J. Gherardi, S. Pichat, B. Hickey, und H. Schulz (2012), Strength and geometry of the glacial Atlantic Meridional Overturning Circulation, *Nature Geoscience*, *5*, 813–816.
- Lisiecki, L. E., M. E. Raymo, und W. B. Curry (2008), Atlantic overturning responses to Late Pleistocene climate forcings, *Nature*, *456*(7218), 85–88.
- Loutre, M. und A. Berger (2003), Marine Isotope Stage 11 as an analogue for the present interglacial, *Global and Planetary Change*, *36*(3), 209 – 217.
- Lynch-Stieglitz, J., J. F. Adkins, W. B. Curry, T. Dokken, I. R. Hall, J. C. Herguera, J. J. M. Hirschi, E. V. Ivanova, C. Kissel, O. Marchal, T. M. Marchitto, I. N. McCave, J. F. McManus, S. Mulitza, U. Ninnemann, F. Peeters,

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- E.-F. Yu, und R. Zahn (2007), Atlantic Meridional Overturning Circulation During the Last Glacial Maximum, *Science*, 316(5821), 66–69.
- Mangini, A., C. Sonntag, G. Bertsch, und E. Müller (1979), Evidence for a higher natural uranium content in world rivers, *Nature*, 278, 337–339.
- Martin, E. E., S. W. Blair, G. D. Kamenov, H. D. Scher, E. Bourbon, C. Basak, und D. N. Newkirk (2010), Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales, *Chemical Geology*, 269(3-4), 414–431, 0009-2541.
- McCave, I. N. (2002), A Poisoned Chalice?, *Science*, 298(5596), 1186–1187.
- McCave, I. N., B. Manighetti, und S. G. Robinson (1995), Sortable silt and fine sediment size composition slicing - Parameters for paleocurrent speed and paleoceanography, *Paleoceanography*, 10(3), 593–610.
- McManus, J., G. Bond, W. Broecker, S. Johnsen, L. Labeyrie, und S. Higgins (1994), High-resolution climate records from the North Atlantic during the last interglacial, *Nature*, 371(6495), 326–329.
- McManus, J. F., R. F. Anderson, W. S. Broecker, M. Q. Fleisher, und S. M. Higgins (1998), Radiometrically determined sedimentary fluxes in the sub-polar North Atlantic during the last 140,000 years, *Earth and Planetary Science Letters*, 155(1-2), 29 – 43.
- McManus, J. F., R. Francois, J. M. Gherardi, L. D. Keigwin, und S. Brown-Leger (2004), Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes, *Nature*, 428(6985), 834–837.
- McManus, J. F., D. W. Oppo, und J. L. Cullen (1999), A 0.5-Million-Year Record of Millennial-Scale Climate Variability in the North Atlantic, *Science*, 283(5404), 971–975.
- McManus, J. F., D. W. Oppo, L. D. Keigwin, J. L. Cullen, und G. C. Bond (2002), Thermohaline Circulation and Prolonged Interglacial Warmth in the North Atlantic, *Quaternary Research*, 58(1), 17–21.
- Milanković, M. (1941), Kanon der Erdbestrahlung.
- Müller, P. J. und R. Schneider (1993), An automated leaching method for the determination of opal in sediments and particulate matter, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(3), 425–444.
- Nelson, D. M., P. Tréguer, M. A. Brzezinski, A. Leynaert, und B. Quéguiner (1995), Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation, *Global Biogeochemical Cycles*, 9(3), 359–372.

- Ohkouchi, N., T. I. Eglinton, L. D. Keigwin, and J. M. Hayes (2002), Spatial and temporal offsets between proxy records in a sediment drift, *Science*, *298*(5596), 1224–1227.
- O’Nions, R., S. Carter, R. Cohen, N. Evensen, and P. Hamilton (1978), Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts, *Nature*, *273*, 435–438.
- O’Nions, R., S. Carter, N. Evensen, and P. Hamilton (1979), Geochemical and cosmochemical applications of Nd isotope analysis, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *7*, 11.
- Oppo, D. W. und S. J. Lehman (1995), Suborbital Timescale Variability of North Atlantic Deep Water During the Past 200,000 Years, *Paleoceanography*, *10*(5), 901–910, 0883-8305.
- Pahnke, K., S. L. Goldstein, und S. R. Hemming (2008), Abrupt changes in Antarctic Intermediate Water circulation over the past 25,000 years, *Nature Geosci*, *1*(12), 870–874.
- Palmer, M. und H. Elderfield (1985), Variations in the Nd isotopic composition of foraminifera from Atlantic Ocean sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, *73*(2–4), 299 – 305.
- Pfennig, G., H. Klewe-Nebenius, und W. Seelmann-Eggebert (1998), Chart of the nuclides, *Forschungszentrum Karlsruhe*.
- Piegras, D. und G. Wasserburg (1987), Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*(5), 1257 – 1271.
- Piegras, D., G. Wasserburg, und E. Dasch (1979), The isotopic composition of Nd in different ocean masses, *Earth and Planetary Science Letters*, *45*(2), 223 – 236.
- Piegras, D. J. und S. B. Jacobsen (1988), The isotopic composition of neodymium in the North Pacific, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *52*(6), 1373 – 1381.
- Piegras, D. J. und G. J. Wasserburg (1980), Neodymium isotopic variations in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, *50*(1), 128–138.
- Pin, C., D. Briot, C. Bassin, und F. Poitrasson (1994), Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography, *Analytica Chimica Acta*, *298*(2), 209–217.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- Piotrowski, A. M., A. Galy, J. A. L. Nicholl, N. Roberts, D. J. Wilson, J. A. Clegg, und J. Yu (2012), Reconstructing deglacial North and South Atlantic deep water sourcing using foraminiferal Nd isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, 357-358(0), 289–297.
- Piotrowski, A. M., S. L. Goldstein, S. R. Hemming, und R. G. Fairbanks (2004), Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation, *Earth and Planetary Science Letters*, 225(1-2), 205–220.
- Piotrowski, A. M., S. L. Goldstein, S. R. Hemming, und R. G. Fairbanks (2005), Temporal Relationships of Carbon Cycling and Ocean Circulation at Glacial Boundaries, *Science*, 307(5717), 1933–1938.
- Polyak, L., R. B. Alley, J. T. Andrews, J. Brigham-Grette, T. M. Cronin, D. A. Darby, A. S. Dyke, J. J. Fitzpatrick, S. Funder, M. Holland, A. E. Jennings, G. H. Miller, M. O'Regan, J. Savelle, M. Serreze, K. S. John, J. W. White, und E. Wolff (2010), History of sea ice in the Arctic, *Quaternary Science Reviews*, 29(15–16), 1757 – 1778.
- Rahmstorf, S. (2002), Ocean circulation and climate during the past 120,000 years, *Nature*, 419(6903), 207–214.
- Rahmstorf, S. (2003), Timing of abrupt climate change: A precise clock, *Geophys. Res. Lett.*, 30(10), 1510, 0094-8276.
- Rasmussen, S. O., K. K. Andersen, A. Svensson, J. P. Steffensen, B. M. Vinther, H. B. Clausen, M.-L. Siggaard-Andersen, S. J. Johnsen, L. B. Larsen, D. Dahl-Jensen, et al. (2006), A new greenland ice core chronology for the last glacial termination, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 111, D6.
- Rasmussen, T. L., D. W. Oppo, E. Thomsen, und S. J. Lehman (2003), Deep sea records from the southeast Labrador Sea: Ocean circulation changes and ice-rafting events during the last 160,000 years, *Paleoceanography*, 18(1), PA000736.
- Rickli, J., M. Frank, und A. N. Halliday (2009), The hafnium–neodymium isotopic composition of Atlantic seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, 280(1), 118–127.
- Roberts, N. L., A. M. Piotrowski, H. Elderfield, T. I. Eglinton, und M. W. Lomas (2012), Rare earth element association with foraminifera, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94(0), 57–71.

- Roberts, N. L., A. M. Piotrowski, J. F. McManus, und L. D. Keigwin (2010), Synchronous Deglacial Overturning and Water Mass Source Changes, *Science*, *327*(5961), 75–78.
- Robinson, L. F. und T. van de Flierdt (2009), Southern Ocean evidence for reduced export of North Atlantic Deep Water during Heinrich event 1.
- Rohling, E. J., K. Grant, C. Hemleben, M. Siddall, B. A. A. Hoogakker, M. Bolshaw, und M. Kucera (2008), High rates of sea-level rise during the last interglacial period, *Nature Geosci*, *1*(1), 38–42.
- Ruddiman, W. F. und A. McIntyre (1979), Warmth of the Subpolar North Atlantic Ocean During Northern Hemisphere Ice-Sheet Growth.
- Rudge, J. F., T. Kleine, und B. Bourdon (2010), Broad bounds on Earth’s accretion and core formation constrained by geochemical models, *Nature Geoscience*, *3*(6), 439–443.
- Rutberg, R. L., S. R. Hemming, und S. L. Goldstein (2000), Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios, *Nature*, *405*(6789), 935–938.
- Rutgers van der Loeff, M. M. und G. W. Berger (1993), Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the antarctic polar front in the South Atlantic, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *40*(2), 339 – 357.
- Sarnthein, M., K. Winn, S. J. Jung, J.-C. Duplessy, L. Labeyrie, H. Erlenkeuser, und G. Ganssen (1994), Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: Eight time slice reconstructions, *Paleoceanography*, *9*(2), 209–267.
- Scholten, J. C., J. Fietzke, A. Mangini, C. D. Garbe-Schönberg, A. Eisenhauer, R. Schneider, und P. Stoffers (2008), Advection and scavenging: Effects on ^{230}Th and ^{231}Pa distribution off Southwest Africa, *Earth and Planetary Science Letters*, *271*(1-4), 159–169.
- Simon, Q., C. Hillaire-Marcel, G. St-Onge, und J. T. Andrews (2013), Northeastern Laurentide, western Greenland and southern Inuitian ice stream dynamics during the last glacial cycle, *Journal of Quaternary Science*.
- Staudigel, H., P. Doyle, und A. Zindler (1985), Sr and Nd isotope systematics in fish teeth, *Earth and Planetary Science Letters*, *76*(1-2), 45 – 56.
- Stocker, T. F. (1998), The Seesaw Effect, *Science*, *282*(5386), 61–62.
- Stommel, H. (1961), Thermohaline convection with two stable regimes of flow, *Tellus*, *13*(2), 224–230.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- Stordal, M. C. und G. J. Wasserburg (1986), Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes, *Earth and Planetary Science Letters*, 77(3-4), 259–272, 0012-821X.
- Stouffer, R., J. Yin, J. Gregory, K. Dixon, M. Spelman, W. Hurlin, A. Weaver, M. Eby, G. Flato, H. Hasumi, et al. (2006), Investigating the causes of the response of the thermohaline circulation to past and future climate changes, *Journal of Climate*, 19(8), 1365–1387.
- Stramma, L. (2001), Current systems in the Atlantic ocean, in J. H. Steele, S. A. Thopre, und K. K. Turekian (Eds.), *Encyclopedia of Ocean Sciences*, pp. 589–598, Academic Press, London.
- Swift, J. H. (1984), The circulation of the Denmark Strait and Iceland-Scotland overflow waters in the North Atlantic, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 31(11), 1339 – 1355.
- Tachikawa, K., C. Jeandel, und M. Roy-Barman (1999), A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs, *Earth and Planetary Science Letters*, 170(4), 433–446.
- Tachikawa, K., T. Toyofuku, I. Basile-Doelsch, und T. Delhaye (2013), Microscale neodymium distribution in sedimentary planktonic foraminiferal tests and associated mineral phases, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100(0), 11 – 23.
- Tang, C. C., C. K. Ross, T. Yao, B. Petrie, B. M. DeTracey, und E. Dunlap (2004), The circulation, water masses and sea-ice of Baffin Bay, *Progress in Oceanography*, 63(4), 183 – 228.
- Teller, J. T. (2013), Lake Agassiz during the Younger Dryas, *Quaternary Research*, 80(3), 361 – 369.
- van de Flierdt, T., L. F. Robinson, J. F. Adkins, S. R. Hemming, und S. L. Goldstein (2006), Temporal stability of the neodymium isotope signature of the Holocene to glacial North Atlantic, *Paleoceanography*, 21(4), PA4102, 0883-8305.
- Vance, D. und K. Burton (1999), Neodymium isotopes in planktonic foraminifera: a record of the response of continental weathering and ocean circulation rates to climate change, *Earth and Planetary Science Letters*, 173(4), 365 – 379.
- Vance, D. und M. Thirlwall (2002), An assessment of mass discrimination in mc-icpms using nd isotopes, *Chemical Geology*, 185(3-4), 227–240, 0009-2541.

