

University of Groningen

Sporenmetalen, de oceaan en een veranderende wereld

Middag, Rob

DOI:
[10.21827/632b4c89397b4](https://doi.org/10.21827/632b4c89397b4)

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:
2022

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

Citation for published version (APA):
Middag, R. (2022). *Sporenmetalen, de oceaan en een veranderende wereld: de kracht van de allerkleinsten*. University of Groningen Press. <https://doi.org/10.21827/632b4c89397b4>

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.



rijksuniversiteit
groningen



Prof. dr. Rob Middag

Sporenmetalen, de oceaan en een veranderende wereld: de kracht van de allerkleinsten



Oratie

28 oktober 2022



Sporenmetalen, de oceaan en een veranderende wereld: de kracht van de allerkleinsten

Sporenmetalen, de oceaan en een veranderende wereld: de kracht van de allerkleinsten

Oratie uitgesproken door

Prof. dr. Rob Middag

op 28 oktober 2022

bij de aanvaarding van het ambt van hoogleraar
Biogeochemie van mariene sporenmetalen

aan de

Faculteit Science and Engineering

Rijksuniversiteit Groningen



rijksuniversiteit
groningen

Uitgegeven door University of Groningen Press
Broerstraat 4
9712 CP Groningen
<https://ugp.rug.nl/>

Voor het eerst gepubliceerd in Nederland © 2022 Rob Middag

Ontwerp en opmaak: LINE UP boek en media bv | Riëtte van Zwol, Mirjam Kroondijk

Illustraties: Figuur 1, 6, 10 Rob Middag. Figuur 4 samengesteld, beide foto's:

Loes Gerringa. Figuur 7 Bob Koster - minion camerabeeld, onderste insert

Sharyn Ossebaar - auteur foto met monsternames & achtergrondfoto.

Figuur 8 samengestelde foto, beiden gemaakt door Sven Pont. Figuur 9

Hung-An Tian.

Foto voorkant: Loay Jabre

Auteursfoto: Anneke Hymmen

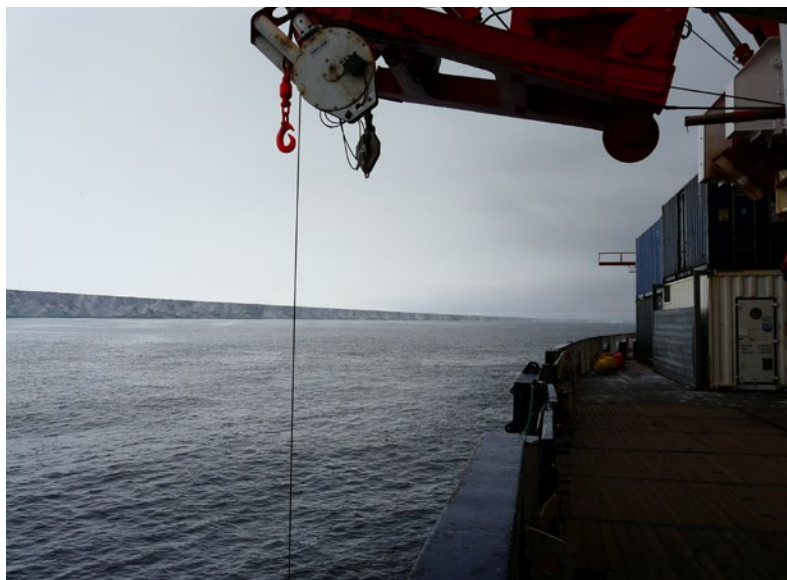
DOI: <https://doi.org/10.21827/632b4c89397b4>



Dit werk is verschenen onder de Creative Commons-licentie: NietCommercieel-GeenAfgeleideWerken 4.0 Internationaal (CC BY-NC-ND 4.0). De volledige licentievooraarden zijn beschikbaar op creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode

Leden van het College van Bestuur,
zeer geachte aanwezigen,

U kijkt hier naar een foto (Figuur 1) vanaf het onderzoekschip F.S. Polarstern naar het continent Antarctica. Wanneer ik op zee ben, en met name in de Zuidelijke Oceaan of nabij Groenland, ben ik altijd weer onder de indruk van de weidsheid en de kracht van zee en ijs. In totaal heb ik ruim 600 dagen op zee doorgebracht, niet omdat ik graag bij mijn familie vandaan ben, maar omdat ik gedreven ben de geheimen van de zee te ontrafelen. En vandaag wil ik u meenemen langs sommige ontdekkingen, maar belangrijker nog, ik wil u graag vertellen waarom de oceaan zo belangrijk is voor ons, terwijl we toch echt landdieren zijn.



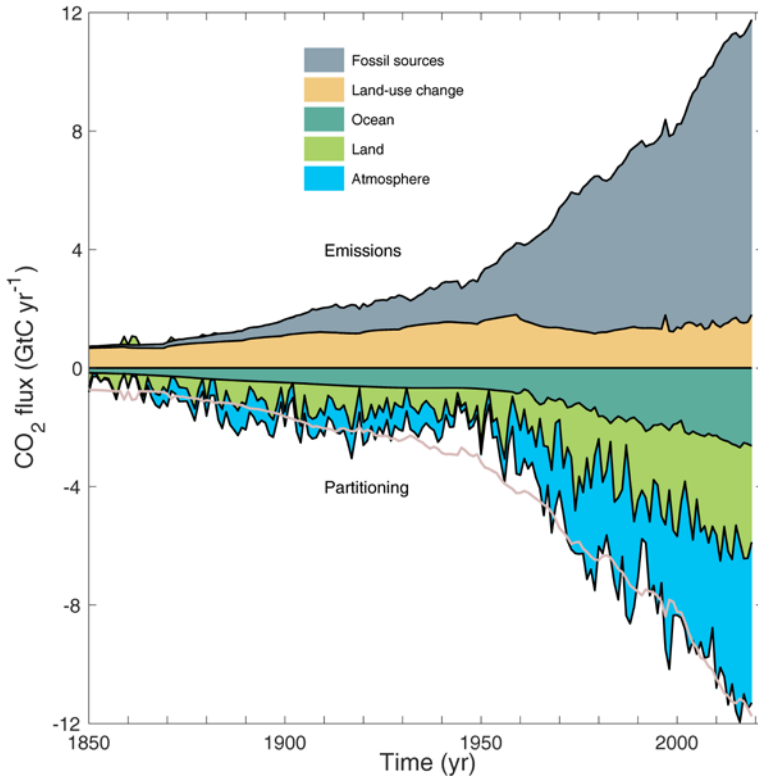
Figuur 1. Foto vanaf de Polarstern in de Weddellzee uitkijkend over de zee naar het Antarctisch continent.

Het belang van de oceaan

We realiseren het ons misschien niet elke dag, maar de oceaan beïnvloedt ons dagelijks leven; zij bepaalt ons weer, levert voedsel, en een groot deel van de dingen die we gebruiken zijn naar ons toegekomen op vrachtschepen. Maar nog belangrijker, de oceaan is bepalend voor de levensomstandigheden op aarde en een cruciale speler in ons wereldwijde klimaat. Wanneer we praten over klimaat en klimaatsverandering denken de meesten van ons aan het verbranden van fossiele brandstoffen en de uitstoot van koolstofdioxide, ofwel CO_2 , waardoor de concentraties in de atmosfeer alsmaar toenemen (Figuur 2). En de uitstoot van CO_2 door antropogene activiteiten is inderdaad ook een van de grootste aanjagers van klimaatsverandering, naast andere broeikasgassen en veranderend landgebruik (Friedlingstein et al., 2020).

