

doi:10.3799/dqkx.2013.045

沉积物中铁的化学相态分析进展

李超,舒劲松,许斐,杨守业

同济大学海洋地质国家重点实验室,上海 200092

摘要: 元素铁因其在地球早期环境演化和在海洋初级生产力中的重要角色,是目前全球变化与地球化学研究的热点. 铁元素的相态分析,对于深入了解其在环境中迁移、转化及生物的吸收利用,都具有重要意义. 回顾沉积物中铁的化学相态分析方法发展过程,从早期的简单相态分析(degree of pyritization, DOP),元素的顺序提取法(Tessier 方法),到 Raiswell 和 Poulton 等学者提出针对 Fe 元素特定的相态分析法等. 重点介绍较为常用的三步提取法和其在表生地球化学研究中的应用;结合目前国际上铁地球化学循环研究进展,提出 Fe 的化学相态分析的改进建议.

关键词: 铁;沉积物;化学相态;发展历史;地球化学.

中图分类号: P595; P76

文章编号: 1000-2383(2013)03-0454-07

收稿日期: 2012-01-19

The Analytical Development of Low-Temperature Particulate Fe Speciation

LI Chao, SHU Jing-song, XU Fei, YANG Shou-ye

State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: Iron geochemistry has rapidly attracted great interest for global change research over the last two decades due to its significant role in the evolution of earth environment and in marine primary productivity. The speciation of particulate iron is critical for better understanding of iron transformation, transitivity and bioavailability. This paper systematically reviews the analytical development of low-temperature particulate Fe speciation, including the degree of pyritization (DOP), Tessier's sequential extraction method, and specific iron extraction procedure. The application of three-step iron extraction is introduced, and some suggestions are given for the future iron speciation analysis based on the latest development of iron geochemical study.

Key words: iron; sediments; chemical speciation; development; geochemistry.

0 引言

海洋中溶解的铁(Fe)对浮游植物的生长,尤其是叶绿素的光合作用,有很强的控制作用. 大量实验证明,Fe 虽然不直接参与浮游植物光合作用,但可以参与形成促进浮游植物的光合作用(Coale *et al.*, 1996; Geider, 1999),进而加速消耗大气中的 CO₂,这也就是 Martin(1990)提出的著名“铁假说”(iron hypothesis). 表层海水中溶解态 Fe 的含量非常少,一般低于 1 nmol/L (Boyd *et al.*, 2000; Takata *et al.*, 2004). 如何通过控制海洋中溶解态和生物有效利用性 Fe 的含量来抑制大气 CO₂ 浓度的升高,是当前全球变化和海洋科学研究的一个热

点问题.

自然界中元素的活动性、迁移及与生物相关的地球化学过程,主要取决于其化学相态(赋存形态),而不是总量,因此化学相态分析是元素地球化学研究的关键之一. Fe 是地壳最主要的组成元素,在地壳中的含量约为 6.7%(以 FeO 计, Rudnick and Gao, 2003). Raiswell (2006) 和 Jickells *et al.* (2005) 的研究表明,河流是海洋中 Fe 最主要的物源,河流输入的 Fe 绝大部分都以颗粒态形式存在,溶解态的 Fe 占不到 1%(Jickells *et al.*, 2005). 因此,深入了解入海颗粒态 Fe 的化学相态组成对于研究河口和陆架海 Fe 的来源、组成,及生物地球化学循环过程都具有重要意义. 本文综述了近 30 年来

基金项目: 中国博士后科学基金(No. 2012M511129);国家自然科学基金(Nos. 41225020, 41076018).

作者简介: 李超(1983-),男,博士,从事海洋地质学、边缘海沉积学及地球化学研究. E-mail: cli@tongji.edu.cn

Fe 的化学相态分析的发展,着重介绍了目前应用最广泛的三步萃取法,并展望了 Fe 化学相态分析的发展趋势。

1 颗粒态铁的化学相态分析方法

由于化学相态定义的复杂性,元素化学相态分析研究虽然开展了近 30 年,但一直未取得统一认识。直到 2000 年,国际纯粹应用化学联合会(IUPAC)规定痕量元素相态分析的定义,才统一了有关相态分析的术语。所谓化学相态(chemical species),是指一种元素的特有形式,如同位素组成、电子或氧化状态、化合物或分子结构等。本文将按时间顺序,介绍 Fe 化学相态分析的发展历程。

