

DISS. ETH Nr. 16763

**Reconstruction of changes in ocean circulation and  
continental weathering using radiogenic isotopes in  
marine sediments**

*A dissertation submitted to the*

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

*For the degree of*

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

*presented by*

MARCUS GUTJAHR

M.Sc. (Geol.), University of Canterbury, Christchurch, New Zealand

born August 31<sup>st</sup>, 1973

citizen of Germany

*accepted on the recommendation of:*

Prof. J. A. McKenzie, Referee

Prof. M. Frank, Co-Referee

Prof. A. N. Halliday, Co-Referee

Prof. S. R. Hemming, Co-Referee



Zürich, 2006

## **Abstract**

This dissertation aims to develop, evaluate and use new radiogenic isotopic proxies for paleoceanographic and paleoclimatic reconstructions at sub-millennial resolution. Fe-Mn oxyhydroxide coatings in marine pelagic sediments are an ideal archive for this purpose because seawater-derived trace metals such as Nd, Hf and Pb can be chemically extracted from these coatings. This archive was already successfully used in earlier studies for the reconstruction of the seawater Nd isotope evolution in the South Atlantic, but no such record at sub-millennial resolution exists for the North Atlantic. For Hf and Pb isotopes, not a single record employing Fe-Mn oxyhydroxide coatings exists to date. Especially Hf and Pb isotopes in seawater, however, potentially yield valuable information about short-term climatic changes, intensity of glaciation and the prevailing weathering regime on the continents. Therefore, using seawater-derived Hf and Pb isotopes in conjunction with Nd isotopes from the same seawater-derived fraction allow determining the provenance of a water mass and the climatic conditions prevailing at the continental source area.

The first part of the thesis evaluates the chemical signature of the extracted Nd and Pb isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  compositions, used in earlier studies as evidence for the seawater origin of extracted Nd from Fe-Mn oxyhydroxide fractions, indicated detrital contributions to the seawater signal for many samples studied here. The Pb and Nd isotope compositions on the other hand provided consistent results, for which reason a series of tests were carried out to monitor the reliability of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope signal. The extracted and the residual detrital phase were analysed for their (a) Rare Earth Element (REE) patterns, (b) elemental ratios such as Al/Nd and Al/Pb. Additionally, (c) mass balance calculations were carried out. Those were used to determine the detrital contributions to the respective Sr, Nd and Pb isotope composition. The results provided compelling evidence that the extracted Fe-Mn oxyhydroxide fraction is indeed chemically very distinct from the residual detrital phase. Furthermore, seawater Nd and Pb isotope compositions can be reliably extracted despite  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  offset from seawater ratios. This is due to the fact that a significant portion of bulk Nd and Pb in marine sediments is of seawater origin, whereas relatively little seawater-derived Sr is incorporated into Fe-Mn oxyhydroxide fractions compared with bulk sediment Sr concentrations.

The second aim of this thesis is to characterize the water column stratification along the Blake Ridge today, during the Last Glacial Maximum (LGM), and to track the hydrographic changes along the shallow, intermediate and deeper Blake Ridge. The typical North Atlantic Deep Water (NADW) Nd isotope composition ( $\epsilon_{Nd} \sim -13.5$ ) could be measured for water depths within the major flow path of the Deep Western Boundary Current (DWBC). Above the major flow axis of the DWBC Nd isotope compositions of Fe-Mn oxyhydroxide coatings were biased towards surface water compositions, most likely caused by re-distribution of North American shelf sediment, which carried pre-formed authigenic Fe-Mn oxyhydroxide coatings downslope the Blake Ridge. This sediment re-distribution phenomena is also indicated by highly elevated  $^{230}\text{Th}_{xs}$ , reflecting significant lateral addition of sediment towards the shallow sites of the Blake Ridge during the Holocene. Throughout the LGM and the deglaciation, the characteristic interglacial Lower NADW is not observable along the deeper Blake Ridge at all based on Nd isotopes, and is only initiated after the Younger Dryas. The results of this study indicate that the Glacial North Atlantic Intermediate Water (GNAIW) is isotopically up to 3.5 to 4  $\epsilon_{Nd}$  more radiogenic than the interglacial NADW. This suggests that Labrador Sea Water did not contribute to GNAIW during the LGM.

