



Doctoral Thesis

## Chemical eyes - visualization and interpretation of chemical gradients in stratified water bodies

**Author(s):**

Kirf, Mathias K.

**Publication Date:**

2014

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010289488> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

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. 21709

# Chemical eyes - visualization and interpretation of chemical gradients in stratified water bodies

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MATHIAS KLAUS KIRF

Dipl.-Umweltwiss., Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
born on 07.03.1979  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Bernhard Wehrli, examiner  
Dr. Carsten J. Schubert, co-examiner  
Prof. Dr. Marcel M. M. Kuypers, co-examiner

2014







# Abstract

Elements involved in biogeochemical cycles undergo rapid turnover at the oxic/anoxic transition of stratified lakes. Here, the presence or absence of oxygen governs abiotic and biotic processes and their rates. Analyzing low-level oxygen concentrations at the transition from oxic to anoxic conditions is therefore an important goal of analytical biogeochemistry. In the past, it was difficult to precisely locate and investigate the oxic/anoxic interface due to a lack of fast, drift-free sensors with submicromolar detection limit.

In this study, the oxic/anoxic transition was resolved down to  $10 \text{ nmol L}^{-1}$  oxygen levels with a continuous profiling approach. As a tool for such investigations, the Profiling In situ Analyzer PIA was developed. This online-controlled measurement and sampling-platform provides a fast visualization of the fine structure of the oxic/anoxic transition and enables targeted sampling. To support profiling of ionic gradients, robust field-ready potentiometric ion selective sensors were developed in parallel by incorporating the recent improvements in solid contact technology due to carbon nanostructured materials.

A first study demonstrates that common amperometric microsensors as well as microoptodes, and thus two completely different oxygen sensing systems, allow a reliable resolution of the fine structure of the oxic/anoxic interface down to the  $10 \text{ nmol L}^{-1}$  range by using the oxygen free water column as in-situ calibration point and reducing the sensor-drift of the amperometric system. The excellent match of the profiles in the submicromolar oxygen range during parallel use corroborates that the observed patterns are caused by actual concentration gradients and not by problems of the sensing systems or measuring principles. The high-resolution oxygen profiles revealed hitherto unnoticed extensive submicromolar zones in lakes with strongly differing vertical stratification. The zones extended up to several meters and were found even below a steep oxycline. The spatial extension of this transition zone, the considerable variability of the oxygen profiles and the strongly differing depths of the oxic-anoxic interface were unexpected features of this lower boundary of the oxic zone.

In a second study, the high-resolution oxygen profiles allowed detailed sampling of the oxic/anoxic-transition in order to investigate the associated cycling of redox-active nitrogen species as well as Mn, Fe,  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{S}$ . The associated redox-profiles showed that oxygen indeed controls the biogeochemical cycling of N, Mn and  $\text{CH}_4$  in dynamic layers with low to submicromolar oxygen concentrations. Below the steep oxycline in shallow Lake Rot, a broad low oxygen zone was detected between 6 to 7.5 meters, within which the previously overlooked oxygen-increase during daylight was comparable to the oxygen flux along the

## Abstract

---

oxycline. This zone clearly separated the reduction of N-components and the oxidation of Mn and CH<sub>4</sub>. N-components were reduced at low oxygen conditions directly below the oxycline, while Mn<sup>2+</sup> and CH<sub>4</sub> oxidation occurred in parallel at the much deeper (true) oxic-anoxic boundary at oxic conditions. The oxygen-increase in the low-oxygen zones found above the oxic/anoxic interface could be well due to deep oxygenic photosynthesis below the oxycline. In the absence of oxygenic photosynthesis, the broad submicromolar zone at the oxic/anoxic interface detected at 150 to 160 m in the deep, dark hypolimnion of Lake Zug appears mainly driven by transport and mixing processes. The kinetics of oxygen consuming processes might further shape the submicromolar zone, since the rates of various oxygen consuming processes should be affected by their different apparent half saturation constants. The data indicate that a significant part of the redox-turnover of CH<sub>4</sub>, Mn<sup>2+</sup> and (most probably) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> occurs in parallel at submicromolar oxygen concentrations close to the oxic/anoxic interface.