1.1 早期铁的相态提取方法——黄铁矿矿化度(degree of pyritization, DOP)

最早关于 Fe 的化学相态提取报道见 Berner (1970) 的文章。为了探索黄铁矿形成过程中 Fe 的限制作用, Berner (1970) 根据不同提取液萃取得到的 Fe 不同相态,提出了黄铁矿矿化度的概念,定义为:

$$DOP = \frac{\text{Pyrite Fe}}{(\text{Pyrite Fe} + \text{HCl soluble Fe})}$$

其中, Pyrite Fe 是指黄铁矿中 Fe; HCl soluble Fe 是指 2 min 沸腾的浓盐酸萃取得到的 Fe。DOP 指标一经提出,便得到广泛应用。其中, Raiswell *et al.* (1988) 在计算英格兰 Yorkshire 海岸侏罗纪页岩 DOP 时发现, DOP 值对古代海洋中底层海水的氧化还原环境有灵敏的指示, DOP=0.45 可以作为区分有氧(aerobic)和低氧的界限。在随后的几年里,很多学者对 DOP 的计算又提出了许多改进(Raiswell and Canfield, 2012), DOP 值已经成为判别海洋底层水氧化(硫化)最可靠的指标之一(Lyons and Severmann, 2006)。

1.2 颗粒态痕量金属元素“连续提取法”

自从 Chester and Hughes (1967) 的研究开始,人们尝试用一种或几种化学试剂顺序溶解天然样品,从而研究微量元素的赋存形态。其中,最经典的就是 1979 年 Tessier *et al.* (1979) 提出的“顺序提取法”,将颗粒态痕量金属元素依次分为以下 5 个化学相态,并分五步提取,依次为:(1)可交换态(exchangeable): 1 mol/L MgCl₂ 反应 1 h 提取;(2)碳酸盐结合态(bound to carbonates): pH 为 5.0 的 1 mol/L NaOAc 提取;(3) Fe-Mn 氧化物结合态

(bound to iron and manganese oxides): 0.04 mol/L NH₂OH-HCl 提取;(4)有机质结合态(bound to organic matter): 0.02 mol/L 的 HNO₃ + 30% H₂O₂ 提取;(5)残渣态(residual): HF+HClO₄ 消解提取。

该方法首次明确提出了“顺序提取法(逐级提取法或连续提取法)”,即对同一样品,用不同试剂按某种活动性从弱到强的顺序依次去溶解或交换样品中某一形态的元素,并从每个步骤中分离出一个“操作定义”的化学组分,再分别测定每个相中的元素含量(宋照亮等, 2004)。Tessier *et al.* (1979) 提出的五步顺序萃取方法是最经典的元素相态分析方法之一,至今依然被广泛地使用。

1.3 颗粒态痕量元素的 BCR 提取方法

Tessier 的五步提取方法在实际操作中被发现存在一些问题,如可交换态采用 MgCl₂ 作为提取剂,会使某些元素结果严重偏高(王亚平等, 2005)。还有学者指出该法提取剂缺乏选择性,提取过程中存在重吸附和再分配现象,缺乏质量控制等(Davidson *et al.*, 1999)。之后,很多学者尝试对 Tessier 方法进行验证和改进(Calmano and Forstner, 1983; Martin *et al.*, 1987; Lopez-Sanchez *et al.*, 1993; Poulton and Canfield, 2005; Passos *et al.*, 2010)。在这些方法中,应用最广且最权威的当属欧共体标准物质局在 1998 年建立的 BCR 流程(Ure *et al.*, 1993)。有关 BCR 提取方法的发展过程,宋照亮等(2004)已经进行了详细回顾。

BCR 方法主要定义了 3 种化学相态,分别为:(1)可交换态和碳酸盐态: 5 °C 下, 0.11 mol/L 的 HAc 反应 16 h;(2) Fe-Mn 氧化物及氢氧化物态: 25 °C 下, 0.1 mol/L 的 NH₂OH-HCl 反应 16 h;(3)有机态(硫化物结合态): 85 °C 下, 30% H₂O₂ 反应 1 h,再用 1 mol/L 的 NH₄Ac 在 25 °C 下反应 16 h。