Als we echter goed kijken naar wat er gebeurt met de antropogene CO_2 -emissies, dan valt gelijk op dat de oceaan een belangrijke rol speelt (Figuur 2). De oceaan heeft ongeveer een kwart van alle uitstoot opgenomen en zonder de oceaan zou het klimaatprobleem dus nog veel groter zijn (Hauck et al., 2020).

Deze rol van de oceaan is niet nieuw, in tegenstelling, sinds het ontstaan van de oceaan en de continenten heeft de oceaan een cruciale rol gespeeld in de levensomstandigheden op aarde. Het leven is ontstaan in zee en de eerste zuurstof, van levensbelang voor ons allen, kwam ook uit de oceaan (Holland, 2006), die nog steeds ongeveer de helft van alle zuurstof levert.



Figuur 2. Uitstoot van CO₂ van verschillende bronnen (fossiele brandstoffen en veranderend landgebruik) en opname van CO₂ door het land, de oceaan en de atmosfeer. De roze lijn geeft aan hoeveel CO₂ er opgenomen zou moeten worden op basis van de uitstoot en er is dus een kleine discrepantie tussen de uitstoot en de geschatte opname. Figuur van Friedlingstein et al. (2020), Creative Commons Attribution 4.0 License.

Omdat CO₂ reageert met water, is het extreem goed oplosbaar en is de hoeveelheid koolstof in zeewater vele malen hoger dan in de atmosfeer. Hierdoor was het veelal de oceaan die bepalend was voor de CO₂ concentratie in de atmosfeer, maar in de huidige

tijd zijn de rollen omgedraaid en beïnvloedt de atmosferische CO_2 concentratie de chemie en productiviteit van de oceaan (Falkowski et al., 1998; Heinze et al., 2015). Dit kan verstrekkende gevolgen hebben. Tot nog toe was de oceaan een goede bron van voedsel, een belangrijke leverancier van zuurstof en een bondgenoot in het klimaatprobleem. Voorspellen wat de oceaan in de toekomst gaat doen nu de mens de rollen heeft omgedraaid is onderwerp van voortdurend onderzoek omdat er vele en vaak complexe processen en kringlopen aan de basis liggen van de rol die de oceaan speelt op onze planeet. En hierbij kunnen kleine spelers een extreem belangrijke rol spelen.

De rol van sporenmatalen

Zoals de titel van mijn leerstoel (biogeochemie van mariene sporenmatalen) al doet vermoeden, mijn onderzoek richt zich op sporenmatalen. Matalen hebben veelal een slechte reputatie omdat ze giftig kunnen zijn en in het milieu komen door vervuiling (Middag et al., 2022). Maar een heel aantal matalen hebben twee verschillende gezichten en zijn inderdaad giftig bij hoge concentraties, maar onontbeerlijk bij lage concentraties. Wij mensen bijvoorbeeld krijgen bloedarmoede als we te weinig ijzer binnen krijgen in ons dieet, maar ook andere matalen zoals nikkel, koper of zink zijn essentieel voor een goede gezondheid. Veel voedingssupplementen melden op het etiket dat ze essentiële vitamines en mineralen bevatten, maar wie de moeite neemt het potje om te draaien en de kleine lettertjes te

lezen, zal zien dat de mineralen eigenlijk metalen zijn. Een potje essentiële vitamines en metalen zal waarschijnlijk wat moeilijker te verkopen zijn. Metalen zijn niet alleen van belang voor onze gezondheid, maar ook voor de gezondheid van de oceaan. Wederom zijn hoge concentraties schadelijk, maar leven in de oceaan, of leven in het algemeen, kan niet bestaan zonder metalen (de Baar et al., 2018).

De basis van de voedselketen in zee bestaat niet zoals op land uit grote planten, maar wordt gevormd door fytoplankton, eencellige algen die meestal niet met het blote oog te zien zijn (Figuur 3). Maar ze zijn wel met heel veel en zijn gezamenlijk verantwoordelijk voor de helft van de primaire productiviteit op aarde en zoals gezegd, ze produceren de helft van de zuurstof op onze planeet (Field et al., 1998). Dit doen ze via fotosynthese, het biochemische proces waarbij CO_2 wordt omgezet in biomassa. Om dit te kunnen doen hebben ze zonlicht, water en voedingsstoffen nodig. Deze voedingsstoffen zijn bijvoorbeeld stikstof, waar op het moment in Nederland veel over te doen is, maar ook bio-essentiële metalen. Specifiek ijzer, zink, mangaan, koper, nikkel en kobalt, op volgorde van de typische hoeveelheid in levende fytoplankton cellen. Zonder deze metalen kan het fytoplankton niet groeien, zou er geen leven zijn in de oceaan en zou de oceaan veel minder CO_2 opnemen en vasthouden (de Baar and La Roche, 2003).



Figuur 3. Fytoplankton in zeewater onder een microscoop. De voorste keten is *Thalassiosira nordenskiöldii*, een kiezelwier met cellen van meestal 5 tot 10 μm . De kiezelwier met stekels erachter is een net iets kleinere soort van het *Chaetoceros* genus (identificatie door Willem van de Poll, rug). Foto credits: NASA University of Rhode Island/Stephanie Anderson, Public domain, via Wikimedia Commons

Sporenmatalen en de biologische pomp

Fytoplankton kunnen alleen leven in de bovenste waterlaag waar zonlicht is. Fotosynthese is de basis van vrijwel al het huidige leven op aarde en vanuit chemisch perspectief, is dit in de oceaan simpelweg het biochemische proces dat opgeloste voedingsstoffen omzet in deeltjes. En deeltjes zinken over het algemeen naar de diepzee, of het nu een dode fytoplankton cel is, een pakketje vis-poep, of een dode walvis. Hierdoor verdwijnen

de voedingstoffen, inclusief koolstof, uit het oppervlaktewater en dit proces noemen we de biologische pomp (De La Rocha and Passow, 2014). Gelukkig komen de meeste voedingstoffen weer terug in oplossing doordat bacteriën en schimmels het dode materiaal afbreken in de diepzee. Wanneer dit diepe water weer terugkomt naar het oppervlak, bijvoorbeeld door een stevige storm of door opwelling van diep water met oceaanstromingen, kunnen ze opnieuw gebruikt worden door fytoplankton. Niet alleen de voedingsstoffen komen terug omhoog, maar het diepe water is ook oververzadigd voor CO_2 en dit gaat dan terug de lucht in, tenzij het gelijk weer opgenomen wordt door fytoplankton. Er is dus een natuurlijke kringloop die in evenwicht is waarbij de biologische pomp ervoor zorgt dat de hoeveelheid koolstof in de oceaan hoger is dan dat deze zou zijn zonder deze pomp. Veranderingen in de efficiëntie van de pomp, bijvoorbeeld door een hogere beschikbaarheid van ijzer, beïnvloeden zowel het marine ecosysteem als ons klimaat.

