

Trace metal sources and cycling in tropical oxygen minimum zones



Dissertation

vorgelegt von

Insa Rapp

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften

– **Dr. rer. nat** –

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Kiel, Mai 2018

Photo credit: Gert van Dijken

1. Gutachter: Prof. Eric P. Achterberg
2. Gutachter: Prof. Martin Frank

Tag der mündlichen Prüfung: 19.09.2018

Abstract

Iron (Fe) and a suite of other trace metals (TMs) are bioessential nutrients in the ocean and their availability in seawater can control both the growth rate and community structure of phytoplankton. Seawater oxygen concentrations have a strong influence on TM biogeochemical cycling by modulating both their supply from sediments and their stability in seawater; this is particularly important for redox-sensitive elements such as Fe. Regions of the ocean with suboxic ($<70 \mu\text{mol L}^{-1} \text{O}_2$) or anoxic ($0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{O}_2$) conditions, so called oxygen minimum zones (OMZs), are present at tropical eastern boundary regions of both the Pacific and Atlantic Oceans. These OMZs have expanded in extent and intensity over the past five decades. Such changes are likely to result in major feedbacks on Earth's biogeochemical cycles, but these are difficult to predict due to a lack of supporting observations accompanying OMZ expansion, and the chain of complex processes typically involved in regulating these feedbacks. Because TMs are ocean nutrients, improving our understanding of the impact of OMZ changes on biogeochemical cycles requires detailed investigations of TM sources, sinks and internal cycling in OMZs. The third chapter of this thesis presents a new, accurate, high-throughput method for the simultaneous analysis of a range of seawater TM concentrations at (ultra-)trace levels using isotope dilution for Fe, cadmium (Cd), nickel (Ni), zinc (Zn), copper (Cu) and lead (Pb), and standard addition for cobalt (Co) and manganese (Mn). In the subsequent two chapters this method is employed to investigate TM cycling in two OMZs, one in the Eastern Tropical North Atlantic (ETNA) off the coast of Mauritania, and one in the Eastern Tropical South Pacific (ETSP) off the coast of Peru. Measurements of dissolved and leachable particulate TM fractions revealed a large influence of oxygen concentrations on the distribution of the redox-sensitive elements Fe, Co and Mn. Specifically, seawater concentrations of these TMs were substantially enhanced under reduced oxygen conditions. The contrasting behaviour of these redox-sensitive metals relative to other TMs with so-called 'nutrient-like' behaviour (e.g. Cd, Ni, Zn) emphasized the importance of redox-regulated processes (such as sediment release and oxidation rates) over changes in biological uptake and remineralization in controlling their distributions. In the ETNA, supporting aluminium data (a tracer for dust input), confirmed the dominance of a benthic Fe source over atmospheric deposition sources close to the continental shelf. In the ETSP, supporting concentration measurements of the reduced Fe species (Fe(II)), also revealed a marked

Abstract

shift in the redox speciation of total dissolved Fe towards Fe(III) under elevated oxygen conditions on the shelf. Sample collection in the ETSP serendipitously occurred during a strong, on-going El Niño event. This accentuated spatial variability in oxygen content in the ETSP relative to typical conditions, with much enhanced seawater oxygenation over the North Peruvian coast. This oxygenation was matched by large reductions in concentrations of redox-sensitive TMs. Despite the clear association of redox-sensitive TMs with broad scale patterns in oxygenation in both study regions, a direct correlation between the concentration of these TMs and oxygen was not observed. Furthermore, the two study regions appeared to reveal differences in TM response to oxygen concentrations. Such variability can be attributed to other factors influencing TM distributions in addition to oxygen, including variations in source terms (e.g. atmospheric dust deposition), differences in continental shelf bathymetry and sediment characteristics (e.g. shelf width and organic carbon content), and variations in the amount and type of particles present in the water column that scavenge and/or supply TMs at different rates. The findings in this thesis point towards expanding OMZs enhancing the supply of redox-sensitive TMs to waters over associated continental shelves, with a potential for ensuing biological impacts. However, such changes could be strongly modulated by coincident changes in frequency and intensity of shorter-lived ocean circulation changes (e.g. ENSO), coincident variability in other parts of oceanic TM cycles, and overall changes in the vertical supply rate of TMs from the seawaters overlying the shelf upwards into the sunlit surface ocean.

