

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

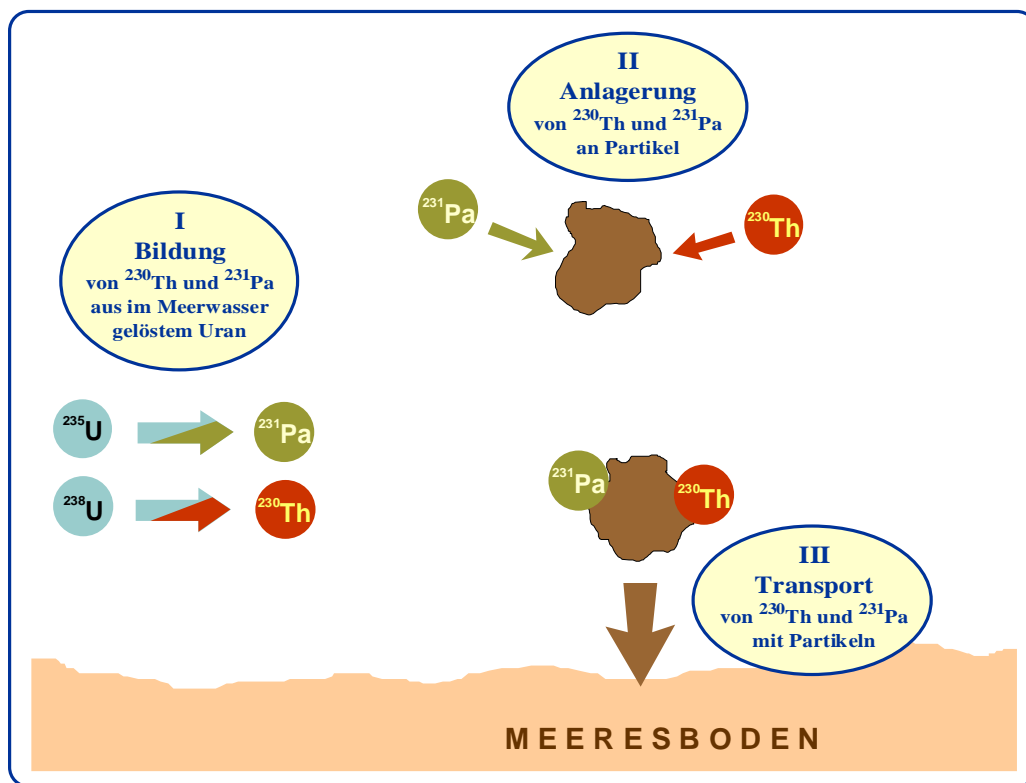
vorgelegt von

Dipl.-Phys. Jan Fietzke

aus Rostock

Tag der mündlichen Prüfung 21.06.2000

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Verteilung natürlicher Radionuklide im Arabischen Meer



Gutachter:

Prof. Dr. Augusto Mangini

Prof. Dr. Kurt Roth

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Verteilung natürlicher Radionuklide im Arabischen Meer - Zusammenfassung

Die Verteilung der natürlichen Radionuklide ^{231}Pa , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th und ^{234}Th im Arabischen Meer wurde an Wasserproben, Sinkstoffallenmaterial und Oberflächensedimenten untersucht.

Die vom Monsun angetriebenen starken saisonalen und regionalen Partikelflußvariationen zeigen deutliche Auswirkungen auf die vertikalen und lateralen Nuklidflüsse. Für ^{230}Th und ^{231}Pa konnte der stark ausgeprägte Boundary Scavenging Effekt untersucht werden. Dabei zeigte sich, daß aus dem zentralen Arabischen Meer 40...50 % des in der Wassersäule produzierten ^{231}Pa in Richtung der Küsten exportiert werden. Im Küstenstreifen vor der Arabischen Halbinsel werden lokal bis zu 150 % zusätzlich zum vor Ort produzierten ^{231}Pa im Sediment deponiert.

Über die Bilanzierung der Radionuklidflüsse konnte die Fangeffizienz der im Rahmen von JGOFS-Indik im Arabischen Meer verankerten Sinkstoffallen abgeschätzt werden. Die tiefen Fallen (3000 m) wiesen Fängigkeiten von 90...118 % auf, für eine flache Verankerung (500 m) wurden dagegen nur 50 % ermittelt. Dieses Ergebnis bestätigt die Resultate anderer Untersuchungen, welche ebenfalls eine starke Unterfängigkeit flacher Fallen fanden.

Desweiteren wurde ein neues Meßverfahren für Radionuklide mittels HR-ICP-MS entwickelt und angewendet. Dabei wurden mit TIMS-Messungen vergleichbare Nachweisgrenzen und Präzisionen erreicht. Meßzeit und Aufbereitungsaufwand konnten bei diesem neuen Verfahren gegenüber TIMS wesentlich verringert werden.

Mass Spectrometric Investigations on the Distribution of Natural Radionuclides in the Arabian Sea - Abstract

The distribution of ^{231}Pa , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th and ^{234}Th in the Arabian Sea was studied on water samples, sediment trap matter and surface sediments.

Strong variations of the particle flux forced by the monsoon are influencing the vertical and lateral radionuclide fluxes. The strong boundary scavenging effect was studied on the distributions of ^{231}Pa and ^{230}Th . In the central Arabian Sea 40...50 % of ^{231}Pa produced in the water column are exported to the coasts. Near the shelf of the Arabian Peninsula up to 150 % ^{231}Pa more than produced in the overlying water column are deposited in sediments.

With radionuclid budget calculations the trapping efficiencies of sediment traps deployed in the Arabian Sea was estimated. For deep traps (3000 m) efficiencies of 90...118 % and for a shallow trap (500 m) 50 % were calculated. These results corroborate those of other investigations, finding a strong undertrapping for shallow traps.

A new method for radionuclid determination using HR-ICP-MS was developed and applied. With this method detection limits and precisions comparable with TIMS were achieved, while the requirements of measurement time and sample preparation were reduced.

Inhalt

1 Einleitung	1
1.1 Allgemeiner Bezug der Arbeit	1
1.2 Motivation der Arbeit	1
2 Grundlagen	3
2.1 Radionuklidtracer	3
2.1.1 Allgemeiner Überblick	3
2.1.2 Verhalten der Radionuklide im Meerwasser	4
2.1.2.1 Uran	4
2.1.2.2 Thorium	5
2.1.2.3 Protactinium	6
2.1.3 Modelle für den Radionuklidtransport im Meer	6
2.1.3.1 Einfaches Scavenging-Modell (2 Phasen)	7
2.1.3.2 Erweitertes Scavenging-Modell (3 Phasen)	8
2.1.4 Methodischer Ansatz zu Fangeffizienzabschätzung für Sinkstofffallen	10
2.2 Arbeitsgebiet Arabische See	11
3 Methoden	15
3.1 Aufbereitung der Proben	15
3.1.1 Chemische Aufbereitung für TIMS-Messungen	16
3.1.1.1 Wasserproben	16
3.1.1.2 Sinkstofffallen- und partikuläre Wasserproben	16
3.1.2 Chemische Aufbereitung für ICP-MS-Messungen	17
3.1.2.1 Wasserproben	17
3.1.2.2 Feste Proben	17
3.2 TIMS	18
3.2.1 Aufbau und Wirkungsweise	18
3.2.2 Ablauf der Messung	18
3.3 ICP-MS	20
3.3.1 Aufbau und Wirkungsweise	20
3.3.1.1 Probeneinführung	21
3.3.1.2 Ionenquelle	22
3.3.1.3 Interface und Vakuumsystem	23
3.3.1.4 Ionenoptik und Analysatorkreis	24
3.3.1.5 Ionennachweis	25
3.3.2 Meßparameter und –ablauf	26
3.3.2.1 Meßparameter	26
3.3.2.2 Ablauf der Messung	27
3.3.3 Vorbereitende Messungen	28
3.3.3.1 Massenauflösung	28
3.3.3.2 Abundance Sensitivity	29
3.3.3.3 Untergrund- und Blankmessungen	30
3.3.3.4 Vergleichsmessungen	31
3.3.4 Bewertung und Ausblick	35
4 Probenlokationen und Probennahme	37
4.1 Probenlokationen	37

4.2 Probennahme	39
5 Ergebnisse	41
5.1 Wasserproben	41
5.1.1 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im Arabischen Meer	41
5.1.1.1 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im Intermonsun (SO117, März 1997)	41
5.1.1.2 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im SW-Monsun (SO120, Juli 1997)	43
5.1.1.3 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im NE-Monsun (SO129, Januar 1998)	44
5.1.2 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im Arabischen Meer	45
5.1.2.1 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im Intermonsun (SO117, März 1997)	45
5.1.2.2 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im SW-Monsun (SO120, Juli 1997)	46
5.1.3 ^{232}Th im Arabischen Meer	47
5.1.3.1 ^{232}Th im Intermonsun (SO117, März 1997)	47
5.1.3.2 ^{232}Th im SW-Monsun (SO120, Juli 1997)	48
5.1.3.3 ^{232}Th im NE-Monsun (SO129, Januar 1998)	49
5.1.4 ^{234}Th im Arabischen Meer	50
5.1.5 ^{228}Th im Arabischen Meer	51
5.2 Sinkstoffallen	53
5.2.1 WAST	53
5.2.1.1 WAST-8 (1992)	53
5.2.1.2 WAST-11 (1995)	54
5.2.1.3 WAST-13 (1997)	55
5.2.2 CAST	57
5.2.3 EAST	58
5.3 Sedimente	59
6 Diskussion	61
6.1 Radionuklidverteilung in der Wassersäule	61
6.1.1 Beschreibung der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$- und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$-Verteilung mit dem 2-Phasen-Scavenging-Modell	61
6.1.2 Beschreibung der ^{234}Th-Verteilung	64
6.1.3 Diskussion des 3-Phasen-Scavenging-Modells	65
6.2 Radionuklidflüsse in Sinkstoffallen	68
6.2.1 Abhängigkeit der Radionuklidflüsse von der Partikelzusammensetzung	68
6.2.1.1 ^{228}Th -Fluß und Partikelklassen	68
6.2.1.2 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß und Partikelklassen	69
6.2.1.3 ^{232}Th -Fluß und Partikelklassen	70
6.2.1.4 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Fluß und Partikelklassen	71
6.2.1.5 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnis im Fallenmaterial	72
6.2.2 Fangeffizienzabschätzung der Sinkstoffallen	73
6.3 Boundary Scavenging im Arabischen Meer	78
6.3.1 Diskussion des Boundary Scavenging Effektes anhand der Wassersäulendaten	78
6.3.2 Verbindung zu den $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$-Verhältnissen in Oberflächensedimenten	81
7 Zusammenfassung und Ausblick	83
Anhang	85

Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	101
Quellenverzeichnis	105

1 Einleitung

1.1 Allgemeiner Bezug der Arbeit

In jüngster Vergangenheit ist die Klimaforschung verstärkt ins öffentliche Bewußtsein gerückt. Globale Klimaveränderungen sind wahrnehmbar, das Interesse an Ursachen und künftigen Auswirkungen scheint stetig zu wachsen. Insbesondere stellt sich die Frage, inwieweit die zu beobachtenden Veränderungen durch menschliches Handeln ausgelöst wurden. Doch um den menschlichen Einfluß genauer zu erfassen und dessen Auswirkungen von natürlichen Klimaschwankungen zu trennen, müssen die Klimageschichte und die komplexen Wechselwirkungen der das Klima beeinflussenden Systeme untersucht werden. Der Kopplung von Ozean und Atmosphäre kommt dabei eine Schlüsselposition zu.

Kohlenstoff: Grundbaustein organischer Substanz und in Form von Kohlendioxyd nach Wasserdampf das zweitwichtigste natürliche Treibhausgas. Die Transportprozesse und der Austausch des Kohlenstoffs zwischen verschiedenen Reservoiren sind deshalb von besonderer Bedeutung für das Verständnis der Klimaentwicklung. Die Abschätzung, daß die Ozeane eine Kohlenstoffmenge enthalten, die die in der Atmosphäre vorhandene um das ca. fünfzigfache übersteigt, verdeutlicht nur die Wichtigkeit der Weltmeere für das globale Kohlenstoffbudget.

Die Fähigkeit des Ozeans, atmosphärisches CO₂ aufzunehmen und teilweise in Sedimente zu deponieren, ist ein wesentlicher biogeochemischer Teilprozeß im globalen Kohlenstoffkreislauf. Die Untersuchung der zeitlich variablen Flüsse von Kohlenstoff und der mit ihm assoziierten Elemente im Ozean ist deshalb der Schwerpunkt der JOINT GLOBAL OCEAN FLUX STUDY (JGOFS). Dabei ist JGOFS nach Kernregionen aufgeteilt, die sich jeweils durch regionale Besonderheiten auszeichnen. Zu diesen Kernregionen zählen der Nord-Atlantik, der Südozean, Nord- und Äquatorialer Pazifik sowie das Arabische Meer.

Ein großer Teil der im Rahmen des JGOFS-Programms durchgeführten Messungen erfolgte an partikulärem Material, welches mittels Sinkstofffallen im Meer gesammelt wurde. Bislang gibt es keine sichere Methode, die Effizienz, mit der solche Fallen Partikel fangen, zu bestimmen. Deshalb wird versucht, über Budgetrechnungen partikelreaktiver natürlicher Radionuklide, welche im Meer gebildet werden, die Fangeffizienz abzuschätzen. Diese partikelreaktiven natürlichen Radionuklide können außerdem Informationen über den Partikelkreislauf im Meer und die Tiefenventilation liefern.

1.2 Motivation der Arbeit

Im Rahmen des Teilprojektes "Radionuklid-Traceruntersuchung zur Partikelmodifikation im Arabischen Meer", einem Bestandteil von JGOFS-Indik, sollten die natürlichen Radionuklide ²²⁸Th, ²³⁰Th, ²³²Th, ²³⁴Th und ²³¹Pa an Sinkstofffallen-, Wasser- und Sedimentproben gemessen werden. Anhand dieser Daten sollte für die deutschen JGOFS-Indik-Verankerungen die jeweilige Fangeffizienz abgeschätzt werden. Mit diesen Effizienzen könnten andere Teilprojekte dann gegebenenfalls ihre auf Messungen an Sinkstofffallenmaterial beruhenden Daten korrigieren. Es sollte aber auch nach systematischen Beziehungen zwischen dem Fangverhalten und Größen wie Wassertiefe, Gesamtpartikelfluß und Zusammensetzung des sinkenden partikulären Materials gesucht werden.

Das Arabische Meer bietet eine Reihe von Voraussetzungen, welche es für Radionukliduntersuchungen besonders interessant erscheinen lassen. Dies ist zum einen eine hohe biologische Produktivität. Obwohl das Arabische Meer nur ca. 1 % des Weltozeans ausmacht, wird dort ein Anteil von ca. 5 % der Biomasse produziert. Hinzu kommt die starke, vom Monsun angetriebene, Saisonalität der marinen Prozesse. Außerdem bestehen große regionale Unterschiede in der Bioproduktivität und im terrigenen Staubeintrag. Die höchsten Partikelflüsse lassen sich dabei in Nähe der Küste der Arabischen Halbinsel beobachten.

Deshalb sollten im Rahmen dieses Projektes regionale und saisonale Unterschiede der Radionuklidverteilung und ihre gegebenenfalls bestehende Beziehung zum Monsun untersucht werden. Insbesondere ist infolge der starken Partikelflußgradienten ein ausgeprägter Boundary Scavenging Effekt zu erwarten.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieses Untersuchungsvorhabens sollte in der Weiterentwicklung der massenspektrometrischen Meßverfahren bestehen, welche zum Nachweis der angegebenen Isotope dienen. Bislang sind derartige Messungen mit erheblichem zeitlichen, finanziellen und Laboraufwand verbunden.

Daher sollte für das am Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel vorhandene hochauflösende ICP-Massenspektrometer ein Meßverfahren zur Radionuklidbestimmung entwickelt und getestet werden.

2 Grundlagen

2.1 Radionuklidtracer

2.1.1 Allgemeiner Überblick

Natürliche Radionuklide finden seit vielen Jahren vielfältige Anwendung in den Geowissenschaften. Dabei macht man sich zunutze, daß sich die durch radioaktiven Zerfall gebildeten Tochternuklide in ihrem chemischen Verhalten von ihren Mutternukliden unterscheiden. Dadurch kommt es bei vielen in der Natur ablaufenden Prozessen zu Fraktionierungen zwischen diesen Nukliden. Die Untersuchung von derartigen Isotopensystemen kann somit zum Studium dieser Prozesse genutzt werden. Die Zeitbereiche, welche dabei erkundet werden können, hängen von den Halbwertszeiten der beteiligten Nuklide ab.

In dieser Arbeit werden Isotope der drei heute noch existierenden Zerfallsreihen von ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th untersucht. In Abbildung 2.1 sind die zu diesen Zerfallsreihen gehörenden Isotope mit ihren Halbwertszeiten aufgeführt.

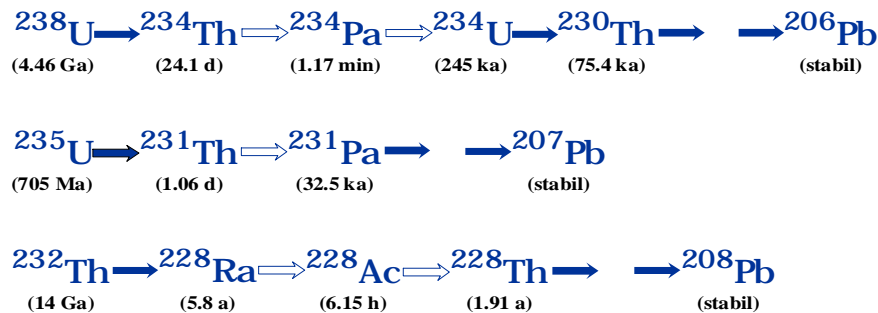


Abb. 2.1: Isotope (mit zugehörigen Halbwertszeiten) der drei heute noch existierenden Zerfallsreihen. Dunkle Pfeile symbolisieren einen Alpha-, helle Pfeile einen Beta-Zerfall (nach Grimsehl (1990) und Lide (1996)).

Die Messung der radioaktiven Ungleichgewichte von ^{230}Th und ^{234}U sowie von ^{231}Pa und ^{235}U kann zur Datierung eingesetzt werden (Ivanovich & Harmon 1992). Limitiert durch die Halbwertszeiten und die Nachweisgrenzen der zur Bestimmung verwendeten Analyseverfahren, liegt der Datierungsbereich bei bis zu ca. 400 ka (Th/U) bzw. ca. 200 ka (Pa/U). So setzten Goldstein et al. (1993) beide Verfahren im Vergleich zur Datierung von Mittelozeanischen-Rücken-Basalten ein. Edwards et al. (1987, 1997) und Bard et al. (1990, 1996) verwendeten Messungen dieser Isotopensysteme zur Altersbestimmung riffbildender Korallen. Sie konnten die ermittelten Alter erfolgreich zur Kalibration von ^{14}C -Altern einsetzen. Mangini et al. (1998) bestimmten aus dem Vergleich der ^{14}C - und Th/U-Alter von Solitärkorallen aus dem Atlantischen Ozean Tiefenwasseralter. In einer aktuellen Studie verwendeten Henderson & Slowley (2000) die U/Th-Datierung an Sedimenten von den Bahamas, um den Beginn der Eem-Warmzeit genauer festzustellen.

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigten sich mit der Messung dieser Nuklide in Sedimenten und anderen marinen Ablagerungen wie beispielsweise Mangan-Konkretionen. Dabei wurden die Uran-Reihen-Isotope einerseits wiederum zur Datierung eingesetzt (Mangini & Sonntag 1977, Scholten et al. 1994, Bollhöfer et al. 1996). Zum anderen wurden aus den Nukliddaten Aussagen über Veränderungen in der biologischen Produktivität (Kumar et al. 1995, Walter et al. 1997, Asmus et al. 1999). Dabei machte man sich die unterschiedliche Partikelreaktivität von Protactinium und Thorium (siehe auch Kapitel 2.1.2) zunutze. Andere Autoren leiteten aus ^{230}Th -Daten Sedimentationsraten ab und untersuchten die Stärke von Sedimentverlagerungen (Fokussing und Winnowing) (Francois et al. 1990).

Yu et al. (1996) untersuchten anhand der $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ -Verhältnisse von Sedimenten aus Atlantik und Südozean Veränderungen in der globalen thermohalinen Zirkulation. Aussagen über die Wassermassenventilation wurden von Moran et al. (1995 & 1997), Scholten et al. (1995) und Vogler et al. (1998) aus den ^{231}Pa - und ^{230}Th -Verteilungen im Meerwasser abgeleitet. Rutgers vd Loeff et al. (1995) verwenden ^{228}Ra zur Untersuchung des Schelfwassereintrags im Arktischen Ozean.

Die Kopplung des Transports der Isotope der partikelreaktiven Elemente Thorium und Protactinium (siehe auch Kapitel 2.1.2 und 2.1.3) an den Partikelkreislauf im Meer wurden zur Abschätzung der Fangeffizienzen driftender und verankerter Sinkstoffallen eingesetzt (Buesseler 1991, Scholten et al. 2000).

An diesen Beispielen läßt sich ablesen, daß auf Radionukliddaten basierende Untersuchungen einen wichtigen Platz innerhalb der geowissenschaftlichen Forschung einnehmen.

2.1.2 Verhalten der Radionuklide im Meerwasser

Im folgenden wird das Verhalten im Meerwasser der für die hier durchgeführte Arbeit relevanten Elemente Uran, Thorium und Protactinium dargestellt. Außerdem wird auf die Quellen, durch welche diese Elemente ins Meer gelangen, beschrieben.

2.1.2.1 Uran

Uran liegt im Ozean gelöst in sechswertiger Form als Uranyl-Karbonat-Komplex vor (Gascoyne 1992). Für die durchschnittliche Verweilzeit werden 400...500 ka angegeben (Mangini et al. 1979, Broecker & Peng 1982). Da dieser Wert deutlich über der Mischungszeit des Ozeans von ca. 1000 a (Broecker & Peng 1982) liegt, kann von einer homogenen Verteilung von Uran im gesamten Ozean ausgegangen werden. Die Uran-Konzentration ist über die Beziehung $C_{\text{Uran}} [\text{dpm/l}] = 0.07085 \cdot \text{Salinität} [‰]$ an den Salzgehalt gekoppelt (Ku et al. 1977). Für die durchschnittliche Urankonzentration im Meerwasser geben Mangini et al. (1979) 3.3 $\mu\text{g/l}$ und Chen et al. (1986) 3.16 $\mu\text{g/l}$ an.

Der Eintrag von Uran ins Meer erfolgt überwiegend durch die kontinentale Verwitterung und den anschließenden Transport durch Flüsse. Bei der Verwitterung kommt es zu einer Fraktionierung zwischen ^{234}U und ^{238}U . Der Alpha-Zerfall des ^{238}U führt zu einer Störung des Kristallgitters, mit der Folge, daß ^{234}U leichter aus seinem Gitter herausgelöst werden kann (Alpha Recoil Effekt). Dadurch beobachtet man im Ozean ein $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis von 1.14 anstelle des vom radioaktiven Gleichgewicht zu erwartenden Wertes von eins.

^{235}U hat gegenwärtig einen Massenanteil von 0.72 % am natürlichen Uranisotopengemisch (Lide 1996). Mit diesem Anteil ist es auch im Meerwasser zu finden.

2.1.2.2 Thorium

Thorium liegt gelöst im Meerwasser als vierwertiger Thorium-Hydroxid-Komplex vor (Gascoyne 1992). Es besitzt eine hohe Partikelreaktivität und wird dadurch schnell von sinkenden Partikeln aus der Wassersäule entfernt. Dies wird als Scavenging bezeichnet (Bacon 1988, Bacon & Anderson 1982, Anderson et al. 1983a+b, Nozaki et al. (1981, 1985 & 1987), Rutgers vd Loeff & Berger 1993). Diese Eigenschaft macht die Thoriumisotope zu interessanten Tracern, um den Partikelkreislauf im Meer zu studieren.

Die einzelnen Thoriumisotope (^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th und ^{234}Th) unterscheiden sich hinsichtlich der Quellen, durch die sie ins Meerwasser gelangen. Das langlebige ^{232}Th entsteht wie Uran durch die kontinentale Verwitterung und wird fluvial in den Ozean eingetragen. Zusätzlich ist beim ^{232}Th der äolische Eintrag zu nennen. Durch Wind mitgeführte terrigene Staubpartikel werden im Wasser teilweise angelöst und Thorium wird freigesetzt. In der Nähe von hydrothermalen Aktivitätszonen kann außerdem ^{232}Th aus hydrothermalen Lösungen ins Meerwasser gelangen.

^{230}Th besitzt im gelösten ^{234}U , wie oben beschrieben, eine homogen über den gesamten Ozean verteilte konstante Quelle. Aus Konzentration und Halbwertszeit von ^{234}U läßt sich die Rate, mit der ^{230}Th im Meerwasser produziert wird, bestimmen:

$$p_{230} = 0.0258 \frac{\text{dpm}}{\text{m}^3 \text{a}} \quad 1)$$

Dieser im Meerwasser aus Uran produzierte Anteil wird als excess ^{230}Th ($^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$) bezeichnet. Hinzu kommt auch für ^{230}Th der schon beim ^{232}Th erwähnte fluviale und äolische Eintrag terrigenen Materials. Man bezeichnet diesen Anteil als detritisches ^{230}Th . Unter der Annahme, daß im terrigenen Material ^{230}Th und ^{238}U im radioaktiven Gleichgewicht stehen, kann man aus dem $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnis, bei Kenntnis der ^{232}Th -Konzentration, den detritischen ^{230}Th -Anteil abschätzen. Für das $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis terrigenen Materials geben Huh et al. (1994) 0.8, Wedepohl (1995) 0.75 und, für Tiefsetone, Anderson et al. (1993) 0.6 an. In dieser Untersuchung wird deshalb ein Wert von 0.7 ± 0.1 verwendet. Damit ergibt sich zur Berechnung der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen folgende Formel:

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs}} = ^{230}\text{Th} - 0.7 ^{232}\text{Th} \quad [2.1]$$

Für die Verweilzeit von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im Meerwasser werden 10...40 a angegeben (Anderson et al. 1983a+b, Nozaki et al. 1981).

Auch ^{234}Th hat im ^{238}U eine homogen im Meerwasser verteilte Quelle. Aufgrund seiner sehr kurzen Halbwertszeit (24.1 d) steht die Gesamtkonzentration von ^{234}Th im Ozean zumeist im radioaktiven Gleichgewicht mit ^{238}U . Das Hauptinteresse liegt deshalb auf der Konzentration von ^{234}Th im partikulären Material, an welches es sich aufgrund seiner Partikelreaktivität anlagert. Es ermöglicht, wegen seiner kurzen Halbwertszeit, das Studium von Partikeltransportprozessen, welche in Zeiträumen von einigen Tagen bis Wochen ablaufen. Untersuchungen zeigten dabei die enge Verbindung von partikulärem ^{234}Th -Fluß und

1) dpm: decays per minutes, 1 Bq = 60 dpm

Partikelfluß aus der euphotischen Zone (Eppley 1989, Buesseler et al. 1991 & 1992, Rutgers vd Loeff et al. 1997). Diese Beziehung wurde deshalb auch zur Abschätzung der Fangeffizienz von Sinkstofffallen verwendet (Buesseler 1991).

^{228}Th wird im Meerwasser aus gelöstem ^{228}Ra gebildet. Seine Verteilung wird dabei hauptsächlich von der Verteilung dieses Mutternuklides bestimmt. ^{228}Ra wird am Schelf und durch die Sedimente freigesetzt (Rutgers vd Loeff et al. 1995). Von diesen Quellen her verteilt es sich im Meer. Im allgemeinen findet man hohe ^{228}Ra -Konzentrationen im Oberflächenwasser, welche mit zunehmender Wassertiefe rasch absinken. In Nähe des Meeresbodens steigt durch das vom Sediment eingebrachte ^{228}Ra die Konzentration wieder an.

2.1.2.3 Protactinium

Für ^{231}Pa stellt mit ^{235}U wieder ein Uranisotop das Mutternuklid. Auch für ^{231}Pa ist also eine homogene Quelle im Meerwasser gegeben und die konstante Produktionsrate ergibt sich zu:

$$p_{231} = 0.0024 \frac{\text{dpm}}{\text{m}^3 \text{a}}$$

Protactinium liegt im Meerwasser gelöst in fünfwertiger Oxidationsstufe, wahrscheinlich als Protactinium-Hydroxid-Komplex, vor (Gascoyne 1992). Es weist eine etwas geringere Partikelreaktivität als Thorium auf. Das führt zu höheren Verweilzeiten von 50...200 a im Meerwasser (Anderson et al. 1983a+b). Aufgrund dieser höheren Verweilzeit kann Protactinium stärker als $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ lateral transportiert werden. In Regionen, in denen Protactinium durch hohe Partikelflußraten verstärkt aus der Wassersäule entfernt wird, beispielsweise Küstengebiete, kommt es durch Diffusion (lateral mixing) zum Zufluß von Protactinium. Dieser Effekt wird als Boundary Scavenging bezeichnet (Bacon 1988, Anderson et al. 1983b).

Auch für Protactinium kann über die ^{232}Th -Aktivität und das natürliche $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis der detritische Anteil abgeschätzt werden. Dieser wird von der ^{231}Pa -Gesamtaktivität abgezogen, um das im Meerwasser aus Uran gebildete excess ^{231}Pa ($^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$) zu ermitteln. Zusätzlich muß dabei noch das natürliche $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis berücksichtigt werden. Damit ergibt sich:

$$^{231}\text{Pa}_{\text{xs}} = ^{231}\text{Pa} - \frac{0.7}{21.76} ^{232}\text{Th} \quad [2.2]$$

2.1.3 Modelle für den Radionuklidtransport im Meer

Die Partikelreaktivität von Protactinium und Thorium, sowie der Umstand, daß zumindest für ^{231}Pa , ^{230}Th und ^{234}Th die Produktion (aus homogen über den Ozean verteiltem gelösten Uran) genau quantifizierbar ist, machen diese Isotope zu geeigneten Tracern, um das Verhalten partikelreaktiver Spurenstoffe im Meer zu untersuchen. Dabei steht die Verbindung zwischen Tracerverteilung, Partikelkreislauf und Wassermassentransport im Vordergrund. In einer Reihe von Arbeiten wurden Modelle zur Beschreibung des Transports von Thorium und Protactinium im Meer entwickelt (Bacon & Anderson 1982, Anderson et al. 1983, Bacon 1988, Buesseler 1991, Clegg & Whitfield 1991 & 1993, Rutgers vd Loeff & Berger 1993, Murnane et al. 1996, Morane et al. 1997, Vogler et al. 1997).

Problematisch für die Modellierung ist die Tatsache, daß die Datengewinnung für die Radionuklidtracer mit erheblichem logistischen und meßtechnischen Aufwand verbunden ist. Dadurch ist für den weltweit gesammelten Datensatz weder lokal noch zeitlich eine hohe Datendichte gegeben. Als weiteres Problem erweist sich die enorme Vielfalt des partikulären Materials. Dies gilt sowohl für die chemische Zusammensetzung als auch für die physikalische Beschaffenheit (Größe, Dichte, Oberfläche etc.). Damit verbinden sich Unterschiede im Adsorptionsverhalten bezüglich der Tracer, des Aggregationsverhaltens der Partikel und auch solcher Parameter wie beispielsweise der Partikelsinkgeschwindigkeit.

Angesichts dieser Schwierigkeiten ist es naheliegend, daß für die Modellansätze starke Vereinfachungen getroffen werden müssen. So unterscheiden die bisherigen Modelle nicht zwischen verschiedenen Partikelklassen und das Spektrum der Sinkgeschwindigkeiten wird in der Regel zu einer mittleren Sinkrate zusammengefaßt.

2.1.3.1 Einfaches Scavenging-Modell (2 Phasen)

In Abbildung 2.2 ist ein einfaches 2-Phasen-Modell schematisch dargestellt, welches zur Beschreibung des Verhaltens von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ verwendet wurde (Bacon & Anderson 1982).

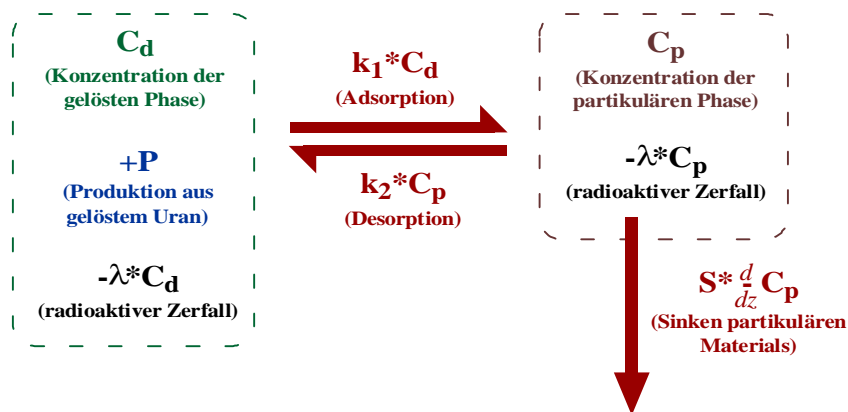


Abb. 2.2: 2-Phasen-Modell für die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in der Wassersäule.

Dieses einfache 2-Phasen-Modell unterscheidet die gelöste Phase, in der auch die Produktion des Tracers durch Uran erfolgt, und eine partikuläre Phase, die die Gesamtheit der Partikel repräsentiert. Der vertikale Tracertransport ist dann durch das Produkt einer mittleren Sinkrate S und die partielle Ableitung der partikulären Konzentration C_p nach der Tiefe z beschrieben. Zwischen beiden Phasen erfolgt der Austausch über Ad- bzw. Desorptionsprozesse, deren jeweilige Stärke über entsprechende Austauschraten (k_1 und k_2) parametrisiert wird. Advektion und Diffusion sind in diesem einfachen Modell vernachlässigt. Die Bilanzgleichungen für die Konzentrationen der gelösten bzw. partikulären Phase ergeben sich dann zu:

$$\frac{d}{dt} C_d = P + k_2 C_p - (k_1 + \lambda) \cdot C_d \quad [2.3]$$

$$\frac{d}{dt} C_p = k_1 C_d - (k_2 + \lambda) \cdot C_p - S \cdot \frac{\partial}{\partial z} C_p \quad [2.4]$$

Löst man diese Gleichungen für den Gleichgewichtsfall und vernachlässigt dabei den

radioaktiven Zerfall (Ad- und Desorptionsraten sollten für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ deutlich über den jeweiligen Zerfallskonstanten liegen), so ergeben sich die Konzentrationen beider Phasen wie folgt:

$$C_p = \frac{Pz}{S} + C_{p0} \quad [2.5]$$

$$C_d = \frac{P}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot \left(\frac{Pz}{S} + C_{p0} \right) \quad [2.6]$$

Betrachtet man k_1 , k_2 und S als konstant, so ergeben für beide Phasen mit der Tiefe linear ansteigende Konzentrationen. Dies stimmt gut mit beobachteten $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Profilen überein. Allerdings muß man sich fragen, inwieweit diese Annahmen gerechtfertigt sind. So erscheint es vielmehr naheliegend, daß diese drei Parameter (k_1 , k_2 und S) selbst tiefenabhängig sind. Schließlich sollten sich infolge der Partikelmodifikation beim Absinken sowohl das Ad- und Desorptionsverhalten als auch die Sinkgeschwindigkeiten ändern. Auch die Annahme des Gleichgewichtszustandes, die zur Lösung der obigen Gleichungen erfolgte, ist insofern zweifelhaft, da sie zu der Beobachtung im Widerspruch steht, daß der Radionuklidfluß, den man in Sinkstoffallen mißt, zeitlich stark variiert.

2.1.3.2 Erweitertes Scavenging-Modell (3 Phasen)

Um die Verbindung zum Partikelkreislauf besser zu berücksichtigen, wurde das einfache Modell auf drei Phasen erweitert (Clegg & Whitfield 1991+1993, Murnane et al. 1996). Dabei wurde zusätzlich zur gelösten zwei partikuläre Phasen betrachtet. Dieses 3-Phasen-Modell ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

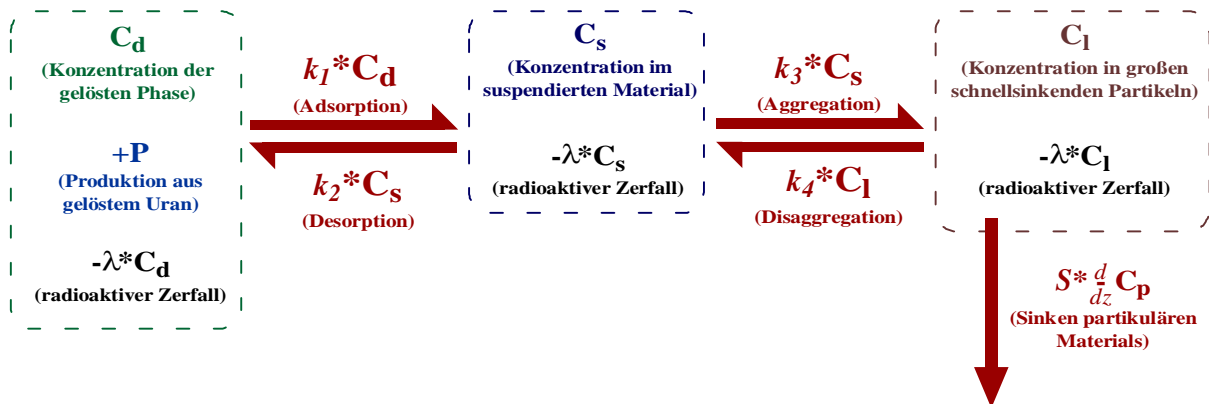


Abb. 2.3: 3-Phasen-Modell für die Verteilung von ^{234}Th , $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in der Wassersäule.

Die Adsorption erfolgt in diesem Modell zunächst an suspendiertem partikulärem Material, welches nicht sinkt. Das suspendierte Material lagert sich dann entweder an größere Partikel an oder bildet selbst große Aggregate, die dann schnell absinken. Als Bilanzgleichungen ergeben sich für dieses Modell:

$$\frac{d}{dt} C_d = P - (k_1 + \lambda) \cdot C_d + k_2 C_s \quad [2.7]$$

$$\frac{d}{dt}C_s = k_1C_d - (k_2 + k_3 + \lambda) \cdot C_s + k_4C_l \quad [2.8]$$

$$\frac{d}{dt}C_l = k_3C_s - (k_4 + \lambda) \cdot C_l - S \cdot \frac{\partial}{\partial z}C_l \quad [2.9]$$

Für den Gleichgewichtsfall und unter Vernachlässigung des radioaktiven Zerfalls (für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ kann wieder angenommen werden, daß die Zerfallskonstante jeweils wesentlich kleiner als die Ratenparameter $K_1 \dots k_4$ ist), läßt sich folgende Lösung analytisch bestimmen:

$$C_l = \frac{Pz}{S} + C_{l0} \quad [2.10]$$

$$C_s = \frac{k_4Pz}{k_3S} + \frac{P + k_4C_{l0}}{k_3} \quad [2.11]$$

$$C_d = \frac{k_2k_4Pz}{k_1k_3S} + \frac{P}{k_1} + \frac{k_2}{k_1k_3} \cdot (P + k_4C_{l0}) \quad [2.12]$$

Auch dieses Modell liefert, wenn man die oben bereits diskutierte Annahme trifft, die Parameter ($k_1 \dots k_4$ und S) seien nicht tiefenabhängig, linear mit der Tiefe ansteigende Konzentrationsprofile. Die Bestimmung der Parameter gestaltet sich angesichts der schon erwähnten geringen Datenbasis als sehr schwierig. Zusätzlich zu Wasserprofilen der Tracer sind zeitlich hoch aufgelöste Daten von Sinkstoffallen erforderlich, um den mit den großen Aggregaten verbundenen Nuklidfluß, und damit C_l zu quantifizieren.

2.1.4 Methodischer Ansatz zur Fangeffizienzabschätzung für Sinkstoffallen

Trotz der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Schwierigkeiten wurde versucht, über die Bilanzierung von ^{230}Th , ^{231}Pa und ^{234}Th die Fangeffizienz von Sinkstoffallen zu ermitteln. Dies ist für die Auswertung von Sinkstoffallendaten von hoher Bedeutung. Budgetberechnungen für den Transport von beispielsweise Kohlenstoff hängen empfindlich davon ab, inwieweit der von der Falle erfaßte Massenfluß dem tatsächlichen entspricht. Das Erreichen der Zielstellung von JGOFS ist somit in einem Kernbereich, den auf Fallendaten basierend Flußdaten für Kohlenstoff, stark von den Radionuklidtraceruntersuchungen abhängig.

Bislang gibt es keine andere Methode, die Fängigkeit derartiger Fallen unabhängig abzuschätzen. Verschiedene Arbeiten zeigten, daß das Fangverhalten stark von der Fallengeometrie und den hydrografischen Bedingungen im Einsatzgebiet abhängen (Gust et al. 1994, Honjo et al. 1992). Für flache Fallen (driftende wie verankerte), insbesondere für solche mit kurzen Fangzeiträumen, erweist sich eine Bilanzierung über ^{234}Th , wegen seiner kurzen Halbwertszeit von 24.1 d, am erfolgversprechendsten. So fand Bueseler (1991) Abweichungen des mit Fallen gemessenen zum tatsächlichen Fluß von bis zu einer Größenordnung. Dabei wurde sowohl Über- als auch Unterfängigkeit festgestellt.

Für Langzeitverankerungen, wie sie auch im Rahmen von JGOFS zum Einsatz kamen, ist die Bilanzierung über ^{230}Th und ^{231}Pa günstiger. Dabei geht man davon aus, daß im jährlichen Mittel

der vertikale Abtransport der Tracer deren Produktion aus Uran in der darüberliegenden Wassersäule kompensieren sollte. Diese Annahme stützt sich einerseits auf die Beobachtung, daß die Gesamtkonzentrationsprofile für ^{231}Pa und ^{230}Th sich von Jahr zu Jahr kaum ändern und man in einer Wassersäule von einigen tausend Metern ein Gesamtbudget dieser Tracer findet, welches der Produktion von mehreren Jahrzehnten entspricht. Änderungen im Budget sollten also auch frühestens auf diesen Zeitskalen bemerkbar sein.

Die Fangeffizienz wird daher abgeschätzt, indem man den in der Falle während eines Jahres gesammelten Radionuklidfluß ins Verhältnis zum aus der Produktion in der Wassersäule zu erwartenden Fluß setzt. Wichtig ist hierbei jedoch auch die Erfassung des horizontalen Tracerflusses, etwa durch schon beschriebenes Boundary Scavenging (Anderson et al. 1983, Walter 1998) oder Wassermassenventilation (Vogler et al. 1997). Diese kann zu einer deutlichen Korrektur des erwarteten Flusses führen.

Scholten et al. (2000) finden bei so durchgeführten Untersuchungen im Nordostatlantik für die im JGOFS-Programm eingesetzten konischen Sinkstofffallen einen deutlichen Trend einer mit der Wassertiefe zunehmenden Fängigkeit. In Wassertiefen bis 1000 m erreicht diese zumeist nicht einmal 40 %. Tiefe Fallen scheinen dagegen den vertikalen Partikelfluß nahezu quantitativ zu erfassen.

