中国科学: 地球科学 2020 年 第 50 卷 第 11 期: 1582 ~ 1595
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

晚中新世以来西太平洋深水溶解铁来源的同位素示踪

刘若琳[1], 郭柏[1], 王茂宇[1], 李伟强[1], 杨涛[1], 凌洪飞[1], 陈天宇[1,2*]

1. 南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室海洋地球化学研究中心, 南京 210023;
2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266061
* 通讯作者, E-mail: tianyuchen@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-02-07; 收修改稿日期: 2020-06-05; 接受日期: 2020-06-22; 网络版发表日期: 2020-08-05
国家重大研究计划培育项目(编号: 91858105)和国家优秀青年科学基金项目(编号: 41822603)资助

摘要 铁(Fe)是海洋生物生产力的限制性营养元素, 深海中溶解Fe的来源一直存在较大争议, 而溶解Fe的输入如何响应构造和气候变化仍知之甚少. 晚中新世以来, 随着亚洲内陆干旱化, 输入北半球低纬西太平洋的风尘通量显著增加. 同时, 随着太平洋低纬海道的逐渐关闭, 太平洋环流格局出现重组, 引起陆源物质向开阔海的输入发生变化. 因此, 西太平洋是理解深水溶解Fe物质来源及其对长尺度气候演变响应的典型区域. 研究基于西太平洋深水铁锰结壳METG-03(16.0°N, 152.0°E, 水深3850m)重建了约8Ma以来溶解Fe和Pb同位素演化, 结果表明结壳δ^{56}Fe在晚中新世以来组成较为均一, 为(−0.32±0.08)‰(2SD). 利用水成铁锰结壳和海水溶解态铁之间的同位素分馏系数, 可推断8Ma以来西太平洋深水溶解态铁的δ^{56}Fe基本稳定在(0.45±0.1)‰, 这与低纬西太平洋近岛弧地区现代中深层海水实测值(0.37±0.15)‰类似, 而显著高于受陆架沉积物还原性溶解和洋中脊热液输入控制的东太平洋深水(靠近南美)的Fe同位素比值(δ^{56}Fe<−0.1‰). 相比之下, METG-03所记录的深水^{206}Pb/^{204}Pb则在8~4Ma以来存在系统增高, 反映了西太平洋环流格局重组导致低纬岛弧沉积物溶解输入加强. 不同区域陆源物质的Fe同位素比值类似, 向海水释放的Fe同位素信号主要受溶解机制控制. 8Ma以来深水δ^{56}Fe的稳定性以及Pb同位素的系统变化显示东亚风尘和热液可能仅是该区深水溶解Fe的次要来源, 而氧化性海水中有机配体对陆架沉积物Fe的提取和传输为主要来源, 且该输入机制在晚中新世以来的构造时间尺度上保持稳定.

关键词 Fe同位素, Pb同位素, 西太平洋, 物源, 中新世

1 引言

Fe是生化反应中协助电子传递的关键元素, 与大洋碳循环和生态关系密切(Boyd和Ellwood, 2010; Chai等, 2007; Tagliabue等, 2017). 现代海水中Fe溶解度极低, 表层海水“Fe限制”可能是大洋表层富营养低叶绿素海区形成的重要原因(Martin和Fitzwater, 1988; Martin等, 1990). 在轨道和千年尺度上, 风尘向大洋释放的

中文引用格式: 刘若琳, 郭柏, 王茂宇, 李伟强, 杨涛, 凌洪飞, 陈天宇. 2020. 晚中新世以来西太平洋深水溶解铁来源的同位素示踪. 中国科学: 地球科学, 50(11): 1582–1595, doi: 10.1360/SSTe-2020-0023
英文引用格式: Liu R, Guo B, Wang M, Li W, Yang T, Ling H, Chen T. 2020. Isotopic fingerprinting of dissolved iron sources in the deep western Pacific since the late Miocene. Science China Earth Sciences, 63(11): 1767–1779, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9648-6

© 2020 《中国科学》杂志社

Fe通量变化有可能成为引起海洋生物生产力变化的关键因素，并进一步影响大气CO_2含量和全球气候(Martin, 1990; Sigman等, 2010). 因此, 可靠地理解大洋溶解Fe的来源及其对全球变化的响应是研究表生碳循环和海洋生态演化的重要一环. 溶解Fe一般定义为可透过0.2或0.45μm滤膜的Fe组分, 主要包含自由或无机络合离子、有机配体的络合物、氧化物微粒、碎屑硅酸盐微粒(Boyd和Ellwood, 2010). 大洋中溶解Fe几乎完全被有机配体所络合，这是与多数以自由或无机络合离子为主要溶解态的微量金属的重要区别(Gledhill和Buck, 2012). 在少数海域, 如受风尘影响的赤道大西洋表层和洋中脊热液喷口附近，溶解Fe为惰性无机微粒形态；但除此之外，大洋溶解Fe不同组分之间容易自由交换，易被生物利用，因而是海洋Fe循环关注的重点(陈天宇等, 2019; Boyd和Ellwood, 2010; Fitzsimmons等, 2015a, 2017; Gledhill和Buck, 2012).

大洋溶解Fe来源主要包括大陆边缘沉积物的还原性或非还原性溶解、风尘溶解、热液喷流(Radic等, 2011; Tagliabue等, 2017). 其他的自然来源, 比如河流输入的Fe由于凝絮作用一般难以直接大量输送到开阔大洋. 类似地，冰川地区风化导致河水溶解Fe含量较高，但是进入河口后其含量会迅速降低，也可能是较为次要的源区(Zhang等, 2015). 对于开阔大洋的Fe循环，不同模型对不同来源贡献比例的认识差异极大(Tagliabue等, 2016), 而对北半球西太平洋深水Fe而言, 不同源区输入的贡献还缺乏共识. 如Moore和Braucher (2008)的模拟显示沉积物和风尘溶解的Fe输出到北半球西太中低纬地区的通量相当，但Tagliabue等(2014)的模拟则表明热液活动和沉积物输出在该区更重要, 风尘影响很小. Dale等(2015)修正了早期沉积物向海水输出Fe的模型，获得的大洋沉积物Fe输出通量(109Gmol a^{-1})比Tagliabue等(2014)的结果高出近5倍, 在这种情况下西太平洋深水溶解Fe很可能以沉积物输出占主导.

Fe同位素是理解大洋溶解Fe来源的重要工具，一般表示为$\delta^{56}Fe=((^{56}Fe/^{54}Fe)_{sample}/(^{56}Fe/^{54}Fe)_{IRMM\text{-}014}-1)\times1000$, 其中IRMM-014为国际Fe同位素标样. 例如太平洋或大西洋次表层低氧含量水体非常偏轻的Fe同位素特征($\delta^{56}Fe<-0.3‰$)是陆架还原性Fe输出的典型证据(Conway和John, 2014; John等, 2018); 而洋中脊附近的溶解Fe浓度的羽状正异常(>1nmol kg^{-1}, 热液喷口附近可显著>5nmol kg^{-1})则明确地指示了热液来源的影响(Resing等, 2015; Wu等, 2011). 远离这些典型水体的溶解Fe来源示踪依然具有很大的挑战性. Conway和John(2014)在假定大西洋物质源区的非还原溶解、还原性溶解、热液、风尘4个不同端元的Fe同位素比值基础上，首次尝试对北大西洋溶解Fe物质来源进行了定量解析. 在Fe移除作用较强的区域，比如上部海洋或局限盆地，溶解Fe同位素组成不仅受输入源区同位素端元混合控制，还受Fe从水柱中移除时产生的分馏显著影响($\Delta^{56}Fe_{颗粒物\text{-}海水}=\sim-0.8‰$)(John等, 2012). 对西太平洋低纬地区深水而言(图1)，其表层生物生产力极低, 颗粒吸附解吸较弱, 溶解Fe以颗粒吸附形式被移除的量相对于继续随着深部洋流输运的量可能小很多(参考深水存留时间约100~200年的颗粒活性^{231}Pa的输运(Siddall等, 2007)), 因而其同位素信号相对海洋表层和中层更受控于不同输入的混合.