Maar waarom nu juist ijzer? Wanneer het organische materiaal in de diepzee wordt afgebroken, komen de voedingstoffen, inclusief CO_2 en sporenmatalen, weer vrij. Echter, niet alles is evengoed oplosbaar in zeewater en ijzer, maar ook mangaan, is slecht oplosbaar in zeewater. Zo slecht zelfs, dat deze metalen neerslaan en eindigen in het sediment op de bodem van de oceaan. Dus als het diepe water weer terugkeert naar het oppervlak bevat het niet *alle* benodigde voedingstoffen en bloei van

fytoplankton is alleen mogelijk als er een externe bron is van deze missende sporenmatalen. In veel gebieden is dit geen probleem. Het zijn niet voor niks sporenmatalen dus fytoplankton heeft niet veel nodig en ijzer en mangaan worden aangevoerd met bijvoorbeeld rivieren of atmosferisch stof uit (nabijgelegen) woestijnen. Maar in afgelegen gebieden, zeker rondom Antarctica dat bedekt is met een dikke ijslaag en dus geen rivieren of stoffige woestijnen heeft, is er chronisch gebrek aan sommige sporenelementen. Ofwel, er komt een incomplete mix van voedingsstoffen naar boven vanuit de diepe oceaan en in afwezigheid van externe bronnen, zal het fytoplankton een probleem hebben en de biologische pomp minder efficiënt draaien.

IJzer en klimaat

Deze link tussen sporenelementen en fytoplanktongroei, en dus tussen sporenelementen en klimaat, is niet nieuw. Al in 1931 suggereerde prof H.H. Gran dat gebrek aan ijzer (ijzerlimitatie) wel eens kon verklaren waarom er in de afgelegen oceaan rondom Antarctica minder fytoplankton groei is dan verwacht. De metingen wezen echter uit dat er ruim voldoende ijzer was. Later realiseerde men zich dat deze metingen niet representatief waren voor de ijzerconcentratie in de oceaan; de metingen waren ordes van grootte te hoog door vervuiling van de monsternamen apparatuur en de analytische methodes (de Baar, 1994). Met de opkomst van ultra-schone technieken en monsternamen apparatuur (Figuur 4) in de jaren 70 en 80 van de

vorige eeuw werd de hypothese van ijzerlimitatie nieuw leven in geblazen, en waren wetenschappers in staat de concentraties van sporenmetalen in de oceaan nauwkeurig en accuraat te meten (Middag et al., 2023). Sindsdien weten we dat de concentraties van sporenelementen in zeewater extreem laag zijn. In het geval van ijzer, is de gemiddelde concentratie vergelijkbaar met een paperclip in 15 olympische zwembaden, en in gebieden met ijzerlimitatie is de concentratie vaak nog wel 10 keer lager. Dit maakt het een uitdaging voor ons om schone monsters te nemen en de concentraties te kunnen meten (Middag et al., 2023). Hier blijf ik mij over verbazen; het kost wetenschappers met de modernste technieken zoveel moeite, terwijl eencellige algen het lukt om die paar aanwezige moleculen ijzer uit het zeewater te vissen tussen al die andere moleculen zoals zout dat veelvuldig aanwezig is.

Beroemde voorgangers als John Martin in de Verenigde Staten van Amerika, maar ook mijn promotor Hein de Baar met collega's zoals Anita Buma, Loes Gerringa en Klaas Timmermans hier in Groningen en op het NIOZ, toonden aan dat ijzer in verschillende delen van de oceaan de beperkende factor is voor de hoeveelheid fytoplanktongroei, en dus de koolstof opname in deze gebieden (Buma et al., 1991; de Baar et al., 1990; Martin et al., 1990). Dit inzicht in combinatie met de ontdekking in Antarctica van ijzervrij ijskernen dat de hoeveelheid CO_2 in de atmosfeer boven Antarctica verband hield met de hoeveelheid stofdeeltjes



Figuur 4. Een foto van het NIOZ Titan ultra-schone monsternamesysteem terwijl het net uit zee komt aan boord van onderzoekschip Pelagia (links) en in de speciale lab-container (rechts). Het systeem is geheel gemaakt van plastic en titanium om verontreiniging te voorkomen. Monsters uit dit systeem worden alleen in speciale laboratoria, zogenaamde 'Clean rooms', opgewerkt en gemeten en de lab-container is een voorbeeld van zo'n clean room. Foto's gemaakt door Loes Gerringa, NIOZ.

in dezelfde atmosfeer leidde tot de 'ijzerhypothese' (Martin, 1990). Atmosferische stofdeeltjes bevatten namelijk ijzer (ijzer is het vierde meest voorkomende element in de aardkorst (Rudnick et al., 2003)) en depositie van stof in afgelegen delen van de oceaan is een belangrijke natuurlijke vorm van ijzerbemesting (Tagliabue et al., 2017). Veranderingen in deze natuurlijke bemesting van de oceaan heeft een belangrijke rol gespeeld in de overgangen tussen ijstijden en warme periodes zoals nu (Falkowski et al., 1998). Dit gaf het idee dat de mensheid de oceaan kon bemesten en zo het klimaat kon beheersen en leidde tot de roemruchte uitspraak van prof Martin 'geef mij een halve supertanker ijzer, en ik geef U de volgende ijstijd'. Dit bleek niet zo simpel als verwacht omdat de onderliggende processen en

interacties erg complex zijn en artificiële ijzer bemesting van de oceaan is grotendeels afgeschreven als makkelijke oplossing om het klimaat te beheersen (Aumont and Bopp, 2006; de Baar et al., 2005; Williamson et al., 2012). Desalniettemin is het niet uitgesloten dat ijzerbemesting of andere vormen van oceaانبemesting op beperkte schaal een bescheiden bijdrage kunnen leveren (Gattuso et al., 2018; Williamson et al., 2012).

