



## Doctoral Thesis

# **The precise measurement of Uranium-series isotopes in the marine environment i.e. environment: A direct chronology of multiple sea-level high-stands for the last 600 thousand years and Arctic Ocean circulation**

**Author(s):**

Andersen, Morten Bugge

**Publication Date:**

2006

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005283914> →

**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. 16630

**The Precise Measurement of Uranium-Series Isotopes  
in the Marine Environment:**

**A direct Chronology of Multiple Sea-Level High-Stands  
for the last 600 Thousand Years and Arctic Ocean  
Circulation**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

Morten Bugge Andersen

born 9 of May 1975

Master of Science in Geology

University of Copenhagen

citizen of Denmark

(accepted on the recommendation of)

Prof. Judith Mackenzie

Prof. Alex N. Halliday

Dr. Claudine H. Stirling

Dr. David Richards

Examiner

Co-examiner

Co-examiner

Co-examiner

Zürich, 2006

## Thesis Abstract

U-series geochemistry has a wide range of applications in the earth and environmental sciences. This study focuses on two critical U-series applications; (1) U-series dating of old fossil corals preceding the last glacial-interglacial cycle, in order to gain a better understanding of the processes driving earth's climate and (2) tracing riverine inputs into the marine environment using subtle variations in U isotopic composition, gaining knowledge about the U behavior in the Arctic Ocean.

Critical for the success of both studies is the requirement for high precision U-series measurements. However, the isotopes of interest,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , are extremely difficult to measure because of their small atomic ratios in the  $\sim 10^{-4}$  to  $10^{-5}$  range. Analytical developments for measuring  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  have progressed through the application of thermal ionization and multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (TIMS and MC-ICPMS, respectively) for U-series isotopic analysis, and it is now possible to routinely measure both ratios to the per mil level. In order to further improve the measurement precision on  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , fundamentally new multiple-Faraday cup protocols were developed in this study, using a Nu instruments Nu Plasma MC-ICPMS. This multiple-Faraday approach yields up to a factor of ten improvement in performance compared with previous studies, the latter of which are based on the conventional use of less stable electron multiplier systems for the measurement of the minor  $^{234}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}$  isotopes. The application of these high-precision techniques to the present study, in the context of the scientific problems outlined above, is discussed in turn below:

(1) The direct dating of fossil coral reefs using the U-series chronometer is a crucial test of the Milankovitch orbital forcing theory of climate change. The Milankovitch Theory postulates that glacial-interglacial climate change is driven by periodic changes in the solar radiation flux received at high latitudes in the northern hemisphere, caused in turn by predictable variations in earth's orbit around the sun. This is because coral reefs grow close to the sea surface and thus record sea-level fluctuations occurring over glacial-interglacial timescales. Fossil coral reefs located on Henderson Island, an emergent atoll in the south-central Pacific Ocean, formed during warm interglacial periods that occurred prior to Marine Isotope Stage (MIS)

5.5, dated at ~125 ka (1 ka = 1000 years B.P.). Extreme limitations in fossil coral availability and greater diagenetic alteration in coral reefs of increasing age, means that well-dated fossil corals older than MIS 5.5 are extremely sparse. Furthermore, limitations in the precision of the U-series chronometer further back in time means that it is often not possible to resolve the timing of adjacent climate periods for the interval prior to MIS 5.5. With regard to the latter, using the high precision measurement techniques developed in the present study, the U-series age of a 300,000 year old coral can now be routinely determined with an associated  $2\sigma$  age uncertainty of 1,000 years. This represents a dramatic improvement compared with the age uncertainties of up to 10,000 years acquired for previously measurement routines, and the implication being that it is now possible to resolve the details of sea-level and climate change for older climate periods.

The Henderson Island fossil corals yield extremely precise U-series ages correlating with the warm MIS 15, MIS 9 and MIS 7.5 interglacials and show uncharacteristically low levels of diagenetic alteration for samples of such an extreme old age. The MIS 15 reef on Henderson Island yielded a U-series age of  $600 \pm 15$  ka and provides the first absolute age constraint for the timing of this interglacial stage. U-series ages for MIS 9 corals refine earlier interpretations of major prolific coral reef development during MIS 9 centered about ~320 ka and ~310 ka. An additional suite of well-preserved fossil corals implies that reef development during MIS 7.5 occurred between  $240 \pm 1$  ka and  $235 \pm 1$  ka. These independent U-series age determinations for sea-level change during three different interglacial stages are all in agreement with predictions based on Milankovitch orbital forcing theory.