海水溶解Fe同位素的时间序列为示踪Fe的来源及其对全球变化的响应提供了新的视角. 水成铁锰结壳由海水中自生Fe、Mn等金属的直接沉淀而成，能记录溶解Fe的同位素演化信息. 比如早期Zhu等(2000)对北大西洋铁锰结壳Fe、Pb同位素时间序列开展了研究，发现周围陆源物质输入是北大西洋深水溶解Fe的主要来源. 在西太平洋, Chu等(2006)研究了日本岛附近结壳$\delta^{56}Fe$演化，认为弧后热液输入对研究区溶解Fe有重要贡献. 不过Chu等(2006)的研究区靠近大陆边缘，其样品难以代表西太平洋开阔深水Fe同位素变化，且缺乏海水同位素直接测量数据，对不同Fe物源输入的同位素信号缺乏限定. Horner等(2015)利用结壳重建了中北太平洋结壳在白垩纪晚期至新生代的长尺度Fe同位素演化，认为北太平洋深水中的溶解Fe受热液和碎屑沉积物溶解的控制. 但该研究晚中新世以来仅有一个数据点，难以限定晚中新世以来全球变冷、海平面下降、低纬海道关闭等过程对深水Fe同位素的影响. 同时，北半球西太平洋也是接受亚洲风尘沉积的主要海域. 晚中新世以来，输入该海域的风尘的通量大幅增加(Rea等, 1998)，但其对深水Fe同位素的影响也不清楚. 西太平洋深水Fe通过水平传输和垂直混合，可能对北太平洋高纬等上涌区的表层Fe收支有着重要作用. 与Fe类似，海水中溶解的Pb具有很强的颗粒活性，在水柱中易被颗粒吸附而移除，一般认为在北太平洋深水中Pb存留时间大约只有100

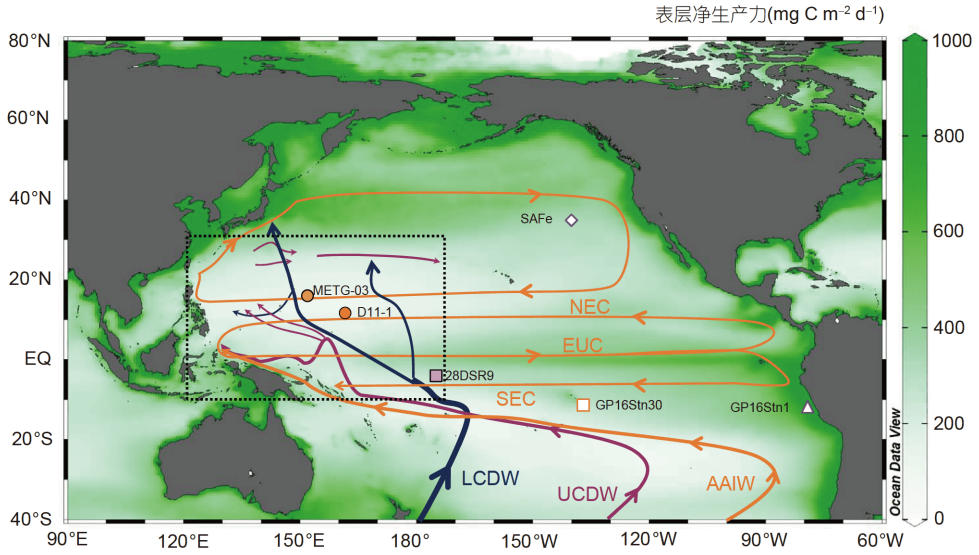

图 1　与本文研究区密切相关的主要洋流分布示意图、样品METG-03及文中提到的其他结壳样品和海水站位的位置分布

黑色虚线方框为本文研究区, 主要洋流分布据Kawabe和Fujio(2010). 绿色代表基于卫星遥感叶绿素数据(Behrenfeld和Falkowski, 1997)估计的1998~2007年大洋表层平均净生产力分布(数据来源, http://sites.science.oregonstate.edu/ocean.productivity/). NEC, 北赤道流; EUC, 赤道潜流; SEC: 南赤道流; AAIW, 南极中层水; UCDW, 上部绕极深水; LCDW, 下部绕极深水

年左右(Henderson和Maier-Reimer, 2002). 海水Pb的潜在源区包括大陆风化溶解态和颗粒态的输入、风尘溶解以及热液喷流(Frank, 2002). 太平洋周围不同年龄和来源的陆壳物质Pb同位素特征有很大差别(Chen等, 2013; Jones等, 2000; Ling等, 1997, 2005), 因此海水Pb同位素的演化能为理解Fe的物源变化提供额外约束. 本文以西太平洋深水铁锰结壳样品为对象, 并联合对物源变化敏感的Pb同位素分析, 尝试解析8Ma以来西太平洋深水的Fe物质源区及其对全球变化的响应特征.

2　材料和方法

METG-03为西太平洋麦哲伦海山链上通过电视抓斗抓取的大块状铁锰结壳(16.0°N, 152.0°E, 水深3850m, 图1), 样品顶部光滑, 本研究仅在该大块结壳顶部选取约3cm厚的小块开展研究. 将铁锰结壳用环氧树脂进行浇灌固定, 切割成约1cm厚的薄板状; 通过扫描电子显微镜观察其形态特征和生长纹理发现其顶部约1.6cm生长层理清晰, 无复杂生长结构或后期明显的改造及充填; 1.6cm以下开始出现破碎状结构(图2). 利用Newwave微钻平台分别获取了顶部1.6cm共21个Fe同位素和19个Pb同位素样品, 其中Fe同位素取样空间分辨率为250μm, Pb同位素取样空间分辨率为500μm, 取样量分别在0.1(Fe)和0.5(Pb)mg级别. 考虑到结壳的生长速率在几mm Ma^{-1}, 这些样品代表了冰期间冰期尺度的平均值. 本研究所有的化学处理和质谱测试均在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成.

2.1　铁同位素分析

为避免溶解微量的碎屑组分, 微钻取的粉末样品在室温下于离心管中以0.5mL 6M(1M=1mol L^{-1})二次蒸馏的HCl溶解. 离心后, 将上清液和0.5mL的Milli-Q水淋洗液转移到特氟隆溶样罐中. 在溶解的样品中加入H_2O_2并在热板蒸干, 确保上树脂柱前Fe为+3价. 之后将样品重新重溶于1mL 6M的HCl中, 并吸取20μL液体稀释, 利用Element XR ICP-MS测量溶液中Fe、Co、Cu、Zn、Mn的浓度. 由于取样量太低难以准确称量, 本研究仅报道元素比值. 剩余的样品蒸干重溶到0.1mL 7M的HCl中, 并载入阴离子树脂柱(AG-MP1)分离纯化Fe. 首先使用3mL 7M的HCl洗脱杂质, 再使用3mL 2%的HNO_3洗脱Fe, 总流程空白Fe含量在22ng左右. Fe同位素测量在Neptune Plus MC-ICP-MS(Ther-

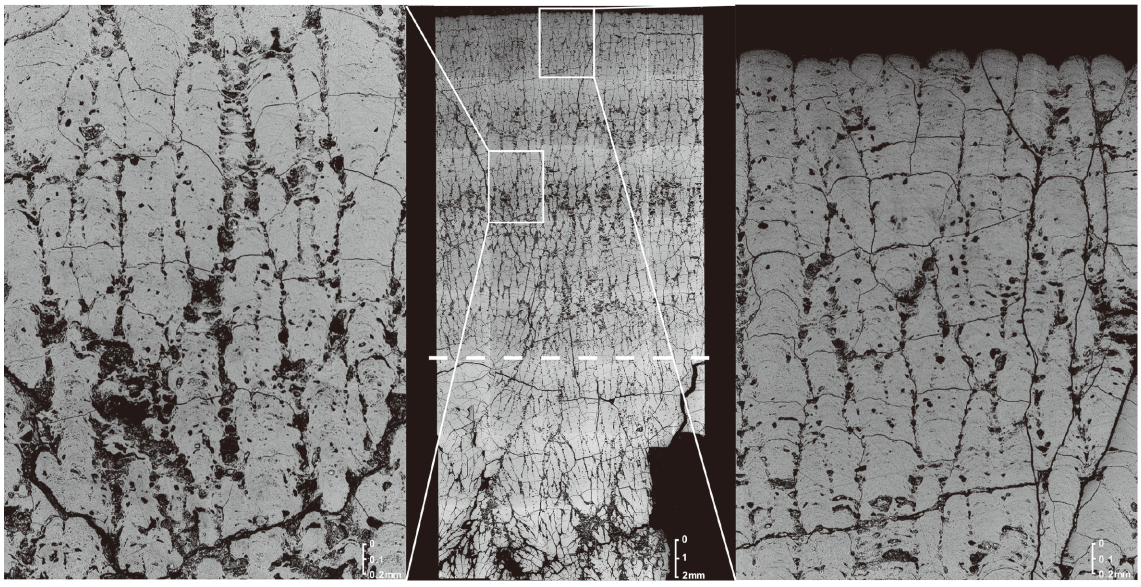

图 2　结壳METG-03的扫描电镜背散射电子图像

中间图反映样品宏观形貌, 为多张扫描电镜图像拼贴而成, 其中白色虚线以上为本文取样的深度范围; 左右两侧图像为细节放大, 浅色代表Fe和Mn为主, 棱柱之间黑色物质富Si. 图像中不规则细纹反映样品裂隙, 可能是在样品采集和处理中形成的

mo Fisher)上完成: 采用标准样品交叉法校正仪器偏差, 使用中质量分辨率模式避免ArO^+等分子干扰, 并同时测量$^{53}Cr^+$、$^{57}Fe^+$和$^{60}Ni^+$信号来监测同重素干扰及仪器分馏. 湿法进样模式下$^{56}Fe^+$的灵敏度约为4~5V ppm^{-1} (1ppm=1mg L^{-1}), 通过对实验室参考标样(J-M Fe和HPS Fe)和经历过与样品相同化学处理的结壳标样(Nod-A-1)进行重复性测量, 确保获取的Fe同位素比值的准确性(Chen等, 2020). 在处理自然样品时, 将铁锰结壳标样Nod-A-1进行独立溶样、分离纯化并开展测试, 长期测量结果为$\delta^{56}Fe=(-0.36\pm0.06)‰$($n$=12, 2SD), 与近期文献报道的结果$\delta^{56}Fe=(-0.37\pm0.06)‰$ (n=12, 2SD) 在误差范围内一致(Marcus等, 2015).

