



Doctoral Thesis

The role of the Southern Ocean in the global biogeochemical cycling of cadmium and zinc and their isotopes

Author(s):

Sieber, Matthias

Publication Date:

2019

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000348367> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 25907

***THE ROLE OF THE SOUTHERN OCEAN IN THE GLOBAL
BIOGEOCHEMICAL CYCLING OF CADMIUM AND ZINC
AND THEIR ISOTOPES***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MATTHIAS SIEBER

MSc ETH Earth Sc, ETH Zürich

born on 26.06.1988

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Derek Vance

Dr. Timothy Conway

Prof. Dr. Gideon Henderson

Dr. Gregory de Souza

Abstract

Trace elements, particularly transition metals, are critical for the growth of marine organisms, acting as micronutrients that fulfil vital functions in numerous biological processes. Over the past decades, a rapidly expanding body of research has shown that their oceanic distributions play a key role in controlling primary production in the upper ocean, influence the functioning of ocean ecosystems and impact the global carbon cycle. Specifically, the onset of the global GEOTRACES program has yielded important new insights into the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes at an unprecedented scale. The motivation for this work stems from the observation that the coupling of biogeochemical processes and physical circulation in the Southern Ocean plays a central role in determining the global distribution of trace metals such as cadmium (Cd) and zinc (Zn).

This dissertation investigates in detail the effects of biogeochemical and physical process in the surface Southern Ocean on the distribution of dissolved Cd and Zn as well as the associated isotope systematics. Furthermore, it examines how distinct signatures are imparted during water mass formation and subsequently control Cd and Zn concentrations and their isotope distributions in the low latitude oceans.

The first chapter examines to what extent distinct, southern-sourced signatures control the distribution of Cd and $\delta^{114}\text{Cd}$ in the lower latitude South Pacific. Pre-formed signatures in intermediate waters, Subantarctic Mode Water (SAMW) and Antarctic Intermediate Water (AAIW), are strongly conserved as far north as 30°S, and overall, large-scale mixing of water mass endmembers with defined Cd and $\delta^{114}\text{Cd}$ signatures can explain the subsurface distribution in the South Pacific remarkably well. Because, ultimately, all of the South Pacific subsurface water mass endmembers are Southern Ocean derived, this documents the importance of surface Southern Ocean processes for the global distribution of trace metals such as Cd. On a more regional scale, other process such as remineralization of Cd from sinking particles and Cd depletion (relative to phosphate) in low-oxygen subsurface waters, also can modulate the advected signatures. However, while such processes affect Cd concentrations on a basin wide scale, they appear to lack the leverage to significantly change deep ocean $\delta^{114}\text{Cd}$ signatures.

The second chapter investigates in detail the origin of the southern-sourced Cd signatures that set low latitude distributions. This is achieved by a high-resolution study of Cd cycling and associated Cd systematics in the upper ocean across all major zones of the Southern Ocean. In the upper Southern Ocean, Cd and $\delta^{114}\text{Cd}$ are controlled by a complex interplay

between biological uptake and regeneration, seasonal mixing, and upwelling while Cd signatures in deep waters remain largely unaffected by these processes. As a result, variations in Cd and $\delta^{114}\text{Cd}$ are restricted to the upper Southern Ocean above homogeneous deep waters. In surface waters, Cd concentrations are depleted relative to the major nutrients nitrate and phosphate due to increased phytoplankton uptake. Consistent with preferential uptake of isotopically light Cd by phytoplankton, surface waters exhibit high $\delta^{114}\text{Cd}$ signatures. Cadmium isotope systematics are consistent across dynamic-biogeochemical zones and different sectors of the Southern Ocean, and can be described well by a closed-system Rayleigh model. Signals in the shallow subsurface, however, vary throughout the Southern Ocean depending on the dominant process. Whereas regeneration results in a subsurface Cd maximum and a corresponding $\delta^{114}\text{Cd}$ minimum, seasonal mixing brings heavy, low-Cd surface signatures to lower depths in the water column. The latter process is especially important in regions where the intermediate waters are formed, and, as a consequence, low-Cd, high $\delta^{114}\text{Cd}$ signatures from the surface are imparted to SAMW and AAIW, and exported out of the Southern Ocean.