In addition to providing direct age determinations for previous interglacial periods, the Henderson Island fossil corals also provide a unique opportunity to test the validity of different open-system U-series models, which have been recently used to re-interpret some key records of past climate change. The results from this study demonstrate that open-system U-series models should be used with extreme caution, as U-series alteration processes are occurring in fossil reefs that are not accounted for by these models.

(2) The Arctic Ocean is derived of a mixture of saline Pacific and Atlantic seawater, together with fresh riverine and ice-melt waters. Open oceans are believed to be uniform with respect to their  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{ar}}$ , whereas rivers generally have elevated  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{ar}}$ . This implies that  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{ar}}$  can be used to trace water masses, and estimate the net riverine U transfer through estuaries and into oceans, if subtle variations can be measured.

This study takes advantage of the very high precision developed for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{ar}}$  measurement to characterize the U isotopic composition of river and marine samples from the Arctic Ocean. Surface seawater samples from the Makarov and Canada Basins show elevated  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{ar}}$  compared with open ocean seawater (~12 and ~4 ‰, respectively). Moreover, samples from the Canada Basin have a significant freshwater component and provide evidence that the Mackenzie River loses ~65 % of its U in the shelf/estuary zone before entering the deeper basin. This is in contrast to the Makarov Basin, where the data imply a fresh water input from the major Yenisey River, without addition from the Lena and Ob rivers. The data furthermore suggest that the input from Yenisey river is associated with 100 % transport of its riverine U to the ocean basin. This observation offers a more detailed picture of the fresh water flow patterns in the Arctic Ocean. These new data also suggest the differing behaviour of U in the arctic estuaries/shelf zones, and show that U as places behave non-conservative which has profound implications for the total marine U budget.

## Kurzfassung

Die Geochemie von Uran und dessen Zerfallskette ist von einer grossen und vielseitigen Bedeutung in den Erdwissenschaften. Diese Arbeit konzentriert sich auf zwei Anwendungen: (1) Die Datierung fossiler Korallen anhand der Uranzerfallskette und (2) die Verwendung von Uranisotopen um Flusseinträge in den Ozean zu untersuchen.

Um Uran auf diese Fragenstellungen überhaupt anwenden zu können, bedarf es hochpräziser Messungen von Uran- und Thorium- Isotopenverhältnissen.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  und  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  –Häufigkeitsverhältnisse sind jedoch ausgesprochen schwer zu messen, da die Verhältnisse sehr klein sind (im Bereich von  $\sim 10^{-4}$ ). Durch die analytischen Vorschritte, die mit der Anwendungen von thermischen Ionisationsmassenspektrometern (TIMS) und induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer mit mehrfach-Kollektoren (MC-ICPMS) einhergehen, ist es nun möglich  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  –Verhältnisse mit einer Präzision im Promille-Bereich routinemässig zu bemessen. Während dieser Arbeit wurde die bis anhin erreichte Präzision durch die Verwendung fundamental neuer Faraday-Becher Anordnungen auf einem Nu Plasma MC-ICPMS Instrument weiter verbessert. Der neue Ansatz, die seltenen Isotope  $^{234}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}$  auf Faraday-Bechern zu bemessen führt zu bedeutend besserer Präzision und Reproduzierbarkeit im Vergleich zur konventionellen Messtechnik, wobei diese Isotope auf den weniger stabilen Ionenzählern gemessen werden. Die Ungenauigkeit für die aus den Verhältnissen errechneten Alter werden dabei bis um einen Faktor von zehn reduziert.