2.2　Pb同位素分析

粉末样品于1mL 6M二次蒸馏HCl中溶解. 在Pb同位素提纯前, 用1mL 3M二次蒸馏HNO_3将其重新溶解. 利用Sr特效树脂将Pb从基质中分离. 首先加载样品到树脂柱上, 而后将3mL 3M的HNO_3、2mL 7M的HNO_3和5mL 0.05M的HNO_3分别通过树脂柱洗脱基质元素, 接着用4mL 8M的HCl洗脱Pb, Pb洗脱液随后蒸干并溶解在1mL 2%的HNO_3中. 总流程空白在0.1ng左右. 同位素分析在Neptune Plus MC-ICP-MS上进行, 分析过程中利用Tl元素内标进行仪器质量分馏校正. 为监测数据质量, 将Pb同位素国际标样NBS-981以同样的测试条件与样品一起测量, 得到的值为$^{206}Pb/^{204}Pb=(16.940\pm0.002)$、$^{207}Pb/^{204}Pb=(15.496\pm0.002)$、$^{208}Pb/^{204}Pb=(36.715\pm0.007)$($n$=9, 2SD), 与近期报道的推荐值$^{206}Pb/^{204}Pb=(16.9406\pm0.0003)$、$^{207}Pb/^{204}Pb=(15.4957\pm0.0002)$、$^{208}Pb/^{204}Pb=(36.7184\pm0.0007)$在误差范围内一致(Yuan等, 2016).

3　结果

由于实验条件限制, 本文未对METG-03进行Be同位素测年, 而是采用过剩^{230}Th结合Co经验公式来约束8Ma以来结壳的生长历史. 前人对结壳Be同位素年代学数据统计表明, 近10Ma以来太平洋水成铁锰结壳生长连续且速率较为稳定, 未出现明显沉积间断(Willenbring和von Blanckenburg, 2010). 前期工作对METG-03结壳顶部1.5mm的铀钍放射性同位素定年得到其生长速率为1.92mm Ma^{-1}(Liu等, 2020), 为典型的水成结壳. 同时, 通过分析结壳样品金属元素浓度可发现其Co/(Fe+Mn)在顶部约16mm无明显的变化, 为(0.020±0.003)(质量%, 表1). 根据中太平洋结壳Co

通量恒定的认识(Halbach等, 1983), 也可以认为结壳在顶部16mm生长速率较为稳定. 本文采用1.92mm Ma^{-1}的生长速率, 获得了约8Ma以来METG-03的Fe、Pb同位素随时间的演化特征(表1和2; 图3和4). 其中METG-03的^{206}Pb/^{204}Pb同位素演化趋势与附近具有Be同位素年龄约束的结壳样品D11-1的Pb同位素变化模式较为一致, 间接支持了METG-03年龄模型的合理性. METG-03详细的Pb同位素演化数据表明西太平洋深水^{206}Pb/^{204}Pb的上升主要发生在4Ma之前(18.622~18.690), 而2Ma以来比值略有下降(18.696~18.674). ^{207}Pb/^{204}Pb和^{208}Pb/^{204}Pb比值在8Ma以来较为稳定(分别为15.636~15.641, 38.745~38.772), 仅显示出微小的变化. METG-03记录的Fe同位素组成变化较小, 为δ^{56}Fe=(−0.32±0.08)‰(n=21, 2SD). 这一结果与赤道西太平洋水深3.0km的结壳28DSR9(Chu等, 2006) 的Fe同位素记录一致, 后者在8Ma以来没有长尺度变化(δ^{56}Fe=(−0.40±0.05)‰). 在METG-03顶部以及~2、~4.5和~7Ma处似乎有数次δ^{56}Fe偏低的时期, 但考虑到这些变化较小而无法被可靠分辨, 也可能反映同位素测量和结壳记录本身的影响, 因此不在下文中进一步讨论.

4 讨论

4.1 研究区现代洋流格局与Fe的输运

研究区现代洋流模式能为理解该区溶解Fe的输运提供重要信息. 与西太平洋研究区密切相关的主要洋流见图1所示. 在20°N~30°N的中北太平洋开阔海, 由于极强的蒸发作用, 表层海水形成盐度极大值并下沉进入次表层(100~200m), 随着北赤道流(NEC)传输至研究区, 并广泛存在于低纬西太平洋次表层海水中(S=34.8~35.3)(Suga等, 2000). 在表层和次表层海水中溶解的风尘Fe以及其他来源的Fe会通过颗粒的吸附-下沉-解吸过程进入深海. 研究区中层海水大约500m

表 1 METG-03样品的Fe同位素和元素比值数据

样品号	深度(mm)	年龄(Ma)	δ^{56}Fe	2SD	Fe/Mn	Co/(Fe+Mn)
METG03-Fe1	0.28	0.15	−0.38	0.06	0.690	0.020
METG03-Fe2	1.33	0.69	−0.31	0.06	0.615	0.022
METG03-Fe3	2.18	1.13	−0.29	0.06	0.857	0.019
METG03-Fe4	2.69	1.40	−0.29	0.06	0.957	0.017
METG03-Fe5	3.37	1.75	−0.33	0.06	0.797	0.020
METG03-Fe6	3.95	2.05	−0.39	0.06	0.873	0.017
METG03-Fe7	4.5	2.34	−0.33	0.06	0.774	0.022
METG03-Fe8	5.31	2.76	−0.26	0.06	0.731	0.024
METG03-Fe9	6.13	3.19	−0.24	0.06	1.272	0.013
METG03-Fe10	7.07	3.67	−0.30	0.06	0.664	0.024
METG03-Fe11	7.86	4.09	−0.32	0.06	0.596	0.025
METG03-Fe12	8.55	4.44	−0.35	0.06	0.977	0.015
METG03-Fe13	9.14	4.75	−0.30	0.06	0.891	0.020
METG03-Fe14	9.71	5.05	−0.29	0.06	0.842	0.020
METG03-Fe15	10.58	5.50	−0.31	0.06	0.942	0.018
METG03-Fe16	11.42	5.94	−0.30	0.06	0.782	0.022
METG03-Fe17	12.16	6.32	−0.37	0.06	0.685	0.021
METG03-Fe18	13.15	6.83	−0.41	0.06	0.704	0.021
METG03-Fe19	14.44	7.51	−0.35	0.06	0.886	0.018
METG03-Fe20	15.29	7.95	−0.38	0.06	0.615	0.023
METG03-Fe21	16.16	8.40	−0.31	0.06	0.497	0.026

表 2　METG-03样品的Pb同位素随时间的演化

样品号	深度(mm)	年龄(Ma)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2SE	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2SE	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2SE
METG03-Pb1	0.4	0.21	18.674	0.0006	15.640	0.0005	38.763	0.0015
METG03-Pb2	1.25	0.65	18.677	0.0007	15.640	0.0007	38.763	0.0019
METG03-Pb3	2.03	1.06	18.684	0.0008	15.640	0.0008	38.768	0.0018
METG03-Pb4	2.93	1.52	18.692	0.0009	15.640	0.0008	38.770	0.0021
METG03-Pb5	3.74	1.94	18.696	0.0006	15.641	0.0005	38.772	0.0013
METG03-Pb6	4.66	2.42	18.692	0.0008	15.640	0.0007	38.765	0.0019
METG03-Pb7	5.6	2.91	18.690	0.0007	15.641	0.0007	38.764	0.0019
METG03-Pb8	6.53	3.39	18.689	0.0008	15.639	0.0008	38.758	0.0020
METG03-Pb9	7.44	3.87	18.688	0.0008	15.638	0.0008	38.759	0.0021
METG03-Pb10	8.32	4.32	18.690	0.0008	15.640	0.0007	38.766	0.0019
METG03-Pb11	9.25	4.81	18.680	0.0007	15.638	0.0007	38.753	0.0020
METG03-Pb12	10.22	5.31	18.673	0.0007	15.639	0.0007	38.754	0.0018
METG03-Pb13	11.23	5.84	18.677	0.0007	15.641	0.0007	38.765	0.0020
METG03-Pb14	12.16	6.32	18.668	0.0008	15.641	0.0006	38.763	0.0019
METG03-Pb15	12.93	6.72	18.662	0.0007	15.639	0.0006	38.759	0.0017
METG03-Pb16	13.66	7.10	18.657	0.0008	15.638	0.0007	38.753	0.0019
METG03-Pb17	14.41	7.49	18.650	0.0008	15.636	0.0006	38.747	0.0017
METG03-Pb18	15.29	7.95	18.637	0.0006	15.636	0.0005	38.746	0.0014
METG03-Pb19	16.22	8.43	18.622	0.0006	15.636	0.0006	38.745	0.0017

