

# Cadmium in the Oceans

Studies of Cd isotope variations in seawater and Cd/Ca in in-situ sampled planktonic foraminifera

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Ripperger, Sonja

**Publication date:**

2007

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005414380>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH NO.: 17213

Cadmium in the Oceans - Studies of Cd Isotope Variations  
in Seawater and Cd/Ca in in-situ Sampled  
Planktonic Foraminifera

*A dissertation submitted to*

ETH ZÜRICH

*For the degree of*

DOCTOR OF SCIENCES (DR. SC. ETH ZÜRICH)

*Presented by*

SONJA RIPPERGER

Diplom-Geologin (Univ.)

Ludwig-Maximilians-Universität München

Born 29.11.1970

Citizen of Germany

*Accepted on recommendation of*

Prof. Dr. J. A. McKenzie (referee)

Prof. Dr. A. N. Halliday (co-referee)

Dr. M. Rehkämper (co-referee)

Dr. R. Schiebel (co-referee)

Prof. Dr. G. Henderson (external co-referee)

Zürich 2007

## Abstract

The geochemistry of cadmium in seawater has attracted significant attention over the past 30 years. This interest is based on the marine distribution of the trace element Cd, which resembles that of the macronutrient phosphate. This suggests that the variable abundance of both elements in seawater is due to uptake by marine phytoplankton near the surface and particle recycling in deeper waters. Phosphate is only poorly preserved in marine sediments whereas Cd is recorded in fossil tests of planktonic and benthic foraminifera from deep-sea sediments. Hence, the Cd/Ca ratios of foraminiferal shells have been used in numerous paleoceanographic studies, as a water mass tracer and to investigate past changes in nutrient utilization. A number of results, however, have raised questions regarding the reliability of Cd as a paleoceanographic proxy. In addition, the factors that control the uptake of Cd by marine microorganisms are only poorly understood.

This thesis comprises two independent but nonetheless related investigations that address such questions and that aim to further our basic understanding of the behaviour of Cd in the marine environment. The first part of the thesis focuses on Cd/Ca ratios of *in-situ* collected planktonic foraminifers whereas the second part deals with variations in the stable isotope composition of Cd in the oceans. Both investigations were analytically challenging because they required (i) the development of new analytical techniques and (ii) precise Cd concentration and isotope composition measurements for samples where the amount of Cd available for analyses was limited in many cases.

The excellent accuracy and precision of the new Cd/Ca method reflects the application of an isotope dilution (ID) protocol for both Cd and Ca and isotopic analysis by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS). The determination of the Cd abundances involves simultaneous measurements of  $^{110}\text{Cd}$  and  $^{111}\text{Cd}$  with a dual ion counting system, whereas the ID analyses for the major element Ca were carried out by multiple collection with Faraday cups. Repeated analyses of spiked *Orbulina universa* tests yielded a reproducibility of  $\pm 0.7\%$  for the Cd/Ca ratio, based on measurements that each consumed about 5 pg and 700 ng of natural Cd and Ca, respectively. The method is characterized by a total procedural Cd blank of  $112 \pm 44$  fg (1s.d.), which results in a detection limit of 131 fg (3s.d.). This demonstrates that the new technique is superior to published methods for the determination of foraminiferal Cd/Ca, particularly with regard to the acquisition of precise and accurate data for samples of limited size.

Using this newly developed method, novel Cd/Ca data for *in-situ* sampled planktonic foraminifers of the species *Globigerinoides ruber*, *Globigerinoides sacculifer* and *Globigerina bulloides* from the Arabian Sea and the North Atlantic were acquired. The Cd/Ca ratios obtained for *G. ruber* sampled from the live habitat during different monsoon seasons generally show a correlation with seawater phosphate. No such trend is observed for *G. sacculifer*, however, and this indicates that vital effects and/or different ecological niches may be responsible for the different Cd/Ca systematics of *G. ruber* and *G. sacculifer*. Analyses of live specimens and sedimentary tests of *G. ruber*, *G. sacculifer*, and *G. bulloides* yielded consistently higher Cd/Ca values for tests from surface sediments. A post-depositional alteration of the tests is unlikely to be responsible for these differences. Rather, the latter appears to reflect a combination of factors, including the formation of calcite crusts with high Cd contents, the different time scales that are represented by *in-situ* and sedimentary tests, and the dominance of tests from periods of high productivity in sediments. Our results also reveal higher Cd/Ca ratios for live *G. ruber* than for settling shells of the same species. This indicates a preferential loss of Cd and/or selective dissolution of Cd-enriched calcite phases during settling of the tests through the water column. Sedimentary tests, however, are less effected by dissolution processes, as they are mainly deposited in mass sinking events. The latter are associated by higher sinking velocities compared to individually, slowly settling tests.

