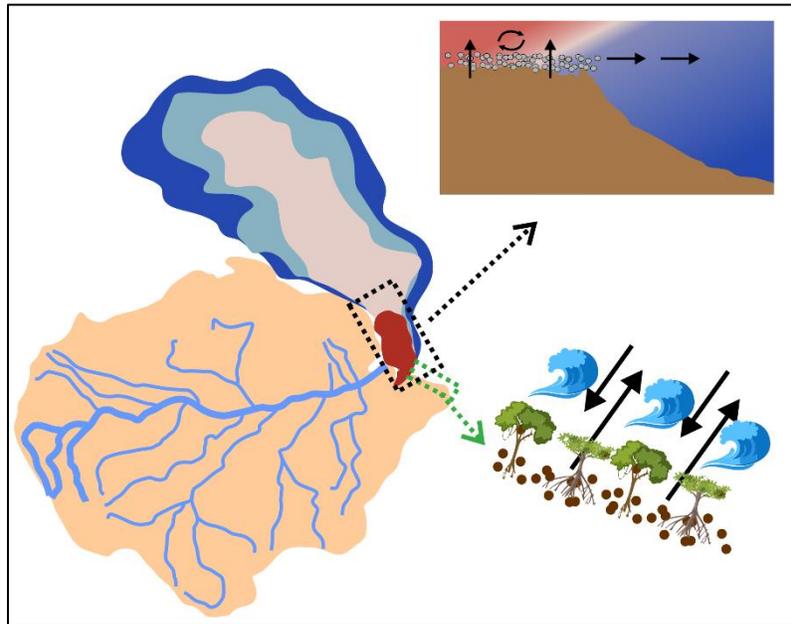


# Neodymium and Hafnium Isotope and Rare Earth Element Geochemical Cycling and Fluxes from the Amazon to the tropical western Atlantic



## Dissertation

vorgelegt von

**Antao Xu**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der

Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat –

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

Kiel, 2024



1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Frank
  2. Gutachter: Prof. Dr. Andrea Koschinsky-Fritsche
- Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 2024



## Abstract

Continental margins are a dynamic interface linking the terrestrial lithosphere and oceanic hydrosphere, thus controlling fluxes of terrigenous materials from land to ocean. In particular, estuaries are places channeling vast amounts of minerals, nutrients, organic matter and trace elements (TEs) in dissolved and particulate forms into the oceans. As many TEs are essential nutrients for phytoplankton growth, their concentrations ([TEs]) together with macronutrients in surface waters influence marine primary productivity, thereby impacting ocean ecosystems and carbon cycling. However, before entering the oceans, terrigenous TEs are modified at continental margins by various processes including removal, release and recycling. Consequently, studying geochemical cycling of TEs at continental margins is crucial for discerning their sources and processes that determine TE fluxes to oceans. Radiogenic neodymium (Nd) and hafnium (Hf) isotopic compositions, expressed as  $\epsilon_{Nd}$  and  $\epsilon_{Hf}$ , respectively are sensitive tracers of the origin and mixing of water masses and seawater-particle interactions at the continent-ocean interface. In this thesis a detailed investigation of the distributions of radiogenic Nd and Hf isotopes as well as rare earth elements and yttrium (REY) is performed across the Amazon freshwater plume, the Amazonian mangrove belt and the Amazon shelf and slope as part of the GEOTRACES GApr11 cruise. The objective is to investigate the sources and processes influencing the TE supplies, Nd and Hf isotope distributions and their fluxes to the western Atlantic Ocean.

Within the Amazon freshwater plume, suspended particles are found to be a minor contributor to the Nd and Hf concentrations ([Nd], [Hf]) and  $\epsilon_{Nd}$  and  $\epsilon_{Hf}$  signatures of estuarine waters in the Amazon estuary. Instead, the Pará River, characterized by exceptionally high dissolved [Nd] and [Hf] (1036 pmol kg<sup>-1</sup> and 13.4 pmol kg<sup>-1</sup>) and the least radiogenic isotope signatures of waters in the study area ( $\epsilon_{Nd}$ : -14.1,  $\epsilon_{Hf}$ : -4.1), substantially impacts the geochemical signatures of estuarine waters in the southern and outer Amazon estuary, contributing 45-100% of the riverine fraction. This discovery lead to a revised global dissolved riverine Nd flux of approximately  $1.5 \times 10^9$  g yr<sup>-1</sup> using an empirical relationship between riverine [Nd] and pH. This revised value is more than three times higher than previous estimates. The new results provide a benchmark value of

dissolved riverine Nd fluxes for global models in future studies and shed light on contributions from low-pH rivers with high dissolved organic carbon content to global metal fluxes.