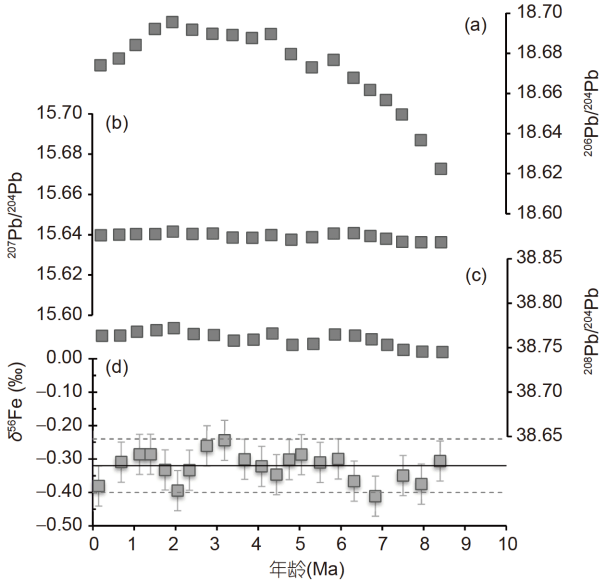

图 3　晚中新世以来METG-03记录的$^{206}Pb/^{204}Pb$(a)、$^{207}Pb/^{204}Pb$(b)、$^{208}Pb/^{204}Pb$(c)和$\delta^{56}Fe$(d)的演化特征

深度存在盐度极小值, 可能反映了南极中层水(AAIW)和发源于极地北太平洋的北太平洋中层水(NPIW)的贡献, 但颗粒活性Nd同位素显示NPIW对Nd的传输更重要(Amakawa等, 2009; Chen等, 2011). 研究区深部洋流受地形控制的深西边界流所主导, 包括来自南大洋高纬地区形成的上部绕极深水(UCDW)和在近洋底传输的下部绕极深水(LCDW)(Kawabe和Fujio, 2010; Kawabe等, 2005). 原位观测显示低纬西太平洋深水洋流速度一般为几cm s^{-1}, 部分区域可达10cm s^{-1}, 若深水Fe的存留时间在数十年至百年, 则低纬地区的物质能有效地传输溶解Fe到研究区深水. 此外, 根据西太平洋深水的典型扩散系数, 深水中存留时间在百年左右的元素能沿等密度面扩散混合约1500km的范围(Okubo等, 2012). 热液活动广泛存在于西太平洋岛弧(如伊豆小笠原岛弧、马里亚纳岛弧、所罗门岛弧)的弧后盆地中(German和Seyfried, 2014). 由于地形阻隔, 尚不清楚这些热液活动释放的Fe能在多大程度影响开阔西太平洋深水. 总体而言, 研究区地理位置和现代洋流格局表明西太平洋低纬地区的岛弧物质、东亚风尘、弧后热液活动均有可能成为西太深水Fe的潜在源区.

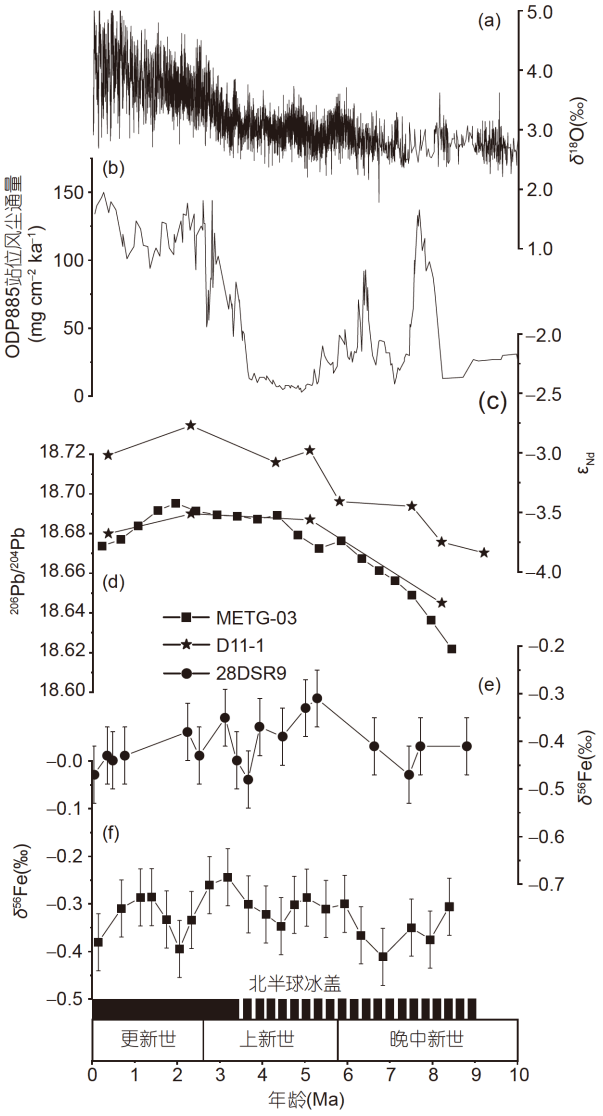

图 4　晚中新世以来METG-03所记录的Fe和Pb同位素演化及其与其他环境记录的对比

(a) 深海底栖有孔虫氧同位素演化(Zachos等, 2001); (b) 北太平洋风尘通量演化(Rea等, 1998); (c) 结壳D11-1 Nd同位素演化(Ling等, 1997); (d) 结壳METG-03和D11-1(Ling等, 1997)的^{206}Pb/^{204}Pb演化; (e) 结壳28DSR9的δ^{56}Fe演化(Chu等, 2006); (f) 结壳METG-03的δ^{56}Fe演化

4.2　西太平洋深水溶解Fe同位素演化

利用铁锰结壳可靠地示踪海水溶解Fe同位素演化需满足两个方面的条件.

(1) Fe氧化物或氢氧化物在沉积后其同位素特征不受后期改造. Marcus等(2015)基于矿物学和地球化学证据认为结壳近几个百万年可能发生的成岩作用如矿物相转变对Fe同位素信号基本没有影响, 支持利用结壳示踪晚新生代海水Fe同位素的演化. 同时, 结壳本身相对海水的Fe高度富集. 根据Henderson和Burton (1999)对结壳元素扩散系数的估算, Fe的扩散系数将在10^{-16}cm^2 a^{-1}的量级, 因而扩散作用将不会改造结壳原有的Fe同位素信号. 尽管如此, 新生代中期北太平洋结壳普遍发生显著的成岩作用如磷酸盐化(Koschinsky等, 1997), 使得Fe发生潜在的还原性溶解和丢失. 这种情况下原生沉积的同位素信号则可能会受到显著扰动, 需专门分析, 但本文研究的时间尺度内METG-03不受这一过程的影响. 从图2也可以看出, 本文取样的深度范围内结壳呈现很好的棱柱状生长结构, 棱柱中可见结壳的生长纹层. 部分层位棱柱之间富Si质充填(图2), 是结壳常见的同生沉积结构(Jeong等, 2000), 而非成岩后期改造的结果.

(2) 结壳自身物相或化学成分的变化、外在环境因子如温度、有机配体的变化不会主导结壳Fe同位素分馏的变化. Levasseur等(2004)总结了全球大洋结壳表层样品的Fe同位素组成, 发现与结壳的化学成分如Fe/Mn并无相关性. 同时对于本研究而言, METG-03在研究时间尺度化学成分(如Fe/Mn、Co/(Fe+Mn), 表1)并无显著变化趋势, 因此预期也不会影响Fe同位素的记录. 由于结壳每百万年仅生长几个毫米, 结壳和海水之间的Fe同位素的分馏可能主要受海水中溶解的无机形态Fe离子和有机络合Fe离子之间的同位素平衡分馏所控制(Horner等, 2015). Horner等(2015)通过大西洋结壳表层样品和周围海水溶解态δ^{56}Fe值差异总结的水成铁锰结壳和海水溶解态之间的分馏Δ^{56}Fe$_{结壳\text{-}海水}$为(−0.77±0.06)‰, 并将其应用到了太平洋深水溶解Fe同位素演化的研究. 近8Ma以来, 全球深水温度下降不超过3℃(Lear等, 2000), 这种微小的温度改变对Fe同位素分馏系数的影响可以忽略. 目前无法完全排除有机配体成分的变化对大洋Fe同位素分馏的影响. 本文研究的低纬太平洋其深水有机配体可能一部分为高纬地区表层海洋生物活动产生并进入深水水团, 一部分来自低纬表层有机颗粒在海水水柱中的矿化降解产生的相对络合作用较弱的有机配体(Tagliabue等, 2017). 在没有证据表明晚中新世以来西太平洋深水Fe络合有机配体成分发生过根本性转变的情况下, 本文假设海水有机配体和结壳之间的Fe同位素分馏保持恒定. 因此, 根据METG-03记录的δ^{56}Fe=(−0.32±0.08)‰以及

$\Delta^{56}Fe_{结壳-海水}$=(−0.77±0.06)‰, 可推断西太平洋深水在8Ma以来的构造时间尺度上深水溶解δ^{56}Fe相当稳定, 大约维持在(0.45±0.1)‰的水平.