Niet alle sporenmatalen zijn gelijk

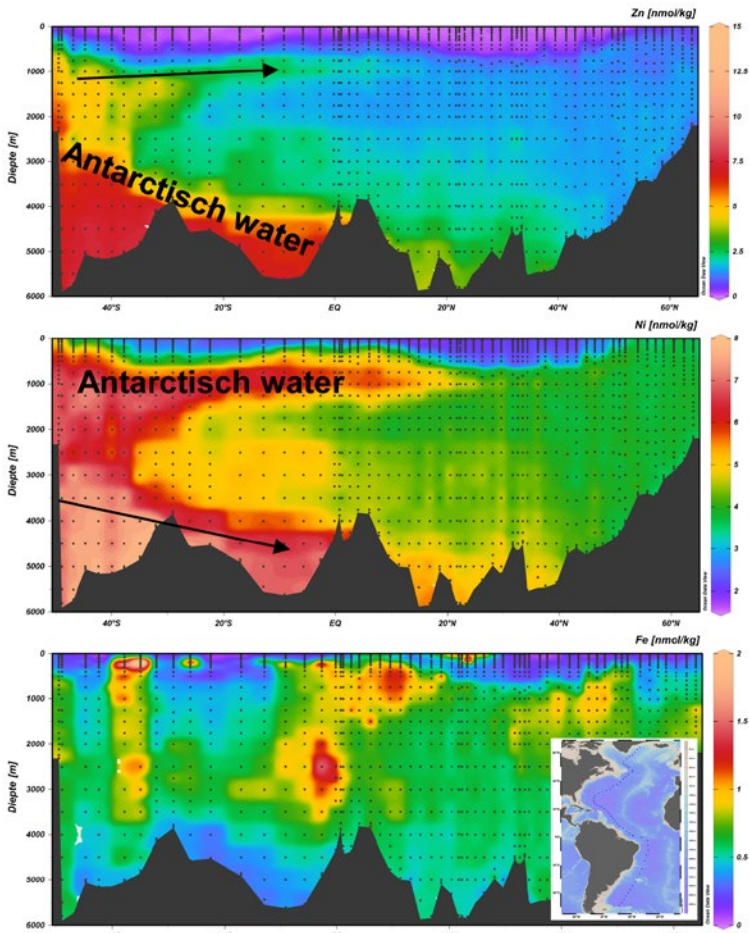
Zoals al eerder genoemd, spelen behalve ijzer ook andere essentiële metalen zoals mangaan, zink en nikkel een belangrijke rol in de productiviteit van de oceaan. Ondertussen is duidelijk dat mangaan een belangrijke rol speelt in de Zuidelijke Oceaan (Middag et al., 2013; Wu et al., 2019), terwijl nikkel een belangrijke rol lijkt te spelen in de tropische Atlantische Oceaan (Middag et al., 2020) en zink samen met ijzer het fytoplankton in de Stille Oceaan beïnvloedt (Crawford et al., 2003; Crawford et al., 2022). In tegenstelling tot ijzer en mangaan, zijn zink en nikkel veel beter oplosbaar en gedragen zich daardoor een stuk voor-spelbaarder. Recent onderzoek laat dit mooi zien (Middag et al., 2019; Middag et al., 2020). Als U kijkt naar de distributie van zink en nikkel (Figuur 5) kunt U diepe oceaanstromingen herkennen waar met name water uit het Antarctisch gebied hoge concentraties heeft. Ofwel, de concentratie distributie van deze metalen volgt de oceaanstromingen en met een relatief simpel model dat rekening houdt met de hoeveelheid afbraak van

organisch materiaal kunnen we de concentratie van zink en nikkel voorspellen. Als we echter kijken naar de distributie van ijzer (of mangaan), dan zien we dat deze totaal niet lijkt op die van zink of nikkel. Op dit moment kunnen we de concentratie van ijzer met een model dan ook niet goed voorspellen in de huidige oceaan, laat staan in de toekomst (Tagliabue et al., 2016).

We hebben nu al wel een goed idee van de huidige concentraties van ijzer in veel delen van de oceaan en weten dat externe bronnen zoals atmosferisch stof, onderwater vulkanen, en de oceaانبodem belangrijk zijn. Wat we nog niet begrijpen is waarom ijzer soms relatief goed in oplossing blijft en lange afstanden kan afleggen, en soms al op korte afstand van een bron bijna geheel verdwenen is (Anderson, 2020). Dat ijzer zich onder schijnbaar vergelijkbare omstandigheden anders gedraagt, getuigt van complexe chemische en biologische interacties. Toekomstig onderzoek zal dan ook anders naar ijzer moeten kijken dan naar bijvoorbeeld zink of nikkel.

Wat is opgelost?

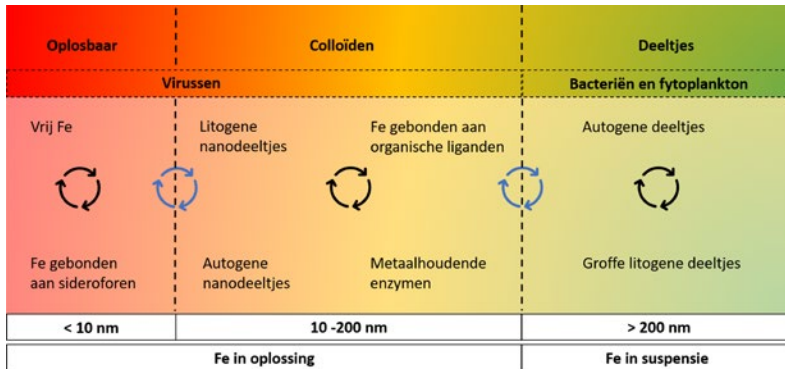
Er is al veel onderzoek gedaan naar ijzer in de oceaan, bijvoorbeeld in het internationale GEOTRACES-programma waar ook Nederland in betrokken is (www.geotraces.org). Tot nog toe hebben de meeste onderzoekers gekeken naar wat we ‘opgelost’ ijzer of opgeloste sporenmatalen noemen, maar dit is gebaseerd op een operationele definitie; ofwel wat er door een filter



Figuur 5. Concentraties in kleurschaal van zink (Zn), nikkel (Ni) en ijzer (Fe) in de westelijke Atlantische oceaan (zie kaartje rechtsonder waar de blauwe stippen de monsternamen posities aangeven) van het zuiden (links) naar het noorden (rechts) over de hele waterkolom. De concentraties van zink en nikkel zijn laag nabij het oppervlak en de relatief hoge concentraties in de diepzee corresponderen met Antarctisch water. De verdeling van ijzer volgt echter geen voorspelbaar patroon. Figuur gemaakt met Ocean Data View (Schlitzer, 2020) gebaseerd op data zoals gepubliceerd door Middag et al (2019; 2020) en Rijkenberg et al. (2014).

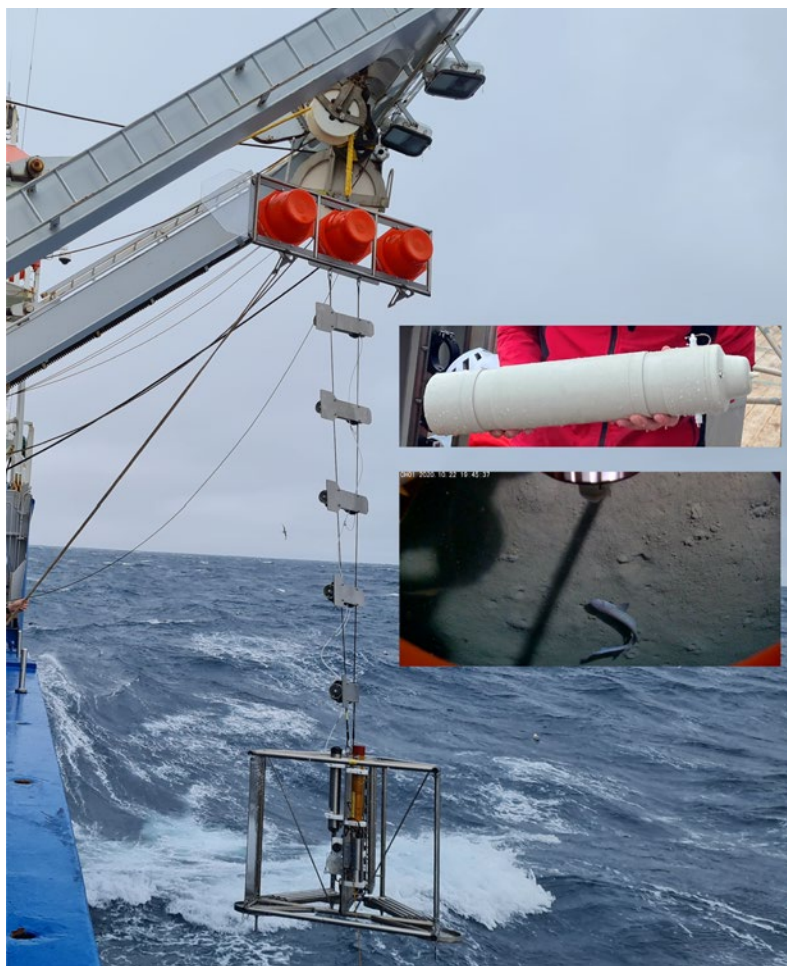
gaat met gaatjes van 0.2 μm groot noemen we opgelost, alles wat er niet door gaat, dat zijn deeltjes. In werkelijkheid is er echter een continuüm van kleine opgeloste moleculen, naar grotere opgeloste moleculen, naar hele kleine deeltjes die zich nog gedragen alsof ze in oplossing zijn, naar deeltjes die daadwerkelijk zinken. Daarnaast zijn er ook nog uitwisselingen en interacties langs dit continuüm, zoals biologische opname en afbraak of samenklonteren van deeltjes (Figuur 6) (Tagliabue et al., 2017) en heeft ijzer een hoge affiniteit voor organische moleculen die al dan niet in oplossing zijn (Gerringa et al., 2014). Om beter te begrijpen hoe ijzer zich gedraagt in de oceanen zullen we beter moeten begrijpen waar langs dit continuüm ijzer zich bevindt en wat de rol is van de verschillende interacties en uitwisselingen. Hiervoor zullen we onderzoeksmethoden moeten innoveren.

