

铁同位素方法在环境地球化学研究中的应用与进展

宋柳霆^{1,2}, 刘丛强¹, 王中良¹, 梁莉莉^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 由于同位素分析方法的改进和多接收电感耦合等离子体质谱仪的使用, 近年来Fe同位素地球化学研究有了很大进展, 成为国际地学领域的一个热点研究方向。Fe在自然界广泛存在, 分布于各类矿物、岩石、流体和生物体中, 并广泛参与成岩成矿作用、热液活动和生命活动过程。自然界中各类无机过程(从高温到低温)、生物及有机过程均能使Fe同位素发生分馏, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值约为-1.62‰~+0.91‰。文章系统介绍了Fe同位素研究的最新进展, 包括Fe同位素测试方法简介、样品前处理、质谱测定、Fe同位素分馏机理和应用前景展望等, 着重对该技术在环境地球化学、生物示踪、古海洋学研究等领域中的应用及前景做了阐述。

关键词: 铁同位素; 分馏; MC-ICP-MS; 环境地球化学

中图分类号: P597; X142

文献标识码: A

Fe是生物体所必需的重要营养元素之一, 广泛存在于各类矿物、岩石、流体和生物体中, 并广泛参与成岩成矿作用、热液活动和生命活动过程。对Fe同位素的研究也可以为揭示自然界中各类生物作用过程和地质作用过程提供新的线索和证据^[1]。因此Fe同位素在生命科学、环境科学、海洋学及地球与行星科学等领域都备受关注。对Fe同位素的研究可以追溯到半个世纪以前^[2], 随着分析技术的进步, 在上世纪八九十年代, 一些科研人员开始用热离子质谱(TIMS)对Fe同位素进行分析研究^[3-9], 但分析精度只有1‰~3‰, 跟自然界中Fe同位素的组成变化范围在同一数量级, 不足以用于研究自然界中Fe同位素分馏过程, 这主要是因为Fe的电离势太高, 而TIMS的离子化效率太低。近年来多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的引入为此领域的发展开拓了新的前景^[10-17], 其分析精度可达 $\pm 0.05\text{‰}$ (1 S.D.)^[13], 适于测量 $50 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-6}$ 浓度范围内的样品^[11]。

1 铁同位素基本概况

铁共有二十五个同位素, 其中四个是可自然存在的稳定同位素, 其他都是实验室存在的放射性同位素。铁稳定同位素的基本情况见表1。

目前国际上主要存在两种Fe同位素的表示方法:

(a) $\delta^{56}\text{Fe}$

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

Beard等所用标准为 $(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{E-M}} = 15.7028^{[8]}$, 是十五块地球火山岩和五块高钛月球玄武岩的平均值。

(b) $\varepsilon^{57}\text{Fe}$

$$\varepsilon^{57}\text{Fe} = \left[\frac{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}}{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000$$

其中所用标准为IRMM-14, $(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}} = 15.6979^{[12]}$ 。二者之间的换算关系是:

$$\delta^{56}\text{Fe} = 0.067 \times \varepsilon^{57}\text{Fe}$$

此外, $\delta^{57}\text{Fe}$ 也比较常用, 一般表达为:

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left[\frac{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}}{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000$$

目前已知自然界中Fe同位素的变化范围在3.5‰ ($\delta^{56}\text{Fe}$)左右^[13], 而实验室中观察到的Fe同位素的变化范围在7‰ ($\delta^{56}\text{Fe}$)左右^[14]。图1是目前已发表的自然界中Fe同位素的数据分布图, 其中铁陨石^[1]、黄土^[17]、赤铁矿^[1]、菱铁矿^[1]、古土壤^[1]、大西洋铁

收稿日期: 2005-03-05; 修回日期: 2005-05-08

基金项目: 中国科学院创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-140)

第一作者简介: 宋柳霆 (1982—), 女, 硕士生, 从事环境地球化学及同位素地球化学研究。

锰结核^b^[17]所对应的数据均以 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.067 \times \epsilon^{57}\text{Fe}$ 将 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 换算成了 $\delta^{56}\text{Fe}$ 。铁陨石的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值变化较小, 为 +0.8‰ ~ +2.3‰; 黄土的 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值为 -0.6‰ ~ +4.8‰; 陆相火山岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值约为 0‰^[8], 以上3类样品分别代表了太阳系、上地壳和下地壳的Fe同位素组成。此外, 新西兰海底热液沉积物^[13], 北冰洋铁锰结核^[13], 大西洋和太平洋铁锰结核^a^[13]所对应

的Fe同位素值均是与火成岩灰色条带状铁建造铁同位素 ($\pm 0.05\%$) 的比值, 并把IRMM-14的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值统一设定为 -0.09‰ (威斯康星大学所测数据) 以消除各个实验室数据的差异^[13]。此外, 为了消除TIMS和MC-ICP-MS所测数值的差异, 给予了UW-TIMS双稀释剂法所得数据 (铁锰结核Fe同位素值) 0.5‰的偏移校正^[13]。

表 1 铁的稳定同位素及其基本参数

Table 1. The naturally occurring isotopes of iron and their basic parameters

元素符号	原子序数	质量数	中子数	相对原子质量数	平均同位素丰度 (%)	标准原子质量
Fe	26	54	28	53.939 621	5.845	55.847
		56	30	55.934 932	91.754	
		57	31	56.935 394	2.119 2	
		58	32	57.933 272	0.281 8	

注:表中后两项以 $C^{12} = 12.000000$ 为单位。

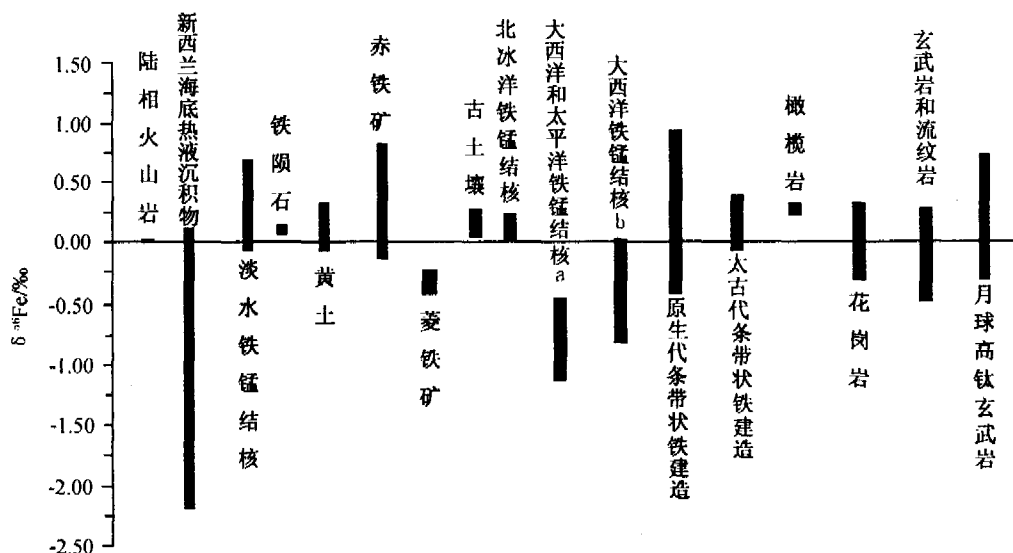


图 1 自然界中Fe同位素的数据分布图

Fig. 1. Variation of Fe isotopic composition in natural materials.

