

非传统稳定同位素之铁同位素的地球化学研究进展

王 硕, 曹 熔

中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京
Email: ws1001171011@163.com, 1001171011@cugb.edu.cn

收稿日期: 2020年9月30日; 录用日期: 2020年10月13日; 发布日期: 2020年10月20日

摘 要

经历了几十年的变化, 同位素地球化学已然成为了地球化学的重要组成部分, 并在解决跨越地球科学整个领域的各种地球科学问题当中起到了很大的作用。铁是地球上丰度最高的变价金属元素, 也是不可或缺的成矿元素, 稳定铁同位素地球化学的研究是一个比较前沿的方向, 铁作为非传统稳定同位素, 从稳定同位素的方向研究出了一系列铁地球化学方法。目前, 铁同位素地球化学已广泛应用于行星探测、矿物示踪、深氧循环、表生过程和大洋中脊玄武岩演化等方面。目前, 如何将铁同位素与其他同位素结合起来, 应用于行星地质学、矿物示踪等领域还有待进一步研究。本文将主要从铁同位素测定方法的变迁、铁同位素分馏的不同过程以及铁同位素的研究及应用做出详细的论述。

关键词

铁同位素, 地球化学, 测试方法, 分馏, 应用

Progress in Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotope—Iron Isotope

Shuo Wang, Rong Cao

School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing
Email: ws1001171011@163.com, 1001171011@cugb.edu.cn

Received: Sep. 30th, 2020; accepted: Oct. 13th, 2020; published: Oct. 20th, 2020

Abstract

After decades of changes, isotope geochemistry has become an important part of geochemistry, and has played an important role in solving various geoscience problems across the whole field of geoscience. Iron is the most abundant variable valence metal element on the earth, and also an indispensable metallogenic element. The study of stable iron isotope geochemistry is a relatively

advanced direction. With iron as a non-traditional stable isotope, a series of iron geochemical methods have been developed from the direction of stable isotope. At present, iron isotope geochemistry has been applied in planetary exploration, mineral tracing, deep oxygen cycle, supergene process and the evolution of mid ocean ridge basalt. At present, how to combine iron isotope with other isotopes and apply it to planetary geology, mineral tracing and other fields remains to be further studied. In this paper, the change of iron isotope determination method, the different process of iron isotope fractionation and the research and application of iron isotope are discussed in detail.

Keywords

Iron Isotope, Geochemistry, Testing Method, Fractionation, Application

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铁具有四种稳定同位素： ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe ，分别占总同位素的 5.845% [1]、91.754% [1]、2.1191% [1] 和 0.2919% [1] 个原子。铁的同位素组成通常报告为 $\delta^{56}\text{Fe}$ ，这是 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比值相对于 IRMM-014 参考标准的部分每密耳偏差 [1]。 $\delta^{58}\text{Fe}$ 几乎从未报道过，因为 ^{58}Fe 是一种罕见的同位素，测量结果表明，它与 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的质量相关分馏作用 [1] 有关，但某些趋磁细菌产生的磁铁矿除外。通常报告 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值，因为它允许确保解决的分析伪影存在。与 $\delta^{58}\text{Fe}$ 一样，它在质量相关分馏的作用下体现出与 $\delta^{56}\text{Fe}$ 有关。现如今铁同位素地球化学在行星探测、矿物示踪、深氧循环、表生过程以及大洋中脊玄武岩的演化均有所应用，目前低于铁同位素如何与其他同位素结合并将其应用到行星地质、矿物示踪等领域还有待深入研究。

2. 铁同位素测定方法

随着时代的变迁，质谱学 [2] 的研究不断突破，新的质谱仪系统也接连被发明出来，如多收集器 - 电感耦合等离子体质谱仪，能对之前没办法精确测量的各种重元素和过渡元素的同位素变化进行研究。

铁同位素组成最初的测定方法为 TIMS (即热电离质谱法 [1])。TIMS 仪器有一个偏差，很不稳定，且很难纠正。MC-ICPMS (多采集器电感耦合等离子体质谱法 [1]) 具有更好的精密度和再现性，虽然受较大仪器质量偏差的影响，但这种偏差比 TIMS 稳定得多。用 MC-ICPMS 测量铁的同位素组成要更容易更方便一些，因而 MC-ICPMS 广泛应用于追踪涉及铁的地球化学和生物化学过程方面。

双尖峰技术 [2] 已经应用于铁同位素地球化学，偏离了黄金标准的直接进样方法，因为铁首先通过色谱从样品中纯化出来，然后在质谱分析前直接进样，以校正仪器质量分馏。

质谱 - 电感耦合等离子体 - 质谱分析方法原理及发展如下：

保持自然发生的、依赖质量分馏的精确的铁同位素分析需要质谱方法，包括校正仪器质量偏差和去除元素和分子等压线 [2]。使用溶液雾化进行质谱分析的样品需要通过离子交换色谱进行纯化，以去除不需要的等压线和基质元素 [2]。因为样品可以同位素分馏，化学纯化必须定量。

最初的质谱 - 电感耦合等离子体 - 质谱 (MC-ICP-MS) 分析方法通过冷等离子体或反应池将陶土等压线 (如 ^{54}Fe 上的 $^{40}\text{Ar} \ ^{14}\text{N}$) 降至最低 (见图 1)，并对 Fe 质量分析进行了峰上减零，保留了 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 和 ^{57}Fe 之间的质量相关行为 [2]。现代电感耦合等离子体质谱分析使用伪高质量分辨率技术来消除泥质等压线 [2]。这种伪高质量分辨率技术使用窄的限定狭缝，并调整法拉第收集器的变焦光学器件或位置，使得只有铁

