

JGOFS IV

Teilvorhaben

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

BMBF - Projekt Nr. 03F0202E/4

Endbericht
2000



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

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

Inhaltsverzeichnis

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

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

Anhang

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

1 Einleitung

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

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

1.1 Ziele der Untersuchungen

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

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

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

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

1.2 Radionuklide als Tracer

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

1.3 Eigenschaften der Radionuklide im Meerwasser

1.3.1 Uran

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

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

1.3.2 ^{230}Th Thorium

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

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

1.3.3 ^{234}Th Thorium

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

1.3.4 ^{232}Th Thorium

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

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

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

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

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

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

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

1.4 Scavenging-Modell für partikelreaktive Isotope im Ozean

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

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

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

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

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

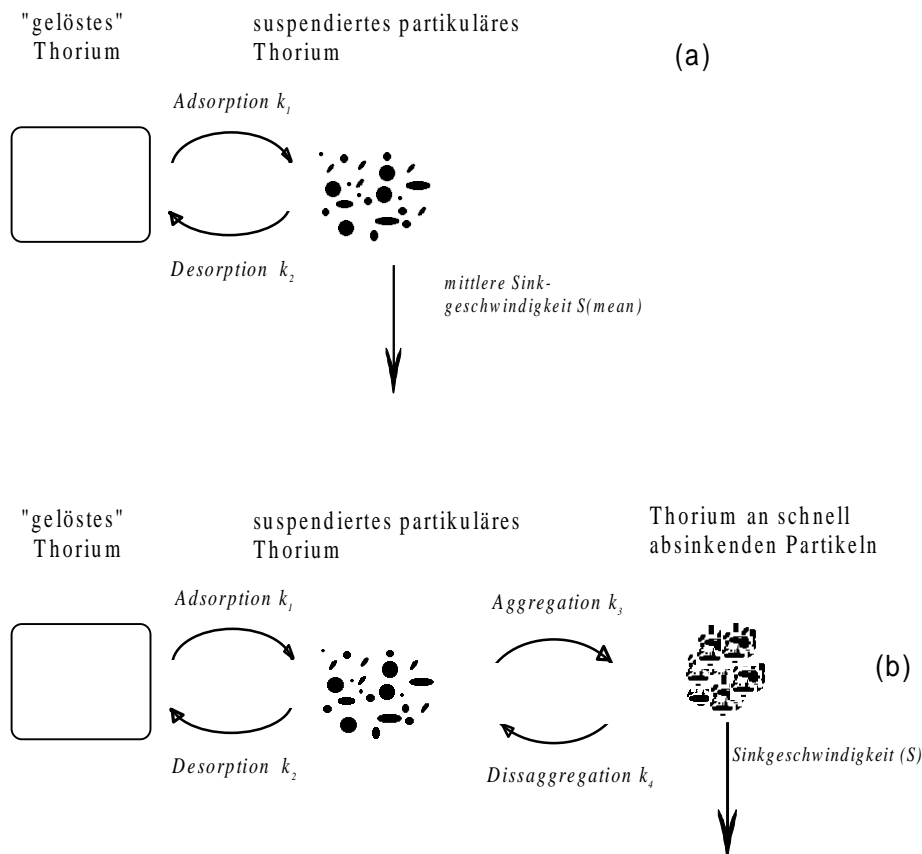


Abbildung 1.1: Einfache schematische Darstellung der Kopplung zwischen Thorium- und Partikelkreislauf. (a) 2-Phasen Modell mit mittlerer Sinkgeschwindigkeit S_{mean} und (b) 3-Phasen Modell mit Partikelsinkgeschwindigkeit S der großen Partikel (nach Clegg and Whitfield, 1991).

Vernachlässigt man in erster Näherung horizontale und vertikale Advektion/Diffusion, lauten die Bilanzgleichungen (steady-state) für die gelöste (C_d) und partikuläre (C_p) Konzentration von Thorium (in dpm/m^3)

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

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

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

1.4.1 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Verteilung in der Wassersäule

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2 Erweiterung des Scavenging Modells

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

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

Schematisch ist der Scavenging Prozess in Abbildung 1.1b dargestellt, und die Bilanzgleichungen bei Vernachlässigung von Advektion und Diffusion ergeben sich zu

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = 0 = P + k_2 \cdot C_s - (k_1 + \lambda) \cdot C_d \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = 0 = k_1 \cdot C_d + k_4 \cdot C_l - (k_2 + k_3 + \lambda) \cdot C_s \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = 0 = k_3 \cdot C_s - (k_4 + \lambda) \cdot C_l - S \cdot \frac{\partial C_l}{\partial z} \quad (8)$$

wobei C_d , C_s und C_l die gelöste, suspendierte und schnell-sinkende partikuläre Konzentrationen darstellen (in dpm/m³), S die Sinkgeschwindigkeit der Aggregate (in m/d), und k_1 , k_2 , k_3 und k_4 die Transferkonstanten für Adsorption, Desorption, Aggregation und Disaggregation (in d⁻¹). Für ²³⁰Th_{ex} ergibt sich im Falle eines steady-state ($dC/dt = 0$) als Lösung für die gelöste und partikuläre Konzentration wieder einen linearen Anstieg mit der Tiefe, wobei die Transferkonstanten die Steigungen und Achsenabschnitte der Regressionsgeraden bestimmen. Nozaki et al. (1987) wenden dieses Schema auf die ²³⁰Th_{ex}-Verteilung im Pazifik an und ermitteln daraus, wenngleich mit hoher Ungenauigkeit, mittlere Aggregations- und Disaggregationsraten der Partikel in der Wassersäule des Pazifik.

Die Gleichungen 1-8 stellen den Ausgangspunkt für die Modellierung der gemessenen Th-Verteilung im Nordatlantik dar. Eine zusätzliche Erweiterung der Bilanzgleichungen auf die Ventilation der Wassersäule erfolgt in der Diskussion.

1.5 Sinkstofffallen und ihre Fangeffizienz

Zum Verständnis des Spurenstoffkreislaufes im Ozean hat sich der Einsatz von Sinkstofffallen bewährt. Die exakte Quantifizierung des Vertikalflusses von partikulärem Material und der assoziierten chemischen Stoffe, insbesondere des organischen und anorganischen Kohlenstoffes, erfordert dabei die Kenntnis der Fangeffizienz der Sinkstofffallen. Laboruntersuchungen haben gezeigt, daß die Geometrie der Sinkstofffallen und die hydrodynamischen Gegebenheiten in und außerhalb der Falle für deren Fangeffizienz von großer Bedeutung sind. Im wesentlichen existieren zwei Geometrien, konische Sinkstofffallen mit relativ grosser Öffnung ($\varnothing \approx 0.5 \text{ m}^2$), und zylindrische Fallen mit kleinerer Öffnung ($\varnothing \approx 0.1 \text{ m}^2$). Die Ergebnisse von Laborversuchen und in situ Experimenten zeigen erhebliche Unterschiede im Fangverhalten beider Geometrien unter gleichen hydrodynamischen Bedingungen (Gust et al., 1994; Honjo et al., 1992). Die Ursachen hierfür sind dabei noch unklar. Bisher kann eine allgemeine Beziehung zwischen tatsächlichem Partikelfluß, Fangeffizienz und hydrodynamischen Parametern, wie z.B. die Anströmgeschwindigkeit der Sinkstofffalle, nicht gefunden werden. Die gewonnenen Daten aus Sinkstofffallenexperimenten im Ozean sollten daher mit besonderer Vorsicht im Hinblick auf die Quantifizierung der Stoffflüsse betrachtet werden.

Die Messungen natürlicher Radioisotope, insbesondere von ²³⁴Th, ²³⁰Th und ²³¹Pa, im Sinkstofffallenmaterial und in der Wassersäule erlauben eine Abschätzung der Fangeffizienz. Die Ursache hierfür liegt in der genau bekannten und homogenen Quelle dieser Isotope in der Wassersäule und in ihrer Partikelreaktivität. Aufgrund seiner kurzen radioaktiven Lebensdauer eignet sich ²³⁴Th als Tracer für die Fangeffizienz nur für Fallen, die in der oberen Wassersäule

(ca. 0-300 m) eingesetzt werden und nur relativ kurze Zeitintervalle überbrücken. Mißt man vor und nach dem Auslegen der Sinkstofffalle das Inventar an ^{234}Th in der über der Falltiefe liegenden Wassersäule, und bestimmt man die Aktivität im Sinkstofffallenmaterial, kann aus den Bilanzgleichungen für ^{234}Th die Effizienz der Falle ermittelt werden (Buesseler 1991).

Für Langzeitsinkstofffallen (1-2 Jahre) eignen sich die langlebigen Isotope ^{230}Th und ^{231}Pa als Tracer für die Fangeffizienz. Die Produktion von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in der Wassersäule ist bekannt, und seine Verweilzeit ist mit etwa 20 bis 40 Jahren wesentlich kürzer als seine radioaktive Halbwertszeit. Vergleicht man den $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß F in der Sinkstofffalle mit der Produktion P in der darüberliegenden Wassersäule, würde sich die Fangeffizienz einfach ergeben zu $E = F/P \times 100$ (in Prozent). Jedoch unterliegt die Annahme, daß der vertikale $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß der Produktion P entspricht, einigen Unsicherheiten. Diese stammen 1. von einer möglichen horizontalen Flußkomponente von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, und 2. von saisonalen Variationen der Scavenging-Rate von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, und damit auch des Flusses, entsprechend den saisonalen Änderungen des Partikelflusses. Untersuchungen zeigen eine deutliche saisonale Variation des $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Flusses, so daß in wöchentlichen Zeitintervallen die Bilanz zwischen vertikalem $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß und -Produktion in der Wassersäule erheblich gestört ist (Bacon et al, 1985; Colley et al 1995). Im jahreszeitlichen Mittel sollte die Bilanz jedoch wieder stimmen, wie von Bacon et al. (1985) für Sinkstofffallen in der Sargasso See gezeigt wurde.

Ist die Bilanz im Langzeitmittel immer noch gestört, muß man möglicherweise einen horizontalen Fluß von ^{230}Th dafür verantwortlich machen. Die relativ kurze Verweilzeit von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in der Wassersäule (20-40 y) ist immer noch groß im Vergleich zu Verweilzeiten von Wassermassen in bestimmten Ozeanbecken, so daß die Advektion, bzw. Ventilation von Wassermassen in der Bilanzierung von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ eine wichtige Rolle spielen kann (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993). Eine Möglichkeit, sowohl den vertikalen als auch horizontalen ^{230}Th -Fluß zu quantifizieren, ohne darauf angewiesen zu sein, die Effizienz der Fallen zu kennen, wurde von Bacon et al. (1985) vorgeschlagen. Aus der Messung der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Verhältnisse in der Wassersäule und im Sinkstofffallenmaterial lassen sich, basierend auf einem einfachen Boxmodell, der horizontale (H) und vertikale (V) Fluß von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ berechnen. Die Fangeffizienz der Sinkstofffalle ergibt sich dann aus $E = V_{\text{Th}}/F_{\text{Th}}$, bzw. $E = V_{\text{Pa}}/F_{\text{Pa}}$, wobei F_{Th} (F_{Pa}) den tatsächlich gemessenen Vertikalfluß von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ ($^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$) in die Sinkstofffalle darstellt.

2 Methoden

2.1 Chemische Aufbereitung

Im folgenden soll nur kurz auf die chemische Aufbereitung der verschiedenen Proben für die massenspektrometrischen Untersuchungen eingegangen werden. Die Proben wurden, soweit wie möglich, unter Reinluft aufbereitet. Die Säulenchemie erfolgte dabei unter einer Clean-Bench (Reinluftklasse 100), der chemische Aufschluß mit geschlossenem Deckel oder unter einer mit gefilterter Luft bepumpten Glas-, bzw. Tefloneglocke. Als chemische Reagenzien (Säuren, Ammoniak) wurden suprapure oder doppelt-destillierte Reagenzien verwendet. Destilliertes Wasser stammte aus einer MilliQ-Anlage, welche vollentsalztes Wasser zusätzlich aufbereitet. Die Techniken zur Probennahme werden in Kapitel 3.2 erläutert.

Die chemische Aufbereitung bezieht sich im folgenden auf:

- Sinkstofffallenmaterial (Polycarbonatfilter mit Material im Milligrammbereich)
- Polycarbonatfilter mit suspendierten Partikeln (aus 10-20 Liter Seewasser filtriert)
- Eisenniederschlag (aus Wasserproben von 10-20 Liter Seewasser gefällt)

2.1.1 Sinkstofffallenmaterial und Partikelfilter

Nach dem Spiken mit ^{229}Th - (~ 50 pg pro Probe) oder ^{233}Pa -Tracer (~ 100 fg) werden die Proben im Teflonbecher (30 ml) mit konzentrierter HNO_3 und HCl unter Wärme und mit geschlossenem Deckel aufgelöst. Die Matrix der Polycarbonatfilter kann bei Bedarf vorher in konzentriertem Ammoniak unter Wärme zerstört werden, was den nachfolgenden Aufschluß erleichtert. Nach wiederholtem Eindampfen der Probe mit konzentrierter HNO_3 wird schließlich der nichtlösliche Rest (z.B. Tone) mit konzentrierter HF vollständig aufgeschlossen. Filterproben müssen einige Tage mit HNO_3 bei geschlossenem Deckel auf der Heizplatte bei 90°C behandelt werden, um das Polycarbonatgerüst der Filter vollständig zu oxidieren. Nach dem Aufnehmen der Probe in verdünnter HNO_3 muß eine klare, helle Flüssigkeit vorliegen. Danach erfolgt die Zugabe von 1-2 mg Eisen in Form einer reinen Eisen-Nitrat Lösung. Thorium und Protaktinium-Isotope werden unter Zugabe von Ammoniak bei $\text{pH} = 7-8$ adsorptiv mit Fe-Hydroxid gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt zentrifugiert und mit destilliertem Wasser (MilliQ) gespült. Danach wird er in wenig 7N HNO_3 aufgenommen, eingedampft, und der Rückstand in 2 ml 6 N HCl aufgenommen. Anschließend ist die Probe bereit für die Ionenchromatographie.

2.1.2 Eisenniederschlag (Wasserproben)

Der Eisenniederschlag (ca. 40 mg Eisen) wird in wenig 7N HNO_3 aufgenommen, eingedampft, und der Rückstand in 2 ml 6N HCl aufgenommen. Handelt es sich um nicht gefilterte Wasserproben, so muß die Probe vorher wiederholt in konzentrierter HNO_3 und HF im Teflonbecher eingedampft werden, um die Partikel (organisches Material, terrigenes Material) vollständig aufzuschließen. ^{229}Th - oder ^{233}Pa -Spike wird bei Wasserproben vor der Eisenfällung zugegeben (siehe Kap. 3.2).

2.1.3 Ionenchromatographie

Für alle Proben wurde Dowex AG1-X8 Anionenaustauscher (100-200 mesh size) und 10 ml Plastik-Säulen (Bio-Rad) verwendet. Die Thorium und Protaktinium Säulenchemie ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt und entspricht im wesentlichen dem in Lally (1982) angegebenen Verfahren. Zu beachten ist, daß das Protaktinium-Eluat der ersten Säule nach dem vollständigen Eindampfen nochmals in konzentrierter HNO_3 und HCl aufgenommen und wiederholt eingedampft werden muß, um restliche HF -Spuren zu beseitigen. Das Th-Eluat der zweiten Säule (HNO_3) wird vollständig eingedampft und in wenigen μl konzentrierter HNO_3 aufgenommen, das Pa-Eluat der zweiten Säule (HCl) sollte möglichst nicht vollständig, sondern nur bis auf wenige μl eingedampft werden. Es besteht sonst die Gefahr, daß Pa sehr hartnäckig am Boden des Teflonbechers sitzt und sich nicht mehr lösen läßt. Die einige μl mächtigen Resttropfen (HNO_3 für Th-Proben, HCl - HF für Pa-Proben) werden mit einer Pipette direkt auf das Rhenium-Filament aufgebracht. Mit Stromheizung (~ 1 A) wird der Tropfen auf dem Filament eingedampft und anschließend das Filament einige Sekunden bis zur

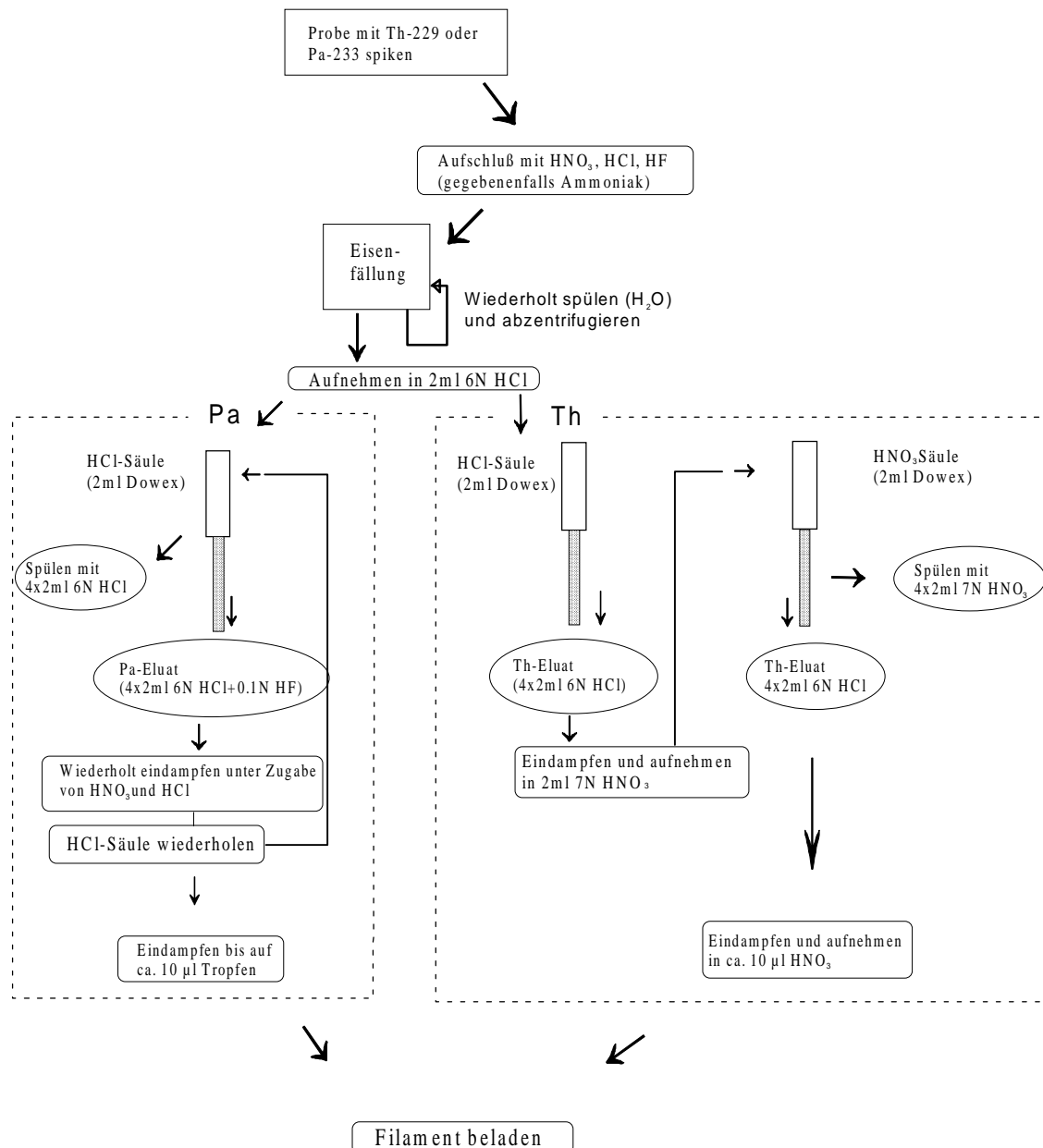


Abbildung 2.1: Ionenaustauscherchromatographie für Thorium, bzw. für Protaktinium.

Rotglut erhitzt (~ 3 A). Somit sind die Filamente für die massenspektrometrische Messung fertig und können in das Massenspektrometer eingebracht werden.

Die chemische Ausbeute bis zum Beladen der Filamente kann bei Protaktinium direkt mit einem Gamma-Spektrometer (312 keV Linie von ^{233}Pa), diejenige von Thorium über den Alpha-Zerfall von ^{229}Th mit einem Alpha-Detektor, überprüft werden. Die Ausbeute für Protaktinium lag im allgemeinen über 95%, diejenige von Thorium zwischen 70% und 100%.

2.2 Massenspektrometrie

Eine wichtiger Aspekt des Forschungsprojektes war, die Weiterentwicklung vorhandener Techniken der Massenspektrometrie auf Proben mit geringen Mengen an ^{230}Th und ^{232}Th . Die zu untersuchenden Proben enthielten dabei ^{230}Th -Mengen in der Größenordnung von 10 bis 100 fg, was einer Aktivität von nur 0.00046 bis 0.0046 dpm entspricht. Diese Mengen sind um ein Vielfaches geringer als die Nachweisgrenze herkömmlicher Alpha-Spektrometer. Bei einer

Meßzeit von 2 Wochen ergäben sich mit den oben angegebenen Aktivitäten im besten Falle 3, bzw. 30 registrierte Alphazerfälle. Aufgrund der noch geringeren ^{232}Th -Aktivitäten in Meerwasser und in Sinkstofffallenmaterial sind α -spektrometrische Messungen von ^{232}Th mit sehr hohen Ungenauigkeiten verbunden. Die massenspektrometrische Nachweisgrenze von ^{232}Th liegt in der Größenordnung von 10^{-11} g (= 10 pg) und ist im wesentlichen durch den ^{232}Th -Blank gegeben. Die Nachweisgrenze für ^{230}Th mit dem MAT 262-RPQ hat sich bisher ergeben zu wenigen fg (10^{-15} g). Im folgenden wird der Aufbau der Meßapparatur und typische Parameter während einer Messung beschrieben.

2.2.1 Aufbau des Massenspektrometers

Prinzipiell besteht das Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, welche positiv geladene Ionen liefert, aus einem Analysatorkreis, der die Massenaufspaltung bewirkt, und einem Detektorsystem zur Messung des einfallenden Ionenstrahles.

Ionisationsquelle

Die Ionisation der zu messenden Isotope erfolgt thermisch mit der sogenannten Doppelfilamenttechnik. Die Probe befindet sich als Nitrat- oder Chloridsalz auf einem Rhenium-Filament (Evaporationsband). Die Ionisation erfolgt unter Erwärmen des Filamentes mittels elektrischer Heizung. Dem Evaporationsband gegenüber wird ein zweites Filament angebracht (Ionisationsband), das im allgemeinen die zur Evaporation und Ionisation nötige Temperatur liefert. Dies hat den Vorteil, daß das Evaporationsband vor einem Durchbrennen geschützt wird, und liefert zudem eine besser kontrollierbare Evaporation der Probe. Die Filamente bestehen aus einem Metall mit hoher Schmelztemperatur und hoher Elektronenausstrittsarbeit (in unserem Fall Rhenium). Typische Evaporationströme im Meßbetrieb liegen im Bereich von 1200 - 3000 mA, Ionisationsströme im Bereich von 4800-5500 mA.

Element	Atomzahl	Ionisierungspotential (eV)	Schmelzpunkt (°C)
Na	11	5.139	97.81
Sr	38	5.695	769
Nd	60	5.49	1021
Re	75	7.88	3180
Th	90	6.08	1750
Pa	91	5.89	1572
U	92	6.05-6.19	1132.5-1135

Tabelle 2.1 Ionisationspotentiale und Schmelzpunkte einiger Feststoffe (aus Chen et al., 1992 und Lide, 1995 (kursiv)).

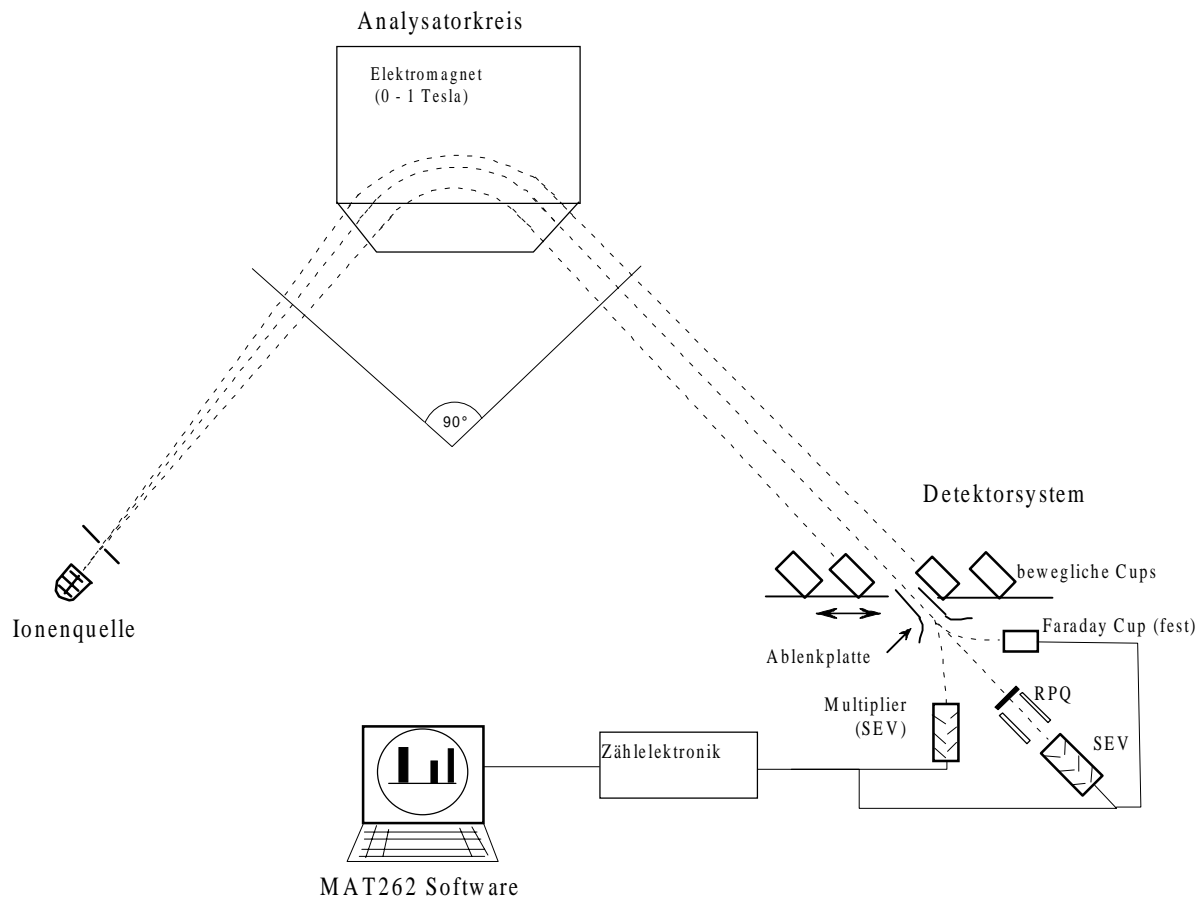


Abbildung 2.1: Grundlegender Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers Finnigan MAT 262 RPQ.

Für die Ionenausbeute β bei thermischer Ionisation gilt (Chen et al., 1992):

$$\beta = n^+/n_0 \propto \exp [(W_i - W_e)/kT] \quad (9)$$

mit n^+ : Anzahl der ionisierten Atome, n_0 : Anzahl der neutralen Atome, W_i : Ionisierungspotential des zu ionisierenden Elementes, W_e : Elektronenaustrittsarbeit der Metalloberfläche, k : Boltzmann-Konstante ($k = 1.380662 \times 10^{-23}$ J/K), T : Temperatur in Kelvin.

Falls $W_i - W_e \ll kT$ ist, wird fast jedes Atom ionisiert. Dies ist zum Beispiel für einige Alkali-Metalle, die sehr geringe Ionisationsenergien besitzen, der Fall (z.B. Na, Tab. 2.1). Im Falle von Th, Pa und U ist die Ionenausbeute viel geringer und man hat darauf zu achten, daß die Probe nicht vollständig evaporiert, bevor sie ionisiert werden kann. In der Praxis variiert die Ionisationseffizienz allerdings mit vielen anderen Parametern, wie zum Beispiel der chemischen Form der Probe (Chlorid, Nitrat, Phosphat), oder der Anwesenheit anderer Elemente. Eine deutlich höhere Ionisationseffizienz wird erreicht, wenn die Probe auf einer Schicht oder zwischen zwei Schichten kolloidalen Graphits aufgebracht wird (Chen et al., 1992). Mit dieser Technik erreichen Edwards et al. (1986) eine Ionisationseffizienz für Uran von etwa 1%, für Thorium etwa 1⁰/₁₀₀. Die Ionisationseffizienz mit der Doppelfilamenttechnik am MAT 262 beträgt etwa 0.1% für Uran und zwischen 0.02 und 0.5⁰/₁₀₀ für Thorium. Abbildung 2.2 zeigt die Abhängigkeit der Ionisationseffizienz einiger Proben von Art der Probe und Gesamtmenge an Thorium auf dem Filament. An der höheren Effizienz der gemessenen Thorium-Standards

(TROGG-Standard, ^{229}Th -Spike) ist zu erkennen, daß die chemische Reinheit der Probe für die Ionisationseffizienz eine bedeutende Rolle spielt. Eine saubere chemische Aufbereitung der Proben stellt daher die Grundvoraussetzung für erfolgreiche TIMS Messungen dar.

Die vom Filament abgedampften Ionen werden durch eine negative Hochspannung von 10 kV zwischen Filament und Austrittsspalt beschleunigt. Durch verschiedene Blenden und Hochspannungen in der Quelle vor dem Analysatorkreis wird ein optimales Fokussieren des Ionenstrahls erreicht. Auf die genauen Einzelheiten der Fokussierungsblenden soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden.

Analysatorkreis

Die Auftrennung der Massen erfolgt in einem 90° Elektromagneten, der den Ionenstrahl in einzelne Strahlen jeweils gleicher e/m Verhältnisse aufspaltet. Die Magnetfeldstärke reicht bis etwa 1 Tesla, was dem System bei einer Beschleunigungsspannung von 10 keV prinzipiell die Möglichkeit gibt, Massen von 1 bis 280 u zu messen. Um verschiedene e/m Verhältnisse zu messen, kann wahlweise die Beschleunigungsspannung oder die Magnetfeldstärke verändert werden. Im Falle des MAT 262 wird die Beschleunigungsspannung konstant gehalten und das Magnetfeld verändert.

Detektorsystem

Am MAT 262 stehen als "Auffänger" wahlweise 7 Faradycups zur Verfügung, so daß im Prinzip 7 Massen gleichzeitig gemessen werden können (statische Messung), oder ein Sekundär-Elektronen-Vielfacher (SEV), der im sogenannten Peak-Jumping-Mode betrieben

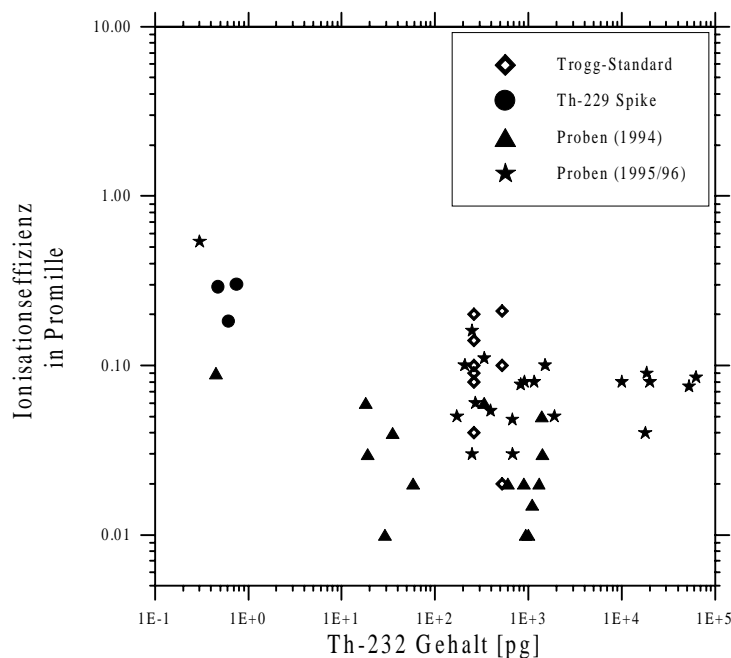


Abbildung 2.2: Typische Ionisationseffizienzen von Thorium; abgesehen von den hohen Ionisationseffizienzen bei sehr geringem ^{232}Th Gehalt (^{229}Th -Spike, bzw. Blank) liegt die Ionisationseffizienz neuerer Messungen (1995/96) etwa bei 0.06-0.2 Promille.

wird und eine wesentlich höhere Empfindlichkeit besitzt. Die Ladung des einfallenden Ionenstrahles in einen Faradycup erzeugt dabei einen Spannungsabfall an einem hoch-ohmigen

Widerstand, der gemessen und verstärkt wird. Allerdings sind die Signale der hier untersuchten Proben so gering, daß sämtliche Proben mit dem SEV gemessen wurden. Wahlweise kann der Ionenstrahl noch über einen sogenannten Retarding-Potential-Quadrupol (RPQ) geleitet werden mit nachgeschaltetem SEV. Im RPQ werden Ionen mit der "falschen" Energie, sowie Ionen mit zu großem Einfallswinkel zurückgestreut (Tuttas and Habfast, 1993). Dadurch wird das Massentrennvermögen (abundance sensitivity) des Systems von 10^{-6} auf etwa 2×10^{-8} gesteigert. Definiert ist das Massentrennvermögen dabei durch den Anteil von ^{238}U im Massenbereich von 237, d.h. bei einer Zählrate von 10^8 cps auf Masse 238 beträgt der Untergrund bei Masse 237 etwa 2 cps. Im Falle von Thorium bedeutet dies, daß bei Messungen mit dem RPQ-System der Beitrag von ^{232}Th zur Masse von ^{230}Th vernachlässigbar gering ist. Typische $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnisse in den gemessenen Proben (Wasserproben und Sinkstofffallenmaterial) liegen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-5} .

Vakuumsystem

Grundvoraussetzung für die massenspektrometrische Messungen ist ein ausreichend gutes Vakuum in Ionenquelle, Analysatorkreis und Detektorkreis. Dadurch wird der Energieverlust durch Stöße, sowie die Streuung des zu messenden Ionenstrahls, als auch die Streuung störender Ionen (z.B. Rhenium-Ionen) verringert, und somit das Massentrennvermögen des Spektrometers erhöht. Durch den Einsatz von Turbopumpen, einer Kryopumpe, sowie zweier Ionen-Gatter Pumpen werden im allgemeinen Drücke von weniger als 1×10^{-7} mbar in der Ionenquelle und etwa 1×10^{-8} mbar im Analysatorkreis erreicht.

2.2.2 Meßdurchführung

Peak-Jumping-Mode

Sämtliche Messungen wurden in diesem Meßmodus durchgeführt. Dabei werden die zu messenden Massen hintereinander im SEV (wahlweise mit oder ohne RPQ) gemessen, indem das Magnetfeld des Ablenkmagneten entsprechend verändert wird. Die Integrationszeiten werden je nach Zählraten der entsprechenden Massen gewählt (Tabelle 2.2). Wichtig für die Messung im Peak-Jumping-Mode ist die Stabilität der Zählrate. Üblicherweise werden je 10 Einzelmessungen (Scans) in einem Block zusammengefaßt. Die zeitliche Drift der Zählrate wird dabei über ein internes Auswerteprogramm korrigiert. Die Driftkorrektur wird umso größer, je länger die Integrationszeiten für die einzelnen Massen gewählt werden. Eine kurze

Isotop	Integrationszeit pro Scan (sec)	Zählraten (cps)	Heizströme (mA)		Temperatur (°C)
			EVA	IONI	
Thorium	^{229}Th : 2	1500-5000			
	^{230}Th : 8-16	0.5-5	1500-3500	4800-	1920-1980
	^{232}Th : 2	20 000-200 000		5400	
Protaktinium	^{231}Pa : 4-16	1-20			
	^{233}Pa : 2	10-40	1100-1600	4800- 5200	1880-1950

Tabelle 2.2 Typische Meßparameter von Thorium- und Protaktinium-Messungen am MAT 262. 10 Scans werden in einem Block zusammengefaßt. Eine Messung besteht üblicherweise aus 5-10 Blocks.

Integrationszeit hat aber eine schlechtere Zählstatistik zur Folge, so daß ein Kompromiß zwischen Driftkorrektur und Zählstatistik gefunden werden muß.

Referenzmassenkalibrierung

Im allgemeinen werden die Messungen im Computermodus durchgeführt, d.h., die Steuerung der Magnetfeldstärke und damit der zu messenden Massen erfolgt automatisch. Hierzu wird jedem Wert eines 16-bit Digital Analog Converters eine Magnetfeldstärke, oder gleichbedeutend eine Masse, zugeordnet. Den 2^{16} (65536) digitalen DAC-Werten entspricht der Bereich von 0-1 T (Massen 1-280 u). Die Zuordnung der DAC-Werte zu den entsprechenden Massen erfolgt über Eichmessungen mit mindestens 6 Isotopen, deren Massen den Bereich von etwa 20-260 u abdecken. Dazwischenliegende Massen werden mit einem Polynom 5. Ordnung interpoliert. Eine Referenzmassenkalibrierung hat immer dann zu erfolgen, wenn die Massenpeaks nach einem Massenscan (hierbei wird durch schrittweises Ändern des Magnetfeldes ein vorgegebener Massenbereich durchfahren, Abb. 2.3) nicht mehr ausreichend zentral sitzen. Ansonsten kann es passieren, daß nicht auf dem Plateau des Peaks, sondern in der Flanke gemessen wird, was zu erheblichen Abweichungen in gemessenen Isotopenverhältnissen führen kann.

HV/DAC Kalibrierung (Peak-Center)

Eine genaue Zentrierung der Peaks im SEV erfolgt durch eine Peak-Center-Routine. Hierzu wird die Beschleunigungshochspannung (10 kV) mit Hilfe eines zugehörigen 10-bit DAC ($2^{10} = 1024$ digitale Werte) um $\pm 0.5\%$ verändert, d.h., der Massenpeak im SEV wird durchfahren. Der Mitte des Peaks sollte der HV-DAC-Wert 511 entsprechen. In diesem Falle sitzt der Peak zentral. Ist dies nicht der Fall, so ordnet die Peak-Center Routine der Mitte des Peaks den Wert 511 neu zu und übersetzt die notwendige Änderung der Hochspannung in eine Änderung des Magnetfeldes, d.h., der Masse wird ein neuer DAC-Wert (Magnetfeldstärke) zugeordnet und in einer Tabelle abgespeichert. Diese zweite Tabelle bleibt so lange erhalten, bis eine neue Referenzmassenkalibrierung durchgeführt wird. Im allgemeinen muß diese Routine vor jeder Messung, während und nach der Messung durchgeführt werden, um sicher zu gehen, daß ständig auf dem Plateau gemessen wird. Allerdings kann die Peak-Center Routine bei geringen Zählraten (< 5 cps) im SEV nicht durchgeführt werden, was bei vielen Messungen von ^{230}Th oder ^{231}Pa zutrifft. In diesem Fall sollte vor und nach der Messung mit entsprechenden Standards überprüft werden, wie gut die Peaks zentriert sind.

2.2.3 Reproduzierbarkeit und Linearität

Routinemäßig werden internationale Uran-Standards gemessen, um die Stabilität der Maschine und damit auch die Genauigkeit der Messungen ständig zu überprüfen. Die Reproduzierbarkeit dieser Standards liegt derzeit bei etwa 0.35% (Bollhöfer, 1996). Die auftretenden Zählraten der verschiedenen Uran-Isotope betragen dabei mehrere Tausend cps.

Da die Zählraten während der Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten Proben aufgrund des geringen ^{230}Th - oder ^{231}Pa -Gehaltes nur wenige cps (~ 0.5 bis 5 cps) betragen, mußte die Reproduzierbarkeit auch in diesem Bereich überprüft werden. Hierzu wurde eine Standardlösung aus ^{229}Th , ^{230}Th und ^{232}Th hergestellt (TROGG-Standard) und einzelne

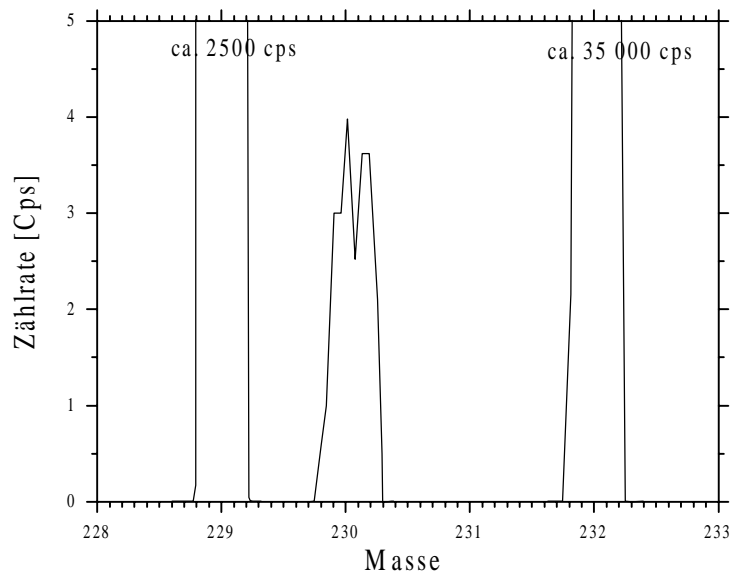


Abbildung 2.3: Massenscan einer typischen Thorium Probe mit $230/232$ -Verhältnissen von etwa 10^{-4} . Bemerkenswert ist das Fehlen eines Untergrundstromes in den Zwischenmassenbereichen (gemessen auf RPQ-SEV).

Aliquots dieser Lösung gemessen (Tab. 2.3). Die Menge von ^{230}Th für einen 0.1 ml Aliquot betrug dabei etwa 9 fg. Die gute Übereinstimmung der $230/229$ -Verhältnisse der einzelnen Aliquotmessungen zeigt, daß die Messungen über einen weiten Bereich linear und innerhalb der angegebenen Meßfehler reproduzierbar sind (Abb. 2.4). Die Reproduzierbarkeit für die Messungen des $229/230$ -Verhältnisses, definiert über die einfache Standardabweichung der 16 Aliquot-Messungen, beträgt hierbei 3.6%. Die Fehler der Einzelmessungen (2 Sigma) sind meist etwas größer.

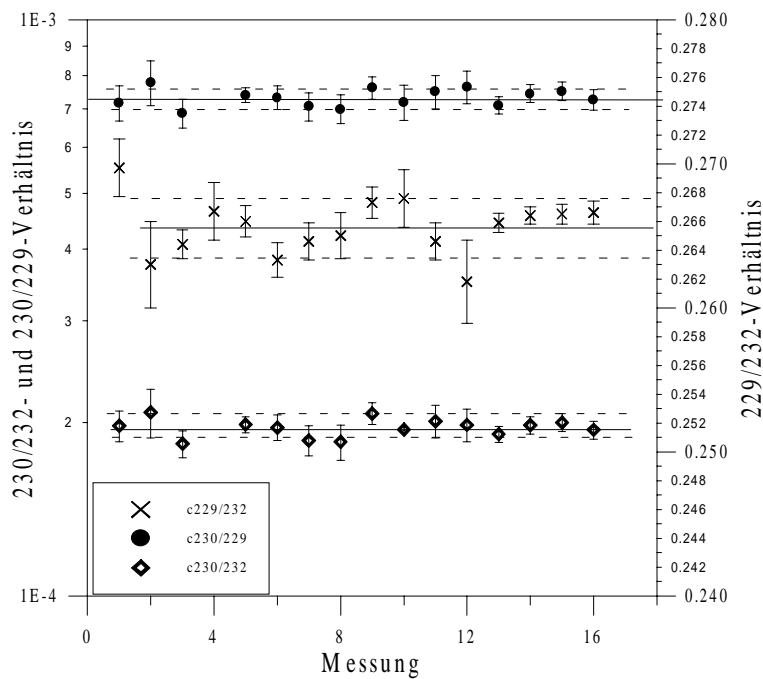


Abbildung 2.4: Messungen verschiedener Aliquots einer Thorium Standardlösung (siehe Tab. 2.3). Die einzelnen Fehlerbalken entsprechen der zweifachen Standardabweichung vom Mittelwert aller Einzelscans einer Messung. Die gestrichelten Linien geben die einfache Standardabweichung des Mittelwertes aller Einzelmessung wieder.

2.2.4 Detektoruntergrund

Messungen im Femtogramm-Bereich von ^{230}Th oder ^{231}Pa können, aufgrund der geringen Zählraten, mit einigen Problemen (insbesondere hohe Untergrundströme) verbunden sein. Regelmäßige Untergrundmessungen im Zwischenmassenbereich (z.B. bei 229.5) haben gezeigt, daß bei Verwendung des RPQ-Systems der beobachtete Untergrundstrom im wesentlichen durch das elektronische Rauschen des Multipliers gegeben ist (etwa 0.5-1 counts/minute). Ohne RPQ zeigt sich allerdings ab einem bestimmten Ionisationsstrom ein mit der Temperatur, oder gleichbedeutend, mit dem Rheniumsignal ($^{187}\text{Re}^+$) zunehmender Untergrund im Zwischenmassenbereich (Abb. 2.5 a+b), was vermutlich an gestreuten Rhenium-Ionen seine Ursache findet (Picket et al., 1994). Messungen, bei denen die Zählraten nur wenige cps betragen, sollten daher grundsätzlich mit dem RPQ-System durchgeführt werden, um sicher zu gehen, daß kein Untergrund durch eingestreute Rhenium-Ionen entsteht. Ein anderes Problem stellt das Auftreten von Untergrundsignalen in unmittelbarer Nähe des ganzzahligen Massenbereiches dar. In mehreren Testversuchen wurden Störsignale von einigen cps in den Massen 226.8, 228.8, 230.8, und 232.8 festgestellt. Picket et al. (1994) vermuten, daß es sich hierbei um Vielfach-Kohlenstoffverbindungen handelt. Zur Beseitigung dieser Störsignale hat sich ein etwa 1-stündiges Vorheizen der Probe bewährt. Die Probe wird dabei bei einer Temperatur von etwa 1850°C ausgeheizt, bevor die Temperatur weiter bis auf die übliche Meßtemperatur erhöht wird. Typische Meßtemperaturen für Thorium liegen zwischen 1900 und 1960°C, und für Protaktinium zwischen 1880 und 1950°C.

Aliquot-Nr	^{230}Th -Menge (ca.) [fg]	229/232 $\times 10^{-2}$	230/229 $\times 10^{-5}$	230/232 $\times 10^{-5}$
1	9	26.97±0.21	71.7±4.6	19.7±1.2
2	9	26.30±0.29	77.9±6.8	20.8±1.9
3	9	26.44±0.10	68.8±3.9	18.4±1.0
4	23	26.67±0.21	-----	-----
5	23	26.60±0.11	74.0±2.2	19.8±0.6
6	23	26.33±0.12	73.3±3.5	19.6±1.0
7	23	26.46±0.13	70.8±4.2	18.6±1.1
8	23	26.50±0.16	70.0±4.3	18.5±1.3
9	45	26.73±0.11	76.2±3.4	20.7±0.9
10	45	26.76±0.20	71.9±4.8	19.5±1.2
11	45	26.46±0.13	75.1±4.7	20.1±1.3
12	45	26.18±0.29	76.4±5.1	19.8±1.3
13	90	26.59±0.07	71.1±2.4	19.1±0.6
14	90	26.64±0.06	74.5±2.7	19.8±0.7
15	90	26.65±0.07	75.2±2.8	19.9±0.7
16	90	26.66±0.08	72.7±3.0	19.4±0.7
Mittelwert		26.56±0.19	73.3±2.6	19.7±0.7

Tabelle 2.3: Messungen der 229/230-, 230/232- und 229/232-Verhältnisse in verschiedenen Aliquots der TROGG-Standardlösung, welche die Reproduzierbarkeit der Messungen auch bei extrem niedrigen Countraten (~ 1cps) wiedergeben.

Das gründliche Vorheizen hat für ^{231}Pa -Messungen zudem den Vorteil, daß währenddessen Uran-Isotope (niedrigerer Schmelzpunkt) vom Filament abgedampft werden. Dies ist insbesondere wichtig im Hinblick auf das Tochterprodukt von ^{233}Pa , ^{233}U , das die gleiche Isotopenmasse besitzt. Um eine Überlagerung während der Messung auszuschließen, sollte daher die letzte Protaktinium-Säule möglichst kurz vor der Messung (am Vortag) durchgeführt werden, so daß der nachwachsende ^{233}U -Anteil durch den Zerfall von ^{233}Pa möglichst gering bleibt. Zudem sollten stets die Signale der Uranisotope beobachtet werden, damit ein vollständiges "Abbrennen" des Uran vom Filament vor dem Beginn der Pa-Messung sichergestellt werden kann.

