

The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides 出自海相铁氧化物的海水氧同位素地质历史

Nir Galili^{1*}, Aldo Shemesh, Ruth Yam, Irena Brailovsky, Michal Sela-Adler, Elaine M. Schuster, Christopher Collom, Andrey Bekker, Noah Planavsky, Francis A. Macdonald, Alain Prát, Maxim Rudmin, Wieslaw Trela, Ulf Stuesson, Jeffrey M. Heikoop, Marcos Aurell, Javier Ramajo, Itay Halevy^{*}

太古宙以来海洋沉积岩的氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}$) 已经增加了 10~15%。温度和流体 $\delta^{18}\text{O}$ 对岩石同位素组成的双重控制阻碍了对这一趋势的解释。过去的 20 亿年间海相氧化铁的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录也显示出类似的长期升高。氧化铁的沉淀实验表明氧化铁-水的氧同位素分馏与温度的依赖性较弱, 说明随着时间的推移, 海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的增加是海洋沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值长期升高的主要原因。 ^{18}O 富集可能是由于陆相沉积物覆盖的增加、高温和低温地壳蚀变比例的变化, 或者是这些和其他因素的结合。

碳酸盐岩、燧石、磷块岩、海绿石和页岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 地质记录 (图 S1) 显示, 自太古代以来一个长期增加趋势, 增加了 10 到 20‰¹⁻⁷。大多数人 (相反观点见参考文献 2, 8) 认为这一趋势是一个原始信号, 因为它是全球性的, 与变质程度、矿物学和古环境无关⁹。两种不同的解释出现了。第一种牵涉到海水 $\delta^{18}\text{O}$ 随时间的变化^{1,3,9-11}, 蕴含着地表环境温度在地球历史上是相对恒定在平均值附近, 变化小。这个推断与负气候反馈存在¹² 和大陆冰经向程度的地质记录¹³ 吻合。第二种解释是早期的海洋温度远高于现在 (~70°C 以上)¹⁴⁻¹⁶, 意味着存在使海水 $\delta^{18}\text{O}$ 长期缓冲在 0±1‰ (VSMOW) 的机制。该机制包括海水与洋壳之间的高、低温相互作用之间的微妙平衡, 它们分别使海水亏损和富集 ^{18}O ^{17,18}。尽管开展了广泛研究, 现有的地质 $\delta^{18}\text{O}$ 记录还不足以区分这些假说。我们提供海相铁氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值记录, 这些物质在地质上是常见的, 但通常抗沉积后的同位素交换¹⁹, 并且显示矿物-水的氧同位素分馏对温度相对是不灵敏的。该记录表明海水 ^{18}O 的长期富集, 而不是由于海洋冷下来才导致了在海洋沉淀物中所观测到的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的趋势。

铁氧化物: 一类顽抗、对温度不灵敏的氧同位素地质记录

不能区分较低的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 和较高的早期温度是造成海洋沉淀物 $\delta^{18}\text{O}$ 值长期趋势的原因, 这是由于碳酸盐、磷酸盐和沉积的含二氧化硅矿物的矿物-水氧同位素分馏具有相似的温度依赖性造成的 (图 S2)。由于地质上的 $\delta^{18}\text{O}$ 数据比较分散, 这种相似性使得无法使用两种不同矿物的记录来获得它们原来流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 和温度。与碳酸盐和二氧化硅矿物相比, 所发表的铁氧化物和水之间氧同位素分馏对温度的依赖性是比较弱的¹⁹⁻²¹。如此对温度的不敏感, 即使不是绝对的, 也允许我们使用氧化物的氧同位素记录和那些对温度更敏感的记录一起来消除影响和获取古海水的温度和 $\delta^{18}\text{O}$ 。然而, 在非常高 (~14) 的和非常低 (1 到 2) 的 pH 值下析出的氧化铁获得的校准是不一致的 (图 1), 显然造成将氧化铁的 $\delta^{18}\text{O}$ 值转换为母液 $\delta^{18}\text{O}$ 值的不确定性。这些差异 (低温下高达 10‰) 可能是在合成中造成的, 即溶液的 pH 值、粒度和干燥过程的差别²¹⁻²⁴。为了解决这个问题, 我们在 pH 值 (~7-9) 和温度 (4°C -90°C) 的范围合成了针铁矿和赤铁矿。我们发现铁氧化物-水的氧同位素分馏对温度的依赖性非常弱, 在合理的地球表面温度下每 ~20°C 仅 ~1‰ 的变化 (图 1)。因此, 所观察到地质上氧化铁的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化, 可能几乎完全是由于氧化物所在溶液的同位素组成变化, 而不是它们形成或成岩作用的温度变化。

