

The Biogeochemical Cycling of Particulate Trace Metals off the Southwest African and Peruvian Shelves

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

– **Dr. rer. nat** –

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

vorgelegt von

Ali A. Al-Hashem

Kiel, 2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Eric P. Achterberg

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Martin Frank

Tag der mündlichen Prüfung: 10th August 2023

Abstract

Marine particles in the ocean play an important role in various biogeochemical processes, such as nutrient cycling and primary productivity. While significant progress has been made in recent decades, our understanding of the marine biogeochemical cycling of trace metals remains incomplete. Additionally, particulate trace metal (pTM) datasets from key dynamic regions of the global ocean, such as continental shelves, upwelling sites, and oxygen minimum zones, are lacking, impeding progress toward fully understanding the processes which impact pTM cycling and distributions. To constrain the controls on the broader cycling of TMs in the marine environment and to predict the impact of environmental perturbations on marine ecosystems and global biogeochemical cycles, it is crucial to gather more comprehensive data on pTM distributions across a variety of oceanic regimes. In particular, studies on continental shelves, upwelling zones, and oxygen minimum zones are needed to provide insight into the dynamic processes in these areas that can significantly influence global TM cycling. In such regions, factors such as changes in redox conditions, primary production, biomineralization processes, and different particulate sources can have profound effects on pTM speciation, transformation, and distribution. Furthermore, incorporating the analysis of both labile (L-pTM) and refractory (R-pTM) particulate trace metal fractions will permit a more nuanced understanding of the processes controlling the bioavailability and residence times of these trace metals. This knowledge, in turn, will allow us to better predict how shifts in these processes due to environmental perturbations might affect marine ecosystems and global biogeochemical cycles.

To that end, this thesis focuses on studying the biogeochemical cycling of 17 particulate trace metals (pTMs), including iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), aluminum (Al), copper (Cu), nickel (Ni), zinc (Zn), cadmium (Cd), lead (Pb), titanium (Ti), vanadium (V), and particulate phosphorus (P) on the Southwest African and Peruvian shelves, employing a chemical leach to marine particles that were collected on two separate research expeditions. The distributions and biogeochemical cycling of biogeochemical tracers, molybdenum (Mo), barium (Ba), chromium (Cr), tungsten (W), thorium (Th), and uranium (U) are explored only on the Southwest African shelf. The transects from these sites traversed through contrasting biogeochemical regimes with

diverse particle sources, including the Benguela and Humboldt upwelling regions, oxygen minimum zones, and the Congo River plume, offering unique gradients under which particulate trace metal cycling can be studied. The chemical leaching technique allows for differentiation between labile and refractory pTM fractions, providing a more accurate assessment of the biogeochemical behavior and fate of pTMs within the different marine environments. Elemental ratios and particle type proxies were also utilized to determine redox and scavenging processes, and biological uptake of trace metals in the water column. This approach allowed for the identification of the principal carrier phases of pTMs, which is a critical step toward constraining the biogeochemical mechanisms that control their fate and interactions with dissolved phases in the water column.

The elements were broadly categorized into 3 main groups within the discussions of the studies based on shared biogeochemical behaviors and patterns, namely, bio-essential type elements (Zn, Cu, Ni, Cd, Co, and V), lithogenic type elements (Fe, Al, and Ti), and scavenged elements (Pb, Al, Fe, Mn, Cu, and V), with labile Fe and Mn oxides receiving special attention as well. The distributions and biogeochemical cycling of particulate Fe, Mn, Co, Al, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Ti, and P on the Southwest African and Peruvian shelves are explored and discussed in chapters 3 and 4, respectively. The distributions and biogeochemical cycling of the biogeochemical tracers Mo, Ba, Cr, W, Th, and U on the Southwest African shelf are discussed in chapter 5, for which datasets in the marine environment are severely lacking.