The new evidence for an extended, heterogeneous and dynamic low-oxygen interface requires further investigations at proper scales in order to further elucidate microbial pathways and their significance for element cycling across the oxic/anoxic transition. Parts of the previously described "suboxic" zones with missing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S might in fact belong to the realm of oxic processes if characterized with submicromolar sensitivity, which expands the oxic zone with respect to the location of previously investigated and described biogeochemical redox-cycling significantly downwards.

The derived data demonstrate that the concepts established in this work are capable to contribute to such a refined biogeochemical understanding of the oxic/anoxic transition by enabling the fast visualization, sampling and interpretation of oxygen and associated biogeochemical properties on refined scales.

The publication is available via DOI <http://doi.org/10.3929/ethz-a-010289488>.

# Zusammenfassung

Entlang der oxisch/anoxischen Grenzschicht stratifizierter aquatischer Systeme werden Elemente biogeochemischer Stoffkreisläufe mittels vielfältiger Redoxreaktionen umgesetzt. Abiotische und biotische Umsatzraten und Prozesse werden hier von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff bestimmt. Ein wichtiges Ziel der analytischen Biogeochemie ist deshalb die Messung extrem niedriger Sauerstoffkonzentrationen am oxisch/anoxischen Übergang. Die genaue Lokalisation und detaillierte Untersuchungen der oxisch/anoxischen Grenzschicht waren bisher schwierig, da es keine kontinuierlich messende Sauerstoff-Sensorik mit der mindestens nötigen submikromolaren Messgenauigkeit bei gleichzeitig hoher Signalstabilität gab.

In dieser Arbeit wurde die oxisch/anoxische Grenzschicht detailliert in hoher Auflösung und mit einem Detektionslimit von  $10 \text{ nmol O}_2 \text{ L}^{-1}$  untersucht. Der dazu entwickelte interaktive „Profilierende In Situ Analysator“ (PIA) visualisiert die Feinstruktur des oxisch/anoxischen Überganges kontinuierlich und in Echtzeit und ermöglicht so gezielte Probenahme. Zudem ermöglichten die durch die Verwendung nanostrukturierter Karbon-Materialien jüngst erzielten deutlichen Fortschritte in der Festkontakttechnik potentiometrischer ionenselektiver Sensoren die Entwicklung robuster, feldgängiger Festkontakt-Sensoren zur PIA-gestützten Messung von Ionen-Gradienten.

Zunächst wird gezeigt, daß die Feinstruktur der oxisch/anoxischen Grenzschicht mit herkömmlichen optischen und amperometrischen Mikrosensoren bis in den  $10 \text{ nmol O}_2 \text{ L}^{-1}$  Messbereich zuverlässig aufgelöst werden kann. Dazu wurde der sauerstofffreie Teil der Wassersäule als in situ Rekalibrationspunkt genutzt sowie die Signaldrift des amperometrischen Mikrosensors deutlich reduziert. Die gute Übereinstimmung der parallel mit den zwei prinzipiell unterschiedlichen Messsystemen aufgenommenen submikromolaren Profile zeigt auf, dass die beobachteten Strukturen aktuelle Konzentrationsgradienten darstellen und nicht durch Probleme der Messsysteme oder der Messprinzipien entstanden sind. Die hochauflösenden Sauerstoffprofile zeigen in drei unterschiedlich stratifizierten Seen bisher unbemerkte, sich selbst unter einer steilen Oxikline bis über mehrere Meter ausdehnende Zonen mit submikromolaren Sauerstoffkonzentrationen. Die räumliche Ausdehnung dieser Zonen, die auffällige Variabilität der submikromolaren Sauerstoffprofile und die oft um mehrere Meter und daher stark variierenden individuellen Tiefen der oxisch/anoxischen Grenzschicht waren unerwartete Eigenschaften dieses unteren Endes der oxischen Zone.