Een veelbelovende richting is het in de waterkolom op diepte verzamelen van zowel nano-deeltjes als andere deeltjes van verschillende grootte en tegelijkertijd ook het water waar deze deeltjes al dan niet uitgehaald zijn. Hiervoor werken we op het NIOZ aan nieuwe monsternamen apparatuur die op grote diepte monsters kan nemen voor zowel water als (nano-)deeltjes, zonder deze te vervuilen (Figuur 7). Tijdens een expeditie rond IJsland in 2021, hebben we hier al mee geëxperimenteerd vlak bij de bodem en hebben we water en deeltjes kunnen bemonsteren. Dit zal nieuwe inzichten geven, want normaal gesproken



Figuur 6. Gebaseerd op werk van Tagliabue et al., 2017. De operationele definities en classificaties die doorgaans gebruikt worden maskeren de onderliggende complexiteit, uitwisseling en interacties tussen de verschillende fracties, en organische en anorganische associaties van ijzer. Ijzer wordt veel gebonden aan organische complexen (liganden en sideroforen), opgenomen door organismen (bacteriën en fytoplankton) en virussen, en kan neerslaan als colloïden of deeltjes (autogeen) die vervolgens kunnen samenklonteren.

zijn de laatste ~10 m nabij de bodem moeilijk te bemonsteren vanaf een bewegend schip met apparatuur die aan een kabel van het schip hangt; het is natuurlijk niet de bedoeling dat de schone monstername apparatuur bij iedere golf op de bodem klapt. De nieuwe monstername apparatuur kan voorzichtig op de bodem gezet worden en zelfstandig monsters nemen nadat de ontstane stofwolk weggetrokken is. Vergelijkbare apparatuur wil ik ook op andere dieptes inzetten om ijzer langs het continuüm van kleine opgeloste moleculen naar deeltjes te onderzoeken om zo de complexe kringloop van ijzer in de oceaan verder te ontrafelen.

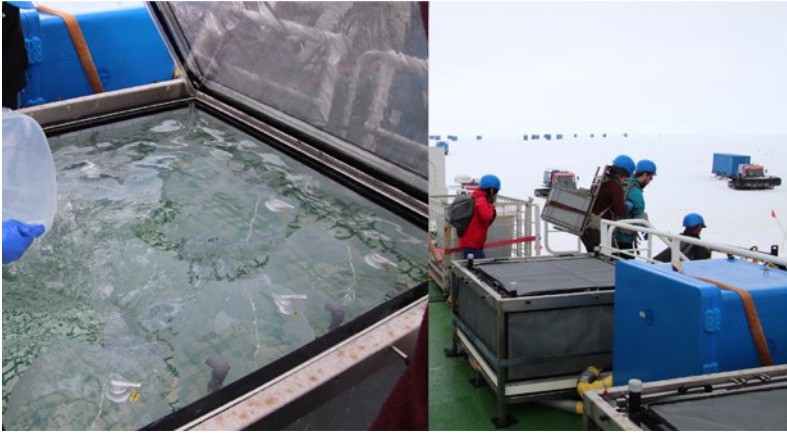


Figuur 7. Het op NIOZ ontwikkelde systeem om in de waterkolom water en (nano-)deeltjes te verzamelen aan boord van de Pelagia. De kleine foto rechtsboven toont een individuele monstername fles waarvan er 10 op het hele systeem zitten, 5 in het frame en 5 aan de kabel erboven. De kleine foto rechtsonder toont een beeld genomen op een prototype van dit systeem op de zeebodem met aan de bovenrand een monstername fles en filterhouder zichtbaar, die in het uiteindelijke ontwerp in de neus van de fles is weggewerkt. Foto's gemaakt door Sharyn Ossebaar (NIOZ) en onderwater opname door Bob Koster (NIOZ).

Samenspel van chemie en biologie

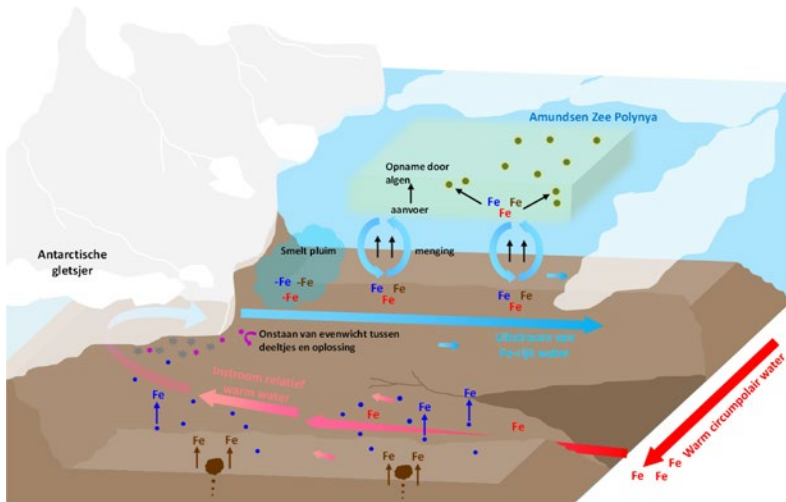
Een andere belangrijke onderzoeksrichting is de interactie tussen fytoplankton en sporenmatalen. Recent onderzoek in internationaal samenwerkingsverband in het Antarctisch gebied laat dit mooi zien. Hierbij hebben we gebruik gemaakt van incubatie experimenten, waarbij oppervlaktewater met fytoplankton en al verzameld wordt met ultra-schone monstername apparatuur. Daarna wordt het fytoplankton in schone zakken aan verschillende omstandigheden blootgesteld om te achterhalen hoe ze reageren op zo'n verandering. Voor deze experimenten hebben we speciale incubatoren ontwikkeld die de experimenten aan dek op de gewenste temperatuur kunnen houden (Figuur 8).