峰值进入法拉第收集器[2]。然而, 这些技术降低了离子信号, 并且通常只有约 10%的离子束通过狭窄的限定狭缝传输[2]。

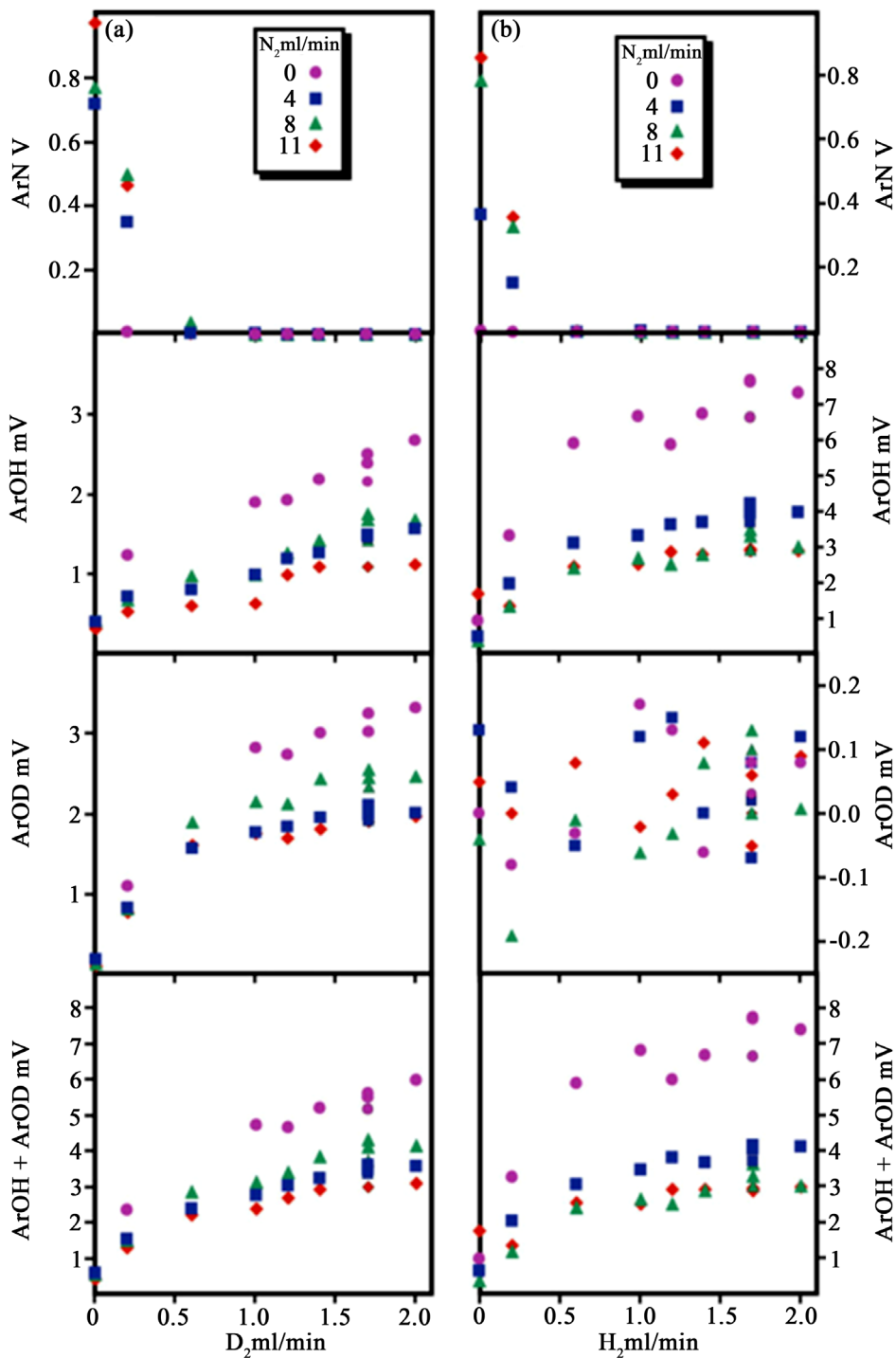


Figure 1. Plot of argil isobars at masses 54, 57, and 58 as a function of N_2 injector gas flow rates and D_2 (a) or H_2 (b) collision gas flow rates (Quoted from Johnson C *et al.* [2])

图1. 质量为 54, 57 和 58 的陶土等压线图, 作为 N_2 注射器气体流速和 D_2 (a) 或 H_2 (b) 碰撞气体流速的函数 (引自 Johnson C 等 [2])

在质谱-电感耦合等离子体-质谱分析过程中, 仪器质量偏差的校正可以使用样品标准[2]包围, 假设样品的质量偏差与标准的质量偏差相同。添加铜或镍可以改进这一方法, 并归一化到恒定的铜或镍同位素比率[2]。仪器质量偏差也可以用双尖峰技术来校正, 假如样品的加标在化学纯化之前, 那么其产值就不用定量, 因此双峰值方法应用于复杂基质中的超小样品就显得更为优越。

在质谱-电感耦合等离子体-质谱分析中, 轻同位素比重同位素先流失, 质量偏差的大小反映了分析物溶液中存在的物质。为了避免这种基质问题, 样品和标准品的浓度应相匹配, 且样品应经过化学提纯。一般来说, 与干等离子体技术相比, 通过使用湿等离子体技术可以使基体效应最小化[2]。

可以将电感耦合等离子体质谱或质谱用于原位铁同位素分析。质谱分析为黄铁矿的铁同位素分析提供了更高的空间分辨率, 但在高对称性矿物中受到取向效应[2]的影响。使用纳秒脉冲宽度的激光进行准确无误的铁同位素分析需要在样品和标准值之间进行细致的矩阵匹配[2]。相比之下, 应用湿等离子体技术时, 使用飞秒脉冲宽度的激光就不需要样品和标准值之间的矩阵匹配。

3. 铁同位素分馏

3.1. 氧化还原过程

铁元素主要为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 是变价元素, 因此在铁的地球化学循环过程中氧化还原起着重要的作用。流体(包括海水)中铁的化学沉淀、部分熔融过程、岩浆分异作用等重要的地质过程, 甚至生物作用过程, 铁的氧化还原作用都有所涉及。铁同位素在氧化还原的过程中发生明显的分馏。

3.2. 生物过程

在生物吸收铁过程中, 生物的吸收和运移过程[3]对铁同位素的分馏造成一定影响, 特别是当铁的价态发生变化时。生物虽然在生物的诱发过程起到一定作用, 但铁只是简单的接受或提供电子, 并没有进入细胞内部, 且铁同位素分馏的结果与无生物参与的氧化还原结果相当, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的分馏趋势一致[3]。由此而知, 生物诱发的氧化还原过程与无生物参与的氧化还原过程基本一致。