2.2.5 ^{233}Pa -Spike Herstellung, Eichung und Probleme

^{233}Pa wird hergestellt durch Neutronen Aktivierung eines ^{232}Th -Nitrat Pulvers (etwa 10 mg), das in ein kleines Plastikdöschen gepreßt wird. Die Bestrahlung erfolgt am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg. Durch die Neutronenbestrahlung entsteht aus ^{232}Th das kurzlebige ^{233}Th ($\tau_{1/2} = 22$ min) und daraus durch β -Zerfall ^{233}Pa . Nach der Bestrahlung folgt eine etwa 1-monatige Wartezeit, um weitere kurzlebige Produkte zerfallen zu lassen. Danach erfolgt die ionenchromatographische Trennung des entstandenen ^{233}Pa von ^{232}Th (HCl-Säule). Das ^{233}Pa -Eluat wird eingedampft und in HNO_3 aufgenommen. Von dieser Urlösung wird der eigentliche Spike hergestellt. Die Aktivität des Spikes beträgt zu Beginn etwa 10.000-20.000 dpm/ml. Die Eichung der Spikelösung erfolgt gammaspektrometrisch. Hierzu werden auf saugfähiges Filterpapier ($\varnothing = 4\text{cm}$) 1ml Aliquots geträufelt, getrocknet und auf einem

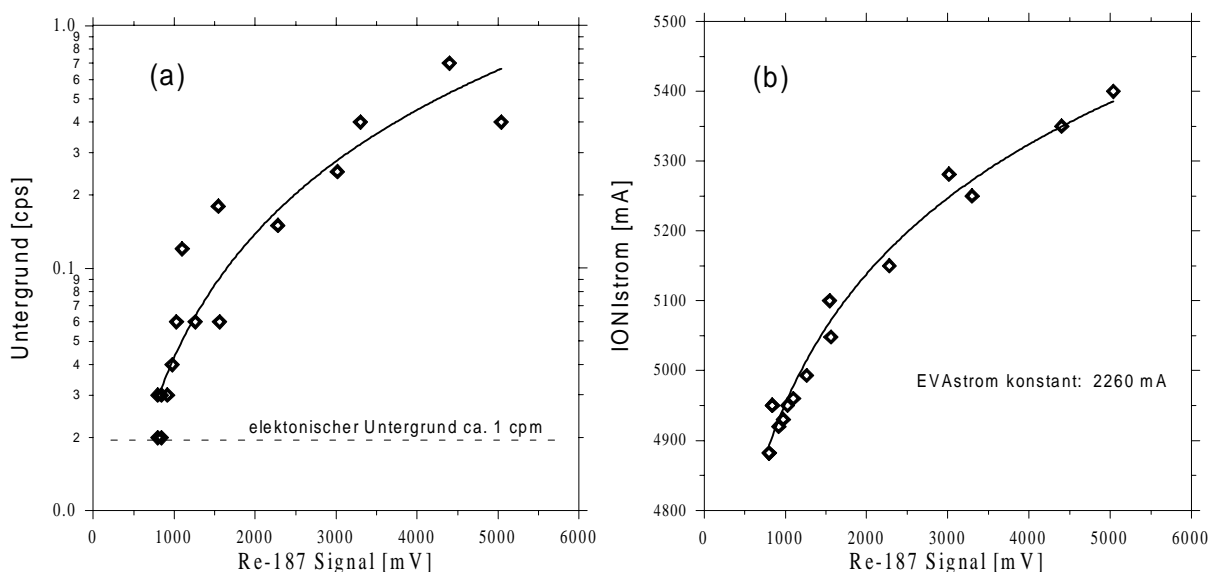


Abb. 2.5 Untergrundsignale (in cps), gemessen auf Masse 229.5, in Abhängigkeit vom Rheniumsignal (a), bzw. Ionisationsstrom in Abhängigkeit vom Rheniumsignal (b). Hierbei wurde nur auf der ersten Stufe, d.h. ohne zusätzlichen RPQ gemessen. Bei Re-Signalen unterhalb von etwa 1000 mV (ohne RPQ), sowie im gesamten Bereich mit RPQ, reduziert sich der Untergrund auf das elektronische Rauschen des Multipliers.

Lowlevel Halbleiterdetektor gemessen. Zur Auswertung des Gammapektrums dient dabei die 312 keV Gamma-Linie des ^{233}Pa -Zerfalls (Zerfallswahrscheinlichkeit $p_{312\text{keV}} = 38.4\%$). Die Effizienz der Linie wurde mit einer PTB-Vielnuklidstandardlösung (QCY 44, Amersham)

bestimmt zu $\epsilon_{312\text{keV}} = 3.46 \pm 0.06 \%$. In Abbildung 2.6a ist ein Beispiel der Eichung eines ^{233}Pa -Spikes dargestellt. Die Genauigkeit der Eichung ist durch die Effizienzbestimmung mit der Vielnuklidstandardlösung gegeben und beträgt 2% (Fehlerangaben des Zertifikats). Die statistischen Zählfehler, bzw. die Abweichung zweier hergestellter Aliquots sind geringer als 1%. Abbildung 2.6b zeigt eine mit dieser Eichlösung durchgeführte massenspektrometrische Verdünnungsmeßreihe einer ^{231}Pa -Lösung (nach J. Fitzke, 1997). Aufgetragen ist der gemessene ^{231}Pa -Gehalt gegen die Aliquotmenge der ^{231}Pa -Lösung. Die Ergebnisse verdeutlichen die Linearität der ^{231}Pa -Messungen bis zu einem Gehalt von etwa 15 fg ^{231}Pa . Aufgrund des dann auftretenden Blank-Beitrag von ^{231}Pa knickt die Verdünnungskurve nach links ab.

Ein Problem der massenspektrometrischen Messungen von Protaktinium ist die kurze Halbwertszeit (27 d) von ^{233}Pa . Die ^{233}Pa Standardlösung kann etwa über 3-4 Monate benutzt werden. Bei Benutzung eines "alten" Spikes muß die zur Probe zugegebene Menge der Spike-Lösung entsprechend erhöht werden, um eine ausreichende ^{233}Pa -Aktivität (4000-5000 dpm) zu erhalten. Somit kann es zu einem hohen ^{231}Pa -Blank (^{231}Pa aus der ^{233}Pa -Lösung!!!) kommen, welcher Messungen im Femtogramm Bereich nicht mehr gestattet. Ein durchaus größeres Problem stellt die mögliche Kontamination der Multiplier (SEV) mit ^{233}Pa dar (Signale durch den β -Zerfall von ^{233}Pa). Picket et al. (1994) berichten von einem erhöhten elektronischen Untergrund nach entsprechenden Belastungen der Multiplier mit ^{233}Pa . Bisher konnte nach einer etwa 2-monatigen intensiven Pa-Meßreihe am MAT 262 eine Erhöhung des Untergrundrauschens von 0.5 cpm auf etwa 1.5 cpm festgestellt werden, was noch in einem akzeptierbaren Bereich liegt, in jedem Falle aber ständig nachkontrolliert werden muß.

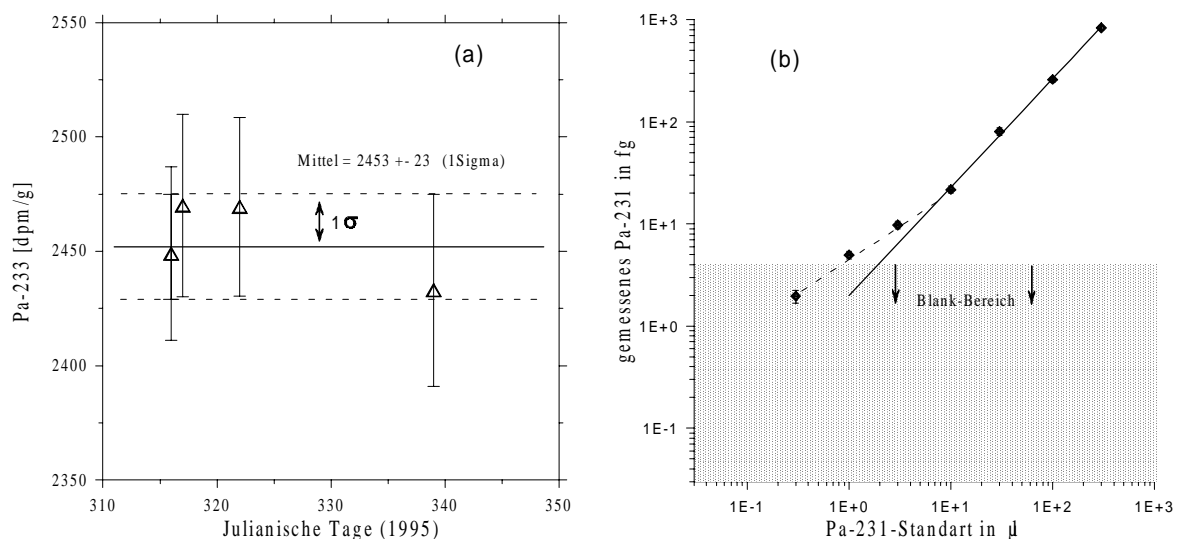


Abb.2.6: (a) ^{233}Pa -Spike Eichung über einen Zeitraum von 2 Monaten. Jeder einzelne Punkt besteht aus dem Mittel der Messung von 3 verschiedenen Aliquots. Die einfache Standard-abweichung der 4 Messpunkte beträgt weniger als 1%. Der Fehler der absoluten Spike-kalibrierung wird aber bestimmt durch die Ungenauigkeit der Effizienzeichung (des PTB-Vielnuklidstandards) und beträgt etwa 2%. Die einzelnen Punkte sind zerfallskorrigiert auf das Datum der ersten Messung. (b) Verdünnungskurve einer ^{231}Pa -Lösung: Aufgetragen ist der gemessene ^{231}Pa -Gehalt gegen die Menge der ^{231}Pa -Standardlösung (nach J. Fitzke, 1997).

3 Lokationen und Probennahme

3.1 Lokationen

Ein deutsches JGOFS-Hauptuntersuchungsgebiet erstreckt sich entlang 20° westlicher Breite von etwa 32°N, nahe der kanarischen Inselgruppe, bis 54°N, dem nördlichen Randgebiet des west-europäischen Beckens. Langzeitverankerungen mit Sinkstofffallen, Strömungs- und Temperaturmessern wurden an den drei Stationen L1 (34°N 21°W), L2 (47°N 20°W) und L3 (54°N 20°W) eingesetzt (Abb. 3.1). Alle drei Stationen befinden sich im nördlichen Ostatlantik, dessen Tiefseebecken (unterhalb 3500 m) nach Westen hin durch den mittelatlantischen Rücken vom westlichen Teil des Atlantiks getrennt wird. Nach Norden hin wird das Gebiet durch das Grönland-Island-Shetland-Schwellensystem mit Maximaltiefen von etwa 800 m begrenzt. Die südlichste Station L1 befindet sich im kanarischen Becken, das Tiefen von über 5000 m erreicht (genaue Wassertiefe L1: 5150 m). Die Hauptstation L2 bei 47°N 20°W liegt zentral im westeuropäischen Becken mit einer Tiefe von 4550 m. Die Station L3 befindet sich am nördlichen Rand des westeuropäischen Beckens nahe des Rockalltrog. Die Wassertiefe ist hier mit etwa 3000 m deutlich geringer als an den beiden südlicheren Stationen. Eine weitere Station (NS), an der Untersuchungen im Rahmen des SFB 313 durchgeführt werden, befindet sich im Lofotenbecken der Norwegischen See bei 69°N 4°E (Wassertiefe: 3150 m).

Weitere Fallenlokationen, die im Rahmen des Forschungsprojektes untersucht wurden (Abb. 3.1), liegen bei den Kanarischen Inseln (ESTOC, 29°07' N, 15° 25' W) sowie am Europäischen Koninentalrand, Goban Spur, (OMEX 49°05'N 13°2' W).

3.2 Hydrographie

Auf eine tiefgehende Beschreibung der hydrographischen Verhältnisse soll hier nicht eingegangen werden. Es sollen aber die wichtigsten Aspekte über die Verteilung und Bildung der verschiedenen Wassermassen im Nordatlantik kurz angesprochen werden. Der nördliche Nordatlantik ist eines der wichtigsten Tiefenwasserbildungsgebiete des Ozeans. Dichtezunahme von Wassermassen über Salzanreicherung und Auskühlung bringen Wassermassen in die Tiefe und treiben dadurch die globale Zirkulation an. Zu einer Neubildung von Tiefen- und Bodenwasser kommt es vor allem im Europäischen Nordmeer (Norwegen-Grönlandsee) durch Auskühlen des salzreichen Nordatlantischen Stromes. Dieses verhältnismäßig dichte Wasser strömt über das Schwellensystem zwischen Grönland und Schottland in den Nordatlantik und ist eine der Hauptquellen für das Nordatlantische Tiefenwasser (Gordon, 1986). Auch in der Labradorsee wird Tiefenwasser (=LSW) gebildet, welches aufgrund seines etwas geringeren Salzgehalts eine nicht so hohe Dichte besitzt und eine Quelle für Zwischenwasser des Nordatlantik darstellt. Über den Salzgehalt und die Temperatur (oder auch potentielle Temperatur) lassen sich die verschiedenen Wassermassen charakterisieren. Eine gute Übersicht der Wassermassen im Nordatlantik findet sich beispielsweise in Hoffarth (1994).

Das gebildete Nordatlantische Tiefenwasser (NADW) strömt am Ostrand des amerikanischen Kontinents nach Süden und füllt dort die Tiefenbecken des westlichen Atlantik. Das Tiefenwasser (unterhalb 3500 m) des östlichen Nordatlantik wird nicht direkt von Norden her erneuert. Vielmehr strömt Tiefenwasser des äquatorialen Westatlantik über die Romanche Passage und den Vema Channel (beide in Äquatornähe) in den Ostatlantik ein und füllt dort von Süden her die Tiefenbecken des nördlichen Ostatlantik. Tiefenwasser, das über das Island-Schottland Schwellensystem in den nördlichen Ostatlantik einströmt (Island-Schottland

Überströmwasser = ISOW), macht sich dort als Bodenwasser bemerkbar (Tiefen nur bis etwa 3000 m). Größtenteils strömt es dann über eine Bruchzone (Gibbs Fracture Zone) im mittelatlantischen Rücken bei etwa 53°N 35°W in den Westteil des Atlantik. Südöstlich der Gibbs Bruchzone im Westeuropäischen Becken reicht der Einfluß des ISOW nicht mehr bis zum Boden, da sich dort das von Süden kommende dichtere Nordostatlantische Tiefenwasser (NEADW) einschichtet. Wie in dieser Untersuchung gezeigt wird, spielen die Ventilationszeiten der verschiedenen Wassermassen an den untersuchten Stationen eine wichtige Rolle in der Interpretation der gemessenen Isotopenprofile.

3.3 Probennahme

3.3.1 Sinkstofffallen

Material von Sinkstofffallen wurden vom Institut für Meereschemie zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um konische Sinkstofffallen mit einem Öffnungsquerschnitt von 0.5 m² und einer Höhe von etwa 1.9 m (Kremling et al., 1994). Am Boden der Falle befindet sich ein Rotor mit 21 Probenflaschen (400 cm³), so daß ein zeitaufgelöstes Partikelflußsignal aufgenommen werden kann. Die Sammelintervalle können variabel von 1 min bis zu einem Jahr programmiert werden. Im allgemeinen betragen die Intervalle 14 bis 28 Tage, und die Gesamteinsatzzeit einer Falle etwa 1 Jahr. Die Probenflaschen wurden mit Natriumazid gefüllt, um jegliche biologische Aktivität darin zu verhindern. An jeder Station wurden mehrere Fallen in verschiedenen Tiefen ausgelegt, die von 500 m bis 4000 m Tiefe reichen. Die in diesem Projekt untersuchten Proben sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

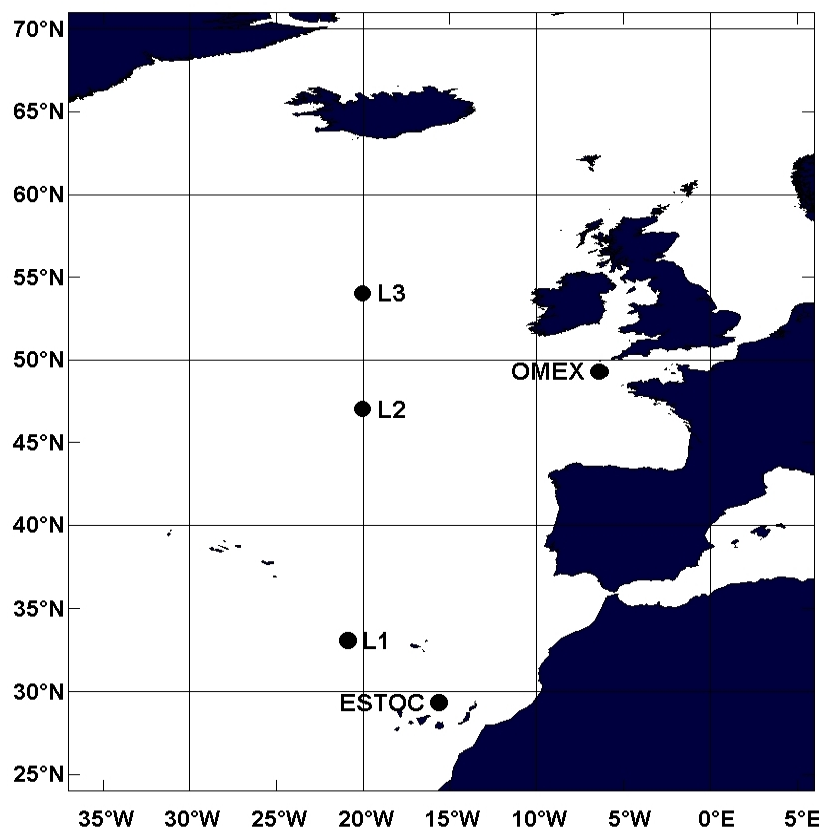


Abbildung 3.1: Lokationen L1, L2, L3, OMEX und ESTOC, die im Rahmen des Forschungsprojektes untersucht wurden.

Sämtliches Probenmaterial der 500 m Falle bei L2 (meistens 1/16 oder 1/32 der Originalmenge) wurde in Heidelberg aufbereitet, und die Konzentrationen von ^{230}Th und ^{232}Th massenspektrometrisch bestimmt (siehe Kap.2). Die Proben der restlichen Tiefen wurden in Kiel am Institut für Geowissenschaften in Kiel aufbereitet, und α -spektroskopisch die Konzentrationen der Radioisotope ^{228}Th , ^{230}Th , und ^{232}Th bestimmt. An Einzelproben wurde zusätzlich ^{231}Pa α -spektroskopisch gemessen. Je nach zur Verfügung gestellter Probenmenge mußten die Proben verschiedener Zeitintervalle zusammengegeben werden, um die Radioisotope α -spektroskopisch nachweisen zu können. Darüberhinaus wurden Summenproben eines Jahres (Mischprobe von je etwa 1% der Gesamtpartikelmenge eines Fangintervalles) massenspektrometrisch auf ^{230}Th , ^{232}Th und ^{231}Pa hin untersucht

3.3.2 Wasserproben

Während vier Schiffsexpeditionen konnten wurden Wasserproben gewonnen (Tab. 3.2).

Jahr	Reise	Stationen	Nuklide
1994	Valdivia 144/2	L2	^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}Th
1995	Poseidon 209	L2, L3, NS	^{230}Th , ^{232}Th , ^{231}Pa
1996	Meteor 36/2	L1, L2, L3	^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}Th , ^{228}Th , ^{231}Pa
1997	Poseidon 237	ESTOC	^{230}Th , ^{232}Th

Tabelle 3.2: Expeditionen zur Radionuklidbestimmung in der Wassersäule.

Mit Niskin-Wasserschöpfern werden etwa 10-20 Liter Seewasser pro Probe gesammelt. Das Wasser wird an Bord filtriert über Polycarbonatfilter der Porenweite $0.4\ \mu\text{m}$ (Nucleopore, $\emptyset = 144\ \text{mm}$), und das Filtrat in einen mit Säure vorgereinigten 20 Liter Plastikkanister gegeben. Die Filter werden anschließend gefaltet und zur weiteren Bearbeitung im Labor (siehe Kap.2) in Plastikdosen aufbewahrt. Das Filtrat wird mit 40 ml konzentrierter HNO_3 versetzt, entsprechender Spike und etwa 40 mg Eisen in Form einer Fe-Nitrat Lösung zugegeben. Nach 1-2 Tagen Wartezeit wird Eisenhydroxid (und die Radioisotope) durch Zugabe von Ammoniak (ca. 30 ml) bei $\text{pH} = 7-8$ gefällt. Der Niederschlag wird nach etwa 2 Tagen durch Dekantieren im Kanister aufkonzentriert und dann zur weiteren Bearbeitung im Labor aufbewahrt. Im Labor wird der Niederschlag mehrmals zentrifugiert und mit MilliQ-Wasser gespült. Danach erfolgt die weitere Bearbeitung wie in Kap.2 beschrieben.

Die Proben der Meteor 36/2 und der Poseidon 237 Expeditionen wurden nicht filtriert.

Die Konzentration von ^{230}Th , ^{232}Th und ^{231}Pa in den Wasserproben wurde in Heidelberg massenspektrometrisch bestimmt. Der Nachweis von ^{228}Th erfolgte α -in Kiel, der Nachweis von ^{234}Th β -spektroskopisch in Zusammenarbeit mit M. Rutgers van der Loeff, AWI Bremerhaven.

Um die mögliche Quelle einer Kontamination zu lokalisieren, wurden ausgiebig Blanks für die einzelnen Prozeduren untersucht. Kanisterblanks beinhalten die gesamte Aufbereitung, mit Ausnahme der Filtration. Filterblanks wurden an Bord behandelt wie die Probenfilter, teilweise mit Filtration von wenigen hundert ml MilliQ-Wasser.

Lokation	Falle	Tiefe	Expositionszeit	Unterbrechung der Exposition	CaCO ₃	POC	Opal	Lithogen
(Wassertiefe)	(Fallen Nr.)	m		-	(%)	(%)	(%)	(%)
33°09'N, 21°59'W (5303m)	L1-93 (54)	2020	20.09.93 - 01.09.94	-	66.0	4.6	n.a.	-
	L1-93 (55)	4000	20.09.93 - 01.09.94	-	73.9	3.9	6.7	11.6
32°57'N, 22°01'W (5235m)	L1-94 (57)	1050	27.09.94 - 14.02.95	-	66.2	6.6	1.3	19.3
	L1-94 (58)	2000	27.09.94 - 25.09.95	-	82.8	4.2	5.0	3.8
	L1-94 (59)	4150	27.09.94 - 14.10.95	-	74.0	3.2	6.8	12.8
	L1-95 (49)	4148	01.11.95 - 24.06.96	-	61.6	5.8	4.5	22.3
47°50'N, 19°39'W	L2-A(B)-92 (41)	500	27.03.92 - 26.05.93	-	69.5	12.0	4.0	2.5
47°48'N, 19°47'W (4557m)	L2-(B)-92 (49)	1030	04.04.92 - 14.04.93	23.12.92 - 17.03.92	61.8	11.5	15.0	0.2
	L2-A(B)-92 (50)	2030	10.06.92 - 26.05.93	30.09.92 - 27.10.92	62.4	9.4	15.1	3.7
	L2-A(B)-92 (46)	3530	10.06.92 - 26.05.93	17.02.93 - 30.03.93 14.04.93 - 12.05.93 17.02.93 - 16.03.93	64.5	4.8	8.9	17.0
47°48'N, 19°48'W (4548m)	L2-93 (56)	500	27.09.93 - 12.06.94	-	-	-	-	-
	L2-93 (58)	2000	20.09.93 - 16.06.94	21.01.94 - 19.03.94	69.0	7.8	11.0	4.4
	L2-93 (59)	3500	20.09.93 - 16.06.94	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	L2-94 (62)	1000	28.07.94 - 28.06.95	8.09.94 - 6.10.94	n.a.	11.5	9.6	-
	L2-94 (47)	1100	30.06.94 - 28.06.95	25.08.94 - 8.09.94	74.1	4.6	3.1	13.6
	L2-94 (63)	2000	30.06.94 - 28.06.95	-	73.0	7.8	12.5	-
	L2-94(46)	3500	30.06.94 - 28.06.95	-	72.1	4.3	10.2	9.1
54°32'N, 21°04'W (2979m)	L3-92 (45)	2200	10.06.92 - 31.03.93	17.02.94 - 17.03.94	72.1	3.9	10.2	9.9
	L3-92 (47)	2880	10.06.92 - 12.05.93	-	70.6	3.4	13.1	9.5
54°39'N, 21°14'W (3074m)	L3-93 (61)	1000	27.09.93 - 24.05.94	3.04.94 - 17.04.94	63.9	9.2	13.1	4.6
	L3-93 (62)	2200	27.09.93 - 24.05.94	-	68.0	4.2	n.a.	-
49°11'N, 12°49'W (1450m)	OMEX-2	600	01.07.93 - 07.07.94	2.01.94 - 10.01.94 *	42.8	13.7	9.8	20
	OMEX-2	1050	01.07.93 - 07.07.94	2.01.94 - 10.01.94 *	34.2	12	9.2	32.6
49°05'N, 13°25'W (3660m)	OMEX-3	580	01.07.93 - 20.05.94	2.01.94 - 10.01.94 *	70.0	15.5	6.9	-
	OMEX-3	1440	01.07.93 - 14.09.94	2.01.94 - 10.01.94 *	16.5	14.4	14.6	39.8
	OMEX-3	3220	01.07.93 - 14.09.94	2.01.94 - 10.01.94 *	40.3	7.2	16.5	28.8
48°59'N, 13°45'W (4500m)	OMEX-4	4000	17.09.94 - 22.09.95		56.0	6.2	4.4	22.0
29°07'N 15°25'W (3500m)	ESTOC(CI-1,CI-2)	1021	25.11.91 - 09.04.93	26.09.92 - 30.9.92 *	40.0	7.2	4.2	41.5
	ESTOC(CI-1;CI-2)	3075	25.11.91 - 09.04.93	26.09.92 - 30.9.92 *	47.0	4.6	3.9	40.0

Tabelle 3.1: Lokation, Wassertiefe, Expositionszeiten der untersuchten Sinkstofffallen und ihre durchschnittliche Zusammensetzung (Daten vom Institut für Meereskunde, Arbeitsgruppen Prof. Zeitzechel/Kremling/Schulz-Bull und Universität Bremen, S. Neuer

4 Meßergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse der massenspektrometrischen und α -spektroskopischen Untersuchungen an den Wasserproben und am Sinkstofffallenmaterial vorgestellt. In der α -Spektroskopie wird zur Angabe der Konzentration von Radioisotopen üblicherweise die Aktivitätseinheit dpm (= Zerfälle pro Minute) verwendet. In der Massenspektrometrie dagegen ist es üblich, Konzentrationen als Massenkonzentrationen (ppm oder $\mu\text{g}/\text{kg}$ etc.) des entsprechenden Isotopes auszudrücken. Die Umrechnung zwischen Aktivitäten und Gewichtsanteilen erfolgt im wesentlichen über die Zerfallskonstante λ . In dieser Arbeit werden die Konzentrationen und Flüsse der Radionuklide überwiegend in Aktivitätseinheiten (dpm/m^3 etc.) angegeben, da die meisten Untersuchungen über Thoriumisotope diese Einheiten verwendet haben und somit ein direkter Vergleich der Daten erleichtert wird.

4.1 Wasserproben

4.1.1 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$

An allen Stationen konnten Wasserproben hinsichtlich ^{230}Th untersucht werden. Die ^{230}Th -Blanks sowohl der gelösten Proben (Kanister-Blanks), als auch der partikulären Proben (Filter-Blanks) lassen sich weitgehend auf den ^{230}Th -Gehalt im zugegebenen ^{229}Th -Spike zurückführen (siehe Tab. A1 im Anhang), wodurch eine Kontamination der Proben mit ^{230}Th ausgeschlossen werden kann.

Station L1: Es liegt hier nur die gesamte $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration aus ungefilterten Wasserproben vor (Abb. 4.1a). Das Profil zeigt einen linearen Anstieg der Konzentration von $0.09 \text{ dpm}/\text{m}^3$ in 20 m Tiefe bis auf $0.7 \text{ dpm}/\text{m}^3$ in 3000 m Tiefe. Die Konzentrationen sind gut vergleichbar mit Werten im nördlichen Westatlantik (Cochran et al., 1987). Ebenfalls vergleichbare Konzentrationen werden im arktischen Ozean und im südlichen Atlantik nördlich der Polarfront gemessen (Scholten et al., 1995; Cochran et al., 1995; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993). Dagegen liegen die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentrationen im pazifischen Ozean sowie im Südpolarmeer etwa doppelt so hoch (Bacon and Anderson, 1982; Nozaki et al., 1987; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993). Der nahezu lineare Anstieg der gesamten $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration ist in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 1 beschriebenen reversiblen Scavenging-Modell.

Station L2: Die gelöste Konzentration reicht von etwa $0.06 \text{ dpm}/\text{m}^3$ an der Oberfläche bis zu $0.57 \text{ dpm}/\text{m}^3$ unmittelbar über dem Ozeanboden (Abb. 4.1b). Die partikuläre Konzentration ist etwa um eine Größenordnung geringer als die gelöste Konzentration, reicht von 0.02 bis $0.12 \text{ dpm}/\text{m}^3$, und weist ebenfalls eine generelle Zunahme mit der Tiefe auf. Ein Zwischenminimum von $0.043 \text{ dpm}/\text{m}^3$ tritt in 3500 m Tiefe auf. Zur Wasseroberfläche hin zeigt sich ein Trend zu leicht ansteigender partikulärer Konzentration, was vermutlich in einer Zunahme der Partikelkonzentration seine Ursache hat. Die gesamte $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration, gemessen an ungefilterten Proben (Jahr 1996), stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit der Summe aus partikulärer und gelöster $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration aus dem Jahr 1994 überein. Das Profil aus dem Jahre 1996 ist leicht gekrümmte mit abnehmendem Gradienten zur Tiefe hin. Die gesamte $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration bis zu 1000 m Wassertiefe ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch zu den Konzentrationen bei L1. Im Tiefenwasser liegt allerdings die Gesamtkonzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ an Station L2 unter derjenigen an Station L1. Vergleicht man die partikulären $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -

Konzentrationen mit den Daten eines Profils, das etwa 1 Tag später an der gleichen Stelle genommen wurde, zeigt sich eine gute Übereinstimmung (Tab. 4.1).

Das Tiefenprofil der partikulären $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration an der Station L2 lässt sich gut vergleichen mit α -spektroskopischen Daten von Colley et al. (1995). Ebenfalls gute Vergleiche können mit Daten von Buessler et al. (1992) für die gelöste und partikuläre $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration (α -spektrometrisch, in situ Filtration, Wassersäule bis 400 m Tiefe) gemacht werden.

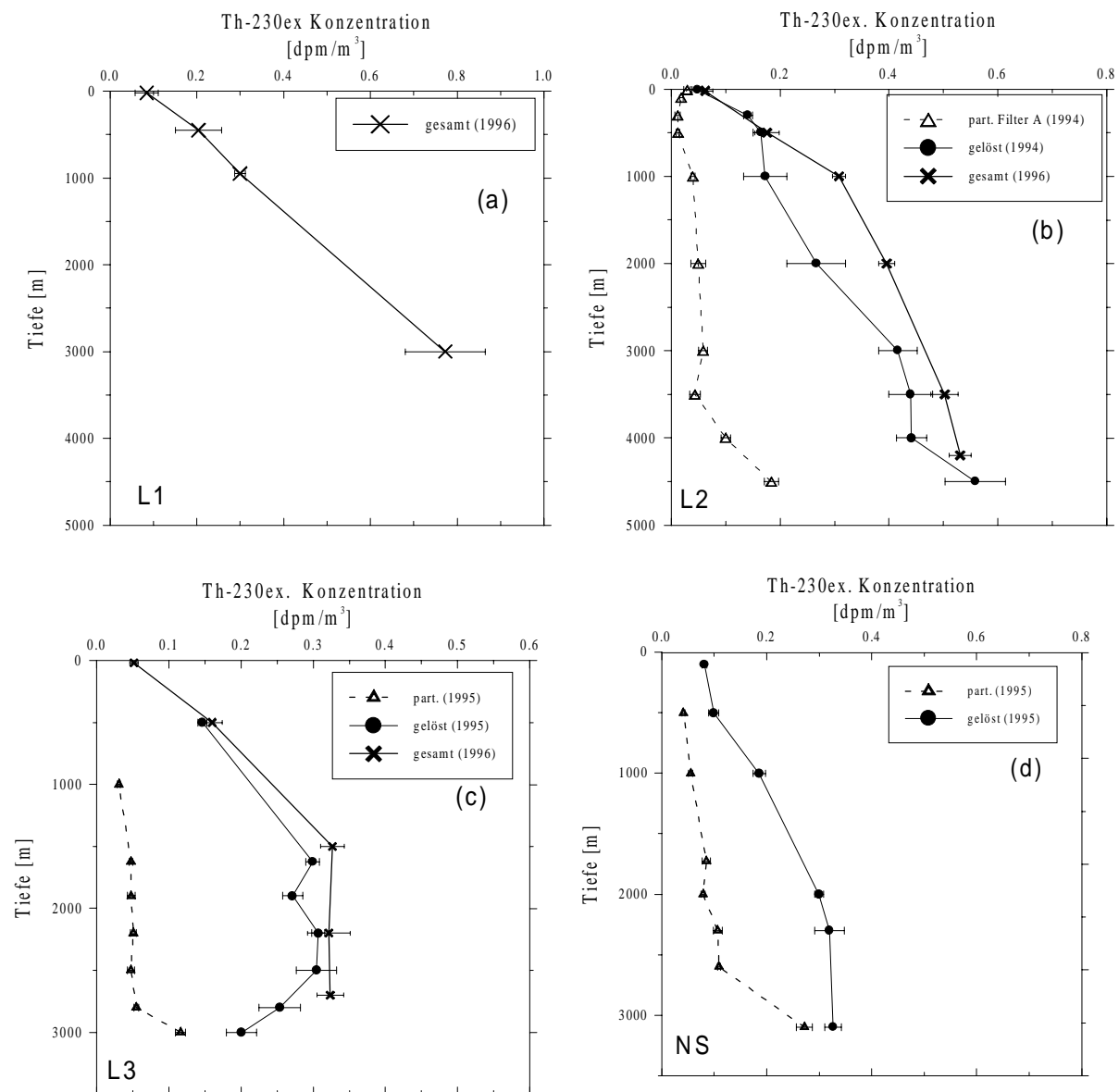


Abbildung. 4.1: $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen, partikulär, gelöst und gesamt, an den Stationen L1 (a), L2 (b), L3 (c) und NS (d).

Station L3: Das Profil an dieser Station zeichnet sich durch eine konstante $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentration von etwa 0.3 dpm/m^3 ab 1500 m Tiefe aus (Abb. 4.1c). Sie ist damit deutlich geringer als die bei L1 und L2 gemessenen $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentrationen. Eine leichte Abnahme der gelösten Konzentration zum Ozeanboden hin ist zu beobachten. Eine ebenfalls konstante partikuläre $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration von etwa 0.05 dpm/m^3 im Tiefenwasser

von 1500 bis 2800 m ist festzustellen. Die Zunahme der gesamten $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration in den oberen 1000 m gleicht den Verhältnissen an den Stationen L1 und L2. Die Summe aus gelöster und partikulärer $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration (Jahr 1995) stimmt sehr gut mit der gesamten Konzentration (ungefiltertes Wasser) aus dem Jahr 1996 überein.

Station NS: Die gelöste $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration zeigt hier einen Anstieg mit der Tiefe in den oberen 1000 m (Abb. 4.1d). Im Tiefenwasser erreicht sie etwa 0.3 dpm/m^3 . Die partikuläre Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ nimmt von etwa 0.04 dpm/m^3 in 500 m Tiefe bis auf 0.1 dpm/m^3 in 2600 m Tiefe zu. Ein Maximum in der partikulären $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration von 0.27 dpm/m^3 nahe der Sedimentoberfläche in 3000 m Tiefe fällt deutlich auf. Dieses Maximum ist in einem zweiten Profil (etwa 1 Tag nach Aufnahme des ersten Profils, Tab.4.1), wenngleich nicht so hoch, ebenfalls zu erkennen. Die unmittelbare Nähe zum Boden läßt hier auf resuspendierte Sedimentpartikel (nepheloide Layer) schließen.

Station und Tiefe [m]	Filtration A (1. Profil)		Filtration B (2. Profil)	
	$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ [dpm/m ³]	^{232}Th [dpm/m ³]	$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ [dpm/m ³]	^{232}Th [dpm/m ³]
<u>L2 (1994)</u>				
4500	0.183±0.013	0.0134±0.002	0.183±0.006	0.0134±0.0007
4000	0.099±0.008	0.0123±0.0015	n.m.	0.0098±0.0013
3500	0.043±0.009	0.0063±0.0033	0.039±0.003	0.0023±0.0008
3000	0.059±0.008	0.0142±0.0025	n.m.	0.0138±0.001
1000	0.039±0.004	0.0099±0.002	0.036±0.005	0.0034±0.0008
500	0.012± 0.003	0.0048± 0.0014	0.014±0.002	0.0018±0.0009
<u>L3 (1995)</u>				
1900	0.048 0.005	0.0078±0.0002	n.m.	0.0064±0.003
500	n.m.	0.0073±0.0003	n.m.	0.0105±0.0004
<u>NS (1995)</u>				
500	0.041±0.0026	0.0137±0.0005	0.055±0.005	0.0187±0.0003
2600	0.109±0.003	0.0164±0.0005	0.113±0.005	0.0179±0.00026
3100	0.272±0.015	0.0191±0.0006	0.172±0.005	0.0403±0.0005

Tabelle 4.1: Vergleich der partikulären $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ - und ^{232}Th -Konzentrationen von jeweils zwei Profilen an derselben Station. Die Profile wurden etwa im Zeitabstand von 1 Tag genommen. Die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen aus derselben Tiefe stimmen gut miteinander überein. Die teilweise hohen Abweichungen von ^{232}Th an der Station L2 sind nicht allein mit der hohen Blank-Korrektur (Nucleopore-Filter: bis zu 50% Korrektur) zu erklären.

Im Nord-Süd Vergleich der einzelnen Stationen im östlichen Nordatlantik (L1, L2 und L3) zeigt sich ein deutlicher Trend zu höheren $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentrationen in der tieferen Wassersäule nach Süden hin. Eine lineare Konzentrationszunahme mit der Tiefe ist im Süden an L1 am deutlichsten ausgeprägt, an den beiden nördlicheren Stationen L2 und L3 nur in den oberen 1000 m.

Das Verhältnis von partikulären zu gesamten $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ zeigt Abb. 4.2. In den Tiefenprofilen fällt jeweils eine deutliche Erhöhung des partikulären Anteils auf maximal 40% an der Oberfläche und nahe dem Ozeanboden auf. Dies wird auf erhöhte Partikelkonzentrationen, an der Oberfläche durch biologische Produktion und in Bodennähe durch resuspendiertes Material, zurückgeführt. Dazwischen ist der Anteil relativ geringen Variationen unterworfen und beträgt an der Station L2 im Mittel etwa 13%, an der Station L3 etwa 15% und an der Station NS 25%. Von L1 liegen keine partikulären Th-Daten vor.

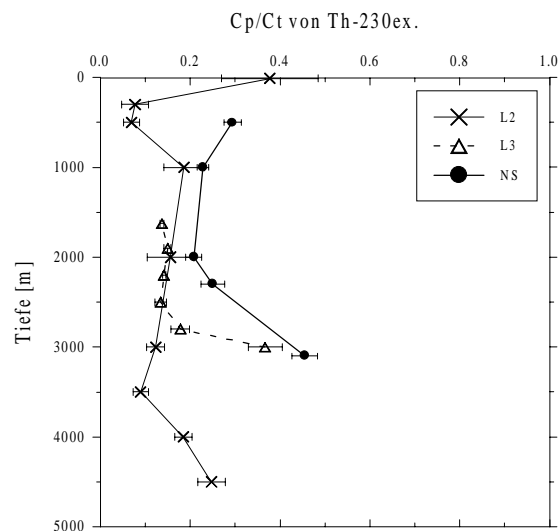


Abbildung 4.2: Verhältnis der partikulären zur gesamten $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen an den Stationen L2, L3 und NS. Deutlich erhöhte Werte in Bodennähe, bzw. im Oberflächenwasser sind auf erhöhte Partikelkonzentrationen zurückzuführen (Resuspension).

4.1.2 ^{232}Th

Für die Messung von ^{232}Th an Wasserproben ergab sich ein deutliches Problem durch Kontamination während der Aufbereitung auf dem Schiff. Blankmessungen haben gezeigt, daß die chemische Aufbereitung im Labor in Heidelberg (Chemie- und Chemikalien-Blank) weitgehend kontaminationsfrei durchgeführt werden konnte. Aufgrund zu hoher Kanisterblanks werden die gelösten ^{232}Th -Daten von 1994 (L2) und 1995 (L3, NS) im folgenden nicht berücksichtigt, da eine Kontamination mit ^{232}Th zu vermuten ist. Zur Diskussion stehen daher nur die Gesamtkonzentrationen an L1, L2 und L3 (Jahr 1996, ^{232}Th -Blank zwischen 10 und 20% der Gesamtmenge an ^{232}Th in den Proben), und die partikulären Konzentrationen an L2 (Jahr 1994, ^{232}Th -Blank: 10-40%), sowie an L3 und NS (Jahr 1995, ^{232}Th -Blank: 5-15%) zur Verfügung.

Abb. 4.3a zeigt die ^{232}Th -Gesamtkonzentration der unfiltrierten Wasserproben an den Stationen L1, L2 und L3 (Jahr 1996). Die Konzentrationen reichen von 0.005 bis 0.025 dpm/m³. Einem Minimum an der Oberfläche folgt eine relativ konstante Konzentration von etwa 0.015 dpm/m³ im Tiefenwasser. Ein Nord-Süd Gradient, wie er für das Tiefenwasser im Falle von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ vorliegt, ist nicht zu erkennen. Partikuläre ^{232}Th -Konzentrationen liegen für die Stationen L2 (1994), L3 (1995) und NS (1995) vor (Abb. 4.3b). Erhöhte partikuläre Konzentrationen von ^{232}Th findet man, ähnlich dem Verhältnis C_p/C_t von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, in der oberen

Wassersäule und nahe dem Ozeanboden, was auf erhöhte Partikelkonzentrationen zurückgeführt werden kann. Die höchsten partikulären ^{232}Th -Konzentrationen treten an der Station NS auf, wo auch das Verhältnis C_p/C_t von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ deutlich über den Werten an den anderen Stationen liegt.

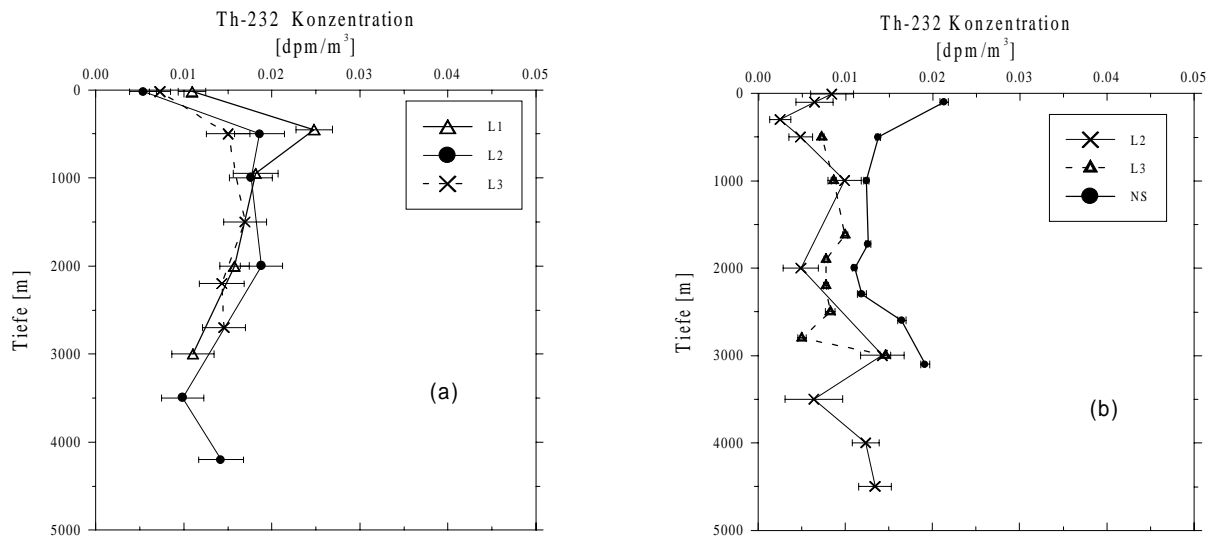


Abbildung 4.3: Gesamte ^{232}Th -Konzentration aus ungefilterten Wasserproben an den Stationen L1, L2 und L3 (a) und partikuläre ^{232}Th -Konzentration an den Stationen L2, L3 und NS (b).

Vergleicht man die partikulären (von 1994/95) mit den gesamten (von 1996) ^{232}Th -Konzentrationen, so fällt deutlich auf, daß der Anteil von partikulären ^{232}Th am gesamten ^{232}Th wesentlich größer ist als für $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$. Für die Station L3 ergibt sich im Mittel ein partikulärer ^{232}Th -Anteil von etwa 50%. Dies spiegelt die Tatsache wieder, daß die Quelle von ^{232}Th terrigener Partikeleintrag (fluvial und atmosphärisch) ist und ^{232}Th irreversibel gebunden ist. Einen partikulären ^{232}Th -Anteil von etwa 50% finden Huh and Beasley (1987) in Wasserproben vor der Küste Kaliforniens. Ähnlich hohe Werte wurden im Golf von Mexico und vor Kap Hatteras/Westatlantik gemessen (Guo et al., 1995).

Ein Vergleich der gewonnenen ^{232}Th -Daten mit anderen Studien im selben Untersuchungsgebiet ist bisher kaum möglich. Zwar liegen die ^{232}Th -Konzentrationen, die von Colley et al. (1995) und Buessler et al. (1992) an der Station L2 α -spektroskopisch gemessen wurden, in derselben Größenordnung, allerdings sind die Ungenauigkeiten aufgrund der schlechten Zählstatistik der α -Spektroskopie für ^{232}Th sehr hoch. Die bisher einzigen massenspektrometrischen ^{232}Th -Messungen im Atlantik (7°N 40°W) ergaben ^{232}Th -Gesamtkonzentrationen von 0,02 bis 0,03 dpm/m³ (Chen et al., 1986), was sich recht gut mit den Konzentrationen bei L1, L2 und L3 vergleichen läßt.

4.1.3 ^{234}Th

Partikuläre ^{234}Th -Konzentrationen liegen nur von der Station L2 (1994) vor. Die Konzentration reicht von 0,05 bis 0,15 dpm/Liter. Erhöhte partikuläre ^{234}Th -Konzentrationen in der oberen Wassersäule und nahe dem Sedimentboden lassen sich möglicherweise wieder auf erhöhte Partikelkonzentrationen (Biologie, bzw. Resuspension) zurückführen. Der Anteil des

partikulären ^{234}Th am gesamten ^{234}Th läßt sich abschätzen, wenn man annimmt, daß ab etwa 300 m Wassertiefe das gesamte ^{234}Th im radioaktiven Gleichgewicht mit ^{238}U ist (Coale and Bruland, 1985). Daraus ergibt sich der Anteil von partikulären ^{234}Th am gesamten ^{234}Th im Mittel zu etwa 4%. Er ist damit deutlich geringer als der entsprechende Anteil von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und ^{232}Th . Offensichtlich zeigt sich hier der Einfluß der kurzen radioaktiven Halbwertszeit von ^{234}Th im Verhältnis zu den auftretenden Reaktionskonstanten für Adsorption und Desorption (vgl. Kap. 1).

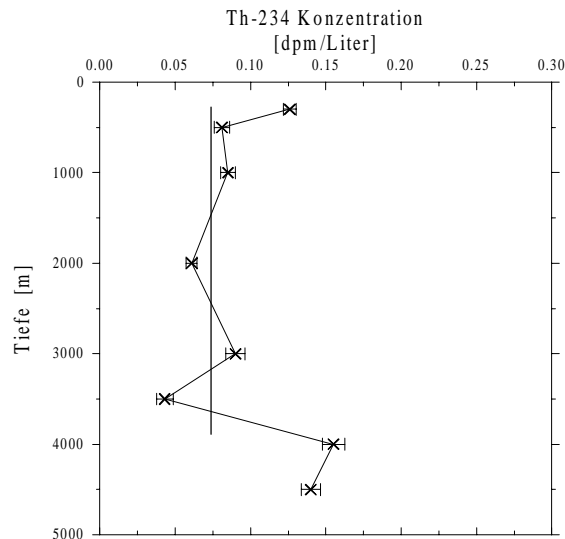


Abbildung 4.4: Partikuläre ^{234}Th -Konzentration an der Station L2 (1994). Die durchgezogene Linie stellt den Mittelwert für diesen Bereich dar (0.072 ± 0.019 dpm/Liter).

4.1.4 ^{228}Th

Von ^{228}Th liegen nur die Gesamtkonzentrationen an den Stationen L1, L2 und L3 vor. Der Konzentrationsverlauf ist an allen 3 Stationen gleich. An der Oberfläche werden geringe Konzentrationen von 3 bis 7 dpm/m³ gemessen. Ein Maximum von etwa 10 dpm/m³ tritt in 500 m Tiefe auf. Danach nimmt die Konzentration auf einen konstanten Wert von etwa 2 dpm/m³ im Tiefenwasser ab. Da die Verteilung des Mutternuklides von ^{228}Th , ^{228}Ra , nicht bestimmt wurde, kann hier nur auf ^{228}Ra -Profile an anderen Stellen des Ozeans zurückgegriffen werden. Üblicherweise zeigen ^{228}Ra -Profile einen Verlauf, der in Abb. 4.5 als gestrichelte Linie miteingezeichnet ist. Daraus wird deutlich, daß das Ungleichgewicht zwischen ^{228}Th und ^{228}Ra an der Oberfläche durch ein effizientes Scavenging von partikelreaktiven ^{228}Th zustande kommt. Zum Sedimentboden hin nimmt die ^{228}Ra -Konzentration wieder leicht zu. Ein geringfügiger Anstieg der ^{228}Th -Konzentration zum Sedimentboden hin ist an den Stationen L3 und L2 ebenfalls zu erkennen (Wassertiefe L3: 3080 m, L2: 4550 m).

