

doi:10.3799/dqkx.2017.533

# 全球海水剖面 Fe 同位素组成的不均一性及其影响因素

王建强<sup>1,2</sup>, 李小虎<sup>1,2\*</sup>, 毕冬伟<sup>1,2</sup>, 伍锡昌<sup>1,2</sup>, 初凤友<sup>1,2</sup>

1. 国家海洋局海底科学重点实验室,浙江杭州 310012

2. 国家海洋局第二海洋研究所,浙江杭州 310012

**摘要:** 全球海水剖面 Fe 同位素组成存在显著不均一性,对大西洋洋中脊、大西洋近海岸带、东太平洋和西太平洋弧后扩张中心多个站位的海水剖面溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成进行了综合分析,得出以下主要认识:(1)不同区域的海水剖面溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成呈现不同的变化特征,海水 Fe 同位素的变化趋势与海水溶解氧浓度变化一致,而与海水溶解 Fe 浓度呈镜像变化关系;(2)不同深度的海水溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成特征的主要控制因素不同。表层海水受到大气降尘、生物作用影响呈现富重 Fe 同位素特征,受河流的影响 Fe 同位素组成偏轻;深层海水主要受到深海沉积和海底热液活动的影响,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;(3)将目前已知海底热液溶解 Fe 通量最小值(0.5 Gmol/a)作为全球大洋的热液溶解 Fe 通量,利用不同来源的溶解 Fe 同位素与其通量间的关系估算海底热液对海洋的 Fe 循环的贡献为~5.5%。由于海底热液流体的 Fe 通量可能远大于 0.5 Gmol/a,因此,海底热液活动对海洋溶解 Fe 的贡献可能远超过前人的估算结果(6.0%)。

**关键词:** 溶解 Fe; Fe 同位素; Fe 通量; 不均一性; 热液流体; 海洋地质。

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000-2383(2017)09-1519-12

收稿日期: 2016-12-26

## Fe Isotopic Composition Heterogeneity of Seawater Profiles and Its Influence Factors

Wang Jianqiang<sup>1,2</sup>, Li Xiaohu<sup>1,2\*</sup>, Bi Dongwei<sup>1,2</sup>, Wu Xichang<sup>1,2</sup>, Chu Fengyou<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Submarine Geosciences, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

2. Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

**Abstract:** The isotopic compositions of Fe in the seawater profiles are remarkably heterogeneous. Dissolved Fe concentrations and Fe isotopic compositions in the seawater from the mid-ocean ridge and coastal zone of the Atlantic Ocean, the East Pacific and the West Pacific back-arc spreading centers were analyzed. In this paper, the dissolved Fe concentrations and Fe isotopic compositions in the seawater from surface layer, middle layer and deep sea are investigated, and the controlling factors on the ocean Fe cycle and the contribution of seafloor hydrothermal activity to seawater Fe isotopic composition are unveiled. Primary conclusions are as follows: (1) both the dissolved Fe concentrations and Fe isotopic compositions in the seawater profiles vary from region to region. The Fe isotopic compositions keep in line with dissolved oxygen concentration, but exhibit mirror image relationship with dissolved Fe concentrations; (2) the main controlling factors of dissolved Fe concentrations and Fe isotopic compositions in different seawater depths are different. Surface water is influenced by atmospheric dust and biological effects, which leads to heavier Fe isotopic composition, but it tends to become lighter when affected by the river. The deep-sea water is mainly influenced by sediment and seafloor hydrothermal activity. The non-reducing dissolved Fe from the sediment leads to heavier Fe isotopic composition, while mid-ocean-ridge hydrothermal fluid contributes to lighter Fe isotopic composition; (3) the estimated global hydrothermal fluid contribution to seawater Fe budget reaches to about 5.5% based on the relationship between dissolved Fe isotope and its flux, when put the minimum value of hydrothermal dissolved Fe (0.5 Gmol/a) as mid-ocean-

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos.41276055,41406066);国家重点基础研究发展计划项目(No.2013CB429705);浙江省自然科学基金项目(No.LY14D060005)。

**作者简介:** 王建强(1989—),男,硕士研究生,主要从事海底热液硫化物成矿研究。ORCID:0000-0001-8849-6423.E-mail:wjqso@163.com

\* 通讯作者:李小虎,ORCID:0000-0003-0888-8756.E-mail:xqli@sio.org.cn

**引用格式:** 王建强,李小虎,毕冬伟,等,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,42(9):1519-1530.

ridge hydrothermal inputs to the global ocean. Owing to the fact that the dissolved Fe isotope flux from hydrothermal fluid is more than 0.5 Gmol/a, the contribution of the dissolved Fe to seawater may greatly exceed the previous estimation (6.0%).

**Key words:** dissolved Fe; Fe isotope; Fe flux; heterogeneity; hydrothermal fluid; marine geology.

在海水中,Fe 以不同的物理化学形态存在,通常将水样中的 Fe 分为颗粒态和溶解态,溶解 Fe 是能通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜的简单离子、络合离子和微小的胶体粒子态等;不能通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜的部分称为颗粒 Fe,这两部分 Fe 的总和称为水样中的总 Fe(冯媛媛等,2004).近年来海洋溶解 Fe 备受关注,其作为海洋浮游生物生命活动的必需微量元素而影响着浮游植物的新陈代谢(Moore *et al.*, 2001; Boyd and Ellwood, 2010).同时,浮游植物通过新陈代谢吸收利用海洋中的  $\text{CO}_2$  控制着全球海洋的碳循环,因此,海洋溶解 Fe 也间接影响着全球气候变化(Martin, 1990).迄今为止,前人对海洋溶解 Fe 循环进行了大量模拟研究,例如,将矿物粉尘作为唯一的溶解 Fe 来源,沉降的有机颗粒作为汇来讨论循环平衡,模拟表明配位 Fe 的鳌合作用限制了大洋深部的溶解 Fe 浓度(Lefèvre and Watson, 1999; Archer and Johnson, 2000);沉积物中氧化有机质释放的溶解 Fe 通量可能与大气降尘相当(Elrod *et al.*, 2004);将大气降尘和沉积物溶解 Fe 纳入生物地球化学模型,研究表明高营养盐低叶绿素区是海水溶解 Fe 有限导致的结果(Parekh *et al.*, 2005);大西洋  $1.70 \sim 0.15 \text{ Ma}$  形成的 Fe-Mn 结壳 Fe 同位素组成由  $-0.69\text{\textperthousand}$  逐渐变重至  $0.04\text{\textperthousand}$ (Zhu *et al.*, 2000),Fe-Mn 结壳的同位素组成变化反映了缺氧古海洋至现代富氧海洋的 Fe 同位素变化特征(Beard *et al.*, 2003);前人还分别通过海洋溶解各物源溶解 Fe 通量的比较、溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素高精度分析估算了各物源源区的溶解 Fe 贡献(Beard *et al.*, 2003; Conway and John, 2014),认为海底热液活动对 Fe 循环的溶解 Fe 贡献较小,而最近 GEOTRACES 的海水溶解 Fe 剖面揭示了洋中脊热液活动向大洋深部注入了大量的热液溶解 Fe(Resing *et al.*, 2015).

海底热液活动向海洋注入了可观的微量元素,对控制海水的微量元素化学组成发挥了重要作用(Von Damm, 1990; Elderfield and Schultz, 1996).热液流体的 Fe 浓度是其周围海水浓度的  $\sim 10^6$  倍(Von Damm, 1990),大西洋的热液流体 Fe 同位素特征可追溯超过  $1000 \sim 2000 \text{ km}$ (Saito *et al.*, 2013; Conway and John, 2014),东太平洋海

隆热液流体中的溶解 Fe 能运移  $\sim 6000 \text{ km}$  到达遥远的新西兰西部(Fitzsimmons *et al.*, 2014).由于热液羽状流远距离运移过程中溶解 Fe 能稳定存留下来(Resing *et al.*, 2015),对海洋 Fe 循环的贡献可能超出前人的估算.

不同来源的海水溶解 Fe 通量均存在显著差异,现今天洋各物源的溶解 Fe 通量:河流搬运为  $\sim 3.0 \text{ Gmol/a}$ (Poulton and Raiswell, 2002),大气沉降为  $\sim 13.0 \text{ Gmol/a}$ (Jickells and Spokes, 2001),现代海底热液流为  $0.57 \sim 0.73 \text{ Gmol/a}$ (Frants *et al.*, 2016).Fantle and DePaolo(2004)认为在稳定状态下大洋每年沉积作用造成 Fe 流失的通量为  $\sim 33.0 \text{ Gmol/a}$ ,表明海洋 Fe 循环的源区与汇溶解 Fe 依然存在显著不平衡.