除非微生物的还原和再氧化,或者涉及水合 Fe^{2+} 的表面反应外,铁的氧化物抗沉积后的蚀变作用和同位素交换²⁰。然而,在水合 Fe^{2+} 存在下,已有多项研究表明铁和氧的同位素在合成的针铁矿和赤铁矿与它们的寄主溶液之间存在交换²⁵⁻²⁷。交换的程度取决于颗粒大小、固体与溶液的比率、矿物学(赤铁矿不那么敏感),以及铁氧化物的结晶程度^{25,28,29}。交换机制包括 Fe^{2+} 吸附到氧化物的表面、电子通过固体的转移、 Fe^{3+} 在其中一个表面的还原,以及 Fe^{2+} 释放到溶液中²⁹。如所预期的自然界氧化铁,微量金属加入到氧化物晶格明显降低了 Fe^{2+} 驱动的重结晶的敏感性^{30,31}。此外,当颗粒小且有序度很低时,重结晶和交换似乎仅限于新形成的铁氧化物³²。因此,大多数同位素交换预计发生在最早的成岩阶段,并记录与铁氧化物析出的海水相近的氧同位素组成。当铁氧化物暴露在晚期成岩或变质的含 Fe^{2+} 溶液中,预计交换会是次要的。尽管在地质上铁氧化物中存在少量 Fe^{2+} 驱动的交流,但我们回避了与针铁矿共生的含二价铁矿物的岩石,因为这种共生可能表明晚期阶段曾暴露在含 Fe^{2+} 的溶液中。此外,由于有机质可以驱动微生物的铁还原作用和水合 Fe^{2+} 的生成,我们只包括了有机碳含量小于 1% 的岩石,尽管我们不能排除其更高的原始浓度。最后,用岩石学和地球化学方法对所有样品进行了筛选,以排除再结晶或蚀变的氧化铁²⁴。这些预防措施和目前对 Fe^{2+} 驱动的同位素交换的认识为铁氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的保真度提供了信心。

铁氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值: 前寒武纪的增加和随后显生宙的稳定

我们的氧化铁覆盖了过去的约 20 亿年的记录,包括针铁矿和赤铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录,两者互补(图 2A)。也收集了更早的样品,但被排除在外,因为矿物学组合不合适(例如,二价铁矿物的存在),以及矿物取代、晚期蚀变和实际变质的证据存在。除了下面讨论的少数例外外,来自于海相鲕粒状铁矿石的铁氧化物²⁴——富铁的浅海沉积岩,其中含铁矿物生成由一系列同心圆薄层构成的毫米大小的球形或卵形颗粒(鲕粒)。利用铁氧化提取,采用分析协议和我们的温度标定(图 1),从印度尼西亚附近的海底火山一翼现代生成的针铁矿鲕粒获取的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值 ($1.2 \pm 1.3\text{‰}$, 2σ)^{24,33}。这些数据支持由保存完好的铁氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 来重建它们的原流体。密集采集各个地层组和地质时期的样品,限制我们方法的 95% 预测区间为 $\pm 1.7\text{‰}$ (图 S3)²⁴,这一精度足以区分对地球历史上沉积岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化趋势的解释。最后,铁氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与现在的纬度或古纬度无相关关系(图 S4),这表明原始值没有被大气降水重建²⁴。

