铁同位素在现代海洋环境的示踪研究

刘瑾[1,2)],宋金明[1,2,3,4)],袁华茂[1,2,3,4)],李学刚[1,2,3,4)],李宁[1,2,3,4)],
段丽琴[1,2,3,4)],曲宝晓[1,2,4)],王启栋[1,2,4)],邢建伟[1,2,4)]

1)中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室,山东青岛,266071;
2)海洋国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室,山东青岛,266237;
3)中国科学院大学,北京,100049;4)中国科学院海洋大科学研究中心,山东青岛,266071

内容提要:随着海洋环境介质铁同位素测试技术的发展,特别是海水和沉积物中不同铁赋存形式的同位素组成研究备受重视,铁同位素已经展现出对各类生物地球化学过程的崭新的示踪作用。本文在不同铁价态和赋存形式之间转化的专属分馏机制框架总结基础上,汇总了现代海洋环境中大气沉降、陆源径流、沉积物、地下水和海底热液等不同来源的铁同位素特征范围,探讨了海洋内部铁循环的生物地球化学过程,包括生物吸收、颗粒态/溶解态铁的转化以及清除作用的铁同位素分馏机制,辨析海水剖面在不同层位上铁同位素组成的主导控制因素。另外,应用溯源混合模型甄别大西洋、太平洋和南大洋等多个海域铁来源,以此验证了全球气候变化与海陆多个物理化学过程的密切关系;利用不同结晶度和反应活度的矿物铁同位素数据可示踪早期成岩过程中铁还原的深度和程度,亦有助于辨析古海洋沉积物的铁同位素数据并提高古氧化还原环境的重建精度。

关键词:铁同位素;溯源混合模型;早期成岩;现代海洋

铁是生物生长的必需元素,在海洋环境中和N、P、Si等营养元素同是限制海洋浮游植物初级生产力的重要因素,特别是赤道太平洋和南大洋海域等高营养盐低叶绿素(High Nutrient Low Chlorophyll, HNLC)区域,因此其入海量的变化可显著影响全球碳循环和气候(Tagliabue et al., 2017;宋金明等,2018a)。随着多接受电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的引入和相关测试技术的成熟发展,表生过程中铁同位素的地球化学理论框架已经基本建立,并且显示出铁同位素是揭示各类生物地球化学过程的崭新的示踪工具(孙剑和朱祥坤, 2015),是国际上全球变化研究领域的热点(宋金明等,2002)。目前已有多名国内外学者对铁同位素在不同地质储库的组成和转变过程的分馏机理,以及在成矿、古海洋学、宇宙化学和行星科学等领域的应用进行了研究和总结(Anbar and Rouxel, 2007;李津,2008),然而,尚缺乏对现代海洋生态环境中铁同位素地球化学行为的系统认知,特别是在如今海水溶解态铁和海洋沉积物不同赋存形态铁的同位素研究有所成效的背景下(孙剑和朱祥坤, 2015)。

铁在自然界中有^{54}Fe(5.84%)、^{56}Fe(91.76%)、^{57}Fe(2.12%)和^{58}Fe(0.28%)四种稳定同位素,在海洋环境研究领域中通常以相对于国际标准物质IRMM-14的千分偏差δ^{56}Fe来表示:

$$\delta^{56}\mathrm{Fe}=\left\{\frac{\left[\frac{n(^{56}\mathrm{Fe})}{n(^{54}\mathrm{Fe})}\right]_{样品}}{\left[\frac{n(^{56}\mathrm{Fe})}{n(^{54}\mathrm{Fe})}\right]_{\mathrm{IRMM\text{-}14}}}-1\right\}\cdot 1000‰$$

鉴于不同铁价态和赋存形式之间的主要转换作用,包括氧化还原作用、沉淀作用、溶解作用、吸附作用、生物吸收作用和有机质络合等作用在内,已有大量基础同位素实验研究分析其专属分馏机制和分馏程度,具体汇总详见李津(2008)和朱祥坤等(2013)的研究,因此,本文拟在此基础上,介绍铁同位素在现代海洋环境中的最新应用进展,包括海洋中铁元素输入、输出和内部循环过程的同位素特征,以及铁

注:本文为国家自然科学基金委员会—山东省联合基金项目(编号:U1606404);国家重点基础研究发展计划项目课题(编号:2015CB452901)和国家重点研发计划项目(编号:2016YFE0101500)的成果。
收稿日期:2018-04-17;改回日期:2018-08-03;责任编辑:章雨旭。Doi:10.16509/j.georeview.2018.05.014
作者简介:刘瑾,女,1988年生,博士后,主要从事海洋生物地球化学研究。Email:feixiangliujin@hotmail.com。通讯作者:宋金明,男,1964年生,研究员,主要从事海洋生物地球化学研究。Email:jmsong@qdio.ac.cn。

同位素在溯源、沉积物/海水界面通量计算和早期成岩等方面的指示作用,以期对深入开展现代海洋环境铁同位素的示踪研究产生推动作用。

1 现代海洋环境铁循环

海水中 Fe 元素的分布由其输入、输出和内部循环共同决定。大气沉降颗粒物的溶解长久以来被认为是 HNLC 海区 Fe 的重要来源,但近年来 GEOTRACES 项目和其他 Fe 相关研究显示海洋环境中 Fe 的来源多样化,且显著影响区域和全球尺度上的 Fe 分布特征(Tagliabue et al., 2017;宋金明等, 2018a),例如大陆架沉积物的溶解和再悬浮过程亦对大洋 Fe 有很大的贡献(Labatut et al., 2014)。河流搬运和大洋中脊的海底热液输入更是决定全球尺度海洋 Fe 浓度的主导输入途径。特别是对于高纬度海域而言,主洋流路径(深层水的上升流和接下来远离陆架区的横向流)会扩大海底热液、岛屿和陆架边缘来源 Fe 的影响范围,对大洋海—气 CO_2 交换十分重要(Tagliabue et al., 2014; 宋金明等, 2018b)。但是来自地下水、火山喷发、冰川/冰山融化、外星尘埃和人为释放等的 Fe 所占据的比例较低(Breitbarth et al., 2010)。

海水中溶解态 Fe (Dissolved Iron, DFe, < 0.2 μm 或 0.4 μm)的两种氧化态,三价铁(Fe^{3+}) 和二价铁(Fe^{2+}),均会以自由离子、无机和有机络合物的形态存在,主要由 Fe^{3+} 的有机络合组分构成,其浓度变化可达 4 ~ 5 个数量级,开阔大洋(0.03 ~ 2 nmol/L)显著低于半封闭边缘海(1 ~ 10 nmol/L)和沿岸海域(1 ~ 100 nmol/L)(宋金明等, 2017)。胶体形态 Fe (Colloidal Iron, CFe)是海水中 Fe 的储库,可为浮游植物提供生物可利用性 Fe,包括有机络合 Fe 和胶体氢氧化铁。颗粒态 Fe (Particulate Iron, PFe)一般不能被浮游植物吸收利用,是海洋环境中的主导赋存形态。各形态 Fe 之间可相互转化:溶解态 Fe^{3+} 通过水解、络合过程形成胶体结合态 Fe,也可通过光降解、热力学还原、酶降解还原成溶解态 Fe^{2+};溶解态 Fe^{2+} 可以被海水中的 O_2 或 H_2O_2 氧化成溶解态 Fe^{3+},还可与有机络合剂形成络合态 Fe^{2+};络合 Fe 可通过吸附形成悬浮颗粒态 Fe,反过来颗粒态 Fe 也可光化学降解或溶解/解析为溶解态 Fe(宋金明等, 2017)。另外,生物过程也是 Fe 形态之间转化的重要作用。由于 Fe 的痕量丰度和生源必需性,微生物和其生物化学成分结合 Fe 也占据了海洋环境中的部分 Fe 储库:浮游植物和细菌为颗粒态 Fe 的一部分,而真菌结合 Fe 则是络合态 Fe 储库中不可或缺的构成(Bonnain et al., 2016)。因此,生物吸收和有机质降解作用本身也属于海洋内部 Fe 循环。

尽管铁的输入来源有很多种,但颗粒态 Fe 的快速沉降是从海水中清除 Fe 的主要输出途径(Breitbarth et al., 2010),只有在沉积物再悬浮时才重新进入生物循环过程。陆源输入的铁(氢)氧化物(针铁矿、赤铁矿、纤铁矿等),在有机质埋藏、降解的早期成岩作用过程中,转化为菱铁矿、黄铁矿(铁硫化物)等埋藏下来,并直接影响到 C、O、S、P 等其他元素的循环。这部分循环称作活性铁循环,揭示了沉积物中含铁矿物虽多,但是参与到地球化学循环的铁矿物种类有限(Raiswell, 2006)。Raiswell(2006)还计算了海洋 Fe 循环中不同输入和输出途径的活性 Fe 通量(图 1),其中陆架向深海输出的活性 Fe 约为 $(7\pm10)\times10^6$ t。

