

DISS. ETH NO. 19981

**THE MARINE BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF SILICON:
INSIGHTS FROM SILICON STABLE ISOTOPES**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

GREGORY FRIEDRICH DE SOUZA

dipl. natw. ETH

born 30.04.1981

citizen of

Sempach and Ettiswil LU

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Bernard Bourdon, examiner

Dr. Ben C. Reynolds, co-examiner

Prof. Dr. Nicolas Gruber, co-examiner

Prof. Dr. Gideon Henderson, co-examiner

2011

Summary

The ocean owes much of its ability to regulate the CO₂ content of Earth's atmosphere to the activity of photosynthesising microorganisms in its sunlit surface, which take up CO₂ and export it to the deep sea in the form of organic matter. Much of this export of carbon is accomplished by diatoms, siliceous algae that have a vital requirement for silicon (Si). Diatoms tend to flourish in dynamic regions of the ocean that play a key role in controlling the exchange of CO₂ between the ocean and the atmosphere, with the result that the cycles of Si and carbon in the ocean are closely linked. In this thesis, I investigate the marine Si cycle by analysing the stable isotope composition of Si dissolved in seawater, expressed as $\delta^{30}\text{Si}$. The uptake of dissolved Si by diatoms in the surface ocean is associated with the fractionation of Si isotopes, such that biological activity, which drives the cycling of Si in the sea, produces an isotopic signal that may be used to trace the pathways and processes by which Si is cycled within the ocean.

I begin by using simple models to illustrate some fundamental characteristics of stable isotope systems in the sea. This discussion highlights the pitfalls associated with the use of non-dimensional models to interpret data that possess spatial structure, and suggests mechanisms that can be expected to exert control on the oceanic $\delta^{30}\text{Si}$ distribution. Specifically, I show that physical transport processes must play an important role in producing the gradients observed in $\delta^{30}\text{Si}$ values, as well as other stable isotope tracers, in the subsurface ocean.

In the second part of this thesis, I present $\delta^{30}\text{Si}$ data from the deep Atlantic Ocean over a latitudinal range from Denmark Strait (64° N) to Drake Passage (56° S). In Atlantic deepwaters, $\delta^{30}\text{Si}$ values exhibit a pronounced and systematic meridional gradient, ranging from low $\delta^{30}\text{Si}$ values in the South Atlantic to high values in the subpolar North Atlantic. Through analysis of the Atlantic $\delta^{30}\text{Si}$ systematics, I show that this meridional gradient documents the quasi-conservative mixing of Si between the two sources of deepwater in the Atlantic Ocean, North Atlantic Deep Water (NADW) and Antarctic Bottom Water (AABW). This strong mixing control on the $\delta^{30}\text{Si}$ distribution implies that the dissolution of diatom opal sinking through the Atlantic water column contributes negligibly to the Si inventory of Atlantic deepwaters. In addition, the documented quasi-conservativity also necessitates that pro-

cesses such as boundary exchange, which have been suggested to be large sources of Si to the ocean, do not add significant amounts of Si to the deep Atlantic Ocean.

Considering the Si mass balance of the North Atlantic in the context of the meridional overturning circulation (MOC), I argue that the high $\delta^{30}\text{Si}$ value of NADW reflects the transport of high $\delta^{30}\text{Si}$ values into the North Atlantic by thermocline- and intermediate-level watermasses in the upper return path of the MOC. Since these watermasses, Subantarctic Mode Water (SAMW) and Antarctic Intermediate Water (AAIW), are formed at high southern latitudes, this inference implies that the meridional Atlantic $\delta^{30}\text{Si}$ gradient ultimately owes its origin to diatom Si uptake and export in the surface Southern Ocean, which fractionates Si isotopes between the upper and lower limbs of the MOC.

The third part of this thesis presents a detailed analysis of the $\delta^{30}\text{Si}$ distribution in the thermocline of the Atlantic Ocean. Elevated values of $\delta^{30}\text{Si}$ are not restricted to the surface ocean, where they are produced by biological activity, but extend to significant depths within the thermocline. Building upon the fundamental arguments regarding oceanic stable isotope systematics introduced earlier, I show that this observation documents that a significant proportion of Si in the upper Atlantic Ocean is transported into the interior in its dissolved form, i.e. as a preformed component. In the context of theories of thermocline ventilation and nutrient supply, I suggest a mechanism by which the observed subsurface $\delta^{30}\text{Si}$ gradient may be produced.