显生宙那部分记录没有明显的长期变化趋势,与最近的研究一致,这些研究只针对精心挑选、保存完好的碳酸盐岩,并且使用碳酸盐岩 clumped isotope 分析来检验后沉积的蚀变³⁴⁻³⁸。完整的记录显示过去大约 20 亿年来一个直性上升~ 5 到 8‰ 的趋势(在赤铁矿,见下面的讨论),燧石和碳酸盐记录得到的斜率与之不可区分(用每个记录完整的年龄范围计算)(图 2B 和 C)。然而,这个记录也与古生代的逐步变化一致,如下面所讨论的。不考虑这种变化的确切结构,铁氧化物-水的氧同位素分馏对温度的弱依赖关系($\sim 1\text{‰}/20^\circ\text{C}$)表明流体 $\delta^{18}\text{O}$ 的演化是造成在氧化铁中观察到的变化趋势的原因。由降水或埋藏温度演变产生的趋势变化所造成氧化铁 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的斜率要比燧石和碳酸盐的缓得多,因为铁氧化物-水的氧同位素分馏对温度的依赖弱(图 2B 和 C)。如果铁氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值改变在时间上确实只限于其生成后不久,那么无论是否铁的氧化物反映海水、早期成岩流体,甚至近海岸的大气降水流体,所观察到的趋势意味着是整个水圈的 $\delta^{18}\text{O}$ 演化。

海水化学控制着铁氧化物的矿物学

显生宙的记录主要在针铁矿中,而前寒武纪的记录仅仅在赤铁矿中。我们不能排除赤铁

矿的一种成因是通过原生针铁矿的早期、结构保存的蚀变作用形成。然而，根据我们样品的岩相学和地球化学分析²⁴，连同我们对表生环境演化的认识，我们提出这种矿物学的转变是由海水化学和保存沉积记录中的铁氧化物的稳定性和形成途径的变化所驱动。直到中生代，低于目前的大气 O₂ 水平和缺乏硅化生物导致早期的海水是富 Fe²⁺和 SiO₂³⁹⁻⁴¹。在这些条件下，富铁的层状硅酸盐形成⁴²⁻⁴⁴，有望使赤铁矿稳定，既可作为早期成岩产物——亚稳的铁的氢氧化物⁴⁵，也可作为铁的层状硅酸盐的氧化产物。一旦 O₂ 水平增加了，进化产生了硅化的生物体，在这种沉积环境下形成的鲕粒铁矿石很可能比生成铁的层状硅酸盐和赤铁矿少很多，的沉积环境就不太可能产生铁层状硅酸盐和赤铁矿，很显然转变为主要生成针铁矿（虽然可能不是唯一的）。

显生宙的针铁矿和赤铁矿的 δ¹⁸O 值平均偏移大约 3‰到 4‰（图 2A）。我们认为这种偏移既反映了地表温度下针铁矿和赤铁矿之间在铁氧化物-水的氧同位素分馏上约 1.5‰的差异（图 1），也反映了赤铁矿是从充氧的沉积物孔隙水或近岸的大气降水通过早期蚀变形成的。考虑到这种偏移，我们认为显生宙的赤铁矿的 δ¹⁸O 记录也显示没有明显的变化趋势（图 2A）。

来自至今大约 717-661 百万年前的 Rapitan 铁建造的赤铁矿样品显示其 δ¹⁸O 值比年代最接近之前和之后的样品都高~5‰。Rapitan 铁建造被认为是从与 Sturtian 冰期有关的海中沉积的，Sturtian 冰期是两期新元古代低纬度冰期（“雪球地球”事件）中的第一期。我们认为该单元的高 δ¹⁸O 值反映大量冰形成后的残留海水的同位素组成。