2 现代海洋铁循环的同位素特征

与 Fe 含量的分布特征类似,Fe 同位素的组成会受到不同来源、清除过程以及海水内部 Fe 同位素分馏过程的控制,其中 Fe 同位素的来源差异是溯源研究的基础。

2.1 不同铁来源的同位素特征

2.1.1 大气沉降

大陆地壳的 δ^{56} Fe = +0.07‰ ± 0.02‰ (Poitrasson, 2006)。前期的多数研究集中于内陆干旱地区附近的气溶胶,一直认为大气沉降输入具有与大陆地壳类似的 Fe 同位素组成:δ^{56} Fe = +0.04‰ ± 0.09‰ ~ +0.08‰ ± 0.08‰ (Waeles et al., 2007),但 2014 年首次对海洋气溶胶(太平洋西赤道区域)进行 Fe 同位素测试发现(Labatut et al., 2014),Bismarck 海域沉降的气溶胶更为富集重同位素,+0.27‰±0.15‰ ~ +0.38‰±0.08‰,均值为 +0.33‰±0.11‰ (2σ, $n = 3$)。在 Bismarck 海附近,有很多活跃火山分布,有关火山灰的铁同位素值并无研究,但其应该和玄武岩或河流排泄类似,即具有地壳类似值(Teng Fangzhen et al., 2013)。因此,在排除了附近火山的影响后,Labatut 等(2014)认为高于地壳均值的气溶胶同位素值可能来自于迁移过程中的光化学反应和淋滤作用等所引起的同位素分馏。

现代环境中的气溶胶通常被分为两类:自然来源和人为来源,其形成机理决定了人为来源气溶胶

大多数比自然来源气溶胶粒径更细,即燃烧释放后的气相凝结所形成的人为来源气溶胶粒径大多小于 1 μm,而风成灰尘、海洋飞沫和火山灰等天然气溶胶往往含有矿物颗粒而粒径大于 1 μm (Lighty et al., 2000)。因此,气溶胶颗粒 Fe 的溶解度和同位素也会因此有所差异,例如人为来源气溶胶的海水可溶组分比例大于含 Fe 的天然尘埃,但具体分配比例尚不清楚。Mead 等(2013)首次以 2.5 μm 为界对比了不同粒径气溶胶的 Fe 同位素组分,其结果显示非撒哈拉沙尘季节采集的细颗粒气溶胶 δ^{56}Fe = −0.1‰,低于粗颗粒矿质沙尘的 δ^{56}Fe 值(+0.1‰)。然而,该研究中两种粒径的 δ^{56}Fe 值差异并未大于其测试的标准偏差(2σ = +0.13‰),推测 2.5 μm 的界限无法清晰地区分两种来源气溶胶颗粒(Mead et al., 2013)。之后 Kurisu 等(2016)的研究分析了日本 Hiroshima 地区的 7 个以 1 μm 区分的气溶胶样品,验证了以氧化铁矿物(水铁矿和赤铁矿)为主的细颗粒在模拟海水中的溶解度比以层状硅酸盐为主的粗颗粒溶解度高约 25%,相对应的粗颗粒 δ^{56}Fe 值(+0.04‰ ~ +0.30‰)和地壳均值十分类似,显著的大于细颗粒 δ^{56}Fe 值(−2.01‰ ~ −0.56‰),其中,细颗粒可溶性 Fe 的 δ^{56}Fe 值更低,介于−3.91‰和−1.87‰之间,说明高温 Fe 蒸发过程中的动力学同位素分馏和 Fe 难降解的特性导致人为来源气溶胶的 δ^{56}Fe 值很低。同时,对太平洋西北部的海洋气溶胶分析也展示出细颗粒(δ^{56}Fe = −1.72‰ ~ −1.17‰)较粗颗粒(δ^{56}Fe = −0.32‰ ~ −0.11‰)更为富集轻同位素(Kurisu et al., 2016)。因此,在模拟海洋表层的 Fe 循环时应特殊考虑人为来源气溶胶较低的同位素特征输入影响。

2.1.2　陆源径流

河流向海洋注入了大量的陆源物质,对近海区域 Fe 同位素组成具有很大的影响。对亚马逊河、塞纳河和西欧 Scheldt 河等区域性输入通量极大的河流进行溶解态和悬浮颗粒态的 δ^{56}Fe 调查(Bergquist and Boyle, 2006; Chen Jiubin et al., 2014; de Jong et al., 2007),结果显示:溶解态 Fe 同位素组成(δ^{56}DFe)变化范围为−1.4‰ ~ +0.2‰,悬浮颗粒物 Fe 同位素组成(δ^{56}PFe)介于−0.87‰到 0.4‰之间。由此可推论,大陆地壳的化学风化产物以及物理风化颗粒物在氧化大气条件下,迁移搬运进入河流的过程并未引起河流总 Fe 同位素产生较大分馏(Johnson and Beard, 2005)。但是相比颗粒态,大多数河流中溶解态 Fe 更为富集轻同位素,这主要归因于风化作用:土壤颗粒的可交换态 Fe、Fe 的有机淋滤迁出和微生物诱发的矿物溶解等都会使产物富集^{54}Fe;另外,重同位素更倾向于发生吸附和形成 Fe 氢氧化物的沉淀,使剩余溶解态 Fe 更轻;生物吸收也有利于轻同位素的迁移(Bergquist and Boyle, 2006)。主导赋存形态也对河流 Fe 同位素组成的影响较大。颗粒赋存态占主导作用的河流,两种形态的 Fe 同位素组成差异不大,均和大陆地壳均值类似,也与季节变化无明显关系(Labatut et al., 2014; 孙剑和朱祥坤, 2015)。但在富含有机质的以溶解态为主要存在形式的河流,有机质络合过程的 Fe 同位素分馏可使溶解态的 Fe 相对悬浮颗粒态 Fe 富集^{56}Fe (Ilina et al., 2013)。

河流溶解态 Fe 经由三角洲进入海洋的过程会因离子强度的差异而发生絮凝沉淀。三角洲环境的絮凝作用并未引起美国 North 河和亚马逊河 δ^{56}DFe 的显著变化,主要是因为发生絮凝作用的 Fe 多数以胶体形式存在,即 Fe 氧化物、Fe 和粘土矿物或高分子质量有机质结合的胶体等,^{54}Fe 和^{56}Fe 的原子质量差别不会很大程度的影响这种具有大分子质量的胶体物质,因此絮凝过程中可能不发生同位素分馏(Bergquist and Boyle, 2006)。但是,在 Scheldt 三角洲环境可观察到 δ^{56}DFe 降低了−1.2‰,推测该地区絮凝作用和地下水排泄均可对其有所影响(de Jong et al., 2007),也可能是化合键环境使得 Fe 胶体和 Fe 离子溶质之间的化学平衡分馏导致(Schauble et al., 2001)。

2.1.3　沉积物

在初级生产力较高的海洋区域,有机质降解作用强烈,来自孔隙水剖面和底栖通量室的测定都证明大陆架和大陆坡上部的沉积物孔隙水具有较轻的溶解态 Fe 同位素特征,δ^{56} DFe = (−3.31‰ ~ −1.73 ‰) ± 0.08‰ (Bergquist and Boyle, 2006; Severmann et al., 2006; Severmann et al., 2010),反映了早期成岩过程中 Fe^{3+}被还原为 Fe^{2+}的平衡分馏过程(Welch et al., 2003)。类似的 δ^{56}DFe 低值和较高的 Fe 浓度也出现在还原环境沉积物上方的海水中,其中包括秘鲁上升流区域的低氧带(Chever et al., 2015),北大西洋东部的 Mauritania 上升流低氧带(Conway and John, 2014),北太平洋东部的 San Pedro 地区(John et al., 2012)。值得注意的是,还原环境附近的海水虽具有较低的 δ^{56}DFe,但其富集轻同位素的程度要低于沉积物孔隙水,其主要原因为迁移过程中通过沉积物—海水界面时形成的自生

矿物及随之发生的吸附作用可优先去除部分轻同位素而使得剩余 DFe 更重(John et al., 2012)。因此,在混合模型中选取还原性大陆边缘沉积物来源的轻同位素端元值时应特别注意。