- Voelker, A. H. L. (2002), Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotope Stage (MIS) 3: a database, *Quaternary Science Reviews*, 21(10), 1185–1212.
- Waelbroeck, C., L. Labeyrie, E. Michel, J. C. Duplessy, J. F. McManus, K. Lambeck, E. Balbon, and M. Labracherie (2002), Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quaternary Science Reviews*, 21(1-3), 295–305.
- Walter, H. J., M. M. Rutgers van der Loeff, and H. Hoeltzen (1997), Enhanced scavenging of ^{231}Pa relative to ^{230}Th in the South Atlantic south of the Polar Front: Implications for the use of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio as a paleoproductivity proxy, *Earth and Planetary Science Letters*, 149(1-4), 85–100.
- Wilson, D. J., A. M. Piotrowski, A. Galy, and J. A. Clegg (2013), Reactivity of neodymium carriers in deep sea sediments: Implications for boundary exchange and paleoceanography, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109(0), 197–221, 0016-7037.
- Wouillez, M.-N., G. Krinner, M. Kageyama, and G. Delaygue (2012), Impact of solar forcing on the surface mass balance of northern ice sheets for glacial conditions, *Earth and Planetary Science Letters*, 335-336(0), 18 – 24.
- Wolff, E. W., J. Chappellaz, T. Blunier, S. O. Rasmussen, and A. Svensson (2010), Millennial-scale variability during the last glacial: The ice core record, *Quaternary Science Reviews*, 29(21-22), 2828–2838.
- Xie, R. C., F. Marcantonio, and M. W. Schmidt (2012), Deglacial variability of Antarctic Intermediate Water penetration into the North Atlantic from authigenic neodymium isotope ratios, *Paleoceanography*, 27(3), PA3221, 1944-9186.

A

Anhang

A.1 Abkürzungsverzeichnis

AABW	Antarctic Bottom Water
AAIW	Antarctic Intermediate Water
ACC	Antarctic Circum Polar Current
AMOC	Atlantic Meridional Overturning Circulation
B/A	Bølling Allerød
BBW	Baffin Bay Water
CCD	carbonate composite depth
CHUR	chondritic uniform reservoir
DO	Dansgaard-Oeschger-Ereignis
dpm	disintegration per minute
DSOW	Denmark Strait Overflow Water
DWBC	Deep Western Boundary Current
Ga	10 ⁹ Jahre vor heute
H	Heinrich-Ereignis

ANHANG

HH	Hydroxylamin-hydrochlorid
HWZ	Halbwertszeit
IRD	ice rafted detritus
ISOW	Iceland Overflow Water
ka	10 ³ Jahre vor heute
LGM	Last Glacial Maximum
LIS	Laurentide Ice Sheet
LREE	light rare earth elements
LSW	Labrador Sea Water
Ma	10 ⁶ Jahre vor heute
MC-Algorithmus	Monte Carlo-Algorithmus
MIS	Marine Isotope Stage
MOC	Meridional Overturning Circulation
MOW	Mediterranean Outflow Water
NADW	North Atlantic Deep Water
NGRIP	North Greenland Ice Core Project
NSW	Northern Sourced Water
Pa/Th	$(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs}}$
PGM	Penultimate Glacial Maximum
REE	rare earth elements
RSL	relative sea level
SSW	Southern Sourced Water
Sv	Sverdrup, 1 Sv = 10 ⁶ m ³ s ⁻¹
T-II	Termination-II
YD	Younger Dryas

A.2 Chemische Aufbereitungen für die Pa/Th-Methode

A.2.1 Probenaufbereitung

Die Aufbereitung der Sedimentproben für die Bestimmung des Pa/Th-Verhältnisses wurde mit kleine Änderungen nach der Methode von (Lippold, 2008) durchgeführt.

Das Sediment wird zunächst gefriergetrocknet und gemörsert. Anschließend werden jeweils 0,20 - 0,25 g des homogenisierten Sediments in Mikrowellenaufschlussbechern eingewogen. Es folgt die Zugabe von etwa 3 ml konzentrierter HNO₃. Die Säure reagiert mit dem CaCO₃ der Proben. Die Einwaage der Spikes erfolgt mit mindestens 24 h Zeitabstand, um sicherzustellen, dass die Reaktion abgeschlossen ist und kein CO₂ mehr entweicht, was die Einwaage verfälschen würde. Anschließend werden nacheinander die Spikes eingewogen. Diese Spikes bestehen aus natürlich nicht oder nur extrem selten vorkommenden Isotopen der zu messenden Elemente. Für Protactinium wird ²³³Pa als Spike verwendet. Mit einer HWZ von 27 Tagen ist es sehr kurzlebig und muss daher vor jeder chemischen Aufbereitung neu hergestellt werden (siehe Abschnitt A.2.2). Als Thorium-Spike wird ²²⁹Th und für Uran ein Doppelspike mit den Nukliden ²³³U und ²³⁶U verwendet. Anschließend werden 3 ml HCl und 2,5 ml HF (jeweils konzentriert) zugegeben und die Proben für etwa eine Stunde in der Mikrowelle aufgeschlossen. Um die Proben in einen trockenen Zustand zu überführen werden sie, ebenfalls in der Mikrowelle, abgeraucht. Anschließend werden die Proben mit HCl in Lösung gebracht. Durch den Einsatz von HF enthalten die Probenlösungen Fluoride. Diese bewirken, dass Pa nicht auf der Säule haften bleibt, so dass keine Abtrennung erfolgen kann. Daher ist es wichtig, dass sie vor jeder Säule sorgfältig entfernt werden. Das wird erreicht, indem die Proben mehrere Stunden auf der Heizplatte gekocht werden. Auch die Zugaben von H₃BO₃ dient dem Zweck, F⁻-Ionen zu entfernen. Zur Oxidation von organischem Material werden ein paar Tropfen H₂O₂ während des Kochens dazugegeben. Bei dem Kochvorgang werden die Proben in HNO₃ überführt und zum Schluss mit 5 ml 8M HNO₃ aufgenommen.

In diesem Zustand kommen die Proben auf die erste Säule. Die Säulen werden zuvor mit 4-5 ml Dowex AG 1x8 (Anionentauscherharz) gefüllt, mit etwa 15 ml VE-Wasser gespült und mit 15 ml 8M HNO₃ konditioniert. Nachdem die Probe auf die Säule gegeben wurde, werden mit 10 ml 8M HNO₃ häufig vorkommende störende Ionen (z.B. Ca, Fe, Mg, Al) entfernt. Anschließend wird Th mit 20 ml 9M HCl, Pa mit 15 ml 9M HCl + 0,13M HF in einem Mischungsverhältnis 4:1 und U mit 20 ml warmer 1M HCl und darauf folgend 10 ml VE-Wasser eluiert.

Nach Zugabe von wenigen Tropfen H₂O₂ werden die Th- und U-Proben unter der Infrarot-Lampe eingedampft und zum Schluss in 5 ml 1M HNO₃ aufgenommen. Damit sind die Th- und U-Proben fertig für die Messung.

Die Pa-Proben müssen über eine zweite Säule laufen, um eine ausreichende Abtrennung von Th zu erreichen. Da ^{232}Th nur eine Masse von ^{231}Pa entfernt ist, aber in den Proben 10^5 bis 10^6 Mal höher konzentriert ist, ist es wichtig, die Pa-Fraktion sorgfältig von Th zu trennen. Hierfür werden die Pa-Proben zunächst wieder mehrere Stunden in Säure gekocht und es wird H_3BO_3 und H_2O_2 zugegeben. Danach werden die Proben in 3 ml 9M HCl aufgenommen. Die zweite Säule wird mit 2-3 ml Dowex AG 1x8 gefüllt, mit 15 ml VE-Wasser gespült und mit 15 ml 8M HCl konditioniert. Nachdem die Probe auf die Säule gegeben wurde, wird zunächst mit 12 ml 9MHCL Th eluiert und verworfen. Anschließend wird Pa mit 15 ml 9M HCl + 0,13M HF (4:1) eluiert. Die Proben werden wieder eingedampft und in HNO_3 -Form überführt. Es werden nochmal wenige Tropfen H_2O_2 zugegeben um Reste von Dowex zu entfernen. Zum Schluss werden die Proben in 1 ml 1M HNO_3 + 0,05M HF aufgenommen und bis zur Messung bei etwa 40°C aufbewahrt. Da sich Pa bevorzugt an Oberflächen festsetzt und daher mit der Zeit die Konzentration in der Lösung abnimmt (Lippold, 2008), sollten die Proben innerhalb weniger Tage gemessen werden.

