

The hafnium and neodymium isotopic composition of seawater and rivers

Doctoral Thesis

Author(s):

Rickli, Jörg Dominik

Publication date:

2009

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005772464>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH No. 18089

THE HAFNIUM AND NEODYMIUM ISOTOPIC COMPOSITION OF SEAWATER AND RIVERS

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

For the degree of
Doctor of Sciences

Presented by
Jörg Dominik Rickli
Dipl. Nat. ETH Zurich
Born 9. 3. 1976
Citizen of
Switzerland

Accepted on the recommendation of :

Prof. Dr. Christoph Heinrich, examiner
Prof. Dr. Alex N. Halliday, co-examiner
Prof. Dr. Martin Frank, co-examiner
Dr. Derek Vance, co-examiner

Zurich, 2009

Summary

This thesis deals with the isotopic composition of hafnium and neodymium in sea and river waters. Due to the different behavior of hafnium and neodymium during weathering with respect to isotopic fractionation, the combination of hafnium and neodymium isotopes provides valuable insights into continental weathering processes and allows constraining the sources of both elements to seawater. The gathered knowledge serves as a basis for the reliable application of both elements as proxies for past continental weathering processes and as paleo-water mass tracers.

The first part of the thesis introduces the methods that were used to determine the hafnium and neodymium isotopic compositions of natural waters including pre-concentration of the elements, chemical processing of the samples and isotopic measurement by multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry. The applied method has a low blank and is efficient in the separation of hafnium and neodymium from other elements. It allows the determination of the hafnium isotopic composition on deep sea sample volumes of approximately 60 liters with a reproducibility of 0.06%.

The second part of the thesis reports on the hafnium and neodymium isotopic composition in four Swiss rivers. The dissolved hafnium isotopic composition in all four rivers is more radiogenic than in the suspended matter, whereas the dissolved and suspended neodymium isotopic compositions are identical within error. Hafnium is thus clearly weathered incongruently and the radiogenic hafnium isotopic compositions observed in seawater can be explained by incongruent weathering of the continental crust. Interestingly, weathering leads to variable dissolved hafnium isotopic compositions in the four catchments, in spite of the overall very similar neodymium isotopic compositions. The incongruent behavior of hafnium during weathering is evidently controlled by variable mineralogical compositions in these catchments. Rivers draining carbonate-rich catchments display high dissolved hafnium concentrations. The radiogenic isotopic composition of hafnium in seawater therefore at least in part reflects the supply of carbonate-derived radiogenic hafnium originating from earlier weathering cycles, rather than the contemporary incongruent behavior of hafnium during weathering.

The third part of the thesis presents isotopic compositions and concentrations of hafnium and neodymium in surface waters of the eastern Atlantic Ocean and relates the observed distributions to external sources. Radiogenic hafnium and neodymium isotopic compositions and elevated concentrations clearly suggest that hafnium and neodymium are released by weathering of the Canary Islands. Further south, elevated elemental concentrations reflect the partial dissolution of Saharan dust. In the southern hemisphere neodymium isotopes become increasingly less radiogenic indicating the release of neodymium, and probably also hafnium, from iron-manganese-oxyhydroxides, which are delivered to the Angola Basin by the Congo River. Due to reducing conditions

in the sediments on the continental shelf of the basin, these coatings partly dissolve and release their trace metal content.

With the exception of the significantly more radiogenic hafnium isotopic compositions in the area of the Canary Islands, hafnium isotopes are very uniform in the surface ocean of the eastern Atlantic Basin. Neither the partial dissolution of Saharan dust, nor the probable release of hafnium from iron-manganese-oxyhydroxides in the Angola Basin leads to characteristic hafnium isotopic compositions in the surface ocean. Thus the mobile fraction of hafnium which is released to the hydrosphere appears to be very uniform integrated over large continental areas such as the Congo River Basin or the Sahara.

The fourth part of the thesis explores hafnium and neodymium isotopes and concentrations in intermediate and deep waters of the eastern Atlantic Ocean and their relationship to conservative (salinity, temperature) and quasi-conservative (silicon) water mass properties. The combined hafnium and neodymium isotopic composition of seawater agrees with data obtained from hydrogenetic ferromanganese crusts in the deep sea suggesting that these chemical sediments are reliable archives of the past hafnium and neodymium isotopic compositions of deep waters. Hafnium and neodymium behave virtually conservative and the observed distribution of isotopes and concentrations can be primarily explained in terms of mixing between different water masses.

