

文章编号 1001-8166(2006)11-1171-09

## 海洋环境 Fe 同位素地球化学研究进展

杨耀民<sup>1</sup>, 石学法<sup>1</sup>, 刘季花<sup>1</sup>, 王立群<sup>2</sup>

(1. 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061;  
2. 西北有色地质勘查局 712 总队 陕西 咸阳 712000)

**摘要** Fe 是海洋“生物泵”中限制浮游生物生长和控制海洋初级生产力的主要因素之一,也可间接影响大气中 CO<sub>2</sub> 含量,反馈于全球的气候变化。近年来基于多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)分析方法的改进及测试精度的提高,应用 Fe 同位素组成、变化及其分馏机制,为研究海水中 Fe 的主要来源以及示踪海洋环境中 Fe 的循环过程等,提供了一个有效地球化学指标,也对示踪地球不同演化阶段的海洋沉积环境变化具有指示意义。较为详细地介绍了海洋环境中不同储库的 Fe 同位素组成,洋中脊热液流体—玄武岩、海水—大洋玄武岩等水—岩反应影响 Fe 同位素分馏效应的主要因素及地球不同演化阶段古海洋沉积环境中的 Fe 同位素变化。认为海洋环境下 Fe 同位素可以产生较为明显的分馏作用,轻铁同位素具有更易活动、易迁移的特征,并进一步提出不同相态、不同矿物间 Fe 同位素分馏系数的确定等相关问题仍是今后 Fe 同位素研究的主要方向。

**关键词** Fe 同位素 分馏系数 海洋环境 研究进展

中图分类号 P736.4+4 文献标识码 A

### 1 引言

地壳中含量位于第四位的 Fe 元素(FeO<sub>T</sub>: 6.71%)<sup>[1]</sup>,在自然界存在 4 个稳定同位素<sup>54</sup>Fe (5.84%)、<sup>56</sup>Fe (91.76%)、<sup>57</sup>Fe (2.12%)、<sup>58</sup>Fe (0.28%)。一般采用  $^{56}\text{Fe} = \{ [(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}) / (^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{standard}}) - 1] \times 10^3 \}$ 、 $^{57}\text{Fe} = \{ [(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}) / (^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{standard}}) - 1] \times 10^3 \}$ 来表示铁同位素的组成变化<sup>[2]</sup>。与其它轻稳定同位素(如 H、O、C、S 等)相比,Fe 元素因具有较大的质量数,同位素比值在自然界中变化小,常规测试手段难以精确测定其微小变化,从而限制了 Fe 同位素体系在地球科学中的应用。近 5 年以来基于多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)分析方法的改进及测试精度的提高(如 MC-ICP-MS 方法测定,<sup>56</sup>Fe、<sup>57</sup>Fe

的分析精度<sup>(2)</sup>可达 0.1‰~0.15‰)<sup>[3-5]</sup>,为应用 Fe 同位素研究地球物质演化、示踪地球化学变化过程提供了基础。

自 Beard 等<sup>[6]</sup>1999 年首次报道 Fe 同位素的研究成果以来,Fe 同位素分馏机制的研究和利用 Fe 同位素体系示踪地学中的环境变化过程,引起了国际地球科学家的极大关注<sup>[6-10]</sup>。据不完全统计,有关 Fe 同位素研究成果的报道每年呈明显的增加趋势。美国地理联合会(AGU)、欧洲地理联合会(EGU)及戈尔德施密特(Goldschmidt)等国际性组织和会议均设有 Fe 等非传统型同位素研究的专题分会,现在 Fe 同位素已开始应用于天体演化、海洋学、生物学、早期生命过程等研究领域,并取得了一定成效,成为国际地球科学及生命科学领域的一个新兴研究方向,我国部分学者也对 Fe 同位素开展了

收稿日期 2006-06-20,修回日期 2006-09-21.

\* 基金项目 中国大洋协会“十五”开发项目“深海铁锰成矿系统及矿集区研究”(编号:PY105-01-04-02);国家海洋局青年基金项目“海山富钴结壳激光显微探针<sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar 法年代学探讨”(编号:2006303)资助。

作者简介 杨耀民(1969-),男,陕西蒲城人,副研究员,博士后,主要从事深海成矿作用及同位素地球化学研究。

E-mail: yangyaomin@fio.org.cn

初步的研究,并取得了一定认识<sup>[11,12]</sup>。现有研究显示,火成岩的 Fe 同位素组成基本不变,<sup>56</sup>Fe 为 0‰,方便自然界其他物质与之比较。碎屑沉积岩的<sup>56</sup>Fe 一般变化在 -0.3‰ ~ +0.3‰<sup>[2]</sup> 范围,而富有机质黑色页岩的<sup>56</sup>Fe 具较大的变化范围(-2.3‰ ~ +0.7‰)<sup>[13]</sup>。水溶液常温(22 °C)平衡条件下,Fe(II)较 Fe(III)的<sup>56</sup>Fe 可以高 3‰。而风化过程中活性 Fe(II)和 Fe(III)的络合物相比其源区富轻 Fe 同位素。环境的氧化—还原状态、pH 值、活度和 Fe 与络合配位体的亲和力等因素均可产生 Fe 同位素的分馏作用<sup>[14]</sup>。

海洋体系中,铁是表层海水中浮游生物利用氮、合成叶绿素和维持细胞代谢的必需元素,在海洋“生物泵”中及高营养、低叶绿素海区(HNLC)是限制浮游生物生长和控制海洋初级生产力的主要因素之一,进而可导致大气圈 CO<sub>2</sub> 含量变化,间接影响全球 C 循环,也可制约全球的气候变化<sup>[15]</sup>。尽管人们在 20 世纪 80 年代已认识到 Fe 在海洋体系中的重要性,但因为海水中 Fe 的含量极低(<0.1 μmol/L),同时 Fe 在海洋体系中表现出的极其复杂的无机、有机地球化学行为(海水中极低的溶解度、氧化—还原条件下极其敏感,生物作用过程的吸附和消化等)和极易混染等特性<sup>[16]</sup> 给研究海洋体系中 Fe 的变化及循环带来较大的困难。应用 Fe 同位素示踪海洋中 Fe 的来源及地球化学变化过程,揭示在海洋环境中的 Fe 循环过程是近年才发展起来的一个重要研究方向。但截止目前,人们还不完全清楚海洋体系中不同储库的 Fe 同位素组成和有机、无机过程中制约 Fe 同位素分馏效应的主要因素。本文主要是在近 6 年来有关海洋环境中 Fe 同位素的研究成果的基础上,归纳和总结了海水中不同储库间 Fe 同位素组成的大体变化范围,简述 Fe 同位素在古代海洋沉积环境和海洋体系中 Fe 循环等研究中的示踪作用。为方便比较,对部分数据进行了<sup>56</sup>Fe 与<sup>57</sup>Fe 的相互换算,文中的 Fe 同位素组成统一采用<sup>56</sup>Fe 来表示,采用 IBMM-14 为标准样品。

