

1. Gutachter und Betreuer: Prof. Dr. Ralph R. Schneider

2. Gutachter: Dr. Philippe Martinez

Eingereicht am: 21.06.2012

Datum der Disputation: 27.07.2012

Zum Druck genehmigt: 12.12.2012

Der Dekan: Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation mit dem Titel «Peruvian Oxygen Minimum Zone dynamics during the last 18 000 years», abgesehen von der Beratung durch meine akademischen Lehrer, in Inhalt und Form meine eigene Arbeit darstellt. Ferner habe ich weder diese noch eine ähnliche Arbeit an einer anderen Hochschule im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

Kiel, den 21.06.2012

E. Mollier-Vogel

Table of contents

ABSTRACT.....	II
ZUSAMMENFASSUNG	15
ACKNOWLEDGEMENTS.....	19
LIST OF ABBREVIATIONS.....	23
LIST OF FIGURES.....	25
LIST OF TABLES.....	27
CHAPTER I. INTRODUCTION	29
I-1. MOTIVATION FOR THIS STUDY	29
I-2. OUTLINE.....	31
I-3. STUDY AREA.....	32
<i>I-3.1. Atmospheric circulation and variability of the system.....</i>	<i>33</i>
I-1.3.1. The ITCZ	33
I-2.3.1. The Walker circulation.....	35
<i>I-3.2. Regional oceanic circulation.....</i>	<i>36</i>
<i>I-3.3. Upwelling and productivity</i>	<i>39</i>
<i>I-3.4. Nutrient cycles and OMZ.....</i>	<i>39</i>
<i>I-3.5. Past variability of the ETSP</i>	<i>41</i>
CHAPTER II. PALEOPROXIES	45
II-1. PALEOPRODUCTIVITY.....	46
II-2. TERRIGENOUS INPUT.....	47
II-3. ALKENONE/SST	48
II-4. NITROGEN ISOTOPES.....	49
II-5. PALEO-STUDIES OF THE REGION.....	50
CHAPTER III. METHODOLOGY.....	55
III-1. SAMPLING AREA	55
III-2. METHODS	57
<i>III-2.1. Analysis of export production-related proxies.....</i>	<i>57</i>
<i>III-2.2. XRF measurements.....</i>	<i>58</i>
<i>III-2.3. Alkenone analyses</i>	<i>58</i>
<i>III-2.4. Nitrogen isotope analyses</i>	<i>60</i>
<i>III-2.5. Radiocarbon and core chronology</i>	<i>61</i>

CHAPTER IV. ALKENONES IN SURFACE SEDIMENTS	63
CHAPTER V. NITROGEN ISOTOPE GRADIENTS OFF PERU AND ECUADOR RELATED TO UPWELLING, PRODUCTIVITY, NUTRIENT UPTAKE AND OXYGEN DEFICIENCY	69
V-1. ABSTRACT.....	69
V-2. INTRODUCTION.....	70
V-3. REGIONAL SETTING.....	72
V-4. SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS.....	74
V-5. RESULTS.....	76
<i>V-5.1. Surface sediments: $\delta^{15}N_{sed}$ and export production proxies.....</i>	<i>76</i>
<i>V-5.2. Water column oxygen, nitrate, and $\delta^{15}N$ distribution.....</i>	<i>79</i>
V-6. DISCUSSION.....	80
<i>V-6.1. Possible sedimentary influences on $\delta^{15}N_{sed}$.....</i>	<i>80</i>
<i>V-6.2. Influence of N-loss processes and nutrient uptake in the water column on $\delta^{15}N_{sed}$ gradients</i>	<i>82</i>
<i>V-6.3. Comparison to N. Chile.....</i>	<i>90</i>
V-7. CONCLUSIONS.....	90
V-8. ACKNOWLEDGEMENTS.....	91
CHAPTER VI. NITROGEN ISOTOPE EVOLUTION THROUGH WATER MASS TRANSPORT ALONG THE EASTERN SOUTH AMERICAN MARGIN	93
VI-1. INTRODUCTION.....	93
VI-2. OCEANOGRAPHY ALONG THE WESTERN SOUTH AMERICAN COAST.....	93
VI-3. RESULTS AND DISCUSSION.....	97
CHAPTER VII. MID-HOLOCENE COLLAPSE OF THE PERUVIAN OXYGEN MINIMUM ZONE.....	101
VII-1. ABSTRACT.....	101
VII-2. INTRODUCTION.....	102
VII-3. MATERIAL AND METHODS.....	104
<i>VII-3.1. Core locations.....</i>	<i>104</i>
<i>VII-3.2. Geochemical analyses.....</i>	<i>105</i>
<i>VII-3.3. Age Model.....</i>	<i>109</i>
VII-4. RESULTS AND DISCUSSION.....	111
VII-5. CONCLUSIONS.....	121
VII-6. ACKNOWLEDGEMENTS.....	121

