

JGOFS IV

Teilvorhaben

Radionukliduntersuchungen im Nordatlantik als Beitrag zum Verständnis der Partikeldynamik in der Wassersäule

BMBF - Projekt Nr. 03F0202E/4

Endbericht

2000



Dr. J. C. Scholten, Dr. J. Fietzke, Prof. Dr. A. Mangini, Prof. Dr. P. Stoffers

Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel; Heidelberger Akademie der Wissenschaften,
Universität Heidelberg

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	
<u>1. Einleitung</u>	1
1.1 Ziele der Untersuchungen	1
1.2 Radionuklide als Tracer	
2	
1.3 Eigenschaften der Radionuklide im Meerwasser	2
1.3.1 Uran	2
1.3.2 ²³⁰ Thorium	3
1.3.3 ²³⁴ Thorium	3
1.3.4 ²³² Thorium	3
1.3.5 ²²⁸ Thorium	4
1.3.6 ²³¹ Protaktinium	4
1.4 Scavenging-Modell für partikelreaktive Isotope im Ozean	4
1.4.1 ²³⁰ Th _{ex} -Verteilung in der Wassersäule	
6	
1.4.2 Erweiterung des Scavenging Modells	7
1.5 Sinkstofffallen und ihre Fangeffizienz	8
<u>2. Methoden</u>	9
2.1 Chemische Aufbereitung	9
2.1.1 Sinkstofffallenmaterial und Partikelfilter	10
2.1.2 Eisenniederschlag (Wasserproben)	10
2.1.3 Ionenchromatographie	
10	
2.2 Massenspektrometrie	11
2.2.1 Aufbau des Massenspektrometers	12
2.2.2 Meßdurchführung	15
2.2.3 Reproduzierbarkeit und Linearität	16
2.2.4 Detektoruntergrund	18
2.2.5 ²³³ Pa-Spike Herstellung, Eichung und Probleme	19
<u>3. Lokationen und Probennahme</u>	21
3.1 Lokationen	21
3.2 Hydrographie	21
3.3 Probennahme	22
3.3.1 Sinkstofffallen	22
3.3.2 Wasserproben	23
<u>4. Meßergebnisse</u>	25

4.1 Wasserproben	25
4.1.1 $^{230}\text{Th}_{ex}$	25
4.1.2 ^{232}Th	28
4.1.3 ^{234}Th	29
4.1.4 ^{228}Th	30
4.1.5 $^{231}\text{Pa}_{ex}$	30
4.1.6 $^{230}\text{Th}_{ex}/^{231}\text{Pa}_{ex}$ -Aktivitätsverhältnis im Wasser	32
4.2 Sinkstofffallenproben	33
4.2.1 Zeitaufgelöste Proben	33
4.2.2 Summenproben	41
4.2.3 Tiefenabhängigkeit der Radioisotopenflüsse	43
4.2.4 $^{230}\text{Th}_{ex}/^{231}\text{Pa}_{ex}$ -Aktivitätsverhältnisse im Fallenmaterial	43
<u>5. Diskussion</u>	44
5.1 Radionuklidflüsse in die Sinkstofffallen	44
5.1.1 Allgemeine Betrachtungen	44
5.1.2 $^{230}\text{Th}_{ex}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis im Fallenmaterial	45
5.1.3 $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{ex}$ -Aktivitätsverhältnis im Fallenmaterial	46
5.1.4 Modellierung für die Saisonalität der $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisse	47
5.1.5 Isotopenfluß und Partikelzusammensetzung	50
5.2 Modellierung der $^{230}\text{Th}_{ex}$-Profile	52
5.2.1 Einfaches Scavenging-Modell	52
5.2.2 Scavenging-Mixing-Modell	55
5.2.3 Modellergebnisse des Scavenging-Mixing-Modells	58
5.2.4 Vergleich der Ventilationszeiten mit anderen Daten	60
5.3 Fangeffizienz der Sinkstofffallen	60
<u>6. Literaturverzeichnis</u>	69

Anhang

Scholten, J. C., J. Fietzke, S. Vogler, M. Rutgers van der Loeff, A. Mangini, W. Koeve, J. Waniek P. Stoffers, A. Antia, and J. Kuss. Trapping efficiencies of sediment traps from the deep eastern North Atlantic: The ^{230}Th calibration. Deep-Sea Research II, angenommen.