## 2 海洋体系不同储库中的 Fe 同位素组成

已有的研究表明,现代海水中 Fe 的主要来源<sup>[15,17,18]</sup> 有: 河流输入; 大气沉降; 海底反应过程(如海底热液流体的喷出、洋壳与海水的低温水—岩反应、海底沉积物的再悬浮作用及沉积成岩作用中空隙水与海水的交换过程等)。河流输入为海水中 Fe 的主要来源之一,但主要沉积在近海或大

陆架上<sup>[17]</sup>,海底喷出的热液流体因与海水混合,温度迅速降低,导致大部分的 Fe 主要沉积在喷口附近<sup>[17]</sup>,故大气搬运的风成黄土等颗粒物质和海底洋壳的低温蚀变作用可能是制约海水中 Fe 含量变化较为重要的因素。

### 2.1 近海输入物中 Fe 的同位素组成

#### 2.1.1 河水的 Fe 同位素组成

河流输入海洋颗粒态和溶解态 Fe 通量分别大约在(625 ~ 962) × 10<sup>12</sup> g/a、1.5 × 10<sup>12</sup> g/a<sup>[17]</sup>,占海水中 Fe 来源的 50% 以上,但目前河水中 Fe 同位素组成变化研究相对较少。Berquist 等<sup>[20]</sup> 报道亚马孙(Amazon)河水<sup>56</sup>Fe 值最低可达 -2.0‰,河水中悬浮物 Fe 同位素变化小(<sup>56</sup>Fe: -0.3‰ ~ 0.3‰),并接近火成岩的比值。Fantle<sup>[21]</sup> 等对美国西部及加拿大几条河流中河水 Fe 同位素测定,<sup>56</sup>Fe 变化在 -0.87‰ ~ 0.04‰ 范围内,其中 3 个低铁含量、低 Al/Ca、Na/Fe、Mg/Fe 的河水样品(指示河水中的 Fe 主要为溶解态形式存在)测定,<sup>56</sup>Fe 组成分别为 -0.4‰、-0.6‰ 及 -0.8‰,证实河水溶解态 Fe 同位素为负值,而河水中非溶解态 Fe 在风化、迁移过程中没有发生同位素分馏效应。实验数据也显示<sup>[20]</sup> 在平衡条件下,易活动的 Fe<sup>2+</sup> 相比不活动的 Fe<sup>3+</sup> 优先富集轻铁同位素,吸附相的 Fe 相比非吸附相富集重 Fe 同位素。

河流在河口区域与海水混合,研究发现 Fe 也可产生一定同位素分馏作用。如河口沉积物中 Fe 的氧化物,其<sup>56</sup>Fe 相对溶解态的 Fe(II)明显富集重的 Fe 同位素,并具有较大的变化范围(3.5‰)<sup>[23]</sup>,推测大量 Fe<sup>3+</sup> 在河口发生沉积,导致输入海水中溶解态 Fe 明显富集 Fe 的轻同位素,从而产生海水的<sup>56</sup>Fe 相比火成岩为负值。

#### 2.1.2 大陆架沉积物及孔隙水的 Fe 同位素组成

边缘海及大陆架沉积物释放出溶解态的 Fe 为海水中 Fe 的主要来源之一<sup>[24]</sup>。也是影响海水 Fe 同位素的重要因素之一。Severmann<sup>[25]</sup> 等最近首次报道了加利福尼亚大陆边缘 Monterey Canyon (MC) 地区和圣巴巴拉(Santa Barbara)盆地(SBB)的固相沉积物和沉积物孔隙水中的 Fe 同位素组成变化,结果显示沉积物中铁(Fe<sub>ox</sub>)的<sup>56</sup>Fe 值变化范围小,其组成接近火成岩的 Fe 同位素值,也与现代海洋沉积物和河流颗粒物的<sup>56</sup>Fe 值基本一致(分别为 +0.04 ± 0.07‰, -0.01 ± 0.06‰),但孔隙水的 Fe<sup>2+</sup> 形式的<sup>56</sup>Fe 具有明显大的变化范围(<sup>56</sup>Fe: -3.0‰ ~ +0.4‰)。在蒙特雷—坎宁

(Monterey Canyon) 站位, 孔隙水  $Fe^{2+}$  相态的  $^{56}Fe$  全为负值 ( $< -0.6\text{‰}$ ), 最低的  $^{56}Fe$  值对应孔隙水  $Fe^{2+}$  最低值。在圣巴巴拉盆地, 间隙水的  $Fe^{2+}$  相态的  $^{56}Fe$  值变化从近表层的  $<0\text{‰}$  到随深度增加,  $^{56}Fe$  值  $>0\text{‰}$ 。用 HCl 淋滤沉积物分离出自生矿物 FeS, 测得其 Fe 同位素变化范围较小, 两个站位的  $^{56}Fe$  平均值为  $-0.8 \pm 0.2\text{‰}$  (图 1)。同时应用下列公式:

$$^{56}Fe_{HR} = ^{56}Fe_{Fe( )_{aq}} \times X_{Fe( )_{aq}} + ^{56}Fe_{HCl} \times X_{HCl} + ^{56}Fe_{FePy} \times X_{FePy} \quad (\text{其中 } X \text{ 为各单元的摩尔分数})$$