For the accurate and precise determination of the stable Cd isotope composition of seawater, a new technique has been developed, that utilizes a  $^{110}\text{Cd}$ - $^{111}\text{Cd}$  double spike, and involves separation of Cd from seawater by column chromatography and isotopic analyses by MC-ICPMS. As a by-product the double spike technique also generates precise Cd seawater concentration data. The novel procedure is characterized by a reproducibility of about  $\pm 1.0$  to  $\pm 1.6$   $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$  (2s.d.) for standard and seawater measurements that each consumed about  $\sim 8$  ng of natural Cd ( $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$  is the deviation of the  $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  isotope ratio of a sample from the standard in parts per 10,000). Even samples with as little as 1 to 5 ng of seawater derived Cd can be analyzed with a precision of about  $\pm 2$  to  $\pm 6$   $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$  (2s.d.). This demonstrates that the new double spike technique is superior to published methods of Cd isotope analyses, with regard to the acquisition of precise data for samples of limited size.

The Cd isotope data that were acquired for seawater samples from four major ocean basins reveal, for the first time, large and well-resolved Cd isotopic fractionations in the marine

environment. A large group of seawater samples exhibits a clear relationship of Cd isotope composition and concentration, whereby the most Cd-depleted samples show the most fractionated Cd isotope compositions (up to  $\epsilon^{114/110}\text{Cd} \approx 38 \pm 6$ ). This suggests that Cd fractionation is due to kinetic isotope effects that are generated during closed system uptake of dissolved seawater Cd by phytoplankton. A small set of samples do not follow this trend, as they displays extremely low Cd contents ( $<0.008$  nmol/kg) but nearly un-fractionated Cd isotope compositions. Such complexities, which are not mirrored by the Cd concentration data, require that the Cd distribution was affected by additional processes, such as water mass mixing, atmospheric inputs, and/or adsorption. Finally, Cd-rich water samples from  $\geq 900$  m depth display nearly constant  $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$  values of about  $+3.3 \pm 0.5$  (1s.d.) although their Cd concentrations show the expected increase along the global flow path of deep water from the Atlantic to the Pacific Ocean. This indicates that phytoplankton organic matter, which increases the Cd content of deeper water masses upon remineralization, is also characterized by a constant Cd isotope composition of  $\epsilon^{114/110}\text{Cd} \approx +3$ . This observation can be explained by a near-quantitative closed system uptake of Cd by phytoplankton from surface waters.

## Kurzfassung

Die Geochemie des Spurenelementes Cadmium im Meerwasser ist seit über 30 Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Das wissenschaftliche Interesse basiert auf der ozeanischen Verteilung von Cd, die der von Phosphat, einem bedeutendem Nährstoff für marine Lebewesen, stark gleicht. Die Korrelation zwischen Phosphat und Cd legt nahe, dass die Verteilung beider Elemente im Ozean durch die gleichen Prozesse geprägt wird: Aufnahme von Phosphat und Cd durch marines Phytoplankton im Oberflächenwasser sowie Freisetzung von Phosphat und Cd durch Recycling und Lösung von toter Biomasse im tieferen Bereich der Wassersäule. Phosphat wird überwiegend in organischem Material gebunden und wird daher nur schlecht in Sedimenten überliefert. Cadmium hingegen wird auch in die Gehäuse von planktischen und benthischen Foraminiferen eingebaut, die einen Grossteil mariner Sedimente stellen. Diese Tatsache haben sich zahlreiche paläoozeanographische Studien zu nutze gemacht, um anhand von Cd/Ca in fossilen Foraminiferenghäusen Rückschlüsse auf Wassermassenverteilung und Nährstoffschwankungen in der Vergangenheit zu ziehen. Einige Ergebnisse stellen jedoch die Verwendung von Cd/Ca als paläoozeanographischen Proxy in Frage. Hinzu kommt, dass die Faktoren, welche die Aufnahme von Cd durch marine Mikroorganismen kontrollieren, nur unzureichend verstanden werden.