A.2.2 Herstellung des ^{233}Pa - Spikes

Protactinium hat neben ^{231}Pa kein zweites langlebiges Isotop. Daher wird ^{233}Pa als Spike verwendet, das eine HWZ von 26,95 d (Pfennig et al., 1998) hat. Aufgrund dieser kurzen HWZ muss der Spike für jede Aufbereitung neu hergestellt und kalibriert werden. Das Melken (Herstellung des ^{233}Pa -Spikes) wurde nach der von Lippold (2008) beschriebenen Methode durchgeführt.

^{233}Pa entsteht durch α -Zerfall aus ^{237}Np , das eine HWZ von $2,1 \cdot 10^6$ Jahre hat (Pfennig et al., 1998). Um ^{233}Pa zu gewinnen, wird eine ^{237}Np -Lösung verwendet, von der das darin zerfallene ^{233}Pa abgetrennt wird. ^{237}Np wird bei diesem Vorgang quasi nicht verbraucht und produziert neues ^{233}Pa . Nach ein paar Monaten kann eine erneute Abtrennung erfolgen. Dieser Vorgang wird als *melken* bezeichnet, wobei ^{237}Np die *Kuh* und ^{233}Pa die *Milch* ist.

Die Abtrennung erfolgt mit Säulen, die mit Silica-Gel gefüllt sind. In die erste Säule kommen 3 ml Silika-Gel. Anschließend wird das ^{237}Np , das in 4 ml 8M HNO_3 gelöst ist, auf die Säule gegeben. Da Pa eine starke Affinität zu Silikaten hat, bleibt es an dem Gel haften, während das Neptunium die Säule passiert. Das Np wird wieder aufgefangen und bis zur nächsten Melkung aufbewahrt. Mit einer 1:1-Mischung von 2M HNO_3 und 0,13M HF wird danach das ^{233}Pa aus der Säule gespült. Die Säule wird so lange gespült, bis keine nachweisbaren ^{233}Pa -Reste mehr am Silica-Gel haften, was mit einem Geiger-Zählrohr geprüft wird. Danach wird die Milch stundenlang auf der Heizplatte gekocht, um die Fluoride zu entfernen. Dieser Vorgang wird noch zwei Mal wiederholt, wobei die Menge an Silika-Gel in jeder Säule reduziert wird. Zum

Schluss ist das Teilchenverhältnis zwischen ^{237}Np und ^{233}Pa im fertigen Spike in der Regel < 1 und unterschreitet damit die Mindestanforderung von < 100 (Lippold, 2008) deutlich.

Da ^{233}Pa in ^{233}U zerfällt, das den U-Spike kontaminieren würde, wird im Anschluss noch eine Säule zur U-Abtrennung durchgeführt. Gleichzeitig werden Verunreinigungen mit anderen Ionen entfernt. Diese Säule erfolgt nach dem Prinzip der zweiten Säule bei der Probenaufbereitung.

Da der ^{233}Pa -Spike für jede Messkampagne neu hergestellt wird, muss seine Konzentration C_{233} bestimmt werden, was nach der Gleichung

$$V_{\frac{231}{233}} \cdot \frac{231}{233} = \frac{C_{231} \cdot M_{231}}{C_{233} \cdot M_{233}} \quad (\text{A.1})$$

erfolgt. Dabei ist $V_{\frac{231}{233}}$ das gemessene Teilchenverhältnis, C_{231} die Konzentration des Standards in pg/g und M_{231} bzw. M_{233} die Einwaagen der Standard-Lösung bzw. der Spike-Lösung in g.

Um die Gleichung lösen zu können, wird ein Standard mit bekannter ^{231}Pa -Konzentration benötigt. Hierfür wird eine Pechblende-Lösung verwendet, deren ^{231}Pa -Nominalwert 2639 fg/g beträgt. Da der tatsächliche Wert von diesem Nominalwert abweicht (ausführliche Erläuterungen dazu siehe Lippold (2008)), muss dieser kalibriert werden. Hierfür werden in jeder Kampagne Proben des Standard-Sediments UREM-11, einem Uranerz mit bekanntem ^{233}Pa -Gehalt, aufbereitet. Werden in Gleichung A.1 die Messwerte des UREM-11 eingesetzt, kann so der Standard kalibriert werden.

A.3 Chemische Aufbereitungen für die ε_{Nd} -Methode

A.3.1 Sequentielles Leaching, Vollaufschluss und Säulenchemie

Das sequentielle Leaching der Nd-Proben erfolgte nach dem Prinzip von Gutjahr et al. (2007).

Für das sequentielle Leaching werden 0,2-0,3 g der Sedimentproben in Tubes eingewogen. Danach wird 5 ml Na-Acetat Pufferlösung zum Auflösen des Calciumcarbonats zugegeben. Die Tubes werden kräftig geschüttelt und anschließend vorsichtig geöffnet um das CO_2 entweichen zu lassen. Es werden noch einmal 3 ml Na-Acetat in die Proben-Tubes gegeben, wieder geschüttelt und geöffnet um das Gas entweichen zu lassen. Jetzt kommen die Proben für 2-3 h auf den Rüttler oder Rotator. Danach werden sie noch einmal geöffnet um CO_2 entweichen zu lassen. Schließlich werden die Proben 4 min lang mit 2400 U/min zentrifugiert. Der Überstand wird abdekantiert und verworfen. Nun werden die adsorbierten Metalle entfernt, indem 5 ml 1M MgCl_2 -Lösung zugegeben wird. Die Tubes werden nun kräftig geschüttelt und kommen 1 h

auf den Rüttler oder Rotator. Danach werden sie 5 min lang bei 2000 U/min zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen. Nun wird dem verbliebenen Sediment 12 ml MilliQ-Wasser zugegeben, die Tubes werden kräftig geschüttelt und dann wieder zentrifugiert (5 min bei 2000 U/min). Das waschen mit MilliQ-Wasser wird noch einmal wiederholt.

Jetzt erfolgt das Leachen der Fe-Mn-Hydroxid-Coatings. Hierfür wird eine Hydroxylamine hydrochloride–Essigsäure–Na-EDTA–NaOH Mischung hergestellt (wie in Gutjahr et al. (2007) beschrieben). Jeder Probe werden 8,5 ml dieser Mischung zugegeben. Die Proben werden kräftig aufgeschüttelt, und für 2 h auf den Rüttler oder Rotator gestellt. Danach werden sie noch einmal kräftig von Hand geschüttelt und schließlich 10 min bei 4000 U/min zentrifugiert. Mit einer Pipette werden 6 ml des Überstands in PP-Becher überführt. Hierbei ist es wichtig, dass kein Sediment mitpipettiert wird um zu verhindern, dass Sedimentreste weiter geleacht werden. Die Proben sind nun fertig für die erste Säule.

Für Kontrollmessungen (siehe Abschnitt 2.2.3) werden zusätzlich 24 h-Leaching- und strong leaching und Vollaufschluss-Proben aufbereitet.

Für die 24 h-Leaching-Proben wird das Leachen der Fe-Mn-Coatings wiederholt, die Proben diesmal aber für 24 h auf den Rüttler oder Rotator gestellt. Nach dem abpipettieren wird das restliche Sediment mit dem strong leaching weiterbearbeitet.

Das strong leaching erfolgt, indem den Proben 10 ml 8M HCl zugegeben wird. Die Proben bleiben etwa 48 h lang mit geöffneten Deckeln im Abzug stehen und werden zwischendurch immer wieder geschüttelt. Danach werden sie 5 min lang bei 2000 U/min zentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Die Sedimentreste werden mit dem Vollaufschluss weiterbearbeitet.

Für den Vollaufschluss des Detritus müssen die Proben zunächst gründlich gereinigt werden. Hierfür werden sie mehrmals mit je 12 ml MilliQ-Wasser gefüllt, aufgeschüttelt, zentrifugiert, der Überstand abdekantiert und verworfen um die Proben von Coating-Resten zu befreien. Der Vollaufschluss erfolgt dann in der Mikrowelle nach dem gleichen Verfahren wie bei der Pa/Th-Methode.

Alle Proben (2 h-leach-, 24-leach-, strong leaching- und Vollaufschlussproben) werden unter der Infrarot-Lampe bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Sie werden in 1 ml 9M HCl gelöst und wieder bis zur Trockne eingedampft. Zum Schluss werden die Proben in 2 ml 1M HCl aufgenommen.

Es folgt die erste Säule zur Abtrennung der REE. Hierfür werden 12 ml PP BioRad Säulen verwendet. Diese Säulen werden mit 2,5 ml des Kationentauschers Dowex 50 WX 8 (200-400 mesh) gefüllt. Die Säulen werden mit einem Säulenvolumen Milli-Q-Wasser und mit zwei Säulenvolumen 6M HCl gerei-

nigt. Anschließend werden sie noch einmal mit 2 ml MilliQ-Wasser gereinigt. Jetzt folgt das Konditionieren der Säulen mit 2 Mal 1,5 ml 1M HCl. Die Proben werden nun auf die Säulen gegeben und in mehreren Schritten mit insgesamt 14,5 ml 2,5M HCl unerwünschte Ionen ausgespült. Zum Schluss werden die REE mit insgesamt 8 ml 6M HCl eluiert.

Die Proben werden wieder unter Infrarotlampen bis zur völligen Trockne eingedampft und danach in 1,2 ml 0,05M HNO₃ aufgenommen.

