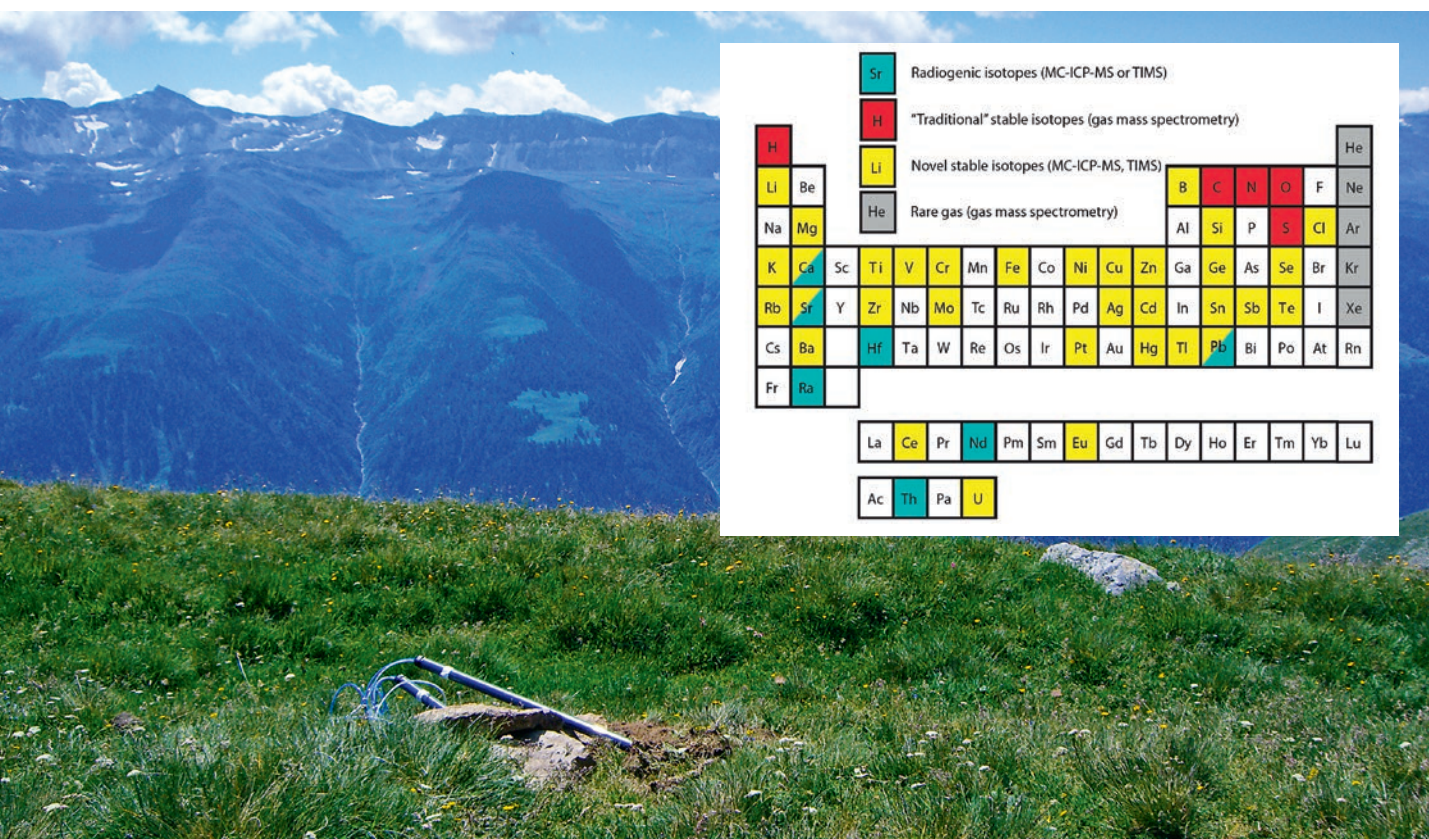


# Stabile Metallisotope – Das ganz neue Periodensystem und der Reaktor der Erdoberfläche

Jan A. Schuessler, Friedhelm von Blanckenburg  
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