1.4 铁的化学相态三步提取方法及应用

随着微量金属元素化学相态分析的逐渐开展,

表 1 颗粒态 Fe 的三步萃取法(Poulton and Raiswell, 2002)

分类	提取试剂	Fe 的主要赋存形态
Fe _{HR}	连二亚硫酸钠缓冲溶液 pH=4.8 反应 1 h	无定形以及晶体态的含 Fe 氧化物(除磁铁矿)
Fe _{PR}	12 mol/L HCl 煮沸 2 min	磁铁矿和部分层状硅酸盐矿物中含有的 Fe, 例如绿泥石、绿脱石、海绿石以及黑云母等
Fe _U	HF-HClO ₄ -HNO ₃	与硅酸盐结合的 Fe

表 2 颗粒态 Fe 的七步提取法 (Poulton and Canfield, 2005)

Table 2 The seven-step extraction of particulate iron

步骤	分类	主要赋存矿物	所用试剂
1	可交换态	吸附的含铁矿物	1 mol/L MgCl ₂ pH=7.0, 反应 2 h
2	碳酸盐结合态的铁 (Fe _{carb})	菱铁矿, 铁白云石	1 mol/L CH ₃ COONa pH=4.5 (用 CH ₃ COOH 调), 50 °C 反应 48 h
3	易被提取的氧化物态 (Fe _{ox1})	水铁矿, 纤铁矿	1 mol/L NH ₂ OH · HCl 加入 25% (v/v) HOAc
4	能被提取的氧化物态 (Fe _{ox2})	针铁矿, 赤铁矿和正方针铁矿	0.35 mol/L HAc 和 0.2 mol/L 柠檬酸钠缓冲 50 g/L 的连二亚硫酸钠溶液 (pH=4.8) 反应 2 h
5	磁铁矿 (Fe _{mag})	磁铁矿	0.2 mol/L 草酸铵和 0.17 mol/L 草酸溶液, pH=3.2, 反应 6 h
6	低活性层状硅酸盐矿物 (Fe _{PRS})	绿泥石、绿泥石、海绿石、黑云母等	12 mol/L HCl (5 ml) 煮沸, 1 min
7	不活性的含铁硅酸盐 (Fe _U)		残渣 (450 °C 8 h) 用 6 mol/L HCl 反应 24 h

表 3 铁各化学相态提取主要方法比较

Table 3 The comparison between the main method of particulate iron extraction

提出时间	提取方法	所用主要试剂	提取物	文献来源
1970 年	单步提取法	12 mol/L 浓 HCl 煮沸	反应性 Fe	Berner, 1970
1979 年	五步提取法	MgCl ₂ 、醋酸钠、盐酸羟胺溶液、硝酸双氧水溶液以及 HF-HClO ₄ 混合溶液	金属元素各化学相态	Tessier <i>et al.</i> , 1979
1989 年	三步提取法	草酸、连二亚硫酸钠溶液、HF-H ₂ SO ₄ 混合溶液	铁的各个化学相态	Canfield, 1989
1994 年	三步提取法	连二亚硫酸钠溶液、冷盐酸、热盐酸	铁的各个化学相态	Raiswell <i>et al.</i> , 1994
2005 年	七步提取法	MgCl ₂ 、醋酸钠、盐酸羟胺溶液、连二亚硫酸钠溶液、草酸铵溶液、12 mol/L 浓 HCl 以及 6 mol/L 的 HCl	铁的各个化学相态	Poulton and Canfield, 2005

以上 2 种顺序提取法得到了广泛的应用。然而, 不管是传统的 Tessier 五步提取法, 还是改进后的 BCR 方法, 都是针对常见金属元素建立的。在实际应用中, 不同金属元素往往有不同的地球化学属性, 而针对典型金属元素所建立的特定萃取方法, 往往具有更好的地球化学指示意义。Fe 作为生物地球化学循环中重要的限制元素, 其不同的化学相态在生物地球化学循环中行为也不同。早在 1970 年, Berner (1970) 便提出用浓盐酸提取反应性 Fe 的方法。其后对于不同相态 Fe 的提取, 不同学者都提出一些方法。Thomas *et al.* (1994) 对河流沉积物金属元素提出了“醋酸—盐酸羟胺—过氧化氢醋酸铵”的三步提取法。考虑到吸附态和与有机物结合态的 Fe 占总 Fe 比例很低 (Gibbs, 1973, 1977; Trefry and Presley, 1982), Canfield (1989) 和 Raiswell *et al.* (1994) 对 Tessier 的方法进行了修改, 针对 Fe 元素提出三步提取法, 即运用连二亚硫酸钠 (Na₂S₂O₄) 缓冲溶液提取高活性 Fe (Fe_{HR}, highly reactive iron); 12 N 的浓 HCl 煮沸 2 min 提取弱活性 Fe (Fe_{PR}, poorly reactive iron); HF-HClO₄-HNO₃ 消解剩余残渣, 得到不活性 Fe (Fe_U, unreactive iron), 各种不同相态 Fe 的总和为 Fe_T (total Fe)。具体方法和 Fe 的主要赋存相态见表 1。