2.2 Arbeitsgebiet Arabische See

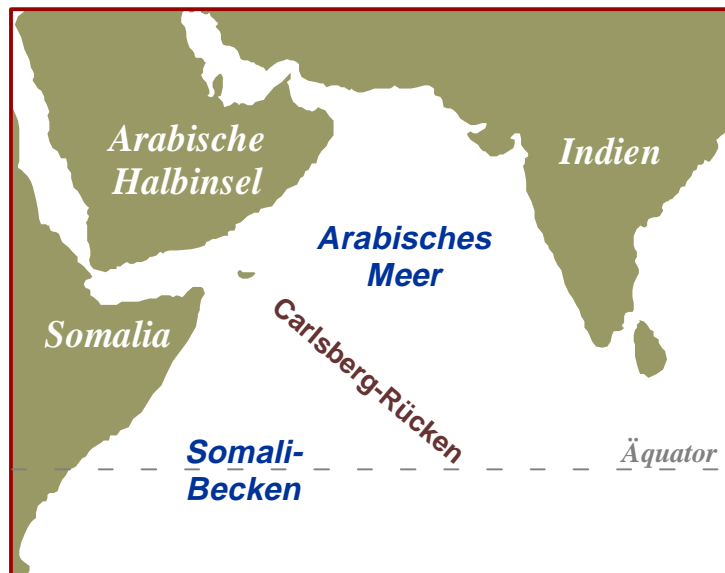


Abb. 2.4: Geographische Lage des Arabischen Meeres.

Die Arabische See (Abb. 2.4) stellt den nordwestlichen Teil des Indischen Ozeans dar. Es erstreckt sich von ca. 5°N bis 25°N und von ca. 50°E bis 75°E. Im Nordosten wird es vom Indischen Subkontinent, im Nordwesten von der Arabischen Halbinsel begrenzt. Im Südwesten bildet der Carlsberg-Rücken die Grenze zum Somali-Becken. Rotes Meer und Persischer Golf münden in das Arabische Meer.

Dieses Meeresgebiet zeichnet sich durch eine Reihe von Besonderheiten aus, welche es für die Untersuchung innerhalb von JGOFS geeignet erscheinen ließen. Im einzelnen sind das:

- eine hohe biologische Produktivität (obwohl es nur einen Anteil von ca. 1 % am Weltozean ausmacht, werden im Arabischen Meer ca. 5 % der ozeanischen Biomasse erzeugt)
- die durch die Monsunwinde angetriebene stark ausgeprägte Saisonalität der marinen Prozesse (Oberflächenströmungen, Bioproduktivität etc.)
- eine stark ausgebildete Sauerstoff-Minimum-Zone.

Der Monsun, abgeleitet vom arabischen Wort für Jahreszeit, prägt mit seinen sich jahreszeitlich umkehrenden Winden das Klima Südasiens. Seine Entstehung verdankt der Monsun der Verlagerung der Innertropischen Konvergenzzone und damit einhergehend des Zirkulationssystems der Passatwinde. Im Nordsommer bewirkt die Aufheizung der südasiatischen Landmassen die Ausbildung eines Tiefdruckgebietes über dem Norden des indischen Subkontinents. Das südliche Passatsystem greift dadurch weit auf die Nordhalbkugel über und dreht infolge der Corioliskraft von Südost auf Südwest (Rödel 1992). Das Gebiet, in dem die höchsten Windgeschwindigkeiten auftreten, wird Findlater-Jet genannt (Findlater 1966+1969, Legler et al. 1989). Im Nordwinter herrscht durch den NE-Passat gerade die entgegengesetzte Windrichtung vor. Man spricht also in den Zeiten von Mai/Juni bis September/Oktobre vom SW-Monsun, von Dezember bis Februar vom NE-Monsun und in den Übergangsperioden vom Intermonsun.

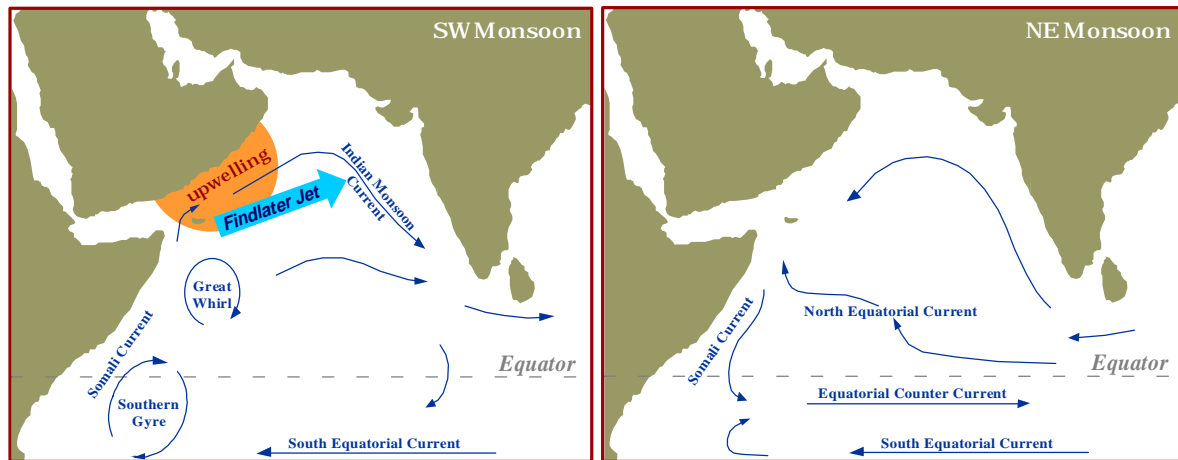


Abb. 2.5: Oberflächennahe Strömungen im Arabischen Meer während des SW- bzw. NE-Monsuns (nach Rixen et al. 1996).

Angetrieben vom SW-Monsun kommt es im Sommer im westlichen Teil des Arabischen Meeres durch Ekman-Transport zum Auftrieb ursprünglich tieferer Wassermassen an die Oberfläche (Wyrтки 1973, Currie et al. 1973, Qasim 1982). Dabei unterscheidet man Küsten- und offenozeanischem Auftrieb. Ersterer reicht bis in 200...400 m, letzterer bis ca. 150 m Wassertiefe. In beiden Fällen gelangt relativ kühles, nährstoffreiches Wasser in die euphotische Zone, was zu einer hohen Bioproduktivität führt. In den Intermonsunphasen sinken dann die Produktionsraten deutlich ab, da die Nährstoffe aufgezehrt und der Nährstoffnachschub in die oberen Wasserschichten stark gedrosselt ist (Rixen et al. 1996).

Mit der durch die Auskühlung der Meeresoberfläche verstärkten und tiefer reichenden thermohalinen Konvektion gelangen in den Wintermonaten wieder mehr Nährstoffe ins oberflächennahe Wasser. Das erhöht in dieser Zeit vor allem im Norden der Arabischen See die biologische Primärproduktion. Die beschriebene Saisonalität der Partikelflüsse wurde mittels Sinkstofffallenuntersuchungen beobachtet (Nair et al. 1989, Ramaswamy et al. 1991, Haake et al. 1993 und Rixen et al. 1996).

Die hohen Bioproduktivitätsraten führen mit dem Absterben bzw. Absinken des organischen Materials zu hohen Abbauraten und einem hohen Sauerstoffverbrauch in den tieferliegenden Wasserschichten. Dieser Effekt, der durch den Zufluß vom salzreichen Rot-Meer- bzw. Persischen-Golf-Wasser noch verstärkt wird, bewirkt die Ausbildung einer permanent an Sauerstoff verarmten Schicht. Diese als Sauerstoff-Minimum-Zone bezeichnete Schicht erstreckt sich über Tiefen von ca. 200 m bis 1200 m (Wyrтки 1973, Qasim 1982).

Während die oberflächennahen Strömungen im Arabischen Meer relativ gut untersucht wurden, liegen kaum Daten über die tiefen Wasserschichten vor. Die oberflächennahen Strömungen werden, wie oben beschrieben, durch den Monsun angetrieben. Der starke sich während des Sommermonsuns ausbildende nordostwärtsgerichtete Somali-Strom und der Great Whirl (siehe Abb. 2.5) führen zum Einstrom von Oberflächenwasser vom Somali-Becken in das Arabische Meer (Schott et al. 1997). Während des NE-Monsuns kehrt der Somali-Strom seine Richtung dann wieder um.

Auch für den oberflächennahen Austausch zwischen Bengalischer und Arabischer See sind

monsunal wechselnden Strömungen verantwortlich. Diese fließen um die Südspitze Indiens, wobei der westwärtsgerichtete Anteil im Jahresmittel zu überwiegen scheint (Reppin et al. 1999).

Das Zwischenwasser (200...1000 m Tiefe) der Arabischen See stellt eine Mischung dreier Wassermassen dar, und zwar dem Persian Golf Water (PGW), dem Red Sea Water (RSW) und dem Indian Central Water (ICW). Die ersten beiden Wassermassen bringen aus ihren Entstehungsgebieten hochsalines Wasser in das Arabische Meer ein. Das ICW wird im Zentralen Indik bei ca. 40°S gebildet. Die Mischung dieser drei Wassermassen wurde beispielsweise durch Freon-Messungen untersucht (Rhein et al. 1997, Plähn et al. 1999). Die Ventilationszeit des Zwischenwassers im Arabischen Meer wird dabei mit 17 Jahren angegeben.

Für das Tiefenwasser im Arabischen Meer wird Antarktische Bodenwasser als Quelle angesehen (Wyrski 1973, Rhein et al. 1997). Die Transportpfade für das Bodenwasser in der Arabischen See sind jedoch noch nicht im Detail geklärt.

Abschließend sei noch auf den Eintrag terrigenen Materials in das Arabische Meer eingegangen. Zum einen ist der starke fluviale Eintrag durch die Flüsse Indus, Narmada und Tapti zu nennen. Diese liefern jährlich ca. 100 Mio. t suspendierten partikulären Materials. Einen etwa genauso großen Beitrag leistet der äolische Eintrag. Dabei werden insbesondere durch die während des Sommermonsuns über der Arabischen Halbinsel wehenden Nordwestwinde große Mengen Staub mitgeführt (Sirocko et al. 1991, Ramaswamy et al. 1991).

3 Methoden

3.1 Aufbereitung der Proben

Vor der massenspektrometrischen Analyse wurden die Proben einer der jeweiligen Probenart entsprechenden chemischen Aufbereitungsprozedur unterzogen (siehe Abb. 3.1). Dazu gehörten die Zugabe des internen Standards (Spiken)¹⁾, falls erforderlich ein Aufschluß oder eine Fällung und die chemische Separation der Radionuklide von der restlichen Probenmatrix.

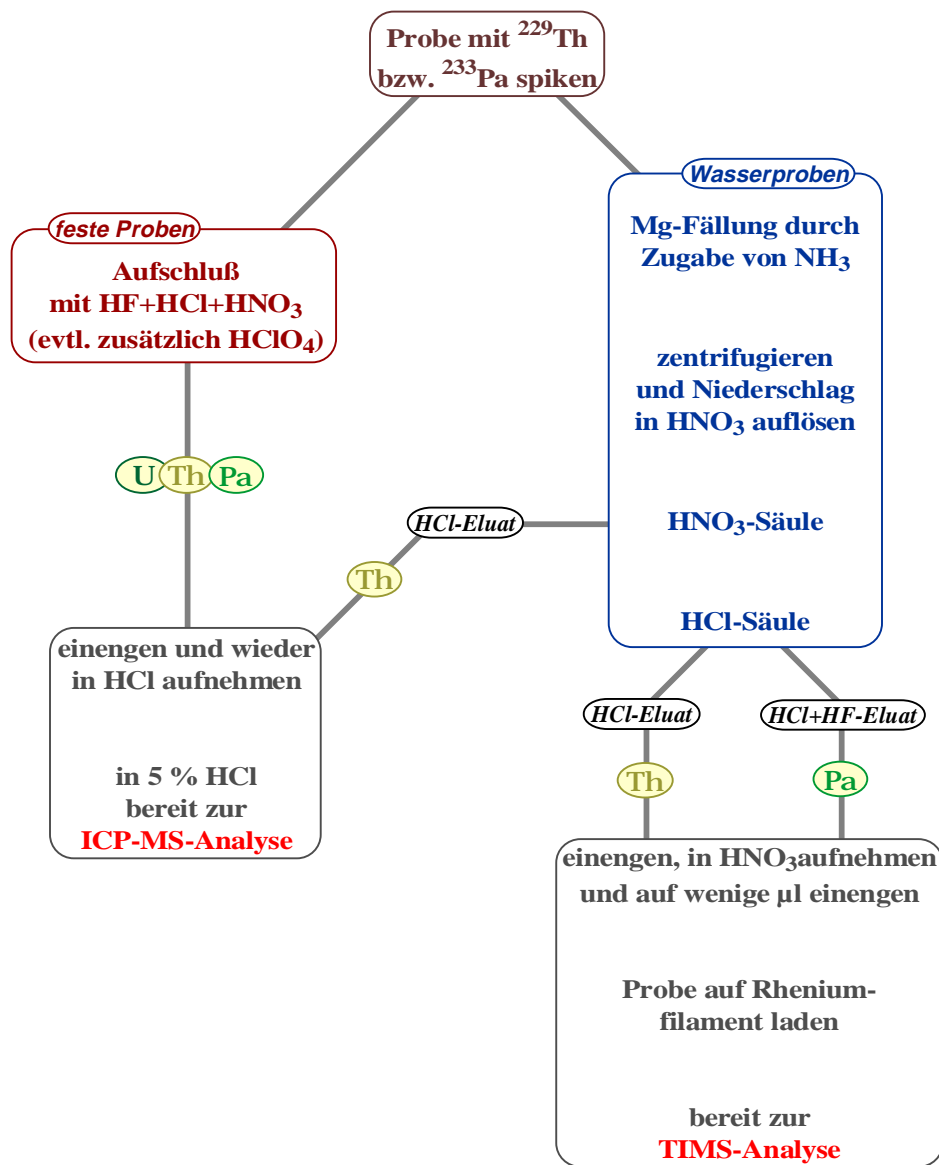


Abb. 3.1: Aufbereitungsprozedur abhängig von Probenart und Analyseverfahren. Sedimentproben, Basalte und Uranerzstandard sind unter „feste Proben“ zusammengefaßt.

¹⁾ Als interne Standards wurden die künstlichen Isotope ^{233}Pa ($T_{1/2}=27$ d) und ^{229}Th ($T_{1/2}=7900$ a) verwendet.

Die gesamte Aufbereitung erfolgte in Teflongefäßen unter Reinluft in einer Clean-Bench. Es wurden nur doppeldestillierte Säuren, MilliQ-Wasser und suprapures Ammoniak verwendet. Als interne Standards wurden die Proben mit ^{229}Th - (ca. 50 pg) bzw. ^{233}Pa -Spike (ca. 100 fg) versetzt. Die chemische Trennung erfolgte nach säulenchromatografische Standardverfahren.

Die chemischen Ausbeuten der Aufbereitungsprozedur lagen für Thorium bei ca. 70...100 % und für Protactinium bei ca. 80...100 %. Die Werte der Blankuntersuchungen sind in den Unterkapiteln 3.2.2 (TIMS) und 3.3.3.3 (HR-ICP-MS) aufgeführt.

3.1.1 Chemische Aufbereitung für TIMS-Messungen

3.1.1.1 Wasserproben

Bei Wasserproben wurden am Tag nach der Spikezugabe (Zeit zum equilibrieren) eine Magnesium-Fällung durchgeführt. Dazu wurde Ammoniak zur Probe gegeben, bis sich ein pH von 10...12 einstellte. Die Radionuklide wurden adsorptiv mit dem Magnesiumhydroxid ausgefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und in 7N HNO_3 aufgenommen.

Mit einer HNO_3 -Säule wurde das Magnesium aus der Probe entfernt. Dazu wurden BioRad-Säulen (2 ml Säulenvolumen) mit dem Ionentauscherharz Dowex 1x8 mit 7N HNO_3 beladen und die Probe auf die Säule pipettiert. Magnesium und Calcium laufen durch die Säule und wurden mit 10...15 ml 7N HNO_3 ausgespült. Thorium wurde mit 10...12 ml 7N HCl , Protactinium mit 10...12 ml eines Gemisches aus 7N HCl und 0.13N HF eluiert. In einem zweiten Trennungsschritt wurden die Proben mit einer HCl -Säule weiter gereinigt (wieder BioRad-Säule mit 2 ml Dowex 1x8, diesmal mit 7N HCl beladen). Die Thorium-Fraktion läuft dabei durch die Säule und wurde durch 10...15 ml voll eluiert. Protactinium wurde, wie oben beschrieben, mit $\text{HCl}+\text{HF}$ eluiert. Die jeweilige Fraktion wurde eingengt, in HNO_3 -Form überführt und auf wenige μl eingengt. Dieser μl -Tropfen wurde auf das Rhenium-Filament aufgebracht und eingetrocknet. Das Filament wurde kurz zum Glühen gebracht (2.5...3 A) und war danach zur TIMS-Messung fertig.

3.1.1.2 Sinkstoffallen- und partikuläre Wasserproben

Diese Proben wurden zuerst eingewogen und mit den internen Standards versetzt. Danach wurde sie einem Königswasser-Druckaufschluß unterzogen. Dazu wurden die Proben mit 6 ml Königswasser und 1 ml HF im geschlossenen Teflonbecher für 10 Stunden auf ca. 180 °C erhitzt und danach abgeraucht. Nicht gelöste Reste wurden durch Zugabe von 1 ml HClO_4 und anschließendes Abrauchen gelöst. Danach wurden die Proben in HNO_3 -Form überführt. Das weitere Vorgehen (Säulentrennung) ist mit dem in 3.1.1.1 beschriebenen identisch.

3.1.2 Chemische Aufbereitung für ICP-MS-Messungen

3.1.2.1 Wasserproben

Die Aufbereitung der Wasserproben zur ICP-MS-Analyse gleicht dem in 3.1.1.1 beschriebenen Verfahren fast völlig. Wieder wurde nach Spike-Zugabe (und einem Tag Equilibations-Pause) eine Magnesium-Fällung durchgeführt. Die Säulentrennung ist für ICP-MS-Proben jedoch auf eine HNO₃-Säule beschränkt (wie in 3.1.1.1 beschrieben), die dazu dient, die Radionuklide vom Magnesium zu separieren. Nach diesem Trennschritt sind die Proben ausreichend rein für die ICP-MS-Analyse.

3.1.2.2 Feste Proben

Für ICP-MS-Analysen von festen Proben (z. B. Sedimente, Sinkstofffallenproben, Basalte etc.) war zur Aufbereitung nach dem Einwiegen und Spiken lediglich ein HF-Königswasser-Druckaufschluß (entsprechend 3.1.1.2) nötig. Auf eine säulenchromatografische Trennung konnte vollständig verzichtet werden. Die Proben wurden nach dem Aufschluß in 5 ml HCl und 1 ml HF wieder gelöst, durch Erhitzen eingeeengt, in 5 ml HCl (5 %) aufgenommen und waren bereit zur ICP-MS-Messung.

3.2 TIMS

Da die Methodik des Messens am Thermionenmassenspektrometer (TIMS) in einer Reihe von vorliegenden Dissertationen (Bollhöfer 1996, Frank 1997, Vogler 1997) bereits ausführlich dargestellt wurde, soll an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber ein kurzer Überblick gegeben werden.

3.2.1 Aufbau und Wirkungsweise

Für die Messungen wurde ein Finnigan MAT262 verwendet. Dies ist ein Magnetsektorfeldgerät mit Multi-Collector-System. Gemessen wird in Doppel-Filament-Technik. Dabei wird die Probe von einem Rhenium-Filament (Evaporations-Filament) verdampft und in der Gasphase durch die Wärme des zweiten Filaments (Ionisations-Filament) ionisiert. Eine Hochspannung von 10 kV beschleunigt die Ionen. Der Ionenstrahl wird durch elektrostatische Linsensysteme fokussiert und gelangt dann in den Analysator. Als Analysator wird ein 90°-Elektromagnet verwendet, wodurch die Ionen entsprechend ihrer spezifischen Ladung getrennt werden. Zum Nachweis der Ionen stehen sieben Faraday-Cups sowie zwei Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zur Verfügung. Einer der beiden SEV ist zusätzlich mit einem Quadrupol-Massenfilter (RPQ) versehen.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde stets einer der SEV zum Ionennachweis verwendet. Thorium-Isotope wurden am RPQ gemessen, da dieser die höchste Abundance Sensitivity (siehe auch 3.3.3.2) und das niedrigste Untergrundsignal besitzt. Das Dunkelrauschen wurde zu ca. 1 cpm¹⁾ (ICM) bzw. ca. 0.25 cpm (RPQ) bestimmt. Da der ²³³Pa-Spike mit seiner hohen spezifischen Aktivität zu einer Erhöhung des Detektor-Untergrundsignals führt, wurde Protactinium ausschließlich am einfachen SEV (ICM) gemessen.

3.2.2 Ablauf der Messung

Die Proben wurden vor der eigentlichen Messung von einer Vorheizroutine ausgeheizt, um sie von Verunreinigungen zu säubern. Dazu wurden beide Filamentströme für ca. eine Stunde auf Werte knapp unterhalb der zur Messung verwendeten Stromstärken hochgeregelt:

- Protactinium-Proben: 800 mA EVA-Strom, 4500 mA IONI-Strom
- Thorium-Proben: 1500 mA EVA-Strom, 4500 mA IONI-Strom

Die Probe wurde fokussiert, der Sitz der Peaks auf Mittigkeit überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Gemessen wurde im Peak-Jump-Modus. Dabei werden durch die Variation des Magnetfeldes nacheinander die einzelnen Massen in den Detektor gelenkt. Die Meßparameter sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Nach dem Ende der Messung wurden die Daten einem 2 σ -Test unterzogen. Dieser verwirft Datenpunkte, die mehr als 2 σ vom Mittelwert abweichen. Der Einfluß der gewählten Integrationszeiten auf den Meßwert und die Auswirkung auf den 2 σ -Test sind in Fietzke et al. 1999 diskutiert.

¹⁾ cpm: counts per minute

Tab. 3.1: Meßparameter für die Thorium- und Protactiniummessung am TIMS.

<i>Isotop</i>	<i>Integrationszeit in s</i>	<i>EVA-Strom in mA</i>	<i>IONI-Strom in mA</i>	<i>Temperatur in °C</i>
²²⁹ Th	2...4	1800...3000	4800...5400	1880...1950
²³⁰ Th	8...32			
²³² Th	2			
²³¹ Pa	8...32	1000...1500	5000...5400	1900...1950
²³³ Pa	4...8			

Untersuchungen (Picket et al. 1994, Vogler 1997, Fietzke et al. 1999) haben nachgewiesen, daß das verwendete Thermionenmassenspektrometer bis in den tiefen Femtogramm-Bereich linear mißt. Die Nachweisgrenze für Protactinium wurde dabei mit 2...3 fg, die Bestimmungsgrenze mit ca. 10 fg ermittelt. Diese Werte können, da für den ICM gültig, auch als obere Grenze für die Thoriummessung am RPQ angenommen werden. Letzterer zeichnet sich ja durch ein noch geringeres Untergrundsignal aus.

Die Reproduzierbarkeit wurde von Bollhöfer (1996) mit 0.35 % (1σ) angegeben. Dieser Wert wurde allerdings an einem Uranstandard (NBL960) bei relativ hohen Ionenströmen gemessen. Im relevanten Konzentrationsbereich (10...100 fg ²³⁰Th bzw. ²³¹Pa) wurden externe Reproduzierbarkeiten von 3.6 % (1σ) für ²³⁰Th (Vogler 1997) und von 5 % (1σ) für ²³¹Pa (Fietzke et al. 1999) bestimmt.

Blankmessungen wurden regelmäßig durchgeführt. Die dabei bestimmten Werte enthält Tabelle 3.2.

Tab. 3.2: Durchschnittliche Blankwerte für die Wasserprobenaufbereitung zur TIMS-Analyse (Fehler jeweils 2σ).

<i>Isotop</i>	<i>Blank</i>
²³⁰ Th	3.0 ± 1.8 fg
²³¹ Pa	2.1 ± 0.6 fg
²³² Th	24.3 ± 6.4 pg

3.3 ICP-MS

Die bisherigen Verfahren zur Radionuklidbestimmung haben eine Reihe von Nachteilen. Die Alphaspektrometrie ist sehr zeitaufwendig und hat je nach der Halbwertszeit des zu bestimmenden Isotopes relativ hohe Nachweisgrenzen. Die Thermionen-Massenspektrometrie erreicht wesentlich niedrigere Nachweislimits und die Messungen erfordern deutlich weniger Zeit. Allerdings sind die Anforderungen an die vorherige Probenreinigung für beide Verfahren sehr hoch, die Aufbereitung entsprechend aufwendig. Daher besteht stetiges Interesse an der Entwicklung neuer Verfahren. Aufbauend auf den am Thermionenmassenspektrometer gesammelten Erfahrungen, wurde ein neues Meßverfahren für Radionuklide mittels *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) entwickelt. Dieses Verfahren wird im folgenden ausführlicher dargestellt. In dieser Untersuchung kam ein Micromass PlasmaTrace 2 zum Einsatz.

3.3.1 Aufbau und Wirkungsweise

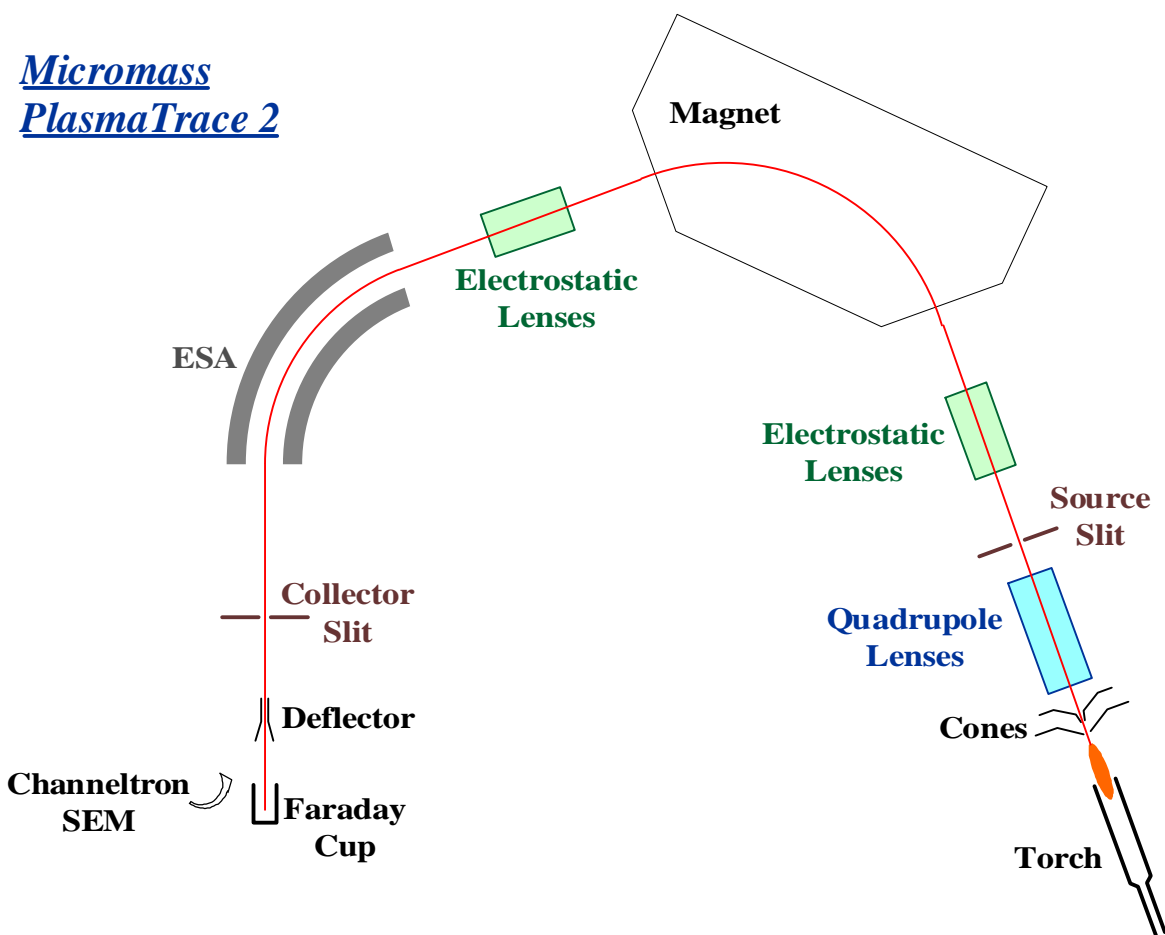


Abb. 3.2: Prinzipieller Aufbau des Micromass PlasmaTrace 2.

Als ICP-MS wird ein Massenspektrometer bezeichnet, bei dem ein induktiv gekoppeltes Plasma zur Ionenerzeugung eingesetzt wird. In dieses Argon-Plasma, welches unter Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 7000...8000K brennt, wird die Probe als Aerosol

injiziert. Die Probe wird im Plasma verdampft, ionisiert, als Ionenstrahl extrahiert und ins Hochvakuum überführt. Der Ionennachweis erfolgt wahlweise durch einen Faraday-Cup oder ein Channeltron. In Abbildung 3.2 ist der prinzipielle Aufbau des verwendeten Gerätes dargestellt. In den folgenden Unterkapiteln wird die Funktionsweise der einzelnen Teilsysteme erklärt.

3.3.1.1 Probeneinführung

Das Probeneinführungssystem hat die Funktion, die in Säure gelöste Probe anzusaugen, zu zerstäuben und in das Ar-Plasma einzubringen. Drei verschiedene Konfigurationen zur Probeneinführung wurden getestet. Zuerst kam ein konventioneller Zerstäuber (Typ: Meinhard concentric glass nebulizer) in einer Glassprühkammer zum Einsatz. Die Probe wurde dabei von einer peristaltischen Pumpe angesaugt und in den Zerstäuber gepumpt. Als Nachteil erwies sich dabei, daß die peristaltische Pumpe einen pulsierenden Probenzufluß zum Zerstäuber erzeugte. Dieses Pulsieren setzte sich dann bis zum am Detektor erfaßten Signal fort. Außerdem hatte das System in dieser Zusammensetzung einen relativ hohen Flüssigkeitsdurchsatz, was hohe Probenmengen erforderte.

In einer ersten Veränderung des Probeneinführungssystems wurde die peristaltische Pumpe von einem Dilutor ersetzt und ein desolvatisierender Zerstäuber (Mistral) verwendet. Der Dilutor besteht im wesentlichen aus einer motorgetriebenen Spritze, die eine definierte Probenmenge in einen Teflonschlauch ansaugt und anschließend mit kontinuierlichem Vorschub zum Zerstäuber pumpt. Beim Mistral handelt es sich um eine Kombination aus Zerstäuber und Sprühkammer. Ein low-flow-Zerstäuber erzeugt das Aerosol in einer auf 130 °C geheizten Sprühkammer. In zwei Stufen (40 °C und -5...2 °C) wird das Aerosol getrocknet und schließlich über einen Tygon-Schlauch ins Plasma überführt. Bei dieser Technik werden Aerosolbildung und -transport deutlich verbessert. Damit ließ sich das Pulsieren des Signals eliminieren sowie das benötigte Probenvolumen deutlich verringern.

Als beste Lösung erwies sich dann jedoch der Einsatz eines Cetac MCN6000-Zerstäubers. Dieser kombiniert einen aus Teflon bestehenden selbstansaugenden mikrokonzentrischen Zerstäuber (Volumendurchsatz 100 µl/min) mit einer auf 95 °C geheizten Teflon-Sprühkammer. Das Aerosol wird über eine auf 160 °C geheizte Teflon-Membran geleitet, deren andere Seite kontinuierlich mit Argon (Sweep Gas) gespült wird. Dem so erzeugten Gradienten folgend, diffundiert die Restfeuchtigkeit des Aerosols nahezu vollständig durch die Membran und wird mit dem Argonstrom entfernt. Untersuchungen zeigten, daß mit diesem Verfahren 94...99 % der Lösungsmittel aus dem Aerosol entfernt werden können (Montaser 1998).

Diese letztgenannte Art der Probeneinführung zeichnet sich aus durch:

- geringen Probenverbrauch
- gleichmäßige Probenzufluß
- extreme Aerosoltrocknung
- geringe Oxydbildung
- Zerstäuber, Membran und Sprühkammer sind flußsäurebeständig.

Als Nachteile erwiesen sich lediglich:

- die Empfindlichkeit des Zerstäubers gegenüber Verstopfungen
- ein von Tag zu Tag schwankender optimaler Sweep Gas-Fluß.

3.3.1.2 Ionenquelle

Als Ionenquelle dient ein Argon-Plasma, welches unter Atmosphärendruck berührungslos in einer Quarzglasfackel (Torch) brennt (siehe Abbildung 3.3).

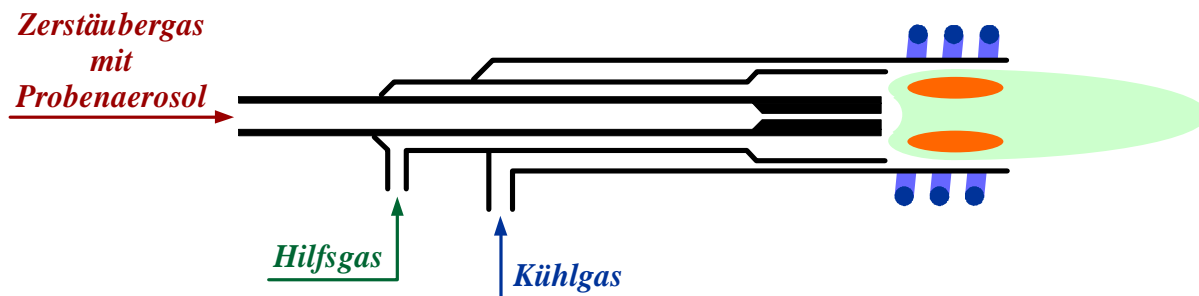


Abb. 3.3: Torch mit Induktionsspule und Plasma sowie den drei Argon-Zuflüssen.

Diese Torch besteht aus drei konzentrischen Quarzröhren, welche von unterschiedlich starken Argon-Gasflüssen durchströmt werden. Diese werden als Kühlgas (aussen), Hilfsgas (in der mittleren Röhre) und Zerstäubergas (innen) bezeichnet. Ein HF-Generator (27.12 Mhz, maximale Leistung 2000 W) liefert die für das Plasma benötigte Energie, welche über eine Induktionsspule eingekoppelt wird. Gezündet wird das Plasma durch mehrere kurze Entladungen einer Funkenstrecke.

Bei den im Plasma herrschenden Temperaturen von 7000...8000 K werden ca. 0.1...0.2 % des Argons ionisiert. Dies führt zu Elektronendichten von $1...3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Die Energieverteilung besitzt ihr Maximum um 10 eV. Während der Verweilzeit des Proben-aerosols im Plasma von 2...3 ms werden viele Elemente mit 90...100 % ionisiert. Der Ionisationsgrad β eines Elements läßt sich näherungsweise durch die Saha-Eggert-Gleichung [3.1] beschreiben, obwohl im Plasma strenggenommen kein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht:

$$\beta = \frac{n_+}{n_0} = \frac{2Z_+}{Z_0} \cdot \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{n_e h^3} \cdot \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) \quad [3.1]$$

n_+, n_0 - Teilchendichte der Ionen bzw. Atome

Z_+, Z_0 - Zustandssummen für Grund- und einfach ionisierten Zustand

n_e - Elektronengasdichte

W_i - Ionisationspotential

Tabelle 3.3 faßt die Ionisationspotentiale und den Ionisationsgrad einiger für diese Anwendung interessanter Elemente zusammen.

Tab. 3.3: Ionisationspotential einiger Elemente und deren Ionisationsgrad im Argonplasma der ICP.

<i>Element</i>	<i>Ionisationspotential in eV</i>	<i>Ionisationsgrad in %</i>
Argon	15.8	0.1...0.2
Stickstoff	14.5	1
Sauerstoff	13.6	4
Thorium	6.1	100
Protactinium	5.9	100
Uran	6.2	100

Die in dieser Arbeit untersuchten Elemente Uran, Thorium und Protactinium werden aufgrund ihres niedrigen Ionisierungspotentials vollständig ionisiert (siehe Tabelle 3.3).

3.3.1.3 Interface und Vakuumsystem

Der Bereich, an dem die im unter Atmosphärendruck brennenden Plasma erzeugten Ionen schrittweise ins Hochvakuum überführt werden, wird als Interface bezeichnet. Diese sind in der Abbildung 3.2 (Prinzipieller Aufbau des PlasmaTrace 2) durch die im folgenden beschriebenen Cones symbolisiert.

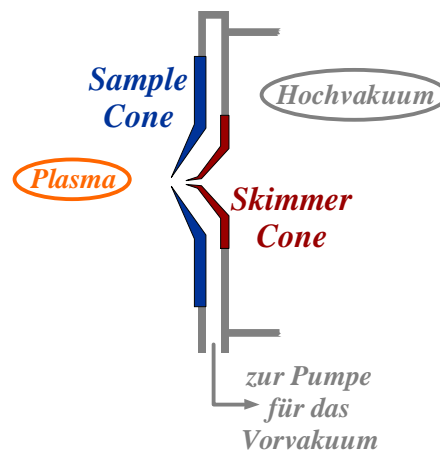


Abb. 3.4: Interface zwischen Plasma (Atmosphärendruck) und Analysatorkreis (Hochvakuum).

Der Teilchenstrahl mit der im Plasma ionisierten Probe passiert dabei zwei Lochblenden aus Nickel (Sample Cone und Skimmer Cone), welches als Campargue-System bezeichnet wird. Die kinetische Energie der Teilchen bleibt erhalten. Sie wird im wesentlichen durch den Zerstäubergasfluß bestimmt. Der Bereich zwischen den Cones wird von einer Vakuumpumpe evakuiert. An der Grenzschicht zwischen Plasma und Sample Cone bildet sich eine als Boundary Layer bezeichnete Grenzschicht aus, an der permanent Luft ins Vorvakuum eingewirbelt wird, wodurch es zur Oxydbildung in der Probenmatrix kommen kann. Für die

hier untersuchten Elemente muß deshalb die Oxydbildungsrate stets kontrolliert werden. Ein anderer Effekt, die durch Raumladungseffekte im Skimmer Cone auftretende Defokussierung, sollte, da sie vor allem leichte Ionen betrifft, für diese Anwendung von geringer Bedeutung sein.

Zwei Probleme treten beim Meßbetrieb im Zusammenhang mit den Cones auf. Zum einen werden sie durch die verwendeten Säuren erodiert. Zum anderen können sie durch einen hohen Salzgehalt in der Probenlösung verstopfen. Letzteres läßt sich durch entsprechende chemische Aufbereitung der Proben, bzw. angemessene Verdünnung der Probenlösung sowie durch regelmäßiges Reinigen der Cones im Ultraschallbad beheben. Der Cone-Erosion läßt sich durch Verwendung ausreichend stark verdünnter Säuren begegnen. Auch der Einsatz aus Platin anstelle von Nickel gefertigter Cones erhöht deren Lebensdauer. Letztlich bleiben aber die Cones Verschleißteile, die regelmäßig ersetzt werden müssen.

Fünf Vakuumpumpen kommen im PlasmaTrace 2 zum Einsatz, zwei Rotationspumpen (Edwards E2M28 und RV12) und drei Turbomolekularpumpen (Leybold Turbovac 600 und zwei Turbovac 361). Die erste Rotationspumpe (E2M28) pumpt den Bereich zwischen den Cones auf einen Druck von ca. 2 mbar. Dieser Druck wird über einen Pirani-Sensor überwacht. Die zweite Rotationspumpe erzeugt das für den Betrieb der drei Turbomolekularpumpen erforderliche Vorvakuum. Die erste Turbomolekularpumpe (Turbovac 600) evakuiert den Bereich der Quadrupollinsen auf ca. $2...3 \cdot 10^{-5}$ mbar, kontrolliert durch je einen Pirani- und einen Penning-Sensor. Die letzten beiden Turbomolekularpumpen erzeugen das Hochvakuum im Analysatorkreis. Hier herrscht beim Betrieb ein Druck von einigen 10^{-8} mbar. Auch dieser Druck wird durch je einen Pirani- und einen Penning-Sensor überwacht.

3.3.1.4 Ionenoptik und Analysatorkreis

Nach dem Passieren des Interfaces müssen die Ionen beschleunigt, der Strahl fokussiert, die Ionen nach ihrer Masse separiert und zum Detektor weitergeleitet werden.

Der Ionenstrahl gelangt, vom Skimmer Cone kommend, zunächst in ein Quadrupol-Linsensystem. Dieses ändert den Querschnitt des Ionenstrahls von kreisförmig zu ellipsoid. Der Strahl ist damit besser an den rechteckigen Quellenschlitz angepaßt, Intensitätsverluste werden somit verringert. Mit der Quadrupollinse läßt sich zusätzlich die Position des Strahls korrigieren. Zwei von Schrittmotoren angetriebene variable Schlitze (Sorce und Collector Slit) ermöglichen eine fast stufenlose Veränderung der Massenauflösung zwischen 400Res und 10000Res (siehe auch 3.3.3.1). Eine Reihe von elektrostatischen Linsen, teils vor dem Magneten, ansonsten zwischen Magnet und ESA angeordnet, fokussieren den Strahl und korrigieren Fehler der Strahlform bzw. -position.

Das verwendete Massenspektrometer besitzt eine sogenannte reverse Nier-Johnson-Geometrie. Das bedeutet, daß der Ionenstrahl erst das Magnetsektorfeld und danach den Elektrostatischen Analysator (ESA) passiert. Eine derartige Kombination wird als doppelfokussierend (nach Masse und Winkel) bezeichnet.

Die folgenden Formeln beschreiben den Zusammenhang zwischen Teilchenmasse m , Geschwindigkeit v , Elementarladung e , Beschleunigungsspannung U , magnetischer Flußdichte B , elektrischer Feldstärke E im ESA und den Flugbahnradien r_m und r_e :

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad [3.2]$$

$$Bev = \frac{mv^2}{r_m} \quad [3.3]$$

$$eE = \frac{mv^2}{r_e} \quad [3.4]$$

Aus [3.2] und [3.3] folgt:

$$r_m = \frac{1}{B} \sqrt{2 \frac{mU}{e}} \quad [3.5]$$

Aus [3.2] und [3.4] folgt:

$$r_e = 2 \frac{U}{E} \quad [3.6]$$

3.3.1.5 Ionennachweis

Der Nachweis der Ionen erfolgt wahlweise an einem Faraday-Cup oder einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Der Faraday-Cup ist direkt im Strahlengang positioniert. Durch Anlegen einer Spannung an die Deflector-Elektrode läßt sich der Ionenstrahl in den SEV ablenken.

Der Faraday-Cup dient der Messung hoher Ionenströme. Er besteht aus einem Metallbecher in dem die Ladung der auftreffenden positiven Ionen gesammelt wird. Der Becher ist über einen hochohmigen Widerstand mit der Masse verbunden. Die Spannung an diesem Widerstand wird als Maß für die im Becher aufgefangene Ladung verwendet, ist also proportional zum Ionenstrom.

