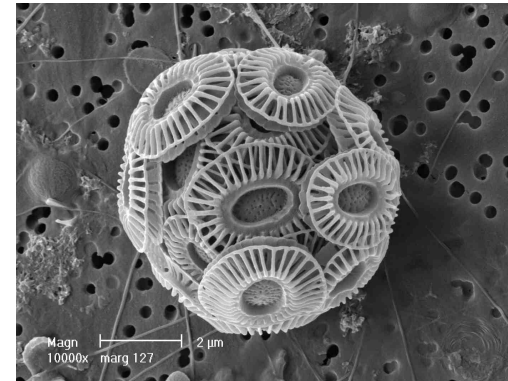
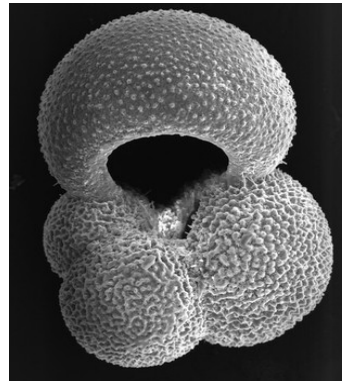
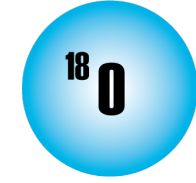
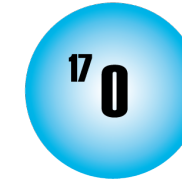
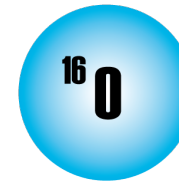




Sauerstoffisotope und thermometrische Anwendungen

Einführung in die Isotopengeochemie

O-Isotope als Temperaturproxy

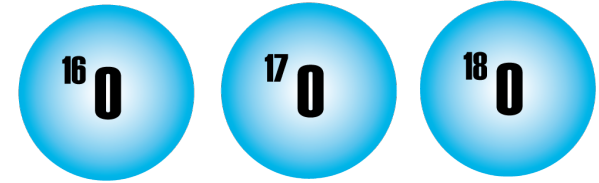


Grundlage:

- temperaturabhängige Fraktionierung von ^{18}O und ^{16}O zwischen Karbonat und Wasser
- temperaturabhängige Fraktionierung von ^{18}O und ^{16}O zwischen Silikaten bzw. zwischen Silikaten und Oxiden

O-Isotope als Temperaturproxy

Karbonate



• **Messwert:** $\delta^{18}\text{O} = 1000 \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{Probe}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{Primärstandard}}} - \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{Primärstandard}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{Primärstandard}}} \right)$

$$\Delta^{18}\text{O}(\text{calc-H}_2\text{O}) = \delta^{18}\text{O}(\text{CaCO}_3) - \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$$



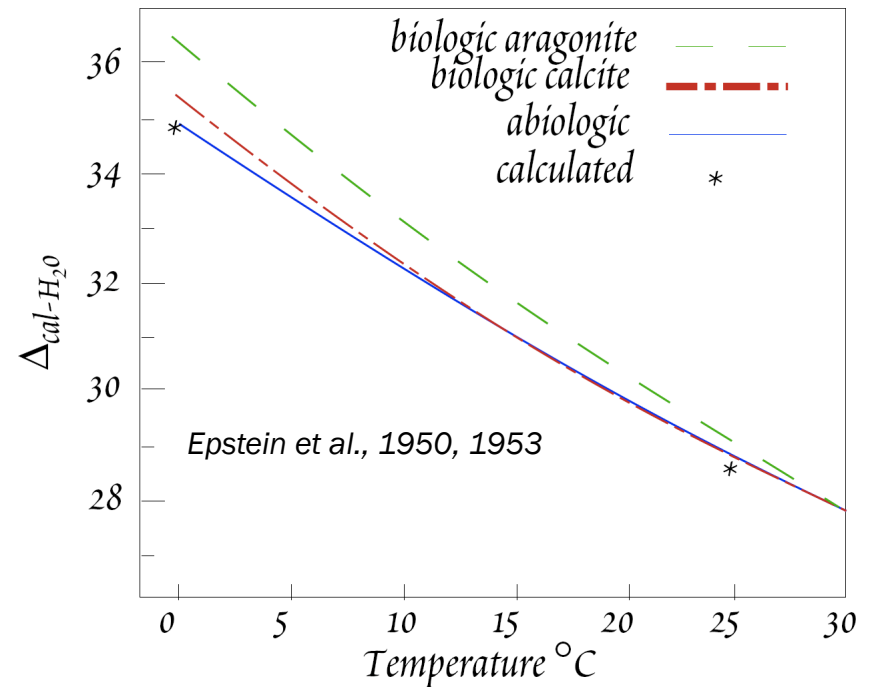
Harold Urey



Paul Niggli

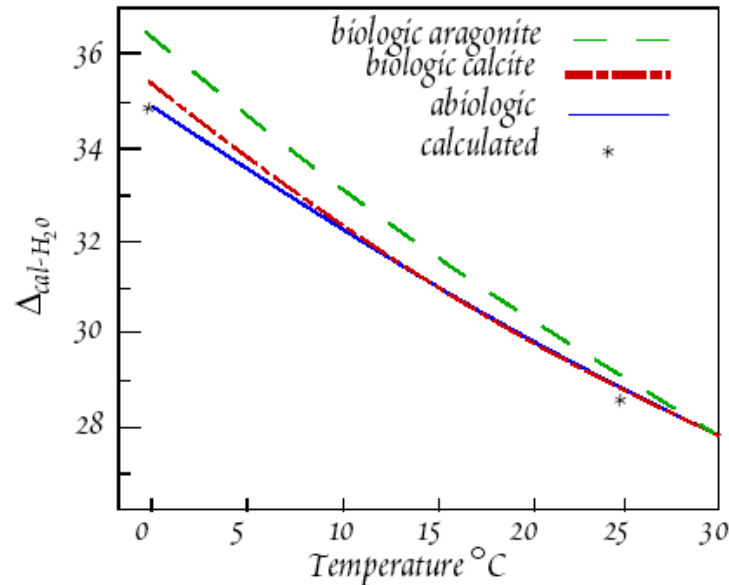
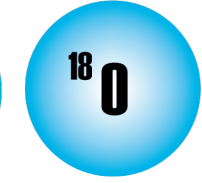
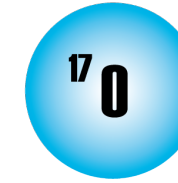
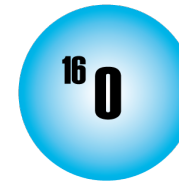


Samuel Epstein



O-Isotope als Temperaturproxy

Die T-Abhängigkeit von $\alpha_{\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}}$



Theoretische und empirische Bestimmung des Fraktionierungsfaktors zwischen Kalzit und Wasser liefern identische T- $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen (O'Neil, 1969; Epstein, 1953): Muscheln bilden ihre Schalen im Gleichgewicht mit dem umgebenden Meerwasser!! Aber: Unterschied zwischen Aragonit und Kalzit!!

Kalzit-Wasser Gleichgewichtsfractionierung (O-Isotope):
 $t(^{\circ}\text{C}) =$

$15.31 - 4.478(\delta^{18}\text{O}_{\text{c-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w-SMOW}}) + 0.14[0.277 + 1.0412(\delta^{18}\text{O}_{\text{c-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w-SMOW}})]^2$
Aragonit-Wasser Gleichgewichtsfractionierung (O-Isotope):

$$t(^{\circ}\text{C}) = 19.7 - 4.34(\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}})$$

In beiden Gleichungen wird $\delta^{18}\text{O}$ des Karbonats gegenüber VPDB angegeben, der $\delta^{18}\text{O}$ des Wassers aber gegenüber VSMOW!!!

O-Isotope als Temperaturproxy

Kinetische Effekte (Vitaleffekte) bei biogenen Karbonaten

Einige marine Organismen scheiden Karbonat im Sauerstoffisotopengleichgewicht mit dem umgebenden Meerwasser ab und eignen sich daher besonders zur Rekonstruktion von Paläo-Ozeantemperaturen. Abweichungen vom Gleichgewicht sind auf Vitaleffekte während der Kristallisation des Karbonates zurückzuführen. Falls kinetische Effekte von Bedeutung sind, muss für jede Art gesondert untersucht werden, wie sich die Sauerstoffisotopenfraktionierung in Abhängigkeit von der Temperatur ändert.