地球历史上海水 δ¹⁸O 的增加

我们用铁氧化物的 δ¹⁸O 值记录和依赖温度的铁氧化物-水的氧同位素分馏校准来限定这氧化物母液的同位素组成，如上所述，母液很可能是海水或类似海水的早期成岩流体。为检验是海洋的 δ¹⁸O 上升还是地表温度下降这不同的假说，我们计算了溶液的 δ¹⁸O，假定 (1) 不变的平均地表温度（15 ±10 °C）和 (2) 从太古代的 85 °C（以 ±10 °C 的波动）不断的下降，正如燧石的氧和硅同位素^{15,16,46}和蛋白质祖先重构⁴⁷所示。为说明氧化物 δ¹⁸O、温度和与温度相关的氧化物-水的氧同位素分馏的不确定性，我们从体现这些值误差的分布中随机选取（10000 倍）这些参数²⁴。在假定温度不变和温度演变的两种情况下，计算所获的流体 δ¹⁸O 值均表现出清晰的前寒武纪增加和显生宙几乎不变（图 2D）。换句话说，这一结果推翻了沉淀铁氧化物的流体的 δ¹⁸O 没有变化的假想。根据过去的~20 亿年氧化物记录，计算温度不变与温度演变下得到的 δ¹⁸O 之间的差别随样品年龄增加而增大，但是不超过~2‰，这反映铁氧化物-水的氧同位素分馏相对于温度是不灵敏的。

根据铁氧化物数据的时间分辨是不可能区分（~4 到 5 亿年前）海水 δ¹⁸O 是一个逐渐增加还是分步增加的（图 2D）。考虑到这一时期地球系统的其他变化，如深海氧化⁴⁰和生物矿化生物体的多样化⁴⁸，分步变化的铁氧化物 δ¹⁸O 可能反映赤铁矿沉淀途径或环境的变化。我们普遍检测了所有我们的赤铁矿样品，以寻求这种变化的证据。我们发现它们的岩相学和地球化学暗示普遍为所认为的 δ¹⁸O 值分步增加前后的、早期成岩作用成因（与主要含铁层状硅酸盐，或这些层状硅酸盐的氧化相联系的氢氧化物先驱的老化²⁴。此外，与我们的含赤铁矿样品共生的碳酸盐矿物呈现出与赤铁矿相似的、δ¹⁸O 随时间变化的趋势（图 S5），这表明造成这种趋势的原因并不是赤铁矿沉淀机制的变化。

我们的发现与提出早期热的海洋形成了反差，后者主要获得燧石成对的氧和硅同位素比值¹⁶、抬升的蚀变海洋地壳（蛇绿岩）氧同位素比值⁴⁹⁻⁵¹和祖先蛋白重建⁴⁷的支持。前寒武纪燧石中 δ¹⁸O 和 δ³⁰Si 之间的正相关已经被认为是反映了海洋的逐渐冷却，假设随着时间推移热液温度不变（190 到 230 °C）¹⁶。然而，同样的相关关系可以由随着时间的推移热液温

度的升高和更贫 ^{18}O 的早期海水^{52,53} 造成。此外, 燧石的唯一海洋沉积来源受到了挑战, 因为没有对原始同位素比值进行后期成岩作用和变质作用的重建^{54,55}。由蛇绿岩看来不变的整体 $\delta^{18}\text{O}$ 值⁴⁹⁻⁵¹ 推断海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 是恒定(这意味着早期海洋是热的)。然而, 前寒武纪海底变玄武岩是在多种建造下形成, 往往在弧缘盆地中, 而且很少显现使我们能够坚定认为是海底扩张中心产生的海壳顺序^{56,57}。在许多情况下, 这些变玄武岩代表了水下侵位的熔岩, 它们与沉积物互层, 似乎不是完整的洋壳剖面⁵⁷。这样的层序应该与最富 ^{18}O 蚀变的洋壳类似(枕状玄武岩⁵⁸), 但它们显示出与超俯冲带蛇绿岩相同的完整同位素组成, 后面的还包括贫 ^{18}O 的岩墙和辉长岩⁵⁸。一种可能的解释是早期海水来源的热液更贫 ^{18}O 。最后, 重建的先祖蛋白的高热稳定性已经被用来证明高的前寒武纪环境温度⁴⁷。然而, 重建蛋白的高稳定性也可以用抗化学应力或高辐射水平来解释, 甚至可能源于重建方法本身的局限性⁵⁹。似乎先前引用的、支持热的早期海洋的证据貌似有合理的解释, 即与温和的地球表面和贫 ^{18}O 的早期海洋一致。

