

Calibration of the ‘clumped isotope’
Thermometer on Foraminifera and its
Application to High-resolution Climate
Reconstruction of the past 2500yr in the Gulf
of Taranto (Eastern Mediterranean Sea)

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCE

Presented by
Anna-Lena Grauel
Dipl.-Geogr. University of Zurich
born November 17, 1981
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Stefano M. Bernasconi, examiner, ETH Zurich
Prof. Dr. Gerald H. Haug, co-examiner, ETH Zurich
Prof. Dr. Gert J. de Lange, co-examiner, Utrecht University
Prof. Dr. David A. Hodell, co-examiner, University of Cambridge

High-resolution climate reconstructions over the past two millennia are important to understand and verify natural and human-induced climate forcing factors. Terrestrial archives such as tree rings, speleothems, and lake sediments are generally among the best suited for high-resolution climate reconstructions, whereas marine sediments, due to the slow sedimentation rate and bioturbation, often only allow studies at centennial- or millennial-scale resolution. The study site of this thesis is the Gulf of Taranto, where previous studies have shown the potential for high-resolution climate reconstructions due to high sedimentation rates.

The main aims of this thesis were to produce a high-resolution climate reconstruction over the past two millennia based on isotope stratigraphy and to calibrate and validate the applicability of ‘clumped isotope’ thermometer to foraminifera for high-resolution climate reconstructions. In addition, a sedimentological geochemical survey was carried out to understand the sediment transport processes in the Gulf of Taranto and their evolution over the Holocene.

As geochemical proxies are potentially biased due to variable terrestrial and marine inputs in near-coastal environments, an initial core-top calibration based on the isotopic composition of *G. ruber (white)* and *U. mediterranea* was conducted. The results show that the $\delta^{18}\text{O}$ of *G. ruber (white)* is a composite proxy that mainly reflects summer conditions but is affected by salinity changes and nutrient supply. Variations of $\delta^{13}\text{C}$ of *U. mediterranea* are mainly caused by changing nutrient supply due to the influence of the two main water masses (the Western Adriatic Current and the Ionian Surface Water) along the southern Italian coast. The results of core-top calibrations using different geochemical approaches emphasized the complexity of using these proxies for SST reconstructions in near coastal-environments. A multiproxy approach based on the TEX_{86}^H , $\text{U}_{37}^{K'}$, and $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of *G. ruber (white and pink)* and *U. mediterranea* was used for the climate reconstruction over the past 600 years in the Gulf of Taranto. TEX_{86}^H and $\text{U}_{37}^{K'}$ co-vary over long time intervals suggesting a common environmental mechanism, although $\text{U}_{37}^{K'}$ reflects winter/spring and TEX_{86}^H summer conditions. Moreover, a negative correlation between TEX_{86}^H and the $\delta^{18}\text{O}$ of *G. ruber (white)* over large parts of the record shows that changes in circulation in the Gulf of Taranto occurred more regularly during the last 600 years. Since 1800 the foraminifera and biomarker records indicate a steady increase in eutrophication and terrestrial input in the Gulf of Taranto due to an increased human impact on the region.

For the high-resolution climate reconstruction over the past two millennia a combination of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, Δ_{47} -temperatures and reconstructed $\delta^{18}\text{O}$ of the ambient seawater was used to identify climate feedback mechanisms, and to link climate variations to major global climate events. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of *G. ruber (white)* allow to distinguish several climatic periods: the Roman Warm Period (400BC to 0) is characterized by relatively wet and warm conditions; the Dark Ages Cold Period (500 to 750AD), where wetter conditions in the Gulf of Taranto region are in agreement to large-scale climate events; the Medieval Warm Period (800 to 1200AD) shows wet and warm conditions in the first half, and a gradual drying in the second half. Continuing dry conditions characterize the transition from the Medieval Warm Period to the Little Ice Age.

The new calibration of the ‘clumped isotope’ thermometer on foraminifera using the automated method on small carbonate samples is in good agreement to former calibration studies on inorganic and biogenic carbonates and allows reconstructing the $\delta^{18}\text{O}$ of the ambient seawater within an error of 0.7‰. However, its subsequent application to a sediment core covering the past 700 years shows that a high amount of sample material is necessary to detect small temperature changes.

