

Fe 同位素地球化学进展*

于际民, 蒋少涌

(南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要: Fe 同位素是近年来发展起来的一门新兴的同位素地球化学方法。影响 Fe 同位素分馏的因素主要有生物有机作用 and 无机作用两种方式。研究证明, 生物有机过程可以使 Fe 同位素产生大的分馏效应, 因此根据 Fe 同位素组成的变化可以推测古环境中生命活动的存在。在一定的条件下无机作用也可能产生大的分馏效应, 并可用于研究沉积物源的变化和古海洋环境的演化。Fe 同位素有可能成为地球科学中具有巨大应用前景的一种新的地球化学方法。

关键词: Fe 同位素, 分馏效应, 生命活动, 古海洋环境

中图分类号: P597⁺.2, P618.31

Fe 是过渡金属元素, 在自然界中广泛分布于各体系中, 并广泛参与生物活动过程。Fe 有 4 个同位素: ^{54}Fe (5.90%), ^{56}Fe (91.52%), ^{57}Fe (2.25%) 和 ^{58}Fe (0.33%)。通过对 Fe 同位素组成的分析测试, 有可能推测古代和现代地球上、甚至其他星球上(如金星)的生命活动的存在及分布特征。近年来, 由于 Fe 化学分离、纯化方法和同位素质谱测量方法的革新, 高精度、高灵敏度 Fe 同位素测量成为现实, 从而使 Fe 同位素在地球科学的各个领域(古海洋学、古生物学、矿床学)中得到应用, 并且取得了显著的成效。

1 Fe 同位素的测试方法和精度及数据表示方法

由于 Fe 同位素间的相对质量差别不大, 自然界中含 Fe 的样品分馏程度相对于其它稳定同位素(如 H, O, S, C 等)要小, 因此精确测量地质样品的 Fe 同位素组成十分困难。近年来, 由于对传统分析方法(TIMS)的改进或采用新的分析仪器(MC-ICPMS), 使 Fe 同位素高精度分析成为可能。目前主要分析手段有两种:

1) 采用热电离质谱法(TIMS)分析 Fe 同位素的组成^[1], 由于在质谱分析过程中存在质量分馏效应, 因此, 为了得到精确的数据需要采用双稀释剂及数据校正处理。其分析精度(2σ)为 $\pm 0.4 \times 10^{-3} \sim 0.6 \times 10^{-3}$ 。

2) 采用多接收等离子体质谱法(MC-ICPMS)分析 Fe 同位素组成^[2,3], 要求严格的样品预处理和化学分离纯化过程, 包括去除样品中的 Cr, Ni, Na 离子, 淋滤过程用盐酸, 而不用硝酸, 以防止同质离子(团)对所分析同位素的干扰; 树脂交换过程中的产率要达到 100%,

* 基金项目: 国家杰出青年科学基金(49925306); 国家重点基础研究项目(GI999043208)
收稿日期: 2001-04-01

以防止分离过程中发生同位素分馏;标样和样品的浓度要基本一致等. 用该方法所测同位素的精度(2σ)较高,为: $\pm 0.6 \times 10^{-4}$.

目前对 Fe 同位素组成的表示方法尚未统一,国际上存在两种不同的表示方式($\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\epsilon^{57}\text{Fe}$):

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标样}}} - 1 \right] \times 1000$$

所用标样为 15 块地球火山岩和 5 块高钛月球玄武岩的平均值,其 $(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{E-M}} = 15.7028^{[1]}$.

$$\epsilon^{57}\text{Fe} = \left[\frac{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}}{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标样}}} - 1 \right] \times 10000$$

所用标样为 IRMM-14,其 $(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}} = 15.6979^{[3]}$.

2 各储库 Fe 同位素组成特征

对不同类型铁陨石的同位素分析结果表明, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值变化较小,为 $+0.8 \sim +2.3$;对黄土样品的分析表明, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值为 $-0.6 \sim +4.8^{[4]}$;陆相火山岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值约为 $0\text{‰}^{[1]}$. 以上 3 类样品分别代表了太阳系,上地壳,下地壳的 Fe 同位素组成.