在随后的十几年时间里, 以 Donald Canfield、Robert Raiswell 和 Simon Poulton 等为代表的许多学者利用 Fe 的三步萃取方法, 在全球 Fe 的入海通量、沉积相氧化还原环境识别、物源示踪等研究方面取得了一系列的成果 (Canfield, 1989; Poulton and Raiswell, R., 2000, 2002; Raiswell, 2006, 2011; Raiswell and Canfield, 2012; 详见本文第 3 节)。

1.5 铁的化学相态七步提取方法

Poulton and Canfield (2005) 在 Fe 的三步化学相态提取方法上, 将各含 Fe 组分进一步分成 7 部分 (表 2)。

以上提取方法分步非常细致, 但在具体研究中, 可以根据实验的具体需要来设计和改进提取步骤, 如通过“盐酸羟胺溶液—连二亚硫酸钠缓冲溶液—草酸溶液”的步骤就可以提取磁铁矿。对于铁的碳酸盐结合态的提取, 除了提取菱铁矿需要加热溶液外, 其他碳酸岩矿物在室温下用 1 mol/L pH=4.5 的 CH₃COONa (用 CH₃COOH 缓冲) 溶液反应 24 h, 就可以很好地提取。还要注意的, 由于草酸也会提取出铁的氧化物, 因此连二亚硫酸钠溶液应该在草酸试剂之前使用。

虽然这种七步萃取的方法考虑更加全面, 但由于实际操作过程中过于繁琐, 人为操作的影响也更

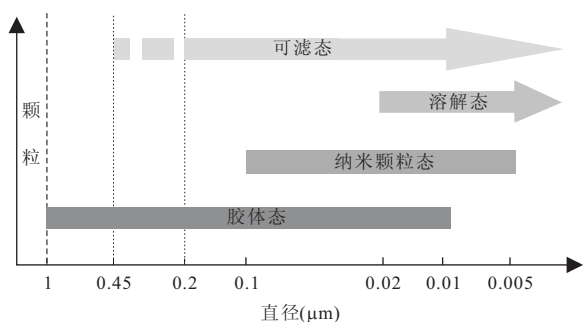


图1 胶体态、纳米颗粒态等的粒径范围(改绘自 Raiswell and Canfield, 2012)

Fig. 1 Size ranges of particles, colloids, nanoparticles and aqueous species in relation to filterable iron

大,在实际研究中并没有得到较广泛的应用.总体来说,自20世纪70年代至今,关于Fe的化学相态分析一直在改进,大部分化学相态的定义还是根据不同操作来区分的,缺乏明确和统一的技术标准(表3).因此,在具体研究中,还需要根据研究实际而选择恰当的分析方法.

1.6 胶体和纳米级颗粒态 Fe

大洋铁假说是目前海洋科学乃至地球科学炙手可热的话题之一,大洋中Fe对生产力的控制作用也基本得到了各国学者的共识(Raiswell and Canfield, 2012).但是,该假说没有解决的最重要的问题之一便是,究竟何种状态的Fe才真正可以被生物吸收和利用.传统观点认为,海洋中溶解无机 Fe^{3+} 最容易被生物吸收利用(Sunda, 2001).而近几年的研究结果显示,除了Fe的价态,生物可吸收利用的Fe(bioavailable-Fe)与海水中Fe的赋存状态有密切关系.粒径更细小的胶体粒级的Fe(colloids-Fe)和纳米粒级的Fe(nanoparticles-Fe)更容易被生物吸收和利用(图1, Raiswell *et al.*, 2008; Raiswell and Canfield, 2012).首先,胶体或纳米粒级的Fe由于巨大的比表面积,其化学活性显著高于大颗粒级Fe(Cornell and Schwertmann, 2003);其次,带电荷或者极性的含Fe颗粒,无法渗透浮游生物的细胞,而真核浮游植物可以直接吸收附着在其细胞外部的含Fe胶体颗粒(Maldonado and Price, 2001; Nodwell and Price, 2001).