The sedimentological geochemical survey indicates high but variable sedimentation rates in the Gallipoli shelf over the past 16 cal. ka BP. The sedimentary composition shows that the present connection between the Gallipoli shelf and South Adriatic Sea and the development of the modern circulation regime has been established since ~ 7 cal. ka BP. This thesis helps to point out the potential and limits of using geochemical proxies in near-coastal environments for high-resolution climate reconstruction. The sedimentological and geochemical surveys show that the Gulf of Taranto has the potential for high-resolution studies over the Holocene and is thus one of the few regions where high-resolution studies on marine sediments are possible.

The calibration of the ‘clumped isotope’ thermometer on foraminifera using a new approach based on the measurement of small carbonate samples shows that it is possible to produce a high-resolution isotope stratigraphy and at the same time a lower-resolution Δ_{47} -temperature and $\delta^{18}\text{O}$ reconstruction of the ambient sea water.

Hochauflösende Klimastudien über die letzten zwei Jahrtausende sind wichtig, um natürliche und anthropogene Einflussfaktoren auf das Klima verstehen und verifizieren zu können. Terrestrische Archive wie Baumringe, Stalagmiten und Seesedimente sind besonders gut für hochauflösende Klimastudien geeignet, wohingegen marine Archive durch ihre geringeren Sedimentationsraten und die mögliche Bioturbation oft nur Klimastudien mit einer hundert- oder tausendjährigen Auflösung erlauben. Das Untersuchungsgebiet der vorliegenden Arbeit ist der Golf von Tarent, von dem vorhergehende Studien zeigten, dass er sich durch seine hohen Sedimentationsraten besonders gut für hochauflösende Klimastudien eignet.

Die Hauptziele der vorliegenden Arbeit waren neben einer hochauflösenden Klimarekonstruktion über die letzten zwei Jahrtausende auf der Basis einer Isotopenstratigraphie die Kalibrierung des „Clumped Isotope“ Thermometers für Foraminiferen und die Validierung dieser Methode zur Verwendung für hochauflösende Klimarekonstruktionen. Des Weiteren wurde eine sedimentologische und geochemische Untersuchung über das gesamte Holozän durchgeführt, um Sedimentationsprozesse und deren Entwicklung im Golf von Tarent über das gesamte Holozän hinweg zu erfassen.

Da geochemische Proxys in küstennahen Gebieten durch einen variablen Eintrag von terrestrischen und marinen Quellen beeinflusst sein können, wurde in einem ersten Schritt eine Kalibrierungsstudie an Oberflächenproben durchgeführt, die auf der Studie der Isotopenzusammensetzung von *G. ruber (weiss)* und *U. mediterranea* basierte. Die Ergebnisse zeigen, dass das $\delta^{18}\text{O}$ von *G. ruber (weiss)* ein Mischsignal wiedergibt, welches hauptsächlich die Sommersituation im Golf von Tarent reflektiert, aber sowohl vom Salz-, als auch vom Nährstoffgehalt des Meerwassers beeinflusst wird. Die Variationen im $\delta^{13}\text{C}$ von *U. mediterranea* sind hauptsächlich durch den Wechsel im Nährstoffangebot bedingt, der durch den Einfluss der zwei Hauptwassermassen („Western Adriatic Current“ und „Ionian Surface Water“) entlang der süditalienischen Küste gelenkt wird.