To satisfy the increasing demand for food, water, raw materials, and energy resources, we need to understand the fundamental interactions between the solid earth and its surface. These interactions shape landscapes and provide the basis for sustaining ecosystems. The research field of metal stable isotope geochemistry that emerged over the past two decades has substantial potential to contribute towards this understanding. Advances in mass spectrometry facilitated precise measurements of stable isotope ratios of metal and metalloid elements (e.g., Li, B, Mg, Si, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Mo, etc). As novel biogeochemical process tracers they now begin to complement the traditional stable isotope systems (H, C, O, N, S). Here, we present a brief introduction in the Earth surface weathering reactor and show how stable isotopes trace the dissolution of rocks by interaction with fluids and subsequent soil formation. Also, the uptake of nutrients into plants produces a characteristic isotope fingerprint. We illustrate the isotopic legacy of processes initiated at the nanometer scale and propagated to the global scale. Combining isotope studies of modern ecosystems with studies of the Earth’s past surfaces as disclosed from geological archives will enable new discoveries on the evolution of our planet millions of years back and into its future. Exploiting this ‘new periodic table’ promises new insights into the nature of a multitude of reactions, thereby bridging several disciplines such as geochemistry, geology, biology, hydrology and life sciences.



## Die Erdoberfläche – Ein dynamisches System

Viele Prozesse, die die Erdoberfläche formen, laufen über so lange Zeiträume ab, dass sie sich der direkten Beobachtung während der Lebenszeit eines Menschen entziehen. Doch diese Prozesse bilden die Grundlage für die heutige Nutzung der Erdoberfläche. Aufgrund des steigenden Bedarfs an Nahrung, Wasser und mineralischen sowie auch Energierohstoffen greift der Mensch heute in viele dieser natürlichen Prozesse ein. Damit transformiert er eine Landschaft, die sich über tausende oder sogar Millionen von Jahren bildete. Um die Folgen dieses rasanten Eingriffs in Landschaften und Ökosysteme abschätzen zu können, sind Methoden nötig, die die langsamen, Erdoberflächen formenden Interaktionen zwischen der festen Erde, dem Wasser und der Atmosphäre abbilden und somit erlauben, sie in das Verhältnis zu den heutigen, rasanten Veränderungen zu setzen.

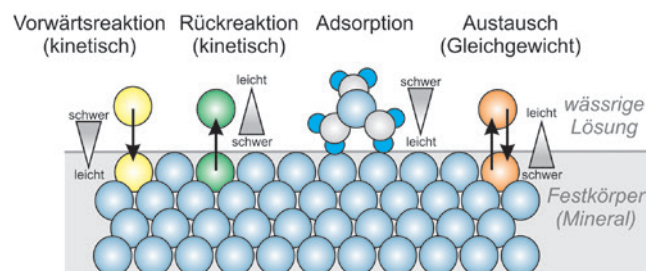
Einen Beitrag hierzu könnten die Systeme der stabilen Metallisotope liefern. Auf Metallisotopen beruhende Messmethoden sind innovative Werkzeuge für Untersuchungen der heutigen Umwelt und der Erdgeschichte. Sie sind sowohl Indikator für die Herkunft der Elemente als auch für die Prozesse, die sie zwischen biogeochemischen Reservoiren verteilen. Diese modernen analytischen Messmethoden besitzen das Potenzial, biologische und anorganische Elementkreisläufe zu identifizieren und zu quantifizieren. Gerade an der Erdoberfläche spielen sich sehr komplexe chemische, physikalische und biologische Prozesse ab. Diese Stoffkreisläufe laufen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab und finden dort statt, wo Fels auf Leben trifft: an der Schnittstelle zwischen der Lithosphäre und der Atmosphäre. Dort bewirken Wasser und kleinste Organismen wie Pilze und Bakterien eine Vielzahl von Reaktionen. All diese biogeochemischen Elementkreisläufe hinterlassen einen messbaren Isotopenfingerabdruck. Metallisotope dienen also der Untersuchung von Prozessen auf allen räumlichen und zeitlichen Skalen – von der Bildung bzw. Abtragung von Böden und Klimaänderung, bis hin zu Gebirgshebung und -erosion über geologische Zeiträume. In diesem innovativen Forschungsgebiet stehen die