计算 2 个站位孔隙水和沉积物中高活性  $Fe_{HR}$  的同位素组成, 两者基本一致, 平均为  $-0.4\text{‰}$ 。高活性 Fe 中  $Fe( )_{aq}$  的  $^{56}Fe$  值随  $Fe( )$  含量增加而降低。基于以上结果, Severmann<sup>[25]</sup> 提出成岩作用可能是导致 Fe 同位素分馏的主要因素, 硫化物形成导致孔隙水的  $^{56}Fe$  值增高。形成  $Fe( )$  氧化

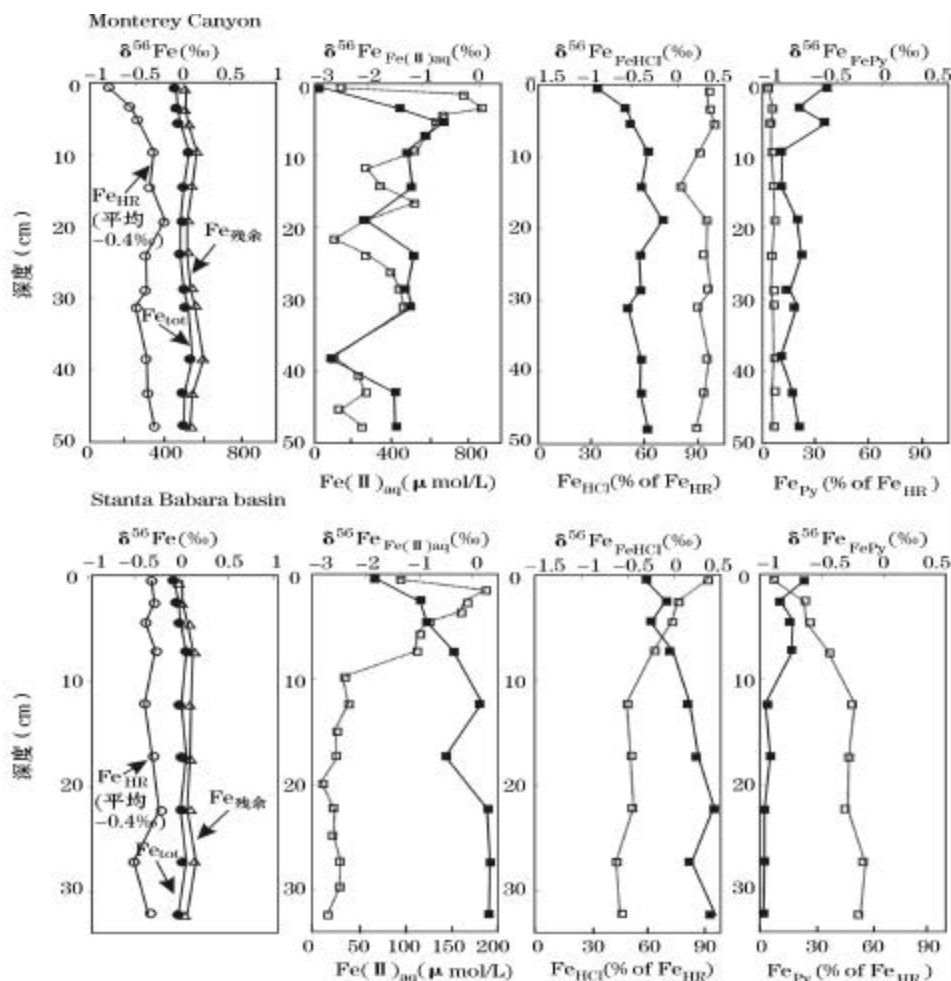


图 1 蒙特雷—坎宁和圣巴巴拉盆地沉积物中不同相态沉积物及孔隙水中 Fe 的同位素组成<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Fe isotope compositions of sediments and pore water in Monterey-Canyon and Santa Barbara basin<sup>[25]</sup>

(HCl 可淋滤的 Fe 主要包括  $Fe( )$  相, FeS 及可能非 SFe( ) 相的 Fe, 不包含黄铁矿; 高活性  $Fe_{HR}$  同位素组成根据文中公式计算, 沉积物中残余  $Fe_{residual}$  同位素组成根据物质平衡计算, 虚线空心方框指示不同相态 Fe 的含量)  
 (The HCl-extractable Fe fraction includes  $Fe( )$  phases as well as FeS and possibly non-SFe( ) solid phases, but not pyrite. The isotope composition of  $Fe_{HR}$  is calculated as the sum of the highly reactive Fe fractions and the isotope composition  $Fe_{residual}$  is calculated by mass balance. Open squares with dashed lines show the concentrations for various Fe phases)

物及 Fe 的异化还原过程可导致孔隙水的  $^{56}\text{Fe}$  值降低,进一步推测出边缘海及大陆架的孔隙水可迁移出明显为  $^{-56}\text{Fe}$  值的 Fe 进入海水。成岩作用形成的黄铁矿,其  $^{56}\text{Fe}$  值(平均含量:  $-0.78 \pm 0.90\%$ ) 低于火成岩值,指示相比太古代沉积环境,现代海洋无氧环境下的成岩作用也可形成负  $^{56}\text{Fe}$  值的黄铁矿。

## 2.2 深海沉积物的 Fe 同位素组成

### 2.2.1 大洋粘土和碳酸盐软泥的 Fe 同位素组成

Frankel<sup>[21]</sup>对年龄变化在 0.14 ~ 38.5 Ma 的大洋粘土的 Fe 同位素组成测定,其  $^{56}\text{Fe}$  范围在  $-0.13\%$  ~  $-0.01\%$  范围内,基本投影在中国的西峰黄土( $^{56}\text{Fe}$ :  $-0.13\%$  ~  $+0.24\%$ )、西峰古土壤( $^{56}\text{Fe}$ :  $0.00\%$  ~  $-0.10\%$ )、莫哈韦沙漠尘土( $^{56}\text{Fe}$ :  $0.04\%$ )<sup>[2, 7, 26]</sup> 等变化范围内,也与火成岩的  $^{56}\text{Fe}$  值变化范围相同,指示细粒碎屑颗粒物在风化、迁移及沉积过程中 Fe 同位素没有发生分馏作用。对西太平洋的碳酸盐软泥研究发现,Fe 主要以氧化物形式沉积碳酸盐表层,其  $^{56}\text{Fe}$  变化在  $-0.08\%$  ~  $-0.16\%$  之间<sup>[19]</sup>,也基本没有发生同位素分馏作用。

