

University of Groningen

Physical and Chemical Speciation of Iron in the Polar Oceans

Thuróczy, Charles-Edouard

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2011

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Thuróczy, C-E. (2011). *Physical and Chemical Speciation of Iron in the Polar Oceans*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Nederlandse Samevatting

Fysische en Chemische Speciatie van IJzer in Polaire Wateren

1. Over ijzer en complexatie

Ijzer (Fe) is vierde op de lijst van meest voorkomende elementen in de aardkorst (5 gewichtsprocent). Echter, de concentraties in zeewater zijn bijzonder laag. Tijdens de evolutie van de aarde ontstonden algen die fotosynthese konden doen. Dit introduceerde zuurstof in de oceanen zodat Fe op grote schaal neersloeg. Heden ten dage is Fe zo'n schaars element dat in 40% van de oceanen fytoplankton (algen) gelimiteerd worden in hun groei door gebrek aan ijzer. We noemen dat HNLC (hoog nutriënt, laag chlorofyl) gebieden.

Ondanks de lage concentratie, is Fe een essentieel element voor de groei van fytoplankton in de bovenste laag van de oceaan. Het wordt gebruikt in enzymen and belangrijke processen zoals fotosynthese. Fytoplankton is de basis van de voedselketen in de oceaan en is ook verantwoordelijk voor de vastlegging van het broeikasgas CO₂. Microbes zoals bacteriën en archaea hebben ook Fe nodig om te kunnen leven. Deze organismen zijn in tegenstelling tot fytoplankton aanwezig in de gehele waterkolom. Zij zijn verantwoordelijk voor de afbraak en remineralisatie van naar beneden zinkend organisch materiaal.

Toch kan opgelost Fe aanwezig zijn in concentraties boven het oplosbaarheidsproduct van Fe-oxides en -hydroxides door de aanwezigheid van natuurlijke liganden. Deze liganden binden het opgeloste Fe en houden het daarmee in oplossing. Ze zijn voornamelijk organisch, afkomstig van organismen. De binding van Fe met deze liganden noemen we ook wel complexatie.

De verdeling van Fe over zijn opgeloste en vaste fases in zeewater hangt af van de competitie tussen processen die het oplossen en neerslaan bepalen en van de aanwezigheid van externe Fe bronnen. De binding door liganden zorgt voor het in oplossing gaan en blijven van Fe. Dit proces vergroot de verblijftijd van Fe in zeewater en verhoogt de potentiële beschikbaarheid van Fe voor organismen. Het verdwijnen uit de opgeloste fase wordt voornamelijk bepaald door neerslaan als oxide of als hydroxide en door "scavenging". Scavenging is een Engelse term die moeilijk te vertalen is, stofzuigen komt nog het meest in de buurt. Deeltjes groter dan 0.2 micron (>0.2 µm) die in de oceanen naar beneden zakken adsorberen Fe op de weg naar beneden. Dit adsorberen wordt scavenging genoemd. Van fijne

colloidale deeltjes is het bekend dat ze erg reactief zijn en dat de verblijftijd in zeewater lang kan zijn omdat ze niet zinken. Deze colloïdale deeltjes kunnen echter een eerste stap vormen in het verdwijnen uit de opgeloste fase, omdat ze kunnen samenklonteren en als grotere aggregaten wel kunnen zinken.

2. De speciatie van Fe in dit onderzoek

In dit onderzoek werd de speciatie van Fe, de verdeling over de verschillende vormen waarin Fe voorkomt, bestudeerd. Dit werd gedaan door middel van filtratie in drie verschillende groottes (fysische speciatie) en door middel van chemische speciatie in iedere onderscheiden grootte. De studie van chemische speciatie bestond uit de karakterisering van de Fe bindende liganden door het bepalen van de bindingsterkte en van de concentratie van liganden.