(注:数据引自文献[1, 8, 13, 17])

2 铁同位素测试方法

2.1 样品前处理

用于做Fe同位素的样品可以简单地分为固体样(如岩石、矿样、沉积物及生物样品等)和水样两种。不同的样品在分离纯化方法上略有差异。处理方法参照Mar &chal等^[18]和Beard等^[8]的样品处理方法。简单概述如下, 固体样品, 先经消解, 后用6 mol/L的HCl以把其中的Fe完全转化为Fe(III)的氯络合物。对于水样品, 首先用0.1 μm的微孔滤膜过滤, 再加入硝酸和氢氟酸以除去硅酸盐类、腐殖酸类物

质, 然后加入0.10%的H₂O₂与7 mol/L的盐酸, 使其其中Fe转化为Fe(III)的氯络合物。在处理过程中, 水要用二次蒸馏水, 各种酸用优级纯或超纯。

2.2 树脂分离

样品预处理之后, 注入AGMP-1(100-200目, 氯化物型)阴离子交换柱分离。先将离子交换柱用7 mL 0.5 mol/L的硝酸再用2 mL去离子水清洗, 重复三次; 将预处理过的样品注入离子交换柱, 再用10 mL 7 mol/L HCl + 0.001% H₂O₂洗脱掉大部分机体物质, 加入20 mL 7 mol/L HCl+0.001% H₂O₂可得Cu的洗脱液, 然后加入10 mL 2 mol/L HCl+0.001% H₂O₂

可得Fe的洗脱液,洗脱曲线如图2^[18]。洗脱液蒸干加入0.1 mL浓硝酸除去其中氯离子,以避免MC-ICP-MS测定过程中产生干扰;最后将样品溶在0.05 mol/L的硝酸中使得Fe的浓度约在 2×10^{-6} 左右,即可上MC-ICP-MS或TIMS测定。此外,对于量较小的样品,如 $<50 \mu\text{g}$,可以用微型离子交换柱,400 μL 树脂即可,相应地也减少洗脱液的体积,这样做的目的是尽可能的减小空白值^[19]。

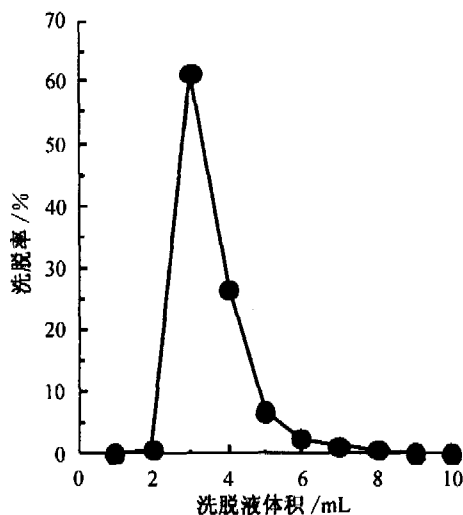


图2 树脂柱分离时Fe的洗脱曲线^[18]

Fig. 2. The elution curve of Fe during the separation of Fe isotopes by resin.

2.3 质谱测定

Fe是自然界中普遍存在的元素,但相对C、H、O和S等同位素来说,Fe的各个同位素之间的质量差异很小,使得Fe同位素质量分馏较小,因此Fe同位素组成的精确分析测试也就显得十分困难。上世纪八九十年代起,TIMS用于Fe同位素组成的测定^[3,9,20],近年来随着MC-ICP-MS的出现,Fe同位素的分析测试有了突破性的进展。目前Fe同位素的测定的方法主要有两种:传统的分析测试方法热离子质谱(TIMS)和多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)^[10-17]。

人们选用传统的TIMS进行金属同位素组成的测定,是因为TIMS产生的离子束动能扩散很小,约0.5 eV,并且TIMS离子化而产生的干扰物质很少,如来自大气的污染物,从泵里带出的碳氢化合物或是二价离子等几乎都是不存在的。这样以来,背景值就减小了,信号与噪声干扰的比值也就提高了^[21]。此外,Walczyk^[4]发现,在同等试验条件下分析测试Fe同位素组成时,N-TIMS(分析测试中Fe转化为 FeF_4^-)与应用较广的P-TIMS(铁以 Fe^+ 形式存在)

相比,前者可以使得Fe同位素的离子化效率升高而质量漂移降低,因此无论是内在精度还是外在精度,N-TIMS都高3~4倍左右。但传统的TIMS采用双稀释剂法或经验的数据校正法,精度达 $\pm 1\% \sim 3\%$;随着TIMS方法的改进,如双稀释剂法和其它数据校正处理方法的应用^[8],使得其分析精度达 $\pm 0.4\% \sim +0.6\%$ 。另外,离子化效率不够高,质量漂移随时间波动较大,分析样品比较耗时等缺陷都严重影响了TIMS的分析测试的精确性和实用性^[15]。

MC-ICP-MS适于分析 $50 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-6}$ 浓度范围内的样品,效果比较理想。MC-ICP-MS化学分离要求较高,Beard等采用二次化学纯化分离法,分析精度达 $\pm 0.05\%$ ^[13],这样的精度足以用于分析天然样品的Fe同位素组成。与TIMS相比,MC-ICP-MS有许多优势^[21]:(1)Ar等离子源可产生很高的温度,从而使得离子化效率大大提高。虽然要区分 $^{54}\text{Cr}^+$ 和 ^{54}Fe 、 $^{58}\text{Ni}^+$ 与和 ^{58}Fe 需要较高的分辨率^[11],但随着MC-ICP-MS分辨率的提高,由Ar离子源引入的一些同质干扰,如 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 对 $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ 对 $^{57}\text{Fe}^+$ 等的干扰均可被很好地消除;消除Fe同位素测量过程中可能出现的干扰所需分辨率见表2^[16]。对于 Cr^{2+} 等产生的干扰,只要分离纯化过程中注意使用二次蒸馏水、优级纯盐酸等并且进行两次化学纯化分离,这些干扰能够很有效地消除^[19];(2)MC-ICP-MS在测试过程中,质量漂移的变动非常小。两种方式可以校正MC-ICP-MS的质量漂移:采用标样、样品交替测试法(“SSB”法),或者采用质量相近的同位素(如Cu)做稀释剂,通过与此同位素在测试过程产生的质量漂移相比较,来推测Fe同位素的质量漂移;(3)MC-ICP-MS的分析速度快,分析一个样品仅需要二十分钟左右,而TIMS可能需要两小时左右;(4)LA-MC-ICP-MS可以直接分析固体样品,快捷、方便,同时也为地学中某些需要空间分析的领域开拓了新的前景。需要指出的是,虽然测量过程中,MC-ICP-MS的质量漂移变动不大,但是从整个过程来看,其漂移要比TIMS大一些,这将会在估计Fe同位素值的准确性时变得更加复杂^[21]。