*Links: Schweizer Alpen: Felsige Berggipfel und bodenbedeckte Hänge. Zur Untersuchung von Erdoberflächenprozessen anhand isotopengeochemischer Fingerabdrücke einer Vielzahl von Elementen des Periodensystems werden Bodenproben und Bodenwasserproben mittels Vakuumsaugkerzen (Lysimeter) aus verschiedenen Tiefen entnommen und im Labor am GFZ analysiert. (Foto: J. A. Schuessler, GFZ)*

*Left: Swiss Alps: Rocky mountain peaks and soil covered slopes. To investigate Earth surface processes using isotope geochemical fingerprints of numerous elements of the periodic table, soil samples and soil water samples from different depths using vacuum lysimeters are taken in the field and analysed in the GFZ laboratories.*



**Kontakt:** J. A. Schuessler  
(jan.schuessler@gfz-potsdam.de)



*Abb. 1: Fraktionierungsprozesse stabiler Isotope an der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und Wasser. Kinetische Isotopenfraktionierung entsteht bei gerichteten Reaktionen, bei denen bevorzugt leichte Isotope im Reaktionsprodukt angereichert werden. Dabei ist der Unterschied zwischen der Rate der Vorwärtsreaktion (gelb) und der Rückreaktion (grün) bestimmend für die isotopischen Unterschiede zwischen den Reaktionspartnern. Bei Adsorption von Molekülen an Festkörperoberflächen (blau) und bei Austauschreaktionen (orange) zwischen der flüssigen und der festen Phase im isotopischen Gleichgewicht entsteht Isotopenfraktionierung durch Unterschiede in den Bindungsenergien der Reaktionspartner.*

*Fig. 1: Illustration of isotope fractionation at the solid-fluid interface. Kinetic isotope fractionation is caused by unidirectional reactions, where light isotopes are enriched in the reaction product. The difference between forward (yellow) and back reaction (green) rate between fluid and solid phases controls the isotopic differences between the reactants. Adsorption of molecules onto solid surfaces (blue) and exchange reactions between liquid and solid phases at isotopic equilibrium (orange) produce isotope fractionation that is governed by differences in the bond energies in different reaction partners.*

Geochemikerinnen und Geochemiker erst ganz am Anfang. Durch kommende grundlegende Studien zu Erdoberflächenprozessen und deren Verknüpfung mit Metallisotopensignalen erwarten wir viele neue Entdeckungen, die unser Verständnis zur Entwicklung der Erdoberfläche in der Vergangenheit, Gegenwart und der Zukunft verbessern.

Begeben wir uns auf eine Reise durch diesen Reaktor der Erdoberfläche. Wenn tektonische Kräfte unverwittertes Gestein in die Nähe der Erdoberfläche bringen, wird es Wasser und chemischen Reagenzien ausgesetzt, wie z. B. verdünnten Säuren und organisch-chemischen Lösungen. Die Minerale in den Gesteinen werden gelöst. Dadurch kommt es zur Freisetzung von Elementen, die entweder in neue, sekundäre Minerale eingebaut werden, wie Tonminerale oder Oxide, oder gelöst im Porenwasserraum verbleiben. Von dort werden die Elemente über kurz oder lang in die Flüsse gespült. Gleichzeitig unterstützen höhere Pflanzen in Verbindung mit Mikroorganismen in ihrem Wurzelbereich die Auflösung der Minerale und nehmen große Mengen der so freigesetzten Nährstoffe auf. Als



Pflanzenstreu kehren die Elemente zurück auf die Erdoberfläche. Grabende Tiere und Pflanzenwurzeln vermischen die Tonminerale mit dem organischen Material und tragen so zur Bodenbildung bei. Sobald Boden entsteht, wird er dem Einfluss von Wasser, Wind und Eis ausgesetzt und eine langsame Abtragung durch Erosion beginnt. Dadurch kommt frisches Gestein an die Oberfläche und der ganze Ablauf beginnt erneut. Diese Prozesse bewirken komplexe Rückkopplungen zwischen Mechanismen, die in der Tiefe und an der Oberfläche stattfinden. Dies führt dazu, dass der größte Teil der bewohnbaren Landoberfläche mit Boden bedeckt ist – die Grundlage menschlicher Existenz. Die vielschichtigen Vorgänge bei der Bodenbildung lassen sich mittels Metallisotopen rekonstruieren.

an der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit stattfinden und zur Isotopenfraktionierung führen – d. h. zu Veränderungen der relativen Häufigkeiten der Isotope eines Elements. Mit der Multikollektor-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS, siehe Toolbox unten) ist es möglich, diese geringen Veränderungen in den Isotopenverhältnissen von Metallen und Halbmetallen mit hoher Präzision zu bestimmen. Die Veränderungen sind allerdings sehr gering und betragen lediglich ein Tausendstel der ursprünglichen Isotopenzusammensetzung. Daher werden die Isotopenverhältnisse in einer Probe relativ zu einem internationalen Referenzmaterial angegeben – den sogenannten  $\delta$ -Werten für verschiedene Elemente, wie z. B.  $\delta^{30}\text{Si}$  oder  $\delta^7\text{Li}$ .