CHAPTER VIII. RAINFALL RESPONSE TO ORBITAL AND MILLENNIAL FORCING IN NORTHERN PERU OVER THE LAST 18 KA	123
VIII-1. ABSTRACT	123
VIII-2. INTRODUCTION	123
VIII-3. REGIONAL SETTINGS	127
VIII-4. MATERIAL AND METHODS	128
VIII-5. RESULTS	131
<i>VIII-5.1. XRF data.....</i>	<i>131</i>
<i>VIII-5.2. Variations in terrigenous input</i>	<i>133</i>
VIII-6. DISCUSSION.....	134
<i>VIII-6.1. Sedimentary patterns</i>	<i>134</i>
<i>VIII-6.2. Review of precipitation changes around equatorial South America during the last 18 ka</i>	<i>135</i>
VIII-7. CONCLUSIONS	138
VIII-8. ACKNOWLEDGEMENTS.....	139
CHAPTER IX. GENERAL CONCLUSIONS	141
IX-1. CONCLUSIONS	141
IX-2. OUTLOOK	143
BIBLIOGRAPHY	145
TABLES	159

Abstract

The Eastern Tropical South Pacific (ETSP) subsurface waters are affected by one of the strongest and shallowest oxygen minimum zone (OMZ) in the World Ocean, which results from the interplay of high regional primary production (PP) and sluggish subsurface ventilation. The recent expansion of the tropical OMZs suggests that these zones are very vulnerable to anthropogenic climate change, but their sensitivity to changes in PP and in nutrient cycling still remains poorly understood and under debate. We present a core-top compilation of nitrogen isotopes ($\delta^{15}\text{N}$) measured on a collection of surface sediment retrieved along the Ecuadorian and Peruvian coasts and compare it to the upper 200 m of water column samples to identify which processes may ultimately influence downcore (i.e. past) changes in the isotopic signature of bulk nitrogen. We overall find that in O_2 -depleted subsurface waters, microbial-mediated NO_3^- -loss to N_2 leaves a ^{15}N -enriched signal in underlying sediments characteristic of water masses affected by denitrification and/or anammox, so called nitrogen-loss (N-loss) processes. We find that phytoplankton nitrate (NO_3^-) uptake in surface waters contributes significantly to the sedimentary signal within the high nutrient, low chlorophyll (HNLC) areas of the studied region. We also detect regional differences in the water column and sedimentary signatures of nitrogen isotopes with respect to contrasting oxygenation and PP status. In the North, between 1°N - 10°S , subsurface O_2 concentrations are too high to allow N-loss processes to take place and account for nitrogen isotopic changes, keeping $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ values relatively low in the subsurface waters. In contrast, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ values increase toward the surface due to partial nitrate utilization in the photic zone. However, an incomplete utilization of NO_3^- probably triggers $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ values being consistently lower than the $\delta^{15}\text{N}$ of the upwelled NO_3^- . Further south, between $10 - 15^\circ\text{S}$ within the perennial upwelling region, HNLC conditions are relaxed, resulting in more intense biological production and its associated phytoplankton uptake of surface NO_3^- . In addition, subsurface O_2 concentration decreases to levels sufficient for N-loss by denitrification and/or anammox to take place, resulting in elevated subsurface $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ values in waters feeding the coastal upwelling. Various sedimentary proxies for productivity reflect increasingly higher PP southward, and echo a parallel north-south $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ gradient reflecting an increasing subsurface N-loss southwards. In addition, the $\delta^{15}\text{N}$ values measured on core-top sediments and on water column samples increase cross-shelf toward the coast, and highlight an

intensification of coastal upwelling along the shoreline bringing the oxycline and nitracline closer to the surface. Overall, our mapping effort suggests that the degree of N-loss influencing subsurface $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ values, the degree of upper ocean stratification, and the degree of near-surface nitrate utilization should all be considered for the interpretation of downcore $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ records in an attempt of reconstructing the spatio-temporal variability of the Peruvian OMZ.