3 铁同位素分馏机理研究

3.1 生物分馏

轻稳定同位素C、O、N、S的分馏可以受一些与非生物无机过程如温度的变化、相态的改变以及生物过程的控制;然而这些非生物过程可能不会使Fe同位素发生实质性的分馏,因为相对C、O、N、

表 2 Fe同位素测量过程中可能会出现干扰及其所要求的分辨率

Table 2. Probable mass interference and required resolution power during isotopic determination of Fe by ICP-MS

	⁴⁴ Ca ¹² C	⁴⁰ Ar ¹⁴ N	⁴⁰ Ca ¹⁴ N	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	⁴⁰ Ca ¹⁶ O	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH	⁴⁰ Ca ¹⁶ OH	²⁸ Si ²⁸ Si	²⁸ Si ²⁹ Si	⁵⁶ FeH
相对质量	55.955 480	53.965 458	53.965 665	55.957 299	55.957 506	56.965 124	56.965 321	55.953 854	56.953 422	56.942 764
⁵⁴ Fe		2 087	2 070							
⁵⁶ Fe	2 723			2 502	2 479			2 957		
⁵⁷ Fe						1 915	1 902		3 159	7 671

注：Fe同位素的相对原子质量：⁵⁴Fe = 53.939 612；⁵⁶Fe = 55.934 993；⁵⁷Fe = 56.935 396。

S等元素来说，Fe的各个同位素的质量差异要小的多^[22]。因此Beard等^[22]认为，膜的转运、酶的催化等生物过程可能是导致Fe同位素分馏的因素。

目前可反映生物分馏的试验有四个：(1)以六方针铁矿，赤铁矿)的溶解过程，溶解后基质被运输到细菌还原试验^[22]；(2)趋磁细菌试验^[23]；(3)有机络合剂存在下的铁矿物质溶解试验^[24]；(4)以赤铁矿做基质的细菌还原试验^[13]。第 1 个试验是在 Wisconsin-Milwaukee 大学和 JPL(Jet Propulsion Laboratory)实验室^[22]进行的两组试验，将细菌(*Shewanella algae*)接种到 LM 和 LB 培养液中的六方针铁矿上，然后分别收集经细菌还原后的 Fe(II) 和培养液中的六方针铁矿进行 Fe 同位素分析。Beard^[22]等人发现，经细菌还原作用得到的溶液中的 Fe(II) 的 δ⁵⁶Fe 的值要比六方针铁矿的 δ⁵⁶Fe 值低约 1.3‰，而没有细菌作用的溶液中 Fe(II) 的 δ⁵⁶Fe 比水铁矿的 δ⁵⁶Fe 低约 2.6‰。如果没有细菌分馏作用的存在，所有的 Fe(II) 的 δ⁵⁶Fe 应该落在 α_{六方针铁矿-Fe(II)}}=1.002 6 的瑞利分馏曲线上或六方针铁矿与容器壁残留的含 Fe 物质 (低 δ⁵⁶Fe，极低[Fe]) 的两端元混合线上，但是有细菌存在情况下溶液中 Fe(II) 的 δ⁵⁶Fe 落在了 α_{六方针铁矿-Fe(II)}}=1.001 3 的瑞利分馏曲线上，这就说明有细菌分馏作用的存在。此外，Beard^[22]等人还对太平洋和大西洋的铁锰结核、古代条带状铁建造进行了分析，发现这些沉积岩中 δ⁵⁶Fe 有 2‰~3‰ 的变化，指出其中也可能有细菌分馏作用的存在，由上述试验 Beard 等^[22]得出了 Fe 同位素可做生物示踪剂并可以此推断古代地球上生物的分布特征的结论。

Beard^[13]等人又以赤铁矿为基质，做了类似(1)的试验，不同的地方是，这里还专门对赤铁矿基质的 Fe 同位素分布状况进行了分析，发现其分布均匀、一致 (图 3)，所以在赤铁矿溶解过程中不可能发生 Fe 同位素分馏。在这种情况下，试验所得的 Δ_{赤铁矿-Fe(II)}}仍为 1.3‰，与 Δ_{六方针铁矿-Fe(II)}}相等。有趣的是，在多次更换生长基质、培养液还有 *S.algae* 种类的情况下，用 *S.algae* 试验所得的 Δ 值均为 1.3‰，这进一步说明了细菌分馏作用的存在，但是具体的

分馏机理尚不清楚。但 Beard 等^[13]提出，理论上，细菌还原所致的 Fe 同位素分馏试验中，有很多步骤可能会使 Fe 同位素发生分馏：Fe(III) 基质 (如六方针铁矿，赤铁矿) 的溶解过程，溶解后基质被运输到细胞壁的过程，Fe(III) 固定到还原活化点的过程，Fe(III) 被还原并释放的过程等 (图 4)。图 4 中，赤铁矿的溶解过程(Δ₁)会使 Fe 同位素发生分馏的可能性极小。如果溶液中的 Fe(II) 的络合物很稳定，Fe(III) 出现沉淀的可能性也很小，Δ₃ 过程也就不会发生 Fe 同位素分馏，那么，只有步骤 Δ₂ 会发生 Fe 同位素分馏的可能性最大了。与之相比，在反应达平衡的情况下，[Fe(H₂O)₆]³⁺ 的 δ⁵⁶Fe 值要比 [Fe(H₂O)₆]²⁺ 高，Δ_{Fe(III)-Fe(II)}} = +2.75±0.15‰^[25]，约是细菌还原试验中所得 Δ 值的两倍，这样的差异可能是一些“动力学”或“其它重要作用”的影响所致。此外，络合剂对于 Fe 同位素分馏也有着重要的影响，因为据 Brantley 等^[23]的试验所示，有机络合剂 (如含铁细胞) 存在下角闪石的溶解可使 Fe 同位素发生分馏，δ⁵⁶Fe 为 -0.8‰，而且 δ⁵⁶Fe 的大小和络合剂的键和能力有关，络合剂的键和能力越大，δ⁵⁶Fe 的值也就越大，但具体的分馏机理并不清楚，或许发生在多级络合过程中，也或许发生在矿物质表面。

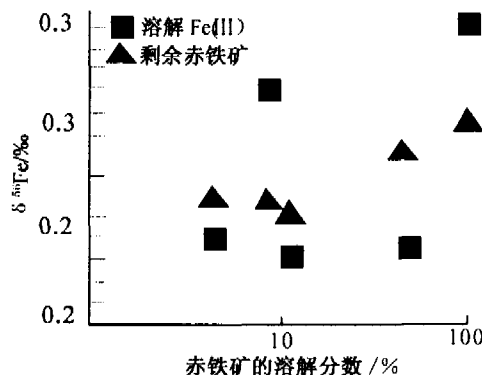


图 3 赤铁矿溶解试验

Fig. 3. Dissolution experiment of hematite.