Die zweite Säule zur Abtrennung des Nd von den anderen REE erfolgt nach dem Prinzip von Pin et al. (1994) und wurde auf die Voraussetzungen unseres Labors modifiziert. Als Säulen werden oben abgeschnittene 5 ml-Pipetten verwendet. In die Pipetten werden Fritten aus PE (Durchmesser: 3,2 mm, Dicke: 3 mm, Porenweite: 40 – 100 μm) gestopft. Dann werden 3 cm LN-Resin (100 – 150 μm mesh) trocken eingefüllt. Das LN-Resin wird mit 0,05M HNO₃ angefeuchtet. Im Ultraschallbad werden die Luftblasen im LN-Resin entfernt. Nun werden die Säulen mit 4 ml 0,05M HNO₃ und anschließend mit 1 ml 1M HNO₃ gereinigt. Die Konditionierung der Säulen erfolgt in drei Schritten mit 12 ml 0,05M HNO₃. Nun wird die Probe auf die Säule gegeben und die REE werden mit vier Mal 250 μl 0,2M HCl und danach noch einmal mit 8,6 ml 0,2M HCl ausgespült. Die Nd-Fraktion wird nun mit 5 ml 0,2M HCl eluiert. Zum Schluss werden die Nd-Proben unter der IR-Lampen bis zur völligen Trockne eingedampft und für die Messung in 1,5 ml 0,05M HNO₃ aufgenommen.

Bevor die Proben gemessen werden erfolgt eine Testmessung (z.B. an der Element2), bei der die Konzentration der Proben bestimmt wird. Danach wird jede Probe mit 0,05M HNO₃ auf 50 ppb verdünnt. Als Referenz dient die auf 50 ppb verdünnte Standardlösung JNdi.

A.3.2 Aufbereitung der Foraminiferen

Die Aufbereitung der Foraminiferen erfolgte nach dem Prinzip von Roberts et al. (2012).

Die gefriergetrockneten und ungemörserten Sedimentproben werden zuerst geschlämmt. Dafür werden die Proben in ein Sieb ($> 63 \mu\text{m}$ Maschenweite) geschüttet und mit VE-Wasser gespült. Der Ton ist deutlich kleiner als $63 \mu\text{m}$ und wird daher beim schlämmen herausgespült. Die fertig geschlämmten Proben werden mithilfe von VE-Wasser in einer Spritzflasche in einen PP-Becher überführt. Danach wird gewartet bis sich die Foraminiferen abgesetzt haben, damit vorsichtig mit einer Pipette das überstehende Wasser abpipettieren werden kann. Anschließend werden die Proben über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Nun erfolgt das Picken der getrockneten Foraminiferen. Hierfür werden unter dem Binokular sowohl benthische als auch planktische Foraminiferen mit einem feuchten Pinsel herausgepickt. Da sich in den Kammern der Foraminiferen Sediment befinden kann, werden die gepickten Forami-

feren zwischen zwei Deckgläsern zerbrochen. Die zerbrochenen Foraminiferen werden mit einem feuchten Pinsel in mit 700 μl Milli-Q Wasser gefüllte Zentrifugenröhrchen (1,5 ml Röhrchen) überführt. Nun werden sie noch von den verbliebenen Tonresten befreit. Hierfür werden die gecrushten Foraminiferen kräftig aufgeschüttelt, 3 min ins Ultraschallbad gestellt und danach noch einmal kräftig aufgeschüttelt. Anschließend werden sie 5 s zentrifugiert. Der trübe Überstand wird vorsichtig abpipettiert. Die Zentrifugenröhrchen werden nun wieder mit 700 μl Milli-Q Wasser gefüllt und Prozedur insgesamt vier Mal wiederholt. Zum Schluss werden die Foraminiferen in der Leach-Lösung aufgelöst und anschließend eingedampft. Die Säulenchemie entspricht der des sequentiellen Leachens.

A.4 Messmethoden

Die Pa-, Th- und U-Proben wurden an zwei verschiedenen Massenspektrometern gemessen. Zum einen an der Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS (Multicollector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) des Steinmann-Instituts der Universität Bonn, zum anderen an der Element2 HR-ICP-MS (High Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) des Instituts für Geowissenschaften der Universität Heidelberg. Die Nd-Proben wurden an der Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS des National Oceanography Centre Southampton gemessen.

Generell beruht das Prinzip der verwendeten Massenspektrometer auf der Ionisierung der Probe im Argon-Plasma bei Temperaturen von ca. 8000 K. Anschließend werden die positiv geladenen Ionen in das Hochvakuum des ICP-MS überführt und schließlich im SEM bzw. Farady Cup gemessen. Die flüssig eingeführte Probe wird im Nebulizer in ein Aerosol verwandelt. Für die Pa- sowie für die Nd-Messung wird ein Aridus verwendet, in dem mit einem gegenläufigen Argonstrom und einer Membran die Signalintensität um ungefähr das 8-fache erhöht, sowie die Bildung von Oxiden und Hydriden reduziert wird. Für die Messung von U und Th ist eine Erhöhung der Signalstärke nicht erforderlich, weshalb eine Glassprühkammer verwendet wird. Dabei wird die Probe von einer peristaltischen Pumpe angesaugt und in den Zerstäuber eingebracht. In der Torch wird durch einen, an eine Induktionsspule angelegten Hochfrequenzstrom, das Argon-Plasma mit einem Teslafunken gezündet. Im Plasma werden die Proben positiv ionisiert und anschließend im Interface, das aus zwei Cones besteht, ins Hochvakuum überführt. Dort wird der Ionenstrahl von den Quadrupol-Linsen fokussiert. Anschließend werden Ionen mit unterschiedlicher Energie im elektro-static analyser (ESA) fokussiert, was die abundance sensitivity erhöht. Die Ionen werden nun nach ihren Massen separiert und durch ein elektrisches Feld zum Detektor beschleunigt.

Die in Bonn verwendete Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS (im folgenden als ‘Neptune’ bezeichnet) ist mit acht beweglichen Faraday Cups und einem SEM ausgestattet. Die Neptune in Southampton hat neun Faraday Cups. Das Element2 HR-ICP-MS (im folgenden als ‘Element2’ bezeichnet) ist als Einzelkollektor Massenspektrometer mit einem SEM ausgestattet.

A.4.1 Messung der Pa-, Th- und U-Proben an der Neptune

Pro Messkampagne werden 45 bis 55 Proben, 5-6 Proben des Standardsediments UREM-11, 4-5 Prozessblanks und 6-8 Pechblende-Standards (nur bei Pa-Messung) gemessen. Zusätzlich werden in die Messequenz in regelmäßigen Abständen externe U- und Th-Standards eingebaut. Die externen Standards sind zur Korrektur der instrumentellen Massenfraktionierung (Mass Bias) und dem Empfindlichkeitsverhältnis von SEM zu Faraday-Cups (Yield) notwendig.

Für die Messung der Proben wird die in Tabelle A.1 dargestellte Cup-Konfiguration verwendet.

Tabelle A.1.: Verwendete Cup-Konfiguration für die Pa-, Th- und U-Messung

	Linie	L4	L3	L2	L1	SEM	H1	H2	H3	H4
Pa	1			229	230	231	233	234	236	238
	2			231	232	233	235	236	238	
	3			234	235	236	238			
Th	1			229	230	232	233	235	237	
	2			228	229	231	232	234	236	
U	1			232	233	235	236	237		
	2			233	234	236	237			

Eine detaillierte Beschreibung der Messmethode kann in der Arbeit von Jörg Lippold (Lippold, 2008) nachgelesen werden.

A.4.2 Messung der Pa-, Th- und U-Proben an der Element2

Als Einzelkollektor-Massenspektrometer verfügt die Element2 über einen SEM, auf den der Ionenstrahl der zu messenden Massen fokussiert wird. Die Massen und die gewählten Massenfenster sind in Tabelle A.2 dargestellt. Mit einer Multi-Element-Tunelösung wird die Countrate stabilisiert und maximiert sowie die Oxid- und Hydridbildungsrate minimiert. In der Regel wird eine Oxidbildungsrate von 2-3 % erreicht. Zur Quantifizierung von Verunreinigungen aus der chemischen Aufbereitung werden 5 bis 7 Prozessblanks in die Messequenz eingebaut. Bei der Messung von Pa wird außerdem vor jeder

Tabelle A.2.: An der Element2 gemessene Massen und Auswahl der Massenfenster

Masse	Massenfenster bei der Messung von		
	Pa	Th	U
229		228,9–229,2	
230		229,9–230,1	
231	230,9–231,2		
232	231,9–232,2	231,9–232,1	
233	232,9–233,1		232,9–233,1
234			233,9–234,1
235		234,9–235,1	234,9–235,1
236	235,9–236,2		235,9–236,1
238		237,9–238,1	237,9–238,1

Probe ein Maschinenblank gemessen um Memory-Effekte und Verunreinigungen zu überwachen. Der Mass Bias muss nur für U und Th bestimmt werden, da bei Pa die U-Abtrennung von Standards und Proben gleichzeitig erfolgt (Lippold, 2008). Für U und Th wird der Mass Bias aus einem U-Standard nach der in Lippold (2008) beschriebenen Methode bestimmt.

Bei der Pa-Messung werden das Tailing der Masse 232 auf 231 und die Hybridbildung der Masse 232 auf 233 mit dem Th-Standard IRMM 35 quantifiziert. Da IRMM 35 kein Element mit der Masse 231 enthält, stammen alle auf dieser Masse registrierten Ionen vom Tailing der Masse 232. Der Effekt des Tailings liegt dabei in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} .

An der Element2 wurde nur ein Th-Probensatz gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass das Tailing von 232 auf die Masse 230 10 - 15% des Gesamtsignals beträgt. Da es keinen Th-Standard gibt, der die Masse 230 nicht enthält, kann zur Korrektur nicht nach der gleichen Methode vorgegangen werden, wie bei Pa. Daher wurde bei diesem Datensatz das Massenfenster für ^{232}Th so groß gewählt, dass das Tailing mit einer Fitfunktion für jede einzelne Probe bestimmt und korrigiert werden konnte. Mit dieser Methode wurde die Datenauswertung sehr zeitaufwendig, weshalb die weiteren Th-Messungen an der Neptune durchgeführt wurden.

A.4.3 Messung der Nd-Proben an der Neptune

Die Nd-Proben werden im Standard-Bracketing Verfahren nach der von Vance und Thirlwall (2002) beschriebenen Standardmethode gemessen. Die Massen, die bestimmt werden, sind in Tabelle A.3 dargestellt. Zunächst wird

Tabelle A.3.: Verwendete Cup-Konfiguration für die Nd-Messung

L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
140	141	142	143	144	146	147	148	150
Ce	Pr	Nd	Nd	Nd	Nd	Sm	Nd	Nd

das $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis der Proben bestimmt und der Mass Bias auf den bekannten Wert (0,7219) des Standards exponentiell korrigiert. Zusätzlich wird die Slope-Korrektur durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine zweite maschinenspezifische Mass Bias-Korrektur. Hierfür wird ein JNdi-1 mit Ce gespiket. Aus der Messung dieses Ce-gespiketen Standards wird das $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ -Verhältnis bestimmt und in den Proben als Korrektur für das zu ^{142}Nd isobare ^{142}Ce verwendet. Das Standard-Bracketing erfolgt, indem alle sechs Proben ein JNdi-1-Standard gemessen wird. Zwischen den Standards wird linear interpoliert. Das gemessene Signal auf der Masse 144 beträgt bei 50 ppb etwa 10 V.