The final dataset presented in this thesis is from the eastern South Pacific Ocean, which is an important location for the formation of SAMW and AAIW. By analysing the $\delta^{30}\text{Si}$ distribution from the Antarctic Zone of the Southern Ocean (62°S) to the tropical Pacific (12°S), I trace the introduction of high $\delta^{30}\text{Si}$ values into the ocean interior by these watermasses. I show that high-latitude winter mixed layers partially preserve the high $\delta^{30}\text{Si}$ values created in the summer by diatom growth, as a result of efficient export of diatom opal past the depth of deep winter convection. These high winter mixed layer $\delta^{30}\text{Si}$ values are subducted into the interior during the formation of SAMW and AAIW, and are conserved as the watermasses transit the South Pacific to the subtropics.

Unlike the deep Atlantic Ocean, the deep Pacific Ocean shows no significant variation in $\delta^{30}\text{Si}$ values, which remain indistinguishable from those in the deep Southern Ocean. Whilst uncertainties stemming from contradictory literature data in the North Pacific Ocean hinder firm conclusions, the southern and equatorial Pacific $\delta^{30}\text{Si}$ distribution appears to indicate that deepwater $\delta^{30}\text{Si}$ values are not strongly altered by the dissolution of opal along their deep circulation path. This implies that deepwater $\delta^{30}\text{Si}$ values vary little in the absence of the introduction of a preformed $\delta^{30}\text{Si}$ signal, such as in the North Atlantic Ocean.

The data presented in this thesis thus bear witness to the strength of $\delta^{30}\text{Si}$ as a tracer of the transport and cycling of Si in the sea, and provide a coherent view of oceanic Si biogeochemistry that emphasises the importance of the Southern Ocean for the marine Si cycle.

Zusammenfassung

Der regulierende Einfluss des Ozeans auf den atmosphärischen CO₂-Gehalt ist zu einem grossen Teil dem oberflächennahen Wachstum von photosynthetisierenden Mikroorganismen zu verdanken, die CO₂ aufnehmen und in Form von organischem Material in die Tiefsee exportieren. Ein Grossteil dieses Kohlenstoffexports wird von Diatomeen bewerkstelligt – kieselige Algen, die für den Bau ihrer Opalschalen auf Silizium (Si) angewiesen sind. Diatomeen gedeihen in dynamischen Ozeanregionen die für den Austausch von CO₂ zwischen Ozean und Atmosphäre massgeblich sind. Die marinen Kreisläufe von Si und Kohlenstoff sind daher eng verbunden. In dieser Doktorarbeit untersuche ich den marinen biogeochemischen Kreislauf von Si mittels der Isotopenzusammensetzung von im Meerwasser gelöstem Silizium ($\delta^{30}\text{Si}$). Die Aufnahme von gelöstem Si durch Diatomeen führt zu einer Si-Isotopenfraktionierung. Biologische Aktivität im Oberflächenozean produziert daher ein isotopisches Signal im Meerwasser, das zur Studie des Si-Kreislaufs eingesetzt werden kann.

Zu Beginn dieser Arbeit mache ich einige grundsätzlichen Überlegungen zur Systematik von stabilen Isotopen im Ozean, die ich anhand von einfachen Modellen illustriere. Diese Diskussion zeigt die Probleme auf, die durch die Anwendung von nichtdimensionalen Modellen auf Daten mit räumlicher Struktur auftreten, und identifiziert Mechanismen, welche die marine $\delta^{30}\text{Si}$ -Verteilung massgeblich beeinflussen können. Speziell weise ich darauf hin, dass physikalische Transportprozesse einen wesentlichen Beitrag zur Erzeugung der beobachteten Variation von $\delta^{30}\text{Si}$ -Werten im Ozeaninnern leisten müssen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit präsentiere ich $\delta^{30}\text{Si}$ -Daten aus dem tiefen Atlantischen Ozean von Dänemarkstrasse (64°N) bis Drakestrasse (56° S). Die $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte in atlantischen Tiefenwässern weisen einen klaren und systematischen meridionalen Gradienten auf, von tiefen $\delta^{30}\text{Si}$ -Werten im Südatlantik zu hohen Werten im subpolaren Nordatlantik. Eine Analyse der atlantischen $\delta^{30}\text{Si}$ -Systematik zeigt, dass dieser Gradient das quasi-konservative Mischen von Si aus Nordatlantischem Tiefenwasser (NADW) und Antarktischem Bodenwasser (AABW) dokumentiert. Das konservative Verhalten von Silizium im tiefen Atlantik belegt, dass die Auflösung von sinkendem Opal vernachlässigbar wenig zum Si-Inventar der atlantischen Tiefenwässer beiträgt. Zudem weist es darauf hin,