Geringe Ionenströme werden mit dem SEV gemessen. Im PlasmaTrace 2 wird ein Channeltron-SEV verwendet. Dies ist ein SEV mit kontinuierlicher Dynode. Eine gebogene Röhre (1 mm im Durchmesser und 70 mm Länge) ist in ihrem Inneren mit dem Dynodenmaterial beschichtet. Dieses hat über die gesamte Länge einen Widerstand von 10^8 Ohm, an dem eine Hochspannung von 3000...4000 V anliegen. Treffen Ionen auf der Dynode auf, lösen sie eine Kaskade von Sekundärelektronen aus. Die dabei gesammelte Ladung fließt über einen Widerstand (50 Ohm) ab. Der Spannungspuls (typischerweise 50...100 mV für ca. 10 ns) wird registriert und gezählt. Die Totzeit des SEV, also die Dauer bis der Detektor nach dem Abklingen eines Pulses wieder ein eintreffendes Ion registrieren kann, beträgt 20...100 ns. Bis zu Signalen von ca. 10^6 cps arbeitet der SEV linear. Zum Schutz des SEV wird oberhalb von $3.8 \cdot 10^6$ cps die Spannung an der Deflector-Elektrode abgeschaltet und der Ionenstrom gelangt in den Faraday-Cup. Unterschreitet der Ionenstrom wieder 10^6 cps, so wird der SEV wieder zugeschaltet.

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen kam der SEV zum Einsatz.

3.3.2 Meßparameter und -ablauf

3.3.2.1 Meßparameter

Die Tabelle 3.4 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Meßparameter. Sie gelten für Messungen, bei denen der MCN6000 als Probeneinführungssystem eingesetzt wird.

Tab. 3.4: Meßparameter für die Radionuklidanalyse mit der PlasmaTrace 2.

Probendurchsatz	100 µl/min
Kühlgasfluß	14.15 l/min
Zerstäubergasfluß	1.0...1.2 l/min
Hilfsgasfluß	0.8...0.9 l/min
Sweepgasfluß	2.2...2.4 l/min
Sprühkammertemperatur	95 °C
Membrantemperatur	160 °C
Druck im Interface	2.5 mbar
Druck im Quadrupollinsensystem	$(1.2...3.5) \cdot 10^{-5}$ mbar
Druck im Analysator	$(6...8) \cdot 10^{-8}$ mbar
absorbierte HF-Leistung	1347 W
reflektierte HF-Leistung	6 W
Anzahl der Scans pro Messung	20 oder 50
Scan-Modus	Peak Jump
Scan-Bereich	Peak-Mitte \pm 0.05-0.1 amu
Anzahl der Meßpunkte pro Peak	6 oder 8
Integrationszeit pro Meßpunkt	²³¹ Pa: 1...4 s ²²⁹ Th: 0.1...4 s ²³⁰ Th: 1...4 s ²³² Th: 0.1...0.5 s ²³⁴ U: 1...4 s ²³⁵ U: 0.1...1 s ²³⁸ U: 0.1...0.5 s
Massenauflösung	400 Res (low res) 1500 Res (medium res)
Abundance Sensitivity (low mass side)	8.9*10 ⁻⁶ (low res) 1.1*10 ⁻⁶ (medium res)
Empfindlichkeit für eine 1 ppt ²²⁹ Th-Lösung	400 cps (low res) 100 cps (medium res)
Oxydbildungsrate	< 0.9 % (für Thorium) < 0.75 % (für Uran)
Anteil doppelt geladener Ionen	< 0.5 % (für Thorium) < 0.45 % (für Uran)

3.3.2.2 Ablauf der Messung

Der Messung geht ein gründliches Tuning von Torchposition, Gasflüssen und der die Ionenoptik bestimmenden Spannungen voraus. Dazu wird eine Meßlösung bekannter Konzentration (hier Uranerzstandard UREM11) verwendet. Dieser Standard wird auf seine Uran- und Thoriumisotopie hin gemessen. Dadurch läßt sich die korrekte Arbeitsweise des Gerätes überprüfen. Danach wird ein Blank gemessen (pure 5 %ige HCl mit HF-Spuren). Dadurch wird das gesamte System von den Resten der zuvor gemessenen Standardlösung hoher Konzentration gereinigt. Erst wenn die Untergrundsignale wieder auf akzeptable Werte (vgl. auch Tabelle 3.5) abgeklungen sind, wird mit der eigentlichen Messung begonnen. Zwischen den Proben wird immer wieder der Untergrund gemessen (Systemsäuberung und -kontrolle).

Da die Software keine echte Peak-Jump-Routine bietet, wird bei der Standardmessung der mittige Sitz der Massenpeaks kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Bei der Messung wird dann auf dem Plateau jeder Masse ein Bereich nahe der jeweiligen Peakmitte mit 6...8 Punkten gescannt. Dadurch läßt sich eine eventuelle Drift der Peaks später kontrollieren und sicherstellen, daß nur Daten in die Messung eingehen, die wirklich vom Plateau stammen.

Bei den Radionuklidmessungen wird nicht die Hochauflösung, welche dieses Massenspektrometer bietet, genutzt, sondern vielmehr die hohe Empfindlichkeit und Abundance Sensitivity (siehe auch 3.3.3). Für die reine Thoriumanalyse wird mit maximaler Empfindlichkeit also in geringster Massenauflösung (400Res) gemessen. Zur Protactiniummessung erwies sich die mittlere Massenauflösung (1500Res) als bester Kompromiß aus Empfindlichkeit und Abundance Sensitivity.

3.3.3 Vorbereitende Messungen

Mit Standards und an mit etablierten Methoden gemessenen Probenmaterial wurden eine Reihe von Voruntersuchungen absolviert, und Kenngrößen wie Abundance Sensitivity, Massenauflösung, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie die Reproduzierbarkeit bestimmt. Untergrund- und Blankwerte wurden ebenfalls regelmäßig gemessen.

3.3.3.1 Massenauflösung

Durch den Einsatz variabler Schlitze, kann die Massenauflösung am PlasmaTrace 2 im Bereich von 400Res bis 10000Res variiert werden. Die Massenauflösung ist so definiert, daß zwei Peaks gleicher Höhe als aufgelöst gelten, sofern das Tal zwischen ihnen höchstens 10 % der Peakhöhe beträgt.

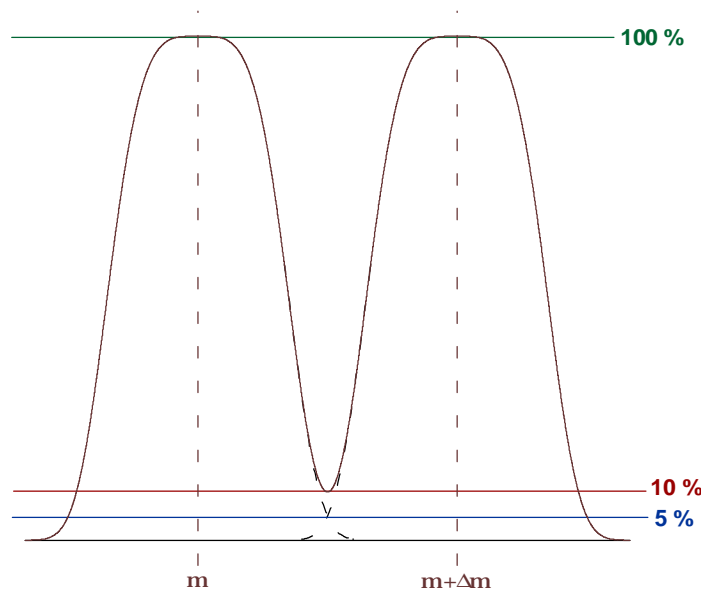


Abb. 3.5: Massenauflösung R.

Die Massenauflösung ist definiert als:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad [3.7]$$

Dabei ist m die Masse des ersten und Δm der Abstand zum zweiten der gleichhohen Peaks. Diese 10%-Tal-Definition entspricht der über die 5%-Linienbreite. Dabei wird die Breite eines einzelnen Peaks an der Stelle verwendet, an der die Intensität bis auf 5 % abgefallen ist.

Die in dieser Arbeit verwendeten Auflösungen (400Res und 1500Res) bedeuten also, daß man im hier untersuchten Massenbereich (229...238 amu) zwei Massen getrennt messen kann, welche sich um ca. 0.6 amu (400Res) bzw. 0.15 amu (1500Res) voneinander unterscheiden.

3.3.3.2 Abundance Sensitivity

Die Abundance Sensitivity quantifiziert den Beitrag, den ein Isotop hoher Konzentration, also hoher Signalintensität, zum Signal der benachbarten Massen liefert. Diese Größe ist angesichts der in natürlichen Proben vorkommenden $^{231}\text{Pa}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnisse kritisch für die Protactinium-Bestimmung.

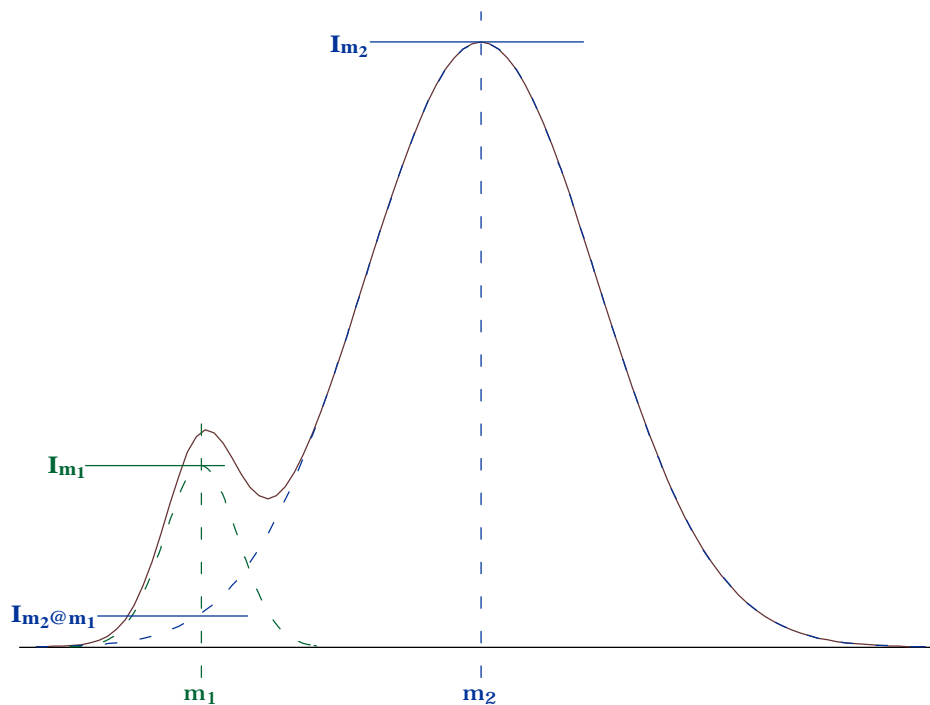


Abb. 3.6: Abundance Sensitivity.

Die Abundance Sensitivity ist definiert als:

$$A = \frac{I_{m2@m1}}{I_{m2}} \quad [3.8]$$

I_{m2} - Intensität auf Masse m_2

$I_{m2@m1}$ - Signal, das Ionen der Masse m_2 bei Masse m_1 erzeugen

Die Abundance Sensitivity für unterschiedliche Massenauflösungen wurde durch Messen des Signals auf den Massen 237 und 238 am Uranerzstandard UREM11 bestimmt. Von den Meßwerten wurde jeweils noch der Untergrund abgezogen. Die Abundance Sensitivity wurde für die niedrige Auflösung (400Res) zu $8.9 \cdot 10^{-6}$, für die mittlere Auflösung (1500Res) zu $1.1 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Das bedeutet, daß beispielsweise ein ^{232}Th -Signal von 10^6 cps zum ^{231}Pa -Signal mit 1.1 cps (bei 1500Res) bzw. 8.9 cps (bei 400Res) beiträgt.

3.3.3.3 Untergrund- und Blankmessungen

Untergrund- und Blankmessungen erfolgten routinemäßig für alle relevanten Massenbereiche. Tabelle 3.5 enthält die Werte der Untergrundbestimmung für die beiden verwendeten Massenauflösungen (400Res bzw. 1500Res).

Tab. 3.5: Untergrundsignale im Massenbereich 229...238 amu für die HR-ICP-MS-Messung in zwei verschiedenen Auflösungen (400Res und 1500Res).

<i>amu</i>	<i>Untergrund für 400Res</i>	<i>Untergrund für 1500Res</i>
229	0.2...0.6 cps	0.02...0.1 cps
230	0.07...0.15 cps	0.02...0.04 cps
231	1.5...2.0 cps	0.3...0.4 cps
232	3...8 cps	0.5...0.8 cps
234	0.1...0.2 cps	0.008...0.015 cps
235	1...2 cps	0.05 cps
237	0.05...0.08 cps	0.008 cps
238	20...30 cps	3...5 cps

Dieser Untergrund setzt sich aus Detektor-Dunkelrauschen, Streuionensignal und Blank der Waschlösung (5 %ige HCl mit HF-Spuren) zusammen. Interessant ist die Tatsache, daß sich beim Übergang von der niedrigen (400Res) zur mittleren Auflösung (1500Res) die Empfindlichkeit um ca. 75 %, der Untergrund zumeist aber sogar um 80...90 % verringert. Dies liegt wahrscheinlich an der stärkeren Unterdrückung an Streuionen. Für die Protactiniummessung ermöglicht deshalb die 1500Res-Auflösung nicht nur eine um fast eine Größenordnung höhere Abundance Sensitivity, sondern auch ein verbessertes Verhältnis von Meß- und Untergrundsignal. Vermutlich bewirken Memory-Effekte den relativ hohen ²³¹Pa-Untergrund. All das zeigt, daß der Wahl der Massenauflösung eine hohe Bedeutung zukommt. Sie stellt stets einen Kompromiß aus höchstmöglicher Empfindlichkeit und erforderlicher Abundance Sensitivity dar. Für die verwendete ²²⁹Th-Spike-Lösung sowie die beiden Aufbereitungsverfahren (Aufschluß fester Proben bzw. Fällung und Säulenchromatografie bei Wasserproben) wurden die Blank-Werte bestimmt. Tabelle 3.6 enthält die Resultate dieser Untersuchung.

Tab. 3.6: Blankwerte der untersuchten Isotope. Die Blanks der Aufbereitungsprozeduren für Wasserproben bzw. feste Proben (UREM11, Basalte, Sedimente) enthalten jeweils auch den Spike-Blank pro 0.1 ml ²²⁹Th-Spike.

<i>Isotop</i>	<i>Spike-Blank pro 0.1 ml ²²⁹Th-Spike</i>	<i>Blank bei Wasserproben</i>	<i>Blank bei festen Proben</i>
²³⁰ Th	0.69 ± 0.08 fg	1.55 ± 0.26 fg	6.98 ± 2.49 fg
²³² Th	42.0 ± 2.4 fg	2.2 ± 1.5 pg	53.0 ± 17.1 pg
²³¹ Pa	0.24 ± 0.06 fg		21.2 ± 7.8 fg
²³⁴ U	<0.1 fg		14.1 ± 5.2 fg
²³⁵ U	0.57 ± 0.23 fg		90.1 ± 11.4 fg
²³⁸ U	73.9 ± 5.5 fg		117 ± 26.8 pg

Vergleicht man die mit der HR-ICP-MS bestimmten Blankwerte für Wasserproben mit den per TIMS gemessenen (vgl. Tabelle 3.2), so fällt auf, daß die Aufbereitungsprozedur für die ICP-Messung einen deutlich geringeren Blank erzeugt. Das ist insofern auch naheliegend, da hier Aufbereitungsschritte eingespart werden konnten und auch insgesamt weniger Chemikalien benutzt wurden.

3.3.3.4 Vergleichsmessungen

Um das lineare Meßverhalten des Gerätes zu überprüfen wurde der bei anderen Messungen verwendete ^{229}Th -Spike (Konzentration: $102.94 \pm 0.20 \text{ pg/g}$) stufenweise verdünnt und gegen einen mit TIMS-Messungen kalibrierten ^{231}Pa -Standard (aus Pechblende im Heidelberger Labor hergestellt) gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

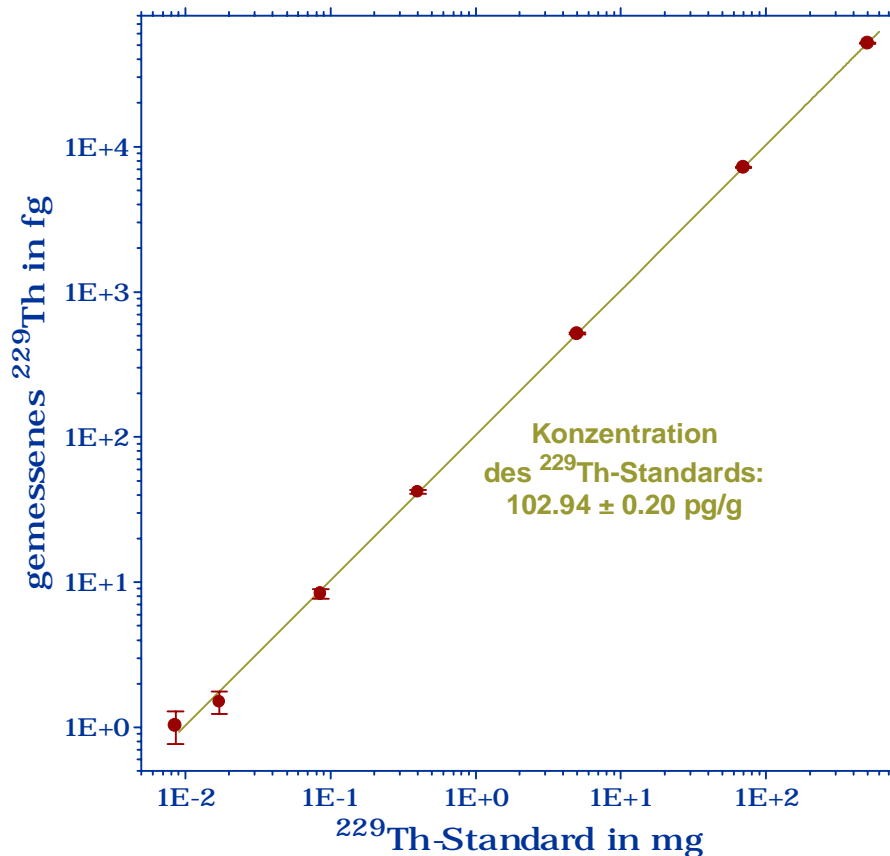


Abb. 3.7: Verdünnungsmeßreihe des ^{229}Th -Standards.

Die Messungen zeigten, daß ein lineares Meßverhalten bis zu Probenmengen von 1 fg gewährleistet ist. Die kleinste verwendete Probenmenge betrug dabei $0.9 \text{ fg } ^{229}\text{Th}$ in 1 ml Lösung, also ca. 0.9 ppq^1 . Diese Probe wurde mit einer Unsicherheit von ca. 25 % (2σ) gemessen. Im Signal von ca. 0.6 cps waren dabei ca. 0.2 cps Untergrund enthalten, der Meßwert dementsprechend korrigiert.

¹⁾ ppq: parts per quadrillion, ein Teil auf 10^{15}

Aus den Werten für Untergrund und Meßunsicherheit dieser kleinsten Probe der Verdünnungsmeßreihe wurde für die Nachweisgrenze von ^{229}Th ein Wert von ca. 0.2 fg und für die Bestimmungsgrenze ein Wert von 0.6 fg ermittelt. Die Nachweisgrenze ist dabei als 3σ , die Bestimmungsgrenze als 10σ über dem Untergrundsignal definiert.

Da das Untergrundsignal als kritische Größe in diese Bestimmung eingeht, und dieser Wert für ^{230}Th signifikant unter dem für ^{229}Th liegt, können die obigen Werte auch als Obergrenze für ^{230}Th -Messungen betrachtet werden. Diese Resultate zeigen, daß in Hinsicht auf die Empfindlichkeit, die Messung mit der HR-ICP-MS mit denen am TIMS durchgeführten vergleichbar sind.

Der bereits erwähnt ^{231}Pa -Pechblende-Standard wurde regelmäßig gegen den ^{229}Th -Spike gemessen. Die Abbildung 3.8 enthält das Ergebnis dieser Untersuchung.

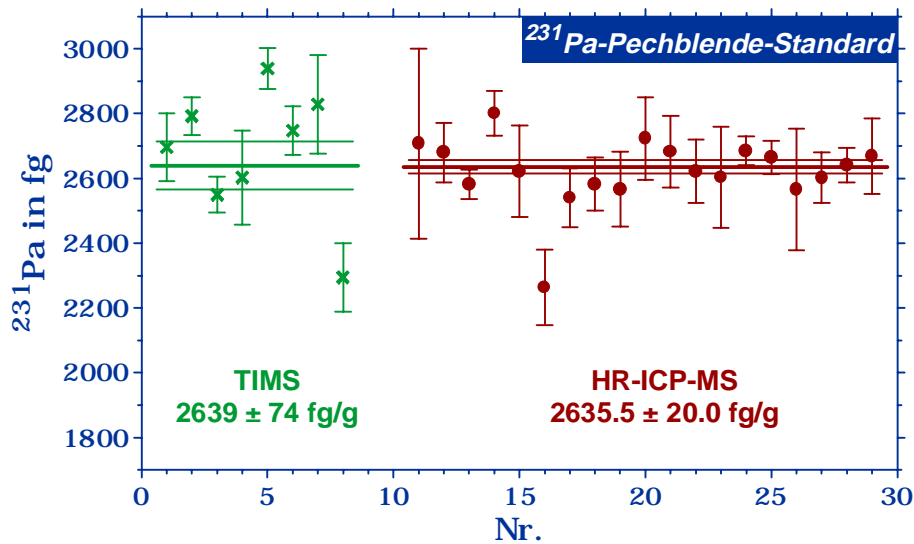


Abb. 3.8: Vergleichsmessungen des ^{231}Pa -Pechblende-Standards,

TIMS-Messung: ^{231}Pa gegen ^{233}Pa

HR-ICP-MS-Messung: ^{231}Pa gegen ^{229}Th .

Die Einzelmessungen sind jeweils mit 2σ -Fehlern angegeben. Die Mittelwerte beider Meßreihen wurden fehlergewichtet ermittelt, der Fehler entspricht der einfachen Standardabweichung vom Mittelwert.

Beide Meßmethoden zeigen eine hohe Übereinstimmung. Dies gilt sowohl für die Mittelwerte als auch für die Streuung und Unsicherheit der Einzelmessungen. Zu beachten ist hierbei die Verwendung unterschiedlicher Isotope zur internen Standardisierung. Während bei der TIMS-Messung ein ^{233}Pa -Spike verwendet wurde, konnte bei der HR-ICP-MS der ^{229}Th -Spike eingesetzt werden. Es zeigte sich, daß im Falle der HR-ICP-MS keine meßbare Fraktionierung zwischen den beiden Elementen Thorium und Protactinium auftritt. Dies ist durch die vollständige Ionisation beider Elemente im Argon-Plasma begründet (vgl. auch 3.3.1.2). Die im Zusammenhang mit dem ^{233}Pa -Spike bei TIMS-Messungen auftretenden Probleme (kurze Halbwertszeit von nur 27 d, dadurch hohe spezifische Aktivität und das damit verbundene Problem der Erhöhung des Detektor-Untergrundsignals) lassen sich demnach beim HR-ICP-MS vermeiden.

Am Uranerzstandard UREM11 wurde die Präzision der HR-ICP-MS-Analyse überprüft. Dieser Standard besitzt das natürliche $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis und die Zerfallsprodukte der ^{238}U - und ^{235}U -Zerfallsreihen stehen jeweils im radioaktiven Gleichgewicht.

Tab. 3.7: Vergleich der aus dem radioaktiven Gleichgewicht erwarteten mit den mit HR-ICP-MS ermittelten Isotopenverhältnisse des Uranerzstandards UREM11 (mit 2σ -Fehlern).

<i>Isotopen-Verhältnis</i>	<i>erwarteter Wert</i>	<i>Meßwert</i>
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$7.254 \cdot 10^{-2}$	$(7.251 \pm 0.055) \cdot 10^{-2}$
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$5.493 \cdot 10^{-5}$	$(5.411 \pm 0.189) \cdot 10^{-5}$
$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$1.691 \cdot 10^{-5}$	$(1.610 \pm 0.086) \cdot 10^{-5}$
$^{231}\text{Pa}/^{238}\text{U}$	$3.35 \cdot 10^{-7}$	$(3.28 \pm 1.05) \cdot 10^{-7}$
$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$		$(9.440 \pm 0.049) \cdot 10^{-5}$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten die zertifizierten Werte reproduziert werden. Die externe Reproduzierbarkeit lag im Falle des $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisses bei 0.76 % (2σ). Dies entspricht praktisch dem von Bollhöfer (1996) angegebene Wert von 0.35 % (1σ) für die TIMS-Messung eines Uranstandards (NBL960). Auch hier zeigt sich also die Konkurrenzfähigkeit dieser neuen Methode.

Als eine erste interessante Anwendung wurden zwei Basalte, für die TIMS-Referenzwerte vorlagen, gemessen.

Tab. 3.8: Vergleich der TIMS-Referenzwerte zweier Basalt-Standards mit den Ergebnissen der HR-ICP-MS-Messung (2σ -Fehler). Referenzwerte von Goldstein et al. (1992), Williams et al. (1992) Cohen & O’Nions (1993), Reid & Ramos (1996) und Pickett & Murrell (1997).

<i>Standard</i>	<i>$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (Aktivitäten)</i>	<i>Th in ppm</i>
TML	1.078 ± 0.020	29.46
TML	1.084 ± 0.005	29.53
TML	1.070 ± 0.004	29.77
	1.078 ± 0.004	29.70
	1.070 ± 0.004	29.95
TML	1.082 ± 0.008	
TML	1.093 ± 0.005	
TML	1.070 ± 0.009	
TML	1.081 ± 0.005	
TML	1.073 ± 0.004	30.37
	1.075 ± 0.003	30.24
	1.081 ± 0.005	29.89
	1.080 ± 0.004	29.78
	1.080 ± 0.003	29.88
	1.073 ± 0.004	29.96

TML (Durchschnitt)	1.078 ± 0.013	
TML (diese Arbeit)	1.082 ± 0.033	29.12 ± 0.47
JB1	0.551 ± 0.012	9.2
JB1 (diese Arbeit)	0.578 ± 0.044	9.24 ± 0.30

Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde Übereinstimmung mit den Referenzwerten sowohl in den Thoriumisotopenverhältnissen als auch den Thoriumgehalten gefunden. Berücksichtigt man, daß im Rahmen dieser Testmessungen jeweils nur eine (JB1) bzw. zwei (TML) Einzelmessungen durchgeführt wurden, so läßt sich das eigentliche Potential dieser Anwendung ahnen. Die für den TML-Basalt erreichten 3 % (2σ) Genauigkeit lassen sich durch Mehrfachmessungen noch erheblich steigern. Ein mit dem Durchschnittswert der TIMS-Messungen vergleichbares Resultat erscheint realistisch.

Ein großer Vorteil der HR-ICP-MS gegenüber der TIMS ist die Tatsache, daß ein Großteil der chemischen Aufbereitung der Proben entfallen kann. Auf Säulenchromatografie kann völlig verzichtet werden. Die Proben müssen lediglich mit dem internen Standard versetzt und aufgeschlossen werden. Das reduziert den analytischen Aufwand und vermeidet Aufbereitungsverluste, die Probe ist zu 100 % in der Meßlösung enthalten.

Eine weiter Untersuchung veranschaulicht die Möglichkeiten der HR-ICP-MS im Vergleich mit der TIMS. Dazu wurden Wasserproben einer Probenserie, für die ein publizierter TIMS-Datensatz (Vogler et al. 1998) vorlag, aufbereitet und gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.9 dargestellt.

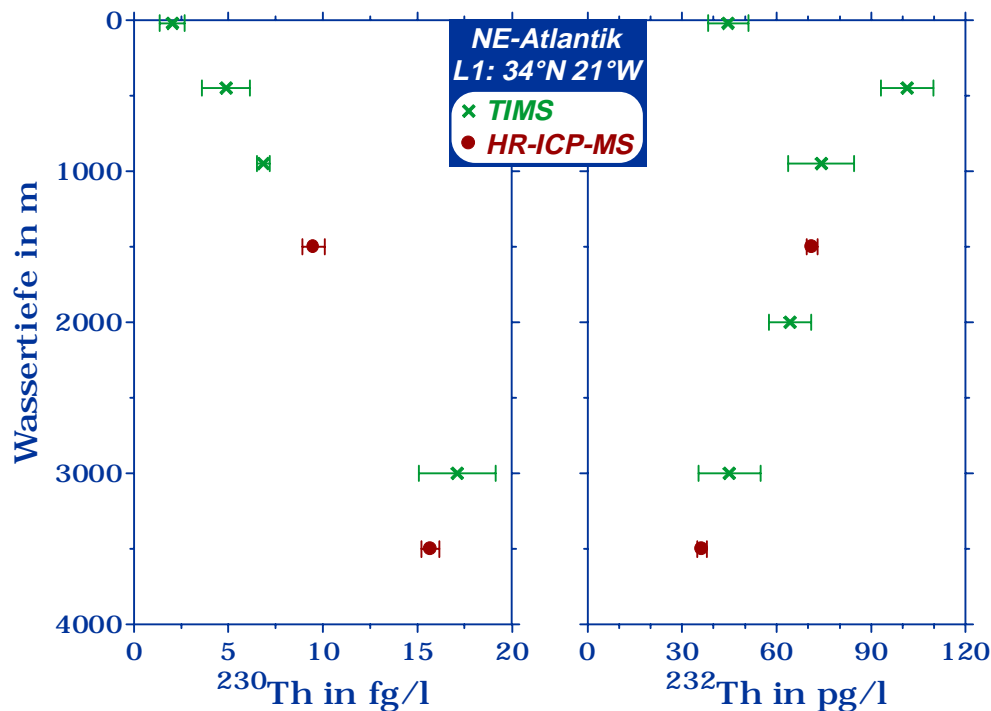


Abb. 3.9: Vergleich der mit HR-ICP-MS gemessenen Wasserproben (1 Liter Probenmenge) mit den von Vogler et al. (1998) mittels TIMS (an je 10 Litern) gemessenen Profilen aus dem NE-Atlantik.

Die HR-ICP-MS-Daten fügen sich sehr gut in die TIMS-Profile ein. Zu beachten ist dabei, daß für die TIMS-Messungen jeweils 10 l, für die HR-ICP-MS dagegen nur 1 l Meerwasser pro Probe aufbereitet wurde. Trotzdem besitzen die HR-ICP-MS-Daten zumeist sogar eine geringere Unsicherheit. Die Probe aus 1500 m Wassertiefe enthielt dabei insgesamt ca. 10 fg, die aus 3500m ca. 15 fg ^{230}Th . Diese extrem geringen Mengen konnten mit einer Meßgenauigkeit von 6 % (2σ) bzw. 3 % (2σ) bestimmt werden.

Vergleicht man abschließend noch die Meßzeit pro Probe, ca. 15 min bei der HR-ICP-MS und ca. 3...4 h bei der TIMS, so wird ein weiterer Vorzug der HR-ICP-MS-Analytik deutlich.

Eine zusammenfassende Bewertung der neuen Methode im Vergleich zur TIMS, sowie ein Ausblick enthält der folgende Abschnitt.

3.3.4 Bewertung und Ausblick

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren lassen sich mit Hilfe der HR-ICP-MS die Isotope der Elemente Protactinium, Thorium und Uran in geologischen Proben ganz unterschiedlicher Matrix mit hoher Empfindlichkeit und Präzision bestimmen. Gegenüber der etablierten Meßmethode per TIMS bietet dieses Verfahren eine Reihe von Vorteilen, wie beispielsweise:

a) die erheblich vereinfachte Probenaufbereitung

Auf eine säulenchromatografische Trennung der Radionuklide von der Probenmatrix kann im Falle fester Proben völlig verzichtet werden. Die Aufbereitung reduziert sich auf den Probenaufschluß. Für Wasserproben ist die Aufbereitung verkürzt.

b) die Verkürzung der Meßzeit

Die Meßzeit für eine Thoriumprobe verkürzt sich auf ca. 15 min. Bei der TIMS werden dagegen ca. 3...4 h benötigt.

c) der sehr einfache und effiziente Umgang mit der Probe

Die Messung läßt sich jederzeit unterbrechen, um beispielsweise die Probenlösung zu verdünnen oder zu konzentrieren. Proben lassen sich vollständig messen, was mit der TIMS selten passiert.

d) die einfachere interne Standardisierung

Da bislang keine nachweisbare Fraktionierung zwischen Uran, Thorium und Protactinium gefunden wurde (die drei Elemente werden ja praktisch zu 100 % im Plasma ionisiert), lassen sich ihre Isotope alle gegen ^{229}Th als internen Standard messen. Insbesondere für Protactinium ist das ein deutlicher Vorteil gegenüber der TIMS, bei der ein ^{233}Pa -Spike eingesetzt wird.

Der Vorteil der fehlenden Fraktionierung ist andererseits aber auch eines der Hauptprobleme. So ist bei der Protactinium-Messung das gleichzeitig vorhandene hohe ^{232}Th -Signal kritisch. Der Abundance Sensitivity kommt eine höhere Bedeutung zu als bei der TIMS, da dort die Elemente ja bei unterschiedlichen Temperaturen vom Filament abdampfen, also eine starke thermische Fraktionierung auftritt.

Abschließend läßt sich sagen, daß diese Meßmethode für eine ganze Reihe von geologischen Fragestellungen anwendbar ist. Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß die HR-ICP-MS gegenüber der TIMS eine Reihe von Vorteilen besitzt, womit sie künftig eine sinnvolle Ergänzung (teilweise auch einen Ersatz) zu letzterer im Bereich der Radionuklid-Analyse darstellen sollte, nicht zuletzt weil sie einfacher, schneller und billiger ist. Hinsichtlich der Empfindlichkeit und Präzision werden mit der HR-ICP-MS Werte erreicht, die im Bereich der TIMS liegen. Angesichts der zunehmenden Verbreitung der ICP-MS läßt sich hoffen, daß künftig sehr viel schneller als bisher große Radionuklid-Datensätze erzeugt werden. Interessante Anwendungen verspricht künftig auch die geplante Erweiterung auf die Isotopiebestimmung anderer Elemente (z. B. Strontium oder Neodym).

4 Probenlokationen und Probennahme

4.1 Probenlokationen

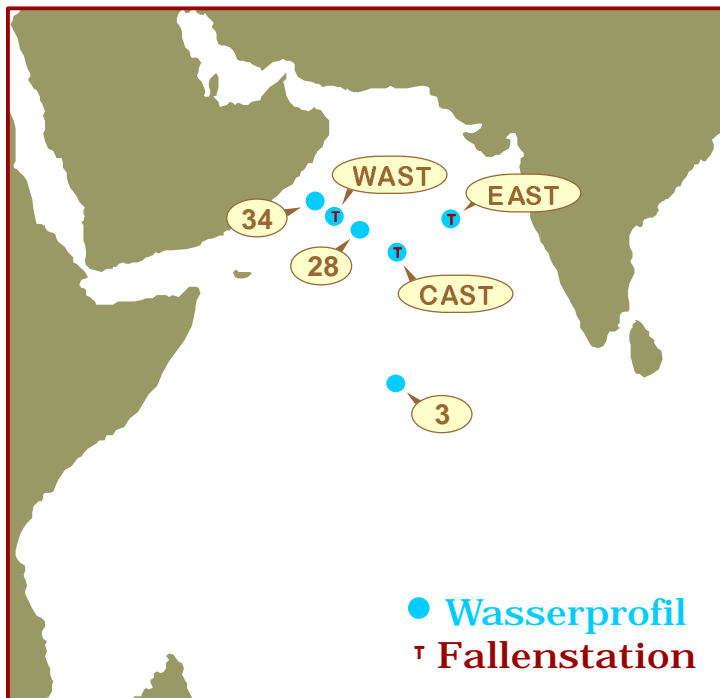


Abb. 4.1: Lokationen im Arabischen Meer, von denen Proben zur Radionuklidbestimmung verwendet wurden.

Die Felduntersuchungen wurden in den Jahren 1997 und 1998 während dreier Ausfahrten mit dem Forschungsschiff SONNE (SO117 - März 97, SO120 - Juli 97 und SO129 - Januar 98) durchgeführt. Die Stationsverteilung orientierte sich dabei an der Lage der Langzeitverankerungen WAST, CAST und EAST, von denen ebenfalls Probenmaterial untersucht wurde. Diese Stationswahl begründet sich durch eine der Zielsetzungen dieses JGOFS-Teilprojektes, welches in der Fangeffizienzabschätzung für diese Sinkstofffallen bestand. Andererseits war durch diese Auswahl eine Untersuchung der Radionuklidverteilung im Arabischen Meer hinsichtlich des erwarteten Boundary Scavenging Effektes möglich.

Tabelle 4.1 faßt die Stationen zusammen, an denen mit Wasserschöpfern Proben zur Radionuklidbestimmung genommen wurden.

Tab. 4.1: Lokationen im Arabischen Meer, an denen Wasserproben zur Radionuklidbestimmung genommen wurden, sowie die an ihnen jeweils untersuchten Isotope.

<i>Ausfahrt</i>	<i>Lokation</i>	<i>untersuchte Isotope</i>
SO117 - März 1997	Stat. 3 (5°59'N 64°59'E, 4280 m)	²³¹ Pa, ²²⁸ Th, ²³⁰ Th, ²³² Th, ²³⁴ Th
	CAST (14°35'N 64°50'E, 3910 m)	²³¹ Pa, ²²⁸ Th, ²³⁰ Th, ²³² Th, ²³⁴ Th
	EAST (15°45'N 68°42'E, 3750 m)	²³¹ Pa, ²²⁸ Th, ²³⁰ Th, ²³² Th, ²³⁴ Th
	WAST (16°17'N 60°19'E, 4030 m)	²³¹ Pa, ²²⁸ Th, ²³⁰ Th, ²³² Th, ²³⁴ Th
SO120 - Juli 1997	Stat. 28 (15°59'N 62°00'E, 3950 m)	²³¹ Pa, ²³⁰ Th, ²³² Th
	Stat. 31/WAST (16°48'N 60°30'E, 3997 m)	²³¹ Pa, ²³⁰ Th, ²³² Th
	Stat. 34 (17°32'N 59°07'E, 3652 m)	²³¹ Pa, ²³⁰ Th, ²³² Th
SO129 - Jan. 1998	WAST (16°13'N 60°17'E, 4045 m)	²³⁰ Th, ²³² Th

Während der SO117-Expedition kamen zusätzlich in-situ-Pumpen zum Einsatz. Die so gewonnen partikulären Proben wurden auf ihre ²³¹Pa-, ²³⁰Th-, ²³²Th- und ²³⁴Th-Konzentrationen untersucht. Die Untersuchung von suspendiertem partikulären Material ist für eine Modellierung der Transportprozesse für Radionuklide im Wasser und die Verbindung zum Partikelkreislauf von Bedeutung.

In Tabelle 4.2 sind die Proben von Sinkstoffallen zusammengestellt, die jeweils auf ihre ²²⁸Th-, ²³⁰Th_{xs}-, ²³²Th- und ²³¹Pa_{xs}-Flüsse hin untersucht wurden.

Tab. 4.2: Auflistung der Sinkstoffallen, von denen Material für die Radionuklidmessung zur Verfügung stand.

<i>Sinkstoffalle</i>	<i>Fangintervall</i>
WAST 8 - 3000 m	16.01.-25.10.1992
WAST 11 - 3000 m	15.01.-24.09.1995
WAST 13 - 500 m	01.06.1997-08.02.1998
WAST 13 - 3000 m	01.06.1997-08.02.1998
CAST 12 - 3000 m	09.12.1995-12.05.1997
EAST 13 - 2900 m	01.06.1997-08.02.1998

Außerdem stand ein großer Probensatz an Oberflächensedimenten zur Verfügung (siehe Anhang). An diesen Proben wurden jeweils die ²³⁰Th-, ²³²Th- und ²³¹Pa-Konzentrationen bestimmt.

4.2 Probennahme

Wasserproben wurden mit an der CTD-Rosette befestigten Niskin-Wasserschöpfern genommen. Für Thorium-Proben wurden dabei jeweils 10 Liter, für Protactinium-Proben je 20 Liter Meerwasser gesammelt. Die Proben wurden in zuvor gereinigte Kanister gefüllt und angesäuert (mit konzentrierter HNO₃ auf einen pH-Wert von 2 oder niedriger), um die Radionuklide in Lösung zu halten. Die ²³¹Pa-, ²³⁰Th- und ²³²Th-Konzentrationen wurden mittels Thermionenmassenspektrometrie in Heidelberg bestimmt. ²²⁸Th-Proben wurden alphaspektrometrisch am Institut für Geowissenschaften in Kiel (Dr. J. Scholten), ²³⁴Th-Proben mit einem Betazähler am Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven (Dr. M. Rutgers vd Loeff) gemessen.

Partikuläre Proben wurden während der SO117-Ausfahrt in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. Balzer (Universität Bremen) durch in-situ-Filtration gewonnen. Dabei werden unter Wasser große Wassermengen (einige 100 Liter) über Filter gepumpt. Das so gesammelte suspendierte partikuläre Material wird mit den Filtern zusammen aufgeschlossen und massenspektrometrisch auf ²³¹Pa, ²³⁰Th und ²³²Th gemessen (TIMS, Heidelberg). Der ²³⁴Th-Nachweis erfolgte wiederum durch Betazählung am AWI Bremerhaven.

Sedimentfallenmaterial wurde vom Institut für Biogeochemie des Meeres der Universität Hamburg (AG Prof. Ittekkot) zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich in der Regel um 1/16-Splits der ursprünglichen Probenmenge. Die eingesetzten konischen Sinkstofffallen sind 1.9 m tief und haben einen Öffnungsquerschnitt von 0.5 m². Sie sind mit 21 Probenfläschchen bestückt, die jeweils für einen vorgewählten Zeitraum (hier 12 bis 26 Tage) Sinkstoffe sammeln. Die Fallen werden jährlich ausgesetzt und wieder geborgen. Um nachträgliche Veränderungen im Probenmaterial durch biologische Aktivitäten zu verhindern, wurden die Probenflaschen mit Natriumazid bzw. Quecksilberchlorid vergiftet. Diese Stoffe beeinflussen die Radionuklidmessung nicht. Die Radionuklide wurden nach dem Aufschluß des Probenmaterials alphaspektrometrisch am IfG Kiel gemessen. An einem Probensatz (WAST-13, 1997, 500 m) wurden erstmals mit HR-ICP-MS am IfG Kiel die ²³⁰Th- und ²³²Th-Konzentrationen bestimmt. Die zugehörigen ²³¹Pa-Konzentrationen wurde am TIMS in Heidelberg gemessen.

5 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt sind die im Rahmen dieser Untersuchung an Wasserproben, Sinkstofffallenmaterial und Sedimenten des Arabischen Meeres gemessenen Radionuklidkonzentrationen zusammengestellt.

Alle massenspektrometrisch bestimmten Daten wurden mit 2σ -Fehlern angegeben. Die radiometrisch ermittelten Werte sind jeweils mit 1σ -Fehlern aufgeführt. Alle angegebenen Fehler wurden über das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt und berücksichtigen jeweils Blank-Korrektur- (bzw. Untergrundkorrektur-), Einwaage-, Spike-Kalibrations-Fehler sowie die statistische Meßunsicherheit.