### Was sind Metallisotope und wie entsteht Isotopenfraktionierung?

Die meisten Elemente im Periodensystem bestehen aus Mischungen verschiedener Isotope mit verschiedenen relativen Häufigkeiten. Das Element Silizium z. B. besteht aus drei stabilen Isotopen,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{30}\text{Si}$ , mit relativen Häufigkeiten von etwa 92,2%, 4,7% und 3,1%. Allerdings sind diese Häufigkeiten nicht konstant. In chemischen und physikalischen Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen führen die kleinen Massenunterschiede zu Unterschieden in der Verteilung der Isotope. Die Ursache hierfür liegt in den Reaktionsgeschwindigkeiten und Bindungsstärken, die für verschiedene Isotope unterschiedlich sind, wenn sie in Moleküle eingebaut werden. In Abb. 1 sind einige der Prozesse illustriert, die in wässrigen Lösungen

### Isotope identifizieren Nährstoffaufnahme durch Pflanzen

Ein wichtiger Prozess, der große Metallkreisläufe an der Erdoberfläche in Gang setzt, ist die Aufnahme von Metallen durch Pflanzen. Viele Elemente, wie beispielsweise Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen, sind lebenswichtige Nährstoffe für höhere Pflanzen. Nach ihrer Freisetzung aus dem Gestein durchlaufen diese mehrfach den Nährstoffkreislauf der Pflanzen, bevor sie schließlich in die Flüsse gelangen. Bei der Nährstoffaufnahme durch Pflanzen kommt es an der Zellmembran der Wurzel und der Verlagerung innerhalb der Pflanze zur Isotopenfraktionierung. Von besonderer Bedeutung ist hierbei der Mikronährstoff Eisen (Fe), der meist in reduzierter „zweiwertiger“ Form in Mineralen vorkommt. In sauerstoffreichen

Multikollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma  
Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS)



**Massenseparation:** Doppelfokussierung im elektrischen und magnetischen Sektorfeld

**Ionendetektion:** 9 bewegliche Faraday-Detektoren, 3 Sekundärionenervielfacher zur Detektion einzelner Ionen

**Probenpräparation:** Auflösung von Festkörperproben und chromatographische Trennung des zu analysierenden Elements; Probeneinführung in das MC-ICP-MS als Aerosol aus Lösung oder direkte In-situ-Analyse von Festkörperproben im Mikrometerbereich mit Laserablation