The Pb isotopic evolution recorded along the Blake Ridge in the transition from the LGM towards the Holocene reveals climatic trends that are closely coupled with the retreat of the Laurentide ice sheet. Controlling factors are climate and the freshwater runoff from the North American continent, whereas source only plays a minor role. Lead is released incongruently during early chemical weathering, which is reflected in very radiogenic Pb isotope compositions during incipient chemical weathering. The initial radiogenic Pb isotopic pulse during incipient chemical weathering likely reflects the interplay of (a) the efficient washout of loosely bound alpha-recoiled radiogenic Pb from damaged lattice sites of freshly crushed rock substrate during the Last Glacial Maximum. Furthermore, (b) continuing chemical weathering can supply very radiogenic Pb through the preferential dissolution of U- and Th-rich accessory mineral phases. In every studied sediment core the  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  seawater isotope compositions changed from unradiogenic compositions

during the LGM and most of the deglaciation to extremely radiogenic compositions at around 11.2 calendar years BP. The rise towards very radiogenic compositions starts approximately with the beginning of the Younger Dryas (YD) at ~13 ka BP. The most radiogenic Pb isotope compositions were recorded at 11.2 ka BP, hence post-dating the YD, rapidly dropping again towards intermediately radiogenic Pb isotope compositions today. The switch from unradiogenic to extremely radiogenic Pb isotope compositions occurred over the course of the YD and continued for several hundred years afterwards. This finding is important as it evidences major continental freshwater drainage changes that persisted until after the end of the YD. Prior to ~13 ka BP, continental runoff was directed into the Gulf of Mexico, for which reason no earlier continental warming signal could be recorded along the Blake Ridge. Significant volumes of continental runoff were directly drained into the western North Atlantic after 13 ka BP.

The Hf isotope signal extracted from Fe-Mn oxyhydroxide fractions along the Blake Ridge offered additional information to weathering-related aspects on the North American continent. In contrast to Nd and Pb, the purity of the seawater Hf isotope signal could not be unambiguously assessed because of its very different elemental behaviour. Hafnium is depleted in Fe-Mn oxyhydroxide coatings relative to Nd and Pb and only small concentrations could be extracted during reductive leaching. A few Fe-Mn oxyhydroxide fractions produced Hf isotope compositions, which seem to represent leaching artefacts. On the other hand, the majority of the extracted Fe-Mn oxyhydroxide coatings produced consistent results that agree with ferromanganese crust compositions from the western North Atlantic, furthermore displaying comparable Al/Hf elemental ratios to ferromanganese crust compositions from the abyssal Pacific. Both the deeper and the shallow Blake Ridge follow a Hf isotopic evolution from unradiogenic  $\epsilon_{\text{Hf}}$  during the LGM to radiogenic  $\epsilon_{\text{Hf}}$  today. Lowest  $\epsilon_{\text{Hf}}$  values were recorded in the deeper Blake Ridge during the LGM, yielding  $\epsilon_{\text{Hf}}$  as low as -3.1. Hafnium isotope compositions become increasingly more radiogenic immediately following the LGM and the Younger Dryas is marked by a short-lived excursion towards slightly less radiogenic compositions. The Hf isotope trends seen along the Blake Ridge support the zircon-grinding effect proposed in earlier studies and suggest weathering trends from more congruent glacial erosion during the last

glacial towards a more zircon-free incongruent bulk weathering Hf input into the North Atlantic during the Holocene. In the light of missing direct seawater Hf isotope compositions, however, this first glacial-interglacial Hf isotope seawater record must remain tentative.

Overall the results presented here highlight the potential of using Fe-Mn oxyhydroxide coatings as paleoceanographic archives in a combined Nd, Hf and Pb isotopic approach. This dissertation only covers Marine Isotope Stages 1 and 2 in the western North Atlantic and certainly much more can be learned from this archive, extending the records back in time and by applying them to different key locations.

