

铁同位素及其在古海洋环境演化过程中的应用

杨 曦¹, 王义东¹, 王中良^{2,*}

(1. 天津师范大学 天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387; 2. 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384)

摘 要: 铁是具有多价态特性的氧化还原敏感元素, 其形态和同位素经常被作为环境标识, 尤其是对现代和古海洋有重要的环境指示意义。本文通过总结铁在现代和古海洋环境中的同位素组成及分馏机制、评述早期含铁矿物的成因, 来支持太古代早期就出现了厌氧氧化作用的观点。厌氧氧化作用将海洋中部分溶解铁氧化, 这导致了溶解态铁富集轻铁同位素并间接造成了铁建造的形成。研究古海洋含铁矿物的成因极其困难, 这是由于现代环境极难还原古海洋环境的化学物理条件。同位素技术的发展实现了低含量铁的同位素测定, 铁同位素及其分馏可以示踪古海洋中铁元素的行为特征并指示当时的海洋环境。因此, 现代研究需要结合实验室模拟和现代类太古代环境来解决古海洋中铁同位素分馏机制, 并结合其他元素的多同位素技术手段探讨古海洋中化学成分和含铁矿物的成因, 这对矿产资源的探寻和生命起源的探索具有重要的意义。

关键词: 铁同位素; 铁同位素分馏; 铁形态; 氧化还原环境标识

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)01-0143-10 **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.051

铁具有亲硫和亲氧的特性, 价态从-2到+7价, 自然界中存在的价态是+2价和+3价, 是氧化还原敏感元素^[1-4], 化合物中铁的价态容易受氧化还原作用影响。同位素有⁵⁴Fe、⁵⁶Fe、⁵⁷Fe和⁵⁸Fe, 其丰度分别是5.84%、91.76%、2.12%和0.28%。铁同位素技术在研究现代环境铁的生物地球化学循环过程中得到广泛应用^[5-6], 成为研究现代环境中物质循环和人类活动问题的重要手段, 涉及海洋^[7]、湖泊^[8]、河流^[9-12]和地下水^[13]等环境。地球早期的海洋和大气环境与现代不同, 海洋长期处于缺氧低硫酸盐状态, 存在大量溶解的二价铁[Fe(II)], 形成了大量的铁建造和黄铁矿等含铁矿物^[14]。由此可见, 无论是现代环境还是古环境中不同形态的铁及其同位素都是重要的氧化还原环境标识, 尤其在地球形成的早期环境中, 形成的沉积岩中铁形态及同位素组成变化能够直接反映海洋中化学物质的变化和环境的演化^[15]。因此, 研究铁同位素在古海洋环境演化过程中的应用对于理解地球早期尤其是前寒武纪时期大气和海洋中化学成分的变化和早期含铁矿物的成因具有重要意义。

近年来随着铁同位素技术的不断发展, 积累了大量关于现代水体环境中铁同位素值及其分馏机制的研

究成果。同时, 利用现代类太古代环境研究的铁同位素分馏效应和分馏过程, 并将其与沉积岩中的铁组分及同位素变化相结合, 有助于补充和完善对古海洋环境演化早期中矿物形成过程和生命起源中物质循环过程的研究。对于铁同位素在古海洋环境演化过程中的研究进展, 本文介绍了铁同位素分析技术的发展进程, 总结了自然水体及地质体中的铁同位素组成及其分馏机制, 并在此基础上系统综述了近年来铁同位素分馏在古海洋环境演化过程中的应用进展。

1 铁形态的环境标识和铁同位素技术

活性铁是指在早期成岩过程中, 有潜力和已经经历过还原溶解的那部分原始铁^[12,16-17]。不同沉积条件下铁形态的应用包括(1)活性铁富集因子(活性铁含量与总铁含量的比值)^[12,16]; (2)黄铁矿矿化程度(黄铁矿的铁含量和活性铁含量的比值)^[17]; (3)总铁与铝的含量比值。这些指标通常用于区分早期成岩过程的还原环境^[18-19]。在黑海和其他类似的现代缺氧富铁的静水环境中, 这些指标显示活性铁的浓度在缺氧沉积环境中明显高于近岸的富氧沉积环境^[20-21]。沉积环境的改变会影响形成的铁形态, 比如四海龙湾受季节影响, 水柱下

收稿日期: 2024-02-22; 改回日期: 2024-06-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(42303014)。

第一作者简介: 杨 曦(1983—), 女, 博士, 实验师, 研究方向为同位素环境地球化学。email: yangxiyx2010@163.com。

*通信作者: 王中良(1970—), 男, 博士, 教授, 研究方向主要为同位素环境地球化学和环境地理学。email: zhongliang_wang@163.com。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

层环境由春季的还原环境变成秋季的氧化环境,使得水柱中形成的铁形态从硫化物变成氧化物^[22],而从沉积物中的铁形态分析得到的四海龙湾是缺氧富铁的静水沉积环境^[23]。黑海因为水剖面深度变化导致从表层到底层变化:氧化和硫酸盐环境,经过还原铁化环境到还原硫化氢环境,水柱剖面中每层形成了不同的铁形态^[12],同样在沉积物中总铁与铝的含量比值与大陆风化产物平均值一致,比较低^[24],仅体现了静水缺氧环境。由此可见,只利用铁形态作为古海洋环境的指示限制了古地质记录中铁元素富集机制方面的研究,以及定量铁生物地球化学循环指纹的应用。铁同位素成为一种有力的地球化学示踪剂。

1.1 铁同位素技术方法

在铁同位素测定过程中,纯化分离铁是非常重要的。常用的方法是阴离子交换色谱法,常用树脂有AG1-X4、AG1-X8、AGMP-1和AG-MP-1M四种离子柱^[25-26]。原理是在高浓度盐酸介质中,三价铁被树脂吸附而其他基质元素被洗脱,在低浓度盐酸或者水介质中铁被洗脱^[26]。AG1-X4和AG1-X8使用的酸量较少,而AGMP-1和AG-MP-1M的淋洗曲线更宽,更有利于铁与其他元素的分离。同位素质量歧视校正主要有两种方法:一种是标样-样品交叉(SSB)法,该方法假设样品和标准之间的分馏行为一致^[27-28];另一种是双稀释剂法,被认为是最准确的质量歧视校正方法^[26],这种方法对样品用量要求低,对样品前处理回收率的要求也不高,缺点是需要获取高纯度且合适的稀释剂,样品与稀释剂的混合比例要求精度很高^[26]。