The “seawater array” which describes a linear relationship between hafnium and neodymium isotopic compositions in ferromanganese crusts has been interpreted to reflect the mixing of the two end-members of the global thermohaline circulation. The new seawater data, however, indicate that there is not a very tight relationship between hafnium and neodymium isotopes in the ocean and that the current perception is too simple. In contrast to neodymium, hafnium is not enriched along the deep ocean conveyor, indicating that hafnium has a shorter oceanic residence time than neodymium. Hafnium isotopes can thus monitor mixing on the scale of an ocean basin only and are significantly influenced by local weathering inputs.

The results presented in this thesis show that the combination of hafnium and neodymium isotopes has a great potential to study weathering processes, especially on the scale of small catchments. The seawater data confirm the reliability of ferromanganese crust as recorders of past seawater hafnium and neodymium isotopic compositions and indicate that the isotopic composition of a particular water body primarily reflects the mixing of water masses.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation setzt sich mit den isotopischen Zusammensetzungen von Hafnium und Neodym in Meer- und Flusswasser auseinander. Die Kombination von Hafnium- und Neodymisotopen eröffnet aufgrund der Unterschiede in der Fraktionierung beider Elemente während der Verwitterung wichtige neue Einblicke in kontinentale Verwitterungsprozesse und erlaubt die Quellen beider Elemente im Meerwasser einzugrenzen. Die gewonnenen Kenntnisse dienen als Grundlage für die verlässliche Anwendung von Hafnium- und Neodymisotopen als Verwitterungs- und Paläoströmungsproxies.

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Methoden, die verwendet wurden um gelöstes Hafnium und Neodym aus natürlichen Wässern anzureichern, chemisch aufzubereiten und schlussendlich deren Isotopie zu bestimmen. Die sehr niedrigen Konzentrationen, im Fall von Hafnium zum Teil unter 0.3 pmol/l, in Meer- und Flusswasser stellen eine analytische Herausforderung bei der Bestimmung der Isotopie dar, da Verunreinigungen durch die chemische Aufbereitung minimal sein müssen, um die Messungen nicht durch probenfremdes Hafnium und Neodym ("blank") zu verfälschen. Die dargestellte Methode hat einen sehr niedrigen "blank" und ist effizient bei der Abtrennung anderer Elemente. Sie erlaubt isotopische Bestimmungen von Hafnium in Meerwasser ab einem Probenvolumen von ca. 60 Liter Tiefenwasser mit einer Reproduzierbarkeit von 0.06%.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der isotopischen Zusammensetzung von Hafnium und Neodym in vier Schweizer Flüssen. Die Studie zeigt, dass die Isotopenzusammensetzung des gelösten Hafnium in allen vier Flüssen radiogener (höher) ist als in der suspendierten Fracht, während die Neodymisotope in der Suspension mit denjenigen in der Lösung übereinstimmen. Hafnium wird also während der Verwitterung isotopisch fraktioniert (inkongruente Verwitterung) und die radiogene isotopische Zusammensetzung von Hafnium in Meerwasser kann durch die inkongruente Verwitterung der kontinentalen Kruste erklärt werden. Interessanterweise zeigt die Studie auch, dass die Verwitterung für die vier, bezüglich ihrer Neodymisotopie sehr ähnlichen Einzugsgebiete sehr unterschiedliche isotopische Zusammensetzungen im gelösten Hafnium generiert. Das inkongruente Verhalten von Hafnium während der Verwitterung wird offensichtlich durch die Mineralogie des jeweiligen Einzugsgebiets gesteuert. Karbonatreiche Einzugsgebiete zeigen hohe Hafniumkonzentrationen in den entwässernden Flüssen. Die radiogene isotopische Zusammensetzung von Hafnium im Ozean wird daher zu einem gewissen Teil durch das Rezyklieren von radiogenem Hafnium, das während früherer Verwitterungszyklen freigesetzt und in Karbonate eingebaut worden ist, beeinflusst und reflektiert nicht nur das inkongruente Verhalten von Hafnium während heutiger Verwitterungsprozesse.

