

Trace Metal Biogeochemical Cycling and Fluxes in the eastern South Atlantic



Dissertation

vorgelegt von

Te Liu

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der

Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat –

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

Kiel, 2023

1. Gutachter: Prof. Eric P. Achterberg

2. Gutachter: Dr. Florian Scholz

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2023

Abstract

Concentrations of trace metals (TMs) in the ocean provide important information that allows assessment of ocean productivity, carbon sequestration, Earth's history and future climate. Studying the biogeochemical cycles of TMs in the ocean is nowadays often part of the investigations of ocean processes including biological assimilation and remineralization, large-scale ocean circulation, ocean-boundary exchange, sedimentary records and ocean deoxygenation. Some TMs are bio-essential micronutrients for phytoplankton, including cadmium (Cd), cobalt (Co), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni) and Zinc (Zn), whereas some can be toxic at high concentrations such as Cu and lead (Pb). Some TMs are sensitive to seawater oxygen conditions (Fe, Co and Mn). Other TMs can act as tracers of ocean circulation (Cd and Ni), supply and scavenging (aluminum (Al)) and anthropogenic contamination (Pb). The study of multiple TMs simultaneously is a powerful tool to gain process insights into the ocean system. We performed a detailed investigation into TM distributions across the Benguela Upwelling System (BUS), Congo River margin (Congo shelf and offshore Congo plume) and eastern South Atlantic as part of the GEOTRACES GA08 cruise. Our objective was to assess TM sources, fluxes and internal cycling.

Within the BUS, dissolved TMs (dTMs) showed contrasting behaviors and can be categorized into two groups of nutrient-type (dCo, dNi and dCu) and redox sensitive type (dFe, dCo and dMn) elements. The distributions of nutrient-type TMs are driven by intense remineralization across the Namibian shelf and Antarctic-derived waters in the open eastern South Atlantic. Shelf sediments constituted a dominant source of redox-sensitive TMs to both coastal waters and the open eastern South Atlantic compared to other inputs, such as atmospheric deposition. The shelf edge played a key role concerning off-shelf transfer of dFe and dCo as their off-shelf fluxes from the subsurface (200-500 m) were considerably larger than those in the upper 200 m. Under future conditions with more intense ocean deoxygenation, benthic fluxes of dFe, dCo and dMn could increase further, potentially contributing to a shift towards more extensive regional limitation of primary production by fixed nitrogen availability rather than Fe or Co.

Enhanced surface TM concentrations across the Congo shelf indicate a “missing” source other than mixing between Congo River water and coastal seawater. Analysis of TMs in rainwater shows a significant supply of TM from wet deposition (rainfall), thus explaining the discrepancy in TMs budget across the Congo shelf and in the offshore Congo plume identified in prior work. Concentrations of Zn, Pb, Cd and Cu in rainwater indicate an anthropogenic source, which can be related to an abundance of gas flaring sites along the western African coast. Our results show TM fluxes in the Congo plume are augmented by rainfall, which results in an apparently smaller removal rate of Fe (~50%) compared to the typical removal rate (90-99%) for river and seawater mixing. Increased stability of dFe by organic matter complexing and(or) continuous photo-reduction in rain droplets could be efficient mechanisms facilitating distal transport of dFe alongside substantial lateral TM fluxes in the offshore Congo plume.