前人的海洋 Fe 循环模型一般多忽略源区的区域差异(Frants *et al.*, 2016),而实际上海洋溶解 Fe 源和 Fe 汇影响着海水溶解 Fe 的分布,各物源的溶解 Fe 通量存在显著差异,不同源区的海水溶解 Fe 也具有独特的 Fe 同位素特征(John and Adkins, 2010; Conway *et al.*, 2013).稳定同位素广泛运用于示踪成矿物质来源、约束成矿过程(Rouxel *et al.*, 2008; 姜军胜等, 2015; 余文超等, 2016),Fe 同位素在约束海洋铁循环及铁来源方面具有广阔的应用前景.海水受不同源区的影响程度不同造成了海水溶解 Fe 同位素的不均一性,且各物源的溶解 Fe 同位素组成特征能更灵敏地反映海洋 Fe 循环的源区贡献.因此,本文主要收集了来自太平洋和大西洋等不同区域 12 个站位的海水剖面样品溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成数据,并进行了综合分析,目的是探讨海水剖面表层、中层和深层海水溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成变化,揭示影响海水 Fe 同位素组成不均一性的主要控制因素,并通过热液溶解 Fe 同位素特征约束海底热液活动对海洋 Fe 循环的贡献.

## 1 数据来源

本次研究主要收集了来自太平洋和大西洋的 12 条海水剖面的 Fe 元素浓度和同位素数据,包括:来自 2009 年美国 GEOTRACESIC2 航次太平洋的 SAFe 站位(Conway and John, 2015);来自 GEO-

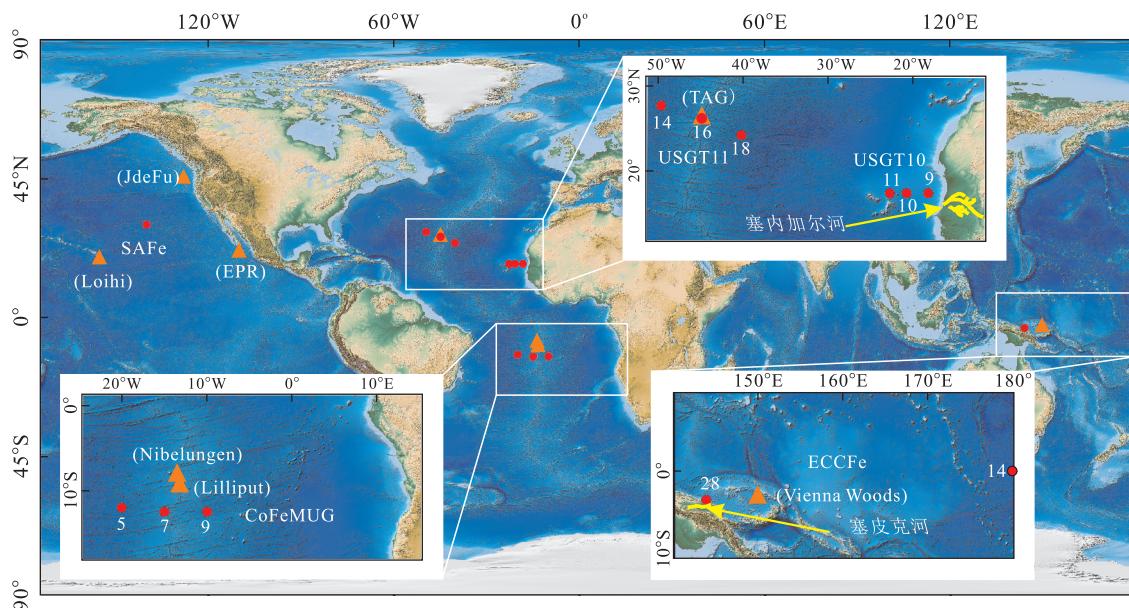


图1 海水剖面站位分布示意

Fig.1 Location of sea profile stations

红色实心圆为海水剖面站位;橙色实心三角形为热液活动区

TRACESGA03航次2010航段(USGT10)和2011航段(USGT11)北大西洋靠近北非大陆的USGT10-9、USGT10-10、USGT10-11站位,穿过北大西洋洋中脊的USGT11-14、USGT11-16、USGT11-18站位(Conway and John, 2014);来自2007年11月~12月的RV KnorrCoFeMUG航次穿过南大西洋洋中脊的5、7、9站位(Saito *et al.*, 2013);来自2006年EUCFe航次位于赤道潜流中部的14站位和靠近西太平洋弧后扩张中心的28站位(Radic *et al.*, 2011)(图1)。

## 2 全球海水剖面Fe同位素组成特征

大西洋海水的Fe同位素组成变化范围为 $-0.64\text{\textperthousand} \sim 0.80\text{\textperthousand}$ ,平均值 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.35\text{\textperthousand} \pm 0.24\text{\textperthousand}$ ( $n = 463$ )(Conway and John, 2014; Fitzsimmons *et al.*, 2015);太平洋海水的整体Fe同位素组成变化范围为 $-0.64\text{\textperthousand} \sim 0.58\text{\textperthousand}$ ,平均值 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.13\text{\textperthousand} \pm 0.30\text{\textperthousand}$ ( $n = 34$ )(Radic *et al.*, 2011; Conway and John, 2015),总体上,大洋海水的Fe同位素组成和浓度变化不均一,海洋表层、中层、深层海水的Fe同位素组成存在显著差异(图2)。

东太平洋北部SAFe站位表层海水的Fe浓度较低( $\leq 0.16$ ;  $\leq 200$  m),中层海水( $200 \sim 2000$  m)的Fe浓度达 $\sim 0.7\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,深部海水

( $>2000$  m)的Fe浓度范围达 $0.37 \sim 0.54\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,表层海水Fe同位素组成变化范围为 $-0.15\text{\textperthousand} \sim 0.07\text{\textperthousand}$ ,平均值 $\delta^{56}\text{Fe} = -0.02\text{\textperthousand}$ ,中层海水Fe同位素组成变化范围为 $-0.10\text{\textperthousand} \sim -0.64\text{\textperthousand}$ ,平均值 $\delta^{56}\text{Fe} = -0.37\text{\textperthousand}$ ,深部海水的Fe同位素组成变化范围为 $-0.10\text{\textperthousand} \sim 0.18\text{\textperthousand}$ ,平均值 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.08\text{\textperthousand}$ (图2a)。

西太平洋28站位,海水溶解Fe浓度变化范围为 $0.45 \sim 1.46\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,表层海水溶解Fe浓度相对较低( $< 0.9\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),随着水深增加至500 m,Fe浓度达到 $1.1\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,深部海水溶解Fe浓度最大,达 $1.46\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .表层海水Fe同位素组成变化范围为 $0.36\text{\textperthousand} \sim 0.53\text{\textperthousand}$ ,平均值 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.45\text{\textperthousand}$ ,水深500 m处Fe同位素组成为 $0.18\text{\textperthousand}$ ,深部海水Fe同位素组成则低至 $0.07\text{\textperthousand}$ .赤道中部的14站位水深100 m以上的溶解Fe浓度低至 $0.06\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,在200 m处激增至 $0.54\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,之后浓度变化维持在 $\sim 0.6\text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .表层海水Fe同位素组成变化范围为 $0.31\text{\textperthousand} \sim 0.58\text{\textperthousand}$ ,平均值 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.43\text{\textperthousand}$ ,水深600 m处Fe同位素组成为 $\sim 0.11\text{\textperthousand}$ ,深部海水Fe同位素组成为 $0.22\text{\textperthousand}$ (图2b)。