Der dritte Teil der Arbeit stellt die isotopischen Zusammensetzungen und Konzentrationen von Hafnium und Neodym im Oberflächenwasser des östlichen Atlantiks vor,

und setzt die beobachteten Verteilungen in Beziehung zu externen Quellen. Anhand der hohen Konzentrationen und der stark radiogenen isotopischen Zusammensetzungen von Hafnium und Neodym lässt sich klar erkennen, dass Hafnium und Neodym durch die Verwitterung der Kanarischen Inseln freigesetzt wird. Weiter südlich zeigen beide Elemente erhöhte Konzentrationen, was die teilweise Lösung von Saharastaub reflektiert. In der südlichen Hemisphäre wird die Neodymisotopie des Oberflächenwassers zunehmend unradiogener. Dieses Muster reflektiert das Freisetzen von Neodym, und wahrscheinlich auch von Hafnium, aus Eisen-Mangan-Oxyhydroxiden, die durch den Kongo in das Angola Becken eingetragen werden und unter reduzierenden Bedingungen an der Sediment-Wasser-Grenzfläche gelöst werden.

Mit der Ausnahme der signifikant radiogeneren Hafniumisotopenzusammensetzungen im Bereich der Kanarischen Inseln ist die Verteilung der Hafniumisotope im Oberflächenozean sehr homogen. Weder die partielle Lösung des Staubes der Sahara, noch die vermutete Freisetzung von Hafnium aus Eisen-Mangan-Oxyhydroxiden des Kongo führt zu einer charakteristischen Hafniumisotopie im Oberflächenwasser. Der mobile Anteil des Hafnium, der in die Hydrosphäre freigesetzt wird, scheint daher über grosse kontinentale Bereiche wie die Sahara und das Kongobecken integriert sehr homogen zu sein.

Der vierte Teil der Arbeit untersucht die Konzentrationen und Isotopien von Hafnium und Neodym in den Zwischen- und Tiefenwassermassen des östlichen Atlantiks und setzt sie in Beziehung zu konservativen (Salinität und Temperatur) und quasikonservativen (Silicon Konzentrationen) Wassermasseneigenschaften. Die kombinierte isotopische Zusammensetzung in Hafnium und Neodym des Meerwassers stimmt mit der beobachteten Verteilung in hydrogenetischen Eisenmangankrusten aus der Tiefsee überein und weist darauf hin, dass diese chemischen Sedimente verlässliche Aufzeichnungen der isotopischen Zusammensetzungen vergangener Wassermassen enthalten. Hafnium und Neodym verhalten sich nahezu konservativ und die beobachteten Verteilungen der Isotope und der Konzentrationen im Atlantik lassen sich primär durch Mischen der verschiedenen Wassermassen erklären.

Der globale "Meerwasserarray", der eine lineare Beziehung zwischen Hafnium- und Neodymisotopen in Eisenmangankrusten beschreibt, wurde bis anhin als Mischung der beiden Englieder der globalen thermohalinen Zirkulation verstanden. Die neuen Meerwasserdaten zeigen jedoch, dass es keine sehr enge Beziehung zwischen Hafnium- und Neodymisotopen in Meerwasser gibt und die gängige Vorstellung zu vereinfacht ist. Im Gegensatz zu Neodym, zeigt Hafnium keine Anreicherung entlang der thermohalinen Tiefenwasserzirkulation, was darauf hindeutet, dass Hafnium eine kürzere Verweilzeit im Ozean hat als Neodym. Hafniumisotope reflektieren daher das Mischen von Wassermassen nur auf der Grössenordnung von ozeanischen Becken und sind sensitiver für lokale Verwitterungseinträge.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die kombinierte Analyse von Hafnium- und Neodymisotopen grosses Potential hat, um kontinentalen Verwitterungsprozesse zu untersuchen, insbesondere bei der Studie von kleinen Einzugsgebieten. Die Meerwasserdaten belegen die Verlässlichkeit mariner Eisenmangankrusten als Archive der isotopischen Zusammensetzungen von Tiefenwasser der Vergangenheit und zeigen, dass Hafnium- und Neodymisotope in bestimmten Wasserkörpern primär die Mischung von Meerwassermassen reflektieren.