无论胶体还是纳米粒级的Fe,相对传统意义上的溶解态和颗粒态Fe,主要还是一种物理形式上的区分,并不是真正意义上的化学相态分类.但是,含Fe颗粒这种粒级上的差异,直接导致了Fe化学活性的巨大差异.因此,将来的Fe化学相态分析方法

和低温Fe循环研究必须足够重视胶体和纳米粒级的含Fe组分.

2 Fe的三步萃取法及其在海洋科学研究中应用

回顾Fe的化学相态分析发展历程,目前应用较多的是由Raiswell和Poulton等人在前人基础上改进的三步萃取法(Poulton and Raiswell, 2000).该方法操作简便,可以较准确地区分Fe的氧化物(氢氧化物)和含Fe硅酸盐矿物等.因此一经提出,便得到广泛应用.

运用该提取方法,Poulton and Raiswell(2002)研究全球34条主要河流和36条冰川融水河流沉积物的Fe化学相态,发现河流沉积物中 Fe_{HR} 与 Fe_T 有很好的线性关系,与此同时, Fe_{HR}/Fe_T 随径流深而变化.而在冰川融水河流中, Fe_{PR} 和 Fe_U 与 Fe_T 的相关性更高.海洋沉积物中 Fe_{HR} 的含量明显低于陆地河流沉积物.其原因一方面河口地区对 Fe_{HR} 的截留,另一方面是由于河流高 Fe_{HR} 样品和冰川融水中的低 Fe_{HR} 在海洋中混合. Raiswell(2006)对全球入海Fe的氧化物(氢氧化物)进行了定量计算,发现陆架或边缘海中 Fe_{HR} 主要来自河流、大气粉尘和成岩作用,而深海沉积物中的 Fe_{HR} 主要来自冰川输入或者陆架的再搬运(图2).茅昌平(2009)在长江流域悬浮物地球化学和矿物学研究过程中,通过三步提取法定量研究长江悬浮物样品Fe元素各相态的特征,认为长江下游南京段悬浮物中全铁(Fe_T)和高活性铁(Fe_{HR})的含量在一年的水文循环中有轻微的季节性变化,在洪水期出现最低值.最近,Raiswell(2011)总结近几年低温Fe循环研究后发现,纳米颗粒(nanoparticle)粒级中的Fe氧化物(氢氧

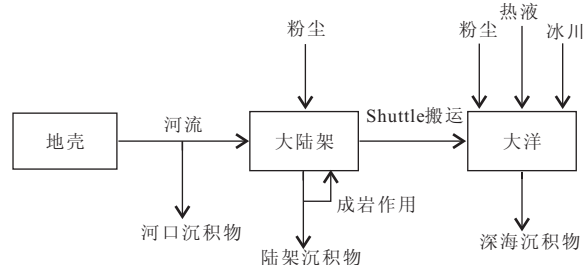


图2 铁的生物地球化学循环中海洋储库的输入和输出示意图(改绘自 Raiswell, 2006)

Fig. 2 Inputs and outputs to marine reservoirs in the iron biogeochemical cycle

化物)是最容易被生物吸收利用的含铁组分.这部分纳米粒级的 Fe 在搬运时可以在结晶化、聚合或者生长过程中形成更为稳定的状态,从而进行长距离的搬运.被搬运至深海之后,聚合的纳米颗粒又会重新分解,形成较小的纳米颗粒 Fe,因此极易被海洋生物吸收和利用.总的来说,深海中生物可吸收利用 Fe(bioavailable-Fe),主要通过纳米颗粒的方式被搬运.