## Zusammenfassung

Diese Dissertation widmet sich der Entwicklung, Evaluation und der Anwendung neuer radiogener Isotopensysteme für paläozeanographische und paläoklimatische Rekonstruktionen mit einer zeitlichen Auflösung von unter tausend Jahren. Eisen-Mangan-Oxyhydroxide in marinen pelagischen Sedimenten stellen ein ideales Archiv dar für diese Zwecke. Spurenmetalle wie zum Beispiel Nd, Hf oder Pb lagern sich in diesem Meerwasser-Archiv ein und können chemisch extrahiert werden. Obwohl dieses Archiv in früheren Studien schon erfolgreich zur Rekonstruktion der Nd-Isotopie des Tiefenwassers im Südatlantik angewendet wurde, existiert noch keine solche hoch auflösende Meerwasser-Rekonstruktion der Nd-Isotopie für den Nordatlantik. Für die isotopische Hf- und Pb-Entwicklung des Meerwassers gibt es noch keinerlei hochauflösende Datensätze. Jedoch besonders die Hf- und Pb-Isotopie des Meerwassers kann möglicherweise wertvolle Informationen über kurzfristige Klimaschwankungen, den Umfang eiszeitlicher Vergletscherung und des vorherrschenden Verwitterungsregimes auf den Kontinenten enthalten. Deshalb ermöglicht die gekoppelte Anwendung der Hf- und Pb-Isotopien der aus dem Meerwasser abgelagerten Fe-Mn Oxyhydroxide, in Verbindung mit deren Nd-Isotopie die Bestimmung der Herkunft einer Wassermasse, und darüber hinaus eine Abschätzung der klimatischen Bedingungen im kontinentalen Herkunftsgebiet.

Der erste Teil der Arbeit evaluiert den Charakter der Nd- und Pb-Fraktion, die aus Fe-Mn Oxyhydroxiden extrahiert werden. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse derselben Proben, die in früheren Studien als Beleg der Meerwasserherkunft der Spurenmetalle angewandt wurde, deutete für extrahiertes Nd und Pb in dieser Arbeit detritische Verunreinigungen des isotopischen Meerwassersignals an. Die Nd- und Pb-Isotopie andererseits waren sehr konsistent und reproduzierbar, aus welchem Grund eine Reihe an Tests durchgeführt wurden, um die Stabilität der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse zu beurteilen. Die extrahierten und verbleibenden Phasen der marinen Sedimente wurden (a) auf deren Seltene-Erden-Charakteristika, (b) Elementverhältnisse wie zum Beispiel Al/Nd und Al/Pb untersucht. Ausserdem wurde (c) eine Massenbilanzberechnung erstellt, um den Effekt detritischer Beiträge zum Sr-, Nd- und Pb-Meerwasser-Isotopensignal zu quantifizieren. Die Ergebnisse dieser Tests liefern eindruckliche Beweise, dass die extrahierte Meerwasser-Oxyhydroxid-Fraktion sich tatsächlich

chemisch eindeutig von der detritischen Fraktion unterscheidet. Ferner kann ein Meerwasser Isotopensignal sehr wohl für Nd und Pb extrahiert werden, obwohl die Sr-Isotopie vermeintlich signifikante detritische Verunreinigungen andeutet. Dies liegt daran, dass sich ein erheblicher Teil des gesamten Nd und Pb in marinen Sedimenten aus dem Meerwasser darin abgelagert, während – verglichen mit detritischen Sr-Konzentrationen – nur relativ wenig Sr aus dem Meerwasser in jenen Meerwasserablagerungen eingebaut wird.