**Anwendung:** Präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen der metallischen und halbmetallischen Elemente

**Analysiertes Material:** Gestein, Boden, Minerale, Gläser, Wasser, Meteorite, Pflanzen, Mikroorganismen, Gewebe

**Ionisierung:** Plasma-Ionisierung in einer Argonmatrix mittels Radiofrequenz

**Probenmenge pro Messung:** 50 bis 1000 ng des zu analysierenden Elements

**Erreichbare Präzision im Isotopenverhältnis:** 25 bis 100 ppm

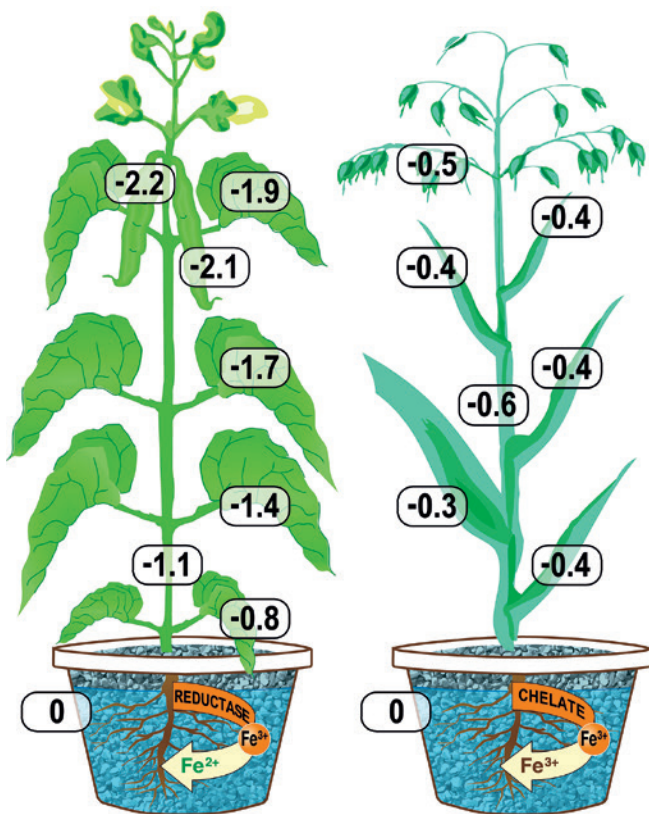


Abb. 2: Wie nehmen Pflanzen ihre Nährstoffe auf? Die Fraktionierung von Eisenisotopen in Pflanzen enthüllt den Mechanismus (Daten aus Guelke und von Blanckenburg, 2007). „Strategie 1“-Pflanzen (Bohnenpflanze links) nehmen durch Eisenreduktion an den Wurzeln bevorzugt leichte Eisenisotope auf ( $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ -Verhältnisse, dargestellt als  $\delta^{56}\text{Fe}$ -Werte relativ zur Nährlösung). Im Gegensatz dazu bilden „Strategie 2“-Pflanzen (Maispflanze rechts) organisch-chemische Komplexe mit dem oxidierten Fe im Boden, welches dann ohne einen Wechsel des Fe-Oxidationszustands und mit geringer Isotopenfraktionierung in die Pflanze aufgenommen wird.

Fig. 2: How do plants take up nutrients? Iron isotope fractionation in plants reveals the mechanisms (data from Guelke and von Blanckenburg, 2007). Here, “strategy 1” plants (left, bean plant) preferentially take up isotopically light iron upon reduction at the roots ( $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  ratios, presented as  $\delta^{56}\text{Fe}$  values relative to the nutrient solution). In contrast, “strategy 2” plants (right, corn) take-up ferric iron from the soil as an organic chemical complex, without changing the redox state of iron and with only minor associated isotope fractionation.

Böden wird dieses „zweiwertige“ zu „dreiwertigem“ Eisen oxidiert, welches sehr schlecht löslich ist und deswegen als Festkörper aus der Lösung ausfällt. Die Fe-Konzentrationen in den Porenwässern sind daher zu niedrig, um den Pflanzenbedarf abzudecken. Daher haben Pflanzen spezielle Aufnahmestrategien entwickelt. Diese unterschiedlichen Mechanismen sind durch Isotopen-Methoden, die am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ angewendet und weiterentwickelt werden, identifizierbar (Abb. 2).

## Isotopenfraktionierung bei der Bodenbildung – heute und in der Vergangenheit

Die Bildung von Tonmineralen und anderen sekundären Verwitterungsprodukten ist einer der wichtigsten Prozesse der Bodenbildung. Stabile Metallisotope helfen, diesen Vorgang quantitativ zu erfassen. Dies soll im Folgenden am Beispiel der Isotope der Elemente Lithium ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ) und Silizium ( $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ ) illustriert werden.

Bei der Verwitterung wird Si und Li aus sich auflösenden Primärmineralen freigesetzt. Als Folge bilden sich sekundäre Verwitterungsprodukte, wie z. B. Tonminerale oder andere halbkristalline Fällungsprodukte. In diesen können die stabilen Isotopenverhältnisse gemessen werden. In Abb. 3a werden Ergebnisse der Si-Isotopenmessungen auf der Mikrometerskala gezeigt, die an einem verwitterten Gesteinsstück (Abb. 3b, c) mit einer am GFZ entwickelten mikroanalytischen Methode – der Femtosekunden-Laserablation-MC-ICP-MS – durchgeführt wurden (Schuessler und von Blanckenburg, 2014; Frick et al., 2016). Die sekundären Verwitterungsprodukte (orange in Abb. 3) sind isotopisch leichter als die unverwitterten Silikatminerale (schwarz). Das isotopisch komplementäre, schwere Si wird mit dem Wasser (blau) aus dem Verwitterungsreaktor in Flüsse ausgewaschen. Die zuvor von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern gemachte globale Beobachtung, dass Si in Flusswasser stets isotopisch schwer ist, kann nun erklärt und auf einen Prozess zurückgeführt werden, der auf der Mikroskala abläuft (Abb. 3a).

