



Doctoral Thesis

The Nd, Hf, and Pb isotopic composition of ferromanganese crusts and their paleoceanographic implications

Author(s):

Flierdt, Tina van de

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004630463> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 15188

**„THE ND, HF, AND PB ISOTOPIC COMPOSITION
OF FERROMANGANESE CRUSTS
AND THEIR PALEOCEANOGRAPHIC
IMPLICATIONS“**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
TINA VAN DE FLIERDT
Dipl.-Geol., University of Bonn
born November 21, 1973
citizen of Germany

accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. A.N. Halliday, Referee
Dr. Martin Frank, Co-Referee
Prof. Dr. K. Burton, Co-Referee

Zürich, 2003

Abstract

This thesis is an investigation of the interplay of Pacific deep ocean circulation patterns with both paleogeography and climate over the second half of the Cenozoic. In order to reconstruct this interplay, the Nd, Hf, and Pb isotopic compositions of ambient deep and bottom water, measured on six ferromanganese crusts from the Pacific Ocean, are reported. The Pacific Ocean is the subject of this study because it is the least explored ocean basin in terms of its radiogenic isotope composition and its paleoceanographic evolution. In addition to reconstructing the paleoceanography in the Pacific Ocean, this thesis aims to improve our current knowledge about general sources and input mechanisms of Nd, Hf, and Pb to the ocean and to broaden the range of possible applications of these isotope systems in ocean and climate research.

Lead isotopes can identify local contributions to the deep water record, principally because Pb has a relatively short oceanic residence time. Analyses of two crusts from the North Pacific show one of the largest Pb isotope variations over the past 14 Myr so far observed in global deep water records and threefold the variation measured previously for equatorial Pacific deep water. This large variation can be explained by the localized input of Pb from different young volcanic arcs in the region. The relative importance of individual arcs appears to have changed with time, mainly due to tectonic processes. Inputs from small rivers are likely to have been the main supply pathways, and eolian contributions from Asian dust appear to have been of minor importance. Moreover, efficient dispersion and homogenization of Pb within a relatively isolated, local North Pacific ocean circulation cell must have prevailed due to the similarity of the two Pb isotope records 3000 km apart from each other.

Lead isotopes in the North Pacific have been completely decoupled from Nd and Hf isotopes, which exhibit a decidedly longer residence time in deep water. A closer coupling between the three isotope systems can, however, be observed at remote locations in the South Pacific. This is due to the lack of any local continental input sources and its location in the pathway of deep and bottom water entering the Pacific Ocean from the south. In the South Pacific, Nd and Pb isotopes thus trace variations of the ocean circulation. They reveal that the amount of inflow of Southern Ocean water changed over the past 38 Myr in the course of the opening of seaways in the Circum Antarctic realm, which led to the establishment of the Antarctic Circumpolar Circulation. Furthermore,

pronounced changes are recorded in the Nd (and Hf) isotopic composition of southwest Pacific deep water as a consequence of the closure of the Indonesian Gateway in the middle Miocene.

The Nd and Hf evidence from all investigated locations indicates a long-term balance of these radiogenic isotopes over the entire Pacific basin. The two main factors controlling this balance have been (i) advection of water masses from the Southern Ocean and (ii) erosion and supply of Nd and Hf from young circum-Pacific arc systems. Eroded arc material has most likely been supplied to the Pacific Ocean by small rivers (dissolved load) and by exchange processes between seawater and arc-derived particulates. As stated above for the Pb isotope system, dust has clearly been a minor component for the Nd and Hf isotope budgets due to very small dissolution rates in seawater and the large size of the Pacific basin. Neodymium (and Hf) isotope patterns across the Pacific Ocean reflect the overall deep water circulation pattern. Progressive change from south to north and a vertical stratification of the water column in the equatorial Pacific, reflect inflowing Antarctic Bottom Water at depth.

A further application of Hf isotope systematics in the ocean is tracing continental weathering. Hf isotope time-series analyses from the northwest Atlantic Ocean show a general downward trend in the Hf isotopic composition of North Atlantic deep water with the onset of the Northern Hemisphere Glaciation. This is interpreted to reflect a more congruent weathering behavior of the Lu-Hf system under glacial weathering conditions due to a more efficient breakdown of zircons. Zircons are generally not amenable to weathering and hence not involved in dissolved continental runoff. This explains the general offset of Hf isotopes in seawater for a given Nd isotope composition towards more radiogenic values than expected from dissolution of bulk continental crust. Similar results were found for the Hf-Nd isotope evolution of South Pacific deep water as a consequence of the build-up of the East Antarctic Ice Sheet.