Following on this, past changes in the extent of the OMZ were reconstructed on the basis of 4 piston cores selected from regions located outside, at the rim and within the core of the modern OMZ along a latitudinal transect (from 3.5 to 15°S). The $\delta^{15}\text{N}$ values measured on each core cover the entire Holocene and the last deglaciation period. In the northern part along the Ecuadorian margin, the $\delta^{15}\text{N}$ values are low, ranging from 4 to 6‰, with an amplitude of $\sim 1\text{‰}$ during the Holocene and the last deglaciation period. This is likely due to the absence of OMZ conditions within this area. In contrast, the southern cores show values similar to modern core-tops data and a large amplitude ($\sim 4\text{‰}$) over the past, that we interpret as resulting from variable N-loss processes taking place in the core of the OMZ, from modern time up to the beginning of the last deglaciation. In all the studied cores, we generally observe a strong increase first and then a decreasing trend in the $\delta^{15}\text{N}$ values along the time period of the deglaciation, followed by relatively stable $\delta^{15}\text{N}$ signatures during the mid-Holocene. Interestingly, low $\delta^{15}\text{N}$ values ($\sim 5.5\text{‰}$) consistently characterize all the studied cores for the mid-Holocene time interval, indicating an overall absence of heavy nitrate in the surface being subsequently uptaken by phytoplankton. As the proxies for export production suggest that there is no straightforward correlation with $\delta^{15}\text{N}$ values during the mid-Holocene, the changes in $\delta^{15}\text{N}$ values are more likely resulting from modifications of subsurface ventilation rather than of nutrient utilization. An increase in upwelling intensity during the mid-Holocene may have allowed for a more efficient ventilation of the upper part of the water column, preventing any N-loss processes to take place, along with injection of NO_3^- with low $\delta^{15}\text{N}$ within the euphotic zone.

A mid-Holocene increase in upwelling intensity, analogously to modern conditions prevailing during austral winters and La Niña events, should also be mirrored in sedimentary records sensitive to regional shifts in the atmospheric circulation such as latitudinal shifts in the Intertropical Convergence Zone (ITCZ). We further investigated how past changes in precipitation along the Ecuadorian margin has evolved over the last 18 000 years. We used

two high-resolution XRF records to track downcore changes in the Guayas River runoff. The titanium over calcium ratio is supposed to reveal information on paleo-precipitation shifts along the western flanks of the equatorial Andes. When compared to other deglacial to Holocene rainfall records located across the tropical South American continent, different modes of variability become apparent. The records of rainfall variability imply that changes in the hydrological cycle at orbital and sub-orbital timescales were different from western to eastern South America. Orbital forcing caused an antiphase behavior in rainfall trends between eastern and western equatorial South America. In contrast, millennial-scale rainfall changes, remotely connected to the North Atlantic climate variability, led to homogeneously wetter conditions over eastern and western equatorial South America during North Atlantic cold spells. These results may provide helpful diagnostics for testing the regional rainfall sensitivity in climate models and help to refine rainfall projections in South America for the next century, and corroborate the mid-Holocene increase in upwelling activity which was likely responsible for pushing the ITCZ north of the Ecuadorian margin at this time.