1.2 测试分析仪器的更新换代

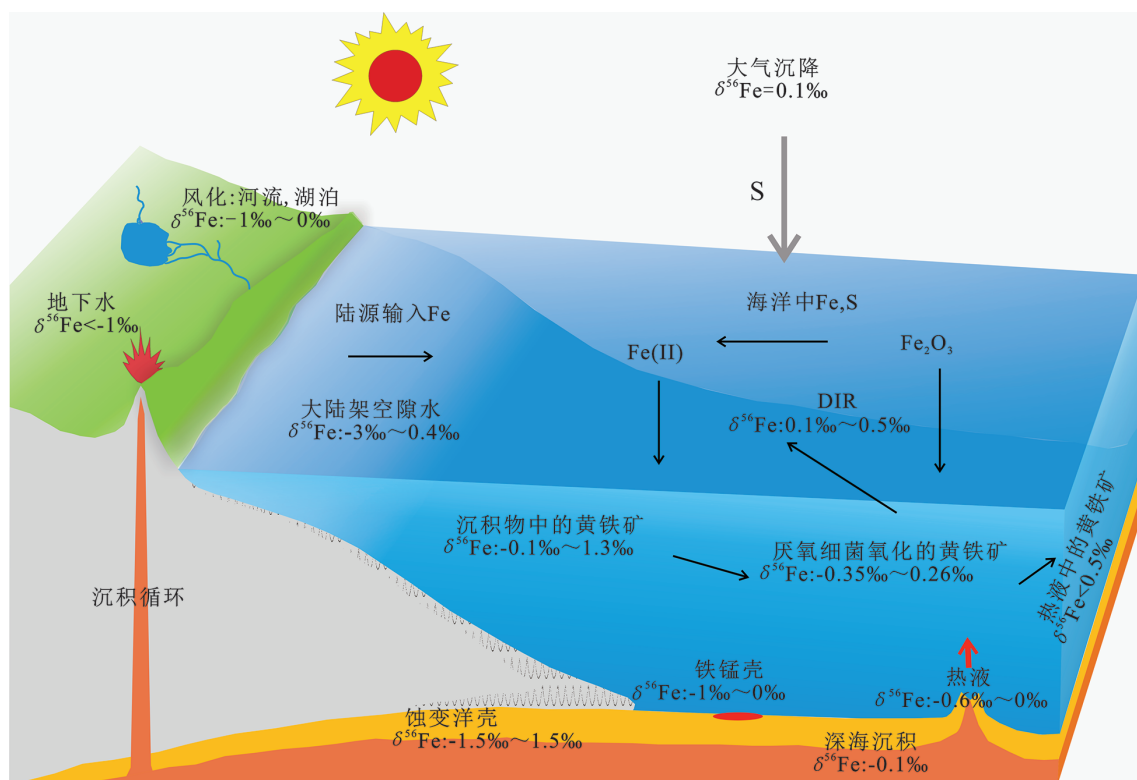
目前常用的测试仪器为热电离质谱(TIMs)和多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS),由于精度和操作原因,TIMS逐渐被MC-ICP-MS所取代^[29]。MC-ICP-MS的工作原理是:样品在高温等离子火炬中解析和电离,离子通过接口引入高真空的质量分析器,按质荷比分离,然后使用法拉第杯、电子倍增器等接收粒子束,并进行积分或脉冲计数测量^[29]。近年来,随着样品及测试要求的提高,前置系统与质谱联用技术得到了广泛的发展,比如激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS),这种仪器的优点包括:对样品要求不高、可进行原位检测、前处理简单、不敏感晶体取向效应、质量分馏稳定以及相对高的精度和低的测试成本^[27-28,30]。然而,利用LA-MC-ICP-MS进行高精度铁同位素测定也存在一些困难,比如同位素质量分馏和光谱干扰等问题^[31]。铁同位素质量分馏随基体组成的不

同而不同,缺乏合适的基体匹配标准阻碍了原位铁同位素组成的准确测定^[32]。消除基体效应的有效方法是采用压制粉末颗粒、高温熔融和等离子体活化烧结合成基体匹配的校正标准^[33]。此外,飞秒激光与湿等离子体的组合已被证明可以显著降低基体效应^[27]。该方法已广泛用于原位铁稳定同位素的测定^[34]。光谱干扰主要包括工作气体中的多原子干扰(如 $^{54}\text{Fe}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{57}\text{Fe}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$)以及基体元素($^{54}\text{Cr}^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 和 $^{58}\text{Ni}^+$ 对 $^{58}\text{Fe}^+$)的等压干扰。已经开发了多种方法来减少或抑制这些多原子干扰的影响。目前最常用的技术是高质量分辨率,它根据多原子离子和铁离子之间微小的质量差异来区分它们^[35]。另一种前置系统与质谱联用以Nu Sapphire为代表的碰撞反应池多接收电感耦合等离子体质谱(CC-MC-ICP-MS),配有传统MC-ICP-MS的高能通道和基于碰撞池技术的低能通道,其中六级杆碰撞反应池使用氢气和氦气,能够有效去除各种含氫基团对 $^{56}\text{Fe}^+$ 的干扰,因此可以在低分辨率模式下对铁同位素进行高精度分析,可有效降低样品测试含量。将铁上样量降低至50 ng,相对中、高分辨模式提高了40倍,且铁同位素值($\delta^{56}\text{Fe}$)的长期精度优于0.03‰(2SD)^[36]。二次离子质谱也可用来测定铁同位素^[37-38],但存在对样品具有破坏性且依赖于标准样品选择的缺点^[39]。

2 自然水体和地质体中铁的同位素组成及分馏

现代海洋环境为有氧环境,所以海洋沉积物中铁同位素主要是端元同位素组成,在迁移过程中没有分馏^[40]。在有氧环境中,氧化和水解作用使得铁易生成不溶的三价铁(Fe(III))氢氧化合物从而被从海水中“清除”,在海水中滞留时间短,难发生迁移^[41]。陆源物质输入以及洋壳更替是沿海海洋和深海海洋中溶解态和颗粒态铁的来源(图1),现代海洋中热液对深海铁的贡献达到75%^[42],在深海中能够传输2 000 km以上^[43],加上大气沉降输入的铁(同位素值变化范围是-1‰~0.1‰通过微生物铁异化还原作用(DIR)形成富集轻同位素的 Fe(II) 参与物质迁移循环^[8-9,44]。大陆架沉积物中的铁经过成岩孔隙(同位素值在-3‰~0.4‰之间,图1)流入海水中,使得溶解态的铁富集轻同位素^[20]。

铁对海洋初级生产力具有重要的意义^[41],而现代海洋中70%的铁来自河流输入^[25],那么河流中铁的同位素特征是全球铁循环过程的重要组成部分。研究表明,有机质含量低的河流中,无论是溶解态还是悬浮颗