5.1 Wasserproben

Die drei Ausfahrten mit dem FS SONNE (SO117, SO120 und SO129) bei denen die Wassersäule zur Radionuklidbestimmung an sechs Lokationen im Arabischen Meer beprobt wurde, lagen zeitlich in jeweils unterschiedlichen Phasen des Monsuns. Die im März 1997 durchgeführte Fahrt SO117 fiel in die Zeit des Intermonsuns, die Juli-Fahrt SO120 in den SW-Monsun und die Expedition SO129 vom Januar 1998 in den NE-Monsun. Somit lagen also für alle drei wesentlichen Monsunabschnitte Proben vor.

5.1.1 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im Arabischen Meer

5.1.1.1 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im Intermonsun (SO117, März 1997)

Bei dieser Ausfahrt wurden zusätzlich zu den Wasserproben auch partikuläre Proben durch in-situ-Filtration gewonnen und mit TIMS gemessen (siehe auch 4.2).

Die Gesamtkonzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ zeigen an den vier beprobten Lokationen im wesentlichen den von anderen Untersuchungen bekannten und mit reversiblen Scavenging erklärbaren linearen Anstieg mit zunehmender Wassertiefe. Auch die im Tiefenwasser (3000 m) erreichten Maximalkonzentrationen von 0.6...1.2 dpm/m³ entsprechen Werten, wie sie in anderen Regionen beobachtet wurden (offener Pazifik: 1.2...1.5 dpm/m³ (Nozaki & Nakanishi 1985), Nord-Atlantik: 0.4...0.8 dpm/m³ (Morane et al. 1997, Vogler et al. 1998) und Südatlantik: 0.6...1.8 dpm/m³ (Rutgers vd Loeff & Berger 1993)).

Auch das Verhältnis von partikulärer und gesamter $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentration liegt mit Werten von 0.05...0.2 im von obigen Autoren beschriebenen Bereich.

Die Station CAST im zentralen Arabischen Meer weist den höchsten Konzentrationsanstieg auf. Von 0.06 dpm/m³ in 100 m Wassertiefe steigt der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Gehalt linear auf 1.17 dpm/m³ in 3000 m an. In 3500 m geht er wieder auf 0.79 dpm/m³ zurück. Dies dürfte vom verstärkten Scavenging infolge höherer Partikelkonzentrationen in der bodennahe Nepheloidschicht herrühren.

An der Station 3 im offenen Arabischen Meer steigt die $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentration von 0.18 dpm/m^3 bei 500 m linear auf 0.82 dpm/m^3 bei 3000 m. Mit 0.78 dpm/m^3 in 3500 m bleibt sie dann praktisch konstant.

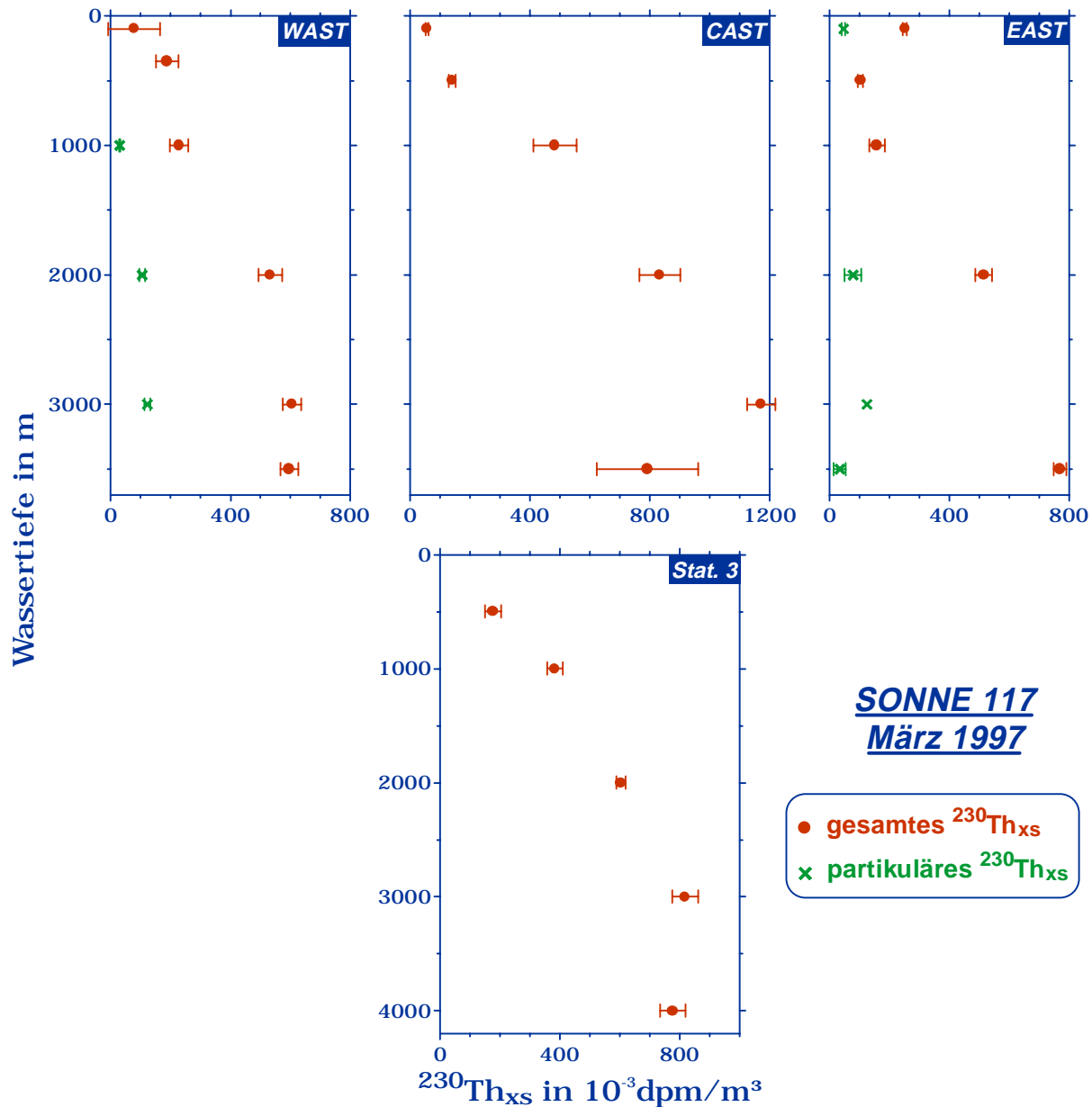


Abb. 5.1: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen (gesamt und partikulär) von Proben, die während der Intermonsunausfahrt SO117 gesammelt wurden.

Den geringsten Konzentrationsanstieg findet man an der Lokation WAST in der westlichen Arabischen See. Von 0.08 dpm/m^3 in 100 m steigt sie nur auf 0.61 dpm/m^3 in 3000 m an. Höhere Partikelfüße führen hier zum verstärkten Scavenging von Thorium aus der Wassersäule (siehe 6.1). Dies spiegelt sich auch in den relativ hohen partikulären Konzentrationen von 0.11 dpm/m^3 in 2000 m bzw. 0.12 dpm/m^3 in 3000 m wider.

Ähnliches läßt sich auch an EAST beobachten. Hier werden allerdings etwas höhere Konzentrationen im Tiefenwasser (0.77 dpm/m^3 in 3500 m Tiefe) erreicht. Auffällig ist die

hohe Konzentration von 0.25 dpm/m^3 in 100 m. Wenn es sich dabei nicht um ein Meßartefakt handelt, müßte die Hydrografie oder verstärkte oberflächennahe Remineralisation hierfür verantwortlich sein. Dafür spricht auch, daß an dieser Lokation auch $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ (vgl. 5.1.2.1) ein Konzentrationsmaximum in 100 m Tiefe aufweist.

5.1.1.2 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im SW-Monsun (SO120, Juli 1997)

Auch bei den Wasserprofilen dieser Ausfahrt zeigt sich im wesentlichen wieder die lineare Konzentrationszunahme mit steigender Wassertiefe. Wie schon bei den Daten der vorangegangenen Fahrt läßt sich eine Verringerung der im Tiefenwasser erreichten Maximalkonzentration mit abnehmender Entfernung zum westlichen Schelf des Arabischen Meeres beobachten. Vergleicht man die Konzentration in 3000 m Wassertiefe so gehen diese von 0.98 dpm/m^3 (Stat. 28) über 0.68 dpm/m^3 (Stat. 31) auf 0.34 dpm/m^3 (Stat. 34) zurück. Dies dürfte mit dem zur Küste hin ansteigenden Partikelfluß gut zu erklären sein. Detaillierter wird hierauf in der Diskussion (6.1 und 6.3) eingegangen.

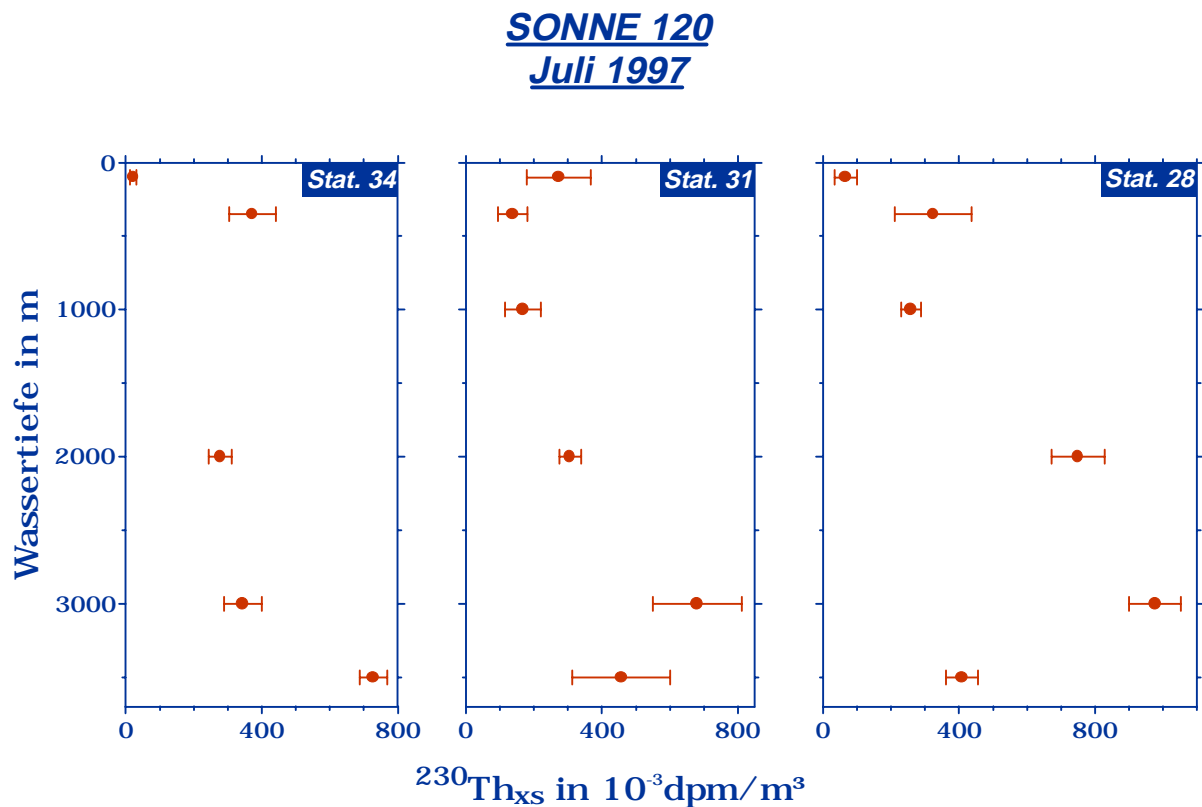


Abb. 5.2: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen von Wasserproben der während des SW-Monsuns durchgeführten Ausfahrt SO120.

Station 31 ist identisch mit der Fallenlokation WAST, die schon bei SO117 beprobt wurde. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Werte im Tiefenwasser für beide Monsunphasen überein. Der Bereich von 350...2000 m ist jedoch im SW-Monsun gegenüber der Intermonsunphase an $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ angereichert. Angesichts der während des SW-Monsuns erhöhten Produktivität im Oberflächenwasser und der damit verbundenen höheren Partikelflüsse könnte diese Beobachtung mit verstärkten Scavenging erklärbar sein.

5.1.1.3 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im NE-Monsun (SO129, Januar 1998)

Während des NE-Monsuns wurde die Fallenstation WAST ein weiteres Mal angefahren und die $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentration an den gewonnenen Wasserproben gemessen. Wiederum zeigt sich eine stärkere Verarmung der Wassersäule im Bereich 500...2500 m während des NE-Monsuns gegenüber der Intermonsunphase. Diese Verarmung ist jedoch geringer als während des SW-Monsuns. Diese Tatsache stimmt gut mit der Beobachtung überein, daß der Partikelfluß während des NE-Monsuns weniger stark ansteigt als zu Zeiten des SW-Monsuns.

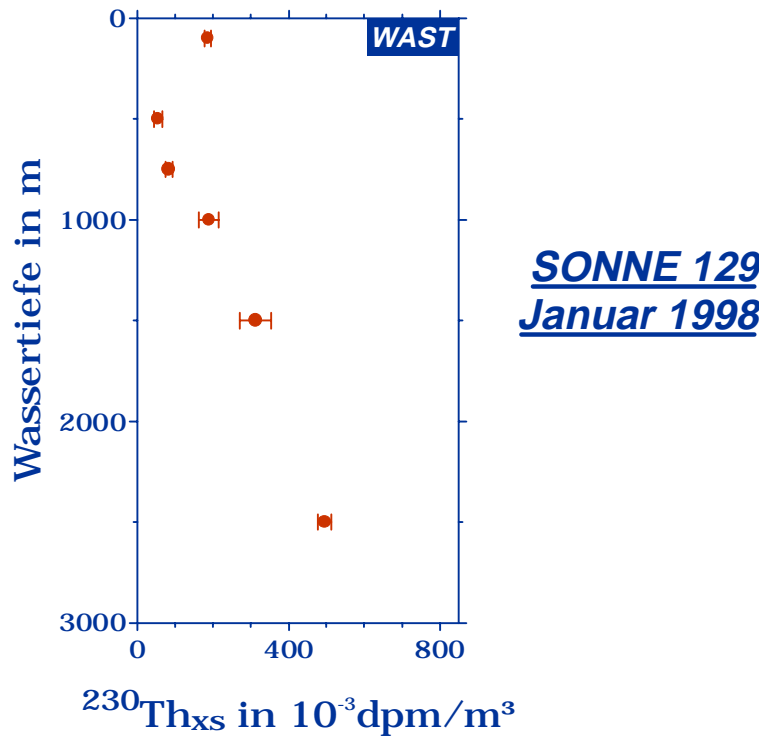


Abb. 5.3: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen in der Wassersäule an der Fallenstation WAST während des NE-Monsuns.

Auffällig ist die hohe Konzentration von $0.19\text{ dpm}/\text{m}^3$ im oberflächennahen Bereich. Derartiges wurde auch an den Proben der vorherigen SO120-Expedition gefunden.

5.1.2 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im Arabischen Meer

5.1.2.1 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im Intermonsun (SO117, März 1997)

Die während der Intermonsunausfahrt SO117 an vier Lokationen genommenen Proben wurden auf $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ gemessen. Zusätzlich zur Gesamtkonzentration wurde an WAST auch die Konzentration an durch in-situ-Filtration gewonnenen partikulären Proben bestimmt (siehe auch 4.2).

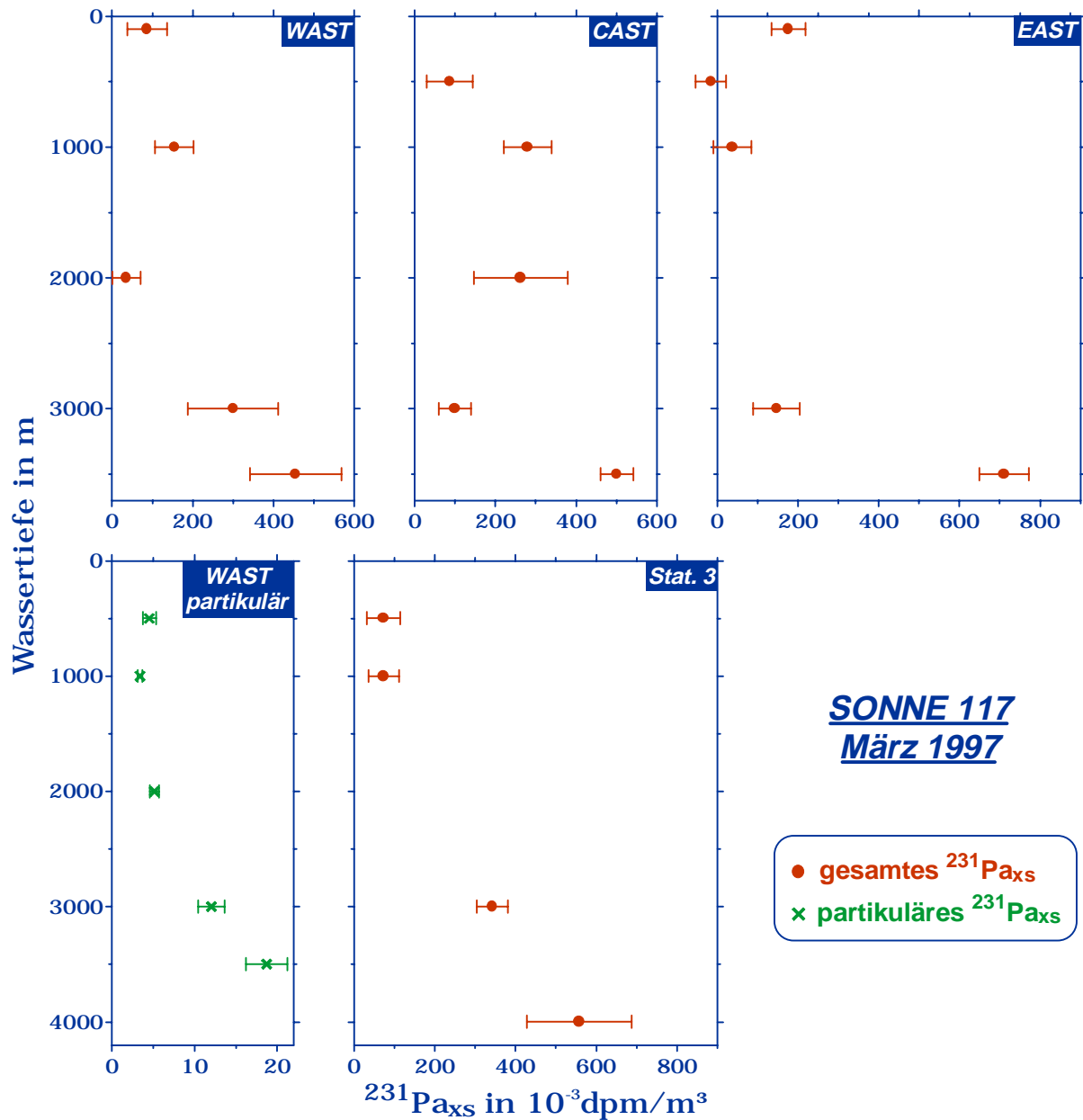


Abb. 5.4: $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen (partikulär und Gesamtfraction) in der Wassersäule während des Intermonsuns.

Die im Arabischen Meer gemessenen $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen liegen mit Werten von 0.1...0.7 dpm/m³ im Bereich dessen, was aus anderen Regionen bekannt ist (offener Pazifik: 0.1...0.7 dpm/m³ (Nozaki & Nakanishi 1985), Atlantik: 0.1...0.4 dpm/m³ (Rutgers vd Loeff & Berger 1993, Yu et al. 1996, Vogler 1997)).

Mit 2...4 % Anteil am gesamten $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ liegen die partikulären Konzentrationen der Lokation WAST ebenfalls im auch in anderen Regionen beobachteten Bereich.

Insgesamt zeigt $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ eine Verteilung, die der von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ähnelt. Die größten Konzentrationen in mittleren Wassertiefen lassen sich wiederum an CAST beobachten (0.28 dpm/m³ bei 1000 m und 0.26 dpm/m³ bei 2000 m Wassertiefe). In Richtung beider Küsten sind die Konzentrationen in diesen Tiefen geringer, eine Beobachtung, die wie schon bei $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, mit den höheren

Partikelflüssen in diesen Gebieten erklärbar ist (siehe auch 6.1).

Die schon im Zusammenhang mit $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (5.1.1.1) erwähnte Besonderheit im oberflächennahen Wasser an EAST, läßt sich auch im $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ finden. Da beide Tracer eine erhöhte Konzentration zeigen, deutet das auf hydrografische Effekte hin.

5.1.2.2 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im SW-Monsun (SO120, Juli 1997)

Auch an Proben der während des SW-Monsuns durchgeführten SO120-Expedition wurde $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ bestimmt.

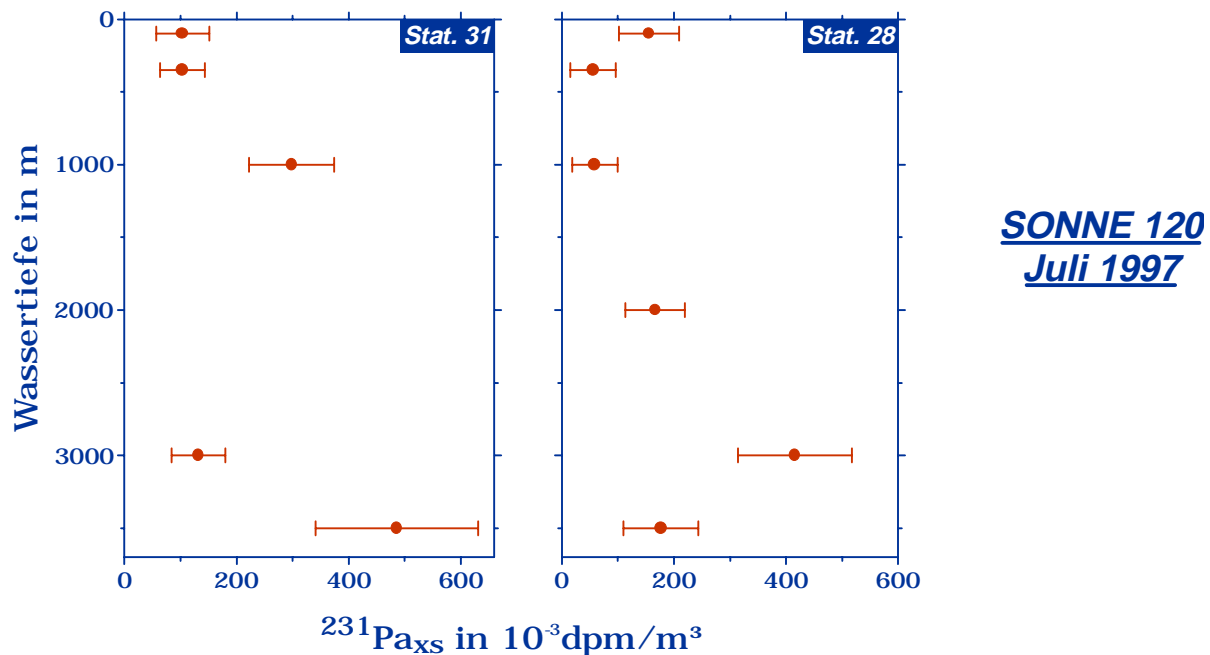


Abb. 5.5: $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentration in der Wassersäule im SW-Monsun.

Sieht man vom Datenpunkt von 1000 m bei Station 31 ab, so wiederholt sich auch hier die bereits am $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ beobachtete Veränderung der Verhältnisse im SW-Monsun gegenüber dem Intermonsun. Das heißt, die Konzentrationen nehmen an WAST (identisch mit Stat. 31) ab.

5.1.3 ^{232}Th im Arabischen Meer

5.1.3.1 ^{232}Th im Intermonsun (SO117, März 1997)

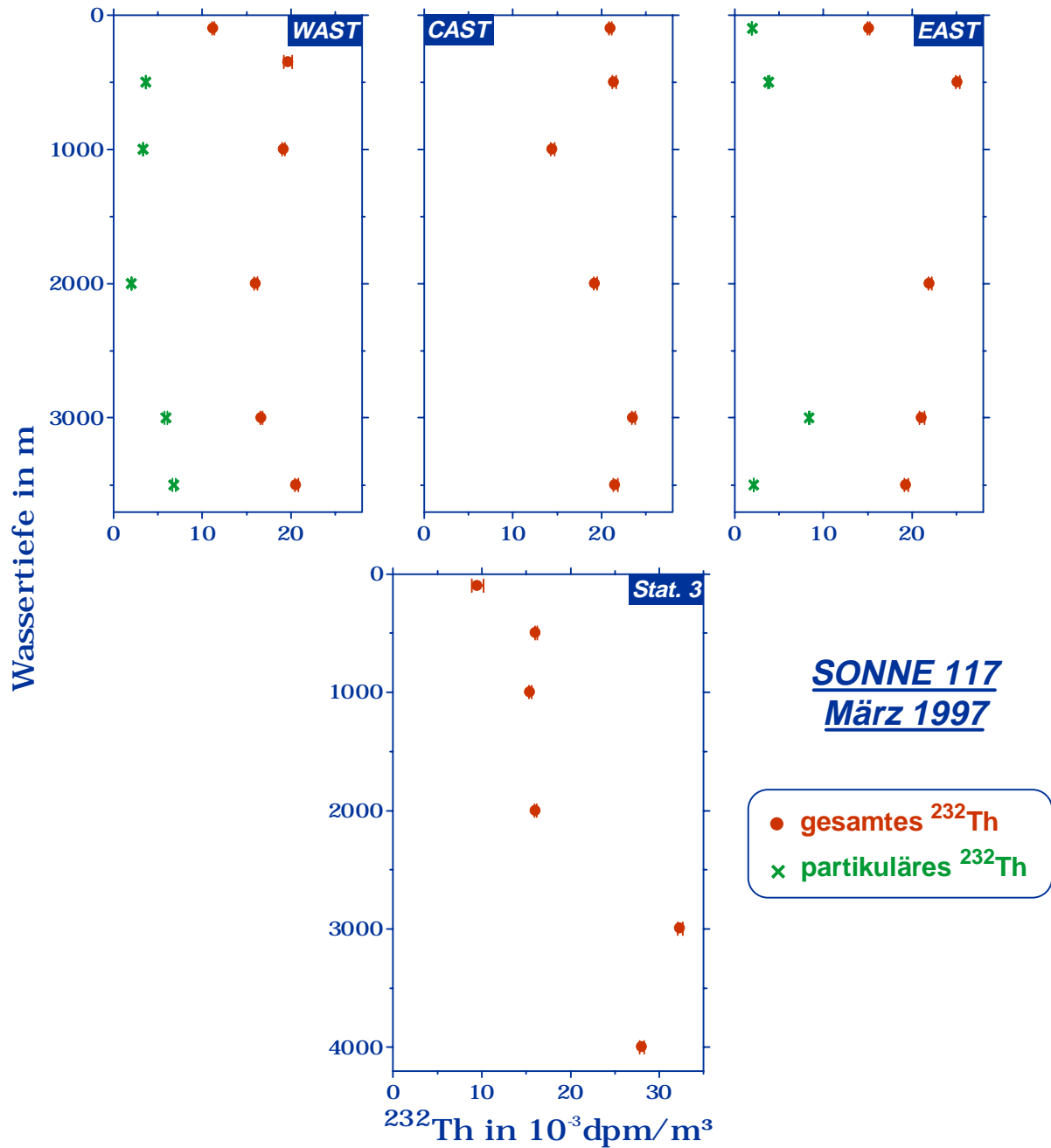


Abb. 5.6: ^{232}Th -Konzentration (partikulär und Gesamtfraction) der Wasserproben, die während der Intermonsunausfahrt SO117 gewonnen wurden.

^{232}Th wurde an den Proben, an denen auch ^{230}Th bestimmt wurde, gemessen. Diese Daten dienen in erster Linie dazu, den detritischen Anteil an ^{230}Th zu bestimmen und damit die $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen zu berechnen.

An den Fallenstationen (WAST, CAST und EAST) zeigen die ^{232}Th -Gehalte nur eine geringe Variation mit der Tiefe, wobei die Werte im Mittel bei 0.02 dpm/m^3 liegen. Derartige Werte wurden auch in anderen Regionen gefunden (NW-Atlantik: $0.2\text{...}0.3 \text{ dpm/m}^3$ (Chen et al 1986), NE-Atlantik: $0.05\text{...}0.25 \text{ dpm/m}^3$ (Vogler et al. 1998).

Der partikuläre Anteil liegt bei $11\text{...}40 \%$ bezogen auf die Gesamtkonzentration und ist damit vergleichsweise niedrig. Obige Autoren fanden Werte um 50% .

Die hohe ^{232}Th -Konzentrationen im Tiefenwasser der Station 3 von 0.032 dpm/m^3 (2000 m) bzw. 0.028 dpm/m^3 (3000 m) könnten mit der Nähe zum Carlsberg-Rücken erklärt werden. Dort könnte resuspendiertes Sediment vermehrt ^{232}Th in die tiefen Wasserschichten eintragen.

5.1.3.2 ^{232}Th im SW-Monsun (SO120, Juli1997)

An den Proben der SO120-Ausfahrt wurde nur an der Gesamtprobe der ^{232}Th -Gehalt in der Wassersäule bestimmt.

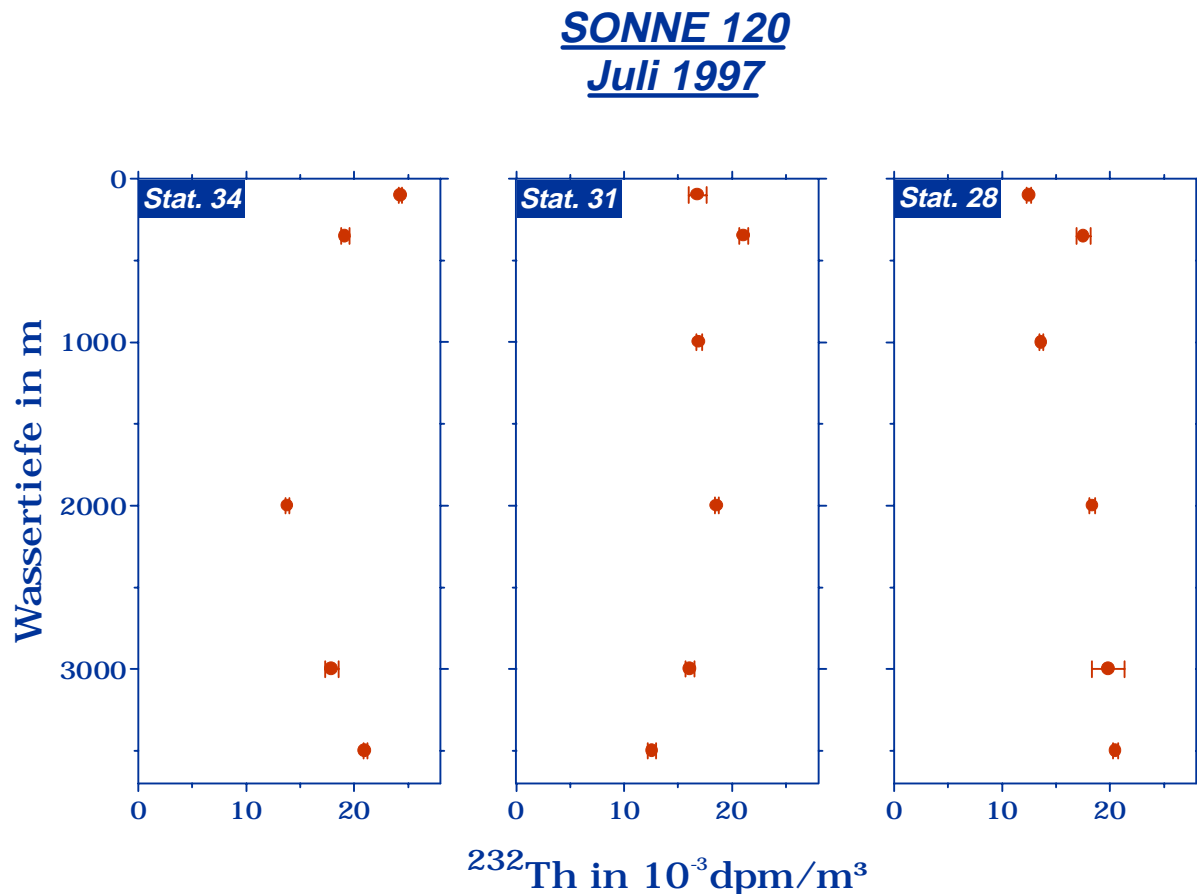


Abb. 5.7: ^{232}Th -Konzentration in Wasserproben der SW-Monsun-Ausfahrt SO120.

Wie schon bei der vorangegangenen Ausfahrt liegen die ^{232}Th -Konzentrationen bei ca. 0.02 dpm/m^3 . An der Station 34, die von allen gemessenen Lokationen die größte Nähe zum westlichen Schelf des Arabischen Meeres aufweist, sind in 2000 m und 3000 m Wassertiefe

geringere, im Oberflächenwasser dagegen höhere Konzentrationen als an den Stationen 31 und 28 zu finden. Dies könnte zum einen den erhöhten ^{232}Th -Eintrag durch Stäube von der Arabischen Halbinsel, zum anderen ein verstärktes Scavenging durch höhere Partikelflüsse widerspiegeln (siehe auch 6.1).

5.1.3.3 ^{232}Th im NE-Monsun (SO129, Januar 1998)

An den Wasserproben der während des NE-Monsuns durchgeführten Ausfahrt SO129 wurde die ^{232}Th -Konzentration an der Gesamtfraktion bestimmt.

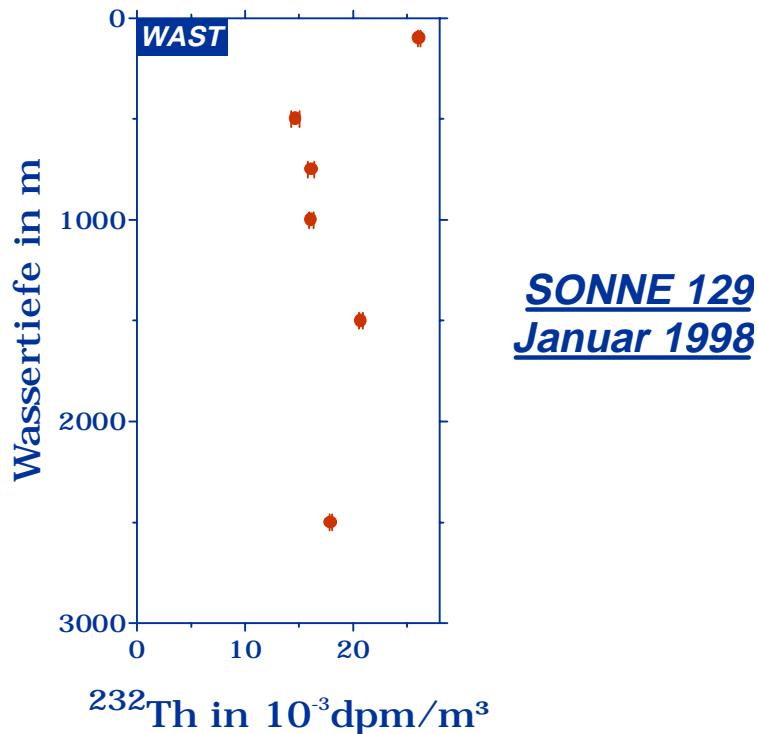


Abb. 5.8: ^{232}Th -Konzentration (Gesamtfraktion) an Wasserproben, die auf der SO129-Expedition genommen wurden.

Das ^{232}Th -Tiefenprofil zeigt einen Verlauf, bei dem oberflächennah die höchste Konzentration (0.026 dpm/m^3) zu beobachten ist. Im anschließenden Bereich (500...1000 m) geht die Konzentration auf Werte von $0.015...0.016 \text{ dpm/m}^3$ zurück, um dann wieder auf 0.021 dpm/m^3 anzusteigen. Dieser Verlauf weist, wie schon bei Station 34 von SO120 beschrieben, auf erhöhten Eintrag terrigenen Materials und starkes Scavenging infolge hoher Partikelflüsse hin.

5.1.4 ^{234}Th im Arabischen Meer

An Proben der SO117-Ausfahrt wurden die ^{234}Th -Konzentrationen an suspendiertem partikulären Material und der gelösten Fraktion am Betazähler bestimmt (siehe 4.2). Die gelöste Fraktion wies praktisch überall den aus der Produktion durch das Mutternuklid ^{234}U zu erwartenden Wert von ca. 2400 dpm/m³ auf. Das eigentliche Interesse galt der partikulären Phase dieses Nuklids, welches mit seiner kurzen Halbwertszeit von 24.1 d Aussagen über die Koppelung von Thorium- und Partikelfluß zuläßt.

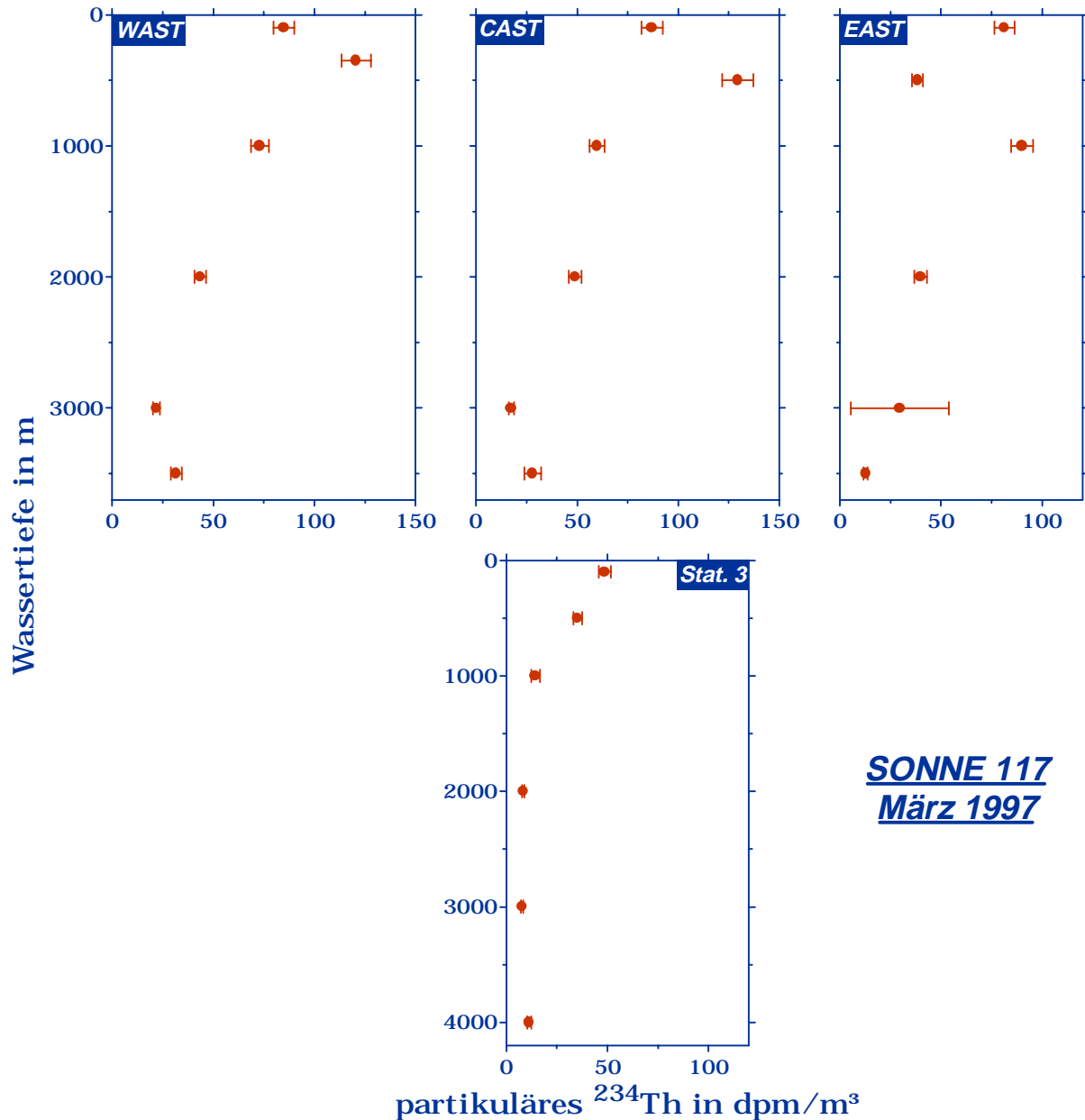


Abb. 5.9: ^{234}Th -Konzentration an partikulärem Proben, die durch in-situ-Filtration während der Ausfahrt SO117 genommen wurden.

Sieht man von dem EAST-Meßwert bei 500 m ab (dieser könnte Ausdruck einer verstärkten Remineralisation sein), so stellt man zunächst die starke Übereinstimmung der Profile der drei

Fallenstationen (WAST, CAST und EAST) fest. In 100 m Wassertiefe findet man jeweils Konzentrationen von ca. 85 dpm/m³. Bis 500 m steigen diese auf Werte von 120...130 dpm/m³, um dann mit zunehmender Tiefe deutlich (auf 20...30 dpm/m³) zurückzugehen. Daß die Unterschiede zwischen den drei Lokationen so gering sind, könnte damit zusammenhängen, daß sich die Partikelflüsse im Intermonsun, wie Sinkstoffallendaten nahelegen, kaum voneinander unterscheiden (Ramaswamy et al. 1990).

Anders der Verlauf an Station 3. Hier ist kein Zwischenmaximum in 500 m Wassertiefe ausgeprägt. Die Konzentration geht in den oberen 1000 m der Wassersäule fast kontinuierlich von 48.6 dpm/m³ bei 100 m auf 14.4 dpm/m³ zurück. Im Tiefenwasser findet man praktisch einen konstanten Wert von ca. 8 dpm/m³, der nur im bodennahen Bereich wieder leicht ansteigt.

5.1.5 ²²⁸Th im Arabischen Meer

An Wasserproben, die während der SO117-Ausfahrt genommen wurden, wurde alphaspektrometrisch die Konzentration von ²²⁸Th gemessen. Die Verteilung dieses Thoriumisotopes hängt wesentlich von der seines Mutternuklids ²²⁸Ra ab (vgl. 2.1.2.2). Es liegen aber bislang keine Radium-Daten für das Untersuchungsgebiet vor.

Die ²²⁸Th-Profile der drei Fallenstationen (WAST, CAST und EAST) zeigen einen Verlauf, wie er auch in anderen Regionen beobachtet wurde. Hohen Konzentrationen in der oberen Wassersäule (6...7 dpm/m³) folgt ein Bereich niedriger Konzentration (0.5...2 dpm/m³). An EAST steigt die Konzentration bodennah wieder auf 4.1 dpm/m³ an.

Einen anderen Verlauf zeigt das Profil der Station 3 im offenen Arabischen Meer. Dort variiert der ²²⁸Th-Gehalt in den oberen 3000 m gering bei Werten von ca. 2 dpm/m³ und sinkt im Tiefenwasser auf 0.8 dpm/m³.