A.5 Messdaten

Tabelle A.4.: Pa/Th-Daten

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	Pa/Th	Fehler (2σ)	Fehler [%]
ODP 1063 D 3H 2W 74-76	14,35	29,3	0,076	0,006	8,2%
ODP 1063 D 3H 3W 130-132	16,42	35,5	0,067	0,002	3,5%
ODP 1063 D 3H 4W 10-12	16,72	36,3	0,077	0,003	4,2%
ODP 1063 D 3H 4W 40-42	17,02	37,2	0,066	0,003	3,8%
ODP 1063 D 3H 4W 70-72	17,32	38,1	0,059	0,003	4,4%
ODP 1063 D 3H4W 100-102	17,62	38,9	0,082	0,004	4,4%
ODP 1063 D 3H 4W 130-132	17,92	39,7	0,074	0,003	4,2%
ODP 1063 D 3H 5W 70-72	18,82	41,8	0,072	0,002	3,2%
ODP 1063 D 3H 5W 130-132	19,42	43,8	0,072	0,003	4,1%
ODP 1063 D 3H 6W 10-12	19,72	45,0	0,066	0,002	3,6%
ODP 1063 D 3H 6W 40-42	20,02	46,3	0,056	0,002	3,8%

Fortsetzung nächste Seite

ANHANG

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	Pa/Th	Fehler (2 σ)	Fehler [%]
ODP 1063 D 3H 6W 70-72	20,32	47,2	0,062	0,003	4,6%
ODP 1063 C 3H 5W 40-42	21,22	50,4	0,063	0,002	3,4%
ODP 1063 C 3H 5W 70-72	21,52	52,0	0,058	0,003	5,1%
ODP 1063 C 3H 5W 100-102	21,82	53,7	0,054	0,002	3,5%
ODP 1063 C 3H 5W 130-132	22,12	55,0	0,067	0,003	4,6%
ODP 1063 C 3H 6W 10-12	22,42	55,8	0,063	0,002	3,5%
ODP 1063 C 3H 6W 65-67	22,97	57,7	0,060	0,002	3,5%
ODP 1063 D 4H 1W 34-36	23,88	60,8	0,081	0,004	5,0%
ODP 1063 D 4H 1W 89-91	24,43	62,6	0,083	0,004	4,9%
ODP 1063 C 4H 1W 15-17	24,53	62,9	0,069	0,010	14,8%
ODP 1063 C 4H 1W 55-57	24,93	64,1	0,061	0,010	17,2%
ODP 1063 D 4H 2W 9-11	25,13	64,5	0,074	0,013	17,0%
ODP 1063 D 4H 2W 39-41	25,43	65,2	0,066	0,011	17,2%
ODP 1063 D 4H 2W 109-111	26,13	66,8	0,060	0,015	24,1%
ODP 1063 C 4H 2W 65-67	26,53	67,7	0,065	0,014	21,6%
ODP 1063 D 4H 3W 59-61	27,13	69,1	0,059	0,012	19,4%
ODP 1063 C 4H 3W 35-37	27,73	70,5	0,062	0,011	18,1%
ODP 1063 C 4H 3W 75-77	28,13	71,4	0,067	0,006	8,9%
ODP 1063 C 4H 3W 115-117	28,53	72,7	0,073	0,006	8,1%
ODP 1063 C 4H 4W 5-7	28,93	74,3	0,056	0,003	5,6%
ODP 1063 D 4H 4W 99-101	29,03	74,7	0,053	0,013	23,7%
ODP 1063 C 4H 4W 45-47	29,33	76,2	0,057	0,010	17,3%
ODP 1063 D 4H 4W 134-136	29,38	76,5	0,066	0,002	3,5%
ODP 1063 D 4H 5W 9-11	29,63	78,0	0,057	0,002	3,2%
ODP 1063 C 4H 4W 95-97	29,83	79,2	0,056	0,003	6,1%
ODP 1063 C 4H 4W 100-101	29,88	79,5	0,056	0,010	18,1%
ODP 1063 C 4H 4W 120-121	30,08	80,7	0,051	0,008	15,8%
ODP 1063 C 4H 4W 135-137	30,23	81,6	0,053	0,003	5,6%
ODP 1063 C 4H 4W 140-141	30,28	81,9	0,057	0,010	17,4%
ODP 1063 C 4H 5W 5-6	30,43	82,8	0,050	0,009	17,4%
ODP 1063 C 4H 5W 20-21	30,58	83,7	0,051	0,010	20,4%
ODP 1063 C 4H 5W 25-26	30,63	84,0	0,049	0,010	19,2%
ODP 1063 C 4H 5W 35-37	30,73	84,6	0,057	0,006	10,4%
ODP 1063 C 4H 5W 40-41	30,78	84,9	0,054	0,011	19,6%
ODP 1063 C 4H 5W 50-51	30,88	85,4	0,062	0,011	17,9%
ODP 1063 C 4H 5W 55-56	30,93	85,6	0,054	0,010	18,6%
ODP 1063 C 4H 5W 60-61	30,98	85,9	0,054	0,012	23,2%
ODP 1063 C 4H 5W 65-66	31,03	86,1	0,061	0,010	16,1%
ODP 1063 C 4H 5W 75-77	31,13	86,6	0,057	0,005	8,3%

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	Pa/Th	Fehler (2 σ)	Fehler [%]
ODP 1063 C 4H 5W 83-85	31,21	87,0	0,055	0,009	15,6%
ODP 1063 C 4H 5W 95-97	31,33	87,5	0,057	0,004	7,1%
ODP 1063 C 4H 5W 105-107	31,43	87,7	0,060	0,005	9,1%
ODP 1063 C 4H 5W 115-177	31,53	87,9	0,059	0,006	10,5%
ODP 1063 C 4H 5W 120-121	31,58	88,0	0,048	0,012	24,8%
ODP 1063 C 4H 6W 5-7	31,93	88,8	0,062	0,005	7,8%
ODP 1063 C 4H 6W 18-20	32,06	89,1	0,052	0,004	6,7%
ODP 1063 C 4H 6W 30-32	32,18	89,4	0,053	0,008	15,3%
ODP 1063 C 4H 6W 45-47	32,33	89,7	0,045	0,003	7,2%
ODP 1063 C 4H 6W 55-57	32,43	89,9	0,049	0,006	12,1%
ODP 1063 C 4H 6W 65-67	32,53	90,1	0,054	0,005	10,1%
ODP 1063 C 4H 6W 75-77	32,63	90,5	0,078	0,005	6,7%
ODP 1063 C 4H 6W 85-87	32,73	91,9	0,064	0,005	7,7%
ODP 1063 C 4H 6W 95-97	32,83	93,4	0,057	0,006	10,1%
ODP 1063 C 4H 6W 105-107	32,93	94,9	0,054	0,003	5,8%
ODP 1063 C 4H 6W 115-117	33,03	96,3	0,055	0,002	3,9%
ODP 1063 C 4H 6W 125-127	33,13	97,8	0,059	0,005	9,1%
ODP 1063 C 4H 6W 135-137	33,23	99,2	0,053	0,005	10,2%
ODP 1063 C 4H 6W 145-147	33,33	100,7	0,055	0,005	9,1%
ODP 1063 D 5H 1W 12-14	33,46	102,6	0,055	0,003	4,6%
ODP 1063 D 5H 1W 20-22	33,54	103,1	0,052	0,003	6,4%
ODP 1063 D 5H 1W 30-32	33,64	103,3	0,055	0,006	10,8%
ODP 1063 D 5H 1W 40-42	33,74	103,6	0,059	0,005	8,7%
ODP 1063 D 5H 1W 53-55	33,87	103,9	0,055	0,004	8,0%
ODP 1063 D 5H 1W 60-62	33,94	104,1	0,057	0,004	6,4%
ODP 1063 D 5H 1W 69-71	34,03	104,3	0,050	0,004	7,5%
ODP 1063 D 5H 1W 80-82	34,14	104,6	0,058	0,012	21,0%
ODP 1063 D 5H 1W 93-95	34,27	105,7	0,066	0,004	6,4%
ODP 1063 D 5H 1W 100-102	34,34	106,3	0,069	0,005	7,7%
ODP 1063 D 5H 1W 110-112	34,44	107,2	0,065	0,012	18,3%
ODP 1063 D 5H 1W 120-122	34,54	108,1	0,053	0,004	6,6%
ODP 1063 D 5H 1W 133-135	34,67	109,8	0,062	0,006	10,3%
ODP 1063 D 5H 1W 140-142	34,74	110,8	0,057	0,004	6,4%
ODP 1063 D 5H 2W 5-7	34,89	111,8	0,052	0,007	14,1%
ODP 1063 D 5H 2W 15-17	34,99	112,3	0,054	0,006	11,0%
ODP 1063 D 5H 2W 22-24	35,06	112,7	0,056	0,004	7,9%
ODP 1063 D 5H 2W 33-35	35,17	113,3	0,049	0,005	9,3%
ODP 1063 D 5H 2W 47-49	35,31	114,1	0,062	0,004	6,5%
ODP 1063 D 5H 2W 54-56	35,38	114,5	0,054	0,005	8,4%