但后期的研究表明大陆架沉积物来源的 DFe 也会呈现正值,(+0.06‰ ~ +0.53‰) ± 0.08‰,验证了另一种释放机制——非还原途径(Homoky et al., 2013; Radic et al., 2011)。太平洋赤道中部和西部地区的海洋物理化学环境,如氧化程度较高,水文条件引起的频繁沉积物再悬浮等,更利于沉积物的非还原性溶解。然而,有关非还原性"溶解"的内部机理尚不明确,可能包括化学意义上的溶解或解析过程,分析相关数据得出该综合作用的分馏系数为 $\Delta^{56}Fe_{DFe—PFe}$ = +0.20‰ (±0.11‰, 2σ)(Radic et al., 2011)。有机质降解程度较低的区域沉积物间隙水中 Fe 同位素特征值为正的现象也从另一角度验证了该作用的存在(Homoky et al., 2013)。

2.1.4 地下水

有关地下水来源 Fe 同位素的研究仅有两处,但形成了鲜明对比。在 Waquoit Bay 的地下河口(subterranean estuary,STE)进行的 Fe 同位素研究,发现孔隙水中的 δ^{56}DFe 值很低,其最低值可达 -5‰,主要是由以下两个成岩过程结合而来:(1)先是 STE 咸淡水界面处 Fe^{3+} 氧化物的异化还原反应,是 Fe^{2+} 的主要来源途径,导致 δ^{56}DFe 值比初始来源地下水(-0.5‰)降低了-1‰;(2)接下来 Fe^{2+} 向上迁移,氧化沉淀为 Fe^{3+} 氧化物,是 Fe^{2+} 的主要迁出途径,使得 δ^{56}DFe 值进一步降低到-2‰到-5‰。这反应了 Fe 氧化还原循环过程中发生了同位素分馏,Fe 重同位素在 Fe^{2+} 氧化和被 Fe^{3+} 氧化物吸附的作用下,倾向于保存在新生成的 Fe^{3+} 氧化物中(Rouxel et al., 2008)。

类似的,Roy 等也研究了 Indian River Lagoon 处 STE 的 Fe 同位素(Roy et al., 2012),但两个地下河口的地球化学环境有很大的差异。Waquoit Bay 的孔隙水中有机碳含量低,无 SO_4^{2-} 还原作用(Rouxel et al., 2008);而 Indian River Lagoon 地区 SO_4^{2-} 还原生成 S^{2-},可与 Fe^{2+} 生成 Fe-硫化物,而 Fe-硫化物的分馏使 Fe 轻同位素进入固相,提高了 δ^{56}DFe 值。因此硫化环境下的地下河口可能会向滨海地区输入 Fe 重同位素。由于 Fe^{3+} 的还原和 Fe-硫化物的沉淀都会在地下河口处发生,因此 δ^{56}DFe 值取决于主导的成岩过程,即正值为 Fe-硫化物反应占主导地位,负值为 Fe^{3+} 氧化物还原主导。

2.1.5 海底热液

海底热液来源 Fe 对大洋中脊地区较高的溶解态 Fe 浓度(> 1 nmol/L)具有重要的贡献(Conway and John, 2014)。在现代氧化海洋环境中,几乎所有的海底热液来源 Fe 会快速冷却氧化而原地沉淀,但大洋中脊地区较高的 Fe 含量说明该来源 Fe 可经历较长距离的迁移,所蕴含的迁移机制可能包括有机质—金属螯合、纳米级微粒的形成和微生物对金属的吸收和扩散(Nasemann et al., 2018)。前人对热液羽流(Hydrothermal Plume)析出颗粒的调查研究发现,相对于流体,所形成的黄铁矿颗粒富集轻同位素而铁氢氧化物颗粒则富集重同位素,说明海底热液和地下水来源的溶解态 Fe 具有类似的分馏机制,即 Fe-硫化物和 Fe 氢氧化物对残留的溶解态 Fe 具有相反的同位素分馏作用,二者的均衡关系决定了最终输运到深海环境中溶解态 Fe 的同位素特征值(Rouxel et al., 2016)。

由于 Fe-硫化物更易于从羽流中沉降析出,因此即使氧化作用镶嵌其中,具有轻同位素的 Fe-硫化物所引起的分馏被认为是主导作用,使得剩余系统相对原始状态富集重同位素(Rouxel et al., 2016)。首个对海底热液溶解态 Fe 的同位素研究便支持该机制的作用,同时强调了喷出热液和海水的化学条件可导致剩余 DFe 最终具有较大的差异性(Klar et al., 2017)。喷出液的化学特征,特别是给定温度流体的 Fe/H_2S 值,决定了 Fe-硫化物的沉淀析出比例,即 Fe/H_2S 值越低,Fe-硫化物引起的分馏程度越高;海水的化学特征则控制着 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的氧化速率,进而影响了 Fe 氢氧化物的形成速率。但是,极低的 Fe/H_2S 值可能产生纳米级 Fe-硫化物颗粒,从而降低了其沉降比例和所引起的系统分馏程度(Gartman et al., 2014)。另外,溶解态 Fe^{2+} 可与溶解态有机碳结合,从而避免被氧化和沉淀,该存在形态可能是主导迁移形式之一,具有富集重同位素的特征(Fitzsimmons et al., 2017)。Nasemann 等(2018)的研究发现羽流中 δ^{56}DFe 值介于-0.73‰和-0.16‰之间,比原始喷出流体富集重同位素,这验证了大多数 Fe 以 Fe-硫化物的形式沉淀,铁氢氧化物颗粒引起的同位素分馏程度有限。Nasemann 等(2018)还发现在羽流上升阶段以 Fe-硫化物沉淀为主,而羽流扩散阶段以 Fe-有机质螯合和铁氢氧化物分馏为主。

2.2 海洋内部铁循环和清除作用的同位素特征

涉及海洋内部剖面的铁同位素组成研究和相关

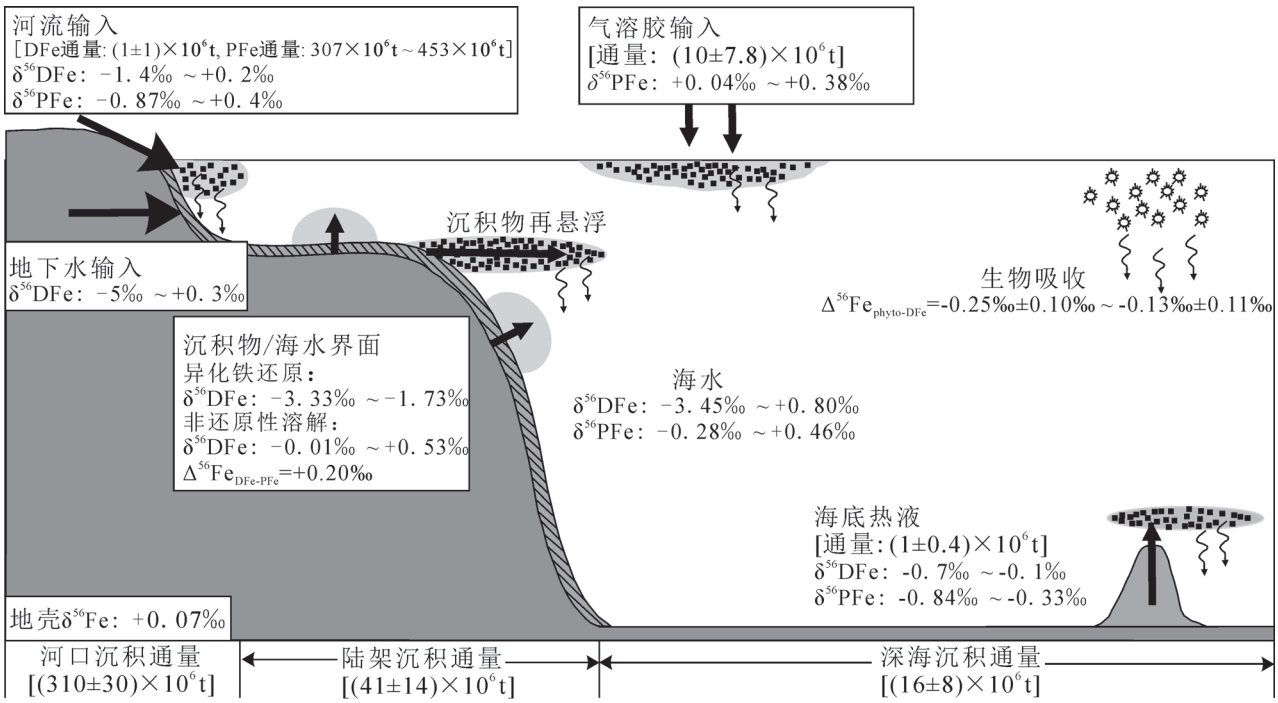


图 1 现代海洋环境中 Fe 同位素特征模型,方括号内为不同输入和输出途径对应的活性 Fe 通量,相关引用文献可参阅正文

Fig. 1 Schematic representation of the iron isotope cycle in the ocean inferred from the literature, the flux of highly reactive iron are showed in square brackets