北大西洋靠近北非大陆的9、10、11站位(图2c),海水剖面溶解Fe浓度变化整体趋势基本一致,表层海水200 m以上溶解Fe浓度变化范围为

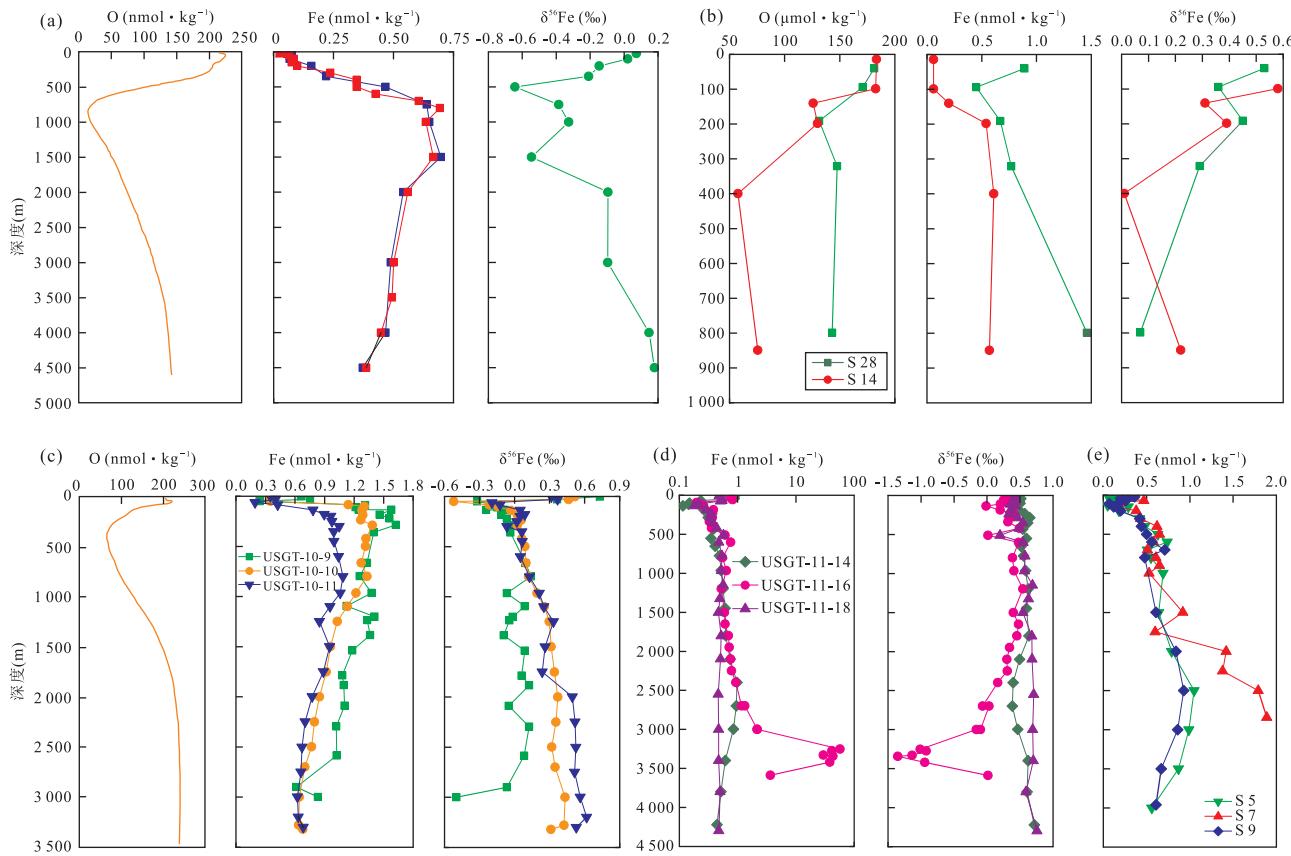


图 2 太平洋和大西洋不同站位海水剖面溶解 Fe、溶解氧浓度和 Fe 同位素组成变化

Fig.2 Dissolved Fe, dissolved oxygen concentration and Fe isotope profiles from the Atlantic and Pacific oceans

a.东太平洋 SAFe 站位引自(Conway and John, 2015);b.赤道太平洋 14、28 站位数据来自(Radic *et al.*, 2011);c,d.北大西洋 USGT 站位数据来自(Resing *et al.*, 2015);e.南大西洋 5、7、9 站位数据来自(Saito *et al.*, 2013)

0.24~1.58 nmol · kg<sup>-1</sup>, 水深 300 m 左右溶解 Fe 浓度最高达 1.62 nmol · kg<sup>-1</sup>, 之后随深度增加溶解 Fe 浓度降低, 在 ~3 300 m 处低至 0.68 nmol · kg<sup>-1</sup>, 但 9 站位水深大于 1 000 m 处的海水 Fe 浓度明显高于 10、11 站位(图 2c). 3 个站位表层海水 Fe 同位素组成变化范围为 -0.52‰~0.73‰, 水深 > 1 000 m 后, 10、11 两个站位的 Fe 同位素组成变化趋势基本一致, 随着海水深度增加而逐渐变大, 平均值分别约为 0.33‰、0.42‰, 而 9 站位 Fe 同位素组成显现富轻 Fe 同位素, 平均值 δ<sup>56</sup>Fe = -0.02‰, 在深部最轻达到 -0.50‰.

北大西洋洋中脊的 14、16、18 三个站位(图 2d), 水深 1 500 m 以上海水溶解 Fe 浓度变化趋势基本一致; 水深 1 500~3 500 m 间的海水溶解 Fe 浓度存在显著差异, 例如, 14 站位海水溶解 Fe 浓度(平均浓度为 0.76 nmol · kg<sup>-1</sup>)明显高于 18 站位(平均浓度为 0.48 nmol · kg<sup>-1</sup>), 尤其是 16 站位浓度异常高, 变化范围为 1.16~57.05 nmol · kg<sup>-1</sup>. 16 站位的表层、中层、深层海水 Fe 同位素组成均低于

14 和 18 站位, 尤其是水深 1 500~3 500 m 间, Fe 同位素组成变化范围为 0.48‰~-1.35‰, 平均值 δ<sup>56</sup>Fe = -0.20‰. 在该深度 14 站位(δ<sup>56</sup>Fe 平均值 = 0.51‰)海水 Fe 同位素组成略低于 USGT11-18 站位(δ<sup>56</sup>Fe 平均值 = 0.67‰).

南大西洋洋中脊的 5、7、9 站位(图 2e), 表层海水溶解 Fe 浓度变化趋势基本一致为 0.07~0.71 nmol · kg<sup>-1</sup>, 深部海水溶解 Fe 浓度显著升高, 尤其是 7 站位浓度为 1.42~1.89 nmol · kg<sup>-1</sup>, 笔者推测海水溶解 Fe 浓度的升高可能与热液羽状流影响有关.

从图 2 可以看出, 海水剖面 Fe 浓度和 Fe 同位素组成随深度增加具有不同的变化趋势, 其中海水溶解 Fe 浓度与海水溶解氧浓度呈反相关关系, 而 Fe 同位素组成与海水溶解氧浓度呈正相关关系, 表明氧化还原程度对海水 Fe 浓度和同位素组成具有显著的控制作用, 影响着全球海洋中 Fe 元素的分布和循环.

### 3 讨论

#### 3.1 海水剖面 Fe 元素浓度和 Fe 同位素组成的不均一性

全球海水剖面溶解 Fe 浓度和同位素组成变化呈现显著不均一性(图 2),表层海水 Fe 元素浓度和同位素组成均具有相对较大的变化范围,而深部海水变化范围相对较小。例如,东太平洋海隆 SAFE 站位海水剖面在 1 000 m 以上具有较大范围的变化,可能主要受到 Fe 来源差异、海水物理化学条件和浮游生物等因素的影响(图 2a~2c)(Beard and Johnson, 2004; Severmann *et al.*, 2006; Boyd *et al.*, 2007)。深部海水(>2 000 m)Fe 元素浓度总体呈现缓慢降低的趋势,而 Fe 同位素组成呈现略微变重的趋势,但当受到深海底沉积物和热液活动影响时,也会导致 Fe 元素浓度和同位素组成呈现显著变化(图 2b, 2d, 2e)。

本次研究中的 12 个站位整体上表层( $\leq 200$  m)海水溶解 Fe 浓度变化范围为  $0.05 \sim 1.58 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值为  $0.47 \pm 0.40 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ( $n = 73$ ), Fe 同位素组成变化范围为  $-0.52\text{\textperthousand} \sim 3.01\text{\textperthousand}$ , 平均值  $\delta^{56}\text{Fe} = 0.75\text{\textperthousand} \pm 0.91\text{\textperthousand}$ ( $n = 73$ ), 中层(200~2 000 m)海水 Fe 浓度变化范围为  $0.06 \sim 1.62 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值为  $0.75 \pm 0.35 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ( $n = 115$ ), Fe 同位素组成变化范围为  $-0.64\text{\textperthousand} \sim 0.69\text{\textperthousand}$ , 平均值  $\delta^{56}\text{Fe} = 0.25\text{\textperthousand} \pm 0.24\text{\textperthousand}$ ( $n = 115$ ); 深层(>2 000 m)海水 Fe 浓度变化范围为  $0.37 \sim 57.05 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值为  $5.24 \pm 11.83 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ( $n = 58$ ), Fe 同位素组成变化范围为  $-1.35\text{\textperthousand} \sim 1.38\text{\textperthousand}$ , 平均值  $\delta^{56}\text{Fe} = 0.27\text{\textperthousand} \pm 0.53\text{\textperthousand}$ ( $n = 58$ )。从 Fe 元素浓度和同位素组成分布特征来看, Fe 元素浓度至少在  $1.0 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  尺度上存在不均一性, 而 Fe 同位素组成至少在  $1.0\text{\textperthousand}$  尺度上存在不均一性。

