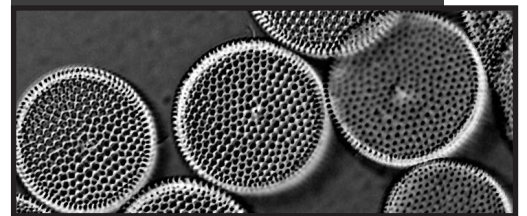
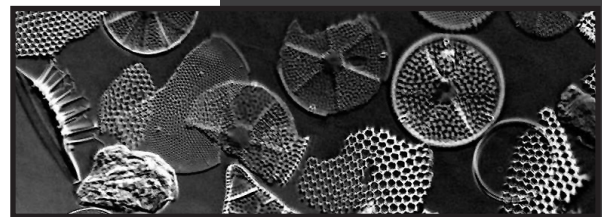
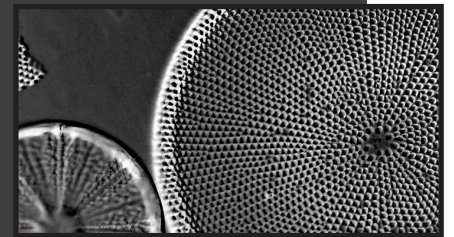




Changes in silicon and nitrogen cycling off Peru during the past 20,000 years

Kristin Doering
2016



Dissertation

Cover:

Light-microscopic pictures of diatoms taken during this thesis.

From top to bottom: *Coscinodiscus concinnus* and *Actinopterychus* spp.; mixed diatom sample including *Chaetoceros diadema* (spore), *Biddulphia alternans* and *Actinopterychus senarius*; several specimen of *Thalassiosira* spp.; *Chaetoceros didymus* and *Actinopterychus senarius*

Changes in silicon and nitrogen cycling off Peru during the past 20,000 years

Veränderungen im Silizium- und Stickstoff-Kreislauf vor Peru während der
vergangenen 20.000 Jahre

Dissertation
Zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

Der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Kristin Doering
Kiel, 2016

1. Gutachter und Betreuer:
2. Gutachter:

Prof. Dr. Ralph Schneider
Prof. Dr. Martin Frank

Tag der Disputation:
Zum Druck genehmigt:

20. Juni 2016
20. Juni 2016

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß § 8, dass ich die vorliegende Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, nach Inhalt und Form selbstständig erarbeitet habe und keine anderen, als die von mir aufgeführten, Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden und wurde weder in Auszügen noch in ganzer Form an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Teile dieser Arbeit sind bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht, wurden zur Veröffentlichung eingereicht oder sind in Vorbereitung eingereicht zu werden.

Kiel, den 17.05.2016

Kristin Doering

Summary

The Peruvian coastal upwelling region is characterized by very high surface water primary productivity. Enhanced oxygen consumption during the degradation of organic matter and sluggish ventilation lead to suboxic to anoxic conditions in subsurface waters resulting in one of the largest Oxygen Minimum Zones (OMZs) globally, which causes enhanced N-loss processes in the water column and shelf sediments. The strength and spatial extent of these processes in the past have been regulated by changes in oceanic and atmospheric circulation, which have in turn been controlled by global and regional climatic changes.

Reconstructions of surface water dissolved silicic acid ($\text{Si}(\text{OH})_4$) and nitrate (NO_3^-) utilization as a function of primary productivity and the strength of pelagic denitrification in the oxygen-depleted subsurface waters supplying the upwelling have shown to be recorded by stable silicon isotope composition ($\delta^{30}\text{Si}$) of diatom and bulk sediment nitrogen isotope compositions. However, species-specific Si isotope enrichment factors for some marine diatoms species have shown to potentially affect past $\delta^{30}\text{Si}$ records of diatoms due to past shifts in the dominance of particular diatom species. To account for potential biases due to the prevalence of different diatom species off Peru surface sediment $\delta^{30}\text{Si}$ of small mixed (11-32 μm ; $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$) and of large handpicked (*Coscinodiscus*; >150 μm ; $\delta^{30}\text{Si}_{\text{Coscino}}$) diatom species were investigated and compared to the diatom assemblages. The results show that the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{Coscino}}$ values generally record near-complete Si utilisation during stratified conditions towards the end of the growth season. In contrast, lower $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ signatures of the small mixed diatom fraction have been related to weak upwelling intensity, when low $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentrations do not permit intense blooms, and small diatom species record low initial silicate isotope utilisation. Whereas, highest $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ values record a gradual increase of $\text{Si}(\text{OH})_4$ utilisation within the seasonal diatom succession during intense bloom events. The calculated offset between $\delta^{30}\text{Si}_{\text{Coscino}}$ and $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ ($\Delta^{30}\text{Si}_{\text{Coscino-bSi}}$) is suggested as a novel approach to estimate upwelling intensity, with low $\Delta^{30}\text{Si}$ values reflecting strong upwelling and high $\Delta^{30}\text{Si}$ values reflecting weak upwelling conditions. In addition the influence of the diatom assemblage on the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ record off Peru due to species-specific isotope fractionation is demonstrated to be minor.

