

DISS. ETH NO. 16849

**IRON ISOTOPE FRACTIONATION IN SOILS -
FROM PHENOMENA TO PROCESS IDENTIFICATION**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

JAN GEORG WIEDERHOLD

Dipl.-Geoökol., University of Karlsruhe (TH)

born 06.09.1975

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ruben Kretzschmar, examiner

PD Dr. Stephan M. Kraemer, co-examiner

Dr. Nadya Teutsch, co-examiner

Prof. Dr. Alex N. Halliday, co-examiner

2006

Summary

Iron is a key element for biogeochemical processes in the pedosphere. It is not only an essential nutrient for almost all organisms, but also exerts an important control on the behavior and fate of other elements in the environment. Moreover, iron is a very dynamic element in soils. Iron transformations in soils, which are governed by the prevailing geochemical and pedogenetic conditions, represent fundamental processes of weathering and soil formation.

The distribution of the four stable iron isotopes (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe) in nature is influenced by isotope fractionations during biogeochemical iron cycling. Thus, the iron isotope signature of a soil sample offers valuable clues on past and present pedogenetic processes and iron transformations in nature. The analytical methods required to resolve the small variations of iron isotope ratios in natural samples were developed only a few years ago. Hence, the available data on iron isotope variations in nature is still very limited, despite the intense current research activities. Furthermore, the fractionation mechanisms which govern the behavior of iron isotopes in biogeochemical reactions are only partially understood up to now. The objective of this thesis was to apply iron isotopes as a new geochemical tool to soil systems and to establish mechanistic links from the observed iron isotope fractionation effects to pedogenic processes and mineral weathering reactions.

Iron isotope ratios were measured by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS). Five soil profiles, characterized by well-defined and contrasting geochemical conditions, were studied in detail. The analysis of bulk soil samples was complemented by the investigation of individual iron mineral pools separated by sequential extractions. In addition, dissolution experiments under controlled laboratory conditions were performed to gain insight into iron isotope fractionation during mineral weathering at a mechanistic level.

Significant variations in the iron isotope signature of natural soils were found and linked to pedogenic processes. The range in $\delta^{57}\text{Fe}$, describing variations of the isotope ratio $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ relative to the iron isotope standard IRMM-014 in parts per thousand (per mil), amounts to more than one per mil for bulk soil samples, which exceeds the variability of iron isotope ratios in igneous rocks by more than one magnitude. The investigation of individual iron mineral pools separated from the soil

samples revealed even larger variations of more than three per mil in $\delta^{57}\text{Fe}$. It was found that light iron isotopes are preferentially translocated within the soil during pedogenesis. This effect was observed both during podzolization, a pedogenic iron translocation occurring in oxic soils under the influence of organic ligands and acidic conditions, and during reductive iron transformations in hydromorphic soils. The observed directions and magnitudes of iron isotope fractionation induced by abiotic and biotic iron transformations, or by ligand-controlled and redox-controlled processes, respectively, have important implications for the interpretation of natural iron isotope signatures.

As a result of the laboratory experiments, it was demonstrated for the first time that different dissolution mechanisms of iron oxide minerals cause distinct iron isotope fractionation effects. Ligand-controlled and reductive dissolution result in strong enrichments of light iron isotopes in solution during the initial reaction phase. A model describing the evolution of iron isotope ratios at the mineral surface and in solution was developed to understand and quantify the observed kinetic isotope effect. An enrichment of heavy iron isotopes in solution was observed during later stages of dissolution, which points toward the occurrence of equilibrium iron isotope fractionation between organic complexes in solution and the mineral surface. In contrast, no iron isotope fractionation was observed during proton-promoted dissolution, which could be explained by a different bond-breakage scheme compared to the other two mechanisms.

In summary, the presented thesis represents the first comprehensive investigation of iron isotope fractionations in soils. It provides new important insights into pedogenic iron transformations and mineral dissolution mechanisms by elucidating the associated iron isotope effects. Thus, this thesis will be useful for the further development of iron isotopes as a tracer for the past and present biogeochemical iron cycle in natural systems.

Zusammenfassung

Eisen ist ein Schlüsselement für biogeochemische Prozesse in der Pedosphäre. Es ist nicht nur ein essentieller Nährstoff für nahezu alle Lebewesen, sondern übt auch eine wichtige Kontrolle über das Verhalten und den Verbleib anderer Elemente in der Umwelt aus. Zudem ist Eisen ein sehr dynamisches Element in Böden. Umwandlungen von Eisen im Boden, die durch die vorherrschenden geochemischen und pedogenetischen Bedingungen bestimmt werden, stellen fundamentale Prozesse der Verwitterung und Bodenbildung dar.