Fortsetzung nächste Seite

ANHANG

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	Pa/Th	Fehler (2 σ)	Fehler [%]
ODP 1063 D 5H 2W 60-62	35,44	114,8	0,046	0,009	18,9%
ODP 1063 D 5H 2W 68-70	35,52	115,3	0,049	0,005	9,4%
ODP 1063 D 5H 2W 78-80	35,62	115,8	0,063	0,005	8,6%
ODP 1063 D 5H 2W 85-87	35,69	117,1	0,053	0,004	7,5%
ODP 1063 D 5H 2W 94,5-96,5	35,79	119,3	0,058	0,005	9,0%
ODP 1063 D 5H 2W 104-106	35,88	121,4	0,053	0,002	4,3%
ODP 1063 D 5H 2W 110-112	35,94	122,8	0,060	0,003	5,3%
ODP 1063 D 5H 2W 120-122	36,04	125,1	0,059	0,005	8,2%
ODP 1063 D 5H 2W 130-132	36,14	126,1	0,052	0,007	14,0%
ODP 1063 D 5H 2W 140-142	36,24	126,6	0,060	0,010	16,5%
ODP 1063 D 5H 3W 5-7	36,39	127,3	0,060	0,010	16,1%
ODP 1063 D 5H 3W 18-20	36,52	128,0	0,043	0,005	12,4%
ODP 1063 D 5H 3W 139-141	37,73	134,0	0,084	0,023	26,9%
ODP 1063 D 5H 4W 60-62	38,34	137,0	0,071	0,021	29,4%
ODP 1063 D 5H 4W 131-133	39,15	140,0	0,047	0,019	40,7%
ODP 1063 D 5H 5W 81-83	40,15	143,0	0,041	0,059	144,0%
ODP 1063 D 5H 6W 30-32	41,14	146,0	0,088	0,012	13,3%

Tabelle A.5.: Opal-Daten

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	Opal [%]	Fehler [%]
ODP 1063 D 3H 3W 130-132	16,42	35,5	3,8	0,3
ODP 1063 D 3H 4W 10-12	16,72	36,3	3,5	0,3
ODP 1063 D 3H 4W 40-42	17,02	37,2	2,8	0,0
ODP 1063 D 3H 4W 100-102	17,62	38,9	4,1	1,5
ODP 1063 D 3H 4W 130-132	17,92	39,7	6,4	0,5
ODP 1063 D 3H 5W 70-72	18,82	41,8	5,6	0,1
ODP 1063 D 3H 5W 130-132	19,42	43,8	3,9	0,2
ODP 1063 D 3H 6W 10-12	19,72	45,0	2,8	1,5
ODP 1063 D 3H 6W 40-42	20,02	46,3	2,3	0,3
ODP 1063 D 3H 6W 70-72	20,32	47,2	2,1	0,4
ODP 1063 C 3H 5W 40-42	21,22	50,4	1,7	0,7
ODP 1063 C 3H 5W 70-72	21,52	52,0	1,9	0,3
ODP 1063 C 3H 5W 100-102	21,82	53,7	1,2	0,6
ODP 1063 C 3H 5W 130-132	22,12	55,0	3,3	0,4
ODP 1063 C 3H 6W 10-12	22,42	55,8	3,2	0,4
ODP 1063 C 3H 6W 65-67	22,97	57,7	2,4	0,7

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	Opal [%]	Fehler [%]
ODP 1063 D 4H 1W 34-36	23,88	60,8	4,1	0,0
ODP 1063 C 4H 1W 15-17	24,53	62,9	8,8	0,5
ODP 1063 C 4H 1W 55-57	24,93	64,1	4,3	0,4
ODP 1063 D 4H 2W 9-11	25,13	64,5	4,5	2,6
ODP 1063 D 4H 2W 39-41	25,43	65,2	4,3	0,4
ODP 1063 D 4H 2W 109-111	26,13	66,8	2,6	0,5
ODP 1063 C 4H 2W 65-67	26,53	67,7	3,5	0,1
ODP 1063 D 4H 3W 59-61	27,13	69,1	4,2	1,0
ODP 1063 C 4H 3W 35-37	27,73	70,5	5,1	0,7
ODP 1063 C 4H 3W 75-77	28,13	71,4	2,4	0,3
ODP 1063 C 4H 3W 115-117	28,53	72,7	7,2	0,9
ODP 1063 C 4H 4W 5-7	28,93	74,3	4,3	0,6
ODP 1063 D 4H 4W 99-101	29,03	74,7	2,3	0,0
ODP 1063 C 4H 4W 45-47	29,33	76,2	3,7	0,1
ODP 1063 D 4H 4W 134-136	29,38	76,5	4,8	0,2
ODP 1063 D 4H 5W 9-11	29,63	78,0	5,1	0,5
ODP 1063 C 4H 4W 95-97	29,83	79,2	2,3	0,3
ODP 1063 C 4H 4W 135-137	30,23	81,6	1,7	0,4
ODP 1063 C 4H 5W 35-37	30,73	84,6	2,2	1,1
ODP 1063 C 4H 5W 75-77	31,13	86,6	5,0	2,6
ODP 1063 C 4H 5W 105-107	31,43	87,7	3,4	0,4
ODP 1063 C 4H 6W 5-7	31,93	88,8	2,0	
ODP 1063 C 4H 6A 18-20	32,06	89,1	1,7	0,2
ODP 1063 C 4H 6W 45-47	32,33	89,7	2,4	0,3
ODP 1063 C 4H 6A 55-57	32,43	89,9	1,4	0,2
ODP 1063 C 4H 6A 65-67	32,53	90,1	1,0	0,1
ODP 1063 C 4H 6W 75-77	32,63	90,5	1,6	0,2
ODP 1063 C 4H 6A 85-87	32,73	91,9	1,6	0,2
ODP 1063 C 4H 6A 105-107	32,93	94,9	2,3	0,3
ODP 1063 C 4H 6W 115-117	33,03	96,3	2,0	0,8
ODP 1063 C 4H 6A 125-127	33,13	97,8	2,1	0,3
ODP 1063 C 4H 6A 145-147	33,33	100,7	1,6	0,2
ODP 1063 D 5H 1W 20-22	33,54	103,1	1,3	0,2
ODP 1063 D 5H 1W 30-32	33,64	103,3	1,9	0,2
ODP 1063 D 5H 1W 53-55	33,87	103,9	1,6	0,2
ODP 1063 D 5H 1W 69-71	34,03	104,3	1,7	0,2
ODP 1063 D 5H 1W 93-95	34,27	105,7	2,5	0,4
ODP 1063 D 5H 1W 100-102	34,34	106,3	3,5	0,5
ODP 1063 D 5H 1W 110-112	34,44	107,2	3,7	0,5

Fortsetzung nächste Seite

ANHANG

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	Opal [%]	Fehler [%]
ODP 1063 D 5H 1W 133-135	34,54	108,1	2,7	0,4
ODP 1063 D 5H 1W 133-135	34,67	109,8	1,1	0,7
ODP 1063 D 5H 1W 140-142	34,74	110,8	1,8	
ODP 1063 D 5H 2W 5-7	34,89	111,8	1,7	
ODP 1063 D 5H 2W 15-17	34,99	112,3	1,4	0,3
ODP 1063 D 5H 2W 22-24	35,06	112,7	2,0	0,3
ODP 1063 D 5H 2W 33-35	35,17	113,3	1,8	0,2
ODP 1063 D 5H 2W 47-49	35,31	114,1	1,2	
ODP 1063 D 5H 2W 54-56	35,38	114,5	1,8	0,2
ODP 1063 D 5H 2W 60-62	35,44	114,8	1,4	0,2
ODP 1063 D 5H 2W 68-70	35,52	115,3	1,6	0,2
ODP 1063 D 5H 2W 78-80	35,62	115,8	2,1	0,3
ODP 1063 D 5H 2W 94,5-96,5	35,785	119,3	1,8	0,2
ODP 1063 D 5H 2W 110-112	35,94	122,8	1,5	
ODP 1063 D 5H 2W 120-122	36,04	125,1	1,9	0,2
ODP 1063 D 5H 2W 140-142	36,24	128,6	1,9	0,3
ODP 1063 D 5H 3W 18-20	36,52	130,0	2,0	0,3
ODP 1063 D 5H 3W 139-141	37,73	136,0	0,9	0,1
ODP 1063 D 5H 4W 60-62	38,34	139,0	0,8	0,2
ODP 1063 D 5H 4W 131-133	39,15	143,0	0,7	0,2
ODP 1063 D 5H 5W 81-83	40,15	145,0	1,5	1,1

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	Replikat		Mittelwert	
					ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 D 3H 7W 10-12	21,02	49,4	-13,89	0,09				
ODP 1063 C 3H 5W 40-42	21,22	50,4	-13,34	0,07				
ODP 1063 C 3H 5W 70-72	21,52	52,0	-13,67	0,08				
ODP 1063 C 3H 5W 100-102	21,82	53,7	-15,71	0,19				
ODP 1063 C 3H 5W 130-132	22,12	55,0	-13,62	0,06				
ODP 1063 C 3H 6W 10-12	22,42	55,8	-12,66	0,11				
ODP 1063 C 3H 6W 65-67	22,97	57,7	-13,44	0,08				
ODP 1063 D 4H 1W 34-36	23,88	60,8	-13,82	0,11				
ODP 1063 C 4H 1W 15-17	24,53	62,9	-12,28	0,14				
ODP 1063 D 4H 1W 119-121	24,73	63,6	-12,52	0,10				
ODP 1063 D 4H 1W 139-141	24,93	64,1	-13,03	0,08	-14,07	0,08	-13,57	0,05
ODP 1063 D 4H 2W 9-11	25,13	64,5	-14,30	0,10				
ODP 1063 C 4H 1W 95-97	25,33	65,0	-12,96	0,11				
ODP 1063 D 4H 2W 39-41	25,43	65,2	-12,84	0,08				
ODP 1063 D 4H 2W 79-81	25,83	66,1	-12,57	0,10	-13,37	0,12	-12,99	0,07
ODP 1063 D 4H 2W 109-111	26,13	66,8	-14,22	0,10				
ODP 1063 D 4H 2W 139-141	26,43	67,5	-15,51	0,07				
ODP 1063 C 4H 2W 65-67	26,53	67,7	-12,83	0,09				
ODP 1063 D 4H 3W 9-11	26,63	68,0	-12,16	0,10				
ODP 1063 D 4H 3W 39-41	26,93	68,7	-13,62	0,10				
ODP 1063 D 4H 3W 59-61	27,13	69,1	-13,61	0,11				
ODP 1063 C 4H 2W 145-147	27,33	69,6	-14,42	0,11				
ODP 1063 D 4H 3W 99-101	27,53	70,0	-14,94	0,12				