Die vorliegende Dissertation beinhaltet zwei Teilstudien, welche auf die oben genannten Problemstellungen Bezug nehmen und darüber hinaus darauf abzielen, das grundlegende Verhalten von Cd im ozeanischen Bereich besser zu verstehen. Während sich der erste Teil der Dissertation detailliert mit Cd/Ca in Gehäusen von *in-situ* gefangenen planktischen Foraminiferen beschäftigt, behandelt der zweite Teil Variationen der Isotopenzusammensetzung von Cd im Meerwasser. Beide Untersuchungen stellten analytische Herausforderungen dar und erforderten (i) die Entwicklung neuer analytischer Methoden und (ii) präzise Messungen von Cd-Konzentration und Isotopie an Proben deren Cd-Gehalt häufig limitiert war.

Die exzellente Präzision der neuen Cd/Ca Methode basiert auf der Verwendung der Isotopenverdünnungstechnik (ID) und Konzentrationsmessungen mittels Multikollektor induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (MC-ICPMS). Die Bestimmung der Cd-Konzentrationen beinhaltet die simultane Messung von  $^{110}\text{Cd}$  und  $^{111}\text{Cd}$  mittels zweier Ionenzähler, wohingegen die ID Analyse des Hauptelements Ca mit Hilfe von Faraday Cups

durchgeführt wird. Wiederholte Messungen von planktischen Foraminiferen der Art *Orbulina universa* lieferten eine Cd/Ca Reproduzierbarkeit von  $\pm 0.7\%$ . Diese Messungen benötigten jeweils nur etwa 5 pg natürliches Cd und 700 ng natürliches Ca. Die Methode ist gekennzeichnet durch einen Gesamtcadmiumblank von  $112 \pm 44$  fg (1s.d.), woraus sich eine Nachweisgrenze von 131 fg (3 s.d.) ergibt. Diese Ergebnisse demonstrieren, dass die entwickelte Methode, auch für kleinste Probenmengen, eine deutlich höhere Präzision bietet als bereits veröffentlichte Verfahren für die Bestimmung von Cd/Ca in Foraminiferengehäusen.

Mit Hilfe dieser neu entwickelten Methode wurde Cd/Ca an Gehäusen planktischer Foraminiferen der Arten *Globigerinoides ruber*, *Globigerinoides sacculifer* und *Globigerina bulloides* gemessen, welche aus der Wassersäule im Arabischen Meer und im Nord-Atlantik entnommen wurden. Die Ergebnisse demonstrieren, dass lebend aus dem Habitat gefangene *G. ruber* in der Regel eine Korrelation von Cd/Ca mit dem Phosphatgehalt des Meerwassers zeigen. Eine solche Korrelation wird jedoch nicht für *G. sacculifer* beobachtet, was auf artspezifische Unterschiede bezüglich des Einbaus von Cd in die Gehäuse von *G. ruber* und *G. sacculifer* schließen lässt. Der Cd/Ca Gehalt von sedimentären Gehäuse von *G. ruber*, *G. sacculifer* und *G. bulloides* ist signifikant höher als jener lebend gefangener Organismen. Es ist unwahrscheinlich, dass eine nach der Ablagerung im Sediment erfolgte Alteration der Schalen für diese Beobachtung verantwortlich ist. Der Unterschied in Cd/Ca lässt sich vielmehr auf eine Kombination verschiedener Faktoren zurückführen: (i) Bildung von Cd-reichen Kalzit Krusten, (ii) Lebend gefangene und sedimentäre Foraminiferengehäuse spiegeln unterschiedliche Zeitspannen wieder (iii) Schalen, die zu Zeiten hoher Nährstoffgehalte kalzifizierten dominieren in Sedimenten.