4.1.5 $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$

Station L1: Es liegen hier nur 3 Werte für die $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentration in der unteren Wassersäule vor. Die Konzentration steigt dabei von 0.2 dpm/m³ in 2000 m Tiefe auf etwa 0.3 dpm/m³ in 3000 und 4000 m Tiefe an (Abb. 4.6a).

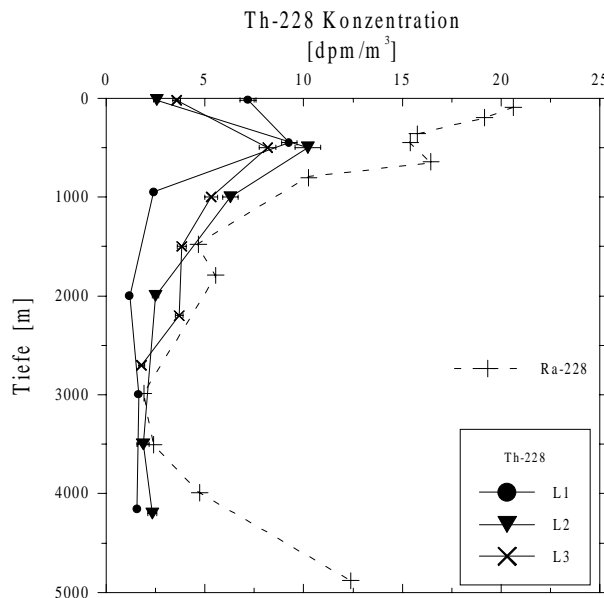


Abbildung 4.5: ^{228}Th -Gesamtkonzentration an den Stationen L1, L2 und L3. Das eingezeichnete Radiumprofil wurde aus Trier et al. (1972) entnommen (Station $36^\circ\text{N } 68^\circ\text{W}$, Tiefe: 4980 m).

Station L2: Ein Anstieg in der gesamten $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentration von 0.08 dpm/m^3 an der Oberfläche bis auf 0.3 dpm/m^3 in 4200 m Tiefe ist zu beobachten (Abb. 4.6b). Die Konzentration im Tiefenwasser ist hier vergleichbar mit der Konzentration an der Station L1. In der Wassersäule bis 1000 m Tiefe ist die $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentration deutlich geringer als im Tiefenwasser. An zwei Filterproben, die uns vom Insitut für Meereskunde in Kiel (J. Kuß) zur Verfügung gestellt worden waren (in-situ Filtration von mehreren hundert Litern Seewasser), konnte in 500 m Tiefe eine partikuläre $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentration von nur 0.002 dpm/m^3 , und in 1000 m Tiefe eine partikuläre $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentration von $< 0.0015 \text{ dpm/m}^3$ nachgewiesen werden. Dies entspricht einem partikulären $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Anteil von weniger als 2%, also deutlich geringer als der entsprechende Anteil von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$.

Station L3: Die Gesamtkonzentration von $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ in 500 m Tiefe ist vergleichbar mit der Konzentration an L2 (Abb. 4.6c). Ein Anstieg im Tiefenwasser auf etwa 0.17 dpm/m^3 ist zu verzeichnen. Im Jahr zuvor (1995) wurde die gelöste $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentration an zwei Proben im Tiefenwasser konstant zu etwa 0.16 dpm/m^3 bestimmt, was innerhalb der Fehlergrenzen mit der Gesamtkonzentration übereinstimmt. Auch wenn die Ungenauigkeiten recht hoch sind, erkennt man daraus erneut, daß der partikuläre Anteil von $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ am gesamten $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ sehr gering sein sollte.

Station NS: Die gelöste $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentration ist hier in der gesamten Wassersäule sehr niedrig und beträgt im Mittel etwa 0.1 dpm/m^3 , wobei keine deutlichen Variationen mit der Tiefe festzustellen sind (Abb. 4.6d).

Allgemein sind die $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen im östlichen Nordatlantik und in der Norwegensee im Vergleich zu anderen Ozeangebieten recht niedrig. So reichen z.B. im offenen Pazifik die $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen von $0.1\text{-}0.7 \text{ dpm/m}^3$ (Nozaki and Nakanishi, 1985), was auf einen

niedrigen Partikelfluß und damit eine geringe Scavenging-Intensität zurückgeführt wird. An den Kontinentalrändern, z.B. in der Japan See (Nozaki and Yamada, 1987) oder im Panama Becken (Anderson et al., 1983b), wo der Partikelfluß gegenüber dem offenen Ozean deutlich höher ist, liegen die Konzentrationen von $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ dagegen entsprechend niedriger (0.04-0.1 dpm/m³). Damit ergibt sich zuerst die Vermutung, daß die Scavenging-Intensität im Untersuchungsgebiet vergleichsweise hoch sein sollte. Allerdings spielt, wie später genauer gezeigt wird, die Ventilationszeit der Wassermassen in der Bilanzierung von $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ eine wichtige Rolle.

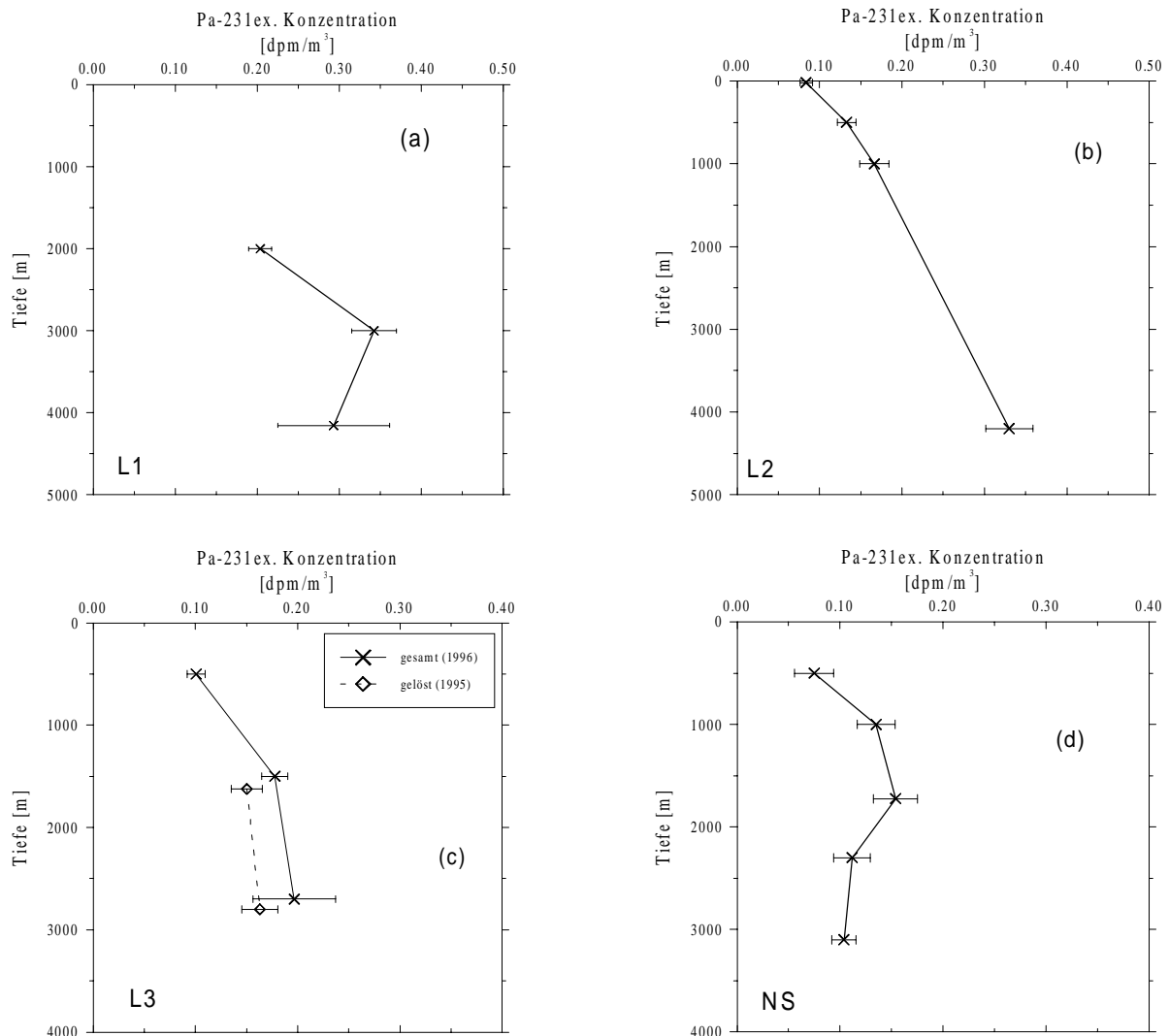


Abbildung 4.6: $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen (gesamt, bzw. gelöst) an den Stationen L1 (a), L2 (b), L3 (c) und NS (d).

4.1.6 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis im Wasser

Die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse in den gefilterten, bzw. ungefilterten Wasserproben reichen von 0.8 bis etwa 3, für das Tiefenwasser der Stationen im Atlantik von 1.3 bis 2.3 (Abb. 4.7). Es liegt damit deutlich unter dem Produktionsverhältnis von 10.8 (siehe Kapitel 1), was das unterschiedliche geochemische Verhalten verdeutlicht. Die längere Verweilzeit von

$^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ führt zu einer Anreicherung von $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ gegenüber $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in der Wassersäule, so daß das $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis geringer als das Produktionsverhältnis wird.

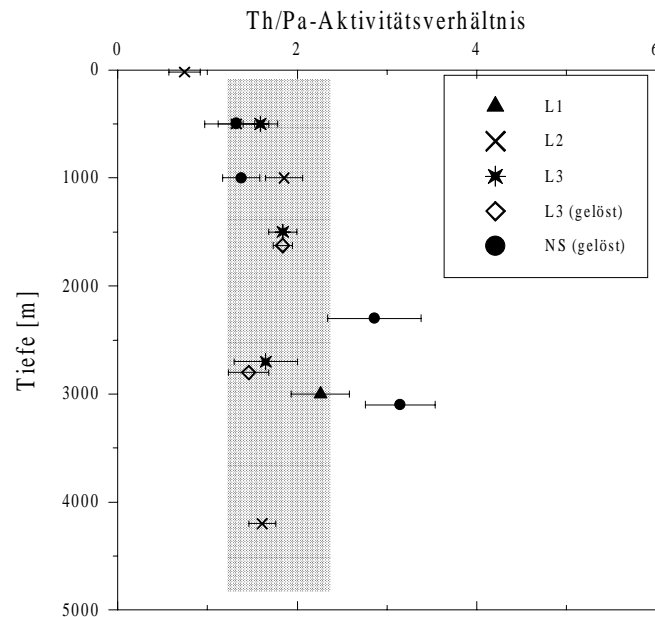


Abbildung 4.7: $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis an den einzelnen Stationen: eingezeichnet sind die Verhältnisse der ungefilterten Wasserproben von L1, L2 und L3, sowie der gefilterten Proben (L3, NS). Die schraffierte Fläche gibt den Bereich wieder für das Tiefenwasser im östlichen Nordatlantik.

4.2 Sinkstofffallenproben

4.2.1 Zeitaufgelöste Proben

Hauptziel der Messungen an Sinkstofffallenmaterial war es einerseits, zeitlich hochaufgelöste Isotopenflüsse zu erhalten, um die saisonale Variabilität der Flüsse zu erfassen, sowie andererseits einen über einen möglichst langen Zeitraum gemittelten $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß in die Fallen zu bestimmen, so daß eine vernünftige Abschätzung der Fangeffizienz erfolgen kann. Exemplarisch werden hier Ergebnisse dargestellt, die den Zeitraum von 1992 bis 1994 umfassen, wobei das Hauptaugenmerk auf der Station L2 bei 47°N 20°W liegt. Leider stand nicht von jedem Zeitintervall genügend Material zur Messung der Radioisotope zur Verfügung, so daß teilweise entweder beträchtliche Lücken bestehen, oder über mehrere Zeitintervalle gemittelt werden mußte. Dadurch ging viel Information über die Saisonalität der Radioisotopenflüsse verloren. In den Abbildungen 4.8a-g sind die gemessenen Gesamt-Partikelflüsse, sowie die entsprechenden Radionuklidflüsse von ^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th dargestellt.

Allgemein ist an allen Stationen eine starke Saisonalität im Partikelfluß zu erkennen. An den Stationen im Übergangs- (L2), bzw. subarktischen Atlantik (L3) treten dabei die Haupt-sedimentationsereignisse im Frühjahr und im Sommer auf, mit niedrigen Partikelflüssen während des Winters, im Gegensatz zur subtropischen Station L1, an der ein Maximum im Partikelfluß im Jan/Febr 1994 deutlich zu erkennen ist. Der Karbonatgehalt der Partikel beträgt an allen Stationen zwischen 60 und 90% (Duinker et al., 1996), d.h., die Hauptmenge des Partikelflusses besteht aus biogen erzeugtem Kalziumkarbonat. Die Saisonalität des

Partikelflusses ist somit die Folge der biologischen Produktivität im Oberflächenwasser (Algenblüten) und spiegelt deren jahreszeitliche Variation wider.

Die Radionuklidflüsse von ^{228}Th , $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und ^{232}Th zeigen eine dem Partikelfluß entsprechende Saisonalität, d.h. hohe Nuklidflüsse bei hohen Partikelflüssen und umgekehrt, mit entsprechenden Schwankungen von bis zu einer Größenordnung. Eine Korrelation zwischen partikelreaktiven Radioisotopen und Partikelfluß wurde in vorhergehenden Studien gefunden (Bacon et al., 1985; Colley et al., 1995). Untersuchungen von Jickells et al. (1990) haben diese Eigenschaft auch für partikelreaktive Spurenmetalle nachgewiesen. Dies bedeutet, daß der Vertikaltransport partikelreaktiver Elemente weitgehend vom Partikelfluß gesteuert wird.

Im folgenden wird kurz auf die einzelnen Fallentiefen der Stationen näher eingegangen. Dabei ist die Größe des sogenannten Produktionsflusses F_p von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ wichtig. Dieser wird definiert als der zu erwartende $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß, der sich durch Integration der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Produktion (P) über die gesamte Wassersäule oberhalb der Falltiefe ergibt. Die sich ergebenden Korrelationen von Isotopen- und Partikelflüssen sind in den Abb. 4.9a-e dargestellt.

Station L1:

2000 m: Die Korrelation zwischen ^{228}Th -Fluß, bzw. $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß, und dem Partikelfluß ist recht gut. Der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß überschreitet nur während des Hauptsedimentationspeaks im Februar 1994 den Produktionsfluß. Im Mittel ergibt sich ein $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß, der 55% des Produktionsflusses beträgt.

Station L2:

500 m: Diese Proben wurden alle massenspektrometrisch bestimmt, weshalb keine ^{228}Th -Daten vorliegen. Eine Korrelation zwischen ^{230}Th - und dem Partikelfluß ist nicht festzustellen. Auffällig sind die beiden hohen Radionuklidflüsse während der Sommerblüte 1993, verglichen mit den bei höherem Partikelfluß niedrigeren Radionuklidflüssen während der Frühjahrsblüte 1992. Der über den Zeitraum von März 1992 bis Juni 1993 gemittelte $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß beträgt nur etwa 14% des Produktionsflusses und ist damit auffällig niedrig. Es zeigt sich keinerlei Korrelation zwischen dem ^{230}Th -Fluß und den Hauptkomponenten, aus denen das Sinkstoffmaterial zusammengesetzt ist (Abb. 4.9.1). Hieraus läßt sich schließen, daß nicht eine Partikelart den Abtransport von ^{230}Th aus der Wassersäule dominiert.

1000 m: Die Saisonalität im Partikelfluß und in den $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -, bzw. ^{228}Th -Flüssen zeigt ähnliche Charakteristika wie in 500 m Tiefe, mit im wesentlichen zwei Maxima im Frühjahr 1992 und im Sommer 1993. Der über diesen Zeitraum gemittelte $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß ist mit 13% des Produktionsflusses ebenfalls sehr niedrig.

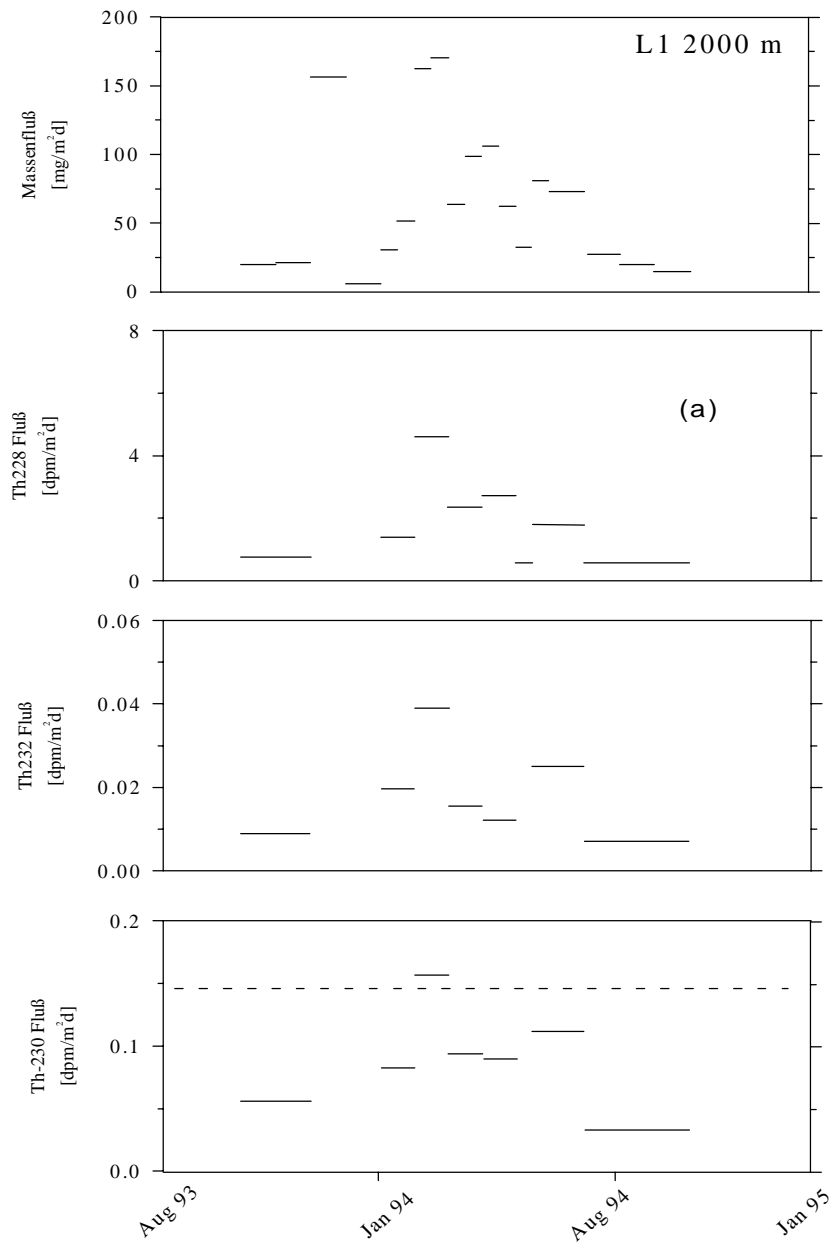
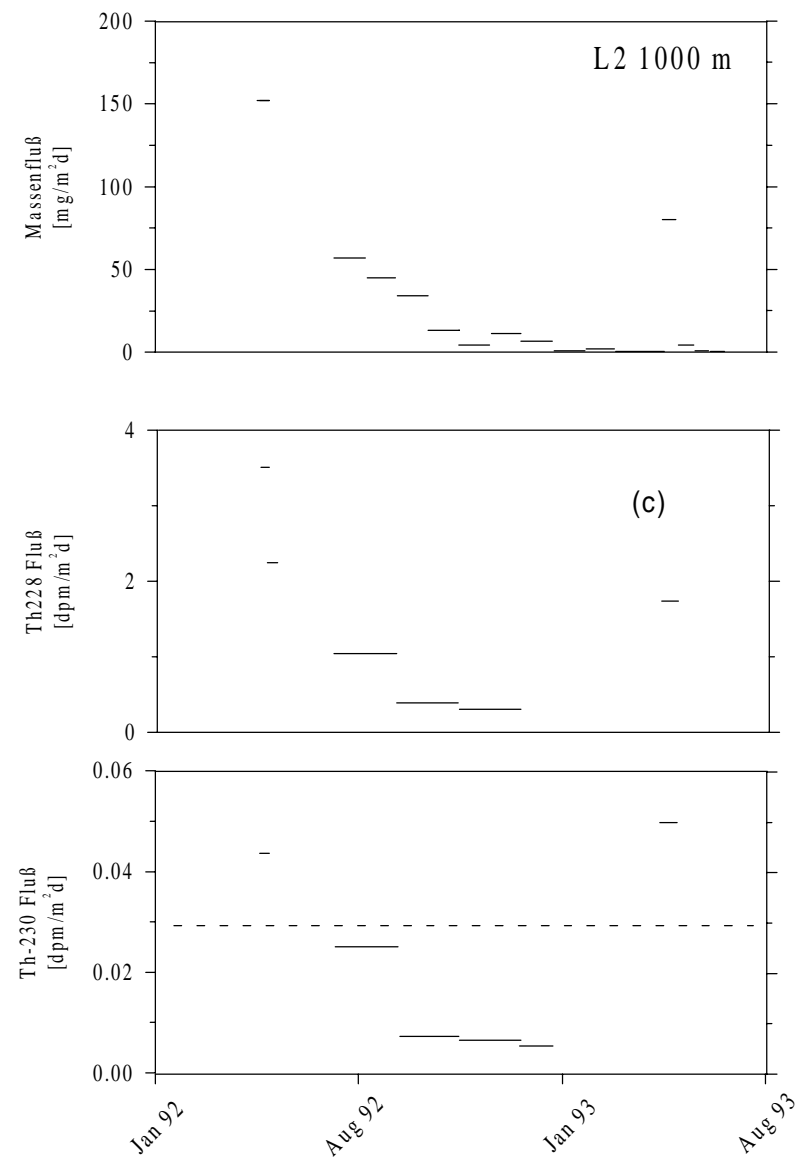
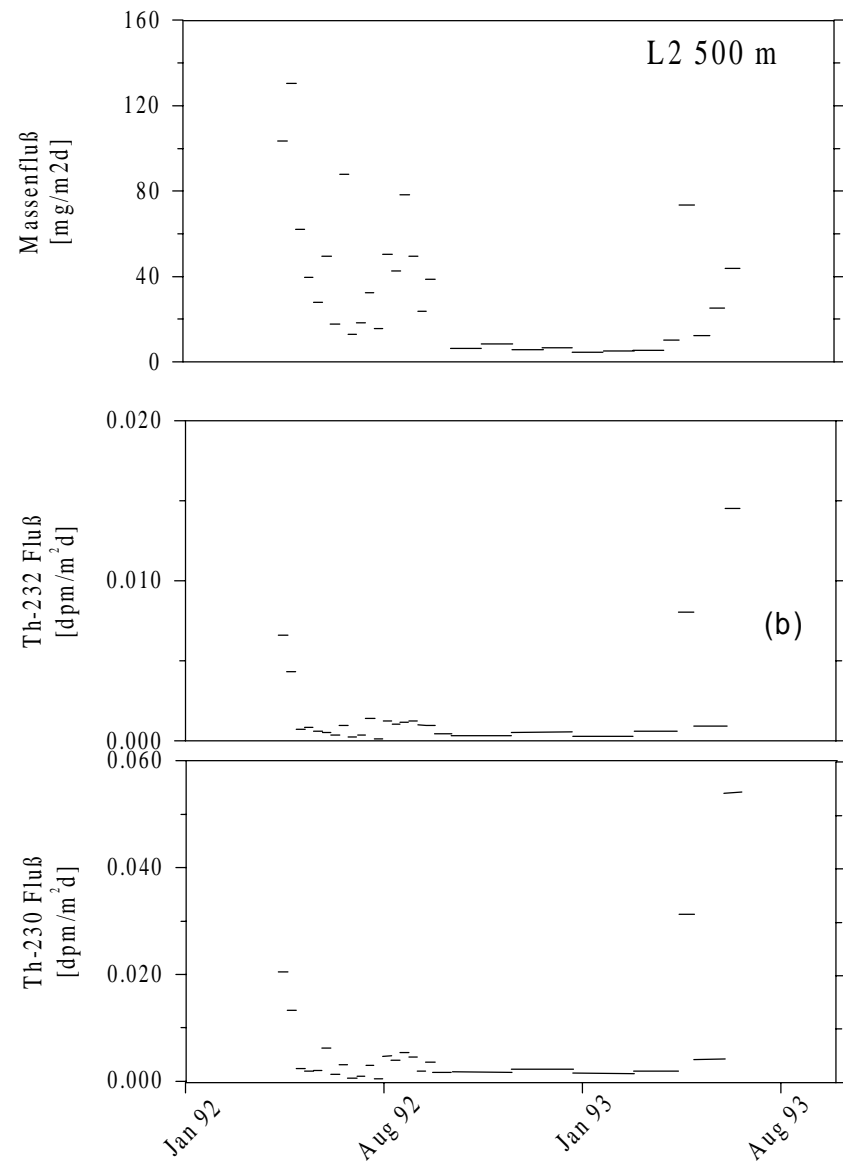
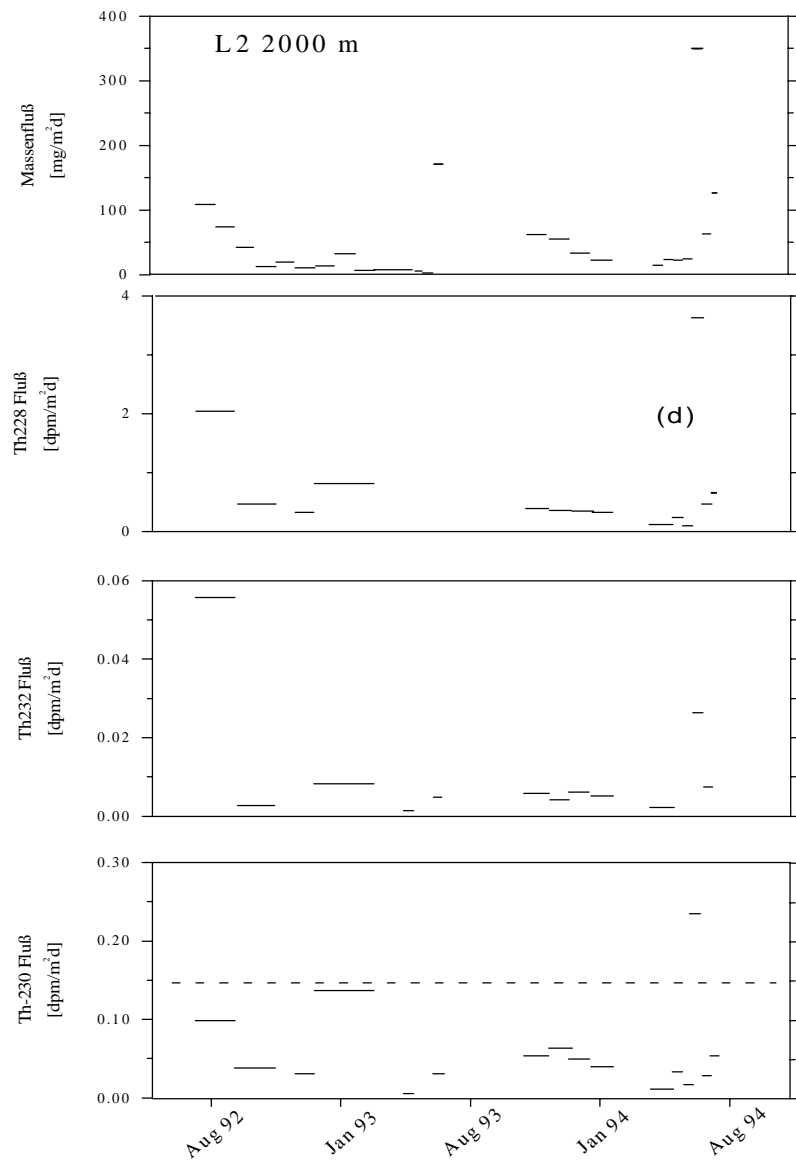


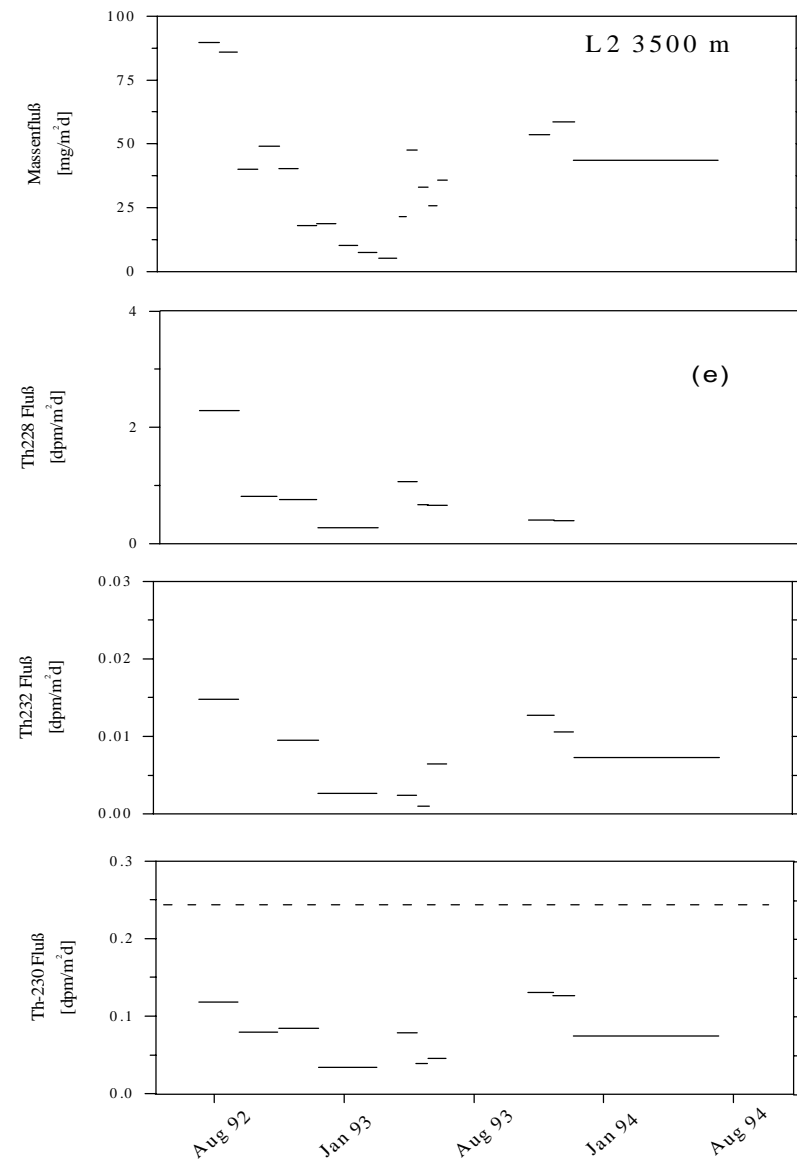
Abbildung 4.8: Jahresgänge von Partikelfluß, ²²⁸Th-, ²³⁰Th- und ²³²Th-Fluß in die Sinkstofffallen der Stationen L1, L2 und L3: (a) L1-2000 m, (b) L2-500 m, (c) L2-1000 m, (d) L2-2000 m, (e) L2-3500 m, (f) L3-2200 m, (g) L3-2879 m (die gestrichelte Linie stellt den aus der Produktion zu erwarteten ²³⁰Th_{ex} Fluß dar).

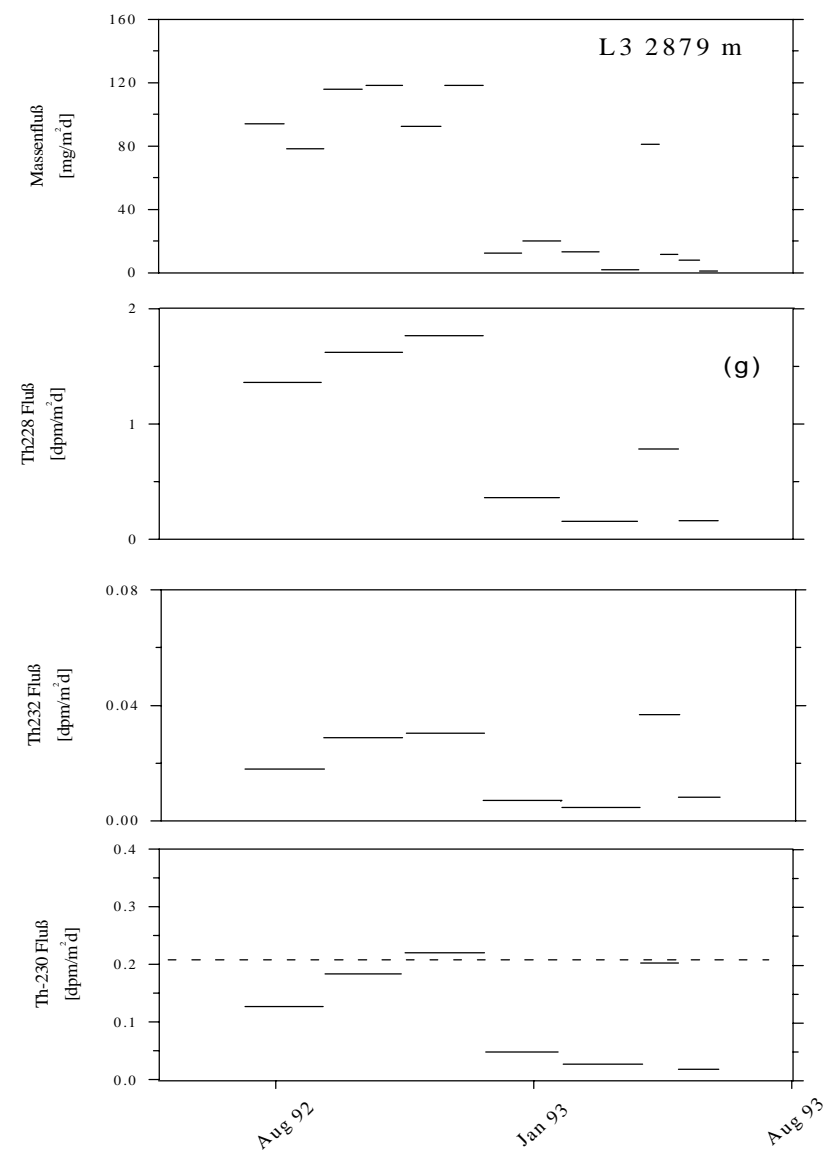
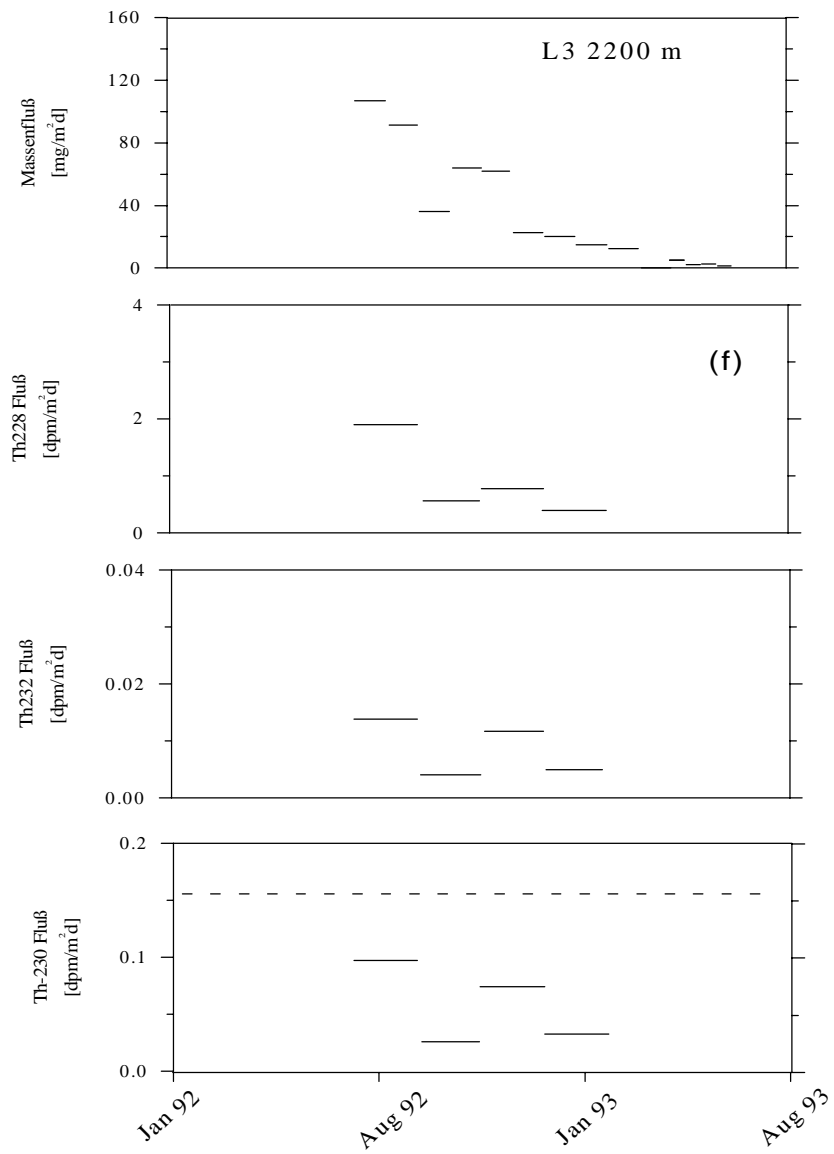


Fortsetzung von Abb.4.8



Fortsetzung von Abb.4.8





Fortsetzung von Abb.4.8

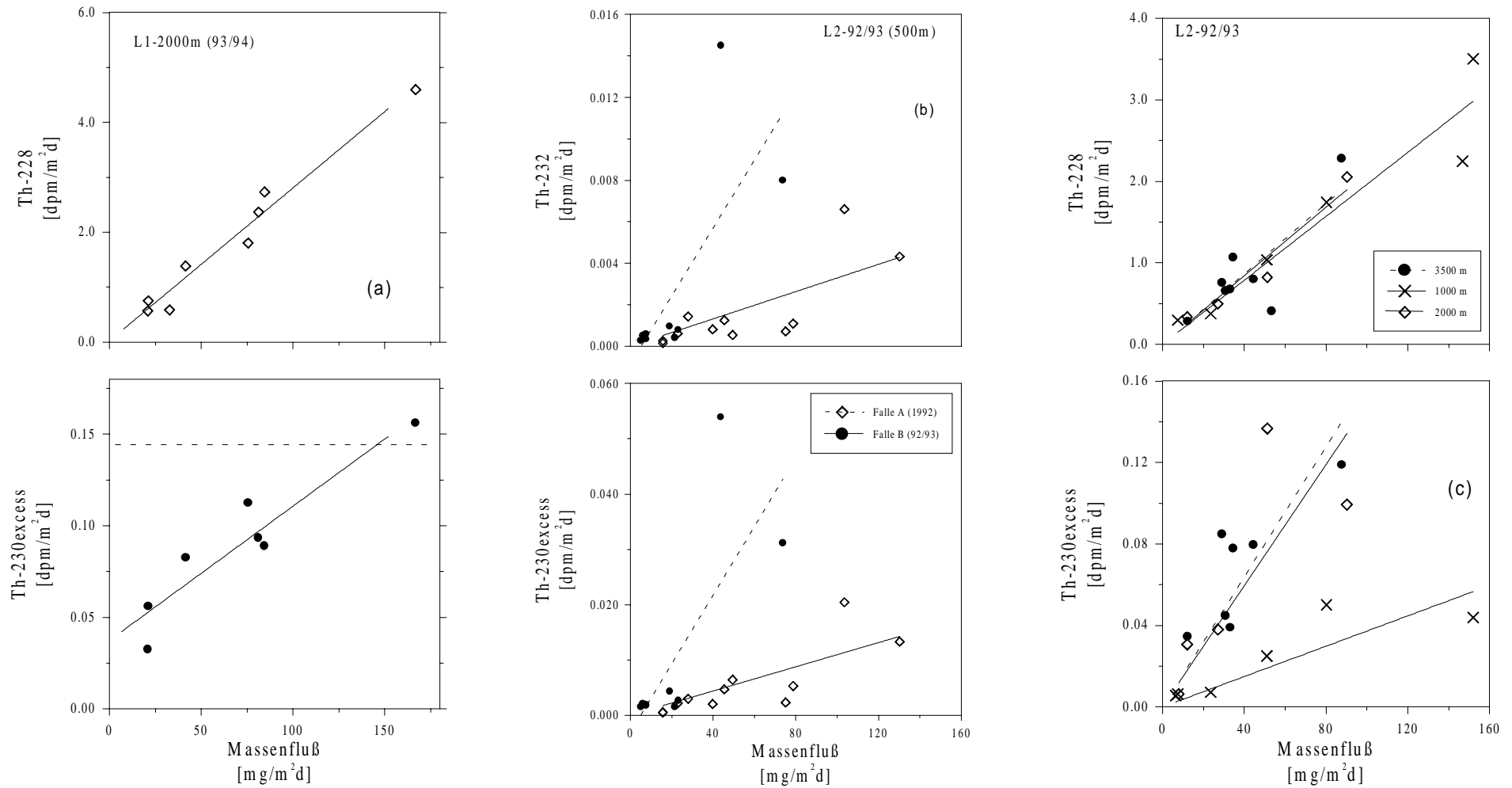
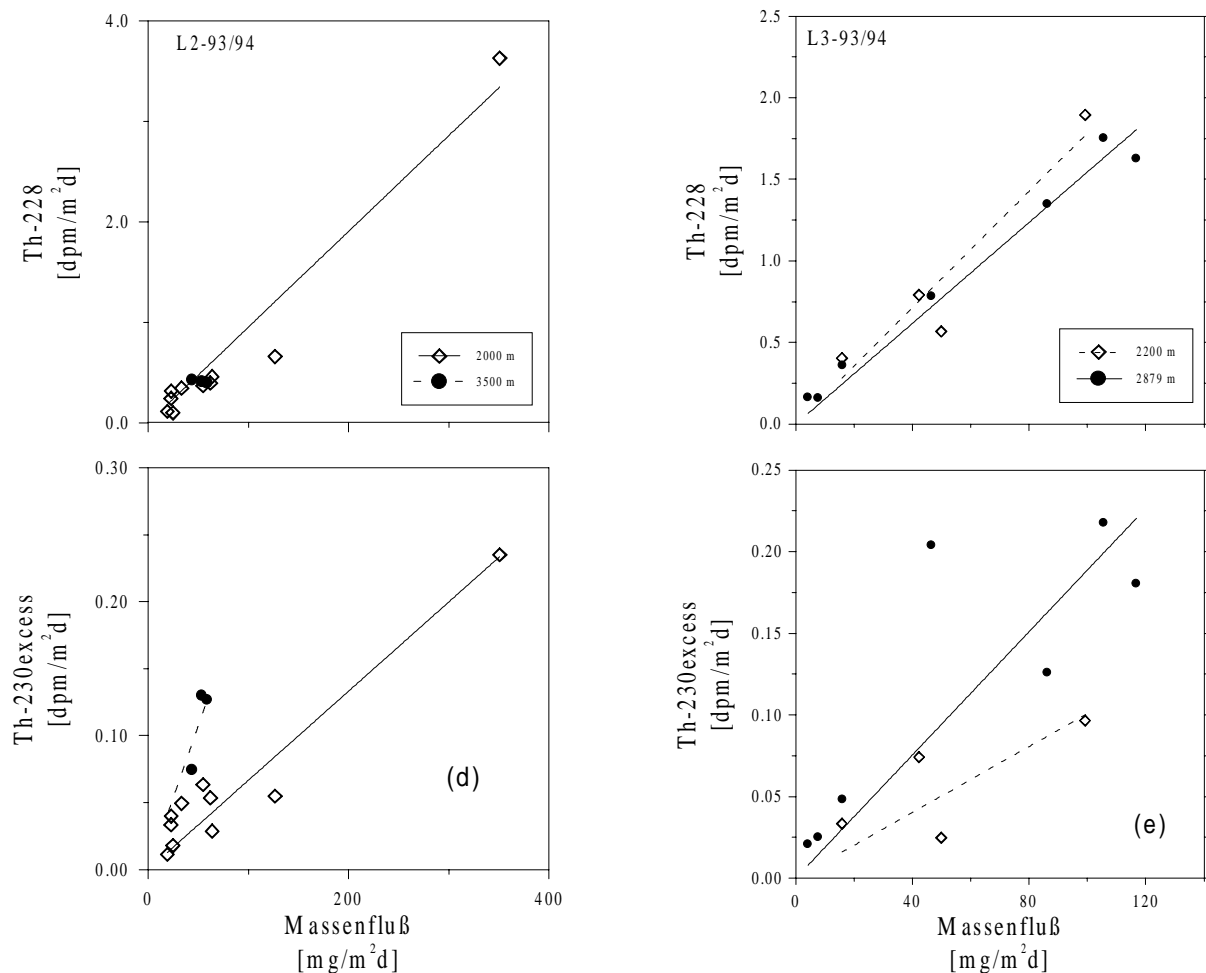


Abbildung 4.9: Korrelationen von Th-Isotopenfluß (^{228}Th , $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und ^{232}Th) mit dem Partikelfluß (a) L1-2000 m. (b) L2-500 m. (c) L2: 1000, 2000, 3500 m (92/93). (d) L2: 2000, 3500 m (93/94). (e) L3: 2200, 2879 m.



Fortsetzung von Abb. 4.9

2000 m: Die Korrelation zwischen ²²⁸Th-Fluß und Partikelfluß ist hier ausgeprägter als diejenige zwischen ²³⁰Th_{ex}-Fluß und Partikelfluß. Für den Zeitraum von Juni 1992 bis Juni 1993 ergibt sich ein mittlerer ²³⁰Th_{ex}-Fluß von 59%, im Zeitraum von Oktober 1993 bis August 1994 etwa 34% des zu erwartenden Produktionsflusses. Absolut betrachtet liegt der ²³⁰Th_{ex}-Fluß in 2000 m Tiefe über den entsprechenden Flüssen in den Fallentiefen von 500 m und 1000 m, was auch entsprechend der Zunahme der ²³⁰Th_{ex}-Konzentration mit der Tiefe zu erwarten ist. Die Partikel stehen also während des Absinkens in ständigem Austausch mit ²³⁰Th_{ex} aus der Wassersäule, so daß der vertikale Fluß von ²³⁰Th_{ex} mit der Tiefe zunimmt.

3500 m: Die Korrelationen zwischen Radionuklid- und Partikelflüssen sind ähnlich wie in der 2000 m Falle. Der mittlere ²³⁰Th_{ex}-Fluß im Zeitraum von Juni 1992 bis Juni 1993 beträgt 29%, im Zeitraum von Oktober 1993 bis August 1994 etwa 36% des zu erwartenden Produktionsflusses.

Station L3:

2200 m: Hier ergibt sich, ähnlich zur 2000 m Falle an L2, eine ausgeprägte Korrelation von ²²⁸Th mit dem Partikelfluß, und weniger gut für ²³⁰Th_{ex}. Der gemittelte ²³⁰Th_{ex}-Fluß im Zeitraum von Juli 1992 bis Februar 1993, der die ausklingende Frühjahrsblüte und sehr geringe Partikelflüsse während der Wintermonate beinhaltet, liegt bei 38% des Produktionsflusses.

2879 m: Diese Falle befindet sich nur etwa 100 m über dem Boden, so daß eine Beeinflussung durch Resuspensionsmaterial nicht auszuschließen ist. In der Tat kann das erhöhte Partikelflußsignal im Herbst/Winter 1992 durch ein Resuspensionsereignis erklärt werden (Duinker et al., 1996). Für die Korrelationen der ^{228}Th - und ^{230}Th -Flüsse mit dem Partikelfluß ergibt sich dasselbe wie in der 2200 m Falle. Der mittlere $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß von Juli 1992 bis Juni 1993 beträgt hier 60%.