Another more general application is the use of Pb isotopes to trace hydrothermal activity. This is demonstrated with reference to an example from the eastern equatorial Pacific Ocean, where large changes in the Pb isotope composition can be attributed to a two-component mixture of hydrothermal-derived Pb and seawater-derived Pb. Lead isotope data from the Bauer Basin in the eastern equatorial Pacific corroborate a westward jump in the spreading activity from the now extinct Galapagos Rise to the presently active East Pacific Rise at 6.5 Ma. Moreover, a second, previously unrecognized hydrothermal event is documented between 4.4 and 2.9 Ma, possibly caused by a reactivation of the Galapagos Rise hydrothermal activity.

The overall conclusion of this thesis is that the radiogenic isotope composition of dissolved trace metals in the ocean provides important new insights for oceanographic and paleoceanographic research previously unidentified with other geochemical or isotopic proxy tracers. Implications encompass areas as different as reconstructing paleocirculation patterns, provenance studies, identification of the impact of tectonic changes, and fingerprinting predominant weathering processes ultimately linked to paleoclimate.

Zusammenfassung

Diese Dissertation widmet sich der Untersuchung des Zusammenspiels von Tiefenwasserzirkulation, paläogeographischen Veränderungen und Änderungen des Klimas im pazifischen Ozean und den ihn umgebenden Kontinentalgebieten in der zweiten Hälfte des Känozoikums (die letzten 38 Millionen Jahre). Um diese Zusammenhänge zu rekonstruieren, wurde die Neodymium-, Hafnium- und Bleiisotopie von sechs Eisen-Mangankrusten aus dem pazifischen Ozean untersucht. Der pazifische Ozean ist das Thema dieser Studie, weil es grosse Wissensdefizite über seine paläozeanographische Entwicklung gibt, vor allem im Hinblick auf die Entwicklung der radiogenen Isotopensignaturen der Wassermassen in der Vergangenheit. Darüber hinaus beschäftigt sich diese Arbeit damit, ein besseres Verständnis über die Eintragsquellen von Neodymium, Hafnium und Blei in die Weltozeane zu erlangen und neue Anwendungsgebiete für diese Elemente im Bereich der Paläozeanographie und Klimaforschung zu erschliessen.

Aufgrund der kurzen Verweilzeit von Blei im Ozean können Bleiisotope lokale Einträge ins Tiefenwasser widerspiegeln. Die Analyse von zwei Eisen-Mangankrusten aus dem Nordpazifik hat grosse Variationen in der Bleiisotopie über die letzten 14 Millionen Jahre ergeben. Die Amplitude dieser Variationen gehört zu den grössten bisher beobachteten Veränderungen der Bleiisotopie in den Weltozeanen und übersteigt zuvor gemessene Variationen im äquatorialen Pazifik um das Dreifache. Eine Erklärung hierfür liefern die lokalen vulkanischen Inselbögen, deren relative Wichtigkeit sich aufgrund tektonischer Veränderungen mit der Zeit verschob. Den Haupteintragsweg bei der Zulieferung von Blei in den Nordpazifik scheinen hierbei kleine Flüsse dargestellt zu haben, während Staubeintrag aus den grossen asiatischen Wüsten offensichtlich von geringer Bedeutung gewesen ist. Die homogene Verteilung der Bleiisotopie im nordpazifischen Tiefenwasser während der letzten 14 Millionen Jahre kann durch die Existenz einer zuvor nicht bekannten lokalen Zirkulationszelle erklärt werden. Diese Zirkulationszelle hat offensichtlich für einen sehr effizienten Austausch zwischen den beiden, 3000 km voneinander entfernt liegenden, Lokationen gesorgt.

Die Bleiisotopie im nordpazifischen Tiefenwasser ist völlig entkoppelt von der dortigen Neodymium- und Hafniumisotopie. Dies ist mit den wesentlich längeren Verweilzeiten der Elemente Neodymium und Hafnium im Meerwasser

zu begründen. An zwei Lokationen im Südpazifik konnte jedoch eine enge Koppelung der Blei-, Neodymium- und Hafniumisotopien festgestellt werden. Dies liegt zum Einen an fehlenden lokalen Eintragsquellen von kontinentalem Material in den Südpazifik und zum Anderen an der Tatsache, dass die untersuchten Proben aus dem direkten Einflussbereich des Tiefenwassers aus dem Südozean kommen. Folglich änderten Blei- und Neodymiumisotope im Südpazifik ihre Zusammensetzung in direkter Reaktion auf die Tiefenwasserzirkulation. Es konnte zum Beispiel bestätigt werden, dass sich Veränderungen im Tiefenwasserzirkulationsmuster durch die Öffnung zweier Meereswege im Südozeanbereich ergeben haben, die schlussendlich die Etablierung des Zirkumantarktischen Polarstromes ermöglichten. Darüber hinaus zeigen deutliche Veränderungen in der Neodymium- und Hafniumisotopie des Tiefenwassers im südwestliche Pazifik die Schliessung der Tiefenwasser-Verbindung zwischen dem pazifischen und indischen Ozean vor ca. 15 Millionen Jahren an.