### 2.2.2 大洋 Fe-Mn 结壳的 Fe 同位素组成

作为海洋典型自生矿物——Fe-Mn 氧化物结核(结壳)其主要组成元素从海水中缓慢沉积,富集在海山上<sup>[27]</sup>,为研究海洋古环境变化提供了一个有效的信息载体。研究显示,结壳 Fe 沉积过程中基本没有发生同位素分馏,Fe 同位素组可以指示当时海水中的 Fe 同位素组成<sup>[7, 28, 29]</sup>。现测定结壳中的  $^{56}\text{Fe}$  显示出较大的变化范围并且全为负值( $-0.8\%$  ~  $-0.1\%$ )。对引起结壳中 Fe 同位素如此大的变化,不同学者给出了不同的解释,目前还没有一致的结论。现在主要观点有:

(1) Zhu 等<sup>[7]</sup>率先研究了北大西洋结壳的 Fe 同位素变化,显示自 6 Ma 以来,结壳中 Fe 同位素与 Pb 同位素变化密切相关,提出海水中 Fe 同位素的变化主要反映了大西洋周围地区输入源随时间的变化规律。

(2) 但进一步研究显示,以碎屑沉积岩、河流悬浮颗粒及黄土尘埃等形式输入海水中的大陆风化物质 Fe 同位素组成基本均一,从而 Beard<sup>[28]</sup> 等提出了海水中的 Fe 同位素变化可能主要受二端元(大气黄土尘埃输入端元及海底热液输入端元)混合控制的模式。

(3) Levassieur 等<sup>[30]</sup>对全球各大洋结壳表层 Fe

同位素测定,显示不同海洋盆地海水中的 Fe 同位素组成变化范围没有明显的差异,来源于大洋底热液流体中的 Fe 主要沉积在热液喷口附近,而只有极少量进入海水循环,热液对结壳中 Fe 仅有少量贡献。

(4) Yang 等<sup>[29]</sup>对中、西太平洋两块典型结壳样品中 Fe 同位素组成变化研究,显示太平洋海水 Fe 同位素组成自 78 Ma 以来具有明显的变化,海山岩石及洋壳的低温蚀变可能是导致大量富轻铁同位素流体进入海水,通过吸附沉积在结壳中,为结壳中 Fe 的主要来源之一。

## 2.3 海洋体系水—岩反应过程中的 Fe 同位素变化

### 2.3.1 洋中脊热液流体及硫化物的 Fe 同位素组成

大洋中脊热液活动是控制海水与大洋岩石圈物质、能量交换的主要因素之一,研究显示,全球大洋中脊热液相对火成岩和低有机物的碎屑沉积岩具有低的  $^{56}\text{Fe}$  值<sup>[26]</sup>,如大西洋中脊热液中的  $^{56}\text{Fe}$  变化范围在  $-0.69\%$  ~  $-0.21\%$ ,平均为  $-0.39 \pm 0.13\%$ <sup>[31]</sup>。Beard<sup>[2]</sup>认为如此低的 Fe 同位素组成可能为下列 3 种因素所导致: 热液流体淋滤下伏玄武岩过程; 热液中硫化物沉积过程; 热液喷发过程中的气—液相分离作用。

了解海底热液体系的 Fe 同位素变化的关键是确定热液体系中硫化物矿物间及矿物与热液流体间的 Fe 同位素分馏系数。因黄铜矿、黄铁矿为热液沉积过程中 2 种最主要的含 Fe 矿物,黄铁矿—黄铜矿矿物对的 Fe 同位素分馏系数的确定尤为重要。同时热液流体的温度等物理条件的变化也可能引起 Fe 同位素分馏作用。根据理论计算出不同温度条件下黄铁矿与 Fe( )<sub>py</sub> 的同位素分配系数显示,黄铁矿沉积过程中优先淋滤重 Fe 同位素,同时,因为同位素的平衡分馏为化合物共价键的函数<sup>[32]</sup>,所以从理论上推测黄铁矿、黄铜矿之间不会产生较大的同位素分馏效应。但对 Lucky Strike 热液体系中的 Fe 同位素研究显示,黄铁矿相比黄铜矿更为富集轻 Fe 同位素<sup>[33]</sup>,说明并不能用简单的热液流体—矿物的平衡分馏来解释热液体系的 Fe 同位素变化。

对东太平洋海隆(EPR)热液中的气相和卤水相的 Fe 同位素研究显示,热液中的气、液相分离基本不会导致 Fe 同位素的分馏作用<sup>[34]</sup>,Rouze<sup>[33]</sup>对 Lucky Strike 热液区热液演化过程中的 Fe 同位素组成研究,指示在高温条件下( $>300$ ) 沉积的黄铜矿,其同位素组成接近热液流体的同位素组成, $^{56}\text{Fe}$  变化在  $-0.2\%$  ~  $-0.5\%$ ,指示高温热液流体的 Fe 同位素并没有产生大的分馏作用,而中温热液

流体 ( $>100$ ) 沉积出的黄铁矿, 其  $^{56}\text{Fe}$  明显降低 ( $-1\text{‰} \sim -2\text{‰}$ )。同时进一步研究发现, 黄铜矿、黄铁矿的  $^{56}\text{Fe}$  与 Se 含量呈明显的正相关关系(图 2), Se 富集的样品其  $^{56}\text{Fe}$  值接近玄武岩的值, 而 Se 亏损的样品明显富集 Fe 的轻同位素, 说明热液流体因为温度降低、硫化物沉积而发生了明显的 Fe 同位素分馏效应 ( $^{56}\text{Fe}$  比值降低)。但值得注意的

是, 对 Grasberg Cu-Au 矿床中的黄铜矿、黄铁矿的 Fe 同位素变化与洋中脊热液呈相反, 其  $^{56}\text{Fe}$  组成变化在  $-2.0\text{‰} \sim -1.1\text{‰}$  之间<sup>[35]</sup>, 指示黄铁矿优先淋滤重的 Fe 同位素。上述现象说明热液活动中硫化物对(黄铜矿—黄铁矿)和沉积温度变化过程中的 Fe 同位素平衡分馏效应、动力分馏效应还需要进一步研究。