由于海水中 Fe 的浓度低,在现阶段还未能精确分析海水的 Fe 同位素组成. Fe 元素在海水中的驻留时间(~ 100 年) $^{[5,6]}$ 远小于海水的循环周期(1600 年) $^{[7]}$,因此可以推测 Fe 元素在整个海洋中没有达到同位素的均匀分布.

太古代,元古代沉积铁建造的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-0.34 \sim +0.91\text{‰}$,且浅色层($\delta^{56}\text{Fe} = 0.16 \sim 0.91\text{‰}$)较深色层($\delta^{56}\text{Fe} = -0.34 \sim -0.07\text{‰}$)富 $^{56}\text{Fe}^{[8]}$. 太平洋,大西洋底 Fe-Mn 壳的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-1.36 \sim -0.81\text{‰}$,而淡水环境下形成的 Fe-Mn 壳 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-0.59 \sim +0.17\text{‰}$,相对前者富 $^{56}\text{Fe}^{[1]}$.

3 影响 Fe 同位素分馏的因素

自然界影响同位素分馏的因素主要包括与生物活动作用有关的有机过程以及与温度,压力和相变有关的无机过程. 无机过程对同位素相对质量差较大的同位素(如 C、H、O、N、S 等)影响较大,而有机过程在一定的条件下可以使同位素相对质量差较小的元素(如过渡金属元素)发生明显的分馏效应.

3.1 生物有机作用对 Fe 同位素分馏的影响 过渡金属元素在自然界中广泛分布,并且 Fe 普遍参与生物化学反应过程. 由于有机过程包含多个反应步骤,如经过生物细胞膜的过滤作用以及酶的催化作用,因此生物过程可以使 Fe 元素发生较大的同位素分馏.

通过实验室培养生长在六方针铁矿中细菌的实验发现 $^{[8]}$,由还原细菌的还原作用而进入溶液中的 Fe 离子较六方针铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值低约 $\sim 1.3\text{‰}$,而在没有细菌的有机溶液中 Fe 离子的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值比六方针铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值更低($\sim 2.6\text{‰}$). Beard and Johnson(1999) $^{[8]}$ 指出,若没有细菌分馏作用的存在,则所有溶液中 Fe 离子的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值都应落在 $\alpha_{\text{六方针铁矿-Fe离子}} = 1.0026$ 的瑞利分馏曲线上,或者落在六方针铁矿(高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值)与容器壁残留的含 Fe 物质(低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值,极低 $[\text{Fe}]$)两端元的混合线上. 但是与细菌还原作用有关的溶液中 Fe 离子 $\delta^{56}\text{Fe}$

Fe 值却分布在 α -六方针铁矿-Fe 离子 = 1.0013 的瑞利分馏曲线上,从而证明细菌分馏效应的存在. 他们还指出,沉积岩中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的差异可能反映了生物分馏作用的参与,并且由此可以推断现代和古代地球上生物的存在及分布特征. 他们对元古代沉积铁建造的研究发现(图1),浅色

层的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值高($\sim +0.91\text{‰}$),深色层的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值低($\sim -0.34\text{‰}$),两者 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值相差 $\sim 1.3\text{‰}$,说明浅色层与深色层之间的同位素分馏是由细菌的还原作用所致;而太古代铁建造中红色层的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值($+0.16\sim +0.35\text{‰}$)与黑色层的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值($0.00\sim +0.07\text{‰}$)之间变化不明显,这表明太古代沉积铁建造不存在细菌的还原作用,或者红、黑色层间的 Fe 同位素的分馏差别已被后期的地质作用均一化.