(注：其中赤铁矿为细菌 (*S.algae*) 还原试验中所用且所有数据均为 MC-ICP-MS 所测^[13])

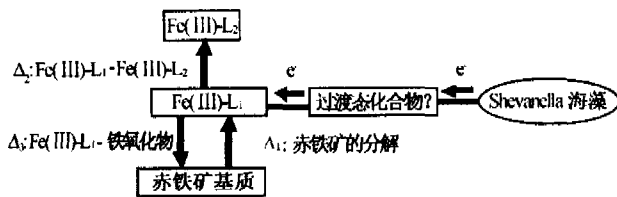


图4 Shevavilla海藻异化还原使Fe同位素分馏的可能途径^[13]

Fig. 4. The extrapolated fractionation route of Fe isotopes in reduction process invoked by algae (Shevavilla) assimilation.

在趋磁细菌作用下,细胞内会出现磁铁矿沉淀, Mandernack^[23]等发现在此过程中有很小的Fe同位素分馏, $\Delta_{Fe(III)-磁铁矿} < 0.3\text{‰}$, 这样小的 Δ 尚在试验采用的TIMS方法的误差范围之内。但我们可以将此结果与Polyakov等^[26]预测的理论数据相比较,他们通过计算得出室温下 $\Delta_{Fe(III)-磁铁矿} = 1.2\text{‰}$, $\Delta_{Fe(II)-磁铁矿} = -4.4\text{‰}$, 由此可推断在胞内磁铁矿形成的过程中,极有可能存在一定的“重要作用”可使Fe同位素发生分馏。

虽然在Fe同位素生物分馏方面,已做过不少工作,也取得了较大成效,但是很多工作只是在对于试验现象的解释和对分馏的机理的粗略推断,近期内的很多有关研究工作可能仍然集中在Fe同位素分馏的机理的水平上。

3.2 非生物分馏

一些低温下的无机反应过程可能会使得Fe同位素发生分馏,主要包括:离子交换柱的分离过程,沉淀分离或一些矿物的溶解过程,逐级络合反应过程及共价配位键的断裂过程,氧化还原反应过程等。此外,在无机过程中,哪些过程对Fe同位素的分馏贡献是主要的,动力学反应、化学平衡还是热力学反应过程?目前尚存在一些争论。早在七十年代, Russell等^[27]就观察到Ca在离子交换柱上可以分馏。Marechal等^[18]对Cu和Zn同位素在离子交换柱上的分馏进行了研究,发现Cu同位素在离子交换柱上分馏比较明显,而且是一个累积的过程, $\delta^{65}Cu$ 可达 9.7‰ ;而Zn同位素的分馏则不明显(表3)。为了研究Fe同位素非生物分馏, Anbar等^[14]做了Fe(III)的氯络合物在空载离子交换柱上的分馏试验,他们发现 $\delta^{56}Fe$ 可发生 -3.4‰ 到 3.6‰ 的变化,与已知的其它自然界样品或细菌还原试验中所得 $\delta^{56}Fe$ ^[22]相比较而言,这是一个很大的变动范围。Anbar等^[14]推断分馏可能发生在 $[FeCl_4]^-$ 和 $[FeCl_3]^-$ 之间。由此看来,在无生物参与的情况下,尤其是在瑞利分馏存在时,离子交换柱的分离,离子的吸附等无机过程很有可能会导致Fe同位素的分馏。因此,上述过程

也有可能参与了我们所观察到的现代和古代沉积岩中Fe同位素的分馏。

表3 AG MP-1分离Cu、Zn过程中连续流出洗提液中Cu、Zn同位素组成

Table 3. The isotopic composition of Cu and Zn in eluted solution when Cu is separated from Zn by AG MP-1 resin.

Cu/ml.	Cu/ μg	$\delta^{65}Cu_{NIST}/\text{‰}$	Zn/mL	Zn/ μg	$\delta^{66}Zn_{NIST}/\text{‰}$
11-15	2.04	+3.31	43-45	8.25	-0.01
16-20	5.42	-0.02	46	2.12	-0.01
21-25	1.59	-3.33	47-50	0.02	+0.22
26-30	0.09	-6.45			
总计	9.1 \pm 0.5	0.08 \pm 0.13	总计	10.4 \pm 0.5	-0.01 \pm 0.03

注:分析精度为 $\pm 0.04\text{‰}$ 。

Bullen等^[20]曾指出,他们试验中Fe同位素的分馏是受物种的影响所致。Johnson等^[25]通过对室温下($22\pm 2\text{ }^\circ C$)极稀溶液($\leq 22\text{ mmol/L Cl}^-$)中Fe(III)、Fe(II)进行 $CaCO_3$ 共沉淀分离,分析测定得 $\Delta_{Fe(III)-Fe(II)} = +2.75\pm 0.15\text{‰}$ ($\delta^{56}Fe$),约是Schauble等^[28]理论计算值的一半,这种偏差可能是由不同Fe络合物之间的相互作用造成的。与之前许多类似试验^[14,20,29]不同的是,Johnson等^[25]使用富 ^{57}Fe 的Fe做同位素示踪进行了平行试验,说明了反应的平衡情况;Johnson等^[25]还发现动力学分馏数据 $F/(1-F)$ 与时间 t 呈现很好的线性关系,推断反应为二级反应^[25],但试验过程和结论上存在一些争论^[30,31]。Welch等人^[32]也做了类似的试验, $\Delta_{Fe(III)-Fe(II)}$ 在 3‰ 左右,与Johnson等^[25]的结果非常相近,然而,结果显示在他们的试验条件下Fe同位素的分馏是温度的函数,而与 $[Cl^-]$ 基本无关,至少是在中等 $[Cl^-]$ 浓度时,Fe同位素的分馏与其氯络合物物种形成的关系并不明显。此外,在Matthews等^[29]的试验中,他们发现Fe的配位化学对Fe同位素的行为有着重要的影响。Matthews等^[29]用MC-ICP-MS分析了 $[Fe_{II}(bipy)_3]^{2+}$ 和Fe(III)的氯络合物之间的Fe同位素分馏,发现,对于 $^{57}Fe/^{54}Fe$: $\Delta_{(Fe_{III}-Fe_{II})} = 25\sim 174\text{ } \epsilon$; 对于 $^{56}Fe/^{54}Fe$: $\Delta_{(Fe_{III}-Fe_{II})} = 17\sim 117\text{ } \epsilon$ 。Matthews等^[29]认为,这种分馏作用是由 $[Fe_{II}(bipy)_3]^{2+}$ 中2,2'-bipyridine和Fe(II)之间键的断裂引起的。此外,他们还指出,动力学分馏可能也在Fe同位素地球化学中起重要的作用。在天然水体中存在着很多腐殖质类有机配体,部分Fe以有机配合物的形式存在,所以其中很可能存在类似Matthews等^[29]所述的分馏作用,这在Fe同位素的环境地球化学研究中是非常重要的。