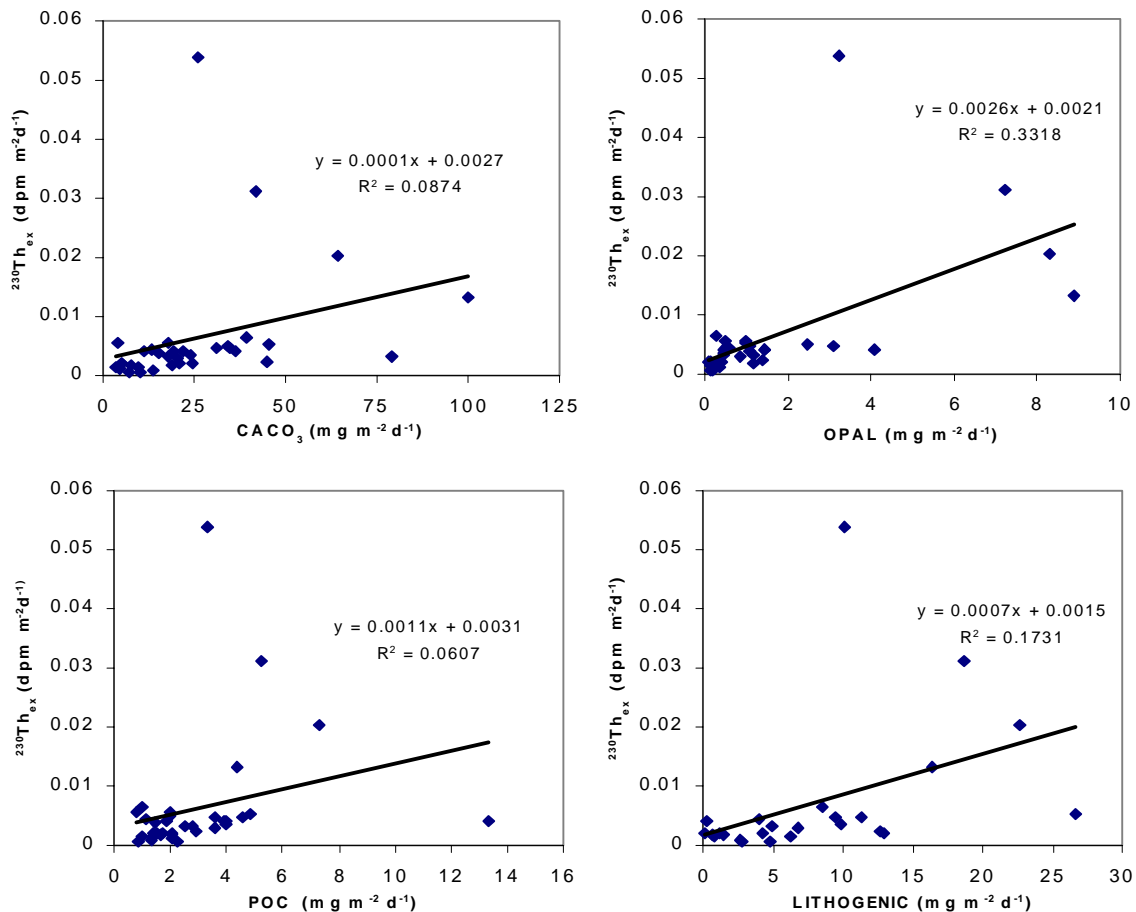


Abbildung 4.9.1: Korrelation zwischen ^{230}Th -Fluß und den Hauptkomponenten des vertikalen Partikelflusses der Falle L2 500m (94-94). Keine Beziehung konnte festgestellt werden, so daß davon auszugehen ist, daß ^{230}Th nicht von einer speziellen Partikelart aus der Wassersäule entfernt wird.

4.2.2 Summenproben

Die massenspektrometrischen Ergebnisse der Summenproben sowie die alphaspektrometrischen Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. An den Ergebnissen fällt auf, daß im Langzeitmittel der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß (Fa) meist geringer ist als der Produktionsfluß (Fp), d. h. Fa/Fp-Verhältnisse < 1 . Besonders ausgeprägt ist dies für die 500m und 1000m Falle an L2, für ESTOC und für eine Teil der OMEX-Verankerungen.

Dies führt nach den Überlegungen in Kapitel 1.4 zur Vermutung einer nicht hundertprozentigen Fangeffizienz der Sinkstofffallen hinsichtlich des vertikalen partikulären Thoriumflusses und möglicherweise auch des Gesamtpartikelflusses.

Falle	Tiefe m	Tage	No.	Partikel Fluß mg/m ² d	²³² Th		²³⁰ Th _{ex}		²³⁰ Th _{ex}		²³¹ Pa _{ex} / ²³⁰ Th _{ex}		Fa/Fp		
					dpm/m ² d	+/-	dpm/m ² d	+/-	dpm/mg	+/-	+/-	+/-			
L1-93 (54)	2020	346	1 a)	48.9	1.06E-02	1.37E-04	6.60E-02	1.67E-03	1.35E-03	3.41E-05	0.032	0.002	c)	0.46	0.012
L1-93 (55)	4000	346	1 a)	54.6	1.26E-02	1.36E-04	1.66E-01	3.37E-03	3.04E-03	6.16E-05	0.045	0.004		0.59	0.012
L1-94 (57)	1050	140	1 a)	21.2	3.04E-03	2.74E-05	1.26E-02	1.18E-03	5.96E-04	5.55E-05	n.a.			0.17	0.016
L1-94 (58)	2000	364	1 a)	33.1	1.15E-02	1.37E-04	6.53E-02	1.56E-03	1.97E-03	4.71E-05	0.032	0.003		0.46	0.011
L1-94 (59)	4150	382	1 b)	32.9	1.57E-02	8.88E-04	1.93E-01	3.33E-03	5.85E-03	1.01E-04	0.040	0.002		0.66	0.011
Surface sediment	5233	-	1 b)	-	-	-	-	-	7.16E-01	3.29E-03	0.042	0.009		-	-
L2-A(B)-92 (41)	500	425	25 a)	24.7	1.47E-03	8.94E-06	5.54E-03	1.10E-04	2.24E-04	4.45E-06	n.a.			0.16	0.003
L2-(B)-92 (49)	1000	285	7 b)	41.8	3.80E-02	3.50E-03	1.60E-02	6.90E-04	3.83E-04	1.65E-05	0.029	0.005		0.23	0.010
L2-A(B)-92 (50)	2050	252	6 b)	43.1	1.66E-02	9.44E-04	5.04E-02	2.15E-03	1.17E-03	4.98E-05	0.042	0.005		0.35	0.015
L2-A(B)-92 (46)	3530	322	7 b)	38.4	5.50E-03	1.40E-04	7.00E-02	1.90E-03	1.82E-03	4.95E-05	0.048	0.009		0.28	0.008
L2- 93 (56)	500	266	10 a)	21.9	6.51E-04	2.37E-06	3.98E-03	2.32E-05	1.82E-04	1.06E-06	n.a.			0.11	0.001
L2-93 (58)	2000	211	1 a)	64.0	7.11E-03	1.09E-04	6.28E-02	1.12E-03	9.82E-04	1.75E-05	n.a.			0.44	0.008
L2-93 (59)	3500	269	1 a)	47.7	9.52E-03	8.21E-05	1.02E-01	2.11E-03	2.13E-03	4.42E-05	0.042	0.002		0.41	0.009
L2-94 (62)	1000	252	4 b)	42.5	6.11E-03	4.18E-04	1.69E-02	9.53E-04	3.97E-04	2.24E-05	0.032	0.007		0.24	0.013
L2-94 (47)	1100	349	1 a)	21.6	2.52E-03	2.74E-05	8.32E-03	1.37E-04	3.85E-04	6.33E-06	0.031	0.003		0.11	0.002
L2-94 (63)	2000	363	1 a)	80.5	7.85E-03	1.37E-04	4.28E-02	3.75E-03	5.32E-04	4.66E-05	0.048	0.007	c)	0.30	0.027
L2-94 (46)	3500	363	1 a)	66.5	9.22E-03	1.64E-04	7.73E-02	2.84E-03	1.16E-03	4.27E-05	0.050	0.003		0.31	0.011
Surface sediment	4452	-	1 b)	-	-	-	-	-	5.00E-03	4.50E-04	0.053	0.006		-	-
L3-92 (45)	2200	266	1 a)	49.9	7.74E-03	5.47E-05	6.18E-02	1.18E-03	1.24E-03	2.36E-05	0.058	0.003		0.40	0.008
L3-92 (47)	2880	336	1 a)	59.6	1.77E-02	1.64E-04	1.17E-01	3.75E-03	1.96E-03	6.29E-05	0.067	0.005		0.57	0.018
L3-93 (61)	1000	139	3 b)	56.2	8.39E-03	6.59E-04	4.19E-02	1.75E-03	7.45E-04	3.11E-05	n.a.			0.59	0.025
L3-93 (62)	2200	239	4 b)	55.9	7.44E-03	6.05E-04	7.61E-02	2.21E-03	1.36E-03	3.96E-05	n.a.			0.49	0.014
Surface sediment	3014	-	1 b)	-	-	-	-	-	2.97E-03	3.75E-04	0.073	0.013		-	-
OMEX-2	600	363	1 b)	53.2	7.51E-03	5.48E-04	1.65E-02	1.03E-03	3.10E-04	1.93E-05	n.a.			0.39	0.024
OMEX -2	1040	363	2 b)	76.9	4.16E-02	3.99E-03	6.63E-02	5.54E-03	8.62E-04	7.21E-05	0.056	0.009		0.90	0.075
OMEX-3	580	315	1 b)	33.6	4.91E-03	4.37E-04	1.43E-02	5.72E-04	4.26E-04	1.70E-05	n.a.			0.35	0.010
OMEX-3	1440	432	1 b)	114.0	6.36E-02	2.77E-03	1.15E-01	6.46E-03	1.01E-03	5.67E-05	0.068	0.006		1.13	0.060
OMEX-3	3220	432	1 b)	113.0	9.04E-02	4.29E-03	2.91E-01	1.61E-02	2.58E-03	1.42E-04	0.052	0.005		1.28	0.070
OMEX-4	4000	370	1 b)	109.7	4.74E-02	1.40E-03	1.98E-01	1.08E-02	1.81E-02	9.80E-04	n.a.			0.70	0.040
ESTOC	1021	495	1 a)	16.8	3.44E-03	2.72E-05	6.84E-03	3.84E-04	4.07E-04	2.29E-05	n.a.			0.09	0.070
ESTOC	3075	495	1 a)	49.5	1.49E-02	2.26E-04	4.32E-02	1.32E-03	8.73E-04	2.67E-05	0.062	0.004		0.20	0.070
NABE 34	1159	302	1 b)	53.1	-	-	5.20E-02	1.59E-03	9.80E-04	3.00E-05	0.031			0.64	0.019
NABE 34	1981	358	1 b)	61.3	-	-	1.10E-01	4.05E-03	1.80E-03	6.60E-05	0.037			0.79	0.029
NABE 34	4478	330	1 b)	58.0	-	-	2.87E-01	7.83E-03	4.94E-03	1.35E-04	0.027			0.91	0.025
NABE 48	1110	358	1 b)	56.7	-	-	2.95E-02	1.13E-03	5.20E-04	2.00E-05	0.053			0.38	0.014
NABE 48	3734	358	1 b)	71.8	-	-	1.72E-01	4.31E-03	2.40E-03	6.00E-05	0.025			0.65	0.016
BOFS	3100	520	b)	62.0	1.10E-02	2.00E-03	1.02E-01	7.00E-02	1.65E-03	1.13E-03	n.a.			0.47	0.320

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Radioisotopenmessungen der Summenproben; no- = Anzahl der Proben; a) Messungen mit TIMS; b) Messungen mit Alphaspektrometrie; c) ²³¹Pa-Messung durch Alphaspektrometrie; NABE-Daten von Yu et al., submitted; BOFS-Daten von Colley et al., 1995.

4.2.3 Tiefenabhängigkeit der Radioisotopenflüsse

Um die Radioisotopenflüsse in die Sinkstofffallen verschiedener Tiefen miteinander vergleichen zu können, ist es, aufgrund der unbekanntenen Fangeffizienz, besser, die spezifische Aktivität der Radionuklide im Sinkstofffallenmaterial zu betrachten, anstatt die absolut gemessenen Flüsse. Die spezifische Aktivität ist unabhängig von der Fangeffizienz. Die spezifische $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivität im Fallenmaterial an der Station L2 nimmt deutlich mit der Tiefe zu (Abb. 4.10). Es muß also während des Absinkens der Partikel eine Netto-Aufnahme von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ aus der Wassersäule stattfinden. Aus der Zunahme der gelösten $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration mit der Tiefe kann gefolgert werden, daß dieser Austausch reversibel sein muß (Bacon and Anderson, 1982). Die vorliegenden $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Daten stehen daher im Einklang mit dem reversiblen Scavenging Modell, wie es in Kapitel 1 beschrieben wird.

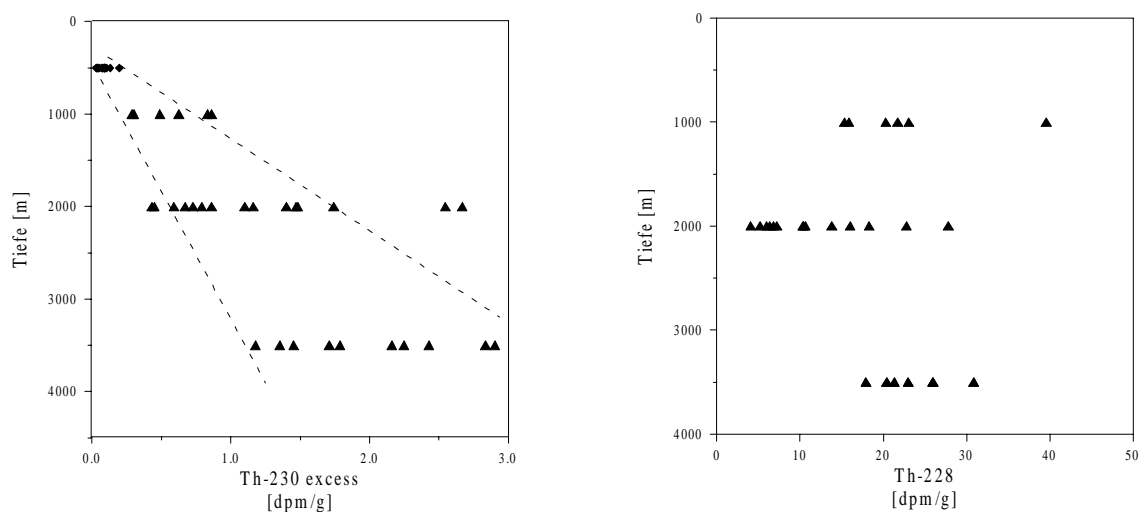


Abb. 4.10: Spezifische Aktivität von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und ^{228}Th im Sinkstofffallenmaterial an der Station L2.

Die spezifische ^{228}Th -Aktivität weist keine deutliche Zu- oder Abnahme mit der Tiefe auf. Dies entspricht im wesentlichen den Erwartungen aus dem Verlauf der ^{228}Th -Konzentrationen mit der Tiefe (siehe Abb. 4.5).

4.2.4 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse im Fallenmaterial

^{231}Pa konnte nur an wenigen Summenproben massenspektrometrisch gemessen werden. Zusätzlich gibt es vereinzelte α -spektroskopische Messungen von ^{231}Pa in Sedimentfallenmaterial aus einzelnen Fangintervallen (Tab. 4.2). Für die weitere Diskussion ist dabei das $(\text{Th}/\text{Pa})_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis wichtig. An der Station L3 ergaben die Summenproben $(\text{Th}/\text{Pa})_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse von 17 (2200 m), bzw. 15 (2879 m). An der Station L1 sind die $(\text{Th}/\text{Pa})_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse mit 31 (2000 m), bzw. 22 (4000 m) etwas höher. An der Station L2 ergaben sich $(\text{Th}/\text{Pa})_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse aus einzelnen Fangintervallen zu 24 (2 Werte, 2000 m) und 23 (3 Werte, 3500 m). Dies stimmt recht gut mit dem einzigen massenspektrometrisch gemessenen Wert von 20 (3500 m) überein. Somit liegen die $(\text{Th}/\text{Pa})_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse im Fallenmaterial an den 3 Stationen im Atlantik generell über dem Produktionsverhältnis von 10.8.

Wird alles in der Wassersäule produzierte $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ mit den Partikeln entfernt, und existieren dabei keine horizontalen Flüsse, z.B. durch Diffusion von oder zu Gebieten mit erhöhtem Scavenging, so sollte das $(\text{Th}/\text{Pa})_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis in den sinkenden Partikeln gerade dem Produktionsverhältnis von 10.8 entsprechen (siehe auch Kap. 1). Ein dem gegenüber erhöhtes Verhältnis ist daher ein Zeichen dafür, daß ein horizontaler Wegtransport von $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ (und eventuell auch von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$) existiert. Aus den Bilanzgleichungen für $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ kann dieser Wegtransport quantifiziert werden (siehe Diskussion).

5 Diskussion

Die folgende Diskussion läßt sich in zwei Bereiche einteilen. Zuerst wird auf die Saisonalität der Isotopenflüsse in die Sinkstofffallen näher eingegangen. Dabei werden die Mechanismen, die für den vertikalen Transport der Nuklide durch die Wassersäule verantwortlich sind, qualitativ genauer untersucht. Im zweiten Teil wird versucht, mit einem Scavenging-Modell die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in der Wassersäule der verschiedenen Stationen zu modellieren. Darin eingegliedert sind auch die Verteilungen der anderen Radioisotope, sowie, als einer der zentralen Punkte, Betrachtungen über die Effizienz der verwendeten Sinkstofffallen im Hinblick auf den vertikalen Massenfluß.

5.1 Radionuklidflüsse in die Sinkstofffallen

5.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, reicht das Scavenging-Modell mit nur 2 Phasen für Thorium (partikulär und gelöst) nicht aus, um die Variationen des $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Flusses in die Sinkstofffallen sowie den schnellen Transfer eines Th-Fluß Signales in die Tiefe zu erklären. Am Beispiel der Station L2 läßt sich die Transfergeschwindigkeit der sinkenden Partikel abschätzen. Der Hauptsedimentationspeak im März/April 1992 in der Falle in 500 m Tiefe tritt zeitgleich auch in 3500 m Tiefe auf. Aus dem Fangintervall von 8 Tagen ergibt sich daraus eine Sinkgeschwindigkeit der Partikel von mindestens $S = [3000 \text{ m}/8 \text{ d}] = 375 \text{ m/d}$. Eine ähnliche Betrachtung für die Station L1 ergibt eine Sinkgeschwindigkeit von etwa 140 m/d (Duinker et al., 1996). Diese Werte liegen im Bereich von schon veröffentlichten Werten sowohl im gleichen Untersuchungsgebiet als auch in anderen Ozeangebieten (Newton et al., 1994; Lampitt, 1985; Honjo and Manganini, 1993).

Bei einer Transferzeit der schnell-sinkenden Partikel von nur etwa 10-20 Tagen (4000 m Wassertiefe) kann die direkte Adsorption von Thorium an die schnell-sinkenden Partikel vernachlässigt werden (Clegg and Whitfield, 1991). Der Prozeß der Anlagerung erfolgt daher über eine Aggregation von suspendierten Partikeln an die schnell-sinkenden Partikelaggregate, entsprechend dem in Abb. 1.2b dargestellten Modell. Der umgekehrte Prozeß, die Disaggregation, ist notwendig, um die Konzentration an suspendierten Partikeln in der tiefen Wassersäule aufrecht zu erhalten.

Eine Korrelation der Isotopenflüsse mit dem Partikelfluß läßt sich jetzt einfach durch eine Veränderung der Aggregationsrate mit dem Partikelfluß erklären. Ursache für eine Erhöhung der Aggregation, bzw. des Partikelflusses, ist die biologische Partikelproduktion in der Oberfläche. Eine Quantifizierung von Aggregations- und Disaggregationsraten mittels Modellierung der Th-Isotopenverteilung wurde bereits mehrfach durchgeführt (Lavelle et al., 1991; Nozaki et al., 1987; Clegg et al., 1991; Cochran et al., 1993). Zumeist wird jedoch von einer steady-state Verteilung der Thoriumisotope ausgegangen, so daß die berechneten

Modellkonstanten nur sehr grobe Mittelwerte darstellen und die Fehler entsprechend groß sind. Beispielsweise erhalten Nozaki et al. (1987) aus der Gleichgewichtsverteilung von partikulären und gelösten $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ im Pazifik Aggregationsraten k_1 zwischen 0.006 und 0.034 d^{-1} und Disaggregationsraten k_2 zwischen 0.4 und 2.1 d^{-1} . Die recht hohen Disaggregationsraten spiegeln dabei die Labilität solcher Partikelaggregate wider. Bei einer Sinkgeschwindigkeit von 200 m/d und einer Disaggregationsrate von 1 d^{-1} ergäbe sich z.B. eine mittlere Lebensdauerlänge von nur etwa 200 m, d.h., anschaulich gesehen hat sich nach einer Sinkstrecke von nur 200 m ein aggregiertes Schwebstoffpartikel wieder vom schnell-sinkenden Partikel gelöst.

Untersuchungen von Cochran et al. (1993) in der oberen Wassersäule bei 47°N 20°W (NABE-Station) ergaben während einer Algenblüte eine Zunahme der Aggregationsrate von etwa 0.003 d^{-1} auf bis zu 0.09 d^{-1} . Diese Ergebnisse basieren dabei auf zeitaufgelöste Messungen von ^{228}Th und ^{234}Th sowohl in suspendierten Partikeln als auch in Sinkstofffallenmaterial, wobei die Fehler der berechneten Reaktionsraten jedoch sehr hoch sind (bis zu 1000% !). Es sei nun bemerkt, daß eine sinnvolle quantitative Analyse der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Isotopenflüsse und Wassersäulenprofile hinsichtlich Aggregations- und Disaggregationsraten nicht erfolgen kann. Man kann jedoch aus den Beobachtungen der Flüsse in die Sinkstofffallen einige qualitative Aussagen über den vertikalen Transportprozeß der Partikel und der Thoriumisotope erhalten.

5.1.2 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis im Fallenmaterial

In Abb. 5.1 ist das $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis in den suspendierten Partikeln sowie im Sinkstofffallenmaterial der Summenproben dargestellt. Dabei stellt man bei beiden eine Zunahme des Verhältnisses mit der Tiefe fest. Die suspendierten Partikel in den oberen 300 m haben ein 230/232-Aktivitätsverhältnis zwischen 3 und 5. Dies entspricht etwa dem Verhältnis im Fallenmaterial der 500 m Falle. In den tiefen Fallen ist das 230/232-Aktivitätsverhältnis dagegen mit 8-14 wesentlich höher. Die absinkenden Partikel unterliegen daher einer Modifikation, so daß die 230/232-Aktivitätsverhältnisse entsprechend mit der Tiefe zunehmen. Die Zunahme des 230/232-Aktivitätsverhältnisses der suspendierten Partikel mit der Tiefe läßt darauf schließen, daß die absinkenden Partikel über Aggregation suspendierte Partikel in der Tiefe aufnehmen. Dieser Prozeß kann aber nicht irreversibel sein, denn sonst gäbe es einerseits keine suspendierten Partikel in der unteren Wassersäule, andererseits kann dann die Zunahme der partikulären und gelösten Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ mit der Tiefe nicht erklärt werden. Die Disaggregation ist daher zur Erklärung dieser Beobachtungen notwendig.

Eine ähnliche Schlußfolgerung kann aus dem Vergleich zwischen den $^{210}\text{Pb}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnissen in suspendiertem Material und in Sinkstofffallenmaterial erhalten werden. Messungen von Colley et al. (1995) haben gezeigt, daß die Sinkstofffallenpartikel im wesentlichen das $^{210}\text{Pb}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Signal der suspendierten Partikel aus der Tiefe direkt über der Sinkstofffalle erhalten. Die Änderung der partikulären $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ - und $^{210}\text{Pb}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse mit der Tiefe kann daher allgemein als Indiz für eine rasche Modifikation der Sinkstofffallenpartikel während ihres Absinkens durch die Wassersäule angesehen werden.

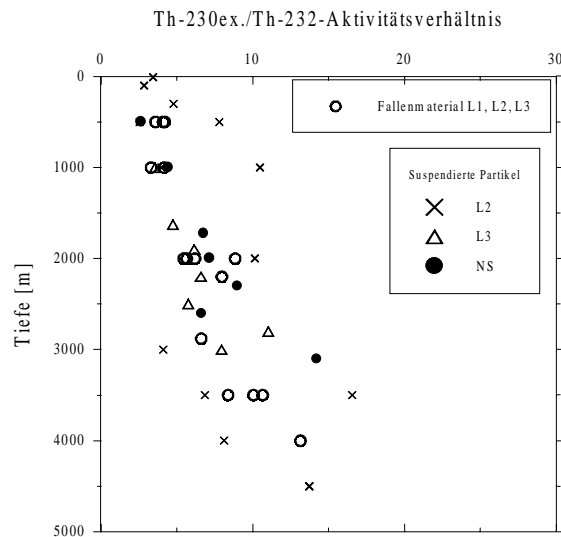


Abbildung 5.1: $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis in den suspendierten Partikeln (an L2, L3 und NS) und im Sinkstofffallenmaterial (Summenproben an L1, L2 und L3).

5.1.3 $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis im Fallenmaterial

Einen weiteren Hinweis auf die Modifizierung der Partikel während ihres schnellen Absinkens liefert das $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis im Sinkstofffallenmaterial, bzw. in der Wassersäule. In den Abbildungen 5.3a-f ist die Zeitreihe für das $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis in den Sinkstofffallen dargestellt. Hierbei fällt auf, daß fast immer zu Zeiten hohen Partikelflusses auch ein hohes $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis in den Fallen auftritt. Eine Ausnahme bildet die tiefe Falle bei L3, die aber aufgrund ihrer Nähe zum Sedimentboden von Resuspensionsereignissen beeinflusst wird und damit nicht immer nur den vertikalen Partikeltransport widerspiegelt. Entsprechend den Konzentrationsverteilungen von ^{228}Th und $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ liegen hohe $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse nur in den oberen 500 m vor.

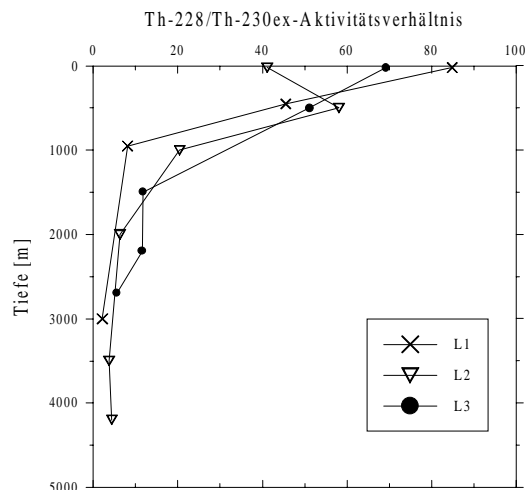


Abbildung 5.2: $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnis der Gesamtkonzentrationen in der Wassersäule bei L1, L2 und L3.

Dies deutet darauf hin, daß während solcher Partikelflußereignisse, meistens Algenblüten, der hohe ^{228}Th -Gehalt der Partikel im Oberflächenwasser noch bis in die tiefen Fallen einigermaßen

konserviert wird. Die einfachste Erklärung hierfür ist, daß die im Oberflächenwasser gebildeten Partikel mit hohem $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis schnell bis in die Tiefe absinken, ohne dabei zu disaggregieren, und dadurch das $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis in den tiefen Fallen kurzzeitig erhöht wird. Wie aber im nächsten Abschnitt gezeigt wird, muß nicht notwendigerweise auf die Disaggregation der absinkenden Partikel verzichtet werden, um eine Erhöhung des $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisses in den tiefen Fallen zu verstehen. Unter Beibehaltung der Disaggregation der absinkenden Partikel bewirkt eine Erhöhung der Aggregationsrate k_3 in der gesamten Wassersäule (verursacht durch eine Partikelflußerhöhung während einer Algenblüte) einen Anstieg des $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisses der absinkenden Partikel.

5.1.4 Modellierung für die Saisonalität der $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisse:

Die Modellrechnung geht von den Gleichungen 6-8 für das 3-Phasenmodell aus. Die Wassersäule wird vertikal eingeteilt in 26 Boxen bis zur Tiefe von 4500 m. In jeder Box werden die Reaktionskonstanten k_1 , k_2 , k_3 und k_4 , sowie die Sinkgeschwindigkeit S möglichst realistisch vorgegeben. Die Werte für k_1 und k_2 entsprechen dabei im wesentlichen den in Kapitel 5.2.1 für die Stationen im Nord-Ost-Atlantik bestimmten Werten. Die Sinkgeschwindigkeit wird zu $S = 150$ m/d angenommen. Die Raten k_3 und k_4 sind so gewählt, daß die steady-state Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ etwa der an L1 gemessenen Konzentration entspricht. Zur Modellierung der ^{228}Th -Konzentration muß die Produktionsrate, d.h. die ^{228}Ra -Konzentration, vorgegeben werden, welche aus Abb. 4.5 entnommen wird. Einer erhöhten Partikelkonzentration im Oberflächenwasser wird Rechnung getragen, indem die Adsorptionsrate k_1 und die Aggregationsrate k_3 in den obersten 5 Boxen erhöht werden. Dies führt dort zu einem erhöhten partikulären $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Anteil, was auch der Beobachtung entspricht. Um dabei die Gesamtkonzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ aufrecht zu erhalten, muß die Sinkgeschwindigkeit S entsprechend verringert werden. Es sei bemerkt, daß hierbei nicht eine exakte Modellierung der Daten angestrebt wird, sondern nur der prinzipielle Verlauf der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ - und ^{228}Th -Profile und insbesondere die Änderung der $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisse im Sinkstofffallenmaterial beschrieben werden sollen. Die Gleichungen 6-8 werden nun, ausgehend von einer Startkonzentration, für jede Box iterativ gelöst, bis sich eine konstante Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, bzw. von ^{228}Th eingestellt hat (Zeitschritt = 0.2 d). Für die Modellrechnung wird zusätzlich noch ein diffusiver Austausch zwischen den Boxen gestattet mit einer Diffusionskonstanten von $D = 1$ cm²/sec (Clegg and Whitfield, 1991). Dabei hat sich jedoch gezeigt, daß sich gegenüber einer Rechnung ohne Diffusionsaustausch nur geringfügige Änderungen ergeben. Die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und ^{228}Th sind in Abbildung 5.4a,b dargestellt.

Ausgehend von diesen Gleichgewichtskonzentrationen wird nun für einen Zeitraum von 30 Tagen die Aggregationskonstante k_3 in der gesamten Wassersäule erhöht. Dabei ändern sich die Thoriumkonzentrationen in den einzelnen Phasen. Die Rechnungen zeigen, daß sich die gelöste und die partikuläre (= suspendiertes + schnell-sinkendes Thorium) Phase nicht merklich ändern, was aufgrund ihrer relativ langen Verweilzeiten auch verständlich ist. Die Änderung der Aggregationsrate k_3 macht sich jedoch erheblich in einer Änderung der Thoriumkonzentration der schnell-sinkenden Phase, bzw. des Thoriumflusses, und im $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis der schnell-sinkenden Partikel bemerkbar (Abb. 5.5 a,b,c).

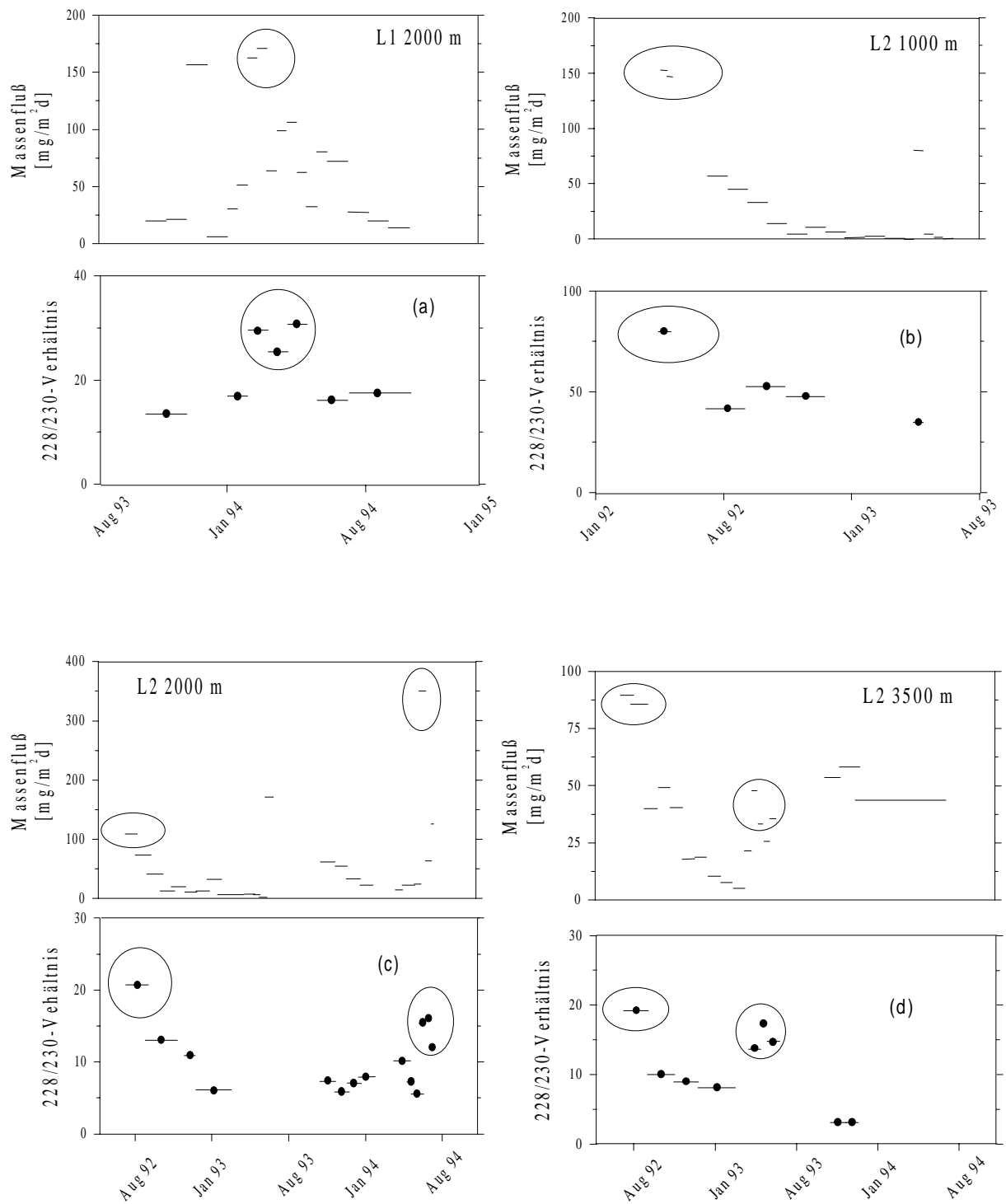
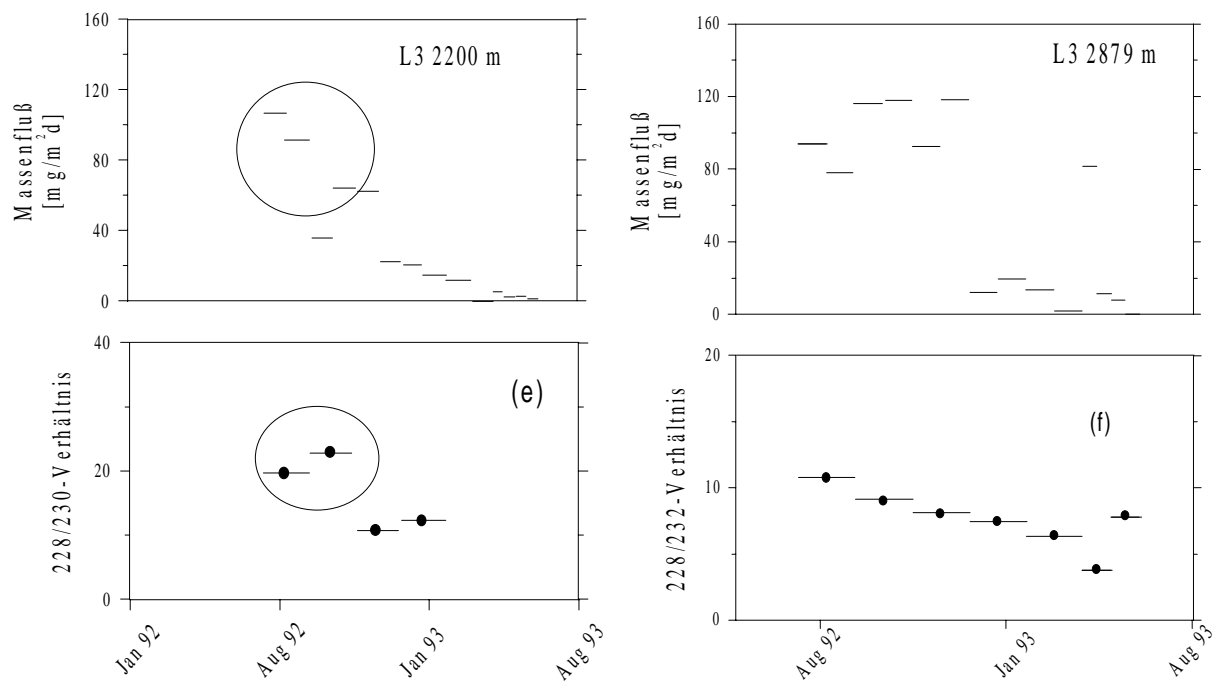


Abbildung 5.3: Zeitreihen der $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Aktivitätsverhältnisse im Fallenmaterial. Der Zeitraum erhöhter Verhältnisse ist durch einen Kreis markiert. (a) L1 2000 m, (b) L2 1000 m, (c) L2 2000 m, (d) L2 3500 m, (e) L3 2200 m, (f) L3 2879 m.



Fortsetzung von Abb.5.3

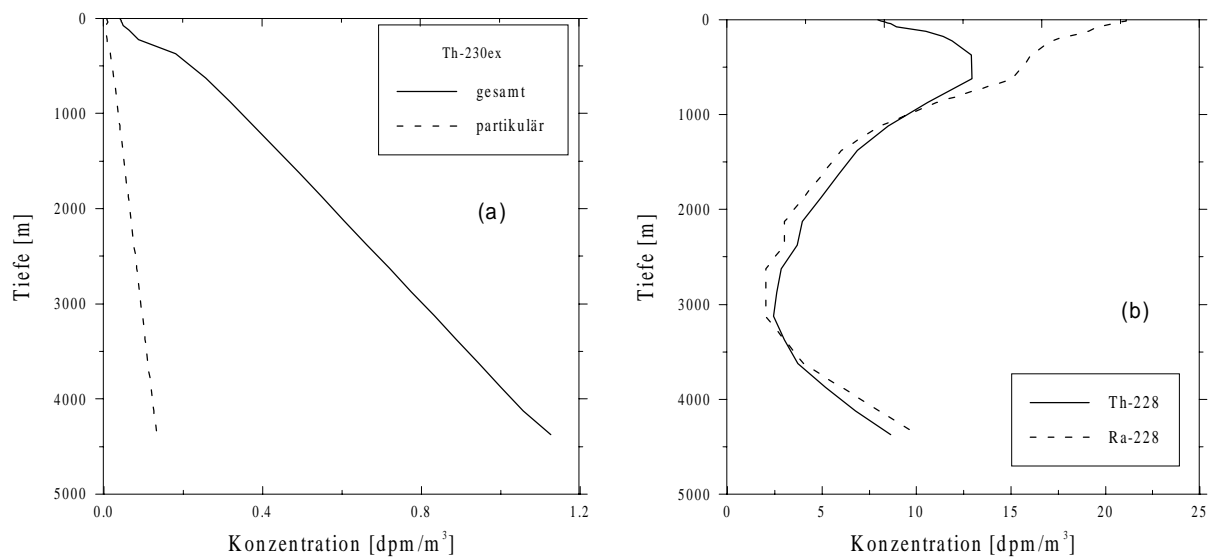


Abbildung 5.4: Modellkonzentrationen von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ (a) und ^{228}Th (b), berechnet mit dem 3-Phasen-Modell.

Bei einer 5-fachen Erhöhung von k_3 steigt das $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis in 2000 m Tiefe von 13 auf 16 an. Eine 8-fache Erhöhung von k_3 bei gleichzeitiger Verdopplung der Sinkgeschwindigkeit S ergibt sogar ein $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis von 25 (2000 m Tiefe). Damit ist gezeigt, daß auch unter Beibehaltung der Disaggregation der sinkenden Partikel eine Erhöhung des $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisses im Sinkstofffallenmaterial der tiefen Fallen erklärt werden kann. Eine genaue Quantifizierung der verschiedenen Reaktionskonstanten ist jedoch nicht möglich.

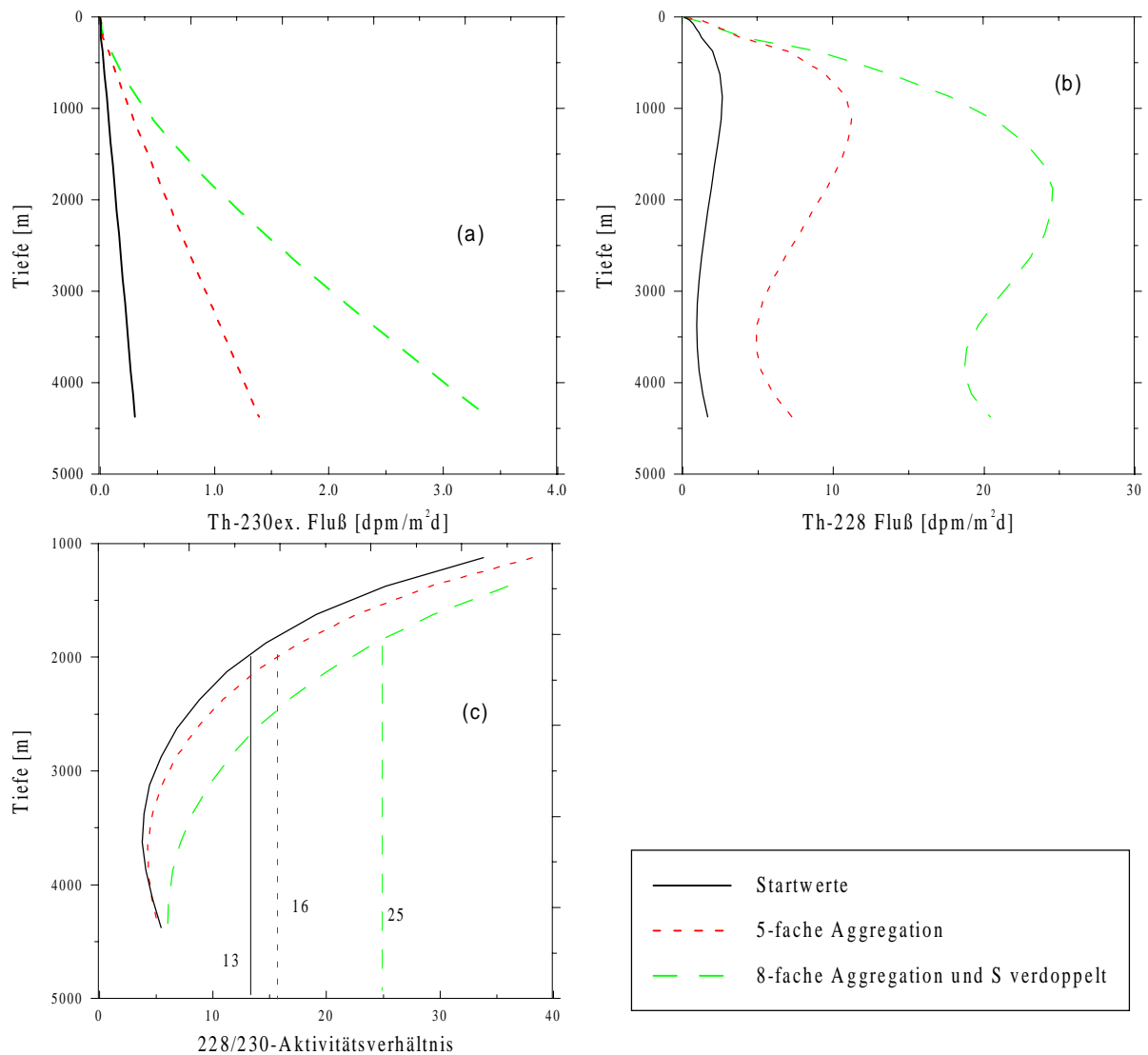


Abbildung 5.5: Modellerte Tiefenprofile von (a) $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß, (b) ^{228}Th -Fluß und (c) 228/230-Aktivitätsverhältnis der schnell-sinkenden Partikel bei einer Erhöhung der Aggregationsrate k_3 in der gesamten Wassersäule für einen Zeitraum von 30 Tagen (Modellparameter siehe Text).

5.1.5 Isotopenfluß und Partikelzusammensetzung

Das Aggregationsverhalten von suspendierten Partikeln und damit der Th-Fluß wird beeinflusst von zahlreichen Faktoren wie z.B. Größe, Form, Oberflächenladung etc. (Allrege and Jackson, 1995). Ebenso hängt die spezifische Th-Aktivität der suspendierten Partikel vom Chemismus der Partikel ab (Nyffeler et al., 1984; Balistreri and Murray, 1984).

In der Abbildung 5.6 ist der Zusammenhang zwischen den spezifischen Aktivitäten von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ mit dem Gehalt an partikulärem Opal, partikulärem organischen Kohlenstoff, CaCO_3 und dem lithogenen Material dargestellt. Es ergibt sich keine deutliche Korrelation der spezifischen Aktivität mit dem Anteil den einzelnen Komponenten.

Wichtigster Produzent von biogenem Opal sind Diatomeen, etwa 3-20 μm große Phytoplankter, deren Körpergerüst aus Opal aufgebaut ist. Bekannt ist eine schnelle Aggregation von Diatomeen zu großen Aggregaten während entsprechender Planktonblüten.

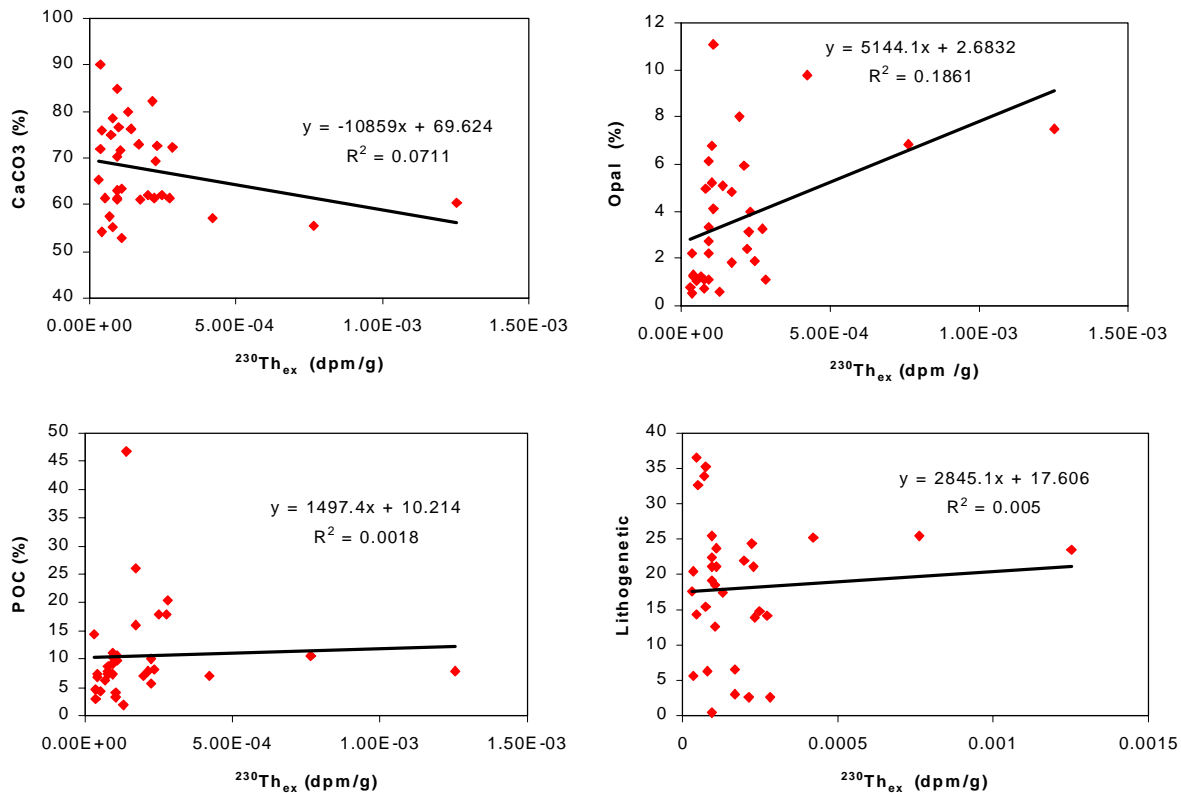


Abbildung 5.6: Spezifische Aktivität von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und ^{232}Th als Funktion des Gehaltes von CaCO_3 , organischem Kohlenstoff (POC), Opal und lithogenem Material.

Dabei spielen sogenannte TEP-Partikel (Transparent Exopolymer Particles, im wesentlichen von Phytoplankton und Bakterien ausgestoßene Polysaccharide) als Aggregationsbeschleuniger eine wichtige Rolle (Passow et al., 1994). Die Folge davon sind große Aggregate bestehend aus TEP, Diatomeenzellen, Bakterien, inorganischen und organischen Partikel, welche für ein effizientes Scavenging von suspendierten Partikeln, und damit auch von assoziierten Spurenstoffen wie Thorium, aus der oberen Wassersäule sorgen sollten. Anhand der vorliegenden Daten läßt sich dies allerdings nicht nachweisen. Ein Grund könnte sein, daß das in den Sinkstofffallen gefundene Material immer ein Gemisch aus verschiedenen Partikelarten darstellt, so daß die individuelle Beziehung zwischen spezifischer ^{230}Th -Aktivität und einzelnen Partikelarten nicht deutlich wird

Probenintegrität:

Bisher blieb ein möglicherweise wichtiger Faktor unbeachtet, die Probenintegrität. Man geht davon aus, daß das Partikelmaterial, welches in die Probenflaschen der Sinkstofffallen gelangt, dort bis zur Messung im Labor konserviert wird. Neuere Untersuchungen zeigen aber, daß sich viele Stoffe in der Probenflasche von der partikulären Phase rüchlösen (Duinker et al., 1996). Überstandsmessungen werden daher routinemäßig in der JGOFS-Studie durch-geführt. Zu den Stoffen, die in erheblichem Maße in der Überstandslösung der Probenflasche zu finden sind, gehören z.B. organischer Kohlenstoff und Silizium, sowie leicht lösliche Spurenmetalle wie Cd, Cu und Zn (Duinker et al., 1996; Kuss and Kremling, 1999). Die in dieser Arbeit angegebenen Partikelflüsse, sowie die Stoffgehalte, beziehen sich immer nur auf die Partikelmessungen. Für Thorium sollte die Rüchlösung aufgrund seiner hohen Partikelreaktivität keine Rolle spielen. In der Tat ergaben zwei Thorium-Messungen in Überstandslösungen keinen nennenswerten

$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ - oder ^{232}Th -Beitrag. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen einer Untersuchung über ^{234}Th in Sinkstofffallen (Buessler, pers. Mitteilung). Auch zeigen die Daten von Kremling und Streu (1993), daß der Anteil von partikelreaktiven Spurenelemente wie Al, Fe und Pb im Überstand vernachlässigbar gering ist. Eine Überstandskorrektur für Thorium ist damit nicht notwendig und die Probenintegrität hinsichtlich Thorium gewährleistet.