此外,也有研究发现^[9],在有细菌(和[1]所用的细菌种属不同)还原作用存在的条件下,由细菌作用形成的磁黄铁矿与溶液 Fe 离子间

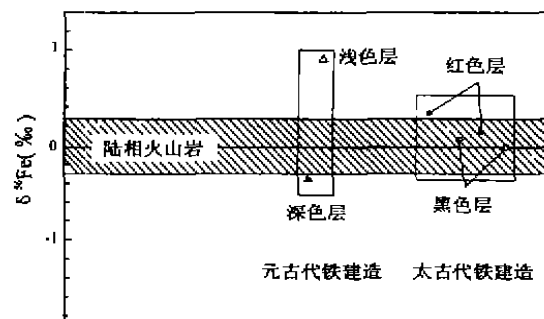


图1 沉积环境中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围. 阴影部分表示没有生物有机作用存在的陆相火山岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围

Fig.1 $\delta^{56}\text{Fe}$ of iron formation in sedimentary environments. The shaded band brackets the Fe isotopic composition of volcanic rocks

不存在同位素组成的差别. Mandernack *et al.* (1999)^[9]指出,该结果是由于细菌细胞形成磁黄铁矿所消耗 Fe 的速度远大于溶液中 Fe 离子接触到细菌细胞壁的速度所致,在这种情况下,细胞将吸收所有附着在细胞外壁上的 Fe 离子而不产生同位素的分馏.

3.2 无机反应过程对 Fe 同位素分馏的影响

无机反应过程,如氧化-还原条件的变化可以引起元素化合价、配位数的变化,从而导致晶格中原子之间的键能的改变. 无机作用过程也可以由多步反应步骤组成,因此无机过程也可能引起 Fe 同位素的分馏.

离子交换树脂分步淋滤实验研究结果表明^[10],相对原始溶液($\delta^{56}\text{Fe} = 0\text{‰}$)而言,早期淋滤出来的溶液富 ^{56}Fe ($\delta^{56}\text{Fe} > 0\text{‰}$),而晚期淋滤出来的溶液贫 ^{56}Fe ($\delta^{56}\text{Fe} < 0\text{‰}$),并且 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围可达 $\sim 7\text{‰}$. 该实验证明在没有细菌参与的条件,无机反应过程也可以产生大的 Fe 同位素分馏效应.

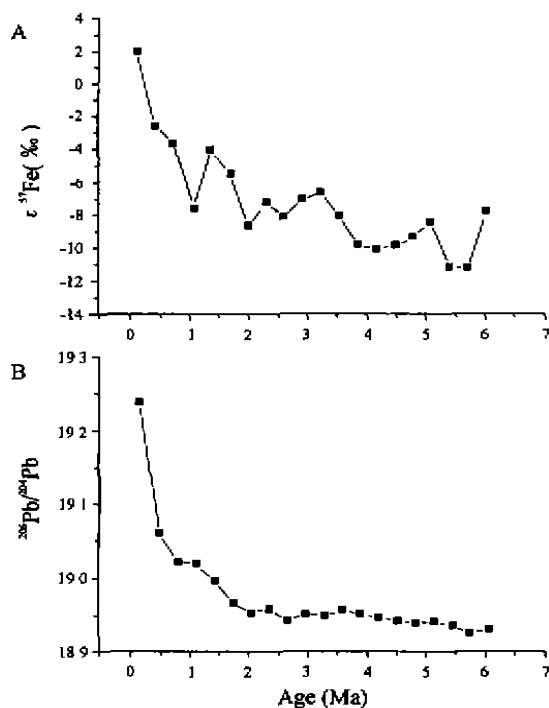


图2 大西洋底 Fe-Mn 结壳(A) $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 和(B) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值随时间变化关系图

Fig.2 Time series of (A) $\epsilon^{57}\text{Fe}$ and (B) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in Fe-Mn crust from the North Atlantic ocean