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	Replikat ϵ_{Nd}	Replikat Fehler (2σ)	Mittelwert ϵ_{Nd}	Mittelwert Fehler (2σ)
ODP 1063 C 4H 3W 35-37	27,73	70,5	-14,74	0,10				
ODP 1063 D 4H 3W 139-141	27,93	70,9	-15,45	0,12				
ODP 1063 D 4H 4W 9-11	28,13	71,4	-14,20	0,10				
ODP 1063 D 4H 4W 34-36	28,38	72,1	-15,69	0,09				
ODP 1063 C 4H 3W 115-117	28,53	72,7	-15,56	0,12				
ODP 1063 D 4H 4W 64-66	28,68	73,3	-13,29	0,08				
ODP 1063 C 4H 4W 5-7	28,93	74,3	-13,86	0,12				
ODP 1063 D 4H 4W 99-101	29,03	74,7	-15,48	0,12				
ODP 1063 C 4H 4W 45-47	29,33	76,2	-16,28	0,12				
ODP 1063 D 4H 4W 134-136	29,38	76,5	-14,81	0,05				
ODP 1063 D 4H 5W 9-11	29,63	78,0	-12,76	0,09				
ODP 1063 C 4H 4W 100-101	29,88	79,5	-14,21	0,13				
ODP 1063 C 4H 4W 105-106	29,93	79,8	-14,23	0,10				
ODP 1063 C 4H 4W 110-111	29,98	80,1	-14,07	0,11				
ODP 1063 C 4H 4W 115-116	30,03	80,4	-14,54	0,11				
ODP 1063 C 4H 4W 120-121	30,08	80,7	-15,07	0,08				
ODP 1063 C 4H 4W 125-126	30,13	81,0	-15,42	0,10				
ODP 1063 C 4H 4W 130-131	30,18	81,3	-15,56	0,09				
ODP 1063 D 4H 5W 69-71	30,23	81,6	-18,25	0,09	-16,83	0,12	-17,75	0,07
ODP 1063 C 4H 4W 140-141	30,28	81,9	-18,03	0,09				
ODP 1063 C 4H 4W 145-146	30,33	82,2	-16,93	0,11				
ODP 1063 C 4H 5W 0-1	30,38	82,5	-16,09	0,12				
ODP 1063 C 4H 5W 5-6	30,43	82,8	-15,47	0,08				

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	Replikat		Mittelwert	
					ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 C 4H 5W 10-11	30,48	83,1	-15,10	0,13				
ODP 1063 D 4H 5W 99-101	30,53	83,4	-15,01	0,12				
ODP 1063 C 4H 5W 20-21	30,58	83,7	-14,80	0,11	-15,15	0,10	-15,09	0,07
ODP 1063 C 4H 5W 25-26	30,63	84,0	-14,76	0,09				
ODP 1063 C 4H 5W 30-31	30,68	84,3	-14,79	0,08				
ODP 1063 C 4H 5W 40-41	30,78	84,9	-14,29	0,11	-14,50	0,07	-14,44	0,06
ODP 1063 C 4H 5W 45-46	30,83	85,2	-14,11	0,10				
ODP 1063 C 4H 5W 50-51	30,88	85,4	-13,82	0,11				
ODP 1063 D 4H 5W 139-141	30,93	85,6	-12,33	0,12	-12,77	0,09	-12,61	0,07
ODP 1063 C 4H 5W 60-61	30,98	85,9	-12,90	0,09				
ODP 1063 C 4H 5W 65-66	31,03	86,1	-12,43	0,07				
ODP 1063 C 4H 5W 70-71	31,08	86,3	-11,91	0,11				
ODP 1063 C 4H 5W 75-77	31,13	86,6	-12,48	0,10				
ODP 1063 C 4H 5W 80-81	31,18	86,8	-12,25	0,09				
ODP 1063 C 4H 5W 83-85	31,21	87,0	-12,33	0,13				
ODP 1063 C 4H 5W 90-91	31,28	87,3	-12,20	0,09				
ODP 1063 C 4H 5W 95-97	31,33	87,5	-12,26	0,06				
ODP 1063 C 4H 5W 100-101	31,38	87,6	-12,56	0,11				
ODP 1063 C 4H 5W 105-107	31,43	87,7	-13,46	0,11				
ODP 1063 C 4H 5W 110-111	31,48	87,8	-13,68	0,10				
ODP 1063 C 4H 5W 120-121	31,58	88,0	-14,39	0,11				
ODP 1063 C 4H 5W 125-126	31,63	88,2	-14,97	0,12				
ODP 1063 C 4H 6W 5-7	31,93	88,8	-17,86	0,11				

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	Replikat		Mittelwert	
					ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 C 4H 6A 18-20	32,06	89,1	-14,10	0,08				
ODP 1063 C 4H 6A 30-32	32,18	89,4	-13,84	0,10				
ODP 1063 C 4H 6W 45-47	32,33	89,7	-13,96	0,10	-13,80	0,13	-13,90	0,08
ODP 1063 C 4H 6A 55-57	32,43	89,9	-13,62	0,16				
ODP 1063 C 4H 6A 65-67	32,53	90,1	-13,62	0,07				
ODP 1063 C 4H 6A 85-87	32,73	91,9	-15,20	0,12				
ODP 1063 C 4H 6A 95-97	32,83	93,4	-15,39	0,08				
ODP 1063 C 4H 6A 105-107	32,93	94,9	-15,58	0,09				
ODP 1063 C 4H 6A 125-127	33,13	97,8	-15,24	0,10				
ODP 1063 C 4H 6A 135-137	33,23	99,2	-14,68	0,09				
ODP 1063 C 4H 6A 145-147	33,33	100,7	-14,41	0,12				
ODP 1063 D 5H 1W 12-14	33,46	102,6	-15,47	0,11				
ODP 1063 D 5H 1W 20-22	33,54	103,1	-15,43	0,06				
ODP 1063 D 5H 1W 30-32	33,64	103,3	-13,17	0,09				
ODP 1063 D 5H 1W 40-42	33,74	103,6	-13,45	0,11				
ODP 1063 D 5H 1W 53-55	33,87	103,9	-13,83	0,10				
ODP 1063 D 5H 1W 60-62	33,94	104,1	-15,21	0,14				
ODP 1063 D 5H 1W 69-71	34,03	104,3	-15,72	0,08				
ODP 1063 D 5H 1W 80-82	34,14	104,6	-15,16	0,10				
ODP 1063 D 5H 1W 100-102	34,34	106,3	-13,84	0,08				
ODP 1063 D 5H 1W 110-112	34,44	107,2	-11,79	0,14				
ODP 1063 D 5H 1W 120-122	34,54	108,1	-13,71	0,07				
ODP 1063 D 5H 1W 140-142	34,74	110,8	-13,09	0,10				

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	Replikat		Mittelwert	
					ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 D 5H 2W 5-7	34,89	111,8	-13,41	0,07				
ODP 1063 D 5H 2W 22-24	35,06	112,7	-12,81	0,05				
ODP 1063 D 5H 2W 33-35	35,17	113,3	-12,90	0,09				
ODP 1063 D 5H 2W 47-49	35,31	114,1	-12,44	0,14				
ODP 1063 D 5H 2W 54-56	35,38	114,5	-13,38	0,14				
ODP 1063 D 5H 2W 60-62	35,44	114,8	-13,03	0,11				
ODP 1063 D 5H 2W 68-70	35,52	115,3	-13,26	0,13				
ODP 1063 D 5H 2W 78-80	35,62	115,8	-12,73	0,08				
ODP 1063 D 5H 2W 85-87	35,69	117,1	-12,58	0,12				
ODP 1063 D 5H 2W 94,5-96,5	35,79	119,3	-12,41	0,09				
ODP 1063 D 5H 2W 104-106	35,88	121,4	-13,71	0,05				
ODP 1063 D 5H 2W 110-112	35,94	122,8	-14,22	0,11				
ODP 1063 D 5H 2W 120-122	36,04	125,1	-14,75	0,08				
ODP 1063 D 5H 2W 130-132	36,14	126,1	-14,93	0,12				
ODP 1063 D 5H 2W 140-142	36,24	126,6	-15,15	0,06				
ODP 1063 D 5H 3W 5-7	36,39	127,3	-11,24	0,11				
ODP 1063 D 5H 3W 28-30	36,62	128,0	-11,58	0,08				
ODP 1063 D 5H 3W 38-40	36,72	128,9	-10,36	0,10				
ODP 1063 D 5H 3W 48-50	36,82	129,4	-10,71	0,08				
ODP 1063 D 5H 3W 58-60	36,92	129,9	-10,42	0,12				
ODP 1063 D 5H 3W 68-70	37,02	130,4	-10,59	0,12				
ODP 1063 D 5H 3W 79-81	37,13	131,0	-11,23	0,09				
ODP 1063 D 5H 3W 88-90	37,22	131,4	-11,60	0,05				

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	Replikat		Mittelwert	
					ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 D 5H 3W 98-100	37,32	131,9	-10,89	0,13				
ODP 1063 D 5H 3W 110-112	37,44	132,5	-12,20	0,12				
ODP 1063 D 5H 3W 118-120	37,52	132,9	-11,93	0,09				
ODP 1063 D 5H 3W 128-130	37,62	133,4	-10,93	0,12				
ODP 1063 D 5H 3W 139-141	37,73	134,0	-11,50	0,35				
ODP 1063 D 5H 4W 5-7	37,89	134,8	-10,60	0,08				
ODP 1063 D 5H 4W 15-17	37,99	135,3	-10,96	0,10				
ODP 1063 D 5H 4W 70-72	38,54	138,0	-11,83	0,12				
ODP 1063 D 5H 4W 80-82	38,64	138,5	-11,35	0,06				
ODP 1063 D 5H 4W 90-92	38,74	139,0	-10,89	0,09				
ODP 1063 D 5H 4W 100-102	38,84	139,5	-11,21	0,10				
ODP 1063 D 5H 4W 110-112	38,94	140,0	-10,61	0,17				
ODP 1063 D 5H 4W 120-122	39,04	140,5	-10,84	0,06				
ODP 1063 D 5H 6W 30-32	41,14	146,0	-10,63	0,08				
ODP 1063 D 6H 1W 90-92	45,2	155,0	-11,29	0,12				
ODP 1063 D 6H 2W 84-86	46,64	158,0	-12,65	0,11				
ODP 1063 D 6H 3W 53-55	47,83	161,0	-13,20	0,07				
ODP 1063 C 7H 4W 85-87	50,71	173,0	-13,45	0,07				
ODP 1063 D 6H 5W 98-100	51,28	176,0	-12,81	0,07				
ODP 1063 D 6H 6W 5-7	51,85	179,0	-14,58	0,14				
ODP 1063 D 6H 6W 60-62	52,4	182,0	-16,07	0,05				
ODP 1063 D 6H 6W 114-116	52,94	185,0	-14,19	0,06				
ODP 1063 D 6H 6W 145-147	53,25	188,0	-13,09	0,15				