An dieser Verteilung läßt sich der Einfluß der Entfernung zum Schelf, also dem Hauptquellgebiet für ²²⁸Th, gut ablesen. Die höchsten Konzentrationen werden bei WAST und EAST beobachtet, die deutlich niedrigsten im zentralen Arabischen Meer bei Stat. 3.

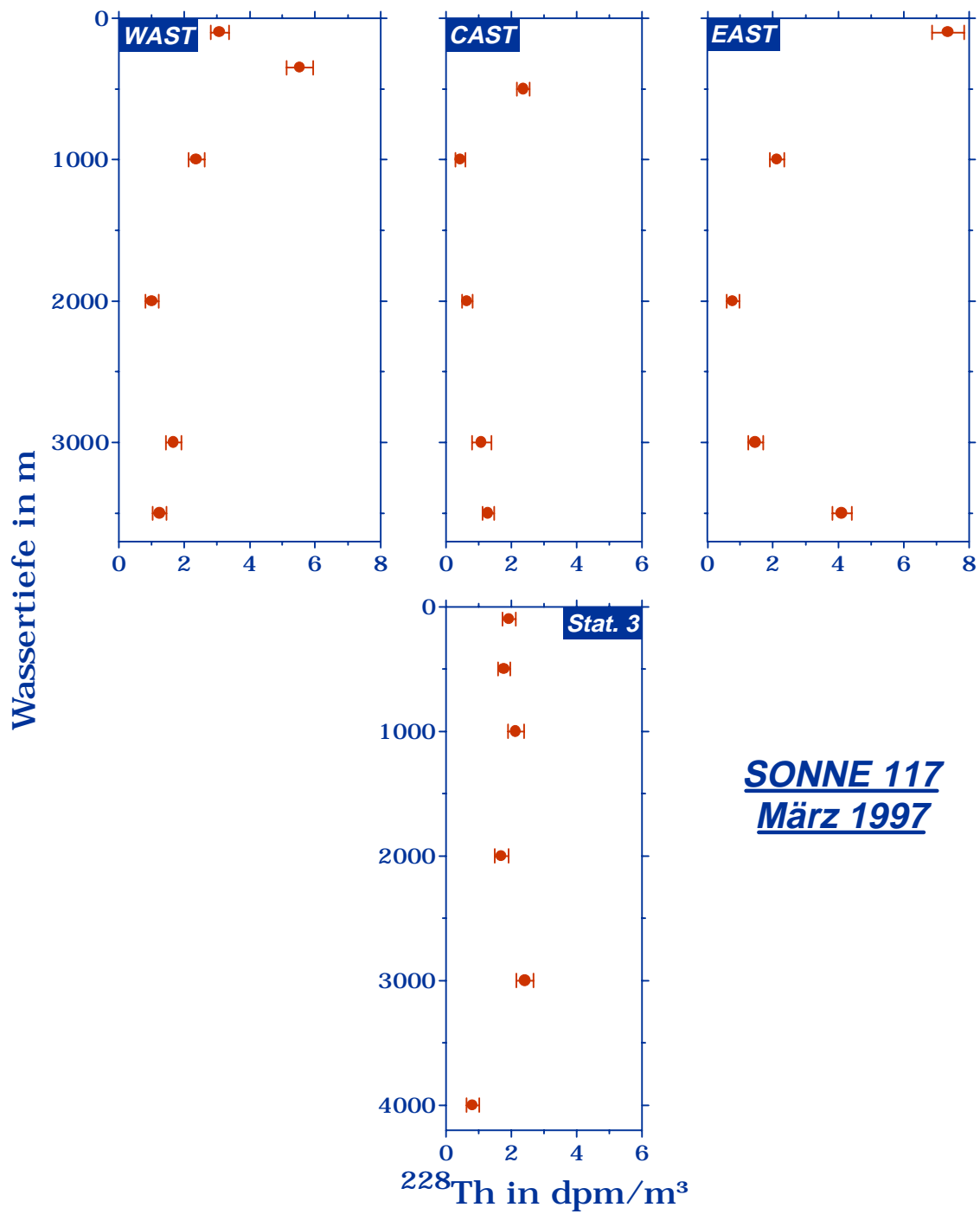


Abb. 5.10: ^{228}Th -Konzentration in Wasserproben der Intermonsunausfahrt SO117.

5.2 Sinkstoffallen

An Probenmaterial der Sinkstoffallen WAST, CAST und EAST wurden für die Jahrgänge 1992, 1995, 1996 und 1997 die Flüsse der Thoriumisotope ^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th sowie von Protactinium bestimmt (vgl. auch 4.2). Die Proben der tiefen Verankerungen (3000 m) wurden alphaspektrometrisch gemessen. Für die flache WAST-Verankerung (500 m) wurde Protactinium mit TIMS und Thorium mit HR-ICP-MS ermittelt.

5.2.1 WAST

5.2.1.1 WAST-8 (1992)

Die tiefe Verankerung WAST aus dem Jahr 1992 sammelte 257 Tage, in Intervallen von 26 Tagen, in 3000 m Wassertiefe Sinkstoffe. Der Fangzeitraum umfaßte dabei den NE-Monsun, den anschließenden Intermonsun und den Beginn des SW-Monsuns.

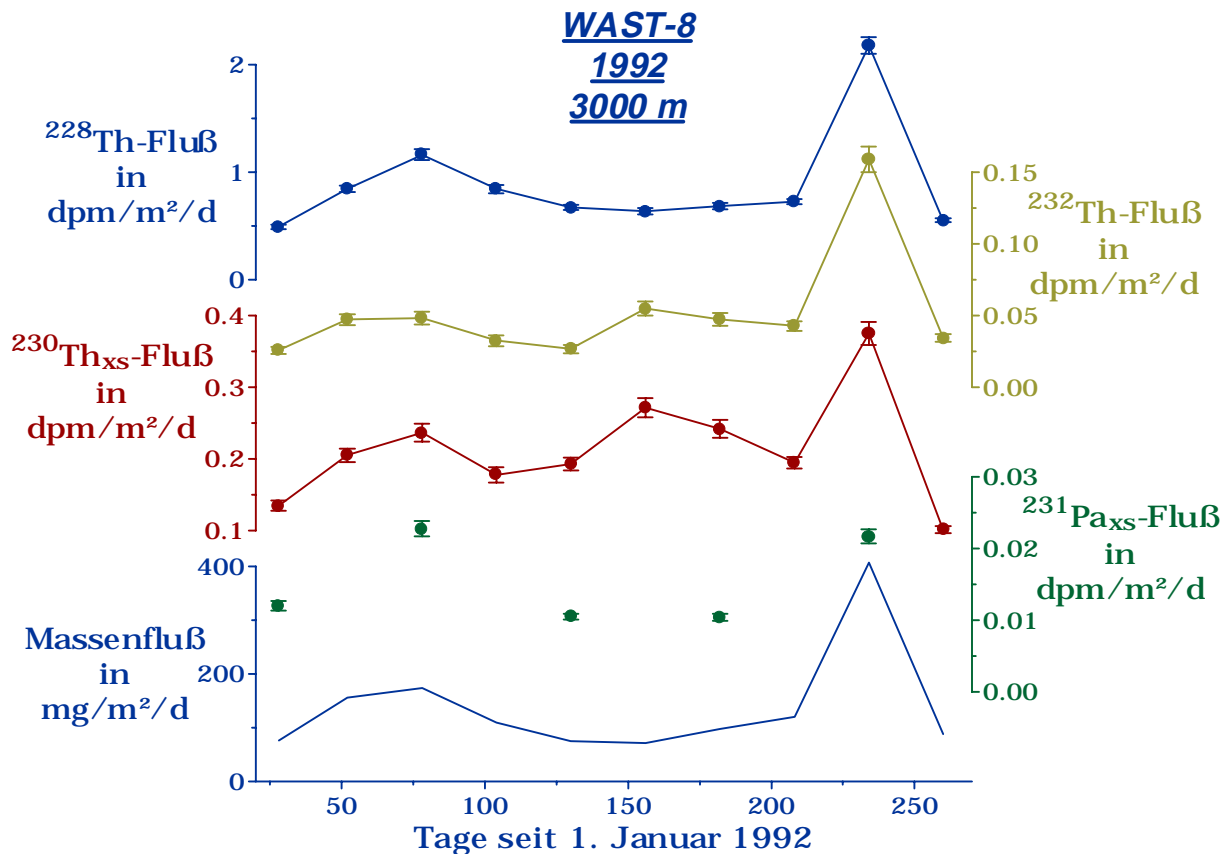


Abb. 5.11: Jahrgang (1992) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (3000 m Wassertiefe).

Die Radionuklidflüsse zeigen einen dem Gesamtpartikelfluß folgenden Verlauf, wobei man die verschiedenen Monsunphasen gut im Flußsignal widergespiegelt sieht: das Ansteigen während des NE-Monsuns, niedrige Werte im Intermonsun und extrem hohe Werte im SW-Monsun. Am deutlichsten wird dieses Verhalten am ^{228}Th . Die Korrelation zwischen ^{228}Th - und Massenfluß ist sehr hoch ($R^2=0.967$). Für dieses Isotop ist, aufgrund seiner relativ hohen Aktivitäten, die alphaspektrometrische Messung auch mit den geringsten Unsicherheiten behaftet. So könnte die schwächere Korrelation für die anderen Nuklide, zumindest teilweise, auf die ungenauere Bestimmung zurückzuführen sein.

5.2.1.2 WAST-11 (1995)

Im Jahr 1995 sammelte die tiefe Sinkstoffalle der WAST-Verankerung über einen Zeitraum von 192 Tagen, in Intervallen von jeweils 12 Tagen. Wieder werden die Phasen NE-Monsun, Intermonsun und SW-Monsun abgedeckt.

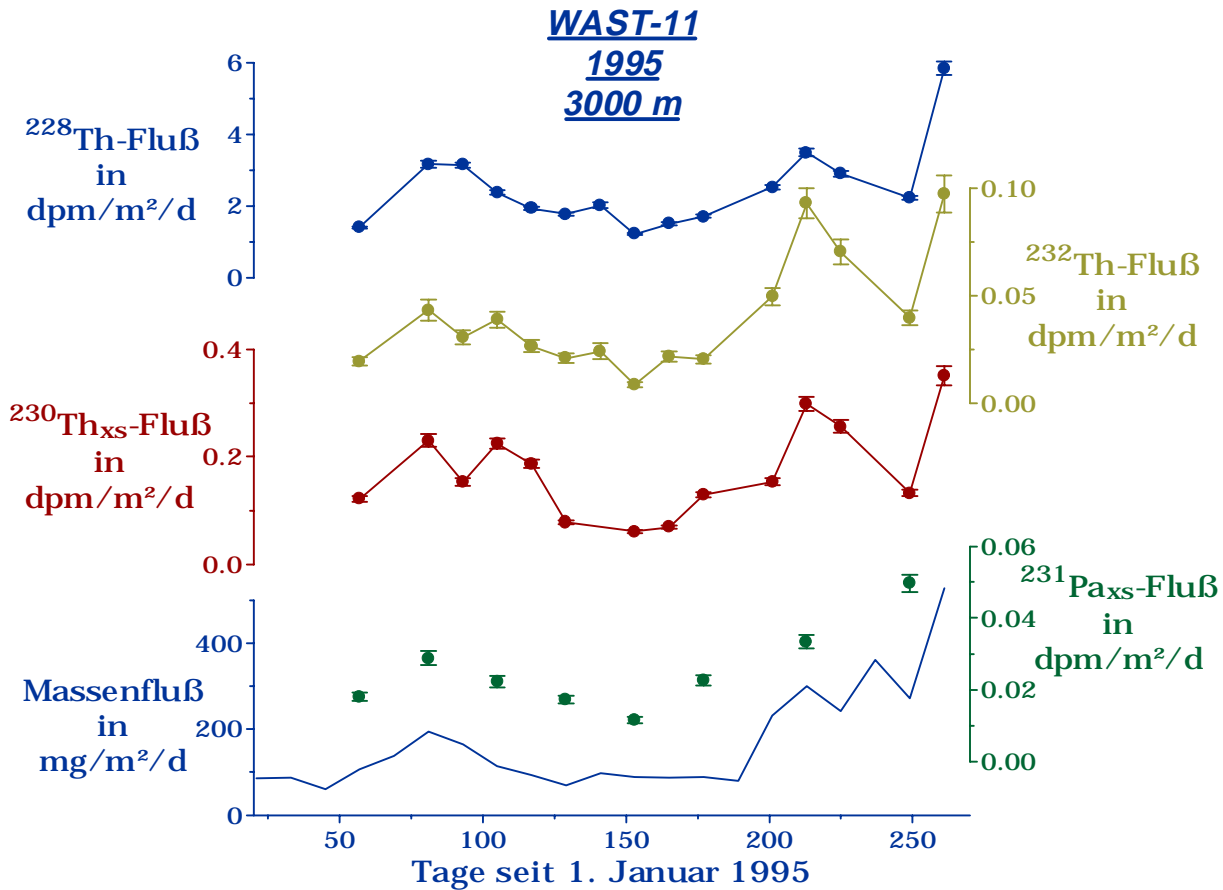


Abb. 5.12: Jahrgang (1995) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (3000 m Wassertiefe).

Auch am Jahrgang dieser Falle läßt sich die Kopplung der Radionuklidflüsse an den Gesamtpartikelfluß gut ablesen. Die höchste Korrelation ($R^2=0.83$) besteht wiederum zwischen ^{228}Th - und Massenfluß.

Auffällig ist die Tatsache, daß die Maximalwerte der Flüsse von ^{228}Th und ^{231}Pa deutlich über den im Jahr 1992 gefundenen liegen, wobei sich die maximal erreichten Partikelflüsse nur gering unterscheiden. Für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ läßt sich derartige dagegen nicht beobachten.

5.2.1.3 WAST-13 (1997)

Aus dem Jahr 1997 lagen sowohl für die tiefe (3000 m) als auch für die flache WAST-Verankerung (500 m) Proben vor, an denen die Radionuklidflüsse bestimmt wurden. Wie bereits oben erwähnt, wurde Thorium an Proben der flachen Verankerung mittels HR-ICP-MS und Protactinium mit TIMS gemessen.

Die Fangintervalle betragen wieder jeweils 12 Tage. Der gesamte Fangzeitraum umfaßte 252 Tage und deckte den SW-Monsun, den anschließenden Intermonsun und den beginnenden NE-Monsun ab.

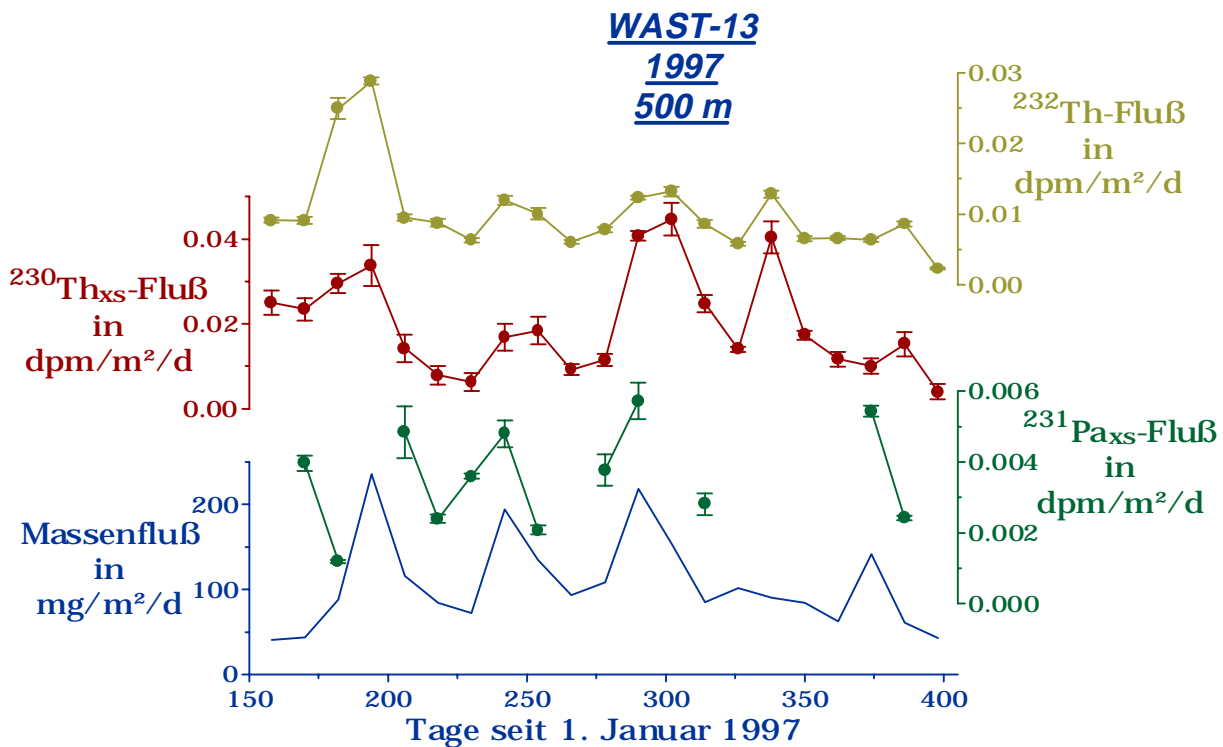


Abb. 5.13: Jahrgang (1997) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (500 m Wassertiefe).

Auch für die flache WAST-Verankerung ist wieder die Kopplung an den Gesamtpartikelfluß ablesbar. Die Korrelation ist jedoch wesentlich schwächer, als die für die tiefen Verankerungen der Jahre 1992 und 1995 gefundene.

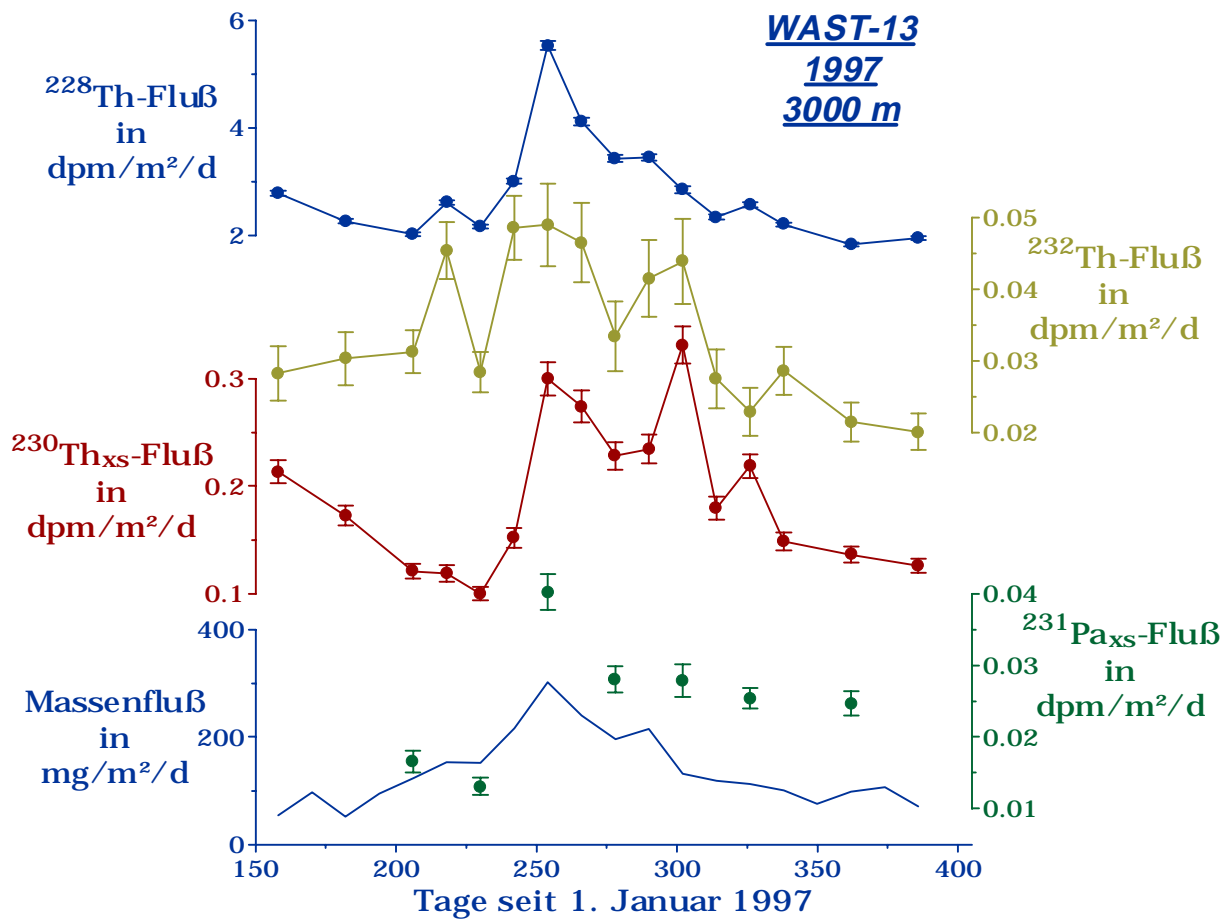


Abb. 5.14: Jahresgang (1997) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (3000 m Wassertiefe).

Wie bereits in der flachen WAST-Verankerung, so ist auch in der tiefen zwar die Verbindung zwischen den Flüssen der Radioisotope und dem Partikelfluß zu erkennen, die Korrelation ist jedoch schwach.

5.2.2 CAST

Diese Falle der tiefen CAST-Verankerung sammelte über einen Gesamtzeitraum von 520 Tagen, in Intervallen von je 26 Tagen. Dabei wurde der NE-Monsun 1995/1996, der folgende Intermonsun, der SW-Monsun, der anschließende Intermonsun und schließlich der NE-Monsun 1996/1997 erfaßt.

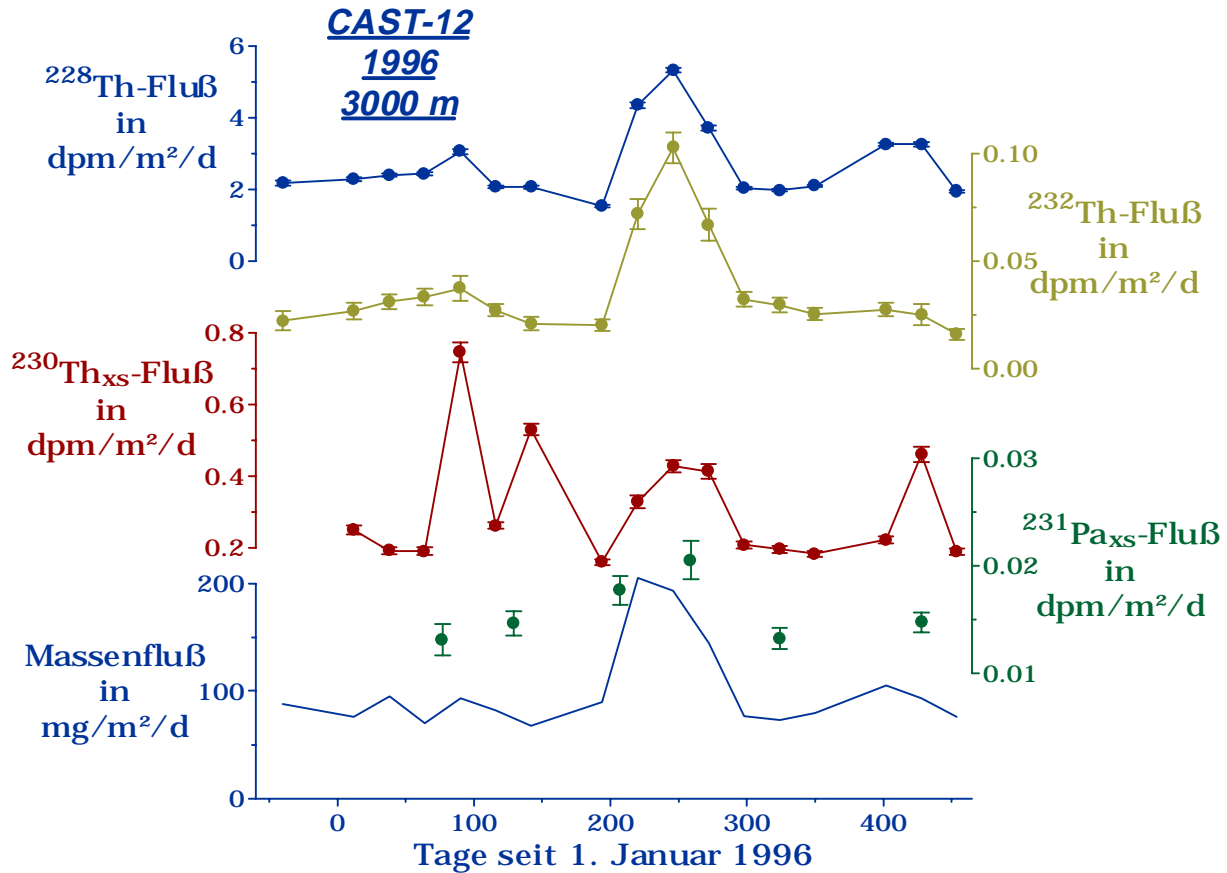


Abb. 5.15: Jahrgang (1996) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle CAST (3000 m Wassertiefe).

Wie auch an den tiefen WAST-Fallen läßt sich die Beziehung zwischen den gemessenen Radionuklidflüssen und dem Gesamtpartikelfluß in der Abfolge der Monsunphasen ablesen. Auffällig sind die außergewöhnlich hohen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Werte, welche jeweils zum Ende des NE-Monsuns auftreten. Allerdings wurden derart hohe Werte (ca. $0.75 \text{ dpm}/\text{m}^2/\text{d}$) in keiner anderen tiefen Falle gemessen, so daß es sich eventuell um Ausreißer handelt.

5.2.3 EAST

Die tiefe EAST-Falle sammelte in Intervallen von je 12 Tagen über einen Gesamtzeitraum von 252 Tagen. Dabei wurden der Intermonsun, der folgende SW-Monsun, der anschließende Intermonsun und der beginnende NE-Monsun erfaßt.

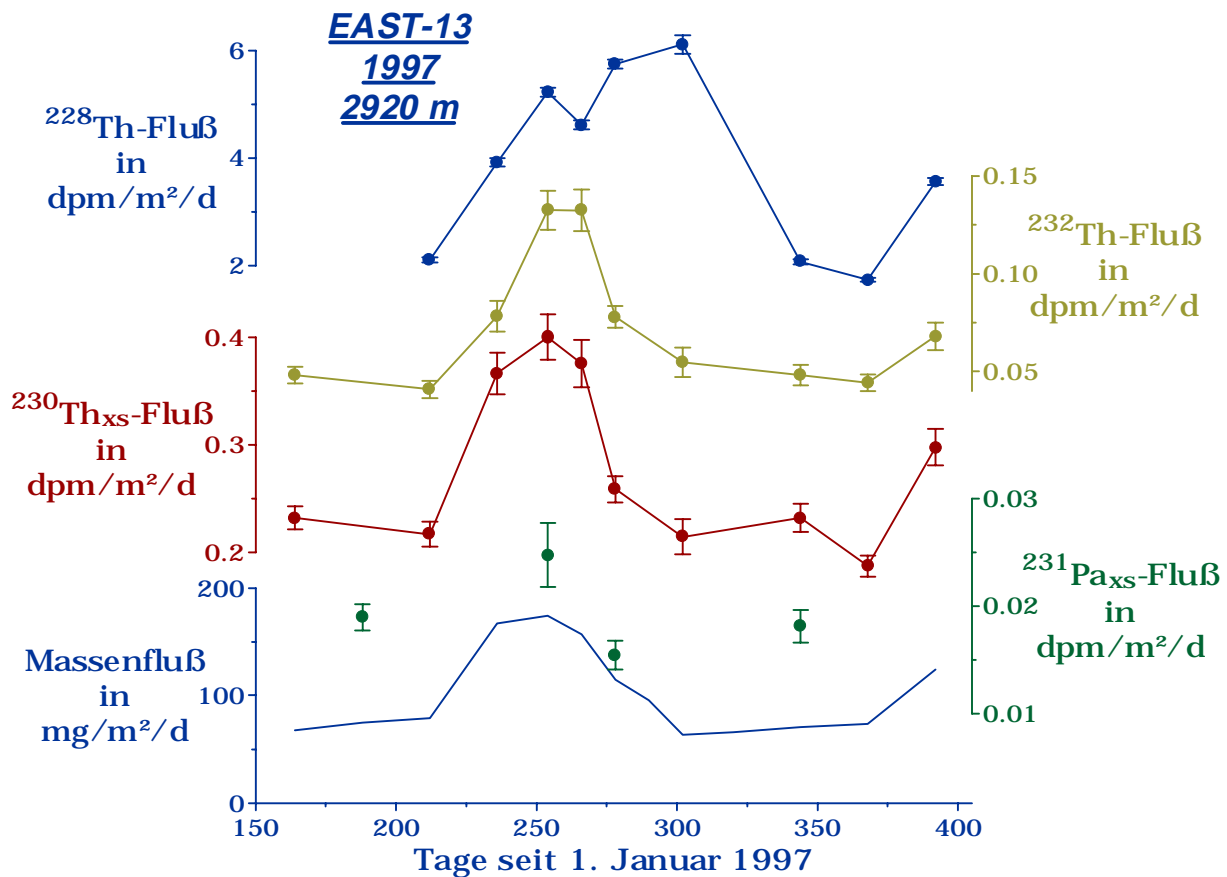


Abb. 5.16: Jahresgang (1997) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle EAST (3000 m Wassertiefe).

Wie schon in den anderen tiefen Verankerungen läßt sich in den Radionuklidflüssen die Wirkung des durch den Monsun variierenden Partikelflusses gut wiedererkennen. Besonders die hohe Korrelation von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und Gesamtpartikelfluß ($R^2=0.93$) fällt hier auf.

5.3 Sedimente

An Proben von Oberflächensedimenten wurden mittels Alphaspektrometrie die Konzentrationen von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ bestimmt (vgl. 4.2).

Der Fluß von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ in die Sedimente ist aus der Produktion dieses Nuklids in der darüberliegenden Wassersäule abschätzbar (siehe 2.1.2.2). Bildet man das Verhältnis aus tatsächlich gemessenem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß (F_a) zum berechneten zu erwartendem Fluß (F_p), so lassen sich Aussagen über lokale Unterschiede in der Thoriumdeposition bzw. Sedimentverlagerung treffen (Francois et al. 1990, Frank et al. 1996).

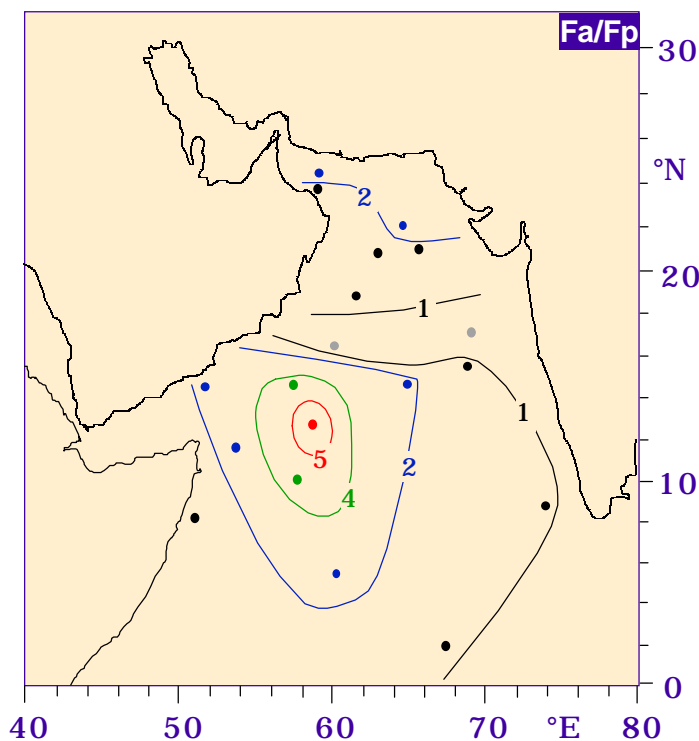


Abb. 5.17: Verhältnis von gemessenem (F_a) und aus der Produktion in der Wassersäule erwartetem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß (F_p) in Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres.

Auffällig ist, daß im größten Teil des Arabischen Meeres F_a/F_p -Verhältnisse von über 1 auftreten. Im nördlichen Bereich dürfte lateraler Sedimenteintrag vom Schelf hierfür verantwortlich sein. Für die hohen Werte im südwestlichen Bereich könnte der Zustrom Antarktischen Bodenwassers die Ursache sein. Die von dieser Wassermasse mitgeführte Sedimentfracht könnte nach der Passage des Carlsberg-Rückens in diesem Gebiet abgelagert worden sein. Auch lateraler Sedimenteintrag aus der Owen-Bruchzone wäre als weitere Quelle denkbar.

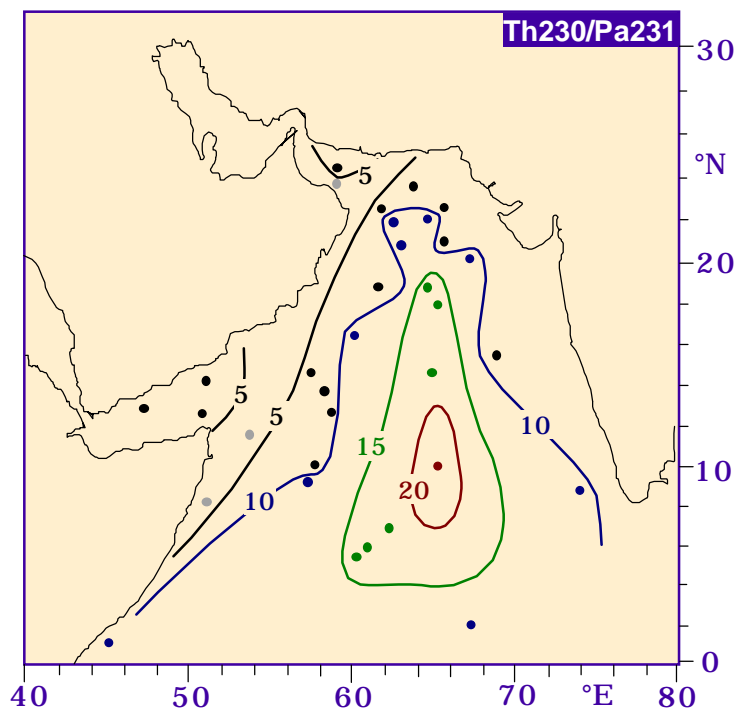


Abb. 5.18: Verhältnis der Konzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres.

Wie in den Grundlagen beschrieben ermöglicht das Verhältnis von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ Aussagen über den lateralen advektiven Transport dieser Tracer. Zum besseren Verständnis obiger Abbildung sei dieser Zusammenhang an dieser Stelle in Kurzform skizziert. Eine detaillierte Betrachtung erfolgt in Kapitel 6.3.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Partikelreaktivität und der damit verbundenen Unterschiede in der Verweilzeit in der Wassersäule, kommt es zur Fraktionierung zwischen diesen Isotopen. Während $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ relativ schnell lokal deponiert wird, kann $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ über größere Entfernungen transportiert werden. Kommt es durch unterschiedlich starke Partikelflüsse, also Unterschiede, in der Stärke, in der die Tracer aus der Wassersäule entfernt werden, zur Ausbildung horizontaler Gradienten, so kann $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ diesen eher folgen, als $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$.

Dieser sogenannte Boundary Scavenging Effekt läßt sich an den $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnissen in den untersuchten Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres sehr gut beobachten. Aus ihrer Produktion in der Wassersäule würde man ein Verhältnis von 10.8 erwarten. Höhere Werte deuten auf einen verstärkten lateralen Abtransport von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ bezogen auf $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ hin. Niedrige Werte zeigen eine laterale $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Zufuhr an.

Die Küstengebiete des Arabischen Meeres weisen durchgängig Werte von unter 10.8, das zentrale Arabische Meer dagegen Werte von deutlich über 10.8 auf. Daraus läßt sich ein ausgeprägter Boundary Scavenging Effekt für das Arabische Meer ableiten. $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ wird aus den Gebieten mit niedrigen Partikelflüssen im zentralen Bereich in die Küstengebiete mit ihren hohen Flußraten transportiert und dort verstärkt in die Sedimente eingetragen.

6 Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst anhand der Wasserdaten die Parameter für die in den Grundlagen dargestellten Scavenging-Modelle bestimmt. Aus der damit erarbeiteten Grundlage wird dann der Radionuklidfluß in Sinkstoffallen diskutiert und die Fangeffizienz der untersuchten Fallen bestimmt. Anschließend wird der Boundary Scavenging Effekt, wie er sich in den Sedimentdaten zeigt, näher dargestellt.

6.1 Radionuklidverteilung in der Wassersäule

6.1.1 Beschreibung der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verteilung mit dem 2-Phasen-Scavenging-Modell

Für die Modellierung der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Profile genügt zumeist die Beschreibung über das einfache 2-Phasen-Scavenging-Modell (vgl. 2.1.3.1). Für die Konzentrationen der beiden Phasen (gelöste und partikuläre) gelten dabei die Gleichungen:

$$C_p = \frac{Pz}{S} + C_{p0} \quad [6.1]$$

$$C_d = \frac{k_2 Pz}{k_1 S} + \frac{P + k_2 C_{p0}}{k_1} \quad [6.2]$$

Anhand des Anstieges für die partikuläre Konzentration läßt sich somit zuerst die Sinkrate S bestimmen. Dafür liegen Daten der partikulären Konzentrationen von WAST ($^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$) sowie von EAST ($^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$) vor. Aus den Fitgeraden der jeweiligen Profile ergibt sich folgende Abschätzung für S (Tab. 6.1).

Tab. 6.1: Sinkrate S, ermittelt aus den partikulären Konzentrationen für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an den Lokationen WAST und EAST.

<i>verwendetes Profil</i>	<i>Sinkgeschwindigkeit S in m/a</i>
$^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an WAST	560 ± 200
$^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ an WAST	520 ± 140
$^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an EAST	550 ± 180
<i>fehlergewichtetes Mittel</i>	<i>540 ± 100</i>

Zur Abschätzung an EAST wurde der hohe Konzentrationswert in 100 m ausgeklammert (vgl. Abbildung 5.1), da hier offenbar hydrografische Effekte, die vom einfachen 2-Box-Scavenging-Modell nicht berücksichtigt werden, den Profilverlauf beeinflussen.

Die bestimmte Sinkrate stimmt gut mit Werten überein, die andere Untersuchungen erbracht haben. So ermittelten Krishnaswami et al. (1981) für eine Lokation in der Nähe der auch in

dieser Arbeit untersuchten Station 3 eine Sinkrate von 660 m/a. Vogler et al. (1998) geben für drei Stationen im Nordostatlantik einen Wert von 800 ± 150 m/a an. Scholten et al. (1995) verwenden für die Beschreibung von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ - und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Profilen im Arktischen Becken eine Sinkrate von 500 m/a.

Anhand der ermittelten Sinkrate lassen sich nun die Ad- und Desorptionsraten (k_1 und k_2) berechnen (vgl. 2.1.3.1). Ausgangspunkt ist dabei der Anstieg m der Gesamtkonzentration mit der Tiefe, für den sich aus den Gleichungen 6.1 und 6.2 folgende Beziehung ergibt:

$$m = \frac{P}{S} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} + 1 \right) \quad [6.3]$$

In Tabelle 6.2 sind die so ermittelten k_2/k_1 -Verhältnisse für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ zusammengestellt.

Aus diesen k_2/k_1 -Verhältnissen lassen sich für Stationen, an denen partikuläre und gelöste (bzw. gesamte) Konzentrationen bestimmt wurde, ausgehend von den Gleichungen 2.3...2.6, k_1 und k_2 berechnen. Für die Desorptionsrate ergibt sich danach ein Wert von 0.8 ± 0.2 a⁻¹. Die sich daraus ergebenden Adsorptionskonstanten sind ebenfalls in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tab. 6.2: Verhältnis der De- und Adsorptionsraten (k_2/k_1) und Adsorptionsrate k_1 für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ für die untersuchten Lokationen im Arabischen Meer. Für die Berechnung wurde eine Sinkgeschwindigkeit von 540 ± 100 m/a und eine Desorptionsrate k_2 von 0.8 ± 0.2 a⁻¹ verwendet.

<i>Lokation</i>	<i>k_2/k_1</i>	<i>k_1 in a⁻¹</i>
Stat. 3	4.2 ± 0.8	0.19 ± 0.05
CAST	7.4 ± 1.0	0.11 ± 0.03
EAST	3.9 ± 1.0	0.20 ± 0.06
WAST	2.9 ± 0.8	0.27 ± 0.08
Stat. 28	5.3 ± 1.7	0.15 ± 0.05
Stat. 31	3.3 ± 1.5	0.24 ± 0.12
Stat. 34	1.4 ± 0.4	0.57 ± 0.17
WAST (SO129)	3.5 ± 0.6	0.23 ± 0.06

Die Desorptionsrate sollte bei dieser einfachen Modellvorstellung eine Konstante sein, die lediglich gering mit der Partikelart, nicht aber mit der Partikelkonzentration, variiert (vgl. 2.1.3.1). Dadurch ist die Verwendung eines Wertes für k_2 für alle Stationen gerechtfertigt. Der ermittelte Wert liegt am unteren Ende des Bereichs ($0.85 \dots 6.3$ a⁻¹), der von anderen Autoren (Bacon & Anderson 1982, Clegg & Whitfield 1991, Vogler et al. 1997) angegeben wird.

Variabel, und zwar abhängig von der Partikelkonzentration und der Partikelart, ist dagegen die Adsorptionsrate k_1 . So sollte die obige Verteilung der k_1 -Werte in erster Linie die mit der unterschiedlichen Stärke von Bioproduktivität und Staubeintrag verbundene Partikelkonzentration widerspiegeln. Damit läßt sich die Zunahme von k_1 vom zentralen Arabischen Meer ($k_1 = 0.11$ bei CAST) in Richtung der indischen und arabischen Küste erklären. Am deutlichsten ist diese Tatsache an der Abfolge der Lokationen CAST, Stat. 28, WAST (bzw. Stat. 31) zur Stat. 34 ausgeprägt. k_1 nimmt dabei von 0.11, über 0.15 und 0.24 (Mittel der drei WAST-Werte) bis auf 0.57 zu.

Für den relativ hohen Wert von k_1 der für Stat. 3 abgeschätzt wurde, ist möglicherweise verantwortlich, daß die aus WAST- und EAST-Daten ermittelte Sinkrate S den Verhältnissen an Stat. 3 schlecht entspricht. Tatsächlich sollte die Sinkrate dort deutlich höher liegen. Dies geht einerseits aus den Ergebnissen von Krishnaswamy et al. (1981) hervor, die an einer unmittelbar benachbarten Lokation aus partikulären ^{230}Th - und ^{210}Pb -Daten jeweils ca. 660 m/a ermittelten. Begründen ließe sich diese Beobachtung mit einem verstärkten vertikalen Austausch in der Wassersäule am Carlsberg-Rücken, wie er beispielsweise von Quadfasel et al. (1997) diskutiert wird.