现代太平洋深水Fe的来源和传输为理解晚中新世以来Fe的物源演变提供了有力约束(图5). 以洋中脊为界, 低纬南太平洋GP16海水剖面的溶解Fe同位素特征有明显区别(John等, 2018). 洋中脊以西的深水主要表现出偏重的Fe同位素特征, 一般δ^{56}Fe>0.3‰, 如GP16Stn30站位. 由于该区接收的风尘通量极低(比SAFe站位海域低~2个数量级(Rea等, 1994)), 水体偏重的Fe同位素特征可能主要反映了陆源硅酸盐和氧化物颗粒在氧化性海水中被有机配体部分络合时重Fe同位素优先与有机配体结合; 而洋中脊以东的深水Fe同位素明显偏轻, 靠近南美陆架一般δ^{56}Fe<−0.25‰, 如GP16Stn1站位低氧区海水可低至−0.5‰左右, 反映了陆架沉积物还原性溶解中轻Fe同位素的优先释放(John等, 2018). 东太平洋洋中脊热液溶解的Fe有大量的无机胶体组分, 总的溶解δ^{56}Fe约−0.2‰(John等, 2018). 在东北太平洋SAFe站位, 风尘通量相对南太平洋显著增高, 但深水δ^{56}Fe则在0‰附近(Conway和John, 2015).

部分文献用表层水总溶解Fe的δ^{56}Fe来代表风尘溶解信号(Conway和John, 2014), 但大洋表层海水Fe循环较快(Fitzsimmons等, 2015b), 生物利用、移除作用、表层环流输运、下伏水体上涌均会改变表层海水Fe同位素特征, 因此难以可靠地约束风尘溶解端元. 同时, 在探讨风尘溶解Fe同位素的端元时, 还需要将表层水与深水区别开来. 风尘在表层海水中初始释放少量的可溶解Fe产生的分馏效应有可能导致表层海水溶解Fe同位素组成与风尘总的可溶解Fe同位素组成不一致(Conway和John, 2014). 与陆架沉积物的Fe仅部分被有机配体络合传输至开阔海不同, 风尘剩余组分会继续参与深水中的溶解Fe循环. 这部分剩余的可溶解Fe同位素作为最具活性的组分, 应在深水中优先释放. 实际上, 太平洋低纬深水有机配体的浓度相对于溶解Fe浓度出现显著过剩(Buck等, 2018), 且^{232}Th证据表明风尘在沉降进入北太平洋深海时的确会继续发生溶解(Hayes等, 2015). 此外风尘的活动性Fe不仅会被有机配体络合发生溶解, 其无机胶体Fe组分也是溶解Fe的重要来源(Wu等, 2001). 同时, 大多数生物颗粒(有机质、$CaCO_3$、SiO_2)会在中深层水中矿化溶解而将表层吸收的Fe返回溶解态中(如Abadie等, 2017). 可以预期, 风尘累计释放到中深层水溶解态的Fe同位素组成将逐渐趋近于其活动性Fe组分的同位素平均值. 因此, 风尘活动性Fe组分会整体参与到深水的溶解Fe循环中, 本文认为将东亚风尘对深水的溶解Fe同位素端元近似于其活动性Fe组分的平均值更为合理. Chen等(2020)通过淋滤实验发现亚洲风尘活动性铁的δ^{56}Fe约−0.1‰, 与硅酸盐平均值接近, 这是由于在大气氧化条件下风化的产物主要为溶解度低的Fe^{3+}, 难以被选择性大量带走而产生较大的分馏(Johnson等, 2008). 因此, 低纬地区现代深水中Fe同位素偏重的特征(δ^{56}Fe>0.4‰)主要反映了陆源颗粒物在氧化环境下被有机配体络合和搬运的过程(Radic等, 2011), 而风尘的贡献较小.

目前西太平洋低纬研究区还没有海水溶解Fe同位素数据发表, 但本文重建的西太平洋海水Fe同位素组成与赤道地区深水非常类似(Chu等, 2006; Radic等, 2011)(图5), 因此METG-03所记录的深水Fe同位素组成可能主要反映了陆架沉积物颗粒在氧化性海水中的部分溶解. 实际上, 8Ma以来输入西太平洋风尘通量有几次台阶式上升(图4), 但均未观测到结壳Fe同位素的响应, 也印证了风尘对深水溶解Fe贡献有限. 为了更好地获取溶解Fe的物源对全球变化的响应, 本文选取了对物源变化响应更敏感的Pb同位素开展联合分析.

4.3　Pb同位素演化对西太平洋深水物源变化的约束

前人对新生代以来Pb同位素在太平洋的整体演化趋势开展了较多研究, 西太平洋深水Pb同位素的来源包括: 西北太平洋岛弧和东亚陆架沉积物的溶解输入、亚洲风尘溶解输入、低纬岛弧输入、南极底流的搬运(Chen等, 2013). 本研究获取的最近8Ma以来METG-03详细的Pb同位素演化特征表明, 8~4Ma ^{206}Pb/^{204}Pb比值的快速上升似乎与风尘通量的变化存在解耦(图4), 暗示^{206}Pb/^{204}Pb的变化可能并非由风尘溶解所控制. 8Ma以来的构造时间尺度上, 代表东亚风尘沉积的中国黄土碎屑Pb同位素组成非常稳定, 比如^{206}Pb/^{204}Pb比值仅在第四纪开始时快速下降了约0.003(Sun和Zhu, 2010). 在^{206}Pb/^{204}Pb-^{207}Pb/^{204}Pb或^{206}Pb/^{204}Pb-^{208}Pb/^{204}Pb源区特征图上(图6), 尽管结壳特征区Pb同位素靠近亚洲风尘的醋酸淋滤值, 但结壳

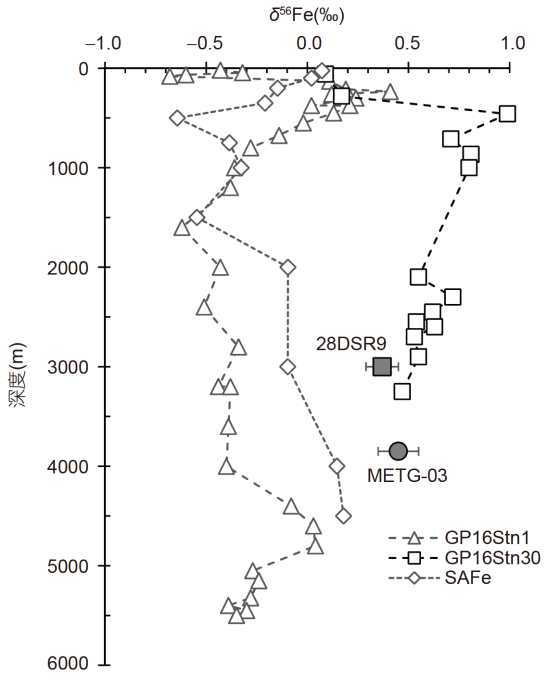

图 5　利用铁锰结壳重建的西太平洋低纬深水溶解Fe同位素平均值与太平洋典型海水站位现代Fe同位素剖面的对比

西太平洋低纬深水溶解δ^{56}Fe与风尘通量极低的南太平洋副热带深水(GP16Stn30)类似, 而显著高于秘鲁上升流区(GP16Stn1)和东北太平洋(SAFe)海水站位深水. 据文献Chu等(2006)、Conway和John (2015)、John等(2018), 另见Schlitzer等(2018)的数据收集

Pb同位素演化方向与风尘源区特征相背离, 也说明风尘并非驱动METG-03结壳所在水体^{206}Pb/^{204}Pb比值在8~4Ma期间上升的原因(图4). 在北半球大冰期以来的风尘通量大幅增加过程中, ^{206}Pb/^{204}Pb比值略有下降, 则可能响应了西太平洋边缘海输入的影响. 此外, METG-03结壳的Pb同位素演化与邻近西太平洋结壳D11-1记录的Nd、Pb同位素演化均较为相似(图4). 为了避免讨论的复杂性, 这里仅与西太平洋有良好的Be同位素年代标尺的结壳样品D11-1相比较(Ling等, 1997).

值得注意的是, Nd、Pb这些颗粒活性元素由大陆边缘向海洋传输的溶解通量不是由河流溶解通量控制的, 主要受限于陆架向开阔海的传输效率(Lacan和Jeandel, 2005). 在海水中Nd、Pb与CO_3^{2-}形成无机络合物构成主要的溶解形态, 其存留时间与颗粒通量相关(Henderson和Maier-Reimer, 2002; Siddall等, 2008). 比如赤道西太平洋岛弧Nd的输出依赖于洋流与陆架沉积物的Nd同位素交换(Lacan和Jeandel, 2005). 因此, 8Ma以来研究区深水Nd、Pb同位素演化无法由全球变冷和海平面下降导致的风化通量变化来解释, 应主要由洋流传输变化导致物源输入变化所引起.