3.3. 地幔交代、部分熔融和岩浆分异过程

Fe^0 和 Fe^{2+} 之间的分馏主要是在金属铁和硅酸盐之间的分异过程中进行。高温条件下 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 之间的分馏主要在部分熔融和岩浆结晶分异过程中进行。据前人考证, 部分熔融和岩浆结晶分异过程均能产生一定的铁同位素分馏[3]。硅酸盐地球的铁同位素组成比上地壳的平均值略重。玄武岩和地幔橄榄岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值存在 $\sim 0.1\%$ [3]的差距, 且地幔橄榄岩的铁同位素组成并不均一, 表明铁同位素分馏发生在了地幔在部分熔融过程中。

3.4. 硫化物的结晶沉淀过程

在铁地球化学循环中, 铁硫化物的形成是很重要的一个过程。黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等是铁在自然界中的主要硫化物, 其中最主要的是黄铁矿。平衡分馏理论计算表明, 黄铁矿是自然界中铁同位素最重的矿物[3]。某些研究表明, 自然界中沉积黄铁矿铁同位素组成整体偏负且变化很大, 其 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $\text{ca. } -3.5\% \sim \text{ca. } 1.5\%$, 变化可达 5% [4]。

3.5. 风化过程

风化过程是地球表层重要的地质过程。火成岩的铁同位素组成整体上一致。 $\delta^{56}\text{Fe}$ 主要在 0.1% [3]附近。风化作用形成的页岩、黄土的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 主要在 $-0.15\% \sim 0.35\%$ [3], 说明在氧化条件下, 铁同位素分馏在

化学风化过程中整体不明显。

风化过程中, 固体颗粒或岩石中的铁以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形式存在, 而在溶液中的铁主要以 Fe^{2+} 形式存在。风化作用涉及到矿物的氧化还原作用、生物作用、溶解淋滤作用、沉淀作用、吸附作用等。

风化过程中, 控制铁同位素分馏的主要因素仍然是氧化还原作用。在大量生物参与的情况下, 生物作用同样是控制铁同位素分馏的重要因素。

3.6. 趋磁细菌铁的分馏过程

细菌氧化亚铁产生铁沉淀, 其 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值大于含水 Fe^{2+} 。这种分馏的幅度是由含水 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的非生物分馏以及含水 Fe^{3+} 和铁沉淀之间的动力学分馏驱动的。

细胞内磁铁矿是由趋磁细菌产生。磁铁矿和铁源之间的铁同位素分馏与有机配体络合的细胞 Fe^{2+} 和磁铁矿之间的平衡过程一致[2]。

铁还原细菌[2]产生的含水 Fe^{2+} 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值比铁基质低。这种分馏是由具有高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的活性铁层的产生驱动的, 其为低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的含水 Fe^{2+} 提供了质量平衡[2]。

3.7. 铁同位素分馏系数

通过穆斯堡尔谱学[2]、NRIXS [2]和第一性原理计算确定的 β 值[2]的联合约束可以规定铁同位素的分馏系数。混合密度泛函理论 B3LYP 模型[2]被认为是众多第一性原理计算中最适用的模型, 主要是它倾向于模拟与测量值一致的振动频率和键长等性质。这些计算 β 值[2]的不同方法互不干扰, 因此可以更加准确的计算 β 值。

通过实验方法测定铁同位素分馏系数, 其中部分交换法、包括合成法和三同位素法[2]三种技术。目前广泛认为最好的实验方法是三同位素法(见表 1), 因为它可以测定同位素交换动力学[2]和完全交换时的分馏系数。反向三同位素法[2]是研究低温下铁同位素分馏相对最优的方法, 该方法中固体物质的表面积是变化的, 进而可推断 100% 交换是如何被同位素交换动力学影响的。过去 15 年, 旨在确定平衡和动力学分馏因子[1]的实验数量也大幅增加, 这些因子是用于解释自然样品中铁同位素变化的。

Table 1. Three-isotope exchange experiments between aqueous Fe^{2+} and ferrihydrite and Fe-Si gels (Quoted from Johnson C *et al.* [2])

表 1. Fe^{2+} 水溶液与亚铁盐和铁硅凝胶的三同位素交换实验(引自 Johnson C 等[2])

固态铁特性	$D^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(II)-固态铁}}(\text{‰})$
硅校正后的纯高铁酸盐	-3.2
硅吸附的高铁酸盐	-3.17 ± 0.08
Fe-Si 共沉 Fe:Si 1:1	-2.58 ± 0.14
Fe-Si 共沉 Fe:Si 1:2	-3.51 ± 0.20
Fe-Si 共沉 Fe:Si 1:3	-3.99 ± 0.17

羟基氧化铁上的吸附过程中水合 Fe^{2+} 起着重要作用, 但羟基氧化铁和水合 Fe^{2+} 之间的同位素分馏的驱动是由铁基质和 Fe^{2+} 组分之间的电子和原子交换造成的, 而不是吸附过程本身造成的。在非生物实验中, 如果 Fe^{2+} 不能被吸附(比如, 低的酸碱度下 Fe^{2+} 不能被吸附), 铁基质和 Fe^{2+} 之间就不会发生铁同位素交换。

总之, 大量的实验和许多计算的分馏系数相互印证。经前人计算的六溴代二苯中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 β 值

与水-矿物实验以及涉及含水 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的实验相一致。这些 β 值被认为是含水铁的最佳约束 β 值[2]。经实验和计算的黄铁矿、赤铁矿和菱铁矿确定的 β 值也是准确的, 因为前人已经通过计算 β 值的三种独立方法中的至少两种方法对其进行了计算, 并且这些值与实验相吻合。

4. 铁同位素的研究与应用

在近 15 年发表的一些综述, 涉及到了铁同位素地球化学的各个方面。包括铁同位素的示踪成矿作用在矿床学中的应用、应用铁同位素解释早期星云的均一性以及海洋氧逸度的演化、研究前寒武纪条带状铁建造(BIFs)的形成机制、铁同位素在表生过程中的应用、铁同位素示踪古老生命活动遗迹、利用铁同位素研究海岛玄武岩和受羽流影响的 MORBs 的岩性的不均匀性、利用玄武岩中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 异常的霞石组分研究其对深氧循环的意义、应用铁同位素分馏研究大洋中脊玄武岩(MORB)演化过程、用稳定的铁同位素调和皮特凯恩地幔柱的岩石学和同位素混合机制。铁同位素地球化学已经应用于地质、生物、环境和宇宙科学等多个方面。