Analog der für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ beschriebenen Weise, läßt sich auch für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ aus der bereits bestimmten Sinkrate zunächst das Verhältnis und dann Absolutwerte der Ad- bzw. Desorptionsraten bestimmen. Wiederum wurde die aus den Daten der Lokation WAST bestimmte Desorptionsrate, die sich zu $k_2 = 0.19 \pm 0.04 \text{ a}^{-1}$ ergab, auf die anderen Stationen übertragen.

Tab. 6.3: Verhältnis der De- und Adsorptionsraten (k_2/k_1) und Adsorptionsrate k_1 für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ für die untersuchten Lokationen im Arabischen Meer. Für die Berechnung wurde eine Sinkgeschwindigkeit von $540 \pm 100 \text{ m/a}$ und eine Desorptionsrate k_2 von $0.19 \pm 0.04 \text{ a}^{-1}$ verwendet.

<i>Lokation</i>	<i>k_2/k_1</i>	<i>k_1 in a^{-1}</i>
Stat. 3	24.9 ± 5.2	0.008 ± 0.002
CAST	21.7 ± 6.5	0.009 ± 0.003
EAST	9.4 ± 5.2	0.020 ± 0.012
WAST	12.6 ± 6.1	0.015 ± 0.008

Erneut läßt sich die Zunahme der bestimmten Adsorptionsraten vom zentralen Arabischen Meer (0.009 a^{-1} bei CAST) in Richtung beider Küsten (0.015 a^{-1} bei WAST bzw. 0.020 a^{-1} bei EAST) mit dem höheren Partikelangebot erklären.

Auf eine Besonderheit der gemessenen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Profile sei an dieser Stelle noch eingegangen: das oberflächennahe Konzentrationsmaximum, wie es in den Abbildungen 5.1...5.5 immer wieder zu finden ist. Mit den bisherigen Modellvorstellungen ist diese Beobachtung nicht verständlich. Es kann mit einer in diesem Bereich sehr stark erhöhten Remineralisation erklärt werden (Clegg & Whitfield 1993). Der größte Teil der Partikel wird noch in der euphotischen Zone, beispielsweise durch Bakterien, zersetzt und die Radionuklide wieder freigesetzt. Dadurch ist dann der Vertikaltransport stark unterbunden und ein grösserer Bestand an $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ bzw. $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ verbleibt nahe der Oberfläche. Erst in Tiefen von 300...500 m wird dieser Effekt so schwach, daß ab dort die einfachen Modellvorstellungen des 2-Phasen-Scavenging-Modells greifen. In das bisherige Modell ließe sich die starke Remineralisation durch eine oberflächennah deutlich erhöhte Desorptionsrate k_2 parametrisieren. Man müßte also die Tiefenunabhängigkeit der Modellparameter aufgeben. Um dies detailliert modellieren zu können, müßte man die obere Wassersäule in höherer Auflösung beproben, und zwar sowohl die gelöste (bzw. gesamte) Fraktion und die partikuläre. Dies sollte eine der künftigen Aufgaben sein.

6.1.2 Beschreibung der ^{234}Th -Verteilung

An den Tiefenprofilen der partikulären ^{234}Th -Konzentration zeigt sich eine der bereits im vorangegangenen Abschnitt und im Grundlagenkapitel (2.1.3) diskutierten Schwächen des 2-Phasen-Scavenging-Modells. Unter der Annahme, daß die Modellparameter S , k_1 und k_2 nicht tiefenabhängig seien, würde sich auch für dieses Isotop eine linear mit der Tiefe ansteigende Konzentration ergeben. Das steht im krassen Gegensatz zu den gemessenen Profilen (Abbildung 5.9). Deshalb wird an dieser Stelle obige Annahme aufgehoben. Der Parameter, für den die Tiefenunabhängigkeit am fragwürdigsten erscheint, ist die Adsorptionsrate k_1 . Da diese an die Partikelkonzentration gebunden ist, welche mit zunehmender Wassertiefe rasch abnimmt, sollte auch eine Abnahme von k_1 mit zunehmender Tiefe realistischer sein. Beläßt man also in einer ersten Modelländerung die bereits bestimmte Sinkgeschwindigkeit S und die Desorptionsrate k_2 konstant, so lassen sich aus den gemessenen ^{234}Th -Profilen tiefenabhängige Adsorptionsraten berechnen. Dabei wurde Gleichung 2.4 zugrunde gelegt. Die so abgeschätzten Werte für k_1 sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt.

Tab. 6.4: Tiefenabhängige Adsorptionsraten k_1 in a^{-1} für die Lokationen, an denen partikuläre ^{234}Th -Konzentrationen vorlagen. Die Sinkrate von $540 \pm 100 \text{ m/a}$ und die Desorptionsrate k_2 von $0.8 \pm 0.2 \text{ a}^{-1}$ wurde wie bei $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ tiefenunabhängig beibehalten.

<i>Tiefe</i>	<i>Stat.3</i>	<i>WAST</i>	<i>CAST</i>	<i>EAST</i>
100 m	0.22	0.42	0.43	0.38
500 m	0.17	0.57	0.61	-
1000 m	0.07	0.32	0.25	0.42
3000 m	0.04	0.10	0.08	0.14

Die so bestimmten Adsorptionsraten weichen von den in 6.1.1 aus $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Daten ermittelten insofern deutlich ab, als daß sich jetzt für die obere Wassersäule bis zu dreimal so hohe Werte ergeben. In der tiefen Wassersäule erreichen die Adsorptionsraten nun hingegen gerade einmal halbsogroße Werte im Verhältnis zu den in 6.1.1 bestimmten.

Auffällig ist auch, daß zwar der Unterschied zwischen Stat. 3 und den Fallenstationen (WAST, CAST und EAST) nach wie vor deutlich ist, was wiederum mit den unterschiedlichen Partikelkonzentrationen an diesen Lokationen erklärt werden kann. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Fallenstationen sind dagegen weitestgehend aufgehoben. Um das zu verstehen, muß man den Zeitpunkt berücksichtigen, zu dem die Probennahme stattfand. Die Proben stammen aus dem Intermonsun. Zu dieser Zeit sind die Unterschiede zwischen den Fallenstationen in Hinsicht auf die Partikelflüsse und auch die Partikelkonzentrationen am geringsten ausgeprägt (Ramaswamy et al. 1991, Rixen et al. 1996). Während ^{234}Th mit seiner kurzen Halbwertszeit sehr kurze Zeiträume repräsentiert (Tage bis Wochen), liefern die $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Daten eher Jahresdurchschnittswerte. Zu Zeiten des SW-Monsuns sollten dann die Unterschiede zwischen den Fallenstationen sich wieder stärker in den partikulären ^{234}Th -Tiefenprofilen widerspiegeln. Zu diesen Zeiten sind dann noch höhere $^{234}\text{Th}_{\text{part}}$ -Konzentrationen zu erwarten. Damit wären dann auch noch höhere Werte der aus letzteren bestimmten Adsorptionsraten verbunden.

Wie stark die Zeitabhängigkeit der Adsorptionsrate sein kann, zeigten die Untersuchung von Rutgers vd Loeff et al. (1997) während einer Algenblüte im Südatlantik. Aus der Analyse der ^{234}Th -Konzentrationen in der euphotischen Zone leiteten sie k_1 -Werte von ca. 0.7 a^{-1}

(Blütenbeginn) und ca. 11 a⁻¹ (Blütenmaximum) ab.

Im Zusammenhang mit der im vorangegangenen Kapitel diskutierten starken Remineralisation läßt sich hier noch bemerken, daß die Maxima der partikulären ²³⁴Th-Konzentration in 300...500 m zu finden sind, also in genau den Tiefen, in denen die ²³⁰Th_{xs}- und ²³¹Pa_{xs}-Gesamtkonzentrationen mehrfach ein Minimum aufwiesen. Beide Beobachtungen ergänzen sich sehr gut. Obwohl man in unmittelbarer Nähe der Oberfläche (ca. 30...100 m) die höchsten Partikelkonzentrationen findet, wird durch die Remineralisation die partikuläre Phase sehr effektiv gezehrt. Erst mit der Abschwächung der Remineralisation in zunehmender Wassertiefe, kann sich ein größerer Bestand an partikulärem ²³⁴Th aufbauen. Im oberen Profilbereich (0...500 m) ist das partikuläre ²³⁴Th also wohl durch die Remineralisation, im unteren Bereich (ab ca. 500 m) dagegen durch das Partikelangebot limitiert.

Letztlich zeigt sich, daß sowohl Tiefen- als auch Zeitabhängigkeit der Parameter S, k₁ und k₂ in ein verbessertes Modell einfließen müßte. Dafür fehlt aber noch die nötige Datengrundlage. Eine Beprobung der Wassersäule mit erhöhter Tiefenauflösung, wie sie schon am Ende des vorigen Abschnitts angesprochen wurde, ist daher dringend erforderlich. Außerdem wäre die wiederholte Beprobung ein und derselben Lokation in bestimmten Zeitabständen (wenigstens zu den verschiedenen Monsunphasen) erforderlich, um die Zeitabhängigkeit der Parameter zu analysieren.

6.1.3 Diskussion des 3-Phasen-Scavenging-Modells

Bereits mehrfach wurden die Schwächen des 2-Phasen-Scavenging-Modells erwähnt. Die Kritik richtete sich dabei bisher auf die Zeit- und Tiefenunabhängigkeit der Modellparameter Sinkgeschwindigkeit, Ad- und Desorptionsrate. Doch auch in anderer Hinsicht liefert diese Art der Beschreibung der Tracerverteilung im Wasser Unstimmigkeiten. So sollte sich der vertikale Fluß eines Tracers als Produkt der partikulären Konzentration C_p und der Sinkrate S ergeben. Demnach sollten die Verhältnisse der partikulären Konzentrationen verschiedener Nuklide auch im von Sinkstoffallen gesammelten Material wiederzufinden sein.

Daß dem nicht so ist, läßt sich anhand der vorliegenden Daten nachweisen. In Tabelle 6.5 sind dazu die ²³⁰Th_{xs}/²³²Th- und ²³⁰Th_{xs}/²³¹Pa_{xs}-Verhältnisse von suspendiertem partikulären und Sinkstoffallen-Material gegenübergestellt.

Tab. 6.5: Vergleich der ²³⁰Th_{xs}/²³²Th- und ²³⁰Th_{xs}/²³¹Pa_{xs}-Verhältnisse von Sinkstoffallen und Proben von suspendiertem partikulären Material. Die eingeklammerten Werte wurden aus den vorliegenden Daten interpoliert.

<i>Lokation</i>	<i>(230/232)_{part}</i>	<i>(230/232)_{Falle}</i>	<i>(230/231)_{part}</i>	<i>(230/231)_{Falle}</i>
WAST-500 m	(5...6)	2.7	(4...5)	6.3
WAST-3000 m	20.7	7.6	10.2	12.9
EAST-3000 m	14.9	4.9		

Am deutlichsten treten die Diskrepanzen am Verhältnis der beiden Thoriumisotope in Erscheinung. Die Verhältnisse im partikulären Material und in der Falle unterscheiden sich dabei um ca. den Faktor 3. Demnach ist das 2-Phasen-Modell, welches den von Fallen eingefangenen Fluß direkt aus dem Absinken der gesamten partikulären Tracerphase ableitet, unbefriedigend.

Als Erklärung für obige Beobachtung bietet sich das bereits in den Grundlagen beschriebene 3-Phasen-Scavenging-Modell an (vgl. 2.1.3.2). Dabei würde der vertikale Nuklidfluß durch die schnell sinkenden großen Aggregate erfolgen. Die Isotopenverhältnisse in schnell sinkender und suspendierter partikulärer Phase können sich dabei deutlich voneinander unterscheiden.

Damit läßt sich auch der relativ höhere Anteil an ^{232}Th im Fallenmaterial verstehen. Zum einen Teil ist dafür das ^{232}Th , welches im Material terrigenen Ursprungs gebunden ist, verantwortlich. Zum anderen ist das partikuläre $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnis in der oberen Wassersäule deutlich niedriger als im Tiefenwasser. Bei schnell sinkenden Partikeln kann sich so auch teilweise das Verhältnis in der oberen Wassersäule in der Tiefe abbilden.

Eine detaillierte Modellierung für das 3-Phasen-Modell kann anhand der zur Verfügung stehenden Daten leider nicht erfolgen. Unter Verwendung von Literaturwerten, lassen sich dennoch einige Aussagen treffen. Verwendet man eine Sinkgeschwindigkeit von 150 m/d für die schnell sinkenden Partikel, wie sie von Clegg & Whitfield (1991), Murnane et al. (1996) oder auch von Vogler (1997) angegeben werden, so läßt sich aus Gleichung 2.11 das Verhältnis von Disaggregations- und Aggregationsrate k_4/k_3 anhand der vorliegenden partikulären $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Daten im Tiefenwasser für EAST und WAST abschätzen. Der sich dabei ergebende Wert von $k_4/k_3 = (68 \pm 32)$ deckt sich gut mit denen obiger Arbeiten. So geben Clegg & Whitfield (1991) für k_4/k_3 im Tiefenwasser einen Wert von 43 an, Vogler (1997) verwendet $k_4/k_3 = 60$.

Aus den Nuklid-Flüssen in Sinkstofffallen, kann mit der angegebenen Sinkgeschwindigkeit der Anteil der schnell sinkenden Fraktion an den gesamten partikulären Konzentrationen abgeschätzt werden. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tab. 6.6 zusammengestellt. In die Abschätzung gingen die in Kapitel 6.2.2 bestimmten Fangeffizienzen der jeweiligen Falle mit ein.

Tab. 6.6: Abschätzung des Anteils der schnell sinkenden (C_i) an der gesamten partikulären Nuklidfraktion (C_p) für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ und ^{232}Th . Berücksichtigt wurden dabei die in 6.2.2 bestimmten Fangeffizienzen der Sinkstofffallen (WAST-500 m: 50 %, WAST-3000 m: 90 % und EAST-3000 m: 118 %).

<i>Lokation</i>	<i>(C_i/C_p)₂₃₀ in %</i>	<i>(C_i/C_p)₂₃₁ in %</i>	<i>(C_i/C_p)₂₃₂ in %</i>
WAST-500 m	1.7	1.2	3.4
WAST-3000 m	1.3	1.0	3.5
EAST-3000 m	1.1		3.2

Insgesamt sieht man, wie klein der Anteil des partikulären Materials ist, über den der Transport der Tracer in die Tiefe erfolgt. Der mit 97...99 % überwiegende Anteil verbleibt in der suspendierten nicht sinkende Phase. Wieder zeigen die für ^{232}Th deutlich höheren Werte, daß das in den Partikeln terrigenen Ursprungs gebundene ^{232}Th einen großen, wenn nicht den überwiegenden Teil des vertikalen ^{232}Th -Flusses bewirken.

Die Tatsache, daß für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ sehr ähnliche Werte gefunden wurden, deutet darauf hin, daß für das Verhältnis C_i/C_p in erster Linie die Aggregations- und Disaggregationsraten von Bedeutung sind. Diese sollten für alle Tracer gleich sein. Das Scavenging-Verhalten beider Isotope unterscheidet sich im unterschiedlichen Adsorptionsverhalten am suspendierten

Material. Die Prozesse, welche die Bildung der schnell sinkenden großen Partikel, bzw. die Anlagerung suspendierten Materials an diese, bestimmen, sind tracerunabhängig.

6.2 Radionuklidflüsse in Sinkstoffallen

6.2.1 Abhängigkeit der Radionuklidflüsse von der Partikelzusammensetzung

Im folgenden Abschnitt wird für die tiefen WAST-Fallen die Abhängigkeit der Flüsse von ^{228}Th , $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, ^{232}Th und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ zu einzelnen Komponenten des Partikelflusses untersucht, und zwar für organischen Kohlenstoff, Kalziumkarbonat, Opal und den lithogenen Anteil. Die Messungen dieser Komponenten im Fallenmaterial wurden am Institut für Biogeochemie des Meeres der Universität Hamburg durchgeführt.

6.2.1.1 ^{228}Th -Fluß und Partikelklassen

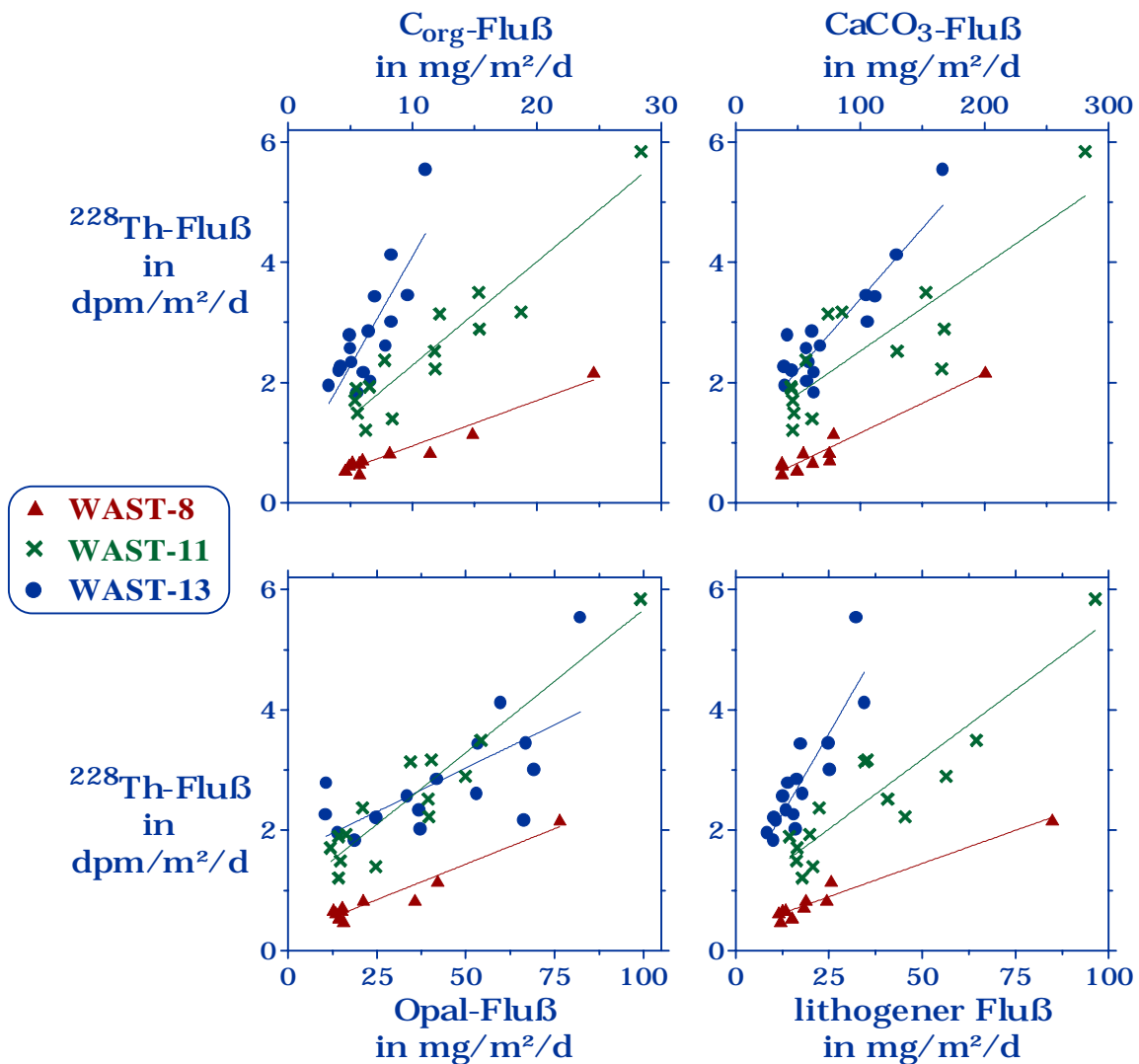


Abb. 6.1: Abhängigkeit des ^{228}Th -Flusses in Sinkstoffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Für die drei untersuchten Fangzeiträume (1992, 1995 und 1997) zeigt ^{228}Th jeweils deutliche Korrelationen zu den Flüssen der einzelnen Komponenten des Partikelflusses. Am höchsten ist diese für die Falle WAST-8 (1992). Für jede der einzelnen Komponenten erreicht der

Korrelationskoeffizient hier Werte von $R^2 = 0.93...0.94$. Es läßt sich demnach keine Partikelart als bevorzugte Trägerphase für ^{228}Th feststellen. Das unterstreicht auch die Tatsache, daß mit $R^2 = 0.97$, die Korrelation zum Gesamtpartikelfluß noch stärker als für die einzelnen Partikelklassen ist. Für den vertikalen Transport von ^{228}Th ist also die Stärke des Gesamtpartikelflusses, nicht die einer einzelnen seiner Komponenten, verantwortlich.

6.2.1.2 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß und Partikelklassen

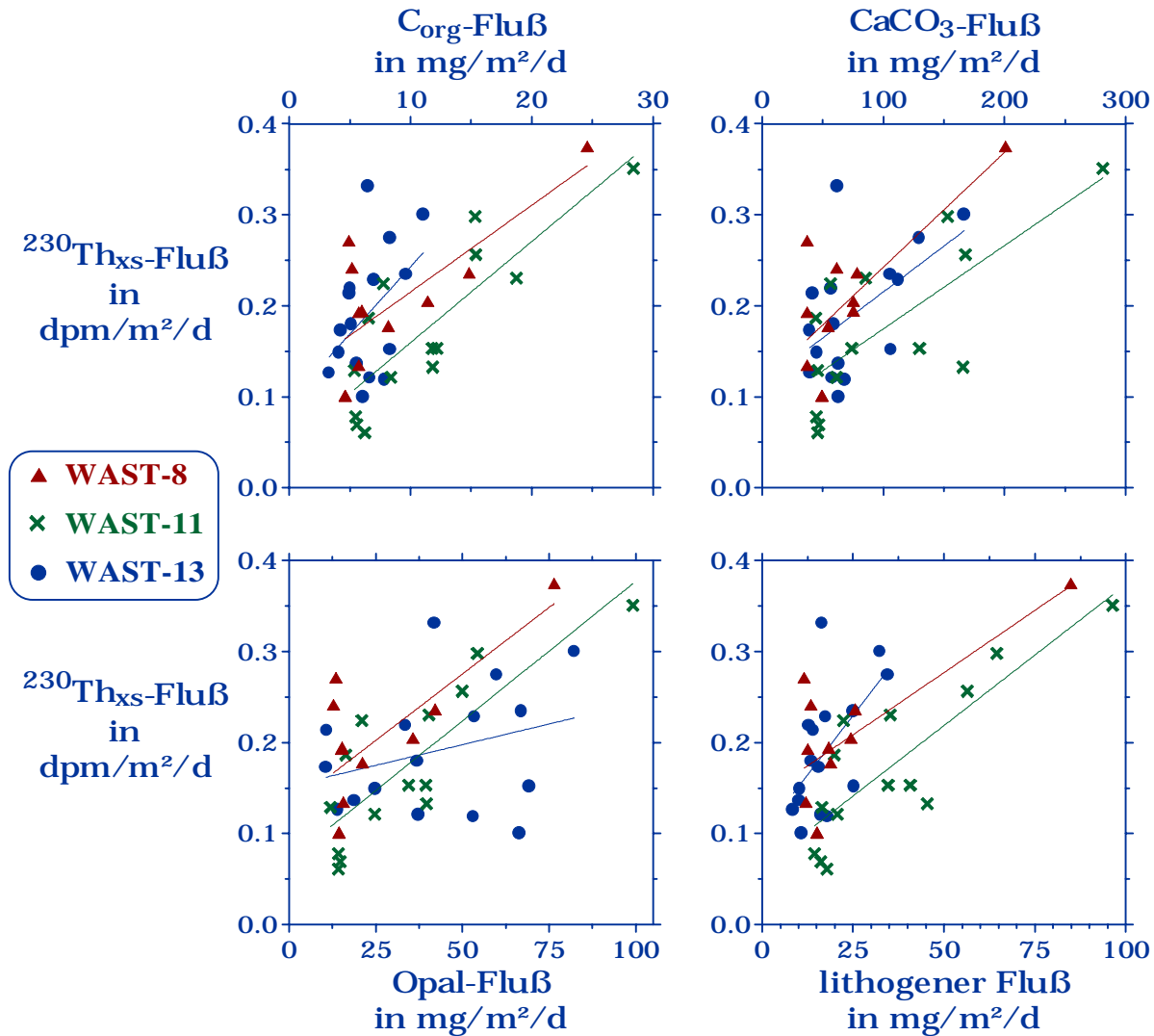


Abb. 6.2: Abhängigkeit des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses in Sinkstofffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Wie schon beim ^{228}Th so läßt sich auch für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ eine, wenn auch weniger starke, Korrelation zu den einzelnen Komponenten des Partikelflusses feststellen. Am ausgeprägtesten ist diese hier für die Falle WAST-11 (1995), für die jeweils Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.68...0.70$ erreicht werden. Wiederum zeigt sich dabei keine Bevorzugung einer der Komponenten. Das unterstützt die aus den ^{228}Th -Daten abgeleitete Feststellung, daß für das Scavenging von Thorium im Meerwasser die Gesamtheit sinkender Partikel verantwortlich ist, und es nicht vordergründig von einzelnen Komponenten des Partikelflusses abhängt.

Die von Luo & Ku (1999) gefundene Beobachtung, daß Aluminosilikate vorrangig für das Thorium-Scavenging im Meerwasser verantwortlich sind, läßt sich anhand der vorliegenden Daten nicht belegen. Sie leiten dies aus der Beziehung zum ^{232}Th ab, welches, wie im folgenden Abschnitt dargestellt, vorrangig an den lithogenen Fluß gekoppelt ist. Man sollte demnach auch eine starke Beziehung zwischen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und lithogenem Fluß beobachten. Wie bereits geschrieben ist dem jedoch nicht so. Im Kapitel 6.2.1.5 wird anhand der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisse darauf noch weiter eingegangen.

6.2.1.3 ^{232}Th -Fluß und Partikelklassen

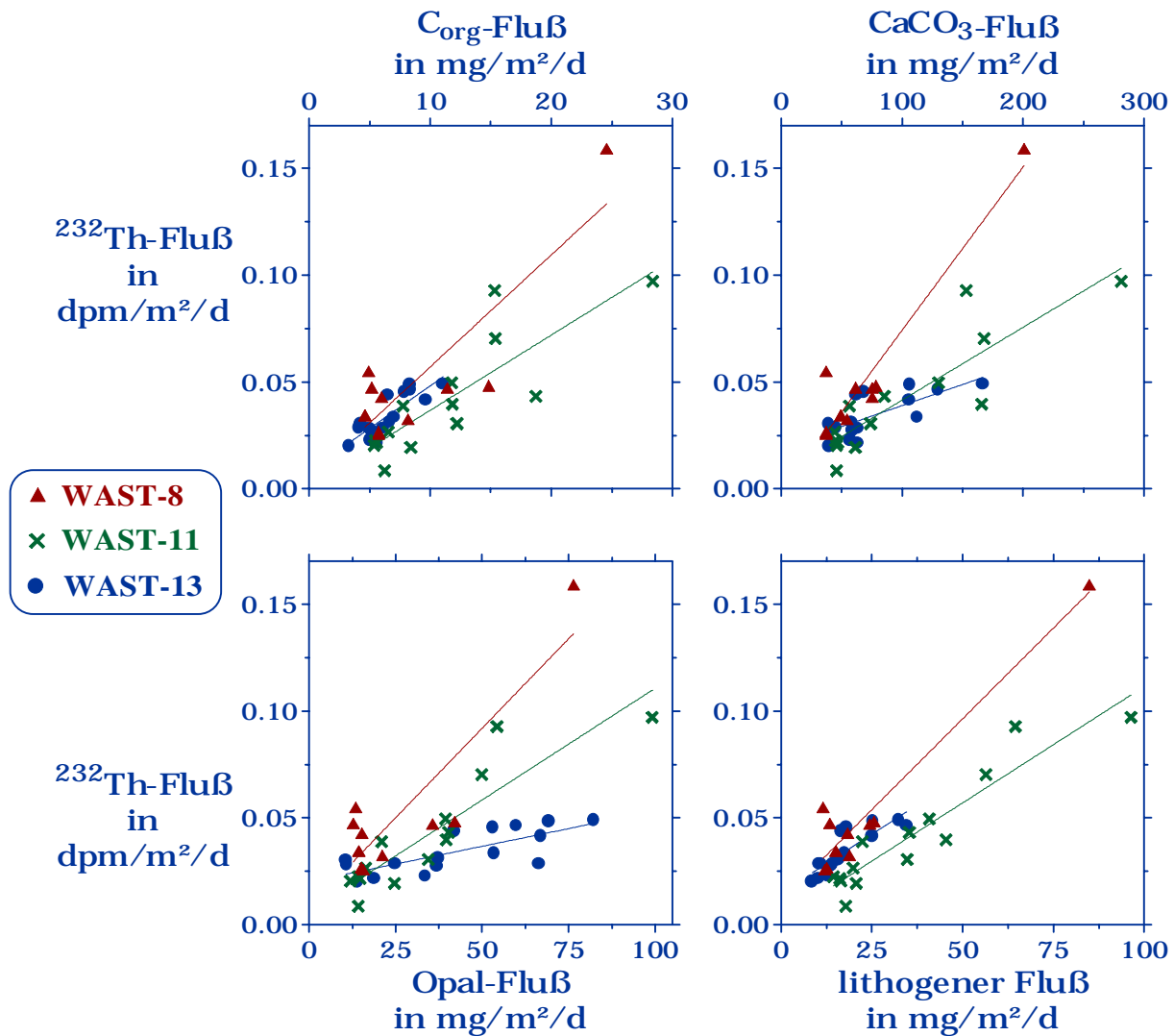


Abb. 6.3: Abhängigkeit des ^{232}Th -Flusses in Sinkstoffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Wie schon im Kapitel 6.1 angesprochen, erfolgt ein großer Anteil des vertikalen ^{232}Th -Flusses durch ^{232}Th , welches in Partikeln terrigenen Ursprungs gebunden ist. Man wird deshalb eine besonders starke Korrelation zwischen ^{232}Th - und lithogenem Fluß erwarten. Dies läßt sich

auch tatsächlich durch die Fallendaten von WAST belegen. Die Korrelationskoeffizienten von ^{232}Th - gegen lithogenen Fluß, sind mit $R^2 = [0.93$ (WAST-8), 0.88 (WAST-11), 0.73 (WAST-13)] eindeutig höher als für jede der anderen drei Komponenten. Selbst die Korrelation gegen den Gesamtpartikelfluß ist mit $R^2 = [0.90$ (WAST-8), 0.81 (WAST-11), 0.64 (WAST-13)] geringfügig schwächer. ^{232}Th wird also im Meerwasser bevorzugt durch lithogenes Material transportiert.

6.2.1.4 $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Fluß und Partikelklassen

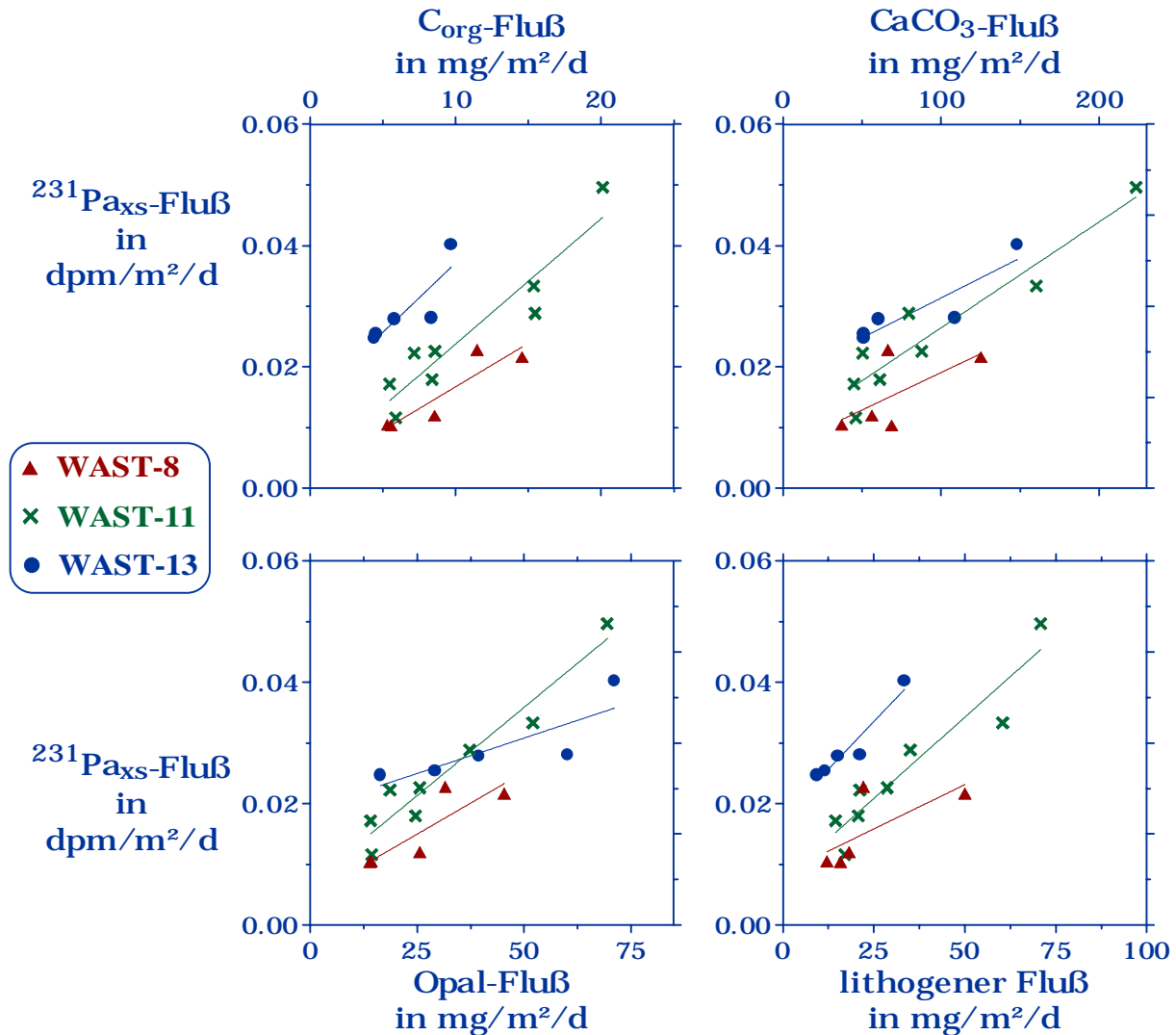


Abb. 6.4: Abhängigkeit des $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Flusses in Sinkstofffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ läßt sich insgesamt wieder eine hohe Korrelation zu jeder der vier berücksichtigten Partikelflußkomponenten feststellen. Diese ist mit $R^2 = 0.93$ zum Opal-Fluß für WAST-11 am stärksten. Allerdings ist die Korrelation zum Gesamtpartikelfluß ($R^2 = 0.92$) praktisch genauso streng. Betrachtet man die Ergebnisse der drei Fangintervalle gemeinsam, so zeigt sich die beste Korrelation zum Opal-, gefolgt vom Kalziumkarbonatfluß. Die Bevorzugung von Opal ist jedoch nicht signifikant. Eher läßt sich auch für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ die Verbindung zum

Gesamtpartikelfluß feststellen. Die Kopplung des $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Flusses an Opal, wie sie beispielsweise von Walter et al. (1997) gefunden wurde, läßt sich anhand der vorliegenden Daten nicht sicher belegen. Allerdings widersprechen die Daten dieser Vermutung auch nicht eindeutig. Da die Flüsse der Einzelkomponenten, und damit auch der von Opal, eine hohe Korrelation zum Gesamtfluß aufweisen, könnte Opal trotzdem eine bevorzugte Trägerphase für Protactinium darstellen. Weitere Untersuchungen, beispielsweise auch Laborexperimente, wären zur Klärung dieses Sachverhaltes erforderlich.

6.2.1.5 $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnis im Fallenmaterial

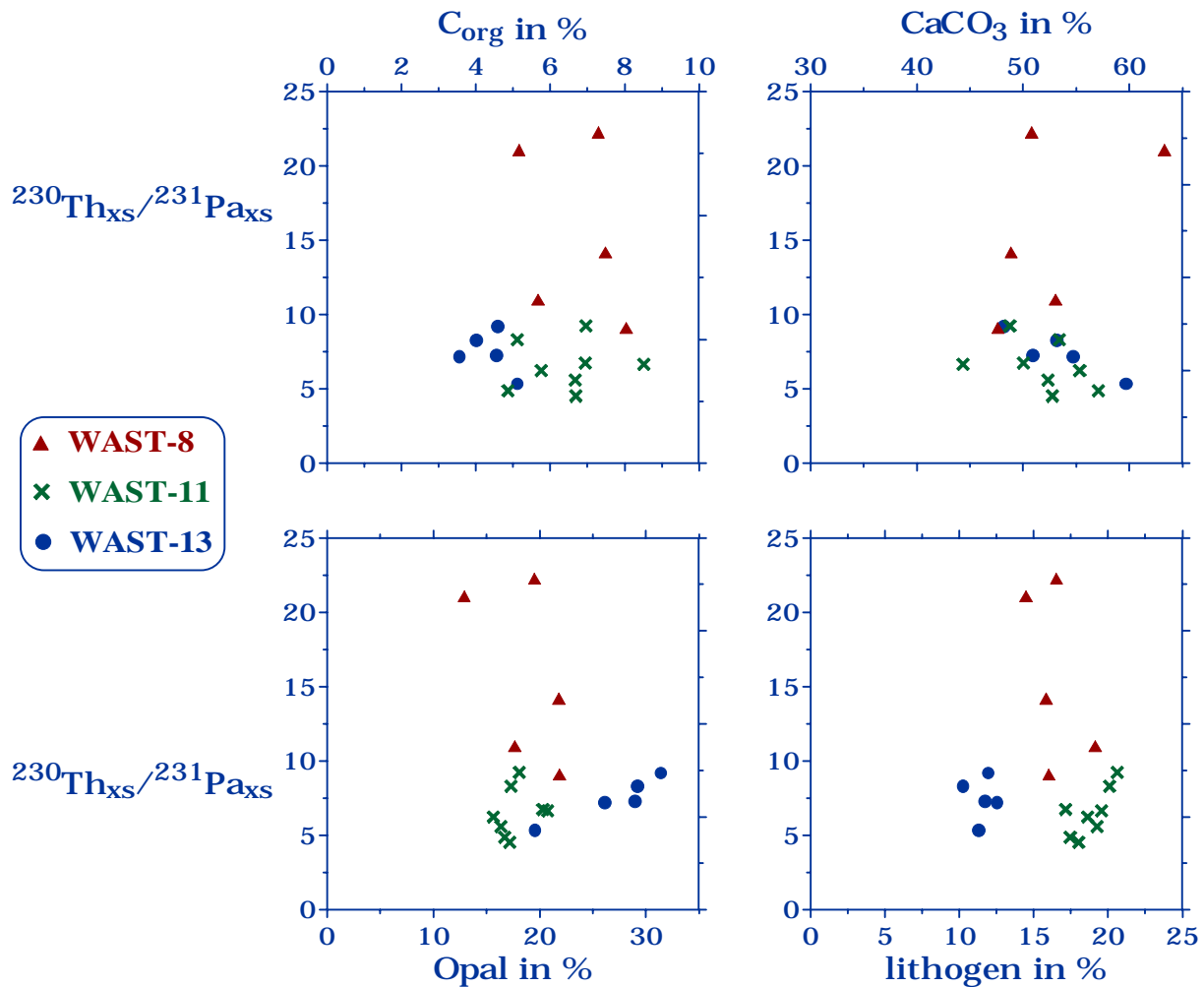


Abb. 6.5: Abhängigkeit des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisses vom prozentualen Anteil an organischem Kohlenstoff, Kalziumkarbonat, Opal und lithogenem Material im Fallenmaterial.

Um die Unterschiede im Scavenging-Verhalten zwischen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ weiter zu untersuchen, wurde das Verhältnis beider Isotope gegen die prozentualen Anteile der Partikelflußkomponenten im Fallenmaterial aufgetragen (Abb. 6.5).

Für keine der vier Komponenten läßt sich eine eindeutige Beziehung dieses Verhältnisses finden. Das stützt die in den separaten Betrachtungen beider Isotope festgestellte Beobachtung, daß das Scavenging jeweils vom gesamten Partikelfluß abhängt, aber weder für

$^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ noch für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ eine bevorzugte Trägerphase gefunden werden konnte.

Die schon in 6.2.1.2 angesprochene von Luo & Ku (1999) gefundene Beziehung zwischen dem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnis und der lithogenen Flußkomponente ist anhand dieser Daten nicht belegbar. Ihre Aussage, daß ohne den diese Isotope fraktionierenden Einfluß der Aluminosilikate, überall im Ozean, unabhängig von der Stärke der anderen Partikelflußkomponenten, im sinkenden partikulären Material das Produktionsverhältnis von 10.8 zu finden sein würde, erscheint abwegig. Vor allem der in dieser Arbeit nachgewiesene starke Boundary Scavenging Effekt im Arabischen Meer (vgl. 6.3) widerspricht dieser Annahme. Die unterschiedlichen Verweilzeiten von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im Meerwasser führen zu erheblichen Fraktionierungen.

6.2.2 Fangeffizienzabschätzung der Sinkstoffallen

Wie bereits im Grundlagenkapitel beschrieben, läßt sich aus der Produktion in der Wassersäule der zu erwartende $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß (F_p) berechnen und mit dem tatsächlich gemessenen (F_a) vergleichen. Das Verhältnis F_a/F_p liefert dann eine Abschätzung der Fängigkeit der untersuchten Sinkstoffalle. Wesentlich ist für diese Bilanzierung über $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, daß für einen hinreichend großen zusammenhängenden Fangzeitraum (möglichst mindestens ein Jahr) $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Daten am Fallenmaterial vorliegen. In der Praxis ist das leider zumeist nicht gewährleistet, da die Fallen in der Regel für weniger als ein Jahr Sinkstoffe sammeln. In Tabelle 6.7 sind die F_a/F_p -Verhältnisse der untersuchten Fallen zusammengestellt.

Tab. 6.7: Verhältnis von gemessenem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß (F_a) zum aus der Produktion in der über der Falle liegenden Wassersäule berechneten Fluß (F_p) für Sinkstoffallen im Arabischen Meer.

<i>Falle</i>	<i>Jahr</i>	<i>Tiefe in m</i>	<i>Fangzeitraum in d</i>	<i>F_a/F_p</i>
EAST	1986	1705	162	0.92
	1986	2772	162	1.09
	1997	2920	252	1.15
CAST	1986	1028	169	0.66
	1995	1000	200	1.06
	1986	2900	169	0.92
WAST	1997	500	252	0.56
	1986	1085	162	0.85
	1986	3030	162	0.90
	1992	3030	257	0.98
	1995	3246	192	0.70
	1997	3000	252	0.90

Man sieht zunächst, daß für die tiefen Fallen meist ein F_a/F_p -Verhältnis nahe 1 gefunden wurde, was nichts anderes bedeutet, als daß der gemessene $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß dem aus der Produktion berechneten entspricht.