1 Einleitung

Die Fähigkeit des Ozeans, Kohlenstoff aus der Atmosphäre in die Wassersäule aufzunehmen und zum Teil in die Sedimente zu transportieren, ist einer der biochemischen Prozesse, die den globalen CO₂-Kreislauf und damit eventuelle Klimaänderungen entscheidend beeinflussen dürften. Ziel des "JOINT GLOBAL OCEAN FLUX STUDY" (JGOFS) ist es, im globalen Maßstab den Kohlenstoffkreislauf und die mit ihm assoziierten Elemente im Ozean zu verstehen, um hiermit zu Aussagen über die Reaktion des Ozeans auf die anthropogen bedingte Zunahme des CO₂-Gehaltes in der Atmosphäre zu kommen. Mit Hilfe von Sinkstofffallen konnte gezeigt werden, daß sich mit den daraus erhaltenen Datensätzen diejenigen biochemischen Prozesse am besten quantifizieren lassen, die den partikulären Kohlenstofftransport im Ozean kontrollieren (Knauer & Jasper, 1989). Die Sinkstofffallen erfassen dabei die natürlichen Schwankungen im vertikalen Partikeltransport in kurzen (Tage) wie auch in interannuellen Zeitskalen (Newton et al., 1994). Erste Versuche, den CO₂-Kreislauf in der Sargasso See zu bilanzieren, weisen jedoch erhebliche Unterschiede zwischen der CO₂-Aufnahme im Oberflächenwasser und dem Kohlenstofffluß in den Sinkstofffallen auf (Michaels et al., 1994). Es wird vermutet, daß diese Diskrepanz zum größten Teil von der Fangeffizienz der Fallen verursacht wird, d.h., daß die Sinkstofffallen möglicherweise quantitativ einen höheren (overtrapping) oder niedrigeren (undertrapping) Partikelfluß vortäuschen. Der Einsatz natürlicher Radioisotope zur Bestimmung der Effizienz von Sinkstofffallen hat daher an Bedeutung gewonnen (Buesseler, 1991; Bacon et al., 1985).

Der vertikale Partikelfluß wird hauptsächlich durch die Bildung biogener Partikel in der euphotischen Zone des Ozeans gesteuert. Während des Absinkens sind die Partikel vielfältigen physikalischen, biologischen und biochemischen Prozessen unterworfen, die den Export des Kohlenstoffs und assoziierter Elemente in große Wassertiefen bzw. in die Sedimente erheblich beeinflussen. Art und Umfang der Partikelmodifikation sind aber allein aus Flußraten der Sinkstofffallen schwer ableitbar. Hier können Radionukliduntersuchungen wichtige, für die JGOFS-Fragestellung bedeutende Informationen liefern.

1.1 Ziele der Untersuchungen

Gesamtziel dieses Vorhabens war es, auf der Basis der Radionuklidverteilungen in der Wassersäule und den Radionuklidflüssen in die Sinkstofffallen den Partikelkreislauf und den Transport geochemischer Stoffe aus der Wassersäule in die Sedimente zu beschreiben. Im einzelnen standen folgende Gesichtspunkte im Vordergrund:

- Langzeitstudien an Fallenmaterial zur Frage nach der geographischen, kurzfristigen, saisonalen und vertikalen Variabilität der Radionuklidflüsse und ihrer Ursachen.
- Wie groß ist der aus der Produktion der Radionuklide zu erwartende Radionuklidfluß im Vergleich zu den Radionuklidflüssen, die in den Sinkstofffallen gemessen werden? Welche Aussagen lassen sich hieraus für die Fangeffizienz der Sinkstofffallen im jährlichen Durchschnitt ableiten?
- Erstellung eines Scavenging-Modells, auf dessen Basis Ad- und Desorptionsraten von Th sowie Aggregations- und Disaggregationsraten von Partikeln in der Wassersäule abgeleitet werden sollen.
- In Zusammenarbeit mit den anderen Teilvorhaben Quantifizierung der chemischen Veränderungen der Partikel während ihres Vertikaltransportes in der Wassersäule. Wie

hoch ist der Anteil an organischen und anorganischen Stoffen, die sich während des Vertikaltransportes an die sinkenden Partikel anlagern? Wird der Chemismus der Partikel überwiegend in der photischen Zone geprägt oder in tieferen Wassermassen, und gibt es hier regionale Unterschiede?

- Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung von Th- und Pa-Isotopen in der Wassersäule mit Hilfe des Massenspektrometers.