数据较少,而且极为分散(王建强等, 2017):滨海区域海水样品的 δ^{56}DFe 变化范围为-1.82‰± 0.06‰ ~ +0.53‰ ± 0.14‰,δ^{56}PFe 变化范围为-0.61‰ ~ +0.7‰ (de Jong et al., 2007; John et al., 2012; Radic et al., 2011; Staubwasser et al., 2013);开阔大洋的 PFe 和 DFe 浓度均远低于滨海环境的同名参数,其中北大西洋的 δ^{56}DFe 介于+0.14‰±0.13‰到+0.74‰±0.07‰之间(Conway et al., 2013),大西洋东南部的 δ^{56}DFe 变化范围为-0.71‰ ~ +0.47‰ (Lacan et al., 2008),太平洋赤道地区的 δ^{56}PFe 为(+0.14‰ ~ +0.46‰)±0.08‰(Radic et al., 2011),大西洋东南部的 δ^{56}PFe 介于-0.04‰和+0.32‰ (Labatut et al., 2014)。依据对全球 12 个海水剖面铁同位素组成的分析,不同深度海水溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成特征的主要控制因素不同(王建强等, 2017)。以太平洋东北部的 SAFe 站位为例(Conway and John, 2015),500~2000m 范围内的溶解 Fe 浓度高且富集轻同位素,与低氧带(OMZ)关系密切,而上下层位的溶解 Fe 浓度低且富集重同位素,表层主要受矿质沙尘沉降及溶解、生物吸收、OMZ 水层的上升流混合及 Fe 沉淀和清除等垂向原位过程的影响;中层则以来源水团或太平洋北部边缘 OMZ 的低氧水团所携带 Fe 的水平向迁移来源为主,而深层的主导机制为清除过程。另有距离大陆近的站位表层受河流影响明显,其余站位的深层海水还受到深海沉积和海底热液活动的影响,如上文所述,其中沉积物中的非还原溶解 Fe 导致海水富集重 Fe 同位素,而受洋中脊热液流体影响的深部海水显著富集轻 Fe 同位素。

有关大气沉降、河流输入、海底沉积物和热液流体的影响不再赘述,本节主要讨论海洋 Fe 内部循环的生物地球化学过程,包括生物吸收、颗粒态和溶解态 Fe 的转化、以及清除作用的 Fe 同位素分馏机制。

2.2.1　生物吸收

生物选择性的吸收轻同位素是海洋表层溶解 Fe 同位素富集^{56}Fe 的重要机理之一(Ellwood et al., 2015; Radic et al., 2011),然而相关研究有限且结论多样,说明生物过程中 Fe 同位素的分馏十分复杂,氧化还原条件、溶解配体和浮游藻类种属的差异都会产生不同的分馏模式(Sun Ruoyu, Wang Baoli, 2018)。最新的室内培养研究显示吸收进入浮游植物 *Chlorella pyrenoidosa* 和 *Chlamydomonas reinhardtii*

的细胞内 Fe 比培养液富集重同位素,富集程度可高达+3‰,但被吸附的细胞外 Fe 兼具 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种形态,综合同位素和培养液相差-2.5‰到+1.9‰之间(Sun Ruoyu, Wang Baoli, 2018)。同样的,大西洋北部实际剖面的数据也未显示生物吸收导致溶解 Fe 重同位素富集的现象,反而在荧光最高值附近 δ^{56}DFe 最低,显示了 ^{56}Fe 更易被吸收(Conway and John, 2014)。但针对亚赤道太平洋海域藻华爆发前后的研究显示小浮游植物可吸收轻 Fe 同位素,导致溶解 Fe 同位素值增大,硅藻等大型浮游植物则无明显的 δ^{56}Fe 分馏效应(Ellwood et al., 2015)。同时,该研究还强调了藻华爆发前真光层(0~125 m)颗粒态 Fe 的光化学或生物还原也会导致溶解 Fe 同位素富集 ^{56}Fe,而且鉴于光化学还原速率为微生物还原速率的 2~3 倍,光化学反应的贡献可能更大(Ellwood et al., 2015)。生物吸收过程所引起具体分馏系数的计算由太平洋赤道地区 14 站位表层数据给出(Radic et al., 2011):$\Delta^{56}Fe_{phyto\text{-}DFe}$ = −0.25‰± 0.10‰ ~ −0.13‰±0.11‰,与大西洋南部相关研究的结果 $|\Delta^{56}Fe_{phyto\text{-}DFe}| < +0.32‰$ 类似(Lacan et al., 2008)。

2.2.2 溶解—颗粒态 Fe 转化

海洋内部颗粒态和溶解态铁之间的多个相互作用过程可使铁产生分馏,特别是生物吸收、再矿化、吸附/解析和溶解/沉淀等,因此,研究不同形态之间铁的转化可提高对铁生物地球化学循环的认识(Tagliabue et al., 2017)。GEOTRACE GA03 剖面的 0.8~50 μm 悬浮颗粒的数据显示(Revels et al., 2015),均含有与地壳均值类似的颗粒态总 δ^{56}Fe 值,平均为+0.08‰±0.09‰,表明了大气沉降来源和再悬浮来源颗粒物在总颗粒态中占主导地位。但 pH = 8 的草酸—EDTA 溶液浸取的配位可结合态 δ^{56}Fe 较低,平均为-0.3‰±0.17‰,而且底栖雾状层之上再悬浮来源颗粒的配位可结合态 δ^{56}Fe 低于撒哈拉沙尘来源颗粒的同名参数,热液羽流和叶绿素最高值附近的颗粒中配位可结合态 Fe 含量较高且 δ^{56}Fe 值较低,显示不同来源的颗粒进入海洋环境中与溶解态之间的转化其实并未较大程度上影响总的颗粒态同位素特征值,二者之间的分馏系数可能较低,主要体现在对活性 Fe 部分的同位素富集情况的影响。

颗粒态 Fe 部分溶解会产生富集 ^{54}Fe 的溶解态 Fe,反过来,溶解态 Fe 沉淀也形成富集 ^{54}Fe 的颗粒态 Fe(孙剑和朱祥坤,2015),但二者之间具体的分馏系数取决于二种作用之间的均衡关系。Chever 等(2015)建立了不同赋存形态 Fe 转化的简化化学模型,以模拟来自沉积物的 Fe^{2+} 在向上迁移过程中不断被氧化为 Fe^{3+},并和源自再悬浮/大气沉降的无机碎屑/生源颗粒之间的混合过程,并考虑有机配体更易结合轻同位素的分馏机制。依据 Fe^{2+} 氧化比例从 0% 增大到 40%,$\Delta^{56}Fe_{PFe—DFe}$ 也从 −0.2‰ 上升到 +0.89‰。当颗粒态和溶解态 Fe 之间存在着化学平衡时,二者之间就不以单一方向的反应为主,而是出现类似于“反向清除”的平衡分馏机制,来自太平洋西部赤道地区的剖面数据(非表层)显示该平衡态的 $\Delta^{56}Fe_{PFe—DFe}$ = −0.27‰ ± 0.25‰ (2σ)(Labatut et al., 2014)。

实际上,不止> 0.2 μm 的颗粒态和< 0.2μm 的溶解态之间可相互转化,溶解态 Fe 内部之间的转化更为显著(Fitzsimmons et al., 2015):表层海水中 80% 的溶解态 Fe 以胶体态 Fe(0.02 μm < CFe < 0.2 μm)存在,而叶绿素最高的次表层中 CFe 全部消失,可能被生物吸收或清除,到中层和深层海水中溶解离子态 Fe(DFe < 0.02μm)和 CFe 的配比均分为 50∶50%,达到这种均分的内部“恒稳态”可能是由有机质矿化过程中及之后的配体交换、吸附/解析和聚合/分散等作用导致。这种表层—次表层的抗耦合关系也体现在 Fe 同位素组成上,表层的 SFe 和 CFe 分别为+1.3‰ ~ +1.5‰和+0.5‰,相互较为独立,而 250 m 深度以下二者的 Fe 同位素值类似,体现了之间的分配和交换机制。

2.2.3 清除过程

对溶解态 Fe 的沉淀和清除虽贯穿整个海洋剖面,但由于很难将其和其他机制剥离开来,所以其具体的同位素分馏特征研究程度较低。Conway 和 John (2015)将海洋深层 δ^{56}Fe 的变化归因于沉积物/热液来源 Fe 水平向迁移作用的消弱和清除作用的综合影响,但并未单独说明清除过程的分馏程度。仿照相关海洋条件(海洋 pH 的合理范围和较高的溶氧浓度),使用海底热液(Brothers Underwater Volcano)作为恒定来源,探究深层非生物条件下矿物沉淀/清除作用对溶解态 Fe 的同位素组成影响,具体数据见图 2(Ellwood et al., 2015)。可见,随着溶解态 Fe 不断被清除从总系统中流失,δ^{56}DFe 从~0.07‰ 上升到 +1.73‰,所对应的分馏系数 $\Delta^{56}Fe_{PFe—DFe}$ = −0.67‰。