根据文献[40]修改,部分数据来源于文献[2-4, 44-46]

图1 海洋中铁循环过程示意图及各端元的平均铁同位素值

Fig.1 Schematic diagram of iron cycling in the ocean and average iron isotope values of each end member

粒物的铁,都来自风化土壤,全河水的同位素组成接近平均陆壳同位素值^[15,45](图1)。在有机质含量高的河流中,溶解态铁同位素相对偏正,富集重同位素;颗粒态则富集轻同位素,这是因为有机胶体的吸附络合作用造成的铁同位素分馏^[9]。胶体大小对铁同位素的分馏表现不同,小分子的有机胶体通过络合作用富集重同位素,而大分子胶体中,络合的铁会趋向于富集轻同位素,这一现象为理解河流中铁同位素的来源提供了依据。

湖泊中铁同位素的研究常在铁富集的分层湖泊^[5,23,47-48]和人为活动影响的水库式湖泊中进行^[8,48-49]。受人类影响的湖泊铁同位素组成跟火成岩中的(铁同位素值几乎为零)接近,主要是增加了人类活动因素,这种水体中铁同位素的变化受季节影响^[10]和铁来源的不同^[8]而变化。低硫酸盐富铁的现代分层湖泊和海洋,拥有多种厌氧微生物群落,越来越多地被用作古海洋的生物地球化学类似物^[5,12,48],为研究氧气的来源及生命起源提供方法^[47,49]。虽然湖泊和海洋中的物理混合过程不同,但许多化学和生物过程是相似的。因此,可以利用铁富集湖泊的分层特征和水化学组成,来探索海洋系

统中的生物地球化学过程,比如近岸、近海及基岩盆地或那些被陆源或热液控制物质来源的盆地^[50]。无论是现代的还是过去的铁富集系统,无论是湖泊还是海洋,都记录着持续进行的生物地球化学过程,这突出了铁同位素在地球表面环境演变中的重要作用。

自然界水体中发生铁同位素分馏的原因有:(1)河流中溶解铁和胶体铁迁移时造成的分馏:水体中溶解态的Fe(II)容易被吸附在溶解的Fe(III)表面,发生电子转移和原子交换产生0.2‰~0.9‰的分馏^[51],这个过程容易受到硅的影响,实验中分馏值为-3.2‰^[52];(2)溶解的Fe(II)被氧气氧化和硫化:地下水中注入氧气发生瑞利分馏,铁同位素值低于-2.5‰^[15],铁的硫化矿物富集轻铁同位素跟大的动力学分馏有关^[18],早期成岩过程中水中轻铁同位素被优先利用形成铁的硫化物被保存下来;(3)微生物作用包括微生物硫酸盐还原作用(BSR)^[4]和DIR^[15]:DIR能造成-3‰分馏^[53];在硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化区域,富集重铁同位素(同位素值为0.267‰),且铁的矿化程度越高,同位素值越大^[2]。洋中脊热液中的铁同位素值近乎为零,只是在形成矿物或者迁移转化过程中会发生同位素分馏。

3 古海洋环境中铁同位素分馏机制

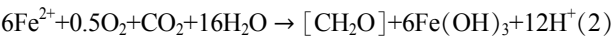
3.1 铁的氧化分馏过程

铁的氧化分为有氧氧化和无氧氧化,包括非生物 $O_2^{[54]}$,微生物Fe(II)厌氧光合氧化作用^[55],嗜酸性铁氧化细菌氧化,以及UV光氧化^[56],其中光自养Fe(II)氧化细菌能够在缺氧环境^[57]或者氧含量很低的环境^[58]中进行无氧光合作用,具体过程如下:

无氧光合作用^[57]:



微量需氧微生物氧化:



实验验证这些过程起始的Fe(II)和生成的Fe(III)之间的分馏为-3‰,即 $\Delta\delta^{56}Fe_{(II)-(III)}=-3\text{‰}^{[52]}$ (表1),全部被氧化和沉降没有同位素分馏,只有在部分铁被氧化时才会产生高于起始的Fe(II)同位素值的分馏。影响分馏大小的并非微生物物种而是被还原的铁的氧化物底质,在还原针铁矿和赤铁矿1%和10%过程中产生的还原性Fe(II)的 $\delta^{56}Fe$ 值比起始时低了1.0‰~1.8‰,而当还原底质是水合氧化铁即水铁矿时,生成更多的Fe(II)和更低的 $\delta^{56}Fe$ 值。实验研究中还发现无论是生物作用还是非生物作用硅含量对于Fe(II)和Fe(III)之间的同位素分馏有影响,前寒武纪海洋中硅的存在阻碍了Fe(II)和Fe(III)之间的同位素交换,可能是由于硅对Fe(II)的络合和Fe(III)矿物的吸附,从而降低了Fe(III)

矿物对Fe(II)的吸附,而Fe(III)矿物是同位素交换所必需的^[52,59]。

太古代海洋中是缺氧环境,铁的氧化主要是生物的厌氧光自养氧化Fe(II)氧化物产能的过程,这个过程被认为是当时海洋主要的光合作用,可能贡献了90%的海洋生产力,见公式(1~2)。古海洋中铁的氧化还原过程记录在沉积岩中,同时也记录下了生物敏感元素C和S^[60]。沉积岩中有机碳的消耗主要有两个过程,即BSR将硫酸盐还原成硫化物,以及DIR将Fe(III)还原成Fe(II)^[61]。Fe(II)氧化物被细菌厌氧光合作用利用产生了有机碳,而Fe(II)被氧化成Fe(III),有机碳则被异化细菌的异氧呼吸作用利用将Fe(III)还原生成了Fe(II),铁的厌氧光自养氧化和自由氧化作用产生的分馏是一致的^[55],所以只有在古海洋缺氧的环境中使用铁同位素方法研究光自养的Fe(II)氧化才有意义,现代海洋是有氧条件,无法区分这两个氧化过程的分馏。在缺氧条件下光自养Fe(II)氧化过程是大量含铁建造(IFs)产生的机制^[1],太古代晚期到元古代早期的IFs中存有大量的磁铁矿和菱铁矿^[62],没有经历成矿和变质过程,是DIR作用后得到的Fe(II)的最终归宿—Fe(III)的氧化物或者铁的氢氧化物,所以Fe(II)的来源和氧化途径对于IFs的形成很重要^[63]。