除了运用 Fe 的三步化学相态来研究河流与海洋沉积物中 Fe 的通量之外,Fe 的不同相态还具有灵敏的海洋氧化还原环境的指示作用.早期研究发现,有氧环境下沉积物中的 F_{eHR}/F_{eT} 比值基本在 0.38 以下;而厌氧条件下,水体会自生形成含铁氧化物(氢氧化物),从而导致沉积物中的 F_{eHR}/F_{eT} 高于 0.38(Raiswell and Canfield, 1998; Poulton and Raiswell, 2002).利用这种特征,不少学者开展了黑海的氧化还原环境变化研究.例如, Wijsman *et al.* (2001)通过对比黑海西北部不同深度沉积物中的 F_{eHR} 组成发现,从河口向深海,底层沉积物总 Fe 的含量逐渐降低,而 F_{eHR} 含量逐渐升高,主要原因是深部水体在低氧环境下会自生形成黄铁矿等含铁矿物,沉降之后增加了深水区的 F_{eHR} 含量.这一现象在大部分边缘海地区都存在,但是海水溶解氧含量越低和颗粒物搬运距离越长,这一现象越明显. Anderson and Raiswell(2004)也发现了类似现象,但是指出要认真考虑 F_{eHR} 的来源;海洋沉积物中的 F_{eHR} 除了与水体氧化还原环境有关,还受到许多物理、化学和生物作用的影响.因此运用 F_{eHR} 作为氧化还原指标一定要慎重.而 Lyons and Severmann (2006)研究发现,除了 F_{eHR}/F_{eT} 外, F_{eT}/Al 和 DOP 也有相似的指示效果,都指示静海相氧化还原环境的良好指标.依据这一指标,最新研究发现新元古代晚期的氧气含量增加与生物爆发有着密切的关系(Canfield *et al.*, 2007).除此之外, Poulton *et al.* (2010)的最新成果显示,北美 Superior 外有超过 100 km 的海域,中层水以缺氧和硫化为主要特征.这种边缘海大规模的水体缺氧现象,使溶解的 Fe 大量析出形成黄铁矿.

3 总结和展望

从 20 世纪 70 年代开始,颗粒态 Fe 的化学相态分析方法逐步完善,在物源识别、生物地球化学循环和古环境演化等研究中发挥了重要的作用.然而,到

目前为止,对于 Fe 的相态分析方法本身,仍然存在一些争议.这些不同的“化学相态”,均是化学操作定义,其具体的矿物赋存形式和地质意义仍需更深入的研究.制定统一的操作规范和定义,有助于化学相态分析的普及和推广.而另一方面,考虑到在实际研究过程中,针对不同的科学问题和研究对象,在试剂选择和具体分析操作上,很难形成统一标准.尽管化学相态分析的方法原理仍然存在不少争论,且方法本身也容易受人为影响,但随着当今超微量仪器分析技术日趋先进,科学界对元素的化学相态分析也越来越重视,它揭示出比传统的全岩分析更丰富的地质环境演化信息.针对颗粒态 Fe 的化学相态分析,笔者认为至少可以在以下几方面加以改进和完善:

(1)不断探索更有针对性的萃取试剂,提高 Fe 的萃取效率;同时,减少操作步骤,把人为操作的影响降到最低.

(2)进一步明确每一步提取出的不同相态 Fe 的赋存形式及矿物组成特征.可以结合 X 射线衍射分析、拉曼光谱、环境磁学、漫反射光谱和穆斯堡尔谱等 Fe 矿物相态分析方法,确定 Fe 不同化学相态的矿物赋存形式,进而明确其地质意义.

(3)化学相态分析与生物地球化学过程结合,加强 Fe 的生物有效性探索研究,尤其关注胶体与纳米颗粒级 Fe 的活性,揭示海洋环境中生物地球化学过程机制,推进表生环境下低温 Fe 循环研究的深入.