Conway and John(2014)对一条贯穿北大西洋不同水深的海水剖面的 Fe 同位素组成进行了分析, 不同来源溶解铁的 Fe 同位素组成存在显著差异, 这些差异可能造成了海水的溶解 Fe 不均一。表层海水风尘气溶胶溶解铁的 Fe 同位素组成达  $0.3\text{\textperthousand} \sim 0.7\text{\textperthousand}$ (John and Adkins, 2012); 海洋沉积物释放还原溶解 Fe(II), 距海底沉积物 50 m 上方海水的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值为  $-0.5\%$ (John *et al.*, 2012); 来自大西洋洋中脊热液区 TAG 热液区热液羽状流的 Fe 同位素组成低达  $\sim -1.35\text{\textperthousand}$ , 沉积物非还原溶解铁

的 Fe 同位素组成为  $0 \sim 0.22\text{\textperthousand}$ (Conway and John, 2014)。Radic *et al.*(2011)对太平洋赤道西部和中部海水高营养盐低叶绿素区中的 Fe 同位素组成进行了分析, 浮游微生物相对于周围海水的 Fe 同位素分馏系数为  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{浮游生物}-\text{溶液}} = -0.25\text{\textperthousand} \sim -0.13\text{\textperthousand}$ , 微生物相对于海水富集轻 Fe 同位素; 根据瑞利分馏, 假定海水铁同位素组成一定, 海水氧逸度越低, 海水中 Fe(II) 的沉淀比例越低(闫斌等, 2010), 在氧化还原过程中, Fe 同位素会产生较大的分馏, 并且氧化沉淀的 Fe(III) 中富集重的 Fe 同位素, 溶液相的 Fe(II) 中富集轻 Fe 的同位素(Johnson *et al.*, 2002; Balci *et al.*, 2006)。因此, 微生物特征和氧逸度差异均可能造成了海水不同深度纵向、横向上的 Fe 同位素组成差异。

#### 3.2 大气降尘和河流输入对表层海水 Fe 同位素组成的影响

表层海水 Fe 同位素组成变化的一个主要影响因素是 Fe 物质源区的差异。大气降尘提供了相对较重的 Fe 同位素物源, 研究表明撒哈拉风尘的 Fe 同位素组成重达  $0.68\text{\textperthousand}$ (Beard *et al.*, 2003; Waeles *et al.*, 2007; Conway and John, 2014), 由于撒哈拉沙漠的风尘输入, 北大西洋表层海水相对于北太平洋表层海水有较高的溶解 Fe 浓度, 且 Fe 同位素组成相对更重(图 3a)。太平洋的大气降尘贡献较小, 其他富轻 Fe 同位素的物源贡献较大(Lacan *et al.*, 2008; Conway *et al.*, 2013), 导致表层海水有较轻的 Fe 同位素组成, 也说明大气降尘控制的海水溶解 Fe 具有明显的区域性。

河流每年向海洋注入了大量的陆源物质, 对亚马逊、塞纳河等世界大河河口物源输入的研究表明, 河流对近海水域 Fe 同位素组成具有很大影响, 提供了偏轻的 Fe 同位素物源。河水的 Fe 同位素组成平均值为  $-0.07\text{\textperthousand} \pm 0.21\text{\textperthousand}$ ( $n = 107$ )(Fantle and DePaolo, 2004; Bergquist and Boyle, 2006; Chen *et al.*, 2014; Poitrasson *et al.*, 2014)。此外, 海岸沉积和陆架沉积的微生物异化 Fe 还原过程形成较轻 Fe 同位素的溶解 Fe(Homoky *et al.*, 2009; Severmann *et al.*, 2006), 海岸沉积物孔隙水、陆架沉积物的还原溶解 Fe 同位素组成为  $-3.31\text{\textperthousand} \sim -1.73\text{\textperthousand}$ (Severmann *et al.*, 2006; Homoky *et al.*, 2009)。与洋中脊表层海水相比, 靠近大陆边缘的海水 Fe 同位素组成显著受到河流输入的影响, 虽然最表层海水( $0 \sim 50$  m)可能受到撒哈拉沙漠风尘的影响, 均具有富集重 Fe 同位素组成的相似特征, 但随着海

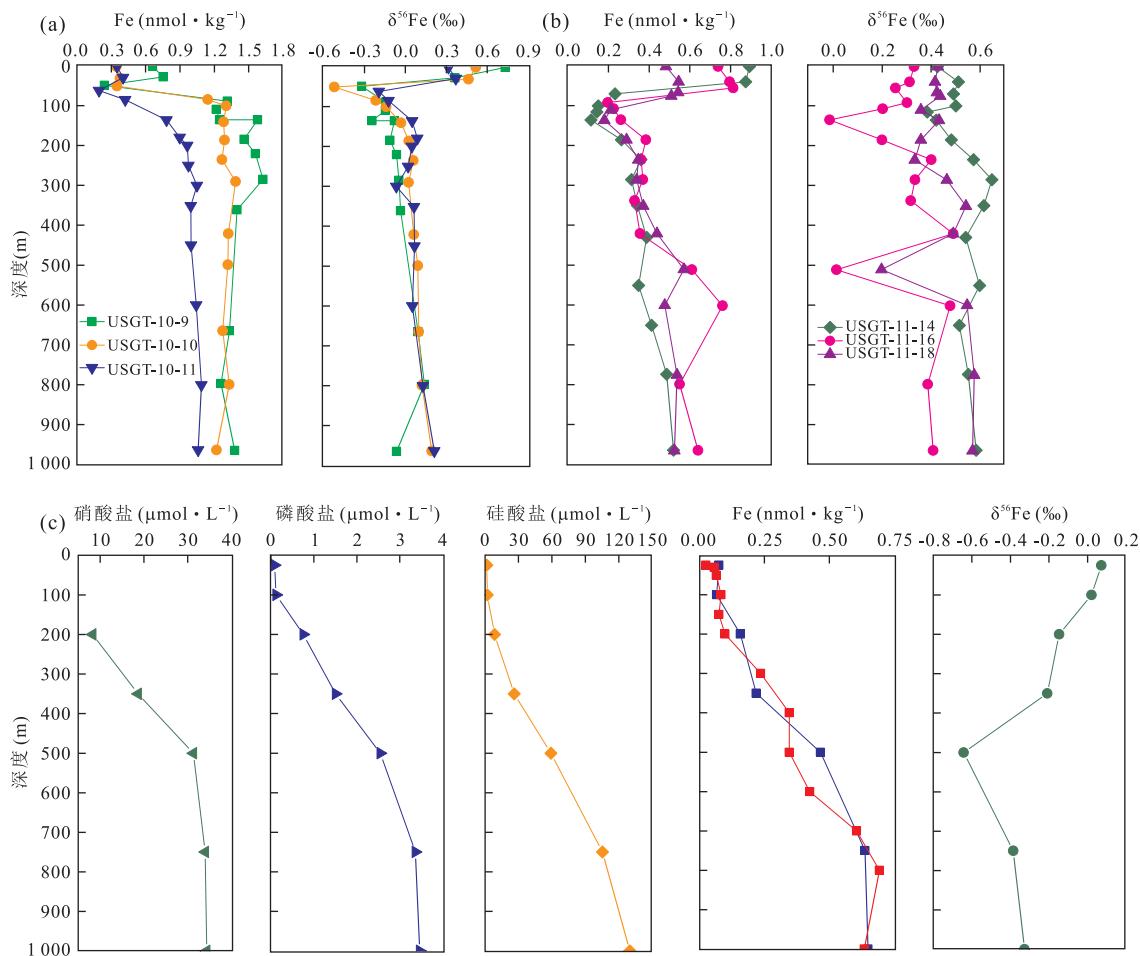


图 3 大西洋和太平洋表层海水溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成

Fig.3 Dissolved Fe concentrations and Fe isotopic compositions of surface waters from the Atlantic and Pacific oceans  
a.北大西洋 USGT-10 航次站位;b.北大西洋 USGT-11 航次站位;c.东太平洋 SAFe 站位;溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素数据来自(Conway and John, 2015; Resing *et al.*, 2015),营养盐数据来自(Conway and John, 2015)

水深度增加,靠近非洲大陆的海水溶解 Fe 同位素显著变轻(图 3a),而洋中脊附近海水剖面随着深度的增加,个别站位测点 Fe 同位素虽低至 0 附近,但整体上均富集重的 Fe 同位素,变化相对稳定(图 3b).近岸海水长期受到陆源风尘、河流输入和河流沉积物物源的影响,整个海水剖面 Fe 同位素组成呈现出多物源混合的结果.