Fortsetzung nächste Seite

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	Replikat		Mittelwert	
					ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 B 6H 3W 5-7	53,93	194,0	-14,29	0,10				
ODP 1063 B 6H 3W 68-70	54,56	200,0	-18,24	0,14				
ODP 1063 B 6H 3W 100-102	54,88	203,0	-14,94	0,13				
ODP 1063 C 7H 1W 35-37	55,10	206,0	-15,04	0,08				
ODP 1063 C 7H 1W 145-147	56,51	215,0	-14,64	0,09				
ODP 1063 C 7H 2W 38-40	56,94	218,0	-13,79	0,11				
ODP 1063 C 7H 2W 118-120	57,74	224,0	-12,71	0,11				
ODP 1063 C 7H 3W 51-53	58,57	230,0	-11,99	0,07				
ODP 1063 C 7H 4W 130-132	60,86	245,0	-14,59	0,11				
ODP 1063 C 7H 5W 114-116	62,20	254,0	-14,71	0,09				
ODP 1063 D 6H 5W 41-43	62,65	255,0	-15,67	0,08				

Tabelle A.7.: ϵ_{Nd} - Daten des 24 h leachings

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 C 4H 1W 15-17	24,53	62,9	-12,46	0,07
ODP 1063 D 4H 1W 119-121	24,73	63,6	-11,32	0,14
ODP 1063 D 4H 2W 9-11	25,13	64,5	-14,75	0,10
ODP 1063 D 4H 2W 79-81	25,83	66,1	-14,10	0,11
ODP 1063 D 4H 2W 139-141	26,43	67,5	-14,82	0,17
ODP 1063 D 4H 3W 9-11	26,63	68,0	-12,24	0,08
ODP 1063 D 4H 3W 139-141	27,93	70,9	-15,21	0,07
ODP 1063 D 4H 4W 9-11	28,13	71,4	-14,77	0,14
ODP 1063 D 4H 4W 99-101	29,03	74,7	-17,68	0,09
ODP 1063 C 4H 4W 45-47	29,33	76,2	-17,14	0,11
ODP 1063 D 4H 5W 9-11	29,63	78,0	-13,37	0,11
ODP 1063 C 4H 4W 100-101	29,88	79,5	-14,92	0,09
ODP 1063 C 4H 4W 110-111	29,98	80,1	-14,85	0,13
ODP 1063 C 4H 4W 115-116	30,03	80,4	-15,16	0,09
ODP 1063 C 4H 4W 120-121	30,08	80,7	-15,55	0,09
ODP 1063 C 4H 4W 130-131	30,18	81,3	-16,26	0,08
ODP 1063 C 4H 4W 140-141	30,28	81,9	-18,33	0,11
ODP 1063 C 4H 4W 145-146	30,33	82,2	-17,11	0,07
ODP 1063 C 4H 5W 5-6	30,43	82,8	-14,37	0,12
ODP 1063 C 4H 5W 10-11	30,48	83,1	-15,42	0,08
ODP 1063 C 4H 5W 15-16	30,53	83,4	-15,37	0,07
ODP 1063 C 4H 5W 20-21	30,58	83,7	-15,02	0,08
ODP 1063 C 4H 5W 25-26	30,63	84,0	-15,00	0,09
ODP 1063 C 4H 5W 30-31	30,68	84,3	-14,94	0,10
ODP 1063 C 4H 5W 45-46	30,83	85,2	-14,20	0,09
ODP 1063 C 4H 5W 60-61	30,98	85,9	-13,32	0,08
ODP 1063 C 4H 5W 65-66	31,03	86,1	-12,19	0,10
ODP 1063 C 4H 5W 75-77	31,13	86,6	-11,01	0,15
ODP 1063 C 4H 5W 95-97	31,33	87,5	-13,03	0,11
ODP 1063 C 4H 5W 100-101	31,38	87,6	-13,09	0,08
ODP 1063 C 4H 5W 105-107	31,43	87,7	-13,21	0,13
ODP 1063 C 4H 5W 110-111	31,48	87,8	-14,39	0,09
ODP 1063 C 4H 5W 120-121	31,58	88,0	-14,56	0,07
ODP 1063 C 4H 5W 125-126	31,63	88,2	-14,52	0,09
ODP 1063 C 4H 6W 5-7	31,93	88,8	-18,74	0,09
ODP 1063 C 4H 6A 95-97	32,83	93,4	-16,88	0,11
ODP 1063 C 4H 6A 125-127	33,13	97,8	-16,64	0,08

Fortsetzung nächste Seite

ANHANG

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 C 4H 6A 135-137	33,23	99,2	-15,35	0,10
ODP 1063 D 5H 1W 12-14	33,46	102,6	-16,39	0,08
ODP 1063 D 5H 1W 40-42	33,74	103,6	-13,65	0,10
ODP 1063 D 5H 1W 80-82	34,14	104,6	-15,80	0,10
ODP 1063 D 5H 1W 110-112	34,44	107,2	-12,39	0,09
ODP 1063 D 5H 1W 120-122	34,54	108,1	-13,06	0,12
ODP 1063 D 5H 2W 47-49	35,31	114,1	-12,65	0,09
ODP 1063 D 5H 2W 54-56	35,38	114,5	-12,69	0,07
ODP 1063 D 5H 2W 68-70	35,52	115,3	-11,95	0,08
ODP 1063 D 5H 2W 140-142	36,24	128,6	-12,89	0,07
ODP 1063 D 5H 3W 38-40	36,72	130,9	-9,98	0,08
ODP 1063 D 5H 3W 58-60	36,92	131,9	-9,77	0,10
ODP 1063 D 5H 3W 79-81	37,13	133,0	-10,14	0,11
ODP 1063 D 5H 3W 110-112	37,44	134,5	-10,98	0,08
ODP 1063 D 5H 3W 139-141	37,73	136,0	-10,08	0,06
ODP 1063 D 5H 4W 15-17	37,99	137,3	-10,15	0,07
ODP 1063 D 5H 4W 70-72	38,54	140,0	-11,23	0,08
ODP 1063 D 5H 4W 100-102	38,84	141,5	-10,46	0,07
ODP 1063 D 5H 4W 120-122	39,04	142,5	-10,21	0,17
ODP 1063 D 6H 1W 90-92	45,2	157,0	-10,10	0,15
ODP 1063 D 6H 2W 84-86	46,64	160,0	-11,86	0,09

Tabelle A.8.: ϵ_{Nd} -Daten des strong leachings, der Vollaufschlüsse und der Foraminiferen

Probenbezeichnung	Tiefe [mcd]	Alter [ka]	strong leaching		Vollaufschluss		Foraminiferen	
			ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)	ϵ_{Nd}	Fehler (2σ)
ODP 1063 D 4H 3W 9-11	26,63	67,97	-13,84	0,20	-11,35	0,23		
ODP 1063 D 4H 4W 34-36	28,38	72,07	-20,01	0,24	-16,73	0,29		
ODP 1063 C 4H 4W 135-137	30,23	81,59	-16,88	0,26	-17,04	0,28		
ODP 1063 D 4H 5W 69-71	30,23	81,59					-18,28	0,34
ODP 1063 C 4H 4W 140-141	30,28	81,89			-17,90	0,24	-18,58	0,27
ODP 1063 C 4H 5W 0-1	30,38	82,49	-17,49	0,34	-15,89	0,34		
ODP 1063 C 4H 5W 70-71	31,08	86,34	-13,47	0,32	-10,96	0,31		
ODP 1063 C 4H 5W 110-111	31,48	87,83	-16,26	0,28	-14,56	0,25		
ODP 1063 C 4H 6W 5-7	31,93	88,82	-19,92	0,17	-17,25	0,38		
ODP 1063 D 5H 2W 130-132	36,14	127,41			-13,99	0,21		
ODP 1063 D 5H 3W 38-40	36,72	130,871			-11,99	0,23		

Danksagung

Bei Augusto Mangini möchte ich mich ganz herzlich für die Betreuung der Arbeit bedanken.

Bei Werner Aeschbach-Hertig bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Jörg Lippold für die Betreuung, ständige Unterstützung und hilfreichen Diskussionen während der letzten drei Jahre bedanken.

Vielen Dank auch an Patrick Blaser und Benny Antz, die mit mir viele Stunden im Labor und beim Messen der Proben verbracht haben. Danke auch für die Diskussionen und das Korrekturlesen der Arbeit.

Für die Durchführung und Unterstützung diverser Messungen danke ich Marcus Gutjahr, Morten Andersen, Stefan Weyer, Frank Wombacher, Roger Francois und Margret Bayer. Jens Fohlmeister und Jens Grützner sei für die Erstellung der Altersmodelle gedankt.

Sven Kretschmer danke ich für die Dauerleihgabe seiner Kühe, was eine Aufbereitung so vieler Proben in kurzer Zeit erst möglich machte.

Vielen Dank auch an Martin Frank, Marcus Gutjahr und Norbert Frank. Die Diskussionen und Tipps haben mich motiviert und mir sehr geholfen.

Für die unkomplizierte Beschaffung der Proben im Bremer Core Repository danke ich Alex Wülbers und Walter Hale.

Bei allen anderen aus der Arbeitsgruppe (Sophie Winterhalder, Anne Wackerbarth, Malu de Carvalho Ferreira, David Wichmann, Nicole Vollweiler, Andrea Schröder-Ritzrau, René Eichstädter, Astrid Waldner) bedanke ich mich für die vielfältige Unterstützung und die angenehme Atmosphäre. Besonders möchte ich Michael Deininger für die Diskussionen und das Korrekturlesen sowie Mario Ruckelshausen für die manchmal anstrengenden, aber immer hilfreichen Diskussionen und Tipps danken.

Für die schöne Zeit im Büro 316 danke ich Samuel Hammer, Johannes Lux, Hannes Bauser und ganz besonders Christine Kräuter, die mich auch spätnachts noch bei Laune gehalten hat.

Ganz besonders danke ich auch Barbara, die mir viel Arbeit abgenommen hat, damit ich mich auf das Schreiben konzentrieren konnte, Ralf für seine Geduld und Unterstützung und meinen Eltern, auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen kann.

Diese Arbeit wurde finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Referenznummer: MA 821/41.