1.2 Radionuklide als Tracer

Die Mutternuklide der drei heute noch existierenden Zerfallsreihen sind ^{238}U ($\tau_{1/2}=4.47 \times 10^9\text{y}$), ^{235}U ($\tau_{1/2}=7.1 \times 10^8\text{y}$) und ^{232}Th ($\tau_{1/2}=1.4 \times 10^{10}\text{y}$). Über α -, und β -Zerfälle wandeln sich die Mutternuklide in ihre verschiedenen Tochternuklide um, bis die stabilen Kerne von Blei erreicht sind. Der radioaktive Zerfall der einzelnen Tochternuklide dient dabei als Chronometer, und zwar unabhängig von Temperatur, Druck oder der chemischen Bindungsform. Aufgrund der unterschiedlichen Halbwertszeiten der Tochternuklide, die von wenigen Tagen bis zu einigen hunderttausend Jahren reichen, ergeben sich Möglichkeiten, um zahlreiche Prozesse, die mit stark unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, zu untersuchen. Erwähnt seien hier die U/Th-Datierung von Manganknollen und -krusten, von Korallen, oder von Tiefseekernen über einen Zeitraum der letzten 300.000 Jahren, sowie die Bestimmung der Sedimentationsraten von Sedimentkernen der letzten hundert Jahre mittels ^{210}Pb (Chabaux et al., 1995; Lalou, 1982; Edwards et al., 1988). Neben dieser Altersdatierung verschiedener geologischer Systeme lassen sich auch direkt biogeochemische Prozesse, beispielsweise in der Wassersäule, untersuchen. Hierbei wird die Partikelreaktivität einiger besonderer Radionuklide ausgenutzt, d.h., ihre Fähigkeit, relativ schnell an Partikel gebunden zu werden. Wichtige Vertreter hierfür sind die Thoriumisotope ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th und ^{234}Th , sowie ^{231}Pa , ^{210}Po und ^{210}Pb . Ihre Neigung, an Partikeloberflächen zu adsorbieren, erlaubt es, sie als Partikeltracer zu benutzen. Gelingt es schließlich, die zu Grunde liegenden biogeochemischen Prozesse des Verhaltens natürlicher Radionuklide im Ozean mit allgemein gültigen Gesetzen zu beschreiben und zu parametrisieren, können die Ergebnisse verallgemeinert und auf andere Stoffe, insbesondere Schadstoffe, übertragen werden.

1.3 Eigenschaften der Radionuklide im Meerwasser

1.3.1 Uran

Uran verhält sich im Ozean konservativ und seine Konzentration variiert nur mit der Salinität des Meerwassers (Chen et al., 1986). Die Quelle von Uran liegt in der Verwitterung von uranhaltigem Gestein und dem anschließenden fluvialen Transport in die Ozeane. Die durchschnittliche Verweilzeit von Uran im Ozean beträgt etwa 400.000 Jahren (Mangini et al., 1979) und liegt damit deutlich über der Mischungszeit des Ozeans (ca. 1000 Jahre, Broecker and Peng, 1982). Die lange Verweilzeit von Uran im Meerwasser ist Folge der hohen Löslichkeit des stabilen $\text{U}(\text{CO}_3)_3$ Komplexes, der in karbonathaltigen Wasser am häufigsten vorkommenden Spezies von Uran (Gascoyne, 1982). In Meerwasser ist Uran sechswertig, kann aber in reduzierendem Milieu, beispielsweise unterhalb der Redoxkline im Sediment, zu vierwertigem Uran reduziert werden, wodurch sich die Partikelreaktivität rasch erhöht. Die lange Verweilzeit von Uran im Ozean hat eine konstante Konzentration zur Folge, die in einfacher Beziehung zur Salinität des Meerwassers steht ($C_U = 70.81 \times \text{Salinität}$, C_U Konzentration von ^{238}U in dpm/Liter, Salinität in Promille, Ku et al., 1977). Das Uran

Aktivitätsverhältnis $AU = \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 1.14$ im Meerwasser ist die Folge einer Fraktionierung während der chemischen Verwitterung von uranhaltigem Gestein, wobei ^{234}U ($\tau_{1/2} = 7.1 \cdot 10^8 \text{y}$) gegenüber ^{238}U bevorzugt aus dem Gestein geleacht wird.