4.1. 铁同位素的示踪成矿作用[5]

由于铁元素是直接参与成矿的, 铁同位素体系可直接用于示踪成矿作用, 并且已经在成矿物质来源[5]和流体出溶、流体演化、表生蚀变[5]等重要成矿作用过程的示踪研究方面发挥了很大的作用。虽已取得了很大的突破, 但在一些方面仍需改进, 如仍需加深理解共生矿物中铁同位素的分配规律[5]、研究如何将铁的同位素与元素和其它同位素体系相结合。

4.2. 早期太阳系星云的均一性问题[3]

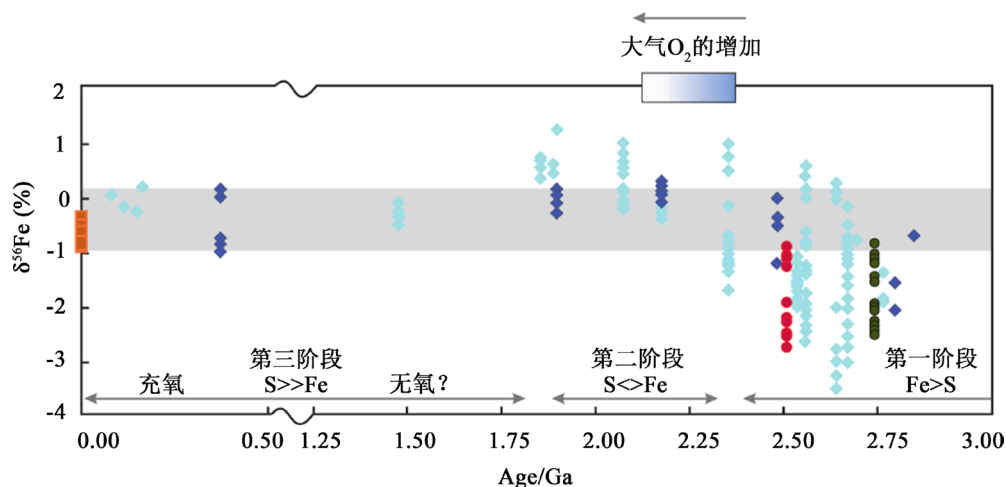
宇宙化学研究的主要问题就是早期太阳系星云的同位素和化学物质是否均一的问题。包含有多个(三个及以上)同位素的元素, 只需研究该元素的几个同位素丰度之间的联系, 就能探究星云的初始状态及组成是否为均一的混合物质, 或是由多个不同源区的不同物质构成。造成早期太阳系星云不均一性的力证之一就是陨石中普遍存在的非质量分馏现象或氧同位素异常[3], 但后来有研究表明, 即便在均一的气态条件下, 化学反应过程中仍然可以发生氧同位素异常, 而且这种条件下形成的氧同位素异常能够被带到地球的固态物质中去。由此看来, 氧同位素异常又无法成为早期太阳系星云不均一的证据了。

后来有人研究并测定了地球物质和陨石的铁同位素组成, 发现这些物质的铁同位素组成都落在同一条质量分馏线[3]上, 但是变化范围很大。由此可得, 太阳系星云物质组成的均一性可以放在行星积聚和球粒形成之前。

4.3. 地球历史中海洋的氧逸度演化[3]

前人许多实验的结果表明, 早期地球中大气的氧逸度很低, 在后期的演变中发生了两次规模较大的增氧事件[6]。在海水的铁演化过程中, 氧逸度的演化起着重要的作用。海水铁的沉积物的探究可以给海洋氧逸度提供大量信息。

曾有人对黑色页岩中黄铁矿的铁同位素组成在不同时代的变化进行研究[3], 发现黄铁矿的铁同位素随着时间的变迁发生有规律的变化, 且该变化基本对应于大气氧逸度演化的各个阶段(见图 2)。2.3 Ga 以前, 黄铁矿的铁同位素组成变化区间很大, 且明显偏负; 2.3~1.8 Ga 之间, $\delta^{56}\text{Fe}$ 主要在 0~1‰ [3] 这个范围内, 黄铁矿的铁同位素组成稍稍偏正; 1.8 Ga 以后, 黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 稍稍偏负, 且变化区间非常小。通过对河北大川、山东石家庄地区的黄铁矿样品(产于新太古代层状硫化物矿床中)的研究发现, 这些样品的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为 -2.7‰~-0.9‰ [4], 显然要轻一些, 且这些黄铁矿中的 Fe 来源于海水, 说明当时海水中的 Fe 同位素组成或许很轻, 而且该现象是在全球范围内发生的。



浅蓝: 黑色页岩中的硫化物; 深绿: 津巴布韦的黄铁矿; 深蓝: 黑色页岩中的黄铁矿; 橙色: 现代沉积的黄铁矿; 粉红: 石河庄和大川硫化物矿床中的黄铁矿。

Figure 2. Temporal and spatial zoning of iron isotope in Xinqiao deposit (Quoted from Zhu *et al.* [3])

图 2. 新桥矿床铁同位素的时空分带(引自朱祥坤等[3])

4.4. 前寒武纪条带状铁建造(BIFs)的形成机制[3]

赤铁矿和磁铁矿是 BIF 的主要矿物, 是通过 Fe^{2+} 氧化形成 Fe^{3+} 氧化物(在海水中进行)、后又经沉淀所形成的。条带状铁建造记录了海洋环境下一定时期的大量沉积铁。由于铁是条带状铁建造的首要元素, 研究铁同位素能够搞清楚其成矿机理、物质来源, 并制约相应的地球早期氧化还原状态。

条带状铁建造多数于太古宙和早太古代形成, 再次在全球出现是由于 0.7 Ga 上下的雪球地球事件[3]。雪球地球时期的海洋环境可以通过铁同位素的研究和综合分析再现。