5.2 Modellierung der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Profile

In diesem Abschnitt wird auf die gemessenen Isotopenprofile an den verschiedenen Stationen genauer eingegangen. Wesentliche Teile dieses Abschnittes wurden in Vogler et al. (1998) publiziert. Übergeordnetes Ziel ist es, eine Bilanz für $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ zu erstellen, um letztendlich aus dem vertikalen $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Fluß die Effizienz der Sinkstofffallen abzuleiten. Die Modellierung beschränkt sich auf die Stationen L1, L2 und L3 im Ostatlantik.

5.2.1 Einfaches Scavenging-Modell

Zur Beschreibung der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Verteilung in der Wassersäule genügt es im allgemeinen, das reversible Scavenging-Modell mit nur 2-Phasen (Abb. 1.1a) anzuwenden. Aggregation und Disaggregation, sowie das schnelle Absinken von großen Partikeln, werden dabei parametrisiert durch die mittlere Sinkgeschwindigkeit S_{mean} . Bei Vernachlässigung von Advektion und Diffusion erwartet man einen linearen Anstieg der gelösten und partikulären Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ mit der Tiefe (Gleichung 3 und 4, Seite 7). Für die Gesamtkonzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ ergibt sich daraus ebenfalls ein linearer Anstieg mit der Tiefe.

$$C_t = P/k_1 + P/S \cdot (1 + k_2/k_1) \cdot z \quad (10)$$

An den beobachteten Profilen in Abb. 4.1 erkennt man, daß ein solcher Verlauf an der südlichsten Station L1 für die gesamte Wassersäule vorliegt, an den Stationen L2 und L3 jedoch nur in den obersten 1000 m. Die einzelnen Fit-Parameter (i.e. S_{mean} , k_1 , k_2/k_1) werden nun folgendermaßen bestimmt:

Das Verhältnis k_2/k_1 kann aus dem Verhältnis C_p/C_d der partikulären und gelösten Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ nach Gleichung 5 berechnet werden, wobei die Zerfallskonstante für $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ gegenüber der Desorptionsrate k_2 vernachlässigbar ist. Für die einzelnen Stationen ergeben sich daraus die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte.

	L1	L2	L3	NS
C_p/C_d	-	0.15 ± 0.06	0.17 ± 0.03	0.29 ± 0.04
C_p/C_t	-	0.13 ± 0.05	0.15 ± 0.02	0.25 ± 0.04
k_2/k_1	-	6.7 ± 2.6	5.9 ± 1.0	3.4 ± 0.5

Tab. 5.1: Verhältnisse der partikulären zur gelösten, bzw. gesamten Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ an den Stationen. Angegeben sind der Mittelwert und seine einfache Standardabweichung aus den Einzelmessungen, wobei die hohen Werte an der Oberfläche, bzw. in Bodennähe nicht berücksichtigt wurden (hohe Partikelkonzentrationen durch Biologie, bzw. durch Resuspension). Von L1 liegen keine partikulären Daten vor.

Zur Berechnung der absoluten Werte von k_1 und k_2 können die ^{234}Th -Daten an der Station L2 herangezogen werden. Das Verhältnis C_p/C_d von ^{234}Th läßt sich auch ohne Kenntnis der gelösten ^{234}Th -Konzentration angeben. Aufgrund der geringen Halbwertszeit von ^{234}Th kann man für die Wassersäule ab etwa 250 m Tiefe von einem radioaktiven Gleichgewicht ausgehen. Die gelöste ^{234}Th -Konzentration ergibt sich daher einfach aus der Differenz zwischen ^{238}U -Konzentration und partikulärer ^{234}Th -Konzentration. Mit einer mittleren partikulären ^{234}Th -Konzentration an der Station L2 von (0.072 ± 0.02) dpm/Liter erhält man daraus für ^{234}Th ein Verhältnis von $C_p/C_d = (0.031 \pm 0.008)$.

Aus Gleichung 5 erhält man dann für $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ und ^{234}Th zwei linear unabhängige Gleichungen für k_1 und k_2 , und als Lösung

$$k_1 = \lambda \cdot [A^{-1} - B^{-1}]^{-1} \quad (11)$$

mit $A = (C_p/C_d)$ von ^{234}Th , $B = (C_p/C_d)$ von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, und $\lambda = 10.5 \text{ y}^{-1}$ (Zerfallskonstante von ^{234}Th).

Mit den oben angegebenen Werten für A und B ergeben sich hieraus die Adsorptionskonstante zu $k_1 = (0.4 \pm 0.1) \text{ y}^{-1}$ und die Desorptionskonstante zu $k_2 = (2.7 \pm 1.1) \text{ y}^{-1}$. Diese Werte stimmen recht gut mit den Ergebnissen anderer Arbeiten überein (Bacon and Anderson, 1982; Nozaki et al., 1987; Bacon, 1988; Clegg et al, 1991).

Für die Modellierung der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ Konzentration an L1, L2 und L3 wird nun die Annahme gemacht, daß sich die Fit-Parameter für die Stationen im Atlantik (L1, L2 und L3) nicht wesentlich unterscheiden. Sowohl der Vergleich der Werte in Tabelle 5.1 als auch der gemessenen $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen in den obersten 1000 m an diesen Stationen rechtfertigen diese Annahme. Auch unterscheiden sich die gemessenen Partikelflüsse, bzw. die Zusammensetzung der Partikel, an den Stationen L1, L2 und L3 nicht wesentlich (Duinker et al., 1996).

Die entsprechenden Werte für k_1 , bzw. k_2/k_1 , werden somit festgelegt zu $k_1 = 0.4 \pm 0.12 \text{ y}^{-1}$ und $k_2/k_1 = 6.3 \pm 1.6$ (Mittelwert zwischen L2 und L3). Als freie Variable bleibt die mittlere Sinkgeschwindigkeit S_{mean} bestehen.

In Abhängigkeit von der Sinkgeschwindigkeit sind in Abb. 5.8 a,b,c die entsprechenden Fitgeraden nach Gleichung 10 eingezeichnet. Danach läßt sich der Verlauf der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration an der Station L1 für die gesamte Wassersäule, sowie an den Stationen L2 und L3 für die oberen 1000 m, gut beschreiben, wenn man die mittlere Sinkgeschwindigkeit zu $S_{\text{mean}} = (2.2 \pm 0.4) \text{ m/d}$ wählt. Diese Sinkgeschwindigkeit liegt in einem Bereich, der mit den Ergebnissen anderer Arbeiten gut übereinstimmt (Bacon and Anderson, 1982; Krishnaswami et al., 1976).

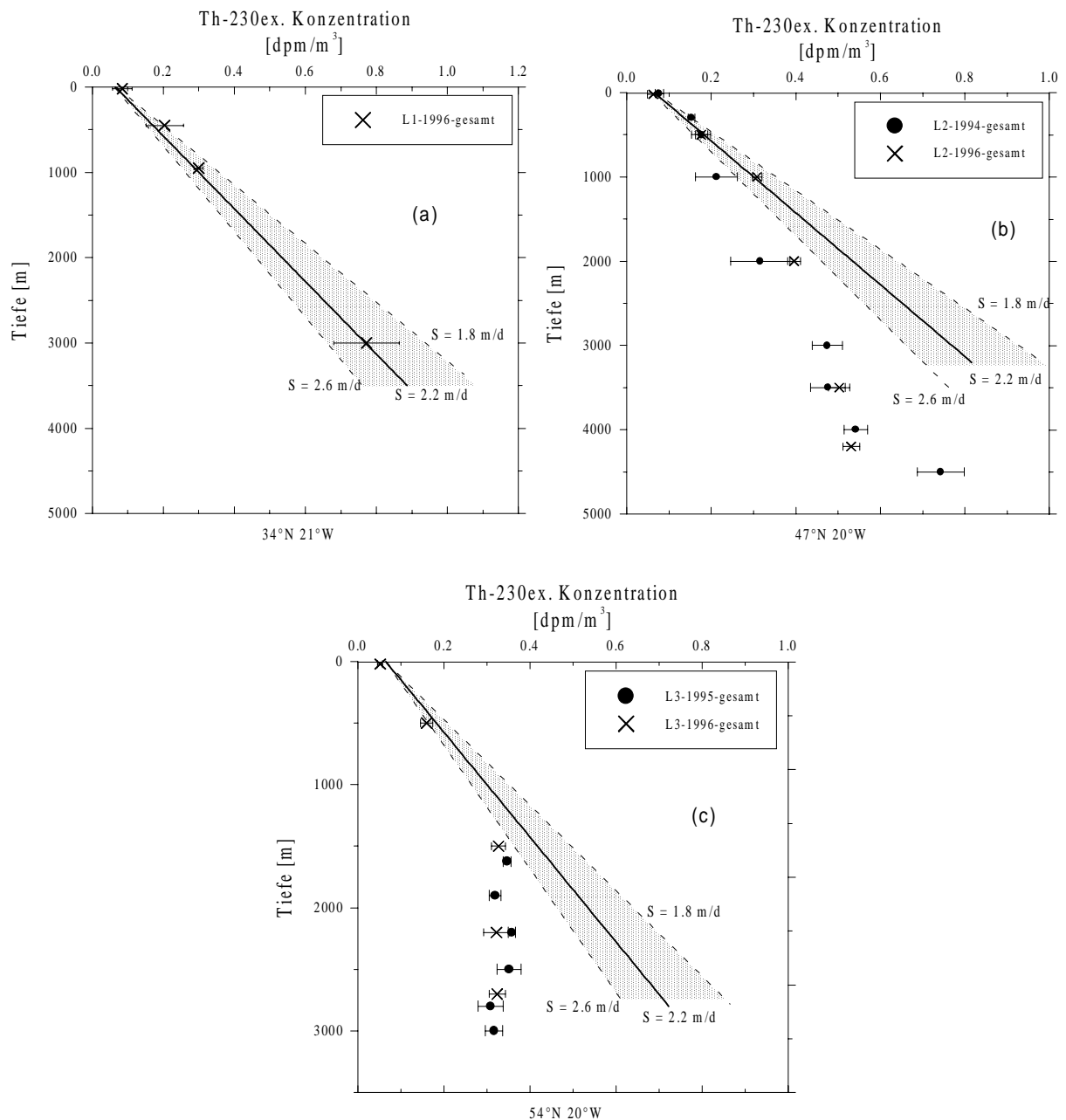


Abbildung 5.8: $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ Modellkonzentrationen (gesamte Fraktion) nach dem 2-Phasen Modell ohne Berücksichtigung von Advektion und Diffusion. Die Adsorptionsrate k_1 wurde zu 0.4 y^{-1} gewählt, das Verhältnis k_1/k_2 zu 6.3. (a) Station L1, (b) Station L2, (c) Station L3.

Die gemessenen $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen im Tiefenwasser der Stationen L2 und L3 weichen jedoch deutlich von den Modellgeraden ab. Dies zeigt, daß eine Erweiterung des einfachen Scavenging-Modells für die tiefe Wassersäule zu erfolgen hat. Die unmittelbare Nähe des Untersuchungsgebietes zu den Tiefenwasserproduktionsgebieten lassen auf den Einfluß von Wassermassenventilation schließen. Man kann dies folgendermaßen verstehen:

Die mittlere Verweilzeit von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ gegenüber Scavenging mit Partikeln ergibt sich aus $\tau_s = I/P$, wobei P die Produktion von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ darstellt und I das $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Inventar der linearen Modellkurve (entspricht dem Inventar von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ an L1). Für eine Wassersäule von 4000 m Tiefe erhält man daraus eine Scavenging-Verweilzeit von etwa 23 Jahren. Die Ventilation von Wassermassen spielt nun dann eine Rolle, wenn deren Zeitskala in derselben Größenordnung liegt. Daß dies insbesondere für den nördlichen Ostatlantik der Fall ist, zeigen zahlreiche

hydrographische Untersuchungen (Schmitz and McCartney, 1993; Bersch, 1995; Swift, 1984). Dies führt schließlich zum sogenannten Scavenging-Mixing-Modell, welches von Rutgers van der Loeff and Berger (1993) zur Modellierung der ^{230}Th -Konzentrationen im Südatlantik erstmals angewandt wurde.

5.2.2 Scavenging-Mixing-Modell

Diese Modell berücksichtigt die Einflüsse verschiedener Wassermassen auf die Konzentration von ^{230}Th in der Wassersäule. Wird beispielsweise das Untersuchungsgebiet von Wassermassen mit hohen ^{230}Th -Konzentrationen ventiliert, dann erwartet man eine entsprechende Erhöhung des ^{230}Th -Inventars, falls die Zeitskala der Ventilation in der Größenordnung der Scavenging-Verweilzeit liegt. Rutgers van der Loeff und Berger (1993) erklären die gemessenen hohen ^{230}Th -Konzentrationen im Weddellmeer (bis zu 1.5 dpm/m^3) durch Upwelling von Tiefenwasser aus dem südlichen Atlantik. Der zusätzliche Input von ^{230}Th hat Konsequenzen für die Gesamtbilanz im Untersuchungsgebiet. Diese Bilanz hängt dabei von der ^{230}Th -Inputkonzentration, von der Ventilationszeit der Wassermassen, sowie von der ^{230}Th -Verweilzeit bezüglich Scavenging ab. Den Einfluß verschiedener Wassermassen im nördlichen Ostatlantik erkennt man an den hydrographischen Parametern Salinität und Temperatur, was im folgenden diskutiert werden soll.

Hydrographische Strukturen an den Stationen L1, L2 und L3

Die Salinität-Temperatur-Profile an den 3 Stationen im Ostatlantik lassen sich grob in 3 Bereiche einteilen (Abb. 5.9a,b,c):

- Deckschicht (von 0 bis etwa 600-1000 m)
- Zwischenlage (von 600-1000 m bis etwa 2300-2500 m)
- Tiefenwasser (unterhalb 2500 m).

Die Deckschicht der beiden nördlichen Stationen wird im wesentlichen durch den nordatlantischen Strom und dessen Ausläufer dominiert. Seinen Ursprung hat er im Golf von Mexico. Als Golfstrom kommt er von dort in den zentralen Nordatlantik. Er zeichnet sich aus durch relativ hohe Temperaturen und hohen Salzgehalt aus. Im Oberflächenwasser der südlichsten Station werden mit über 20°C und 36.8 ‰ die höchsten Temperaturen und Salinitäten erreicht. Mit zunehmender Tiefe nehmen an allen Stationen die Temperatur und Salinität in der Deckschicht mehr oder weniger stark ab. Der Einfluß von Mittelmeerwasser, welches über die Straße von Gibraltar in den Ostatlantik einströmt ist in 800-1000 m Tiefe zu erkennen. Das relativ warme und salzreiche Mittelmeerwasser bewirkt dort einen deutlichen Anstieg von Salinität und Temperatur.

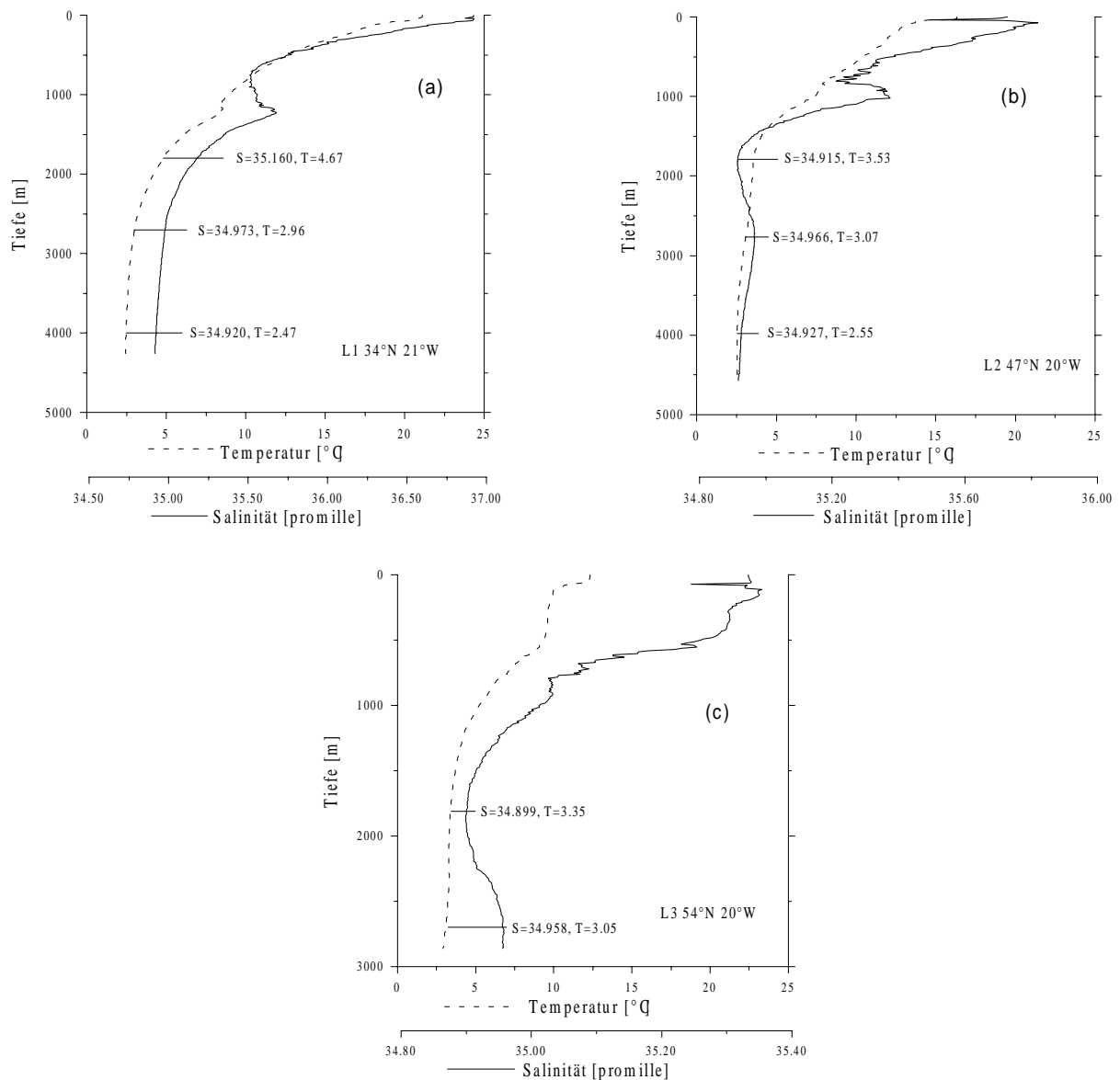


Abbildung 5.9: Salinitäts- und Temperaturprofile an den Stationen L1 (a), L2 (b) und L3 (c). Die Daten wurden von J. Waniek (Universität Kiel) zur Verfügung gestellt.

Die Zwischenschicht an den Stationen L2 und L3 ist geprägt von einer Linse geringer Salinität ($S = 34.899 \text{ ‰}$, $T = 3.35 \text{ °C}$ an L3; $S = 34.915 \text{ ‰}$, $T = 3.07 \text{ °C}$ an L2; Tiefe: 1800 m). Dies wird als Einfluß von relativ salzarmen Labradorseewasser (im folgenden LSW) gedeutet (Salinität zwischen 34.85 und 34.90 ‰). Dieses Wasser entsteht in der Labradorsee und breitet sich von dort zyklonisch im Tiefenbereich zwischen 600 und 2000 m im Nordatlantik aus. In der Zwischenschicht der südlichen Station L1 ist der Einfluß von LSW nicht mehr zu erkennen. An der Station L3 folgt auf die Zwischenschicht mit LSW-Einfluß Bodenwasser mit einer Salinität von 34.96 ‰. Die wieder leicht erhöhte Salinität wird dem Einfluß von Island-Schottland-Überströmwasser (im folgenden ISOW) zugeordnet (Swift, 1984). Dieses entsteht im Bereich der Island-Shetland-Schwellen und ist eine Mischung aus Wassermassen der Norwegensee und des Islandbeckens. An den Schwellen sinkt es von etwa 800 m Tiefe rasch ab bis in 3000 m Tiefe, wobei andere Wassermassen mitgerissen werden und durch Mischung die Zusammensetzung von ISOW beeinflussen. ISOW ist auch noch an der Station L2 zu erkennen, jedoch nicht mehr an der südlichen Station L1.

Bei L2 schließt sich an das ISOW mit dem nordostatlantischen Tiefenwasser (NEADW) die kälteste und dichteste Wassermasse bis zum Boden hin an. Diese Wassermasse bildet auch das Tiefenwasser an der südlichen Station L1. An der Station L3 ist es aufgrund der dort geringen Tiefe von nur etwa 3000 m nicht vorhanden. Das NEADW wird im wesentlichen vom Süden her über die Romanche Passage und den Vema Channel von nordatlantischem Tiefenwasser (NADW) aus dem Westatlantik erneuert (siehe Kapitel 3.1).

Erstellen des Scavenging-Mixing-Modells

Schematisch ist das Modell in Abb. 5.10 skizziert. Die Ventilation von Wassermassen wird dabei wie folgt berücksichtigt:

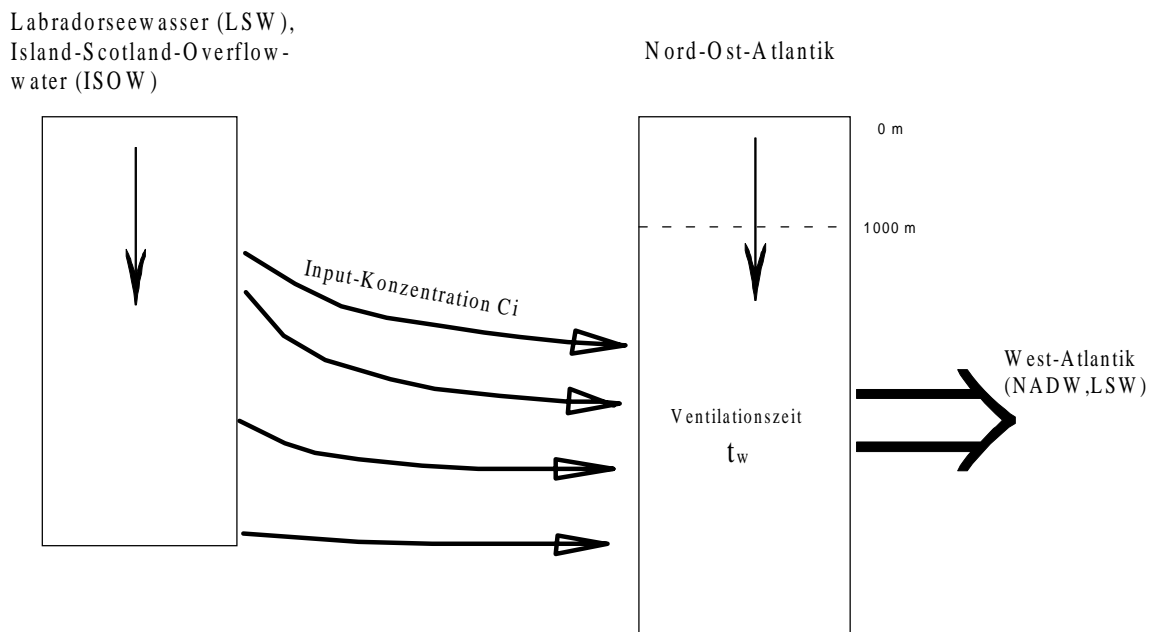


Abbildung 5.10: Schematische Beschreibung des Scavenging-Mixing-Modells nach Rutgers van der Loeff and Berger (1993). Die Wassersäule an den Stationen L2 und L3 wird ab einer Tiefe von etwa 1000 m von Wassermassen aus der Labradorsee, bzw. von ISOW, ventiliert.

Bis zu einer Tiefe von etwa 1000 m kann, wie gezeigt wurde, die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Verteilung an allen Stationen im Ostatlantik durch das einfache Scavenging-Modell erklärt werden. Eine besondere Berücksichtigung von Wassermassenventilation, z.B. der Einfluß von Mittelmeerwasser, muß nicht beachtet werden. Dies bedeutet aber nicht, daß keine Ventilation oder Zirkulation von Wassermassen in den oberen 1000 m stattfindet. Die herrschenden Zirkulationsmuster in den oberen 1000 m beeinflussen selbstverständlich hydrographische Parameter wie Salinität und Temperatur, für die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ spielt dies jedoch offensichtlich keine Rolle.

Für die Station L1 kann auch im Tiefenwasser die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Verteilung über das einfache Scavenging-Modell erklärt werden. Ein zusätzlicher Mischungsterm muß nicht eingeführt werden. Für die Stationen L2 und L3 wird nun in der Wassersäule ab 1000 m Tiefe ein

advektiver Mischungsterm in der Bilanzgleichung für $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ eingeführt, entsprechend dem Einfluß von LSW und ISOW. Die Bilanz für die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentration C_t lautet dann (steady-state):

$$dC_t/dt = P - \lambda \cdot C_t - S_{\text{mean}} \cdot K \cdot dC_t/dz + (C_i - C_t)/\tau_w = 0 \quad . \quad (12)$$

P ist die Produktionsrate von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, λ die Zerfallskonstante, S_{mean} die mittlere Sinkgeschwindigkeit und K das Verhältnis von partikulärer zu gesamter Phase. Der letzte Term in Gleichung 12 entspricht dem Mischungsterm. C_i ist dabei die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration der Input-Wassermasse und τ_w die Ventilationszeit der Wassermasse an der betreffenden Station. Unter der Annahme einer konstanten Input-Konzentration C_i läßt sich die Gleichung integrieren. Als Randbedingung wird festgelegt, daß die Gesamtkonzentration in 1000 m Tiefe $C_t(1000 \text{ m})$ gleich der aus dem einfachen Scavenging-Modell berechneten Konzentration entspricht. Die explizite Lösung ist in Anhang C angegeben.

Die mittlere Sinkgeschwindigkeit wird entsprechend dem einfachen Scavenging-Modell zu $S_{\text{mean}} = 2.2 \text{ m/d}$ festgelegt, das mittlere Verhältnis $K = C_p/C_t$ aus Tabelle 5.1 zu $K = 0.14$ entnommen. Als freie Parameter dienen nun sowohl die Input-Konzentration C_i als auch die Ventilationszeit τ_w .

Die Input-Konzentration C_i kann in diesem Modell als mittlere Ursprungskonzentration einer Mischung aus LSW und ISOW gedeutet werden. Die Ventilationszeit τ_w ist dann die Zeit, mit der die Wassersäule ab 1000 m an L2 oder L3 von diesem Ursprungswasser erneuert wird. Der Output aus dem nördlichen Nord-Ost-Atlantik (d.h. der dicke Pfeil in Abb. 5.10) erfolgt über den Westatlantik, zum einen über rezirkulierendes LSW, zum andern über Tiefenwasser, das die Gibbs Bruchzone bei $53^\circ\text{N } 35^\circ\text{W}$ passiert (siehe Kap. 3.1). Mit dem NADW wird dieses Wasser dann im Westatlantik Richtung Süden weitertransportiert.

Ein vernünftiger Bereich für C_i kann zu $(0.1 - 0.15) \text{ dpm/m}^3$ angegeben werden. Dieser Bereich wird abgeschätzt aus den $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen in den oberen 1000 m der Norwegensee (Station NS), da dieses Wasser das Quellgebiet für ISOW darstellt. Aus der Labradorsee liegen bisher keine Daten über die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentration vor. Da die Labradorsee jedoch ein Produktionsgebiet von Tiefenwasser ist, in dem Oberflächenwasser durch Abkühlen rasch in die Tiefe gebracht wird, wird man auch hier geringe $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationen erwarten. Der Bereich für die Input-Konzentration wird daher erweitert auf $C_i = (0.1 - 0.25) \text{ dpm/m}^3$.

Die Modellkonzentrationen werden jeweils für die maximale und minimale Input-Konzentrationen ($C_1 = 0.1 \text{ dpm/m}^3$ und $C_2 = 0.25 \text{ dpm/m}^3$) für verschiedene Ventilationszeiten τ_w berechnet und mit den gemessenen Konzentrationen verglichen. Daraus ergibt sich schließlich eine Abschätzung der Ventilationszeiten der Wassersäule an den Stationen L2 und L3.

5.2.3 Modellergebnisse des Scavenging-Mixing-Modells

Die Modellergebnisse zeigen, daß man die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in der Wassersäule der Stationen L2 und L3 mit dem Scavenging-Mixing-Modell gut erklären kann (Abb. 5.11a-d). Je nach gewählter Input-Konzentration C_i lassen sich nun unterschiedliche Ventilationszeiten τ_w der Wassermassen angeben, so daß die Modellkurven gut mit den gemessenen Profilen übereinstimmen. Man erhält damit eine Bereichsabschätzung für τ_w :

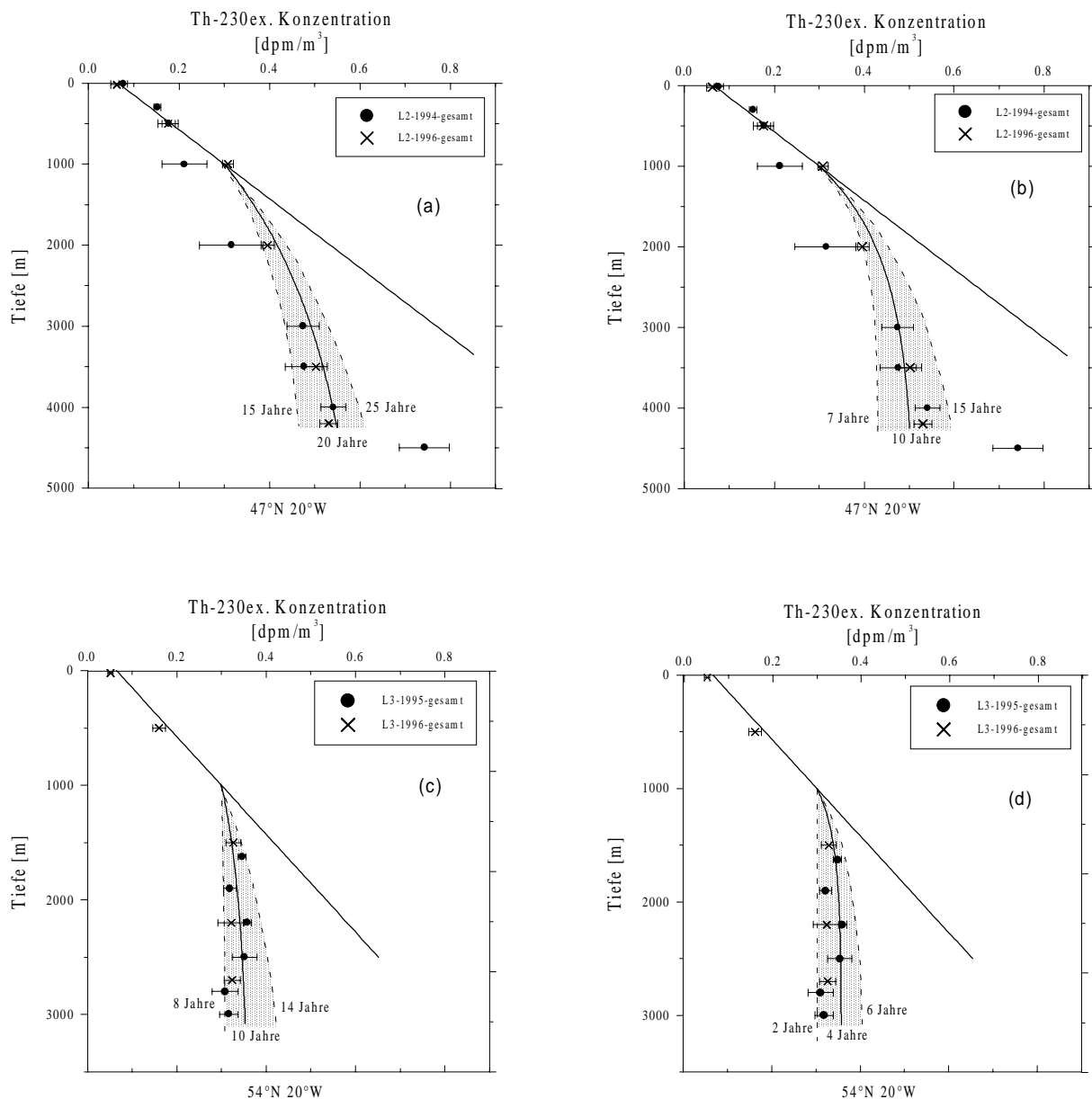


Abbildung 5.11: Ergebnisse des Scavenging-Mixing-Modells für die $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Gesamtkonzentration an den Stationen L2 und L3. Die Gerade stellt den Fall "normalen" Scavengings dar, d.h. ohne Mischungsterm. Mit Mischungsterm ergeben sich die nach unten gekrümmten Kurven. Die entsprechenden Verweilzeiten der Wassermassen τ_w sind angegeben. (a) Station L2, $C_i = 0.1 \text{ dpm/m}^3$, (b) Station L2, $C_i = 0.25 \text{ dpm/m}^3$, (c) Station L3, $C_i = 0.1 \text{ dpm/m}^3$, (d) Station L3, $C_i = 0.25 \text{ dpm/m}^3$.

Für die Station L2: $\tau_w \sim 10 \text{ bis } 20 \text{ Jahre}$ ($C_i = 0.25 \text{ bis } 0.1 \text{ dpm/m}^3$)
Für die Station L3: $\tau_w \sim 3 \text{ bis } 10 \text{ Jahre}$ ($C_i = 0.25 \text{ bis } 0.1 \text{ dpm/m}^3$)

Diese Ventilationszeiten liegen deutlich unter der Verweilzeit von Thorium bezüglich Scavenging (~ 23 Jahre für 4000 m Wassersäule). Entsprechend groß ist der Einfluß der Mischung auf die Verteilung von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in der Wassersäule.

Für gleiche Input-Konzentrationen C_i sind die erhaltenen Ventilationszeiten an der Station L3 kleiner als an der Station L2. Dies ist verständlich, da die Station L3 weiter nördlich liegt und damit mehr von LSW und ISOW beeinflusst ist als die Station L2. Die südliche Station L1, die keinen Einfluß mehr von LSW und ISOW spürt, bleibt in dieser Modellierung ausgeschlossen.

Der $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ -Konzentrationsverlauf kann dort durch das einfache Scavenging-Modell beschrieben werden. Theoretisch entspricht dies dem Fall, daß die Ventilationszeit τ_w wesentlich größer ist als die reine Scavenging-Verweilzeit.

Die relativ hohe Konzentration von $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ im Bodenwasser (4500 m) bei L2 wird dem Einfluß von NEADW, das von Süden kommt, zugeordnet. Entsprechend dem Profil an der Station L1 ist dieses Wasser an $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ angereichert, so daß sich für die Abweichung der gemessenen Konzentration von der Scavenging-Mixing-Kurve eine plausible Erklärung ergibt.

5.2.4 Vergleich der Ventilationszeiten mit anderen Daten

Bisher gibt es nur wenige Untersuchungen im nördlichen Ostatlantik, die quantitative Aussagen über Ventilationsraten von Wassermassen machen können. Die meisten hydrographischen Arbeiten ergeben eher ein qualitatives Bild der verschiedenen auftretenden Wassermassen (Swift, 1984; Reid, 1978; Bersch, 1995; Schmitz and McCartney, 1993). In einer umfangreichen Studie über Tritium-Helium im Nordatlantik wurden sogenannte Laufzeiten der wichtigsten Wassermassen bestimmt. Die Größenordnungen dieser Laufzeiten, die im gewissen Sinne als Ventilationszeiten interpretiert werden können, liegen im Bereich von weniger als 10 Jahren (Hoffarth, 1994). Die Untersuchungen beschränken sich hierbei auf ein Gebiet nördlich 50°N . Diese Größenordnung fällt in den Bereich der von mir bestimmten Ventilationsraten an der Station L3 ($54^\circ\text{N } 20^\circ\text{W}$). Jüngste Arbeiten über den Einfluß von LSW im nördlichen Ostatlantik mit Hilfe von Fluor-Kohlenwasserstoffen (FCKW) zeigen, daß die Mischungszeit des LSW mit dem nördlichen Ostatlantik (nördlich 52°N) weniger als 6-8 Jahren beträgt (Sy et al., 1997; M. Rhein, pers. Mitteilung). Dies bestätigt ebenfalls den für die Station L3 angegebenen Bereich der Ventilationszeit von 3-10 Jahren. Für L2 werden Ventilationszeiten des NEADW > 50 Jahre angenommen (Doney und Bullister, 1992). Daher stehen die bei L2 aufgrund des Scavenging-Mixing-Modells abgeleiteten Ventilationszeiten im Widerspruch zu den bisher publizierten Daten. Erhöhtes Scavenging und/oder Boundary Scavenging-Effekte könnten auch für die beobachtete ^{230}Th -Verteilung bei L2 verantwortlich sein.

5.3 Fangeffizienz der Sinkstofffallen

Ein wesentliches Ziel der "JOINT GLOBAL OCEAN FLUX STUDY (JGOFS)" ist "to determine and understand on a global scale the processes controlling the time-varying fluxes of carbon and associated elements in the ocean" (SCOR, 1990). Um dieses Ziel zu erreichen, sind Messungen des Partikelflusses ein wesentlicher Bestandteil in JGOFS. Sie werden überwiegend mit Sinkstofffallen durchgeführt, die eine zeitlich aufgelöste Probenahme sowie eine weitere Analyse der Zusammensetzung des Materials ermöglichen.

Für Partikelflußmessungen mit Hilfe von Sinkstofffallen gibt es keine absoluten Standards, da der Partikelfluß im Ozean das Ergebnis komplexer u.a. biologischer Prozesse ist. Daher geht der überwiegende Teil aller Untersuchungen davon aus, daß die Fangeffizienz der Sinkstofffallen die Partikelflußmessungen nicht wesentlich beeinflusst. Verschiedene Feld- und Laborstudien haben aber gezeigt, daß z. B. hydrodynamische Effekte (Strömungen, Neigung der Fallen) die Fangeffizienz der Fallen wesentlich beeinträchtigen können (Gust et al. 1992; Gust et al., 1994; Baker et al., 1988; Gardener, 1996). Als indirektes Maß für die Güte von Partikelflußmessungen mit Hilfe von Sinkstofffallen werden in der Literatur häufig Strömungsgeschwindigkeiten angegeben. Bei Geschwindigkeiten < 12 cm/sec wird im allgemeinen angenommen, daß die Fallen verlässliche Ergebnisse liefern.

Ein wesentliches Ziel des Projektes war die Ableitung von Fangeffizienzen für die einzelnen, im Rahmen des Deutschen JGOFS Projektes im Atlantik verankerten Sinkstofffallen. Die Ergebnisse zu diesem Themenkomplex sind in Scholten et al. (im Druck, siehe Anlage) veröffentlicht und es sollen hier nur die wesentlichen Punkte dieser Publikation wiedergegeben werden.

Die Berechnung der Fangeffizienz der Sinkstofffallen beruht auf einer Massenbilanz von ^{230}Th . Hierbei werden der Produktionsrate von ^{230}Th in der Wassersäule diejenigen Prozesse gegenübergestellt, die ^{230}Th aus der Wassersäule entfernen, d. h. dem partikulären vertikalen und dem lateralen Abtransport. Die Fangeffizienz (E) ergibt sich aus:

$$E = F_a/V = F_a/(F_p-H) \quad (13)$$

wobei F_a = der durchschnittliche in der Sinkstofffalle gemessene ^{230}Th Fluß ist, V = vertikaler Fluß von ^{230}Th , F_p = erwarteter vertikaler Fluß von ^{230}Th aufgrund der Produktionsrate von ^{230}Th in der Wassersäule; H = horizontaler ^{230}Th Fluß.

Während sich der vertikale Fluß V in den Sinkstofffallen bestimmen läßt, ist ein Problem bei der ^{230}Th Kalibrierung von Sinkstofffallen die Quantifizierung des lateralen Transports in der Wassersäule.

Lateraler Transport von ^{230}Th in der Wassersäule

Wie bereits oben eingehend diskutiert kann lateraler Transport von ^{230}Th in der Wassersäule aufgrund der Advektion verschiedener Wassermassen und durch Boundary Scavenging den vertikalen ^{230}Th -Fluß signifikant beeinflussen. Um diesen Einfluß zu quantifizieren wurde ein Box-Model angewendet, das die Entfernung von ^{230}Th aus der Wassersäule als eine Massenbilanz zwischen der ^{230}Th Produktionsrate, dem horizontalen, dem vertikalen und dem advektiven ^{230}Th Fluß betrachtet (Walter et al., in press):

$$P_{\text{Th}} = V_{\text{Th}} + H_{\text{Th}} + Ad_{\text{Th}} \quad (14)$$

wobei P_{Th} = ^{230}Th Produktionsrate ($\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$), V_{Th} = vertikaler partikulärer Fluß von ^{230}Th ($\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$), H_{Th} = der horizontale Fluß (diffusiver) von ^{230}Th aufgrund Boundary Scavenging ($\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$), und Ad_{Th} der advectierte ^{230}Th Fluß ($Ad_{\text{Th}} = v_{\text{ad}} * (c - c_i)$, mit v_{ad} = Advektionsrate, c = ^{230}Th Konzentration (dpm/m^3), c_i = ^{230}Th Konzentration in der advectierten Wassermasse (dpm/m^3)).

Die Gleichung 14 enthält zwei Terme, die den lateralen Transport von ^{230}Th in der Wassersäule beschreiben. Um beide unabhängig voneinander zu quantifizieren, müßten erheblich mehr ^{230}Th -Wassersäulendaten aus dem Nordatlantik vorliegen zusammen mit Abschätzungen der Wassermassenventilationsraten (durch z. B. Freone).

Nimmt man keine nennenswerte Wassermassenadvektion an, so kann man den horizontalen Fluß mit Hilfe einer kombinierten Massenbilanz für ^{230}Th und ^{231}Pa quantifizieren (Anderson et al., 1983):

$$P_{\text{Pa}} = H_{\text{Pa}} + V_{\text{Pa}} \quad (15)$$

$$P_{\text{Th}} = H_{\text{Th}} + V_{\text{Th}} \quad (16)$$

wobei P_{Pa} = Produktionsrate für ^{231}Pa , H_{Pa} = horizontaler Fluß von ^{231}Pa , V_{Pa} = vertikaler Fluß von ^{231}Pa .

Nimmt man an, daß der horizontale Fluß von ^{230}Th und ^{231}Pa in der Wassersäule diffusiv entlang von Konzentrationsgradienten ist (Eddy Diffusion), und diese Gradienten Konzentrationsbereiche zwischen nahe Null im Bereich der Kontinentalränder und den Konzentrationen an den untersuchten Lokationen umfassen, so entspricht das Verhältnis der horizontalen Flüsse von ^{230}Th und ^{231}Pa (R_h) dem Verhältnis der Konzentrationen von ^{230}Th und ^{231}Pa in der Wassersäule.

$$R_h = H_{\text{Th}}/H_{\text{Pa}} \quad (17)$$

Das Verhältnis der vertikalen Flüsse der Radionuklide R_v

$$R_v = V_{\text{Th}}/V_{\text{Pa}} \quad (18)$$

ist gleich dem $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ Verhältnis, das in den untersuchten Sinkstofffallen bestimmt wurde.

Bacon et al. (1985) kombinierten Gleichungen (15) bis (19) und konnten so in der Sargasso See einen horizontalen ^{230}Th Fluß von ca. 30% der ^{230}Th Produktionsrate feststellen. Für den gesamten Nordatlantik wurde ein lateraler ^{230}Th Fluß in den Südatlantik von ca. 15% vermutet (Yu et al., 1996).

Dieses oben beschriebene "Anderson Model" war ursprünglich für eine Radionuklidmassenbilanz im Pazifik konzipiert, in dem die Wassermassenverweilzeiten länger sind als die Verweilzeiten der Radionuklide (τ , $\tau_{\text{Pa}} = 80\text{y} - 250\text{y}$, $\tau_{\text{Th}} = 5\text{y} - 40\text{y}$). In den untersuchten Gebieten des Nordatlantiks sind die Wassermassenverweilzeiten < 200 Jahre (Stuiver et al., 1984). Daher kann hier die Advektion von Wassermassen die ^{231}Pa -Massenbilanz (Yu et al., 1996) beeinflussen, und für Wassermassenverweilzeiten < 50 Jahre, wie sie in Kapitel 5.2.2 beschreiben wurden, auch die für ^{230}Th (Vogler et al., 1998). Wendet man das "Anderson Model" in dem Fall an, in dem die Wassermassenverweilzeit zwischen 50 und 200 Jahren liegt, so wird die Advektion nur die ^{231}Pa -Verteilung beeinflussen. Die Ergebnisse des Modells werden daher den horizontalen Fluß von ^{230}Th überschätzen. Dieser Effekt ist besonders in großen Wassertiefen mit seinen hohen ^{230}Th -Konzentrationen von Bedeutung. In dem Fall, daß die untersuchten Lokationen mit Wassermassen ventiliert werden, die keine ^{231}Pa und ^{230}Th Konzentrationen ($C_i = 0$) oder die gleiche ^{230}Th -und ^{231}Pa -Konzentrationen wie an den untersuchten Lokationen haben ($C_i \sim C$), wird das Ergebnis des "Anderson Model" vergleichbar mit dem aus der Gleichung (13) erhaltenen sein, d. h. das "Anderson Model" wird einen hohen diffusiven horizontalen Fluß berechnen.

An den Lokationen L2 ($>1000\text{m}$) und L3 ($>1000\text{m}$) sind die ^{230}Th Konzentrationen der advektierten Wassermassen anders als die an Lokationen gemessenen (Vogler et al., 1998), und daher kann an hier das "Anderson Model" nicht verwendet werden.

Vergleichbare ^{230}Th Konzentrations-Tiefenprofile wurden an den Lokationen L1, LA PALMA und ESTOC beobachtet (Abbildung 5.1.1). Die letzten beiden liegen ungefähr 600 km vom Westafrikanischen Kontinentalrand entfernt, wo Auftrieb und hohe Bioproduktivität während der Sommermonate beobachtet wurden (Van Camp et al., 1991). Im Falle eines signifikanten Boundary Scavenging Effektes in diesen Bereichen des Atlantischen Ozeans würde man geringere Konzentrationen an den Kontinentalrand-nahen Stationen erwarten (Anderson et al., 1990). Wahrscheinlich sind die Unterschiede im Partikelfluß zwischen den Lokationen L1, LA PALMA und ESTOC zu klein, um eine unterschiedliche ^{230}Th -Abreicherung in der Wassersäule hervorzurufen.

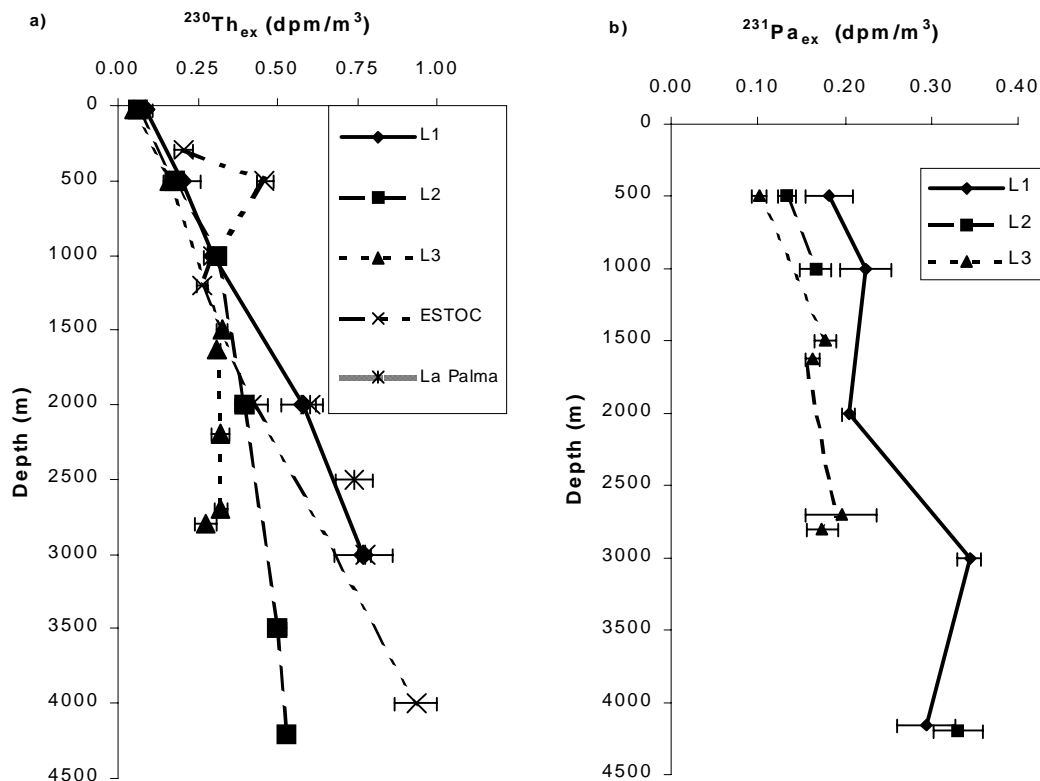


Abbildung 5.1.1: ^{230}Th und ^{231}Pa -Verteilung an den untersuchten Lokationen; die ^{230}Th -Verteilung ist relativ ähnlich in der oberen (<1000m) Wassersäule. In Wassertiefen >1000m zeigen sich an den Lokationen L2 und L3 geringere ^{230}Th -Konzentrationen.