Bio-essential type pTMs (Zn, Cu, Ni, Cd, Co, and V) in surface waters, were ascribed primarily to biogenic particles and were mostly labile (>50%), with some instances of enhanced lithogenic or adsorbed fractions where considerable nepheloid or riverine inputs were apparent. Although, a substantial fraction of biogenic pP was refractory in the productive Benguela upwelling region on the Southwest African shelf, which was not observed in the Humboldt upwelling region off the Peruvian shelf, attributed to possible variations in bulk phytoplankton community compositions. Nepheloid (lithogenic) particles regularly occupied (near-)bottom waters and comprised large fractions of the pTM pools for Al, Ti, Fe, Pb, and V, and often included substantial fractions of labile Fe and Mn oxides and enhanced adsorbed pTM phases. However, within the OMZ, Fe and Mn oxide distributions were apparently decoupled, whereby Fe oxides persisted, and some

instances enhanced, and Mn oxides were depleted. The decoupled distributions were attributed to the faster redox kinetics of Fe which permitted its oxidative precipitation and persistence, compared to Mn oxides which were kept reductively dissolved in the OMZs of both regions due to slower oxidation kinetics. Particulate W and Th were mostly comprised of refractory phases (>90% R-pTM/T-pTM) and predominantly associated with lithogenic material across all biogeochemical settings over the Southwest African shelf. Particulate Ba distributions were primarily associated with barite minerals, though with higher average labile fraction in deep open ocean stations ($70.6 \pm 11.9\%$ L-pBa/T-pBa), compared to shallow shelf-adjacent stations ($48.7 \pm 16.5\%$ L-pBa/T-pBa). Particulate U and Mo were largely associated with biogenic particles and exhibited enhanced refractory fractions in the productive Benguela upwelling region. Particulate Cr was seemingly comprised of adsorbed phases and enhanced in association with biogenic particles in surface waters of shelf stations and with resuspended benthic nepheloid particles in bottom waters. Although, lithogenic particles from riverine sources apparently dominated the pCr pool in the Congo River plume stations.

This work contributes a valuable set of regional insights into the biogeochemical cycling of particulate trace metals in the Southwest African and Peruvian shelves that can be extended to other regions of the global ocean. The findings presented in this dissertation have far-reaching implications for elucidating the factors that control the distribution and speciation of pTMs and their role in the marine ecosystem. Furthermore, this work has the potential to inform the development of enhanced predictive models of TM biogeochemistry, and to contribute to a better understanding of the complex interaction between dissolved and particulate TMs, and helps advance our insights and knowledge of the global biogeochemical cycling of pTMs.

Zusammenfassung

Marine Partikel im Ozean spielen eine wichtige Rolle bei verschiedenen biogeochemischen Prozessen, wie dem Nährstoffkreislauf und der Primärproduktivität. Obwohl in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte erzielt wurden, ist unser Verständnis des biogeochemischen Kreislaufs von Spurenmetallen im Meer nach wie vor unvollständig. Darüber hinaus fehlen Daten über partikuläre Spurenmetalle (pTM) aus dynamischen Schlüsselregionen des globalen Ozeans, wie z.B. Kontinentalschelfe, Auftriebsgebiete und Sauerstoffminimumzonen, was ein vollständiges Verständnis der Prozesse, die den Kreislauf und die Verteilung von pTM beeinflussen, erschwert. Um die Steuerung des breiteren Kreislaufs von TMs in der Meeresumwelt besser zu verstehen und die Auswirkungen von Umweltstörungen auf die marinen Ökosysteme und die globalen biogeochemischen Kreisläufe vorherzusagen, ist es von entscheidender Bedeutung, umfassendere Daten über die Verteilung von pTMs in einer Vielzahl von Ozeanregimen zu sammeln. Insbesondere Studien über Kontinentalschelfe, Auftriebsgebiete und Sauerstoffminimumzonen sind erforderlich, um einen Einblick in die dynamischen Prozesse in diesen Gebieten zu erhalten, die den globalen TM-Kreislauf erheblich beeinflussen können. In solchen Regionen können Faktoren wie Veränderungen der Redoxbedingungen, der Primärproduktion, Biomineralisierungsprozesse und verschiedene Partikelquellen tiefgreifende Auswirkungen auf die Speziation, Umwandlung und Verteilung von pTM haben. Darüber hinaus wird die Einbeziehung der Analyse sowohl der labilen (L-pTM) als auch der refraktären (R-pTM) partikulären Spurenmetallfraktionen ein differenzierteres Verständnis der Prozesse ermöglichen, die die Bioverfügbarkeit und Verweildauer dieser Spurenmetalle steuern. Dieses Wissen wird es uns wiederum ermöglichen, besser vorherzusagen, wie sich Verschiebungen in diesen Prozessen aufgrund von Umweltstörungen auf marine Ökosysteme und globale biogeochemische Kreisläufe auswirken könnten.