对大洋底的 Fe-Mn 壳的同位素研究可以用来示踪不同时期进入海洋物源的变化,指示洋流运动方向和古海洋环境变迁历史,并已经取得了很大的进展^[11~13]. 通过对大西洋底的 Fe-Mn 结壳 Fe 同位素的研究表明^[4], 6~0 Ma 期间, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值的变化范围为 $-11.5 \sim +2.0$, 其中 6~2 Ma 间 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值变化小, 2~0 Ma 间 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值变化大, 并且 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值与 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值随时间的变化趋势极其相似(图 2). Zhu *et al.* (2000)^[4] 认为, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值与 Pb 同位素变化趋势的耦合表明 Fe 同位素与 Pb 同位素一样, 主要指示了这些元素来自大西洋周围地区物源区随时间的变化规律. Zhu *et al.* (2000)^[4] 的研究还证实, Fe 同位素在由源到沉淀的过程中受生物分馏作用的影响不明显, 不存在同位素的分馏.

4 结 论

随着 Fe 同位素分析测试技术方法的重大突破, Fe 同位素体系已经在海洋学, 生物学和矿床学研究领域显示出优越性. 它可以用于推测海洋中过渡金属元素随时间的变化规律, 并有可能指示海洋中生物活动的存在及分布规律. 随着研究工作的进一步深化, Fe 同位素将成为地球科学中具有巨大应用前景的一种新的地球化学手段, 甚至在推测地球外星系生命物质的存在方面取得更广泛的应用.

参 考 文 献

- [1] Beard B L, Johnson C M. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63:1 653~1 660.
- [2] Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, *et al.* Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *Int. J Mass Spec Ion Proc*, 1995, 146/147: 21~33.
- [3] Belshaw N S, Zhu X K, Guo Y L, *et al.* High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *Int. J Mass Spec Ion Proc*, 2000, 197:191~195.
- [4] Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y L, *et al.* Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water. *Science*, 2000, 287:2 000~2 002.
- [5] Bewer P G. Minor elements in seawater. In: J. P. Riley & G. Skirrow (eds). *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, 1974, 1:415~496.
- [6] Bowers, J M, Yeats P A. Oceanic resident times of trace elements. *Nature*, 1977, 268:595~598.
- [7] Chester R. *Marine Geochemistry*. Blackwell Science, Oxford, 1999, second edition, pp268~310.
- [8] Beard B L, Johnson C M, Cox L, *et al.* Iron isotope biosignatures. *Science*, 1999, 285:1 889~1 892.
- [9] Mandernack K W, Bazylinski D A, Shanks W C, *et al.* Oxygen and iron isotope studies of magnetite produced by magnetotactic bacteria. *Science*, 1999, 285:1 892~1 896.
- [10] Anbar A D, Roe J E, Barling J, *et al.* Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science*, 2000, 288: 126~128.
- [11] Burton K W, Ling H F, O'Nions R K. Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. *Nature*, 1997, 386:382~385.
- [12] Ling H F, Burton K W, O'Nions R K, *et al.* Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, 146:1~12.
- [13] Lee D C, Halliday A N, Hein J R, *et al.* Hafnium isotope stratigraphy of ferromanganese crusts. *Science*, 1999, 285:1 052~1 054.

Recent Advances in Fe Isotope Geochemistry

Yu Jimin, Jiang Shaoyong

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences,
Nanjing University, Nanjing, 210093, China)

Abstract: Fe isotopes method is a recently developed innovative geochemical technique. Fractionation of Fe isotopes is controlled by biological and inorganic processes. Studies indicate that biological processes can significantly fractionate Fe isotopes, which in turn may be useful to trace the existence of biogenic activities in ancient environments. Under certain conditions, Fe isotopes can also be fractionated substantially by inorganic processes and this character demonstrate that Fe isotopes have great potential for the studies on change of oceanic sediment sources and evolution of paleoceanographic environments. It is expected that Fe isotopes method will become a new promising geochemical technique on earth sciences in the near future.

Key words: Fe isotopes, Fe fractionation, biogenic activities, paleoceanographic environments