Das zweite Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der Wassermassen-Stratifizierung entlang des Blake Ridge im westlichen Nordatlantik heute und jener des letzten Glazials (LGM). Darüber hinaus sollen Zirkulations-Änderungen zeitlich aufgelöst werden, die sich seit der letzten Eiszeit entlang des Blake Ridge ereigneten. Eine für Nordatlantisches Tiefenwasser (NADW) typische Nd-Isotopie ( $\epsilon_{Nd} \sim 13.5$ ) konnte in Wassertiefen entlang der Hauptfließachse dieses Tiefenwassers in 3200 m Wassertiefe und darunter gemessen werden. In Wassertiefen oberhalb der Hauptfließachse des NADW schien die extrahierte Nd-Isotopie durch Beiträge aus der oberen Wassersäule von der tatsächlichen Tiefenwasser-Isotopie abzuweichen. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich an Sediment-Umverteilungsprozessen. Aufgewirbeltes Sediment vom amerikanischen Schelf exportiert so vorgeformte Fe-Mn Oxyhydroxide während dieser Umverteilung in tiefere Abschnitte des Blake Ridge. Dieses Sediment-Umverteilungs-Phänomen wird durch erheblich erhöhte  $^{230}\text{Th}_{xs}$ -Werte während des Holozäns belegt. Während des letzten Glazials und bis in die Jüngere Dryas hinein ist die charakteristische NADW-Tiefenwasserzirkulation entlang des tieferen Blake Ridge nicht nachweisbar. Laut der Nd-Isotopie setzt die moderne Tiefenwasserzirkulation erst nach der Jüngeren Dryas ein. Die hier vorgelegten Ergebnisse deuten an, dass das glaziale nordatlantische Zwischenwasser (GNAIW) sich in dessen Nd-Isotopie deutlich vom interglazialen NADW unterscheidet und etwa 3.5 bis 4  $\epsilon_{Nd}$  radiogener ist. Aufgrund dieser Beobachtung leistete in der Labrador-See gebildetes Tiefenwasser vermutlich keinen Beitrag zur Bildung des GNAIW während des letzten glazialen Maximums.

Die isotopische Meerwasser-Entwicklung gelösten Bleis entlang des Blake Ridges im Übergang vom Letzten Glazialen Maximum zum Holozän zeigt klimatische Trends

auf, die eng mit dem Rückzug des Laurentidischen Eisschildes in Nordamerika im Zusammenhang stehen. Kontrollierende Parameter sind vor allem das vorherrschende Klima und der (Schmelz-) Wasserabfluss vom nordamerikanischen Kontinent. Dagegen spielt die kontinentale Herkunft des gelösten Bleis nur eine untergeordnete Rolle. Blei wird in frühen Stadien der chemischen Verwitterung inkongruent gelöst, was zur Folge hat, dass während der frühen chemischen Verwitterung eine extrem radiogene Pb-Isotopie gelöst wird. Der initiale radiogene Pb-Schub während der frühen chemischen Verwitterung ist wahrscheinlich hauptsächlich (a) einerseits auf das effiziente Lösen von locker gebundenem radiogenem Pb zurückzuführen, das durch Alpha-Zerfall erzeugt wurde und so aus dem geordneten Kristallgitter der Minerale herauskatapultiert wurde. Fortschreitende chemische Verwitterung hat aber auch (b) das bevorzugte Lösen verwitterungsunbeständiger U- und Th-reicher akzessorischer Minerale zur Folge, die wiederum hochradiogenes Blei in den Verwitterungskreislauf abgeben. Das frische Gesteins-Substrat hierfür wurde in der vorhergehenden Kaltzeit mechanisch zerkleinert. In jedem analysierten Sedimentkern entlang des Blake Ridge änderte sich  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  von unradiogenen Verhältnissen während des letzten Glazials und weiten Teilen des Deglazials hin zu extrem radiogenen Verhältnissen nach der Jüngerer Dryas vor etwa 11'200 Kalenderjahren. Die Änderung von unradiogenen hin zu extrem radiogenen Pb-Isotopenverhältnissen begann zeitgleich mit der Jüngerer Dryas vor etwa 13'000 Jahren. Die radiogenste Pb-Isotopie trat vor etwa 11'200 Jahren auf und fällt somit nicht mehr in die Jüngere Dryas. Die Meerwasser-Pb-Isotopie fiel danach schnell wieder hin zu intermediär radiogenen Verhältnissen heute. Der Wechsel von unradiogenen zu extrem radiogenen Pb-Isotopenverhältnissen entwickelte sich stetig über die Jüngere Dryas hinweg und stieg auch nach dem Ende der Jüngerer Dryas noch für einige hundert Jahre weiter an. Diese Feststellung ist wichtig da sie unmittelbar die Neugliederung der Wasserabfluss-Pfade vom Amerikanischen Kontinent widerspiegelt. Vor dem Beginn der Jüngerer Dryas floss kontinentales (Schmelz-) Frischwasser über den Mississippi in den Golf von Mexiko, weshalb zu jener Zeit noch keine Änderung der Meerwasser-Pb-Isotopie am Blake Ridge festgestellt werden konnte. Erst als der kontinentale Frischwasserabfluss zu Beginn der Jüngerer Dryas direkt in den Nordatlantik umgelenkt wurde, konnte dies im Meerwasser Pb-Isotopensignal am Blake Ridge aufgelöst werden.