Zusammenfassung

Eisen (Fe) und eine Reihe anderer Spurenmetalle sind essentielle Nährstoffe im Ozean und ihre Verfügbarkeit kann sowohl die Wachstumsrate als auch die Gemeinschaftsstruktur von Phytoplankton kontrollieren. Sauerstoffkonzentrationen im Meer haben einen starken Einfluss auf den biogeochemischen Kreislauf von Spurenmetallen, indem sie sowohl ihre Freisetzung aus Sedimenten als auch ihre Stabilität im Meerwasser modulieren. Dies ist besonders wichtig für redox-sensitive Elemente wie Fe. Regionen des Ozeans mit suboxischen ($<70 \mu\text{mol L}^{-1} \text{O}_2$) oder anoxischen ($0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{O}_2$) Bedingungen, sogenannten Sauerstoffminimumzonen (OMZs), sind in den tropischen östlichen Grenzregionen des pazifischen und atlantischen Ozeans vorhanden. Diese OMZs haben in den letzten fünf Jahrzehnten in Umfang und Intensität zugenommen. Solche Veränderungen werden wahrscheinlich einen großen Einfluss auf die biogeochemischen Kreisläufe der Erde haben. Da es nicht genügend beobachtende Daten in sich ausbreitenden OMZs gibt und die Kette der beteiligten Prozesse sehr komplex ist, sind die genauen Einflüsse jedoch schwer vorherzusagen. Da Spurenmetalle wichtige Nährstoffe im Ozean sind, müssen zur Verbesserung unseres Verständnisses der Auswirkungen von OMZ Veränderungen auf biogeochemische Kreisläufe detaillierte Untersuchungen von Spurenmetall-Quellen, -Senken und internen Kreisläufen in OMZs durchgeführt werden. Das dritte Kapitel dieser Arbeit stellt eine neue, präzise Hochdurchsatzmethode für die simultane Analyse einer Reihe von Meerwasser-Spurenmetall-Konzentrationen im (Ultra-)Spurenbereich unter Verwendung von Isotopenverdünnung für Fe, Cadmium (Cd), Nickel (Ni), Zink (Zn), Kupfer (Cu) und Blei (Pb) und Standardaddition für Cobalt (Co) und Mangan (Mn) vor. In den folgenden zwei Kapiteln wird diese Methode zur Untersuchung von Spurenmetall-Kreisläufen in zwei OMZs eingesetzt, einer im östlichen tropischen Nordatlantik (ETNA) vor der Küste Mauretaniens und einer im östlichen tropischen Südpazifik (ETSP) vor der Küste Perus. Messungen von gelösten und säurelöslichen partikulären Spurenmetall-Fractionen zeigten einen großen Einfluss von Sauerstoffkonzentrationen auf die Verteilung der redox-sensitiven Elemente Fe, Co und Mn. Insbesondere waren die Meerwasserkonzentrationen dieser Spurenmetalle unter reduzierten Sauerstoffbedingungen stark erhöht. Ein gegensätzliches Verhalten dieser redox-sensitiven Metalle gegenüber anderen Spurenmetallen, mit sogenanntem "nährstoffähnlichem" Verhalten (z. B. Cd, Ni, Zn),

Zusammenfassung

unterstrich die Bedeutung redoxregulierter Prozesse (z. B. Sedimentfreisetzung und Oxidationsraten) gegenüber Veränderungen in der biologischen Aufnahme und Remineralisierung. In der ETNA bestätigten unterstützende Aluminiumdaten (ein Tracer für Staubeintrag) die Dominanz einer benthischen Fe-Quelle gegenüber atmosphärischen Quellen in der Nähe des Schelfs. In der ETSP zeigten unterstützende Konzentrationsmessungen der reduzierten Fe-Spezies (Fe(II)) ebenfalls eine deutliche Verschiebung der Redox-Speziation des gesamten gelösten Fe zu Fe (III) unter erhöhten Sauerstoffbedingungen am Schelf. Die Probenahme in der ETSP erfolgte zufällig während eines starken El Niño Ereignisses. Dieses bewirkte eine räumliche Veränderung des Sauerstoffgehalts im ETSP mit stark erhöhter Meerwasseroxygenierung über der nordperuanischen Küste im Vergleich zu typischen Bedingungen. Diese Oxygenierung bewirkte eine starke Reduktion der Konzentrationen von redox-sensitiven Spurenmetallen. Trotz der eindeutigen Assoziation von redox-sensitiven Spurenmetallen mit Mustern in der Oxygenierung in beiden Studienregionen, wurde keine direkte Korrelation zwischen der Konzentration dieser Spurenmetalle und Sauerstoff beobachtet. Darüber hinaus schienen die beiden Studienregionen Unterschiede in der Reaktion von Spurenmetallen auf Sauerstoffkonzentrationen aufzuzeigen. Eine solche Variabilität kann auf andere Faktoren zurückgeführt werden, die die Spurenmetall-Verteilungen zusätzlich beeinflussen. Solche Faktoren sind unter anderen Variationen der Quellterme (z. B. atmosphärische Quellen), Unterschiede in Schelf-Bathymetrie und Sedimentcharakteristika (z. B. Schelfbreite und organischer Kohlenstoffgehalt), sowie Variationen der Menge und Art der in der Wassersäule vorhandenen Partikel, die Spurenmetalle in unterschiedlichem Maße abfangen oder abgeben können. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten auf einen starken Einfluss der Ausdehnung von OMZs hin, welche die Versorgung der Gewässer über dem assoziierten Schelf mit redox-sensitiven TMs erhöht, was möglicherweise große biologische Auswirkungen mit sich bringt. Solche Änderungen könnten jedoch stark durch gleichzeitige Änderungen der Häufigkeit und Intensität kurzlebigerer Veränderungen der Ozeanzirkulation (z. B. ENSO), durch gleichzeitige Schwankungen in anderen Teilen ozeanischer Spurenmetall-Kreisläufen, sowie durch Änderungen der vertikalen Zufuhr rate von Spurenmetallen über dem Schelf nach oben in den sonnenbeschienenen Ozean, moduliert werden.