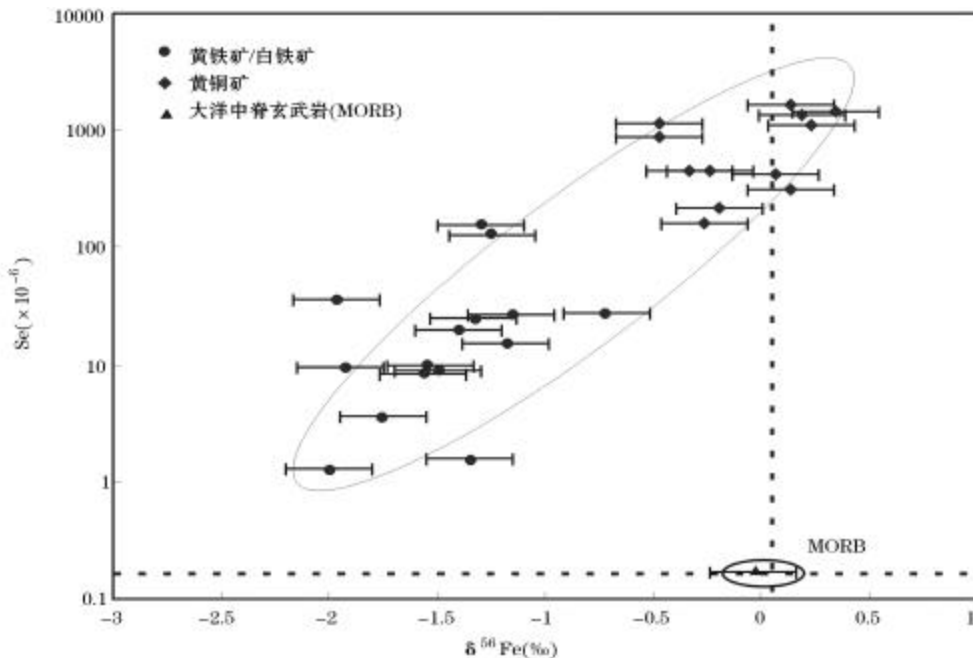


图 2 大西洋 Lucky Strike 热液区黄铁矿(白铁矿)、黄铜矿中的  $^{56}\text{Fe}$ -Se 图解<sup>[33]</sup>

Fig. 2  $^{56}\text{Fe}$  values and Se content of chalcopyrite (filled square), pyrite/marcasite (filled circle) and basaltic value whereas pyrite with enriched in Se have  $^{56}\text{Fe}$  values fractionated relative to basaltic value in Lucky Strike hydrothermal area, Atlantic. Dashed horizontal and vertical lines correspond to midocean ridge basalt composition<sup>[33]</sup>

### 2.3.2 洋壳低温蚀变过程中的 Fe 同位素组成

海底上部洋壳(400 m)具有高渗透率,玄武岩与海水反应产生形成自生矿物如 Fe 的氢氧化物、蒙脱石、绿磷石等<sup>[36]</sup>。利用大洋钻探(ODP)801 站位的岩心的 Fe 同位素研究,强烈蚀变的玄武岩(亏损 Fe 可达 80%)相对未蚀变的玄武岩明显的富集重 Fe 同位素( $^{56}\text{Fe}$  可达  $1.3\text{‰}$ )<sup>[37]</sup>, 指示水—岩反应过程优先淋滤 Fe 的轻同位素,溶解态的  $\text{Fe}^{2+}$  与残余 Fe 矿物的同位素分馏在  $0.5\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$  范围内。蚀变矿物如蒙脱石、绿磷石等优先富集重 Fe 同位素而导致流体中富集轻 Fe 同位素(最低  $^{56}\text{Fe}$  可达  $-1.98\text{‰}$ )。

综上所述,海洋体系不同储库的 Fe 同位素组成

及变化范围见表 1。

## 3 Fe 同位素对海洋体系演化、环境变化的指示

在 2.3 Ga 时期大气圈中氧的开始增加是地球演化过程中一个极其重要的事件,该事件对地球生物圈和气候等产生了极大的扰动和改变,主要证据有<sup>[38-41]</sup>:

- (1) 间冰期沉积的层状碳酸盐岩的 C 同位素的正、负漂移。
- (2) 地球早期的全球冰川事件。
- (3) 全球大面积出现红层、氧化的古土壤、锰的

表 1 海洋不同体系中不同沉积物中 Fe 同位素组成

Table 1 Fe isotope composition of various sediments in marine system

区域	海洋体系不同物质类型		$^{56}\text{Fe}$ (‰)	
近海	河流	河水	(-0.87 ~ -0.04) <sup>[21]</sup> (-0.58 ~ -0.32) <sup>[2]</sup>	
		河水中悬浮物	(-0.17 ~ -0.48) <sup>[21]</sup> (-1.02 ~ -0.2) <sup>[2]</sup> (-0.01 ± 0.06) <sup>[20]</sup>	
	大陆架	孔隙水	(-2.96 ~ -0.33) <sup>[25]</sup>	
		黄铁矿	(-1.02 ~ -0.49) <sup>[25]</sup>	
		沉积物全样	(-0.09 ~ -0.08) <sup>[25]</sup>	
深海	碎屑矿物	碎屑矿物	(-0.3 ~ -0.01) <sup>[2]</sup>	
		碳酸岩	(-0.08 ~ -0.16) <sup>[21]</sup>	
	自生沉积矿物	Fe-Mn 结壳	大西洋 0 ~ 6 Ma	(-0.75 ~ -0.25) <sup>[7]</sup>
			太平洋 0 ~ 10 Ma	(-0.21 ~ -0.94) <sup>[28]</sup>
			太平洋 0 ~ 65 Ma	(-0.7 ~ -0.07) <sup>[29]</sup>
			全球结壳表层 0 Ma	(-0.07 ~ -0.88) <sup>[30]</sup>
	海底热液及低温水-岩反应	热液流体	(-0.8 ~ -0.1) <sup>[31]</sup>	
		黄铁矿	(-1.0 ~ -2.4) <sup>[33]</sup>	
		黄铜矿	(-1.0 ~ -0.5) <sup>[33]</sup>	
		洋壳低温蚀变形成的次生矿物	(-1.96 ~ -1.5) <sup>[37]</sup>	