广西三江地区的富禄组地层中有新元古代的 BIF 发育, 但富禄期是间冰期还是冰期一直有争议。闫斌等[7]指出, 富禄组条带状铁建造主要由二氧化硅和三氧化二铁组成, 而三氧化二铝的含量也比较高, 说明这些铁矿石中有碎屑物质输入造成其不纯净。它们的 Fe 同位素组成的平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值在 1.3‰ [3] 附近, 比太古代条带状铁建造的铁同位素还要重。瑞利分馏模式[3]可以解释条带状铁建造的铁同位素组成, 当海水的 Fe 同位素组成不变时, 海水的氧逸度越小, 其中 Fe^{2+} 的沉淀比例越少, Fe 同位素组成越重[3]。富禄组的 Fe 同位素组成之所以异常重, 是因为当时海水的氧逸度还没有太古代高, 甚至低很多。但是太古代大气的氧逸度本应比新元古代低, 这就证明冰层覆盖了富禄期大部分的海洋, 融化现象仅在小区域内发生。由此得知, 地球在富禄期并不是间冰期, 而是处于相对温暖的冰期。

4.5. 宣龙式铁矿的成因机制[3]

长期以来学者们对宣龙铁矿的矿床成因和矿物来源问题一直持有不同的见解。矿床成因有生物粘结和生物矿化两种观点, 物质来源有洋源和陆源两种认识[3]。

关于成因这块, 有人通过钕同位素、铁同位素和元素地球化学方法对该矿床进行了深入的研究。该矿床具有高二氧化钛、五氧化二磷、三氧化二铝和 REE 含量, 经标准化的稀土元素呈现重稀土富集、轻稀土亏损, 负的 ε_{Nd} 值, 无明显的 Eu 正异常等, 这些均说明有很多陆源碎屑物质在该矿床的形成过程中加入进来。该矿床中赤铁矿的 Fe 同位素组成均为偏正, 这与由铁细菌部分氧化而成的赤铁矿富集重铁同位素[3]十分相似, 因此成为铁细菌存在的力证。由此可得, 宣龙铁矿为生物粘结矿床。铁同位素组成偏正以及该矿床中没有 Ce 的负异常表明宣龙铁矿当时成矿的环境为缺氧或低氧环境。

4.6. 缅甸硬玉中深海宇宙球粒的发现[3]

宇宙球粒基本在平流层、格陵兰湖泊沉积物、南极冰盖层中或者深海沉积物中出现。缅甸硬玉中有很多微小的 Fe 球粒, 经过观察分析推断其可能为宇宙球粒。通过铁同位素分析推断其不可能是由火山喷发、生物作用、陨石撞击等地球内部作用形成, 并证明其是宇宙球粒。同位素比较轻的 Fe 物质在其(宇宙球粒)穿过地球大气层的过程中先挥发掉了[3]。

通过宇宙球粒在硬玉中的出现, 再结合一些地球化学的特性, 推断其经历了低温高压条件的蚀变作用、脱水、深俯冲等过程, 证明了在深俯冲过程中宇宙球粒能够被保留。

4.7. 表生过程中铁同位素地球化学的应用[8]

现今的表生过程中铁在水圈中的含量很低, 并且参与其中的还有有机质和生物, 因此铁的地球化学行为更加复杂了, 铁的赋存形式也更加多样了。通过表生体系中铁同位素的地球化学研究, 可以更好地解释表生过程中的一系列问题。

我们在研究表生体系的过程中, 铁同位素地球化学占有很重要的地位。由于铁同位素测试方法及技术的不断进步, 现在已经能够对海水中的铁进行精确的同位素测定, 进而使得铁同位素在海洋中的作用取得明显的突破, 当然还有待继续发展。

4.8. 铁同位素示踪古老生命活动遗迹[9]

Fe 同位素可以作古老生命活动遗迹的示踪剂[10] [11]。在本文的第二章中提到生物诱发的氧化还原过程与无生物参与的氧化还原过程基本一致, 因此 Fe 同位素在非生物过程和生物过程中的分馏也基本一致, 进而应用 Fe 同位素跟踪古生物的活动遗迹就较为复杂[12] [13] [14] [15]。

综合利用铁同位素及其他生命元素同位素, 可更好的示踪古生物的活动遗迹[14] [15]。另外, 选择性是生物作用的一大特征[9], 在观察沉积岩中不同组分的 Fe 同位素组成过程中, 通过观测 Fe 同位素的分馏是否遵循无机物的分馏规律也可用于识别生物作用。

4.9. 铁同位素分馏在大洋中脊玄武岩(MORB)演化过程中的作用及指示意义[16]

关于地球地幔是否具有球粒陨石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的值目前仍不统一。现有的一大观点是大洋中脊玄武岩的平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 不能仅用来解释地幔源的部分熔融。分步结晶模型表明斜长石、辉石和橄榄石的早期结晶导致铁的富集和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的增加。一旦液相线上出现铁钛氧化物并开始结晶, 残留熔体中的二氧化钛和铁含量就会迅速降低, 致使 $\delta^{56}\text{Fe}$ 稍稍降低。这些情况表明, 在大洋中脊玄武岩熔体的演化过程中, 铁同位素发生了明显的分馏作用。因此, 原生大洋中脊玄武岩熔体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值不能由不同演化的大洋中脊玄武岩熔体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值来代表, 更不能用于推断地幔源的铁同位素组成。不过, 在排除了分步结晶效应[16]的影响后, 地幔熔融可以很好地重现原生大洋中脊玄武岩熔体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。

总之, 研究[16]支持这样的观点, 即地球的铁同位素组成接近于球粒陨石。

4.10. 铁同位素对海岛玄武岩和受羽流影响的 MORBs 的岩性不均匀性的新见解[17]

地球对流地幔中的岩性非均质性程度的大小一直备受争议。之前橄榄岩适用于研究对流地幔中岩性非均质性的程度, 但由于橄榄岩受到一些其他元素的影响, 造成研究结果受到争议, 因此铁同位素作为一种新的方法来追踪地幔源区地幔热柱影响下全球大洋中脊系统和 OIBs 段的岩性非均质性, 使得研究结果更加可靠。

应用新模型[17]计算地幔熔融过程中的铁同位素分馏(见图 3), 以及对双组分橄榄岩地幔熔融进行的蒙特卡罗模拟[17], 表明熔融过程或橄榄岩地幔氧逸度的变化不能引起这种变化[17]。不过, 将新 $\delta^{56}\text{Fe}$