海洋中Fe(II)一般来源于海洋热液系统^[64],部分Fe(II)被氧化成Fe(III),随后Fe(III)被沉淀成Fe(III)氧化物,Fe(III)沉淀时发生动力学分馏,沉降动力学同位素分馏变化在1‰范围^[65]。然而这个过程既不能直接判断铁的来源也不能说明形成IFs的途径。近年来的研究工作将钼同位素和稀土元素相结合发现IFs中的铁源有明显的陆源信息^[66]。大陆边缘的铁进入海洋通过异化铁还原细菌作用变成Fe(II),生物驱动的铁轮成为BIFs中铁的来源之一^[44]。海洋环流影响了热液和大陆来源铁的比例,在生物(DIR)和非生物的作用下Fe(II)从水柱中移除,最终形成了IFs^[44]。

3.2 铁的还原分馏过程

DIR是现代和古海洋缺氧环境中常见的生物地球化学过程,能够引起水铁矿、针铁矿和赤铁矿等矿物中Fe(III)的还原性溶解^[62]。在Fe(III)含量丰富而 SO_4^{2-} 含量有限的海洋环境中,DIR是有机物降解的主要途径。加州和亚马逊大陆边缘的现代海洋底部沉积物孔隙水中有高含量的Fe(II),是因为有高的活性Fe(III),经过DIR的作用,孔隙水中的 $\delta^{56}Fe$ 值达-3‰^[20]。

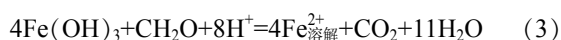
实验研究发现DIR的分馏机理是由Fe(II)和Fe(III)表面的耦合电子和铁原子交换控制的^[67]。在低温的成

表1 实验测的Fe(II)、Fe(III)及Fe(III)氧化物之间的铁同位素分馏因子 $\Delta^{56}Fe$

Table 1 Experimental fractionation factors $\Delta^{56}Fe$ between Fe(II), Fe(III) and Fe(III) oxides		
分馏途径	分馏因子 $\Delta^{56}Fe/\text{‰}$	参考文献
Fe(III)氢氧化物 - Fe(II) _{aq} ¹⁾	3	[67]
Fe(III)氢氧化物 - 磁铁矿	1.3	[68]
Fe(II) _{aq} - Fe(III)氢氧化物	-3	[52, 69]
Fe(II) _{aq} - 磁铁矿	-1.6	[70]
Fe(II) _{aq} - 释放	0	[1]
Fe(II) _{aq} - Fe(II)碳酸盐	+0.5	[68]
Fe(II) _{aq} - 黄铁矿	-4.5~-2.5	[71]
Fe(II) _{aq} - 赤铁矿	-3.16	[69]
Fe(II) _{aq} - 针铁矿	-1.05	[72]
Fe(II) _{aq} - 天然Fe(III)氧化物沉积物	-2	[73]
Fe(II) _{aq} - 含水氧化铁	-3.2	[52]

注: 1)是溶解态的Fe(II)。

岩过程中, DIR作用引起的反应产物Fe(II)与起始物Fe(III)之间的同位素差异很大, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化在 -2.5% ~ -0.5% 之间^[67]。在含有有机配体的角闪石浸出实验中, 产生的少量溶解态铁(约占角闪石质量的0.01%)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值比起始物中的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值偏负1‰^[51], 与非生物溶解相比DIR作用产生更高浓度的Fe(II)且同位素分馏更大^[15]。DIR是海洋的燃料永动机, 实现了持续供应的有机碳和Fe(III)之间的反应^[15]:



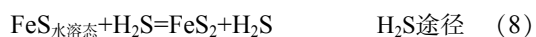
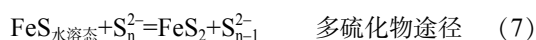
其中海洋中的有机碳(CH_2O)来自最初的光合作用, 而铁氧化物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 则来自陆源河流的输入或大气干沉降^[74]。通过DIR作用使得有机碳和铁的氧化物形成了可以溶解迁移的 Fe^{2+} , 从而实现了在海洋中的迁移^[20]。

3.3 铁的硫化分馏过程

在自然条件下, 当Fe(II)离子和溶解的硫化氢($\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$)活度超出了溶解积之后, 首先沉淀出来的是纳米颗粒级的一硫化二价铁。Fe(II)与硫化氢或二硫化物的反应如下:



Fe和S的氧化还原状态在FeS的形成过程中没有发生改变, 这就是无定型的FeS, 根据动力学研究和结构分析认为这个阶段形成的是四角形的FeS, 即四方硫铁矿。在自然系统中, 黄铁矿形成过程比较复杂, 而FeS是重要的中间产物^[75]。FeS不是直接形成黄铁矿的, 而是通过溶解释放溶解态 $\text{FeS}_{\text{水溶态}}$ 后进一步形成的黄铁矿。黄铁矿的形成是通过两个步骤进行的, 包括黄铁矿成核, 这是个缓慢的过程, 然后是相对快速的晶体生长过程。此外, 黄铁矿的形成是通过 H_2S 或多硫化物途径进行的, 每种途径都有不同的纳米颗粒前体矿物^[12]。在这两种途径中, 前矿物溶解形成水溶的FeS簇合物作为中间体, 然后与 H_2S 或多硫化物反应形成黄铁矿^[12]。



在FeS或 $\text{FeS}_{\text{水溶态}}$ 形成过程中, 铁同位素分馏是沉积的黄铁矿铁同位素地质记录的重要组成部分, 这些记录反映了海洋水体中铁的生物地球化学循环过程。然而在成岩过程中黄铁矿的形成和铁同位素的分馏过程比较复杂, 需要进一步研究。在太古代缺氧海洋中, 铁的硫化物的形成沉降通常受到硫酸盐还原细菌活动区域的限制, 即受到这个区域形成的 $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ 的制约。热液

中的Fe(II)同位素值为0‰, 在 $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ 区域形成铁的硫化物 FeS_{m} 沉降, 使得部分溶解态Fe(II)从海洋铁库中移除, 引起轻铁同位素的优先利用^[76], 产生的分馏因子在 -3% ~ -2.5% 之间^[18](表1), FeS_{m} 溶解释放可溶性的 $\text{FeS}_{\text{水溶性}}$, 与溶解态Fe(II)之间也发生分馏, 分馏因子在 -0.9% ~ 0.5% 之间^[75], 通过计算铁的利用率和质量大概估算Fe(II)形成的黄铁矿会产生3‰的同位素分馏^[18,77], 与太古代沉积的黄铁矿铁同位素值变化相同, 所以认为这个过程没有生物或非生物的氧化还原作用, 只是在形成黄铁矿过程中部分铁の利用造成的分馏^[77]。