### 3.3 生物活动对表层海水 Fe 同位素组成的影响

表层海水营养盐组成与海水 Fe 元素浓度的变化趋势一致,而与海水 Fe 同位素呈现显著的负相关(图 3c).海水叶绿素含量与生产力呈正相关(Johnson *et al.*, 2007),表层海水 50~200 m 处海水剖面叶绿素荧光值正异常显著(Radic *et al.*, 2011; John and Adkins, 2012; Conway and John, 2014),表明进行光合作用的生物集中在该水深范围.海水耗氧量是判断水生生命活动的灵敏标志,中层海水

1 000 m 以上溶解氧浓度变化趋势与营养盐相反,且变化显著(图 2, 图 3c),表明在该深度范围海洋生命活动活跃.生物吸收利用营养盐维持生命活动,死后又被微生物分解释放营养盐,在该深度生物对营养盐的吸收利用大于释放.东太平洋北部 SAFe 站位表层海水溶解 Fe 浓度随深度增加逐渐升高,Fe 同位素组成逐渐变轻(图 3c),与营养盐的变化趋势相对应,随水深增加生物量逐渐减少,对 Fe 的利用率也降低.浮游微生物(蓝藻)相对于周围海水的 Fe 同位素分馏系数为  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{浮游藻类}-\text{溶液}} = -0.25\% \sim -0.13\%$ (Radic *et al.*, 2011),海水中的微生物、动植物均有吸收利用轻的 Fe 同位素的倾向(Zhu *et al.*, 2002),导致周围水体富集重的 Fe 同位素.表层海水与大气的水气交换使得表层海水富氧(Körtzinger *et al.*, 2004),海水透光层浮游植物和微生物光合作用也使得海水富氧,而氧化条件下

Fe(II)易氧化形成 Fe(III),且 Fe(III)相对于 Fe(II)富集重的 Fe 同位素(Balci *et al.*, 2006; Johnson *et al.*, 2008),微生物络合作用能使 Fe(III)稳定地存留下来(Bennett *et al.*, 2008; Sander and Koschinsky, 2011),因此表层海水富氧也有利于其富集重的 Fe 同位素(图 2)。

### 3.4 热液流体对深部海水 Fe 同位素组成的影响

海底喷口热液流体在上升过程中与周围海水混合形成 Fe 硫化物和 Fe 氢氧化物沉淀(Feely *et al.*, 1996),溶解 Fe 的沉降造成热液流体溶解 Fe 的流失,前人曾认为海底热液不是海洋溶解 Fe 的主要物源(Bruland and Lohan, 2003).近年来的研究表明,海水中的溶解 Fe 可以相对沉淀、聚合等不同的物理化学机制而稳定的存在(Bennett *et al.*, 2008; Yücel *et al.*, 2011; Sands *et al.*, 2012),使得溶解 Fe 在海洋中远距离运移.例如,东太平洋海隆南部的热液溶解 Fe 能向西横向运移几千千米穿过南大洋(Resing *et al.*, 2015),向西的中深层环流促成了该热液羽状流的运移(Lupton and Craig, 1981; Hautala and Riser, 1993; Talley and Johnson, 1994).

热液流体远距离运移过程中,海底热液流体的<sup>3</sup>He 浓度显著高于周围海水,热液流体在海水中运移时<sup>3</sup>He 作为惰性元素能稳定存留下来,因此将其作为热液异常标志示踪羽状流运移(Lupton and Craig, 1981).随着海底热液运移距离的增加溶解 Fe 浓度和<sup>3</sup>He 的浓度均降低,南大西洋水深范围 1 700~3 500 m、南太平洋水深 2 500 m 处和东南太平洋水深范围 1 000~3 500 m 的热液 dFe/<sup>3</sup>He 线性拟合结果均为线性相关(图 4),表明热液溶解 Fe 在横向、纵向运移过程中都以某种方式稳定的存留了下来,而不会从溶液中流失.这可能是有机配体络合作用(Bennett *et al.*, 2008; Sander and Koschinsky, 2011),或是无机、有机胶体吸附作用(Yücel *et al.*, 2011; Sands *et al.*, 2012)的结果.

大西洋的热液流体 Fe 同位素特征可追溯超过 1 000~2 000 km(Saito *et al.*, 2013; Conway and John, 2014),且北大西洋洋中脊的海底热液流体 Fe 同位素轻至 -1.35‰(Conway and John, 2014).USGT11-16 站位位于大西洋洋中脊 TAG 喷口热液区上方,该站位深层海水(3 000~3 500 m 处)Fe 浓度显著高于相邻站位,Fe 同位素组成显著偏轻(图 5a),表明深部海水受 TAG 热液区显著影响.在水深 2 500~3 000 m 处,USGT11-14 站位相对于 US-

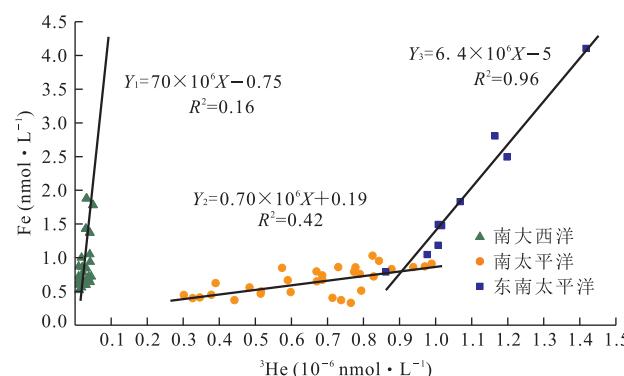


图 4 南大西洋、南太平洋和东南太平洋热液溶解 Fe 与<sup>3</sup>He 的浓度关系

Fig. 4 Relationship between dissolved Fe and <sup>3</sup>He of South Atlantic, South Pacific and southeast Pacific oceans

南大西洋溶解 Fe、<sup>3</sup>He 浓度数据来自(Saito *et al.*, 2013),南太平洋溶解 Fe、<sup>3</sup>He 浓度数据来自(Fitzsimmons *et al.*, 2014),东南太平洋溶解 Fe、<sup>3</sup>He 浓度数据来自(Resing *et al.*, 2015)

GT11-18 站位具有较高的溶解 Fe 浓度和较低的 Fe 同位素组成,也表明可能受到热液羽状流运移的影响,根据站位相对位置推断羽状流向西转移.南大西洋 5、7 和 9 三个站位,7 号站位水深 2 000~2 800 m 之间溶解 Fe 浓度显著升高(图 5b),笔者推测受到热液羽状流的影响,这与附近轴脊热区 Lilliput 热液区和 Nibelungen 热液区直接相关(图 1)(Melchert *et al.*, 2008; Haase *et al.*, 2009).因此,海底热液羽状流的影响是导致深部海水 Fe 同位素显著变轻的主要原因之一.

此外,太平洋热液流体中存在纳米级粒度的热液硫化物,该硫化物的 Fe 组成很稳定且能运移更远的距离(Yücel *et al.*, 2011),热液流体运移的溶解 Fe 距喷口位置可达 6 000 km(Wu *et al.*, 2011; Fitzsimmons *et al.*, 2014).SAFe 站位水深 1 500 m 处 Fe 浓度最高达 0.7 nmol·kg⁻¹,且在 500~1 500 m 处的 Fe 同位素组成(-0.33‰~-0.64‰)相对较低(图 5c).根据水深 1 100 m 和 2 000 m 处的<sup>3</sup>He 值异常(Conway and John, 2015),SAFe 站位受到周围海底热液活动的影响(图 1).