Des Weiteren zeigen lebend im Habitat gefangene *G. ruber* höhere Cd/Ca Werte als abgesunkene Gehäuse. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass einzeln sinkende Schalen toter Individuen während des Absinkens partiell angelöst werden. Gehäuse aus Sedimenten sind von diesen Lösungsprozessen weniger betroffen, da diese Schalen in der Regel in Massen-Absink-Ereignissen abgelagert werden. Letztere haben eine deutlich höhere Sinkgeschwindigkeit als einzeln, nicht in einem solchen Verband sinkende Gehäuse.

Das neue Verfahren zur präzisen Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Cd im Meerwasser beinhaltet als wesentliche Elemente die Verwendung eines  $^{110}\text{Cd}$ - $^{111}\text{Cd}$  Doppelspikes, die Abtrennung von Cd von der Meerwassermatrix mittels Säulenchemie und die anschließende Isotopenmessung am MC-ICPMS. Des Weiteren liefert die Doppelspike-Methodik präzise Cd-Konzentrationsdaten. Wiederholte Messungen von Cd-Referenzmaterial und Meerwasser ergaben eine Reproduzierbarkeit von etwa  $\pm 1.0$  bis  $\pm 1.6 \text{ } \epsilon^{114/110}\text{Cd}$  (2 s.d.) für Messungen die jeweils  $\sim 8$  ng natürliches Cd benötigten. Sogar kleinste Mengen von Cd im Meerwasser (1-5 ng) können noch mit einer Präzision von  $\pm 2$  bis  $\pm 6 \text{ } \epsilon^{114/110}\text{Cd}$  (2 s.d.) gemessen werden. Dies belegt eine höhere Präzision der neuen Doppelspikemethode gegenüber bereits bestehenden Verfahren und zeichnet diese Methodik besonders aus für Isotopenmessungen an Proben mit geringem Cd Gehalt.

Die Cd-Isotopie wurde für Meerwasserproben aus der Arktis, dem Nordatlantik, der Antarktis und dem Nordpazifik bestimmt. Die Daten dokumentieren erstmals eine eindeutige und starke Fraktionierung von Cd im ozeanischen Bereich. Ein grosser Teil der Proben zeigt einen klaren Zusammenhang zwischen der Isotopie und der Konzentration von Cd, wobei die am stärksten an Cd verarmten Proben die stärkste Fraktionierung aufweisen (bis zu  $\epsilon^{114/110}\text{Cd} \approx 38 \pm 6$ ). Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Fraktionierung von Cd durch kinetische Isotopeneffekte bestimmt wird, welche bei der Aufnahme von gelöstem Cd durch Phytoplankton wirken. Einige wenige Flachwasserproben zeigen jedoch eine Abweichung von diesem Trend. Diese Proben sind durch einen extrem geringen Cd-Gehalt ( $< 0.008$  nmol/kg) gekennzeichnet, weisen allerdings eine nahezu unfraktionierte Isotopenzusammensetzung auf. Dieses Ergebnis setzt voraus, dass die Cd-Isotopie dieser Proben durch zusätzliche Prozesse beeinflusst wurde, wie z.B. durch die Mischung unterschiedlicher Wassermassen, durch atmosphärischer Eintrag und/oder durch Adsorbierungsprozesse. Cadmiumreiche Wasserproben aus Tiefen grösser als 900 m zeigen nahezu konstante  $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$  Werte von etwa  $+3.3 \pm 0.5$  (1s.d.), obwohl ihre Konzentrationen den erwarteten Anstieg entlang der globalen Tiefenwasserzirkulation vom Atlantik zum Pazifik aufweisen. Diese Tatsache deutet an, dass organisches Material von Phytoplankton, dessen Remineralisierung eine erhöhte Cd-Konzentration tieferer Wassermassen bewirkt, ebenfalls durch eine konstante Cd-Isotopenzusammensetzung von  $\epsilon^{114/110}\text{Cd} \approx +3$  gekennzeichnet ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die nahezu vollständige Aufnahme von Cd durch Phytoplankton im Oberflächenwasser.