海水 $\delta^{18}\text{O}$ 升高的可能驱动力

超 ~1 亿年时间尺度看, 海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 是受与地球洋壳和陆壳的氧同位素交换控制¹⁷。海水 $\delta^{18}\text{O}$ 的长期增加要求: (1) 被交代的岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 增加, 和/或 (2) 与地壳蚀变有关的分馏的减少。下面, 我们将根据独立的观察或理论来探讨这些变化的几种情况。随着沉积物 ($\delta^{18}\text{O} > 15\text{‰ VSMOW}$) 逐渐覆盖火成的大陆地壳 ($\delta^{18}\text{O} \sim 7$ 到 8‰ VSMOW), 风化的大陆岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 显著地增加, 会导致海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 升高¹⁰。特别长的超大陆周期之后, 伴随着 Rodinia 超大陆的解体⁶¹, 可能由构造盆地生成所驱动, 从新元古代到古生代沉积物覆盖急剧增加⁶⁰, 这与分步变化 (a stepwise change) 一致。作为地幔生成热下降的响应, 太古代-元古代生成新生地壳速率的减少和地壳再循环可能驱动了逐渐变化 (a gradual change)⁶²。

所观测到的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 增加的部分原因可能是随着时间的推移, 与地壳蚀变有关的氧同位素分馏在减少。这种减少可能是由于洋壳蚀变过程中增加了高温反应的比例, 例如, 为响应变深的海洋⁵³, 或者洋中脊长度的增加。后者又可能与新元古代 Rodinia 的裂解有关, 导致海水 $\delta^{18}\text{O}$ 的一步增加 (a stepwise increase)。高温反应的相对重要性增加也可能是由于可获得的低温反应时间在减少⁶³, 这是由于海底扩张和俯冲的速度随时间越往后而增加了⁶⁴。理论上既不能排除这样构造形态上形式改变本质上是渐变的, 还是突发的⁶⁵。

最后, 响应海洋氧化态的升高, 海洋沉积物的化学和矿物学的一些变化也会使海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 增加。增加土壤和沉积物中铁氧化物 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Fe-氧化物}} \sim \delta^{18}\text{O}_{\text{海水}} + 4\text{‰}$) 的埋藏量, 而不是含铁的硅酸盐和碳酸盐 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Fe-粘土矿物/碳酸盐}} \sim \delta^{18}\text{O}_{\text{海水}} + 20$ 到 35‰), 就相当于减少与地壳蚀变相关的分馏, 从而推动海水 $\delta^{18}\text{O}$ 上升。这种矿物学上变化与新元古代 O_2 水平的增加和古生代硅化生物体的出现是一致的³⁹⁻⁴¹, 两者都倾向于氧化物而不是硅酸盐和碳酸盐作为主要的地表铁汇。随着海水二氧化硅浓度的降低, 自生粘土生成的重要性降低, 这意味着转向风化来源的阳离子埋藏为主, 如碳酸盐矿物⁶⁶。大陆或低温海底的风化作用减少则需要通过碳酸盐矿物的埋藏来平衡 CO_2 的地质来源, 这相当于增加高温蚀变的比例。其他的化学和矿物学变化预计对所观测到的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 随时间而增加的趋势会有小的影响, 或者一个相反²⁴。