In the open eastern South Atlantic Ocean, internal cycling like interactions between dTMs and particulate TMs (pTMs) controls dTM distributions. Stronger and(or) faster top-down supply of authigenic/biogenic formations of pTMs leads to elevated concentrations of pCo, pCu, pMn, pPb and pZn in the deep waters ($\delta_{\theta} > 27.5 \text{ kg m}^{-3}$), which mask signals from their seafloor inputs. In the intermediate waters ($27.5 \text{ kg m}^{-3} > \delta_{\theta} > 26.5 \text{ kg m}^{-3}$), scavenging of dCo, dFe and dZn plays a role in shaping their distributions. Decreasing trend of dMn in the vertical profiles is induced by photo-reduction of Mn oxide in surface waters and authigenic Mn oxide formation in subsurface waters, corresponding to increasing trend of bulk pMn. Authigenic Mn oxide in the water column played a major scavenging role for dCo below surface layer. The ferromanganese crust could be the ultimate sink of pCo and pPb in the South Atlantic Ocean. A nutrient-like behavior was obvious for Cd within the whole water column, and for Co in the surface layer ($\delta_{\theta} < 26.5 \text{ kg m}^{-3}$, $< 120 \text{ m}$). Comparisons of uptake, recycling and external supply processes for Cd, Co and P emphasized the importance of internal cycling for these elements with >90% of plankton assimilation estimated to be supported by internal recycling. An increased dependence on Cd and Co for primary production from the Angola Basin to the South Atlantic Gyre (SAG) is aligned with the enhanced Fe-stress probably due to a higher demand of Cd and Co under Fe-limited conditions. Our work highlights the importance of interaction between dTM and pTM in understanding marine

internal cycling of TMs and regional variations of TM distribution related to nutrient co-limitation condition.

Zusammenfassung

Die Konzentrationen von Spurenmetallen (TM, aus dem Englischen „trace metals“) können wichtige Informationen über die Produktivität der Ozeane, die Kohlenstoffbindung, die Erdgeschichte und das zukünftige Klima liefern. Die Untersuchung der biogeochemischen Zyklen von Spurenmetallen im Ozean kann aufschlussreich für ozeanische Prozesse wie biologische Assimilation und Remineralisierung, großräumige Ozeanzirkulation, Austausch zwischen den Ozeangrenzen, Sedimentaufzeichnungen und Sauerstoffverlust im Ozean sein. Einige TM sind bio-essentielle Mikronährstoffe wie Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Nickel (Ni) und Zink (Zn) für das Phytoplankton, während andere in hohen Konzentrationen giftig sein können, wie Cu und Blei (Pb). Einige TMs reagieren empfindlich auf die Sauerstoffkonzentration im Meerwasser (Fe, Co und Mn). Andere TMs können als Indikatoren für die Ozeanzirkulation (Cd und Ni), das Angebot und die Aufnahme (Aluminium (Al)) und die anthropogene Verschmutzung (Pb) dienen. Die gleichzeitige Untersuchung mehrerer TM-Verteilungen ist daher ein leistungsfähiges Instrument, um Einblicke in die Prozesse des Ozeansystems zu erlangen. Aus diesem Grund haben wir im Rahmen der GEOTRACES-Fahrt GA08 eine detaillierte Untersuchung der TM-Verteilung im Benguela-Auftriebssystem (BUS), am Rande des Kongo-Flusses (Kongo-Schelf und Offshore-Kongo-Fahne) und im östlichen Südatlantik durchgeführt. Unser Ziel war es, TM-Quellen, -Flüsse und interne Kreisläufe zu untersuchen.

Innerhalb des BUS zeigten die gelösten TM (dTM) ein unterschiedliches Verhalten und können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Elemente vom Nährstofftyp (dCo, dNi und dCu) und vom redoxempfindlichen Typ (dFe, dCo und dMn). Die Verteilung der TMs vom Nährstofftyp wird durch die intensive Remineralisierung auf dem namibischen Schelf und die aus der Antarktis stammenden Wassermassen im offenen östlichen Südatlantik bestimmt. Umgekehrt stellten Schelfsedimente im Vergleich zu anderen Einträgen, wie z. B. atmosphärischen Ablagerungen, eine dominante Quelle redoxempfindlicher TMs sowohl für die Küstengewässer als auch für den offenen östlichen Südatlantik dar. Die Schelfkante spielte eine Schlüsselrolle bei der Verlagerung von dFe und dCo aus dem Schelf ins offene Meer, da ihre Flüsse unterhalb der Oberflächenschicht (200-500 m) erheblich größer waren als die Flüsse aus den oberen 200 m. Unter den künftigen Bedingungen einer stärkeren Desoxygenierung des Ozeans könnten die benthischen Flüsse von dFe, dCo und dMn weiter zunehmen und möglicherweise zu einer Verlagerung hin zu einer stärkeren regionalen

Begrenzung der Primärproduktion durch die Verfügbarkeit von festem Stickstoff anstelle von Fe oder Co beitragen.