Nd、Pb同位素变化的一致性说明它们受到类似的物源输入变化的影响, 而8~4Ma结壳样品ε_{Nd}的升高则表明富放射成因Nd同位素的岛弧物质在低纬加入深部洋流并被携带(图1)输入西太平洋深水的贡献增高. 其他物源如东亚大陆风化输入或南大洋均相对贫放射成因Nd同位素不能解释ε_{Nd}的增高(Ling等, 1997). 从^{206}Pb/^{204}Pb-^{207}Pb/^{204}Pb或^{206}Pb/^{204}Pb-^{208}Pb/^{204}Pb源区特征图(图6)上可以看出METG-03的Pb同位素变化总体趋势是不断远离西北太平洋结壳记录的Pb同位素成分, 而向低纬赤道地区深水(结壳28DSR9记录)Pb同位素特征靠近, 有力说明8~4Ma低纬地区岛弧物质输入贡献的相对增加才是关键. Fe作为颗粒活性元素, 低纬地区陆源物质向研究区深水的输出可能也同样得到了加强. 这些数据进一步支持不同区域沉积物在氧化性海水中输出的Fe同位素并无大的差别, 因而Fe同位素对这些不同源区的贡献变化并不敏感.

中新世以来太平洋低纬地区最重要的构造变化是印尼海道和巴拿马海道的逐渐关闭(Lyle等, 2008). 一般认为, 印尼海道在中中新世10Ma之前就已经有效关闭, 有效阻止了印度洋和太平洋的深水交换; 而巴拿马海道的逐渐关闭可能一直持续到4Ma左右(Haug等, 2001; Nishimura和Suparka, 1997). 前人大量研究表明, 低纬地区海岛尤其是巴拿马海道的关闭对太平洋洋流从深部到表层均有着重大影响, 与太平洋高低纬温盐结构、东赤道太平洋冷舌、表层生物生产力、北大西洋子午翻转流, 甚至北半球大冰期的形成或强化均可能有着直接或间接的联系(Lyle等, 2008). 在中新世开始至约4Ma期间, 太平洋和大西洋之间洋流交换逐渐受限, 北太平洋中低纬环流可能随之加强(Tsuchi, 1997; van de Flierdt等, 2004a), 低纬地区陆架溶解的元素如Pb和Nd变得更容易被携带进入研究区深水(图1), 与本文的数据一致.

4.4　对太平洋深水溶解Fe传输的启示

从上述讨论可知, 由于不同区域陆源碎屑平均Fe同位素组成非常相似, Fe同位素的优势在于区分不同Fe溶解或移除机制的变化(如陆源碎屑氧化性或还原

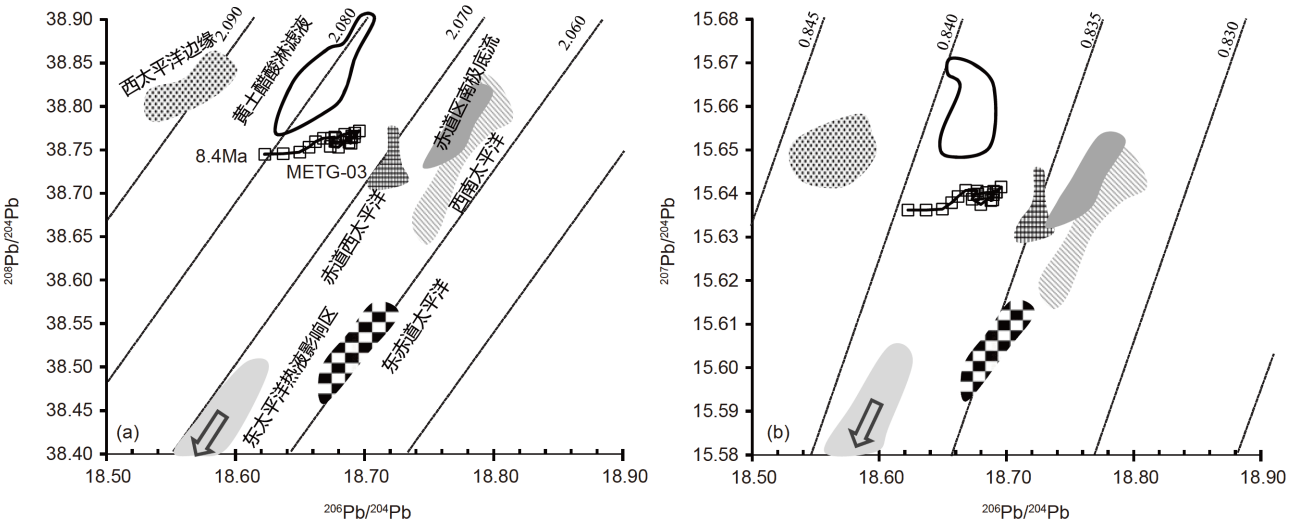

图 6　晚中新世以来METG-03所记录的西太平洋深水$^{208}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$(a)和$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$(b)对比图

数据来源: 西太平洋边缘海和赤道西太平洋(Chu等, 2006), 赤道区南极底流和西南太平洋(van de Flierdt等, 2004a), 东赤道太平洋(Frank等, 1999), 东太平洋热液影响区(van de Flierdt等, 2004b), 黄土醋酸淋滤液(Jones等, 2000). 同时对比的还有邻近海域深水同时期的Pb同位素分布区域和中国黄土的醋酸淋滤Pb同位素数据, 参考Chen等(2013)

性溶解输入). 由于Fe同位素单一指标仅能区分两种端元的变化, 通常还需如上文提到的手段来限定洋流、风尘等参数的变化, 以更可靠地约束溶解Fe同位素物源的贡献.

现代开阔大洋为氧化性海水, 溶解Fe(II)难以在热液羽状流区以外大量存在(Sedwick等, 2015), 而海水中Fe(III)由于其自由离子或无机络合离子溶解度极低, 在陆架向大洋输运过程中需与水体中的有机配体络合才能稳定(Gledhill和Buck, 2012), 因此(1)开阔大洋环流与大陆架接触并交换的效率以及(2)海水有机配体循环成为控制深水Fe循环的重要因素. 机制(1)与Nd、Pb的传输类似, 而机制(2)则体现了大洋Fe的循环的独特性(Gledhill和Buck, 2012; Tagliabue等, 2017). 比如现代东太平洋低纬次表层水体氧气含量较低且有机配体的总浓度相对较高(>4nM,可能与有机颗粒矿化释放相关), 使得沉积物Fe向开阔海的传输效率提升, 在远离陆架2000km的区域仍能识别出偏轻的Fe同位素特征(John等, 2018). 而西太平洋深水在近8Ma以来的δ^{56}Fe维持在偏重的值(0.45±0.1)‰, 表明陆源沉积物非还原溶解为主并向研究区深水传输的机制总体保持稳定.

已报道的东太平洋洋中脊热液的δ^{56}Fe值显著低于西太平洋岛弧非还原溶解的Fe(Radic等, 2011). 如果这些数据可以代表西太平洋深水热液来源的端元组成, 那么8Ma以来西太平洋深水δ^{56}Fe的稳定性也表明热液和风尘一样可能属于较次要的来源. 由于海水氧气含量与有机颗粒矿化和微生物活动密切相关, 氧气含量的变化可能是指征Fe传输发生改变的重要参数. 晚中新世以来, 东太平洋(尤其是赤道地区)生产力发生了较大变化(Lyle等, 2019), 可能影响了上层海洋的生物矿化和氧气含量并进一步影响Fe的传输. Conway和John (2015)报道的东北太平洋SAFe站位0.5~2km水深δ^{56}Fe<−0.3‰, 而更深海水δ^{56}Fe也在0‰附近, 显著低于西太平洋低纬深水值. 而西太平洋总体保持贫生产力, 可能受晚中新世以来的全球海平面下降、大洋营养的再分配等过程影响较小, 因而溶解Fe同位素保持稳定. 这些数据表明太平洋东西两侧陆源Fe的输入机制可能存在明显差别, 对晚中新世以来的气候变化的响应也可能存在差异, 这些需在未来的研究中进一步证实.

5　结论

本文利用麦哲伦海山沉积的铁锰结壳METG-03重建了晚中新世以来西太平洋(16.0°N, 152.0°E)水深约3.8km的溶解Fe同位素演化, 推断δ^{56}Fe=(0.45±0.1)‰, 并在构造时间尺度上保持稳定. METG-03的

Pb同位素演化表明晚上新世以来低纬岛弧输入贡献增高，可能与低纬海峡关闭导致低纬洋流向北半球西太平洋输送加强相关. 由于不同区域陆源碎屑平均Fe同位素组成非常相似，Fe同位素并未响应这些变化. 这些数据表明，陆源沉积物非还原溶解很可能是西太平洋深水溶解Fe的主要来源，而粉尘及热液贡献是次要的来源，这与赤道西太平洋现代海水Fe同位素物源研究认识一致. 在8Ma以来的构造时间尺度上Fe的物源溶解机制很可能保持稳定. 最后，由于结壳生长速率极低，本文所获得的数据仅能代表轨道时间尺度Fe同位素的平均值，不能排除在短时间尺度上Fe同位素发生波动以及溶解Fe的来源和传输机制发生变化. 未来需在更高时间分辨率上开展海水溶解Fe同位素重建工作，以更好地查明不同Fe来源在更短时间尺度上对全球变化的响应，并为气候和碳循环预测模型提供新的约束.

致谢 感谢编委、三位审稿人对稿件提出的建设性意见以及中国大洋样品馆提供铁锰结壳样品.