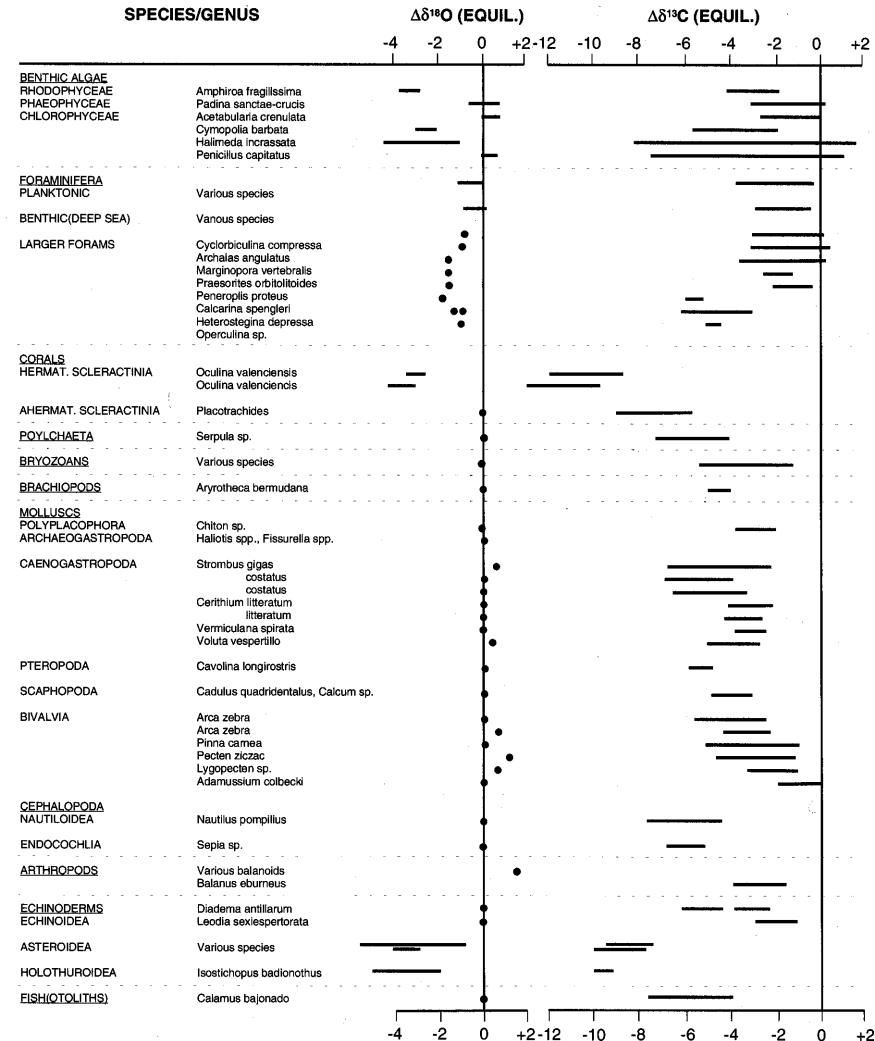
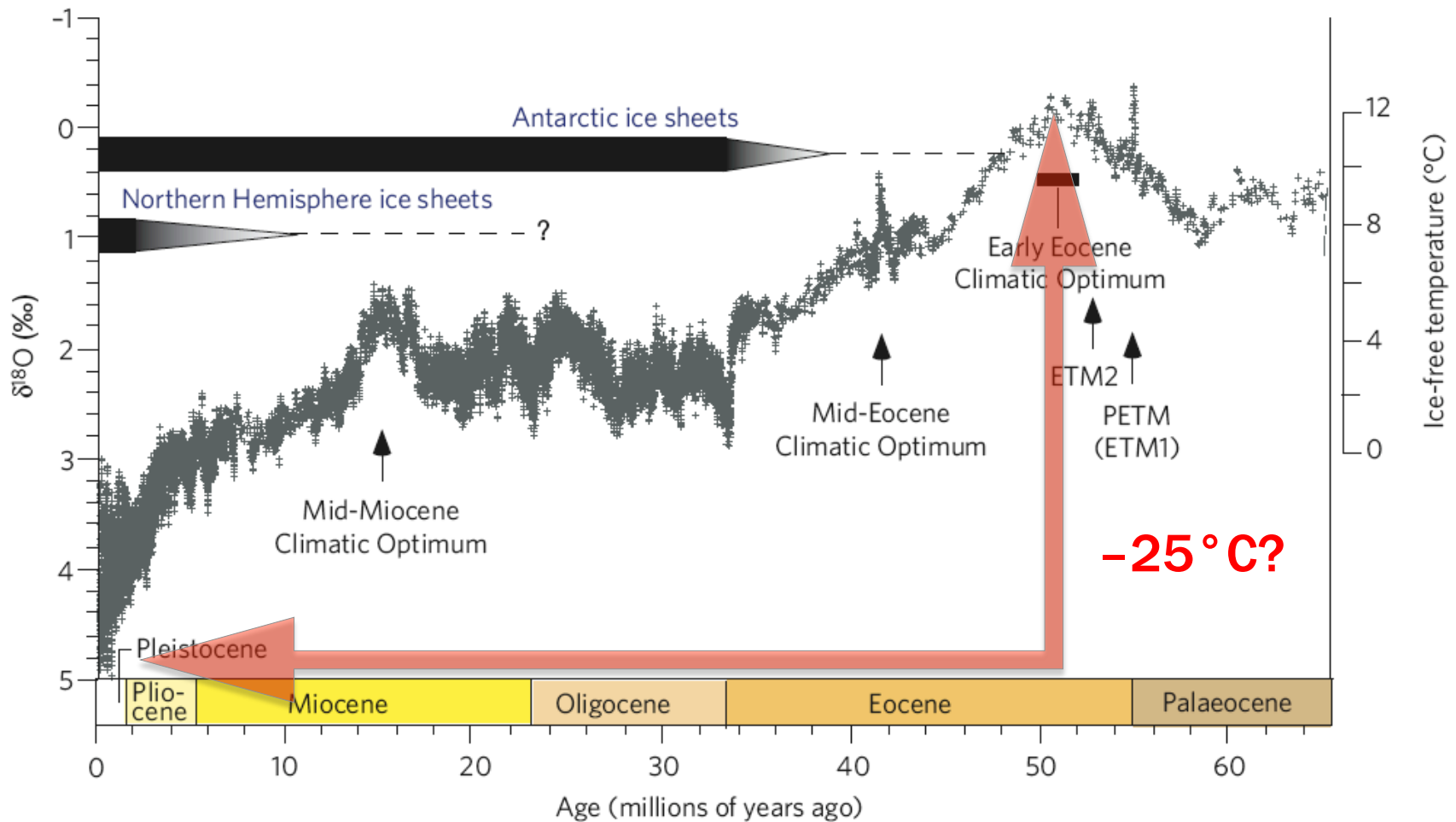


Fig. 10.3 $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ deviations from equilibrium isotope composition of selected calcareous species (adopted from Wefer and Berger 1991).