相对于水和Fe离子之间(如 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 和 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 之间)的Fe同位素分馏来说,水和Fe

离子与其相应的矿物之间的分馏作用要小一些。据报道^[19], 98 °C时, 可能达到平衡的情况下, $\Delta_{\text{Fe(III)-赤铁矿}} = +0.10\% \pm 0.20\%$, 与Polyakov^[33]、Polyakov和Mineev^[26]还有Shauble^[28]等人的理论计算值相差很大^[19]。但是, 他们推断如果低温下 $\Delta_{\text{Fe(III)-赤铁矿}}$ 接近零, 赤铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的值即可准确的反应相应溶液中Fe(III)的同位素值, 也就为远古时期的流体和岩石的研究搭建了一个很好的桥梁。其他试验条件相同的情况下, 快速沉淀获得赤铁矿的过程中动力学分馏所得 $\Delta_{\text{Fe(III)-赤铁矿}}$ 要大的多, 并且快速沉淀形成的赤铁矿Fe同位素分布不均匀, 有的地方同位素分馏可达1.3‰, 大小类似于瑞利分馏。由此看来, 动力学分馏和平衡分馏还是存在一定差异的, 把二者区分开来是非常重要的。测定赤铁矿Fe同位素分布的试验方法参见文献[13]。

关于水和Fe(II)和菱铁矿之间的分馏, Wiesli等^[34]的数据显示 $\Delta_{\text{Fe(II)-菱铁矿}} = +0.48\% \pm 0.22\%$, 比理论预计值^[26, 28]小了约1.5‰, 与天然矿物组的 $\Delta_{\text{Fe(II)-菱铁矿}} = -1.7\% \sim +0.3\%$ 相比, Wiesli等^[34]的数据跟其最大值相差不大。他们发现, 如果太古代和原生代中洋脊热液的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 跟现在测得 $\delta^{56}\text{Fe}$ 类似的话, 利用试验所得 $\Delta_{\text{Fe(II)-菱铁矿}} = +0.48\% \pm 0.22\%$, 可计算出太古代和原生代的菱铁矿 $\delta^{56}\text{Fe} = -1.18\% \sim -0.69\%$, 跟实际测得的太古代及原生代的条带状铁建造中菱铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值正好相吻合, 据此可以推测其中的赤铁矿即来自当时的中洋脊热液。但是, Wiesli等^[34]对于太古代和原生代条带状铁建造中菱铁矿 $\delta^{56}\text{Fe} \geq 0$ 的部分不能够给予很好的解释, 原因可能是: (1) 假设当时中洋脊热液的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 跟现在的值类似是不严格的; (2) $\delta^{56}\text{Fe} \geq 0$ 的菱铁矿另有其他来源; (3) 部分菱铁矿可能受到了沉积变质或沉积变质后作用的影响; (4) 一些阳离子(如 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$)取代了菱铁矿中的Fe, 对Fe同位素的分馏产生了重要影响。虽然可能存在上述诸多因素的影响, 且试验中没有很好的说明反应的平衡情况, 但 $\Delta_{\text{Fe(II)-菱铁矿}} = +0.48\% \pm 0.22\%$ 基本可以代表Fe(II)和菱铁矿的平衡分馏值, 因为菱铁矿的合成速度相当慢, 其中存在动力学影响的可能性很小。细菌异化还原Fe(III)并迅速以菱铁矿的形式沉淀下来的过程中 $\Delta_{\text{Fe(II)-菱铁矿}}$ 约为0.0‰, 被认为是达平衡时的Fe同位素分馏值^[35]。

1 000 °C左右高温下的无机反应过程也可能使得Fe同位素发生显著的分馏^[26, 36-38]。Zhu等^[37]对地幔捕虏体和富铁橄榄岩进行了分析研究。对于地幔捕虏体, 他们发现, 铁同位素在矿物间平衡分配的过程中重的铁同位素倾向于富集在辉石中而不是

橄榄石中, $\Delta_{\text{单斜辉石-橄榄石}} = 1.8 \sim 3.7 \text{ ‰}$ 。角闪石的铁同位素更重, 他们认为这可能是动力学反应过程对铁同位素分馏的影响所致。而对于富铁橄榄岩, 铁同位素变化在-3 ~ +1.2 ‰之间, 其中金属相的铁同位素要比橄榄石的重, 总的变化趋势跟Polyakov^[26]等的理论计算结果一致, 这是一个跟氧化还原有关的过程。这些研究结果说明, 矿物之间简单的离子交换平衡过程及矿物之间与氧化还原有关的平衡过程均可使得Fe同位素发生显著的分馏。Beard等^[38]也对一些幔源岩石进行了铁同位素分析, 然而, Beard等^[38]的研究结果显示安山质火山岩中硅酸盐矿物和磁铁矿之间没有明显的铁同位素分馏, 对于橄榄岩地幔捕虏体来说, 各个样品间其中橄榄石和单斜辉石之间铁同位素分馏并不明显, 而单个样品内铁同位素分馏可达0.2‰ ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$), 这可能与开放系统行为有关。但Beard等^[38]数据与Berger等^[36]的研究结果并不一致, 部分原因可能是由于幔源物质的温度和冷却时间不同所致。

对于Fe同位素的分馏机理研究, 众多的科研人员已经做了大量的工作, 目前为止还没有建立起像C、H、O、S等轻稳定同位素一样较为系统的分馏机理。要想搞清楚生物有机过程和非生物无机过程对Fe同位素分馏贡献的相对大小, 之前需要先把Fe的生物作用过程机理了解透彻。此外, 众多的试验数据都与Polyakov^[33]、Polyakov和Mineev^[26]还有Shauble^[28]等人的理论计算值有一定的差异, 所以进一步完善试验设计, 建立一套有关Fe同位素分馏的精确参考数据也是至关重要的。