De Fe speciatie werd bestudeerd in het kader van het internationale programma GEOTRACES tijdens het Internationale Polaire Jaar (International Polar Year, IPY). De eerste vaartocht vond plaats in 2007 in het oostelijk deel van de Atlantische Oceaan voor de kust van Portugal (Hoofdstuk 3). Hierna volgden drie vaartochten in polaire gebieden, de eerste in 2007 naar de Noordelijke IJszee (Hoofdstuk 6), een tweede in 2008 naar het Atlantische deel van de Zuidelijke Oceaan (Hoofdstukken 4 en 5) en de derde in 2009 naar de Amundsen Zee (Zuidelijke Oceaan) ten westen van het Antarctisch Schiereiland (Hoofdstuk 7). De belangrijkste conclusies worden hieronder besproken.

Drie fracties zijn onderscheiden in dit onderzoek: 1) de totale fractie waarmee het natuurlijke monster bedoeld wordt, dit bevat ook het particuliere deel ($>0.2 \mu\text{m}$), hierin wordt TDFe gemeten (dat gedeelte van het Fe in het gehele ongefiltreerde monster, dat kan oplossen na een half jaar aangezuurd te zijn geweest tot $\text{pH}=2$); 2) de opgeloste fractie ($<0.2 \mu\text{m}$) met DFe (opgelost Fe); en 3) de fractie kleiner dan 1000 kDa ($<1000 \text{ kDa}$) die Fe in de zogenaamde werkelijk opgeloste fractie bevat ($<10 \text{ kDa}$) en de kleine colloïdale fractie bevat. Nadat scheiding in fracties zijn in de monsters Fe gemeten en zijn met behulp van voltammetrie de concentratie van de liganden bepaald en de sterkte waarmee ze Fe

binden, de conditionele bindingssterkte K' . De filtratie en andere analytische methodes worden beschreven in Hoofdstuk 2.

3. Belangrijkste resultaten

3.1. De oostelijk Noord-Atlantische Oceaan

De resultaten uit de eerste expeditie (Hoofdstuk 3) betreffen onderzoek aan een station in het oostelijk deel van de Atlantische Oceaan voor de kust van Portugal. Hier werd aangetoond dat met Fe in ongefiltreerde monsters (TDFe) het water dat uit de Middellandse Zee komt onderscheiden kan worden van andere watermassa's. Bovendien werd de verhouding tussen de concentratie van lege (niet met Fe gevulde) ligand plaatsen en de concentratie Fe uitgedrukt als: $[\text{Excess L}]/[\text{Fe}]$ geïntroduceerd. De concentratie lege ligand -plaatsen geeft het potentieel aan om Fe te kunnen binden, terwijl deze concentratie onafhankelijk is van de Fe concentratie zelf. De reactiviteit van de liganden kan worden uitgedrukt met de zogenaamde alfa coefficient, het product van de conditionele bindingsterkte K' en de concentratie lege ligand plaatsen ($\alpha = [\text{Excess L}] \times K'$). De verhouding $[\text{Excess L}]/[\text{Fe}]$ is daarmee een extra middel om de complexatie van Fe in oceaanwater te beschrijven. Deze parameter bleek erg nuttig te zijn om stations en zelfs oceaانبekkens met elkaar te vergelijken.

De fijne fractie (<1000 kDa) bleek de meest reactieve te zijn en speelde daarom een belangrijke rol in processen van oplossen, colloid aggregatie en scavenging.

3.2. De Atlantische sector van de Zuidelijke Oceaan

In de Atlantische sector van de Zuidelijke Oceaan (Hoofdstukken 4 en 5) werden hoge concentraties ligand-plaatsen gemeten in het bovenste deel van de waterkolom. Dit werd veroorzaakt door levende organismes, o.a. fytoplankton en bacteria, aan de ene kant door opname van Fe, aan de andere kant door de productie van organisch materiaal en daarmee ook organische liganden. Deze hoge concentratie aan lege ligand -plaatsen was vooral duidelijk in HNLC gebieden. Met toenemende diepte raakten de liganden meer verzadigd met Fe en bereikten rond 450 meter een evenwicht, dat gekarakteriseerd kan worden door $[\text{Excess}$

$L]/[Fe] < 4$. Het bereiken van een min of meer lage en constante waarde geeft aan dat er een soort evenwicht, steady state, bestaat tussen complexatie door liganden, scavenging en neerslaan, en dus tussen in oplossing blijven van Fe en export naar de oceaانبodem. De liganden hebben hier een sterk bufferende werking en vertragen de export van Fe. Omdat ze overal aanwezig blijken moeten ze resistent zijn tegen afbraak. De hoogste concentratie liganden werd gemeten in de kleinste fractie (<1000 kDa).