参考文献

陈天宇, 蔡平河, 李伟强, 杨涛, 凌洪飞, 季峻峰. 2019. 大洋溶解铁的物质来源及其同位素示踪. 海洋地质与第四纪地质, 39: 46–57

Abadie C, Lacan F, Radic A, Pradoux C, Poitrasson F. 2017. Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean. Proc Natl Acad Sci USA, 114: 858–863

Amakawa H, Sasaki K, Ebihara M. 2009. Nd isotopic composition in the central North Pacific. Geochim Cosmochim Acta, 73: 4705–4719

Behrenfeld M J, Falkowski P G. 1997. A consumer's guide to phytoplankton primary productivity models. Limnol Oceanogr, 42: 1479–1491

Boyd P W, Ellwood M J. 2010. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. Nat Geosci, 3: 675–682

Buck K N, Sedwick P N, Sohst B, Carlson C A. 2018. Organic complexation of iron in the eastern tropical South Pacific: Results from US GEOTRACES Eastern Pacific zonal transect (GEOTRACES cruise GP16). Mar Chem, 201: 229–241

Chai F, Jiang M S, Chao Y, Dugdale R C, Chavez F, Barber R T. 2007. Modeling responses of diatom productivity and biogenic silica export to iron enrichment in the equatorial Pacific Ocean. Glob Biogeochem Cycle, 21: GB3S90

Chen T Y, Li W Q, Guo B, Liu R L, Li G J, Zhao L, Ji J F. 2020. Reactive iron isotope signatures of the East Asian dust particles: Implications for iron cycling in the deep North Pacific. Chem Geol, 531: 119342

Chen T Y, Ling H F, Hu R. 2011. Neodymium isotopes distribution and transport in the central North Pacific deep water. Chin Sci Bull, 56: 2243–2250

Chen T Y, Ling H F, Hu R, Frank M, Jiang S Y. 2013. Lead isotope provinciality of central North Pacific deep water over the Cenozoic. Geochem Geophys Geosyst, 14: 1523–1537

Chu N C, Johnson C M, Beard B L, German C R, Nesbitt R W, Frank M, Bohn M, Kubik P W, Usui A, Graham I. 2006. Evidence for hydrothermal venting in Fe isotope compositions of the deep Pacific Ocean through time. Earth Planet Sci Lett, 245: 202–217

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

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

Dale A W, Nickelsen L, Scholz F, Hensen C, Oschlies A, Wallmann K. 2015. A revised global estimate of dissolved iron fluxes from marine sediments. Glob Biogeochem Cycle, 29: 691–707

Fitzsimmons J N, Carrasco G G, Wu J, Roshan S, Hatta M, Measures C I, Conway T M, John S G, Boyle E A. 2015a. Partitioning of dissolved iron and iron isotopes into soluble and colloidal phases along the GA03 GEOTRACES North Atlantic Transect. Deep Sea Res Part II-Topic Stud Oceanogr, 116: 130–151

Fitzsimmons J N, Hayes C T, Al-Subiai S N, Zhang R, Morton P L, Weisend R E, Ascani F, Boyle E A. 2015b. Daily to decadal variability of size-fractionated iron and iron-binding ligands at the Hawaii Ocean time-series station ALOHA. Geochim Cosmochim Acta, 171: 303–324

Fitzsimmons J N, John S G, Marsay C M, Hoffman C L, Nicholas S L, Toner B M, German C R, Sherrell R M. 2017. Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange. Nat Geosci, 10: 195–201

Frank M. 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. Rev Geophys, 40: 1001

Frank M, Reynolds B C, Keith O'Nions R. 1999. Nd and Pb isotopes in Atlantic and Pacific water masses before and after closure of the Panama gateway. Geology, 27: 1147–1150

German C R, Seyfried W E. 2014. 8.7-Hydrothermal processes. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry (Second Edition). Oxford: Elsevier. 191–233

Gledhill M, Buck K N. 2012. The organic complexation of iron in the marine environment: A review. Front Microbiol, 3: 69

Halbach P, Segl M, Puteanus D, Mangini A. 1983. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas. Nature, 304: 716–719

Haug G H, Tiedemann R, Zahn R, Ravelo A C. 2001. Role of Panama uplift on oceanic freshwater balance. Geology, 29: 207–210

Hayes C T, Fitzsimmons J N, Boyle E A, McGee D, Anderson R F, Weisend R, Morton P L. 2015. Thorium isotopes tracing the iron cycle at the Hawaii Ocean Time-series Station ALOHA. Geochim Cosmochim Acta, 169: 1–16

Henderson G M, Burton K W. 1999. Using (^{234}U/^{238}U) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. Earth Planet Sci Lett, 170: 169–179

Henderson G M, Maier-Reimer E. 2002. Advection and removal of ^{210}Pb and stable Pb isotopes in the oceans: A general circulation model study. Geochim Cosmochim Acta, 66: 257–272

Horner T J, Williams H M, Hein J R, Saito M A, Burton K W, Halliday A N, Nielsen S G. 2015. Persistence of deeply sourced iron in the Pacific Ocean. Proc Natl Acad Sci USA, 112: 1292–1297

Jeong K S, Jung H S, Kang J K, Morgan C L, Hein J R. 2000. Formation of ferromanganese crusts on northwest intertropical Pacific seamounts: Electron photomicrography and microprobe chemistry. Mar Geol, 162: 541–559

John S G, Helgoe J, Townsend E, Weber T, DeVries T, Tagliabue A, Moore K, Lam P, Marsay C M, Till C. 2018. Biogeochemical cycling of Fe and Fe stable isotopes in the Eastern Tropical South Pacific. Mar Chem, 201: 66–76

John S G, Mendez J, Moffett J, Adkins J. 2012. The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments. Geochim Cosmochim Acta, 93: 14–29

Johnson C M, Beard B L, Roden E E. 2008. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. Annu Rev Earth Planet Sci, 36: 457–493

Jones C E, Halliday A N, Rea D K, Owen R M. 2000. Eolian inputs of lead to the North Pacific. Geochim Cosmochim Acta, 64: 1405–1416

Kawabe M, Fujio S. 2010. Pacific Ocean circulation based on observation. J Oceanogr, 66: 389–403

Kawabe M, Yanagimoto D, Kitagawa S, Kuroda Y. 2005. Variations of the deep western boundary current in Wake Island Passage. Deep Sea Res Part I-Oceanogr Res Pap, 52: 1121–1137

Koschinsky A, Stascheit A, Bau M, Halbach P. 1997. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. Geochim Cosmochim Acta, 61: 4079–4094

Lacan F, Jeandel C. 2005. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent-ocean interface. Earth Planet Sci Lett, 232: 245–257

Lear C H, Elderfield H, Wilson P A. 2000. Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. Science, 287: 269–272

Levasseur S, Frank M, Hein J R, Halliday A N. 2004. The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: Implications for seawater chemistry? Earth Planet Sci Lett, 224: 91–105

Ling H F, Burton K W, O'Nions R K, Kamber B S, von Blanckenburg F, Gibb A J, Hein J R. 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. Earth Planet Sci Lett, 146: 1–12

Ling H F, Jiang S Y, Frank M, Zhou H Y, Zhou F, Lu Z L, Chen X M, Jiang Y H, Ge C D. 2005. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central North Pacific Ocean. Earth Planet Sci Lett, 232: 345–361

Liu R, Wang M, Li W, Shi X, Chen T. 2020. Dissolved thorium isotope evidence for export productivity in the subtropical North Pacific during the late Quaternary. Geophys Res Lett, 47: e85995

Lyle M, Barron J, Bralower T J, Huber M, Olivarez Lyle A, Ravelo A C, Rea D K, Wilson P A. 2008. Pacific ocean and Cenozoic evolution of climate. Rev Geophys, 46: RG2002

Lyle M, Drury A J, Tian J, Wilkens R, Westerhold T. 2019. Late Miocene to Holocene high-resolution eastern equatorial Pacific carbonate records: Stratigraphy linked by dissolution and paleoproductivity. Clim Past, 15: 1715–1739

Marcus M A, Edwards K J, Gueguen B, Fakra S C, Horn G, Jelinski N A, Rouxel O, Sorensen J, Toner B M. 2015. Iron mineral structure, reactivity, and isotopic composition in a South Pacific Gyre ferromanganese nodule over 4 Ma. Geochim Cosmochim Acta, 171: 61–79

Martin J H. 1990. Glacial-interglacial CO_2 change: The Iron Hypothesis. Paleoceanography, 5: 1–13

Martin J H, Fitzwater S E. 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. Nature, 331: 341–343

Martin J H, Fitzwater S E, Gordon R M. 1990. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. Glob Biogeochem Cycle, 4: 5–12

Moore J K, Braucher O. 2008. Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. Biogeosciences, 5: 631–656

Nishimura S, Suparka S. 1997. Tectonic approach to the Neogene evolution of Pacific-Indian Ocean seaways. Tectonophysics, 281: 1–16

Okubo A, Obata H, Gamo T, Yamada M. 2012. ^{230}Th and ^{232}Th distributions in mid-latitudes of the North Pacific Ocean: Effect of bottom scavenging. Earth Planet Sci Lett, 339-340: 139–150

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 Planet Sci Lett, 306: 1–10

Rea D K, Hovan S A, Janecek T R. 1994. Late Quaternary flux of eolian dust to the pelagic ocean. In: Hay W W, ed. Material Fluxes on the Surface of the Earth. Washington DC: National Academy Press. 116–124