4 铁同位素方法在环境地球化学研究中的应用及前景展望

过渡金属元素Fe, 作为太阳系最丰富的元素之一, 也作为生物学中生物早期阶段的氧化还原元素, 已激起了人们浓厚的兴趣。随着Fe同位素的纯化分离技术和质谱分析技术的逐步提高, 越来越多的研究人员开始了对Fe同位素组成变化的分析研究并取得了一定的成效, 据此可以初步发现自然界中一些Fe同位素变化的规律, 初步展露了Fe同位素在环境地球化学、生物示踪、古海洋学研究等领域中的重要应用前景。

4.1 铁同位素在示踪古代和现代环境条件下的生物活动中的应用

在示踪古代和现代环境条件下的生物活动方面, Fe同位素比轻稳定同位素C、N、O、S更有优势。Fe作为过渡金属元素的一员, 在生物体内十分

活跃,因此Fe同位素的组成变化可以用于示踪生物圈和地圈之间的相互作用并用于示踪其进入生物体的途径和在生物体生长过程中所起的重要作用^[1]。Beard等^[22]以六方针铁矿为基质做了细菌(*S.aglae*)还原试验,他们发现经*S.aglae*异化还原得到的溶液中的Fe(II)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的值要比六方针铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值低约1.3‰。他们还分析了太平洋和大西洋的铁锰结核类沉积物和古代沉积铁建造,发现这些沉积物的Fe同位素变化在2‰~3‰($\delta^{56}\text{Fe}$)之间,并解释这可能是生物分馏作用的参与所致,以此可以推断现代和古代地球上生物的存在情况及其分布特征。此外,对原生代沉积铁建造的研究发现,深色层的铁沉积物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 低,约为-0.34‰,浅色层的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 高,约为+0.91‰,二者相差恰恰约为1.3‰,因此他们认为深色层和浅色层之间Fe同位素值的差异是由细菌还原所产生的分馏作用造成的。相对而言,太古代沉积铁建造中的红色层沉积物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 约为+0.16‰~+0.35‰,而黑色层的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 约为0.00‰~+0.07‰,二者之间相差并不明显,这说明太古代的沉积铁建造中很可能还没有细菌存在,或者红黑色层之间Fe同位素的差异已被后期的地质作用所均一化^[1]。因此Beard等^[8,22]提出可以将Fe同位素分馏作为独特的生物示踪剂来示踪古代或地外生命活动。但是最近越来越多证据对此观点提出了质疑,如文献[10,14,20]中,通过试验证实一些无机过程也可以产生同样甚至更大的Fe同位素分馏,尤其Anbar^[14]通过试验测得Fe同位素的分馏达7‰左右。此外,Zhu等^[37]发现甚至在1 000℃左右的高温下亦可发生显著的Fe同位素分馏。这些均说明非生物无机过程也可能对生物作用过程中的Fe同位素分馏有一定的贡献,这将对Beard等^[8,22]说法的严峻挑战。

4.2 铁同位素在人类健康中的应用

Ohno等^[39]对人体红细胞中Fe同位素的研究及Walczyk^[40]对人体血浆中Fe同位素组成变化的研究,都显示了Fe同位素在生物医学及人类健康方面的重要应用价值。Ohno等^[39]按月采集了同一人体一年中十二个月份的血样,以此来研究Fe同位素在人体红细胞中的季节性变化规律;另外还采集了不同人体之间的血样,包括四位男性和一位女性,据此推断不同个体和性别之间对营养元素Fe的吸收和代谢情况。Fe同位素采用 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}$ 来表示,采用IRMM做标准。研究表明,人体红细胞中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}$ 季节性变化都不明显。原因其一可能是,人体中的含Fe量约2~4g,相对这个数字来讲,人体每天的饮食中的所能净吸收的Fe(1~2mg)太少了。类

似的研究结果可以为一段时间内人的饮食情况提供重要信息。上述十二个月份样品中Fe同位素组成的平均值分别为, $\delta^{56}\text{Fe}$ 为-3.06‰, $\delta^{57}\text{Fe}$ 为-4.51‰。很显然,相对标样IRMM来说,人体红细胞中的Fe同位素的分馏是非常大的。据Walczyk等^[40]报导,植物中Fe同位素组成 $\delta^{56}\text{Fe}$ 约为-1.5‰~-0.1‰;而动物体,如牛肉、鸡肉和虾肉, $\delta^{56}\text{Fe}$ 为-2.5‰~-0.5‰。对比以上数据我们不难看出,沿植物-动物-人这个简单的生物链方向,轻Fe同位素的含量呈金字塔式的变化。这说明,无论是植物、动物还是人类对Fe的吸收都是有选择性的,均倾向于优先吸收轻的Fe同位素,而且在食物链中随着级别的提高,这种情况越明显,这对确定一个生态系统中的生物链排序有着重要的参考价值。

此外,不同人体之间的红细胞中Fe同位素的分析显示,四位男性之间Fe同位素的组成 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化并不显著,而女性红细胞中Fe同位素的组成 $\delta^{56}\text{Fe}$ 明显要比男性的平均值高约+0.3‰/amu;此结果与Walczyk^[40]等的结果非常的一致。这种不同性别的个体之间红细胞中Fe同位素组成的差异,可能是由于饮食过程中不同个体之间对Fe同位素吸收和代谢效率的不同所致。事实上,人体所能够吸收的活性Fe对于病原菌的存活和免疫系统都有着重要的影响作用,所以我们对于人体各种器官及组织中Fe同位素的分析研究可以提供大量饮食和健康方面的信息,更进一步,我们还可以通过控制药物中活性Fe的量来增强抵抗疾病的能力,所以Fe同位素的分馏在生物制药方面和关注人类健康方面都具有潜在的重要应用价值。

4.3 铁同位素与其他同位素结合在示踪同位素分馏及成矿中的应用

Beard等^[8,22]已提出了Fe可以作为独特的生物示踪剂来帮助探索一些古代或地外生命活动。巨大的Navan铅锌矿床是目前爱尔兰最大的贱金属矿床,有人对矿床的Blakeman断面^[41]中的铁硫化物进行了分析,热液成因的白铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 多集中在-0.25‰~-0.5‰之间,明显的要比火成岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ (+0.1‰)^[42]低,但与海底热液的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 相似,其硫同位素的数据处在所有爱尔兰矿床中最重硫同位素之列,约+1‰~+18‰;而细菌成因的黄铁矿的铁同位素则更轻, $\delta^{56}\text{Fe}$ 在-0.8‰~-1.2‰之间,硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 一般都低于-25‰,可代表典型的爱尔兰黄铁矿矿床的硫同位素数值。通过检验铁同位素和硫同位素的协方差,发现二者的变化趋势非常相似,以此说明热液和生