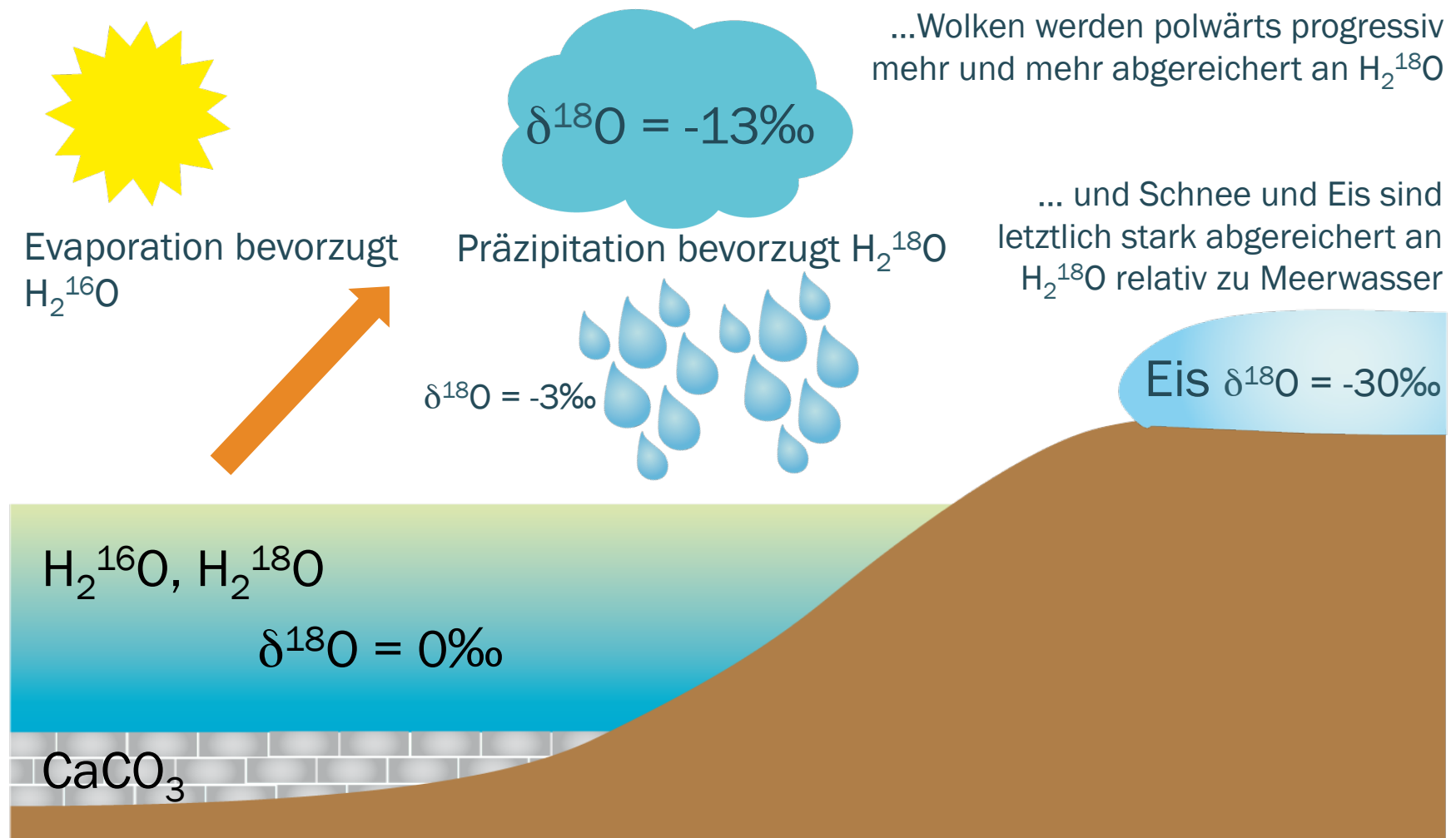
Sauerstoffisotope an marinen Karbonaten

Temperaturentwicklung der Ozeane im Känozoikum



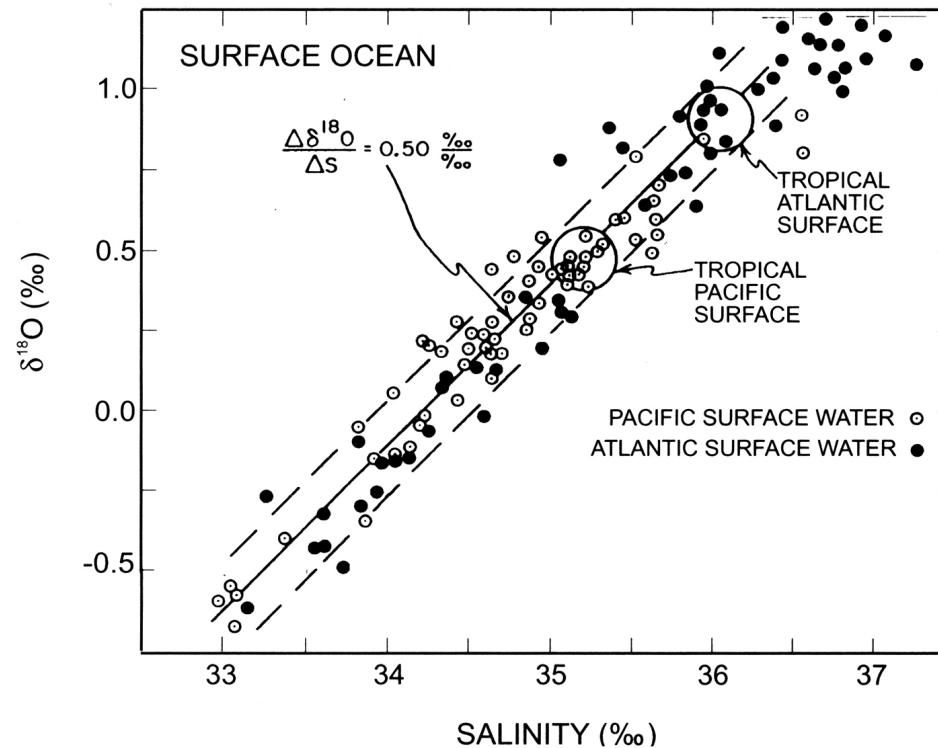
Sauerstoffisotope an marinen Karbonaten

Eisvolumeneffekt und globale $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ -Variationen



Sauerstoffisotope an marinen Karbonaten

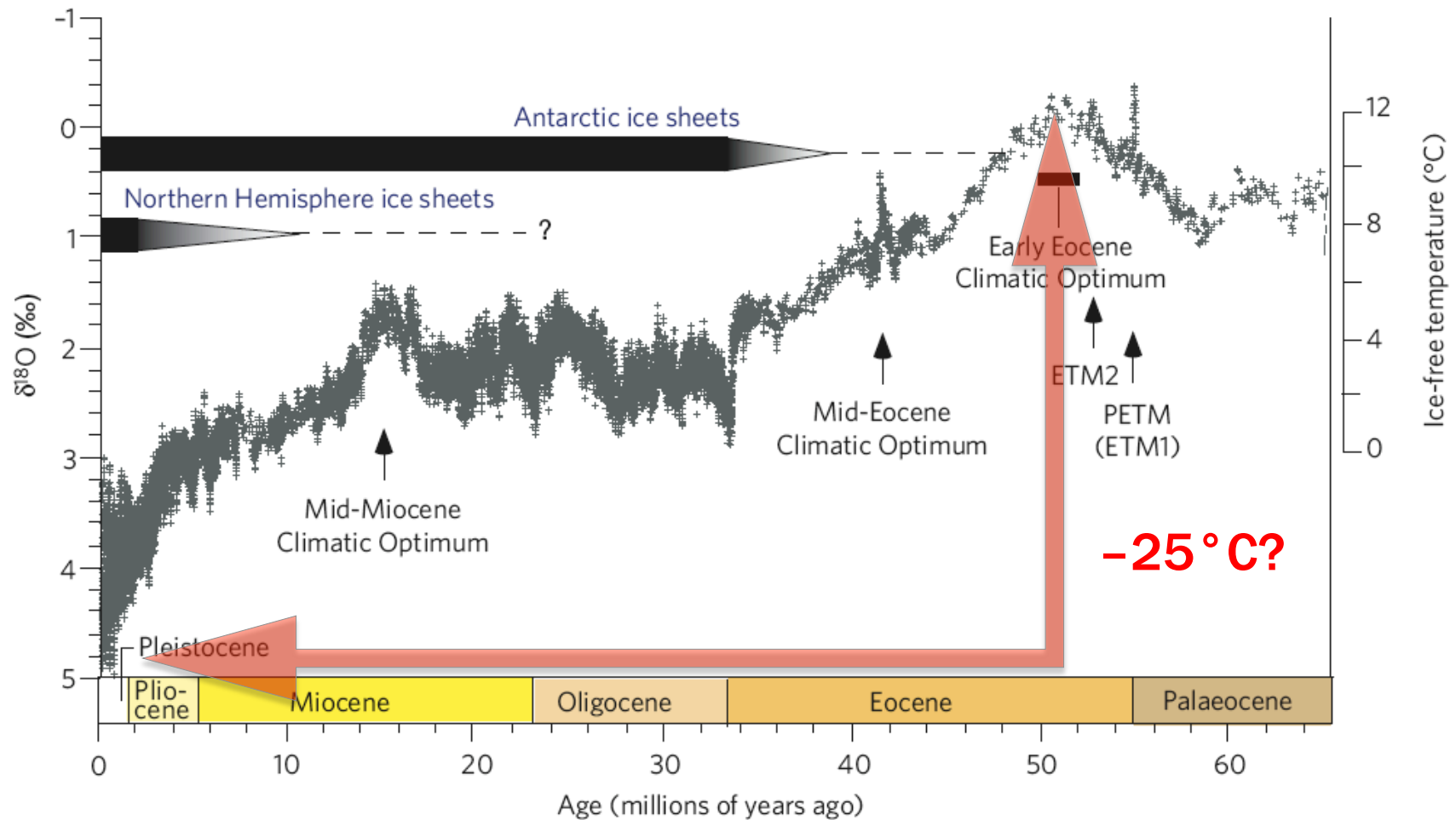
Salinitätseffekt und lokale $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ -Variationen



Je höher die Salinität, desto mehr ist das Meerwasser (und dementsprechend darin gefälltes Karbonat) an ^{18}O angereichert (lokale Verdunstungseffekte, lokale Zufuhr von meteorischen Wässern)