(1) Die Datierung fossiler Korallen anhand der Uranzerfallskette ist ein unabhängiges Werkzeug, welches erlaubt, Milankovitchs Theorie des orbitalen Forcings zu testen. Nach dieser Hypothese verursachen Variationen in den Parametern des Umlaufs der Erde um die Sonne die quartären Klimazyklen und die begleitenden Meeresspiegelschwankungen. Die fossilen Korallen der Insel Henderson, einem aufgetauchten Atoll im zentralen Südpazifik, gehören zu jenen Interglazialen, welche dem marinen Isotopenstadium (MIS) 5.5 vorangehen ( $\sim 125$  ka). Da einerseits wenig alte Korallen zur Verfügung stehen, und andererseits mit zunehmende Korallenalter

auch die diagenetische Vereindung zunimmt, sind gut datierte Korallen selten, welche älter als MIS 5.5 sind.

Die fossilen Korallen der Insel Henderson ergeben extrem präzise Uranzerfallskettenalter, welche mit den warmen MIS 15, MIS 9 und MIS 7.5 korrelieren. In Anbetracht ihres Alters zeigen die Korallen eine erstaunlich geringe diagenetische Vereindung. Die am besten erhaltene Koralle des MIS 15 ergibt ein Alter von  $600 \pm 15$  ka. Dieses Alter ist die erste absolute Zeitangabe für MIS 15. Die Datierung der Korallen des MIS 9 bestätigen frühere Beobachtungen reichen Korallenriffwachstums während dieser Zeit. So ergibt sich ein robustes Alter für MIS 9 um  $\sim 320$  ka und um  $\sim 310$  ka. Gut erhaltene jüngere fossile Korallen, die Alter um  $240 \pm 1$  und  $235 \pm 1$  ka ergeben, weisen auf die Ausbildung von kleinen Riffen während MIS 7.5 hin. Die auf dem Uranzerfall basierenden Korallenalter der drei verschiedenen Interglaziale sind alle in Übereinstimmung mit den Vorhersagen, die aus Milankovitchs Theorie des orbitalen Forcings resultieren.

Neben den absoluten Altersbestimmungen erlauben die fossilen Korallen die Validierung verschiedener Modelle für das Verhalten von Uran während der Diagenese in einem offenen System. Die Resultate zeigen, dass manche der Modelle zu vertrauenswürdigen Altersschätzungen führen, wenn die Modelle mit Vorsicht angewendet werden. Manche Korallen zeigen jedoch eine stark ausgeprägte U-Th Heterogenität, welche durch die meisten Modelle nicht erklärt werden kann.

(2) Der Arktische Ozean besteht aus salinem pazifischem und atlantischem Meerwasser, zusammen mit Fluss- und Schmelzwassereinträgen. Offene Ozeane, wie der Pazifik und der Atlantik, sollten uniforme  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  Aktivitätsverhältnisse zeigen, während Flüsse im allgemeinen höhere  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  aufweisen. Daher lässt sich das  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis für die Identifizierung von Wassermassen im Arktischen Ozean verwenden. Zudem lässt sich der Uraneintrag über die Estuare in den Ozean einschätzen, vorausgesetzt, dass geringe Variationen gemessen werden können.

Diese Studie verwendet hochpräzise  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Messungen um die Zuflüsse des Arktischen Ozeans und das Meerwasser zu charakterisieren. Das Oberflächenwasser des Makarov Beckens und des Kanadischen Beckens zeigt erhöhte  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse im Vergleich mit dem offenen Arktischen Ozean ( $\sim 12$ , respektive  $\sim 4$

‰). Die Proben des Kanadische Beckens weisen einen bedeutenden Süßwasseranteil auf und belegen, dass der Mackenzie ~65 % seines Urans im Estuar/Schelfbereich verliert, bevor das eingetragene Wasser ins tiefere Becken gelangt. Im Gegensatz dazu steht das Makarov Becken. Die Daten dieses Beckens weisen darauf hin, dass das Süßwasserbudget durch den Hauptzufluss Yenisey dominiert ist, ohne wesentliche Beiträge von Lena und Ob. Das Uran des Yenisey scheint vollständig in den offenen Ozean zu gelangen, ohne bedeutende Verluste im Estuar. Diese Beobachtungen erlauben ein detaillierteres Bild des Süßwasserzuflusses in den Artikischen Ozean. Die Daten belegen zudem verschiedene Verhalten von Uran unter ähnlichen Umweltbedingungen und vergleichbaren Estuaren; dies hat wichtige Implikationen für das totale marine Uranbudget.