References

- Anderson, T. F., Raiswell, R., 2004. Sources and Mechanisms for the Enrichment of Highly Reactive Iron in Euxinic Black Sea Sediments. *American Journal of Science*, 304(3): 203–233. doi:10.2475/ajs.304.3.203
- Berner, R. A., 1970. Sedimentary Pyrite Formation. *American Journal of Science*, 268(1): 1–23. doi:10.2475/ajs.268.1.1
- Boyd, P. W., Watson, A. J., Law, C. S., et al., 2000. A Mesoscale Phytoplankton Bloom in the Polar Southern Ocean Stimulated by Iron Fertilization. *Nature*, 407: 695–702. doi:10.1038/35037500
- Calmano, W., Forstner, U., 1983. Chemical Extraction of Heavy Metals in Polluted River Sediments in Central Europe. *Science of the Total Environment*, 28(1–3): 77–90. doi:10.1016/S0048-9697(83)80009-6
- Canfield, D. E., 1989. Reactive Iron in Marine Sediments.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 619—632. doi: 10.1016/0016-7037(89)90005-7
- Canfield, D. E., Poulton, S. W., Narbonne, G. M., 2007. Late-Neoproterozoic Deep-Ocean Oxygenation and the Rise of Animal Life. *Science*, 315(5808): 92—95. doi: 10.1126/science.1135013
- Chester, R., Hughes, M., 1967. A Chemical Technique for the Separation of Ferro-Manganese Minerals, Carbonate Minerals and Adsorbed Trace Elements from Pelagic Sediments. *Chemical Geology*, 2: 249—262. doi: 10.1016/0009-2541(67)90025-3
- Coale, K. H., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., et al., 1996. Control of Community Growth and Export Production by Upwelled Iron in the Equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 379: 621—624. doi: 10.1038/379621a0
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2003. The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses, Wiley-Vch, Weinheim.
- Davidson, C. M., Ferreira, P. C. S., Ure, A. M., 1999. Some Sources of Variability in Application of the Three-Stage Sequential Extraction Procedure Recommended by BCR to Industrially-Contaminated Soil. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363(5—6): 446—451. doi: 10.1007/s002160051220
- Geider, R. J., 1999. Complex Lessons of Iron Uptake. *Nature*, 400: 815—816. doi: 10.1038/23582
- Gibbs, R. J., 1973. Mechanisms of Trace Metal Transport in Rivers. *Science*, 180(4081): 71—73. doi: 10.1126/science.180.4081.71
- Gibbs, R. J., 1977. Transport Phases of Transition Metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Bulletin of the Geological Society of America*, 88(6): 829—843. doi: 10.1130/0016-7606
- Jickells, T., An, Z., Andersen, K. K., et al., 2005. Global Iron Connections between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science*, 308(5718): 67—71. doi: 10.1126/science.1105959
- Lopez-Sanchez, J., Rubio, R., Rauret, G., 1993. Comparison of Two Sequential Extraction Procedures for Trace Metal Partitioning in Sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1—4): 113—121. doi: 10.1080/03067319308027616
- Lyons, T., 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. doi: 10.1016/j.gca.2006.08.021
- Maldonado, M. T., Price, N. M., 2001. Reduction and Transport of Organically Bound Iron by *Thalassiosira* Oceanica (Bacillariophyceae). *Journal of Phycology*, 37(2): 298—310. doi: 10.1046/j.1529-8817.2001.037002298.x
- Mao, C. P., 2009. Geochemical and Mineralogical Studies of the Sediment (Suspended Sediment) in Changjiang River Drainage Basin. Nanjing University, Nanjing: 35—38 (in Chinese with English abstract).
- Martin, J. H., 1992. Iron a Limiting Factor in Oceanic Primary Productivity. In: Falkowski, P. G., Woodhead, A. D., eds., Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea. Plenum Press, New York.
- Martin, J. M., Nirel, P., Thomas, A., 1987. Sequential Extraction Techniques: Promises and Problems. *Marine Chemistry*, 22(2—4): 313—341. doi: 10.1016/0304-4203(87)90017-X
- Nodwell, L. M., Price, N. M., 2001. Direct Use of Inorganic Colloidal Iron by Marine Mixotrophic Phytoplankton (Dissertation). Limnology and Oceanography, Quebec, Canada, 765—777.
- Passos, E. A., Alves, J. C., dos Santos, I. S., et al., 2010. Assessment of Trace Metals Contamination in Estuarine Sediments Using a Sequential Extraction Technique and Principal Component Analysis. *Microchemical Journal*, 96(1): 50—57. doi: 10.1016/j.microc.2010.01.018
- 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. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.09.003
- Poulton, S. W., Fralick, P. W., Canfield, D. E., 2010. Spatial Variability in Oceanic Redox Structure 1.8 Billion Years Ago. *Nature Geoscience*, 3: 486—490. doi: 10.1038/ngeo889
- Poulton, S. W., Raiswell, R., 2000. Solid Phase Associations, Oceanic Fluxes and the Anthropogenic Perturbation of Transition Metals in World River Particulates. *Marine Chemistry*, 72(1): 17—31. doi: 10.1016/S0304-4203(00)00060-8
- Poulton, S. W., Raiswell, R., 2002. The Low-Temperature Geochemical Cycle of Iron: From Continental Fluxes to Marine Sediment Deposition. *American Journal of Science*, 302(9): 774—805. doi: 10.2475/ajs.302.9.774
- Raiswell, R., 2006. Towards a Global Highly Reactive Iron Cycle. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1—3): 436—439. doi: 10.1016/j.gexplo.2005.08.098
- Raiswell, R., 2011. Iron Transport from the Continents to the Open Ocean: The Aging-Rejuvenation Cycle. *Elements*, 7(2): 101—106. doi: 10.2113/gselements.7.2.101