Tijdens deze expeditie werd voor de eerste keer een geografische trend gevonden in de karakteristieken van de organische Fe complexatie met behulp van de verhouding $[Excess L]/[Fe]$. Deze horizontale trend in het diepe gedeelte (>450 m) van de oceaan werd toegeschreven aan de afstand tot Fe bronnen en aan scavenging. Analyse van de ongefiltreerde fractie liet zien dat in de fractie >0.2 μm geen meetbare reversibele binding of adsorptie van Fe plaatsvindt. Dit terwijl TDFe met de diepte toeneemt, hetgeen toegewezen wordt aan scavenging.

3.3. De Noordelijke IJsee

Conclusies uit het onderzoek in de Noordelijke IJsee brachten inzicht in de processen die de cyclus van Fe in de oceaan bepalen. Ook hier waren duidelijke trends in de concentraties Fe en liganden aanwezig, zowel vertikaal als horizontaal vanaf de Russische shelf-zeeën naar het Makarov bekken in de centrale Noordelijke IJsee. De verhouding $[TDFe]/[DFe]$ liet zien dat er een relatieve verrijking van particulier Fe met de diepte optrad, een sterke indicatie voor scavenging en export van Fe naar de bodem van de oceaan. Zoals ook elders is gevonden, raakten de liganden meer verzadigd met de diepte in de Amundsen en Nansen bekkens. Een uitzondering werd gevormd door een station in het Makarov bekken, waar de liganden Fe kwijtraakten met de diepte. Dit onverwachte verschijnsel kon verklaard worden door een relatief lage reactiviteit van de liganden (alfa) in het Makarov bekken in combinatie met een gebrek aan Fe bronnen in de nabijheid. Ondanks een hoge concentratie aan lege ligand plaatsen werd er zo weinig Fe van elders aangevoerd dat het verlies door scavenging niet

gecompenseerd kon worden. Dit had ook hier een netto export van Fe tot gevolg richting oceaan bodem.

3.4. De Amundsen Zee, Zuidelijke Oceaan

Tijdens de laatste expeditie naar de Zuidelijke Oceaan, in de Amundsen Zee (Hoofdstuk 7) bleek dat de organische complexatie van Fe in de bovenste 300 m van de oceaan een cruciale rol speelde om de grote fytoplankton bloei, die meer dan 70 dagen duurde, van Fe te voorzien. In de Amundsen Zee treedt een natuurlijke bemesting met Fe op door warm Circumpolair Diep Water (CDW) dat opstroomt tot onder gletsjers, die van land in zee uitkomen. De gletschers smelten hierdoor aan de onderkant extra af waarbij veel Fe vrijkomt. Bovendien fungeert opwerveling van sediment als een bron van liganden tijdens het opstromen van het CDW, aangezien hoge ligand concentraties werden waargenomen in stations bij de gletschers. Dankzij de aanwezigheid van de liganden kon Fe uit het smeltwater gecomplexeerd worden. De liganden waren compleet verzadigd nabij de gletsjers. Het overige vrijgekomen Fe (>99%) sloeg neer en/of werd “gescavenged” en verdween naar de bodem. Via lateraal transport kon het gecomplexeerde Fe naar de fytoplankton bloei in de polynya (ijsvrij gebied met specifieke eigenschappen) bereiken.

Met toenemende afstand vanaf de gletschers nam de concentratie lege ligand plaatsen toe, wat indicatief is voor opname van Fe door fytoplankton. Deze lege plaatsen zullen waarschijnlijk een rol spelen wanneer Fe vrijkomt na afbraak van organisch materiaal.