Auch das Element Lithium (Li) findet seinen Weg in die Flüsse und danach in die Ozeane. Ein Archiv vergangener Umweltbedingungen sind Foraminiferen – marine Organismen, die Li aus dem Ozeanwasser in ihr Skelett einbauen. Nach dem Absterben der Organismen sinken die Schalen auf den Ozeanboden. Über lange Zeiträume bilden sich daraus Sedimentschichten. So überdauern sie Millionen von Jahren und dienen heute dank ihrer gespeicherten Isotopensignatur als Zeugen der chemischen Zusammensetzung des Meerwassers ihrer Entstehungszeit. Die Messungen von Li-Isotopen an Foraminiferen zeigen eine deutliche Zunahme der  $\delta^7\text{Li}$ -Werte im Meerwasser über die letzten 50 Mio. Jahre (Abb. 4, Misra und Froelich, 2012).

Eine aufgrund dieser Beobachtung aufgestellte wissenschaftliche Hypothese besagt, dass vor 50 Mio. Jahren große Gebirge auf der Erdoberfläche fehlten. Somit war die Erosion der Kontinente sehr langsam und die löslichen Minerale in der obersten, dünnen Lage des Festgesteins an der Erdoberfläche wurden über lange Zeiträume vollständig aufgelöst. Dadurch wurde das gelöste Li mit der Isotopensignatur des Festgesteins in das Flusswasser und weiter in die Ozeane getragen. Durch die Entstehung hoher Gebirgsketten, wie z. B. des Himalayas, erhöhte sich über die Zeit die globale Abtragungsrate von festem Oberflächenmaterial auf den Kontinenten. Dies führte auch zu erhöhtem Anteil von Li, der in sekundären Tonmineralen gebunden wurde. Diese Tonminerale nehmen bevorzugt isotopisch leichtes Li auf und dadurch wird das verbleibende Flusswasser isotopisch schwerer. Die Flüsse entwässern in die Ozeane und führen zu einer globalen Anhebung der Li-Isotopensignatur des Meerwassers.