同样,水团运移过程中在没有受其他水团的混合稀释条件下,也可以依据前后站位的 δ^{56}DFe 差异

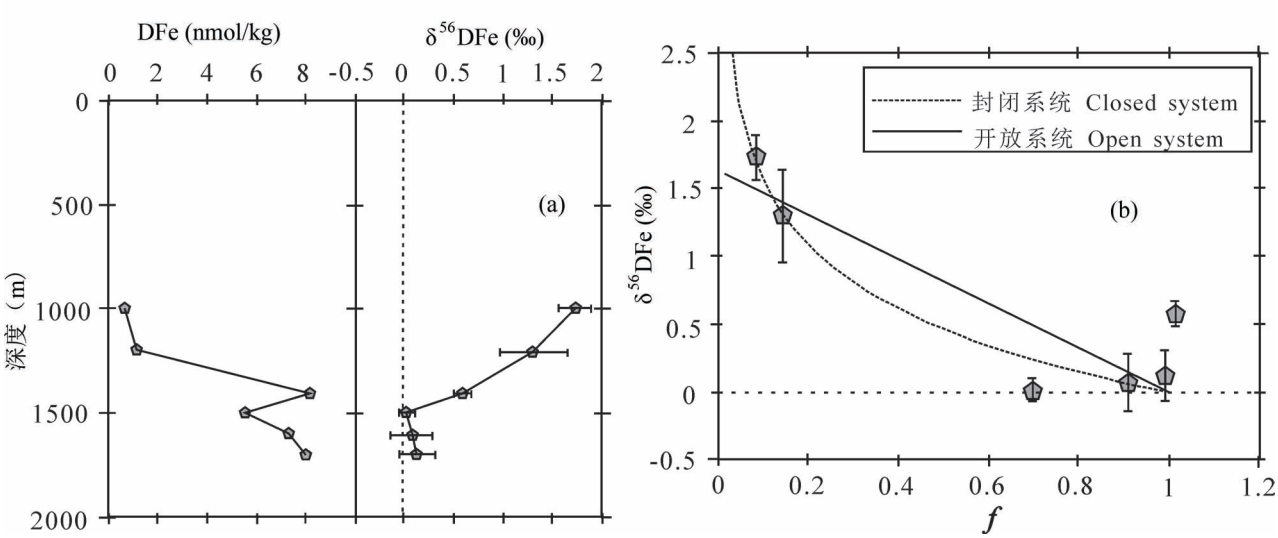


图 2 矿物沉淀和颗粒清除对溶解态 Fe 浓度(DFe)及 δ^{56}DFe 分馏的影响(据 Ellwood et al., 2015):(a) Brothers underwater volcano 附近 DFe 和 δ^{56}DFe 的深度剖面分布;(b) 开放系统和封闭系统下的瑞利分馏模拟,f 指当前 DFe 相对于初始 DFe 浓度(8.31 nmol/kg)的比例,封闭系统 $\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}=-0.67‰$,开放系统 $\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}=-1.62‰$

Fig. 2 Influence of particulate scavenging and mineral precipitation on DFe and δ^{56}DFe fractionation(from Ellwood et al., 2015): (a) Depth profiles of DFe concentration and δ^{56}DFe for samples collected adjacent to the Brothers underwater volcano. (b) Open and closed system Rayleigh fractionation modeling of δ^{56}DFe values using A, where f is the fraction of DFe remaining relative to a DFe concentration of 8.31 nmol/kg. The closed system model produces an $\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}=-0.67‰$ while the open system model produces an $\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}=-1.62‰$

计算清除过程中的同位素分馏(Radic et al., 2011),具体计算公式如下:

$$\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}\approx\frac{\delta^{56}Fe^{f}_{DFe}-\delta^{56}Fe^{f=1}_{DFe}}{\ln f} \quad (1)$$

式中,f 为相对于水团迁移阶段前的站位,后站点的溶解态 Fe 浓度所占的比例。结果显示 $\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}=-0.30‰\pm0.31‰$,与 Conway 和 John(2015)的研究类似,可见水体中溶解态 Fe 的清除过程所带来的同位素分馏影响较低。

3　铁同位素的示踪应用

3.1　溯源示踪应用

Fe 同位素可用于示踪海洋环境 Fe 的来源和所占比例。Conway 和 John (2014)首次利用 Fe 同位素追踪大西洋北部剖面海水中溶解态 Fe 的来源,考虑了 4 种端元的 δ^{56}Fe 值:大气沉降、地热流体、还原性和非还原性沉积物溶解来源,得出各个来源的具体贡献率分别为 71%~87%、2%~6%、1%~4% 和 10%~19%。该端元混合模型虽成功的区分了 Fe 的来源和分布特征,但必须在了解各个子区域可能来源的基础上进行,即将 4 端元模型分解为子区域的二端元混合模型,各来源通量的计算也在此基础上进行。因此,利用 Fe 同位素进行沉积物—海水界面通量计算时,尽管可为沉积物来源的痕量元素通量提供质量均衡依据,但其先验定量预测的前提使该方法的应用局限在有限区域内(Homoky et al., 2016)。

针对太平洋不同地区的 Fe 同位素研究也展现了该指标对多种海洋过程的示踪作用。近赤道东南部由于低氧带的存在,100~500 m 的范围内 Fe 富集轻同位素,核心区域低值为 −0.79‰±0.03‰,结合表层海水中等的溶解态 Fe 浓度数据(~1 nmol/kg),说明低氧带沿大陆架方向上的延伸较为有限;而低氧带上下氧跃层 Fe 同位素的迅速增大可能指示了来自氧化大陆架沉积物或者低氧带接触厌氧沉积物的重同位素 Fe。特别是来自远岸贫营养环流区的 Fe 同位素数据,说明低氧带沉积物孔隙水释放的 Fe 其实可以迁移至离岸>1800 km 的海域,远大于依靠溶解态 Fe 浓度所预计的 400 m (Fitzsimmons et al., 2016)。而西太平洋滨海地区由于缺乏低氧带,而且各端元 Fe 同位素特征值差异较小,导致 Fe 同位素指标无法区分来自河流和再悬浮沉积物来源

的 Fe,但大气沉降富集重同位素的特点可使其和其他来源明显区分(Labatut et al., 2014),显示来自流域被侵蚀颗粒(河流输入或大陆架颗粒再悬浮输入)的非还原性溶解 Fe 是该地区 Fe 的主导来源。同时,大西洋和太平洋不同剖面 Fe 同位素的数据还反应了海底热液来源 Fe 的迁移距离可>2000 km (Conway and John, 2014; Fitzsimmons et al., 2016)。南大洋中层和深层的 Fe 同位素溯源研究则颠覆了对开阔大洋溶解态 Fe 以有机质降解为主导来源的传统简单看法,说明了大陆架边缘和大洋区域的中层 Fe 均和有机质降解密切相关,而且深层以颗粒态 Fe 的非生物诱导的非还原释放(解吸和溶解)为主(Abadie et al., 2017),更验证了全球 Fe/C 循环和气候变化对大陆侵蚀作用、海洋颗粒运输、溶解态/颗粒态转化和深层上升流的敏感度远超前期认知。

上述混合端元溯源模型的应用均基于 Fe 同位素保持来源特征的保守性,但实际上,水体内部的迁移和转化过程等都影响了 Fe 同位素的组成特征(Chever et al., 2015),如 2.2.2 小节的化学模型所示,在水团扩散或上升流得物理迁移过程中,Fe^{2+}的部分氧化会使还原性溶解的原始来源值增大,因此依旧使用原始值的计算结果可能会低估了还原性沉积物溶解来源的通量。另外,不同来源的确定也影响了示踪结果,如被忽略的滨海区域地下水的输入,人为来源气溶胶较低同位素输入的忽视也可能会低估大气沉降的影响。

现代海洋环境中除了海水和颗粒物等环境基质可进行 Fe 同位素示踪,生态系统食物链内部也可使用 Fe 同位素辨析其食物来源。如,无脊椎动物 *Laternula elliptica* 的 δ^{56}Fe 差异体现了其在底栖边界摄取初始 Fe 氢氧矿物(-0.21‰)和自生 Fe 矿物(-1.91‰)的比例变化(Poigner et al., 2015);海鸟粪便的 δ^{56}Fe 可指示其主要摄食栖息地为滨海环境(-0.14‰ ± 0.15‰,源自岩性颗粒),大洋环境(-1.16‰±0.16‰,受强烈微生物循环影响),还是两种环境的混合(-0.37‰±0.14‰)(Wing et al., 2017)。