Erhöhte TM-Konzentrationen an der Oberfläche des Kongo-Schelfs deuten auf eine "fehlende" Quelle hin, die sich nicht durch Mischen des Wassers des Kongo-Flusses mit dem küstennahen Meerwasser erklären lässt. Die Analyse von TM im Regenwasser ergab eine erhebliche Zufuhr von TM durch nasse Ablagerung (Regen), was die Diskrepanz im TM-Budget auf dem Kongo-Schelf und in der Offshore-Kongo-Fahne erklärt, die in früheren Arbeiten festgestellt wurde. Die Konzentrationen von Zn, Pb, Cd und Cu im Regenwasser deuten auf eine anthropogene Quelle hin, die mit den zahlreichen Gasabfackelstellen entlang der westafrikanischen Küste in Verbindung gebracht werden kann. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die TM-Flüsse in der Kongo-Fahne durch Regenfälle verstärkt werden, was zu einer offenbar geringeren Fe-Entfernungsrate (~50%) im Vergleich zur typischen Entfernrungsrate (90-99%) bei der Vermischung von Fluss- und Meerwasser führt. Eine erhöhte Stabilität von dFe durch Komplexbildung mit organischen Stoffen und (oder) kontinuierliche Photoreduktion in Regentropfen könnten effiziente Mechanismen sein, die den distalen Transport von dFe neben beträchtlichen lateralen TM-Flüssen in der Offshore-Kongo-Fahne erleichtern.

Im offenen östlichen Südatlantik steuern interne Kreisläufe und die Interaktion zwischen dTMs und partikulären TMs (pTMs) die dTM-Verteilung. Erhöhte Konzentrationen von pCo, pCu, pMn, pPb und pZn in der Tiefenschicht sind größtenteils auf die Anreicherung des Eintrages von authigenen/biogenen Formationen von pTMs aus der Oberflächenschicht und die Aufnahme von dTMs in der Zwischenschicht (für Co, Fe und Zn) zurückzuführen, was die Signale ihrer Einträge vom Meeresboden überdeckt. Die umgekehrten Verteilungen von pMn und dMn in unserer Studie sind auf die Photoreduktion von Mn-Oxid im Oberflächenwasser und die Bildung von authigenem Mn-Oxid unterhalb der Oberfläche zurückzuführen, welches eine wichtige Rolle beim Abfangen von dCo unter der Oberflächenschicht spielte. Die Ferromangankruste könnte die endgültige Senke für pCo und pPb im Südatlantik sein. Ein nährstoffähnliches Verhalten zeigte sich für Cd in der gesamten Wassersäule und für Co vor allem in der Oberflächenschicht. Vergleiche der Aufnahme, des Recyclings und der externen Zufuhr von Cd, Co und P unterstrichen die Bedeutung des internen Kreislaufs für diese Elemente, wobei davon ausgegangen wird, dass mehr als 90% der Planktonassimilation durch internes Recycling unterstützt wird. Eine verstärkte Abhängigkeit von Cd und Co aus dem Angola-Becken in den Südatlantikwirbel (SAG) steht im Einklang mit dem erhöhten Fe-Stress, der wahrscheinlich auf einen höheren Bedarf an Cd

Abstract

und Co unter Fe-limitierten Bedingungen zurückzuführen ist. Unsere Arbeit unterstreicht die Bedeutung der Interaktion zwischen dTM und pTM für das Verständnis des internen marinen Kreislaufs von TMs und der regionalen Variationen der TM-Verteilung im Zusammenhang mit Nährstoff-kolimitierenden Bedingungen.

Thanks Dr. Insa Rapp and Dr. Stephan Krisch for improving German.