De watertemperatuur nabij het oppervlak rond Antarctica was zo rond de -1.5°C en een van de incubatoren was ingesteld op deze temperatuur, en de andere 2°C warmer. Daarnaast kregen in beide incubatoren de helft van de incubatie zakken een toevoeging van ijzer en de andere helft niet. Het doel van dit onderzoek is te achterhalen hoe het Antarctische fytoplankton gaat reageren op hogere temperaturen en meer ijzer in de toekomst. Zowel de hogere temperaturen als hogere ijzerconcentraties worden verwacht in de toekomst door klimaatverandering. De hogere ijzerconcentraties hebben indirect te maken met hogere temperaturen, aangezien dit leidt tot veranderende windpatronen die ervoor zorgen dat er relatief warm water naar het



Figuur 8. De NIOZ temperatuur-gecontroleerde incubatie bakken aan boord van de Duitse ijsbreker Polarstern in de Weddellzee. Links zijn de schone zakken zichtbaar, rechts de incubatoropstelling met de Antarctische ijskap nabij de Duitse poolbasis Neumayer op de achtergrond en teamleden die de 20kg zware zakken naar het lab dragen. Foto's genomen door Sven Pont (NIOZ).

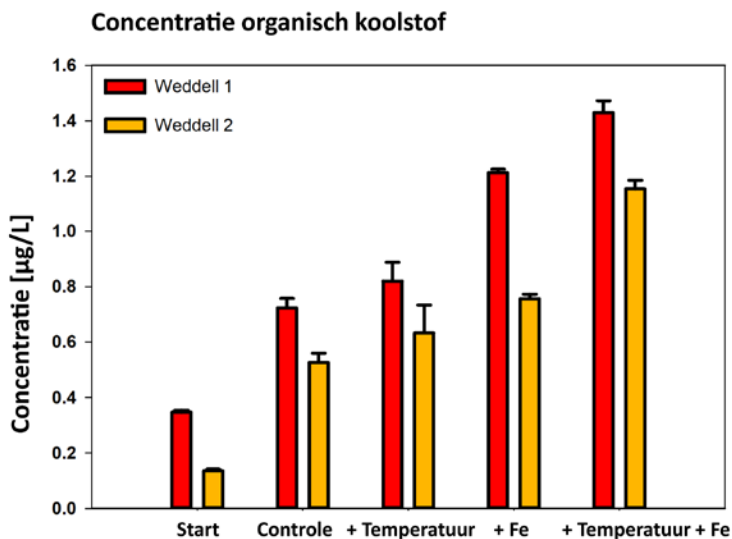
Antarctisch continent stroomt en gletsjers sneller smelten. Dit heeft directe consequenties zoals een stijgende zeespiegel, maar ook indirecte en minder zichtbare gevolgen. Die gletsjers schrapen over het continent en brengen dus veel materiaal waar ijzer in zit de zee in (Figuur 9). Het zou dus kunnen zijn dat dit extra ijzer het lokale ecosysteem stimuleert, en ervoor zorgt dat er meer CO_2 via de biologisch pomp de diepzee in verdwijnt (Tian et al., in review; van Manen et al., 2022). Maar dit hangt er uiteraard vanaf hoe de fytoplankton gemeenschap reageert op de combinatie van hogere temperaturen en meer ijzer.



Figuur 9. Conceptueel model van het smelten van een gletsjer in de Amundsen Zee door toenemende aanvoer van warm circumpolair water. Hierdoor smelt de gletsjer van onderaf met gevolgen voor het lokale ecosysteem en de ijzer kringloop. Figuur gemaakt door Hung-An Tian (NIOZ).

De resultaten van de incubatie experimenten laten heel goed zien dat interdisciplinair onderzoek dat biologie en chemie combineert, noodzakelijk is om de complexe processen die aan de basis staan van het Antarctisch ecosysteem beter te begrijpen. Voor de toevoeging van ijzer, hebben we gebruik gemaakt van een natuurlijk ijzer isotoop, ijzer 57 (^{57}Fe). Door dit isotoop te gebruiken in plaats van de natuurlijke mix van ijzer isotopen die normaal voorkomt, kunnen we goed zien wat er met de toevoeging gebeurt. De natuurlijke ijzerconcentraties bleven constant binnen de meet-onzekerheid, wat maar weer eens aangeeft hoe lastig het is om ijzer te meten. Het toegevoegde ^{57}Fe verdween echter snel uit oplossing, deels door neerslag van het slecht

oplosbare ijzer als anorganische ijzerdeeltjes, maar ook duidelijk door biologische opname want we vonden dit ^{57}Fe terug in de fytoplankton biomassa. Het effect van ijzer op de groei van fytoplankton is zeer duidelijk, na een toevoeging van ijzer is er meer groei en dus ook meer koolstof opname (Figuur 10).



Figuur 10. De concentratie organisch koolstof (biomassa) bij de start en aan het eind van 2 incubatie experimenten met verschillende (gemanipuleerde) omstandigheden in de Weddellzee aan boord van de ijsbreker Polarstern.

Het effect van de temperatuur is minder eenduidig. De temperatuurverhoging alleen geeft nauwelijks effect, maar de combinatie van een hogere temperatuur en een ijzertoevoeging geeft meer effect dan de toevoeging van ijzer alleen. Dat de resultaten van twee experimenten verschillen ondanks de identieke uit-

voering, is te verklaren doordat de experimenten op verschillende momenten en verschillende plekken gestart zijn en dus zijn de begincondities ook anders. Bijvoorbeeld de soortensamenstelling van de fytoplankton gemeenschap aan het begin van een experiment lijkt een belangrijke rol te spelen. Sommige soorten vinden de combinatie van een hogere temperatuur en meer ijzer prettig, terwijl anderen daar niet bij floreren. Een andere opmerkelijke observatie in deze experimenten is de concentratie mangaan. In veel gevallen was de mangaanconcentratie lager dan de ijzerconcentratie aan het eind van de incubatie. Dit geeft aan dat het fytoplankton behoorlijk wat moeite heeft gedaan om mangaan te verkrijgen en dat mangaan ook een belangrijke speler is die we in toekomstige experimenten niet kunnen negeren.

Het metabolisme van de oceaan

De combinatie van chemie en biologie is ook de hoeksteen van een nieuw internationaal onderzoeksprogramma, Biogeosciences (www.biogeosciences.org). Waar GEOTRACES voornamelijk focuste op de chemie en de herkomst van metalen in de oceaan, komt in dit nieuwe programma de interactie tussen biologie en chemie centraal te staan in het ontrafelen van het metabolisme van de oceaan. Dit metabolisme, de opname en het recyclen van voedingsstoffen door voornamelijk eencellige microben, staat aan de basis van het leven en is cruciaal in alle wereldwijde kringlopen, inclusief die van koolstof. De oceaan en haar meta-

bolisme zijn aan het veranderen, maar zoals al eerder gesteld, het is nog grotendeels onbekend wat de gevolgen van de veranderende omstandigheden zijn voor mariene ecosystemen, hun productiviteit en de koolstofopname van de oceaan.

Er is dus overduidelijk nog veel meer onderzoek te verrichten aan biogeochemie van mariene sporenmatalen en hun rol in het metabolisme van de veranderende oceaan. Hierdoor zullen we de oceaan beter gaan begrijpen en ook beter leren inzien hoe we de oceaan en haar ecosystemen kunnen behouden voor toekomstige generaties, en als bondgenoot in de strijd tegen klimaatverandering.