3.2 早期成岩过程

沉积物中结晶程度和反应性不同的 Fe 矿物还原对其自身、P 和多种金属元素的循环具有十分重要的作用,是早期成岩的主要途径之一(段丽琴等, 2009),可导致溶解态 Fe^{2+}生成、Fe^{2+}在颗粒表面的吸附和 Fe 矿物自生等反应。因此,对普遍应用于现代和古海洋沉积物研究的基于操作定义上的不同 Fe 矿物连续提取方法(由 Poulton 与 Canfield 于 2005 年提出(Poulton and Canfield, 2005))进行改进,消除"基质效应",在验证试验过程中无同位素分馏的前提下可对不同 Fe 矿物的同位素组成分别测试(图 3),可示踪不同矿物参与早期成岩的程度(Henkel et al., 2016)。对德国北海 HE337-1 站位 30 cm 深柱状样的分析显示:盐酸羟胺浸提的水铁矿/纤铁矿具有较低的同位素组成(-0.38‰ ± 0.11‰),来源于微生物还原溶解生成的 Fe^{2+}氧化产生的自生/二次矿物;而连二亚硫酸钠/柠檬酸钠浸提的针铁矿/赤铁矿和草酸盐浸提的磁铁矿具有与地壳均值类似的 Fe 同位素组成(≈ 0‰),指示了其碎屑来源,未参与早期成岩。醋酸钠提取的吸附态 Fe 和孔隙水的 Fe 同位素最具敏感性,且二者之间有很高的相关性,可清晰的指示微生物还原 Fe 矿物的深度和强度(Henkel et al., 2016)。

早期成岩过程中 Fe 同位素组成的研究不仅能示踪现代海洋 Fe 的生物地球化学循环,还有利于更好地辨析古海洋沉积物 Fe 同位素的指示作用。一般使用黑海(Black Sea)的垂向剖面来模拟缺氧性历史时期的海洋环境(Lyons and Severmann, 2006),认为来自缺氧环境的大陆架沉积物还原性溶解所产生的 Fe 富集轻同位素,通过迁移进入深部硫化环境和 H_2S 反应,几乎全部生成富集轻同位素的黄铁矿,导致沉积物总 Fe 同位素变轻,且总 Fe 和陆源性指示元素 Al 的比值(Fe/Al)上升。Fe 的这种氧化还原穿梭机制(redox shuttle)常和 Mo 等其他元素一起用于重建古海洋环境的氧化还原变化(Scholz et al., 2017)。但类似黑海的这种封闭环境始终无法完整模拟开阔大洋的复杂过程,因此,秘鲁上升流区域,发育有世界上最大的低氧带,可更好地诠释古海洋还原环境(Scholz et al., 2014a)。不过,与预期的相反,低氧带下边界的沉积物并未富集轻同位素,反而与 Fe 浓度具有正相关性,即 Fe 浓度越高,Fe 同位素组成越重,推论这种理论和实际的差距归因于 Fe^{2+}仅有部分氧化留存在了低氧带的下边界,其余则逃离低氧带向远岸迁移(Scholz et al., 2014a),使得沉积物的 Fe 同位素指标无法反应水体的真实环境。但后期的矿物成岩研究改良了对 Fe 同位素的解释,认为其实几乎全部迁移到低氧带下边界的 Fe^{2+}以自生矿物的形式被固存下来(Scholz et al., 2014b):成岩过程中活性 Fe 矿物、黄铁矿和绿泥石类自生硅酸盐矿物之间的相互转化可引起沉积物矿物的 Fe 同位素分馏,当黄铁矿化程度为 0 或 100%

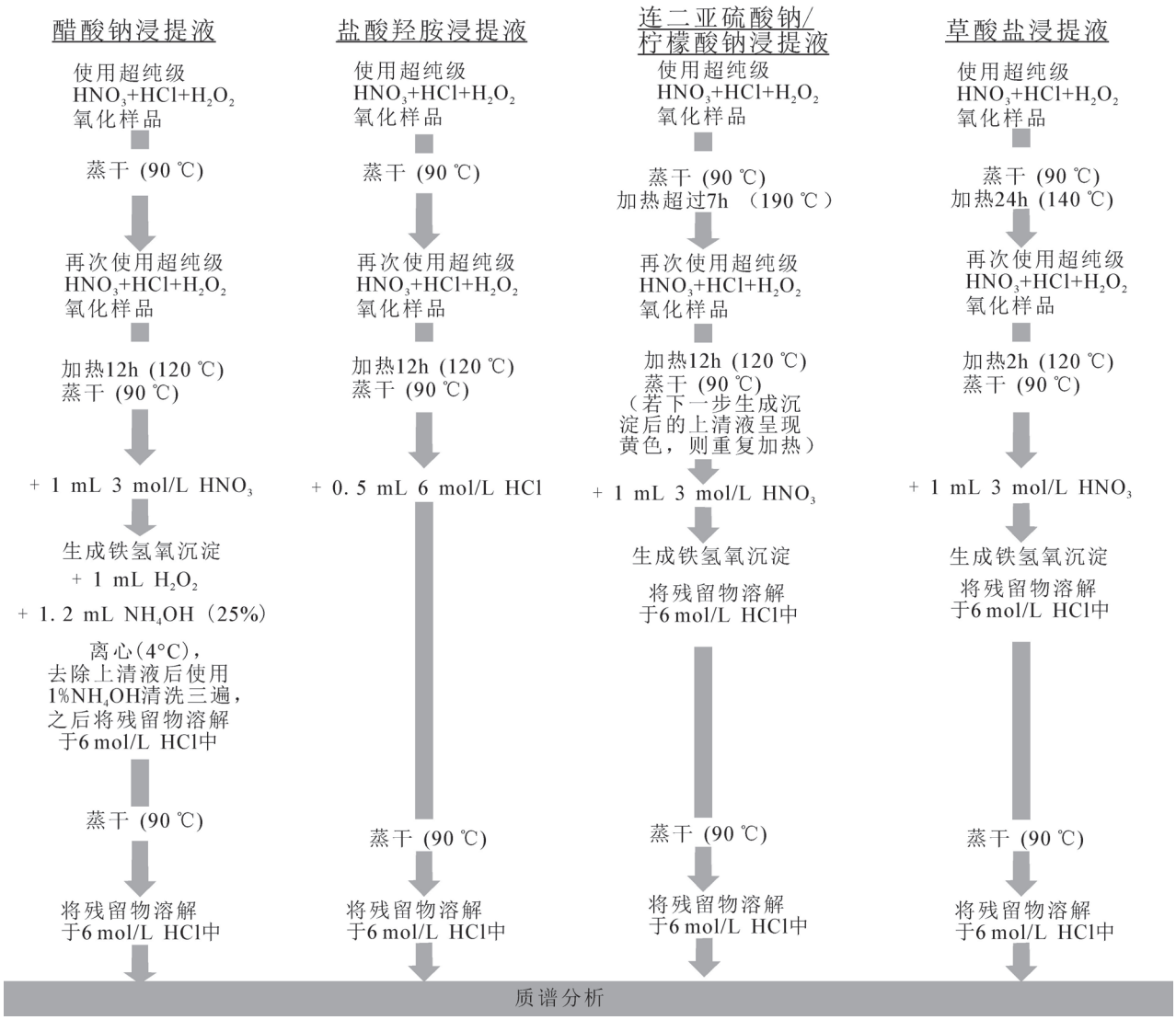


图 3 不同浸提液的"基质效应"消除流程(据 Henkel et al., 2016)

Fig. 3 Chemical processing of iron extracts for Fe isotope analysis (from Henkel et al., 2016)

时,可黄铁矿化矿物或自生黄铁矿才能真实反应古海水的氧化还原环境,但在高 Fe 低 S 条件下,应特别注意自生硅酸盐矿物的影响(Scholz et al., 2014b)。

4　结论

本文主要分析了现代海洋环境中不同 Fe 来源的同位素特征范围,以及内部生物地球化学循环和清除过程的同位素分馏机制,在此基础上,汇总海水溶解态和颗粒态 Fe 端元混合溯源模型的示踪应用,不同 Fe 矿物同位素值对早期成岩作用以及重建古海洋氧化还原环境的指示作用。总结了以下认识:

(1)多种 Fe 的输入来源中,大气沉降和河流输入的颗粒态 Fe 的同位素组成和地壳均值类似,但陆域风化作用使河流输入的溶解态 Fe 富集轻同位素;还原性和非还原性沉积物溶解所释放的 Fe 同位素特征值差异较大;来自海底热液的 Fe 同位素均较轻,表明海底热液是全球海洋中 DFe 和 PFe 轻同位素的重要来源;地下水中虽很大程度上富集^{54}Fe,但由于其补给通量相对很低,所以影响有限。