Die Ergebnisse der Kalibrierungsstudien an Oberflächenproben mit unterschiedlichen geochemischen Proxys zeigten die Schwierigkeiten auf, wenn diese Proxys für Temperaturrekonstruktionen in küstennahen Gebieten benutzt werden. Ein sogenannter „multiproxy“-Ansatz basierend auf TEX_{86}^H , $U_{37}^{K'}$, $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von *G. ruber (weiss und pink)* und *U. mediterranea* wurde für die Klimarekonstruktion der letzten 600 Jahre im Golf von Tarent

benutzt. TEX_{86}^H und $U_{37}^{K'}$ kovariieren über lange Zeitintervalle, was auf einen gemeinsamen ökologischen Mechanismus hindeutet, obwohl $U_{37}^{K'}$ die Winter/Frühling- und TEX_{86}^H die Sommersituation widerspiegelt. Des Weiteren sind TEX_{86}^H und $\delta^{18}\text{O}$ von *G. ruber (weiss)* über lange Zeitintervalle hinweg negativ korreliert, was darauf hindeutet, dass es über die letzten 600 Jahre mehrmals zu Zirkulationsänderungen im Golf von Tarent kam. Seit 1800 zeigen die Foraminiferen und Biomarker einen steten Eutrophierungsanstieg und eine Zunahme des terrestrischen Eintrages im Golf von Tarent an, die mit dem ansteigenden anthropogenen Einfluss in der Region zusammenhängen.

Für die hochauflösende Klimarekonstruktion über die letzten zwei Jahrtausende wurden Δ_{47} -Temperaturen, $\delta^{18}\text{O}$ -, $\delta^{13}\text{C}$ -, und rekonstruierte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Meerwassers kombiniert, um klimatische Rückkopplungsmechanismen zu identifizieren und Klimavariationen mit globalen Klimaereignissen zu verbinden. Mit den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von *G. ruber (weiss)* ist eine Einteilung in einzelne Klimaperioden möglich: Die sogenannte „Roman Warm Period“ (450BC-0) zeichnet sich durch relativ warme und feuchte Klimaverhältnisse aus; in der sogenannten „Dark Ages Cold Period“ (500-750AD) sind die vorwiegend feuchteren Klimabedingungen im Golf von Tarent mit globalen Klimaereignissen im Einklang; die mittelalterliche Warmzeit (800-1200 AD) zeigt warme und feuchte Bedingungen in ihrer ersten Hälfte und einen sukzessiven Trend zu trockeneren Bedingungen in der zweiten Hälfte an. Der Übergang von der mittelalterlichen Warmzeit zur Kleinen Eiszeit zeichnet sich durch anhaltend trockene Verhältnisse aus.

Die neue Kalibrierung des „Clumped Isotope“ Thermometers auf Foraminiferen mit der automatisierten Methode für kleine Karbonatproben ist in guter Übereinstimmung mit vorherigen Studien mit inorganischen und biogenen Karbonaten und ermöglicht die Rekonstruktion des $\delta^{18}\text{O}$ vom umgebenden Meerwasser mit einer Unsicherheit von 0.7‰. Allerdings zeigt sich bei der anschließenden Anwendung der Methode auf einen Sedimentkern über die letzten 700 Jahre, dass eine grosse Menge Probenmaterial notwendig ist, um kleine Temperaturänderungen messen zu können.

Die Ergebnisse der sedimentologischen und geochemischen Untersuchung haben gezeigt, dass die Sedimentationsrate über die letzten 16 cal. ka BP auf dem Gallipoli-Schelf hoch, aber variabel war. Die Analyse der Sedimentzusammensetzung zeigte, dass die heutige Verbindung zwischen dem Gallipoli-Schelf und der Süd-Adria und die Entwicklung des modernen Zirkulationsregimes ca. 7 cal. ka BP begannen.

Die vorliegende Arbeit zeigt das Potential, aber auch die Grenzen der Verwendung unterschiedlicher geochemischer Proxies in küstennahen Gebieten für hochauflösende Klimastudien auf. Die sedimentologische und geochemische Untersuchung zeigt, dass hochauflösende Klimastudien im Golf von Tarent über das gesamte Holozän möglich sind.

Die Kalibrierung des „Clumped Isotope“ Thermometers auf Foraminiferen mit einem neuen Ansatz basierend auf der Messung von kleinen Karbonatproben hat gezeigt, dass es möglich ist, eine hochauflösende Isotopenstratigraphie und gleichzeitig eine niedriger aufgelöste Δ_{47} -Temperatur und $\delta^{18}\text{O}$ Rekonstruktion des umgebenden Meerwasser zu erzeugen.