Variations in diatom productivity and $\text{Si}(\text{OH})_4$ utilization based on $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ and $\delta^{30}\text{Si}_{\text{Coscino}}$ signatures and of upwelling intensity inferred from the diatom assemblages and $\Delta^{30}\text{Si}$ values along the entire Peruvian shelf (5°S to 15°S) since the Last Glacial Maximum were used to reconstruct the influence of changes in ocean and atmosphere circulation on the Peruvian upwelling region. The records show a northward shift of the main upwelling cell from its modern position between 12°S and 15°S towards 9°S during the last deglaciation, due to the more northerly position of Southern Westerly Winds and the South Pacific Subtropical High. Modern conditions with the main upwelling zone located between 10°S and 15°S were only established at the onset of the Holocene. Changes in $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ are not only influenced by the degree of $\text{Si}(\text{OH})_4$ utilization and

upwelling intensity, but also by the preformed $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ signature of upwelled subsurface waters. However, the reconstruction of the variability in the preformed $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ signatures of subsurface waters reaching the Peruvian shelf during the deglaciation only showed a slight potential increase in the preformed $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$, which is currently not significantly outside of our long-term reproducibility for $\delta^{30}\text{Si}$ measurements.

In contrast to the relatively constant preformed $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ signatures of subsurface waters along the Peruvian shelf, the $\delta^{15}\text{N}$ of NO_3^- increases within the southward flowing subsurface waters due to the ongoing denitrification in the suboxic waters along the Peruvian margin. This increase in $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ of subsurface waters is also recorded in the $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ values of surface sediments. To differentiate between the influence of denitrification and the degree of NO_3^- utilization in the past records the $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ values were compared to $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ records, which only reflect the degree of $\text{Si}(\text{OH})_4$ utilization. The correlation of $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ values within a compilation of several records of along the Peruvian shelf covering the past 600 years showed that variations at single core sites were mainly influenced by variability in nutrient utilization. However, the correlation of $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ and $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ for the Current Warm Period (CWP; 150 years BP to present) characterized by high surface productivity and upwelling intensity showed that values of $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ records increased continuously southwards following increasing denitrification similar to the present day situation. Further reconstructions of the correlation of $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ and $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ values along the shelf from 9°S to 15°S covering the last 20,000 years, showed similar results with a dominant control of NO_3^- and $\text{Si}(\text{OH})_4$ utilization at each core site. The latitudinal comparison of $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ signatures for different time periods has shown a consistent southward increase in $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ from North to South, most likely reflecting ongoing denitrification. However, the records did not point to enhanced denitrification during the deglaciation as previously suggested. Instead, the records either reflect a higher preformed $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ values of subsurface waters reaching the Peruvian shelf or reduced N_2 fixation, which further decreased the N inventory.

Given that $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ can be affected by alteration during early diagenesis, the $\delta^{15}\text{N}$ of diatom-bound organic matter, which is thought to be physically protected from early diagenesis, was also investigated. The direct comparison of $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{db}}$ showed that $\delta^{15}\text{N}_{\text{db}}$ values were constantly higher than $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ values. Most likely these higher $\delta^{15}\text{N}_{\text{db}}$ values results from the uptake of higher subsurface $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ signatures of upwelled waters by diatoms, while $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ values also incorporate organic matter from other organisms which was a consequence of lighter $\delta^{15}\text{N}$ signatures during more stratified conditions.