Die assoziierten Redox-Profile zeigen, daß die biogeochemische Umsetzung von redox-aktiven



## Zusammenfassung

---

N-Komponenten, Mn und CH<sub>4</sub> durch die (submikromolare) Sauerstoffverfügbarkeit in diesen dynamischen Schichten kontrolliert wird. Im Rotsee wurde direkt unter der steilen Oxikline zwischen 6 und 7.5 m Tiefe eine ausgedehnte Zone mit stark variierenden, niedrigen bis submikromolaren Sauerstoffkonzentrationen entdeckt, in welcher der zuvor nicht berücksichtigte Sauerstoffzuwachs während der Tageslichtperiode dem Sauerstofftransport entlang der Oxikline entspricht. Diese Zone trennt die Reduktion von in sie hinabtransportierten bzw. dort freigesetzten N Komponenten von der Oxidation von in sie hinauftransportiertem Mn und CH<sub>4</sub>. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sowie freigesetztes NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und N<sub>2</sub>O werden direkt unterhalb der Oxikline bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen reduziert. Dagegen erfolgt die (aerobe) Oxidation von Mn<sup>2+</sup> und CH<sub>4</sub> direkt an der deutlich darunter liegenden (wahren) oxisch/anoxischen Grenzschicht, und zwar parallel im gleichen Tiefenhorizont. Neben Transport- und Mischungsprozessen kann photosynthetische Sauerstoffproduktion den beobachteten Sauerstoffzuwachs oberhalb der oxisch/anoxischen Grenzschicht erklären. Diese bisher nicht berücksichtigte Sauerstoffproduktion durch Photosynthese tief unterhalb der Oxikline kann für einen signifikanten Anteil der chemotrophen Oxidationsprozesse an der oxisch/anoxischen Grenzschicht des Rotsees verantwortlich zu sein.

Im trüben Hypolimnion des Zuger Sees kann in 150 bis 160 m Tiefe eine signifikante photosynthetische Sauerstoffproduktion ausgeschlossen werden. Die dort lokalisierten breiten submikromolaren Zonen an der oxisch/anoxischen Grenzschicht werden daher durch Transport- und Mischungsprozesse bestimmt sein. Weiterhin kann die Kinetik der sauerstoffzehrenden Prozesse zur Ausbildung dieser Zonen beitragen, da deren Umsatzraten z.B. je nach Halbsättigungskonstanten zunehmend durch die abnehmende Sauerstoffverfügbarkeit beeinflusst werden sollten. Die Profile zeigen, dass im Zuger See ein signifikanter Anteil des Redox-Umsatzes von CH<sub>4</sub>, Mn<sup>2+</sup> und (höchstwahrscheinlich) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bei submikromolaren Konzentrationen stattfindet, und zwar parallel im selben Tiefenhorizont nahe der oxisch/anoxischen Grenzschicht. Die neuen Einsichten zur Struktur, Dynamik und Heterogenität der oxisch/anoxischen Grenze verlangen nach weiteren Studien zum besseren Verständnis redox-induzierter mikrobieller Stoffwechselwege und deren Bedeutung für die lokalen Kreisläufe der beteiligten Elemente. Teile der bisher durch die gleichzeitige Abwesenheit von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S charakterisierten „suboxischen“ Zonen könnten sich durch hochauflösende Messungen mit submikromolarem Detektionslimit als oxische Randzonen herausstellen. Dies könnte die oxische Zone mit Blick auf bisher als anaerob charakterisierte biogeochemische Umsatzprozesse deutlich in die Tiefe verschieben. Die vorliegenden Daten zeigen auf, dass die in dieser Arbeit begonnene schnelle Visualisierung, Beprobung und Interpretation von Sauerstoff und der assoziierten biogeochemischen Prozesse auf verfeinerten Skalen zu einem signifikant vertieften biogeochemischen Verständnis der oxisch/anoxischen Grenzschicht beitragen kann.

The publication is available via DOI <http://doi.org/10.3929/ethz-a-010289488>.