1.3.2 ^{230}Th Thorium

^{230}Th ist das Tochternuklid von ^{234}U und besitzt eine radioaktive Halbwertszeit von 75.400 Jahren. Die stabile Oxidationsstufe von Thorium in der Natur ist gewöhnlich Th^{4+} , und in Meerwasser kommt es als vierwertiger Hydroxid-Komplex $\text{Th}(\text{OH})_4$ vor (Gascoyne, 1982). Thorium zeichnet sich durch eine hohe Partikelreaktivität aus. Im offenen Ozean besitzt Thorium eine Verweilzeit von 20 bis 50 Jahren, was zu einer erheblichen Fraktionierung gegenüber seinem Mutternuklid ^{234}U führt (Bacon and Anderson, 1982; Nozaki et al., 1981; Nozaki et al., 1987). Durch absinkende Partikel wird ^{230}Th dem Meeresboden zugeführt und dient in Sedimentkernen als Chronometer. Die genaue Kenntnis der Quelle von ^{230}Th , im wesentlichen der radioaktive Zerfall von gelöstem ^{234}U , ermöglicht eine entsprechende Modellierung der Verteilung von ^{230}Th in der Wassersäule, welche eng im Zusammenhang mit der Partikeldynamik im Ozean steht.

Eine zusätzliche Quelle für ^{230}Th im Ozean stellt der fluviatile und atmosphärische Eintrag terrigener Partikel dar. Den Anteil von ^{230}Th , welcher aus dem Zerfall von im Meerwasser gelöstem ^{234}U entsteht, bezeichnet man als Excess ^{230}Th (hier $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$). Der in terrigenen Partikeln befindliche Anteil von ^{230}Th bezeichnet man oft als detritisches ^{230}Th (hier $^{230}\text{Th}_{\text{detr}}$). Dabei gilt: $^{230}\text{Th}_{\text{gesamt}} = ^{230}\text{Th}_{\text{ex}} + ^{230}\text{Th}_{\text{detr}}$. Unter der Annahme eines radioaktiven Gleichgewichts von $^{230}\text{Th}_{\text{detr}}$ mit ^{238}U und einem mittleren $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnis terrigenen Materials von 0.8 ± 0.2 (Huh et al., 1994) ergibt sich daraus $^{230}\text{Th}_{\text{detr}} = 0.8 \times ^{232}\text{Th}$. Aus der Messung von ^{230}Th und ^{232}Th läßt sich daher die für die Anwendung wichtige $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration berechnen. Die Korrektur auf detritisches $^{230}\text{Th}_{\text{detr}}$ beträgt bei den in dieser Arbeit gemessenen Proben im allgemeinen nur wenige Prozent.

1.3.3 ^{234}Th Thorium

^{234}Th ist mit einer radioaktiven Halbwertszeit von 24.1 Tagen das kurzlebigste Thorium-isotop. Es entsteht aus dem Zerfall von ^{238}U über das sehr kurzlebige Zwischenprodukt ^{234}Pa ($\tau_{1/2} = 1.18 \text{min}$). Entsprechend seiner kurzen Halbwertszeit läßt sich ^{234}Th für Prozesse, die mit Zeitskalen von wenigen bis etwa hundert Tagen ablaufen, anwenden. Aufgrund seiner genau bekannten Quelle im Ozean, der radioaktive Zerfall von gelöstem ^{238}U , eignet sich ^{234}Th , ähnlich wie ^{230}Th , gut zur Modellierung. Seine Anwendung findet ^{234}Th in Seen, Küstengewässern, oder im Oberflächenwasser des Ozeans, wo hohe Partikelkonzentrationen zu einer merklichen Fraktionierung zwischen ^{234}Th und ^{238}U führen (Dominik et al., 1989; Coale and Bruland, 1985). Die enge Korrelation zwischen der biologischen Primärproduktion und dem partikulären Fluß von ^{234}Th aus der photischen Zone des Ozeans ermöglicht es, einerseits Aussagen über die Exportproduktivität zu machen (Eppley, 1989), andererseits die Fangeffizienz von Sinkstofffallen zu überprüfen (Buesseler, 1991; Buesseler et al., 1992).