Zu diesem Zweck konzentriert sich diese Arbeit auf die Untersuchung des biogeochemischen Kreislaufs von 17 partikulären Spurenmetallen (pTMs), einschließlich Eisen (Fe), Mangan (Mn), Kobalt (Co), Aluminium (Al), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Blei (Pb), Titan

(Ti), Vanadium (V) und partikelförmigem Phosphor (P) auf dem südwestafrikanischen und peruanischen Schelf mit Hilfe einer chemischen Auslaugung von Meeresparkeln, die auf zwei separaten Forschungsexpeditionen gesammelt wurden. Die Verteilung und der biogeochemische Kreislauf der biogeochemischen Tracer Molybdän (Mo), Barium (Ba), Chrom (Cr), Wolfram (W), Thorium (Th) und Uran (U) werden nur auf dem südwestafrikanischen Schelf untersucht. Die Transekte dieser Standorte führten durch kontrastreiche biogeochemische Systeme mit unterschiedlichen Partikelquellen, darunter die Benguela- und Humboldt-Auftriebsgebiete, Sauerstoffminimumzonen und die Kongo-Flussströmung, die einzigartige Gradienten bieten, unter denen der Kreislauf der partikulären Spurenmetalle untersucht werden kann. Die chemische Auslaugungstechnik ermöglicht die Unterscheidung zwischen labilen und refraktären pTM-Fraktionen, was eine genauere Bewertung des biogeochemischen Verhaltens und des Verbleibs von pTMs in den verschiedenen Meeresumgebungen ermöglicht. Elementverhältnisse und Partikeltyp-Proxys wurden auch verwendet, um Redox- und Scavengingprozesse (Entfernung aus der Wassersäule durch Sorption an Partikeln und Absetzen dieser Partikel) sowie die biologische Aufnahme von Spurenmetallen in der Wassersäule zu bestimmen. Dieser Ansatz ermöglichte die Identifizierung der wichtigsten Trägerphasen von pTMs, was ein entscheidender Schritt zur Eingrenzung der biogeochemischen Mechanismen ist, die ihr Schicksal und ihre Wechselwirkungen mit gelösten Phasen in der Wassersäule steuern.

Die Elemente wurden in den Diskussionen über die Studien auf der Grundlage gemeinsamer biogeochemischer Verhaltensweisen und Muster grob in drei Hauptgruppen eingeteilt, nämlich in bioessentielle Elemente (Zn, Cu, Ni, Cd, Co und V), lithogene Elemente (Fe, Al und Ti) und von Scavengingprozessen beeinflusste Elemente (Pb, Al, Fe, Mn, Cu und V), wobei auch labilen Fe- und Mn-Oxiden besondere Aufmerksamkeit zuteil wurde. Die Verteilung und der biogeochemische Kreislauf von Fe-, Mn-, Co-, Al-, Cu-, Ni-, Zn-, Cd-, Pb-, Ti- und P-Partikeln auf dem südwestafrikanischen und peruanischen Schelf werden in den Kapiteln 3 und 4 untersucht und diskutiert. Die Verteilung und der biogeochemische Kreislauf der biogeochemischen Tracer Mo, Ba, Cr, W, Th und U auf dem südwestafrikanischen Schelf, für die es in der Meeresumwelt nur wenige Daten gibt, werden in Kapitel 5 erörtert.