数据[17]用同位素重辉石岩衍生熔体比例[17]的变化来解释, 就更加有力的证明了加拉帕戈斯地幔柱[17]中存在岩性不均匀性。

因此在研究过程中应该更加重视更新的数据的影响, 并结合之前所有的数据和方法, 就能更加准确地解决问题。

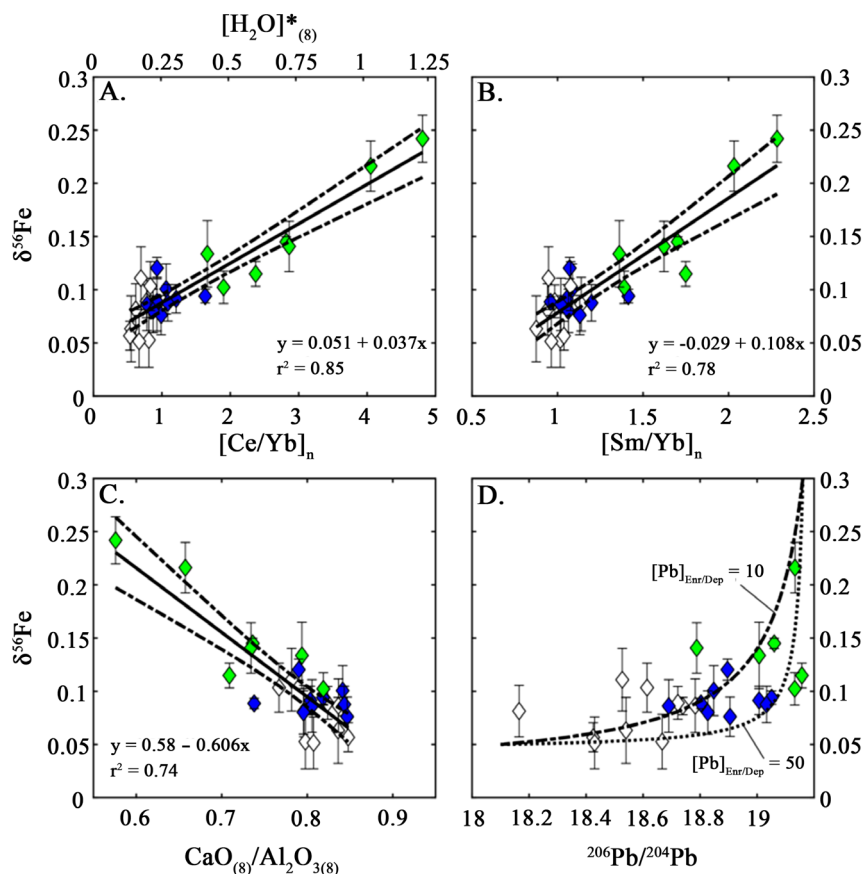


Figure 3. Key correlations are observed between major- and trace-element parameters and the $\delta^{56}\text{Fe}$ composition of the GSC basalts (Quoted from Gleeson *et al.* [17])

图 3. GSC 玄武岩中的主要和微量元素参数与 $\delta^{56}\text{Fe}$ 成分之间观察到关键的相关性(引自 Gleeson 等[17])

4.11. 中国东部新生代玄武岩中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 异常的霞石组分及其对深氧循环的意义[18]

铁、硫等多价元素通过俯冲和岩浆作用的循环可决定大气和深部地幔的氧还原演化。为了研究作为这种循环示踪剂的铁同位素的潜力, 前人调查了中国东部 37 个[18]新生代玄武岩的铁同位素组成。已鉴定出 $\delta^{56}\text{Fe}$ 高达 0.29 [18]的霞石熔体成分, 这不能用蚀变、风化、化学扩散或岩浆分异来解释。其中相对较低的二氧化钛含量[18]和较高的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 值[18]及较低的铁锰比[18] (见图 4)表明辉石熔融的起着很大的作用。在 $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ 大于等于 0.15 的橄榄岩源部分熔融期间, 重铁组分需要增强同位素分馏[18]。低 Ba/Th 和贫化的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(i)}$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ 表明, 水源受含水流体和再循环陆源沉积物的影响不大[18]。

重铁成分的独特之处在于其低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和高 $\delta^{66}\text{Zn}$, 并表明其由循环碳酸盐混合而成[18]。在地幔深度大于等于 300 千米时, $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ 的源头很可能是以减少碳酸盐还原成钻石为代价而得到增强的[18]。重铁成分的来源说明了氧化剂净输送回地球表面的途径: CO_2 (在碳酸盐中) \rightarrow C (就像冻结在深地幔处的钻石) $+ \text{O}_2$ (熔融萃取法清除铁) [18]。

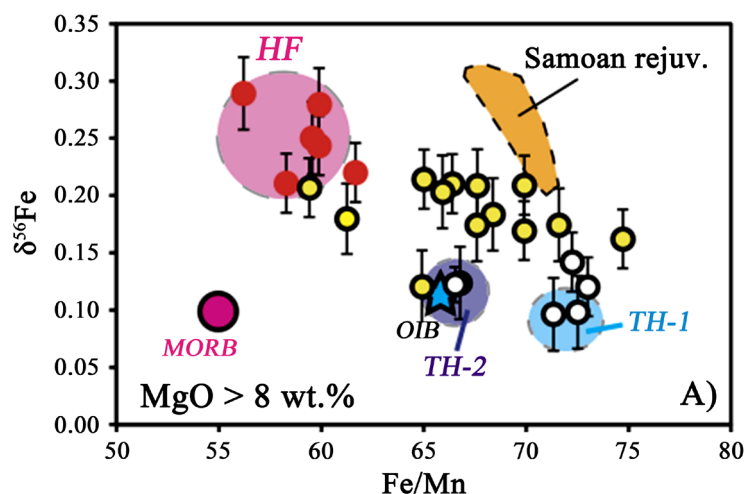


Figure 4. Relationship between $\delta^{56}\text{Fe}$ and Fe-Mn ratio (Quoted from He YS *et al.* [18])

图 4. $\delta^{56}\text{Fe}$ 与铁锰比关系图(引自 He YS 等[18])

4.12. 用稳定的铁同位素调和皮特凯恩地幔柱的岩石学 and 同位素混合机制[19]