Oceaanonderzoek en onze toekomst

Het laatste IPCC-rapport laat zien dat we het al te ver hebben laten komen en dat we een deel van de uitgestoten CO₂ weer uit de atmosfeer moeten halen. Hierbij is het onvermijdelijk dat we in de zoektocht naar zulke ‘negatieve emissies’ ook zullen moeten bekijken of het mogelijk is de oceaan meer koolstof te laten opnemen (Gattuso et al., 2018). Dus is het van groot belang dat we genoeg kennis hebben om te kunnen inschatten wat de gevolgen zijn van zulk kunstmatig ingrijpen op de biologie, chemie en hun wisselwerkingen in de oceaan.

Behalve door klimaatverandering, wordt de oceaan ook bedreigt door toenemende vervuiling en exploitatie. Zichtbare vervui-

ling zoals plastic, maar ook onzichtbare vervuiling zoals bijvoorbeeld PFAS of moeilijk afbreekbare bestrijdingsmiddelen, en ook het stikstofprobleem beperkt zich echt niet tot op land. Toenemende exploitatie is er niet alleen om de alsmaar toenemende wereldbevolking te voeden. Voor onze energiebehoefte en om minder afhankelijk te zijn van Russisch gas, bouwen we meer en meer windmolenparken op zee, en er wordt begonnen met het delven van grondstoffen van de diepe oceaanbodem, bijvoorbeeld voor de productie van smartphones en de accu's van elektrische auto's. Ook deze toenemende vervuiling en exploitatie zal gevolgen hebben voor de biogeochemische kringlopen die aan de basis staan van mariene ecosystemen en de leefbaarheid van onze planeet.

Er is dus werk aan de winkel voor mariene wetenschappers. Maar helaas besteden we in Nederland, een land met een sterke binding met de zee dat ook nog eens groot risico loopt te overstromen, nog relatief weinig aan gedegen oceaanonderzoek. Uitbouwen van marien onderzoek en beter zorgdragen voor onze wereld vergt een significante investering van ons allemaal, de overheid, het bedrijfsleven en de samenleving. Niet alleen financieel, maar ook een investering in een verandering van levensstijl met aandacht voor duurzaamheid en veel meer aandacht voor de langere termijn. Acute problemen op de korte termijn, zoals de huidige energiecrisis en dalende koopkracht, leiden vaak af van de grotere problemen net achter de horizon.

Om te voorkomen dat we onze (klein)kinderen opzadelen met onomkeerbare schade, zullen we alle spreekwoordelijke zeilen bij moeten zetten. In deze zoektocht naar oplossingen en duurzaamheid is meer begrip van de oceaan essentieel. Hier wil ik graag aan bijdragen in deze nieuwe functie met een focus op de cruciale rol van mariene sporenelementen - hele kleine spelers met een grote impact - en ik verheug mij erop hierbij de banden tussen het NIOZ en de RUG stevig aan te halen.

Rest mij mijn dank uit te spreken aan al mijn collega's op het NIOZ en aan de RUG, wetenschappelijke collega's maar ook zeker de technische en ondersteunde collega's, want wetenschap doe je echt niet alleen! En in het bijzonder aan Hein de Baar en Loes Gerringa, mijn promotoren in exact deze zaal nu alweer 12 jaar geleden, die bij mij de liefde voor wetenschap en oceanografie hebben aangewakkerd. Uiteraard had ik mijn werk niet kunnen doen zonder steun uit mijn omgeving, mijn familie, mijn ouders, maar bovenal mijn vrouw Charlotte die de nodige tijd alleen heeft moeten doorbrengen en voor onze fantastische zoons heeft gezorgd als ik weer eens op zee was, zonder jou had ik dit nooit gered!

Ik heb gezegd!

Literatuur

- Anderson, R.F., 2020. GEOTRACES: Accelerating Research on the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes. *Annual Review of Marine Science*, 12(1): 49-85.
- Aumont, O. and Bopp, L., 2006. Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(2).
- Buma, A.G.J., Debaar, H.J.W., Nolting, R.F. and Vanbennekorn, A.J., 1991. Metal enrichment experiments in the Weddell-Scotia Seas: effects of iron and manganese on various plankton communities. *Limnology and Oceanography*, 36(8): 1865-1878.
- Crawford, D.W., Lipsen, M.S., Purdie, D.A., Lohan, M.C., Statham, P.J., Whitney, F.A., Putland, J.N., Johnson, W.K., Sutherland, N., Peterson, T.D., Harrison, P.J. and Wong, C.S., 2003. Influence of zinc and iron enrichments on phytoplankton growth in the northeastern subarctic Pacific. *Limnology and Oceanography*, 48(4): 1583-1600.
- Crawford, D.W., Purdie, D.A., Lohan, M.C., Statham, P.J., Peterson, T.D., Kennedy, H.A., Lipsen, M.S., Putland, J.N. and Whitney, F.A., 2022. Apparent shifts in the microplankton community in response to zinc and iron enrichments in the Northeastern Subarctic Pacific. *Frontiers in Marine Science*, 9.
- de Baar, H.J.W., 1994. von Liebig's law of the minimum and plankton ecology (1899-1991). *Progress In Oceanography*, 33(4): 347-386.
- de Baar, H.J.W., Boyd, P.W., Coale, K.H., Landry, M.R., Tsuda, A., Assmy, P., Bakker, D.C.E., Bozec, Y., Barber, R.T., Brzezinski, M.A., Buesseler, K.O., Boye, M., Croot, P.L., Gervais, F., Gorbunov, M.Y., Harrison, P.J., Hiscock,

- W.T., Laan, P., Lancelot, C., Law, C.S., Levasseur, M., Marchetti, A., Millero, F.J., Nishioka, J., Nojiri, Y., van Oijen, T., Riebesell, U., Rijkenberg, M.J.A., Saito, H., Takeda, S., Timmermans, K.R., Veldhuis, M.J.W., Waite, A.M. and Wong, C.S., 2005. Synthesis of iron fertilization experiments: From the iron age in the age of enlightenment. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 110(C9): C9S16.
- de Baar, H.J.W., Buma, A.G.J., Nolting, R.F., Cadée, G.C., Jacques, G. and Treguer, P.J., 1990. On iron limitation of the Southern Ocean: experimental observations in the Weddell and Scotia Seas. *Marine Ecology Progress Series*, 65(2): 105-122.
- de Baar, H.J.W. and La Roche, J., 2003. Trace metals in the oceans: Evolution, biology and global change. *Marine Science Frontiers for Europe*, 79-105 pp.
- de Baar, H.J.W., van Heuven, S.M.A.C. and Middag, R., 2018. Ocean Biochemical Cycling and Trace Elements. In: W.M. White (Editor), *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Springer International Publishing, Cham, pp. 1-21.
- De La Rocha, C.L. and Passow, U., 2014. 8.4 - The Biological Pump. In: H.D.H.K. Turekian (Editor), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 93-122.
- Falkowski, P.G., Barber, R.T. and Smetacek, V.V., 1998. Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production. *Science*, 281(5374): 200-7.
- Field, C.B., Behrenfeld, M.J., Randerson, J.T. and Falkowski, P., 1998. Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. *Science*, 281(5374): 237-240.

Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M.W., Andrew, R.M., Hauck, J., Olsen, A., Peters, G.P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quéré, C., Canadell, J.G., Ciais, P., Jackson, R.B., Alin, S., Aragão, L.E.O.C., Arneeth, A., Arora, V., Bates, N.R., Becker, M., Benoit-Cattin, A., Bittig, H.C., Bopp, L., Bultan, S., Chandra, N., Chevallier, F., Chini, L.P., Evans, W., Florentie, L., Forster, P.M., Gasser, T., Gehlen, M., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Gregor, L., Gruber, N., Harris, I., Hartung, K., Haverd, V., Houghton, R.A., Ilyina, T., Jain, A.K., Joetzer, E., Kadono, K., Kato, E., Kitidis, V., Korsbakken, J.I., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lenton, A., Lienert, S., Liu, Z., Lombardozi, D., Marland, G., Metzl, N., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S.I., Niwa, Y., O'Brien, K., Ono, T., Palmer, P.I., Pierrot, D., Poulter, B., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Smith, A.J.P., Sutton, A.J., Tanhua, T., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., van der Werf, G., Vuichard, N., Walker, A.P., Wanninkhof, R., Watson, A.J., Willis, D., Wiltshire, A.J., Yuan, W., Yue, X. and Zaehle, S., 2020. Global Carbon Budget 2020. *Earth Syst. Sci. Data*, 12(4): 3269-3340.

Gattuso, J.-P., Magnan, A.K., Bopp, L., Cheung, W.W.L., Duarte, C.M., Hinkel, J., Mcleod, E., Micheli, F., Oschlies, A., Williamson, P., Billé, R., Chalastani, V.I., Gates, R.D., Irisson, J.-O., Middelburg, J.J., Pörtner, H.-O. and Rau, G.H., 2018. Ocean Solutions to Address Climate Change and Its Effects on Marine Ecosystems. *Frontiers in Marine Science*, 5(337).

Gerringa, L.J.A., Rijkenberg, M.J.A., Thuroczy, C.-E. and Maas, L.R.M., 2014. A critical look at the calculation of the binding characteristics and concentration of iron complexing ligands in seawater with suggested improvements. *Environmental Chemistry*, 11(2): 114-136.

- Hauck, J., Zeising, M., Le Quéré, C., Gruber, N., Bakker, D.C.E., Bopp, L., Chau, T.T.T., Gürses, Ö., Ilyina, T., Landschützer, P., Lenton, A., Resplandy, L., Rödenbeck, C., Schwinger, J. and Séférian, R., 2020. Consistency and Challenges in the Ocean Carbon Sink Estimate for the Global Carbon Budget. *Frontiers in Marine Science*, 7.
- Heinze, C., Meyer, S., Goris, N., Anderson, L., Steinfeldt, R., Chang, N., Le Quéré, C. and Bakker, D.C.E., 2015. The ocean carbon sink – impacts, vulnerabilities and challenges. *Earth Syst. Dynam.*, 6(1): 327-358.
- Holland, H.D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, 361(1470): 903-15.
- Martin, J.H., 1990. Glacial-interglacial CO_2 change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography*, 5(1): 1-13.
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E. and Gordon, R.M., 1990. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1): 5-12.
- Middag, R., de Baar, H.J.W. and Bruland, K.W., 2019. The Relationships Between Dissolved Zinc and Major Nutrients Phosphate and Silicate Along the GEOTRACES GAO2 Transect in the West Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 33(1): 63-84.
- Middag, R., de Baar, H.J.W., Bruland, K.W. and van Heuven, S.M.A.C., 2020. The Distribution of Nickel in the West-Atlantic Ocean, Its Relationship With Phosphate and a Comparison to Cadmium and Zinc. *Frontiers in Marine Science*, 7(105).
- Middag, R., de Baar, H.J.W., Klunder, M.B. and Laan, P., 2013. Fluxes of dissolved aluminum and manganese to the Weddell Sea and indications for manganese co-limitation. *Limnology and Oceanography*, 58(1): 287-300.

- Middag, R., Rolison, J.M., George, E., Gerringa, L.J.A., Rijkenberg, M.J.A. and Stirling, C.H., 2022. Basin scale distributions of dissolved manganese, nickel, zinc and cadmium in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 238: 104063.
- Middag, R., Zitoun, R. and Conway, T.M., 2023. Trace Metals. In: J. Blasco and A. Tovar-Sanchez (Editors), *Marine Analytical Chemistry*. Springer, Cham, Switzerland.
- Rijkenberg, M.J.A., Middag, R., Laan, P., Gerringa, L.J.A., van Aken, H.M., Schoemann, V., de Jong, J.T.M. and de Baar, H.J.W., 2014. The Distribution of Dissolved Iron in the West Atlantic Ocean. *Plos One*, 9(6).
- Rudnick, R., Gao, S., Holland, H. and Turekian, K., 2003. Composition of the continental crust. *The crust*, 3: 1-64.
- Schlitzer, R., 2020. Ocean Data View, <https://odv.awi.de>.
- Tagliabue, A., Aumont, O., DeAth, R., Dunne, J.P., Dutkiewicz, S., Galbraith, E., Misumi, K., Moore, J.K., Ridgwell, A., Sherman, E., Stock, C., Vichi, M., Völker, C. and Yool, A., 2016. How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions? *Global Biogeochemical Cycles*, 30(2): 149-174.
- Tagliabue, A., Bowie, A.R., Boyd, P.W., Buck, K.N., Johnson, K.S. and Saito, M.A., 2017. The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature*, 543(7643): 51-59.
- Tian, H.-A., van Manen, M., Wille, F., Jung, J., Lee, S., Kim, T.-W., Aoki, S., Eich, C., Brussaard, C.P.D., Reichart, G.-J., Conway, T.M. and Middag, R., in review. The biogeochemistry of zinc and cadmium in the Amundsen Sea, coastal Antarctica. *Marine Chemistry*.

- van Manen, M., Aoki, S., Brussaard, C.P.D., Conway, T.M., Eich, C., Gerringa, L.J.A., Jung, J., Kim, T.-W., Lee, S., Lee, Y., Reichart, G.-J., Tian, H.-A., Wille, F. and Middag, R., 2022. The role of the Dotson Ice Shelf and Circumpolar Deep Water as driver and source of dissolved and particulate iron and manganese in the Amundsen Sea polynya, Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 246: 104161.
- Williamson, P., Wallace, D.W.R., Law, C.S., Boyd, P.W., Collos, Y., Croot, P., Denman, K., Riebesell, U., Takeda, S. and Vivian, C., 2012. Ocean fertilization for geoengineering: A review of effectiveness, environmental impacts and emerging governance. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(6): 475-488.
- Wu, M., McCain, J.S.P., Rowland, E., Middag, R., Sandgren, M., Allen, A.E. and Bertrand, E.M., 2019. Manganese and iron deficiency in Southern Ocean *Phaeocystis antarctica* populations revealed through taxon-specific protein indicators. *Nature Communications*, 10(1): 3582.

Rob Middag is al zijn hele leven geboeid door de natuurlijke wereld. Tijdens zijn eerste oceanografische expeditie ontstond een diepe fascinatie voor de interactie tussen de chemische omstandigheden in het water en het leven in zee. De speurtocht naar sporenmetalen heeft Rob naar alle oceanen gebracht en hem letterlijk de wereld rondgeleid. Na promotieonderzoek op het NIOZ, volgde een positie aan de University of California Santa Cruz (VS) en een baan bij de University of Otago (Nieuw-Zeeland). In 2017 keerde hij terug naar Texel als senior onderzoeker aan het NIOZ en is hij sinds 2021 ook werkzaam als honorair hoogleraar aan de Rijksuniversiteit Groningen.