Zum Teil treten erhebliche Abweichungen im F_a/F_p -Verhältnis für verschiedene Jahrgänge derselben Fallenlokation auf. So findet man beispielsweise für die CAST-Falle (ca. 1000 m) im Jahr 1986 einen Wert von $F_a/F_p = 0.66$, im Jahr 1995 dagegen $F_a/F_p = 1.06$. In ähnlicher Weise

weichen die Werte der vier Jahrgänge der tiefen WAST-Verankerung voneinander ab. Die Ursache dürfte in den jeweiligen Fangzeiträumen zu suchen sein. So erfaßt CAST (1986) lediglich 169 Tage und damit noch nicht einmal ein halbes Jahr. Bei einer Bilanz, welche auf dem Jahresdurchschnitt des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses basiert, sind in so kurzen Fangzeiträumen beträchtliche Abweichungen infolge der Variabilität dieses Nuklidflusses möglich. So ist auch das niedrige F_a/F_p -Verhältnis von 0.70 der tiefen Verankerung WAST (1995) verständlich. Der Fangzeitraum erfaßt im wesentlichen den Intermonsun mit seinen relativ niedrigen Partikelflüssen und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flüssen, welche unter dem Jahresdurchschnitt liegen. Der mit hohen Flüssen verbundene Sommermonsun wird nur in seinen Anfängen mit von der Falle erfaßt.

Wie stark die Abweichungen des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses vom Jahresdurchschnitt sein können, ist anhand der tiefen WAST-Falle aus dem Jahr 1997 in Abbildung 6.6 dargestellt.

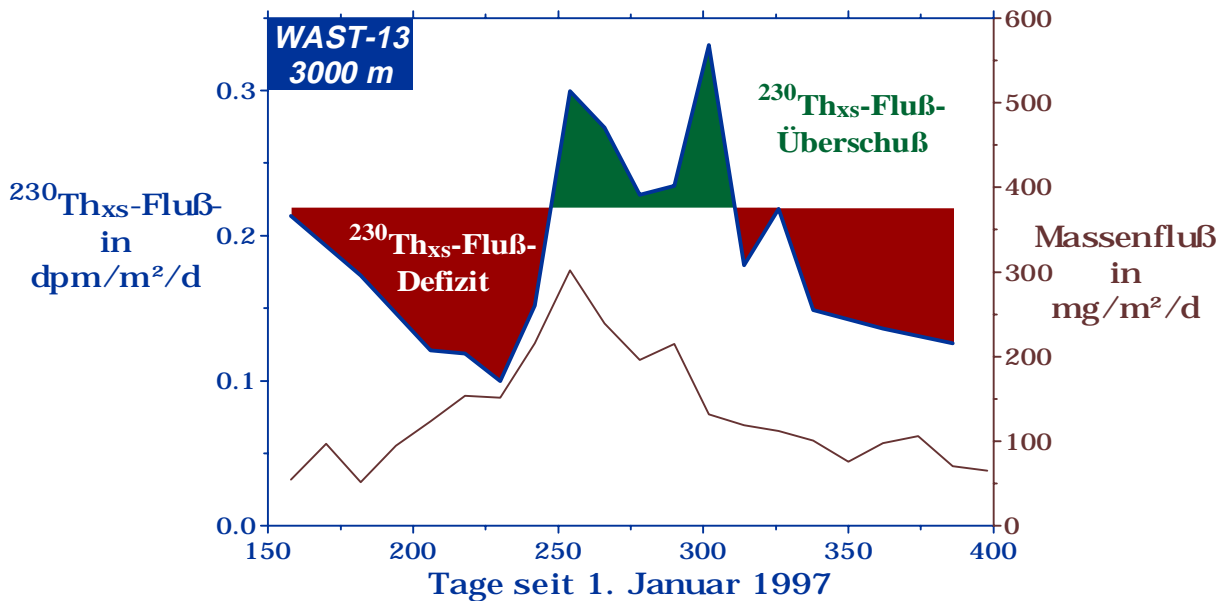


Abb. 6.6: Massenfluß und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß der tiefen WAST-Falle aus dem Jahr 1997. Die Abweichung des momentanen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses vom aus der Produktion in der über der Falle liegenden Wassersäule durchschnittlich zu erwartenden, sind als Defizit bzw. Überschuß ausgewiesen.

Man sieht, daß sich die Minimal- und Maximalwerte des tatsächlichen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses ca. um den Faktor 3 unterscheiden. Man findet dadurch Schwankungen im F_a/F_p -Verhältnis (bei Auswertung einzelner Fangintervalle) von 0.46...1.51. Das verdeutlicht, wie wichtig für die Bilanz von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ lange Fangzeiträume sind. Nur im Jahresmittel gleichen sich die starken Schwankungen des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses aus und lassen damit Aussagen über die Fangeffizienz zu. Stehen, wie es meistens der Fall ist, nur für Zeiträume von deutlich unter einem Jahr $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flußdaten zur Verfügung, so ist eine Abschätzung der Fängigkeit mit großen Unsicherheiten behaftet. Dabei muß dann versucht werden, abzuschätzen, wie groß der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß während des im Jahrgang fehlenden Zeitraums gewesen sein könnte. Diese Abschätzung hängt dann in erster Linie davon ab, welche Monsunphasen nicht von der Falle erfaßt wurden, SW- oder NE-Monsun mit hohen zu erwartenden $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flüssen, oder Intermonsunphasen mit einem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flußdefizit.

Bevor aus den F_a/F_p -Verhältnissen die Fangeffizienz der jeweiligen Sinkstoffalle abgeschätzt

werden kann, muß noch untersucht werden, inwieweit der berechnete erwartete $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß (F_p) durch laterale Transportprozesse beeinflusst wird. Effekte wie Boundary Scavenging oder Wassermassenventilation können zu erheblichen horizontalen Nuklidflüssen führen, was dann in der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Bilanz zu berücksichtigen ist (siehe auch 6.3).

Zur Abschätzung derartiger horizontaler $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flüsse in Zusammenhang mit Boundary Scavenging entwickelten Bacon et al. (1985) ein einfaches Fluß-Modell. Dabei werden außer $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fallendaten zusätzlich die $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationsverhältnisse im Fallenmaterial und im Wasser benötigt. Folgende Bilanzgleichungen werden verwendet:

$$0 = P_{Pa} - H_{Pa} - V_{Pa} \quad [6.4]$$

$$0 = P_{Th} - H_{Th} - V_{Th} \quad [6.5]$$

Dabei stellt P jeweils den Produktionsterm, H die horizontale und V die vertikale Flußkomponente für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ bzw. $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dar. Aus dem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnis im Fallenmaterial ergibt sich das Verhältnis R_v der vertikalen Flüsse beider Isotope. Das Verhältnis R_h der beiden horizontalen Flußkomponenten wird über das $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationsverhältnis im Wasser abgeschätzt.

$$R_v = \left(\frac{C_{Th}}{C_{Pa}} \right)_{\text{Falle}} = \frac{V_{Th}}{V_{Pa}} \quad [6.6]$$

$$R_h = \left(\frac{C_{Th}}{C_{Pa}} \right)_{\text{Wasser}} = \frac{H_{Th}}{H_{Pa}} \quad [6.7]$$

Damit ergibt sich für V_{Th} :

$$V_{Th} = \frac{R_v P_{Th} - R_h R_v P_{Pa}}{R_v - R_h} \quad [6.8]$$

Mit dem so bestimmten korrigierten Wert des erwarteten vertikalen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses, können dann die Fangeffizienzen in der bereits beschriebenen Weise bestimmt werden. In Tabelle 6.8 sind für die untersuchten Fallen die R_h - und R_v -Werte und die sich ergebenden Fangeffizienzen zusammengefaßt.

Tab. 6.8: Fangeffizienzen der untersuchten Sinkstoffallen und die zur Berechnung verwendeten

<i>Falle</i>	<i>Tiefe in m (Jahr)</i>	F_d/F_p	R_h	R_v	<i>Fangeffizienz in %</i>
EAST	1705 (1986)	0.92	0.7	11	92
	2772 (1986)	1.09	1	18	113
	2920 (1997)	1.15	1	15	118
CAST	1028 (1986)	0.66	1.7	14	69
	1000 (1995)	1.06	1.7	14	111
	2900 (1986)	0.92	3.8	14	104
WAST	500 (1997)	0.56	1.3	6	50
	1085 (1986)	0.85	1.6	10	84
	3030 (1986)	0.90	2	13	94
	3030 (1992)	0.98	2	8	90
	3246 (1995)	0.70	2	10	69
	3000 (1997)	0.90	2	8	83

Man sieht, daß die so bestimmten Fangeffizienzen meist nur um wenige % von den Werten abweichen, die sich direkt aus den F_d/F_p -Verhältnissen ergeben. Am stärksten fällt die Korrektur an der tiefen CAST-Falle ins Gewicht. Das ist nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß hier aufgrund des Boundary Scavenging Effektes der horizontale Abtransport von $^{230}\text{Th}_{xs}$ am höchsten sein sollte. Das bedeutet, daß der tatsächliche vertikale Fluß deutlich geringer als der aus der Produktion in der Wassersäule zu erwartende ist.

In Abbildung 6.7 sind die Fangeffizienzen zur Veranschaulichung noch einmal grafisch dargestellt.

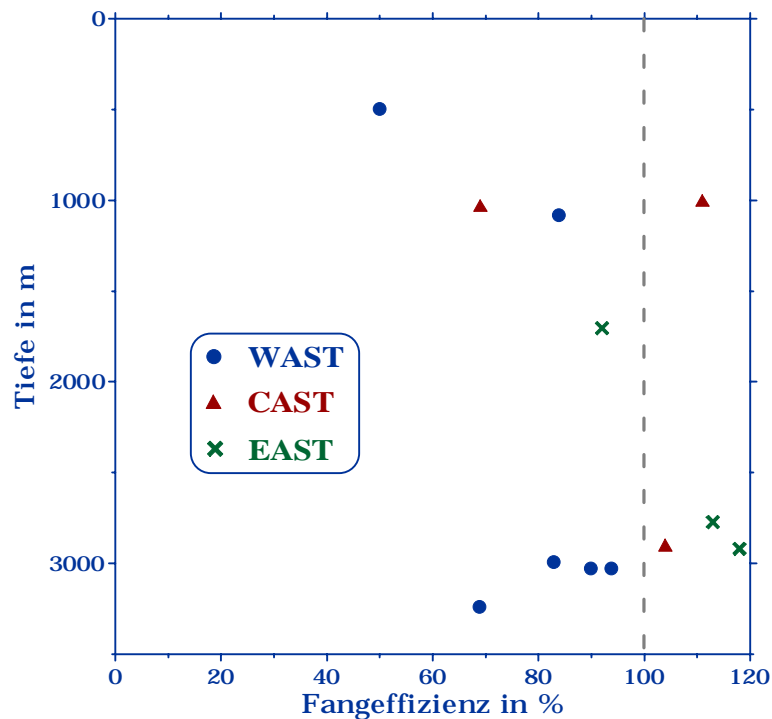


Abb. 6.7: Fangeffizienzen der untersuchten Sinkstoffallen.

Bei der Bewertung der Tiefenverteilung der ermittelten Fangeffizienzen muß noch einmal

daran erinnert werden, daß die zur Auswertung verfügbaren Fangzeiträume (162...257 d) stets deutlich weniger als ein Jahr umfaßten. Das läßt insbesondere die scheinbare Diskrepanz der Werte der CAST-Falle (1000 m) und auch den abweichenden Wert der tiefsten WAST-Verankerung verständlich erscheinen. Die hier ermittelten Fangeffizienzen sind somit nur als relativ grobe Abschätzung zu werten. Solange keine Daten von längeren Fangzeiträumen vorliegen, kann keine genauere Bestimmung erfolgen.

Betrachtet man insbesondere die Tiefenabhängigkeit der Fangeffizienz der WAST-Verankerungen, so sieht man, daß diese von ca. 50 % bei 500 m, über ca. 84 % bei 1000 m auf Werte um 90 % bei 3000 m ansteigt. Damit zeigen die Sinkstofffallen in der Arabischen See ein Verhalten, welches von anderen Autoren (Buesseler 1991, Vogler 1997, Scholten et al. 2000) in anderen Gebieten ebenfalls gefunden wurde. So beobachteten Scholten et al. (2000) an Sinkstofffallen im Nordost-Atlantik ebenfalls starke Unterfängigkeit der flach verankerten Fallen und praktisch quantitatives Fangverhalten für Tiefen ab 1000 m.

Berücksichtigt man dieses Ergebnis, so muß man demnach die am Material der flachen WAST-Falle bestimmten Stoff-Flüsse (z.B. C_{Org} , $CaCO_3$, Opal etc.) jeweils mit einem Faktor 2 multiplizieren. Dann erst können realistische Flußdaten für diese Partikelklassen bestimmt und aus dem Vergleich mit denen der tiefen Verankerung Abbauraten berechnet werden.

6.3 Boundary Scavenging im Arabischen Meer

Wie bereits mehrfach erwähnt, findet man im Arabischen Meer einen ausgeprägten Boundary Scavenging Effekt, also den lateralen Transport von partikelreaktiven Spurenstoffen in Gebiete mit hohen Partikelflüssen und die Deposition dieser Spurenstoffe in den Sedimenten. Dies soll im folgenden näher betrachtet werden.

6.3.1 Diskussion des Boundary Scavenging Effektes anhand der Wassersäulendaten

Im Mittelpunkt der Betrachtung stehen die Daten der Lokationen, welche sich zwischen der Fallenstation CAST und der Küste der Arabischen Halbinsel befinden. Auf diesem Transekt läßt sich die Ausprägung des Boundary Scavengings vom zentralen Arabischen Meer zur Küste hin untersuchen.

Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde, im Zusammenhang mit der Korrektur des zur Fangeffizienzbestimmung berechneten vertikalen Flusses von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, das von Bacon et al. (1985) verwendete Modell beschrieben. An dieser Stelle wird dieses auf den $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnissen in der Wassersäule und im Fallenmaterial basierende Modell zur Abschätzung der horizontalen Flüsse von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ angewendet. Ausgehend von den Gleichungen 6.4...6.7 ergeben sich dafür folgende Beziehungen:

$$H_{Th} = \frac{R_h P_{Th} - R_h R_v P_{Pa}}{R_h - R_v} \quad [6.9]$$

$$H_{Pa} = \frac{R_v P_{Pa} - P_{Th}}{R_v - R_h} \quad [6.10]$$

Wendet man diese Formeln auf die zur Verfügung stehenden Daten der Fallenstationen WAST und CAST an, so ergibt sich an WAST einen horizontalen Zufluß an $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ von ca. 8.5 % und für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ einen von ca. 46 %. Im Gegensatz dazu ergeben die CAST-Daten einen horizontalen Abtransport von ca. 12.5 % für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und von ca. 32 % für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$. Das zeigt zum einen, den deutlichen Horizontaltransport beider Tracer vom zentralen Arabischen Meer in Richtung der Küste der Arabischen Halbinsel. Zum anderen unterstreicht dieses Ergebnis die Tatsache, daß $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ aufgrund seiner geringeren Partikelreaktivität und damit verbundenen höheren Verweilzeit, in viel stärkerem Maße als $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ von diesem horizontalen Transport beeinflusst wird.

Man betrachte im folgenden nur die $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Wassersäulendaten auf dem angesprochenen Transekt, also die Stationsabfolge Stat. 34, WAST (bzw. Stat. 31), Stat. 28 und CAST. Aus dem linearen Anstieg der Gesamtkonzentrationen mit der Tiefe, lassen sich jeweils Tiefenaustauschraten T berechnen¹⁾. Diese sind hier definiert als:

$$T = \frac{P}{m} \quad [6.11]$$

¹⁾ Diese Betrachtung stellt prinzipiell eine Vereinfachung des Scavenging-Modells auf nur eine Phase dar. Dabei bleibt unberücksichtigt, wie der Tracer vertikal transportiert wird.

p - Produktionsrate von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im Wasser
 m - mittlerer Anstieg der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentration mit der Tiefe

Diese Tiefenaustauschrate ist ein Maß dafür, wie stark der vertikale Transport eines Tracers an einer bestimmten Lokation ist, macht also eine Aussage über die Scavengingintensität. Die Einführung dieser Größe bietet den Vorteil, daß sie nicht von der Wassertiefe der untersuchten Lokation abhängig ist, was die Vergleichbarkeit ganz unterschiedlicher Lokationen erhöht. Die berechneten Tiefenaustauschraten sind in Abb. 6.8 dargestellt.

Als zweite Vergleichsgröße wird die aus dem Inventar an $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ in der Wassersäule abgeleitete Verweilzeit t_I betrachtet. Diese ist definiert als:

$$t_I = \frac{I}{pz} \quad [6.12]$$

I - $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Inventar in der Wassersäule bis zur Tiefe z
 p - Produktionsrate von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ im Wasser
 z - maximale zur Berechnung verwendete Wassertiefe

Die so bestimmte Inventarverweilzeit setzt also das $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Inventar in Beziehung zu dessen Produktion. Damit ist t_I natürlich stets von der betrachteten Wassertiefe abhängig. Vergleichbar sind daher nur die Daten, bei denen jeweils die Inventare verschiedener Lokationen bis zur selben Wassertiefe aufintegriert wurden. Als Bezugstiefe wurde hier 3000 m verwendet. Bis zu dieser Tiefe kann an den betrachteten Stationen davon ausgegangen werden, daß die Konzentrationsprofile das $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Verhalten im Wasser repräsentieren und nicht durch resuspendiertes Sediment verfälscht sind. Die für die betrachteten Lokationen bestimmten Inventarverweilzeiten sind ebenfalls in Abb. 6.8 dargestellt.

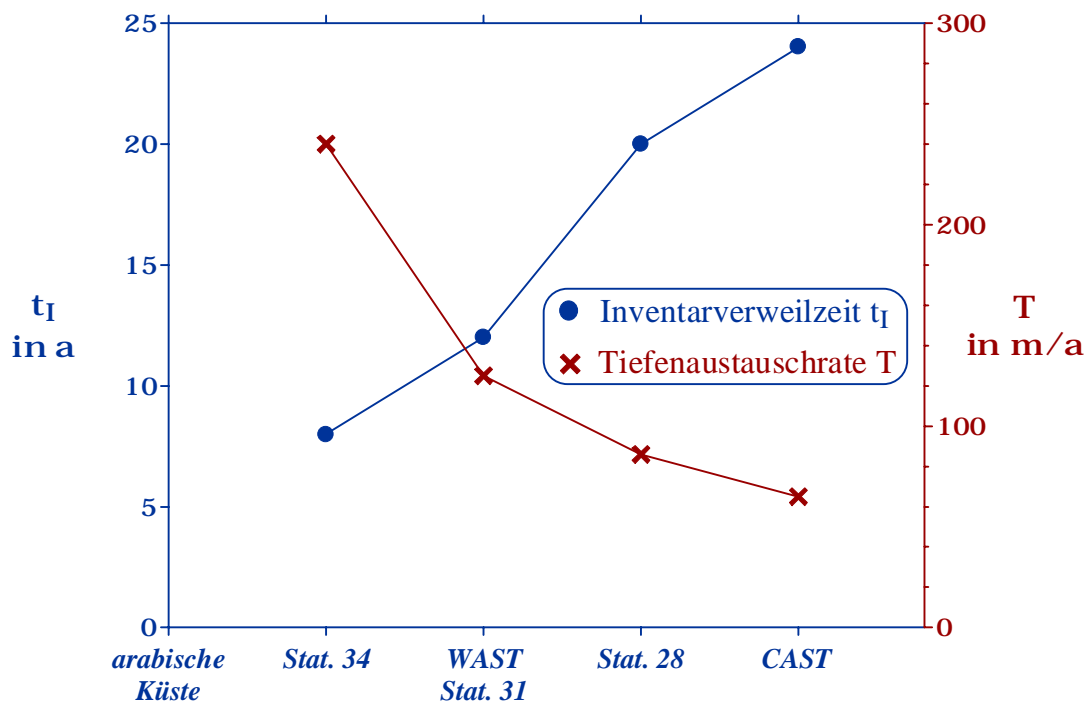


Abb. 6.8: Inventarverweilzeiten t_I (bezogen auf 3000 m Wassersäule) und Tiefenaustauschraten T für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an den Stationen zwischen zentralem Arabischen Meer und der Küste der Arabischen Halbinsel.

Die Verteilung der Tiefenaustauschraten zeigt den drastischen Anstieg der Scavengingsintensität in Richtung der Küste. Für CAST ergab sich ein Wert von $T = 65$ m/a, für Stat. 34 dagegen $T = 240$ m/a. Das ist durch die mit abnehmendem Abstand zur Küste stark ansteigenden Partikelflüsse gut zu erklären. Diese werden einerseits durch die Erhöhung der Bioproduktivität infolge des Auftriebs nährstoffreichen Wassers während des Sommermonsuns verursacht. Andererseits nimmt der äolische Eintrag terrigenen Materials durch die während des Sommermonsuns wehenden Nordwestwinde, welche Staubpartikel von der Arabischen Halbinsel mit sich führen, mit zunehmender Entfernung von der Küste ab.

Dem stärkeren Scavenging entsprechend sinken die Inventarverweilzeiten zur Küste hin deutlich. Diese gehen von 24 a (CAST) über 20 a (Stat. 28) und 12 a (WAST) bis auf 8 a (Stat. 34) zurück. Dieser Rückgang bei Stat. 34 auf ein Drittel bezogen auf CAST ist jedoch geringer, als man unmittelbar aus den Tiefenaustauschraten ableiten würde. Diese vervierfacht sich an Stat. 34 fast gegenüber CAST. Das spricht dafür, daß das Inventar durch horizontalen Abtransport von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an CAST verringert, an Stat. 34 durch horizontale Zufuhr erhöht ist.

Die Abnahme der Inventarverweilzeiten zur Küste hin bedeutet nichts anderes, als eine Verringerung der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Inventare in 3000 m Wassersäule und somit einen Gradienten in den $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen. Diesem Gradienten folgend wird $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ diffusiv (lateral mixing) vom zentralen Arabischen Meer in Richtung der arabischen Küste transportiert.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit dem schon weiter oben abgeleiteten horizontalen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flüssen. Danach sollte an CAST ca. 12.5 % des im Wasser produzierten $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ horizontal abfließen. Für WAST waren es ca. 8.5 % die, bezogen auf die Produktion, horizontal zufließen. Angesichts des beschriebenen Konzentrationsgradienten sollte der horizontale Zufluß an $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an noch küstennäheren Lokationen weiter ansteigen, jedoch Werte von 10...15 %, bezogen auf die Produktion, kaum übersteigen.

Da für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ nur die Daten von WAST und CAST vorliegen, ist es schwierig, für dieses Isotop abzuschätzen, wie hoch der horizontale Zufluß nahe der Küste maximal wird. Einen Anhaltspunkt dafür kann das in den Sedimenten gemessene $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnis liefern. Diese sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

6.3.2 Verbindung zu den $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnissen in Oberflächensedimenten

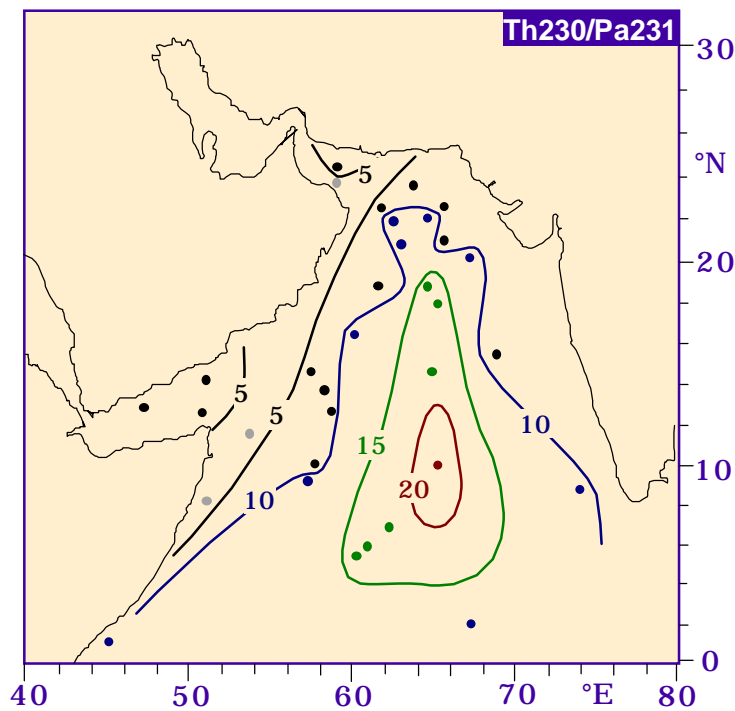


Abb. 6.9: Verhältnis der Konzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres.

Man sieht, daß in einem breiten Bereich vor der arabischen und ostafrikanischen Küste $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisse von 5 und darunter gemessen wurden. Nimmt man den oben bereits abgeschätzten maximalen horizontalen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Zufluß von 10...15 %, so bedeutet ein $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnis von 5 einen horizontalen Zufluß an $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in dieses Gebiet von ca. 140...150 % bezogen auf die Produktion in der Wassersäule. Der Anteil an durch den Boundary Scavenging Effekt lateral zugeführtem $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$, welcher in diesen Gebieten im Sediment deponiert wird, übersteigt also deutlich den vorort in der Wassersäule produzierten.

Wie man an obiger Abbildung erkennt, ist die Wirkung des Boundary Scavengings für das gesamte Arabische Meer von Bedeutung. Deutlich läßt sich im zentralen Arabischen Meer das Quellgebiet des lateral transportierten $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ finden. Dort fließen, nach einer der obigen analogen Abschätzung, ca. 40...50 % des in der Wassersäule produzierten $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ horizontal in Richtung der Küsten ab. Ob das in den Küstenstreifen deponierte $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ vollständig dieser Quelle entstammt, ist anhand der vorliegenden Daten noch nicht definitiv zu entscheiden. Die Gesamtverteilung der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisse in den Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres legt aber diese Vermutung nahe.

Eine weitere Aussage läßt sich aus dem beckenweiten Wirken des Boundary Scavenging Effekts ableiten. Derartiges ist nur möglich, wenn die Durchmischungszeit des Beckens in der Größenordnung oder unter der Scavengingverweilzeit von $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ liegt. Letztere läßt sich anhand der vorliegenden Daten mit 75 ± 15 a abschätzen. In diesem Zeitraum sollte man also von einer Durchmischung des Arabischen Meeres ausgehen können. Für die obere Wassersäule (bis 1000 m Tiefe) geben Rhein et al. (1997) eine mittlere Durchmischungszeit für den nördlich von 12°N gelegenen Teil des Arabischen Meeres von ca. 17 Jahren an. Für die tiefe Wassersäule liegen bislang keine derartigen Angaben vor.

An den vorliegenden Radionuklidaten von Oberflächensedimenten kann man die Stärke der Wirkung der Partikelflußgradienten gut ablesen. Die weitere Analyse tieferer Sedimentlagen sollte Aussagen über die Monsunstärke der Vergangenheit erlauben. Diese Arbeit ist für die Zukunft geplant.

Abschließend kann an dieser Stelle noch ein Vergleich des Boundary Scavenging Effektes im Arabischen Meer mit den Beobachtungen in andere Regionen erfolgen.

Im offenen Pazifik finden beispielsweise Yang et al. (1986) und Lao et al. (1992) in Oberflächensedimenten $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisse von über 20. In der Nähe des amerikanischen Schelfs werden dagegen Werte von deutlich unter 5 beobachtet. Obige Autoren ermittelten aus ihren Daten, daß teilweise bis zu 60 % des in küstennahen Sedimenten deponierten $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ lateral zugeführt wurde. Man findet also auch im Pazifik einen deutlich ausgeprägten Boundary Scavenging Effekt. Allerdings liegen hier die Quellen und Senken für ^{231}Pa um ein Vielfaches weiter voneinander entfernt als im Arabischen Meer.

Im Atlantik wurde bisher kein ausgeprägter Boundary Scavenging Effekt festgestellt. Das bedeutet aber nicht, daß nicht auch dort der laterale Transport einen ganz wesentlichen Einfluß auf die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in der Wassersäule und den Sedimenten hat. So schätzten Yu et al. (1996) ab, daß ca. 45 % des im Atlantik produzierten ^{231}Pa in den Südozean exportiert werden. Allerdings fand Walter (1998), daß die für obige Abschätzung verwendeten niedrigen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisse in Sedimenten des Südozeans aus dem bevorzugten ^{231}Pa -Scavenging durch biogenen Opal resultieren und nicht, wie im Pazifik oder auch im Arabischen Meer, auf erhöhte Gesamtpartikelflüsse zurückzuführen sind.

Dem Einfluß der Partikelzusammensetzung auf das Scavenging von Thorium und Protactinium sollte in künftigen Untersuchungen eine entscheidende Rolle für das Verständnis des Verhaltens dieser Tracer im Meer zukommen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die regionalen und saisonalen Unterschiede der Verteilung natürlicher Radionuklide im Arabischen Meer untersucht werden.

Anhand der an partikulären Proben von Sinkstoffallen ermittelten Flüsse der Nuklide konnte die Beziehung dieser zum Partikelfluß nachgewiesen werden. Deutlich spiegelt sich der Einfluß des Monsuns wider. So variiert beispielsweise der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß zwischen Intermonsun und SW-Monsun um einen Faktor von 3 und entspricht damit der Variation im Gesamtpartikelfluß. Diese Ergebnisse zeigen zugleich auch, wie wichtig für die Bilanzierung dieser Isotope zum Zweck der Fangeffizienzabschätzung für Sinkstoffallen ein hinreichend langer Fangzeitraum ist. Nur auf Jahresbasis läßt sich diese verläßlich durchführen.

Für die im Arabischen Meer verankerten Fallen (WAST, CAST und EAST) wurden für die tiefen Fallen (3000 m Wassertiefe) Fangeffizienzen von 90...118 % ermittelt. Für diese Tiefe kann also davon ausgegangen werden, daß die Fallen den vertikalen Partikelfluß quantitativ fangen. Für die flache Falle WAST-13 (500 m) wurde dagegen eine Unterfängigkeit von 50 % bestimmt. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Ergebnissen von Sinkstoffallenuntersuchungen im Atlantik überein.

Eine bevorzugte Trägerphase für das Scavenging von Thorium bzw. Protactinium ließ sich nicht nachweisen. Nur für ^{232}Th ist die Verbindung zum Fluß terrigenen Materials eindeutig. Hier müssen künftige Untersuchungen (beispielsweise Laborexperimente) Klärung bringen, welche Partikelklassen das Scavenging-Verhalten bestimmen.

Aus der Verbindung der Radionuklid-Daten von Wasserproben, Sinkstoffallen und Oberflächensedimenten konnte der im Arabischen Meer stark ausgeprägte Boundary Scavenging Effekt untersucht werden. Dabei ergab sich, daß im zentralen Arabischen Meer ca. 40...50 % des in der Wassersäule produzierten ^{231}Pa lateral in Richtung Küste abtransportiert werden. Im Küstenstreifen vor Ostafrika und der Arabischen Halbinsel läßt sich dagegen eine laterale Zufuhr an ^{231}Pa von bis zu 140...150 % nachweisen. Untersuchungen tieferer Sedimentlagen könnten künftig Aufschluß über die Stärke des Boundary Scavengings in der Vergangenheit ermöglichen.

Mehrfach wurde ein oberflächennahes Maximum in den Gesamtkonzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ im Wasser gefunden, welches durch eine starke oberflächennahe Remineralisation von Partikeln erklärbar ist. Diese Interpretation wird durch die Maxima in der partikulären ^{234}Th -Konzentration in 300...500 m Wassertiefe gestützt. Bei der Abschätzung der Parameter für Scavenging-Modelle ließ sich zeigen, daß sowohl die Tiefen- als auch die Zeitabhängigkeit von Sinkrate, Ad- und Desorptionsrate, sowie Aggregations- und Disaggregationsrate für eine befriedigende Beschreibung der Nuklidverteilung im Wasser von Bedeutung sind. Anhand der vorliegenden Daten war daher eine detaillierte Modellierung nicht möglich. Eine hochaufgelöste Beprobung, insbesondere der oberen Wassersäule (0...1000 m) könnte künftig viel zum Verständnis dieser Problematik beitragen. Dabei sollten Gesamtfraction und partikuläre Proben möglichst an Lokationen gewonnen werden, an denen auch Sinkstoffallen verankert sind. Zusätzlich wäre die Mehrfachbeprobung der Wassersäule an derselben Lokationen zu unterschiedlichen Monsunphasen erforderlich.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines neuen Meßverfahrens zur Radionuklidanalyse mittels HR-ICP-MS. Dieses Verfahren vereint eine Fülle von Vorzügen gegenüber beispielsweise der TIMS. Dies sind:

- die verkürzte Aufbereitung (für feste Proben ist nur noch ein Totalaufschluß nötig)
- die wesentlich kürzere Meßzeit (ca. 15 min pro Thoriumprobe statt bisher 3...4 h mit TIMS)
- die Möglichkeit, die Messung jederzeit zu unterbrechen und somit die Probe gegebenenfalls chemisch nachzubehandeln
- die einfache interne Standardisierung (Uran, Thorium und Protactinium können gegen ^{229}Th gemessen werden, da diese Elemente im Argon-Plasma jeweils zu 100 % ionisiert werden).

Dabei erreicht dieses Verfahren Nachweisgrenzen und eine Präzision, die mit denen von TIMS-Messungen vergleichbar sind.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Meßverfahren ist es künftig möglich, wesentlich schneller eine Fülle präziser Radionuklidaten verfügbar zu machen. Damit sind auch der Beprobungsdichte ganz neue Grenzen zu setzen. Der logistische Aufwand bei der Probennahme beispielsweise reduziert sich drastisch, angesichts der Tatsache, daß die Thoriumbestimmung an Meerwasserproben nun aus einem statt bisher zehn Litern Wasser erfolgen kann.

Auch in anderer Hinsicht eröffnet die hochauflösende ICP-MS neue Möglichkeiten. Wurden beispielsweise Sedimentkerne konventionell mittels Alphaspektrometrie untersucht, so war allein schon der Zeit- und Arbeitsaufwand bei der chemischen Aufbereitung der Proben ein limitierender Faktor. Hinzu kommt die relativ hohe Nachweisgrenze dieses Verfahrens. Mit der ICP-Analyse ist ein veränderter Umgang mit den Proben möglich. Die langen Vorbereitungsphasen, die Zeit, die von der Beprobung bis zum fertigen Meßergebnis verstreicht, ist auf ein Minimum reduziert. Die Probe ist im Prinzip unmittelbar nach dem Totalaufschluß meßbereit.

Der Einsatz dieses Verfahrens zur Thorium-Isotopie-Bestimmung an Basalten ist geplant. Außerdem soll die Anwendbarkeit auf andere Elemente (z.B. Strontium oder Neodym) geprüft werden.

Anhang

Zusammenstellung der verwendeten Daten. Alphaspektrometrische Messungen wurden von Dr. J. Scholten (Institut für Geowissenschaften Universität Kiel), die Beta-Zählung von Dr. M. Rutgers vd Loeff (Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven) durchgeführt. Die Partikelflußdaten für die Sinkstofffallen stellte das Institut für Biogeochemie des Meeres Universität Hamburg (AG Prof. Ittekkot) zur Verfügung.

Tab. A1: Oberflächensedimente aus dem Arabischen Meer, welche alphaspektrometrisch auf ^{232}Th , ^{230}Th und ^{231}Pa gemessen wurden (1σ -Fehler).

Name	Lokation	Tiefe in m	^{232}Th in dpm/g	^{230}Th in dpm/g	^{231}Pa in dpm/g
3KL	07°12'N, 61°34'E	3585	0.46 ± 0.04	7.93 ± 0.19	0.435 ± 0.019
7KL	05°54'N, 60°38'E	3605	0.46 ± 0.04	9.69 ± 0.20	0.594 ± 0.024
11KL	05°23'N, 60°15'E	3859	0.33 ± 0.01	11.97 ± 0.30	0.770 ± 0.033
15KL	14°53'N, 64°45'E	3920	0.72 ± 0.05	9.72 ± 0.21	0.605 ± 0.024
18KL	01°54'N, 67°20'E	3035	0.20 ± 0.02	9.24 ± 0.19	0.633 ± 0.025
26KL	15°31'N, 68°46'E	3776	0.97 ± 0.07	7.31 ± 0.19	0.819 ± 0.039
51KL	20°58'N, 65°34'E	2644	1.23 ± 0.07	4.27 ± 0.14	0.453 ± 0.021
57KL	20°54'N, 63°07'E	3422	1.27 ± 0.06	5.40 ± 0.12	0.546 ± 0.026
64KL	19°05'N, 64°41'E	3281	1.12 ± 0.06	4.81 ± 0.15	0.297 ± 0.014
70KL	17°31'N, 61°42'E	3810	0.82 ± 0.06	6.99 ± 0.18	0.936 ± 0.036
71KL	16°14'N, 60°15'E	4029	0.69 ± 0.02	3.61 ± 0.05	0.312 ± 0.015
74KL	14°19'N, 57°21'E	3212	0.54 ± 0.05	5.67 ± 0.17	0.883 ± 0.033
79KL	13°39'N, 58°20'E	4351	1.03 ± 0.09	10.43 ± 0.27	1.525 ± 0.062
82KL	12°41'N, 58°41'E	4416	1.00 ± 0.06	14.40 ± 0.24	1.416 ± 0.064
87KL	10°30'N, 57°44'E	3773	0.35 ± 0.02	7.21 ± 0.07	0.787 ± 0.036
87KG	23°35'N, 64°13'E	1782	1.89 ± 0.08	2.23 ± 0.06	0.194 ± 0.015
95KG	22°29'N, 65°39'E	2111	2.02 ± 0.09	3.59 ± 0.05	0.374 ± 0.016
105KK	11°16'N, 53°32'E	3535	0.35 ± 0.04	4.82 ± 0.16	0.948 ± 0.042
114KK	08°00'N, 51°13'E	3843	0.48 ± 0.04	6.56 ± 0.15	1.182 ± 0.038
143KK	01°15'N, 44°47'E	1522	1.29 ± 0.05	2.62 ± 0.05	0.191 ± 0.009
182SK	08°46'N, 73°42'E	2234	0.90 ± 0.03	4.88 ± 0.17	0.443 ± 0.018
223SK	20°04'N, 66°53'E	2686	1.49 ± 0.11	5.60 ± 0.22	0.348 ± 0.025
232SK	21°47'N, 64°36'E	3098	1.57 ± 0.15	5.36 ± 0.27	0.435 ± 0.023
231K	12°40'N, 50°56'E	2252	1.66 ± 0.07	4.00 ± 0.12	0.393 ± 0.017
285K	12°50'N, 47°21'E	1908	1.31 ± 0.08	3.10 ± 0.14	0.452 ± 0.049
93GB	09°55'N, 57°42'E	4160	0.41 ± 0.04	8.98 ± 0.21	0.702 ± 0.026
KS8	23°28'N, 59°11'E	2900	1.85 ± 0.07	2.24 ± 0.07	0.442 ± 0.031
SO117 St3	05°54'N, 64°54'E	4277	1.77 ± 0.18	21.8 ± 0.28	1.108 ± 0.041
So117 St7	10°10'N, 65°00'E	4404	1.26 ± 0.08	13.6 ± 0.20	0.651 ± 0.027
SO117 St16	17°58'N, 65°02'E	3409	3.59 ± 0.14	3.91 ± 0.11	0.224 ± 0.019

Ty93 923B	14°30'N, 51°41'E	1532	0.69 ± 0.03	1.07 ± 0.05	0.148 ± 0.006
417	22°11'N, 62°40'E	4038	2.44 ± 0.11	6.35 ± 0.15	0.473 ± 0.031
419	22°30'N, 61°56'E	3098	1.71 ± 0.09	3.38 ± 0.09	0.408 ± 0.020
422	24°23'N, 59°02'E	2732	1.29 ± 0.08	2.76 ± 0.07	0.186 ± 0.012

Tab A2: ^{232}Th -, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen der Wasserproben (Gesamtfraktion) gemessen mit TIMS (2σ -Fehler).

Station	Tiefe in m	^{232}Th in 10^{-3} dpm/m ³	±	$^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ in 10^{-3} dpm/m ³	±	$^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in 10^{-3} dpm/m ³	±
SO117/3	100	9.55	0.66				
	500	16.11	0.15	176	26	73	41
	1000	15.43	0.17	383	26	73	38
	2000	16.06	0.12	603	16		
	3000	32.38	0.29	818	43	342	39
	4000	28.03	0.27	777	42	558	130
SO117/12 (CAST)	100	20.97	0.17	55	5		
	500	21.4	0.22	140	12	87	57
	1000	14.48	0.23	483	72	280	59
	2000	19.29	0.19	833	68	263	116
	3000	23.59	0.22	1172	48	99	40
	3500	21.56	0.23	792	169	501	41
SO117/18 (EAST)	100	15.1	0.12	251	6	176	42
	500	25.16	0.22	103	9	-16	38
	1000	37.8	0.43	158	26	37	47
	2000	22.02	0.19	515	28		
	3000	21.1	0.27			147	58
	3500	19.35	0.19	769	21	711	61
SO117/23 (WAST)	100	11.21	0.13	78	86	87	49
	350	19.65	0.48	188	37		
	1000	19.14	0.17	228	31	154	48
	2000	16.02	0.21	533	39	35	35
	3000	16.66	0.14	605	31	300	112
	3500	20.63	0.20	596	29	455	114
SO120/28	100	12.5	0.19	67	33	156	54
	350	17.55	0.68	324	114	56	41
	1000	13.65	0.16	258	29	59	41
	2000	18.35	0.27	750	78	167	53
	3000	19.84	1.53	976	76	416	102
	3500	20.53	0.23	409	47	177	67

SO120/31 (WAST)	100	16.8	0.84	273	94	104	47
	350	21.04	0.42	137	43	103	40
	1000	16.94	0.27	167	53	298	76
	2000	18.58	0.18	306	32		
	3000	16.09	0.43	680	131	132	48
	3500	12.58	0.38	457	144	486	145
SO120/34	100	24.28	0.14	22	9		
	350	19.14	0.38	372	68		
	1000	28.21	0.76				
	2000	13.79	0.15	277	34		
	3000	17.92	0.63	344	55		
	3500	21.00	0.18	728	41		
SO129 (WAST)	100	26.11	0.12	186	9		
	500	14.66	0.41	54	11		
	750	16.13	0.29	83	9		
	1000	16.12	0.21	189	26		
	1500	20.73	0.18	312	41		
	2500	17.95	0.11	495	18		

Tab A3: ^{232}Th -, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen der Wasserproben (partikulär) gemessen mit TIMS (2σ -Fehler).

Station	Tiefe in m	^{232}Th in 10^{-3} dpm/m ³	±	$^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ in 10^{-3} dpm/m ³	±	$^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in 10^{-3} dpm/m ³	±
SO117/18 (EAST)	100	1.97	0.03	47	2.8		
	500	3.85	0.09				
	2000	19.72	0.14	78.2	6.5		
	3000	8.4	0.06	125	13		
	3500	2.15	0.02	33.8	2.7		
SO117/23 (WAST)	500	3.62	0.04			4.52	0.77
	1000	3.33	0.02	29.7	1.4	3.38	0.28
	2000	2.01	0.02	104.7	9.3	5.12	0.59
	3000	5.92	0.17	121.9	9.6	12	1.6
	3500	6.82	0.19			18.7	2.5

Tab A4: ²³⁴Th-Konzentrationen (partikuläre Fraktion) durch Betazählung und ²²⁸Th-Konzentrationen (Gesamtfraction) durch Alphaspektrometrie bestimmt (1σ-Fehler).