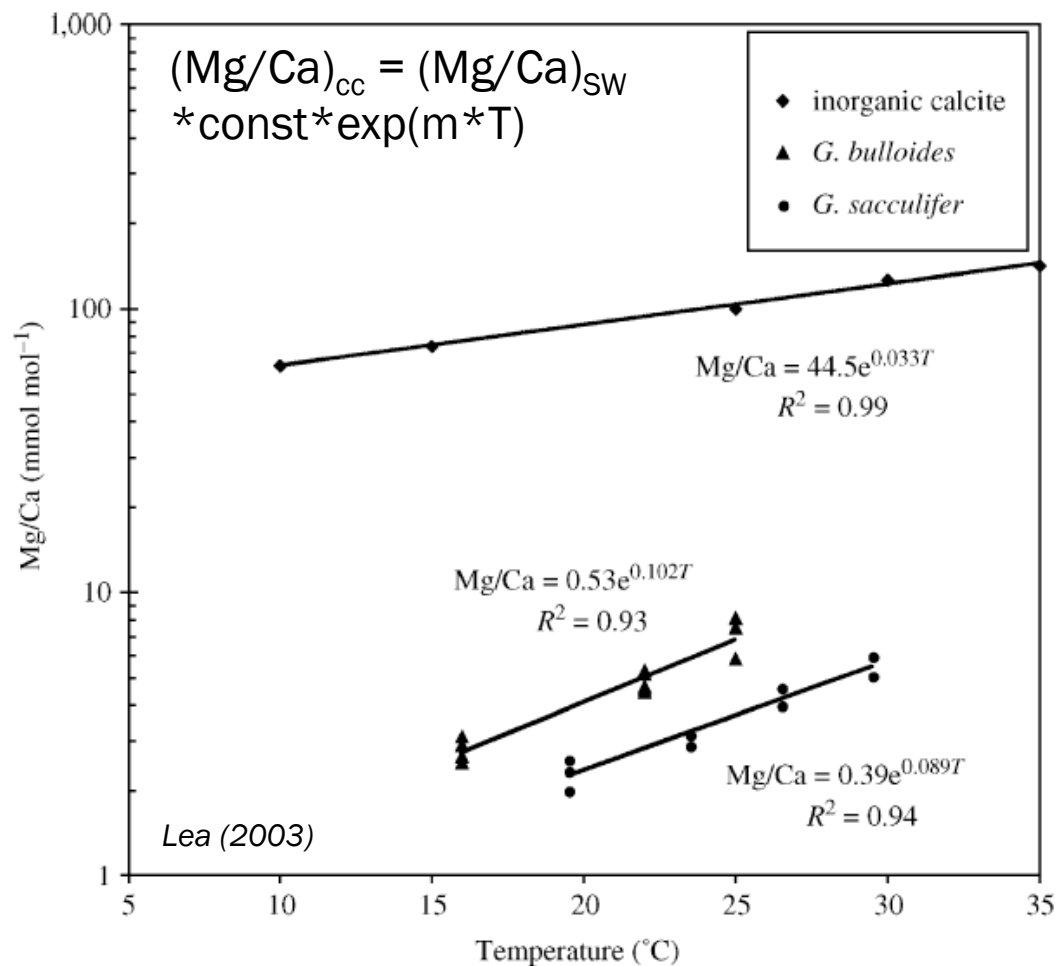
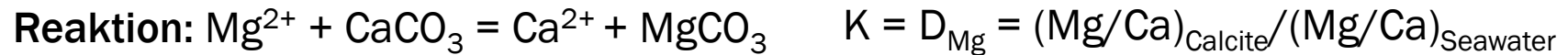
Sauerstoffisotope an benthischen Foraminiferen

Temperaturentwicklung der Tiefsee im Känozoikum



Mg/Ca-Verhältnisse von Foraminiferen als Temperaturproxy

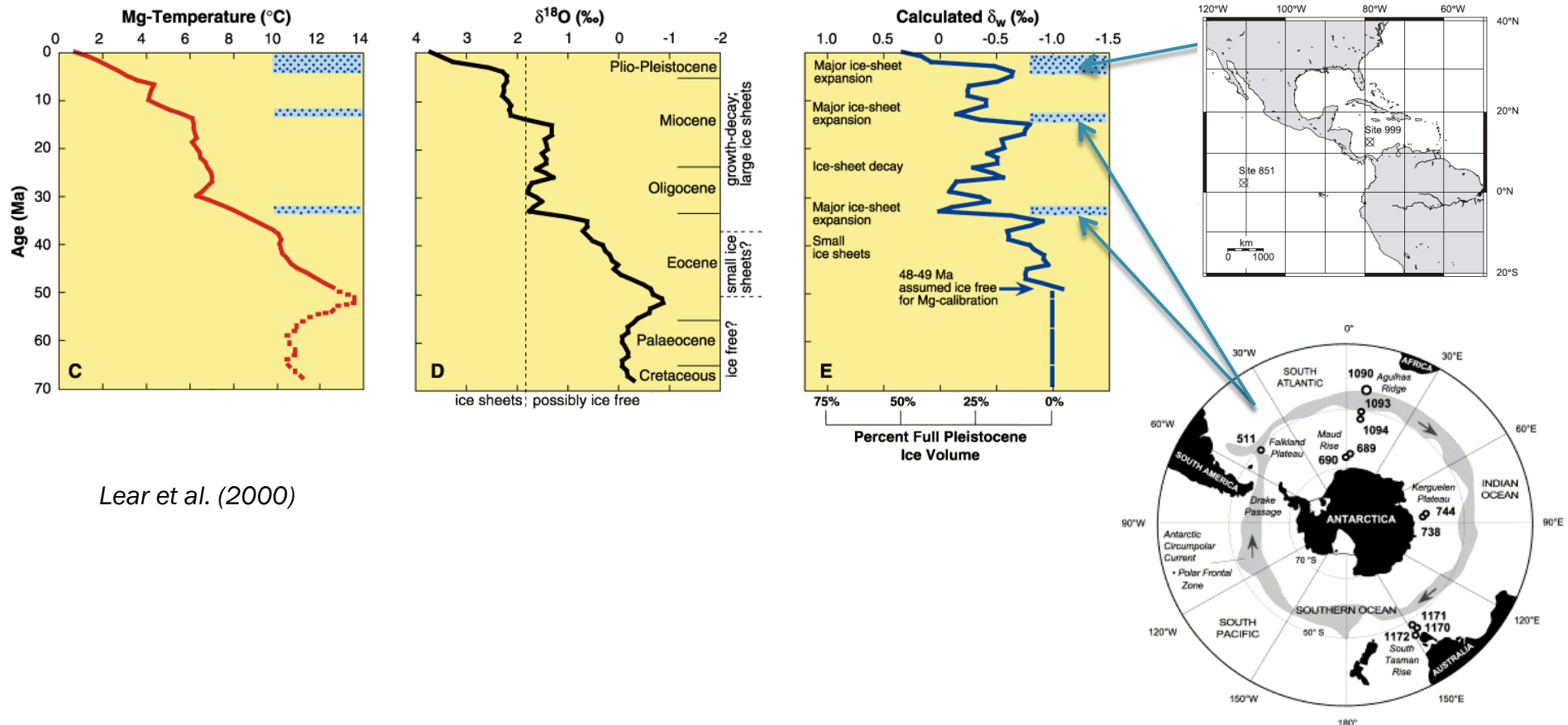
Dirk Nürnberg



- Unterschiedliche Arten zeigen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten
- Artspezifische Kalibrierung nötig