Zusammenfassung

Die unteren Oberflächenwassermassen im östlichen tropischen Südpazifik (Eastern Tropical South Pacific, ETSP) sind durch eine der weltweit ausgeprägtesten und direkt unterhalb der Meeresoberfläche befindlichen Sauerstoff-Minimum-Zone (OMZ) charakterisiert. Diese OMZ resultiert aus dem Zusammenspiel einer regional hohen Primärproduktion (PP) und einer schwachen Ventilation der oberflächennahen Wassermassen. Die Ausdehnung der tropischen OMZ während der letzten Jahrzehnte weist darauf hin, dass diese Zonen sehr sensitiv auf den anthropogenen Klimawandel reagieren können, allerdings sind die grundlegenden Prozesse bezüglich des Einflusses von Änderungen der PP und dem Nährstoffkreislauf noch nicht richtig verstanden. Die vorliegende Arbeit ist eine Vergleichsstudie von Stickstoffisotopen-Daten, gemessen an Oberflächensedimenten aus einer Multicorer Beprobung entlang der ecuadorianischen und peruanischen Küste sowie von Nitrat Proben gemessen in der oberen 200m der Wassersäule, um zu verstehen welche Prozesse letztlich die Änderungen der Isotopensignatur in Sediment beeinflussen. Insgesamt wurde festgestellt, dass im O₂-armen unteren Oberflächenwasser die mikrobielle Umwandlung von NO₃⁻ zu N₂ ein ¹⁵N-angereichertes Signal im darunterliegenden Sediment hinterlässt, welches für Denitrifikation und/oder von Anammox beeinflusste Wassermassen charakteristisch ist. Des Weiteren wurde herausgefunden, dass das Ausmaß der partiellen NO₃⁻-Aufnahme durch das Phytoplankton im Oberflächenwasser signifikant zum Sediment-Signal in den nährstoffreichen und chlorophyllarmen (HNLC) Teilen des Untersuchungsgebiets beiträgt. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass regionale Unterschiede bezüglich des Sauerstoffgehalts und der PP in Wassersäule und Sediment zu einer unterschiedlichen Stickstoff Isotopen-Signatur ($\delta^{15}\text{N}$) führen. Im Norden, zwischen 1°N–10°S, sind die oberflächennahen O₂-Konzentrationen zu hoch um Prozesse, die zu N-Verlusten führen, zuzulassen. Dies hält die $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ -Werte auf einem relativ niedrigen Niveau in den unteren Oberflächenwassern. Im Gegensatz dazu steigen die $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ -Werte mit abnehmender Wassertiefe durch die stärkere partielle NO₃⁻-Nutzung in der photischen Zone an. Dennoch führt eine nur teilweise Nutzung des NO₃⁻ möglicherweise zu konstant niedrigeren $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ -Werten im Vergleich zu den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des aufsteigenden NO₃⁻. Weiter südlich, zwischen 10 – 15°S, innerhalb der Region des permanenten Auftriebs, sind die HNLC Bedingungen schwächer ausgeprägt, was zu einer intensiveren biologischen

Produktion und damit verbundenen NO_3^- -Aufnahme durch Phytoplankton im Oberflächenwasser führt. Zusätzlich verringert sich die oberflächennahe O_2 -Konzentration auf ein Niveau, welches ausreicht um N-Verlust durch Denitrifikation und/oder Anammox zu ermöglichen. Dies führt zu erhöhten oberflächennahen $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ -Werten in den Wassermassen, die den küstennahen Auftrieb speisen. Verschiedene Sediment-Proxies der Produktivität deuten auf eine nach Süden zunehmende PP hin, was sich durch eine Nord-Süd Zunahme im $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ -Signal zeigt, welche einen nach Süden zunehmenden oberflächennahen N-Verlust widerspiegelt. Zusätzlich nehmen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, die in den core-top Sedimenten und in den Wassersäulenproben gemessen wurden, senkrecht zur Küste hin zu und zeigen damit eine Intensivierung des küstennahen Auftriebs entlang der Küstenlinie an, wobei die Oxykline und Nitrakline näher an die Oberfläche wandern. Die Kartierung zeigt, dass sowohl der Grad des N-Verlustes, welcher die unter-oberflächennahen $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ -Werte beeinflusst, als auch die Stratifizierung der Ozeanoberfläche und der Grad der oberflächennahen Nitrat-Nutzung bei der Interpretation von $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ -Daten aus Sedimentkernen zur Rekonstruktion der raum-zeitlichen Variabilität der peruanischen OMZ herangezogen werden sollten.