1.3.4 ^{232}Th Thorium

^{232}Th ist das langlebigste Thoriumisotop und in Anbetracht des Erdzeitalters als stabiles Isotop zu betrachten. Die Quellen von ^{232}Th im Ozean sind fluviatile Zufuhr, sowie atmosphärischer Eintrag von terrigenen Staubpartikeln. Darüberhinaus kann es an vulkanischen Aktivitätszonen

im Ozean zu hydrothermalen Eintrag von ^{232}Th kommen. Die Konzentration von ^{232}Th im offenen Ozean liegt in der Größenordnung von etwa 0.01 dpm/m^3 ($\sim 50 \text{ pg/kg}$, Chen et al., 1986). Das geochemische Verhalten von ^{232}Th im Meerwasser muß nicht mit dem der anderen Thoriumisotope übereinstimmen. Während ^{230}Th , ^{234}Th und ^{228}Th jeweils in situ von gelöst vorkommenden Mutternukliden produziert werden, und damit zumindest kurzzeitig als gelöste Ionen vorkommen können, ist es zweifelhaft, ob für ^{232}Th dieselbe chemischen Form vorliegt. Im Kontakt mit Fluß-, Meer-, oder Regenwasser kann ^{232}Th aus dem Kristallverbund der terrigenen Partikel herausgelöst werden. Neueste Untersuchungen in der baltischen See lassen aber darauf schließen, daß gelöstes ^{232}Th ("gelöst" wird dabei definiert über die Porengröße der verwendeten Filter, i.a. $0.4 \mu\text{m}$) im wesentlichen kolloidalen terrigenen Partikeln (Tone) zuzuordnen ist (Andersson et al., 1993).

1.3.5 $^{228}\text{Thorium}$

^{228}Th ist das Tochternuklid von ^{228}Ra und hat eine Halbwertszeit von 1.2 Jahren. ^{228}Ra ($\tau_{1/2} = 1602 \text{ y}$) liegt im Meerwasser als zweiwertiges Ion gelöst vor. Die Verteilung von ^{228}Ra in der Wassersäule wird im wesentlichen durch die Verteilung seines Mutternuklides ^{228}Rn bestimmt. Im allgemeinen erhält man hohe ^{228}Ra -Konzentrationen im Oberflächenwasser, niedrige Konzentrationen im Zwischenwasser, und wieder einen leichten Konzentrationsanstieg zum Sediment hin. Die niedrige Partikelreaktivität von Radium gegenüber Thorium führt zu einer Fraktionierung in der Wassersäule, die wiederum mit dem Partikelkreislauf, bzw. mit seiner Dynamik gekoppelt ist. Somit kann die Messung von ^{228}Th ergänzende Informationen über den biochemischen Thoriumkreislauf in der Wassersäule liefern.

1.3.6 $^{231}\text{Protaktinium}$

^{231}Pa besitzt mit ^{235}U ebenfalls eine gelöste in situ Quelle im Meerwasser, welche homogen verteilt ist. Die Zerfallszeit von ^{231}Pa beträgt 32.400 Jahre und erlaubt in verschiedenen geochemischen Systemen eine Datierung der letzten 200.000 Jahre (Goldstein et al., 1993; Pickett et al., 1994). Die Oxidationsstufe von Protaktinium im Meerwasser ist +5, die genaue chemische Spezies in Meerwasser nicht bekannt, möglicherweise aber, wie bei Thorium, ein Hydroxidkomplex (Gascoyne, 1982). Die Partikelreaktivität von ^{231}Pa ist etwas geringer als von Thorium und seine Verweilzeit im Ozean liegt bei etwa 50 bis 150 Jahren (Anderson et al., 1983a+b; Nozaki and Nakanishi, 1985). Entsprechend seiner längeren Verweilzeit im Ozean kann ^{231}Pa vermehrt an Zonen hoher Scavenging-Intensität (z.B. Ozeanränder) transportiert werden. Dieser horizontale Transport spiegelt sich im $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Verhältnis in den Sedimenten wieder und kann als Indikator für unterschiedliche Scavenging-Intensitäten verwendet werden. Yu et al (1996) benutzen $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Verhältnisse in Sedimenten des atlantischen Ozeans, um Aussagen über die Tiefenwasserzirkulation im letzten Glazial zu machen.

Die Korrektur von ^{231}Pa auf den detritischen Anteil erfolgt wie bei ^{230}Th . Vom gemessenen ^{231}Pa wird der detritische Anteil, $^{231}\text{Pa}_{\text{detr}} = 0.8 \times ^{232}\text{Th} \times ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = (0.8/21.2) \times ^{232}\text{Th}$, abgezogen.