4 铁同位素在示踪古海洋环境演化中的应用

在漫长的地球历史中, 地球早期的大气中含氧量一直非常低, 只有现在大气氧丰度的0.000 1%左右。直到太古代后期, 也就是约24亿至21亿年前, 大量的游离氧被释放到大气中, 引发了“大氧化事件”(GOE), 使得大气中的氧气含量在短时间内迅速增加^[78-79]。GOE改变了地球海洋的化学组成和物质循环。早期太古代氧气缺乏, 海洋中存在大量溶解的Fe(II)^[14], GOE之后, Fe(II)被氧化沉积下来, 形成了IFs, 尽管这类矿物早在37亿年前就已存在, 但从GOE开始到18亿年之间广泛沉积下来^[78]。缺氧的海洋称之为“铁化海洋”(图2), 在黄铁矿和IFs中, 铁的同位素值都发生了很大的变化^[5](图3), 尤其是GOE期间的变化最为明显, 通过铁同位素证据也进一步证实了大气中氧气含量的剧增^[1]。虽然GOE使得大气中氧气含量增加, 但也只是现在氧气含量的1%, 大气中甲烷等碳氢化合物比较多, 甲烷在游离态氧以及硫酸盐的存在下很容易被氧化^[72], 但此时的地球环境由于缺乏氧气, 硫酸盐含量很低, 有利于有机质的形成^[78], 太古代时期的沉积页岩中发现了大量的有机质^[72], 随着在海洋边缘地带有机质作用产生的氧气的积累, 将陆地表面的黄铁矿氧化形成硫酸盐, 伴随着物质循环, 到达海洋某一深度又被BSR作用, 形成了硫化氢楔形区域, 这个时期的地球海洋称之为“硫化海洋”^[74,77](图2), 大概出现在18.5亿年到12.5亿年的地质时期, 深海洋表层出现了少量的氧气, 形成了广泛的氧化还原分层, 硫化海洋的出现使得IFs沉积完成, IFs铁同位素变化幅度变小, 而黄铁矿中铁同位素值偏负(图3)。无论是在铁化海洋还是硫化海洋中, 溶解态Fe(II)对推动碳循环起到了关键作用, 直到新元古代时期海洋氧化后, 溶解态Fe(II)从海洋中退出, 海洋中生物泵的碳循环才由氧和有机碳直接驱动^[78](图2)。

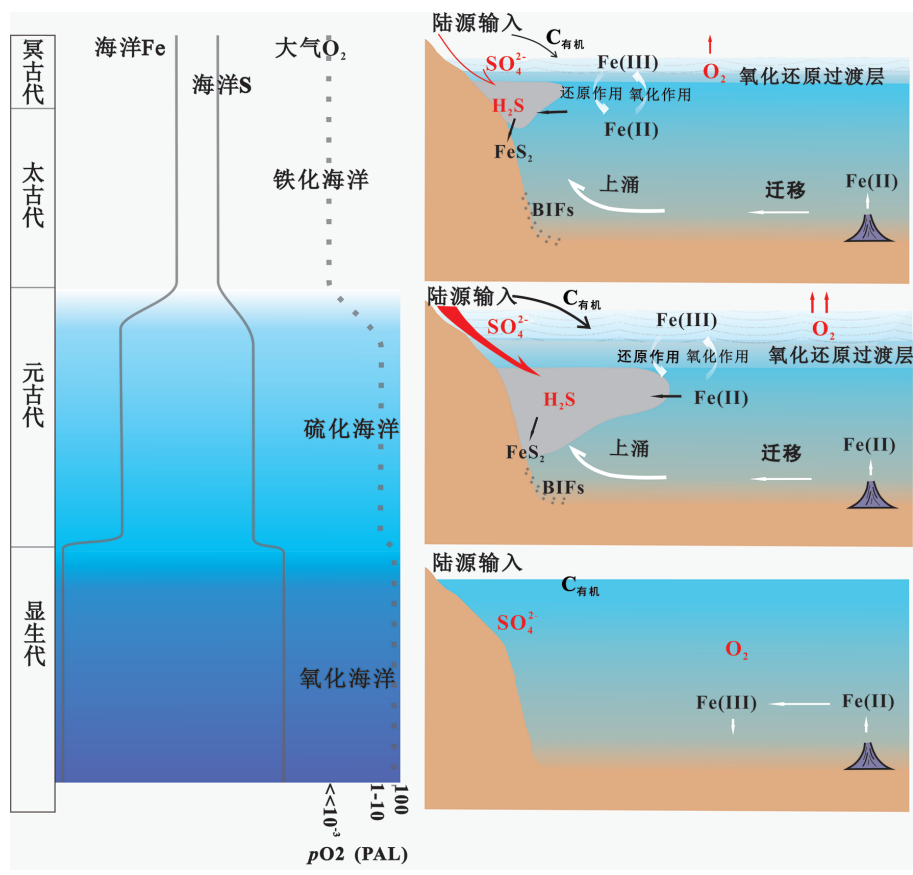


图2 大气中氧气的演化及前寒武纪海洋中铁硫的循环和演化示意图^[12,78,80]

Fig.2 The Schematic diagrams of the evolution of atmospheric oxygen and the evolution of iron and sulfur cycling in Precambrian oceans

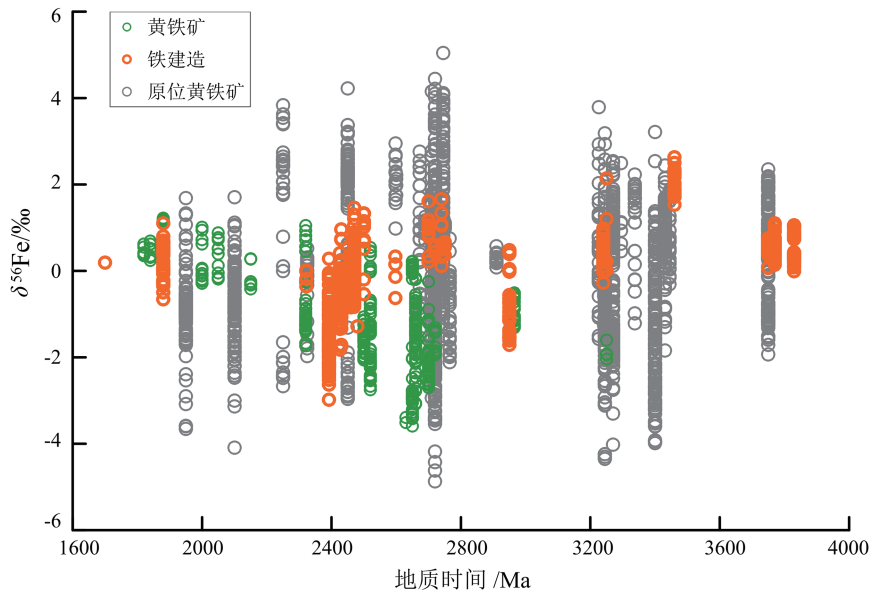


图3 铁建造、黄铁矿及原位测的黄铁矿中的铁同位素数据 $\delta^{56}\text{Fe}$

Fig.3 Iron isotope $\delta^{56}\text{Fe}$ data for in iron formations, pyrite and in situ pyrite