Zusammenfassung

Das peruanische Auftriebsgebiet ist gekennzeichnet durch eine sehr hohe Primärproduktivität im Oberflächenwasser. Die Zersetzung von organischem Material und eine relativ langsame Wassermaschenmischung führen zu starker Sauerstoffnutzung und starken sub-oxischen bis an-oxischen Bedingungen und eine der global größten Sauerstoffminimumzonen (OMZs), in der es zum Abbau von Nitrat in der Wassersäule und in Schelfsedimenten kommt. Die Stärke und das Ausmaß dieser Prozesse in der Vergangenheit sind direkt abhängig von der ozeanischen und atmosphärischen Zirkulation, die durch globale und regionale Klimaveränderungen beeinflusst wurden.

Zur Rekonstruktion der Oberflächenwassernutzung von der gelöster Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) und des Nitrats (NO_3^-) während der Primärproduktivität, sowie der Intensität von der Denitrifizierung in der Wassersäule haben sich die Verhältnisse von stabilen Silizium-Isotopen in Diatomeen ($\delta^{30}\text{Si}$) und von sedimentären Stickstoff Isotopen ($\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$) als Hilfsmittel bewährt. Allerdings, haben artenabhängige Si-Isotopen Fraktionierungsfaktoren verschiedener Diatomeenarten gezeigt, dass Veränderungen in der Dominanz der Arten einen starken Einfluss auf die Aufzeichnung vergangener $\delta^{30}\text{Si}$ -Schwankungen haben können. Um die Auswirkungen der veränderlichen Häufigkeit verschiedener Diatomeenarten auf die $\delta^{30}\text{Si}$ -Signaturen in den Sedimentarchiven des peruanischen Schelfs zu bestimmen, wurden hier deshalb zum Einen $\delta^{30}\text{Si}$ Werte von kleinen gemischten Diatomeenarten (11-32 μm ; $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$) und zum anderen von großen handgepickten Diatomeen (*Coscinodiscus*; >150 μm) aus den Oberflächensedimenten untersucht und mit der Diatomeen Vergesellschaftung verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die $\delta^{30}\text{Si}_{\text{coscino}}$ Werte generell eine nahezu vollständige $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Nutzung unter stratifizierten Bedingungen am Ende des Wachstumszyklus im peruanischen Auftrieb aufzeichnen. Im Gegensatz dazu, entsprechen niedrigere $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ Werte einem schwächerem Auftrieb entsprechen, während dem niedrige $\text{Si}(\text{OH})_4$ Konzentrationen keine starken Diatomeenblüten zulassen und die kleinen Diatomeenarten niedrige Nährstoffnutzung am Anfang einer Blüte aufzeichnen. Dagegen zeichnen die höchsten $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ Werte eine graduelle Zunahme der Nährstoffnutzung durch die saisonale Diatomeen-Abfolge während starker Diatomeenblüten auf. Der Unterschied zwischen den $\delta^{30}\text{Si}_{\text{coscino}}$ und $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ Werten ($\Delta^{30}\text{Si}_{\text{coscino-bSi}}$) stellt einen ein neuartigen Ansatz zur Bestimmung der Auftriebsstärke dar, da niedrige $\Delta^{30}\text{Si}$ Werte starken Auftrieb und hohe $\Delta^{30}\text{Si}$ schwachen Auftrieb reflektieren. Insgesamt, hat die Abschätzung eines potentiellen Einflusses der Diatomeenvergesellschaftungen auf die $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ Werte gezeigt, dass artenabhängige Isotopenfraktionierung nur einen geringen Effekt auf die $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ Werte vor Peru hatte.

Die Rekonstruktion von Primärproduktion, Nährstoffnutzung basierend auf $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ - und $\delta^{30}\text{Si}_{\text{coscino}}$ -Signaturen und der Auftriebsintensität anhand der Diatomeenvergesellschaftung sowie der $\Delta^{30}\text{Si}$ Werte anhand von Sedimentarchiven entlang gesamten Schelfbereich (5°S bis 15°S) seit dem letzten Glazialen Maximum, wurde