1.4 Scavenging-Modell für partikelreaktive Isotope im Ozean

Zum Verständnis des vertikalen Transportes von partikelreaktiven Stoffen wurden verschiedene Modelle entwickelt. Den allgemeinen Prozeß des Entfernens von Spurenstoffen

aus der Wassersäule durch absinkende Partikel bezeichnet man als "Scavenging". Dabei lagern sich die partikelreaktiven Stoffe an Partikel an, die absinken und im Sediment abgelagert werden. Die zugrundeliegenden Prozesse werden dabei zum einen chemisch-biologisch über die Adsorptionsfähigkeit der Partikel, bzw. des zu adsorbierenden Stoffes, zum anderen durch die physikalischen Eigenschaften der Partikel selbst gesteuert. Die Untersuchungen über partikelreaktive Radioisotope helfen dabei, diese Prozesse näher zu untersuchen und zu quantifizieren. Das allgemeine Ziel solcher Untersuchungen ist schließlich die Verallgemeinerung und Übertragung der Ergebnisse auf andere Spurenstoffe, um Modellvorhersagen für Konzentrationsverteilungen von Spurenstoffen, insbesondere von Schadstoffen, im Ozean machen zu können.

Das Verständnis des Scavenging-Prozesses ist eng mit dem Verständnis des Partikelkreislaufes im Ozean gekoppelt. In der photischen Zone werden Partikel durch biologische Prozesse gebildet, d.h. die Biologie stellt eine Quelle für Partikel im Oberflächenwasser des Ozeans dar. Diese biogenen Partikel zeichnen sich durch eine enorme Vielfalt, sowohl was ihre Partikelgröße, als auch ihre Zusammensetzung betrifft, aus. Neben diesen biogenen gibt es im Ozean auch Partikel terrigenen Ursprungs, beispielsweise feine Tonpartikel, die über die Flüsse oder atmosphärisch in den Ozean eingetragen werden. Eine weitere Gruppe bilden authigene, d.h. in der Wassersäule gebildete, nicht biogene Partikel, wie zum Beispiel Mangan- oder Eisen-Oxyhydroxide, deren Entstehung vom Sättigungsgrad, pH-Wert oder Redoxzustand des Meerwassers abhängt.

Je nach Größe und Dichte der suspendierten Partikel besitzen sie unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten. Entsprechende Bilanz- oder Transportgleichungen können für jede einzelne Partikelklasse aufgestellt werden. Im allgemeinen muß jedoch das System weit vereinfacht werden, da es schwierig und zum Teil unmöglich ist, die Konzentrationen der verschiedenen Partikelklassen quantitativ zu bestimmen, und meist nur die Gesamtpartikelkonzentration als Meßparameter bestimmt wird. Der vertikale Partikelfluß wird oftmals beschrieben durch eine mittlere Sinkgeschwindigkeit S_{mean} . Typische Partikelkonzentrationsprofile zeigen erhöhte Werte im Oberflächenwasser, relativ konstante Werte im Tiefenwasser, und als Folge von Resuspension teilweise wieder erhöhte Werte in Bodennähe. Diese einfachen Betrachtungen beschreiben recht gut die Partikelkonzentrationsprofile im Ozean und lassen sich direkt auf den Vertikaltransport von partikelreaktiven Stoffen übertragen. Zusätzlich treten dabei noch chemische Adsorptions- oder Desorptionsprozesse der Stoffe an die Partikel auf.

Für partikelreaktive Elemente wie Thorium existieren zahlreiche Laborexperimente, in denen das Adsorptionsverhalten an Partikel untersucht wurde. Die Adsorption von Spurenmetallen kann demnach ganz allgemein als Koordinationsreaktion zwischen Metallionen in Lösung und funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche beschrieben werden (Niven and Moore, 1992; Li et al., 1984). Im chemischen Gleichgewicht ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten K_d zwischen partikulärer und gelöster Metallkonzentration $K_d = C_p/C_d = k_1/k_2$, mit den linearen Reaktionskonstanten k_1 (Adsorption) und k_2 (Desorption). Die Theorie zeigt, daß k_1 linear mit der Konzentration der Oberflächenstellen wächst, die wiederum in erster Näherung linear mit der Partikelkonzentration steigt, und daß die Desorptionskonstante k_2 unabhängig von der Partikelkonzentration ist. Diese Überlegungen lassen sich nun auf den Transport von Thorium und anderer partikelreaktiver Elemente im Ozean anwenden.