Die Verteilung der vier stabilen Eisenisotope (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe) in der Natur wird durch Isotopenfraktionierungen während des biogeochemischen Eisenkreislaufs beeinflusst. Daher bietet die Eisenisotopensignatur einer Bodenprobe wertvolle Hinweise auf vergangene oder gegenwärtige bodenbildende Prozesse und Eisenumwandlungen in der Natur. Die benötigten analytischen Methoden zur Auflösung der kleinen Variationen der Eisenisotopenverhältnisse wurden erst vor wenigen Jahren entwickelt. Somit sind die verfügbaren Daten über Eisenisotopenvariationen in der Natur trotz der gegenwärtigen intensiven Forschungsaktivitäten noch sehr begrenzt. Überdies sind die Fraktionierungsmechanismen, welche das Verhalten von Eisenisotopen in biogeochemischen Reaktionen bestimmen, bisher nur teilweise verstanden. Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, Eisenisotope als neues geochemisches Hilfsmittel auf Bodensysteme anzuwenden, und mechanistische Zusammenhänge zwischen den beobachteten Eisenisotopen-Fraktionierungen sowie pedogenen Prozessen und Mineralverwitterungsreaktionen herzustellen.

Eisenisotopenverhältnisse wurden mithilfe der Multikollektor-Plasma-Massenspektrometrie (MC-ICPMS) gemessen. Fünf Bodenprofile, gekennzeichnet durch eindeutige und kontrastierende geochemische Bedingungen, wurden detailliert untersucht. Die Analyse von Gesamtbodenproben wurde ergänzt durch die Untersuchung von einzelnen Eisenmineral-Pools, die mithilfe sequentieller Extraktionen getrennt wurden. Zusätzlich wurden Auflösungsexperimente unter kontrollierten Laborbedingungen durchgeführt, um Einblicke in die Fraktionierung von Eisenisotopen auf einer mechanistischen Ebene zu erhalten.

Signifikante Variationen in der Eisenisotopensignatur von Böden wurden festgestellt und mit pedogenen Prozessen verknüpft. Die Spanne in $\delta^{57}\text{Fe}$, einem Wert der die Abweichung des Eisenverhältnisses $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ relativ zu dem Eisenisotopen-Standard IRMM-014 in Promille beschreibt, beträgt mehr als ein Promille in den Gesamtbodenproben, was die Variabilität in magmatischen Gesteinen um mehr als eine Grössenordnung übertrifft. Die Untersuchung der einzelnen Eisenmineral-Pools, die aus den Bodenproben abgetrennt wurden, ergab sogar noch grössere Variationen in $\delta^{57}\text{Fe}$ von mehr als drei Promille. Es wurde herausgefunden, dass leichte Eisenisotope bevorzugt während der Pedogenese im Boden verlagert werden. Dieser Effekt wurde sowohl während der Podsolierung, einer pedogenen Eisenverlagerung, die in oxischen Böden unter dem Einfluss von organischen Liganden und sauren Bedingungen abläuft, und während reduktiver Eisenumwandlungen in hydromorphen Böden festgestellt. Die beobachteten Richtungen und Grössenordnungen der Eisenisotopenfraktionierung, die durch abiotische und biotische, respektive liganden-kontrollierte und redox-kontrollierte Prozesse hervorgerufen wurden, haben wichtige Auswirkungen auf die Interpretation von natürlichen Eisenisotopensignaturen.

Mithilfe der Laborexperimente konnte erstmals gezeigt werden, dass verschiedene Auflösungsmechanismen von Eisenoxidmineralen unterschiedliche Eisenisotopen-Fraktionierungseffekte bewirken. Liganden-kontrollierte und reduktive Auflösung rufen während der initialen Reaktionsphase eine starke Anreicherung der leichten Eisenisotope in Lösung hervor. Ein Modell, das den Verlauf der Eisenisotopen-Verhältnisse an der Mineraloberfläche und in Lösung beschreibt, wurde entwickelt, um den beobachteten kinetischen Isotopeneffekt zu verstehen und zu quantifizieren. Während der späteren Auflösungsphasen wurde eine Anreicherung von schweren Eisenisotopen in Lösung festgestellt, was auf das Auftreten von Gleichgewichts-Eisenisotopenfraktionierungen zwischen organischen Komplexen in Lösung und der Mineraloberfläche hindeutet. Im Gegensatz dazu wurden während der protonen-kontrollierten Auflösung keine Eisenisotopenfraktionierung festgestellt, was durch ein unterschiedliches Brechen von Bindungen gegenüber den beiden anderen Mechanismen erklärt werden könnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die vorliegende Arbeit die erste umfassende Untersuchung von Eisenisotopenfraktionierungen in Böden darstellt. Sie

bietet neue wichtige Einblicke in pedogene Eisentransformationen und Mineralauflösungsmechanismen durch die Aufklärung der assoziierten Eisenisotopen-Effekte. Somit wird diese Arbeit für die weitere Entwicklung von Eisenisotopen als Tracer für den früheren oder gegenwärtigen biogeochemischen Eisenkreislauf in natürlichen Systemen hilfreich sein.