Bioessentielle pTMs (Zn, Cu, Ni, Cd, Co und V) in Oberflächengewässern wurden in erster Linie biogenen Partikeln zugeschrieben und waren größtenteils labil (>50 %), mit einigen Fällen erhöhter lithogener oder adsorbierter Fraktionen, in denen beträchtliche nepheloide oder Einträge aus Flüssen offensichtlich waren. Im produktiven Benguela-Auftriebsgebiet auf dem südwestafrikanischen Schelf war ein erheblicher Teil des biogenen pP refraktär, was im Humboldt-Auftriebsgebiet vor dem peruanischen Schelf nicht beobachtet wurde, was auf mögliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Phytoplankton-Gemeinschaft zurückzuführen ist. Nepheloide (lithogene) Partikel besetzten regelmäßig das (bodennahe) Wasser und machten große Anteile der pTM-Pools für Al, Ti, Fe, Pb und V aus und enthielten oft erhebliche Anteile an labilen Fe- und Mn-Oxiden und verstärkte adsorbierte pTM-Phasen. Innerhalb der OMZ waren die Verteilungen von Fe- und Mn-Oxiden jedoch offenbar entkoppelt, wobei Fe-Oxide bestehen blieben und in einigen Fällen verstärkt auftraten, während Mn-Oxide verarmt waren. Die entkoppelten Verteilungen wurden auf die schnellere Redoxkinetik von Fe zurückgeführt, die seine oxidative Ausfällung und Persistenz ermöglichte, im Gegensatz zu Mn-Oxiden, die aufgrund einer langsameren Oxidationskinetik in den OMZ beider Regionen reaktiv aufgelöst blieben. Partikuläres W und Th bestanden größtenteils aus refraktären Phasen (>90 % R-pTM/T-pTM) und waren in allen biogeochemischen Zonen auf dem südwestafrikanischen Schelf überwiegend mit lithogenem Material verbunden. Die Verteilung von partikulärem Ba war in erster Linie mit Barytmineralien assoziiert, wenn auch mit einem höheren durchschnittlichen labilen Anteil in tiefen Stationen im offenen Ozean ($70,6 \pm 11,9\%$ L-pBa/T-pBa) im Vergleich zu flachen, an den Schelf angrenzenden Stationen ($48,7 \pm 16,5\%$ L-pBa/T-pBa). Partikuläres U und Mo waren größtenteils mit biogenen Partikeln assoziiert und wiesen in der produktiven Benguela-Auftriebsregion einen erhöhten Anteil an refraktären Bestandteilen auf. Partikuläres Cr bestand offenbar aus adsorbierten Phasen und war in Verbindung mit biogenen Partikeln im Oberflächenwasser der Schelfstationen und mit resuspendierten benthischen nepheloiden Partikeln im Bodenwasser verstärkt vorhanden. Allerdings dominierten lithogene Partikel aus Flussquellen offenbar den pCr-Pool in den Stationen der Kongo-Fahne.

Diese Arbeit liefert wertvolle regionale Einblicke in den biogeochemischen Kreislauf von partikulären Spurenmetallen im südwestafrikanischen und peruanischen Schelf, die sich auf andere Regionen des globalen Ozeans übertragen lassen. Die in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse haben weitreichende Auswirkungen auf die Klärung der Faktoren, die die Verteilung und Speziation von pTMs und ihre Rolle im marinen Ökosystem steuern. Darüber hinaus hat diese Arbeit das Potenzial, die Entwicklung verbesserter Vorhersagemodelle für die Biogeochemie von TMs zu unterstützen und zu einem besseren Verständnis der komplexen Interaktion zwischen gelösten und partikulären TMs beizutragen und unsere Erkenntnisse und unser Wissen über den globalen biogeochemischen Kreislauf von pTMs zu erweitern.