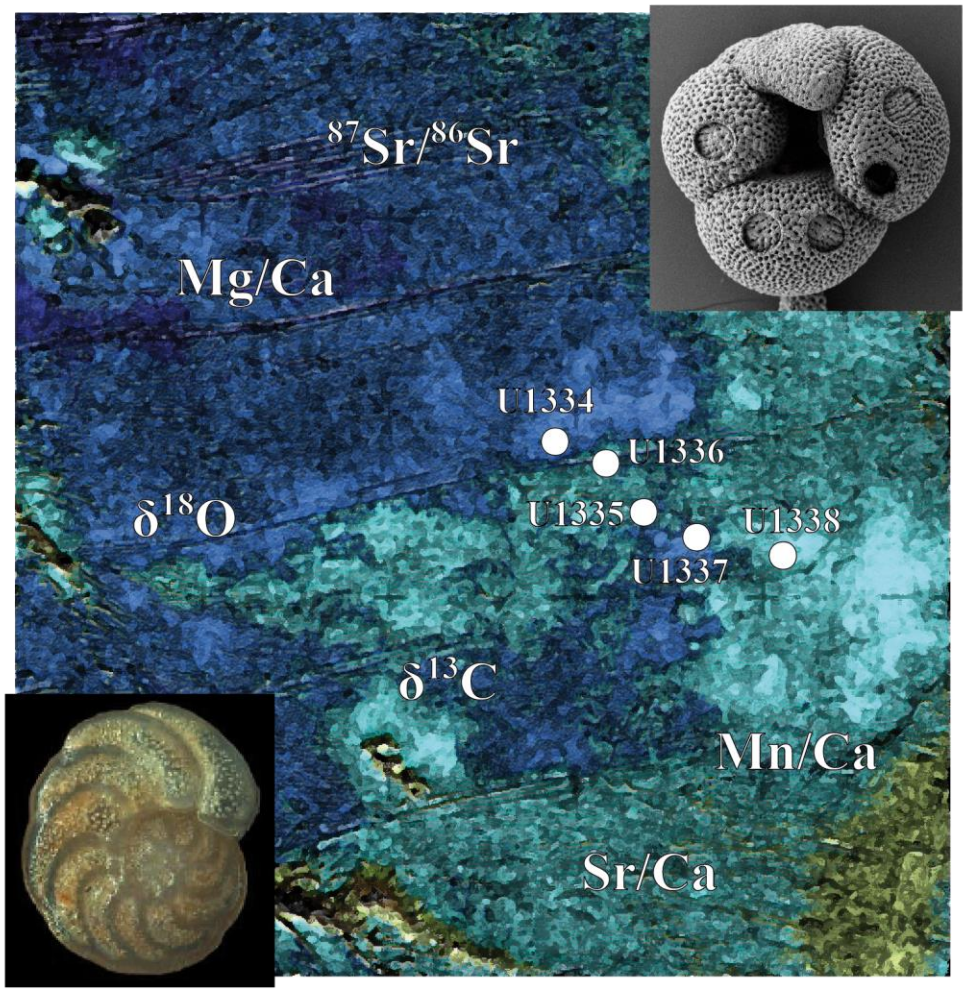
GEOMAR
Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel

IODP
INTEGRATED OCEAN DRILLING PROGRAM

Preservation of geochemical proxies in foraminifera during carbonate diagenesis in sediments of the eastern equatorial Pacific

Janett Voigt
2015



Dissertation

Cover:

Map of the eastern equatorial Pacific, modified from Pälike et al. (2010)

Light microscope image of *Cibicidoides wuellerstorfi*, from Holbourn A., Hendersen A. S. and Macleod N. (2013) *Atlas of benthic foraminifera*. Wiley-Blackwell, Chichester

Preservation of geochemical proxies in foraminifera during carbonate diagenesis in sediments of the eastern equatorial Pacific

Erhaltung geochemischer Proxies in Foraminiferen während der Karbonatdiagenese in Sedimentkernen des östlichen äquatorialen Pazifiks

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Janett Voigt

Kiel, 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Martin Frank

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Heiko Pälike

Tag der Disputation: 18. Juni 2015

Zum Druck genehmigt: 18. Juni 2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß § 8, dass ich die vorliegende Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, nach Inhalt und Form selbstständig erarbeitet habe und keine anderen, als die von mir aufgeführten, Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden und wurde weder in Auszügen noch in ganzer Form an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht.
Teile dieser Arbeit sind bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht, wurden zur Veröffentlichung eingereicht oder sind in Vorbereitung eingereicht zu werden.

Kiel, den 18.06.2015

Janett Voigt

Summary

The elemental and isotopic composition of calcitic foraminiferal tests, deposited in marine carbonate sediments, forms the backbone of palaeoceanography. The geochemical signature of the tests records numerous environmental parameters and is the basis of our knowledge about the global climate system in the recent geologic past. These data are vital for our understanding of the global carbon cycle and the role of atmospheric CO_2 in driving climatic changes. However, ancient microfossils, such as foraminifera, are normally altered after deposition by a process replacing the original biogenic calcite by secondary, inorganic calcite. This recrystallisation process is still not well understood. In order to reliably apply the proxy data obtained from these foraminiferal tests, it is therefore important to quantify changes in the elemental and isotopic composition of foraminiferal tests as a consequence of recrystallisation.