海岛玄武岩(OIB)是地幔柱上方板块内地幔熔融的产物[19]。这些热的、有浮力的上升流[19]从深地幔(可能是地核-地幔边界)上升到地球表面。海岛玄武岩中微量元素的放射性同位素特征与其来源中各种壳源的再生成分一致, 这些成分可能是以榴辉岩或其辉石熔融反应产物的形式存在于羽流中[19]。全球 OIB 组分谱显示出连续的放射性同位素特征(Sr-Nd-Pb-Hf) [19], 表明这些羽流成分的混合。但是, 现在仍然难以理解这种混合的岩石学机制。

引文[19]中有西南太平洋皮特凯恩岛羽状熔岩的稳定铁同位素数据。铁同位素组成经橄榄石分馏处理后, 与放射性的 Nd-Sr-Pb 同位素表现出强烈的共变[19] (见图 5)。在皮特凯恩, 已经确定了两个同位素不同的组成部分, 一个是富集地幔 1 号[19]组成部分, 另一个是更原始的组成部分, 在所谓的聚焦区的多放射性同位素空间中绘图, 暂时确定为羽流矩阵[19]。经研究提出了一个两阶段方案[19], 熔化一个榴辉岩前体, 形成同位素较重的反应带辉石, 然后熔化, 产生富集组分熔体[19]。其中在反应带辉石的形成过程中, 铁同位素首先被分馏成较重的值。在第一阶段, 部分硅酸盐熔体来源于再循环的地壳榴辉岩, 此处假定为俯冲沉积物来源, 与周围的橄榄岩反应形成同位素较重的铁同位素辉石, 其前身为放射性同位素; 随后, 分离和富集的反应带辉石和环境羽流基质都达到了它们的固相线, 它们的部分熔融物以不同的比例混合, 形成了放射性和稳定同位素系统学的扩展。这种成分的混合[19]与在长寿和灭绝放射性和稳定同位素系统学中广泛观察到的富集成分和羽流基质之间的轨迹差异是一致的, 并标志着 OIB 化学多样性的一个基本过程。它支持原始地幔基质中孤立羽流成分模型[19]。羽流中促成这种混合的富集组分似乎完全是辉岩, 没有或很少直接来自原始榴辉岩[19]。辉石岩形成的时间和位置有待阐明。

皮特凯恩熔岩的铁同位素特征, 连同放射性同位素, 揭示了羽流成分的双组分混合[19]。仅从现有的地球化学数据来看, 无法确定熔体是来自榴辉岩前体还是辉石还是混合端元[19]。为了消除任何共同变化[19], 要求在晶体分馏前熔岩中的富集成分和原始基质在皮特凯恩海底岩浆池中不发生实质性混合。这样, 每一次喷发的熔岩都带有其独特的同位素特征, 这种特征在放射性同位素中直接与相应深度上的熔体混合有关[19]。在地壳分馏之前放射性同位素和铁同位素之间就产生了联系, 因此在部分熔融过程中, 基质和富集组分之间的界面可能发生混合[19]。皮特凯恩的热流与其他羽流相比相对较低, 因此保留这一特征是一个特殊情况, 而不是其他地方海岛玄武岩常见的过程, 其他地方的岩浆库过程可以不考虑这种情形[19]。

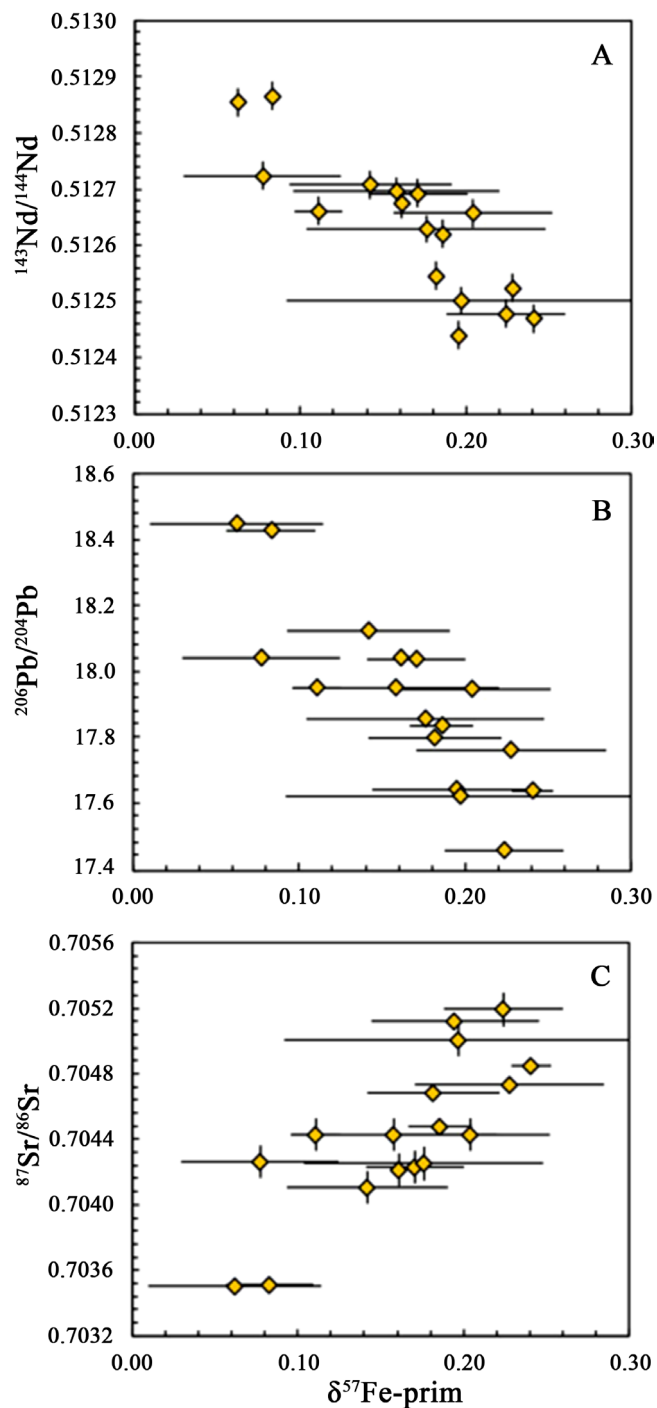


Figure 5. Radiogenic isotope compositions (Sr, Nd, Pb) against Fe isotope ratios corrected for olivine fractionation. The data shows correlations in all isotope systems (Quoted from Nebel O *et al.* [19])