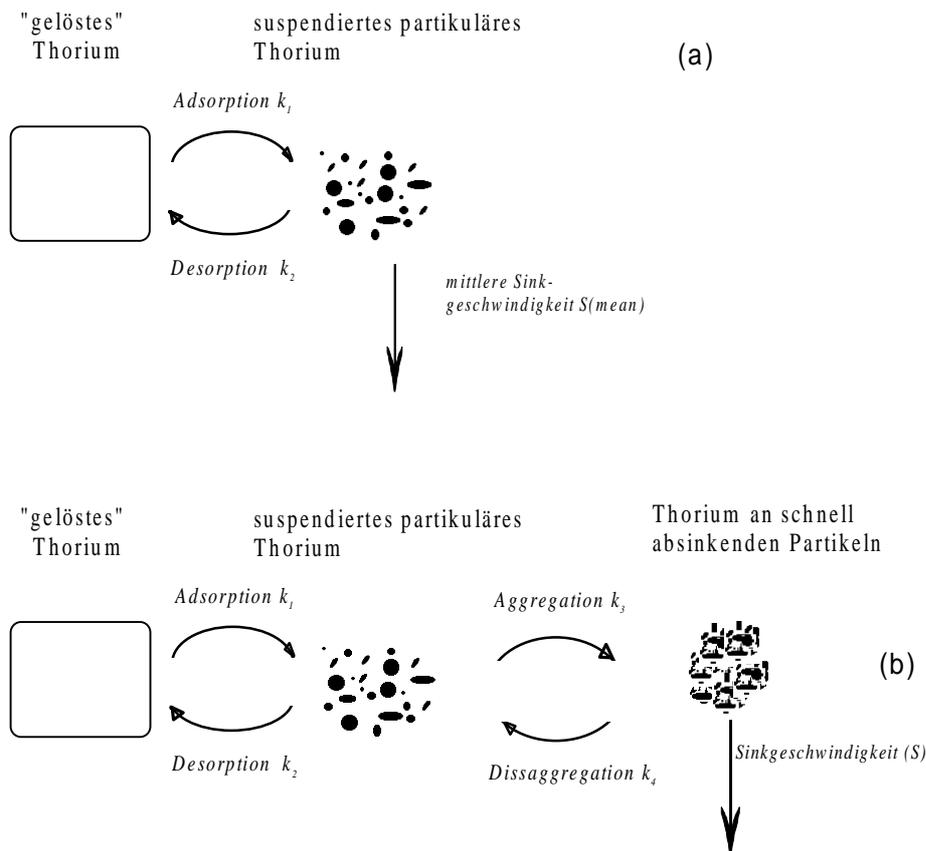


Abbildung 1.1: Einfache schematische Darstellung der Kopplung zwischen Thorium- und Partikelkreislauf. (a) 2-Phasen Modell mit mittlerer Sinkgeschwindigkeit S_{mean} und (b) 3-Phasen Modell mit Partikelsinkgeschwindigkeit S der großen Partikel (nach Clegg and Whitfield, 1991).

Vernachlässigt man in erster Näherung horizontale und vertikale Advektion/Diffusion, lauten die Bilanzgleichungen (steady-state) für die gelöste (C_d) und partikuläre (C_p) Konzentration von Thorium (in dpm/m³)

$$\partial C_p / \partial t = 0 = P + k_2 \cdot C_p - (k_1 + \lambda) \cdot C_d \quad (1)$$

$$\partial C_p / \partial t = 0 = k_1 \cdot C_d - (k_2 + \lambda) \cdot C_p - S_{\text{mean}} \cdot \partial C_p / \partial z \quad (2)$$

P^* ist der Produktionsterm durch den Zerfall des entsprechenden Mutternuklides, k_1 und k_2 die Adsorptions- und Desorptionskonstante (in d⁻¹), S_{mean} die mittlere Sinkgeschwindigkeit der Partikel (in m/d), und λ die radioaktive Zerfallskonstante (siehe Abb. 1.1a).