In the frame of this thesis, a multi-component study of pore waters, bulk carbonates and foraminiferal tests from selected time intervals of sediments from the Integrated Ocean Drilling Program Expedition 320/321 Pacific Equatorial Age Transect (PEAT) was conducted to investigate the consequences and processes involved in carbonate diagenesis. These sediments of similar age and initial composition have been subjected to different diagenetic histories and thus form a natural diagenesis laboratory.

Although bulk carbonate diagenesis is relatively well understood from the study of Sr concentrations and radiogenic Sr isotope ratios of sediments and pore waters, the results of this thesis reveal important additional complexity. Radiogenic Sr isotopes of bulk carbonates and associated pore waters analysed in sediments of the PEAT sites indicate rapid recrystallisation given that the radiogenic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios are indistinguishable from contemporaneous seawater values. The Sr isotope signatures of bulk carbonates from Site U1336 are lower than contemporaneous seawater in sediments older than 20 Ma, which suggests a late phase of recrystallisation not observed in previous studies at other sites. Further, stable Sr isotopes from the carbonate-rich PEAT sediments were investigated during diagenesis for the first time. The results clearly document a stable Sr isotope fractionation process during recrystallisation at Site U1336. Besides the radiogenic Sr isotope measurements, further parameters such as Sr^{2+} concentration in pore waters and Sr/Ca in bulk carbonates indicate that the sediments of Site U1336 were extensively altered, most likely caused by an inferred higher geothermal gradient driving recrystallisation.

In the second part of the study, the focus was on the preservation of geochemical proxies in foraminiferal tests as the implications of recrystallisation for the elemental composition of such tests is still not well documented. To compare specific time intervals between the different sites of the Pacific Equatorial Age Transect, it was necessary to establish a benthic foraminiferal stable isotope record for Site U1336 to precisely constrain intervals within the middle Miocene (16-13 Ma). This middle Miocene record is compared to existing high resolution records from Sites U1337 and U1338 nearby. The middle Miocene is characterised by recurrent carbon isotope maxima events, known as the Monterey Carbon Isotope Excursion. Despite the extensive recrystallisation of Site U1336 bulk carbonates, the carbon isotope events can clearly be identified in our record and the absolute values and amplitudes of the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ signatures agree well with those from the neighbouring Sites U1337 and U1338. Furthermore, the U1336 isotope data show clear correspondence to long (400 kyr) and short (100 kyr) eccentricity cycles.

Element/Ca ratios of the planktonic foraminifera *Dentoglobigerina venezuelana* were analysed for specific target intervals using a laser ablation ICP-MS depth profiling technique. Results reveal that ancient tests exhibit intratest Mg/Ca and Mn/Ca heterogeneity comparable to modern foraminifera. However, decreasing Sr/Ca ratios across the tests, in particular in specimens from the older time intervals (> 20 Ma), indicate pronounced recrystallisation. The highest proportion of altered tests is found at Site U1336 reflecting the intense recrystallisation also observed for bulk carbonates. Additionally, SEM images confirm the results of laser ablation analyses showing increasing alteration of the tests with age. Nevertheless, Mg/Ca heterogeneity is still preserved in the tests and average Mg/Ca values are comparable to modern foraminifera suggesting that much of the original Mg/Ca signal is retained and that the data can be used for reliable temperature reconstructions.

Our benthic foraminiferal record provides a direct comparison between the preservation of planktonic and benthic foraminiferal tests for the middle Miocene time interval (16-13 Ma) and demonstrates that benthic foraminifera can be reliably used for paleoceanographic studies of these carbonate-rich sediments, whereas planktonic foraminifera are more prone to recrystallisation.

Kurzfassung

Eine der wichtigsten Grundlagen für paläo-ozeanographische Rekonstruktionen sind Spurenelementverhältnisse und Isotopenzusammensetzungen der Kalzitschalen von Foraminiferen, die in marinen Sedimenten abgelagert wurden. Unser heutiges Wissen über das globale Klimasystem der Erdgeschichte basiert auf Informationen über zahlreiche Umweltparameter, die in der geochemischen Signatur der Schalen enthalten sind. Solche Daten sind essentiell, um den Einfluss des globalen Kohlenstoffkreislaufs und des atmosphärischen CO_2 auf Klimaveränderungen zu verstehen. Foraminiferenschalen verändern sich jedoch chemisch nach der Ablagerung, indem der biogene Kalzit durch sekundären anorganischen Kalzit ersetzt wird. Der dabei ablaufende Rekristallisierungsprozess ist bisher nicht ausreichend verstanden. Daher ist es erforderlich, durch Rekristallisierung hervorgerufene Veränderungen in der elementaren und isotopischen Zusammensetzung der Foraminiferenschalen zu quantifizieren, um die Proxydaten der Schalen verlässlich nutzen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Porenwasser, Gesamtkarbonat und Foraminiferenschalen ausgewählter Zeitabschnitte der Sedimentkerne der Integrated Ocean Drilling Program Expedition 320/321 Pacific Equatorial Age Transect (PEAT) auf die Auswirkungen der Karbonatdiagenese untersucht. Die Sedimente haben ähnliche Alter und Zusammensetzung, wurden aber durch Änderungen der Oberflächenproduktivität und der Sedimentbedingungen unterschiedlich diagenetisch verändert und stellen damit ein natürliches Karbonatdiageneselabor dar.