Station	Tiefe in m	²³⁴ Th in dpm/m ³	±	²²⁸ Th in dpm/m ³	±
SO117/3	100	48.6	3.0	1.93	0.20
	500	35.2	2.2	1.78	0.18
	1000	14.4	2.0	2.14	0.25
	2000	8.3	0.6	1.70	0.21
	3000	7.7	0.5	2.42	0.26
	4000	11.2	0.9	0.82	0.20
SO117/12 (CAST)	100	87.1	5.3	17.09	1.13
	500	129.5	7.8	2.37	0.19
	1000	59.8	3.7	0.44	0.15
	2000	48.9	3.2	0.65	0.16
	3000	17.4	1.2	1.09	0.30
	3500	28.0	4.2	1.29	0.18
SO117/18 (EAST)	100	81.4	5	7.36	0.49
	500	38.5	2.7		
	1000	90.2	5.5	2.13	0.22
	2000	40.0	3.1	0.78	0.19
	3000	29.7	24.2	1.47	0.23
	3500	12.7	0.9	4.12	0.30
SO117/23 (WAST)	100	84.8	5.1	3.08	0.28
	350	120.6	7.3	5.53	0.41
	1000	73.0	4.5	2.37	0.24
	2000	43.4	2.9	1.01	0.21
	3000	21.8	1.7	1.67	0.24
	3500	31.5	2.7	1.24	0.21

Tab. A5: Radionuklidflüsse (in dpm/m²/d) der Sinkstoffalle WAST-8 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1σ-Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1992.

Tag	²³² Th	±	²³⁰ Th	±	²³¹ Pa	±	²²⁸ Th	±
28	0.0257	0.0024	0.1345	0.0069	0.0120	0.0007	0.492	0.021
52	0.0471	0.0039	0.2050	0.0095			0.846	0.031
78	0.0481	0.0045	0.2362	0.0124	0.0228	0.0010	1.163	0.049
104	0.0323	0.0040	0.1775	0.0105			0.843	0.039
130	0.0265	0.0028	0.1928	0.0090	0.0104	0.0004	0.672	0.025
156	0.0548	0.0050	0.2713	0.0136			0.637	0.028
182	0.0473	0.0046	0.2413	0.0124	0.0103	0.0005	0.684	0.029
208	0.0427	0.0034	0.1943	0.0083			0.727	0.025
234	0.1590	0.0088	0.3747	0.0157	0.0216	0.0010	2.180	0.078
260	0.0344	0.0026	0.1009	0.0046			0.550	0.018

Tab. A6: Radionuklidflüsse (in dpm/m²/d) der Sinkstoffalle WAST-11 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1 σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1995.

Tag	²³² Th	±	²³⁰ Th	±	²³¹ Pa	±	²²⁸ Th	±
57	0.0194	0.0020	0.1212	0.0050	0.0179	0.0012	1.396	0.029
81	0.0432	0.0049	0.2306	0.0119	0.0288	0.0020	3.169	0.097
93	0.0305	0.0032	0.1533	0.0071			3.141	0.070
105	0.0387	0.0037	0.2242	0.0095	0.0222	0.0016	2.370	0.060
117	0.0264	0.0028	0.1866	0.0077			1.931	0.046
129	0.0208	0.0023	0.0780	0.0035	0.0172	0.0011	1.775	0.044
141	0.0241	0.0036					2.017	0.076
153	0.0085	0.0011	0.0607	0.0028	0.0116	0.0009	1.211	0.031
165	0.0216	0.0025	0.0689	0.0034			1.496	0.041
177	0.0203	0.0019	0.1289	0.0050	0.0226	0.0015	1.707	0.042
201	0.0495	0.0040	0.1533	0.0062			2.522	0.063
213	0.0928	0.0071	0.2979	0.0132	0.0333	0.0019	3.496	0.101
225	0.0703	0.0059	0.2564	0.0119			2.894	0.087
249	0.0396	0.0035	0.1326	0.0059	0.0496	0.0024	2.226	0.052
261	0.0971	0.0087	0.3508	0.0177			5.840	0.193

Tab. A7: Radionuklidflüsse (in dpm/m²/d) der Sinkstoffalle WAST-13 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1 σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Tag	²³² Th	±	²³⁰ Th	±	²³¹ Pa	±	²²⁸ Th	±
158	0.0282	0.0038	0.2134	0.0110			2.780	0.053
182	0.0303	0.0037	0.1726	0.0094			2.261	0.044
206	0.0312	0.0030	0.1208	0.0070	0.0165	0.0015	2.021	0.035
218	0.0454	0.0040	0.1186	0.0080			2.607	0.042
230	0.0284	0.0028	0.0999	0.0062	0.0131	0.0012	2.161	0.034
242	0.0485	0.0045	0.1518	0.0094			3.003	0.048
254	0.0490	0.0057	0.2998	0.0154	0.0402	0.0025	5.528	0.083
266	0.0465	0.0055	0.2742	0.0149			4.113	0.072
278	0.0334	0.0048	0.2281	0.0129	0.0280	0.0018	3.429	0.062
290	0.0415	0.0054	0.2344	0.0134			3.448	0.063
302	0.0438	0.0060	0.3311	0.0173	0.0279	0.0023	2.845	0.064
314	0.0274	0.0041	0.1795	0.0108			2.335	0.048
326	0.0229	0.0033	0.2185	0.0109	0.0254	0.0015	2.564	0.048
338	0.0286	0.0033	0.1487	0.0082			2.201	0.038
362	0.0215	0.0027	0.1361	0.0073	0.0247	0.0017	1.831	0.032
386	0.0201	0.0026	0.1259	0.0068			1.949	0.032

Tab. A8: Radionuklidflüsse (in dpm/m²/d) der Sinkstoffalle WAST-13 (500m) gemessen mit

HR-ICP-MS (Th) bzw. TIMS (Pa) (2σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Tag	^{232}Th	\pm	^{230}Th	\pm	^{231}Pa	\pm
158	0.0091	0.0004	0.0250	0.0029		
170	0.0091	0.0005	0.0234	0.0026	0.0040	0.0002
182	0.0249	0.0015	0.0295	0.0023	0.0012	0.0001
194	0.0288	0.0005	0.0337	0.0048		
206	0.0095	0.0005	0.0142	0.0032	0.0048	0.0007
218	0.0088	0.0005	0.0079	0.0022	0.0024	0.0001
230	0.0063	0.0003	0.0063	0.0021	0.0036	0.0001
242	0.0120	0.0006	0.0168	0.0031	0.0048	0.0004
254	0.0100	0.0008	0.0184	0.0032	0.0021	0.0001
266	0.0061	0.0003	0.0092	0.0013		
278	0.0078	0.0004	0.0115	0.0014	0.0038	0.0004
290	0.0123	0.0003	0.0408	0.0011	0.0057	0.0005
302	0.0132	0.0007	0.0446	0.0039		
314	0.0086	0.0005	0.0248	0.0020	0.0028	0.0003
326	0.0058	0.0003	0.0140	0.0006		
338	0.0128	0.0005	0.0404	0.0038		
350	0.0065	0.0003	0.0173	0.0011		
362	0.0066	0.0003	0.0117	0.0018		
374	0.0064	0.0003	0.0100	0.0018	0.0054	0.0002
386	0.0086	0.0004	0.0153	0.0029	0.0024	0.0001
398	0.0023	0.0001	0.0040	0.0018		

Tab. A9: Radionuklidflüsse (in dpm/m²/d) der Sinkstoffalle CAST-12 (3000m)

alphaspektrometrisch gemessen (1σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1996.

Tag	²³²Th	±	²³⁰Th	±	²³¹Pa	±	²²⁸Th	±
-40	0.0222	0.0045					2.175	0.066
12	0.0268	0.0038	0.2485	0.0126			2.277	0.051
38	0.0310	0.0036	0.1906	0.0099			2.391	0.045
64	0.0333	0.0039	0.1895	0.0106	0.0131	0.0015	2.435	0.047
90	0.0372	0.0058	0.7448	0.0271			3.055	0.074
116	0.0271	0.0028	0.2617	0.0095	0.0146	0.0011	2.068	0.034
142	0.0207	0.0031	0.5295	0.0164			2.059	0.043
194	0.0201	0.0026	0.1599	0.0081	0.0177	0.0014	1.534	0.030
220	0.0719	0.0071	0.3279	0.0176			4.345	0.072
246	0.1027	0.0071	0.4274	0.0171	0.0205	0.0018	5.321	0.066
272	0.0669	0.0075	0.4128	0.0210			3.711	0.072
298	0.0321	0.0034	0.2076	0.0098	0.0132	0.0010	2.027	0.035
324	0.0295	0.0035	0.1950	0.0100			1.975	0.035
350	0.0253	0.0027	0.1823	0.0081			2.091	0.031
402	0.0273	0.0031	0.2220	0.0096	0.0147	0.0009	3.258	0.040
428	0.0250	0.0048	0.4605	0.0215			3.263	0.065
454	0.0159	0.0026	0.1884	0.0094			1.942	0.033

Tab. A10: Radionuklidflüsse (in dpm/m²/d) der Sinkstoffalle EAST-13 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Tag	²³²Th	±	²³⁰Th	±	²³¹Pa	±	²²⁸Th	±
164	0.0481	0.0043	0.2320	0.0108			5.660	0.102
212	0.0407	0.0046	0.2168	0.0118	0.0189	0.0012	2.104	0.046
236	0.0781	0.0079	0.3663	0.0194			3.920	0.077
254	0.1325	0.0100	0.3998	0.0212	0.0247	0.0030	5.223	0.085
266	0.1324	0.0108	0.3753	0.0220			4.618	0.084
278	0.0779	0.0056	0.2585	0.0122	0.0154	0.0013	5.749	0.087
302	0.0546	0.0074	0.2141	0.0163			6.116	0.172
344	0.0481	0.0052	0.2320	0.0129	0.0181	0.0015	2.069	0.044
368	0.0441	0.0043	0.1870	0.0101			1.736	0.034
392	0.0679	0.0072	0.2975	0.0169			3.561	0.065

Tab. A11: Partikelflußdaten (in mg/m²/d) der Sinkstoffalle WAST-8 (3000 m), Tage (Mitte des

Fangintervalls) ab 1. Januar 1992.

Tag	gesamt	Opal	C_{Org}	lithogen	CaCO₃
28	75	15.6	5.7	12.0	37.1
52	156	35.6	11.4	24.4	75.3
78	173	42.0	14.8	25.6	78.6
104	109	21.2	8.2	18.8	54.2
130	75	15.0	5.7	12.5	36.9
156	71	13.5	4.9	11.6	37.1
182	97	12.6	5.2	13.3	61.7
208	120	15.2	6.0	18.3	75.5
234	406	76.5	24.6	85.0	200.9
260	87	14.3	4.6	15.1	49.3

Tab. A12: Partikelflußdaten (in mg/m²/d) der Sinkstoffalle WAST-11 (3000 m), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1995.

Tag	gesamt	Opal	C_{Org}	lithogen	CaCO₃
21	86	12.5	4.2	10.1	55.5
33	87	8.0	3.1	10.6	62.5
45	60	9.1	3.3	9.3	35.5
57	106	21.7	7.5	19.5	51.1
69	138	27.6	9.3	21.9	71.4
81	195	40.2	18.7	35.3	85.3
93	165	34.4	12.2	34.6	74.0
105	114	21.0	7.8	22.4	56.3
117	92	16.3	6.5	19.9	44.3
129	69	12.2	5.1	15.2	32.2
141	97	16.1	5.9	13.5	57.2
153	89	14.2	6.2	17.8	45.7
165	88	14.7	5.6	16.2	46.7
177	89	11.8	5.3	16.9	50.7
189	79	12.1	5.4	16.1	41.0
201	231	39.4	11.8	40.7	129.9
213	299	54.3	15.3	64.5	153.0
225	242	38.8	12.4	44.8	136.5
237	361	60.9	18.4	68.0	198.9
249	272	39.7	11.8	45.4	165.7
261	528	99.2	28.4	96.4	281.1

Tab. A13: Partikelflußdaten (in mg/m²/d) der Sinkstoffalle WAST-13 (3000 m), Tage (Mitte

des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Tag	gesamt	Opal	C_{Org}	lithogen	CaCO₃
158	54	7.6	3.7	10.5	29.4
170	97	14.2	6.2	17.6	53.7
182	51	7.6	3.3	10.2	27.5
194	95	13.7	5.2	21.0	50.8
206	123	37.3	6.6	16.2	57.6
218	153	53.1	7.9	18.0	68.1
230	151	66.5	6.1	10.9	63.1
242	216	69.2	8.3	25.2	106.4
254	301	82.3	11.0	32.4	166.7
266	239	59.9	8.3	34.5	129.8
278	196	53.4	7.0	17.4	112.2
290	215	67.0	9.6	25.0	105.5
302	132	41.9	6.5	16.4	61.8
314	119	37.0	5.1	13.6	59.0
326	112	33.6	5.0	12.8	56.8
338	101	28.9	4.4	9.8	53.8
350	76	20.7	3.8	10.9	37.2
362	98	21.3	5.0	10.4	57.2
374	106	16.1	6.2	10.1	68.7
386	71	13.1	3.3	8.7	42.9
398	65	15.1	3.2	8.5	36.0

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Isotope (mit zugehörigen Halbwertszeiten) der drei heute noch existierenden Zerfallsreihen. Dunkle Pfeile symbolisieren einen Alpha-, helle Pfeile einen Beta-Zerfall (nach Grimsehl (1990) und Lide (1996)).

Abb. 2.2: 2-Phasen-Modell für die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in der Wassersäule.

Abb. 2.3: 3-Phasen-Modell für die Verteilung von ^{234}Th , $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in der Wassersäule.

Abb. 2.4: Geographische Lage des Arabischen Meeres.

Abb. 2.5: Oberflächennahe Strömungen im Arabischen Meer während des SW- bzw. NE-Monsuns (nach Rixen et al. 1996).

Abb. 3.1: Aufbereitungsprozedur abhängig von Probenart und Analyseverfahren. Sedimentproben, Basalte und Uranerzstandard sind unter „feste Proben“ zusammengefaßt.

Abb. 3.2: Prinzipieller Aufbau des Micromass PlasmaTrace 2.

Abb. 3.3: Torch mit Induktionsspule und Plasma sowie den drei Argon-Zuflüssen.

Abb. 3.4: Interface zwischen Plasma (Atmosphärendruck) und Analysatorkreis (Hochvakuum).

Abb. 3.5: Massenauflösung R.

Abb. 3.6: Abundance Sensitivity.

Abb. 3.7: Verdünnungsmeßreihe des ^{229}Th -Standards.

Abb. 3.8: Vergleichsmessungen des ^{231}Pa -Pechblende-Standards, TIMS-Messung: ^{231}Pa gegen ^{233}Pa

HR-ICP-MS-Messung: ^{231}Pa gegen ^{229}Th .

Die Einzelmessungen sind jeweils mit 2σ -Fehlern angegeben. Die Mittelwerte beider Meßreihen wurden fehlergewichtet ermittelt, der Fehler entspricht der einfachen Standardabweichung vom Mittelwert.

Abb. 3.9: Vergleich der mit HR-ICP-MS gemessenen Wasserproben (1 Liter Probenmenge) mit den von Vogler et al. (1998) mittels TIMS (an je 10 Litern) gemessenen Profilen aus dem NE-Atlantik.

Abb. 4.1: Lokationen im Arabischen Meer, von denen Proben zur Radionuklidbestimmung verwendet wurden.

Abb. 5.1: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen (gesamt und partikulär) von Proben, die während der Intermonsunausfahrt SO117 gesammelt wurden.

Abb. 5.2: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen von Wasserproben der während des SW-Monsuns durchgeführten Ausfahrt SO120.

Abb. 5.3: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen in der Wassersäule an der Fallenstation WAST während des NE-Monsuns.

Abb. 5.4: $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen (partikulär und Gesamtfraktion) in der Wassersäule während des Intermonsuns.

Abb. 5.5: $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentration in der Wassersäule im SW-Monsun.

Abb. 5.6: ^{232}Th -Konzentration (partikulär und Gesamtfraktion) der Wasserproben, die während der Intermonsunausfahrt SO117 gewonnen wurden.

Abb. 5.7: ^{232}Th -Konzentration in Wasserproben der SW-Monsun-Ausfahrt SO120.

Abb. 5.8: ^{232}Th -Konzentration (Gesamtfraktion) an Wasserproben, die auf der SO129-Expedition genommen wurden

Abb. 5.9: ^{234}Th -Konzentration an partikulärem Proben, die durch in-situ-Filtration während der Ausfahrt SO117 genommen wurden.

Abb. 5.10: ^{228}Th -Konzentration in Wasserproben der Intermonsunausfahrt SO117.

Abb. 5.11: Jahrgang (1992) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (3000 m Wassertiefe).

Abb. 5.12: Jahrgang (1995) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (3000 m Wassertiefe).

Abb. 5.13: Jahrgang (1997) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (500 m Wassertiefe).

Abb. 5.14: Jahrgang (1997) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle WAST (3000 m Wassertiefe).

Abb. 5.15: Jahrgang (1996) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle CAST (3000 m Wassertiefe).

Abb. 5.16: Jahrgang (1997) der Thorium-, Protactinium- und Massenflüsse der Sinkstoffalle EAST (3000 m Wassertiefe).

Abb. 5.17: Verhältnis von gemessenem (F_a) und aus der Produktion in der Wassersäule erwartetem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß (F_p) in Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres.

Abb. 5.18: Verhältnis der Konzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres.

Abb. 6.1: Abhängigkeit des ^{228}Th -Flusses in Sinkstoffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Abb. 6.2: Abhängigkeit des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses in Sinkstoffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Abb. 6.3: Abhängigkeit des ^{232}Th -Flusses in Sinkstoffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Abb. 6.4: Abhängigkeit des $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Flusses in Sinkstoffallen vom C_{org} -, CaCO_3 -, Opal- und lithogenen Fluß.

Abb. 6.5: Abhängigkeit des $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisses vom prozentualen Anteil an organischem Kohlenstoff, Kalziumkarbonat, Opal und lithogenem Material im Fallenmaterial.

Abb. 6.6: Massenfluß und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß der tiefen WAST-Falle aus dem Jahr 1997. Die Abweichung des momentanen $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Flusses vom aus der Produktion in der über der Falle liegenden Wassersäule durchschnittlich zu erwartenden, sind als Defizit bzw. Überschuß ausgewiesen.

Abb. 6.7: Fangeffizienzen der untersuchten Sinkstoffallen.

Abb. 6.8: Inventarverweilzeiten t_i (bezogen auf 3000 m Wassersäule) und Tiefenaustauschraten T für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an den Stationen zwischen zentralem Arabischen Meer und der Küste der Arabischen Halbinsel.

Abb. 6.9: Verhältnis der Konzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ in Oberflächensedimenten des Arabischen Meeres.

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1: Meßparameter für die Thorium- und Protactiniummessung am TIMS.

Tab. 3.2: Durchschnittliche Blankwerte für die Wasserprobenaufbereitung zur TIMS-Analyse (Fehler jeweils 2σ).

Tab. 3.3: Ionisationspotential einiger Elemente und deren Ionisationsgrad im Argonplasma der ICP.

Tab. 3.4: Meßparameter für die Radionuklidanalyse mit der PlasmaTrace 2.

Tab. 3.5: Untergrundsignale im Massenbereich 229...238 amu für die HR-ICP-MS-Messung in zwei verschiedenen Auflösungen (400Res und 1500Res).

Tab. 3.6: Blankwerte der untersuchten Isotope. Die Blanks der Aufbereitungsprozeduren für Wasserproben bzw. feste Proben (UREM11, Basalte, Sedimente) enthalten jeweils auch den Spike-Blank pro 0.1 ml ^{229}Th -Spike.

Tab. 3.7: Vergleich der aus dem radioaktiven Gleichgewicht erwarteten mit den mit HR-ICP-MS ermittelten Isotopenverhältnisse des Uranerzstandards UREM11 (mit 2σ -Fehlern).

Tab. 3.8: Vergleich der TIMS-Referenzwerte zweier Basalt-Standards mit den Ergebnissen der HR-ICP-MS-Messung (2σ -Fehler). Referenzwerte von Goldstein et al. (1992), Williams et al. (1992) Cohen & O’Nions (1993), Reid & Ramos (1996) und Pickett & Murrell (1997).

Tab. 4.1: Lokationen im Arabischen Meer, an denen Wasserproben zur Radionuklidbestimmung genommen wurden, sowie die an ihnen jeweils untersuchten Isotope.

Tab. 4.2: Auflistung der Sinkstoffallen, von denen Material für die Radionuklidmessung zur Verfügung stand.

Tab. 6.1: Sinkrate S , ermittelt aus den partikulären Konzentrationen für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ an den Lokationen WAST und EAST.

Tab. 6.2: Verhältnis der De- und Adsorptionsraten (k_2/k_1) und Adsorptionsrate k_1 für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ für die untersuchten Lokationen im Arabischen Meer. Für die Berechnung wurde eine Sinkgeschwindigkeit von 540 ± 100 m/a und eine Desorptionsrate k_2 von 0.8 ± 0.2 a⁻¹ verwendet.

Tab. 6.3: Verhältnis der De- und Adsorptionsraten (k_2/k_1) und Adsorptionsrate k_1 für $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ für die untersuchten Lokationen im Arabischen Meer. Für die Berechnung wurde eine Sinkgeschwindigkeit von 540 ± 100 m/a und eine Desorptionsrate k_2 von 0.19 ± 0.04 a⁻¹ verwendet.

Tab. 6.4: Tiefenabhängige Adsorptionsraten k_1 in a⁻¹ für die Lokationen, an denen partikuläre ^{234}Th -Konzentrationen vorlagen. Die Sinkrate von 540 ± 100 m/a und die Desorptionsrate k_2 von 0.8 ± 0.2 a⁻¹ wurde wie bei $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ tiefenunabhängig beibehalten.

Tab. 6.5: Vergleich der $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{232}\text{Th}$ - und $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Verhältnisse von Sinkstoffallen und Proben von suspendiertem partikulärem Material. Die eingeklammerten Werte wurden aus den vorliegenden Daten interpoliert.

Tab. 6.6: Abschätzung des Anteils der schnell sinkenden (C_i) an der gesamten partikulären Nuklidfraktion (C_p) für $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ und ^{232}Th . Berücksichtigt wurden dabei die in 6.2.2 bestimmten Fangeffizienzen der Sinkstoffallen (WAST-500 m: 50 %, WAST-3000 m: 90 % und EAST-3000 m: 118 %).

Tab. 6.7: Verhältnis von gemessenem $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -Fluß (F_a) zum aus der Produktion in der über der Falle liegenden Wassersäule berechneten Fluß (F_p) für Sinkstoffallen im Arabischen Meer.

Tab. 6.8: Fangeffizienzen der untersuchten Sinkstoffallen und die zur Berechnung verwendeten R_n - und R_v -Werte.

Tab. A1: Oberflächensedimente aus dem Arabischen Meer, welche von Dr. J. Scholten (IfG Uni Kiel) alphaspektrometrisch auf ^{232}Th , ^{230}Th und ^{231}Pa gemessen wurden (1σ -Fehler).

Tab A2: ^{232}Th -, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen der Wasserproben (Gesamtfraktion) gemessen mit TIMS (2σ -Fehler).

Tab A3: ^{232}Th -, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ - und $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ -Konzentrationen der Wasserproben (partikulär) gemessen mit TIMS (2σ -Fehler).

Tab A4: ^{234}Th -Konzentrationen (partikuläre Fraktion) durch Betazählung und ^{228}Th -Konzentrationen (Gesamtfraktion) durch Alphaspektrometrie bestimmt (1σ -Fehler).

Tab. A5: Radionuklidflüsse (in $\text{dpm}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle WAST-8 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1992.

Tab. A6: Radionuklidflüsse (in $\text{dpm}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle WAST-11 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1995.

Tab. A7: Radionuklidflüsse (in $\text{dpm}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle WAST-13 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Tab. A8: Radionuklidflüsse (in $\text{dpm}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle WAST-13 (500m) gemessen mit HR-ICP-MS (Th) bzw. TIMS (Pa) (2σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Tab. A9: Radionuklidflüsse (in $\text{dpm}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle CAST-12 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1996.

Tab. A10: Radionuklidflüsse (in $\text{dpm}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle EAST-13 (3000m) alphaspektrometrisch gemessen (1σ -Fehler), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Tab. A11: Partikelflußdaten (in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle WAST-8 (3000 m), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1992.

Tab. A12: Partikelflußdaten (in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle WAST-11 (3000 m), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1995.

Tab. A13: Partikelflußdaten (in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$) der Sinkstoffalle WAST-13 (3000 m), Tage (Mitte des Fangintervalls) ab 1. Januar 1997.

Quellenverzeichnis

Anderson H.L., Francois R. & Moran S.B. (1992) Experimental evidence for differential adsorption of Th and Pa on different solid phases in seawater. EOS 73, Abstract AGU Fall Meeting: 270.

Anderson R.F., Bacon M.P. & Brewer P.G. (1983a) Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean. EPSL 62: 7-23.

Anderson R.F., Bacon M.P. & Brewer P.G. (1983b) Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa at ocean margins. EPSL 66: 73-90.

Anderson R.F., Fleisher M.Q., Biscaye P.E., Kumar N., Dittrich B., Kubik P. & Suter M. (1994) Anomalous boundary scavenging in the Middle Atlantic Bight: evidence from ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{10}Be and ^{210}Pb . DSR II, Vol. 41: 537-561.

Asmus T., Frank M., Koschmieder C., Frank N., Gersonde R., Kuhn G. & Mangini A. (1999) Variations of biogenic flux in the southern Atlantic section of the Subantarctic Zone during the late Quaternary: Evidence from sedimentary $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ and $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$. Marine Geology 159: 63-78.

Bacon M.P. (1988) Tracers of chemical scavenging in the ocean: boundary effects and large scale chemical fractionation. Phil. Trans. of the RS of London, Series A, 325: 147-160.

Bacon M.P. & Anderson R.F. (1982) Distribution of Thorium Isotopes Between Dissolved and Particulate Forms in the Deep Sea. J. Geophys. Res., Vol. 87: 2045-2056.

Bard E., Hamelin B., Fairbanks R.G. & Zindler A. (1990) Calibration of the ^{14}C timescale over the past 30000 years using mass spectrometric U/Th-ages from Barbados corals. Nature 345: 405-410.

Bard E., Hamelin B., Arnold M., Montaggioni L., Cabioch G., Faure G. & Gougerie F. (1996) Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. Nature 382: 241-243.

Bollhöfer A. (1996) Uranreihen-Datierung diagenetischer Manganknollen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS): klimainduzierte Wachstumsschwankungen im Spätquartär. Dissertation, Universität Heidelberg.

Bollhöfer A., Eisenhauer A., Frank N., Pech D. & Mangini A. (1996) Thorium and uranium isotopes in a manganese nodule from the Peru basin determined by alpha spectrometry and thermal ionization mass spectrometry (TIMS): Are manganese supply and growth rate related to climate? Geol. Rundschau 85: 577-585.

Bourdon B., Joron J.-L. & Allegre C.J. (1999) A method for ^{231}Pa analysis by thermal ionization mass spectrometry in silicate rocks. Chem. Geol. 157: 147-151.

Broecker W.S. & Peng T.H. (1982) Tracers in the Sea. A publication of LDGO, Columbia University, Palisades, NY.

Buesseler K.O. (1991) Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux? *Nature* 353: 420-423.

Buesseler K.O., Andrews J.A., Hartmann M.C., Belostock R. & Chai F. (1995) Regional estimates of the export flux of particulate organic carbon derived from thorium 234 during JGOFS EqPac program. *DSR* 42: 777-804.

Chen J.H., Edwards R.L. & Wasserburg G.J. (1986) ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *EPSL* 80: 241-251.

Clegg S.L., Bacon M.P. & Whitfield (1991) Application of a Generalized Scavenging Model to Thorium Isotope and Particle Data at Equatorial and High-Latitude Sites in the Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 96: 20655-20670.

Clegg S.L. & Whitfield M. (1991) A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean - II. Thorium scavenging. *DSR*, Vol. 38: 91-120.

Clegg S.L. & Whitfield M. (1993) Application of a generalized scavenging model to time series ^{234}Th and particle data obtained during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *DSR I*, Vol. 40: 1529-1545.

Cohen A.S. & O'Nions R.K. (1993) Melting rates beneath Hawaii: evidence from uranium series isotopes in recent lavas. *EPSL* 120: 169-175.

Currie R.I., Fisher A.E. & Hargreaves P.M. (1973) Arabian Sea Upwelling. In Zeitschel B. (editor) *The biology of the Indian Ocean*. Springer, Berlin: 37-52.

Edwards R.L., Chen J.H., Ku T.L. & Wasserburg G.J. (1987) Precise chronology of the last interglacial period from mass spectrometric determination of ^{230}Th in corals. *Science* 236: 1547-1553.

Edwards R.L., Cheng H., Murrell M.T. & Goldstein S.J. (1997) Protactinium-231 Dating of Carbonates by Thermal Ionization Mass Spectrometry: Implications for Quaternary Climate Change. *Science* 276: 782-786.

Eppley R.W. (1989) New production: History, methods, problems. In Berger W.S. (editor) *Productivity in the ocean: present and past*. Wiley-VCH, New York: 85-97.

Fietzke J., Bollhöfer A., Frank N. & Mangini A. (1999) Protactinium determination in manganese crust VA13/2 by thermal ionization mass spectrometry. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 149: 353-360.

Findlater (1966) Cross equatorial jet stream at low level over Kenya. *Meteorol. Mag.* 95: 353-364.

Findlater (1969) A major low-level air current near the Indian Ocean during the northern summer. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 95: 362-380.

Francois R., Bacon M.P. & Suman D.O. (1990) Thorium-230 profiling in deep-sea sediments: High-resolution records of flux and dissolution of carbonate in the Equatorial Atlantic during the last 24000 years. *Paleoceanography* 5: 761-787

- Frank M., Gersonde R., Rutgers vd Loeff M.M., Kuhn G. & Mangini A. (1996)** Late Quaternary sediment dating and quantification of lateral sediment redistribution applying $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$: a study from the eastern Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geol. Rundschau* 85: 554-566.
- Frank N. & Mangini A. (1995)** A simplified procedure for the measurements of ^{231}Pa in Mn encrustations. *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* 101: 258-262.
- Frank N. (1997)** Anwendung der Thermionen-Massenspektrometrie zur Uranreihen-Datierung pleistozäner mitteleuropäischer Travertinvorkommen. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Gascoyne M. (1992)** In Ivanovich M. & Harmon R.S.: Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences, 2th Edition, Clarendon Press, Oxford.
- Goldstein S.J., Murrell M.T., Janecky D.R., Delany J.R. & Clague D.A. (1992)** Geochronology and petrogenesis of MORB from Juan de Fuca and Gorda ridges by ^{238}U - ^{230}Th disequilibrium. *EPSL* 109: 255-272.
- Goldstein S.J., Murrell M.T. & Williams R.W. (1993)** ^{231}Pa and ^{230}Th chronology of mid-ocean ridge basalts. *EPSL* 115: 151-159.
- Gust G., Byrne R.H., Bernstein R.E., Betzer P.R. & Bowels W. (1992)** Particle flux and moving fluids: experience from synchronous Trap collections in the Sargasso Sea. *DSR* 39: 1071-1083.
- Gust G., Michaels A.F., Johnson R., Deuser W.G. & Bowels W. (1994)** Mooring line motions and sediment trap hydromechanics: in situ intercomparison of three common deployment designs. *DSR* 41: 831-857.
- Grimsehl E. (1990)** Lehrbuch der Physik, Bd. 4, 18. Aufl., Teubner, Leipzig.
- Haake B., Ittekkot V., Rixen T., Ramaswamy V., Nair R.R. & Curry W.B. (1993)** Seasonality and interannual variability of particle fluxes to the deep Arabian Sea. *DSR I*, Vol. 40: 1323-1344.
- Henderson G.M. & Slowey N.C. (2000)** Evidence from U-Th dating against Northern Hemisphere forcing of the penultimate deglaciation. *Nature* 404: 61-66.
- Honjo S., Spencer D.W. & Gardner W.D. (1992)** A sediment trap intercomparison experiment in the Panama Basin. *DSR* 39: 333-358.
- Honjo S. & Manganini S.J. (1993)** Annual biogenic particle fluxes to the interior of the North Atlantic Ocean. *DSR* 40: 587-607.
- Huh C.-A., Kelley J.M., Murray J.W. & Wei C.-L. (1994)** Water column distribution of ^{230}Th and ^{232}Th in the Black Sea. *DSR* 41: 101-112.
- Ivanovich M. & Harmon R.S. (1992)** Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences, 2th Edition, Clarendon Press, Oxford.
- Jarvis K.E., Gray A.L. & Houk R.S. (1991)** Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie & Son Ltd., Glasgow & London.

- Kim G., Hussain N. & Church T.M. (1999)** How accurate are the ^{234}Th based particle residence times in the ocean? *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 26, No. 5: 619-622.
- Krishnaswami S., Lal D., Somayajulu B.L.K., Weiss R.F. & Craig H. (1976)** Large volume in situ filtration of deep Pacific waters: Mineralogical and radioisotope studies. *EPSL* 32: 388-392.
- Krishnaswami S., Sarin M.M. & Somayajulu B.L.K. (1981)** Chemical and radiochemical investigations of surface and deep particles of the Indian Ocean. *EPSL*, 54: 81-96.
- Ku T.-L., Knauss K.G. & Mathieu (1977)** Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *DSR* 24: 1005-1017.
- Kumar N., Anderson R.F., Mortlock R.A., Froehlich P.N. Kubik P., Dittrich-Hannen B. & Suter M. (1995)** Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean. *Nature* 378: 675-680.
- Lalou C. (1992)** In Ivanovich M. & Harmon R.S.: Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences, 2th Edition, Clarendon Press, Oxford.
- Lao Y., Anderson R.F. & Broecker W.S. (1992)** Boundary scavenging and deep-sea sediment dating: constraints from excess ^{230}Th and ^{231}Pa . *Paleoceanography* 7, No. 6: 783-798.
- Legler D.M., Navon I.M. & O'Brien (1989)** Objective analysis of pseudowindstress over the Indian Ocean using a direct minimization approach. *Mon. Weather Rev.* 117: 709-720.
- Lide D.R. (1996)** *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 76th Edition, CRC Press.
- Luo S. & Ku T.-L. (1999)** Oceanic $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio influenced by particle composition and remineralization. *EPSL* 167: 183-195.
- Luo X., Rehkämper M., Lee D.-C. & Halliday A.N. (1997)** High precision $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *Int. J. of Mass Spec. and Ion Processes* 171: 105-117.
- Mangini A. & Sonntag C. (1977)** ^{231}Pa Dating of Deep-Sea Cores via ^{227}Th counting. *EPSL* 37: 251-256.
- Mangini A., Sonntag C., Bertsch G. & Müller E. (1979)** Evidence for a higher natural U-content in world rivers. *Nature* 79: 337-339.
- Mangini A. & Diester-Haas L. (1983)** Excess Th-230 in sediments off NW Africa traces upwelling in the past. In *Costal upwelling: its sedimentary records*. Plenum Press, NY: 455-470.
- Mangini M., Lomitschka M., Eichstädter R., Frank N. & Vogler S. (1998)** Coral provides way to age deep water. *Nature* 392: 347.
- Montaser A. (editor) (1998)** *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH.
- Moran S.B., Hoff J.A., Buesseler K.O. & Edwards R.L. (1995)** High precision ^{230}Th and

²³²Th in the Norwegian Sea and Denmark by thermal ionization mass spectrometry. *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 22, No. 19: 2589-2592.

Moran S.B., Charette M.A., Hoff J.A., Edwards R.L. & Landing W.M. (1997) Distribution of ²³⁰Th in the Labrador Sea and its relation to ventilation processes: constraints on ²³¹Pa/²³⁰Th as a paleocirculation tracer in the deep Atlantic. *EPSL* 150: 151-160.

Murnane R.J., Cochran J.K., Buesseler K.O. & Bacon M.P. (1996) Least-square estimates of thorium, particle and cycling rate constants from the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *DSR I*, Vol. 43: 239-258.

Nair R.R., Ittekkot V., Manganini S.J., Ramaswamy V., Haake B., Degens E.T., Desai B.N. & Honjo S. (1989) Increased particle flux to the deep ocean related to monsoons. *Nature* 338: 749-751.

Nozaki Y., Horibe Y. & Tsubota H. (1981) The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific. *EPSL* 54: 203-216.

Nozaki Y. & Nakanishi T. (1985) ²³¹Pa and ²³⁰Th profiles in the open ocean water column. *DSR* 32: 1209-1220.

Nozaki Y. & Yamada M. (1987) Thorium and protactinium isotope distribution in waters of the Japan Sea. *DSR* 34: 1417-1430.

Pickett D.A., Murrell M.T. & Williams R.W. (1994) Determination of Femtogram Quantities of Protactinium in Geologic Samples by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 66: 1044-1049.

Pickett D.A. & Murrell M.T. (1997) Observations of ²³¹Pa/²³⁵U disequilibrium in volcanic rocks. *EPSL* 148: 259-271.

Plähn O., Rhein M., Fine R.A. & Sullivan K.F. (1999) Pollutants from the Gulf War serve as water mass tracer in the Arabian Sea. *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 26, No. 1: 71-74.

Qasim (1982) Oceanography of the northern Arabian Sea. *DSR* 29: 1041-1068.

Quadfasel D., Fischer J., Schott F. & Stramma L. (1997) Deep water exchange through the Owen Fracture Zone in the Arabian Sea. *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 24, No. 22: 2805-2808.

Ramaswamy V., Nair R.R., Manganini S., Haake B. & Ittekkot V. (1991) Lithogenic fluxes to the deep Arabian Sea measured by sediment traps. *DSR*, Vol. 38: 169-184.

Reppin J., Schott F.A., Fischer J. & Quadfasel D. (1999) Equatorial currents and transports in the upper central Indian Ocean: Annual cycle and interannual variability. *J. Geophys. Res.*, Vol. 104: 15495-15514.

Rhein M., Stramma L. & Plähn O. (1997) Tracer signals of the intermediate layer of the Arabian Sea. *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 24, No. 21: 2561-2564.

Rixen T., Haake B., Ittekkot V., Guptha M.V.S., Nair R.R. & Schlüssel P. (1996) Coupling between SW monsoon-related surface and deep ocean processes as discerned from continuous particle flux measurements and correlated satellite data. *J. Geophys. Res.*, 101:

Rödel W. (1992) Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre. Springer.

Rutgers vd Loeff M.M. & Berger G.W. (1993) Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic. DSR 40: 339-357.

Rutgers vd Loeff M.M., Key R.M. Scholten J., Bauch D. and Michel A. (1995) ^{228}Ra as a tracer for shelf water in the Arctic Ocean. DSR II, Vol. 42, No. 6: 1533-1553.

Rutgers vd Loeff M.M., Friedrich J. & Bathmann U.V. (1997) Carbon export during the Spring Bloom at the Antarctic Polar Front, determined with the natural tracer ^{234}Th . DSR II, 44: 457-478.

Sarin M.M., Krishnaswami S., Ramesh R. and Somayalulu B.L.K. (1994) ^{238}U decay series nuclides in the northeastern Arabian Sea: scavenging rates and cycling processes. Cont. Shelf Res., Vol. 14: 251-265.

Scholten J.C., Botz R., Paetsch H., Stoffers P. & Weinelt M. (1994) High-resolution uranium-series dating of Norwegian-Greenland Sea sediments: ^{230}Th vs. $\delta^{18}\text{O}$ stratigraphy. Marine Geol. 121: 77-85.

Scholten J.C., Rutgers vd Loeff M.M. & Michel A. (1995) Distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column in relation to the ventilation of the deep Arctic basins. DSR II, Vol. 42, No. 6: 1519-1531.

Scholten J.C., Fietzke J., Vogler S., Rutgers vd Loeff M.M., Mangini A., Koeve W., Stoffers P., Antia A., Neuer S. & Waniek J. (2000) Trapping Efficiencies of Sediment Traps from the Deep Eastern North Atlantic: The ^{230}Th calibration. submitted to DSR.

Schott F., Fischer J., Garternicht U. & Quadfasel D. (1997) Summer monsoon response of the northern Somali Current, 1995. Geophys. Res. Lett., Vol. 24, No. 21: 2565-2568.

Shimmield G.B., Price N.B. & Pedersen T.F. (1990) The influence of hydrography, bathymetry and productivity on sediment type and composition of Oman Margin and in the Northwest Arabian Sea. in Robertson A.H.F., Searle M.P. & Ries A.C. (eds) The Geology and Tectonics of the Oman Region. Geol. Soc. Spec. Publ., 49: 759-769.

Sirocko F., Sarnthein M., Lange H. & Erlenkeuser H. (1991) Atmospheric Summer Circulation and Coastal Upwelling in the Arabian Sea during the Holocene and the Last Glaciation. Quaternary Res., 36: 72-93.

Suman D.O. & Bacon M.P. (1989) Variations in Holocene sedimentation in the North American Basin determined from ^{230}Th measurements. DSR 36: 869-878.

Suthhof A. (editor) (1999) Quantifizierung und Modellierung des Umsatzes von Kohlenstoff und assoziierten Elementen im Arabischen Meer. BMBF-Abschlußbericht.

Vogler S. (1997) Untersuchung über die natürlichen Radioisotope Thorium und Protaktinium in der Wassersäule des östlichen Nordatlantiks: Einfluß der Ventilation auf die Bilanz von ^{230}Th . Dissertation, Universität Heidelberg.

Vogler S., Scholten J., Rutgers vd Loeff M.M. & Mangini A. (1998) ^{230}Th in the eastern North Atlantic: the importance of water mass ventilation in the balance of ^{230}Th . *EPSL* 156: 61-174.

Walter H.-J., Rutgers vd Loeff M.M. & Höltzen H. (1997) Enhanced Scavenging of ^{231}Pa relativ to ^{230}Th in the South Atlantic south of the Polar Front: Implications for the use of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio as a palaeoproductivity proxy. *EPSL* 149: 85-100.

Walter H.-J. (1998) Entfernung der natürlichen Radionuklide Protactinium-231 und Thorium-230 aus der Wassersäule des Südatlantiks - Auswirkungen für die Verwendung des $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ -Verhältnisses als Anzeiger für Paläoproduktivität. *Berichte zur Polarforschung* 282.

Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 1217-1232.

Wefer G., Schlünz B. & Gerdes A. (eds) (1999) Deutsche Beiträge zum internationalen Meeresforschungsprogramm Joint Global Ocean Flux Studies (JGOFS).

Williams R.W. & Gill J.B. (1992) Th-isotope and U-series disequilibria in some alkali basalts. *Geophys. Res. Lett.* 19: 139-142.

Wyrтки (1973) Physical oceanography of the Indian Ocean. In Zeitschel B. (editor) *The biology of the Indian Ocean*. Springer, Berlin: 18-36.

Yang H.S., Nozaki Y., Sakai H. & Masuda A. (1986) The distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the deep-sea surface sediments of the Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 81-89.

Yu E.-F. (1994) Variations in the Particulate Flux of ^{230}Th and ^{231}Pa and Paleoceanographic Applications of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ Ratio. PhD Thesis, MIT & WHOI.

Yu E.-F., Francois R. & Bacon M.P. (1996) Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data. *Nature* 379: 689-694.

Zeitschel B. (editor) (1973) *The biology of the Indian Ocean*. Springer, Berlin.