(2)全球海水剖面 Fe 同位素组成存在显著不均一性:表层受大气沉降、生物作用、河流影响较大,中层和深层则主要受控于深海沉积物和海底热液。其中,生物选择性的吸收轻同位素可使海洋表层溶解 Fe 同位素富集^{56}Fe,现代氧化条件下的清除作用也更倾向于去除轻同位素,但这两个过程的分馏程度十分有限;颗粒态/溶解态 Fe 之间的相互转化是影响海洋剖面 Fe 同位素变化的主要原因。

(3)Fe 同位素可示踪海洋环境 Fe 的来源和所占比例,以及多个海洋物理化学过程,但假定 Fe 同位素保持来源特征的保守性和来源的不确定性很大程度上提高了其示踪效果。而且,依据剖面 Fe 同位素的分布计算沉积物/海水界面通量的运算应用十分有限。生态系统内部生物链的 Fe 同位素也可反应食物来源和栖息地环境。

(4)不同 Fe 矿物的同位素组成可示踪早期成岩作用中发生还原 Fe 溶解的位置和程度,但仅反应在结晶度较差且活性较高的 Fe 矿物上,沉积物总体的 Fe 同位素组成可能并无变异。对成岩作用的示踪还可有助于辨析古海洋沉积黄铁矿或可黄铁矿化矿物的 Fe 同位素能否正确指示古氧化还原环境。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

段丽琴,宋金明,许思思. 2009. 海洋沉积物中的钒、钼、铊、镓及其环境指示意义. 地质论评,55: 420 ~ 427.

李津. 2008. 低温条件下过渡族元素同位素分馏及其在古海洋研究中的应用. 导师:朱祥坤. 北京:中国地质科学院博士学位论文: 1 ~ 134.

宋金明,李凤业,李学刚,李宁. 2002. 新的痕量同位素示踪剂在全球变化研究中的应用. 海洋科学进展,20:90 ~ 95.

宋金明,段丽琴.2017.渤黄东海微痕量元素的环境生物地球化学.北京:科学出版社.

宋金明,李学刚.2018a.海洋沉积物/颗粒物在生源要素循环中的作用及生态学功能.海洋学报,40(10); doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2018.10.001.

宋金明,曲宝晓,李学刚,袁华茂,李宁,段丽琴.2018b.黄东海的碳源汇: 大气交换、水体溶存与沉积物埋藏.中国科学: 地球科学,48; doi: 10.1360/N072017-00303.

孙剑,朱祥坤. 2015. 表生过程中铁的同位素地球化学. 地质论评,61:1370 ~ 1382.

王建强,李小虎,毕冬伟,伍锡昌,初凤友. 2017. 全球海水剖面 Fe 同位素组成的不均一性及其影响因素. 地球科学, (9):1519 ~ 1530.

朱祥坤,王跃,闫斌,李津,董爱国,李志红,孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. 矿物岩石地球化学通报,32: 651 ~ 688.

Abadie C, Lacan F, Radic A, Pradoux C, Poitrasson F. 2017. Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. Proceedings of the National Academy of Sciences, 114(5):858 ~ 863.

Anbar A D, Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 35(1):717 ~ 746.

Bergquist B A, Boyle E A. 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures. Earth and Planetary Science Letters, 248(1~2):54~68.

Bonnain C, Breitbart M, Buck K N. 2016. The ferrojan horse hypothesis: iron-virus interactions in the ocean. Frontiers in Marine Science, 3 (82).

Breitbarth E, Achterberg E P, Ardelan M V, Baker A R, Bucciarelli E, Chever F, Croot P L, Duggen S, Gledhill M, Hassellov M, Hassler C, Hoffmann L J, Hunter K A, Hutchins D A, Ingri J, Jickells T, Lohan M C, Nielsdottir M C, Sarthou G, Schoemann V, Trapp J M, Turner D R, Ye Y. 2010. Iron biogeochemistry across marine systems —— progress from the past decade . Biogeosciences, 7(3):1075~1097.

Chen Jiubin, Busigny V, Gaillardet J, Louvat P, Wang Yina. 2014. Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. Geochimica et Cosmochimica Acta, 128:128~143.

Chever F, Rouxel O J, Croot P L, Ponzevera E, Wuttig K, Auro M. 2015. Total dissolvable and dissolved iron isotopes in the water column of the Peru upwelling regime. Geochimica et Cosmochimica Acta, 162: 66 ~ 82.

Conway T M, John S G. 2014. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. Nature, 511(7508): 212 ~ 215.

Conway T M, John S G. 2015. The cycling of iron, zinc and cadmium in the North East Pacific Ocean —— Insights from stable isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 164:262 ~ 283.

Conway T M, Rosenberg A D, Adkins J F, John S G. 2013. A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, 793:44~52.

de Jong J, Schoemann V, Tison J L, Becquevort S, Masson F, Lannuzel D, Petit J, Chou L, Weis D, Mattielli N. 2007. Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). Analytica Chimica Acta, 589(1):105 ~ 119.

Duan Liqin, Song Jinming, Xu Sisi. 2009&. V, Mo, Tl, Ga and their environmental marker function in marine sediment. Geological Review, 55(3):420 ~ 427.

Ellwood M J, Hutchins D A, Lohan M C, Milne A, Nasemann P, Nodder S D, Sander S G, Strzepek R, Wilhelm S W, Boyd P W. 2015. Iron stable isotopes track pelagic iron cycling during a subtropical phytoplankton bloom . Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112(1):E15 ~ E20.

Fitzsimmons J N, Carrasco G G, Wu Jingfeng, Roshan S, Hatta M, Measures C I, Conway T M, John S G, Boyle E A. 2015. Partitioning of dissolved iron and iron isotopes into soluble and colloidal phases along the GA03 GEOTRACES North Atlantic Transect. Deep Sea Research Part II——Topical Studies in Oceanography, 116:130 ~ 151.

Fitzsimmons J N, Conway T M, Lee J M, Kayser R, Thyng K M, John S G, Boyle E A. 2016. Dissolved iron and iron isotopes in the southeastern Pacific Ocean. Global Biogeochemical Cycles, 30(10): 1372 ~ 1395.

Fitzsimmons J N, John S G, Marsay C M, Hoffman C L, Nicholas Sarah L, Toner B M, German C R, Sherrell R M. 2017. Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange. Nature Geoscience, 10:195.

Gartman A, Findlay A J, Luther G W. 2014. Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. Chemical Geology, 366:32 ~ 41.

Henkel S, Kasten S, Poulton S W, Staubwasser M. 2016. Determination of the stable iron isotopic composition of sequentially leached iron phases in marine sediments. Chemical Geology, 42:193 ~102.

Homoky W B, John S G, Conway T M, Mills R A. 2013. Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution. Nature Communications, 4:2143.

Homoky W B, Weber T, Berelson W M, Conway T M, Henderson G M, van Hulten M, Jeandel C, Severmann S, Tagliabue A. 2016. Quantifying trace element and isotope fluxes at the ocean—sediment boundary: a review. Philosophical Transactions of the Royal Society

A——Mathematical Physical and Engineering Sciences, 374 (2081).

Ilina S M, Poitrasson F, Lapitskiy S A, Alekhin Y V, Viers J, Pokrovsky O S. 2013. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 10: 196 ~ 111.

John S G, Mendez J, Moffett J, Adkins J. 2012. The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 93: 14 ~ 29.

Johnson C M, Beard B L. 2005. Biogeochemical cycling of iron isotopes . Science, 309(5737): 1025.

Klar J K, Homoky W B, Statham P J, Birchill A J, Harris E L, Woodward E M S, Silburn B, Cooper M J, James R H, Connelly D P, Chever F, Lichtschlag A, Graves C. 2017. Stability of dissolved and soluble Fe (II) in shelf sediment pore waters and release to an oxic water column. Biogeochemistry, 135(1~2): 49 ~ 67.

Kurisu M, Takahashi Y, Iizuka T, Uematsu M. 2016. Very low isotope ratio of iron in fine aerosols related to its contribution to the surface ocean. Journal of Geophysical Research——Atmospheres, 121(18): 11119 ~ 11136.

Labatut M, Lacan F, Pradoux C, Chmeleff J, Radic A, Murray J W, Poitrasson F, Johansen A M, Thil F. 2014. Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. Global Biogeochemical Cycles, 28(10): 1044 ~ 1065.

Lacan F, Radic A, Jeandel C, Poitrasson F, Sarthou G, Pradoux C, Freydier R. 2008. Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. Geophysical Research Letters, 35 (24): 307 ~ 324.

Li Jin. 2008&. Transition metal isotope fractionation at low temperatures, and its applications in paleoceanography. Tutor: Zhu Xiangkun. Beijing: Chinese academy of geological sciences Ph.D. Thesis: 1 ~ 134.