由于对温度不敏感, 海相铁氧化物中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值示踪海水 $\delta^{18}\text{O}$ 随时间的变化。我们的记录表明生宙的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 基本稳定, 太古代-元古代增加大于 8‰ 。外推到碳酸盐岩和燧石记录的年龄范围, 比现在低的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 意味着整个过去 35 亿年间气候温和且稳定, 这与有效的气候稳定反馈的存在相一致。看来推断高温和低温地壳蚀变反应之间的微妙平衡维持了近现代的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 可能并没被证明。事实上, 关于地球的热和化学演化对地壳蚀变影响的

新观点导致了海水 $\delta^{18}\text{O}$ 增加的预期，正如氧化物记录所显示的那样。我们提出一个日益生长的沉积壳、增加高温蚀变反应的相对比例、铁的矿物学改变，或者这些和可能其它因素的结合是作为海水 $\delta^{18}\text{O}$ 长期增长的驱动力。

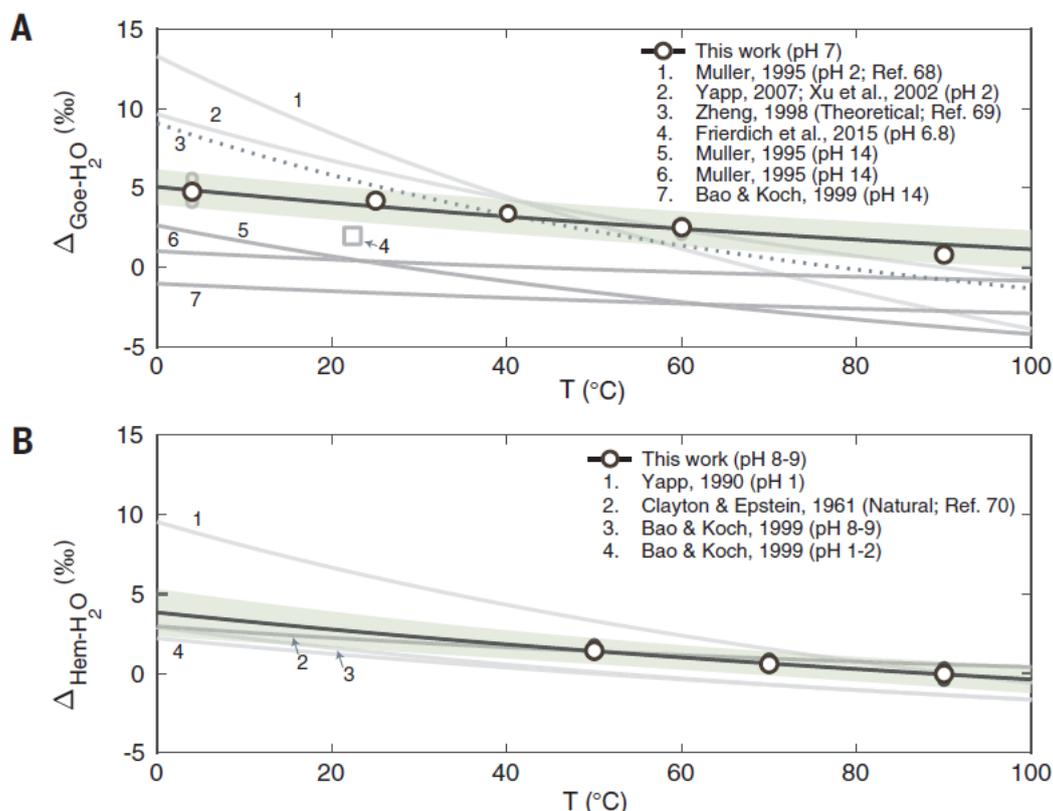


图 1 铁氧化物-水的氧同位素分馏的温度关系。(A)针铁矿-水, 和 (B) 赤铁矿-水的分馏; 前人研究 (灰色); 本文适当的 pH 环境下合成的矿物 (黑色)。单个合成实验的结果 (小的灰色圆圈) 与它们的平均值 (大的黑色圆圈) 重叠。黑色曲线和灰影区域代表 $1/T$ (这里 T 为温度) 和 95% 预测范围拟合的合成铁氧化物-水的分馏。