The last chapter explores the biogeochemical cycling of Zn and its isotopes in the Southern Ocean in a manner similar to Cd. The Southern Ocean processes of biological uptake and regeneration, seasonal mixing, and upwelling are equally important in setting the Zn and $\delta^{66}\text{Zn}$ distribution in the upper Southern Ocean without altering Zn signatures in the deep ocean. Even higher phytoplankton uptake for Zn, compared to Cd, results in lower surface Zn concentrations. Whereas this depletion also correlates with an elevated $\delta^{66}\text{Zn}$ signal, preferential uptake of isotopically light Zn is associated with a significantly lower fractionation than for Cd. For large parts of the Southern Ocean Zn systematics are remarkably similar to those observed for Cd. However, due the combination of strong Zn depletion and the low fractionation, intermediate waters reflect the effects of surface Southern Ocean processes only in Zn concentrations but lack characteristic $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures.

These findings document the extent to which biogeochemical and physical processes in the upper Southern Ocean, coupled with the large-scale circulation control the distribution of the bioactive trace metals Cd and Zn. Furthermore, it highlights the potential of trace metal isotopes in high-resolution studies to resolve complex relationships and unravel the impact of different processes.

Zusammenfassung

Spurenelemente, insbesondere Übergangsmetalle, sind essentiell für das Wachstum von marinen Organismen und fungieren als lebenswichtige Mikronährstoffe in zahlreichen biologischen Prozessen. In den vergangenen Jahrzehnten hat die zunehmende Forschung auf diesem Gebiet gezeigt, dass der ozeanischen Verteilung von Spurenmetallen eine Schlüsselrolle bei der Regulierung der Primärproduktion im oberen Ozean zukommt und somit die Funktionsfähigkeit ganzer Ökosysteme sowie des globalen Kohlenstoffkreislaufes maßgeblich beeinflusst. Insbesondere das internationale GEOTRACES-Programm hat in beispiellosem Ausmaß wichtige neue Einblicke in die biogeochemischen Kreisläufe der Spurenelemente und ihrer Isotope ermöglicht. Die Motivation für die vorliegende Arbeit entstammte der Beobachtung, dass die Kopplung biogeochemischer Prozesse mit der Zirkulation mariner Wassermassen im Südpolarmeer eine zentrale Rolle für die globale Verteilung der Spurenmetalle Cadmium (Cd) und Zink (Zn) spielt.

Die vorliegende Dissertation untersucht die Auswirkungen biogeochemischer und physikalischer Prozesse im Oberflächenozean des Südpolarmeeres und deren Auswirkungen auf die Verteilung von gelöstem Cd und Zn, sowie die damit verbundene Systematik der stabilen Isotope beider Elemente. Darüber hinaus wird untersucht wie charakteristische Metallsignaturen während der Entstehung von Wassermassen übertragen werden und diese anschließend die Konzentrations- und Isotopenverteilung von Cd und Zn in den Gewässern der niedrigen Breitengrade kontrollieren.

Das erste Kapitel untersucht, inwieweit unterschiedliche, aus südlichen Quellen stammende Signaturen die Verteilung von Cd und $\delta^{114}\text{Cd}$ im Südpazifik beeinflussen. In den Zwischenschichten der Subantarctic Mode Water (SAMW) und Antarctic Intermediate Water (AAIW) entstandene Signaturen konnten bis hin zu Breitengraden von 30°S verfolgt werden. Mithilfe theoretischer Endglieder kann eine großräumige Mischung von Wassermassen mit definierten Cd- und $\delta^{114}\text{Cd}$ -Signaturen die Verteilung im Südpazifik bemerkenswert gut erklären. Da letztlich alle pazifischen Wassermassen aus dem Südpolarmeer stammen, illustriert dies die Bedeutung von Oberflächenprozessen im Südpolarmeer für die globale Verteilung von Cd. Regional können andere Prozesse wie die Remineralisierung von Cd aus absinkenden Partikeln sowie die Abreicherung von Cd (relativ zu Phosphat) in sauerstoffarmen Wässern unter der Oberfläche die durch Advektion entstandenen Signaturen deutlich verändern. Während solche Prozesse die Konzentrationen von Cd über das gesamte Pazifikbecken

beeinflussen, scheinen diese nicht auszureichen, um die $\delta^{114}\text{Cd}$ -Signaturen des tiefen Ozeans signifikant zu verändern.