Lighty J S, Veranth J M, Sarofim A F. 2000. Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. Journal of the Air & Waste Management Association, 50(9): 1565 ~ 1618.

Lyons T W, Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(23): 5698 ~ 5722.

Mead C, Herckes P, Majestic B J, Anbar A D. 2013. Source apportionment of aerosol iron in the marine environment using iron isotope analysis. Geophysical Research Letters, 40(21): 5722 ~ 5727.

Nasemann P, Gault-Ringold M, Stirling C H, Koschinsky A, Sander S G. 2018. Processes affecting the isotopic composition of dissolved iron in hydrothermal plumes: a case study from the Vanuatu back-arc. Chemical Geology, 476: 70 ~ 84.

Poigner H, Wilhelms-Dick D, Abele D, Staubwasser M, Henkel S. 2015. Iron assimilation by the clam Laternula elliptica: Do stable isotopes (δ^{56}Fe) help to decipher the sources? Chemosphere, 134: 294 ~ 300.

Poitrasson F. 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. Chemical Geology, 235(1~2): 195 ~ 200.

Poulton S W, Canfield D E. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. Chemical Geology, 214(3~4): 209 ~ 221.

Radic A, Lacan F, Murray J W. 2011. Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle. Earth and Planetary Science Letters, 306(1): 1 ~ 10.

Raiswell R. 2006. Towards a global highly reactive iron cycle. Journal of Geochemical Exploration, 88(1): 436 ~ 439.

Revels B N, Ohnemus D C, Lam P J, Conway T M, John S G. 2015. The isotopic signature and distribution of particulate iron in the North Atlantic Ocean. Deep-Sea Research Part II—— Topical Studies in Oceanography, 116: 321 ~ 331.

Rouxel O, Sholkovitz E, Charette M, Edwards K J. 2008. Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(14): 3413 ~ 3430.

Rouxel O, Toner B M, Manganini S J, German C R. 2016. Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ´ N. Chemical Geology, 441: 212 ~ 234.

Roy M, Rouxel O, Martin J B, Cable J E. 2012. Iron isotope fractionation in a sulfide-bearing subterranean estuary and its potential influence on oceanic Fe isotope flux. Chemical Geology, 300(Supplement C): 133~142.

Schauble E A, Rossman G R, Taylor H P. 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(15): 2487 ~ 2497.

Scholz F, Severmann S, McManus J, Hensen C. 2014a. Beyond the Black Sea paradigm: the sedimentary fingerprint of an open-marine iron shuttle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 127: 368 ~ 380.

Scholz F, Severmann S, McManus J, Noffke A, Lomnitz U, Hensen C. 2014b. On the isotope composition of reactive iron in marine sediments: redox shuttle versus early diagenesis. Chemical Geology, 389: 48 ~ 59.

Scholz F, Siebert C, Dale A W, Frank M. 2017. Intense molybdenum accumulation in sediments underneath a nitrogenous water column and implications for the reconstruction of paleo-redox conditions based on molybdenum isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 213(Supplement C): 400 ~ 417.

Severmann S, Johnson C M, Beard B L, McManus J. 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(8): 2006 ~ 2022.

Severmann S, McManus J, Berelson W M, Hammond D E. 2010. The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(14): 3984 ~ 4004.

Song Jinming, Li Fengye, Li Xuegang, Li Ning. 2002&. Application of new trace isotope tracer to global change research. Advances in Marine Science, 20(3): 90 ~ 95.

Song Jinming, Duan Liqin. 2017#. Environmental Biogeochemistry of Micro/Trace Elements in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea. Beijing: Science Press.

Song Jinming, Li Xuegang. 2018a&. Ecological functions and biogenic element cycling roles of marine sediment/particles. Haiyang Xuebao, 40(10) ; doi: 10.3969/j.issn.0253-4193.2018.10.001.

Song Jinming, Qu Baoxiao, Li Xuegang, Yuan Huamao, Li Ning, Duan Liqin. 2018b&. Carbon sinks/sources in the Yellow and East China Seas- Air - sea interface exchange, dissolution in seawater, and burial in sediments. Science China: Earth Sciences, 48; doi: org/10.1007/s11430-017-9213-6.

Staubwasser M, Schoenberg R, von Blanckenburg F, Krueger S, Pohl C. 2013. Isotope fractionation between dissolved and suspended particulate Fe in the oxic and anoxic water column of the Baltic Sea. Biogeosciences, 10(1): 233 ~ 245.

Sun Ruoyu, Wang Baoli. 2018. Iron isotope fractionation during uptake of ferrous ion by phytoplankton. Chemical Geology, 481: 65~73.

Sun Jian, Zhu Xiangkun. 2015&. Fe isotope geochemistry of earth surface system. Geological Review, 61(6): 1370 ~ 1382.

Tagliabue A, Aumont O, Bopp L. 2014. The impact of different external sources of iron on the global carbon cycle. Geophysical Research Letters, 41(3): 920 ~ 926.

Tagliabue A, Bowie A R, Boyd P W, Buck K N, Johnson K S, Saito M A. 2017. The integral role of iron in ocean biogeochemistry. Nature, 543(7643): 51 ~ 59.

Teng Fangzhen, Dauphas N, Huang Shichun, Marty B. 2013. Iron isotopic systematics of oceanic basalts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 107: 12 ~ 26.

Waeles M, Baker A R, Jickells T, Hoogewerff J. 2007. Global dust teleconnections: aerosol iron solubility and stable isotope composition. Environmental Chemistry, 4(4): 233 ~ 237.

Wang Jianqiang, Li Xiaohu, Bi Dongwei, Wu Xichang, Chu Fengyou. 2017&. Fe isotope composition and hrterogeneity of the seawater profiles and its influence factors. Earth Science, 1519 ~ 1530.

Welch S A, Beard B L, Johnson C M, Braterman P S. 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(22): 4231 ~ 4250.

Wing S R, Gault~Ringold M, Stirling C H, Wing L C, Shatova O A, Frew R D. 2017. δ^{56}Fe in seabird guano reveals extensive recycling of iron in the Southern Ocean ecosystem. Limnology and Oceanography, 62(4): 1671 ~ 1681.

Zhu Xiangkun, Wang Yue, Yan Bin, Li Jin, Dong Aiguo, Li Zhihong, Sun Jian. 2013&. Development of non-traditional stable isotope geochemistry. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 32(6): 651 ~ 688.

The Tracing Study of Iron Isotopes in Modern Marine Environment

LIU Jin[1,2], SONG Jinming[1,2,3,4], YUAN Huamao[1,2,3,4], LI Xuegang[1,2,3,4], LI Ning[1,2,3,4], DUAN Liqin[1,2,3,4], QU Baoxiao[1,2,4], WANG Qidong[1,2,4], XING Jianwei[1,2,4]

1) *Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong*, 266071;

2) *Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, Shandong*, 266237;

3) *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100049;

4) *Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong*, 266071

Abstract: With the development of iron isotope measuring techniques in marine environmental media, especially the isotopic composition of different forms of iron in seawater and sediments, iron isotopes have demonstrated a new tracer role for various biogeochemical processes. Based on the framework of the proprietary fractionation mechanism between different iron valences and forms of occurrence, this paper summarizes the range of iron isotopes in different sources, comprising atmospheric deposition, land-source runoff, sediments, groundwater, and submarine hydrothermal fluids in the modern marine environment. The biogeochemical processes of the internal iron cycle in the ocean are discussed, including iron isotope fractionation mechanism for biological uptake, transformation of particulate/dissolved iron, and scavenging. The dominant controlling factors for the iron isotope composition of seawater profiles at different horizons are discriminated. In addition, the application of the traceable end-member mixing model to identify iron sources in the Atlantic Ocean, the Pacific Ocean, and the Southern Ocean has verified the close relationship between global climate change and the sea/land multiple physical and chemical processes; special iron isotope data of distinct iron mineral with different crystallinity and reaction activity could be used to trace the depth and extent of iron reduction in early diagenesis, which can also help to distinguish iron isotope data from ancient marine sediments and improve the reconstruction accuracy of paleo-redox environments.

Keywords: iron isotopes; end-member mixing model; early diagenesis; modern ocean

Acknowledgements: This paper was supported by the National Natural Science Foundation of China—Shandong Joint Fund (No. U1406404) and the National Key Project for Basic Research of China (No. 2015CB452901 and No. 2016YFE0101500).

First author: LIU Jin, female, born in 1988, Post-doctor, majoring in marine biogeochemical researches, Email: feixiangliujin@ hotmail.com

Corresponding author: SONG Jinming, male, born in 1964, Research Fellow, majoring in marine biogeochemical researches, Email: jmsong@ qdio.ac.cn

Manuscript received on: 2018-04-17; Accepted on: 2018-08-03; Edited by: ZHANG Yuxu

Doi: 10.16509/j.georeview.2018.05.014