Sauerstoffisotope und Mg/Ca-Verhältnisse an benthischen Foraminiferen

Eisvolumenbereinigte Tiefseetemperaturen im Känozoikum



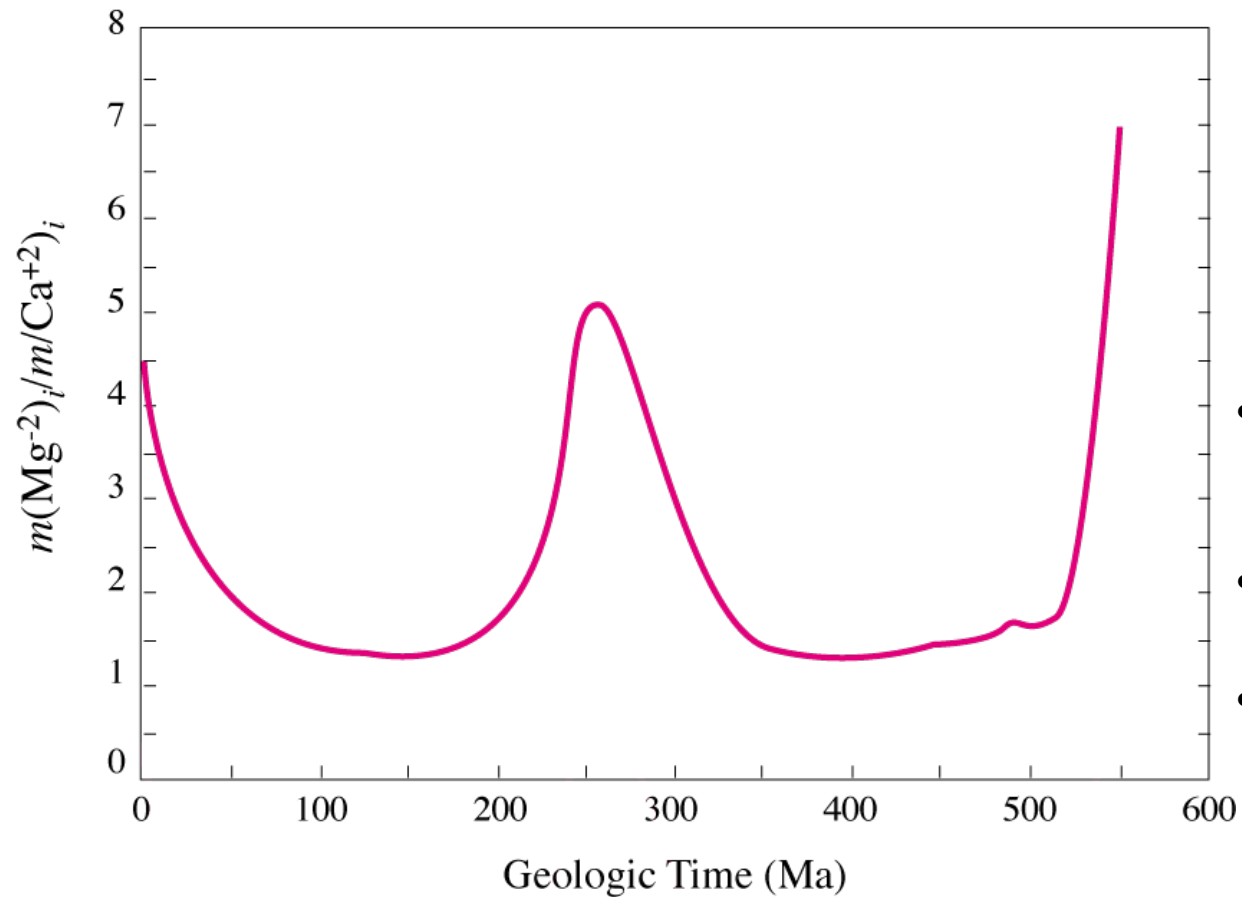
Lear et al. (2000)

- Innerhalb der letzten 50Ma kühlte die Tiefsee vermutlich um ca. 12°C ab
- Erste große Vereisung der Antarktis vor 34Ma
- Intensive Vereisung der nördlichen Polargebiete setzte vor ca. 4Ma ein

Mg/Ca Verhältnisse von Meerwasser

Entwicklung im Phanerozoikum

$$(Mg/Ca)_{cc} = (Mg/Ca)_{sw} b \exp(m T)$$



Quellen und Senken:

- Hydrothermalalteration ozeanischer Kruste
- kontinentale Verwitterung
- Sedimentation von Karbonaten

Horita et al. (2002)

O-Isotope als Temperaturproxy

Die T-Abhängigkeit von $\alpha_{\text{Silikat/Oxid1-Silikat/Oxid2}}$

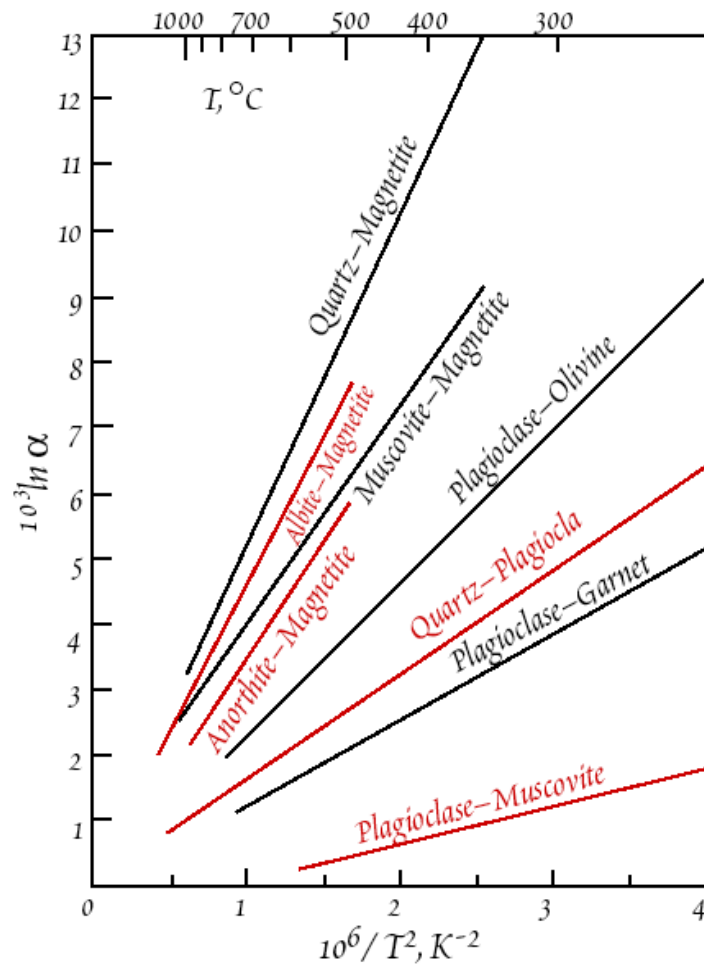


Figure 28.1. Calculated oxygen isotope fractionation for several mineral pairs as a function of temperature (from O'Neil, 1986).

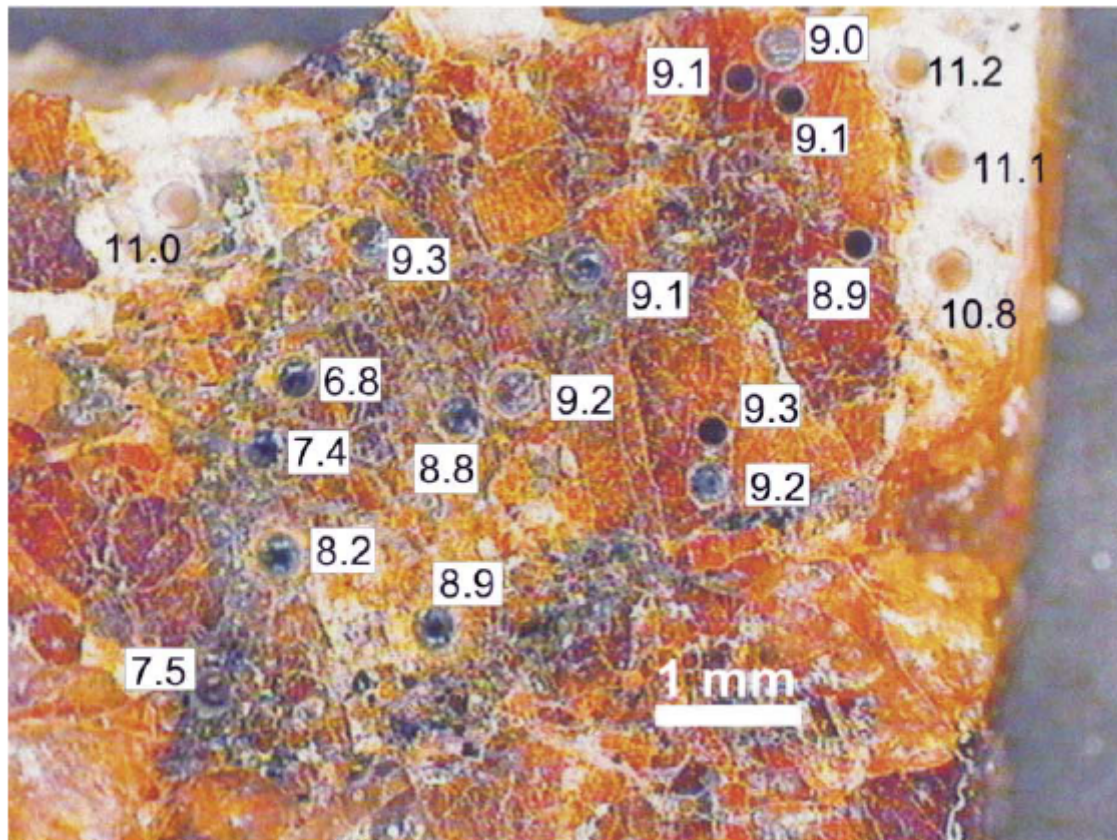
$$1000 \cdot \ln \alpha_{1-2} = a \cdot 10^6 / T^2 + b$$