Rea D K, Snoeckx H, Joseph L H. 1998. Late Cenozoic eolian deposition in the North Pacific: Asian drying, Tibetan uplift, and cooling of the northern hemisphere. Paleoceanography, 13: 215–224

Resing J A, Sedwick P N, German C R, Jenkins W J, Moffett J W, Sohst B M, Tagliabue A. 2015. Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. Nature, 523: 200–203

Schlitzer R, Anderson R F, Dodas E M, Lohan M, Geibert W, Tagliabue A, Bowie A, Jeandel C, Maldonado M T, Landing W M, Cockwell D, Abadie C, Abouchami W, Achterberg E P, Agather A, Aguliar-Islas A, van Aken H M, Andersen M, Archer C, Auro M, de Baar H J, Baars O, Baker A R, Bakker K, Basak C, Baskaran M, Bates N R, Bauch D, van Beek P, Behrens M K, Black E, Bluhm K, Bopp L, Bouman H, Bowman K, Bown J, Boyd P, Boye M, Boyle E A, Branellec P, Bridgestock L, Brissebrat G, Browning T, Bruland K W, Brumsack H J, Brzezinski M, Buck C S, Buck K N, Buesseler K, Bull A, Butler E, Cai P, Mor P C, Cardinal D, Carlson C, Carrasco G, Casacuberta N, Casciotti K L, Castrillejo M, Chamizo E, Chance R, Charette M A, Chaves J E, Cheng H, Chever F, Christl M, Church T M, Closset I, Colman A, Conway T M, Cossa D, Croot P, Cullen J T, Cutter G A, Daniels C, Dehairs F, Deng F, Dieu H T, Duggan B, Dulaquais G, Dumousseaud C, Echegoyen-Sanz Y, Edwards R L, Ellwood M, Fahrbach E, Fitzsimmons J N, Russell Flegal A, Fleisher M Q, van de Flierdt T, Frank M, Friedrich J, Fripiat F, Fröllje H, Galer S J G, Gamo T, Ganeshram R S, Garcia-Orellana J, Garcia-Solsona E, Gault-Ringold M, George E, Gerringa L J A, Gilbert M, Godoy J M, Goldstein S L, Gonzalez S R, Grissom K, Hammerschmidt C, Hartman A, Hassler C S, Hathorne E C, Hatta M, Hawco N, Hayes C T, Heimbürger L E, Helgoe J, Heller M, Henderson G M, Henderson P B, van Heuven S, Ho P, Horner T J, Hsieh Y T, Huang K F, Humphreys M P, Isshiki K, Jacquot J E, Janssen D J, Jenkins W J, John S, Jones E M, Jones J L, Kadko D C, Kayser R, Kenna T C, Khondoker R, Kim T, Kipp L, Klar J K, Klunder M, Kretschmer S, Kumamoto Y, Laan P, Labatut M, Lacan F, Lam P J, Lambelet M, Lamborg C H, Le Moigne F A C, Le Roy E, Lechtenfeld O J, Lee J M, Lherminier P, Little S, López-Lora M, Lu Y, Masque P, Mawji E, Mcclain C R, Measures C, Mehic S, Barraqueta J L M, van der Merwe P, Middag R, Mieruch S, Milne A, Minami T, Moffett J W, Moncoiffe G, Moore W S, Morris P J, Morton P L, Nakaguchi Y, Nakayama N, Niedermiller J, Nishioka J, Nishiuchi A, Noble A, Obata H, Ober S, Ohnemus D C, van Ooijen J, O'Sullivan J, Owens S, Pahnke K, Paul M, Pavia F, Pena L D, Peters B, Planchon F, Planquette H, Pradoux C, Puigcorbé V, Quay P, Queroue F, Radic A, Rauschenberg S, Rehkämper M, Rember R, Remenyi T, Resing J A, Rickli J, Rigaud S, Rijkenberg M J A, Rintoul S, Robinson L F, Roca-Martí M, Rodellas V, Roeske T, Rolison J M, Rosenberg M, Roshan S, Rutgers van der Loeff M M, Ryabenko E, Saito M A, Salt L A, Sanial V, Sarthou G, Schallenberg C, Schauer U, Scher H, Schlosser C, Schnetger B, Scott P, Sedwick P N, Semiletov I, Shelley R, Sherrell R M, Shiller A M, Sigman D M, Singh S K, Slagter H A, Slater E, Smethie W M, Snaith H, Sohrin Y, Sohst B, Sonke J E, Speich S, Steinfeldt R, Stewart G, Stichel T, Stirling C H, Stutsman J, Swarr G J, Swift J H, Thomas A, Thorne K, Till C P, Till R, Townsend A T, Townsend E, Tuerena R, Twining B S, Vance D, Velazquez S, Venchiarutti C, Villa-Alfageme M, Vivancos S M, Voelker A H L, Wake B, Warner M J, Watson R, van Weerlee E, Alexandra Weigand M, Weinstein Y, Weiss D, Wisotzki A, Woodward E M S, Wu J, Wu Y, Wuttig K, Wyatt N, Xiang Y, Xie R C, Xue Z, Yoshikawa H, Zhang J, Zhang P, Zhao Y, Zheng L, Zheng X Y, Zieringer M, Zimmer L A, Ziveri P, Zunino P, Zurbrick C. 2018. The GEOTRACES intermediate data product 2017. Chem Geol, 493: 210–223

Sedwick P N, Sohst B M, Ussher S J, Bowie A R. 2015. A zonal picture of the water column distribution of dissolved iron(II) during the U.S. GEOTRACES North Atlantic transect cruise (GEOTRACES GA03). Deep Sea Res Part II-Topic Stud Oceanogr, 116: 166–175

Siddall M, Khatiwala S, van de Flierdt T, Jones K, Goldstein S L, Hemming S, Anderson R F. 2008. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. Earth Planet Sci Lett, 274: 448–461

Siddall M, Stocker T F, Henderson G M, Joos F, Frank M, Edwards N R, Ritz S P, Müller S A. 2007. Modeling the relationship between $^{231}Pa/^{230}Th$ distribution in North Atlantic sediment and Atlantic meridional overturning circulation. Paleoceanography, 22: PA2214

Sigman D M, Hain M P, Haug G H. 2010. The polar ocean and glacial cycles in atmospheric CO_2 concentration. Nature, 466: 47–55

Suga T, Kato A, Hanawa K. 2000. North Pacific Tropical Water: Its climatology and temporal changes associated with the climate regime shift in the 1970s. Prog Oceanogr, 47: 223–256

Sun J M, Zhu X K. 2010. Temporal variations in Pb isotopes and trace element concentrations within Chinese eolian deposits during the past 8 Ma: Implications for provenance change. Earth Planet Sci Lett, 290: 438–447

Tagliabue A, Aumont O, Bopp L. 2014. The impact of different external

sources of iron on the global carbon cycle. Geophys Res Lett, 41: 920–926

Tagliabue A, Aumont O, DeAth R, Dunne J P, Dutkiewicz S, Galbraith E, Misumi K, Moore J K, Ridgwell A, Sherman E, Stock C, Vichi M, Völker C, Yool A. 2016. How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions? Glob Biogeochem Cycle, 30: 149–174

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

Tsuchi R. 1997. Marine climatic responses to Neogene tectonics of the Pacific Ocean seaways. Tectonophysics, 281: 113–124

van de Flierdt T, Frank M, Halliday A N, Hein J R, Hattendorf B, Günther D, Kubik P W. 2004a. Deep and bottom water export from the Southern Ocean to the Pacific over the past 38 million years. Paleoceanography, 19: PA1020

van de Flierdt T, Frank M, Halliday A N, Hein J R, Hattendorf B, Günther D, Kubik P W. 2004b. Tracing the history of submarine hydrothermal inputs and the significance of hydrothermal hafnium for the seawater budget—A combined Pb-Hf-Nd isotope approach. Earth Planet Sci Lett, 222: 259–273

Willenbring J K, von Blanckenburg F. 2010. Long-term stability of global erosion rates and weathering during late-Cenozoic cooling. Nature, 465: 211–214

Wu J, Boyle E, Sunda W, Wen L S. 2001. Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific. Science, 293: 847–849

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. Geochim Cosmochim Acta, 75: 460–468

Yuan H L, Yuan W T, Cheng C, Liang P, Liu X, Dai M N, Bao Z A, Zong C L, Chen K Y, Lai S C. 2016. Evaluation of lead isotope compositions of NIST NBS 981 measured by thermal ionization mass spectrometer and multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer. Solid Earth Sci, 1: 74–78

Zachos J, Pagani M, Sloan L, Thomas E, Billups K. 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. Science, 292: 686–693

Zhang R F, John S G, Zhang J, Ren J L, Wu Y, Zhu Z Y, Liu S M, Zhu X C, Marsay C M, Wenger F. 2015. Transport and reaction of iron and iron stable isotopes in glacial meltwaters on Svalbard near Kongsfjorden: From rivers to estuary to ocean. Earth Planet Sci Lett, 424: 201–211

Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Reynolds B C. 2000. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water. Science, 287: 2000–2002

(责任编委: 滕方振)