近年来铁同位素应用在指示地球早期大气和海洋氧化还原环境演化的基础上侧重研究:1)太古代时期黄铁矿形成的机制:原位测定的微黄铁矿中铁同位素值变

化幅度更大,正负偏移到4%,这种趋势的变化反映了两种成因过程:铁氧化分馏后造成的硫化过程和动力学黄铁矿沉淀过程,这两个过程共同制约了当时大气中氧

逸度的变化^[81]。部分Fe(II)被氧化为Fe(III)后富集⁵⁶Fe, Fe(III)同位素值为1‰~3‰, 而残余的Fe(II)则富集⁵⁴Fe^[52,82], 这些富集⁵⁴Fe的沉积物大多出现在远离海岸富硫化氢的缺氧环境中^[82], 说明存在全球性的富集⁵⁴Fe的Fe(II)库, 证明了在GOE之前部分铁氧化就已经出现^[1,80-83]。动力学过程可能是微生物作用的结果^[38], 因为IFs中含Fe(II)矿物的丰度和同位素组成体现了微生物对Fe(III)的还原, 这种代谢深深植根于古细菌和细菌中^[1]。此外由于氧化形成的Fe(III)沉降速率不同, 造成残余的溶解Fe(II)富集⁵⁶Fe^[84], 所以黄铁矿中铁同位素值偏正也是合理的^[85]; 2) 太古代时期铁建造的成因研究: 蓝藻的进化, 产生了少量氧气, 广泛存在的Fe(II)部分氧化主要是由光自养生物产生的代谢性Fe(II)氧化, 大约23.1亿年的GOE中逐渐被O₂驱动的Fe(II)氧化所取代^[86], 这时候形成的IFs基本为带状, 又称之为铁建造带(BIFs)^[1]。BIFs由于形成机制、沉积时诸多因素的影响及沉积后的变质作用等改造, 使其成因到现在还备受讨论和争议^[87]; 3) 古土壤的风化: 铁同位素作为地球化学指标应用到研究古土壤风化中, 研究发现中太古代时期大陆风化过程中铁的富集和耗尽与二价金属元素

Co、Ni和Zn呈现耦合关系, 这表明铁同位素分馏是有限的, Fe(II)只有在缺氧条件下发生迁移, 而铁的氧化还原循环并未出现在古土壤的形成过程中^[88]。

5 研究展望

随着铁同位素技术的不断进步, 铁同位素在现代水体环境和地质体中的同位素组成有了更深入的认识。对于铁同位素分馏机理的研究也不断深入, 这为更加准确理解铁同位素在古海洋环境演化中的作用提供了重要基础, 未来需要从以下几个方面开展进一步研究: (1) 需要进一步提升测试精度和前处理精度, 以满足低样品量和复杂基质样品的测试需求; (2) 增加不同介质、不同形态中的铁同位素的测量, 建立完整的铁同位素数据系统; (3) 完善计算水体纵向、氧化还原分层横向和沉积物之间的界面等多体系中不同的分馏效应和分馏机制; (4) 与其他稳定同位素结合组成新的手段, 利用沉积岩研究、实验室模拟、同位素分馏模型及“以今论古”的多方法多手段, 揭示古海洋中铁同位素组成特征和分馏规律, 完善对古海洋中铁同位素的生物地球化学循环和生命起源的认知。

参 考 文 献

- [1] Konhauser K O, Planavsky N J, Hardisty D S, et al. Iron formations: a global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history[J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 172: 140–177.
- [2] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. The enrichment of heavy iron isotopes in authigenic pyrite as a possible indicator of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: insights from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 15–29.
- [3] Wolfe Amy L, Stewart Brian W, Capo Rosemary C, et al. Iron isotope investigation of hydrothermal and sedimentary pyrite and their aqueous dissolution products[J]. *Chemical Geology*, 2016, 427: 73–82.
- [4] Lin Z Y, Sun X M, Peckmann J, et al. How sulfate-driven anaerobic oxidation of methane affects the sulfur isotopic composition of pyrite: a SIMS study from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2016, 440: 26–41.
- [5] Busigny V, Planavsky N J, Jézéquel D, et al. Iron isotopes in an Archean Ocean analogue[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 133: 443–462.
- [6] Wu B, Amelung W, Xing Y, et al. Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems[J]. *Earth Science Reviews*, 2019, 190: 323–352.
- [7] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. Iron isotope constraints on diagenetic iron cycling in the Taixinan seepage area, South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 112–124.
- [8] Song L T, Liu C Q, Wang Z L, et al. Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China[J]. *Chemical Geology*, 2011, 280(1/2): 170–179.
- [9] Bergquist B A, Boyle E A. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 248(1/2): 54–68.
- [10] Escoubert R, Rouxel O J, Pokrovsky O S, et al. Iron isotope systematics in Arctic Rivers[J]. *Comptes Rendus Géoscience*, 2015, 347(7/8): 377–385.
- [11] Chen J B, Busigny V, Gaillardet J, et al. Iron isotopes in the Seine River (France): natural versus anthropogenic sources[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128: 128–143.
- [12] Rolison J M, Stirling C H, Middag R, et al. Iron isotope fractionation during pyrite formation in a sulfidic Precambrian Ocean analogue[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 488: 1–13.
- [13] Teutsch N, von Gunten U, Porcelli D, et al. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(17): 4175–4185.
- [14] Farquhar J, Bao H, Thiemens M. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle[J]. *Science*, 2000, 289(5480): 756–759.
- [15] Johnson C M, Beard B L, Roden E E. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient earth[J]. *Annual Review of*