THERMOMETRIC COEFFICIENTS (JAVOY, 1977)		
Mineral	<i>a</i>	<i>b</i>
plagioclase	0.97+1.04β	0
olivine	2.75	0
muscovite	2.2	-0.6
biotite	3.69	-0.6
amphibole	3.15	-0.3
ilmenite	5.29	0
magnetite	5.57	0
garnet	2.88	0
chlorite	5.44	-1.63

Phase 1: gelistetes Mineral
Phase 2: Quarz

O-Isotope als Temperaturproxy

Kristallisationstemperaturen von Silikaten und Oxiden



Eine gemessene Sauerstoffisotopenfraktionierung von 2‰ zwischen qtz und grt entspricht einer Kristallisationstemperatur von 840°C. Der Granat ist zum Teil schon alteriert, d.h. an manchen Stellen hat er seine pristine Sauerstoffisotopenzusammensetzung bereits verloren

Geothermometrie an Mineralen

Bestimmung von Kristallisationstemperaturen

rock type	method	Temp. range	Accuracy/ precision	notes
marbles	carbon exchange between calcite and graphite	>450°C	±50/±5	easy to use
marbles	oxygen between quartz - calcite	300-450	±50?/±10	requires high precision
metamorphic rocks	silicate/oxide thermometry	450-900	±30/±30*	technically difficult
metamorphic rocks	quartz-cc thermometry	300-450	±50?/±10	requires high precision
igneous rocks	silicate/oxide thermometry	450-900	±30/±30*	feldspar-bearing samples often reset
carbonates	Paleotemperature scale, $\delta^{18}\text{O}$ (calcite vs. ocean water)	0-40	±3?/±1	Very precise & accurate

Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

Temperaturentwicklung der polaren Regionen

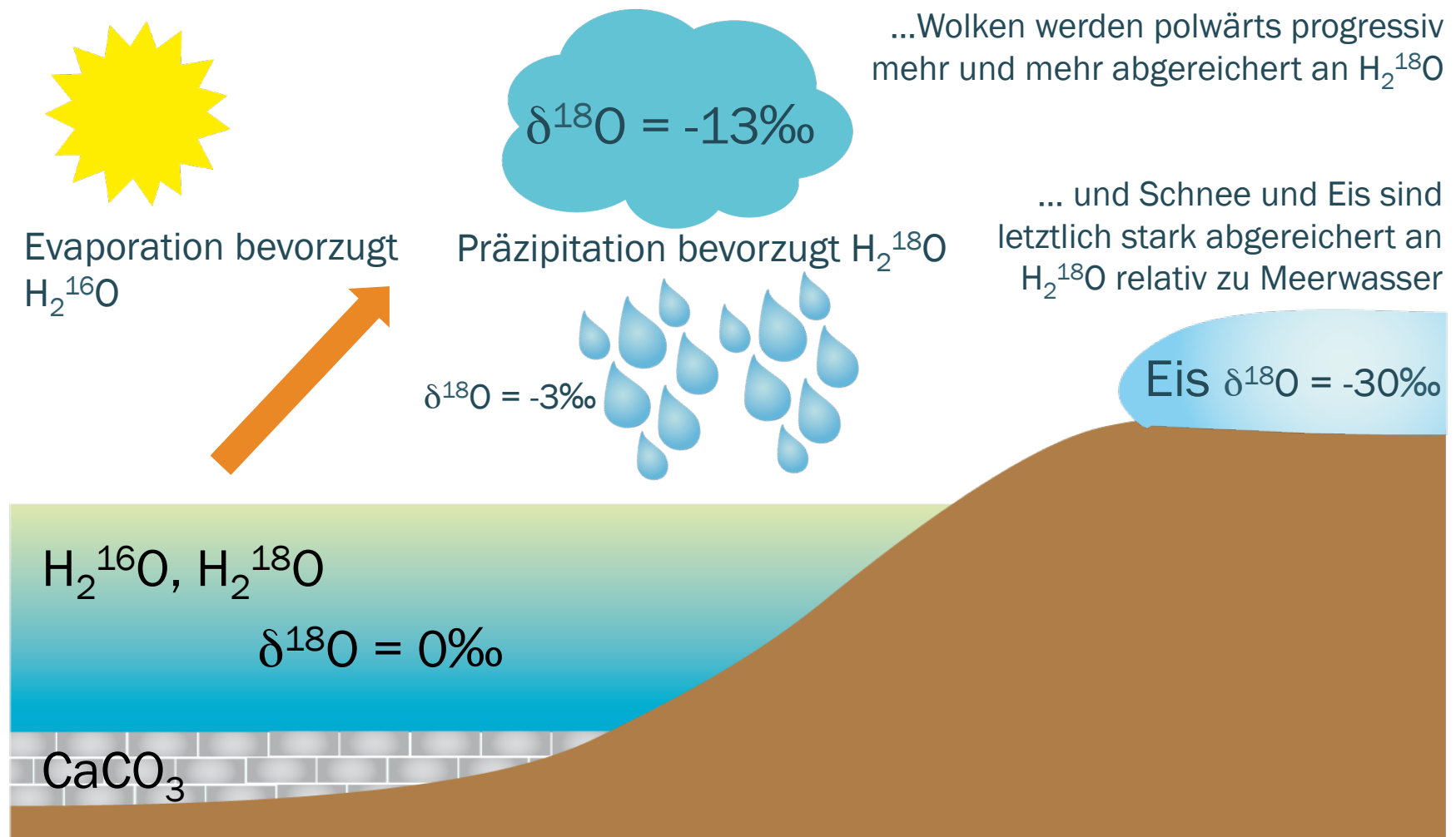


Zeitliche Auflösung (Grönland):

1m Kern (Oberfläche) \approx 2 Jahre; 1m Kern in 2750m Tiefe \approx 200 Jahre

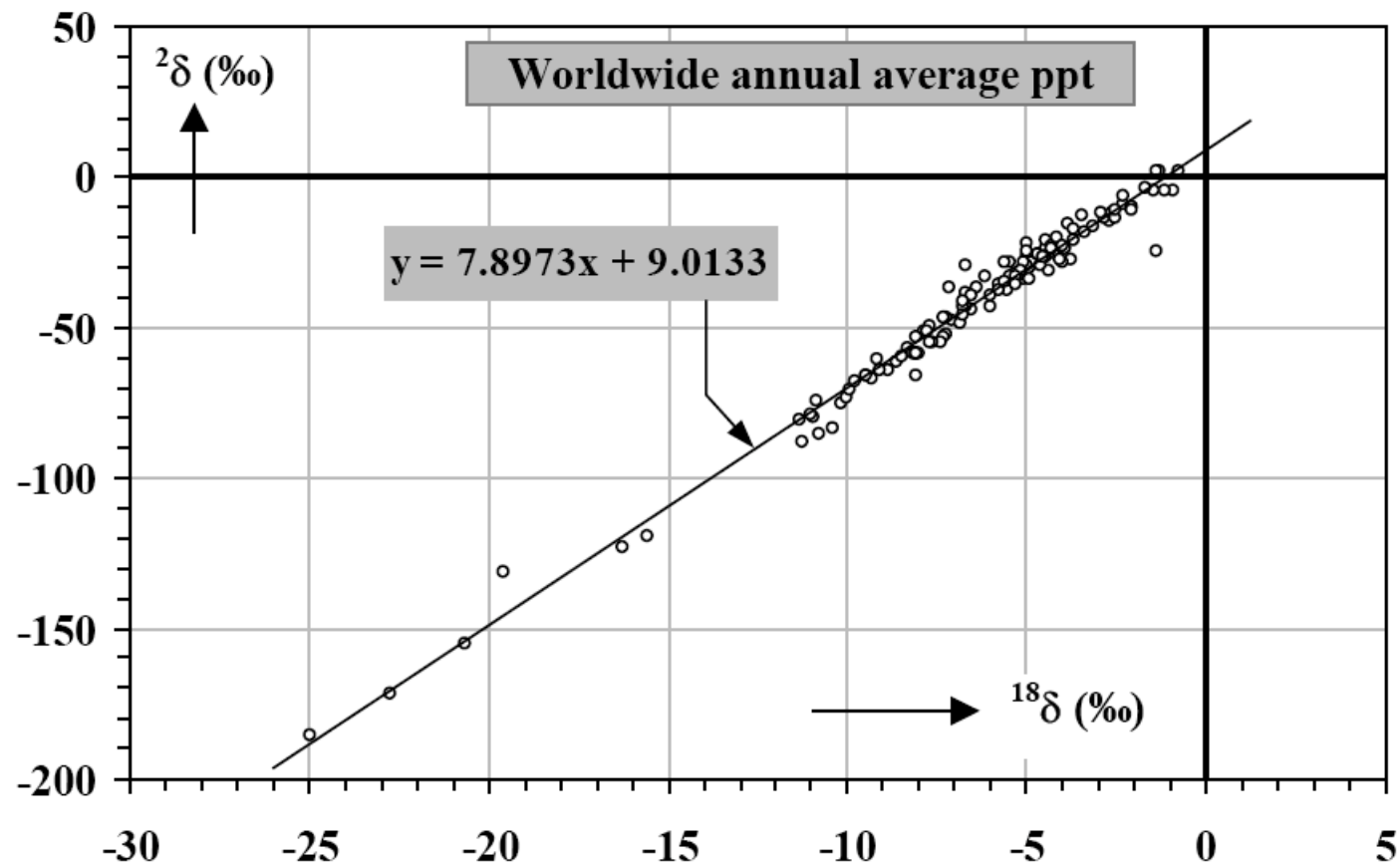
Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