Die vergleichbaren ^{230}Th -Konzentrations-Tiefenbeziehungen an L1, ESTOC, LA PALMA und in der oberen Wassersäule ($\leq 1000\text{m}$) an L1, L2 und L3 lassen geringe horizontale Konzentrationsgradienten zwischen den untersuchten Stationen vermuten. Daher dürfte lateraler Transport keinen wesentlichen Einfluß auf das ^{230}Th Budget haben. In solch einer Situation entspricht der vertikale ^{230}Th Fluß (V , Gleichung 13) der ^{230}Th -Produktionsrate F_p (Constant Removal Model). Dies trifft nicht für die Lokationen L2 und L3 ($\geq 1000\text{m}$) zu, wo Vogler et al. (1998) rasche Tiefenventilation als eine mögliche Erklärung für niedrige ^{230}Th Konzentrationen annahm. In diesem Fall wurde der vertikale ^{230}Th Fluß durch die durchschnittliche Entfernungsrates (T) ($V = T * (C - C_0)$; $C_0 = ^{230}\text{Th}$ Konzentration in Wassertiefe = 0 m) abgeleitet.

^{230}Th Fangeffizienz

Im Rahmen diese Projektes wurde die ^{230}Th Fangeffizienz unter der Anwendung der Gleichung (13) für diejenigen Sinkstofffallen kalkuliert, deren Expositonszeit > 200 Tage betrug. Die Fangeffizienz wurde mit Hilfe zweier Modelle berechnet: i) mit dem "Anderson Model", welches Boundary Scavenging berücksichtigt und ii) mit dem "Constant Removal Model".

Beide Modelle berechnen ähnliche Fangeffizienzen für die Sinkstofffallen, die in Wassertiefen $\leq 1000\text{m}$ verankert wurden (Tab. 5.2). In größeren Wassertiefen wichen die Modellergebnisse stärker voneinander ab, was auf die unterschiedliche Berücksichtigung des lateralen ^{230}Th -

Transportes zurückzuführen ist. Für die Sinkstofffallen in 1000m bei ESTOC und L2 sowie für die L2 (500m) Falle wurden geringe Effizienzen berechnet ($< 21\%$). Die OMEX-2 (600m) und OMEX-3 (580m) Fallen hatten ^{230}Th Fangeffizienzen zwischen 35% - 41% , während die Effizienzen für die tiefen Fallen bei L1, L2 und L3 zwischen 46% und 132% lagen (Abbildung 5.12). Die Effizienz für die tiefe Falle bei L3 (2880 m, 132%) deutet Überfängigkeit von ^{230}Th an, wahrscheinlich durch lateralen Sedimenttransport verursacht. Dies Falle wurde ca. 150 m über dem Boden verankert und bodennaher lateraler Sedimenttransport wurde in dieser Gegend beobachtet (Van Weering und De Rijk, 1986).

Für die OMEX und ESTOC Fallen sind die berechneten ^{230}Th Fangeffizienzen unsicher, da keine $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ Verhältnisse in der Wassersäule bestimmt wurden. Diese Lokationen liegen nahe des Kontinentalrandes. Es ist zumindest von OMEX bekannt, daß physikalische Prozesse und die lokale Topographie den Partikelfluß durch die Wassersäule in zeitlich variabler Form beeinflussen (Antia et al., in press). Daher ist unklar, inwieweit der in den Sinkstofffallen gemessene ^{230}Th Fluß repräsentativ für den durchschnittlichen ^{230}Th Fluß ist. Die geringe ^{230}Th Fangeffizienz für die flachen OMEX Fallen (OMEX-3 580m, OMEX-2 680m) wird aber durch ^{210}Pb -Flußmessungen bestätigt, die zeigten, daß der ^{210}Pb Fluß in die Fallen viel geringer als der ^{210}Pb -Fluß war, den man aufgrund der atmosphärischen ^{210}Pb -Deposition und der ^{210}Pb -Wassersäulenverteilung erwarten würde (Antia et al., eingereicht).

^{230}Th Fangeffizienzen wurden vor kurzem für Sinkstofffallen der NABE Studie berechnet, die an vergleichbaren Lokationen wie L1 und L2 verankert wurden (Yu et al., eingereicht; Tab. 5.2). Sie leiteten generell höhere Effizienzen für ihre Fallen ab, als die hier kalkultierten. Dies ist zum Teil auf höhere Fa/Fp-Verhältnisse der NABE-Fallen zurückzuführen. Ein Grund hierfür kann das unterschiedliche Design der Kiel und NABE (Paraflex Mark 7) Fallen sein. Während die Apertur beider Fallen gleich ist (0.5 m^2), ist die Trichterneigung der Kieler Falle mit 34° anders als die der Paraflex Fallen mit 42° . Die Auffangbehälter der NABE Fallen waren mit in-situ Meerwasser gefüllt, während die Kieler Fallen bei L2 ($\geq 1000\text{m}$) mit einer 38% Salzlösung gefüllt waren. Diese unterschiedlichen Fallenkonstruktionen bzw. Lösungen in den Behältern sollten allerdings keinen Einfluß auf Isotopenverhältnisse haben. Es wurden aber bis zu einem Faktor 2 unterschiedliche $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ Verhältnisse gefunden. (z. B. zwischen L2 3500m und NABE 48 3734m).

Die NABE 34 Falle in 4478 m Wassertiefe zeigt Anzeichen für eine Überfängigkeit, wahrscheinlich hervorgerufen durch bodennahe Sedimentresuspension. Daher kann die Effizienz von ca. 121% nicht direkt mit unseren Ergebnissen der L1 Falle in 4000m (Effizienz von ca. 79%) verglichen werden. Zieht man das "Constant Removal Model" zur Berechnung der ^{230}Th Fangeffizienz der Falle NABE 48 (3734 m) heran, so ist auch hier eine Überfängigkeit von ca. 135% zu verzeichnen. Auch wenn die absoluten Daten der Fangeffizienzen zwischen Yu et al. (eingereicht) und unserer Studie unterschiedlich sind, so stimmen sie hinsichtlich der geringen Effizienzen für die Fallen in 1000m überein (L2: 19% - 21% ; NABE: 39% - 46%).

Die Ursachen für Fehler in der Fangeffizienz von Sinkstofffallen werden allgemein auf hydrodynamische Effekte zurückgeführt. Verschiedene Autoren (z. B. Newton et al., 1994; Jickells et al., 1996) nahmen an, daß bei Strömungsgeschwindigkeiten $\leq 12 \text{ cm/sec}$ die Fängigkeit der Fallen nicht beeinflußt wird. Gardner et al. (1997) verankerten mehrere zylindrische Fallen unter verschiedenen horizontalen Strömungsbedingungen und fanden kein

Trap	Depth m	Days	Particle flux mean mg m ⁻² .d	²³⁰ Th _{ex} flux mean dpm m ⁻² .d		Fa/Fp +/-		²³⁰ Th _{ex} / ²³¹ Pa _{ex} Trap +/-		Water column +/-		²³⁰ Th Trapping Efficiency Anderson Model % +/-				Constant Removal % +/-	Particle flux corrected mg m ⁻² .d
L1 93-94	2000	710	40.8	6.56E-02	2.28E-03	0.46	0.016	31	3.6	2.83	0.26	57	2.5	46	1.6	78.8	
	4075	728	43.2	1.80E-01	4.73E-03	0.62	0.016	24	2.3	3.41	0.24	79	1.9	62	1.6	61.3	
L2 92-94	500	691	23.6	4.94E-03	1.12E-04	0.14	0.003	[32] [9.7] a)		1.32	0.10	15	1.8	14	0.3	161.3	
	1000	886	34.0	1.32E-02	1.18E-03	0.19	0.017	32	9.7	1.85	0.10	21	3.0	19	1.7	170.2	
	2000	826	64.9	5.02E-02	4.46E-03	0.36	0.032	30	5.6					54	5.1	120.5	
L3 92-93	3500	954	51.7	8.17E-02	4.01E-03	0.33	0.016	21	4.3					64	5.0	80.6	
	2200	505	52.7	6.86E-02	2.51E-03	0.44	0.016	17	1.0					77	12.0	68.4	
	2880	336	59.6	1.17E-01	3.75E-03	0.57	0.018	15	1.0					132	20.3	45.3	
OMEX-2	600	363	53.2	1.65E-02	1.03E-03	0.39	0.024	[17] [2.8] b)		[1.32] [0.10] c)		41	4.3	39	2.4	133.0	
	1040	363	76.9	6.63E-02	5.54E-03	0.90	0.075	17	2.8	[1.85] [0.10] c)		97	6.1	90	7.5	81.9	
OMEX-3	580	315	33.6	1.43E-02	5.72E-04	0.35	0.010	[15] [1.3] d)		[1.32] [0.10] c)		36	2.9	35	1.0	94.3	
	1440	432	114.0	1.15E-01	6.46E-03	1.13	0.060	15	1.3	[1.85] [0.10] c)		120	4.8	113	6.0	98.0	
	3220	432	113.0	2.91E-01	1.61E-02	1.28	0.070	19	1.7	[2.24] [0.28] e)		143	3.8	128	7.0	73.4	
OMEX-4	4000	370	109.7	1.98E-01	1.08E-02	0.70	0.070	[19] [1.7] f)		[3.41] [0.24] e)		85	2.6	70	7.0	141.5	
ESTOC	1021	495	16.8	6.84E-03	3.84E-04	0.09	0.070	[24] [2.3] g)		[1.34] [0.19] e)		10	5.6	9	7.0	170.3	
	3075	495	49.5	4.32E-02	1.32E-03	0.20	0.070	24	2.3	[2.24] [0.28] e)		23	3.4	20	7.0	231.3	
NABE 34	1159	302	53.1	4.93E-02	1.51E-03	0.60	0.018	32		1.5-2.5		69-80	(66) h)	60	1.8	81.9	
	1981	358	61.3	1.10E-01	4.04E-03	0.79	0.029	27		1.5-2.5		85-98	(96) h)	79	2.9	70.0	
	4478	330	58.0	2.87E-01	7.83E-03	0.91	0.025	37		1.5-2.5		100-115	(121) h)	91	2.5	54.8	
NABE 48	1110	358	56.6	2.95E-02	1.13E-03	0.38	0.014	19		1.5-2.5		39-46	(41) i)	38	1.4	144.1	
	3734	358	71.7	1.72E-01	4.30E-03	0.65	0.016	40		1.5-2.5		73-83		135	3.4	53.1	
BOFS	3100	520	62.0	1.02E-01	7.00E-02	0.46	0.315							46	31.5	135.3	
	4465	520	74.0	4.00E-01	1.60E-02	1.27	0.051							127	5.1	58.3	

a) data extrapolated from the L2 1000m trap; b) data extrapolated from the OMEX-2 1040m trap; c) water column data extrapolated from L2; d) data extrapolated from the OMEX-3 1440m trap; e) water column data extrapolated from L1; f) data extrapolated from OMEX-3 3220m trap; g) data extrapolated from the ESTOC 3075m trap

h) in brackets efficiencies calculated using water column data from L1; i) in brackets efficiencies calculated using water column data from L2

Tabelle 5.2: Daten der Bestimmung des ²³⁰Th-Fangeffizienz; für die Korrektur des Partikelflusses wurde das Mittel aus Anderson und Constant removal Model verwendet; NABE Daten von Yu et al. (eingereicht); BOFS Daten von Colley et al., (1995)

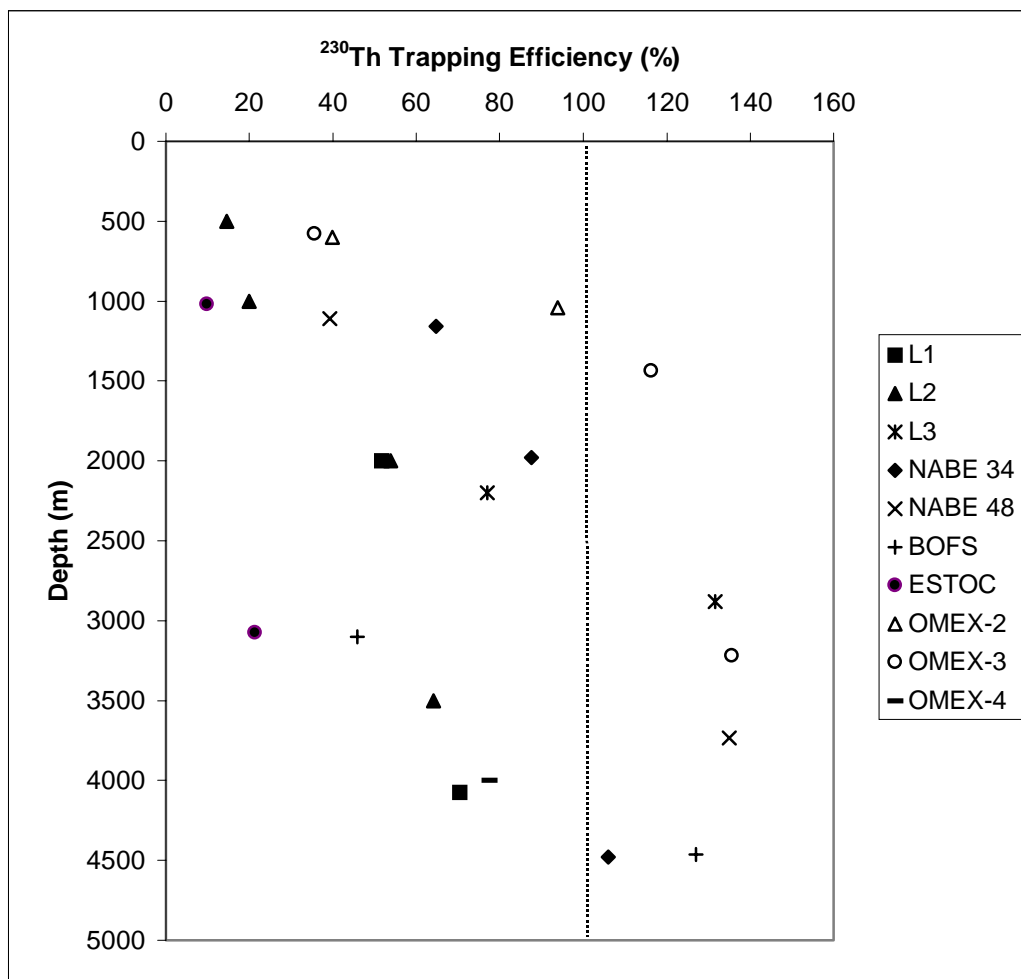


Abbildung 5.12: Durchschnittliche ^{230}Th -Fangeffizienz (Mittelwert aus Anderson und Constant Removal Modell) der untersuchten Sinkstofffallen

Beziehung zwischen Strömungsgeschwindigkeiten und Partikelfluß. Im Rahmen des Deutschen JGOFS wurden Strömungsmessungen an den Lokationen L1, L2, L3, OMEX und ESTOC durchgeführt. Während für die L2 (500m) Falle eine Beziehung zwischen geringer ^{230}Th Fangeffizienz und hoher Strömungsgeschwindigkeit hergestellt werden kann, ist eine solche Beziehung für die anderen Fallen mit geringer Effizienz nicht offensichtlich (Tab. 5.3).

Zum Beispiel ist die ^{230}Th Fangeffizienz der Falle L2 (1000m) nur wenig besser als die der Falle L2 (500m), aber in 1000m Wassertiefe ist die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit (6 cm/sec) weit geringer als in 500m (20 cm/sec). Bei L2 in großen Wassertiefen ($\geq 1000\text{m}$) ist die Strömungsgeschwindigkeit ≤ 6 cm/sec, aber die ^{230}Th Fangeffizienz der Fallen in 2000m und 3500m Wassertiefe ist um Faktor 2 besser als die der 1000m Falle (Tab. 5.3).

Im engeren Sinne gelten die berechneten Fangeffizienzen nur für die Fangeffizienz der Fallen in Bezug auf ^{230}Th . Ist der gemessene ^{230}Th -Fluß vergleichbar mit dem zu erwartenden ^{230}Th -Fluß, kann man davon ausgehen, daß die durch die Fängigkeit der Fall bedingten Fehler gering sind. In dem Fall einer signifikant ^{230}Th Über- oder Unterfängigkeit ist eine Korrektur des

Lokation	Tiefe (m)	Strömungs- geschwindigkeit		²³⁰ Th Fangeffizienz (%)
		Mittelwert t (cm/sec)	max (cm/sec)	
L1	1000	5	10	-
	2000	n. m.		52
	3000	3	7	-
	4000	n. m.		71
	5000	4	15	-
L2	500	20	45	15
	1000	6	17	20
	2000	6	21	54
	3500	5	21	64
L3	2200	7	25	77
	2500	7	25	132
OMEX-2	600	9.8	22.9	40
	1000	8.1	18.7	94
OMEX-3	580	8.5	23	36
	1440	6.3	14.6	116
	3220	4.7	10	136
OMEX-4	4000m	4.4	-	78
ESTOC	1000	-	< 18	10
	3075	n.m.		21

Tabelle 5.3: Strömungsgeschwindigkeiten an den untersuchten Lokationen; Daten von L1, L2 und L3 wurden vom Institut für Meereskunde, Kiel, zur Verfügung gestellt; OMEX Daten von Antia et al., (in press); ESTOC Daten von Neuer et al., (1997).

Partikelflusses nur möglich unter der Annahme, daß ²³⁰Th ein Tracer für das gesamte Partikelspektrum ist (Bacon, 1996). In dieser Arbeit wurde keine Beziehung zwischen der ²³⁰Th Aktivität und der Zusammensetzung der sinkenden Partikel gefunden (siehe Abbildung 5.2). Daher scheint eine Korrektur des Partikelflusses auf die ²³⁰Th Fangeffizienz möglich. Eine vergleichbare Korrektur wird in paläozeanographischen Untersuchungen häufig angewendet, um Sedimentakkumulationsraten auf lateralen Sedimenttransport (Fokussierung, Erosion) zu korrigieren (Francois et al., 1990, Scholten et al. 1994).

In Abbildung 5.13 ist der durchschnittliche Partikelfluß der untersuchten Fallen zusammen mit den NABE und BOFS Daten dargestellt. Ein konstanter Partikelfluß bzw. eine Zunahme des Partikelflusses mit zunehmender Tiefe kann an den meisten Stationen beobachtet werden. Wird der Partikelfluß auf die ²³⁰Th Fangeffizienz jeder einzelnen Falle korrigiert (Mittelwert aus Anderson and Constant Removal Modellen), so zeigt sich eine Abnahme des Partikelflusses mit zunehmender Wassertiefe. Dies läßt vermuten, daß der anscheinend mit der Tiefe konstante Partikelfluß auf die Fängigkeit der Sinkstofffallen zurückzuführen ist.

Jickells et al. (1996) verglichen Sedimentfallendaten von NABE (NABE 48, 3750m und NABE 34, 4500m) mit Daten aus dem äquatorialen Atlantik. Sie beobachteten eine Abnahme (Faktor 2-3) des Partikelflusses und des Flusses biogener Komponenten von Norden nach

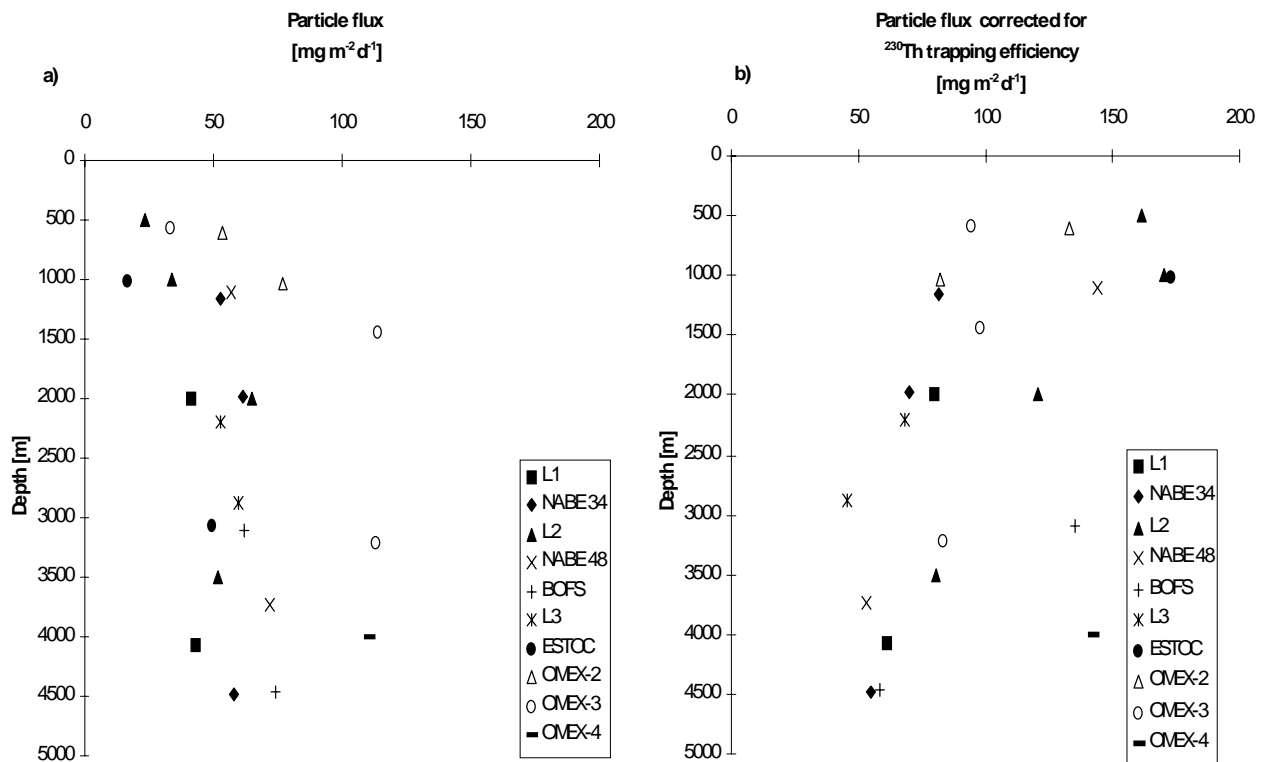


Abbildung 5.13: a) Partikelfluß an den untersuchten Lokationen; b) Partikelfluß an den untersuchten Lokationen korrigiert auf die ²³⁰Th-Fangeffizienz.; für die meisten untersuchten Stationen führt die Korrektur zu einer Abnahme des Partikelflusses mit zunehmender Wassertiefe; der korrigierte Partikelfluß für ESTOC (3075) Falle von 231,3 mg/m² d ist nicht dargestellt.

Süden. Die NABE Fallen zeigten eine gewissen Überfängigkeit an (Tab. 5.2), und daher könnte der beobachtete Trend auf die Fangeffizienz der Fallen zurückgeführt werden.

In unserer Studie konnte kein Unterschied in den Partikelflüssen in Abhängigkeit von der geographischen Breite festgestellt werden. So war z. B. der Umfang des Partikelflusses in 2000m Wassertiefe an den Lokationen L1 und L3 in etwa gleich groß, während er bei L2 größer war.

In zwei weiteren Fällen zeigten regionale Vergleiche von Partikelflüssen Unterschiede auf, je nachdem ob man die Fangeffizienzkorrektur berücksichtigt oder nicht. So fanden Neuer et al. (1997) um Faktor 2-3 geringere Partikelflüsse in der ESTOC (1000m) Falle, als die bei NABE 34 und NABE 48 gemessenen und Antia et al. (in press) vermuteten um Faktor 2-3 höheren Partikelfluß bei OMEX im Vergleich zu L2. Vergleicht man aber die ²³⁰Th korrigierten Partikelflüsse der in geringen Wassertiefen verankerten Fallen (≤ 1000 m) miteinander, ergibt sich ein anderes Bild; so liegt der Partikelfluß bei ESTOC (1000m Falle) um Faktor 2 höher als bei NABE 34 (1000m); der Partikelfluß bei OMEX ist in etwa gleich groß wie bei OMEX-2 und kleiner (OMEX-3) als bei L2 (Abbildung 5.13).

Unsere Untersuchungen zeigen, daß ein regionaler Vergleich der Partikelflüsse im Nordatlantik erheblich von der Berücksichtigung der Fangeffizienz der Sinkstofffallen abhängt. Dies ist auch bei der Abschätzung des Kohlenstoffexportes im östlichen Nordatlantik zu berücksichtigen

6. Literaturverzeichnis

- Allredge A.L., and Jackson, G.A. 1995. Aggregation in marine systems. *Deep-Sea Res.* 42: 1-7.
- Anderson R.F., M.P. Bacon, and P.G. Brewer. 1983a. Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 62: 7-23.
- Anderson R.F., M.P. Bacon, and P.G. Brewer. 1983b. Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa at ocean margins. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 66: 73-90.
- Andersson S., G. J. Wasserburg, J. H. Chen, D. A. Papanastassiou, and J. Ingri. 1995. ^{238}U - ^{234}U and ^{232}Th - ^{230}Th in the Baltic Sea and in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 130: 217-234.
- Anderson, R. F., Lao, Y., Broecker, W. S., Trumore, S. E., Hofmann, H. J., Wolfli, W., 1990. Boundary scavenging in the Pacific Ocean: a comparison of ^{10}Be and ^{231}Pa . *Earth and Planetary Science Letters* 96, 287-304.
- Antia, A., von Bodungen, B., Peinert, R. Particle flux across the mid-European Continental Margin. *Deep-Sea Research*, in press.
- Antia, A., J. Maaßen, P. Hermann, M. Voß, J. C. Scholten, S. Groom, and P. Miller. Spatial and qualitative patterns of particle flux at the European Continental Margin: the Omex I Project. *Deep-Sea Research II*, submitted.
- Bacon, M. P., 1988. Tracers for chemical scavenging in the ocean: boundary scavenging effects and large-scale chemical fractionation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 320, 187-200.
- Bacon, M. P., 1996. Evaluation of sediment traps with naturally occurring radionuclides. In: Ittekkot, V., Schäfer, P., Honjo, S., Degens, P.J. (Eds.), *Particle flux in the ocean*. Scope, J. Wiley & Sons, pp. 85-89.
- Bacon M. P., and R. F. Anderson. 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *J. Geophys. Res.* 87: 2045-2056.
- Bacon, M. P. and Anderson, R. F., 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research* 87, 2045-2056.
- Bacon, M. P., Cochran, J. K., Hirschberg, D., Hammar, T. R., Fler, A. P., 1996. Export flux of carbon at the equator during the EqPac time-series cruises estimated from ^{234}Th . *Deep-Sea Research* 43, 1133-1153.
- Bacon M. P., C.-A. Huh, A. P. Fler, and W. G. Deuser. 1985. Seasonality in the flux of natural radionuclides and plutonium in the deep Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.* 32: 273-286.
- Baker, E. T., Milburn, H. B., Tennant, D. A., 1988. Field assessment of sediment trap efficiency under varying flow conditions. *Journal of Marine Research* 46, 573-592.
- Balistreri L.S., P.G. Brewer, and J.W. Murray. 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.* 28: 101-121.
- Balistreri L.S. and J.W. Murray. 1984. Marine scavenging: Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP Site H. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 921-929.
- Berger, W. H., Wefer, G., 1990. Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 89, 245-254.
- Bersch M. . 1995. On the circulation of the northeastern North Atlantic. *Deep-Sea Res.* 42: 1583-1607.
- Bollhöfer A. 1996. Uranreihen-Datierung diagenetischer Manganknollen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS): Klimainduzierte Wachstumsschwankungen im Spätquartär. *Dissertation-Universität Heidelberg*. pp. 104.

- Brewer, P. G., Nozaki, Y., Spencer, D. W., Fler, A., 1980. Sediment trap experiments in the deep North Atlantic: isotopic and elemental fluxes. *Journal of Marine Research* 38, 703-728.
- Broecker W.S. and T.-H. Peng. 1982. *Tracers in the Sea*. Palisades, New York: Lamont-Doherty Geological Observatory.
- Buat-Menard P. and R. Chesselet. 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* 42: 399-411.
- Buesseler, K. O., 1998. The coupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 12, 297-310.
- Buesseler K. 1991. Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of the particle flux?. *Nature* 353: 420-423.
- Buesseler, K. O., Andrews, J. A., Hartmann, M. C., Belastock, R., Chai, F., 1995. Regional estimates of the export flux of particulate organic carbon derived from thorium-234 during JGOFS EqPac program. *Deep-Sea Research* 42, 777-804.
- Buesseler K., M.P. Bacon, J.K. Cochran, and H.D. Livingston. 1992. Carbon and nitrogen export during the JGOFS North Atlantic bloom experiment estimated from $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibria. *Deep-Sea Res.* 39: 1115-1137.
- Buesseler K. O., J. K. Cochran, M. P. Bacon, H. D. Livingston, S. A. Casso, D. Hirschberg, M. C. Hartman, and A. P. Fler. 1992. Determination of thorium isotopes in seawater by non-destructive and radiochemical procedures. *Deep-Sea Res.* 39: 1103-1114.
- Chabaux F., A.S. Cohen, R.K. O'Nions, and J.R. Hein. 1995. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th chronometry of Fe-Mn crusts: Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 633-638.
- Chen J. H., R. L. Edwards, and G. J. Wasserburg. 1986. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 80: 241-251.
- Chen J.H., R.L. Edwards, and G.J. Wasserburg. 1992. In *Uranium Series Disequilibrium. Applications to Environmental Problems*. 2nd edn., ed. by M. Ivanovich and R.S. Harmon. (Clarendon, Oxford 1992): 174-206.
- Clegg S. L. and M. Whitfield. 1991. A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean-II. Thorium scavenging. *Deep-Sea Res.* 38: 91-120.
- Clegg S. L., M. P. Bacon, and M. 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: 20,655-20,670.
- Coale K. H., and K. W. Bruland. 1985. ^{234}Th : ^{238}U disequilibria within the California Current. *Limnol. Oceanogr.* 30: 22-33.
- Cochran J. K., H. D. Livingston, D. J. Hirschberg, and L. D. Surprenant. 1987. Natural and anthropogenic radionuclide distributions in the northwest Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84: 135-152.
- Cochran, J. K., K. D. Buesseler, M. P. Bacon, and H. D. Livingston. 1993. Thorium isotopes as indicators of particle dynamics in the upper ocean: results from the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res.* 40: 1569-1595.
- Cochran J. K., D. J. Hirschberg, H. D. Livingston, K. O. Buesseler, and R. M. Key. 1995. Natural and anthropogenic radionuclide distributions in the Nansen Basin, Arctic Ocean: Scavenging rates and circulation timescales. *Deep-Sea Res.* 42: 1495-1517.
- Colley S., J. Thomson, and P. P. Newton. 1995. Detailed ^{230}Th , ^{232}Th and ^{210}Pb fluxes recorded by the 1989/90 BOFS sediment trap time-series at 48°N , 20°W . *Deep-Sea Res.* 42: 833-848.
- Dominik J., C. Schuler, and P. H. Santschi. 1989. Residence times of ^{234}Th and ^7Be in Lake Geneva. *Earth Planet. Sci. Lett.* 93: 345-358.
- Doney, S. and J. L. Bullister, 1992. A chlorofluorocarbon section in the eastern North Atlantic. *Deep-sea Res.*, 39: 1857-1883.

- Duinker J.C., D.E. Schultz-Bull, U. Lundgreen, D. Sanders, J. Kuß, and K. Kremling. 1996. Der Vertikaltransport partikulärer Spurenstoffe im Nordatlantik und seine kurz- und langfristige Variabilität. JGOFS Abschlußbericht für das BMBF-Projekt 03F0108D.
- Edwards R.L, J.H. Chen, and G.J. Wasserburg. 1986. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500, 000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81: 175-192.
- Edwards R.L, F.W. Taylor, and G.J. Wasserburg. 1988. Dating earthquakes with high-precision thorium-230 ages of very young corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90: 371-381.
- Eppley R.W.. 1989. New production: History, methods, problems. in Berger, W.S. et al. (Hrsg.). *Productivity of the ocean: present and past.* Wiley-New York: 85-97.
- Fietzke J..1997. ^{231}Pa Messungen an einer Manganknolle. Diplomarbeit Universität Heidelberg.
- Francios, R., Bacon, M. P., Suman, D. O., 1990. Thorium-230 profiling in the deep-sea sediments: high resolution records of flux and dissolution of carbonate in the equatorial Atlantic during the last 24,000 years. *Paleoceanography* 5, 761-787.
- Gardner, W. D., Biscaye, P. E., Richardson, M. J., 1997. A sediment trap experiment in the Vema Channel to evaluate the effect of horizontal particle fluxes on measured vertical fluxes. *Journal of Marine Research* 55, 995-1028.
- Gascoyne M. 1982. In Uranium Series Disequilibrium. Applications to Environmental Problems. 1st edn., ed. by M. Ivanovich and R.S Harmon. (Clarendon, Oxford 1982): 34-92.
- Goldstein S.J, M.T. Murrell, and R.W. Williams. 1993. ^{231}Pa and ^{230}Th chronology of mid-ocean ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 115: 151-159.
- Gordon A.L. 1986. Is there a global scale ocean circulation? *EOS* March 4.
- Guo L., P. H. Santschi, M. Baskaran, and A. Zindler. 1995. Distribution of dissolved and particulate ^{230}Th and ^{232}Th in seawater from the Gulf of Mexico and off Cape Hatteras as measured by SIMS. *Earth Planet. Sci. Lett.* 133: 117-128.
- Gust, G., Byrne, R. H., Bernstein, R. E., Betzer, P. R., Bowles, W., 1992. Particle fluxes and moving fluids: experience from synchronus trap collections in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research* 39, 1071-1083.
- Gust G., A.F. Michaels, R. Johnson, W.G. Deuser, and W. Bowles. 1994. Mooring line motions and sediment trap hydromechanics: in situ intercomparison of three common deployment designs. *Deep-Sea Res.* 41: 831-857.
- Hoffarth B. 1994. Tritium und Heliumuntersuchungen zur Bildung und Ausbreitung von Tiefenwasser im nördlichen Nordatlantik. Dissertation-Universität Heidelberg. pp.123.
- Honjo S., D.W. Spencer, and W.D. Gardner. 1992. A sediment trap intercomparison experiment in the Panama Basin, 1979. *Deep-Sea Res.* 39: 333-358.
- Honjo S. and S.J. Mangani. 1992. Annual biogenic particle fluxes to the interior of the North Atlantic Ocean; studied at 34°N 21°W and 48°N 21°W. *Deep-Sea Res.* 40: 587-607.
- Huh C.-A., and T. M. Beasley. 1987. Profiles of dissolved and particulate isotopes in the water column of coastal Southern California. *Earth Planet. Sci. Lett.* 85: 1-10.
- Huh C.-A., J. M. Kelley, J. W. Murray, and C.-L. Wei. 1994. Water column distribution of ^{230}Th and ^{232}Th in the Black Sea. *Deep-Sea Res.* 41: 101-112.
- Jickells, J. S., Newton, P. P., King, P., Lampitt, R. S., Boutle, C., 1996. A comparison of sediment trap records of particle fluxes from 19° to 48° N in the northeastern Atlantic and their relation to surface productivity. *Deep-Sea Research* 43, 971-986.
- Jickells T.D., W.G. Deuser, A. Fler, and C. Hemleben. 1990. Variability of some elemental fluxes in the western tropical Atlantic. *Ocean. Acta* 13: 291-298.
- Knauer G. and V. Asper. 1989. Sediment trap technology and sampling. US-JGOFS Planning Report No. 10, WHOI, 94pp.

- Kremling K., U. Lentz, B. Zeitschel, D.E. Schultz-Bull, J.C. Duinker. 1994. Time-series sediment trap for the reliable collection of inorganic and organic trace chemical substances: construction and application. submitted to *Deep-Sea Res.* 1994.
- Krishnaswami S., D. Lal, B.L.K. Somayajulu, R.F. Weiss, and H.Craig. 1976. Large-volume in-situ filtration of deep Pacific waters: mineralogical and radioisotope studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32: 420-429.
- Kuss, J., Kremling, K., 1999. Particulate trace element fluxes in the deep northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research* 46, 1377-1403.
- Ku T.L., K.G. KNAUSS, and G.G. Matthieu. 1977. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.* 24, 1005-1017.
- Lally A.E. 1982. In *Uranium Series Disequilibrium. Applications to Environmental Problems.* 1st edn., ed. by M. Ivanovich and R.S Harmon. (Clarendon, Oxford 1982): 95-158.
- Lalou C. 1982. In *Uranium Series Disequilibrium. Applications to Environmental Problems.* 1st edn., ed. by M. Ivanovich and R.S Harmon. (Clarendon, Oxford 1982): 431-458.
- Lampitt R.S.. 1985. Evidence for the seasonal deposition of detritus to the deep-sea floor and its subsequent resuspension. *Deep-Sea Res.* 32: 885-897.
- Lavelle J. W., C. N. Cudaback, and A. j. paulson. 1991. A rate for the scavenging of fine particles by macroaggregates in a deep estuary. *J. Geophys. Res.* 96: 783-790.
- Li Y.-H., L. Burkhardt, M. Buchholtz, P. O'Hara, and P. Santschi. 1984. Partition of radiotracers between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 2011-2019.
- Lide R.D.. 1995. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition. CRC Press Inc..
- Mangini A., C. Sonntag, G. Betsch, and E. Müller. 1979. Evidence for a higher uranium content in world rivers. *Nature* 278: 337-339.
- Michaels A., N.R. Bates, K. Buesseler, C. Carlson and A. Knap. 1994. Carbon-cycle imbalance in the Sargasso Sea. *Nature* 372: 537-540.
- Neuer, S., Ratmeyer, V., Davenport, R., Fischer, G., Wefer, G. 1997. Deep water particle flux in the Canary Island region: seasonal trends in relation to long-term satellite derived pigment data and lateral sources. *Deep-Sea Research* 44, 1451-1466.
- Newton P.P, R. Lampitt, T.D. Jickells, P. King, and Boutle. 1994. Temporal and spatial variability of biogenic particle fluxes during JGOFS northeast Atlantic process studies at 47°N, 20°W. *Deep-Sea Res.* 41: 1617-1642.
- Niven S. and R.M. Moore. 1993. Thorium sorption in seawater suspensions of aluminium oxide particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 2169-2179.
- Nozaki Y., Horibe, Y., and H. Tsubota. 1981. The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific. *Earth Planet Sci. Lett.* 54: 203-216.
- Nozaki Y. and T. Nakanishi. 1985. ²³¹Pa and ²³⁰Th profiles in the open ocean water column. *Deep-Sea Res.* 32: 1209-1220.
- Nozaki Y., and M. Yamada. 1987. Thorium and protactinium isotope distributions in waters of the Japan Sea. *Deep-Sea Res.* 34: 1417-1430.
- Nozaki Y., H.-S. Yang, and M. Yamada. 1987. Scavenging of Thorium in the Ocean. *J. Geophys. Res.* 92: 772-778.
- Nyffeler U.P., Y.-H. Li, and P.H. Santschi. 1984. A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 1513-1522.
- Passow U., A.L. Alldrege, and B.E. Logan. 1994. The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. *Deep-Sea Res.* 41: 335-357.
- Pickett D.A., M.T. Murrell, and R.W. Williams. 1994. Determination of Femtogram Quantities of Protactinium in Geologic Samples by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 66: 1044-1049.

- Reid J.L. .1978. On the middepth circulation and salinity field in the north atlantic ocean. J. Geophy. Res. 83:
- Rutgers van der Loeff, M. M., and G. W. Berger. 1993. Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic. Deep-Sea Res. 40. 339-357.
- Schmitz W.J. and M.S. McCartney. 1993. On the North Atlantik circulation. Rev. of Geophysics 31: 29-49.
- Scholten, J. C., Botz, R., Paetsch, H., Stoffers, P., 1994. $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux into Norwegian-Greenland Sea sediments: evidence for lateral sediment transport during the past 300,000 years. Earth and Planetary Science Letters 121, 111-124.
- Scholten, J. C., F. Fietzke, S. Vogler, M. Rutgers van der Loeff, A. Mangini, W. Koeve, J. Waniek P. Stoffers, A. Antia, and J. Kuss. Trapping efficiencies of sediment traps from the deep eastern North Atlantic: The ^{230}Th calibration. Deep-Sea Research II, im Druck.
- Scholten J.C., M.M. Rutgers van der Loeff, and A. Michel. 1995. Distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column in relation to the ventilation of the deep Arctic basins. Deep-Sea Res. 42: 1519-1531.
- SCOR Scientific Committee on oceanic Research (1990) Joint Global Ocean Flux Study Implementation Plan. IGBP Report No. 23.
- Stuiver, M., Quay, P. D., Ostlund, H. G., 1984. Abyssal water carbon-14 distribution and the age of the world oceans. Science 219, 849-851.
- Swift J.H. .1984. The circulation of the Denmark Strait and Iceland-Scotland overflow waters in the North Atlantic. Deep-Sea Res. 31: 1339-1355.
- Sy, A., M. Rhein, J. R. N. Lazier, K. P. Koltermann, J. Meincke, A. Putzka and M. Bersch, 1997. Surprisingly rapid spreading of newly formed intermediate waters across the North Atlantic. Nature, 386, 675-679.
- Trier R.M., W.S. Broecker, and H.W. Feely. 1972. Radium-228 profile at the second GEOSECS intercalibration station, 1970, in the north atlantic. Earth Planet Sci. Lett. 16: 141-145.
- Tuttas D. and K. Habfast. 1993. $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ isotope ratio determination using ultrahigh abundance sensitivity TIMS. Finnigan MAT Application News No. 4: 1-13.
- Van Camp, L., Nykjaer, L., Mittelstaedt, E., Schlittenhard, P., 1991. Upwelling and boundary circulation off Northwest Africa as depicted by infrared and visible satellite observation. Progress in Oceanography 26, 357-402.
- Van Weering, T. C., De Rijk, S., 1986. Sedimentation and climate-induced sediments on Feni-Drift, northeast Atlantic Ocean. Marine Geology 101, 49-69.
- Vogler, S., Scholten, J. C., Rutgers van der 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 . Earth and Planetary Science Letters 156, 61-74.
- Walter, H. J., Rutgers van der Loeff, M. M., Francios, R. Reliability of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ activity ratios as a tracer for bioproductivity of the ocean, In: Fischer, G., Wefer, G., (Eds.), Proxies in Paleoceanography - examples from the South Atlantic. Springer, in press.
- Yu, E.-F., Francois, R., Bacon, M., 1996. Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data. Nature 379, 689-694.
- Yu, E.-F., Francois, R., Bacon, M., Honjo, S., Fleer, A. P., Manganini, S. J., Rutgers van der Loeff, M. M., Ittekott, V. Trapping efficiency of bottom-tethered sediment traps estimated from the intercepted fluxes of ^{230}Th and ^{231}Pa . Deep-Sea Research, submitted.

ANHANG

Trapping Efficiencies of Sediment Traps From the Deep Eastern North Atlantic: The ^{230}Th Calibration

J. C. Scholten ^{(1)*}, J. Fietzke ⁽¹⁾, S. Vogler ⁽²⁾, M. M. Rutgers van der Loeff ⁽³⁾, A. Mangini ⁽²⁾, W. Koeve ⁽⁴⁾, J. Waniek ⁽⁴⁾, P. Stoffers ⁽¹⁾, A. Antia ⁽⁴⁾, & J. Kuss ⁽⁴⁾

Deep-Sea Research II
JGOFS North Atlantic Synthesis

in press

(1) Institut für Geowissenschaften, Olshausenstr. 40, 24118 Kiel, Germany

(2) Akademie der Wissenschaften, Im Neuenheimer Feld 299, 69120 Heidelberg, Germany

(3) Alfred-Wegener Institut, 27570 Bremerhaven, Germany

(4) Institut für Meereskunde, Düsternbrookerweg 20, 24105 Kiel, Germany

*corresponding author:

Jan Scholten: js@gpi.uni-kiel.de

Tel.: +49(0)431-880-2852

Fax: +49(0)431-880-4376

ABSTRACT

Bottom-tethered sediment traps deployed in the deep eastern North Atlantic between 54°N 20°W and 33°N 20°W (L1, L2, L3), at the European continental margin at 49°N (OMEX) and off the Canary Islands (ESTOC) were investigated for the determination of ^{230}Th trapping efficiencies. The ratios of ^{230}Th flux measured in the traps (Fa) to the expected ^{230}Th flux from the production rate of ^{230}Th in the overlying water column (Fp) ranged between 0.09 and 1.26. For the traps with deployment periods > 300 days the interannual variation of Fa/Fp ratios (different years but same location and water depth) were up to 10 % suggesting that the average ^{230}Th flux to the sediment traps did not vary significantly. The influence of lateral advection on the ^{230}Th flux was taken into account either by applying a mass balance of ^{230}Th and ^{231}Pa or by assuming a constant removal rate of ^{230}Th from the water column, an assumption based on similar ^{230}Th concentration-depth profiles observed at most locations investigated. ^{230}Th trapping efficiencies were between 9 % and 143 % showing a trend of increasing efficiencies with increasing water depth. No relation was found between current velocities and ^{230}Th trapping efficiencies. Our investigations suggest that the observation of constant or even increasing particle flux rates with increasing water depths in several sediment trap arrays investigated may be a result of sediment trap biases. The correction for the trapping biases is important for the understanding of the regional differences in the particle flux in the eastern North Atlantic.

Keywords: Sediment traps, trapping biases, ^{230}Th , ^{231}Pa , particle flux, eastern North Atlantic

Introduction

One of the major scientific goals of the Joint Global Ocean Flux Studies (JGOFS) is "to determine and understand on a global scale the processes controlling the time-varying fluxes of carbon and associated elements in the ocean" (SCOR, 1990). In order to meet these goals measurements of vertical particle fluxes are a central issue in JGOFS. These flux measurements rely mainly on sediment traps which are deployed in the ocean waters (Knauer & Asper, 1989). They allow time-dependent quantification of particle fluxes and collection of settling material for further compositional analyses.

Several sediment trap studies have shown a clear relation between bioproductivity in surface waters and deep-water particle flux (Bacon et al., 1985; Wefer, 1989, Berger and Wefer, 1990; Haake et al., 1993;). High latitude areas are characterised by a distinct seasonality in the particle flux with high fluxes during spring blooms whereas at low latitudes seasonal flux patterns are less pronounced. In upwelling areas variations in particle flux are linked to the dynamics of the upwelling systems (Wefer and Fischer, 1993). A comparison of interannual variability of particle flux and particle composition in the North Atlantic showed that the magnitude of the deep particle flux for two sites about 100 km apart was in the same range, although not all flux events were recorded at both sites at the same time (Newton et al, 1994). Gradients of deep-water mass flux were observed in the east Atlantic from 48° N to 19 °N (Jickells et al., 1996). On this transect the total biogenic flux increased by about a factor of two from south to north, the particulate organic carbon flux (POC) by about factor of three.

There is no absolute standard for flux measurements because the vertical particle flux in the ocean is a result of complex processes. Therefore, all the attempts to understand the temporal and spatial variability of the particle flux are based on the assumption that the sediment traps estimate the vertical particle flux reasonably well. Field and laboratory investigations showed, however, that various types of errors - e. g. hydrodynamic effects (water flow, advective flow, tilt of trap), solution of trapped material, swimmers, - may have potential to influence the accuracy of flux measurements (Baker et al., 1988, Lee et al., 1988; Gust et al. 1992; Gust et al., 1994; Gardner, 1996; Gardner and Zhang, 1997). Indirect evidence of possible biases in particle flux measurements may be deduced from current measurements. Many JGOFS related particle flux studies (e.g. Jickells et al., 1996; Neuer et al, 1997; Newton et al., 1994) assume that currents ≤ 10 -12 cm/sec do not affect the measured particle flux, an assumption mainly based on the investigations of Baker et al (1988) who suggested no significant trapping biases for current speeds ≤ 12 cm/sec. Gardner (1980) showed, however, that undertrapping can occur when current speeds are about 4-5 cm/sec.

More direct evidence for trapping efficiencies of sediment traps used in particle flux investigations comes from natural radionuclides (Bacon, 1996). The natural radionuclides ^{234}Th ($T_{1/2} = 24$ d), ^{230}Th ($T_{1/2} = 75.2$ ky), ^{231}Pa ($T_{1/2} = 32.5$ ky) and ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.3$ y) are produced at a known rate by radioactive decay in the ocean and because they are particle reactive, their removal from the water column is closely linked to the particle flux. By comparing the water column distribution of the radionuclides with their fluxes into sediment traps information on trapping efficiencies can be obtained. For instance, measurements of ^{234}Th in the upper water column and in sediment traps from various oceanic regions showed that sediment traps deployed in shallow waters (≤ 200 m water depth) may under- and/or over-estimate the true vertical particle flux up to a factor 10 (Buesseler, 1991). It is this high uncertainty of shallow-deployed sediment traps which made ^{234}Th measurements a core parameter in many recent JGOFS-related process studies (Buesseler et al., 1995; Bacon et al., 1996; Murray et al., 1996)

While much attention has been given to the trapping efficiency of shallow traps, little work has been done on investigating possible trapping biases of traps deployed in the deep water column. Most attempts to calibrate these traps were based on a comparison of the ^{230}Th flux measured in the sediment traps with the flux of ^{230}Th expected from the water column. This model assumes a steady state between ^{230}Th production and removal of ^{230}Th by sinking particles. Applying this model Brewer et al. (1980) estimated apparent trapping efficiencies of traps moored in the deep Sargasso Sea and off Bermuda to be between 20% and 70%.