- Earth and Planetary Sciences, 2008, 36: 457–493.
- [16] Bosco-Santos A, Gilhooly W P, Fouskas F, et al. Euxinia in the Neoproterozoic: the starting point for early oxygenation in a Brazilian Craton[J]. Precambrian Research, 2020, 341: 105655.
- [17] Bowman C N, Them T R II, Knight M D, et al. A multi-proxy approach to constrain reducing conditions in the Baltic Basin during the late Silurian Lau carbon isotope excursion[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2021, 581: 110624.
- [18] Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M. Abiotic pyrite formation produces a large Fe isotope fractionation[J]. Science, 2011, 332(6037): 1548–1551.
- [19] Chorney A P, Chemtob S M. Iron precipitation under controlled oxygen flow: mineralogical implications for BIF precursors in the Archean Ocean[J]. Chemical Geology, 2023, 618: 121279.
- [20] Severmann S, Johnson C M, Beard B L, et al. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(8): 2006–2022.
- [21] Duan Y, Severmann S, Anbar A D, et al. Isotopic evidence for Fe cycling and repartitioning in ancient oxygen-deficient settings: examples from black shales of the mid-to-late Devonian Appalachian Basin[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 290(3/4): 244–253.
- [22] Yang X, Guo Q J, Boyko V, et al. Isotopic reconstruction of iron oxidation-reduction process based on an Archean Ocean analogue[J]. Science of the Total Environment, 2022, 817: 152609.
- [23] Boyko V, Avetisyan K, Findlay A, et al. Biogeochemical cycling of sulfur, manganese and iron in ferruginous limnic analog of Archean Ocean[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 296: 56–74.
- [24] Severmann S, Lyons T W, Anbar A, et al. Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans[J]. Geology, 2008, 36(6): 487.
- [25] Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. Chemical Geology, 2003, 195(1/2/3/4): 87–117.
- [26] 梁鹏. 地球科学中铁同位素分析测试方法研究进展[J]. 地下水, 2019, 44(4): 97–100.
- [27] Zheng X Y, Beard B L, Johnson C M. Assessment of matrix effects associated with Fe isotope analysis using 266 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(1): 68–83.
- [28] Zheng X Y, Beard B L, Lee S, et al. Contrasting particle size distributions and Fe isotope fractionations during nanosecond and femtosecond laser ablation of Fe minerals: implications for LA-MC-ICP-MS analysis of stable isotopes[J]. Chemical Geology, 2017, 450: 235–247.
- [29] 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 等. 铁同位素的MC-ICP-MS测定方法与地质标准物质的铁同位素组成[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(4): 263–272.
- [30] Steinhofel G, Horn I, von Blanckenburg F. Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formation using femtosecond laser ablation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(18): 5343–5360.
- [31] Yuan H L. Accurate analysis of Fe isotopes in Fe-dominated minerals by excimer laser ablation MC-ICP-MS on wet plasma conditions[J]. Atomic Spectroscopy, 2021, 42(5): 282–293.
- [32] Lü X T, He D T, Liu Y S, et al. In situ Fe isotope analysis of Cr-rich iron oxides using pure chromium metal for isobaric interference corrections by femtosecond LA-MC-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2024, 648: 121935.
- [33] Feng Y T, Zhang W, Hu Z C, et al. A new synthesis scheme of pyrite and chalcopyrite reference materials for in situ iron and sulfur isotope analysis using LA-MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(3): 551–562.
- [34] Xu L, Yang J H, Xie L W, et al. Evaluation of plasma condition, concentration effect, position effect, and nickel-doping method on non-matrix-matched Fe isotopic analysis by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, 189: 106374.
- [35] Dauphas N, Pourmand A, Teng F Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: how precise and how accurate?[J]. Chemical Geology, 2009, 267(3/4): 175–184.
- [36] Wang J, Tang D M, Su B X, et al. High-precision iron isotopic measurements in low resolution using collision cell (CC)-MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(9): 1869–1875.
- [37] Decraene M N, Marin-Carbonne J, Bouvier A S, et al. High-spatial-resolution measurements of iron isotopes in pyrites by secondary ion mass spectrometry using the new Hyperion-II radio-frequency plasma source[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2021, 35(3): e8986.
- [38] Dupeyron J, Decraene M N, Marin-Carbonne J, et al. Formation pathways of Precambrian sedimentary pyrite: insights from in situ Fe isotopes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2023, 609: 118070.
- [39] 王梦琴, 蔡克大, 李展平. 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)在矿物包裹体研究中的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2023, 42(3): 451–464.
- [40] Anbar A D, Rouxel O. Metal stable isotopes in paleoceanography[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2007, 35(1): 717–746.
- [41] Tagliabue A, Bowie A R, Boyd P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry[J]. Nature, 2017, 543(7643): 51–59.
- [42] Carazzo G, Jellinek A M, Turchyn A V. The remarkable longevity of submarine plumes: implications for the hydrothermal input of iron to the deep-ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 382: 66–76.
- [43] Fitzsimmons J N, John S G, Marsay C M, et al. Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange[J]. Nature Geoscience, 2017, 10: 195–201.