### 3.5 海底沉积物对深部海水 Fe 同位素组成的影响

东太平洋 SAFe 站位深部海水 Fe 同位素组成逐渐开始变重,而溶解 Fe 浓度开始降低,在 2 000 m 处为 -0.1‰±0.07‰,4 000 m 以后 Fe 同位素组成升高至 0.15~0.18(图 2a),北大西洋 14、18 站位 4 000 m 以下 Fe 同位素组成同样逐渐升高(图 5a),

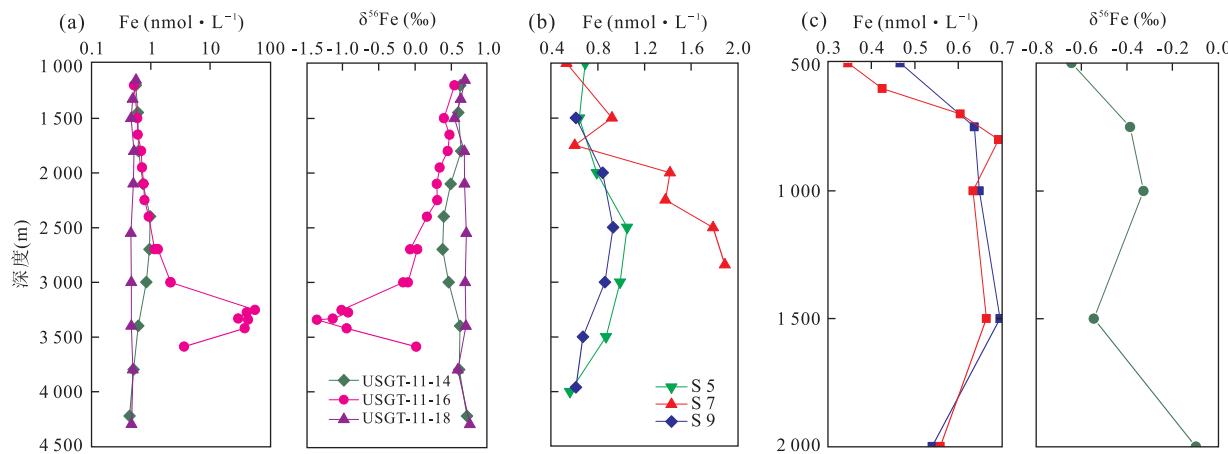


图 5 大西洋、东太平洋热液流体对海水溶解 Fe 浓度、Fe 同位素的响的水深剖面

Fig.5 The influence of hydrothermal fluid of the Atlantic and eastern Pacific oceans on dissolved Fe concentration and Fe isotope  
a.北大西洋 USGT-11 航次站位;b.南大西洋 CoFeMUG 航次站位;c.东太平洋 SAFe 站位;引自数据见图 2

深海沉积物释放的非还原溶解 Fe 的同位素组成为  $0\sim0.22\text{\textperthousand}$  (Radic *et al.*, 2011), 因此, 深部海水溶解 Fe 中重的 Fe 同位素组成可能主要来自沉积物非还原溶解 Fe. 深部海水处于一个较封闭的状态, 溶解氧浓度较高, 溶解 Fe 易被氧化沉降 (Conway and John, 2015), 导致了溶解 Fe 浓度降低, 亦相对具有较重的 Fe 同位素组成. 深部海水溶解 Fe 同位素平均值为  $0.27\text{\textperthousand}\pm0.53\text{\textperthousand}$  ( $n=58$ ), 波罗的海缺氧水层过渡至含氧水层, Fe 同位素组成从  $-0.4\text{\textperthousand}$  升高至  $0.3\text{\textperthousand}$  (Staubwasser *et al.*, 2013), 也进一步表明了深部海水相对较重的 Fe 同位素组成可能与海水溶解氧的浓度有关.

太平洋靠近巴布亚新几内亚的 28 站位的海水通过赤道潜流运移至 14 站位 (Radic *et al.*, 2011), 巴布亚新几内亚的海岸带沉积物和塞皮克河为近海岸的 28 站位水域提供了 Fe 来源 (Kineke *et al.*, 2000; Radic *et al.*, 2011) (图 1), 对巴布亚新几内亚的海岸带沉积物进行淋滤实验表明, 淋滤液相对富集重的 Fe 同位素组成 ( $\delta^{56}\text{Fe}=0.30\text{\textperthousand}\pm0.15\text{\textperthousand}$ ), 表明 28 站位的海水受到非还原溶解 Fe 的影响. 此外, 28 站位水深 800 m 处溶解 Fe 浓度升高, 且 Fe 同位素组成显著偏低, 可能受到附近马努斯海盆 Vienna Woods 热液区海底热液活动的影响 (Lisitsyn *et al.*, 1993). 根据太平洋赤道 14 站位、SAFe 站位和大西洋 14、18 站位深部海水的溶解 Fe 相对富集重的 Fe 同位素组成 (图 2a, 2b, 2d), 笔者推断深部海水可能主要受沉积物非还原溶解 Fe 的影响.

通过比较太平洋、大西洋的海水剖面不同水深和不同区域的海水溶解 Fe 差异表明, 海水溶解 Fe

来源差异是导致海水溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成不均一性的主要原因, 而河流和大气降尘受地域、气候变化的约束 (Mahowald *et al.*, 2006), 对表层海水溶解 Fe 浓度和同位素组成的影响具有时间和空间上的约束性, 而深海沉积物和海底热液活动对深层海水溶解 Fe 浓度和同位素组成的影响更具有普遍性.

### 3.6 海底热液活动对海洋 Fe 循环的贡献

海底热液流体的通量远远超过全球河流的输入 (Elderfield and Schultz, 1996), 热液流体的 Fe 浓度是其周围海水的近  $10^6$  倍 (Von Damm, 1990), 溶解 Fe 的稳定性使得其在深海中能持久存在和迁移 (Resing *et al.*, 2015), 全球海洋 Fe 循环研究表明, 热液活动对深部海水溶解 Fe 有很大的贡献 (Tagliabue *et al.*, 2010). 通过对海水热液溶解 Fe 和  ${}^3\text{He}$  浓度线性拟合得到各大洋海水热液  $d\text{Fe}/{}^3\text{He}$  的比值 (图 4), 南大西洋热液的  $d\text{Fe}/{}^3\text{He}$  比值高达  $70\times10^6$ , 南太平洋热液的  $d\text{Fe}/{}^3\text{He}$  比值低至  $0.70\times10^6$ , 而东南太平洋热液的  $d\text{Fe}/{}^3\text{He}=6.4\times10^6$ . 由于南太平洋的热液  ${}^3\text{He}$  浓度是南大西洋的  $\sim20$  倍 (Lupton, 1998; Rüth *et al.*, 2000), 大洋间的热液  ${}^3\text{He}$  浓度差异是导致  $d\text{Fe}/{}^3\text{He}$  差异的主要原因. 此外, 热液  $d\text{Fe}/{}^3\text{He}$  比值差异还与热液区基岩地球化学性质 (Douville *et al.*, 2002)、洋中脊扩张速率有关 (Hannington, 2012).

根据已知的全球热液  ${}^3\text{He}$  通量  $530 \text{ mol/a}$  (Farley *et al.*, 1995), 最新的研究表明太平洋热液溶解 Fe 通量为  $3\sim4 \text{ Gmol/a}$  (Resing *et al.*, 2015), 该结果是前人估算结果 ( $0.7 \text{ Gmol/a}$ ) 的 5 倍 (Fitzsim-

mons *et al.*, 2014), 是南大洋热液溶解 Fe 通量 (0.5 Gmol/a) 的 7 倍左右 (Tagliabue *et al.*, 2010), 而南大西洋的热液溶解 Fe 通量则高达 37 Gmol / a (Saito *et al.*, 2013), 是太平洋的 10 倍左右, 表明各大洋的热液溶解 Fe 通量存在较大差异, 不同洋区海底热液活动对海水溶解 Fe 的贡献显著不同。

海洋溶解 Fe 的各物源不仅通量差异显著, 并且海水溶解 Fe 物源都有各自的 Fe 同位素组成特征。前人对贯穿北大西洋一条剖面上不同深度海水的溶解 Fe 含量和同位素组成进行了分析, 根据不同物源的 Fe 同位素特征, 认为海底热液活动对该区域溶解 Fe 的贡献为 2% ~ 6% (Conway and John, 2014)。最近, 全球海洋 Fe 循环反演模型研究表明南大洋的热液溶解 Fe 主要来自太平洋、大西洋、印度洋横向流和上升流运移的热液溶解 Fe, 且认为全球海底热液流体的溶解 Fe 通量为 0.57 ~ 0.73 Gmol/a (Frants *et al.*, 2016)。为了确定海底热液活动对海水溶解 Fe 的贡献, 将南大洋的热液溶解 Fe 通量 (0.5 Gmol/a) 作为全球大洋的最小热液溶解 Fe 通量, 利用物源溶解 Fe 同位素差异与对应通量的关系估算海底热液对海洋 Fe 循环的溶解 Fe 贡献为 ~5.5%, 与前人估算结果基本一致。由于海底热液流体的 Fe 通量可能远大于 0.5 Gmol/a, 因此, 海底热液活动对海洋溶解 Fe 的贡献可能远超过前人估算的 6%。