Most open ocean ^{230}Th water column profiles show a linear increase of total (dissolved plus particulate) ^{230}Th concentrations with increasing water depth. This distribution can be described by a reversible scavenging process (Bacon and Anderson, 1982): dissolved ^{230}Th is adsorbed on suspended particles and aggregation of suspended particles to fast sinking particles removes ^{230}Th from the water column. Adsorption and aggregation are linked with their reverse processes, i. e. desorption of ^{230}Th from suspended particles and disaggregation of fast sinking particles. The resulting residence time of ^{230}Th in the water column ranges between 5 and 40 years (Anderson et al., 1983).

Lateral advected water masses and their mixing can change the water column ^{230}Th distribution when these water masses have significantly different ^{230}Th concentrations. Such differences may be the result of up and/or down-welling of water masses. For instance in the South Atlantic south of the Polar Front, upwelling of Circumpolar Deep Water significantly increased the ^{230}Th concentrations in the Weddell Sea (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993) and an export of ^{230}Th and ^{231}Pa to the Antarctic Circumpolar Current was suggested (Walter et al., submitted). In the Eurasian basins of the Arctic ocean, in contrast, the intermediate water masses were renewed on time scales of about 50 years

with water masses derived from the Norwegian-Greenland Sea. Since both water masses had comparable ^{230}Th concentrations, the effects on the ^{230}Th distribution in the Arctic basins was negligible (Scholten et al., 1995).

Lateral transport of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column can also occur from the open ocean to the ocean margins due to intensified scavenging at continental margins (Anderson et al., 1983). This boundary scavenging effect depends on the relation between scavenging residence time of the radionuclides and the ventilation time of water masses (Bacon, 1988; Walter et al., in press). In the Pacific Ocean the ventilation time is long (about 500 years) relative to the scavenging residence time of ^{230}Th (about 20 years) and ^{231}Pa (about 150 years) resulting in a preferential removal of ^{231}Pa at ocean margins. Advection and scavenging of ^{230}Th in the world oceans has recently been investigated using a General Circulation Model (Henderson et al., submitted). For the eastern North Atlantic the model results suggested no import or export of ^{230}Th from/to remote areas.

Bacon et al. (1985) quantified the boundary scavenging effect of ^{230}Th and ^{231}Pa in the western North Atlantic and, correcting for it, they estimated the trapping efficiency of a Paraflex sediment trap in the Sargasso Sea (3200m water depth) to be $105\% \pm 17\%$. Further investigations of trapping biases of bottom-tethered sediment traps deployed in various ocean regions indicate reliable trapping efficiencies of sediment traps deployed in water depths $> 1200\text{m}$, whereas in shallower water depth efficiencies tend to be lower (Yu et al., submitted).

As part of the German JGOFS project time-series traps were deployed in the deep eastern North Atlantic Ocean at three locations (L1, L2, L3) between 54°N 20°W and 33°N 20°W and 100 km north of the Canary Island within the ESTOC program (European Station for time-series in the Ocean, Canary Island) (Fig. 1). Additional sediment traps were deployed at Goban Spur in the Celtic Sea near the shelf break (OMEX; Ocean Margin Exchange Project). According to Longhurst (1993) the above mentioned deployment areas include subtropical environments with a permanently stratified region (L1, ESTOC) and transition areas with deep winter mixed layers and a marked seasonality in the particle flux (L2, L3, OMEX). At these locations bottom-tethered sediment traps were deployed in water depths of between 500 m and 4000 m. Based on measurements of ^{230}Th and ^{231}Pa we discuss the trapping efficiency of the deployed traps and it will be shown that trapping biases are primarily to be expected in sediment traps deployed in shallow water depths.

METHODS

Samples

The sediment traps investigated consisted of a fibre glass cone with an aperture of 0.5 m^2 and a sample changer that can collect 21 subsamples. Further details on the trap design ("Kiel" type) are given in Kremling et al. (1996). Details of the locations and of the water depths of moored traps

together with collection dates are given in Table 1. Prior to analysis zooplankton swimmers were removed from samples under the binocular by a Teflon tweezer (Kuss and Kremling, 1999). The swimmers were not further analyzed. The samples were centrifuged and afterwards homogenised by means of a Teflon spatula. Then samples were dry-frozen and afterwards pulverised. Wet-splits (1/16 – 1/64) were available for the L2 traps in 500 m water depth, the ESTOC and the OMEX traps.

In order to obtain an average sample covering the total collection period of the sediment trap, about 1% (1mg -20mg) of each subsample was pooled. These samples as well as all subsamples from the L2 (500 m) and ESTOC were analysed for ^{232}Th , ^{230}Th and ^{231}Pa by means of Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS). The remaining samples of L1, L2 and L3 (8-10% of subsamples) and the samples from the OMEX traps were analysed for ^{232}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{238}U , ^{234}U , ^{210}Po and ^{210}Pb using conventional alpha spectrometry. During periods of low particle flux the total amount of sampled material was sometimes too low (< 10 mg), so that no material was available for radionuclide analyses (Tab. 1).

Analyses

For determination of ^{232}Th , ^{230}Th and ^{231}Pa by means of TIMS sediment trap samples were spiked with ^{229}Th and ^{233}Pa tracers. Samples were dissolved in a mixture of $\text{HNO}_3/\text{HCL}/\text{HF}$ and an Fe carrier was added. Th and Pa isotopes were co-precipitated with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ by adding NH_4OH and then processed using standard chemical techniques as described in Edwards et al. (1986). The final eluate of the ion column chemistry of thorium and protactinium was loaded in a few μl of concentrated HNO_3 onto previously degassed zone-refined rhenium filaments. Chemical procedures in the laboratory were performed in cleanrooms with double distilled reagents. The average blanks for ^{232}Th , ^{230}Th and ^{231}Pa were 7.2 ± 3.3 fg, 3.6 ± 0.5 fg and 4.9 ± 0.5 fg, respectively. TIMS measurements were performed as described in Vogler et al. (1998) and Fietzke et al. (1999).

Determination of the radionuclides by means of alpha-spectrometry followed the procedure given in Anderson and Fleer (1982) and Walter et al. (1997). Since it turned out that the ^{231}Pa concentrations in the subsamples were below the detection limit of alpha spectrometry, the ^{231}Pa fraction of the subsamples obtained during the collection period of the traps were pooled assuming similar chemical efficiencies for the ^{231}Pa purification procedure. The Pa (and Th) fractions were electroplated on stainless steel discs and counted for their alpha activities. The ^{233}Pa yield monitor was beta counted.

Water column measurements of ^{230}Th and ^{231}Pa were conducted at locations L1, L2, L3 and ESTOC (for ^{230}Th results from at L1, L2 and L3 see, Vogler et al., 1998). Water samples using Niskin

bottles were collected during Poseidon cruises 208 (1995) and 237 (1997) and Meteor cruise 36/2 (1996). About 20 l of unfiltered water were filled in pre-cleaned containers and acidified. ^{233}Pa and ^{229}Th tracer and Fe carrier were added and then allowed to equilibrate for two days. Protactinium and thorium was co-precipitated with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ by adding NH_4OH . The precipitates were centrifuged and repeatedly dissolved in concentrated HNO_3 and then processed using standard chemical techniques. Measurements were performed by TIMS.

^{230}Th and ^{231}Pa concentrations were corrected for detrital, U-supported ^{230}Th and ^{231}Pa concentrations, to obtain excess activities ($^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ and $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$) as follows:

$$^{230}\text{Th}_{\text{ex}} = ^{230}\text{Th}_m - 0.8 \pm 0.2 * ^{232}\text{Th} \quad (1)$$

$$^{231}\text{Pa}_{\text{ex}} = ^{231}\text{Pa}_m - 0.046 * (0.8 \pm 0.2 * ^{232}\text{Th}) \quad (2)$$

$^{230}\text{Th}_m$, $^{231}\text{Pa}_m$ and ^{232}Th are the measured activities, 0.8 ± 0.2 is the average $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ratio in crustal rocks (Anderson et al., 1990) and 0.046 the natural abundance of ^{235}U relative to ^{238}U .

The average ^{230}Th flux (Fa) for the entire collection period of the traps was calculated:

$$\text{Fa} [\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}] = (\Sigma(d_c * C) / d_{\text{tot}}) * f_{\text{tot}} \quad (3)$$

where d_c = collection days of sample [d], $C = ^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ specific activity of sample [dpm mg^{-1}], d_{tot} = total collection period [d], f_{tot} = particle flux during the entire collection period [$\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$]; .

RESULTS

Results of alpha measurements are only given in this study in cases where no TIMS measurements are available (Details of the results obtained by alpha measurements will be presented elsewhere). The ^{232}Th flux varied from $6.51 * 10^{-4}$ to $4.16 * 10^{-2} \text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$, and the flux of $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ from $3.98 * 10^{-3} \text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$ to $0,291 \text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Tab. 2). The $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ ratios varied between 0.029 and 0.068. The ratio of these isotopes in the water column was between 0.149 and 0.293 (Tab. 3) which is in the range previously observed in the Arctic basins as well as in the South Atlantic north of the Polar Front (Rutgers v.d. Loeff and Berger, 1993; Scholten et al., 1995).

There was a general increase of $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ concentrations with depth (Fig. 2a). A comparable increase of activities was observed in traps deployed in the Mid-Atlantic Bight (Anderson et al., 1995); This general trend is due to a continuous uptake of ^{230}Th from the water column during settling of sinking particles (Bacon et al., 1985).

The average $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux (Fa) measured in the individual traps investigated was related to the constant production rate of ^{230}Th (Fp; $\text{Fp} [\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}] = 0.070685 * \text{water depth} [\text{km}]$) in the water column (Fig. 2b). Fa/Fp ratios measured ranged between 0.09 and 1.28.

The ^{230}Th flux into sediment traps was determined near locations L1 and L2 as part of the "North Atlantic Bloom Experiment" (NABE, 1989/90, Yu et al., submitted) and the "British Ocean Flux

Study" (BOFS,1989/90, Colley et al., 1995). The NABE investigations resulted in Fa/Fp ratios that are higher than those reported here for similar water depths and comparable collection periods (Tab. 2). For instance, the Fa/Fp ratio of 0.79 of trap NABE 34 moored in 1981m water depth is nearly a factor 2 higher than our nearby L1 (2000m) with a Fa/Fp of about 0.45. $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ ratios also differ between the investigated traps, e. g. at L2 (3500m) $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ ratios were between 0.042 - 0.050 whereas at NABE 48 (3743 m) this ratio was 0.025 (Tab. 2). The BOFS studies resulted in a Fa/Fp ratio of 0.46 for a trap moored in 3100m water depth, which is in a similar range to our results obtained from the L2 (3500m) traps (Fa/Fp = 0.28 - 0.40).

Detailed investigations of the ^{230}Th distribution in the water column at locations L1, L2 and L3 have been carried out by Vogler et al. (1998). In addition to the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ depth profiles given in Vogler et al. (1998) two additional profiles located near Canary Island (ESTOC, LA PALMA) are being presented here (Fig. 3a). Similar depth profiles of ^{230}Th were observed at L1, ESTOC and LA PALMA as well as in the upper water column ($\leq 1000\text{m}$) at L2 and L3 (we note that the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ concentration at location ESTOC in 500m was an exception). We calculated from these depth profiles (excluding the data of the deep water column of L2 and L3) an average removal rate (T) for ^{230}Th of about $0.288 \pm 0.0101 \text{ m d}^{-1}$ (error weighted mean).

In the deep water column ($>1000\text{m}$) at locations L3 and L2 the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ concentrations were lower than at L1, ESTOC and LA PALMA (Fig. 3). Vogler et al. (1998) assumed this is due to advection of ^{230}Th depleted Labrador Sea Water and Iceland-Scotland Overflow Water. The advection of these water masses combined with rapid ventilation time scales of between 3-25 years was proposed as an explanation for low ^{230}Th at L2 and L3 ($> 1000\text{m}$).

^{231}Pa concentrations at locations investigated increased with increasing water depth (Fig. 3b). In the deep water column ^{231}Pa was lower at L3 than for comparable depths at L1. The ^{231}Pa concentrations increased by a factor of 2 between 500m and 3000m at L1, whereas for ^{230}Th they increased by a factor of 4 (L1).

Results of the particle flux and their seasonal variations at locations L1, L2 and L3 are given in Schulz-Bull et al. (this volume) and Fehner et al., (in prep). Particle fluxes at the ESTOC and OMEX sites are described in Neuer et al. (1997) and Antia et al. (in press), respectively. Briefly, at locations L1 and ESTOC relatively high particle flux was observed in the winter months between approximately December and February, whereas during the rest of the year the particle flux remained on a relatively constant low level. At location L2 peaks of high particle flux occurred during April-May and occasionally in autumn. During the summer months the flux at L2 was relatively higher compared with the low flux in winter. At location L3 particle flux remained low

during winter months, slightly increased in summer with peaks of particle flux in autumn. At OMEX high particle flux in spring and summer and lower ones during the rest of the year were observed.

DISCUSSION

Estimations of trapping efficiency of moored sediment traps by means of ^{230}Th are based on a mass balance between the production rate of ^{230}Th in the water column and the ^{230}Th flux measured in the sediment traps.

The ^{230}Th trapping efficiency (E) is defined as:

$$E = Fa/V = Fa/(Fp-H) \quad (4)$$

where Fa = average ^{230}Th flux measured in a sediment trap, V = vertical flux of ^{230}Th , Fp = expected vertical flux of ^{230}Th from the production rate of ^{230}Th in the water column, H = horizontal ^{230}Th flux in the water column.

Whereas Fp can be calculated exactly there are various processes which may, apart from trapping efficiency, significantly influence the ^{230}Th flux derived from sediment traps. These are (i) variations of the ^{230}Th flux and duration of exposition time of the sediment trap, (ii) lateral transport of ^{230}Th in the water column due to advection of water masses and/or boundary scavenging.

Variations of ^{230}Th flux

Long time-series of ^{230}Th flux measurements in the Sargasso Sea (Bacon et al. 1985) and in the North Atlantic (Colley et al., 1995) have shown the ^{230}Th flux in sediment traps to vary with the particle flux. Consequently there is no steady state between the ^{230}Th production and the ^{230}Th flux into sediment traps. Bacon et al. (1985) assumed that at least a one-year- ^{230}Th -flux-record is necessary in order to obtain a reliable estimate of the average ^{230}Th flux which may then be related to the ^{230}Th production rate in the water column.

The particle and the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux measured in the individual cups of the L2 92-93 (500m) sediment traps are shown in Fig. 4. High $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ (particle) fluxes occurred during the spring blooms in April 92 and 93; the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ fluxes were relatively lower during the rest of the year. Only during times of high particle fluxes in April/May 93 was the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux in a similar range as the production rate of ^{230}Th in the water column (broken line in Fig. 4). For the entire deployment period of the L2 500m traps (691 days) the ratio of average measured $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux (Fa) to the production rate (Fp) was 0.14 ± 0.003 , i.e. only 14% of the ^{230}Th production was found in the 500m traps.

In May and June 1992 high particle fluxes in the same order of magnitude as the bloom flux during April/May 93 was observed but the former did not coincide with high $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ fluxes (Fig. 4). No obvious correlation was found of $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux versus particle flux (Fig. 5a) and this also held for the

periods of low particle fluxes (Fig. 5b). The finding of no close relation between particle and $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ fluxes seems to contradict the concept that ^{230}Th is removed by the particle flux. The removal process of ^{230}Th is via aggregation of suspended particles onto sinking particles. Therefore, it is not only the particle flux but also the availability of ^{230}Th in the water column which determines the ^{230}Th flux. Consequently only a certain amount of ^{230}Th can be removed independently of the magnitude of the vertical particle flux (for the discussion of the influence of lateral fluxes see the following section). This can be highlighted by comparing the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ fluxes for the different deployment periods of the L2 500m traps: High particle fluxes were observed at the beginning and at the end of the L2 92 (500m) deployment period, and no such high particle flux events were observed in the L2 93 (500m) trap. The Fa/Fp ratio of 0.11 ± 0.001 for this trap, however, was only slightly lower than that for the L2-92 (500m) trap ($\text{Fa}/\text{Fp} = 0.16 \pm 0.003$).

It seems that periods of high $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ fluxes in the L2 (500m) traps were restricted to short periods at the beginning of the spring blooms (Fig. 4). For instance, during peaks of high $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ (particle) flux in April/May 93 about 1.2 dpm m^{-2} of $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ was collected by the trap within 28 days, which was about one third of the total $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ inventory sampled by the 500m traps. The particle flux during spring blooms in the eastern North Atlantic is dominated by diatoms (Lochte et al., 1993), which are known to facilitate the formation of large fast sinking aggregates (Alldredge and Gotschalk, 1989) and may be responsible for high carbon and ^{234}Th flux rates (Buesseler, 1998). Therefore, there may be a relation between the flux rates of the major components of the vertical flux and the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux. In Fig. 6 the measured $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux in the sediment traps L2 (500m) was plotted versus the fluxes of CaCO_3 , opal, particulate organic carbon (POC) and lithogenic material. The regressions were about the same for all components suggesting that no single particle type investigated dominated the ^{230}Th removal.

It is possible that the collection period of the L2 (500m) traps was too short and part of the high flux periods at L2 (500m) was not sampled thus causing low Fa/Fp ratios. The ^{230}Th that was produced in the water column but not sampled by the L2 92-93 (500m) traps during the entire collection period amounts to 21.4 dpm m^{-2} . About 500 days ($=21.4/(1.2/28)$) of high $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux comparable to the spring bloom in April/May 93 would be necessary to balance the ^{230}Th budget. Such long periods of high particle fluxes were never found in the 500m traps deployed between 1992 and 1997 at L2 (Koeve, pers. comm.).

As already mentioned, during times of low particle fluxes no material was available from several sediment traps for radionuclide measurements (Tab. 1). In such cases, periods of low ($^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$) fluxes were not representatively sampled with the consequence that Fa/Fp ratios, derived from such traps, were relatively higher. In 1994, for example, two sediment traps were deployed, both at location L2 in 1000m and 1100m water depth with collection

periods of 252 days and 350 days, respectively. The resulting Fa/Fp ratios were 0.24 ± 0.013 (1000m) and 0.11 ± 0.002 (1100m).

Considering traps investigated with collection periods > 300 days (n= 6), variations of Fa/Fp ratios (different years but same location and water depth) were up to 10 % only (Tab. 2). This difference may be attributed to the total analytical uncertainties of our investigation. Thus, although strong seasonal differences in the $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux occurred, the variability in the average $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux between different deployment periods was probably too small to be detected by our methods applied.

Lateral transport of ^{230}Th in the water column

Lateral transport of ^{230}Th in the water column due to advection of different water masses and boundary scavenging may have a significant influence on the vertical ^{230}Th flux. In order to quantify this transport a box model was applied which describes the removal of ^{230}Th from the water column as a mass balance between the ^{230}Th production rate and the horizontal, vertical and advective ^{230}Th fluxes (Walter et al., in press):

$$P_{\text{Th}} = V_{\text{Th}} + H_{\text{Th}} + \text{Ad}_{\text{Th}} \quad (5)$$

where P_{Th} is the ^{230}Th production rate ($\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$), V_{Th} the vertical particulate flux of ^{230}Th ($\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$), H_{Th} is the horizontal flux (diffusive) of ^{230}Th due to boundary scavenging ($\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$), and Ad_{Th} is the advected ^{230}Th flux ($\text{Ad}_{\text{Th}} = v_{\text{ad}} * (c - c_i)$, with v_{ad} = advection rate or flushing rate (d^{-1}), $c = ^{230}\text{Th}$ concentration (dpm/m^3), $c_i = ^{230}\text{Th}$ concentration in the advected water mass (dpm/m^3)).

Equation 5 contains two terms which describe lateral transport of ^{230}Th in the water column. In order to quantify both independently more detailed data on the ^{230}Th water-column distribution in the North Atlantic is necessary together with reliable estimates of the ventilation rate determined from independent tracers (e.g. freons).

In the absence of significant advection the horizontal flux may be quantified by combining a mass balance for ^{230}Th and ^{231}Pa (Anderson et al., 1983):

$$P_{\text{Pa}} = H_{\text{Pa}} + V_{\text{Pa}} \quad (6)$$

$$P_{\text{Th}} = H_{\text{Th}} + V_{\text{Th}} \quad (7)$$

where P_{Pa} = production rate of ^{231}Pa , H_{Pa} = horizontal flux of ^{231}Pa , V_{Pa} = vertical flux of ^{231}Pa .

Assuming that the horizontal flux of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column is diffusive (eddy diffusion) along concentration gradients, and these gradients are between almost zero concentrations at the continental margin and the ambient concentration at the site studied, the ratio of horizontal flux (R_h) of ^{230}Th and ^{231}Pa is similar to the ratio of the concentrations of ^{230}Th and ^{231}Pa measured in the water column

$$R_h = H_{\text{Th}}/H_{\text{Pa}} \quad (8)$$

The ratio of vertical flux of the radionuclides R_v

$$R_v = V_{Th} / V_{Pa} \quad (9)$$

is equal to the $^{230}Th/^{231}Pa$ ratio measured in sediment traps.

Combining the equations (6)–(9) Bacon et al. (1985) estimated the horizontal flux of ^{230}Th in the Sargasso Sea to be about 30% of the ^{230}Th production rate. For the entire North Atlantic Yu et al. (1996) arrived at about 15% of lateral export flux of ^{230}Th to the South Atlantic.

The “Anderson model” described above was originally designed for radionuclide mass balances in the Pacific ocean where residence times of water masses are longer than the radionuclide residence times (τ , $\tau_{Pa} = 80y - 250y$, $\tau_{Th} = 5y - 40y$). In the investigated areas of the North Atlantic, however, water mass residence times are < 200 year (Stuiver et al., 1984). Therefore, advection of water masses may influence the ^{231}Pa mass balance (Yu et al., 1996) and, for water mass residence times < 50 years, also those of ^{230}Th (Vogler et al., 1998). When applying the Anderson model to a situation where water mass residence times range between 50 and 200 years advection may influence only the ^{231}Pa distribution, and the model results will overestimate the horizontal flux of ^{230}Th . This effect is most important in the deep water column with high ^{230}Th concentrations.

If the locations considered are ventilated by water masses having no ^{231}Pa and ^{230}Th activities ($C_i = 0$) or with ^{230}Th and ^{231}Pa activities similar to the ambient water masses ($C_i \sim C$), the results of the Anderson model would be comparable to those of equation 5, i. e. the Anderson Model will calculate a highly diffusive horizontal flux for the different cases.

At L2 ($>1000m$) and L3 ($>1000m$) ^{230}Th concentrations in advected water masses were different from the ambient waters (Vogler et al., 1998), consequently the Anderson model cannot be applied here to determine a mass balance for ^{230}Th .

A comparable ^{230}Th water column distribution was observed at L1, LA PALMA and ESTOC (Fig. 3a). The latter two locations were situated about 600 km off the West African continental margin, where upwelling and high bioproductivity during the summer months were observed (Van Camp et al., 1991). If a significant boundary scavenging effect had existed in the investigated part of the deep eastern North Atlantic, we would have expected to find much lower concentrations at the near shore sites (Anderson et al., 1990). Most probably the differences in the particle fluxes between the locations L1, LA PALMA and ESTOC were too small to maintain a different depletion of ^{230}Th in the water column.

The similar concentration-depth relation at L1, ESTOC, LA PALMA as well as in the upper water column ($\leq 1000m$) at L1, L2 and L3 suggests small horizontal gradients between locations investigated. Therefore lateral transport is not expected to have a major influence on the ^{230}Th

budget. In such a situation the vertical ^{230}Th flux (V , equation 4) is similar to the production rate F_p . This does not hold for locations L2 and L3 ($\geq 1000\text{m}$) where Vogler et al. (1998) assumed ventilation as one possible cause for low ^{230}Th concentrations. In this case the vertical ^{230}Th flux was derived from the average removal rate (T) ($V = T * (C - C_0)$; $C_0 = ^{230}\text{Th}$ concentration at water depth = 0 m).

^{230}Th trapping efficiency

In this study ^{230}Th trapping efficiencies were calculated applying equation 4 using the average time-weighted ^{230}Th flux (F_a) for the traps over the total collection period > 200 days. The trapping efficiencies were calculated applying two models, i) the Anderson model, which takes boundary scavenging into account and ii) the constant removal model.

Both models arrived at comparable trapping efficiencies for the traps deployed in water depths $\leq 1000\text{m}$ (Tab. 4). In the deep water column the difference between the model results was larger. This is due to the different ways the lateral transport of ^{230}Th was accounted for in the models applied; these differences get more pronounced in the deep water column where ^{230}Th concentrations are higher. For the 1000m traps at ESTOC and L2, as well as for the L2 (500m) traps low ^{230}Th trapping efficiencies ($< 21\%$) were calculated. The OMEX-2 (600m) and OMEX-3 (580m) traps had ^{230}Th trapping efficiencies between 35%-41%, whereas the efficiencies of the deep traps at L1, L2 and L3 were between 46% and 132% (Fig. 7). The efficiency of the deep trap at L3 (2880 m, 132%) indicates overtrapping of ^{230}Th , probably due to lateral sediment transport. This trap was moored about 150 m above the bottom and lateral sediment transport in bottom nepheloid layers were observed in this area (Van Weering and De Rijk, 1986).

For the OMEX and ESTOC traps the calculated ^{230}Th trapping efficiencies are less reliable because no detailed water column $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ ratios are available here and these locations are situated near the ocean margins. Physical processes and local topography are known to control particle settling at OMEX on highly variable time scales (Antia et al., in press). Thus it remains uncertain whether the ^{230}Th flux measured in these traps was representative of the long-term average ^{230}Th flux. Nevertheless, the result of low ^{230}Th trapping efficiencies for the shallow OMEX traps (OMEX-3 580m, OMEX-2 680m) is corroborated by ^{210}Pb flux measurements, which showed that the ^{210}Pb flux intercepted by these traps was much lower than the expected ^{210}Pb flux, i.e. the ^{210}Pb flux expected from the atmosphere and the water column (Antia et al. submitted).

^{230}Th trapping efficiencies were recently reported by Yu et al. (submitted) for NABE traps at similar locations to L1 and L2 and in comparable water depths (Tab. 4). They arrived at efficiencies that are generally higher than our estimates (Fig. 7). This is partly due to the higher F_a/F_p ratios derived for

the NABE traps. A possible explanation for the divergent efficiencies may be the different designs of the "Kiel" and NABE (Paraflex Mark 7) traps. Whereas the apertures of both traps were similar (0.5 m^2), the funnel slope of 34° with a baffle aspect ratio of 6 ("Kiel" trap) was different from the Paraflex trap (funnel slope 42° ; aspect ratio 2.5). The NABE sampling cups were filled with in-situ seawater, whereas the cups of the Kiel traps at L2 ($\geq 1000\text{m}$) were filled with a 38‰ brine solution. These divergent trap designs and cup solutions should not affect radioisotope ratios measured in both traps; yet there were differences in $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ ratios up to a factor 2 (e. g. between L2 3500m and NABE 48 3734m) measured and these differences cannot be explained by different trap designs.

The NABE 34 trap at 4478 m water depth showed indications of overtrapping - probably due to resuspension of particles near the seafloor - and thus the efficiency of about 121% (efficiency calculation based on the Anderson model using water-column data from L1) could not be directly compared with the result of the L1 trap in 4000m (efficiency of about 79%). If the constant removal model was applied to estimate the ^{230}Th trapping efficiency for the trap NABE 48 (3734 m), the same resuspension phenomenon can be assumed to be responsible for the ^{230}Th trapping efficiency of about 135%. Although the absolute values were different, Yu et al. (submitted) and our study both resulted in low trapping efficiencies for traps at 1000m (L2: 19%-21%; NABE: 39%-46%).

Trapping biases are believed to be due to hydrodynamic effects. Several authors (e. g. Newton et al., 1994; Jickells et al., 1996) suggested minimal sampling artefacts when current velocities are ≤ 12 cm/sec. Gardner et al. (1997) moored several cylindrical traps in a different regime of horizontal water flow velocities and found no relation between current velocities and measured particle fluxes. In our study current meters were moored at location L1, L2, L3, OMEX and ESTOC. Whereas for the L2 (500m) trap the low ^{230}Th trapping efficiency may be caused by high current speeds, such an obvious relation was not observed for other traps with comparable low efficiencies (Tab. 5). For instance, the ^{230}Th trapping efficiency of trap L2 (1000m) was only slightly higher than for trap L2 (500m) but in 1000m water depth the average current speed (6 cm/sec) was much lower compared to 500m (20 cm/sec). At L2 in the deep water ($\geq 1000\text{m}$) the current velocities were ≤ 6 cm/sec but the ^{230}Th trapping efficiencies of traps moored in 2000m and 3500m water depth were a factor of 2 higher compared to the 1000m trap.

Our investigation suggests that hydrodynamic effects alone cannot explain the observed ^{230}Th trapping efficiencies. Zooplankton swimmers are often an important part of the particle flux especially in traps deployed in shallow waters ($\leq 200\text{m}$) (Michaels et al., 1990) and their removal from the trapped material prior to analysis may thus influence the calculated ^{230}Th trapping

efficiencies. Swimmers, however, contain negligible ^{234}Th (Buesseler et al., 1994), and therefore their effect on the ^{230}Th mass balance is expected to be insignificant. A further factor which may influence the trapping efficiency is the preservation fluid in the sampling cups of the traps (Gardner and Zhang, 1997). No brine solution was used in the OMEX and L2 (500m) traps whereas the cups of the other traps investigated contained a 38‰ (L1, L2, L3 \geq 1000m) and 40‰ (ESTOC) brine. To what extent these different cup fluids affected the ^{230}Th collection efficiencies is not obvious from our data set (note that solution of trapped particle material would not effect the ^{230}Th trapping efficiency because no ^{230}Th was found in the supernatant solutions of the sampling cups).

Based on a comparison of radionuclide fluxes measured in sediment traps and those determined in large fast sinking aggregates, Shaw et al. (1998) suggested that large particles may not be adequately sampled by sediment traps. In their study undersampling of the trap was probably caused by complete clogging of the baffle of the trap for about 110 days (Sherrell et al., 1998). Such a clogging was not observed in the sediment traps investigated here. Nevertheless, undersampling of large particles could be a possible explanation of the successive increase of ^{230}Th trapping efficiencies with depth. Much of these large aggregates, which form in surface waters, may disintegrate and remineralize during their descent in the water column. As smaller particles they are sampled by the deep traps more effectively.

Strictly speaking, the resulting ^{230}Th trapping efficiencies give information on trapping biases of the traps for ^{230}Th only. If the ^{230}Th flux measured is similar to that expected, there is good evidence that sampling biases of the traps investigated will be low. In cases of significant ^{230}Th under- or overtrapping a correction of the particle flux for ^{230}Th trapping efficiency is only meaningful when ^{230}Th is assumed to be a tracer for the whole spectrum of particles (Bacon, 1996). ^{230}Th is believed not to be preferentially adsorbed on a single type of particle class and in our study there was no obvious relation between the ^{230}Th flux to the sediment traps and the different components of sedimenting material (Tab. 1). Thus, correction of the particle flux for ^{230}Th trapping efficiency is justified. A comparable correction is a common procedure in paleoceanographic studies in which ^{230}Th normalised particle rain rates are calculated to correct sediment accumulation rates for influences in lateral sediment transport like sediment focussing or erosion (Francois et al., 1990, Scholten et al. 1994).

In Fig. 8a the average particle flux at locations investigated together with NABE and BOFS results are shown. A constant or even increasing particle flux with increasing water depths was observed for most locations. When correcting the particle flux for the mean ^{230}Th trapping efficiency (mean of the Anderson and constant removal model) for each trap, a general trend of decreasing particle flux with increasing water depth was observed (Fig. 8b). This suggests that at the locations investigated apparent constant vertical particle fluxes were due to sediment trapping biases.

Jickells et al. (1996) compared sediment trap data from NABE (NABE 48, 3750m and NABE 34, 4500m) with flux results from sediment traps deployed in the equatorial Atlantic. They observed that the mass and biogenic flux decreased (factor 2-3) from north to south. The NABE traps considered by Jickells et al. (1996) show indications of overtrapping (Tab. 4) and therefore some of their conclusions may be due to different trapping efficiencies of the traps considered. In our study the corrected particle flux in the sediment traps investigated showed no clear latitudinal trends. For instance the particle flux in 2000m water depth was of similar magnitude for locations L1 and L3 whereas it was higher at L2.

In two more cases a regional comparison of intercepted fluxes yielded results that were widely different from those based on efficiency-corrected fluxes. Neuer et al. (1997) found that the particle flux intercepted at ESTOC (1000m trap) was a factor 2-3 lower than at the open ocean locations NABE 34 and NABE 48 (Neuer et al., 1997) and Antia et al. (in press) suggested the particle flux at OMEX was a factor 2-3 higher than at L2. But if the ^{230}Th corrected particle fluxes of shallow deployed traps ($\leq 1000\text{m}$) are compared with each other at the above mentioned locations a different picture arises, i. e. the particle flux at ESTOC (1000m trap) was about a factor of 2 higher compared with NABE 34 (1000m), whereas at OMEX the particle flux is in the same range (OMEX-2) or lower (OMEX-3) than at L2 (Fig. 8b).

CONCLUSIONS

Trapping efficiencies of bottom-tethered sediment traps deployed in the eastern North Atlantic were estimated on the basis of the distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column and their average fluxes into sediment traps. ^{230}Th trapping efficiencies were low (< 40%) for traps deployed in shallow waters ($\leq 1000\text{m}$), whereas the deep traps seem to sample the ^{230}Th and the particle flux reasonably well. No tight relation between trapping efficiency and current velocities was found. The corrections for trapping biases have important implications when particle fluxes between different oceanic regions are compared. Therefore, differences in particle flux and composition between various oceanic regions can only be compared properly when trapping efficiencies are known.

More sediment trap experiments are necessary combining estimations of ^{230}Th trapping efficiencies, different trap designs, different preservation fluids and variable hydrodynamic regime in order to understand the major biases involved in sampling the vertical particle flux by means of sediment traps.

Acknowledgements

We express our gratitude to the German JGOFS community for their support and discussions from which our work benefitted. Especially we like to thank R. Botz, J. C. Duinker, K. Kremling, D. E. Schulz-Bull, and B. Zeitzschel. We are grateful to K. Schmikale and M. Arp for assistance in the laboratory. We also express our gratitude to the captains and crew of F.S. Poseidon and F.S. Meteor for assistance at sea. We are grateful to J. M. Murray and an anonymous reviewer for their constructive comments. This work was supported by grants (03F0160A and 03F0202E) from the Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF).

REFERENCES

- Allredge, A. L., Gotschalk, C. C., 1989. Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep-Sea Research* 36, 159-171.
- Anderson, R. F., Bacon, M. P., Brewer, P.G., 1983. Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa at ocean margins. *Earth and Planetary Science Letters* 66, 73-90.
- Anderson, R. F., Fler, A. P., 1982. Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate matter. *Analytical Chemistry* 54, 1142-1147.
- Anderson, R. F., Fleisher, M. Q., Biscaye, P. E., Kumar, N., Ditrich, 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 . *Deep-Sea Research* 41, 537-561.
- Anderson, R. F., Lao, Y., Broecker, W. S., Trumore, S. E., Hofmann, H. J., Wolfli, W., 1990. Boundary scavenging in the Pacific Ocean: a comparison of ^{10}Be and ^{231}Pa . *Earth and Planetary Science Letters* 96, 287-304.
- Antia, A., von Bodungen, B., Peinert, R. Particle flux across the mid-European Continental Margin. *Deep-Sea Research*, in press.
- Antia, A., J. Maaßen, P. Hermann, M. Voß, J. C. Scholten, S. Groom, and P. Miller. Spatial and qualitative patterns of particle flux at the European Continental Margin: the Omex I Project. *Deep-Sea Research II*, submitted.
- Bacon, M. P., 1988. Tracers for chemical scavenging in the ocean: boundary scavenging effects and large-scale chemical fractionation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 320, 187-200.
- Bacon, M. P., 1996. Evaluation of sediment traps with naturally occurring radionuclides. In: Ittekkot, V., Schäfer, P., Honjo, S., Degens, P.J. (Eds.), *Particle flux in the ocean*. Scope, J. Wiley & Sons, pp. 85-89.
- Bacon, M. P. and Anderson, R. F., 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research* 87, 2045-2056.
- Bacon, M. P., Cochran, J. K., Hirschberg, D., Hammar, T. R., Fler, A. P., 1996. Export flux of carbon at the equator during the EqPac time-series cruises estimated from ^{234}Th . *Deep-Sea Research* 43, 1133-1153.
- Bacon, M. P., Huh, C.-A., Fler, A. P., Deuser, W. G., 1985. Seasonality in the flux of natural radionuclides and plutonium in the deep Sargasso Sea. *Deep-Sea Research* 32, 273-286.
- Baker, E. T., Milburn, H. B., Tennant, D. A., 1988. Field assessment of sediment trap efficiency under varying flow conditions. *Journal of Marine Research* 46, 573-592.
- Berger, W. H., Wefer, G., 1990. Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 89, 245-254.
- Buesseler, K. O., 1998. The coupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 12, 297-310.
- Buesseler, K. O., 1991. Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of the 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. *Deep-Sea Research* 42, 777-804.

- Brewer, P. G., Nozaki, Y., Spencer, D. W., Fler, A., 1980. Sediment trap experiments in the deep North Atlantic: isotopic and elemental fluxes. *Journal of Marine Research* 38, 703-728.
- Colley, S., Thomson, J., Newton, P. P., 1995. Detailed ^{230}Th , ^{232}Th and ^{210}Pb fluxes recorded by the 1989/90 BOFS sediment trap time-series at 48°N , 20°W . *Deep-Sea Research* 42, 833-848.
- Edwards, R.L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1986. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 81, 175-192.
- Fietzke, J., Bollhöfer, A., Frank, N., Mangini, A., 1999. Protactinium determination in manganese crust VA13/2 by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 149, 353-360.
- Francios, R., Bacon, M. P., Suman, D. O., 1990. Thorium-230 profiling in the deep-sea sediments: high resolution records of flux and dissolution of carbonate in the equatorial Atlantic during the last 24,000 years. *Paleoceanography* 5, 761-787.
- Gardner, W. D. 1980. Sediment trap dynamics and calibration: a laboratory evaluation. *Journal of Marine Research* 38, 17-39.
- Gardner, W. D., 1996. Sediment trap technology and sampling in surface waters. Report Texas A&M University, College Station. WWW pages, <http://www-ocean.tamu.edu/JGOFS/contents.html>.
- Gardner, W. D., Biscaye, P. E., Richardson, M. J., 1997. A sediment trap experiment in the Vema Channel to evaluate the effect of horizontal particle fluxes on measured vertical fluxes. *Journal of Marine Research* 55, 995-1028.
- Gardner, W. D., Zhang, Y., 1997. The effect of brine on the collection efficiency of cylindrical sediment traps. *Journal of Marine Research* 55, 1029-1048.
- Gust, G., Byrne, R. H., Bernstein, R. E., Betzer, P. R., Bowles, W., 1992. Particle fluxes and moving fluids: experience from synchronous trap collections in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research* 39, 1071-1083.
- Gust, G., Michaels, A. F., Johnson, R., Deuser, W. G., Bowles, W., 1994. Mooring line motions and sediment trap hydromechanics: in situ intercomparison of three common deployment designs. *Deep-Sea Research* 41, 831-857.
- 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. *Deep-Sea Research* 40, 1323-1344.
- Henderson, G. M., Heinze, C., Anderson, R. F., Winguth, A. M. E. Global distribution of the ^{230}Th flux to ocean sediments constrained by GCM modelling. *Deep-Sea-Research*, resubmitted.
- Honjo, S., Manganini, J., 1993. Annual biogenic particle flux to the interior of the North Atlantic Ocean, studied at 34°N 21°W and 48°N 21°W . *Deep-Sea Research II* 40, 587-607.
- Jickells, J. S., Newton, P. P., King, P., Lampitt, R. S., Boutle, C., 1996. A comparison of sediment trap records of particle fluxes from 19° to 48° N in the northeastern Atlantic and their relation to surface productivity. *Deep-Sea Research* 43, 971-986.
- Knauer, G., Asper, V., 1989 Sediment trap technology and sampling. US JGOFS Planing Report No.10, WHOI, pp. 94.

- Kremling, K., Lenz, U., Zeitzschel, B., Schulz-Bull, D. E., Duinker, J. C., 1996. New type of time-series sediment trap for the reliable collection of inorganic and organic trace chemical substances. *Review of Scientific Instruments* 67, 4360-4363.
- Kuss, J., Kremling, K., 1999. Particulate trace element fluxes in the deep northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research* 46, 1377-1403.
- Lee, C., Wakeham, S. G., Hedges, J. I., 1988. The measurement of oceanic particle flux – Are 'swimmers' a problem? *Oceanography* 1(2), 34-36.
- Lochte, K., Ducklow, H. W., Fasham, J. R., Stienen, C., 1993. Plankton succession and carbon cycling at 47°N 20°W during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep Sea Research II* 34, 91-114.
- Longhurst, A., 1993. Seasonal cooling and blooming in tropical oceans. *Deep-Sea Research* 40, 2145-2165.
- Michaels, A. F., Silver, M. W., Gowing, M. M, Knauer, G. A., 1990. Cryptic zooplankton "swimmers" in upper ocean sediment traps. *Deep-Sea Research* 34, 267-285.
- Murray, J. M., Young, J., Newton, J., Dunne, J., Chapin, T., Paul, B., McCarthy, J. J., 1996. Export flux of particulate organic carbon from the central equatorial Pacific determined using a combined drifting trap- ^{234}Th approach. *Deep-Sea Research II* 43, 19095-1132.
- Neuer, S., Ratmeyer, V., Davenport, R., Fischer, G., Wefer, G. 1997. Deep water particle flux in the Canary Island region: seasonal trends in relation to long-term satellite derived pigment data and lateral sources. *Deep-Sea Research* 44, 1451-1466.
- Newton, P. P., Lampitt, R., Jickells, T. D., King, P., Boutle, C., 1994. Temporal and spatial variability of biogenic particle fluxes during the JGOFS northeast Atlantic process studies at 47°N 20°W. *Deep-Sea Research* 41, 1617-1642.
- Rutgers van der Loeff, M. M., Berger, G. W., 1993. Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic. *Deep-Sea Research* 40, 339-357.
- Scholten, J. C., Botz, R., Paetsch, H., Stoffers, P., 1994. $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux into Norwegian-Greenland Sea sediments: evidence for lateral sediment transport during the past 300,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 121, 111-124.
- Scholten, J.C., Rutgers van der 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. *Deep-Sea Research II* 42, 1519-1531.
- Schulz-Bull, D. E., Kuss, J., Blanz, T., Kremling, K., Duinker, J.C. The POC associated flux of inorganic and organic trace chemical substances in the northeast Atlantic ocean - a synthesis, *Deep-Sea Research II*, submitted.
- SCOR Scientific Committee on oceanic Research (1990) Joint Global Ocean Flux Study Implementation Plan. IGBP Report No. 23.
- Shaw, T. J., Smoak, J. M., Lauermann, L., 1998. Scavenging of ex^{234}Th , ex^{230}Th and ex^{210}Pb by particulate matter in the water column of the California continental margin. *Deep-Sea Research II* 45, 763-779.
- Sherrell, R. M., Field, M. P., Gao, Y., 1998. Temporal variability of suspended mass and composition in the Northeast Pacific water column: relationship to sinking flux and lateral advection. *Deep-Sea Research II* 45, 733-761.
- Stuiver, M., Quay, P. D., Ostlund, H. G., 1984. Abyssal water carbon-14 distribution and the age of the world oceans. *Science* 219, 849-851.

- Van Camp, L., Nykjaer, L., Mittelstaedt, E., Schlittenhard, P., 1991. Upwelling and boundary circulation off Northwest Africa as depicted by infrared and visible satellite observation. *Progress in Oceanography* 26, 357-402.
- Van Weering, T. C., De Rijk, S., 1986. Sedimentation and climate-induced sediments on Feni-Drift, northeast Atlantic Ocean. *Marine Geology* 101, 49-69.
- Vogler, S., Scholten, J. C., Rutgers van der 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 . *Earth and Planetary Science Letters* 156, 61-74.
- Walter, H. J., Rutgers van der Loeff, M. M., Francios, R. Reliability of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ activity ratios as a tracer for bioproductivity of the ocean, In: Fischer, G., Wefer, G., (Eds.), *Proxies in Paleoceanography - examples from the South Atlantic*. Springer, in press.
- Walter, H. J., Rutgers van der Loeff, M. M., Hoeltzen, H., Bathmann, U. Reduced scavenging of ^{230}Th in the Weddell Sea: Implications for paleoceanographic reconstruction in the South Atlantic. *Deep-Sea Research*, submitted.
- Wefer, G., 1989. Particle flux in the ocean: Effects of episodic production. In: Berger, W. H., Smetacek, V. S., Wefer, G. (Eds.), *Productivity of the oceans: Present and Past.*, John Wiley and Sons Ltd., pp. 139-153.
- Wefer, G., Fischer, G., 1993. Seasonal patterns of vertical particle flux in the equatorial and coastal upwelling areas of the eastern Atlantic. *Deep-Sea Research* 40, 1613-1645.
- Yu, E.-F., Francois, R., Bacon, M., 1996. Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data. *Nature* 379, 689-694.
- Yu, E.-F., Francois, R., Bacon, M., Honjo, S., Fler, A. P., Manganini, S. J., Rutgers van der Loeff, M. M., Ittekott, V. Trapping efficiency of bottom-tethered sediment traps estimated from the intercepted fluxes of ^{230}Th and ^{231}Pa . *Deep-Sea Research*, submitted.

Figure captions

Figure 1: Locations of sediment traps investigated

Figure 2: a) Specific activity of $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in the sediment traps investigated. The activities increased with increasing water depth; b) Relation of measured $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux (Fa) to the flux of ^{230}Th expected from the production rate in the water-column. BOFS data from Colley et al. (1995); NABE data from Yu et al.(submitted).

Figure 3: Distribution of $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ (a) and $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ (b) in the water column of locations investigated; the ^{230}Th distribution was relatively similar in the upper water column (< 1000m) at all locations; comparable $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ concentrations were observed in the deep water column at L1, ESTOC and LA PALMA; $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ concentrations increased in the upper water column (<1000m) from L3 to L1.

Figure 4: Seasonal variations of particle and $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux in the 500m trap at L2 (92-94). Higher fluxes occurred during the spring blooms in April/May 92 and 93 whereas no such event was observed in 94. The broken line indicates the ^{230}Th flux expected from the production rate in the overlying water column.

Figure 5: Particle flux versus measured $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux in the 500m traps L2 (92-94); no tight relation was found; a): all data; b) flux data during the spring blooms were excluded.

Figure 6: Measured $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux versus CaCO_3 , opal, particulate organic carbon (POC) and lithogenic fluxes in the L2 (92-94) 500m traps. The relations suggest that no single particle type investigated dominated the ^{230}Th removal from the water column.

Figure 7: ^{230}Th trapping efficiencies of sediment traps investigated; in this figure the average efficiencies (mean of the Anderson and Constant Removal Model) are shown.

Figure 8: a) Average particle flux versus depth for the traps investigated; b) average particle flux corrected for the ^{230}Th trapping efficiencies; for most locations investigated the correction caused the particle flux to decrease with increasing water depth; note that the corrected particle flux of $231.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the ESTOC (3075m) trap is not shown in Fig. 8b).

Table captions:

Table 1: Location, water depth and collection dates of sediment traps investigated. References of average composition of trap material: a) Schulz-Bull et al, submitted; b) Schulz-Bull pers. comm.; c) average composition between 92-95 (Fehner et al., in prep.); d) Antia et al., in press; e) Antia et al., submitted; f) Neuer et al., (1997); Lithogenic = Total – Opal - Carbonate – org. matter (2*POC); n. a. = not analysed. * = collection interruption due to redeployment of the sediment trap.

Table. 2: Results of radionuclide measurements of traps investigated; No. = number of samples analysed; F_a/F_p is the ratio of measured $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux to the expected ^{230}Th flux from the production rate of ^{230}Th in the water column ($F_p = 0.070685 \text{ [dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}] * z \text{ (m)}$, z = water depth); a) measurements by means of TIMS; b) measurements by means of alpha spectrometry; c) ^{231}Pa derived from alpha spectrometry; n. a. = not analysed. NABE data from Yu et al. (submitted); BOFS data from Colley et al. (1995)

Table 3: Results of $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ and $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ measurements in the water column; $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ data from locations L1, L2, and L3 are from Vogler et al., (1998).

Table 4: Data used for calculations of ^{230}Th trapping efficiencies (see text for further explanations): Mean (time-weighted) $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ flux, mean (time-weighted) F_a/F_p and $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ ratios of sediment traps investigated; only those $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ water column ratios are given which were used for calculations of ^{230}Th trapping efficiencies according to the Anderson Model; the corrected particle flux was calculated using the mean of the trapping efficiencies of the Anderson and Constant Removal Model and the mean (time-weighted) particle flux; NABE data from Yu et al. (submitted); BOFS data from Colley et al., (1995).

Table 5: Current velocities and average ^{230}Th trapping efficiencies (mean of Anderson model and constant removal model) measured at the locations investigated; current velocities at L1, L2 and L3 are mean values after low pass filtering; OMEX data from Antia et al. (in press); ESTOC data from Neuer et al., (1997); n. m.: not measured.