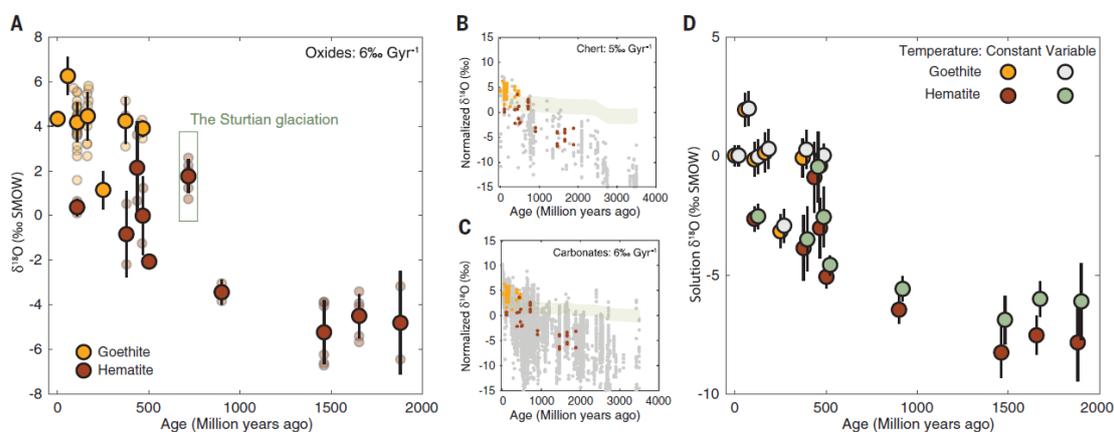


图 2. 新的氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录。(A) 针铁矿 (橙色圆圈) 和赤铁矿 (红色圆圈) 所代表时期的平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值 ($\pm 1\sigma$), 由单个测量值 (小的、半透明的圆圈) 表示。0.85‰ 的误差条 (1σ) 系指地层的数据, 仅一个样品被分析²⁴。(B 和 C) 是将铁氧化物的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录叠加在燧石 $\delta^{18}\text{O}$

记录¹⁶上(B)和碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 记录⁶⁷(C)上。氧化铁记录与燧石记录、碳酸盐岩记录的重叠说明了两者的斜率上的相似性,这是通过所有数据分别减去28‰和26‰得到的。(B)和(C)中的阴影的灰色区域代表由燧石记录和碳酸盐岩记录分别产生的氧化铁 $\delta^{18}\text{O}$ 值的合成范围,是假设海水 $\delta^{18}\text{O}$ 恒定为0‰。(A)、(B)和(C)图的右上角分别出示了氧化铁、燧石和碳酸盐记录线性回归所获得的斜率。燧石的斜率只用上面的10%数据计算,这些被认为是保存最好的⁴⁶。(D)图,铁氧化物母液的 $\delta^{18}\text{O}$,是在(i)恒温($15\pm 10^\circ\text{C}$)或(ii)温度随时间降低的假设下计算的[基于燧石的O和Si同位素和蛋白质重建^{16,47}]。误差条表示位于25%到75%之间,其标记代表中间的50%。

参考文献(略)

原文: Galili N, Shemesh A, Yam R, et al. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides [J]. *Science*, 2019, 365: 469–473. ([原文链接](#))

翻译: 储雪蕾研究员(中国科学院地质与地球物理研究所)