In the coastal seawater off the Amazonian mangrove belt, concentrations of TEs, Nd, and Hf are elevated and coincide with unradiogenic  $\epsilon_{Nd}$  and  $\epsilon_{Hf}$  signatures ( $\epsilon_{Nd}$ : -17.4,  $\epsilon_{Hf}$ : -8.1). Remarkably high [Nd] ( $\sim 5000$  pmol kg<sup>-1</sup>) in porewaters with  $\epsilon_{Nd}$  signatures of up to -17.8 are present in the Amazonian mangrove system, where the REY concentrations ([REY]) in the estuarine water and creek tidal seawater are three times higher than coastal seawater. The Fe-Mn oxyhydroxide fraction of sediments in the mangrove area also exhibits unradiogenic  $\epsilon_{Nd}$  and  $\epsilon_{Hf}$  signatures (-17.8 for Nd and -7.2 for Hf). These data together indicate that porewater discharge and Fe-Mn oxyhydroxide dissolution are major sources supplying dissolved REY and Hf to coastal seawater and dominating the  $\epsilon_{Nd}$  and  $\epsilon_{Hf}$  distributions in the coastal ocean. Globally, mangrove systems contribute  $5.2 \times 10^8$  g Nd yr<sup>-1</sup>, accounting for 6-9% of the net global Nd input. This highlights the important role of mangrove systems in activating TE supply to the coastal ocean.

Above the Amazon shelf, dissolved [Nd] and [Hf] are significantly elevated ( $\sim 300\%$ ) paired with more radiogenic isotopic signatures ( $\epsilon_{Nd}$ : -9.2,  $\epsilon_{Hf}$ : 2.3) in near-bottom waters compared to upstream equatorial Atlantic seawater. Notably, the observed extremely high [Nd] (5000-40000 pmol kg<sup>-1</sup>) are noted in several porewater profiles. Such high [Nd] and [Hf] in near-bottom waters and porewaters across the Amazon shelf are fed by the reductive dissolution of preformed riverine Fe-Mn oxyhydroxides, which simultaneously supply more radiogenic  $\epsilon_{Nd}$  to the bottom water and porewater and thus control their geochemical signatures. The Nd flux originating from Fe-Mn oxyhydroxide dissolution in bottom waters is approximately  $4.1 \times 10^8$  g yr<sup>-1</sup>. Extrapolating these findings globally, an estimated net shelf Nd flux via Fe-Mn oxyhydroxide dissolution of around  $2.2 \pm 2.1 \times 10^{10}$  g yr<sup>-1</sup>, potentially compensating for the previously found Nd deficit in balancing the Nd concentrations and  $\epsilon_{Nd}$  distributions in the global ocean. This study underscores the pivotal role of sediment-seawater interactions, especially through Fe and Mn cycling, in controlling the behavior, distribution and fluxes of REY, Hf, and potentially other TEs on the Amazon shelf.

## Zusammenfassung

Kontinentale Ränder sind eine dynamische Schnittstelle, die die terrestrische Lithosphäre mit der ozeanischen Hydrosphäre verbindet und somit die Flüsse von terrigenen Materialien vom Land in den Ozean steuert. Insbesondere Ästuarie kanalisieren enorme Mengen an Mineralen, Nährstoffen, organischem Material und Spurenelementen (TE) in gelöster und partikulärer Form in die Ozeane. Da TEs wesentliche Nährstoffe für das Wachstum von Phytoplankton sind, beeinflussen ihre Konzentrationen ( $[TEs]$ ) zusammen mit Makronährstoffen in Oberflächenwässern die marine Primärproduktivität und damit Ökosysteme und Kohlenstoffkreisläufe im Ozean. Allerdings werden die terrigenen TEs vor dem Eintritt in die Ozeane an kontinentalen Rändern durch verschiedene Prozesse wie Entfernung, Freisetzung und Recycling beeinflusst. Daher ist die Untersuchung des geochemischen Kreislaufs von TEs an kontinentalen Rändern entscheidend, um ihre Quellen und Prozesse zu verstehen, die die TE-Flüsse in den Ozeanen bestimmen. Radiogene Neodym- (Nd) und Hafnium- (Hf) Isotopenzusammensetzungen, ausgedrückt als  $\epsilon_{Nd}$  und  $\epsilon_{Hf}$ , sind sensitive Indikatoren für die Bestimmung der Herkunft und Vermischung von Wassermassen sowie Wechselwirkungen zwischen Meerwasser und Partikeln an der Grenze zwischen Kontinent und Ozean. In dieser Arbeit wird eine detaillierte Untersuchung der Verteilung von radiogenen Nd- und Hf-Isotopen sowie von Seltenen Erden und Yttrium (REY) im Amazonas-Oberflächenwasserplume, im Amazonas-Mangrovingürtel und auf dem Amazonas-Schelf und -Hang im Rahmen der GEOTRACES GApr11-Expedition durchgeführt. Ziel ist es, die Quellen und Prozesse zu untersuchen, die die TE-Zufuhr, die Nd- und Hf-Isotopenverteilungen und ihre Flüsse in den westlichen Atlantik beeinflussen.