Temperaturentwicklung der polaren Regionen



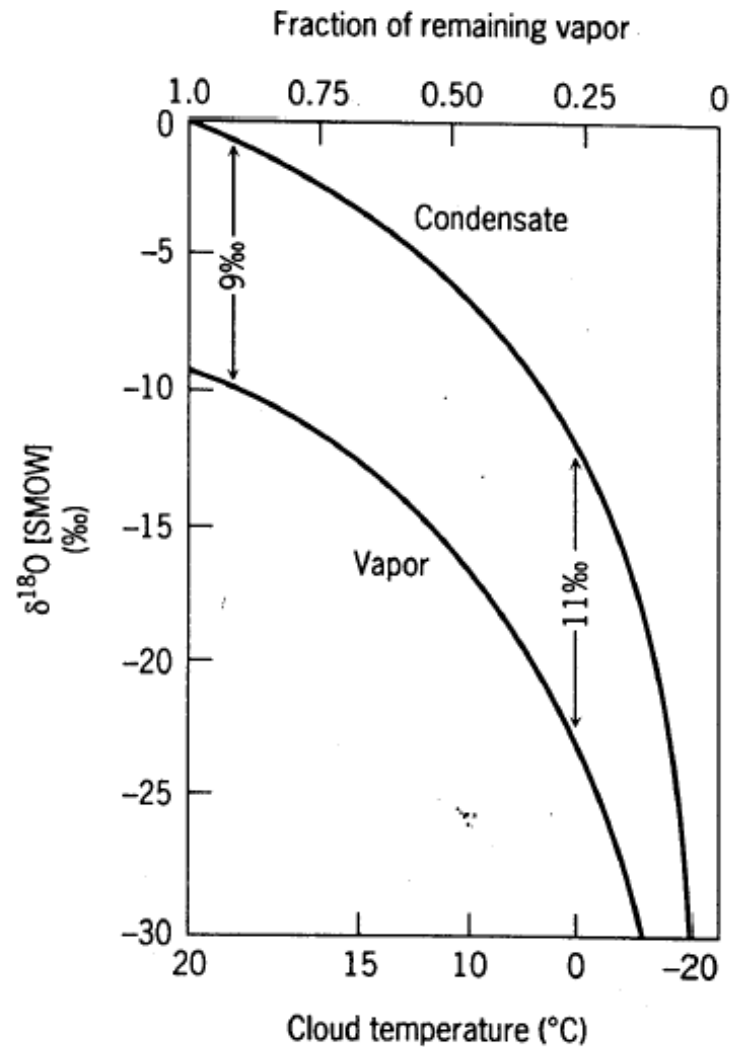
Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

Grundlagen: die meteorische Wassergleichung



Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

Grundlagen: T-Abhängigkeit von Niederschlags- $\delta^{18}\text{O}$



$$\delta_f = \delta_i + 1000 \left(f^{(\alpha_{l-v} - 1)} - 1 \right)$$

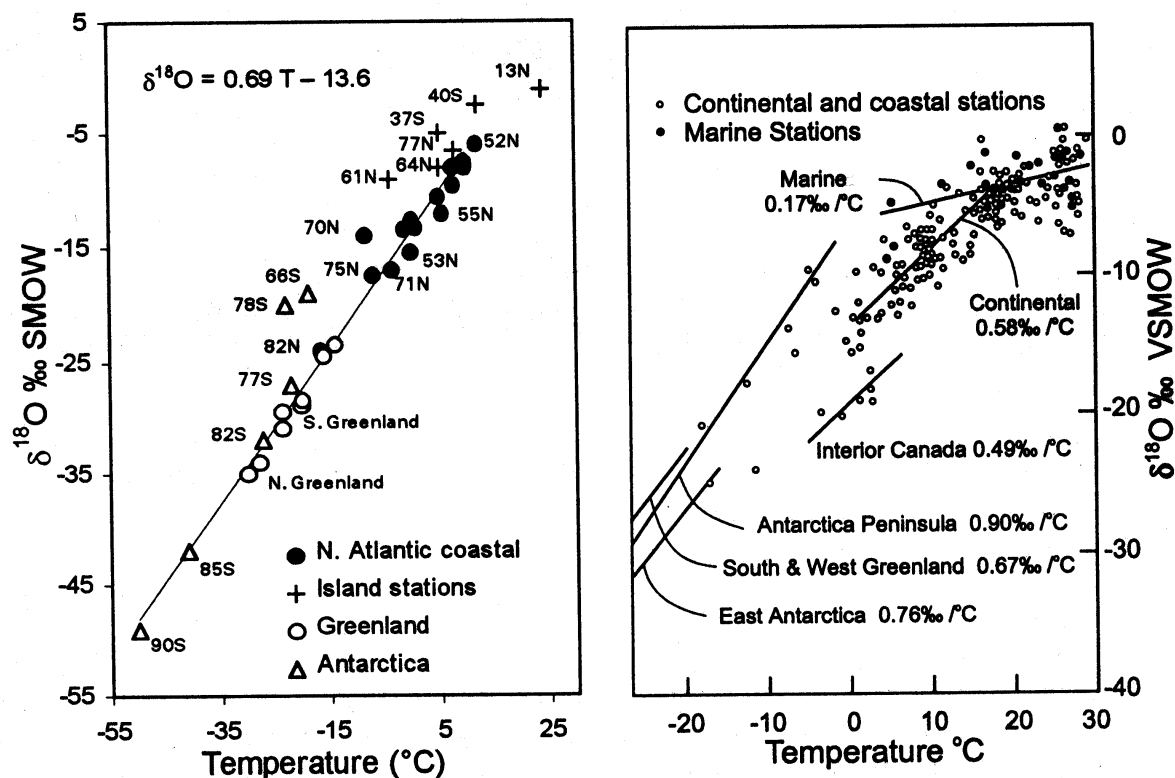
mit:

f: Fraktion Wasserdampf

α_{L-V} : Fraktionierungsfaktor
zwischen Kondensat und
Dampf

Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

Grundlagen: T-Abhängigkeit von Niederschlags- $\delta^{18}\text{O}$



Dansgaard (1964):

$$\delta^{18}\text{O} = 0.695 \times t_a - 13.6$$

und

$$\delta\text{D} = 5.6 \times t_a - 100$$

Gültig für Küstenstationen hoher Breiten und Grönland
 t_a = Jahresdurchschnittstemperatur in $^{\circ}\text{C}$;
 $\delta^{18}\text{O}$ und δD = Jahresdurchschnittswerte des Niederschlags

Fig. 3-1 The global T- $\delta^{18}\text{O}$ relationship for precipitation, modified from Dansgaard, 1964 (left). Temperature is mean annual air temperature (MAAT) at the station. Data from the extensive IAEA Global Network for Isotopes in Precipitation (GNIP) shows this relationship to be a combination of regional T- $\delta^{18}\text{O}$ lines, with strong differences between marine, continental and interior stations, from Rozanski et al., 1993 (diagram on right).

Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

Datierung von Eisbohrkernen

Junge Kerne (20000-50000 Jahre)

Messung von saisonal variierenden Parametern

- Wachstumsinkremente
- elektrische Leitfähigkeit
- Staubkonzentration
- isotopische Zusammensetzung

Ältere Kerne

Altersmodellierung unter Zuhilfenahme von
Referenzhorizonten

Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

Isotopenprofil eines Grönland-Eisbohrkerns

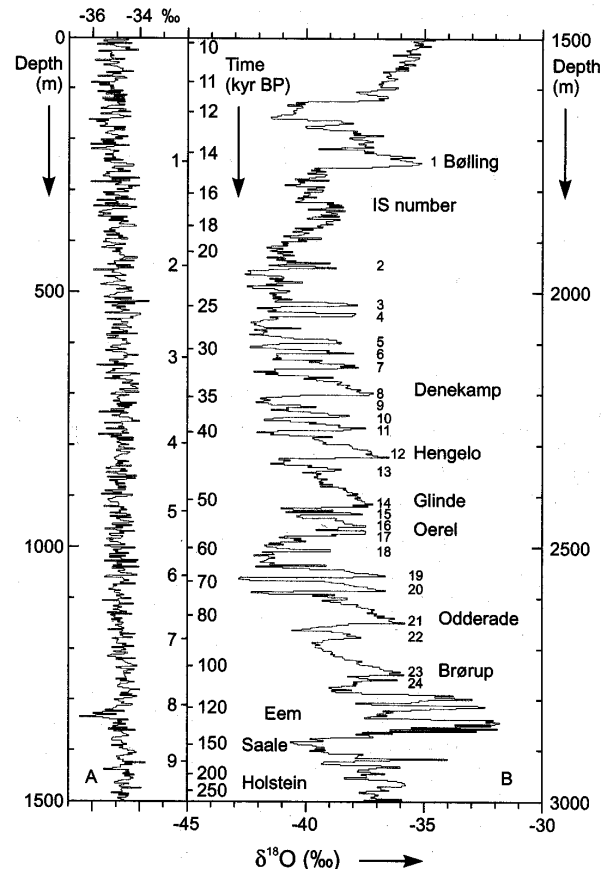


FIGURE 5.22 The GRIP $\delta^{18}\text{O}$ record from Summit, Greenland, plotted linearly with respect to depth. Section A (left) is the Holocene section, showing only minor changes; section B (right) shows the preceding 250 kyr record at the same $\delta^{18}\text{O}$ scale. Note the very large and rapid oscillations throughout the pre-Holocene record. Proposed interstadial isotope stages (IS) 1-24 are indicated, together with comparable European pollen stages. Dating was by annual layer counting to 14.5 kyr B.P. and beyond that by an ice-flow model (Dansgaard *et al.*, 1993).

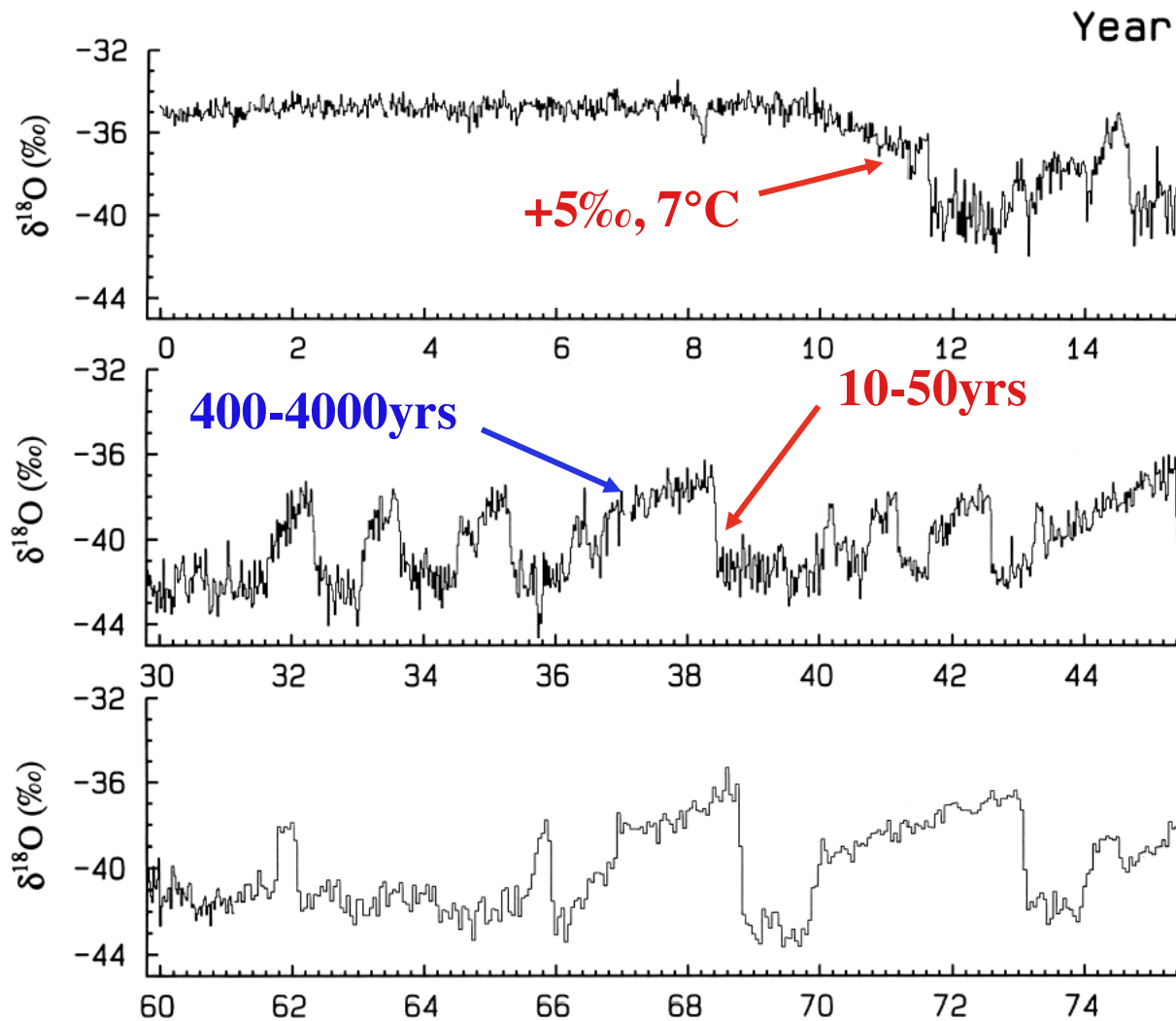
24 Glazial-Interglazial Übergänge
(Dansgaard-Oeschger Ereignisse)
innerhalb der letzten 110000 Jahre

GRIP: Greenland Ice Core Project

2750m Kernlänge entspricht einem
Alter von ca. 110000 Jahren

Sauerstoffisotope an Eisbohrkernen

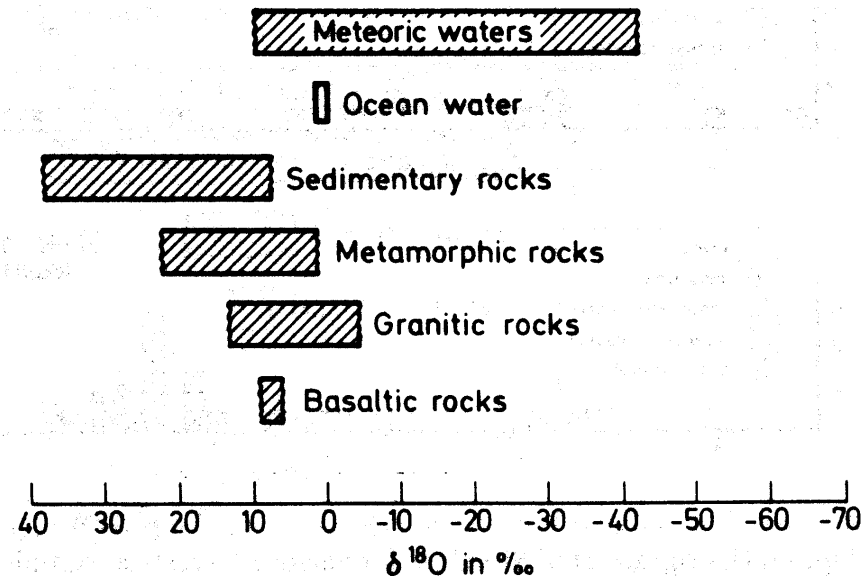
Isotopenprofil eines Grönland-Eisbohrkerns



Die Handlung in
“The day after
tomorrow“ ist
quatsch

Sauerstoffisotopenzusammensetzung von Gesteinen und Wässern

Fig. 25. $\delta^{18}\text{O}$ -values of important geological reservoirs



From: Hoefs (1997)

- meteorische Wässer sind in der Regel angereichert an ^{18}O gegenüber Meerwasser
- Gesteine/Sedimente sind in der Regel angereichert in ^{18}O gegenüber Wässern; Voraussetzung zur quali- und quantitativen Erfassung von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen
- je höher die Temperatur eines lithospärischen Reservoirs, desto geringer ist die darin auftretende Variation in $\delta^{18}\text{O}$