Die aus Eisen-Mangan-Oxyhydroxiden aus Sedimenten des Blake Ridge gewonnene Hf-Isotopie birgt zusätzliche Informationen zu Verwitterungsprozessen in Nordamerika. Im Gegensatz zu Nd und Pb konnte die Reinheit des Hf-Meerwasser-Isotopensignals aufgrund dessen sehr unterschiedlichen chemischen Verhaltens nicht eindeutig belegt werden. Hafnium ist abgereichert in Fe-Mn Oxyhydroxiden verglichen mit Nd oder Pb und nur geringe Hf-Konzentrationen konnten aus dieser Phase gelöst werden während des reduzierenden chemischen Lösens. Manche Fe-Mn Oxyhydroxide ergaben Ausreisser, die vermutlich Anlösungs-Artefakte der detritischen Fraktion widerspiegeln. Andererseits ergab der Grossteil der gelösten Fe-Mn Oxyhydroxide sehr konsistente und reproduzierbare Hf-Isotopien, die mit hydrogenetischen Eisenmangankrusten-Zusammensetzungen im Nordatlantik übereinstimmen. Weiterhin konnten Al/Hf-Verhältnisse in jenen Fe-Mn Oxyhydroxiden gemessen werden, die mit hydrogenetischen Eisenmangankrusten aus dem zentralen Südpazifik übereinstimmen. Meerwasser entlang des tiefen, wie auch des flacheren Blake Ridge zeigen einen glazial-interglazialen Trend von unradiogener Hf-Isotopie während des letzten glazialen Maximums hin zu radiogener Hf-Isotopie heute. Niedrigste  $\epsilon_{\text{Hf}}$  mit Werten von -3.1 wurden entlang des tieferen Blake Ridge im letzten Glazial gemessen. Die Hf-Isotopie des Meerwassers wurde zunehmend radiogener nach dem letzten glazialen Maximum, und sogar die Jüngere Dryas ist durch eine kurzzeitig auftretende unradiogene Variation aufgelöst. Die zeitlichen Trends in der Hf-Isotopie des Meerwassers liefern weitere Indizien für den in früheren Studien an Eisenmangankrusten vorgeschlagenen Zirkon-Verwitterungseffekt. Der am Blake Ridge beobachtete Trend zeugt vermutlich von kongruenterer glazialer Erosion während des letzten Glazials hin zu inkongruenter „Zirkon-freier“ Gesamtgesteins-Verwitterung während des Holozäns. Da noch keine direkte Meerwasser Hf-Isotopendaten publiziert wurden, bedarf dieser erste glazial-interglaziale Meerwasser-Datensatz noch Bestätigung durch direkte Meerwasser-Hf-Isotopendaten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse belegen das immense Potential der Nutzung der Nd-, Hf- und Pb-Isotopie von Fe-Mn Oxyhydroxiden, die aus marinen Sedimenten gelöst werden können für paläozeanographische und paläoklimatische Studien. Diese Dissertation konzentriert sich ausschliesslich auf die Marinen

Isotopenstadien 1 und 2 im westlichen Nordatlantik und mit Sicherheit birgt dieses Archiv noch viel mehr Information. Dafür sollten die Datensätze weiter in die Vergangenheit erweitert, aber auch an andern Schlüssel-Lokationen der Weltmeere angewendet werden.