图 5. 放射性同位素组成(锶、钕、铅)与经橄榄石分馏校正的铁同位素比率的对比。数据显示了所有同位素系统的相关性(引自 Nebel O 等[19])

不过, 只有铁同位素受这种过程的影响, 放射性特征不受其影响, 放射性特征在深度上保留了这种混合的记忆[19]。虽然前面提到的两个阶段假设得到了实验证据的支持, 并且可以解释观察到的同位素较轻、贫铁的沉积物前体的特征, 但不能排除铁含量明显较高、同位素较重的沉积物[19]。根据镁同位素提

出的相关证据, 铁同位素并不支持皮特凯恩的碳酸盐成因机制[19]。在两阶段熔融模型(包括反应带辉石岩)中, 喷发熔岩的数据可以只由辉石岩和羽流基质的贡献来计算, 并且在羽流源中没有榴辉岩前体的清晰痕迹[19]。因此, 要么榴辉岩熔化只形成反应带辉石, 没有初级熔体向表面逃逸; 或者, 反应区辉石在板块下降过程中形成, 并被选择性地带入羽流[19]。在不考虑前体物质的前提下, 这里确定的混合过程的推论是, 原始羽流矩阵和富集成分和在浅地幔深度形成二元混合[19]。

5. 结论

随着同位素地球化学的不断发展, 非传统稳定同位素地球化学也成为越来越热门的研究方向和趋势, Fe 同位素作为其中的一种, 不仅在测试技术和方法以及分馏系数的计算上取得了重大的突破, 从热电离质谱法发展到质谱-电感耦合等离子体-质谱分析法, 铁同位素的分析方法实现了质的飞跃, 使得铁同位素的测定值越来越精确, 应用领域越来越广泛, 包括原位铁同位素分析。铁同位素分馏也从之前的氧化还原过程、生物过程扩展到了趋磁细菌中的分馏过程, 分馏系数的计算方式也越来越多而且相互还可以印证。作为稳定同位素之一的非传统稳定同位素, 在行星地质、地球表生过程、矿物示踪成矿、岩石学、矿物学、大洋中脊演化、深氧循环等领域都有着十分重要的应用和研究空间。在之后的研究工作中, 可以将铁同位素与锌同位素或其他同位素结合, 应用于火成碳酸盐的组成, 相信通过利用铁锌同位素组成可以更好地测定火成碳酸盐碳酸盐循环遗失的那部分成分, 进而更加精确地测定其组分。当然, 当铁同位素结合更多其他同位素时, 可研究的领域也会越来越广泛。

参考文献

- [1] Dauphas, N., John, S.G., Rouxel, O., *et al.* (2017) Iron Isotope Systematics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **82**, 416-421. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.11>
- [2] Johnson, C., Beard, B., Weyer, S., *et al.* (2020) Iron Geochemistry: An Isotopic Perspective. Springer, Cham, 32-33, 77.
- [3] 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(6): 658-664.
- [4] 朱祥坤, 李志红, 唐索寒, 李延河. 早期前寒武纪硫铁矿矿床 Fe 同位素特征及其地质意义——以山东石河庄和河北大川为例[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(5): 429-434.
- [5] 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): 64-65.
- [6] Catling, D.C. and Claire, M.W. (2005) How Earth's Atmosphere Evolved to an Oxic State: A Status Report. *Earth and Planetary Science Letters*, **237**, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.013>
- [7] 闫斌, 朱祥坤, 唐索寒, 朱茂炎. 广西新元古代 BIF 的铁同位素特征及其地质意义[J]. 地质学报, 2010, 84(7): 1080-1086.
- [8] 王跃, 朱祥坤. 铁同位素体系及其在矿床学中的应用[J]. 岩石学报, 2012, 28(11): 3647-3651.
- [9] 孙剑, 朱祥坤. 表生过程中铁的同位素地球化学[J]. 地质论评, 2015, 61(6): 1378-1379.
- [10] Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., *et al.* (2003) Application of Fe Isotopes to Tracing the Geochemical and Biological Cycling of Fe. *Chemical Geology*, **195**, 87-117. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00390-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00390-X)
- [11] Beard, B.L., Johnson, C.M., Cox, L., *et al.* (1999) Iron Isotope Biosignatures. *Science*, **285**, 1889-1892. <https://doi.org/10.1126/science.285.5435.1889>
- [12] 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 Acta*, **70**, 622-639. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.025>
- [13] Anbar, A., Roe, J.E., Barling, J., *et al.* (2000) Nonbiological Fractionation of Iron Isotopes. *Science*, **288**, 126-128. <https://doi.org/10.1126/science.288.5463.126>
- [14] Craddock, P.R. and Dauphas, N. (2011) Iron and Carbon Isotope Evidence for Microbial Iron Respiration throughout the Archean. *Earth and Planetary Science Letters*, **303**, 121-132. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.045>
- [15] Heimann, A., Johnson, C.M., Beard, B.L., *et al.* (2010) Fe, C, and O Isotope Compositions of Banded Iron Formation Carbonates Demonstrate a Major Role for Dissimilatory Iron Reduction in ~2.5 Ga Marine Environments. *Earth and*

-
- Planetary Science Letters*, **294**, 8-18. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.015>
- [16] Chen, S., *et al.* (2019) Iron Isotope Fractionation during Mid-Ocean Ridge Basalt (MORB) Evolution: Evidence from Lavas on the East Pacific Rise at 10°30'N and Its Implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **267**, 227-239. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.09.031>
- [17] Matthew, L.M., Gleeson, S.A., *et al.* (2020) Novel Insights from Fe-Isotopes into the Lithological Heterogeneity of Ocean Island Basalts and Plume-Influenced MORBs. *Earth and Planetary Science Letters*, **535**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116114>
- [18] He, Y.S., *et al.* (2019) A Nephelinitic Component with Unusual $\delta^{56}\text{Fe}$ in Cenozoic Basalts from Eastern China and Its Implications for Deep Oxygen Cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, **512**, 175-183. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.02.009>
- [19] Nebel, O., *et al.* (2019) Reconciling Petrological and Isotopic Mixing Mechanisms in the Pitcairn Mantle Plume Using Stable Fe Isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, **521**, 60-67. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.05.037>