氧化物和化学沉积过程出现的 Ce 异常及 S 同位素变化记录。

因为 Fe 元素对氧化—还原环境的变化极其敏感,所以 2.3 Ga 时期大气圈  $\text{O}_2$  的变化对当时海洋体系中 Fe 的循环产生巨大影响。

Johnson 等<sup>[42]</sup>率先对晚太古代到早元古代南非 Transvaal 地台条带状铁建造 (BIF) 中的 Fe 同位素进行了研究,  $^{56}\text{Fe}$  主要变化在 -2.5‰ ~ -1.0‰ 范围, 单矿物中  $^{56}\text{Fe}$  值具有磁铁矿 > 菱铁矿 > 铁白云石 (富铁白云石) 特征, 其  $^{56}\text{Fe}$  主要受矿物间的 Fe 同位素分馏、沉积时的流体性质及细菌代谢过程等因素共同控制。Rouxel 等<sup>[43]</sup>进一步对前寒武世到晚白垩世富有机质的海洋沉积岩 (黑色页岩) 的黄铁矿的 Fe 同位素进行了研究, 同时结合 S 同位素的变化, 把太古代到现代显生宙古代海洋的沉积环境划分出 3 个明显不同的阶段 (图 3):

(1) >2.8 Ga ~ 2.3 Ga 黄铁矿的  $^{56}\text{Fe}$  大多为负值并且变化范围较大 ( $^{56}\text{Fe}$ ), 主要反映热液来源的 Fe( ) 和富集重 Fe 同位素的 Fe 的氧化物的沉积。

(2) 2.3 ~ 1.6 Ga, 黄铁矿的  $^{56}\text{Fe}$  变化在 -0.3‰ ~ -1.2‰ 之间, 反映海洋呈层状分布的氧化—还原环境中硫化物的沉积作用。

(3) 1.6 Ga 至显生宙, 黄铁矿的  $^{56}\text{Fe}$  变化在 0‰ ~ -1.0‰ 之间, 反映贫 Fe 的氧化环境的海洋, 这一划分结果与以前研究结果基本吻合。

#### 4 结语与展望

上述研究较为详细的介绍了海洋体系不同 Fe 储库的同位素组成及其可能产生 Fe 同位素分馏作用的主要因素和机制, 同时也介绍了应用 Fe 同位素在研究古代海洋沉积环境、现代海洋体系中的 Fe 元素的地球化学循环中的主要指示作用等, 大致可以概括为:

(1) 通过大气搬运进入海洋的尘埃、风成黄土等物质中 Fe 的同位素组成变化范围窄 ( $^{56}\text{Fe}$ : -0.13‰ ~ +0.24‰), 接近硅酸岩地壳的 Fe 同位素组成 ( $0 \pm 0.3$ ‰), 远洋深海黏土的 Fe 同位素组成也在这一变化范围内 ( $^{56}\text{Fe}$ : -0.13‰ ~ -0.01‰), 说明海水中来自大气输入物的 Fe 在风化、迁移和沉积过程中没有发生同位素分馏效应。

(2) 洋中脊热液流体喷发进入海水, 高温条件下沉积出的黄铜矿, 其 Fe 同位素组成与当时热液流体中的 Fe 同位素组成基本一致, 并接近于 0‰, 随着热液流体与海水的混合、温度的降低及富重 Fe 同位素黄铁矿的沉积, 热液流体中愈来愈富集轻 Fe 同位素, 从而导致输入海水体系的 Fe 也以富集轻 Fe 同位素为特征 ( $^{56}\text{Fe}$ : -1.0‰ ~ -0.3‰)。

(3) 洋壳的低温水—岩反应导致蚀变强烈的玄武岩明显富集重 Fe 同位素, 蚀变形成的次生矿物如蒙脱石、绿帘石等也相对富集重的 Fe 同位素, 从而导致进入海水中的 Fe 也以富集轻 Fe 同位素为特征。

(4) 河水中悬浮颗粒态物质 Fe 同位素组成接

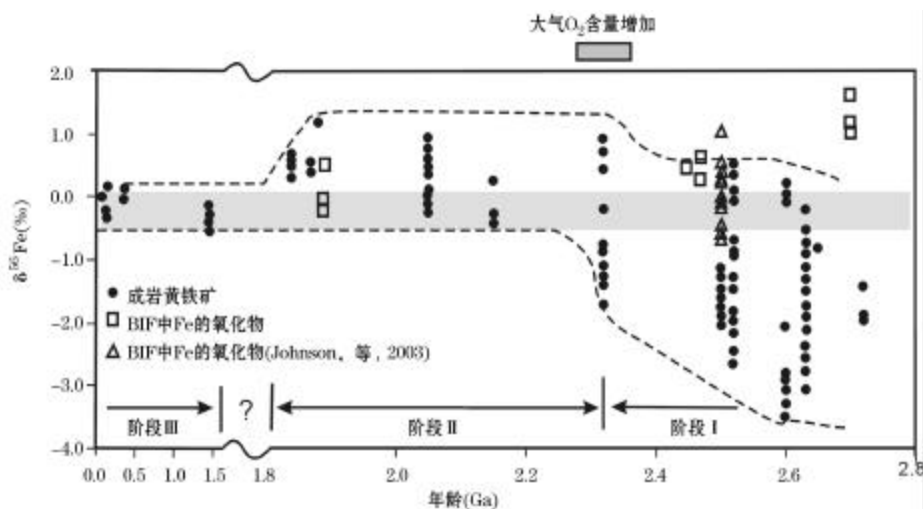


图 3 地球不同历史时期黑色页岩中的黄铁矿及 BIF 中 Fe 氧化物的  $^{56}\text{Fe}$ —年龄投影<sup>[43]</sup>

Fig.3 Plot of  $^{56}\text{Fe}$  values versus sample age for sulfides from black shales and Fe oxides from BIF<sup>[43]</sup>

(灰色区域代表火成岩和热液中的  $^{56}\text{Fe}$  变化范围(分别为 0.1‰, -0.5‰);虚线代表地球不同历史时期沉积物硫化物的  $^{56}\text{Fe}$  最大和最小值,大气圈中氧含量增加时期据同样样品的黄铁矿中 S 同位素值推测)<sup>[43]</sup>