Location	Trap	Depth	Collection dates	Collection interruptions	CaCO ₃	POC	Opal	Lithogenic	Ref.
(water depth)	(trap no.)	m		-	(%)	(%)	(%)	(%)	
33°09'N, 21°59'W (5303m)	L1-93 (54)	2020	20.09.93 - 01.09.94	-	66.0	4.6	n.a.	-	a)
	L1-93 (55)	4000	20.09.93 - 01.09.94	-	73.9	3.9	6.7	11.6	b)
32°57'N, 22°01'W (5235m)	L1-94 (57)	1050	27.09.94 - 14.02.95	-	66.2	6.6	1.3	19.3	b)
	L1-94 (58)	2000	27.09.94 - 25.09.95	-	82.8	4.2	5.0	3.8	a)
	L1-94 (59)	4150	27.09.94 - 14.10.95	-	74.0	3.2	6.8	12.8	b)
	L1-95 (49)	4148	01.11.95 - 24.06.96	-	61.6	5.8	4.5	22.3	b)
47°50'N, 19°39'W	L2-A(B)-92 (41)	500	27.03.92 - 26.05.93	-	69.5	12.0	4.0	2.5	c)
47°48'N, 19°47'W (4557m)	L2-(B)-92 (49)	1030	04.04.92 - 14.04.93	23.12.92 - 17.03.92	61.8	11.5	15.0	0.2	b)
	L2-A(B)-92 (50)	2030	10.06.92 - 26.05.93	30.09.92 - 27.10.92	62.4	9.4	15.1	3.7	a)
	L2-A(B)-92 (46)	3530	10.06.92 - 26.05.93	17.02.93 - 30.03.93 14.04.93 - 12.05.93 17.02.93 - 16.03.93	64.5	4.8	8.9	17.0	b)
47°48'N, 19°48'W (4548m)	L2-93 (56)	500	27.09.93 - 12.06.94	-	-	-	-	-	c)
	L2-93 (58)	2000	20.09.93 - 16.06.94	21.01.94 - 19.03.94	69.0	7.8	11.0	4.4	a)
	L2-93 (59)	3500	20.09.93 - 16.06.94	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
	L2-94 (62)	1000	28.07.94 - 28.06.95	8.09.94 - 6.10.94	n.a.	11.5	9.6	-	b)
	L2-94 (47)	1100	30.06.94 - 28.06.95	25.08.94 - 8.09.94	74.1	4.6	3.1	13.6	b)
	L2-94 (63)	2000	30.06.94 - 28.06.95	-	73.0	7.8	12.5	-	a)
	L2-94(46)	3500	30.06.94 - 28.06.95	-	72.1	4.3	10.2	9.1	b)
54°32'N, 21°04'W (2979m)	L3-92 (45)	2200	10.06.92 - 31.03.93	17.02.94 - 17.03.94	72.1	3.9	10.2	9.9	a)
	L3-92 (47)	2880	10.06.92 - 12.05.93	-	70.6	3.4	13.1	9.5	b)
54°39'N, 21°14'W (3074m)	L3-93 (61)	1000	27.09.93 - 24.05.94	3.04.94 - 17.04.94	63.9	9.2	13.1	4.6	b)
	L3-93 (62)	2200	27.09.93 - 24.05.94	-	68.0	4.2	n.a.	-	a)
49°11'N, 12°49'W (1450m)	OMEX-2	600	01.07.93 - 07.07.94	2.01.94 - 10.01.94 *	42.8	13.7	9.8	20	d)
	OMEX-2	1050	01.07.93 - 07.07.94	2.01.94 - 10.01.94 *	34.2	12	9.2	32.6	d)
49°05'N, 13°25'W (3660m)	OMEX-3	580	01.07.93 - 20.05.94	2.01.94 - 10.01.94 *	70.0	15.5	6.9	-	d)
	OMEX-3	1440	01.07.93 - 14.09.94	2.01.94 - 10.01.94 *	16.5	14.4	14.6	39.8	d)
	OMEX-3	3220	01.07.93 - 14.09.94	2.01.94 - 10.01.94 *	40.3	7.2	16.5	28.8	d)
48°59'N, 13°45'W (4500m)	OMEX-4	4000	17.09.94 - 22.09.95		56.0	6.2	4.4	22.0	e)
29°07'N 15°25'W (3500m)	ESTOC(CI-1,CI-2)	1021	25.11.91 - 09.04.93	26.09.92 - 30.9.92 *	40.0	7.2	4.2	41.5	f)
	ESTOC(CI-1,CI-2)	3075	25.11.91 - 09.04.93	26.09.92 - 30.9.92 *	47.0	4.6	3.9	40.0	f)

Tab. 1

Trap	Depth	Days	No.	Particle flux	²³² Th		²³⁰ Th _{ex}		²³⁰ Th _{ex}		²³¹ Pa _{ex} / ²³⁰ Th _{ex}		Fa/Fp		
					mg/m ² d	dpm/m ² d	+/-	dpm/m ² d	+/-	dpm/mg	+/-	+/-	+/-		
L1-93 (54)	2020	346	1 a)	48.9	1.06E-02	1.37E-04	6.60E-02	1.67E-03	1.35E-03	3.41E-05	0.032	0.002	c)	0.46	0.012
L1-93 (55)	4000	346	1 a)	54.6	1.26E-02	1.36E-04	1.66E-01	3.37E-03	3.04E-03	6.16E-05	0.045	0.004		0.59	0.012
L1-94 (57)	1050	140	1 a)	21.2	3.04E-03	2.74E-05	1.26E-02	1.18E-03	5.96E-04	5.55E-05	n.a.			0.17	0.016
L1-94 (58)	2000	364	1 a)	33.1	1.15E-02	1.37E-04	6.53E-02	1.56E-03	1.97E-03	4.71E-05	0.032	0.003		0.46	0.011
L1-94 (59)	4150	382	1 b)	32.9	1.57E-02	8.88E-04	1.93E-01	3.33E-03	5.85E-03	1.01E-04	0.040	0.002		0.66	0.011
Surface sediment	5233	-	1 b)	-	-	-	-	-	7.16E-01	3.29E-03	0.042	0.009		-	-
L2-A(B)-92 (41)	500	425	25 a)	24.7	1.47E-03	8.94E-06	5.54E-03	1.10E-04	2.24E-04	4.45E-06	n.a.			0.16	0.003
L2-(B)-92 (49)	1000	285	7 b)	41.8	3.80E-02	3.50E-03	1.60E-02	6.90E-04	3.83E-04	1.65E-05	0.029	0.005		0.23	0.010
L2-A(B)-92 (50)	2050	252	6 b)	43.1	1.66E-02	9.44E-04	5.04E-02	2.15E-03	1.17E-03	4.98E-05	0.042	0.005		0.35	0.015
L2-A(B)-92 (46)	3530	322	7 b)	38.4	5.50E-03	1.40E-04	7.00E-02	1.90E-03	1.82E-03	4.95E-05	0.048	0.009		0.28	0.008
L2- 93 (56)	500	266	10 a)	21.9	6.51E-04	2.37E-06	3.98E-03	2.32E-05	1.82E-04	1.06E-06	n.a.			0.11	0.001
L2-93 (58)	2000	211	1 a)	64.0	7.11E-03	1.09E-04	6.28E-02	1.12E-03	9.82E-04	1.75E-05	n.a.			0.44	0.008
L2-93 (59)	3500	269	1 a)	47.7	9.52E-03	8.21E-05	1.02E-01	2.11E-03	2.13E-03	4.42E-05	0.042	0.002		0.41	0.009
L2-94 (62)	1000	252	4 b)	42.5	6.11E-03	4.18E-04	1.69E-02	9.53E-04	3.97E-04	2.24E-05	0.032	0.007		0.24	0.013
L2-94 (47)	1100	349	1 a)	21.6	2.52E-03	2.74E-05	8.32E-03	1.37E-04	3.85E-04	6.33E-06	0.031	0.003		0.11	0.002
L2-94 (63)	2000	363	1 a)	80.5	7.85E-03	1.37E-04	4.28E-02	3.75E-03	5.32E-04	4.66E-05	0.048	0.007	c)	0.30	0.027
L2-94 (46)	3500	363	1 a)	66.5	9.22E-03	1.64E-04	7.73E-02	2.84E-03	1.16E-03	4.27E-05	0.050	0.003		0.31	0.011
Surface sediment	4452	-	1 b)	-	-	-	-	-	5.00E-03	4.50E-04	0.053	0.006		-	-
L3-92 (45)	2200	266	1 a)	49.9	7.74E-03	5.47E-05	6.18E-02	1.18E-03	1.24E-03	2.36E-05	0.058	0.003		0.40	0.008
L3-92 (47)	2880	336	1 a)	59.6	1.77E-02	1.64E-04	1.17E-01	3.75E-03	1.96E-03	6.29E-05	0.067	0.005		0.57	0.018
L3-93 (61)	1000	139	3 b)	56.2	8.39E-03	6.59E-04	4.19E-02	1.75E-03	7.45E-04	3.11E-05	n.a.			0.59	0.025
L3-93 (62)	2200	239	4 b)	55.9	7.44E-03	6.05E-04	7.61E-02	2.21E-03	1.36E-03	3.96E-05	n.a.			0.49	0.014
Surface sediment	3014	-	1 b)	-	-	-	-	-	2.97E-03	3.75E-04	0.073	0.013		-	-
OMEX-2	600	363	1 b)	53.2	7.51E-03	5.48E-04	1.65E-02	1.03E-03	3.10E-04	1.93E-05	n.a.			0.39	0.024
OMEX -2	1040	363	2 b)	76.9	4.16E-02	3.99E-03	6.63E-02	5.54E-03	8.62E-04	7.21E-05	0.056	0.009		0.90	0.075
OMEX-3	580	315	1 b)	33.6	4.91E-03	4.37E-04	1.43E-02	5.72E-04	4.26E-04	1.70E-05	n.a.			0.35	0.010
OMEX-3	1440	432	1 b)	114.0	6.36E-02	2.77E-03	1.15E-01	6.46E-03	1.01E-03	5.67E-05	0.068	0.006		1.13	0.060
OMEX-3	3220	432	1 b)	113.0	9.04E-02	4.29E-03	2.91E-01	1.61E-02	2.58E-03	1.42E-04	0.052	0.005		1.28	0.070
OMEX-4	4000	370	1 b)	109.7	4.74E-02	1.40E-03	1.98E-01	1.08E-02	1.81E-02	9.80E-04	n.a.			0.70	0.040
ESTOC	1021	495	1 a)	16.8	3.44E-03	2.72E-05	6.84E-03	3.84E-04	4.07E-04	2.29E-05	n.a.			0.09	0.070
ESTOC	3075	495	1 a)	49.5	1.49E-02	2.26E-04	4.32E-02	1.32E-03	8.73E-04	2.67E-05	0.062	0.004		0.20	0.070
NABE 34	1159	302	1 b)	53.1	-	-	5.20E-02	1.59E-03	9.80E-04	3.00E-05	0.031			0.64	0.019
NABE 34	1981	358	1 b)	61.3	-	-	1.10E-01	4.05E-03	1.80E-03	6.60E-05	0.037			0.79	0.029
NABE 34	4478	330	1 b)	58.0	-	-	2.87E-01	7.83E-03	4.94E-03	1.35E-04	0.027			0.91	0.025
NABE 48	1110	358	1 b)	56.7	-	-	2.95E-02	1.13E-03	5.20E-04	2.00E-05	0.053			0.38	0.014
NABE 48	3734	358	1 b)	71.8	-	-	1.72E-01	4.31E-03	2.40E-03	6.00E-05	0.025			0.65	0.016
BOFS	3100	520	b)	62.0	1.10E-02	2.00E-03	1.02E-01	7.00E-02	1.65E-03	1.13E-03	n.a.			0.47	0.320
BOFS	4465	520	b)	74.0	2.90E-02	3.00E-03	4.00E-01	1.60E-02	5.41E-03	2.16E-04	n.a.			1.27	0.051

Tab. 2

Location	Depth m	$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$		$^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$		$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$		
		dpm/m ³	+/-	dpm/m ³	+/-		+/-	
L 1	20	0.08	0.03					
	500	0.20	0.05	0.18	0.03	1.12	0.34	
	1000	0.30	0.01	0.22	0.03	1.34	0.19	
	2000	0.58	0.07	0.21	0.01	2.83	0.26	
	3000	0.77	0.09	0.34	0.01	2.24	0.28	
	4155			0.29	0.03	3.41	0.24	a)
L 2	20	0.06	0.01					
	500	0.18	0.02	0.13	0.01	1.32	0.10	
	1000	0.31	0.01	0.17	0.02	1.85	0.10	
	2000	0.40	0.01					
	3500	0.50	0.03					
	4200	0.53	0.02	0.33	0.03	1.61	0.08	
L 3	20	0.05	0.01					
	500	0.16	0.01	0.10	0.01	1.59	0.10	
	1500	0.33	0.02	0.18	0.01	1.84	0.08	
	1625	0.31	0.01	0.16	0.01	1.91	0.06	b)
	2200	0.32	0.03					
	2700	0.32	0.02	0.20	0.04	1.65	0.18	
	2800	0.27	0.04	0.17	0.02	1.58	0.13	b)
ESTOC	300	0.20	0.03					
	500	0.46	0.03					
	1000	0.30	0.02					
	1200	0.26	0.02					
	2000	0.42	0.05					
	4000	0.94	0.07					
La Palma	100	0.23	0.02					
	2000	0.60	0.06					
	2500	0.74	0.02					
	3000	0.77	0.03					

a) $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ data extrapolated from the linear increase of the ^{230}Th concentration-depth profile (see Vogler et al., 1998); b) dissolved ^{231}Pa fraction

Tab. 3

Trap	Depth m	Days	Particle flux mean mg m ⁻² .d	²³⁰ Th _{ex} flux mean dpm m ⁻² .d		Fa/Fp +/-		²³⁰ Th _{ex} / ²³¹ Pa _{ex} Trap +/-		Water column +/-		²³⁰ Th Trapping Efficiency Anderson Model Model % +/-				Particle flux corrected mg m ⁻² .d
				+/-	+/-	+/-	+/-	%	+/-	%	+/-					
L1 93-94	2000	710	40.8	6.56E-02	2.28E-03	0.46	0.016	31	3.6	2.83	0.26	57	2.5	46	1.6	78.8
	4075	728	43.2	1.80E-01	4.73E-03	0.62	0.016	24	2.3	3.41	0.24	79	1.9	62	1.6	61.3
L2 92-94	500	691	23.6	4.94E-03	1.12E-04	0.14	0.003	[32]	[9.7] a)	1.32	0.10	15	1.8	14	0.3	161.3
	1000	886	34.0	1.32E-02	1.18E-03	0.19	0.017	32	9.7	1.85	0.10	21	3.0	19	1.7	170.2
	2000	826	64.9	5.02E-02	4.46E-03	0.36	0.032	30	5.6					54	5.1	120.5
	3500	954	51.7	8.17E-02	4.01E-03	0.33	0.016	21	4.3					64	5.0	80.6
L3 92-93	2200	505	52.7	6.86E-02	2.51E-03	0.44	0.016	17	1.0					77	12.0	68.4
	2880	336	59.6	1.17E-01	3.75E-03	0.57	0.018	15	1.0					132	20.3	45.3
OMEX-2	600	363	53.2	1.65E-02	1.03E-03	0.39	0.024	[17]	[2.8] b)	[1.32]	[0.10] c)	41	4.3	39	2.4	133.0
	1040	363	76.9	6.63E-02	5.54E-03	0.90	0.075	17	2.8	[1.85]	[0.10] c)	97	6.1	90	7.5	81.9
OMEX-3	580	315	33.6	1.43E-02	5.72E-04	0.35	0.010	[15]	[1.3] d)	[1.32]	[0.10] c)	36	2.9	35	1.0	94.3
	1440	432	114.0	1.15E-01	6.46E-03	1.13	0.060	15	1.3	[1.85]	[0.10] c)	120	4.8	113	6.0	98.0
	3220	432	113.0	2.91E-01	1.61E-02	1.28	0.070	19	1.7	[2.24]	[0.28] e)	143	3.8	128	7.0	73.4
OMEX-4	4000	370	109.7	1.98E-01	1.08E-02	0.70	0.070	[19]	[1.7] f)	[3.41]	[0.24] e)	85	2.6	70	7.0	141.5
ESTOC	1021	495	16.8	6.84E-03	3.84E-04	0.09	0.070	[24]	[2.3] g)	[1.34]	[0.19] e)	10	5.6	9	7.0	170.3
	3075	495	49.5	4.32E-02	1.32E-03	0.20	0.070	24	2.3	[2.24]	[0.28] e)	23	3.4	20	7.0	231.3
NABE 34	1159	302	53.1	4.93E-02	1.51E-03	0.60	0.018	32		1.5-2.5		69-80	(66) h	60	1.8	81.9
	1981	358	61.3	1.10E-01	4.04E-03	0.79	0.029	27		1.5-2.5		85-98	(96) h	79	2.9	70.0
	4478	330	58.0	2.87E-01	7.83E-03	0.91	0.025	37		1.5-2.5		100-115	(121) h	91	2.5	54.8
NABE 48	1110	358	56.6	2.95E-02	1.13E-03	0.38	0.014	19		1.5-2.5		39-46	(41) i)	38	1.4	144.1
	3734	358	71.7	1.72E-01	4.30E-03	0.65	0.016	40		1.5-2.5		73-83		135	3.4	53.1
BOFS	3100	520	62.0	1.02E-01	7.00E-02	0.46	0.315							46	31.5	135.3
	4465	520	74.0	4.00E-01	1.60E-02	1.27	0.051							127	5.1	58.3

a) data extrapolated from the L2 1000m trap

b) data extrapolated from the OMEX-2 1040m trap

c) water column data extrapolated from L2

d) data extrapolated from the OMEX-3 1440m trap

e) water column data extrapolated from L1

f) data extrapolated from OMEX-3 3220m trap

g) data extrapolated from the ESTOC 3075m trap

h) in brackets efficiencies calculated using water column data from L1

i) in brackets efficiencies calculated using water column data from L2

Tab. 4

Location	Depth (m)	Current velocity		²³⁰ Th trapping efficiency average (%)
		mean (cm/sec)	max (cm/sec)	
L1	1000	5	10	-
	2000	n. m.		52
	3000	3	7	-
	4000	n. m.		71
	5000	4	15	-
L2	500	20	45	15
	1000	6	17	20
	2000	6	21	54
	3500	5	21	64
L3	2200	7	25	77
	2500	7	25	132
OMEX-2	600	9.8	22.9	40
	1000	8.1	18.7	94
OMEX-3	580	8.5	23	36
	1440	6.3	14.6	116
	3220	4.7	10	136
OMEX-4	4000m	4.4	-	78
ESTOC	1000	-	< 18	10
	3075	n.m.		21

Tab. 5

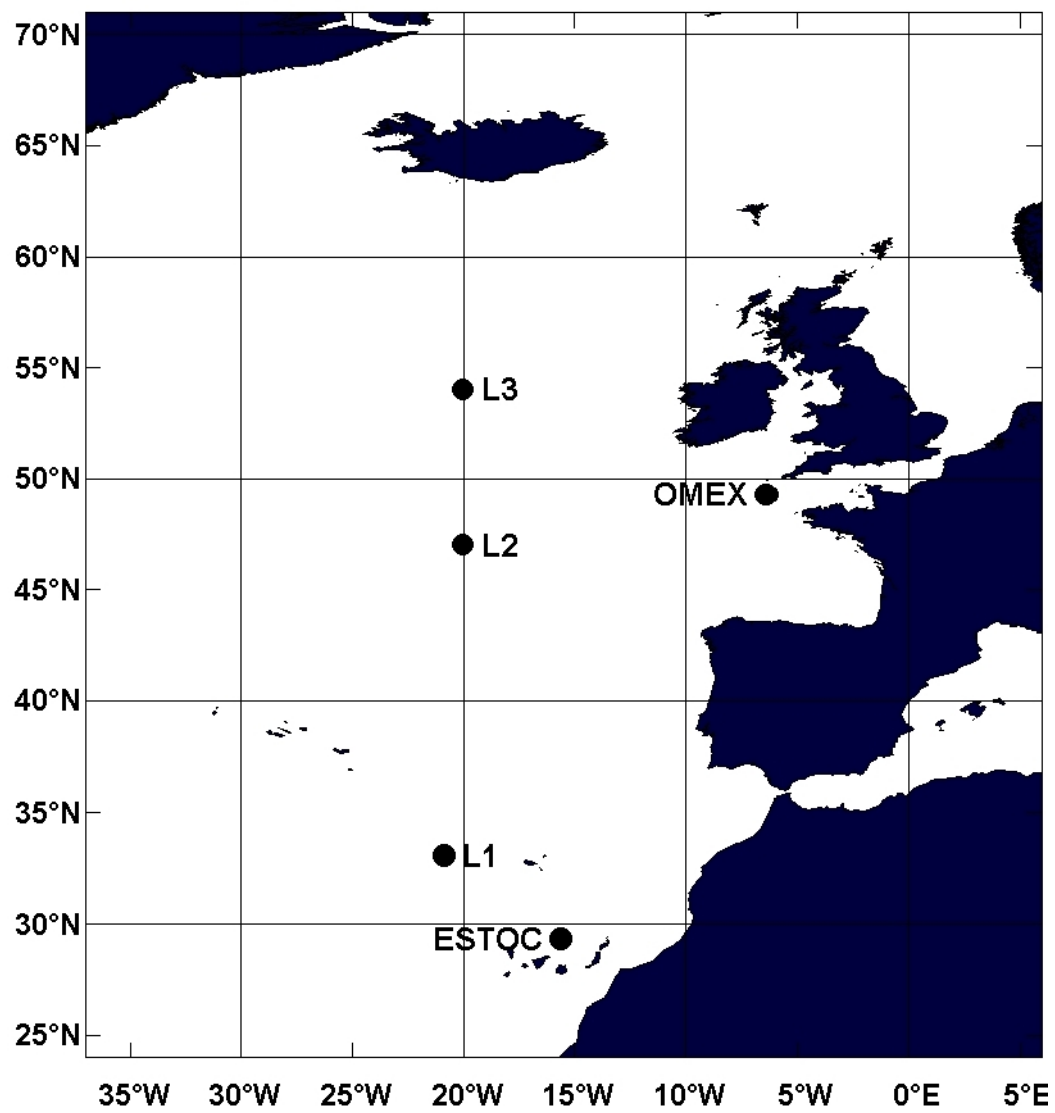


Fig. 1

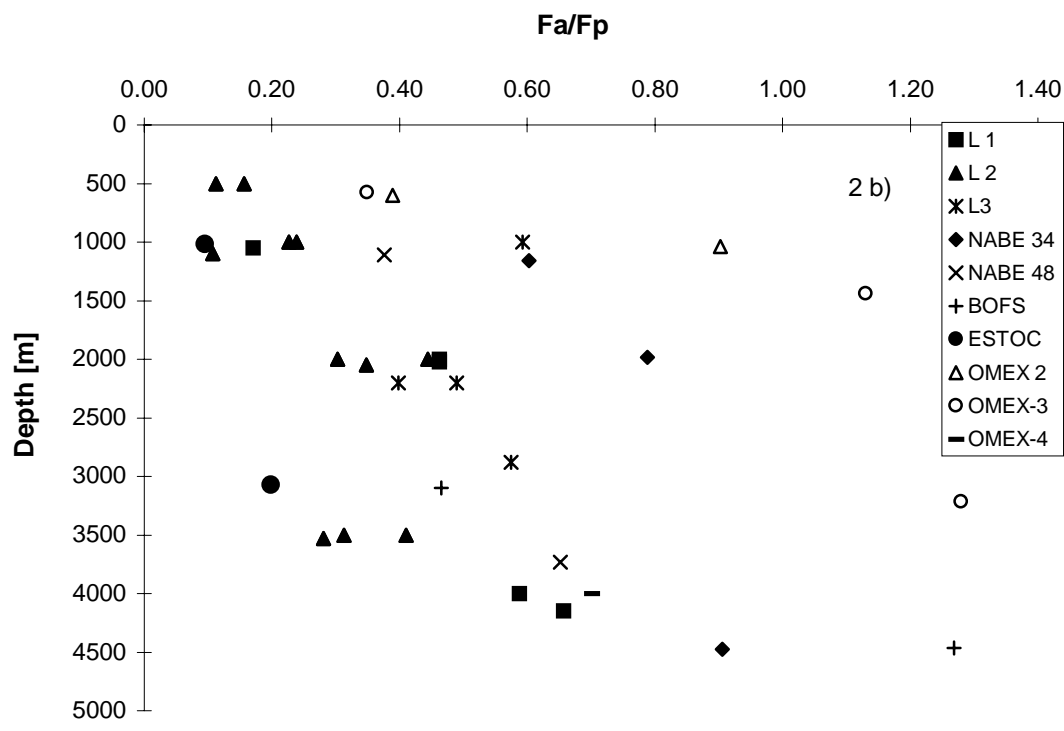
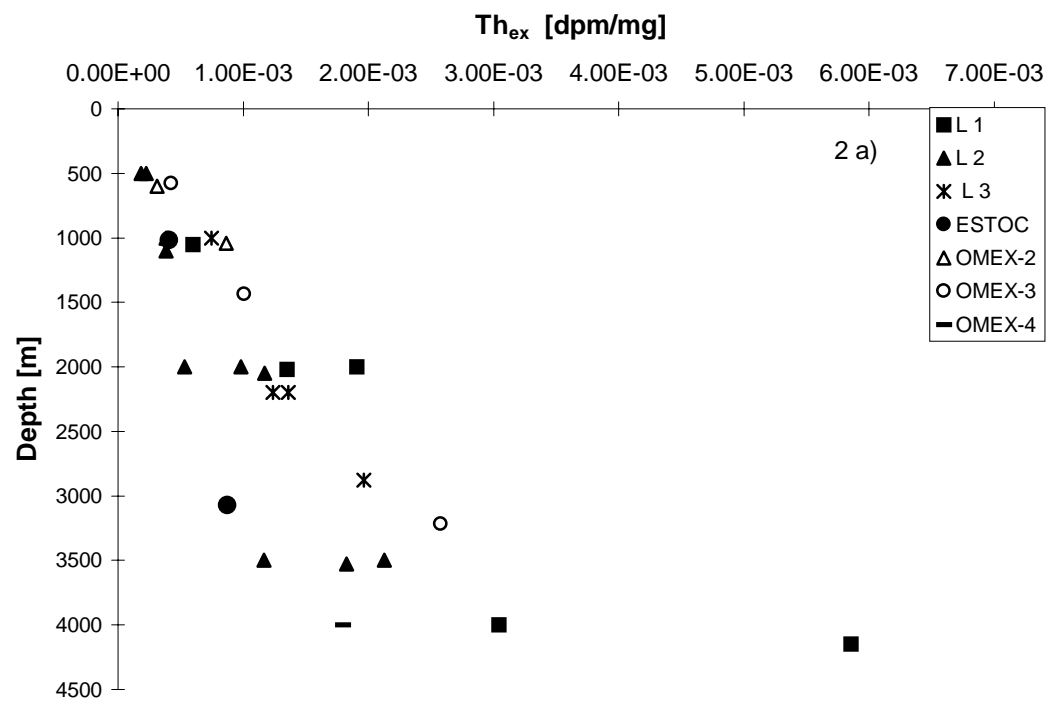


Fig.2

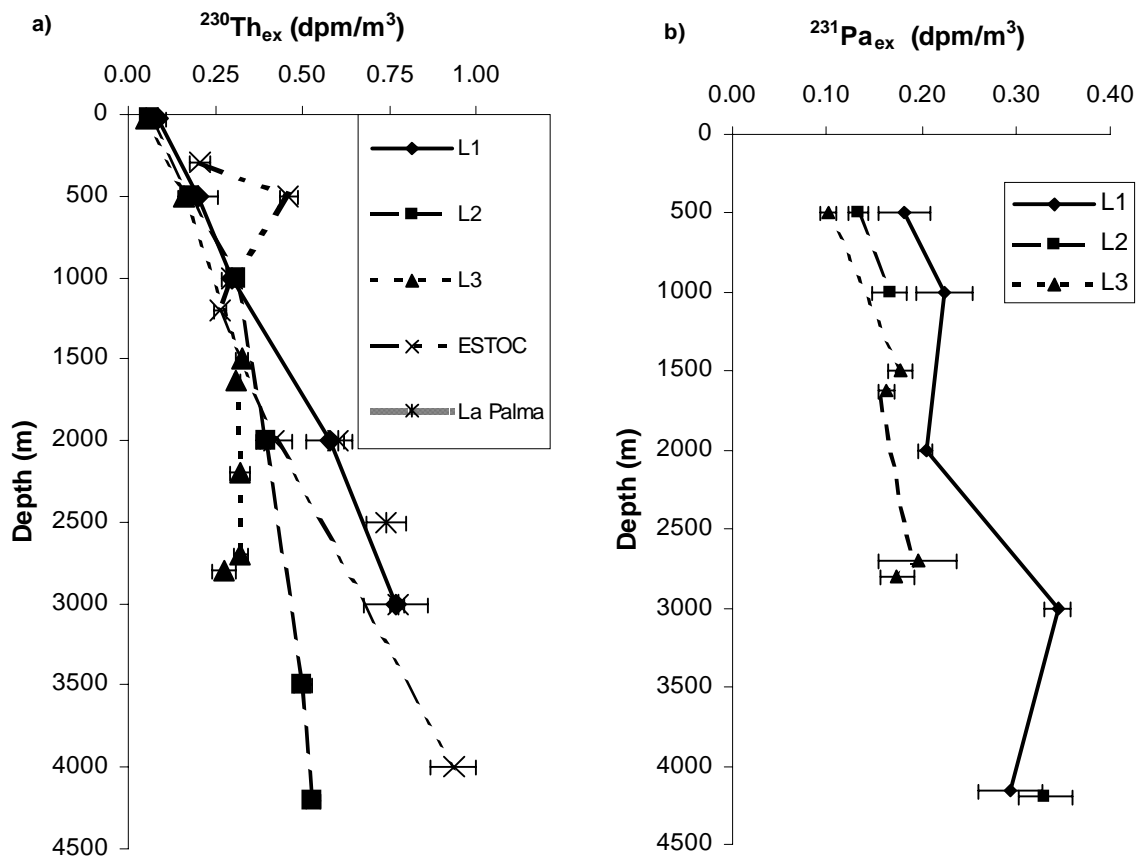


Fig. 3

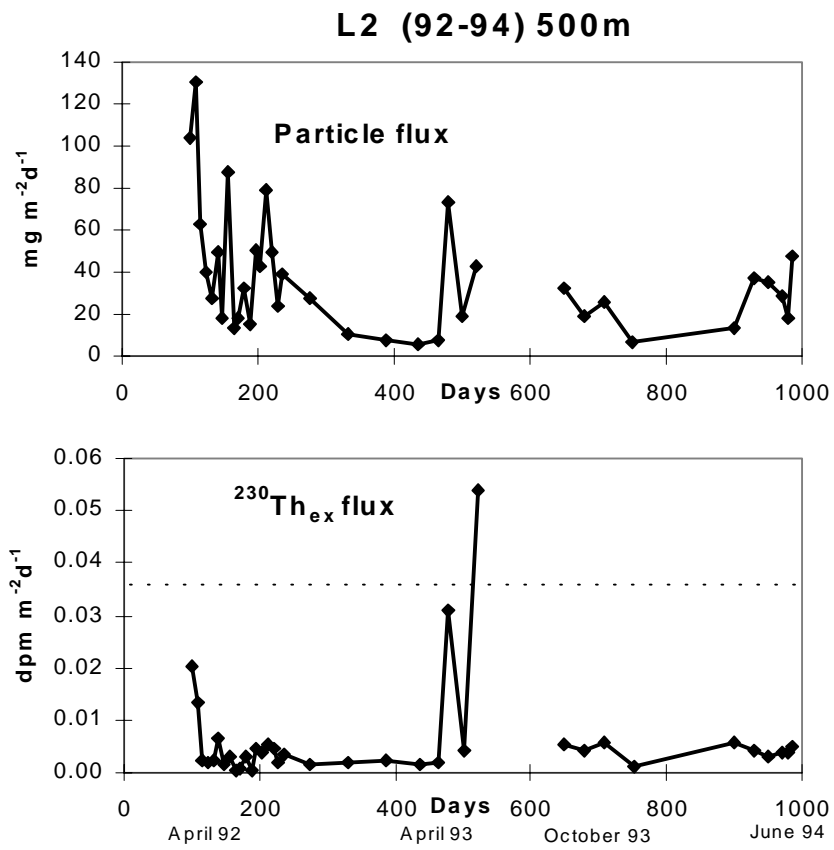


Fig. 4

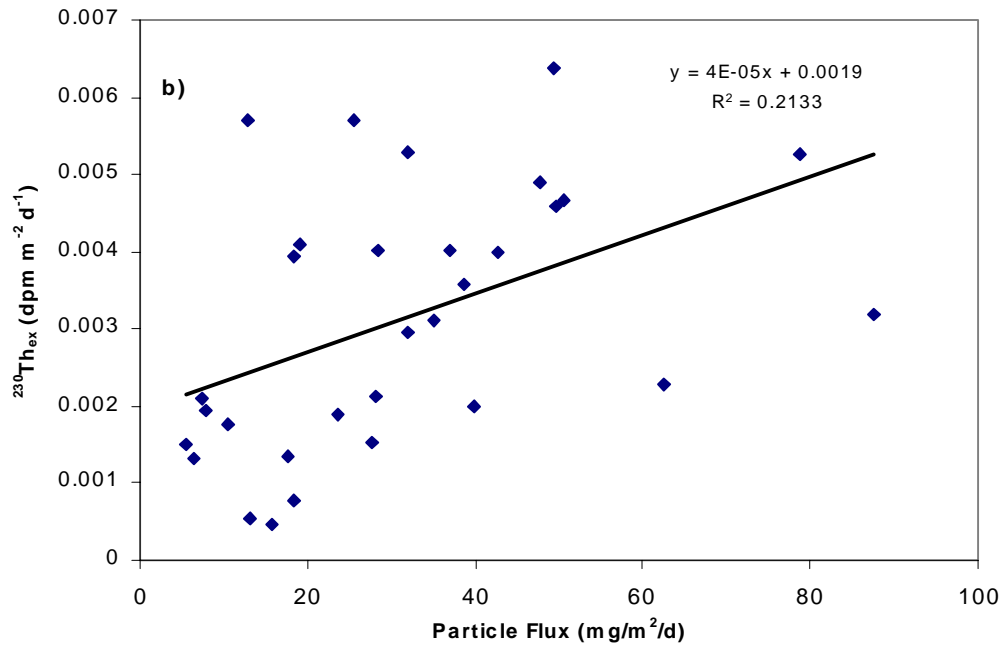
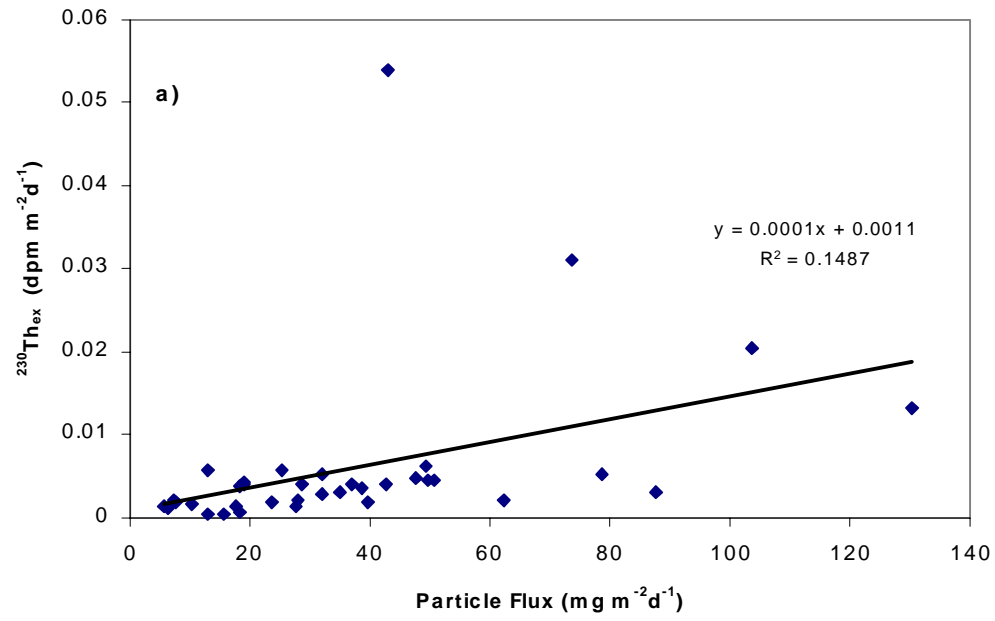


Fig. 5.

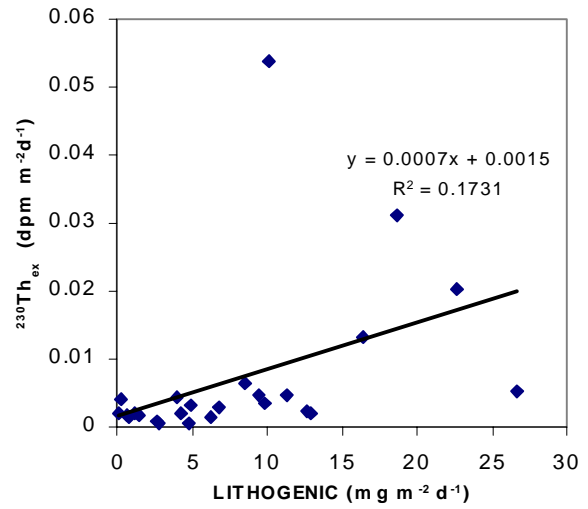
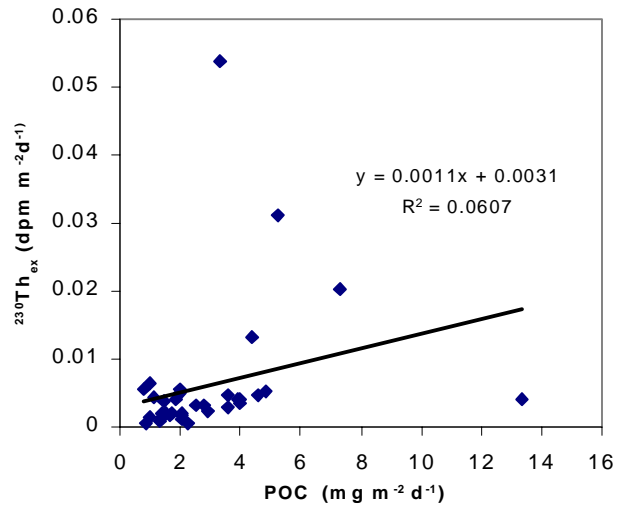
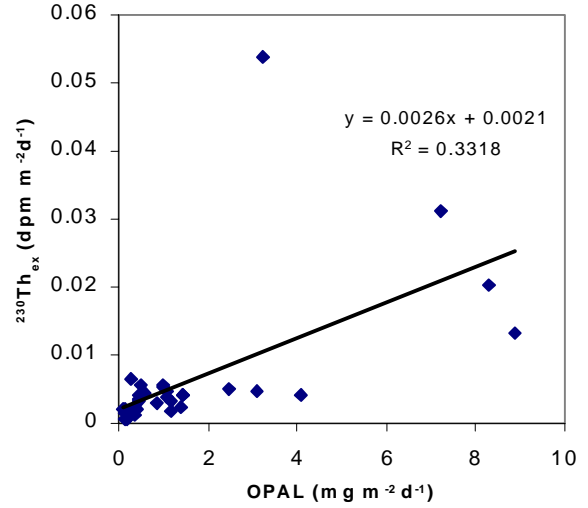
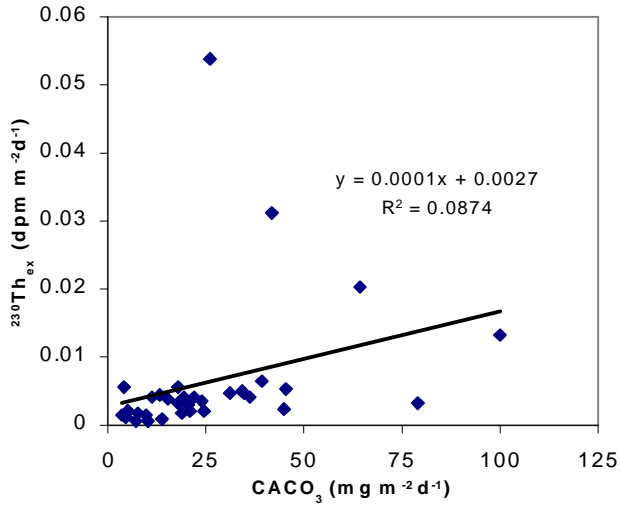


Fig. 6

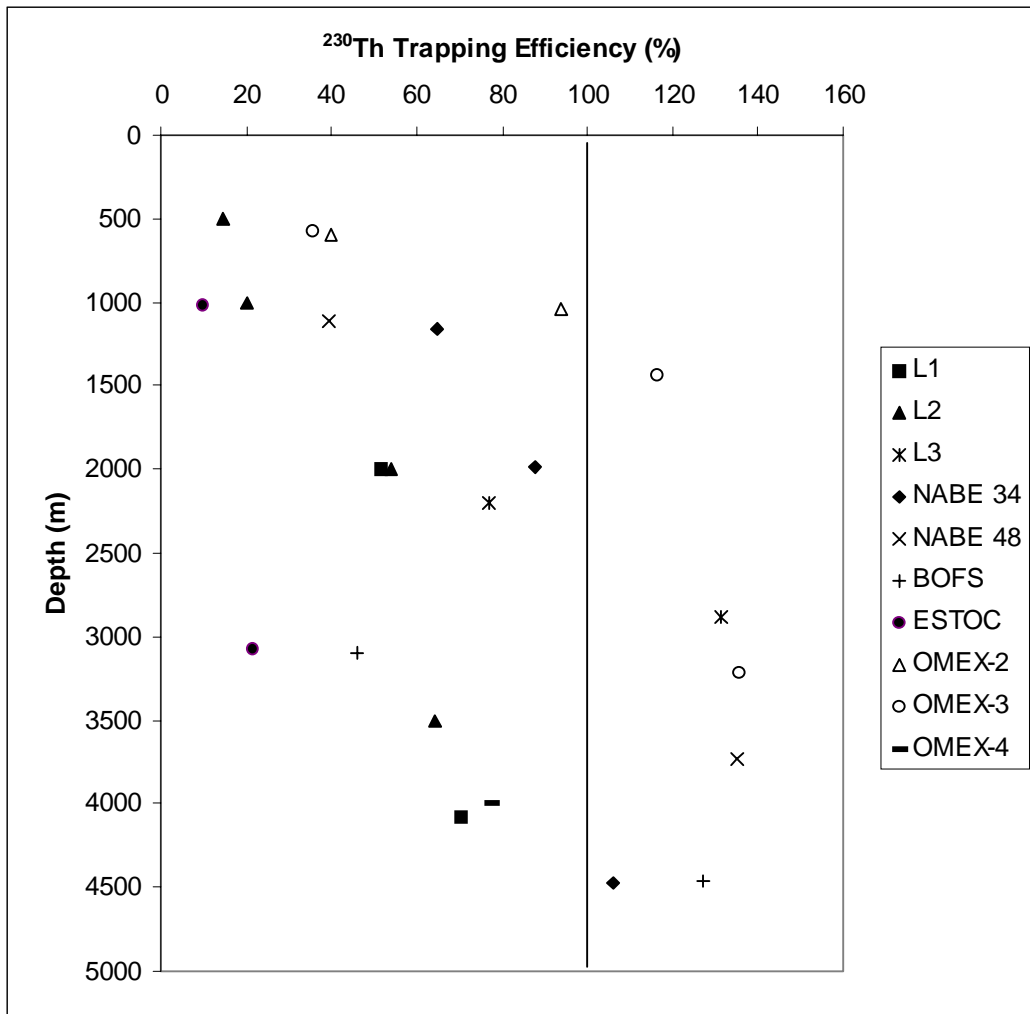


Fig. 7

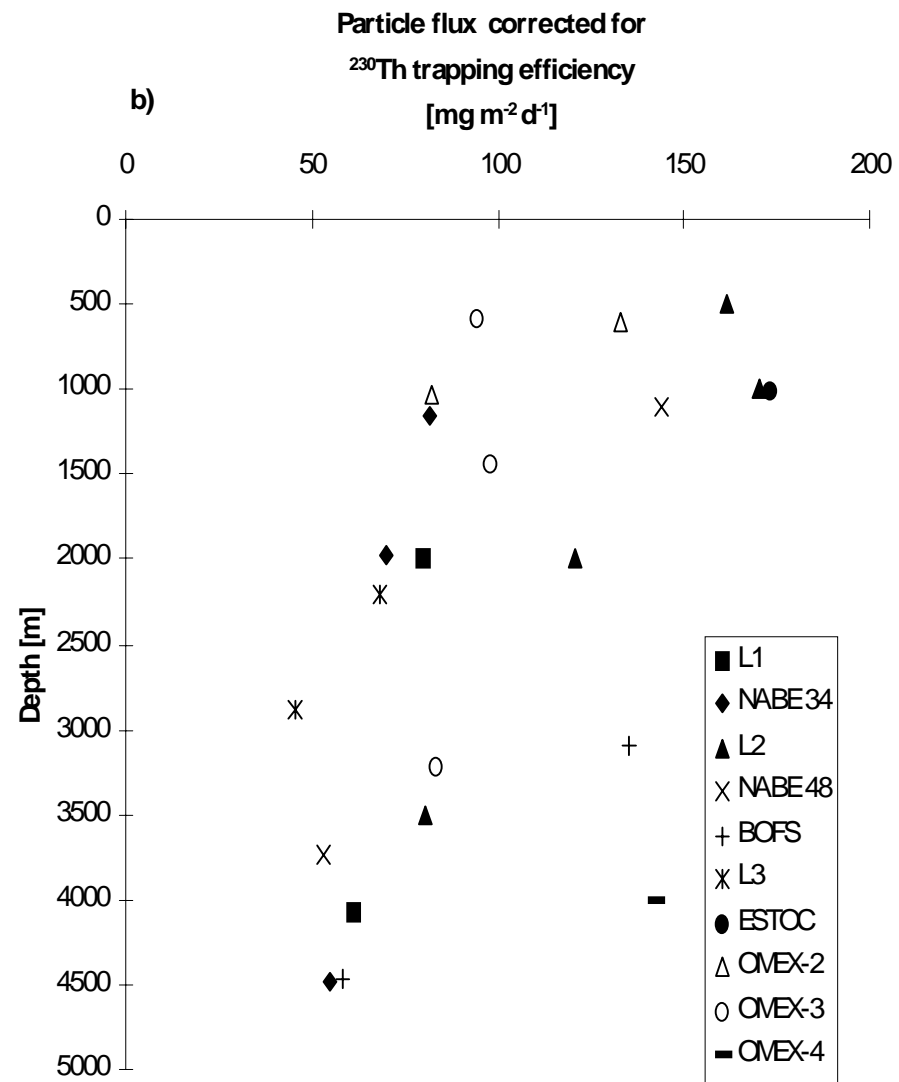
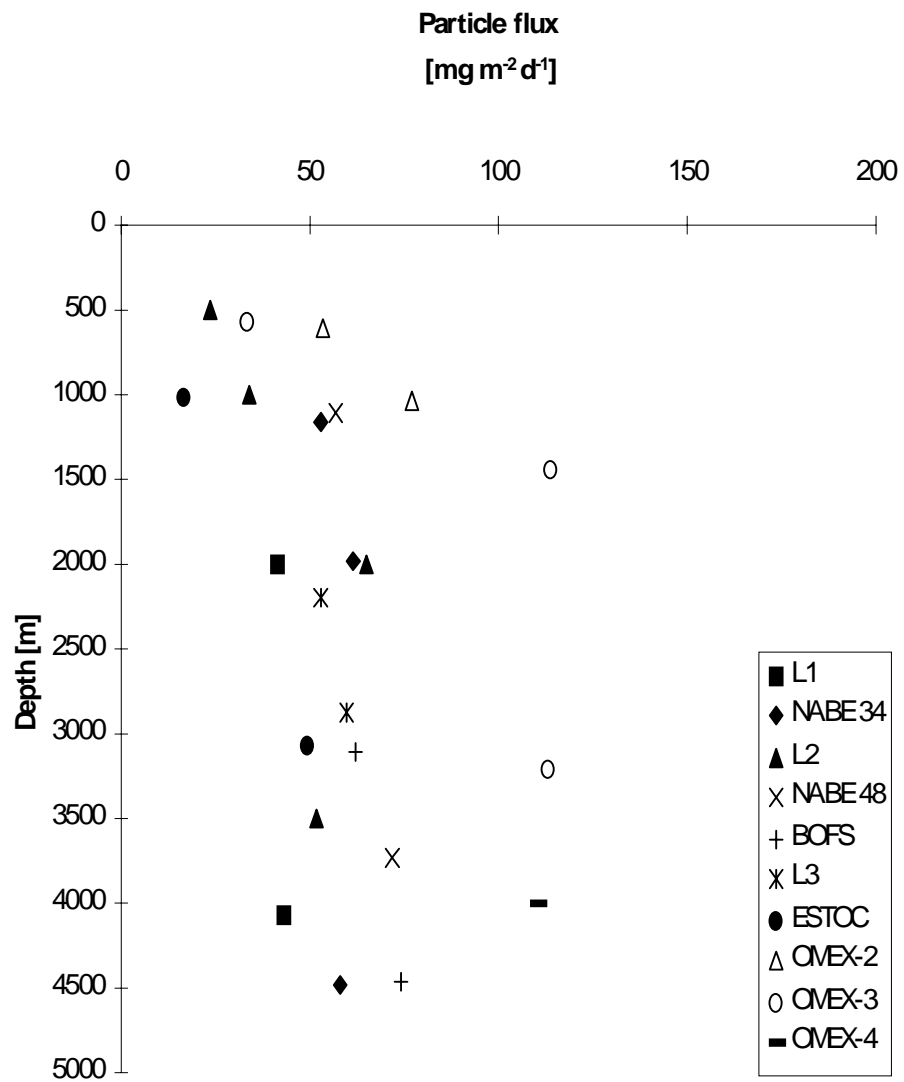


Fig. 8