Im Amazonas-Oberflächenwasserplume tragen suspendierte Partikel nur geringfügig zu den Nd- und Hf-Konzentrationen ( $[Nd]$ ,  $[Hf]$ ) sowie den  $\epsilon_{Nd}$ - und  $\epsilon_{Hf}$ -Signaturen der Ästuarwässer im Amazonas-Ästuar bei. Stattdessen beeinflusst der Pará-Fluss mit außergewöhnlich hohen gelösten  $[Nd]$ - und  $[Hf]$ -Konzentrationen ( $1036 \text{ pmol kg}^{-1}$  und  $13,4 \text{ pmol kg}^{-1}$ ) und den niedrigsten radiogenen Isotopensignaturen im Wassers des Untersuchungsgebiets ( $\epsilon_{Nd}$ : -14,1,  $\epsilon_{Hf}$ : -4,1) die geochemischen Signaturen des

Ästuarwassers im südlichen und äußeren Amazonas-Ästuar wesentlich und trägt dabei zu 45-100% des Flussanteils bei. Diese Entdeckung führte zu einer revidierten globalen gelösten fluviatilen Nd-Flussrate von etwa  $1,5 \times 10^9$  g pro Jahr mithilfe einer empirischen Beziehung zwischen fluviatilem [Nd] und pH. Dieser revidierte Wert ist mehr als dreimal so hoch wie frühere Schätzungen. Die neuen Ergebnisse bieten einen Benchmarkwert für gelöste fluviatile Nd-Flüsse für globale Modelle für zukünftigen Studien und beleuchten die Beiträge von Flüssen mit niedrigem pH-Wert und hohem Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff zu globalen Metallflüssen.

Im Küstenwasser vor dem Amazonas-Mangrovengürtel sind die Konzentrationen von TEs, Nd und Hf erhöht und fallen mit unradiogenen  $\epsilon_{Nd}$ - und  $\epsilon_{Hf}$ -Signaturen zusammen ( $\epsilon_{Nd}$ : -17,4,  $\epsilon_{Hf}$ : -8,1). Bemerkenswert viel [Nd] ( $\sim 5000$  pmol kg<sup>-1</sup>) in Porenwässern mit  $\epsilon_{Nd}$ -Signaturen von bis zu -17,8 sind im Amazonas-Mangrovensystem vorhanden, wo die REY-Konzentrationen ([REY]) im Ästuarwasser und im Gezeitenwasser dreimal höher sind als im Küstenwasser. Der Fe-Mn-Oxyhydroxid-Anteil der Sedimente im Mangrovegebiet zeigt ebenfalls unradiogene  $\epsilon_{Nd}$ - und  $\epsilon_{Hf}$ -Signaturen (-17,8 für Nd und -7,2 für Hf). Diese Daten zeigen, dass Porenwasserfreisetzung und Fe-Mn-Oxyhydroxid-Auflösung wichtige Quellen für gelöste REY und Hf im Küstenwasser darstellen und die  $\epsilon_{Nd}$ - und  $\epsilon_{Hf}$ -Verteilungen im Küstenozean dominieren. Weltweit tragen Mangrovensysteme  $5,2 \times 10^8$  g Nd pro Jahr bei, was 6-9% des gesamten globalen Nd-Inputs ausmacht. Dies hebt die wichtige Rolle von Mangrovensystemen bei der Aktivierung des TE-Zuflusses in den Küstenozean hervor.

Über dem Amazonas-Schelf sind die gelösten [Nd]- und [Hf]-Konzentrationen im Bodenwasser ( $\sim 300\%$ ) zusammen mit radiogeneren Isotopensignaturen ( $\epsilon_{Nd}$ : -9,2,  $\epsilon_{Hf}$ : 2,3) im Vergleich zu oberen äquatorialen Atlantikwässern signifikant erhöht. Bemerkenswert ist, dass extrem hohe [Nd] (5000-40000 pmol kg<sup>-1</sup>) in mehreren Porenwasserprofilen über dem Amazonas-Schelf beobachten zu sind. Die hohen [Nd]- und [Hf]-Konzentrationen in Bodenwässern und Porenwässern auf dem Amazonas-Schelf werden durch die reduktive Auflösung von vorgeformten fluviatilen Fe-Mn-Oxyhydroxiden gespeist, die gleichzeitig radiogenere  $\epsilon_{Nd}$  an das Bodenwasser und Porenwasser abgeben und somit deren geochemische Signaturen kontrollieren. Der aus der Auflösung von Fe-Mn-

Oxyhydroxiden im Bodenwasser stammende Nd-Fluss beträgt etwa  $4,1 \times 10^8$  g pro Jahr. Durch Extrapolation dieser Erkenntnisse auf globaler Ebene wird ein geschätzter Netto-Schelf-Nd-Fluss durch die Auflösung von Fe-Mn-Oxyhydroxiden von etwa  $2,2 \pm 2,1 \times 10^{10}$  g pro Jahr ermittelt, der potenziell das zuvor gefundene Nd-Defizit bei der Bilanzierung der Nd-Konzentrationen und  $\epsilon_{Nd}$ -Verteilungen im globalen Ozean ausgleichen könnte. Diese Studie verdeutlicht die zentrale Rolle der Sediment-Meerwasser-Wechselwirkungen, insbesondere durch den Fe- und Mn-Kreislauf, bei der Kontrolle des Verhaltens, der Verteilung und der Flüsse von REY, Hf und potenziell anderen TEs auf dem Amazonas-Schelf.

Thanks Nina for improving German.