The gray area corresponds to  $^{56}\text{Fe}$  values of derived from igneous rocks(at 0.1‰) and hydrothermal sources( about -0.5‰), the dashed lines represent the contour lines of maximum and minimum Fe isotope compositions of sedimentary sulfides. The rise of atmospheric oxygen is defined by multiple sulfur isotope analyses of pyrite in the same samples as analyzed for Fe isotopes

近火成岩的 Fe 值,溶解态 Fe 明显富轻 Fe 同位素;河水与海水在河口区域混合,富重铁同位素的 Fe 氧化物沉积,导致输入海水中溶解态 Fe 相对富集轻 Fe 同位素。

(5) 海洋自生矿物(Fe-Mn 结壳)的 Fe 同位素组成基本可以反映沉积时海水的 Fe 同位素组成。海水的 Fe 同位素组成( $^{56}\text{Fe}$ : -0.8‰ ~ -0.2‰)特征目前还没有较为明确的结论。

(6) 根据不同历史时期沉积物中硫化物的 Fe 同位素变化特征,前寒武纪到显生宙的古代海洋沉积环境可划分出明显不同的 3 个阶段: >2.8 Ga ~2.3 Ga,  $^{56}\text{Fe}$  (-3.4‰ ~-0.5‰) Fe 主要为热液来源的 Fe( ),还原环境; 2.3 ~1.6 Ga,  $^{56}\text{Fe}$ : -0.3‰ ~-1.2‰,反映氧化—还原条件在海水呈层状分布; 1.6 Ga 至显生宙,  $^{56}\text{Fe}$  0‰ ~ -1.0‰ 之间,反映海水为贫 Fe 的氧化环境。

总之,我们看到,在很短的时间内海洋体系中的 Fe 同位素研究得到了迅速的发展,显示出 Fe 同位素在海洋地质科学以至地球科学中的重要地位,但还存在许多基础性理论问题有待进一步研究。在近期很长的一段时间内,以下课题仍是今后海洋体系中 Fe 同位素研究的重点:

(1) Fe 的不同矿物相之间、流体和矿物之间 Fe 的同位素分馏系数的确定。

(2) 海洋体系不同储库中 Fe 的同位素组成的进一步限定。

(3) 海水中 Fe 同位素组成变化及 Fe 同位素对古海洋学环境的反映。

(4) 海洋体系生物作用过程中的 Fe 同位素变化。

参考文献(References):

[1] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[C]. Rudnick R L, ed. Treatise on Geochemistry Volume 3: The crust. Amsterdam: Elsevier Press, 2004: 1-64.

[2] Beard B L, Johnson C M. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies[J]. Review Mineralogy & Geochemistry, 2004, 55: 319-357.

[3] Albarède F, Beard B L. Analytical methods for non-traditional isotopes[J]. Review Mineralogy & Geochemistry, 2004, 55: 113-151.

[4] Arnold G L, Weyer S, Anbar A D. Fe isotope variations in natural materials measured using high mass resolution multiple collector ICPMS [J]. Analytical Chemistry, 2004, 76: 322-327.

[5] Weyer S, Schwieters J B. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MCICPMS [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2003, 226: 355-368.