genutzt, um den Einfluss von Veränderungen in ozeanischer und atmosphärischer Zirkulation auf das peruanische Auftriebsgebiet zu untersuchen. Die Rekonstruktionen zeigen eine Verlagerung des Hauptauftriebsgebiets von seiner heutigen Position zwischen 12°S und 15°S nach 9°S während des Deglazials, bedingt durch eine nördlichere Position der südlichen Westwindzone und des Südpazifischen Hochdruckgebiets. Die heutigen Bedingungen der Hauptauftriebszone zwischen 10°S und 15°S haben sich erst zu Beginn des Holozäns etabliert. Veränderungen in den $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ Werten werden nicht nur von der Nährstoffnutzung und Auftriebsstärke sondern auch von der $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ Signatur der aufgetriebenen Wassermassen bestimmt. Die Berechnung einer Änderung der Wassermassen- $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ -Signatur, die das Peruanische Schelf während des Deglazials erreicht haben, ergab nur eine geringe Zunahme in den $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ Werten, die momentan in Paläo-Rekonstruktionen nicht aufgelöst werden kann.

Im Gegensatz zu der $\delta^{30}\text{Si}(\text{OH})_4$ -Signatur wird der heutige $\delta^{15}\text{N}$ Wert von NO_3^- innerhalb der südwärts fließenden Wassermassen durch anhaltende Denitrifizierung unter suboxischen Bedingungen kontinuierlich schwerer. Diese Zunahme im $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ -Wert von aufgetriebenen Wassermassen wird auch in den $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werte im Oberflächensediment wider gespiegelt. Um in Paläo-Rekonstruktionen von $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werten zwischen Nährstoffnutzung und dem Einfluss von Denitrifizierung zu unterscheiden, wurden hier die $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ und $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ Werte korreliert, da $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ im Gegensatz zu $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ hauptsächlich vom Grad der Nährstoffnutzung beeinflusst werden. Die Korrelation von $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ und $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werten anhand von mehreren Sedimentkernen entlang des Schelfs während der letzten 600 Jahre zeigt, dass Änderungen in den Isotopenverhältnissen an den einzelnen Kernlokationen hauptsächlich durch veränderte Nährstoffnutzung verursacht wurden. Allerdings zeigt der Vergleich von $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ und $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Verhältnissen während starker Produktivität und Auftrieb, dass die $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werte kontinuierlich nach Süden zunehmen, was auf verstärkte Denitrifizierung hinweist und ähnlich zu heutigen Beobachtungen ist. Weitere Rekonstruktionen basierend auf dem Vergleich von $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ und $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ entlang des Schelfs während der letzten 20.000 Jahre haben eine ähnliche Abhängigkeit der Isotopenwerte von Nährstoffnutzung gezeigt. Der Vergleich der $\delta^{30}\text{Si}_{\text{bSi}}$ und $\delta^{15}\text{N}$ Werte aller Sedimentkerne für verschiedene Zeitabschnitte hat außerdem gezeigt, dass die $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werte von Nord nach Süd kontinuierlich um 1.5‰ schwerer wurden, ein Anzeichen für anhaltende Denitrifizierung. Allerdings, deuten die Verhältnisse zwischen den $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werten entlang des Schelfs nicht auf einen verstärkten Einfluss von Denitrifizierung während des Deglazials hin, wie allgemein angenommen. Stattdessen, deuten die Ergebnisse hier entweder auf einen schwereren $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ Wert der aufgetriebenen Wassermassen oder auf eine Reduktion von N_2 Fixierung hin.

Da $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werte während der Frühdiagenese im Sediment verändert werden können wurde zum Vergleich der $\delta^{15}\text{N}$ Wert von organischem Material in den Diatomeen gemessen, von dem angenommen wird, dass er gegen bakterielle Zersetzung geschützt ist. Der direkte Vergleich von $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ und $\delta^{15}\text{N}_{\text{db}}$ Werten basierend auf einem Sedimentkerns von 15°S vor Peru zeigt, dass die $\delta^{15}\text{N}_{\text{db}}$ Werte im Vergleich

kontinuierlich höher sind. Wahrscheinlich werden diese höheren $\delta^{15}\text{N}_{\text{db}}$ Werte dadurch verursacht, dass Diatomeen die hohen $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ Werte des aufgetriebenen Wassers aufnehmen, während die $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ Werte auch organisches Material anderer Organismen enthalten, die leichtere $\delta^{15}\text{N}$ Signaturen enthalten können.