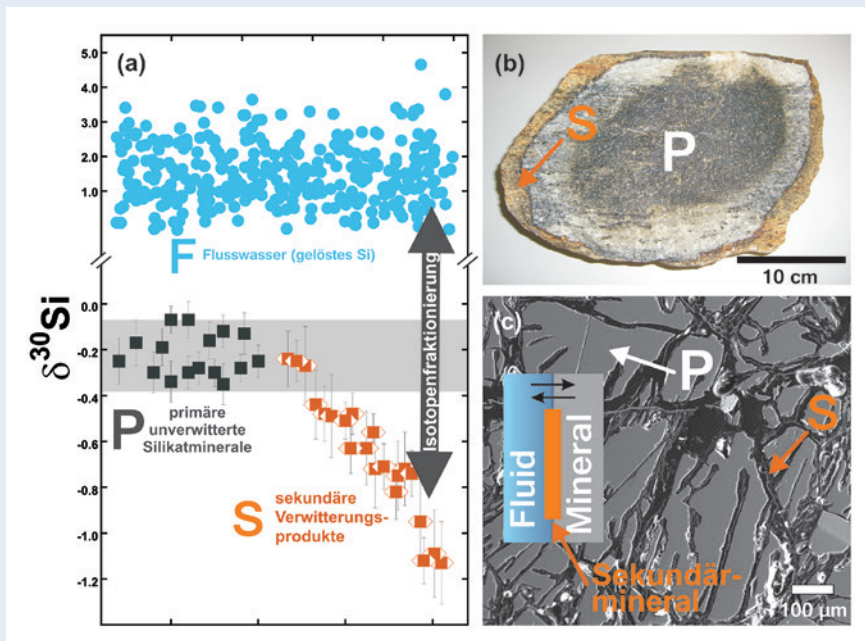


Abb. 3: a) Silizium-Isotopenwerte ( $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ -Verhältnisse, dargestellt als  $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte), analysiert auf der Mikroskala mit Femtosekunden Laserablation-MC-ICP-MS, an unverwitterten primären Silikatmineralen (P, schwarze Quadrate) und in sekundären Verwitterungsprodukten (S, orange Symbole) in einem konzentrisch verwitterten Gesteinsstück (b) aus Sri Lanka. Daten aus Schuessler und von Blanckenburg (2014). c) Das elektronenmikroskopische Bild zeigt, wo sich sekundäre Verwitterungsprodukte (S) in Rissen und entlang von Korngrenzen der Primärminerale (P) abgelagert haben. Unverwitterte Silikatminerale zeigen  $\delta^{30}\text{Si}$ -Werte wie Gesteine der kontinentalen Kruste (horizontaler grauer Balken). Die sekundären Verwitterungsprodukte hingegen enthalten isotopisch leichtes Si. Das komplementäre, isotopisch schwere Si wird in Flusswasser (F, Fluide) ausgewaschen (blaue Datenpunkte aus Frings et al., 2016). So lassen sich

Verwitterungsprozesse, die auf der Mikroskala stattfinden, auf die globale Skala mit Hilfe ihres Si-Isotopen-Fingerabdrucks in großen Flüssen verfolgen. (Foto oben rechts: J. A. Schuessler, GFZ)

Fig. 3: a) Si isotope data ( $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratios, presented as  $\delta^{30}\text{Si}$ ) measured at the microscale in unweathered primary silicate minerals (P, black squares) and secondary weathering products (S, orange symbols) by femtosecond laser ablation MC-ICP-MS in a spheroidally weathered piece of rock (b) from Sri Lanka. Data from Schuessler and von Blanckenburg (2014). c) The electron microscope image shows the secondary weathering products (S) that formed from fluids in the rock and accumulated in cracks and along grain boundaries of primary silicate minerals (P). The unweathered silicate minerals (P) are identical in  $\delta^{30}\text{Si}$  to rocks from the continental crust (horizontal grey bar). However, secondary weathering products (S) formed between weathered plagioclase crystals contain isotopically light Si. The complementary fluid reservoir (F) of isotopically heavy Si is exported into river water (blue circles, data from Frings et al., 2016). Hence, weathering processes at the microscale can be traced to global Si isotope signatures of rivers.

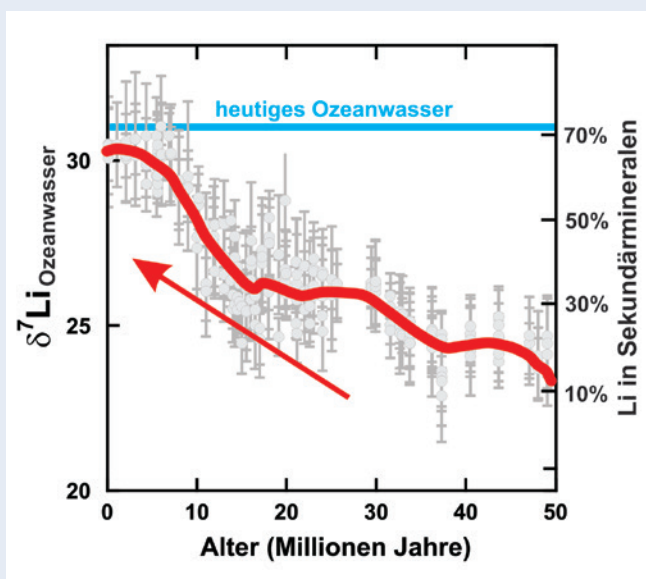


Abb. 4: Lithium-Isotopenzusammensetzung ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ , dargestellt als  $\delta^7\text{Li}$ ) des globalen Meerwassers über die vergangenen 50 Mio. Jahre, basierend auf Messdaten von Foraminiferen aus marinen Sedimenten (linke Achse, Daten von Misra and Froelich, 2012). Die rechte Achse zeigt den Anteil an Li, welcher in sekundären Verwitterungsprodukten (z. B. Tonminerale) gebunden ist und sich in den letzten 50 Mio. Jahren auf Grund zunehmender Gebirgsbildung zu mehr Sekundärmineralbildung verschoben hat (Modellberechnungen nach Bouchez et al., 2013).