- [ 6 ] Beard B L , Johnson C M . High Precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar material [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999 , 63 : 653-660 .
- [ 7 ] Zhu X K , O Nions R K , Guo Y , et al . Secular variation of iron isotopes in north Atlantic Deep Water [ J ] . *Science* 2000 , 287 : 2000-2002 .
- [ 8 ] Zhu X K , Guo Y , O Nions R K , et al . Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula [ J ] . *Nature* 2001 , 412 : 311-313 .
- [ 9 ] Johnson C M , Beard B L . Biogeochemical cycling of iron isotope [ J ] . *Science* 2005 , 309 : 1025-1027 .
- [ 10 ] Anbar A D . Iron stable isotopes : Beyond biosignatures [ J ] . *Earth and Planetary Science Letter* 2004 , 217 : 223-236 .
- [ 11 ] Yu Jumin , Jiang Shaoyong . Recent advances in Fe isotope geochemistry [ J ] . *Journal of Nanjing University ( Natural Sciences)* 2001 , 37 ( 3 ) : 385-389 . [ 于际民 , 蒋少涌 . Fe 同位素地球化学进展 [ J ] . *南京大学学报 : 自然科学版* , 2001 , 37 ( 3 ) : 385-389 . ]
- [ 12 ] Jiang Shaoyong . Transition metal isotopes : analytical methods and geology applications [ J ] . *Earth Science Frontiers* 2003 , 10 ( 2 ) : 269-278 . [ 蒋少涌 . 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用 [ J ] . *地学前缘* 2003 , 10 ( 2 ) : 269-278 . ]
- [ 13 ] Skulan J L , Beard B L , Johnson C M . Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002 , 66 : 2995-3015 .
- [ 14 ] Beard B L , Johnson C M . High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999 , 63 : 653-660 .
- [ 15 ] Johnson K S , Gordon R M , Coale K H . What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? [ J ] . *Marine Chemistry* , 1997 , 57 : 137-161 .
- [ 16 ] Wu J , Boyle E A , Wen L . Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific [ J ] . *Science* 2001 , 293 : 847-849 .
- [ 17 ] Jickells T D , An Z S , Andersen K K , et al . Global iron connections between desert dust , ocean biogeochemistry , and climate [ J ] . *Science* 2005 , 308 : 67-71 .
- [ 18 ] Ussher S J , Achterberg E R , Worsfold P . Marine biogeochemistry of iron [ J ] . *Environmental Chemistry* 2004 , 1 : 67-80 .
- [ 19 ] Alt J C . Hydrochemical fluxes at mid-ocean ridges and on ridge flanks , C R [ J ] . *Geoscience* 2003 , 335 : 853-864 .
- [ 20 ] Bergquist B , Boyle E . Iron isotopic composition of Amazon River [ N ] . *EOS ( Transactions , American Geophysical Union)* 2002 , 83 : OS12C-0290 .
- [ 21 ] Fantle M S , DePaolo D J . The isotopic composition of continental iron and implications for the global Fe cycle [ N ] . *EOS , Transactions , American Geophysical Union* , 2002 , 83 : V22B-1234 .
- [ 22 ] Matthews A , Zhu X-K , O Nions R K . Kinetic iron stable isotope fractionation between iron (-II) and (-III) complexes in solution [ J ] . *Earth Planetary Science Letter* 2001 , 192 : 81-92 .
- [ 23 ] Rouxel O , Sholkovitz E . Large Scale Iron Isotope Fractionation in Subterranean Estuaries [ J ] . *Geophysical Research Abstracts* 2006 , 8 : 05141 .
- [ 24 ] Elrod V A , Berelson W M , Coale K H , et al . The flux of iron from continental shelf sediments : A missing source for global budgets [ J ] . *Geophysical Research Letter* 2004 , 31 : L12307 . doi : 10.1029/2004GL020216 .
- [ 25 ] Severmann S , Johnson C M , Beard B L , et al . The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of pyrites and authigenic minerals in continental margin sediments [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006 , in press .
- [ 26 ] Beard B L , Johnson C M , Von Damm K L . Polson RL iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in the oxygenated Earth oceans [ J ] . *Geology* 2003 , 31 : 629-632 .
- [ 27 ] Koschinsky A , Halbach P . Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates : Genetic implications [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995 , 59 : 5113-5132 .
- [ 28 ] Chu N C , Johnson C M , Beard B L , et al . Evidence for hydrothermal venting in the Fe isotope compositions of deep Pacific ocean through time [ J ] . *Earth Planetary Science Letter* 2006 , in press .
- [ 29 ] Yang Y M , Rouxel O , Shi X F , et al . Fe isotope composition of Fe-Mn crusts in Pacific and its significance for Paleooceanography [ J ] . *Geophysical Research Abstracts* 2006 , 8 : 08710 .
- [ 30 ] Levasseur S , Frank M , Hein J R , et al . The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits : implications for seawater chemistry? [ J ] . *Earth and Planetary Science Letter* 2004 , 224 : 91-105 .
- [ 31 ] Severmann S , Johnson C M , Beard B L , et al . The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep oceans as inferred from the Rainbow vent site , Mid-Atlantic Ridge , 36°14'N [ J ] . *Earth and Planetary Science Letter* 2004 , 225 ( 1/2 ) : 63-76 .
- [ 32 ] Polyakov V B , Mineev S D . The use of Mossbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2000 , 64 : 849-865 .
- [ 33 ] Rouxel O , Fouquet Y , Ludden J N . Subsurface processes at the Lucky Strike Hydrothermal Field , Mid-Atlantic Ridge : Evidence from sulfur , selenium , and iron isotopes [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2004 , 68 : 2295-2311 .
- [ 34 ] Sharma M , Pedizzotto M , Anbar A D . Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge [ J ] . *Earth and Planetary Science Letter* 2001 , 194 : 39-51 .
- [ 35 ] Graham S , Pearson N , Jackson S , et al . Tracing Cu and Fe from source to porphyry : In situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit [ J ] . *Chemical Geology* 2004 , 207 : 147-169 .
- [ 36 ] Staudigel H , Plank T , White B , et al . Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust : DSDP sites 418 and 417 [ C ] . *Bebout G , et al . eds . Subduction : Top to bottom . Washington DC : American Geophysical Union* , 1996 : 19-38 .
- [ 37 ] Rouxel O , Dobbek N , Ludden J , et al . Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration [ J ] . *Chemical Geology* , 2003 , 202 : 155-182 .



- [ 38 ] Bekker A , Holland H D , Wang P-L , et al. Dating the rise of atmospheric oxygen [ J ] . Nature 2004 , 427 : 117-20 .
- [ 39 ] Canfield D E . A new model for Proterozoic ocean chemistry [ J ] . Nature 1998 , 396 : 450-453 .
- [ 40 ] Canfield D E . The early history of atmospheric oxygen : Homage to Robert M Gerrens . Annu [ J ] . Review in Earth Planetary Science 2005 , 33 : 1-36 .
- [ 41 ] Farquhar J , Bao H M , Thiemens M . Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle [ J ] . Science 2000 , 289 : 756-58 .
- [ 42 ] Johnson C M , Beard B L , Beukes N J , et al. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton [ J ] . Contribution to Mineralogy and Petrology 2003 , 144 : 523-547 .
- [ 43 ] Rouxel O , Bekker A , Edwards K . Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state [ J ] . Science 2005 , 307 : 1088-1091 .

## Advances on Fe Isotope Geochemistry in Marine Environments

YANG Yao-min<sup>1</sup> , SHI Xue-fa<sup>1</sup> , LIU Ji-hua<sup>1</sup> , WANG Li-qun<sup>2</sup>

(1. The Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology , The First Institute of Oceanography , SOA , Qingdao 266061 , China ; 2. The 712 Team of Northwestern Geoexploration Bureau for Nonferrous Metal Resources , Shaanxi Province , Xianyang 712000 , China )

**Abstract :** The chemistry of iron in the oceans plays an important role in controlling primary production and serves a limited micronutrient element for planktons in "biological pump" , and consequently Fe is corresponding potential for regulating global climate by fertilizing the ocean and drawing down atmospheric CO<sub>2</sub> . In recent years , the development in multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry ( MC-ICP-MS ) have improved precision for iron isotope measurements , and therefore both the isotope composition of iron and isotope fractionation effects have been proved useful in tracing the processes that control inputs and outputs of Fe in the ocean and paleoceanographic evolution. This review summarizes our present knowledge of iron isotope geochemistry which documents the Fe isotope composition in various Fe reservoirs of marine systems , and the main Fe isotope fractionations produced by reaction between hydrothermal fluids and mid-ocean basalts and between seawater and submarine basalts , and the Fe isotope composition in various stages of ancient marine sedimentary environments. Furthermore , our review shows that Fe isotope occur significant fractionation in marine systems and light Fe isotope have higher removal activity than heavy Fe isotope. Finally , we highlight the fact that determining the Fe isotope fractionation factor among various mineral , various phases and during biochemical cycling will be an important future avenue of research , which will bear on our understanding of isotopic variations of Fe in both ancient and modern marine sedimentary environments.

**Key words :** Iron isotope ; Fractionation factors ; Marine environments ; Research advances.