1.4.1 ²³⁰Th_{ex}-Verteilung in der Wassersäule

Ausgehend von den Gleichungen 1 und 2 ergibt sich als Lösung für die partikuläre und gelöste ²³⁰Th_{ex}-Konzentration ein linearer Anstieg mit der Tiefe z :

$$C_d = P / k_1 + (P/S) \cdot (k_2/k_1) \cdot z \quad (3)$$

* : $P(^{230}\text{Th}) = 0.0259 \text{ dpm/m}^3 \text{ y}$, $P(^{234}\text{Th}) = 2.52 \times 10^4 \text{ dpm/m}^3 \text{ y}$, $P(^{231}\text{Pa}) = 0.0024 \text{ dpm/m}^3 \text{ y}$

$$C_p = (P/S) \cdot z \quad (4)$$

Im Idealfall können daher den jeweiligen Fit-Geraden die entsprechenden Reaktionskonstanten k_1 und k_2 , sowie die mittlere Sinkgeschwindigkeit S_{mean} der Partikel bestimmt werden. Die gewonnenen Ergebnisse stützen sich dabei auf die Messung eines einzigen Thoriumisotopes, in diesem Falle $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$. Die Bilanzgleichungen sollten, bis auf unterschiedliche Produktionsterme, für die Isotope $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, ^{234}Th und ^{228}Th übereinstimmen, da diese drei Isotope eine gelöste in situ Quelle besitzen. Eine Kombination der Daten dieser Isotope liefert daher die besten Ergebnisse. Geht man in erster Näherung davon aus, daß sich ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht eingestellt hat, ergibt sich für die Verteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase aus Gleichung 1 und 2

$$C_p/C_d = k_1/(k_2 + \lambda) \quad (5)$$

Stehen daher die Daten zweier Isotope zur Verfügung, können die beiden Unbekannten k_1 und k_2 bestimmt werden (die Zerfallskonstante eines dieser Isotope muß dabei in der Größenordnung von k_2 liegen, da sonst die Gleichungen linear abhängig sind). Aus Gleichung 5 kann man schließen, daß im Falle einer schnellen chemischen Reaktion ($k_1, k_2 \gg \lambda > \text{Tage}$) die Verteilung der verschiedenen Thoriumisotope gleich sein sollte. Die Messungen im Ozean widersprechen dem aber eindeutig. Man findet im allgemeinen einen Anstieg von C_p/C_d in der Sequenz $^{234}\text{Th} < ^{228}\text{Th} < ^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, entsprechend der Abnahme ihrer radioaktiven Zerfallskonstante λ . Daraus schließt man auf Ad- und Desorptionsraten von Thorium im offenen Ozean von etwa $k_1 = 0.1-0.4 \text{ y}^{-1}$ und $k_2 = 0.5-2.5 \text{ y}^{-1}$ (Bacon and Anderson, 1982; Cochran et al., 1987; Clegg et al., 1991).

1.4.2 Erweiterung des Scavenging Modells

Das oben beschriebene Scavenging Modell für die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in der Wassersäule beschreibt recht gut tatsächlich gemessenen Profile der partikulären und gelösten Konzentrationen. Typische mittlere Sinkgeschwindigkeiten wurden dabei zu etwa 300 bis 1000 m/y bestimmt (Krishnaswami et al., 1976; Bacon and Anderson, 1982). Tatsächlich zeigen aber Beobachtungen in Sinkstofffallen wesentlich höhere vertikale Sinkgeschwindigkeiten der Partikel und einen saisonalen Jahrgang des Isotopenflusses, der in etwa dem Partikelfluß folgt (Newton et al., 1994; Bacon et al., 1985). Um daher nicht nur die Isotopenkonzentrationen in der Wassersäule, sondern auch die Isotopenflüsse in Sedimentfallen beschreiben zu können, ist eine Erweiterung des Modells notwendig (Abb. 1.1b).

Die hierbei betrachteten Phasen sind die gelöste ($<0.4 \mu\text{m}$), die nicht absinkende partikuläre ($>0.4 \mu\text{m}$), und die schnell absinkende partikuläre Phase. Die nicht absinkende partikuläre Phase besteht aus an Schwebstoffen adsorbiertem Thorium. Diese Partikel lagern sich durch Aggregation an größere Partikel an oder bilden mit anderen Schwebstoffen Partikelaggregate, die aufgrund ihrer Größe eine hohe vertikale Sinkgeschwindigkeit besitzen ($\sim 50-300 \text{ m/d}$) und rasch durch die Wassersäule absinken ("Marine Snow"). Disaggregation sorgt für das Vorkommen von Schwebstoffpartikeln in der tiefen Wassersäule. Der vertikale Fluß von Partikeln und Isotopen wird daher durch die großen Sinkstoffe repräsentiert, die Konzentrationen von Partikeln und partikulärer Isotopenphase jedoch durch die Schwebstoffe.