物过程在Navan矿形成过程在成矿过程中的相互作用。此矿床的90%都是金属热液和细菌成因的硫化物沉积而成。一般认为,矿床中的贱金属如Fe、Zn和Pb来自热液,但是微生物成因的铁硫化物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 比热液成因的要低。所以,即使Navan矿床中硫多是微生物成因的,我们仍然不能轻易认为铁同位素可以作为生物示踪剂示踪一个生物分馏过程。欲弄清Navan矿铁同位素分馏的过程,关键要先得到黄铁矿和六水合铁之间分馏的精确值,据文献[26,28]报导, $\Delta_{\text{Fe(II)}-\text{黄铁矿}}$ 肯定是小于-1‰的,因此在热液和硫化物混和过程中,黄铁矿或白铁矿的沉积都会造成重铁的流失。据此,有人推测Navan矿是由富硫但金属流失严重的热液和富金属的热液混和而成。在这个模型中,黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 即可反映两种热液的混和程度,而 $\delta^{56}\text{Fe}$ 则可反映硫化物沉淀过程中铁的流失情况。将铁同位素和硫同位素结合分析研究,既有利于示踪矿床的形成原因,又有助于Fe同位素分馏过程的探究。因此,多种同位素结合来作生物示踪以区别自然环境中的生物有机过程和非生物无机过程将是一个不错的选择,如Fe和S同位素结合、Fe和O同位素结合等,这将使得铁同位素的应用更为广泛,也使得我们以同位素作为示踪手段得到的结论更加严谨。

4.4 铁同位素在古海洋学研究中的应用

过渡族金属元素Fe在海洋生物地球化学研究中起着重要的作用,并且在某些海域中铁元素甚至可以限制生物的活性,从而起控制海洋生物生产力的作用,进而影响了大气 CO_2 的变化,而海水中的Fe主要由大陆风化作用提供,因此输入海洋的Fe通量的变化与全球气候变化有着间接的关系,所以Fe同位素的研究将为全球变化研究提供有力的手段和工具。通过对北大西洋深海中铁锰结核Fe同位素的研究,Zhu等^[17]发现过去的6 Ma中北大西洋深层海水的Fe同位素变化($\epsilon^{57}\text{Fe}$)十分明显且变化趋势同 $\text{Pb}(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$ 非常相似。6 Ma至今, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值的变化范围为-11.5‰~+2.0‰;6 Ma—2 Ma间 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值变化小,2 Ma至今 $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值变化较大,Zhu等^[17]认为, $\epsilon^{57}\text{Fe}$ 值与Pb同位素变化趋势耦合表明Fe同位素与Pb同位素一样,主要指示了Fe、Pb从大西洋周围地区的陆源注入情况,并且Fe同位素在由源到沉淀的过程中受生物分馏作用的影响而发生分馏的现象并不明显。但Sharma等^[43]研究发现Juan de Fuca 洋中脊的海底热液中Fe同位素组成变化较低,这种富轻Fe的热液喷出后与底层海水混合会改

变海水和海洋沉积物的Fe同位素组成。因此Sharma等^[43]认为,大洋铁锰结核的Fe同位素组成应该反映两端员混合,其中一个端员是来自大陆的物质,另一个端员是海底热液。文献[44]中描述了海水中Fe浓度的分析测定方法,但是海水中Fe的浓度特别低,在Fe同位素测定中需要很高的精度,这可能会给Fe同位素的分析带来一定的困难。Fe元素在海水中的驻留时间(~30 a)远远小于海水循环周期(1 600 a),据此蒋少涌等^[11]推测Fe元素在整个海洋中并没有达到同位素的均匀分布。海洋中Zn同位素也可指示海洋生产力,而且Zn在表层海水和深层海水中均受一定生物活动的影响,因此把铁同位素与锌同位素结合起来可作为研究古海洋学更为强有力的工具。

4.5 铁同位素在宇宙化学和行星科学中的应用

Fe同位素在宇宙化学和陨石研究中的也有着重要作用。Zhu等^[45]对陆相物质和宇宙物质中Fe同位素的组成进行了比较,他们将所得数据同时放在一个三同位素图中,发现这些数据都落在同一个质量分馏线上,据此他们推测在微行星吸积和球粒陨石形成之前,太阳系星云中的Fe同位素组成是均一的。在太阳系和行星演化历史中,金属与硅酸盐之间的分异是一普遍存在的过程。通过对陨石的Fe同位素的研究已经证实,这一分异过程可以产生显著的Fe同位素分馏,使得 ^{57}Fe 在金属相中相对富集。因此,深入研究这一分馏有可能为解读宇宙与行星演化过程和机理提供新的证据和线索。Allende陨石中球粒和基质的Fe同位素组成存在明显差异,且与样品中总FeO含量相关,含Fe高的样品富轻Fe同位素 ^{54}Fe 。Allende陨石的Fe同位素组成与陨石的结构及球粒形成时温度无关。Fe是陨石中最具挥发性的主要元素之一,陨石中Fe同位素的组成含量即可反映其挥发程度,由于在形成球粒的原始物质中Fe的挥发导致残留相富重Fe同位素。陨石球粒通常经历过数次热事件,而其结构一般记录了最后一次热事件的性质,因此陨石的Fe同位素组成与其球粒结构无关也说明它应该反映其原始物质的Fe同位素组成^[11]。由此可见,对陨石球粒的铁同位素组成的分析,对于研究陨石球粒的形成过程具有十分重要的意义,并且还可以揭示陨石球粒的原始物质组成。

5 结语

随着同位素分析方法和分析技术的不断提高,Fe同位素的测定精度在也不断的提高。尽管Fe同位

素的研究在诸多领域显示出了它广阔的应用前景及潜在的重要应用价值,但是目前为止,相对其他稳定同位素C、N、O、S来说,Fe同位素分馏机理的研究及一些参考数据还需进一步完善和考证,现在Fe同位素的研究相当于C同位素和O同位素50年代的研究水平,我们应该从这些同位素的研究历程中获取一些启示。铁同位素的测量精度还需进一步提高,虽然MC-ICP-MS已在Fe同位素的测定上展现出了

巨大的优势,但Fe浓度极低的样品(如海水样)需要的测量精度也是极高的,所以仪器分辨率和样品的纯化分离技术均需进一步的提高。将来,多种同位素结合作为一种分析方法和示踪手段将是一种必然的趋势,这不仅可以进一步拓展Fe同位素方法的应用领域,还可以使得我们的研究结论更加严谨。无疑,Fe同位素方法作为一种新的分析方法和示踪手段将在更多的领域中展现其巨大的应用价值。