- [44] Li W Q, Beard B L, Johnson C M. Biologically recycled continental iron is a major component in banded iron formations[J]. *Proceedings of the National Academy of Science*, 2015, 112(27): 8193–8198.
- [45] Poitrasson F, Cruz Vieira L, Seyler P, et al. Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin[J]. *Chemical Geology*, 2014, 377: 1–11.
- [46] Sawaki Y, Tahata M, Komiya T, et al. Redox history of the Three Gorges Region during the Ediacaran and early cambrian as indicated by the Fe isotope[J]. *Geoscience Frontiers*, 2018, 9(1): 155–172.
- [47] Liu K, Wu L L, Couture R M, et al. Iron isotope fractionation in sediments of an oligotrophic freshwater lake[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 423: 164–172.
- [48] Ellwood M J, Hassler C, Moisset S, et al. Iron isotope transformations in the meromictic lake Cadagno[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 255: 205–221.
- [49] Herndon E M, Havig J R, Singer D M, et al. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 231: 50–63.
- [50] Swanner E D, Lambrecht N, Wittkop C, et al. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans[J]. *Earth Science Reviews*, 2020, 211: 103430.
- [51] Brantley S L, Liermann L J, Guynn R L, et al. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(15): 3189–3204.
- [52] Wu L L, Beard B L, Roden E E, et al. Stable iron isotope fractionation between aqueous Fe(II) and hydrous ferric oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1847–1852.
- [53] Wu L L, Brucker R P, Beard B L, et al. Iron isotope characteristics of hot springs at chocolate pots, Yellowstone National Park[J]. *Astrobiology*, 2013, 13(11): 1091–1101.
- [54] Bullen T D, White A F, Childs C W, et al. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature[J]. *Geology*, 2001, 29(8): 699.
- [55] Croal L R, Johnson C M, Beard B L, et al. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1227–1242.
- [56] Tabata H, Sekine Y, Kanzaki Y, et al. An experimental study of photo-oxidation of Fe(II): implications for the formation of Fe(III) (hydro)oxides on early Mars and Earth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 299: 35–51.
- [57] Kappler A, Pasquero C, Konhauser K O, et al. Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria[J]. *Geology*, 2005, 33(11): 865.
- [58] Chan C S, Emerson D, III Luther G W. The role of microaerophilic Fe-oxidizing micro-organisms in producing banded iron formations[J]. *Geobiology*, 2016, 14(5): 509–528.
- [59] Wu W F, Swanner E D, Kleinhanns I C, et al. Fe isotope fractionation during Fe(II) oxidation by the marine photoferrotoph Rhodovulum iodolum in the presence of Si-implications for precambrian iron formation deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 307–321.
- [60] Rego E S, Busigny V, Philippot P. Chemical extraction of iron from carbonate in banded iron formations for isotope analysis[J]. *Chemical Geology*, 2022, 611: 121120.
- [61] Lin C Y, Turchyn A V, Krylov A, et al. The microbially driven formation of siderite in salt marsh sediments[J]. *Geobiology*, 2020, 18(2): 207–224.
- [62] Hu J, Wang H, Tan J. Fe and C isotopes constrain the pathways of hematite and Fe-rich carbonates formation in the late Neoproterozoic Dahongliutan BIF, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 121: 103485.
- [63] Yang X Q, Zhang Z H, Santosh M, et al. Anoxic to suboxic Mesoproterozoic Ocean: evidence from iron isotope and geochemistry of siderite in the Banded Iron Formations from North Qilian, NW China[J]. *Precambrian Research*, 2018, 307: 115–124.
- [64] Bekker A, Slack J F, Planavsky N, et al. Iron formation: the sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes[J]. *Economic Geology*, 2010, 105(3): 467–508.
- [65] Klein C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(10): 1473–1499.
- [66] Viehmann S, Hoffmann J E, Munker C, et al. Decoupled Hf-Nd isotopes in Neoproterozoic seawater reveal weathering of emerged continents[J]. *Geology*, 2014, 42(2): 115–118.
- [67] Crosby H A, Roden E E, Johnson C M, et al. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by shewanella putrefaciens and geobacter sulfurreducens[J]. *Geobiology*, 2007, 5(2): 169–189.
- [68] Johnson C M, Roden E E, Welch S A, et al. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(4): 963–993.
- [69] Welch S A, Beard B L, Johnson C M, et al. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(22): 4231–4250.
- [70] Frierdich A J, Beard B L, Scherer M M, et al. Determination of the Fe(II)_{aq}-magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 391: 77–86.

- [71] Polyakov V B, Clayton R N, Horita J, et al. Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mossbauer spectroscopy[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2007, 71(15): 3833–3846.
- [72] Beard B L, Handler R M, Scherer M M, et al. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 295(1/2): 241–250.
- [73] Tangelos G E, Beard B L, Johnson C M, et al. Microbial production of isotopically light iron(II) in a modern chemically precipitated sediment and implications for isotopic variations in ancient rocks[J]. *Geobiology*, 2010, 8(3): 197–208.
- [74] Canfield D E. The early history of atmospheric oxygen: homage to Robert M. Garrels[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2005, 33: 1–36.
- [75] Butler I B, Archer C, Vance D, et al. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(1/2): 430–442.
- [76] Henkel S, Kasten S, Poulton S W, et al. Determination of the stable iron isotopic composition of sequentially leached iron phases in marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 2016, 421: 93–102.
- [77] Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, et al. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 448–451.
- [78] Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 2014, 506(7488): 307–315.
- [79] Catling D C, Zahnle K J. The Archean atmosphere[J]. *Science Advances*, 2020, 6(9): 16.
- [80] Ostrander Chadlin M, Silke S, Gordon Gwyneth W, et al. Significance of ^{56}Fe depletions in late-Archean shales and pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 316: 87–104.
- [81] 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 地球科学中铁同位素研究进展[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 54–71.
- [82] Wu L L, Druschel G, Findlay A, et al. Experimental determination of iron isotope fractionations among $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ - FeS_{aq} -Mackinawite at low temperatures: implications for the rock record[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 89: 46–61.
- [83] Planavsky N, Rouxel O J, Bekker A, et al. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 80: 158–169.
- [84] Johnson C M, Beard B L, Weyer S. Iron geochemistry: an isotopic perspective[M]. Cham: Springer, 2020.
- [85] Dauphas N, John S G, Rouxel O. Iron isotope systematics[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 415–510.
- [86] Wang C L, Robbins L J, Planavsky N J, et al. Archean to early paleoproterozoic iron formations document a transition in iron oxidation mechanisms[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2023, 343: 286–303.
- [87] Wang C L, Gao L, Xie S J, et al. Primary mineralogy of banded iron formation: advances and issues[J]. *Acta Petrologica Sinica*. 2024, 40(1): 79–96.
- [88] Heard A W, Aarons S M, Hofmann A, et al. Anoxic continental surface weathering recorded by the 2.95 Ga Denny Dalton Paleosol (Pongola Supergroup, South Africa)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 295: 1–23.

Iron Isotopes and Their Application in the Evolution of Ancient Oceans

YANG Xi¹, WANG Yidong¹, WANG Zhongliang^{2,*}

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China;

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Iron is a redox-sensitive element with multiple valence states, and its forms and isotopes are often used as environmental markers, particularly significant in indicating conditions in both modern and ancient marine environments. This paper summarizes the isotopic composition and fractionation mechanisms of iron in modern and ancient marine environments and reviews the genesis of early iron-bearing minerals to support the view that anaerobic oxidation processes existed in the early Archean. Anaerobic oxidation processes led to the oxidation of part of the dissolved iron in the ocean, which resulted in the enrichment of light iron isotopes in dissolved iron and indirectly contributed to the formation of banded iron formations (BIFs). Studying the genesis of iron-bearing minerals in ancient oceans is extremely challenging due to the difficulty in reproducing the chemical and physical conditions of ancient marine environments in modern settings. The advancement of isotopic techniques has enabled the measurement of iron isotopes in low concentrations, allowing iron isotopes and their fractionation to trace the behavior of iron in ancient oceans and to indicate the marine environment at that time. Therefore, modern research needs to combine laboratory simulations and modern Archean-like environments to resolve the mechanisms of iron isotope fractionation in ancient oceans. Additionally, the use of multi-isotope techniques of other elements to explore the chemical composition and genesis of iron-bearing minerals in ancient oceans is of great significance for the exploration of mineral resources and the study of the life origins.

Keywords: iron isotopes; iron isotope fractionation; iron species; redox environment proxy