## 4 结论

(1) 海洋表、中、深层海水的溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成均存在显著差异, 各层海水溶解 Fe 来源造成了 Fe 同位素组成差异, 全球海洋溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成在横向和纵向上存在明显不均一性。海水溶解 Fe 浓度和 Fe 同位素组成的不均一性与海水溶解氧浓度密切相关, 海水溶解氧浓度升高可能造成了海水溶解 Fe 的沉降, 也有利于海水溶解 Fe 富集重的 Fe 同位素。

(2) 表层海水主要受到大气降尘、河水注入和微生物循环作用而富集重的 Fe 同位素, 深层海水受沉积物非还原溶解 Fe 的影响富集重 Fe 同位素, 而受到洋中脊热液流体的影响富集轻 Fe 同位素。并且各大洋的热液溶解 Fe 通量存在较大差异, 不同洋区海底热液活动对海水溶解 Fe 的贡献显著不同。

(3) 海洋溶解 Fe 各物源的 Fe 同位素组成均存在显著差异, 能敏感指示物源信息, 通过各物源的溶

解铁 Fe 同位素组成与通量关系估算海底热液活动的海水溶解 Fe 贡献。将目前已知的最小热液溶解 Fe 通量作为全球大洋的热液溶解 Fe 通量估算海底热液活动对海水溶解 Fe 的贡献为 ~5.5%, 与前人估算结果基本一致。由于海底热液流体的 Fe 通量可能远大于 0.5 Gmol/a, 因此, 海底热液活动对海洋溶解 Fe 的贡献可能远超过前人 6% 的估算结果。

致谢: 感谢编辑部及两位匿名审稿人对论文提出的宝贵意见及建议, 并给予了很多帮助, 在此一并表示衷心感谢!

## References

- Archer, D.E., Johnson, K., 2000. A Model of the Iron Cycle in the Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1): 269–279. doi: 10.1029/1999gb000053
- Balci, N., Bullen, T.D., Witte-Lien, K., et al., 2006. Iron Isotope Fractionation during Microbially Stimulated Fe(II) Oxidation and Fe(III) Precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 622–639. doi: 10.1016/j.gca.2005.09.025
- Beard, B.L., Johnson, C.M., 2004. Fe Isotope Variations in the Modern and Ancient Earth and other Planetary Bodies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 319–357. doi: 10.2138/gsrmg.55.1.319
- Beard, B.L., Johnson, C.M., von Damm, K.L.V., et al., 2003. Iron Isotope Constraints on Fe Cycling and Mass Balance in Oxygenated Earth Oceans. *Geology*, 31(7): 629. doi: 10.1130/0091-7613(2003)031<0629:iicfc>2.0.co;2
- Bennett, S.A., Achterberg, E.P., Connelly, D.P., et al., 2008. The Distribution and Stabilisation of Dissolved Fe in Deep-Sea Hydrothermal Plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3–4): 157–167. doi: 10.1016/j.epsl.2008.01.048
- 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. doi: 10.1016/j.epsl.2006.05.004
- Boyd, P.W., Ellwood, M.J., 2010. The Biogeochemical Cycle of Iron in the Ocean. *Nature Geoscience*, 3(10): 675–682. doi: 10.1038/ngeo964
- Boyd, P.W., Jickells, T., Law, C.S., et al., 2007. Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993–2005: Synthesis and Future Directions. *Science*, 315(5812): 612–617. doi: 10.1126/science.1131669
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2003. Controls of Trace Metals in Seawater. *Treatise on Geochemistry*, 23–47. doi: 10.1016/b0-08-043751-6/06105-3

- Chen, J. B., Busigny, V., Gaillardet, J., et al., 2014. Iron Isotopes in the Seine River (France): Natural Versus Anthropogenic Sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128: 128–143. doi:10.1016/j.gca.2013.12.017
- Conway, T. M., John, S. G., 2014. Quantification of Dissolved Iron Sources to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 511 (7508): 212–215. doi:10.1038/nature13482
- 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. doi:10.1016/j.gca.2015.05.023
- Conway, T. M., Rosenberg, A. D., Adkins, J. F., et al., 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. doi:10.1016/j.aca.2013.07.025
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., et al., 2002. The Rainbow Vent Fluids ( $36^{\circ}14'N$ , MAR): The Influence of Ultramafic Rocks and Phase Separation on Trace Metal Content in Mid-Atlantic Ridge Hydrothermal Fluids. *Chemical Geology*, 184(1–2): 37–48. doi:10.1016/s0009-2541(01)00351-5
- Elderfield, H., Schultz, A., 1996. Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Fluxes and the Chemical Composition of the Ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24(1): 191–224. doi:10.1146/annurev.earth.24.1.191
- Elrod, V. A., Berelson, W. M., Coale, K. H., et al., 2004. The Flux of Iron from Continental Shelf Sediments: A Missing Source for Global Budgets. *Geophysical Research Letters*, 31(12): L12307. doi:10.1029/2004gl020216
- Fantle, M. S., DePaolo, D. J., 2004. Iron Isotopic Fractionation during Continental Weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3–4): 547–562. doi:10.1016/j.epsl.2004.10.013
- Farley, K. A., Maier-Reimer, E., Schlosser, P., et al., 1995. Constraints on Mantle  ${}^3He$  Fluxes and Deep-Sea Circulation from an Oceanic General Circulation Model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 100(B3): 3829–3839. doi:10.1029/94jb02913
- Feely, R. A., Baker, E. T., Marumo, K., et al., 1996. Hydrothermal Plume Particles and Dissolved Phosphate over the Superfast-Spreading Southern East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(13): 2297–2323. doi:10.1016/0016-7037(96)00099-3
- Feng, Y. Y., Liu, D. Y., Zhang, M. P., et al., 2004. A Summary of Determination Methods of Iron in Sea Water. *Marine Sciences*, 28(1): 71–75 (in Chinese with English abstract).
- Fitzsimmons, J. N., Boyle, E. A., Jenkins, W. J., 2014. Distal Transport of Dissolved Hydrothermal Iron in the Deep South Pacific Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47): 16654–16661. doi:10.1073/pnas.1418778111
- Fitzsimmons, J. N., Carrasco, G. G., Wu, J. F., et al., 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. doi:10.1016/j.dsr2.2014.11.014
- Frants, M., Holzer, M., DeVries, T., et al., 2016. Constraints on the Global Marine Iron Cycle from a Simple Inverse Model. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121(1): 28–51. doi:10.1002/2015jg003111
- Haase, K. M., Koschinsky, A., Petersen, S., et al., 2009. Diking, Young Volcanism and Diffuse Hydrothermal Activity on the Southern Mid-Atlantic Ridge: The Lilliput Field at  $9^{\circ}33'S$ . *Marine Geology*, 266(1–4): 52–64. doi:10.1016/j.margeo.2009.07.012
- Hannington, M., 2012. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges. *Economic Geology*, 107(2): 381–382. doi:10.2113/econgeo.107.2.381
- Hautala, S. L., Riser, S. C., 1993. A Nonconservative  $\beta$ -Spiral Determination of the Deep Circulation in the Eastern South Pacific. *Journal of Physical Oceanography*, 23(9): 1975–2000. doi:10.1175/1520-0485(1993)023<1975:ANSBOT>2.0.CO;2
- Homoky, W. B., Severmann, S., Mills, R. A., et al., 2009. Pore-Fluid Fe Isotopes Reflect the Extent of Benthic Fe Redox Recycling: Evidence from Continental Shelf and Deep-Sea Sediments. *Geology*, 37(8): 751–754. doi:10.1130/g25731a.1
- Jiang, J. S., Zheng, Y. Y., Gao, S. B., et al., 2015. Genesis of Chazangcuo Cu-Pb-Zn Deposit, Tibet: Constraints from C-H-O-S-Pb Isotope Geochemistry. *Earth Science*, 40(6): 1006–1016 (in Chinese with English abstract).
- Jickells, T. D., Spokes, L. J., 2001. Atmospheric Iron Inputs to The Oceans. *IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, 7: 85–122.
- John, S. G., Adkins, J. F., 2010. Analysis of Dissolved Iron Isotopes in Seawater. *Marine Chemistry*, 119(1–4): 65–76. doi:10.1016/j.marchem.2010.01.001
- John, S. G., Adkins, J., 2012. The Vertical Distribution of Iron Stable Isotopes in the North Atlantic near Bermuda. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2): GB2034. doi:10.1029/2011gb004043
- John, S. G., Mendez, J., Moffett, J., et al., 2012. The Flux of Iron and Iron Isotopes from San Pedro Basin Sediments.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93(14–29).doi:10.1016/j.gca.2012.06.003
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Roden, E.E., 2008. The Iron Isotope Fingerprints of Redox and Biogeochemical Cycling in Modern and Ancient Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1): 457–493. doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124139
- Johnson, C.M., Skulan, J.L., Beard, B.L., et al., 2002. Isotopic Fractionation between Fe(III) and Fe(II) in Aqueous Solutions. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1–2): 141–153. doi:10.1016/s0012-821x(01)00581-7
- Johnson, K.S., Needoba, J.A., Riser, S.C., et al., 2007. Chemical Sensor Networks for the Aquatic Environment. *Chemical Reviews*, 107(2): 623–640. doi:10.1021/cr050354e
- Kineke, G.C., Woolfe, K.J., Kuehl, S.A., et al., 2000. Sediment Export from the Sepik River, Papua New Guinea: Evidence for a Divergent Sediment Plume. *Continental Shelf Research*, 20(16): 2239–2266. doi:10.1016/s0278-4343(00)00069-8
- Körtzinger, A., Schimanski, J., Send, U., et al., 2004. The Ocean Takes a Deep Breath. *Science*, 306(5700): 1337–1337. doi:10.1126/science.1102557
- Lacan, F., Radic, A., Jeandel, C., et al., 2008. Measurement of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in the Open Ocean. *Geophysical Research Letters*, 35(24): L24610. doi:10.1029/2008gl035841
- Lefèvre, N., Watson, A.J., 1999. Modeling the Geochemical Cycle of Iron in the Oceans and Its Impact on Atmospheric CO<sub>2</sub> Concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(3): 727–736. doi:10.1029/1999gb900034
- Lisitsyn, A.P., Crook, K.A.W., Bogdanov, Y.A., et al., 1993. A Hydrothermal Field in the Rift Zone of the Manus Basin, Bismarck Sea. *International Geology Review*, 35(2): 105–126. doi:10.1080/00206819309465517
- Lupton, J.E., Craig, H., 1981. A Major Helium-3 Source at 15 S on the East Pacific Rise. *Science*, 214(4516): 13–18. doi:10.1126/science.214.4516.13
- Lupton, J., 1998. Hydrothermal Helium Plumes in the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 103(C8): 15853–15868. doi:10.1029/98jc00146
- Mahowald, N.M., Muhs, D.R., Levis, S., et al., 2006. Change in Atmospheric Mineral Aerosols in Response to Climate: Last Glacial Period, Preindustrial, Modern, and Doubled Carbon Dioxide Climates. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D10): D10202. doi:10.1029/2005jd006653
- Martin, J.H., 1990. Glacial-Interglacial CO<sub>2</sub> Change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography*, 5(1): 1–13. doi:10.1029/pa005i001p00001
- Melchert, B., Devey, C.W., German, C.R., et al., 2008. First Evidence for High-Temperature Off-Axis Venting of Deep Crustal/Mantle Heat: The Nibelungen Hydrothermal Field, Southern Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1–2): 61–69. doi:10.1016/j.epsl.2008.08.010
- Moore, J.K., Doney, S.C., Glover, D.M., et al., 2001. Iron Cycling and Nutrient-Limitation Patterns in Surface Waters of the World Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(1–3): 463–507. doi:10.1016/s0967-0645(01)00109-6
- Parekh, P., Follows, M.J., Boyle, E.A., 2005. Decoupling of Iron and Phosphate in the Global Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(2): GB2020. doi:10.1029/2004gb002280
- Poitrasson, F., Vieira, L.C., Seyler, P., et al., 2014. Iron Isotope Composition of the Bulk Waters and Sediments from the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 377: 1–11. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.03.019
- 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
- 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(1–2): 1–10. doi:10.1016/j.epsl.2011.03.015
- Resing, J.A., Sedwick, P.N., German, C.R., et al., 2015. Basin-Scale Transport of Hydrothermal Dissolved Metals Across the South Pacific Ocean. *Nature*, 523(7559): 200–203. doi:10.1038/nature14577
- Rouxel, O., Shanks III, W.C., Bach, W., et al., 2008. Integrated Fe- And S-Isotope Study of Seafloor Hydrothermal Vents at East Pacific Rise 9–10°N. *Chemical Geology*, 252(3–4): 214–227. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.03.009
- Rüth, C., Well, R., Roether, W., 2000. Primordial <sup>3</sup>He in South Atlantic Deep Waters from Sources on the Mid-Atlantic Ridge. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(6): 1059–1075. doi:10.1016/s0967-0637(99)00077-1
- Saito, M.A., Noble, A.E., Tagliabue, A., et al., 2013. Slow-Spreading Submarine Ridges in the South Atlantic as a Significant Oceanic Iron Source. *Nature Geoscience*, 6(9): 775–779. doi:10.1038/ngeo1893
- Sander, S.G., Koschinsky, A., 2011. Metal Flux from Hydro-