Bei der Betrachtung aller in dieser Arbeit analysierten Neodymium- und Hafniumisotopendaten, sowie vorhandener Literaturdaten, wird ein langfristiges Gleichgewicht beider Isotopensysteme im pazifischen Ozean offenkundig. Dieses Gleichgewicht ist hauptsächlich von hereinfließenden Wassermassen aus dem Südozean und von der Erosion junger zirkumpazifischer Inselbögen bestimmt worden. Das Material der Inselbögen ist mit grösster Wahrscheinlichkeit gelöst in kleineren Flüssen oder über Austauschprozesse zwischen Meerwasser und eingetragenen Partikeln an den Ozeanrändern in den Nordpazifik gelangt. Wie zuvor auch schon für die Bleiisotopie festgestellt worden ist, hatte der Eintrag von Staub aus den asiatischen Wüstengebieten offensichtlich keinen grösseren Einfluss auf die Tiefenwasserisotopie von Neodymium und Hafnium. Eine einfache Modellierung ergab, dass dies mit geringen Lösungsraten beider Elemente aus Staubpartikeln, sowie mit der Grösse des pazifischen Ozeans zu erklären ist. Insgesamt reflektieren beide Isotopensysteme das pazifische Tiefenzirkulationsmuster. Ansteigende Isotopenverhältnisse von Neodymium und Hafnium von Süden nach Norden, sowie abnehmende Verhältnisse mit zunehmender Wassertiefe im äquatorialen Bereich spiegeln die Bedeutung von einflussendem Antarktischem Bodenwasser wider.

Eine weitere Anwendung des Hafnium-Isotopensystems, die in dieser Dissertation erarbeitet wurde, ist die Untersuchung von kontinentalen Verwitterungsprozessen. Analysen von Eisen-Mangankrusten aus dem nordwestatlantischen Tiefenwasser zeigen einen Abfall der Hafniumisotopenverhältnisse mit dem Beginn der Nordhemisphärenvereisung. Dieser Abfall wird als

vollständigeres (kongruenteres) Verwittern des Lutetium-Hafnium Systems unter glazialen Bedingungen interpretiert, da es unter solchen klimatischen Verhältnissen wahrscheinlich zu einer physikalischen Zerstörung von Zirkonmineralen kommt. Zirkone sind normalerweise nicht in den Verwitterungsprozess involviert und tragen daher auch nicht zum Budget des von den Kontinenten abgetragenen Hafniums bei. Dieses Faktum erklärt, dass Hafniumisotope im Meerwasser bei gegebener Neodymiumisotopie generell zu höheren (radiogeneren) Werten versetzt sind, als man es bei der vollständigen Auflösung kontinentaler Gesteine erwarten würde (inkongruentes Verwittern). Ähnliche Neodymium-Hafnium-Isotopenmuster wurden auch im südwestlichen Pazifik gefunden, zeitgleich mit der Entwicklung der permanenten Antarktisvereisung.

Eine andere, mehr generelle Anwendung radiogener Isotope ist die Identifikation vergangener untermeerischer hydrothermaler Aktivität anhand der Bleiisotopie in Eisen-Mangankrusten. Dies stützt sich auf ein Beispiel aus dem östlichen äquatorialen Pazifik, wo grosse Schwankungen und Veränderungen in der Bleiisotopie über die letzten 7 Millionen Jahre auf eine Mischung zwischen Blei aus dem Meerwasser und hydrothermale Blei zurückgeführt werden können. Die Bleiisotope der Eisen-Mangankruste aus dem Bauer Becken bestätigen eine Verschiebung der Ozeanspreizungsaktivität vom heute inaktiven Galapagosrücken zum heute aktiven Abschnitt des Ostpazifischen Rückens vor 6.5 Millionen Jahren. Darüber hinaus wurde ein zweites, vorher noch nicht erkanntes, hydrothermales Ereignis im Zeitraum von 4.4 bis 2.9 Millionen Jahren identifiziert, welches eventuell durch eine Reaktivierung der hydrothermalen Aktivität am Galapagosrücken zu erklären ist.

Die Schlussfolgerung aus dieser Doktorarbeit ist, das die radiogene Isotopenzusammensetzung gelöster Spurenmetalle im Ozean sehr gut zur Erkennung ozeanographischer und paläozeanographischer Zusammenhänge geeignet ist, die mit anderen Methoden bisher unerkannt geblieben sind. Anwendungsbereiche umfassen die Rekonstruktion von Paläozirkulationsmustern, die Zuordnung von Herkunftsgebieten mariner Ablagerungen, die Identifikation tektonischer Veränderungen und das Erkennen vorherrschender Verwitterungsprozesse auf den Kontinenten, welche ultimativ an das vorherrschende Klima gebunden sind.