- Raiswell, R., Benning, L., Davidson, L., et al., 2008. Nanoparticulate Bioavailable Iron Minerals in Icebergs and Glaciers. *Mineralogical Magazine*, 72(1): 345–348. doi: 10.1180/minmag.2008.072.1.345
- Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R. A., et al., 1988. Degree of Pyritization of Iron as a Paleoenvironmental Indicator of Bottom-Water Oxygenation. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5): 812–819. doi: 10.2475/ajs.298.3.219
- Raiswell, R., Canfield, D. E., 1998. Sources of Iron for Pyrite Formation in Marine Sediments. *American Journal of Science*, 298(3): 219–245.
- Raiswell, R., Canfield, D. E., 2012. The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present. *Geochem. Perspect*, 1(1): 1–220.
- Raiswell, R., Canfield, D. E., Berner, R. A., 1994. A Comparison of Iron Extraction Methods for the Determination of Degree of Pyritisation and the Recognition of Iron-Limited Pyrite Formation. *Chemical Geology*, 111(1–4): 101–110. doi: 10.1016/0009-2541(94)90084-1
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In: Heinrich, D. H., Karl, K. T., eds., *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Oxford. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
- Song, Z. L., Liu, C. Q., Peng, B., et al., 2004. Sequential Extraction (SEE) Technology and Its Applications to Sediment and Soil Element Speciation Studies. *Geology-Geochemistry*, 32(2): 70–77 (in Chinese with English abstract).
- Sunda, W. G., 2001. Bioavailability and Bioaccumulation of Iron in the Sea. In: Turner, D. R., Hunter, K. A., eds., *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. Wiley, New York.
- Takata, H., Kuma, K., Iwade, S., et al., 2004. Spatial Variability of Iron in the Surface Water of the Northwestern North Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 86(3–4): 139–157. doi: 10.1016/j.marchem.2003.12.007
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–851. doi: 10.1021/ac50043a017
- Thomas, R., Ure, A., Davidson, C., et al., 1994. Three-Stage Sequential Extraction Procedure for the Determination of Metals in River Sediments. *Analytica Chimica Acta*, 286(3): 423–429. doi: 10.1016/0003-2670(94)85088-7
- Trefry, J. H., Presley, B. J., 1982. Manganese Fluxes from Mississippi Delta Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(10): 1715–1726. doi: 10.1016/0016-7037(82)90112-0
- Ure, A., Quevauviller, P., Muntau, H., et al., 1993. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4): 135–151. doi: 10.1080/03067319308027619
- Wang, Y. P., Huang, Y., Wang, S. M., et al., 2005. Chemical Speciation of Elements in Sediments and Soils and Their Sequential Extraction Process. *Regional Geology of China*, 24(8): 728–734 (in Chinese with English abstract).
- Wijmsman, J. W. M., Middelburg, J. J., Heip, C. H. R., 2001. Reactive Iron in Black Sea Sediments; Implications for Iron Cycling. *Marine Geology*, 172: 167–180. doi: 10.1016/S0025-3227(00)00122-5

附中文参考文献

- 茅昌平, 2009. 长江流域沉积物(悬浮物)的地球化学和矿物学研究(博士学位论文). 南京: 南京大学.
- 宋照亮, 刘丛强, 彭渤, 等, 2004. 逐级提取(SEE)技术及其在沉积物和土壤元素形态研究中的应用. *地球与环境*, 32(2): 70–77.
- 王亚平, 黄毅, 王苏明, 等, 2005. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法. *地质通报*, 24(8): 728–734.