5. Hoogtepunten uit het onderzoek

De analyse van de organische complexering van Fe na ultra-filtratie toonde aan, via de concentratie van ongebonden, lege ligand plaatsen (Excess L), dat de meeste opgeloste liganden (<0.2 μm) voorkomen in de fijnste fractie (<1000 kDa). Veranderingen in de concentratie van organische liganden in de opgeloste fase worden dus veroorzaakt door veranderingen in de kleine colloïdale fractie. De liganden in deze <1000 kDa fractie waren over het algemeen iets minder verzadigd

met Fe dan in opgeloste fractie ($<0.2 \mu\text{m}$) en waren sterker. Beide eigenschappen wijzen er op dat de kleine colloïdale fractie de verdeling van Fe bepaalde over de fracties in zeewater.

Wanneer de verdeling van Fe over de fracties beschouwd wordt, valt op dat er een grote verscheidenheid is tussen de bestudeerde oceanen. De reden van dit verschil ligt in de variatie in natuurlijke omstandigheden, zoals externe bronnen van Fe en verschillen in primaire productie. In de diepe lagen van de oceanen is de verdeling van Fe over de fracties gerelateerd aan de verblijftijd. De verblijftijd van Fe wordt op zijn beurt weer geregeerd door de mate van “scavenging”. In de Noordelijke IJszee was de mate van scavenging tamelijk hoog. Dit werd geconcludeerd uit de relatieve verrijking van particulier Fe met de diepte en het daarmee gepaard gaande verlies van Fe in fractie met grote colloïdale deeltjes. Het percentage grotere colloïdale deeltjes bedroeg slechts 25% van het opgeloste Fe (DFe). Waarschijnlijk zijn deze grotere colloïdale deeltjes samengeklonterd tot particuliere deeltjes en gaan daarom uitzinken en dus ook “scavengen”. In de oceaan rond Antarctica, de Zuidelijke Oceaan, daarentegen, was de mate van scavenging lager hetgeen weerspiegeld werd door een hoger percentage grotere colloïdale deeltjes (50% van DFe). In de Atlantische Oceaan bij Portugal was zelfs 80% van DFe aanwezig als grotere colloïdale deeltjes. De circulatie van water massa's speelde hierin ongetwijfeld ook een rol en hiermee wordt ook de hier ontbrekende dimensie tijd geïntroduceerd.

Indien er Fe bronnen aanwezig zijn, worden met de diepte de liganden verzadigd met Fe. Maar als er geen bronnen in de buurt zijn, worden de liganden steeds meer onder-verzadigd aan Fe als functie van de diepte, hetgeen een indicatie is voor een verlies van Fe uit de opgeloste fase naar de particuliere fase. De resultaten uit ongefiltreerde monsters bieden uitkomst. TDFe (totaal oplosbaar Fe) en de verhouding TDFe/DFe (totaal oplosbaar Fe/opgelost Fe) ondersteunen de hypothese van een toename van particulier Fe met de diepte en dus van export van Fe uit de opgeloste fase van de oceaan.

Scavenging speelde overal een belangrijke rol, zowel in alle Arctische bekkens als in de Zuidelijke Oceaan, waarschijnlijk door het continue karakter van de regen van deeltjes naar de bodem van de oceaan. De deeltjes hebben een grote affiniteit voor Fe en zullen altijd concurreren met de opgeloste liganden. Als er geen bron van Fe in de nabijheid is, zullen de deeltjes uiteindelijk winnen en Fe uit de liganden halen. De liganden dienen als buffer, ze controleren de oplosbaarheid van Fe in zeewater, vertragen scavenging en neerslag van Fe-oxiden, maar uiteindelijk kunnen ze niet verhinderen dat Fe via scavenging uit de opgeloste fase verdwijnt.

Opgeloste liganden, Fe bronnen and scavenging zijn daarom de drie voornaamste factoren die de verblijftijd van Fe in de oceanen bepalen.