Demzufolge wurden zurückliegende Veränderungen der Ausdehnung der OMZ auf der Basis von vier Kolbenlot-Sedimentkernen, die außerhalb, an der Grenze und innerhalb der heutigen OMZ entlang eines meridionalen Transektes (von $3,5$ bis 15°S) ausgewählt wurden, rekonstruiert. In allen Sedimentkernen decken die gemessenen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte das gesamte Holozän und das letzte Deglazial ab. Im nördlichen Teil entlang des nördlichen Teil des peruanische Kontinentalrands sind die Werte niedrig, von 4 bis 6‰ , mit einer beobachteten Amplitude von $\sim 1\text{‰}$ während des Holozäns und des Deglazials. Dies ist wahrscheinlich dadurch begründet, dass es in dieser Region keine OMZ Bedingungen gab. Im Gegensatz dazu weisen die im Süden erhaltenen Sedimentkerne mit bis zu $\sim 10\text{‰}$ und einer Amplitude von $\sim 4\text{‰}$ höhere Werte für den Zeitraum des Deglazials bis heute auf. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die N-Abbauprozesse in der Wassersäule an den positionen des Sedimentkerne, die innerhalb der OMZ liegen. An allen untersuchten Sedimentkernen wurde ein abnehmender Trend der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte während des Deglazials festgestellt, gefolgt von relativ stabilen $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen während des mittleren Holozäns. Interessant ist, dass alle untersuchten Sedimentkerne während des mittleren Holozäns durch geringe $\delta^{15}\text{N}$ -Werte ($\sim 5,5\text{‰}$) gekennzeichnet sind, was zeigt, dass im Oberflächenwasser kein schweres Nitrat

vorhanden war, welches durch Phytoplankton hätte aufgenommen werden können. Da Proxies für die Export-Produktion keine direkte Korrelation mit den $\delta^{15}\text{N}$ -Werte während des mittleren Holozäns anzeigen, ist eher anzunehmen, dass die Veränderungen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aus Zirkulationsänderungen der unteren Oberflächenwasser resultieren. Ein Anstieg der Auftriebsintensität während des mittleren Holozäns hat möglicherweise eine effizientere Ventilation der oberen Wassersäule ermöglicht und somit N-Verlust-Prozesse verhindert und gleichzeitig für einen höheren Eintrag von Nitrat mit niedriger $\delta^{15}\text{N}$ Signatur in die photische Zone gesorgt.

Analog zu der heute durch Südhemisphären-Winter und La Niña Ereignisse hervorgerufene erhöhte Auftriebssintensität sollten deshalb in den Holozänen Sedimenten ins die für diese Klima-zustände typischen regionalen Verschiebungen der atmosphärischen Zirkulation, wie beispielsweise die über dem nordwestlichen Südamerika stattfinden den Verschiebungen der ITCZ, reflektiert werden. Deshalb wurde untersucht, wie sich die Niederschläge in den letzten 18 ka entwickelt haben. Um die Veränderungen des Guayas-River Abflusses untersuchen zu können, wurden hochaufgelöste XRF-Aufnahmen zur Elementverteilung in zwei Sedimentkernen untersucht. Hierbei sollte aus den Schwankungen des Ti-gehaltes Informationen über eine Verschiebung der Palöo-Niederschläge entlang der westlichen Flanke der äquatorialen Anden rekonstruiert werden. Im Vergleich zu anderen Niederschlagsuntersuchungen entlang des tropischen südamerikanischen Kontinents im Zeitraum der letzten Enteisungsperiode bis zum Holozän wurden unterschiedliche Ausprägungen von Variabilität ersichtlich. Die Aufzeichnungen der Niederschlagsvariabilität implizieren, dass sich Veränderungen im hydrologischen Kreislauf auf orbitalen und sub-orbitalen Zeitskalen von West- nach Ost-Südamerika unterscheiden. Orbitale Einflüsse verursachten ein gegenläufiges Verhalten der Niederschlagstrends zwischen Ost- und Westäquatorial Südamerika. Im Gegensatz dazu sind die 1000-jährigen Veränderungen der Niederschläge stark mit den nordatlantischen Klimavariabilitäten korreliert, was zu gleichmäßig feuchteren Bedingungen über Ost- und Westäquatorial Südamerika während der nordatlantischen Kälteperioden führte. Diese Ergebnisse können hilfreiche Daten zum Test der Sensitivität von Klimamodellen bezüglich regionaler Niederschläge liefern und helfen Niederschlagssimulationen in Südamerika für das nächste Jahrhundert zu verbessern. Auch können diese Daten sowie die Zunahme der Auftriebsaktivität im mittleren Holozän bestätigen, da die südöstlichen Passatwinde wahrscheinlich für die Verschiebung der ITCZ nördlich des peruanischen Kontinentalrandes verantwortlich sind.