Fig 4: Lithium isotope composition ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ , shown as  $\delta^7\text{Li}$ ) of global seawater over the past 50 million years based on data from foraminifera in marine sediments (left axis; data from Misra and Froelich, 2012). The right axis shows the fraction of Li incorporated into secondary weathering products (such as clays) that was altered globally in the last 50 My due to increased mountain building that led to more secondary mineral formation (model calculation from Bouchez et al., 2013).



Diese Änderung im Verwitterungscharakter wurde über ein am GFZ entwickeltes Isotopen-Massenbilanzmodell quantifiziert (Bouchez *et al.*, 2013, rechte Achse in Abb. 4). Die Modellberechnungen zeigen, dass mit der Zeit immer mehr Li in Tonmineralen gebunden wurde, bis zum heutigen globalen Anteil von nahezu 70%. Dies bedeutet, dass die globale Abtragungsrate der Erdoberfläche zunahm, gekoppelt an chemische Verwitterungsprozesse. Dies hat bedeutende Auswirkungen auf die Entwicklung des Klimas in der Erdgeschichte, da die zunehmende Silikatgesteinsverwitterung CO<sub>2</sub> konsumiert und somit an den atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Kreislauf gekoppelt ist.

### Fazit und metallisotopischer Ausblick

Stabile Metallisotope sind ein vielversprechendes geochemisches Werkzeug, um die Herkunft und das Umweltverhalten einer Vielzahl von chemischen Elementen zu verstehen. In Verbindung mit Massenbilanzmodellen helfen sie bei der Bestimmung der Aufteilung der Elemente in verschiedene biologische und anorganische Kompartimente der Erdoberfläche. Mittels moderner analytischer Messmethoden können sie auf allen räumlichen Skalen angewendet werden und in Verbindung mit geologischen Archiven enthüllen sie Prozesse auch über geologische Zeiträume bis weit in die Vergangenheit. Es ist wichtig, diese Prozesse besser zu verstehen, denn sie bilden die Lebensgrundlage für den Menschen, der von der dünnen Haut der Erdoberfläche, auf der er lebt, abhängig ist. Die moderne Gesellschaft hat einen steigenden Bedarf an Nahrung, Wasser, Rohstoffen und Energie. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, ist ein grundlegendes Verständnis der Interaktion zwischen der festen Erde, Wasser und der Atmosphäre wichtig. Die Erforschung der Prozesse und die Weiterentwicklung der isotopengeochemischen Methoden stehen erst am Anfang und wir erwarten noch viele spannende Entdeckungen. Die am GFZ geplante Forschung wird zum Fortschritt beitragen, indem sowohl die Methoden im Labor weiterentwickelt, als auch großräumige Feldstudien durchgeführt werden, die die weltweit unterschiedlichen klimatischen und geologischen Bedingungen abbilden.

### Literatur

- Bouchez, J., von Blanckenburg, F., Schuessler, J. A. (2013): Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. - *American Journal of Science*, 313, 4, pp. 267-308, 10.2475/04.2013.01.
- Frick, D. A., Schuessler, J. A., von Blanckenburg, F. (2016): Development of routines for simultaneous in situ chemical composition and stable Si isotope ratio analysis by femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. - *Analytica Chimica Acta*, 938, pp. 33-43, 10.1016/j.aca.2016.08.029.
- Guelke, M., von Blanckenburg, F. (2007): Fractionation of Stable Iron Isotopes in Higher Plants. - *Environmental Science & Technology*, 41, 6, pp. 1896-1901, 10.1021/es062288j.
- Frings, P. J., Clymans, W., Fontorbe, G., De La Rocha, C. L., Conley, D. J. (2016): The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget. - *Chemical Geology*, 425, pp. 12-36, 10.1016/j.chemgeo.2016.01.020.
- Misra, S., Froelich, P. N. (2012): Lithium Isotope History of Cenozoic Seawater: Changes in Silicate Weathering and Reverse Weathering. - *Science*, 335, 6070, pp. 818-823, 10.1126/science.1214697.
- Schuessler, J. A., von Blanckenburg, F. (2014): Testing the limits of micro-scale analyses of Si stable isotopes by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with application to rock weathering. - *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 98, pp. 1-18, 10.1016/j.sab.2014.05.002.