Das zweite Kapitel untersucht den Ursprung der südlichen Cd-Signaturen, die die Verteilung in niedrigen Breitengraden bestimmen. Dies wird durch eine hochauflösende Studie des Cd-Kreislaufes und der damit verbundenen Cd-Systematik im Oberflächenozean in allen Bereichen des Südpolarmeers erreicht. Im Oberflächenozean des Südens werden Cd und $\delta^{114}\text{Cd}$ durch ein komplexes Zusammenspiel zwischen biologischer Aufnahme und Regeneration, saisonalen Mischeffekten und dem Auftrieb von Tiefenwasser gesteuert. Die Cd-Signaturen in der Tiefe bleiben von diesen Prozessen weitgehend unbeeinträchtigt. Folglich sind Änderungen von Cd und $\delta^{114}\text{Cd}$ auf den Oberflächenozean oberhalb des homogenen Tiefenwassers beschränkt. In Oberflächenwässern sind die Konzentrationen von Cd im Verhältnis zu den Hauptnährstoffen Nitrat und Phosphat aufgrund einer erhöhten Aufnahme durch Phytoplankton angereichert. Im Einklang mit der bevorzugten Aufnahme von isotopisch leichtem Cd durch Phytoplankton zeigen Oberflächenwässer erhöhte $\delta^{114}\text{Cd}$ -Signaturen. Die Cd Isotopen-systematik ist über die dynamisch und biogeochemisch unterschiedlichen Sektoren des Südpolarmeeres hinweg einheitlich und kann durch ein geschlossenes System mit Hilfe eines Rayleigh-Modells gut beschrieben werden. Die Signale direkt unter der Oberfläche variieren jedoch im gesamten Südpolarmeer, abhängig vom vorherrschenden Prozess. Während Regeneration zu einem Maximum in der Konzentration von Cd und einem entsprechenden Minimum von $\delta^{114}\text{Cd}$ unter der Oberfläche führt, bringt saisonales Mischen niedrige Cd-Konzentrationen mit schweren Isotopenverhältnissen von der Oberfläche in tiefere Wasserschichten. Der letztgenannte Prozess ist besonders wichtig in Regionen, in denen die Wässer der Zwischenschichten gebildet werden, und als Folge davon werden SAMW und AAIW Signaturen mit niedrigen Cd-Konzentrationen und hohen $\delta^{114}\text{Cd}$ -Werten aus der Oberfläche übertragen und anschließend aus dem Südozean nach Norden transportiert.

Das letzte Kapitel untersucht den biogeochemischen Kreislauf von Zn und $\delta^{66}\text{Zn}$ im Südpolarmeer in ähnlicher Weise wie dies für Cd getan wurde. Die biologische Aufnahme und deren Regeneration, das saisonale Mischen und der Auftrieb von Tiefenwasser spielen auch hier eine entscheidende Rolle für die Konzentrations- und Isotopenverteilung von Zn im Oberflächenozean des Südpolarmeers, ohne Zn im Tiefenozean maßgeblich zu verändern. Eine, im Vergleich zu Cd, noch höhere Aufnahme von Zn durch Phytoplankton führt zu vergleichsweise niedrigeren Zn-Konzentrationen an der Oberfläche. Während diese Anreicherung auch mit einem erhöhten Signal von $\delta^{66}\text{Zn}$ korreliert, ist die bevorzugte Aufnahme von isotopisch leichtem Zn mit einer signifikant niedrigeren Fraktionierung als für

Cd verbunden. In weiten Teilen des Südpolarmeeres ähnelt die Zn-Systematik der von Cd. Durch die Kombination einer starken Zn-Abreicherung und einer geringeren Fraktionierung spiegeln die zwischengelagerten Wassermassen die Auswirkungen der Oberflächenprozesse des Südpolarmeeres an der Oberfläche nur in der Konzentration von Zn und nicht in Form charakteristischer $\delta^{66}\text{Zn}$ -Signaturen wieder.

In ihrer Gesamtheit zeigen diese Ergebnisse das Ausmaß in dem biogeochemische und physikalische Prozesse im Oberflächenozean des Südpolarmeeres zusammen mit der Ozeanzirkulation die großflächige Verteilung der Spurenmetalle Cd und Zn steuern. Darüber hinaus wird das Potenzial stabiler Isotope von Spurenmetallen in hochauflösenden Studien aufgezeigt, deren Systematik dabei helfen kann komplexe Beziehungen aufzulösen, um die Auswirkungen verschiedenster Prozesse im Ozean zukünftig besser zu verstehen.