Die Sedimentdiagenese ist mittels Sr-Konzentrationen und radiogenen Sr-Isotopen der Karbonatfraktion und der Porenwasser relativ gut untersucht, jedoch zeigt diese Studie weitere wichtige Einflüsse auf. Die radiogenen Sr-Isotope des Gesamtkarbonats und der Porenwasser der PEAT-Sedimente weisen auf eine schnelle Rekristallisation hin, da sich die radiogenen $^{87}Sr/^{86}Sr$-Verhältnisse nicht von der Meerwassersignatur unterscheiden. In Sedimenten, die älter als 20 Mio. Jahre sind, sind die radiogenen Sr-Verhältnisse des Kerns U1336 geringer als die Seewassersignatur, was eine spätere Rekristallisierungsphase vermuten lässt, die bisher nirgends beobachtet wurde. Desweiteren wurden erstmals stabile Sr-Isotope karbonatreicher Sedimente gemessen, die einen Fraktionierungsprozess der stabilen Sr-Isotope der Station U1336 während des Rekristallisierungsprozesses belegen. Außerdem deuten die Sr-Konzentration der Porenwasser und die Sr/Ca-Verhältnisse

der Karbonatfraktion darauf hin, dass die Sedimente der Station U1336 stark verändert wurden, vermutlich aufgrund eines hohen geothermalen Gradienten.

Im zweiten Teil der Studie wurde die Erhaltung geochemischer Proxydaten der Foraminiferenschalen untersucht, da die Auswirkungen der Rekristallisation auf die Elementzusammensetzung der Schalen bisher kaum belegt sind. Ein Ziel der Studie war es, spezifische Zeitabschnitte der einzelnen PEAT-Stationen zu vergleichen. Daher war es erforderlich, stabile Isotope ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) benthischer Foraminiferen der Station U1336 zu messen, um die Stratigraphie dieses Kerns für das mittlere Miozän (16-13 Mio. Jahre) präzise bestimmen zu können. Das mittlere Miozän zeichnet sich durch periodische Maxima der Kohlenstoffisotope aus, bekannt als Monterey Carbon Isotope Excursion. Diese Maxima können eindeutig in den Isotopendaten dieser Studie identifiziert werden und die Absolutwerte und Amplituden der $\delta^{18}O$ und $\delta^{13}C$ Signaturen stimmen sehr gut mit den benachbarten Lokationen U1337 und U1338 überein, obwohl nur die Karbonate von Kern U1336 stark rekristallisiert sind.

Mittels einer Laserablations-ICP-MS-Tiefenprofiltechnik wurden Spurenelementverhältnisse (Mg/Ca, Sr/Ca, Mn/Ca) der planktischen Foraminiferenart *Dentoglobigerina venezuelana* für spezifische Zeitabschnitte analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die fossilen Schalen eine Heterogenität der Mg/Ca und Mn/Ca-Verhältnisse innerhalb der Schalen aufweisen, die vergleichbar mit rezenten Foraminiferen ist. Allerdings verringern sich die Sr/Ca-Verhältnisse in den Querschnitten der Schalen systematisch, insbesondere für Proben, die älter als 20 Mio. Jahre sind, was auf verstärkte Rekristallisierung schließen lässt. Der größte Anteil rekristallisierter Schalen ist beim Kern U1336 zu finden, was die intensive Rekristallisierung der Karbonate dieser Station widerspiegelt. Zusätzlich deuten Rasterelektronenaufnahmen darauf hin, dass die Rekristallisierung der Schalen mit zunehmendem Alter voranschreitet. Dennoch blieb die Heterogenität der Mg/Ca-Verhältnisse erhalten und die Mg/Ca-Durchschnittswerte sind vergleichbar mit denen rezenter Foraminiferen, was die Erhaltung der ursprünglichen Mg/Ca-Verhältnisse nahe legt und somit eine verlässliche Temperaturrekonstruktion zulässt.

Unsere Ergebnisse ermöglichen einen direkten Vergleich der Erhaltung von planktischen und benthischen Foraminiferenschalen für das mittlere Miozän und zeigen, dass benthische Foraminiferen zuverlässige Daten für paläo-ozeanographische Studien liefern, während planktische Foraminiferen anfälliger gegenüber Rekristallisierungsprozessen sind.