- thermal Vents Increased by Organic Complexation. *Nature Geoscience*, 4(3): 145–150. doi:10.1038/ngeo1088
- Sands, C. M., Connolly, D. P., Statham, P. J., et al., 2012. Size Fractionation of Trace Metals in the Edmond Hydrothermal Plume, Central Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 319–320: 15–22. doi:10.1016/j.epsl.2011.12.031
- Severmann, S., Johnson, C. M., Beard, B. L., et al., 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. doi:10.1016/j.gca.2006.01.007
- Staubwasser, M., Schoenberg, R., von Blanckenburg, F., et al., 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. doi:10.5194/bg-10-233-2013
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J. C., et al., 2010. Hydrothermal Contribution to the Oceanic Dissolved Iron Inventory. *Nature Geoscience*, 3(4): 252–256. doi:10.1038/ngeo818
- Talley, L. D., Johnson, G. C., 1994. Deep, Zonal Subequatorial Currents. *Science*, 263(5150): 1125–1128. doi:10.1126/science.263.5150.1125
- Von Damm, K., 1990. Seafloor Hydrothermal Activity: Black Smoker Chemistry and Chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18(1): 173–204. doi:10.1146/annurev.earth.18.1.173
- Waelles, M., Baker, A. R., Jickells, T., et al., 2007. Global Dust Teleconnections: Aerosol Iron Solubility and Stable Isotope Composition. *Environmental Chemistry*, 4(4): 233–237. doi:10.1071/en07013
- Wu, J. F., Wells, M. L., Rember, R., 2011. Dissolved Iron Anomaly in the Deep Tropical-Subtropical Pacific: Evidence for Long-Range Transport of Hydrothermal Iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 460–468. doi:10.1016/j.gca.2010.10.024
- Yan, B., Zhu, X. K., Tang, S. H., et al., 2010. Fe Isotopic Characteristics of the Neoproterozoic BIF in Guangxi Province and Its Implications. *Acta Geologica Sinica*, 84(7): 1080–1086 (in Chinese with English abstract).
- Yu, W. C., Du, Y. S., Zhou, Q., et al., 2016. Provenance of Nanhuan Datangpo Formation Manganese Mn Deposit in Songtao Area, East Guizhou Province: Evidence from Sr Isotope. *Earth Science*, 41(7): 1110–1120 (in Chinese with English abstract).
- Yücel, M., Gartman, A., Chan, C. S., et al., 2011. Hydrothermal Vents as a Kinetically Stable Source of Iron-Sulphide-Bearing Nanoparticles to the Ocean. *Nature Geoscience*, 4(6): 367–371. doi:10.1038/ngeo1148
- Zhu, X. K., Guo, Y., Williams, R. J. P., et al., 2002. Mass Fractionation Processes of Transition Metal Isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1–2): 47–62. doi:10.1016/s0012-821x(02)00615-5
- Zhu, X. K., O’Nions, R. K., Guo, Y., et al., 2000. Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water. *Science*, 287 (5460). doi: 10.1126/science.287.5460.2000

## 附中文参考文献

- 冯媛媛, 刘东艳, 张曼平, 等, 2004. 海水中铁的测定方法. *海洋科学*, 28(1): 71–75.
- 姜军胜, 郑有业, 高顺宝, 等, 2015. 西藏查藏错铜铅锌矿床成因: C-H-O-S-Pb 同位素制约. *地球科学*, 40(6): 1006–1016.
- 闫斌, 朱祥坤, 唐索寒, 等, 2010. 广西新元古代 BIF 的铁同位素特征及其地质意义. *地质学报*, 84(7): 1080–1086.
- 余文超, 杜远生, 周琦, 等, 2016. 黔东松桃南华系大塘坡组锰矿层物源: 来自 Sr 同位素的证据. *地球科学*, 41(7): 1110–1120.