参 考 文 献

- [1] 蒋少涌. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 269 - 278
- [2] Valley G E, Anderson H H. A comparison of the abundance ratios of the isotopes of terrestrial and of meteoritic iron[J]. American Chemical Society, 1947, 69: 1 871 - 1 875
- [3] Volkening J, Papanastassiou D A. Iron isotope anomalies[J]. Astrophysical Journal, 1989, 347: L43 - L46
- [4] Walczyk T. Iron isotope ratio measurements by negative thermal ionisation mass spectrometry using FeF_4^- molecular ions[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1997, 161: 217 - 227
- [5] Gotz A, Heumann K G. Iron isotope ratio measurements with the thermal ionization technique using a compact quadrupole mass-spectrometer[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1988, 83: 319 - 330
- [6] Dixon P R, Perrin R E, et al. Measurement of iron isotopes (Fe-54, Fe-56, Fe-57, and Fe-58) in submicrogram quantities of iron[J]. Analytical Chemistry, 1993, 65: 2 125 - 2 130
- [7] Taylor P D P, Maeck R, et al. Determination of the absolute isotopic composition and atomic-weight of a reference sample of natural iron[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992, 121: 111 - 125
- [8] Beard B L, Johnson C M. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials[J]. Geochim. Cosmochim. Acta 1999, 63: 1 653 - 1 660
- [9] Bullen T D, McMahon P M. Using stable Fe isotopes to assess microbially-mediated Fe^{3+} reduction in a jet-fuel contaminated aquifer[J]. Mineralogical Magazine, 1998, 62(A): 255 - 256
- [10] Anbar A D. Iron stable isotope: beyond biosignatures[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 217: 223 - 236
- [11] Weyer S, Schwieters J. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICP-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 2003, 226: 355 - 368
- [12] Belshaw N S, Zhu X K, et al. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 2000, 197: 191 - 195
- [13] Beard B L, Johnson C M, et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. Chemical Geology, 2003, 195: 87 - 117
- [14] Anbar A D, Roe J E, et al. Nonbiological fractionation of iron isotopes[J]. Science, 2000, 288: 126 - 128
- [15] Hirata T, Ohno T. In-situ isotopic ratio analysis of iron using laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MCICP-MS)[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16: 487 - 491
- [16] Arnold G L, Weyer S, et al. Fe Isotope Variations in Natural Materials Measured Using High Mass Resolution Multiple Collector ICP MS[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76: 322 - 327
- [17] Zhu X K, O'Nions R K, et al. Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water[J]. Science, 2000, 287: 2 000 - 2 002
- [18] Maréchal C N, Telouk P, et al. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J].

- Chemical Geology, 1999, 156: 251 – 273
- [19] Skulan J L, Beard B L, et al. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 2 995 – 3 015
- [20] Bullen T D, White A F, et al. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature[J]. *Geology*, 2001, 29: 699 – 702
- [21] Albar ãe F, Beard B L. Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2004, 55: 113 – 152
- [22] Beard B L, Johnson C M, et al. Iron isotope biosignatures[J]. *Science*, 1999, 285: 1 889 – 1 892
- [23] Mandernack K W, Bazylinski D A, et al. Oxygen and iron isotope studies of magnetite produced by magnetotactic bacteria[J]. *Science*, 1999, 285: 1 892 – 1 896
- [24] Brantley S L, Liermann L, et al. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids[J]. *Geology*, 2001, 29: 535 – 538
- [25] Johnson C M, Skulan J L, et al. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 195: 141 – 153
- [26] Polyakov V B, Mineev S D. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64: 849 – 865
- [27] Russell W A, Papanastassiou D A, et al. Ca isotope fractionation on the earth and other solar system materials[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42: 1 075–1 090
- [28] Schauble E A, Rossman G R, et al. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 2 487 – 2 497
- [29] Matthews A, Zhu X K, et al. Kinetic iron stable isotope fractionation between iron (-II) and (-III) complexes in solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 192: 81 – 92
- [30] Bullen T D, White A F, et al. Comment on ‘Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions’ by Clark Johnson et al. [*Earth Planet. Sci. Lett.* 195 (2002) 141 – 153][J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 206: 229 – 232
- [31] Johnson C M, Beard B L, et al. Reply to Comment on ‘Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions’ by Thomas D. Bullen, Arthur F. White and Cyril W. Childs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 206: 233 – 236
- [32] Welch S A, Beard B L, et al. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III)[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67: 4 231 – 4 250
- [33] Polyakov V B. Equilibrium fractionation of the iron isotopes: Estimation from Mössbauer spectroscopy data[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 4 213 – 4 217
- [34] Wiesli R A, Beard B L, et al. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and “green rust” in abiotic system[J]. *Chemical Geology*, 2005, 211(3/4): 343 – 362
- [35] Johnson C M, Roden E E, et al. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69(4): 963 – 993
- [36] Berger, A, von Blanckenburg, F. High-Temperature Fractionation of Fe Isotopes. AGU fall-meeting 2001, 2001.
- [37] Zhu X K, Guo Y, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200: 47 – 62
- [38] Beard B L, Johnson C M, Inter-mineral Fe isotope variations in mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 4 727 – 4 743
- [39] Ohno T, Shinohara A, et al. Isotopic Analysis of Fe in Human Red Blood Cells by Multiple Collector-ICP-Mass Spectrometry[J]. *Analytical Science*, 2004, 20: 617 – 621
- [40] Walczyk T, Blanckenburg F von. Natural iron isotope variations in human blood[J]. *Science*, 2002, 295: 2 065 – 2 066

- [41] Blakeman R J, Ashton J H, et al. Timing of Interplay between Hydrothermal and Surface Fluids in the Navan Zn + Pb Orebody, Ireland: Evidence from Metal Distribution Trends, Mineral Textures, and $\delta^{34}\text{S}$ Analyses [J]. *Economic Geology*, 2002, 97: 73 – 91
- [42] Beard B L, Johnson C M, et al. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans [J]. *Geology*, 2003, 31: 629 – 632
- [43] Sharma M, Polizzotto M, et al. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 194 : 39 – 51
- [44] Achterberg E P, Holland T W, et al. Determination of iron in seawater (review) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 194: 1 – 14
- [45] Zhu X. K., Y Guo, et al. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula, Nature [J]. *Nature*, 2001, 412: 311 – 313

ADVANCES IN APPLICATIONS OF IRON ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY

SONG Liu-ting^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, WANG Zhong-liang¹, LIANG Li-li^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese of Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese of Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Thanks to advances in analytical methodology, especially the use of multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry, a great progress has been made in isotope geochemistry of iron in recent few years and it has become one of the exciting frontier sciences in geo-scientific studies. Iron is a ubiquitous element in various minerals, rocks, fluids, and biological materials, and extensively takes part in ore-forming, rock-forming, hydrothermal and biological processes. Iron isotope fractionation, which mainly varies from -1.62‰ to +0.91‰, occurs in many biological and inorganic processes. In this paper, we summarize recent advances in iron isotope analytical methodology, for example, sample pretreatment, iron isotope mass spectrometry and fractionation mechanisms, and applications of iron isotopes in environmental geochemistry, bio-signature, oceanography and so on.

Key words: iron isotope; fractionation; MC-ICP-MS; environmental geochemistry