dass der Austausch von Stoffen an den Ozeanrändern keine signifikante Quelle von Si im tiefen Ozean darstellt.

Eine Betrachtung der Si-Massenbilanz des Nordatlantiks im Kontext der meridionalen Umwälzzirkulation (MOC) deutet darauf hin, dass der hohe $\delta^{30}\text{Si}$ -Wert von NADW einen hohen $\delta^{30}\text{Si}$ -Wert in den Thermoklinen- und Zwischenwässern des oberen MOC-Astes widerspiegelt, die Si in den Nordatlantik zuführen. Da diese Wassermassen – Subantarktisches Modewasser (SAMW) und Antarktisches Zwischenwasser (AAIW) – in hohen südlichen Breiten gebildet werden, kann der hohe $\delta^{30}\text{Si}$ -Wert des Nordatlantiks letztendlich durch die Aufnahme und den Export von Si durch Diatomeen im Südlichen Ozean erklärt werden, welche Si-Isotopen zwischen dem oberen und unteren Ast der MOC fraktionieren.

Der dritte Teil dieser Arbeit beinhaltet eine detaillierte Analyse der Si-Isotopenverteilung in der atlantischen Thermokline. Erhöhte $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte werden nicht nur in der euphotischen Zone beobachtet, wo sie durch biologische Si-Aufnahme erzeugt werden, sondern erstrecken sich auch bis in signifikante Tiefen in die Thermokline. Aufbauend auf die vorangegangenen Überlegungen zur marinen Isotopensystematik dokumentiert diese Beobachtung einen signifikanten Anteil an *preformed* (in gelöster Form in die Thermokline transportiertem) Silizium im oberflächennahen Si-Inventar. Unter Berücksichtigung von Theorien zur Ventilation und Nährstoffversorgung der Thermokline stelle ich einen Mechanismus zur Erzeugung der beobachteten $\delta^{30}\text{Si}$ -Verteilung vor.

Im letzten Teil der Arbeit präsentiere ich einen $\delta^{30}\text{Si}$ -Datensatz aus dem östlichen Südpazifik, der eine wichtige Quelle von SAMW und AAIW darstellt. Durch die Analyse der $\delta^{30}\text{Si}$ -Verteilung der antarktischen Zone des Südlichen Ozean bis in den tropischen Pazifik verfolge ich die Erzeugung der hohen $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte dieser Wassermassen, sowie ihr Einbringen in das Thermoklineninnere. Die hohen $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte, die während des australen Sommers im Oberflächenwasser der hohen südlichen Breiten produziert werden, bleiben in den Wintermischungsschichten teilweise erhalten. Dies ist eine Folge des effizienten Opalexports in Tiefen, die der jährlichen Konvektion nicht zugänglich sind. Die hohen $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte der Wintermischungsschichten werden während der Subduktion von SAMW und AAIW in das Thermoklineninnere eingebracht; diese bleiben während des Transports dieser Wassermassen bis in die Subtropen erhalten.

Im Gegensatz zum tiefen Atlantik weist der tiefe Pazifik keine signifikante $\delta^{30}\text{Si}$ -Variabilität auf. Obwohl widersprüchliche Literaturdaten aus dem Nordpazifik verlässliche Rückschlüsse erschweren, deutet die $\delta^{30}\text{Si}$ -Verteilung im Süd- und Äquatorialpazifik darauf hin, dass die $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte von Tiefenwässern nur minim durch die Auflösung von sinkendem Opal verändert werden. Dies impliziert, dass eine signifikante Variation von $\delta^{30}\text{Si}$ -Werten im Tiefenwasser das Einbringen eines *preformed* $\delta^{30}\text{Si}$ -Signals wie im Nordatlantik voraussetzt.